

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5567218号  
(P5567218)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 2/24 (2006.01)** CO8F 2/24 A  
 CO8G 65/28 (2006.01) CO8G 65/28  
 CO8F 290/14 (2006.01) CO8F 290/14

請求項の数 3 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2013-529491 (P2013-529491)	(73) 特許権者	000003506
(86) (22) 出願日	平成24年12月12日 (2012.12.12)		第一工業製薬株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/007950		京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(87) 国際公開番号	W02013/094158	(74) 代理人	100076314
(87) 国際公開日	平成25年6月27日 (2013.6.27)		弁理士 蔦田 正人
審査請求日	平成25年7月3日 (2013.7.3)	(74) 代理人	100112612
(31) 優先権主張番号	特願2011-278271 (P2011-278271)		弁理士 中村 哲士
(32) 優先日	平成23年12月20日 (2011.12.20)	(74) 代理人	100112623
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 富田 克幸
(31) 優先権主張番号	特願2012-155785 (P2012-155785)	(74) 代理人	100124707
(32) 優先日	平成24年7月11日 (2012.7.11)		弁理士 夫 世進
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100059225
早期審査対象出願			弁理士 蔦田 璋子

最終頁に続く

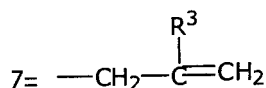
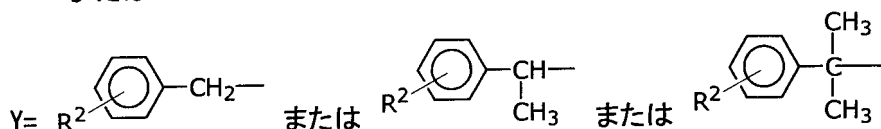
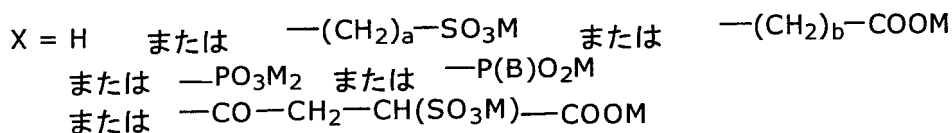
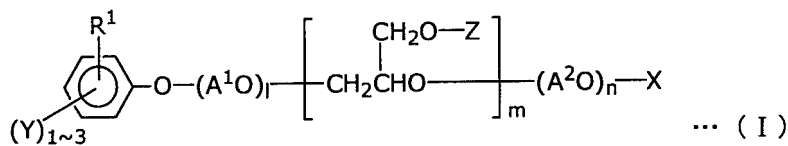
(54) 【発明の名称】 乳化重合用乳化剤およびそれを用いる乳化重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記的一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とする乳化重合用乳化剤。

【化1】



但し、一般式 ( I ) 中、

$R^1$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、

X は上記の水素原子または構造式で表されるアニオン性親水基から選択された基を表し、これらの構造式中、a、b は、それぞれ 0 ~ 4 の数を表し、B は一般式 ( I ) から X を除いた残基を表し、M はそれぞれ、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基、又はアルカノールアミン残基を表し、

Y は上記の構造式で表される置換基から選択された基を表し、その置換数は 1 ~ 3 のいずれかであり、これらの置換基を表す構造式中、 $R^2$  は水素原子またはメチル基を表し、

Z は上記の構造式で表される重合性の不飽和基を表し、この不飽和基を表す構造式中、 $R^3$  は水素原子またはメチル基を表し、

$A^1$ 、 $A^2$  は、それぞれ炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基または置換アルキレン基、或いは炭素数 4 ~ 22 のアルキルグリシジルエーテル又はアルケニルグリシジルエーテルに由来する残基を表し、

l は 0 ~ 5 の範囲にある平均付加モル数を表し、m は 1.2 ~ 1.5 の範囲にある平均付加モル数を表し、n は 1 ~ 50 の範囲にある平均付加モル数を表す。

【請求項 2】

前記一般式 ( I ) において、X が  $-SO_3M$  であり、m は 1.2 ~ 1.5 の範囲にある平均付加モル数を表し、l が 0 であり、 $A^2$  はエチレン基である化合物を含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の乳化重合用乳化剤。

【請求項 3】

スチレンを含む重合性不飽和モノマーを、請求項 1 又は 2 に記載の乳化重合用乳化剤を用いて重合することを特徴とする乳化重合方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳化重合工程で用いられる反応性乳化剤、それを用いたポリマーディスページョンの製造方法、及びその製造方法により得られるポリマーディスページョン並びにそれにより得られるポリマーフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、乳化重合用乳化剤としては、石けん類やドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルやポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の非イオン性界面活性剤が利用されているが、これらの乳化剤を用いたポリマーディスページョンから得られたポリマーフィルムでは、使用した乳化剤が遊離の状態ではポリマーフィルム中に残留するため、フィルムの耐水性、接着性が劣る等の問題点がある。そこで、上記の問題点の改善策として、共重合性の不飽和基を有する反応性乳化剤が提案されている（例えば特許文献 1 ~ 3）。

