

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-316098

(P2006-316098A)

(43) 公開日 平成18年11月24日(2006.11.24)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8F 20/10 (2006.01)		CO8F	20/10	4FO74
CO8J 9/06 (2006.01)		CO8J	9/06	4J002
CO8K 5/00 (2006.01)		CO8K	5/00	4J100
CO8L 33/04 (2006.01)		CO8L	33/04	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-137149 (P2005-137149)	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成17年5月10日 (2005.5.10)	(74) 代理人	100123788 弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100106138 弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100120628 弁理士 岩田 慎一
		(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	笠井 俊宏 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社中央技術研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 プラスチゾル用アクリル系重合体微粒子、これを用いたアクリル系プラスチゾル組成物および成形体

(57) 【要約】

【課題】 焼却による廃棄処分時の環境汚染を低減することができ、発泡性、圧縮回復性、耐アルカリ性、耐水性等に優れる皮膜などの成形体を得ることができるプラスチゾル用アクリル系重合体微粒子などを提供すること。

【解決手段】 プラスチゾル用アクリル系重合体微粒子として、GPC測定法による重量平均分子量が10万以下の分子を10%以上含む。また、アクリル系プラスチゾル組成物として、上記プラスチゾル用アクリル系重合体微粒子と、加熱によりガスを発生する発泡剤と、可塑剤とを含有し、成形体として、上記アクリル系プラスチゾル組成物を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

GPC 測定法による重量平均分子量が 10 万以下の分子を 10 質量%以上含むことを特徴とするプラスチック用アクリル系重合体微粒子。

【請求項 2】

請求項 1 記載のプラスチック用アクリル系重合体微粒子と、加熱によりガスを発生する発泡剤と、可塑剤とを含有することを特徴とするアクリル系プラスチック組成物。

【請求項 3】

請求項 2 記載のアクリル系プラスチック組成物を用いたことを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、可塑剤と混合してプラスチックを得ることができるプラスチック用アクリル系重合体微粒子や、アクリル系プラスチック組成物、これを用いた成形体に関する。より詳しくは、塩化ビニル等のハロゲン系重合体を含有しないことで環境汚染を抑制し、良好な発泡性を有し、圧縮回復性や耐水性に優れる皮膜を与えることができるプラスチック用アクリル系重合体微粒子、アクリル系プラスチック組成物や、これを用いた皮膜などの成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

20

熱可塑性樹脂の微粒子（パウダー）を可塑剤に分散したゾル状の材料はプラスチックと呼ばれ、塗膜や成形体を製造する際、使用されている。プラスチックは常温では高い流動性を有するので塗布や注型などの作業が容易であり、加熱をすれば短時間でゲル化して塗膜や成形体を与える。成形体において要求される柔らかさやゴム弾性などの諸物性は可塑剤の量などの配合量でコントロールしている。こうした特性を活かしてプラスチックは様々な産業分野で広く使用されており、その代表的なものとして、塩化ビニル系樹脂を用いた塩化ビニル系プラスチック（以下塩ビゾルと略）とアクリル系樹脂を用いたアクリル系プラスチック（以下アクリルゾルと略）が挙げられる。

【0003】

このうち塩ビゾルは近年になり塩素原子に由来する環境汚染問題などがクローズアップされ、その使用が問題視されている。例えば塩ビゾル製品を焼却する際には塩化水素ガスが発生し、焼却炉の損傷や酸性雨の原因となったりする。これに対してアクリルゾルは塩素原子を含有せず、焼却が容易であり環境負荷が少ないことから塩ビゾルに替わる材料として注目を集めている。しかしアクリルゾルの場合、塩ビゾルでは実現できていた諸性能が満足に実現できないという欠点が指摘されている。例えば壁紙やクッションフロア等の発泡分野ではアクリルゾルでは発泡率が低く、圧縮回復率も不十分であり、かつ発泡セルも粗大で質が低位だという指摘があった。

