

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年9月14日(14.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/171695 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 259/04 (2006.01) C09D 11/00 (2014.01)
C08F 2/44 (2006.01) C09D 151/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/008718
- (22) 国際出願日: 2023年3月8日(08.03.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-034898 2022年3月8日(08.03.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 園田 健(SONODA, Takeshi); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 小林 由紀子(KOBAYASHI, Yukiko); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE RESIN PARTICLES, COMPOSITE RESIN PARTICLES, MOLDED BODY USING COMPOSITE RESIN PARTICLES, INK AND COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 複合樹脂粒子の製造方法、複合樹脂粒子、複合樹脂粒子を用いた成形体、インク及び塗料

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing vinyl chloride composite resin particles which have improved impact resistance, flexibility, film formability, water resistance, adhesiveness and the like. The present invention also addresses the problem of providing vinyl chloride composite resin particles which enable a latex thereof to have excellent storage stability, and enable a coating film thereof to have a low water absorption rate. The above problems are solved by a method for producing composite resin particles, wherein: monomers that are mainly composed of vinyl chloride monomers are polymerized in a first stage (step 1) and monomers that are mainly composed of acrylic monomers are polymerized in a second stage (step 2) in multiple-stage emulsion polymerization; and a redox type polymerization initiator that contains a polymerization initiator and a reducing agent is used in the step 2.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、耐衝撃性、柔軟性、成膜性、耐水性、密着性等を改善し得る塩化ビニル系複合樹脂粒子を提供することである。また、そのラテックスが貯蔵安定性に優れるとともに、塗膜の吸水率が低い、塩化ビニル系複合樹脂粒子を提供することである。多段乳化重合において、一段目 [工程 1] に塩化ビニル単量体を主体とした単量体を重合し、二段目 [工程 2] にアクリル系単量体を主体とする単量体を重合するとともに、[工程 2] において、重合開始剤及び還元剤を含むレドックス型重合開始剤を使用する複合樹脂粒子の製造方法により、上記課題を解決する。

WO 2023/171695 A1

明 細 書

発明の名称：

複合樹脂粒子の製造方法、複合樹脂粒子、複合樹脂粒子を用いた成形体、
インク及び塗料

技術分野

[0001] 本発明は、硬質成形体、軟質成形体、塗料、インク等に使用される塩化ビニル系複合樹脂粒子の製造方法、塩化ビニル系複合樹脂粒子、及びその製品に関する。

背景技術

[0002] 塩化ビニル系樹脂は、耐薬品性、耐水性、耐候性、難燃性、加工性、及び着色等に優れることから、様々な用途で使用されている。

[0003] 塩化ビニル系樹脂は、例えば、重合にて得られた塩化ビニル系樹脂を粉体化し、加熱成形を行うことで成形体として使用されている。塩化ビニル樹脂の成形体には、可塑剤を使用しない硬質成形体と使用する軟質成形体とがある。硬質成型体では、可塑剤を使用しない為、耐衝撃性が比較的低いとの課題がある。そこで、耐衝撃性を高める方法として、多段乳化重合において、一段目にアクリル系単量体を重合した後、二段目として塩化ビニルを重合する方法が提案されている（特許文献1）。

[0004] しかしながら、この製造方法では、得られた樹脂粒子が、粒子内でのアクリル系樹脂と塩化ビニル樹脂との境界が明確なコア／シェル構造となりやすく、また、透明な成形体を得る為には、粒子径を小さくする必要がある。そのため、この製造方法で得られた樹脂粒子は、使用できる用途に制約が生じる。

[0005] 他方、軟質成形体では、性能低下及び可塑剤のブリードによるべたつきの問題がある。また、可塑剤そのものの健康等への懸念により、可塑剤の使用量低減あるいは不使用を望む用途もある。可塑剤の使用量低減あるいは不使用を実現するための解決策として、例えば、塩化ビニルモノマーとガラス転

位温度の低いアクリル系マクロモノマーを共重合する方法がある（特許文献2）。しかしながら、この方法では、マクロモノマーが、疎水性が高く、水に溶解しない為、乳化重合法による製造が困難となる。その結果、この方法では、ナノサイズの粒子径を有する樹脂粒子を得ることが困難である。

[0006] さらに、塩化ビニル系樹脂は、その他の用途として、粉体化した塩化ビニル系樹脂を溶剤に溶解させたり、乳化重合法にて作製したラテックスをそのまま使用したりして、塗料、インク等のコーティング用バインダとして用いられることもある。

[0007] コーティング用途においては、塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル樹脂単独ではガラス転位温度が高い為、造膜温度が高く、得られる被膜の柔軟性に劣るという欠点があった。その解決策として、古くから、塩化ビニル単量体にアクリル系単量体、酢酸ビニル系単量体等を共重合させることが開示されている（特許文献3、特許文献4）。しかしながら、この方法では、塩化ビニル単量体の重合反応速度と共重合する単量体の重合反応速度とが異なることから、それぞれの単独重合体が形成される、あるいは、重合反応機内部のスケールが増大する、といった課題があった。

[0008] また、塗料、インク等として利用する際の耐水性、密着性等を向上させる目的で、多段乳化重合において、一段目（コア）に塩化ビニル単量体とアクリル系単量体との重量比90：10～50：50で重合した後、二段目（シェル）として塩化ビニル単量体とアクリル系単量体との重量比0：100～40：60で重合するコア／シェル樹脂が提案されている（特許文献5）。しかしながら、この方法でも、塩化ビニル単量体とアクリル系単量体との共重合が必須となっており、その重合反応速度の違いから単独重合体の形成や重合スケールの増大が懸念される。また、コア部とシェル部が明確に分かれる構造となった場合、塗膜物性に影響を与える粒子表面部はアクリル樹脂成分が主体となっており、塩化ビニル樹脂の特徴が発現しにくい構成となる。

[0009] さらに、塗料用ラテックスとして、塩化ビニル樹脂をコアとし、アクリル樹脂をシェルとするコア／シェル樹脂のラテックスが提案されている（特許

文献6、非特許文献1)。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2020-70350号公報
特許文献2：特開2005-206815号公報
特許文献3：特開昭49-112990号公報
特許文献4：特開昭51-74081号公報
特許文献5：特開平9-12656号公報
特許文献6：中国特許出願公開第112409543号明細書

非特許文献

- [0011] 非特許文献1：CHINA COATINGS, Vol.36. No,09, September 2021, p.5
1-68

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明が解決しようとする課題は、耐衝撃性、柔軟性、成膜性、耐水性、密着性、等を改善し得る塩化ビニル系複合樹脂粒子を提供することである。
- [0013] また、上記従来の塩化ビニル樹脂をコアとし、アクリル樹脂をシェルとするコア/シェル樹脂のラテックスは、貯蔵安定性及び塗膜の吸水率の点で改善の余地があった。本発明の他の課題は、そのラテックスが貯蔵安定性に優れるとともに、塗膜の吸水率が低い、塩化ビニル系複合樹脂粒子を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者は、多段乳化重合法において、一段目（以下、[工程1]と称する。）に塩化ビニル単量体を主体とした単量体を重合し、二段目以後（以下、[工程2]と称する。）にアクリル系単量体を主体する単量体を重合することにより得られる複合樹脂粒子が、塩化ビニル樹脂の課題である耐衝撃性、柔軟性、成膜性、耐水性、密着性等を改善できることを見出した。さらに

、〔工程 2〕において、重合開始剤及び還元剤を含むレドックス型重合開始剤を使用することにより、得られる複合樹脂粒子のラテックスの貯蔵安定性を改善できるとともに、塗膜の吸水率を低減できることを見出した。すなわち、本発明の一実施形態に係る複合樹脂粒子の製造方法は、以下の構成を含むものである。

[0015] [1] 工程 1 及び工程 2 を含み、工程 2 において、重合開始剤及び還元剤を含むレドックス型重合開始剤を使用する、複合樹脂粒子の製造方法。

[0016] [工程 1]

(a 1) 塩化ビニル単量体 90 重量部超 100 重量部以下、及び (a 2) 塩化ビニル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 0 重量部以上 10 重量部未満からなる単量体混合物 [ここで、(a 1) 及び (a 2) の合計量は 100 重量部である。] を乳化重合して、(A) 塩化ビニル系樹脂を得る工程、

[工程 2]

前記 (A) 塩化ビニル系樹脂の存在下で、(b 1) (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体 50 重量部～100 重量部、及び (b 2) (メタ) アクリル酸アルキルエステルと共重合可能なエチレン性不飽和単量体 0 重量部～50 重量部からなる単量体混合物 [ここで、(b 1) 及び (b 2) の合計量は 100 重量部である] を乳化重合して、(B) アクリル系樹脂を得る工程。

[0017] なお、念の為に補足するが、上記 [工程 1] 及び [工程 2] は、それぞれ 1 回で行っても良いし、単量体混合物の組成を変更して複数回に分割して行っても良い。

発明の効果

[0018] 本発明の一実施形態によれば、耐衝撃性の改善された硬質成形体、可塑剤の使用量が低減されたあるいは不使用の軟質成形体、造膜性、柔軟性、耐水性、密着性が改善された塗料、インク等のコーティング材料を得ることができる。

[0019] また、本発明の一実施形態によれば、そのラテックスが貯蔵安定性に優れるとともに、塗膜の吸水率が低い、塩化ビニル系複合樹脂粒子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に、本発明を、その実施の形態に基づき、詳細に説明する。

[0021] 本発明の一実施形態においては、多段乳化重合において、一段目（以降、「工程1」と称する。）として（a1）塩化ビニル単量体90重量部超100重量部以下、及び（a2）塩化ビニル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体0重量部以上10重量部未満からなる単量体混合物〔ここで、（a1）及び（a2）の合計量は100重量部である。〕を重合して得られる（A）塩化ビニル系樹脂の存在下、二段目（以降、「工程2」と称する。）として（b1）（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体50重量部～100重量部、及び（b1）（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な（b2）エチレン性不飽和単量体0～50重量部からなる単量体混合物〔（b1）及び（b2）の合計は100重量部である。〕を重合して、（A）塩化ビニル系樹脂粒子に（B）アクリル系樹脂を複合してなる複合樹脂粒子を得る。

[0022] その機構は、〔工程1〕で得られた（A）塩化ビニル系樹脂粒子に（B）アクリル系樹脂を構成する単量体が浸透し、粒子内で重合することにより、（A）塩化ビニル系樹脂と（B）アクリル系樹脂とが、粒子内で明確なコア／シェル構造を取るのではなく、絡み合っているものと考えられる。その結果として、従来技術と異なる特性を有する複合樹脂粒子を得ることができる。

[0023] なお、ここで、上記「90重量部超100重量部以下」は90重量部より多く100重量部以下であることを意味する。また、「50重量部～100重量部」は50重量部以上100重量部以下を意味する。（以下の明細書及び特許請求の範囲での数値範囲の表記は、これらと同様に解釈する。すなわち、特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上（Aを含みか

つAより大きい) B以下 (Bを含みかつBより小さい) 」を意味する。)

(A) 塩化ビニル系樹脂

本発明の一実施形態において、(A) 塩化ビニル系樹脂は、(a 1) 塩化ビニル単量体90重量部超100重量部以下、及び(a 2) 塩化ビニル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体0重量部以上10重量部未満からなる単量体混合物 [(a 1) 及び(a 2) の合計が100重量部] を乳化重合にて、重合又は共重合して得られるもので、多段乳化重合の一段目として重合される。

[0024] なお、[工程1] は、1回で行っても良いし、単量体混合物の組成を変更して複数回に分割して行っても良い。

[0025] 本発明の一実施形態においては、機能付与は主に、多段乳化重合における[工程2] にて得られる(B) アクリル系樹脂にて担う為、[工程1] の(A) 塩化ビニル系樹脂の組成は比較的単純なもので良く、(a 1) 塩化ビニル単量体を単独で使用しても良い。しかしながら、他の単量体との共重合が否定されるものではなく、必要に応じて、(a 2) 塩化ビニル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体を併用することは可能である。(a 2) の使用量は、0重量部以上10重量部未満が好ましく、0重量部~5重量部がより好ましい。

[0026] 本発明の一実施形態において、[工程1] にて使用される(a 2) 塩化ビニル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体は、特に限定されるものではなく、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン類；酢酸ビニル、バーサチック酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル等のビニルエーテル類；塩化ビニリデン等のビニリデン類；アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸及びその酸無水物；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ブチルベン

ジル等の不飽和カルボン酸エステル類；スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類等の、塩化ビニルと共重合可能な全ての公知の単量体が挙げられる。これら（a2）塩化ビニル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体は、単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

[0027] [工程1]においては、（A）塩化ビニル系樹脂の架橋、及び[工程2]での（B）アクリル系樹脂とのグラフト点の導入を目的として、（E）少なくとも2つの非共役二重結合を有する化合物を併用することもできる。本発明の一実施形態における[工程1]にて使用される（E）少なくとも2つの非共役二重結合を有する化合物は、特に限定されるものではなく、例えば、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、フマル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ジビニルアジペート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレンジメタクリレート、モノエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノール変性ポリエチレングリコールジアクリレート等が挙げられる。

[0028] 特に、[工程2]での（B）アクリル系樹脂とのグラフト点の導入を目的にする場合には、（E）少なくとも2つの非共役二重結合を有する化合物は、アリル基を2つ以上有すものが好ましく、3つのアリル基を有するトリアリルシアヌレート（以降、[TAC]と略する場合がある。）、トリアリルイソシアヌレート、トリメリット酸トリアリルが特に好ましい。

[0029] （E）少なくとも2つの非共役二重結合を有する化合物は、単独で使用し

ても、2種以上を併用しても良い。

[0030] (E) 少なくとも2つの非共役二重結合を有する化合物の使用量は、(a 1) 塩化ビニル単量体と(a 2) 塩化ビニル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体の合計100重量部に対して、5重量部以下が好ましく、1重量部以下がより好ましく、0.3重量部以下がさらに好ましい。(E)の使用量が5重量部以下であれば、(A) 塩化ビニル系樹脂の架橋度が高くなりすぎないため、[工程2]で重合するアクリル系単量体の浸透を妨げず、粒子内複合がうまく進むため好ましい。

[0031] 本発明の一実施形態において、[工程1]の乳化重合に際しては、乳化重合法に通常用いられるイオン性又は非イオン性の界面活性剤を使用することができる。

[0032] [工程1]で使用されるイオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアリルエーテルサルフェート、オクチルフェノキシエチルスルホネート、ポリオキシエチレントリデシルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩などのポリオキシアルキレン鎖を有するアニオン性界面活性剤；ラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、イソオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩；イミダゾリンラウレート、アンモニウムヒドロオキサイドなどのアンモニウム塩；ジラウリルスルホコハク酸ナトリウムなどにスルホコハク酸系界面活性剤等が挙げられる。

[0033] [工程1]で使用される非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテルなどのポリオキシアルキレン類などが挙げられる。

[0034] [工程1]で使用される界面活性剤は、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。[工程1]における界面活性剤の使用量は、(A)の

単量体混合物全量100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、0.5重量部～8重量部がより好ましい。

[0035] 本発明の一実施形態において、[工程1]において使用される界面活性剤の一部又は全部として、(C)1分子中に重合性二重結合を有する反応性界面活性剤を用いることが、乳化重合時の新粒子の発生抑制、得られる塗膜の耐水性（特に、吸水率の低減、耐水白化の低減等）、耐候性、光沢性の点で、好ましい。特に、分子内にポリオキシアルキレン基を有する反応性界面活性剤を用いることにより、得られる複合樹脂粒子ラテックスの機械的安定性、及び貯蔵安定性を向上させることができる。