30

【0004】

かかるアクリルゾルに対して、種々の改良がなされており、塩化ビニル重合体とアクリル重合体とを混合することにより発泡性のよいプラスチックが報告されている（特許文献 1）。しかしこのプラスチックは塩化ビニル重合体が必須であり、環境汚染に対する抜本的な対策としては不十分である。また、平均分子量が 100 万未満のアクリル系重合体を含むプラスチックを用いて発泡層を構成した発泡装飾シートが報告されている（特許文献 2）。これにより、発泡性自体は改善されるが、このままでは表面のベタつきや皮膜強度の不足などの弊害があり、分子量の高いアクリル樹脂をトップコートとして併用することが必須となっている。また、粉粒状のアクリル系樹脂と液状の低分子量アクリル系重合体を用いて発泡性を改善するアクリルゾル組成物が提案されている（特許文献 3）。これにより確かに発泡性自体は改善されるが、やはり表面のベタつきや液状重合体のブリードアウトなどの弊害がある。更に、アクリル樹脂の組成を特定することにより発泡強度に優れたプラスチックを提案している（特許文献 4）。しかしここではコア／シェル構造の重合

40

50

体のうち、シェル重合体の組成がきわめて高酸価であり、それによって発泡性が低下し、耐アルカリ性や耐水性に劣るといった弊害がある。

【特許文献1】特公平5-38014号公報

【特許文献2】特開平10-24536号公報

【特許文献3】特開2002-128936号公報

【特許文献4】特開2002-194027号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、ハロゲン系重合体を含有せず、焼却による廃棄処分時の環境汚染を低減することができ、地球環境保全にもたらす効果は著大であり、また、成形体を加熱成形する際のアクリル系重合体微粒子の溶融性を向上させ、発泡性、圧縮回復性、耐アルカリ性、耐水性等に優れる皮膜などの成形体を得ることができるプラスチック用アクリル系重合体微粒子や、アクリル系プラスチック組成物、これを用いた成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは上記課題に対して鋭意検討を行った結果、上述の諸物性はアクリルゾル中における重合体微粒子の溶融状態に大きく依存し、さらに溶融状態は該微粒子の分子量分布と密接な関係があり、従来のアクリルゾルが加熱時の溶融性に乏しいのは、分子量の高い成分を多く含むことに原因があることを見出した。特定の分子量分布を有するアクリル系共重合体を含む微粒子を含有することにより、発泡性、圧縮回復性、耐水性などに優れた成形体を作製することができるアクリル系プラスチック組成物が得られることの知見を得て、かかる知見に基づき、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明の主旨とするところは、GPC測定法による重量平均分子量が10万以下の分子を10質量%以上含むことを特徴とするプラスチック用アクリル系重合体微粒子である。

【発明の効果】

【0008】

本発明は、ハロゲン系重合体を含有せず、焼却による廃棄処分時の環境汚染を低減することができ、地球環境保全にもたらす効果は著大であり、また、成形体を加熱成形する際のアクリル系重合体微粒子の溶融性を向上させ、発泡性、圧縮回復性、耐アルカリ性、耐水性等に優れる皮膜などの成形体を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のプラスチック用アクリル系重合体微粒子は、GPC測定法による重量平均分子量が10万以下の分子を10質量%以上含むものであれば、特に限定されるものではないが、多層構造を有するものが好ましく、コア部とシェル部とそれぞれにアクリル系重合体を含むコア/シェル構造を有するものが好ましい。コア部は、可塑剤と共に用いられるアクリル系プラスチック組成物（アクリルゾル組成物）において貯蔵安定性の向上を図ると共に、アクリルゾル組成物を加熱成形した成膜または成形体において可塑剤のブリードアウトを抑制するため、可塑剤に対して相溶性のある組成のアクリル系共重合体により構成され、シェル部は可塑剤に対して非相溶である組成のアクリル系共重合体により構成されることが好ましい。

【0010】

上記コア部およびシェル部に含まれるアクリル系重合体としては、それぞれC2以上のアルキル（メタ）アクリレート単位と、メチル（メタ）アクリレート単位と、必要により共重合可能な単量体単位とを含むものが好ましい。上記単量体単位であるC2以上のアルキル（メタ）アクリレート単位を得るために使用可能な単量体としては、具体的に、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリ

レート、 α -ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート等の直鎖アルキルアルコールの（メタ）アクリレート類、あるいはシクロヘキシル（メタ）アクリレート等の環式アルキルアルコールの（メタ）アクリレート類などを挙げることができる。

【0011】

上記コア部およびシェル部に含まれるアクリル系重合体において必要により含有される単量体単位を得るための単量体として、酸基含有単量体としては、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸 2-サクシノロイルオキシエチル、2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル等のカルボキシル基含有モノマー、アリルスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー、2-（メタ）アクリロキシエチルアシッドフォスフェート等のリン酸基含有（メタ）アクリレート類を挙げることができる。これら酸含有単量体単位を含むことにより、アクリルゾル組成物の貯蔵安定性を向上させることができる。かかる酸含有単量体単位はシェル部に共重合されることが好ましく、加えてシェルを構成するアクリル系重合体中、共重合比率として10質量%以下であることが好ましく、さらには5質量%以下であることがより好ましい。シェルを構成するアクリル系重合体中の含有量が10質量%以下であれば、アクリル系重合体微粒子を用いて作製された成形体において高い発泡倍率を得ることができ、優れた耐水性や、耐アルカリ性を有する。

10

【0012】

またこれ以外に、必要により共重合可能な単量体を得るための各種の官能基を有する単量体としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート類、アセトアセトキエチル（メタ）アクリレート等のカルボニル基含有（メタ）アクリレート類、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレート類などを挙げることができる。

20

【0013】

またコア部、シェル部に含有されるアクリル系重合体は、必要に応じて架橋を形成する単量体単位を含有することも可能であり、かかる単量体としては、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類などの多官能単量体を挙げることができる。ただし架橋の程度としては、重合体が可塑剤によって十分に溶融されてゲル化成膜できる範囲に留める必要があり、架橋を生成する単量体単位のアクリル系重合体中の含有量は0.1質量%以下であることが好ましい。

30

【0014】

さらに上記アクリル系重合体が必要に応じて含有してもよい単量体単位を形成する補助的単量体として、アクリルアミド及びその誘導体を挙げることができ、具体的には、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等、（メタ）アクリロニトリルなどを挙げることができる。さらには上記アクリル系重合体の構成単位には、スチレン及びその誘導体、酢酸ビニル、ウレタン変性アクリレート類、エポキシ変性アクリレート類、シリコーン変性アクリレート類などの特殊な単量体も利用することが可能であるが、上記アクリル系重合体の構成単位を形成する単量体として利用可能な単量体は以上の例に限定されるものではない。

40

【0015】

本発明のプラスチック用アクリル系重合体微粒子のコア部とシェル部に含まれるアクリル系重合体に含まれるC2以上のアルキル（メタ）アクリレート単位は、コア部とシェル部に含まれるアクリル系共重合全体に対して、10～70重量%の範囲で含有されることが好ましく、さらには20～50重量%であることが、圧縮回復性の向上、およびゾル組成物の貯蔵安定性のためにより好ましい。コア部とシェル部に含まれるアクリル系重合体

50

に含まれるメチル（メタ）アクリレート単位は、コア部とシェル部に含まれるアクリル系共重合全体に対して、90～30重量%の範囲で含有され、さらには80～50重量%であることが、圧縮回復性、およびゾル組成物の貯蔵安定性の点からより好ましい。更に、アクリル系重合体に含まれる、必要に応じて共重合される単量体単位は、コア部とシェル部に含まれるアクリル系共重合全体に対して、0～50重量%の範囲で含有され、0～30重量%であることが、ゾル組成物の貯蔵安定性、ならびに発泡倍率、圧縮回復性等の物性に大きく影響を及ぼさないため好ましい。

【0016】

また、該アクリル系重合体微粒子には、コア部および／またはシェル部に、加熱時に架橋結合を生成する官能基を有する単量体を含有することが好ましい。本架橋結合は該アクリル系重合体微粒子内にて形成されても、微粒子間にて形成されても、微粒子内の官能基とアクリルゾル組成物中に配合された化合物と反応するものであっても構わない。さらに、これらアクリル系重合体の架橋結合は、アクリルゾル組成物を加熱溶解して成形体を成形する時に初めて生成されるものであることが好ましい。アクリルゾル組成物を加熱溶解して成形体を成形する前に、アクリル系重合体微粒子内においてすでに架橋結合が生成していると、アクリル系重合体微粒子の溶解性が低下し、成形品の強度や発泡性が低下してしまうからである。一方、本架橋結合が加熱溶解して成形体を成形する時に初めて生成されるものであると、上質で微細なセルを形成するだけでなく、成形体の強度が増し、さらには架橋結合形成の際に成形体に若干の収縮が起こるため、塗膜および成形品の表面艶が抑えられ、艶消しの表面を得ることができる。このため、加熱により架橋結合を生成する官能基としては、発泡剤の発泡温度より高い温度範囲に架橋結合の生成温度を有するものが好ましい。