[0036] [工程1]で使用される(C)1分子中に重合性二重結合を有する反応性界面活性剤としては、例えば、(株)ADEKA製アデカリアソープ（登録商標）ER-10、ER-20、ER-30、ER-40、SR-05、SR-10、SR-20、SR-1025、SR-2025、SR-3025、NE-10、NE-20、NE-30、NE-40、SE-10N；日本乳化剤(株)製Antox（登録商標）MS-60、RMA-1120、RMA-564、RMA-568、RMA-506；第一工業製薬(株)製アクアロン（登録商標）KH-05、KH-10、RN-20、RN-30、RN-50、RN-2025、HS-10、HS-20、HS-1025、BC05、BC10、BC0515、BC1025、AR-10、AR-20、AR-1025、AR-2020、AN-10、AN-20、AN-30、AN-5065；三洋化成工業(株)製エレミノール（登録商標）JS-2、JS-20、RS-30、RS-3000、花王(株)製ラテムル（登録商標）S-180、S-180A、PD-104、PD-105、PD-420、PD-430、PD-430S、PD-450などが挙げられる。

[0037] 本発明の一実施形態において、[工程1]で使用される重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物、アゾ系開始剤、ペルオキシ二硫酸塩（「過硫酸塩」とも称される。）、過酸化水素水、等が挙げられる。上記有機過酸化物

としては、例えば、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、パラメンタンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等が挙げられる。上記アゾ系開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられる。上記ペルオキシ二硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0038] [工程1]における重合開始剤の使用量は、(a1) + (a2)の単量体混合物全量100重量部に対して、0.01重量部~5重量部が好ましく、0.02重量部~3重量部がより好ましい。重合開始剤の使用量が0.01重量部以上であれば、重合が好適に進行する。また、5重量部以下であれば、発熱制御を好適に行うことができる。なお、ここで、重合開始剤の使用量とは、後述する還元剤を併用する場合又は還元剤と酸化還元系触媒とを併用する場合は、当該還元剤及び酸化還元系触媒の使用量を含まない趣旨である。

[0039] 本発明の一実施形態において、[工程1]で使用される重合開始剤は、必要に応じて、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシメタンサルフィン酸ナトリウム、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、ロンガリット、Bruggolite(登録商標)FF-6、二酸化チオ尿素等の還元剤と併用したレドックス型重合開始剤として使用することができる。なお、還元剤は、環境への配慮から、ホルムアルデヒド発生のないBruggolite(登録商標)FF-6、二酸化チオ尿素が特に好ましい。これらの還元剤は、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。レドックス型重合開始剤を使用することにより、重合温度を低く抑えることができ、塩化ビニル成分の熱分解を抑制することができる。

- [0040] レドックス型重合開始剤として用いる際の、還元剤の使用量は、レドックス型重合開始剤として組み合わせる重合開始剤の重量に対して0.5倍量～10倍量が好ましく、0.6倍量～7倍量がより好ましい。還元剤の使用量が上記範囲である場合、安定な重合挙動を示す点で好ましい。
- [0041] なお、有機過酸化物は、特に重合安定性及び耐水性の観点から、還元剤と併用したレドックス型重合開始剤として用いることが好ましい。さらに、有機過酸化物と還元剤とを併用したレドックス型重合開始剤には、以下に示す酸化還元系触媒を併用しても良い。
- [0042] 上記レドックス型重合開始剤には、さらに酸化還元系触媒を併用しても良い。言い換えれば、酸化還元系触媒の存在下で、上記レドックス型重合開始剤を使用してもよい。上記酸化還元系触媒としては、例えば、遷移金属塩及びキレート剤を併用することにより生成される遷移金属錯体を使用することができる。上記遷移金属塩としては、例えば、硫酸第一鉄(II)、硫酸銅(II)、塩化銅等が挙げられ、上記キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA・2Na)、酒石酸、アンモニア等が挙げられる。上記遷移金属塩として硫酸第一鉄(II)を用い、上記キレート剤としてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(以降、本明細書において、「EDTA・2Na」と称することがある。)を用いる場合、Fe-EDTAが生成されて酸化還元系触媒として機能する。
- [0043] レドックス型重合開始剤と併用して用いる際の、酸化還元系触媒中の遷移金属塩の使用量は、還元剤の使用重量に対して、0.001倍量～0.05倍量が好ましく、0.002倍量～0.03倍量がより好ましい。酸化還元系触媒中のキレート剤の使用量は、遷移金属塩の重量に対して、1倍量～10倍量が望ましい。還元剤および酸化還元系触媒の使用量が上記範囲である場合、安定な重合挙動を示す点で好ましい。なお、レドックス型重合開始剤中の有機過酸化物および還元剤は工程1の過程で消費されるが、酸化還元系触媒は工程1の過程後も系中に残存する。
- [0044] (B) アクリル系樹脂

本発明の一実施形態において、(B) アクリル系樹脂は、[工程 1] で作製した (A) 塩化ビニル系樹脂の存在下で、[工程 2] としてアクリル系単量体混合物を重合して得られ、塩化ビニル系樹脂に複合させられることにより、各種機能の付与を担う。その機構は、系中に存在する塩化ビニル系樹脂粒子に (A) アクリル系樹脂を構成する単量体が浸透し、粒子内で重合することにより、(A) 塩化ビニル系樹脂と (B) アクリル系樹脂が粒子内で絡み合って存在していると考えられる。

[0045] 本発明の一実施形態においては、(B) アクリル系樹脂を構成する単量体の組成を調整して、親水性・疎水性のバランスを変更することにより、複合樹脂粒子内での (B) アクリル系樹脂の存在位置を任意に調整できる可能性がある。すなわち、(B) アクリル系樹脂を (A) 塩化ビニル系樹脂よりも疎水性の高い組成とする場合には、複合樹脂粒子の内寄りに、逆に (A) 塩化ビニル系樹脂よりも親水性の高い組成とする場合には、粒子の外寄りに多く存在させることが可能であると考えられる。また、(A) 塩化ビニル系樹脂と同程度の親水性・疎水性とした場合は、均一に近い存在位置となるのではないかと考えられる。

[0046] なお、[工程 2] は、1 回で行っても良いし、単量体混合物の組成を変更して複数回に分割して行っても良い。

[0047] 本発明の一実施形態において、[工程 2] における (B) アクリル系樹脂の重合組成は、(b 1) (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体 50 重量部～100 重量部、及び、(b 2) (メタ) アクリル酸アルキルエステルと共重合可能なエチレン性不飽和単量体 0～50 重量部からなる [ここで、(b 1) 及び (b 2) の合計量は 100 重量部である。]。

[0048] 本発明の一実施形態において、[工程 2] で使用される (b 1) (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体の具体例としては、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *i s o* - プロピル、(メタ) アクリル酸 *n* - ブチル、(メタ) アクリル酸 *i s o* - ブチル、(メタ) アクリル酸 *t e r t* - ブチル、(メタ) アクリル酸シクロヘ

キシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどが挙げられる。これら(b1)(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

[0049] 本発明の一実施形態において、[工程2]で使用される(b2)(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能なエチレン性不飽和単量体は、(b1)(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能なものであれば、特に限定はされない。(b2)の具体例としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルなどのビニルエステル；アリル化合物；(メタ)アクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系単量体；東亜合成(株)製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5などの化合物；ビニルメチルエーテル、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、等が挙げられる。これら(b2)(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能なエチレン性不飽和単量体は、単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

[0050] 本発明の一実施形態において、[工程2]で使用される(b2)としては、さらに、酸基を有するビニル系単量体も使用可能である。カルボキシ基、スルホン酸基等の酸基を有することにより、得られる複合樹脂粒子ラテックスの機械的安定性・化学的安定性、塗膜として利用する際の基材への付着性を向上できる。

[0051] 上記酸基を有するビニル系単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸及びその酸無水物；スチレンスルホン酸ナトリウム、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム、2-スルホエチルメタクリレートアンモニウム、アクリルアミドtert-ブチルスルホン

酸、アクリルアミド *tert*-ブチルスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸基を有する単量体などが挙げられる。酸基を有するビニル系単量体は、単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

[0052] 酸基を有するビニル系単量体の使用量は、(A)及び(B)を構成する単量体混合物全量を100重量部とした場合、0.2重量部～10重量部が好ましく、0.5重量部～10重量部がより好ましく、0.5重量部～6重量部がさらに好ましく、1重量部～5重量部がさらに好ましい。酸基を有するビニル系単量体の使用量が0.2重量部以上であれば、得られる複合樹脂粒子ラテックスが機械的安定性、化学的安定性、貯蔵安定性に優れる。また、10重量%以下であれば、ラテックス粘度の急激な上昇、及び耐水性の低下が起こらないため好ましい。

[0053] 本発明の一実施形態において、[工程2]で使用される(b2)としては、さらに、水酸基を有するビニル系単量体も使用可能である。水酸基を有することにより、顔料の分散性が向上する、イソシアネートやメラミン等との架橋点を導入することができる点で、好ましい。

[0054] 上記水酸基を有するビニル系単量体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシスチレン；東亜合成(株)製アロニクス(登録商標)5700；ダイセル化学(株)製 *placel* (登録商標)FA-1、FA-4、FM-1、FM-4；日本触媒化学(株)製HE-10、HE-20、HP-10、HP-20；日本油脂(株)製ブレンマー(登録商標)PEPシリーズ、NKH-5050、GLM；水酸基含有ビニル系変性ヒドロキシアルキルビニル系モノマー等が挙げられる。水酸基を有するビニル系単量体は、単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

[0055] 水酸基を有するビニル系単量体の使用量は、(A)及び(B)を構成する単量体混合物全量を100重量部とした場合、0.2重量部～50重量部が好ましく、1重量部～30重量部がより好ましく、2重量部～20重量部が

さらに好ましい。

[0056] 本発明の一実施形態において、[工程2]で使用される(b2)としては、ポリオキシアルキレン鎖を有するビニル系単量体も使用可能である。ポリオキシアルキレン鎖を有することにより、得られる複合樹脂粒子ラテックスの機械的安定性、化学的安定性を、酸基を有するビニル系単量体を使用しない場合においても向上させる点で好ましい。

[0057] 上記ポリオキシアルキレン鎖を有するビニル系単量体の具体例としては、例えば、日本油脂(株)製ブレンマー(登録商標)PE-90、PE-200、PE-350、AE-90、AE-200、AE-350、PP-500、PP-800、PP-1000、AP-400、AP-550、AP-800、700PEP-350B、10PEP-550B、55PET-400、30PET-800、55PET-800、30PPT-800、50PPT-800、70PPT-800、PME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-4000、AME-400、50POEP-800B、50AOEP-800B、AEP、AET、APT、PLE、ALE、PSE、ASE、PKE、AKE、PNE、ANE、PNP、ANP、PNEP-600；共栄社化学(株)製ライトエステル(登録商標)130MA、041MA、MTG、ライトアクリレート(登録商標)EC-A、MTG-A、130A、DPM-A、P-200A、NP-4EA、NP-8EA、EHDG-A；日本乳化剤(株)製MA-30、MA-50、MA-100、MA-150、RMA-1120、RMA-564、RMA-568、RMA-506、MPG130-MA、Antox MS-60、MPG-130MA、RMA-150M、RMA-300M、RMA-450M、RA-1020、RA-1120、RA-1820、新中村化学工業(株)製NK-ESTER M-20G、M-40G、M-90G、M-230G、AMP-10G、AMP-20G、AMP-60G、AM-90G、LAなどが挙げられる。ポリオキシアルキレン鎖を有するビニル系単量体は、単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

- [0058] ポリオキシアルキレン鎖を有するビニル系単量体の使用量は、(A)及び(B)を構成する単量体混合物全量を100重量部とした場合、0.2重量部～10重量部が好ましく、1重量部～10重量部がより好ましく、2重量部～5重量部がさらに好ましい。
- [0059] 本発明における[工程2]で使用される(b2)として、(E)少なくとも2つの非共役二重結合を有する化合物を使用することができる。この場合、生成した粒子内部に架橋を有する構造となり、形成した塗膜の耐水性が向上する。
- [0060] (E)少なくとも2つの非共役二重結合を有する化合物の使用量は、(B)を構成する単量体混合物全量を100重量部とした場合、0.1重量部～5重量部が好ましく、0.5重量部～5重量部がより好ましく、1重量部～3重量部がさらに好ましい。
- [0061] 本発明の一実施形態において、[工程2]で使用される(b2)として、ふっ素含有ビニル系単量体を使用することにより、高度な撥水・撥油を付与することも可能である。
- [0062] 上記ふっ素含有ビニル系単量体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸トリフルオロ、(メタ)アクリル酸ペンタフルオロ、(メタ)アクリル酸パーフルオロシクロヘキシル、メタクリル酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸β-(パーフルオロオクチル)エチルなどが挙げられる。ふっ素含有ビニル系単量体は、単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。
- [0063] ふっ素含有ビニル系単量体単量体の使用量は、(A)及び(B)を構成する単量体混合物全量を100重量部とした場合、0.1重量部～50重量部が好ましく、1重量部～40重量部がより好ましく、2重量部～30重量部がさらに好ましい。
- [0064] 本発明の一実施形態において、[工程2]で使用される(b2)として、アルコキシシリル基を有する単量体を使用することにより、架橋性を付与したり、ガラスや金属等への付着性を向上させることができる。

- [0065] 上記アルコキシシリル基を有する単量体の具体例としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジブトキシシランなどが挙げられる。アルコキシシリル基を有する単量体は、単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。
- [0066] アルコキシシリル基を有する単量体の使用量は、（A）及び（B）を構成する単量体混合物全量を100重量部とした場合、0.1重量部～30重量部が好ましく、0.5重量部～20重量部がより好ましく1重量部～10重量部がさらに好ましい。
- [0067] 本発明の一実施形態において、[工程2]で使用される（b2）として、ケト基又はアルデヒド基に由来するカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体を使用することにより、フィルムへの付着性を向上させることができる。
- [0068] 上記カルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体の具体例としては、例えば、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、4～7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン（例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン）等が挙げられる。これらのうち、ジアセトンアクリルアミド及びジアセトンメタクリルアミドが、反応性、入手性、経済性の点から、特に好ましい。ケト基又はアルデヒド基に由来するカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体は、単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

- [0069] ケト基又はアルデヒド基に由来するカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体の使用量は、(B) アクリル系樹脂組成物を構成する全単量体混合物の0.1重量%~10重量%が好ましく、1重量%~5重量%がより好ましい。
- [0070] 本発明の一実施形態においては、[工程2]において、(b2)としてケト基又はアルデヒド基に由来するカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体を使用して、アクリル系樹脂(B)を得た後、ラテックス中に(D)ヒドラジノ基又はセミカルバジド基を1分子当たり少なくとも2つ有するヒドラジン誘導体を添加することにより、架橋性を付与することも可能である。これにより、得られる塗膜、インク等の耐水性、耐溶剤性、付着性を向上させることができる。さらには、ケト基又はアルデヒド基に由来するカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体及び(D)成分を添加するとともに、ケト基又はアルデヒド基に由来するカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体の使用量を、(B)アクリル系樹脂組成物を構成する全単量体混合物の3重量%以上に増量することにより、インクの耐アルコール擦過性を向上させることができる。
- [0071] 上記(D)ヒドラジノ基又はセミカルバジド基を1分子当たり少なくとも2つ有するヒドラジン誘導体の具体例としては、例えば、蔞酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等の2~18個の炭素原子を有する飽和脂肪族カルボン酸ジヒドラジド；マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等のモノオレフィン性不飽和ジカルボン酸ジヒドラジド；フタル酸、テレフタル酸又はイソフタル酸ジヒドラジド、ならびにピロメリット酸のジヒドラジド、トリヒドラジド又はテトラヒドラジド；ニトリロトリ酢酸トリヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、1,2,4-ベンゼントリヒドラジド、エチレンジアミンテトラ酢酸テトラヒドラジド、1,4,5,8-ナフトエ酸テトラヒドラジド；カルボン酸低級アルキルエステル基を有する低重合体をヒドラジン又はヒドラジ