【0017】

上記架橋結合を生成するための温度は、好ましくは130～250℃の範囲であり、より好ましくは180℃～200℃の範囲である。加熱温度が130℃以上であれば、アクリル系重合体微粒子が十分に溶解し、成形体において高い発泡倍率を得ることができる。

【0018】

上記加熱時に架橋結合を生成する官能基の好ましい例としては、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどに代表されるメチロール架橋、グリシジル基とカルボキシル基による架橋、グリシジル基とヒドラジド基による架橋、カルボキシル基と水酸基による架橋、水酸基とイソシアネート基、アセトアセトキシ基とメラミンとの架橋などを挙げることができる。また、これらの架橋結合を生成する官能基は、これらの官能基を有する単量体を上記C2以上のアルキル（メタ）アクリレートや、メチル（メタ）アクリレートと共重合させることにより、アクリル系重合体に導入してもよいし、上記C2以上のアルキル（メタ）アクリレートとメチル（メタ）アクリレートなどと共重合して得られたアクリル系共重合体微粒子を含む集合体ラテックス中に、これらの官能基を有する単量体を溶解することにより導入してもよい。さらには、アクリルゾル組成物の配合時に添加する方法で導入してもよい。

【0019】

本発明のアクリル系重合体微粒子に含まれるアクリル系重合体は、GPCによって測定される重量平均分子量が10万以下の成分を、コア部、シェル部の合計として10質量%以上含むことが必要である。GPCによって測定される重量平均分子量が10万以下の成分の含有量が20質量%以上であることが好ましく、より好ましくは30質量%以上である。その理由としては、アクリル系重合体が重量平均分子量が10万以下の成分を全体として10質量%以上含むことで、本発明のアクリル系重合体微粒子を含有するプラスチックゾルにおいて、発泡性を著しく向上させることができる。一方で、アクリル系重合体が重量平均分子量が10万以下の成分をコア部、シェル部の合計として90質量%以下含むことが、本発明のプラスチックゾル用アクリル系重合体微粒子を含むアクリルゾル組成物の貯蔵安定性を向上させることができるため好ましく、より好ましくは80質量%以下である。

【0020】

本発明のアクリル系重合体を製造する方法としては、乳化重合法、ソープフリー重合法、懸濁重合法、微細懸濁重合法、分散重合法等を挙げることができる。これらのうち、乳化重合法あるいはソープフリー重合法が、コア／シェル構造を調製する際の制御が容易であるため、好ましい。重合で得られるアクリル系重合体微粒子としての一次粒子は、400nm～1200nmの範囲の粒子径を有することが好ましく、さらには粒子径の範囲が600nm～1000nmであることがより好ましい。

【0021】

本発明のアクリル系重合体微粒子は、乾燥粉体としての性状や構造は問わない。例えば、上記重合で得られた一次粒子が多数集合した凝集粒子（二次粒子）が形成されていてもよく、またそれ以上の高次構造が形成されていてもよい。ただしこのような凝集構造の場合、一次粒子同士が強固に結合せず、緩く凝集しているものが、可塑剤中で、アクリル系重合体の一次粒子が微細かつ均一に分散されるため、好ましい。

10

【0022】

また、本発明のアクリル系重合体微粒子はそれ1種類のみで用いる必要はなく、異なる方法にて得られた2種類以上の複数の重合体微粒子をブレンドしたものであってもよい。

【0023】

本発明のアクリル系プラスチゾル組成物は、本発明のアクリル系重合体微粒子と、加熱によりガスを発生する発泡剤と、可塑剤とを含有するものであれば、特に制限されるものではない。かかる発泡剤としては、加熱分解型発泡剤や、熱可塑性樹脂からなる殻内に低沸点炭化水素などを内包した熱膨張型マイクロカプセルなどを用いることができる。

20

【0024】

上記加熱分解型発泡剤としては、具体的に、アゾジカーボンジアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスヘキサヒドロベンゾニトリル、アゾビスホルムアミド等のアゾ系加熱分解型発泡剤、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）などのヒドラジン系加熱分解型発泡剤、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジニトロソ-N, N'-ジメチルテレフタルアミド等のニトロソ系加熱分解型発泡剤を挙げることができる。

【0025】

上記熱膨張型マイクロカプセルとしては、具体的に、松本油脂製薬工業（株）のマイクロバルーン、エクспанセル社のエクспанセル、ダウケミカル社のサランマイクロスフィアなどを挙げることができる。

30

【0026】

これらの発泡剤は単独で用いても、2種類以上を併用して用いてもよい。また、加熱分解型発泡剤の分解温度を下げる目的で、酸化亜鉛を使用することができる。さらに発泡剤には、必要に応じて発泡助剤を含有していてもよい。発泡助剤としては、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの作用を有する添加剤を用いることができ、具体的には、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸などの有機酸などを挙げることができる。

【0027】

発泡剤の含有量はプラスチゾル用アクリル系重合体微粒子100重量部に対し、0.05～10重量部、好ましくは0.1～5重量部とすることができる。発泡助剤の含有量はプラスチゾル用アクリル系重合体微粒子100重量部に対し、0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部とすることができる。

40

【0028】

本発明のアクリル系プラスチゾル組成物に含まれる可塑剤としては、例えば、ジイソニルフタレート、ジ-（2-エチルヘキシル）フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸系可塑剤、ジ-（2-エチルヘキシル）アジペート、ジ-n-デシルアジペート、ジ-（2-エチルヘキシル）アゼレート、ジブチルセバケート等の脂肪酸エステル系可塑剤、トリブチルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルフォスフェートなどのリン酸エステル系可塑剤、エポキシ化大豆油などのエポキシ系

50

可塑剤、その他ポリエステル系可塑剤、安息香酸系可塑剤などを使用することができる。これらの可塑剤は、そのいずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その含有量はプラスチック用アクリル系重合体微粒子100重量部に対し、30～500重量部、好ましくは50～300重量部、さらに好ましくは60～150重量部が特に好ましい。使用する可塑剤量が多すぎると、最終製品からの可塑剤のブリードアウトが発生するおそれがある。

【0029】

本発明のアクリル系プラスチック組成物には、必要に応じてさらに炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、パーライト、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪砂、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、ガラス粉末、酸化アルミニウム、フライアッシュ、シラスパルーンなどの充填材を、目的に応じ、その種類、量などを適宜選択して含有させることができる。

10

【0030】

本発明のアクリル系プラスチック組成物には、更に必要に応じて、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、ミネラルターペン、ミネラルスピリット等の希釈剤、消泡剤、防黴剤、防臭剤、抗菌剤、界面活性剤、滑剤、紫外線吸収剤、香料、レベリング剤、接着剤等を自由に配合することが可能である。

【0031】

本発明の成形体は、本発明のアクリル系プラスチック組成物を用いたものであれば、特に制限されるものではないが、本発明のアクリル系プラスチック組成物を加熱して発泡剤を発泡させた後、アクリル系重合体を架橋させて成形したものが好ましい。発泡剤を発泡させた後アクリル系重合体を架橋させることにより、微細なセルが多数形成され、強度が増大した発泡体とすることができ、更に表面艶が抑えられた成形体を得ることができる。

20

【0032】

かかる成形体としては、従来塩ビゾルが用いられていた分野をはじめ、広い範囲に適用することができる。具体的には、タイルカーペットバックキング材、クッションフロア、壁紙、鋼板塗料、玩具、食品サンプル、靴、建材用など各種接着材、各種シーラ、ガスケット、自動車内層表皮材、合成皮革、消しゴムなどの発泡体等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【実施例】

30

【0033】

以下に、本発明のアクリル系重合体微粒子、アクリル系プラスチック、成形体について、具体的に説明する。

〔重合体（A）の調製〕

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した500mlの4つ口フラスコに純水200gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート2.0g、n-ブチルメタクリレート1.0gを入れ、200rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、5.0gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.1gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始した。そのまま80℃にて攪拌を60分継続した。

40

【0034】

引き続き、第1滴下としてモノマー（メチルメタクリレート51g、n-ブチルメタクリレート49g、N-ブトキシメチルアクリルアミド0.5g）と乳化剤（ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0g）を均一に溶解した混合液を、40g/hrの速度で滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体ラテックスを得た。

【0035】

次いで第2滴下として、モノマー（メチルメタクリレート86g、n-ブチルメタクリレート14g、N-ブトキシメチルアクリルアミド0.5g）と乳化剤（ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0g、n-オクチルメルカプタン0.05g）を均一に溶解した混合液を、40g/hrの速度で滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、

50

重合体ラテックスを得た。

【0036】

得られた重合体ラテックスを室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大河原化工機（株）L8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体（A）を得た。