ン水化物（ヒドラジンヒドライド）と反応させてなるポリヒドラジド（特公昭52-22878号参照）；炭酸ジヒドラジド、ビスセミカルバジド；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート及びそれより誘導されるポリイソシアネート化合物にジヒドラジン化合物及び上記例示のジヒドラジドを過剰に反応させて得られる多官能セミカルバジド、該ポリイソシアネート化合物とポリエーテルポリオール類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル類等の親水性基を含む活性水素化合物との反応物中のイソシアネート基に上記例示のジヒドラジドを過剰に反応させて得られる水系多官能セミカルバジド、或いは該多官能セミカルバジドと水系多官能セミカルバジドとの混合物（特開平8-151358号、特開平8-245878号参照）等が挙げられる。（D）ヒドラジノ基又はセミカルバジド基を1分子当たり少なくとも2つ有するヒドラジン誘導体は、単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

[0072] （D）ヒドラジノ基又はセミカルバジド基を有するヒドラジン誘導体の配合量は、（B）アクリル系樹脂中のカルボニル基1モルに対して、ヒドラジド基、セミカルバジド基及びヒドラゾン基から選ばれる官能基の合計量が0.01モル～2モルであることが好ましく、0.05モル～1.5モルであることがより好ましい。

[0073] 他方、[工程2]における（B）アクリル系樹脂は、親水性が高くなり過ぎると、複合樹脂粒子表面近傍に集中し、（A）塩化ビニル系樹脂との界面が明確となり、目的とする改質効果が得られにくくなったり、ラテックス粘度が急激上昇したりする場合がある。そこで、（B）アクリル系樹脂を構成する全単量体混合物のうち60重量%以上、より好ましくは80重量%以上が、20℃における水への溶解度が5g/L未満の疎水性単量体であることが、ラテックスの粘度を低くできる点から、望ましい。当該疎水性単量体の比率が60重量%以上であれば、（B）アクリル系樹脂が粒子の表面近傍に集中することがないため、塩化ビニル樹脂の特性が発現し易くなると共に、ラテックス粘度を低くできるため、生産性及び経済性が向上する。

[0074] なお、本明細書においては、単量体の水への溶解度として、製造メーカーのSDSに記載の値を採用する。以下に、主な単量体の水への溶解度（括弧内は評価温度）を示す。

- ・塩化ビニル：8.8 g/L（25℃）
- ・メタクリル酸ブチル：0.36 g/L（20℃）
- ・メタクリル酸エチル：4.69 g/L（20℃）
- ・メタクリル酸メチル：15.3 g/L（20℃）
- ・スチレン：0.32 g/L（25℃）
- ・アクリル酸ブチル：1.7 g/L（20℃）
- ・アクリル酸2-エチルヘキシル：0.025 g/L（30℃）
- ・メタクリル酸：∞
- ・ジアセトンアクリルアミド：100 g以上/100 g
- ・メタクリル酸2-エチルヘキシル：0.0031 g/L（20℃）
- ・メタクリル酸イソデシル：0.000199 g/L（20℃）
- ・アクリル酸：1000 g/L（25℃）
- ・メタクリル酸2-ヒドロキシエチル：100 g/L（20℃）
- ・アクリル酸2-ヒドロキシエチル：1000 g/L（25℃）

ここで、水への溶解性は、溶解温度が下がると低下することから、メーカーのSDS記載値の評価温度が20℃以上の場合は、20℃での溶解度は記載値以下と見なした。

[0075] 他方、本発明の一実施形態において、耐衝撃性、柔軟性、成膜性の向上の為に、(B)アクリル系樹脂のガラス転位温度（以下、「Tg」と称する）は、(A)塩化ビニル系樹脂のTgよりも低く設定することが好ましい。

[0076] なお、単量体混合物を重合して得られる樹脂のガラス転位温度（Tg）は、次に示すFoxの式より算出する。

$$1/Tg = \sum (W_n/Tg_n) / 100$$

ここで、 W_n は単量体nの重量%を、 Tg_n は単量体nからなるホモポリマーのTg（絶対温度）を示す。

[0077] 以下に、主なホモポリマーのT_g値を示す。

- ・塩化ビニル：80℃
- ・メタクリル酸ブチル：20℃
- ・メタクリル酸エチル：54℃
- ・メタクリル酸メチル：105℃
- ・スチレン：100℃
- ・アクリル酸ブチル：-54℃
- ・アクリル酸2-エチルヘキシル：-70℃
- ・メタクリル酸：144℃
- ・ジアセトンアクリルアミド：77℃
- ・メタクリル酸2-エチルヘキシル：-10℃
- ・メタクリル酸イソデシル：-30℃
- ・アクリル酸：106℃
- ・メタクリル酸2-ヒドロキシエチル：55℃
- ・アクリル酸2-ヒドロキシエチル：-15℃。

[0078] 本発明の一実施形態において、[工程2]において、(b1)、(b2)として炭素数8以上のアルキル基を有する単量体、例えば、炭素数8以上のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、B)アクリル系樹脂組成物を構成する全単量体混合物に対して、50重量%以上用いることも好ましい。これにより、PET及びプラダンへの付着性を向上させることができる。

[0079] 本発明の一実施形態に係る製造方法は、[工程2]において、重合開始剤及び還元剤を含むレドックス型重合開始剤を使用する。これにより、重合温度を低く抑えることができ、塩化ビニル成分の熱分解を抑制することができる。また、得られる複合樹脂粒子のラテックスの貯蔵安定性を改善できるとともに、塗膜の吸水率を低減することができる。

[0080] 上記重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物、過酸化水素水、等が挙げられる。上記有機過酸化物としては、例えば、t-ブチルヒドロパーオ

キサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、パラメンタンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0081] 中でも、上記重合開始剤は有機過酸化物であることがより好ましい。即ち、上記レドックス型重合開始剤は、有機過酸化物と還元剤とを組み合わせたレドックス型重合開始剤であることがより好ましい。これにより、得られる複合樹脂粒子のラテックスの貯蔵安定性をさらに改善できるとともに、塗膜の吸水率をさらに低減することができる。

[0082] 上記還元剤としては、具体的には、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、ロンガリット、Bruggolite（登録商標）FF-6、二酸化チオ尿素等を挙げることができる。なお、還元剤は、環境への配慮から、ホルムアルデヒド発生のないBruggolite（登録商標）FF-6、二酸化チオ尿素が特に好ましい。これらの還元剤は、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0083] さらに、[工程2]においては、上記重合開始剤に還元剤を併用して、レドックス型重合開始剤として使用するとともに、さらに酸化還元系触媒を併用しても良い。言い換えれば、酸化還元系触媒の存在下で、上記レドックス型重合開始剤を使用してもよい。上記酸化還元系触媒としては、例えば、遷移金属塩及びキレート剤を併用することにより生成される遷移金属錯体を使用することができる。上記遷移金属塩としては、例えば、硫酸第一鉄(II)、硫酸銅(II)、塩化銅等が挙げられ、上記キレート剤としては、例えば、EDTA・2Na、酒石酸、アンモニア等が挙げられる。上記遷移金属塩として硫酸第一鉄(II)を用い、上記キレート剤としてEDTA・2Naを用いる場合、Fe-EDTAが生成されて酸化還元系触媒として機能する。中でも、[工程2]における(B)アクリル系樹脂の重合には、上記有

機過酸化物に還元剤を併用して、レドックス型重合開始剤として使用するとともに、さらに酸化還元系触媒を併用することがより好ましい。

[0084] 本発明の一実施形態において、[工程2]における(B)アクリル系樹脂の重合に用いる重合開始剤としては、上述の重合開始剤及び還元剤を含むレドックス型重合開始剤に加えて、他の重合開始剤を併用してもよい。また、[工程2]における(B)アクリル系樹脂の重合に用いる重合開始剤は、耐水性(特に、吸水率の低減、耐水白化の低減等)の観点から、過硫酸塩を含まないことも好ましい。

[0085] [工程2]における重合開始剤の使用量は、(b1)+(b2)の単量体混合物全量100重量部に対して、0.01重量部~5重量部が好ましく、0.02重量部~3重量部がより好ましい。重合開始剤の使用量が0.01重量部以上であれば、重合が好適に進行する。また、5重量部以下であれば、発熱制御を好適に行うことができる。なお、ここで、重合開始剤の使用量とは、還元剤の使用量を含まない趣旨である。また、酸化還元系触媒を併用する場合は、重合開始剤の使用量とは、還元剤及び酸化還元系触媒の使用量を含まない趣旨である。

[0086] 上述のレドックス型重合開始剤における、還元剤の使用量は、レドックス型重合開始剤として組み合わせる重合開始剤の重量に対して0.5倍量~10倍量が好ましく、0.6倍量~7倍量がより好ましい。還元剤の使用量が上記範囲である場合、安定な重合挙動を示す点で好ましい。

[0087] また、上記レドックス型重合開始剤に併用して用いる際の、酸化還元系触媒中の遷移金属塩の使用量は、還元剤の使用重量に対して、0.001倍量~0.05倍量が好ましく、0.002倍量~0.03倍量がより好ましい。酸化還元系触媒中のキレート剤の使用量は、遷移金属塩の重量に対して、1倍量~10倍量が望ましい。

[0088] 本発明の一実施形態において、[工程2]における(B)アクリル系樹脂の重合に用いる界面活性剤は、工程1における(A)塩化ビニル系樹脂で列挙したものと同様のものが使用できる。

- [0089] [工程1]における(A)塩化ビニル系樹脂と同様、[工程2]においても界面活性剤の一部又は全部として、1分子中に重合性二重結合を有する(C)反応性界面活性剤を用いることが、新粒子の発生抑制、耐水性(特に、吸水率の低減、耐水白化の低減等)、耐候性、光沢性の点で好ましい。特に、分子内にポリオキシアルキレン基を有する反応性界面活性剤を用いた場合には、機械的安定性、貯蔵安定性を向上させることができる。
- [0090] さらには、[工程1]及び[工程2]の少なくともいずれか、より好ましくは両工程において、界面活性剤の一部又は全部として、1分子中に重合性二重結合を有する(C)反応性界面活性剤を用いることがさらに好ましい。これにより、さらに、耐水性(特に、吸水率の低減、耐水白化の低減等)、及び光沢性を向上させることができるとともに、曇りのない塗膜を得ることができる。
- [0091] 本発明の一実施形態により得られる複合樹脂粒子において、(A)塩化ビニル系樹脂と(B)アクリル系樹脂との比率((A)塩化ビニル系樹脂:(B)アクリル系樹脂)は、耐衝撃性、柔軟性、成膜性の観点から、重量比で95:5~20:80が好ましい。なお、硬質成形体として使用する場合は、耐衝撃性の観点から、95:5~70:30が特に好ましい。軟質成形体や塗料、インク等に使用する場合には、柔軟性、成膜性の観点から、70:30~30:70が特に好ましい。
- [0092] 本発明の一実施形態において、[工程2]完了後の複合樹脂粒子の平均粒子径は、動的光散乱法による測定にて、20nm~500nmが好ましく、50nm~300nmがさらに好ましい。複合樹脂粒子の平均粒子径が20nm以上であれば、粘度が上がり過ぎることがなく、安定性が向上するため好ましく、500nm以下であると、耐水性が良好であるため好ましい。
- [0093] さらに、得られる複合樹脂粒子ラテックスを、そのまま、透明塗料及びインクとする場合においては、複合樹脂粒子の平均粒子径を60nm~120nmに調整することにより、特に付着性、耐水性、耐水白化性が良好となる。

- [0094] 本発明の一実施形態により得られた複合樹脂粒子は、そのままラテックスの状態で使用することも、乾燥させて粉体して使用することも可能である。
- [0095] ラテックスのままで使用する場合は、塗料、インク等のコーティング材料に使用可能である。その場合、顔料（二酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリンクレー、タルク、硫酸バリウム、ホワイトカーボン、カーボン、弁柄、黄土、シアニンプルーなど）、成膜助剤、コロイダルシリカ、可塑剤、溶剤、分散剤、湿潤剤、防腐剤、凍結防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、消泡剤、シランカップリング剤などの、コーティング材料に用いられる添加剤を添加することもできる。
- [0096] 粉体として使用する場合、粉体を得る方法としては、例えば、得られる複合樹脂粒子ラテックスに、酸及び塩からなる群から選ばれる一種以上の凝固剤を添加して凝固し、例えば40℃以上110℃以下の温度で熱処理した後、洗浄脱水し、乾燥し、所定のサイズの篩をかける方法がある。また、パウダースプレー乾燥等を利用して粉体化する方法等がある。
- [0097] 得られた粉体は、成形して、成形体として使用することができる。成形体を得る際には、熱安定剤、安定化助剤、滑剤、加工助剤、酸化防止剤、光安定剤、顔料、無機充填剤、可塑剤等を必要に応じて用いることができる。
- [0098] 前記成形体は、軟質用途に好適に用いるとの観点から、厚みが1mmの場合、JIS K 6251に準拠して測定した引張弾性率が、5MPa以上500MPa以下であることが好ましく、より好ましくは10MPa以上300MPa以下であり、さらに好ましくは15MPa以上150MPa以下である。軟質用途の成形体としては、例えば、カレンダー成形法、射出成形法、及び押出成形法等により得られる各種成形体（例えば、軟質フィルム、シート、板等）が挙げられる。具体的には、医療用バッグ、チューブ、自動車内装用のフィルム・シート、文具用のデスクマット、筆記具用軟質材、電線被覆材、床材、各種封止材等が代表例として挙げられる。
- [0099] 前記成形体は、硬質用途に好適に用いるとの観点から、厚みが1mmの場合、JIS K 6251に準拠して測定した引張弾性率が、500MPa

超2500MPa以下であることが好ましく、より好ましくは550MPa以上2300MPa以下であり、さらに好ましくは600MPa以上2100MPa以下である。硬質用途の成形体としては、例えば、カレンダー成形法、射出成形法、押出成形法等により得られる各種成形体（例えば、硬質フィルム、シート、板等）が挙げられる。具体的には、印刷用フィルム・シート、自動車内装用フィルム・シート、食品・医薬品用フィルム、シート、容器、建築用フィルム、シート、板、屋根材、壁材、窓枠材、樋材、各種管材・管材継手等が代表例として挙げられる。

[0100] <まとめ>

本発明の一実施形態は、以下の構成を含むものである。

[0101] [1] 工程1及び工程2を含み、工程2において、重合開始剤及び還元剤を含むレドックス型重合開始剤を使用する、複合樹脂粒子の製造方法。

[0102] [工程1]

(a1) 塩化ビニル単量体90重量部超100重量部以下、及び(a2) 塩化ビニル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体0重量部以上10重量部未満からなる単量体混合物[ここで、(a1)及び(a2)の合計量は100重量部である。]を乳化重合して、(A)塩化ビニル系樹脂を得る工程、