〔重合体（B）の調製〕

表1に記載のモノマー組成に変更し、モノマーに対する乳化剤の添加量、モノマーの滴下速度、噴霧乾燥の条件は重合体（A）の場合と同様にして重合体（B）を調製した。

〔重合体（C）の調製〕

表1に記載のモノマー組成に変更し、それ以外は重合体（A）の場合と同様にして重合体ラテックスを得た。得られた重合体ラテックスに、アジピン酸ジヒドラジド3gを溶解させ、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し重合体（C）を得た。

〔重合体（D）～（F）の調製〕

表1に記載のモノマー組成に変更し、n-オクチルメルカプタン0.05gを添加しない他は、モノマーに対する乳化剤の添加量、モノマーの滴下速度、噴霧乾燥の条件などは重合体（A）の場合と同様にして重合体（D）～（F）を調製した。

【0037】

〔分子量の測定法〕

GPC法によるポリスチレン換算値であり、以下の条件で測定した。

試料の調整方法

テトラヒドロフランを溶媒とし、アクリル系重合体微粒子を0.3質量%の濃度で溶解させた。不溶分が生じた場合は、遠心分離機にかけ（1万5000rpmで30分）、上澄み溶液をPTFE0.5ミクロンのフィルターでろ過し可溶分のみを測定に用いた。

装置：東ソー（株）製、高速GPC装置HLC-8020

カラム：東ソー（株）製、TSKgelGMHXLを3本直列に連結

オープン温度：38℃

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：0.3質量%

流速：1mL/分

注入量：0.1mL

検出器：RI（示差屈折計）

得られたGPCチャートより、全平均分子量分布に対して平均分子量10万以下の面積比を100分率で求めた。

〔プラスチゾルの調製〕

重合体微粒子100部、可塑剤としてジイソノニルフタレート100部、炭酸カルシウム20部（備北粉化工業（株）製、商品名：[BF-200]）、発泡剤としてアゾジカルボンアミド（永和化成工業（株）製、商品名：アゾ系発泡剤[ビニホールAC#3C]）3部、および発泡助剤として酸化亜鉛3部を投入し、真空ミキサー（（株）シンキー製ARV-200）にて脱泡攪拌（10秒間大気圧で混合した後、20mmHgに減圧して90秒間混合）を行い、均一なプラスチゾル組成物を得た。

【0038】

〔発泡体の調製〕

前述の調製により得られたプラスチゾルを150mm×150mm、厚さ1mmのガラス板上にナイフコーターを用いて0.3mm厚の塗膜を形成した。その後170℃のオープンにて1分間予備加熱し、未発泡のゲル化物を得た。さらにこのゲル化物を200℃で3分間加熱し、ゲル化物中の発泡剤を分解させ、発泡体を得た。

〔実施例1～3、比較例1～3〕

アクリル系重合体以外は同様の方法によりプラスチゾルを調製し、同様の方法により調製した実施例1～3、比較例1～3の発泡体について、発泡倍率、セルの状態、艶消し性、圧縮回復性について、以下のように評価を行った。表1に結果を示す。

[発泡体の評価]

[発泡倍率]

プラスチックの塗膜の発泡性は（発泡処理後の膜厚） / （発泡前の膜厚）の値により以下の基準で評価した。

【0039】

- ◎：4.0を超える
- ：2.0～4.0
- △：1.5～2.0
- ×：1.5以下

[発泡セルの均一性]

発泡後のゲル化物をガラス基板上に達するまでカミソリで切り、厚み方向の断面を目視にて観察し、発泡体のセルの状態を以下の基準で評価した。

【0040】

◎：発泡セルが緻密で、大きさが均一であり、隣り合ったセルが結合した大きなセルが存在しない。

【0041】

○：発泡セルの大きさはほぼ均一であるが、へたりがあるもの、縦長セルが一部見られる。隣り合ったセルが結合した大きなセルが存在しない。

【0042】

△：発泡セルの大きさは不均一であり、発泡不良のセル、または一部隣り合ったセルが結合した大きなセルで構成されている。

【0043】

×：発泡セルの大きさは不均一であり、発泡不良のセル、または一部隣り合ったセルが結合した大きなセルや、大きな膨らみ等が混在している。

【0044】

[艶消し性]

日本電色工業（株）製のグロスメーターVG-1D型により、60°反射率（%）の値を測定することにより評価した。この値は小さいほど艶消し性が良好であり、以下の基準で評価した。

【0045】

- ◎：10以下
- ：10～20
- △：20～30
- ×：30以上

[回復性]