[工程2]

前記(A)塩化ビニル系樹脂の存在下で、(b1)(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体50重量部～100重量部、及び(b2)(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能なエチレン性不飽和単量体0～50重量部からなる単量体混合物[ここで、(b1)及び(b2)の合計量は100重量部である]を乳化重合して、(B)アクリル系樹脂を得る工程。

[0103] なお、念の為に補足するが、上記[工程1]及び[工程2]は、それぞれ1回で行っても良いし、単量体混合物の組成を変更して複数回に分割して行っても良い。

[0104] [2] (A)塩化ビニル系樹脂と(B)アクリル系樹脂との重量比が95

- : 5 ~ 20 : 80 である、[1] 記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [0105] [3] 少なくとも工程 1 及び/又は工程 2 を行う際に、(C) 反応性界面活性剤を使用する、[1] 又は [2] に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [0106] [4] 工程 2 で使用される単量体混合物中の 60 重量%以上が、水への溶解度 5 g/L 以下の疎水性単量体である、[1] ~ [3] の何れか一項に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [0107] [5] 工程 2 で使用される (b2) エチレン性不飽和単量体の一部又は全部が、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体であり、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体の使用量が、工程 1 及び工程 2 で使用される全単量体 (A) + (B) 中の 6 重量%以下である、[1] ~ [4] の何れか一項に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [0108] [6] 工程 2 で使用される (b2) エチレン性不飽和単量体の一部又は全部が、ケト基又はアルデヒド基に由来するカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体である、[1] ~ [5] のいずれか一項に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [0109] [7] 工程 2 の終了後、(D) ヒドラジノ基又はセミカルバジド基を 1 分子当たり少なくとも 2 つ有するヒドラジン誘導体を添加する、[6] に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [0110] [8] 工程 1 を行う際に、(E) 少なくとも 2 つの非共役二重結合を有する化合物を使用する、[1] ~ [7] の何れか一項に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [0111] [9] 上記レドックス型重合開始剤は、有機過酸化物及び還元剤を組み合わせたレドックス型重合開始剤である、[1] ~ [8] の何れか一項に請求項 1 に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [0112] [10] 酸化還元系触媒の存在下で上記レドックス型重合開始剤を使用する、[1] ~ [9] の何れか一項に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [0113] [11] [1] ~ [10] の何れか一項に記載の製造方法により得られる複合樹脂粒子 [12] [11] に記載の複合樹脂粒子を成形することによ

り得られる成形体。

[0114] [13] [11]に記載の複合樹脂粒子を含有する、インク。

[0115] [14] [11]に記載の複合樹脂粒子を含有する塗料。

実施例

[0116] 以下、本発明を実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、下記において、特に指摘がない場合、「部」は「重量部」を意味し、「%」は「重量%」を意味する。

[0117] 以下に、まず、各種測定方法及び評価方法を説明する。

[0118] <重合転化率>

得られた複合樹脂粒子の重合転化率は、得られた複合樹脂粒子ラテックスの固形分濃度を測定し、投入した単量体の全てが重合したと仮定した場合の理論固形分濃度で割ることにより算出し、「%」表示とした。なお、複合樹脂粒子ラテックスの固形分濃度は、以下の操作を行って得られた重量データを基に、下記の計算式により、算出した。

[0119] 予め重量 (w_1) を測定しておいたアルミ製容器中に、一定量の得られた複合樹脂粒子ラテックスを注ぎ、重量 (w_2) を測定した後、120℃の乾燥機で1時間乾燥させた。乾燥後の固形分を含むアルミ製容器の重量 (w_3) を測定した。

複合樹脂粒子ラテックスの固形分濃度 (%) = $(w_3 - w_1) / (w_2 - w_1) \times 100$

<平均粒子径及び粒子径分布>

得られた複合樹脂粒子の平均粒子径及び粒子径分布は、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製、「Nanotrack Wave-EX150」）を用いて、サンプルローディングにおけるローディングインデックスが約1となる濃度に希釈調整し、体積基準にて測定した。

[0120] <粘度>

得られた複合樹脂粒子ラテックスの粘度は、BM型粘度計を用い、液温25℃、60回転にて測定した。

[0121] <最低造膜温度：MFT>

得られた複合樹脂粒子の最低造膜温度（以下、「MFT」と称す。）は、テスター産業（株）製MFTテスターTP-801LT型を用いて測定した。

[0122] <THF不溶分>

得られた複合樹脂粒子ラテックスをポリエチレン製容器に薄く伸ばし、60℃の乾燥機で16時間乾燥させ、固形物を得た。得られた固形物を、予め重量（ W_1 ）を測定しておいた200メッシュの金網で作製した袋の中に入れ、固形物及び袋の総重量（ W_2 ）を測定した後、テトラヒドロフラン（以下、「THF」と略する）中に室温（23℃）で16時間浸漬した。

[0123] 前記袋をTHFから取出し、120℃の乾燥機にて1時間乾燥し、デシケータ内で室温まで放冷後、重量（ W_3 ）を測定した。得られた重量データを用い、次の式にて、得られた複合樹脂粒子のTHF不溶分を算出した。

$$\text{THF不溶分（\%）} = (W_3 - W_1) / (W_2 - W_1) \times 100。$$

[0124] <成形体シートの引張弾性率>

（粉体化）

得られた複合樹脂粒子ラテックスを塩化カルシウムで凝固させ、80℃で60分間熱処理した。その後、得られた熱処理物を脱水し、熱風乾燥機内にて55℃で24時間乾燥して、粉末状の複合樹脂粒子を得た。

[0125] （成形体シートの作製）

粉体化した複合樹脂粒子100部、錫系安定剤（日東化成株式会社製、TVS#1360）1.0部、加工性改良剤（株式会社カネカ製、カネエース（登録商標）PA-20）1.0部、滑剤（エメリーオレオケミカルズジャパン株式会社製、Loxiol（登録商標）GH-4）0.5部、及び滑剤（エメリーオレオケミカルズジャパン株式会社製、Loxiol（登録商標）G-70S）0.4部を攪拌しながら110℃まで加熱し、室温まで冷却

してコンパウンドを得た（合計重量：102.9部）。

[0126] 得られたコンパウンドを2本ロール（日本ロール製造株式会社製、8インチミキシングロール）を用いて、190℃にて5分間混練し、シートを作製した。その後、得られたシートを数枚重ね、熱プレス機（神藤金属工業所製、37トンプレス）を用いて190℃にて100kgf/cm²の圧力で10分間加圧して、引張試験用試験片（JIS K 6251-1号形）（厚さ1mm）を作製した。

[0127] （引張弾性率の測定）

引張試験用試験片（厚み1mm）を用いて、JIS K 6251に準拠して、引張試験機（株式会社島津製作所製：オートグラフAG-X）を行い、チャック間距離70mm、引張速度200mm/分で引張試験を行い、引張弾性率を測定した。

[0128] <ラテックスの貯蔵安定性>

得られた複合樹脂粒子ラテックスをガラス製密閉容器に入れ、60℃の乾燥機中で14日間放置した後、目視にて凝集物の有無を確認した。

[0129] <吸水率>

得られた複合樹脂粒子ラテックスを、ポリプロピレン製容器に、乾燥後の厚みが約1mmになるように薄く流し入れ、40℃の乾燥機にて16時間乾燥させた。その乾燥塗膜を脱型して20mm×15mmの大きさに切り出して試験片とし、その重量（W0）を測定した。

[0130] この試験片を23℃の脱イオン水に24時間浸漬した。その後、試験片を脱イオン水から取り出して、試験片の表面に付着した水を紙で吸い取り、直ちに重量（W1）を測定した。吸水率は下記の式に従って算出した。

$$\text{吸水率 (\%)} = (W1 - W0) / W0 * 100$$

<インク特性の評価1>

（インクの作製）

得られた複合樹脂粒子ラテックスを用い、インク中の固形分量が7部となるように脱イオン水を添加して調整した後、表1に示す配合部数にて、溶剤

、界面活性剤及び顔料分散体を配合して、マグネチックスターラーを用いて15分攪拌し、インクを作製した。

[0131] [表1]

成分	品名	メーカー	評価配合 (部)	備考
調整水	イオン交換水		36.8	ラテックスからの持込分を含む
ラテックス	各種ラテックス		7.0	固形分として
溶剤	1,3-プロパンジオール	試薬	7.5	
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	試薬	22.5	
界面活性剤	SURFYNOL 440	EVONIK	1.0	アセチレングリコール系
	TEGO Wet 280	EVONIK	0.2	シリコン系
顔料分散体	カラーマックスWエコ ブラック	日本ペイント	25.0	市販水性塗料用顔料分散体 カーボンブラック 15~20% ジエタノールアミン 1~5% その他 16.7~21.7%
合計			100.0	

(評価試験体の作製)

作製したインクを、表2に記載の各種基材上に、No. 6のバーコーター(13.74 μ m厚)を用いて塗布し、60℃の乾燥機で10分乾燥後、23℃で1日以上養生したものを、評価試験体とした。

[0132]

[表2]

基材	メーカー	製品名	品番	厚み	表面処理
二軸延伸ポリプロピレン(OPP)	東洋紡	パイルン (登録商標) フィルム-OT	P2161	20 μm	コロナ処理
二軸延伸ナイロン6	東洋紡	ハーデン (登録商標) フィルム	N1102	15 μm	コロナ処理
ポリ塩化ビニル(PVC)	3M	コントロールタック (登録商標) フィルム	160-30 ホワイト	0.11~0.13 mm (粘着剤含む)	

(付着性評価)

評価試験体上のインク面に、10cm程度の長さのセロハンテープ（幅18mm）を貼付して、しっかりと密着させた。貼付したセロハンテープを、その左端から勢いよく引き剥がし、インクの剥がれ具合を観察した。

[0133] なお、判定は次の基準にて行った。

A 全く剥がれない。

- B 剥がれた面積が30%未満。
- C 剥がれた面積が30%以上70%未満。
- D 剥がれた面積が70%以上100%未満。
- E 完全に剥がれる。

[0134] (耐水性評価)

基材がPVCである評価試験体のインク面を、水を含ませた綿棒を用いて10往復擦り、状態を観察した。

[0135] なお、判定は次の基準にて行った。

- A 綿棒に着色は見られず、インクは全く剥がれない。
- B 綿棒が僅かに着色し、インクは剥がれない。
- C 綿棒に着色し、インクは剥がれない。
- D 綿棒が着色し、インクも剥がれる。
- E インクが水に溶解する。

[0136] (耐アルコール性評価)

基材がPVCである評価試験体のインク面を、メタノールを含ませた綿棒を用いて10往復擦り、状態を観察した。

[0137] なお、判定は次の基準にて行った。

不溶 インクがメタノールに溶解しない。

可溶 インクがメタノールに溶解する。

[0138] <インク特性の評価2>

(インクの作製)

得られた複合樹脂粒子ラテックスを用い、インク中の固形分量が7部となるように脱イオン水を添加して調整した後、表3に示す配合部数にて、溶剤、界面活性剤及び顔料分散体を配合して、マグネチックスターラーを用いて15分攪拌し、インクを作製した。

[0139]

[表3]

成分	品名	メーカー	評価配合 (部)	備考
調整水	イオン交換水		35.8	ラテックスからの持込分を含む
ラテックス	各種ラテックス		7.0	固形分として
溶剤	1,3-プロパンジオール	試薬	7.5	
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	試薬	22.5	
界面活性剤	SURFYNOL 440	EVONIK	1.0	アセチレングリコール系
	TEGO Wet 280	EVONIK	0.2	シリコン系
	DISPEX Ultra FA 4437	BASF	1.0	変性天然油系（ノニオン）
顔料分散体	MICROPIGMO WMBK-71	オリエント 化学工業	25.0	市販水性インク用顔料分散体 カーボンブラック 5% 分散樹脂等 1.5% 水等揮発分 18.5%
合計			100.0	

(評価試験体の作製)

作製したインクを、表4に記載の各種基材上に、No. 6のバーコーター（13.74 μm 厚）を用いて塗布し、60℃の乾燥機で10分乾燥後、23℃で1日以上養生したものを、評価試験体とした。

[0140]

[表4]

基材	メーカー	製品名	品番	厚み	表面処理
二軸延伸ポリプロピレン(OPP)	王子エフテックス	アルファンS (帯電防止)	SS-121	20 μm	コロナ処理
二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)	東洋紡	東洋紡エステル (登録商標) フィルム	E5102	12 μm	コロナ処理
二軸延伸ナイロン6(NY)	東洋紡	ハーデン (登録商標) フィルム	N1102	15 μm	コロナ処理
ポリ塩化ビニル(PVC)	3M	コントロールタック (登録商標) フィルム	160-30 ホワイト	0.11~0.13 mm (粘着剤含む)	
プラスチックダンボール(プラダン)	ヤマコー	プラダンシート	-	3mm	-

(付着性評価)

基材が、OPP、PET、及びNYである評価試験体については、評価試験体上のインク面に、10cm程度の長さのセロハンテープ(幅18mm)を貼付して、しっかりと密着させた。貼付したセロハンテープを、その左端

から勢いよく引き剥がし、インクの剥がれ具合を観察した。

[0141] 基材が、PVC、及びプラダンである評価試験体については、評価試験体上のインク面に、カッターナイフにて、セルの数が25個（25マス）の格子状となるように、2mmの間隔で相互に直交するように縦横6本ずつの切り込みを入れ、その上にセロハンテープを貼付け、しっかりと密着させた。貼付したセロハンテープを、そのテープの端から45度の角度で勢いよく引き剥がし、インクの剥がれ具合を観察した。

[0142] なお、判定は次の基準にて行った。

- A 全く剥がれない。
- B 剥がれた面積が30%未満。
- C 剥がれた面積が30%以上70%未満。
- D 剥がれた面積が70%以上100%未満。
- E 完全に剥がれる。

[0143] （耐水性評価）、（耐アルコール性評価）

耐水性評価及び耐アルコール性評価は、＜インク特性の評価1＞と同じ方法により行った。

[0144] （耐アルコール擦過性評価）

学振型摩擦堅牢度試験機を用い、基材がOPPである評価試験体について、エタノールを含ませた綿布で、評価試験体のインク面を10往復擦り、状態を観察した。

- A インクが全く剥がれない。
- B インクが剥がれた面積が30%未満。
- C インクが剥がれた面積が30%以上70%未満。
- D インクが剥がれた面積が70%以上100%未満。
- E インクが完全に剥がれる。

[0145] ＜塗膜特性の評価＞

（塗料の作製）

得られた複合樹脂粒子ラテックスに、ディスパ型攪拌機にて攪拌しながら

、表5に示す配合部数にて、湿潤剤、成膜助剤、増粘剤、消泡剤及び水を添加し、全ての添加を終えた後、さらに15分攪拌し、塗料を作製した。なお、塗布時にハジキがでないよう、増粘剤量にて粘度を調整した。

[0146] [表5]

成分	品名	メーカー	評価配合(部)	備考
ラテックス	各種ラテックス		35.0	固形分として
湿潤剤	オルフィンEXP.4200	日信化学工業	1.3	
成膜助剤	ジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル	試薬	4.9	
増粘剤	RHEOBYK-H 7625 VF	BYK-Chemie	0~3.3	
消泡剤	AGITAN 295	Münzing Chemie	0.3	
調整水	イオン交換水		55.2~58.5	ラテックスからの持込分を含む
合計			41.5	

(塗膜評価試験体の作製)

作製した塗料を、黒色のアクリル板上に、200 μ m厚のアプリケーションタを用いて塗布し、温度23 $^{\circ}$ C、湿度50%に制御した部屋にて7日間静置乾燥したものを評価試験体とした。

[0147] (塗膜外観)

評価試験体の塗料塗布面の外観を目視して観察した。

[0148] (光沢性)

評価試験体の塗料塗布面の60度鏡面光沢度を、光沢計(日本電色工業株式会社製:VG 7000)を用いて測定した。

[0149] (耐水白化性)

あらかじめ塗料塗布面の明度(L*)を測色計(日本電色工業株式会社製ハンディ型色彩計NR-12A)を用いて測定しておいた評価試験体を、23 $^{\circ}$ Cの水に24時間浸漬させた。水から取り出した後、表面の水をすばやく拭き取り、明度(L*)を測定した。水浸漬後のL*値から水浸漬前のL*値を引いて Δ L*値を算出した。 Δ L*が小さい(0に近い)程、耐水白化性が良好なことを示す。

[0150] <合成例1>

[工程1] (A) 塩化ビニル系樹脂ラテックスの重合

攪拌機付き重合容器に、脱イオン水120部、ホルムアルデヒドスルフォ

キシル酸ナトリウム 0.094 部、重曹（炭酸水素ナトリウム） 0.044 部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.65 部、硫酸第一鉄・7水和物 0.00165 部、及び、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（EDTA・2Na） 0.00275 部を仕込んだ。

[0151] 重合容器内を脱酸素した後、塩化ビニル単量体 100 部を仕込み、60℃に昇温し、重合開始剤として t-ブチルヒドロパーオキシドが 0.012 部になるように、t-ブチルヒドロパーオキシド水溶液（0.1%）を 270 分間にわたり連続的に添加した。

[0152] 反応性界面活性剤としてアデカリアソープ（登録商標）SR-1025（株）ADEKA 製：有効成分 25%）を有効成分として 1.35 部になるように、アデカリアソープ SR-1025 水溶液（5%）を重合開始（内温 60℃到達）45 分後から 165 分間にわたり均一に連続添加した。

[0153] 重合容器内の内圧が 0.5 MPa 以下まで低下したところで、重合反応を停止した。未反応の塩化ビニルを除去して、（A）塩化ビニル系樹脂ラテックス（PVC-1）を得た。なお、得られたラテックス（PVC-1）の重合転化率は 75% であり、平均粒子径は 92 nm、固形分濃度は 33% であった。

[0154] <合成例 2>

[工程 1] （A）塩化ビニル系樹脂ラテックスの重合

[工程 2] での（B）アクリル系樹脂とのグラフト点導入を目的として、トリアリルシアヌレート（TAC）0.1 部を、アデカリアソープ（登録商標）SR-1025 水溶液に混合して添加した以外は、合成例 1 と同様の操作にて重合を行い、未反応の塩化ビニルを除去して、（A）塩化ビニル系樹脂ラテックス（PVC-2）を得た。

[0155] （A）塩化ビニル系樹脂ラテックス（PVC-2）の重合転化率は 74% であり、平均粒子径は 85 nm、固形分濃度は 33% であった。但し、表 7 において示している TAC 量 0.07 重量部は、（A）塩化ビニル系樹脂の重合転化率を考慮して、（A）塩化ビニル系樹脂 50 重量部中に含有される

量（重量部）である。

[0156] <実施例 1>

[工程 2]（複合樹脂粒子ラテックスの重合）

攪拌機付き重合容器に、合成例 1 で作製した（A）塩化ビニル樹脂系ラテックス（PVC-1）を 157 部（（A）塩化ビニル系樹脂 50 部相当）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル（第一工業製薬（株）、ノイゲン LP-180）0.6 部、及び脱イオン水 7.5 部を仕込んだ。

[0157] 重合容器内を脱酸素した後、50℃に昇温し、その後、重合開始剤として t-ブチルヒドロパーオキサイド 0.028 部、還元剤として Bruggolite（登録商標）FF-6（Bruggemann Chemical 製）0.011 重量部を加えた。さらに、表 6 中の（Ac-1）に示すアクリル系単量体混合物 50 重量部に対して、反応性界面活性剤としてアクアロン（登録商標）AR-1025（第一工業製薬（株）製：有効成分 25%）を有効成分として 0.75 部、ラテムル（登録商標）PD-430S（（株）花王製：有効成分 25%）を有効成分として 0.75 重量部、及び脱イオン水 19 重量部（界面活性剤持込分含む）を加えて乳化した単量体乳化液を、200 分間かけて、均一に連続添加した。単量体乳化液の連続添加の間、重合開始剤として t-ブチルヒドロパーオキサイド / 0.049 部、還元剤として Bruggolite（登録商標）FF-6 / 0.030 部を 8 回に分割して追加した。

[0158] 単量体乳化液の連続添加終了後、90 分間後重合を行った後、液温を 40℃以下に冷却して、アンモニアによる中和を行い、脱イオン水にて固形分濃度を 40%に調整し、複合樹脂粒子ラテックス 1（HB-1）を得た。

[0159] 得られた複合樹脂粒子ラテックス HB-1 のラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF 不溶分）を測定した。その結果を表 7 に示す。

[0160] <実施例 2>

[工程 2] (複合樹脂粒子ラテックスの重合)

塩化ビニル樹脂系ラテックスを合成例 1 で作製した (A) 塩化ビニル樹脂系ラテックス (PVC-1) から合成例 2 で作製した (A) 塩化ビニル樹脂系ラテックス (PVC-2) に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、複合樹脂ラテックス 2 (HB-2) を得た。

[0161] 得られた複合樹脂粒子ラテックス HB-2 のラテックス性状 (平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF 不溶分) を測定した。その結果を表 7 に示す。

[0162] <実施例 3>

[工程 2] (複合樹脂粒子ラテックスの重合)

(B) アクリル系樹脂を構成する単量体混合物を、表 6 中の (Ac-2) とした以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、複合樹脂ラテックス 3 (HB-3) を得た。

[0163] 得られた複合樹脂粒子ラテックス HB-3 のラテックス性状 (平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF 不溶分) を測定した。その結果を表 7 に示す。

[0164] <実施例 4>

[工程 2] (複合樹脂粒子ラテックスの重合)

(B) アクリル系樹脂を構成する単量体混合物を、表 6 中の (Ac-3) とした以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、複合樹脂ラテックス 3 (HB-4) を得た。

[0165] 得られた複合樹脂粒子ラテックス HB-4 のラテックス性状 (平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF 不溶分) を測定した。その結果を表 7 に示す。

[0166] <実施例 5>

[工程 2] (複合樹脂粒子ラテックスの重合)

(B) アクリル系樹脂を構成する単量体混合物を、表 6 中の (Ac-4) とした以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、複合樹脂ラテックス 3 (HB-5) を得た。

B-5)を得た。

[0167] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-5のラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分）を測定した。その結果を表7に示す。

[0168] <実施例6>

[工程2]（複合樹脂粒子ラテックスの重合）

(B) アクリル系樹脂を構成する単量体混合物を、表6中の(Ac-5)とした以外は、実施例2と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス3(HB-6)を得た。ただし、HB-6はアンモニア中和後に粘度が急上昇し、攪拌が困難となった為、固形分31%に希釈した。

[0169] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-6のラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分）を測定した。その結果を表7に示す。

[0170] <比較例1>

[工程1]

攪拌機付き重合容器に、脱イオン水を76部、重曹（炭酸水素ナトリウム）0.0125部、ラウリル硫酸ナトリウム0.44部、及び、表6中の(Ac-6)に示す単量体混合物50部の1/10を仕込んだ。

[0171] 重合容器内を脱酸素した後、50℃に昇温し、その後、重合開始剤t-ブチルヒドロパーオキサイド0.035部、硫酸第一鉄・7水和物0.0007部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA・2Na)0.0028部、及び還元剤Bruggolite（登録商標）FF-6/0.35重量部を加え、30分間攪拌した。

[0172] 次いで、重合開始剤t-ブチルヒドロパーオキサイド0.021部、還元剤Bruggolite（登録商標）FF-6/0.01125重量部を添加した。さらに、表6中の(Ac-6)に示す単量体混合物50部の残り9/10に対して、反応性界面活性剤アデカリアソープ（登録商標）SR-1025を有効成分で1.8部、ノイゲンLP-180を0.6部及びイオ

ン交換水19部（界面活性剤持込分含む）を加え乳化した単量体乳化液を、180分間かけて、均一に連続添加した。単量体乳化液の連続添加の間、重合開始剤t-ブチルヒドロパーオキサイド0.049部、及び還元剤Bruggolite（登録商標）FF-6/0.040部を4回に分割して追加した。

[0173] [工程2]

次いで、重合開始剤t-ブチルヒドロパーオキサイド0.028部、及び還元剤Bruggolite（登録商標）FF-6/0.011重量部を加えた。その後、表6中の（Ac-1）に示す単量体混合物50重量部に対して、反応性界面活性剤アクアロン（登録商標）AR-1025（第一工業製薬（株）製：有効成分25%）を有効成分として0.75部、ラテムル（登録商標）PD-430S（（株）花王製：有効成分25%）を有効成分として0.75重量部、及び脱イオン水19重量部（界面活性剤持込分含む）を加え、乳化した単量体乳化液を、200分間かけて均一に連続添加した。その間、t-ブチルヒドロパーオキサイド0.049部、及びBruggolite（登録商標）FF-6/0.030部を8回に分割して追加した。

[0174] 単量体乳化液追加終了後、90分間後重合を行った後、40℃以下に冷却して、アンモニアによる中和を行い、脱イオン水にて固形分濃度を40%に調整し、二段アクリル系樹脂粒子ラテックス（AC-1）を得た。

[0175] 得られた二段アクリル系樹脂粒子ラテックスAC-1のラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分）を測定した。その結果を表7に示す。

[表6]

[工程2]の重合組成		Ac-1	Ac-2	Ac-3	Ac-4	Ac-5	Ac-6	
アクリル系 単量体 組成 (部)	(b1)	BMA	9.40	—	36.00	17.50	16.40	12.00
		BA	23.50	27.50	—	29.50	27.60	—
		2EHA	—	—	11.00	—	—	—
		MMA	14.10	19.50	—	—	—	34.50
	(b2)	MAA	3.00	3.00	3.00	3.00	6.00	—
		St	—	—	—	—	—	3.50
	(b1)+(b2)合計		50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00

BMA メタクリル酸ブチル
 BA アクリル酸ブチル
 2EHA アクリル酸2-エチルヘキシル
 MMA メタクリル酸メチル
 MAA メタクリル酸
 St スチレン

[0176]

[表7]

工程		原料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1		
			HB-1	HB-2	HB-3	HB-4	HB-5	HB-6	AC-1		
工程 1	(A)	(a1)	VCM (部)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	-	
		(a2)	BMA (部)	-	-	-	-	-	-	-	12.00
			MMA (部)	-	-	-	-	-	-	-	34.50
			BA (部)	-	-	-	-	-	-	-	-
			St (部)	-	-	-	-	-	-	-	3.50
		(a1)+(a2)単量体合計 (部)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	
		(E)	TAC (部)	-	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	-
		(C)	SR-1025 (部)	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	-
			SLS (部)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
			LP-180 (部)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
工程 2	(b1)	EMA (部)	-	-	-	-	-	-	-	-	
		BMA (部)	9.40	9.40	-	36.00	17.50	16.40	9.40		
		BA (部)	23.50	23.50	27.50	-	29.50	27.60	23.50		
		2EHA (部)	-	-	-	11.00	-	-	-		
		MMA (部)	14.10	14.10	19.50	-	-	-	14.10		
	(b2)	MAA (部)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	6.00	3.00		
	(b1)+(b2)単量体合計 (部)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00		
	(C)	AR-1025 (部)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
		PD-430S (部)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
	ガラス転位温度(°C)		工程1	80	80	80	80	80	80	80	
		工程2	-1	-1	-2	-2	-25	-18	-1		
水への溶解度5g/L以下の疎水性単量体 (%)*			66	66	55	94	94	88	66		
カルボキシル基を有する単量体 (%)**			3	3	3	3	3	6	3		
ラテックス性状	固形分濃度 (%)		40	40	40	40	41	31	40		
	粒子径分布		1山	1山	1山	1山	1山	1山	1山		
	平均粒子径 (nm)		109	102	106	108	104	106	102		
	粘度 (mPa・s)		35	544	1,410	58	78	948	1,350		
	最低造膜温度 (°C)		45	50	52	57	16	5未満	75		
	THF不溶分 (%)		49	65	67	49	62	63	71		

VCM 塩化ビニル単量体
TAC トリアリルシアヌレート
SR-1025 反応性界面活性剤<(株)ADEKA製、アデカリアソープSR-1025:有効成分25%>
SLS ラウリル硫酸ナトリウム
LP-180 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル<第一工業製薬(株)、ノイゲンLP-180>
AR-1025 反応性界面活性剤<第一工業製薬(株)製、アクアロンAR-1025:有効成分25%>
PD-430S 反応性界面活性剤<(株)花王製、ラテムルPD-430S:有効成分25%>
* 工程2を構成する全単量体中の割合
** 全工程を構成する全単量体(A)+(B)中の割合

実施例1～6で得られた複合樹脂粒子は、何れも粒子径分布が1山となっており、平均粒子径も追加モノマー量に対して相応の増大が見られることから、同一粒子内に(A)塩化ビニル系樹脂と(B)アクリル樹脂系樹脂が共存していると推定される。すなわち、(A)塩化ビニル系樹脂と(B)アクリル系樹脂との複合樹脂粒子が得られてものと考えられる。

[0177] 実施例1～6で得られた複合樹脂粒子は、(B)アクリル系樹脂のみで多段重合した比較例1の樹脂粒子と比較して、最低造膜温度が低下した。実施例1と実施例2を比較すると、(E)少なくとも2つの非共役二重結合を有

する化合物を（A）塩化ビニル系樹脂に導入することにより、さらにTHF不溶分が上昇していた。実施例3で示されるように、20℃の水に対する溶解度が5g/L以下の疎水性単量体の使用量が（B）アクリル樹脂組成物を構成する単量体混合物中の60重量%未満になると、ラテックス粘度が若干上昇した。実施例6で示されるように、カルボキシル基を有する単量体の使用量が、（A）及び（B）を構成する単量体混合物全量を100重量部とした場合、5重量%を超えると、ラテックス粘度が若干上昇した。

[0178] また、実施例2及び実施例5で得られた複合樹脂粒子ラテックスを粉体化した後、ロール及びプレスを行うことにより成形体シートを得ることができた。得られた成形体シートの引張弾性率を測定したところ、実施例2の複合樹脂粒子ラテックスから得られた成形体シートの引張弾性率は1333MPa、実施例5の複合樹脂粒子ラテックスから得られた成形体シートの引張弾性率は135MPaであった。実施例2の複合樹脂粒子ラテックスから得られた成形体シートは硬質成型体として、実施例5の複合樹脂粒子ラテックスから得られた成形体シートは軟質成型体として好適なシートであった。

[0179] <実施例7>

[工程2]（複合樹脂粒子ラテックスの重合）において、（B）アクリル系樹脂を構成する単量体混合物を表8中のAc-7とした以外は、実施例1（複合ラテックHB-1）と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス8（HB-8）を得た。

[0180] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-8のラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分）及びインク特性（上述の<インク特性の評価1>の付着性、耐水性、耐アルコール性）を測定した。その結果を表9に示す。