発泡体の圧縮回復率（%）は $\{ (初期凹み量 T_0) - (残留凹み量 T_1) \} / (初期凹み量 T_0) \times 100$ の値により評価した。式中、初期凹み量 T_0 は、発泡後の塗膜を先端が直径20mmの半球状の鋼棒で222Nの荷重を5分間加え、荷重負荷10分後の凹み量の測定値を示し、残留凹み量 T_1 は、荷重を取り去ってから、60分後の凹み量の測定を示す。圧縮回復率（%）は大きいほど圧縮回復性が良好であり、以下の基準で評価した。

【0046】

- ◎：90（%）以上
- ：80～90（%）
- △：60～80（%）
- ×：60（%）以下

【0047】

10

20

30

40

【表 1】

(メタ) アクリレート 共重合体			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
			A	B	C	D	E	F
重合体仕込み組成 (部)	コア層	MMA	51	46	51	51	51	100
		nBMA	49	48	49	49	39	—
		その他	0.5 (ワスマ BMA)	5 (GMA)	—	—	—	—
	シェル層	MMA	86	85	80	86	4	100
		nBMA	14	14	10	14	5	—
		MAA	0	1	0	0	1	—
		その他	0.5 (ワスマ BMA)	—	10 (GMA) +ADH	—	—	—
	C/S比		50/50	50/50	50/50	50/50	90/10	50/50
	分子量10万以下の割合		40	43	47	2	4	5
	C2以上のアルキル (メタ) アクリレート単位量 (質量%)		31	31	27	30	36	0
発泡倍率 (%)		◎	◎	◎	×	×	×	
セルの均一性		◎	○	◎	△	×	△	
艶消し性		◎	◎	◎	×	△	×	
圧縮回復性 (%)		○	○	◎	×	△	×	

10

20

【0048】

MMA：メチルメタクリレート

nBMA：ノルマルブチルメタクリレート

MAA：メタクリル酸

GMA：グリシジルメタアクリレート

ワスマBMA：N-ブトキシメチルアクリルアミド

ADH：アジピン酸ジヒドラジド

実施例 1 は架橋性モノマーとして、N-ブトキシメチルアクリルアミド、実施例 2 ではグリシジルメタアクリレートおよびメタクリル酸メチルを共重合した例である。いずれも加熱時に架橋結合を生成するため、発泡体の強度、すなわち圧縮回復性に優れ、架橋収縮による艶消し性が良好であった。さらに重量平均分子量が 10 万以下の成分をそれぞれ 40 % 以上含むため、発泡倍率も大変良好であった。

30

40

【0049】

実施例 3 は加熱時に架橋結合を生成するモノマーとして、アクリル系重合体微粒子にグリシジルメタアクリレートを共重合し、アジピン酸ジヒドラジドを添加したものである。実施例 1、2 と同様、加熱時の架橋反応により圧縮回復性、艶消し性に優れ、発泡倍率も良好であった。

【0050】

比較例 1、3 は、重量平均分子量が 10 万以下の成分を 10 % 以上含まず、かつ加熱時に架橋結合を生成する成分を含まなかった例である。分子量が大きいために加熱時の粒子の溶融性が不十分となり、良好な発泡倍率が得られず、また熱架橋性モノマーも含まないため、圧縮回復率が不十分であった。

50

【0051】

比較例 2 は、重量平均分子量が 10 万以下の成分を 10 % 以上含まず、かつカルボキシル基含有モノマー単位のシェル重合体に対する共重合比率が 10 mol % 以上含んだ例である。比較例 1 と同様、良好な発泡倍率が得られず、カルボキシル基含有モノマー量が多いため、発泡セルが粗大かつ大きな膨らみが発生した。

【0052】

比較例 4 は、重量平均分子量が 10 万以下の成分を 10 % 以上含まず、かつ C 2 以上のアルキル（メタ）アクリレート単位を 40 mol % 以上含んだ例である。比較例 1 と同様、良好な発泡倍率が得られず、かつ十分な圧縮回復率が得られなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 荒井 依里子

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

Fターム(参考) 4F074 AA23 AB01 AC21 AC24 AD11 AD16 AD19 AG02 BA13 BA14

BA17 BA18 BA19 BA91 BC12 CA21 CA51 CC32Y

4J002 BG031 EH096 EH146 EW046 FD026 GH00

4J100 AL03P AL04P AL05P AL08P AL09Q AL62R AL63R BC04P JA01