[0181] <実施例8>

[工程2]（複合樹脂粒子ラテックスの重合）において、（B）アクリル系樹脂を構成する単量体混合物を表8中のAc-8（ジアセトンアクリルアミド2部を含有する）とした以外は、実施例1（複合ラテックHB-1）と

同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス 9 (HB-9) を得た。

[0182] 得られた複合樹脂粒子ラテックス HB-9 のラテックス性状 (平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF 不溶分) 及びインク特性 (上述の<インク特性の評価 1>の付着性、耐水性、耐アルコール性) を測定した。その結果を表 9 に示す。

[0183] <実施例 9>

複合樹脂粒子ラテックス 9 (HB-9) に対して、全単量体混合物 100 重量部に対してアジピン酸ジヒドラジド (ADH) 1 重量部を 10% 水溶液として添加し、複合樹脂粒子ラテックス 9A (HB-9A) を得た。

[0184] 得られた複合樹脂粒子ラテックス HB-9A のラテックス性状 (平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF 不溶分) 及びインク特性 (上述の<インク特性の評価 1>の付着性、耐水性、耐アルコール性) を測定した。その結果を表 9 に示す。

[0185] <実施例 10>

[工程 2] (複合樹脂粒子ラテックスの重合) において、界面活性剤を、反応性界面活性剤 AR-1025 及び PD-430S から、非反応性界面活性剤ラウリル硫酸ナトリウム (SLS) 及びノイゲン LP-180 に変更した以外は、実施例 8 (複合樹脂粒子ラテックス HB-9) と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス 10 (HB-10) を得た。さらに、得られた複合樹脂粒子ラテックス 10 (HB-10) に、実施例 9 と同様に、アジピン酸ジヒドラジド (ADH) 1 重量部を添加し、複合樹脂粒子ラテックス 10A (HB-10A) を得た。

[0186] 得られた複合樹脂粒子ラテックス HB-10A のラテックス性状 (平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF 不溶分) 及びインク特性 (上述の<インク特性の評価 1>の付着性、耐水性、耐アルコール性) を測定した。その結果を表 9 に示す。

[0187] <実施例 11>

[工程 2] (複合樹脂粒子ラテックスの重合) において、(B) アクリル

系樹脂を構成する単量体混合物を表8中のAc-9とした以外は、実施例9（複合樹脂粒子ラテックス9A）と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス11A（HB-11A）を得た。

[0188] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-11Aのラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分）及びインク特性（上述の〈インク特性の評価1〉の付着性、耐水性、耐アルコール性）を測定した。その結果を表9に示す。

[0189] <実施例12>

[工程2]（複合樹脂ラテックス粒子の重合）において、（B）アクリル系樹脂を構成する単量体混合物を表8中のAc-10とした以外は、実施例9（複合樹脂粒子ラテックス9A）と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス12A（HB-12A）を得た。

[0190] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-12Aのラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分）及びインク特性（上述の〈インク特性の評価1〉の付着性、耐水性、耐アルコール性）を測定した。その結果を表9に示す。

[0191] <実施例13>

[工程2]（複合樹脂粒子ラテックスの重合）において、（B）アクリル系樹脂を構成する単量体を表8中のAc-11（ジアセトンアクリルアミド1部を含有する）とした以外は、実施例9（複合樹脂粒子ラテックスHB-9）と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス12（HB-12）を得た。

[0192] さらに、得られた複合樹脂粒子ラテックス12（HB-12）に対して、アジピン酸ジヒドラジド（ADH）の添加量を0.5部に変更した以外は、実施例9（複合樹脂粒子ラテックス9A）と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス13A（HB-13A）を得た。

[0193] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-13Aのラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分）及びインク特性（上述の

<インク特性の評価1>の付着性、耐水性、耐アルコール性)を測定した。その結果を表10に示す。

[0194] <実施例14>

[工程2] (複合樹脂粒子ラテックスの重合)

攪拌機付き重合容器に、合成例1で作製した(A)塩化ビニル樹脂系ラテックス(PVC-1)220部((A)塩化ビニル系樹脂70部相当)、及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル(第一工業製薬(株)、ノイゲンLP-180)0.84部を仕込んだ。

[0195] 重合容器内を脱酸素した後、50℃に昇温し、その後、重合開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキサイド0.028部、還元剤としてBruggolite(登録商標)FF-6(Bruggemann Chemical製)0.011重量部を加えた。さらに、表8中のAc-12に示す単量体混合物30重量部に対して、反応性界面活性剤としてアクアロン(登録商標)AR-1025(第一工業製薬(株)製:有効成分25%)を有効成分として0.45部、ラテムル(登録商標)PD-430S((株)花王製:有効成分25%)を有効成分として0.45重量部、及び脱イオン水12重量部(界面活性剤持込分含む)を加えて乳化した単量体乳化液を、120分かけて均一に連続添加した。単量体乳化液の連続添加の間、重合開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキサイド0.028部、及び還元剤としてBruggolite(登録商標)FF-6/0.018部を5回に分割して追加した。

[0196] 単量体乳化液追加終了後、90分間後重合を行った後、40℃以下に冷却して、アンモニアによる中和を行い、脱イオン水にて固形分40%に調整し、複合樹脂粒子ラテックス14(HB-14)を得た。さらに、得られた複合樹脂粒子ラテックス14に対して、アジピン酸ジヒドラジド(ADH)の添加量を0.3重量部に変更した以外は、実施例9と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス14A(HB-14A)を得た。

[0197] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-14Aのラテックス性状(平均粒

子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分)及びインク特性(上述の<インク特性の評価1>の付着性、耐水性、耐アルコール性)を測定した。その結果を表10に示す。

[0198] <実施例15>

[工程2] (複合樹脂粒子ラテックスの重合)

攪拌機付き重合容器に、合成例1で作製した(A)塩化ビニル樹脂系ラテックス(PVC-1)を94部((A)塩化ビニル系樹脂30部相当)及び、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル(第一工業製薬(株)、ノイゲンLP-180)0.36部を仕込んだ。

[0199] 重合容器内を脱酸素した後、50℃に昇温し、その後、重合開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキサイド0.028部、及び還元剤としてBruggolite(登録商標)FF-6(Bruggemann Chemical製)0.011重量部を加えた。さらに、表8中のAc-13に示す単量体混合物70重量部に対して、反応性界面活性剤としてアクアロン(登録商標)AR-1025(第一工業製薬(株)製:有効成分25%)を有効成分として1.05部、ラテムル(登録商標)PD-430S((株)花王製:有効成分25%)を有効成分として1.05重量部、及び脱イオン水30重量部(界面活性剤持込分含む)を加えて乳化した単量体乳化液を、120分かけて均一に連続添加した。単量体乳化液の連続添加の間、重合開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキサイド0.070部、及び還元剤としてBruggolite(登録商標)FF-6/0.0375部を10回に分割して追加した。単量体乳化液追加終了後、90分間後重合を行った後、40℃以下に冷却して、アンモニアによる中和を行い、脱イオン水にて固形分40%に調整し、複合樹脂粒子ラテックス15(HB-15)を得た。さらに、得られた複合樹脂粒子ラテックス15に対して、アジピン酸ジヒドライド(ADH)の添加量を0.7重量部に変更した以外は、実施例9と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス15A(HB-15A)を得た。

[0200] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-15Aのラテックス性状(平均粒

子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分)及びインク特性(上述の<インク特性の評価1>の付着性、耐水性、耐アルコール性)を測定した。その結果を表10に示す。

[0201] <比較例2>

[工程1]

攪拌機付き重合容器に、脱イオン水90部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.0715部、重曹0.033部、ラウリル硫酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄・7水和物0.00165部、及びエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA・2Na)0.0012部を仕込んだ。

[0202] 重合容器内を脱酸素した後、塩化ビニルモノマー50部及びアクリル酸ブチル25重量部を仕込み、60℃に昇温し、その後、重合開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキサイドが0.009部になるように、t-ブチルヒドロパーオキサイド水溶液(0.1%)を270分間にわたり均一に連続添加した。また、ラウリル硫酸ナトリウムが1部となるように、ラウリル硫酸ナトリウム水溶液(5%)を重合開始(内温60℃到達)45分後から140分間にわたり均一に連続添加した。重合容器の内圧が0.5MPa以下まで低下したところで、反応を一旦停止し、未反応の塩化ビニルを除去した。

[0203] [工程2]

次いで、重合容器内に、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル(第一工業製薬(株)製、ノイゲンLP-180)0.75部を仕込み、50℃に再度昇温した後、重合開始剤t-ブチルヒドロパーオキサイド0.028部、及び還元剤Bruggolite(登録商標)FF-6/0.011重量部を加えた。その後、アクリル酸ブチル25重量部に、ラウリル硫酸ナトリウム0.375部、ノイゲンLP-180 0.375重量部及び脱イオン水9重量部を加えて乳化した単量体乳化液を、100分間かけて均一に連続添加した。その間、t-ブチルヒドロパーオキサイド0.025部、及びBruggolite(登録商標)FF-6/0.01

5部を4回に分割して追加した。

[0204] ブチルアクリレート乳化液の添加終了後、90分間、後重合を行った後、40℃以下に冷却して、コア/シェル型塩化ビニル系複合樹脂粒子ラテックス(HB-16)を得た。

[0205] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-16のラテックス性状(平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分)及びインク特性(上述の<インク特性の評価1>の付着性、耐水性、耐アルコール性)を測定した。その結果を表10に示す。

[0206] <比較例3>

[ブレンド用アクリル系樹脂ラテックスの重合]

攪拌機付き重合容器に、脱イオン水を90部、重曹0.0125部、及びラウリル硫酸ナトリウム0.44部を仕込んだ。

[0207] 重合容器内を脱酸素した後、50℃に昇温し、その後、重合開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキシド0.028部、硫酸第一鉄・7水和物0.0007部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA・2Na)0.0028部、及び還元剤としてBruggolite(登録商標)0.011重量部を添加した。

[0208] さらに、表8中のAc-14に示す単量体混合物50重量部に対して、反応性界面活性剤としてアクアロン(登録商標)AR-1025(第一工業製薬(株)製:有効成分25%)を有効成分として0.75部、ラテムル(登録商標)PD-430S((株)花王製:有効成分25%)を有効成分として0.75重量部、及び水19重量部(界面活性剤持込分含む)を加えて乳化した単量体乳化液を200分かけて均一に連続添加した。単量体乳化液の連続添加の間、重合開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキシド0.049部、及び還元剤としてBruggolite(登録商標)FF-6/0.030部を8回に分割して追加した。単量体乳化液追加終了後、90分間後重合を行った後、40℃以下に冷却して、アンモニアによる中和を行い、脱イオン水にて固形分27%に調整し、ブレンド用アクリル系樹脂ラテック

ス（AC-2）を得た。

[0209] さらに、得られたブレンド用アクリル系樹脂ラテックス（AC-2）に対して、実施例9と同様に、アジピン酸ジヒドラジド（ADH）1重量部添加し、ブレンド用アクリル樹脂ラテックス（AC-2A）を得た。

[0210] 得られたブレンド用アクリル樹脂ラテックス（AC-2A）のラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分）を測定した。その結果を表10に示す。

[0211] [インクの作製]

合成例1で作製した（A）塩化ビニル樹脂系ラテックス（PVC-1）及びブレンド用アクリル樹脂ラテックス（AC-2A）を用いて、それぞれ別個にインクを作製後、等量（1：1）ブレンドし、評価用インクとした。

[0212] 評価用インクに関してインク特性（上述の<インク特性の評価1>の付着性、耐水性、耐アルコール性）を測定した。その結果を表10に示す。

[表8]

[工程2]の重合組成		Ac-7	Ac-8	Ac-9	Ac-10	Ac-11	Ac-12	Ac-13	Ac-14
アクリル系 単量体 組成 (部)	(b1)	EMA	13.33	12.00	-	-	-	-	12.00
		BMA	-	-	16.80	8.50	8.70	5.22	12.18
		BA	36.67	33.00	28.20	31.50	32.20	19.32	45.08
		MMA	-	-	-	5.00	5.10	3.06	7.14
	(b2)	MAA		3.00	3.00	3.00	3.00	1.80	4.20
		DAAm		2.00	2.00	2.00	1.00	0.60	1.40
	(b1)+(b2)合計		50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	30.00	70.00

EMA メタクリル酸エチル
 BMA メタクリル酸ブチル
 BA アクリル酸ブチル
 2EHA アクリル酸2-エチルヘキシル
 MMA メタクリル酸メチル
 MAA メタクリル酸
 DAAm ジアセトンアクリルアミド

[表9]

工程		原料	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12		
			HB-8	HB-9	HB-9A	HB-10A	HB-11A	HB-12A		
工程1	(A)	(a1)	VCM (部)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	
		(a2)	BA (部)	-	-	-	-	-	-	
		(a1)+(a2)単量体合計	(部)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	
		(E)	TAC (部)	-	-	-	-	-	-	
		(C)	SR-1025 (部)	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	
			SLS (部)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	
			LP-180 (部)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	
工程2	(b1)		EMA (部)	13.33	12.00	12.00	12.00	-	-	
			BMA (部)	-	-	-	-	16.80	8.50	
			BA (部)	36.67	33.00	33.00	33.00	28.20	31.50	
			MMA (部)	-	-	-	-	-	5.00	
	(b2)		MAA (部)	-	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	
			DAAm (部)	-	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
	(b1)+(b2)単量体合計			(部)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
	(C)		AR-1025 (部)	0.75	0.75	0.75	-	0.75	0.75	
			PD-430S (部)	0.75	0.75	0.75	-	0.75	0.75	
			LP-180 (部)	-	-	-	0.75	-	-	
		SLS (部)	-	-	-	0.75	-	-		
後添加	(D)	ADH (部)	-	-	1.00	1.00	1.00	1.00		
ガラス転位温度(°C)		工程1	80	80	80	80	80	80		
		工程2	-33	-23	-22	-22	-22	-22		
水への溶解度5g/L以下の疎水性単量体 (%)*			100	90	90	90	90	80		
カルボキシル基を有する単量体 (%)**			-	3	3	3	3	3		
ラテックス性状	固形分濃度		(%)	40	40	39	40	39	39	
	粒子径分布			1山	1山	1山	1山	1山	1山	
	平均粒子径		(nm)	112	110	110	107	111	108	
	粘度		(mPa·s)	405	405	365	162	35	365	
	最低造膜温度		(°C)	5未満	5未満	5未満	5未満	5未満	5未満	
	THF不溶分		(%)	59	53	78	75	80	83	
インキ特性	付着性	OPP	D	B	A	A	A	A		
		ナイロン	D	C	B	D	C	C		
		PVC	A	A	A	A	A	A		
	耐水性		C	C	B	C	B	B		
	耐アルコール性		可溶	可溶	不溶	不溶	不溶	不溶		

VCM 塩化ビニル単量体

SR-1025 反応性界面活性剤<(株)ADEKA製、アデカリアソープSR-1025:有効成分25%>

SLS ラウリル硫酸ナトリウム

LP-180 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル<第一工業製薬(株)、ノイゲンLP-180>

AR-1025 反応性界面活性剤<第一工業製薬(株)製、アクアロンAR-1025:有効成分25%>

PD-430S 反応性界面活性剤<(株)花王製、ラテムルPD-430S:有効成分25%>

DAAm ジアセトンアクリルアミド

ADH アジピン酸ジヒドРАЗド

* 工程2を構成する全単量体中の割合

** 全工程を構成する全単量体(A)+(B)中の割合

[0213]

[表10]

工程		原料	実施例13	実施例14	実施例15	比較例2	比較例3(ブレンド)		
			HB-13A	HB-14A	HB-15A	HB-16	PVC-1	AC-2A	
工程1	(A)	(a1)	VCM (部)	50.00	70.00	30.00	50.00	50.00	
		(a2)	BA (部)	-	-	-	25.00	-	
		(a1)+(a2)単量体合計 (部)		50.00	70.00	30.00	75.00	50.00	
		(E)	TAC (部)	-	-	-	-	-	
		(C)	SR-1025 (部)	0.90	1.26	0.54	-	0.90	
			SLS (部)	0.40	0.56	0.24	1.50	0.40	
			LP-180 (部)	0.60	0.84	0.36	0.38	0.60	
工程2	(b1)		EMA (部)	-	-	-	-		-
			BMA (部)	8.70	5.22	12.18	-		8.50
			BA (部)	32.20	19.32	45.08	25.00		31.50
			MMA (部)	5.10	3.06	7.14	-		5.00
	(b2)		MAA (部)	3.00	1.80	4.20	-		3.00
			DAAm (部)	1.00	0.60	1.40	-		2.00
	(b1)+(b2)単量体合計 (部)		50.00	30.00	70.00	25.00		50.00	
	(C)		AR-1025 (部)	0.75	0.45	1.05	-		0.75
			PD-430S (部)	0.75	0.45	1.05	-		0.75
			LP-180 (部)	-	-	-	0.38		-
		SLS (部)	-	-	-	0.38		-	
後添加	(D)	ADH (部)	0.50	0.30	0.70	-	-	1.00	
ガラス転位温度(℃)		工程1	80	80	80	20	80	-	
		工程2	-22	-22	-22	-54	-	-22	
水への溶解度5g/L以下の疎水性単量体 (%)*			82	82	82	100	0	80	
カルボキシル基を有する単量体 (%)**			3	2	4	-	-	3	
ラテックス性状	固形分濃度 (%)		40	37	40	40	33	27	
	粒子径分布		1山	1山	1山	1山	1山	1山	
	平均粒子径 (nm)		110	100	125	105	92	68	
	粘度 (mPa・s)		249	11	2,340	20	13	640	
	最低造膜温度 (℃)		5未満	60	5未満	7	75超	5未満	
	THF不溶分 (%)		74	47	92	20	5	100	
インキ特性	付着性	OPP	B	A	C	E	C		
		ナイロン	C	B	C	E	D		
		PVC	A	A	A	C	A		
	耐水性		B	B	B	E	B		
	耐アルコール性		不溶	不溶	不溶	可溶	可溶		

VCM 塩化ビニル単量体
 SR-1025 反応性界面活性剤<(株)ADEKA製、アデカリアソープSR-1025:有効成分25%>
 SLS ラウリル硫酸ナトリウム
 LP-180 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル<第一工業製薬製(株)、ノイゲンLP-180>
 AR-1025 反応性界面活性剤<第一工業製薬(株)製、アクアロンAR-1025:有効成分25%>
 PD-430S 反応性界面活性剤<(株)花王製、ラテムルPD-430S:有効成分25%>
 DAAm ジアセトンアクリルアミド
 ADH アジピン酸ジヒドРАЗド
 * 工程2を構成する全単量体中の割合
 ** 全工程を構成する全単量体(A)+(B)中の割合

実施例7~15で得られた複合樹脂粒子は、何れも粒子径分布が1山となっており、平均粒子径も相応の増大が見られることから、同一粒子内に(A

) 塩化ビニル系樹脂と (B) アクリル樹脂系樹脂が共存していると推定される。すなわち、(A) 塩化ビニル系樹脂と (B) アクリル系樹脂の複合樹脂粒子が得られてものと考えられる。

[0214] 実施例 7 ~ 15 で得られた複合樹脂粒子は、(B) アクリル系樹脂の T_g が -20℃以下である為、最低成膜温度 (MFT) の低下が見られ、成膜性が向上した。

[0215] 実施例 7 と実施例 8 を比較すると、(b2) としてメタクリル酸及びジアセトンアクリルアミドを共重合することにより、複合樹脂粒子ラテックスを配合したインクを作製して基材に塗布した場合に、特に OPP 及びナイロンフィルムへの付着性が向上した。

[0216] 実施例 8 と実施例 9 を比較すると、(D) ヒドラジノ基又はセミカルバジド基を有するヒドラジン誘導体であるアジピン酸ジヒドラジドを添加することにより、得られた複合樹脂粒子の THF 不溶分が上昇し、耐溶剤性が向上した。さらに、複合樹脂粒子ラテックスを配合したインクを作製して基材に塗布した場合のフィルムへの付着性も向上した。

[0217] これに対して、比較例 3 のように、塩化ビニル系樹脂粒子 (PVC-1) を用いるインク配合及びアクリル系樹脂粒子 (AC-2) を用いるインク配合をブレンドした後、アジピン酸ジヒドラジドを添加しても、インクを作製して基材に塗布した際の付着性の向上効果は小さく、耐アルコール性も改善されなかった。

[0218] <合成例 3>

[工程 1] (A) 塩化ビニル系樹脂ラテックスの重合

攪拌機付き重合容器に、脱イオン水 120 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.094 部、重曹 (炭酸水素ナトリウム) 0.044 部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.65 部、硫酸第一鉄・7水和物 0.00165 部、及び、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA・2Na) 0.00275 部を仕込んだ。

[0219] 重合容器内を脱酸素した後、塩化ビニル単量体 95 部を仕込み、60℃に

昇温し、重合開始剤として *t*-ブチルヒドロパーオキサイドが 0.012 部になるように、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド水溶液 (0.1%) を 270 分間にわたり連続的に添加した。また、アクリル酸 2-エチルヘキシル 5 部、及びトリアリルシアヌレート (TAC) 0.1 部に、反応性界面活性剤としてアデカリアソープ (登録商標) SR-1025 ((株) ADEKA 製: 有効成分 25%) を有効成分として 1.4 部、及び脱イオン水 (アデカリアソープ (登録商標) SR-1025 持込分含む) 18.5 部を加えて乳化液を作製し、この乳化液を重合開始 (内温 60°C 到達) 30 分後から 165 分間にわたり均一に連続添加した。

[0220] 重合容器内の内圧が 0.5 MPa 以下まで低下したところで、重合反応を停止した。未反応の塩化ビニルを除去して、(A) 塩化ビニル系樹脂ラテックス (PVC-3) を得た。なお、得られたラテックス (PVC-3) の重合転化率は 86% であり、平均粒子径は 100 nm、固形分濃度は 37% であった。但し、表 11 において示している各成分の量は、(A) 塩化ビニル系樹脂の重合転化率を考慮して、(A) 塩化ビニル系樹脂 50 重量部中に含有される量 (重量部) である。

[0221] <実施例 16>

実施例 13 で得られた複合樹脂粒子ラテックス 13A (HB-13A) を用いて、上述の<インク特性の評価 2>に従い、表 3 に記載の配合でインクを作製し、表 4 に記載の基材上に塗布し、インク特性 (上述の<インク特性の評価 2>の付着性、耐水性、耐アルコール性、耐アルコール擦過性) を測定した。その結果を表 11 に示す。

[0222] <実施例 17~19>

[工程 2] (複合樹脂粒子ラテックスの重合) において、(B) アクリル系樹脂を構成する単量体混合物及びアジピン酸ジヒドラジド (ADH) の使用量を、表 11 中の HB-17A~HB-19A の使用量とした以外は、実施例 9 (複合樹脂粒子ラテックス 9A) と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス 17A~19A (HB-17A~HB-19A) を得た。

[0223] 得られた複合樹脂粒子ラテックスのラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分）及び実施例16と同様のインク特性（上述の〈インク特性の評価2〉の付着性、耐水性、耐アルコール性、アルコール擦過性）を測定した。その結果を表11にまとめて示す。

[0224] <実施例20>

[工程2]（複合樹脂粒子ラテックスの重合）

塩化ビニル樹脂系ラテックスを、合成例2で作製した（A）塩化ビニル樹脂系ラテックス（PVC-2）から合成例3で作製した（A）塩化ビニル樹脂系ラテックス（PVC-3）に変更し、（B）アクリル系樹脂を構成する単量体混合物及びアジピン酸ジヒドラジド（ADH）の使用量を表11中のHB-20Aの使用量とした以外は、実施例9（複合樹脂粒子ラテックス9A）と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス20A（HB-20A）を得た。

[0225] 得られた複合樹脂粒子ラテックスのラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分）及び実施例16から実施例19と同様のインク特性（上述の〈インク特性の評価2〉の付着性、耐水性、耐アルコール性、アルコール擦過性）を測定した。その結果を表11にまとめて示す。

[0226] 実施例17から実施例18は（B）成分を構成する単量体に炭素数8以上のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを用いたものであり、これを50%以上用いていない実施例16と比較して、PET及びプラダンの付着性の向上が見られた。

[0227] 実施例19は（b2）成分中の、ケト基又はアルデヒド基に由来するカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体であるジアセトンアクリルアミドと、（D）ヒドラジノ基又はセミカルバジド基を有するヒドラジン誘導体であるアジピン酸ジヒドラジドとを増量したものであり、実施例16～実施例18と比較して耐アルコール擦過性の向上が見られた。

[0228] 実施例20は、（A）成分に、（a2）成分としてアクリル酸2-エチル

ヘキシルと、(E)成分としてトリアリルシアヌレート(TAC)とを導入するとともに、(B)成分における、(b2)成分中の、ケト基又はアルデヒド基に由来するカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体であるジアセトンアクリルアミドと、(D)ヒドラジノ基又はセミカルバジド基を有するヒドラジン誘導体であるアジピン酸ジヒドラジドとをさらに増量したものであり、実施例19と比較してTHF不溶分が向上した。

[0229]

[表11]

工程		原料	実施例16 HB-13A	実施例17 HB-17A	実施例18 HB-18A	実施例19 HB-19A	実施例20 HB-20A	
工程 1	(A)	(a1) VCM (部)	50.00	50.00	50.00	50.00	47.00	
		(a2) 2EHA (部)	—	—	—	—	3.00	
		(a1)+(a2)単量体合計 (部)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	
		(E) TAC (部)	—	—	—	—	0.06	
		(C) SR-1025 (部)	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	
			SLS (部)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
工程 2	(B)							
		(b1)	2EHA (部)			20.00	37.75	40.00
			2EHMA (部)			20.00		
			IDMA (部)		26.00			
			BMA (部)	8.70				
			BA (部)	32.20	15.00			
			MMA (部)	5.10	5.00	6.00	2.50	3.00
			MAA (部)	3.00	3.00	3.00	3.75	2.00
		(b2)	St (部)				3.50	
			DAAm (部)	1.00	1.00	1.00	2.50	5.00
	(b1)+(b2)単量体合計 (部)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00		
(C)	AR-1025 (部)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75		
	PD-430S (部)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75		
後添加	(D)	ADH (部)	0.50	0.50	0.50	5.00	10.00	
ガラス転位温度(℃)		工程1	80	80	80	80	66	
		工程2	-22	-22	-24	-44	-50	
水への溶解度5g/L以下の疎水性単量体 (%)*			82	80	80	83	80	
カルボキシル基を有する単量体 (%)**			3.00	3.00	3.00	3.75	2.00	
炭素数8以上のアルキルを有する(メタ)アクリル酸エステル (%)***			0	52	80	76	80	
ラテックス性状	固形分濃度 (%)		40	41	41	40	36	
	粒子径分布		1山	1山	1山	1山	1山	
	平均粒子径 (nm)		110	119	119	111	129	
	粘度 (mPa·s)		249	67	67	1,061	17	
	最低造膜温度 (℃)		5未満	5未満	5未満	5未満	5未満	
	THF不溶分 (%)		74	62	62	72	91	
インキ特性	付着性	OPP	A	A	A	A	A	
		PET	D	C	B	C	C	
		ナイロン	C	B	B	B	C	
		PVC	A	A	A	A	A	
		ブラダン	C	B	B	B	B	
	耐水性		B	B	B	B	B	
	耐アルコール性		不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	
	耐アルコール擦過性		C	C	C	B	B	

- VCM 塩化ビニル単量体
- 2EHA アクリル酸2-エチルヘキシル
- TAC トリアリルシアヌレート
- SR-1025 反応性界面活性剤<(株)ADEKA製、アデカリアソープSR-1025:有効成分25%>
- SLS ラウリル硫酸ナトリウム
- LP-180 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル<第一工業製薬製(株)、ノイゲンLP-180>
- 2EHMA メタクリル酸2-エチルヘキシル
- IDMA メタクリル酸イソデシル
- BMA メタクリル酸ブチル
- BA アクリル酸ブチル
- MMA メタクリル酸メチル
- MAA メタクリル酸
- St スチレン
- DAAm ジアセトンアクリルアミド
- AR-1025 反応性界面活性剤<第一工業製薬(株)製、アクアロンAR-1025:有効成分25%>
- PD-430S 反応性界面活性剤<(株)花王製、ラテムルPD-430S:有効成分25%>
- DAAm ジアセトンアクリルアミド
- ADH アジピン酸ジヒドラジド

* 工程2を構成する全単量体中の割合
 ** 全工程を構成する全単量体(A)+(B)中の割合
 *** 工程2を構成する全単量体中の割合

<合成例4>

[工程1] (A) 塩化ビニル系樹脂ラテックスの重合

最初に仕込む乳化剤であるラウリル硫酸ナトリウム0.65部を0.12部に、重合開始45分後から連続添加した反応性界面活性剤アデカリアソープ(登録商標)SR-1025((株)ADEKA製:有効成分25%)1.35部を、ラウリル硫酸ナトリウム1.66部に変更した以外は、合成例1と同様の操作にて重合を行い、未反応の塩化ビニルを除去して、(A) 塩化ビニル系樹脂ラテックス(PVC-4)を得た。

[0230] (A) 塩化ビニル系樹脂ラテックス(PVC-4)の重合転化率は95%であり、平均粒子径は170nm、固形分濃度は36%であった。

[0231] <実施例22>

[工程2] (複合樹脂粒子ラテックスの重合)

攪拌機付き重合容器に、合成例4で作製した(A) 塩化ビニル樹脂系ラテックス(PVC-4)を123部((A) 塩化ビニル系樹脂43.5部相当)、及び、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル(第一工業製薬(株)、ノイゲンLP-180)0.5部を仕込んだ。

[0232] 重合容器内を脱酸素した後、50℃に昇温し、その後、重合開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキサイド0.028部、及び還元剤としてBruggolite(登録商標)FF-6(Bruggemann Chemical製)0.011重量部を加えた。さらに、表12中のHB-22の(b1)及び(b2)に示す単量体混合物56.5重量部に対して、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.57部、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル(第一工業製薬(株)、ノイゲンLP-180)0.45部、及び脱イオン水23重量部(界面活性剤持込分含む)を加えて乳化した単量体乳化液を、230分かけて均一に連続添加した。単量体乳化液の連続添加の間、重合開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキサイド0.077部、及び還元剤としてBruggolite(登録商標)FF-6/0.045部を12回に分割して追加した。

[0233] 単量体乳化液追加終了後、90分間後重合を行った後、40℃以下に冷却して、アンモニアによる中和を行い、脱イオン水にて固形分44%に調整し、複合樹脂粒子ラテックス22（HB-22）を得た。

[0234] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-22のラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分、貯蔵安定性、吸水率）及び塗膜特性（塗膜外観、光沢性、耐水白化性）を測定した。その結果を表12に示す。

[0235] <実施例23>

[工程2]（複合樹脂粒子ラテックスの重合）

塩化ビニル樹脂系ラテックスを、合成例4で作製した（A）塩化ビニル樹脂系ラテックス（PVC-4）から合成例1で作製した（A）塩化ビニル樹脂系ラテックス（PVC-1）に変更した以外は、実施例22と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス23（HB-23）を得た。

[0236] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-23のラテックス性状（平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分、貯蔵安定性、吸水率）及び塗膜特性（塗膜外観、光沢性、耐水白化性）を測定した。その結果を表12に示す。

[0237] <実施例24>

[工程2]（複合樹脂粒子ラテックスの重合）

工程2で使用する乳化剤を、ラウリル硫酸ナトリウム0.57部、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル（第一工業製薬（株）、ノイゲンLP-180）0.45部から、反応性界面活性剤であるアクアロン（登録商標）AR-1025（第一工業製薬（株）製：有効成分25%）を有効成分として0.85部、及びラテムル（登録商標）PD-430S（（株）花王製：有効成分25%）を有効成分として0.85重量部に変更した以外は、実施例23と同様の操作を行い、複合樹脂粒子ラテックス24（HB-24）を得た。

[0238] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-24のラテックス性状（平均粒子

径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分、貯蔵安定性、吸水率)及び塗膜特性(塗膜外観、光沢性、耐水白化性)を測定した。その結果を表12に示す。

[0239] <比較例4>

[工程2] (複合樹脂粒子ラテックスの重合)

攪拌機付き重合容器に、合成例4で作製した(A)塩化ビニル樹脂系ラテックス(PVC-4)を170部((A)塩化ビニル系樹脂60部相当)及び開始剤として過硫酸カリウム0.15部を仕込んだ。

[0240] 重合容器内を脱酸素した後、80℃に昇温し、その後、表12中のHB-26の(b1)及び(b2)に示す単量体混合物40重量部に対して、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム1.6部、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル(第一工業製薬(株)、ノイゲンLP-180)0.6部、及び脱イオン水55重量部を加えて乳化した単量体乳化液を、120分かけて均一に連続添加した。単量体乳化液添加終了後、60分間後重合を行った後、70℃に冷却し、t-ブチルヒドロパーオキサイド0.002部、及びBruggolite(登録商標)FF-6/0.0075部を加え、30分間攪拌し、後処理を実施した。その後、反応混合物を40℃以下に冷却して、アンモニアによる中和を行ったところ、急激な粘度上昇が起こり、攪拌不能となった為、脱イオン水にて固形分25%まで希釈した。これにより攪拌、混合が可能な複合樹脂粒子ラテックス22(HB-26)を得た。

[0241] 得られた複合樹脂粒子ラテックスHB-25のラテックス性状(平均粒子径、粒子径分布、粘度、MFT、THF不溶分、貯蔵安定性、吸水率)を表12に示す。なお、固形分が低く、粘度も高い為、塗料化は困難なことから、塗膜評価はできなかった。

[0242] 実施例22では、工程1、工程2何れにも(C)反応性界面活性剤を使用せず、工程2の重合開始剤として、有機過酸化物と還元剤を組み合わせたレドックス型重合開始剤を用いた。得られたラテックスは、貯蔵安定性に問題

がなく、吸水率も8%以下と問題なかった。

[0243] 実施例23は、実施例22の製造方法から工程1で用いる乳化剤の一部を(C)反応性界面活性剤に置き換えたものである。実施例23で得られた複合樹脂粒子ラテックスから得られる塗膜は、実施例22で得られた複合樹脂粒子ラテックスから得られる塗膜よりも吸水率、光沢性、耐水白化性の向上が見られた。

[0244] 実施例24は、実施例23の製造方法から工程2で用いる乳化剤も(C)反応性界面活性剤に置き換えたものである。実施例24で得られた複合樹脂粒子ラテックスから得られる塗膜は、実施例23で得られた複合樹脂粒子ラテックスから得られる塗膜と比較して吸水率、光沢、耐水白化性がさらに向上し、塗膜外観の曇りがなくなった。

[0245] 比較例4は、カルボキシル基を有する単量体の量が多すぎることにより、中和後の急激な粘度上昇が起こり、塗料化できるラテックスが得られなかった。

[表12]

工程		原料	実施例22	実施例23	実施例24	比較例4	
			HB-22	HB-23	HB-24	HB-25	
工程 1	(A)	(a1)	VCM (部)	43.50	43.50	43.50	60.00
		(a2)	2EHA (部)	-	-	-	-
		(a1)+(a2)単量体合計	(部)	43.50	43.50	43.50	60.00
		(E)	TAC (部)	-	-	-	-
		(C)反応性	SR-1025 (部)	-	0.78	0.78	-
		非反応	SLS (部)	0.90	0.35	0.35	1.24
			LP-180 (部)	0.50	0.50	0.50	-
		開始剤	TBHP (部)	0.007	0.007	0.007	0.010
		還元剤	SFS (部)	0.046	0.046	0.046	0.064
		重合温度		(°C)	60	60	60
工程 2	(b1)	MMA (部)	5.00	5.00	5.00	7.00	
		BA (部)	30.00	30.00	30.00	21.00	
		St (部)	18.65	18.65	18.65	-	
	(b2)	MAA (部)	1.25	1.25	1.25	-	
		AA (部)	-	-	-	9.30	
		HEMA (部)	1.60	1.60	1.60	2.35	
	(b1)+(b2)単量体合計	(部)	56.50	56.50	56.50	40.00	
		(C)反応性	AR-1025 (部)	-	-	0.85	-
	非反応	PD-430S (部)	-	-	0.85	-	
		LP-180 (部)	0.45	0.45	-	0.60	
	開始剤	SLS (部)	0.57	0.57	-	1.60	
		TBHP (部)	0.11	0.11	0.11	-	
	還元剤	KPS (部)	-	-	-	0.15	
		FF-6 (部)	0.06	0.06	0.06	-	
重合温度		(°C)	50	50	50	80	
ガラス転位温度(°C)		工程1	80	80	80	80	
		工程2	-1	-1	-1	0	
水への溶解度5g/L以下の疎水性単量体 (%)*			86	86	86	53	
カルボキシル基を有する単量体 (%)**			1.25	1.25	1.25	9.30	
ラテックス性状	固形分濃度	(%)	44	44	44	25	
	粒子径分布		1山	1山	1山	1山	
	平均粒子径	(nm)	196	107	106	899	
	粘度	(mPa·s)	13	101	115	5,680	
	最低造膜温度	(°C)	25	22	24	5未満	
	THF不溶分	(%)	6	5	8	50	
	貯蔵安定性		凝集物なし	凝集物なし	凝集物なし	-	
	吸水率	(%)	7.8	6.4	5.0	1,318	
塗膜物性	塗膜外観		曇りあり	曇りあり	曇りなし	-	
	光沢度		74	80	91	-	
	耐水白化性	ΔL*	24	18	5	-	

- VCM 塩化ビニル単量体
- 2EHA アクリル酸2-エチルヘキシル
- TAC トリアルルシアヌレート
- SR-1025 反応性界面活性剤<(株)ADEKA製、アデカリアソープSR-1025:有効成分25%>
- SLS ラウリル硫酸ナトリウム
- LP-180 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル<第一工業製薬(株)、ノイゲンLP-180>
- TBHP tert-ブチルヒドロペルオキシド
- SFS ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム
- MMA メタクリル酸メチル
- BA アクリル酸ブチル
- St スチレン
- MAA メタクリル酸メチル
- AA アクリル酸
- HEMA メタクリル酸2-ヒドロキシエチル
- HAPS スルホン酸3-アルコキシ-2-ヒドロキシプロパンナトリウム塩
- KPS 過硫酸カリウム
- AR-1025 反応性界面活性剤<第一工業製薬(株)製、アクアロンAR-1025:有効成分25%>
- PD-430S 反応性界面活性剤<(株)花王製、ラテムルPD-430S:有効成分25%>
- FF-6 還元剤<Bruggemann Chemical製、Bruggolite FF6 M>

* 工程2を構成する全単量体中の割合
 ** 全工程を構成する全単量体(A)+(B)中の割合

請求の範囲

- [請求項1] 工程1及び工程2を含み、工程2において、重合開始剤及び還元剤を含むレドックス型重合開始剤を使用する、複合樹脂粒子の製造方法。
- [工程1]
- (a1) 塩化ビニル単量体90重量部超100重量部以下、及び(a2) 塩化ビニル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体0重量部以上10重量部未満からなる単量体混合物[ここで、(a1)及び(a2)の合計量は100重量部である。]を乳化重合して、(A) 塩化ビニル系樹脂を得る工程、
- [工程2]
- 前記(A) 塩化ビニル系樹脂の存在下で、(b1) (メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体50重量部～100重量部、及び(b2) (メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能なエチレン性不飽和単量体0～50重量部からなる単量体混合物[ここで、(b1)及び(b2)の合計量は100重量部である]を乳化重合して、(B) アクリル系樹脂を得る工程。
- [請求項2] (A) 塩化ビニル系樹脂と(B) アクリル系樹脂との重量比が95:5～20:80である、請求項1記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [請求項3] 工程1及び/又は工程2を行う際に、(C) 反応性界面活性剤を使用する、請求項1に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [請求項4] 工程2で使用される単量体混合物中の60重量%以上が、水への溶解度5g/L以下の疎水性単量体である、請求項1に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [請求項5] 工程2で使用される(b2) エチレン性不飽和単量体の一部又は全部が、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体であり、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体の使用量が、工程1及び工程2で使用される全単量体(A) + (B)中の6重量%以下である

請求項 1 に記載の複合樹脂粒子の製造方法。

- [請求項6] 工程 2 で使用される (b 2) エチレン性不飽和単量体の一部又は全部が、ケト基又はアルデヒド基に由来するカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体である、請求項 1 に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [請求項7] 工程 2 終了後、(D) ヒドラジノ基又はセミカルバジド基を 1 分子当たり少なくとも 2 つ有するヒドラジン誘導体を添加する、請求項 6 に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [請求項8] 工程 1 を行う際に、(E) 少なくとも 2 つの非共役二重結合を有する化合物を使用する、請求項 1 に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [請求項9] 上記レドックス型重合開始剤は、有機過酸化物及び還元剤を組み合わせたレドックス型重合開始剤である、請求項 1 に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [請求項10] 酸化還元系触媒の存在下で上記レドックス型重合開始剤を使用する、請求項 1 に記載の複合樹脂粒子の製造方法。
- [請求項11] 請求項 1 ~ 1 0 の何れか一項に記載の製造方法により得られる複合樹脂粒子。
- [請求項12] 請求項 1 1 に記載の複合樹脂粒子を成形することにより得られる成形体。
- [請求項13] 請求項 1 1 に記載の複合樹脂粒子を含有する、インク。
- [請求項14] 請求項 1 1 に記載の複合樹脂粒子を含有する塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/008718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 259/04</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/00</i> (2014.01)i; <i>C09D 151/00</i> (2006.01)i FI: C08F259/04; C08F2/44 C; C09D11/00; C09D151/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F259/04; C08F2/44; C09D11/00-11/54; C09D151/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-227699 A (KANEKA CORP) 08 October 2009 (2009-10-08) claims, paragraphs [0001]-[0021], [0039]-[0066]	1-2, 4, 9-12, 14 3, 5-8, 13
X A	JP 11-343428 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD) 14 December 1999 (1999-12-14) claims, paragraphs [0001], [0009]-[0028], [0033]-[0060]	1-5, 9-12, 14 6-8, 13
X A	WO 1995/014063 A1 (AKZO NOBEL N.V.) 26 May 1995 (1995-05-26) claims, p. 3, line 1 to p. 18, line 26	1-2, 4-6, 8-14 3, 7
X A	US 6316107 B1 (PMD GROUP INC.) 13 November 2001 (2001-11-13) claims, column 4, line 22 to column 15, line 40	1-2, 4-5, 8-14 3, 6-7
A	WO 2012/128138 A1 (NISSHIN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 27 September 2012 (2012-09-27)	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 May 2023		Date of mailing of the international search report 23 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/008718

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/123109 A1 (SEIKO PMC CORPORATION) 14 August 2014 (2014-08-14)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/008718

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2009-227699	A	08 October 2009	(Family: none)			
JP	11-343428	A	14 December 1999	(Family: none)			
WO	1995/014063	A1	26 May 1995	FI	962112	A	
				NO	962014	D	
				AT	166897	E	
				ES	2118532	T	
				AT	166897	T	
				DK	729493	T	
				GR	3027586	T	
US	6316107	B1	13 November 2001	US	2002/0051884	A1	
				WO	2000/059969	A1	
				AU	4203800	A	
				AT	234332	T	
				ES	2193950	T	
				CN	1352659	A	
				AR	23408	A	
WO	2012/128138	A1	27 September 2012	US	2013/0331504	A1	
				EP	2687550	A1	
				CN	103443153	A	
				KR	10-2014-0012723	A	
				ES	2743541	T	
WO	2014/123109	A1	14 August 2014	US	2015/0353670	A1	
				CN	104968695	A	
				KR	10-2015-0115801	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 259/04(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C09D 11/00(2014.01)i; C09D 151/00(2006.01)i FI: C08F259/04; C08F2/44 C; C09D11/00; C09D151/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F259/04; C08F2/44; C09D11/00-11/54; C09D151/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2009-227699 A (株式会社カネカ) 08.10.2009 (2009-10-08) 特許請求の範囲, 段落0001-0021, 0039-0066	1-2, 4, 9-12, 14 3, 5-8, 13
X A	JP 11-343428 A (鐘淵化学工業株式会社) 14.12.1999 (1999-12-14) 特許請求の範囲, 段落0001, 0009-0028, 0033-0060	1-5, 9-12, 14 6-8, 13
X A	WO 1995/014063 A1 (AKZO NOBEL N.V.) 26.05.1995 (1995-05-26) 特許請求の範囲, 第3ページ第1行-第18ページ第26行	1-2, 4-6, 8-14 3, 7
X A	US 6316107 B1 (PMD GROUP INC.) 13.11.2001 (2001-11-13) 特許請求の範囲, 第4欄第22行-第15欄第40行	1-2, 4-5, 8-14 3, 6-7
A	WO 2012/128138 A1 (日信化学工業株式会社) 27.09.2012 (2012-09-27)	1-14
A	WO 2014/123109 A1 (星光PMC株式会社) 14.08.2014 (2014-08-14)	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.05.2023		国際調査報告の発送日 23.05.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 内田 靖恵 4J 9553 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/008718

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2009-227699	A	08.10.2009	(ファミリーなし)			
JP	11-343428	A	14.12.1999	(ファミリーなし)			
WO	1995/014063	A1	26.05.1995	FI	962112	A	
				NO	962014	D	
				AT	166897	E	
				ES	2118532	T	
				AT	166897	T	
				DK	729493	T	
				GR	3027586	T	
US	6316107	B1	13.11.2001	US	2002/0051884	A1	
				WO	2000/059969	A1	
				AU	4203800	A	
				AT	234332	T	
				ES	2193950	T	
				CN	1352659	A	
				AR	23408	A	
WO	2012/128138	A1	27.09.2012	US	2013/0331504	A1	
				EP	2687550	A1	
				CN	103443153	A	
				KR	10-2014-0012723	A	
				ES	2743541	T	
WO	2014/123109	A1	14.08.2014	US	2015/0353670	A1	
				CN	104968695	A	
				KR	10-2015-0115801	A	