【0003】

従来技術で提案されている、共重合性の不飽和基としてアクリル基又はメタクリル基を有する反応性乳化剤は、モノマーとの共重合性は優れているものの、乳化重合時の重合安定性が悪化する問題がある。例えば、乳化重合中の凝集物が多く、生成粒子が粗く、経時的安定性が劣る等の問題点を有している。また共重合性の不飽和基としてアリル基を有する反応性乳化剤は、モノマー種や重合条件により、反応性乳化剤とモノマーとの共重合性が劣る場合があり、ポリマーディスページョンから得られたポリマーフィルムも耐水性、接着性において充分満足し得るものが得られないという問題や、ポリマーディスページョンの泡立ちから工程トラブルを引き起こすという問題を残している。特に乳化重合時の重合性不飽和モノマーとしてスチレンを含む場合において上記問題が生じることが多く、商

10

20

30

40

50

業生産においてこれらの問題の解決が強く求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開昭63-054927号公報

【特許文献2】特開昭63-319035号公報

【特許文献3】特開平04-050204号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであって、その目的は、乳化重合時の重合安定性を良好なものとし、また、ポリマーディスパージョンの泡立ちを低減させて工程トラブルを回避し、更に、ポリマーディスパージョンから得られたポリマーフィルムの耐水性、接着性、耐熱性、耐候性等の諸特性を著しく改善させることができる反応性乳化重合用乳化剤を提供することにある。また、特に商業生産上で課題となっているスチレンをモノマーとして含む場合においても、得られるポリマーディスパージョンの諸特性を著しく改善させることができる反応性乳化重合用乳化剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

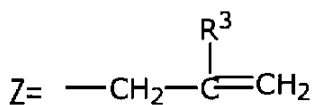
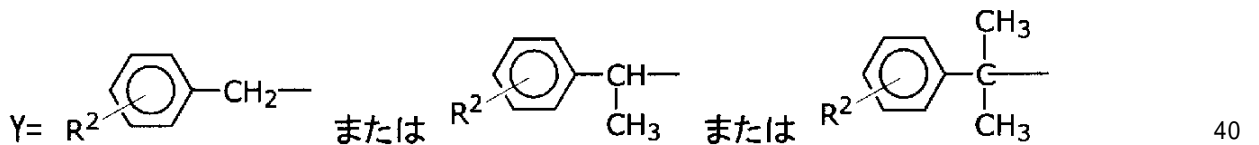
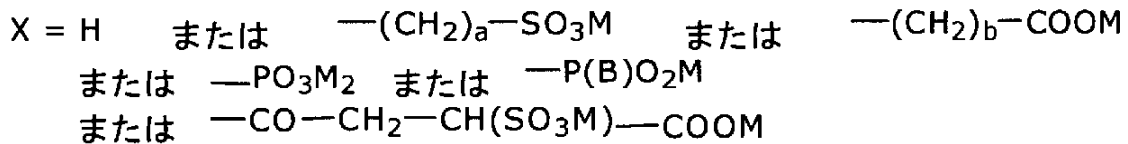
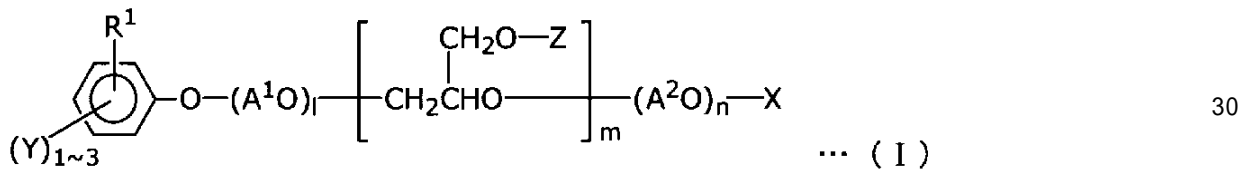
【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、特に限定した共重合性の不飽和基を有し、且つその付加モル数を限定し、疎水基に特定の基を有する反応性乳化剤が乳化重合に適していることを見出し、本発明の完成に到達した。

【0007】

すなわち、本発明の乳化重合用乳化剤は、次の一般式(I)で表される化合物を含有するものとする。

【化1】



【0008】

但し、一般式(I)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~4のアルキル基を表し、Xは上記の水素原子または構造式で表されるアニオン性親水基から選択された基を表し、これらの構造式中、a、bは、それぞれ0~4の数を表し、Bは一般式(I)からXを除いた残基を表し、M

10

20

30

40

50

はそれぞれ、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基、又はアルカノールアミン残基を表し、Yは上記の構造式で表される置換基から選択された基を表し、その置換数は1～3のいずれかであり、これらの置換基を表す構造式中、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基を表し、Zは上記の構造式で表される重合性の不飽和基を表し、この不飽和基を表す構造式中、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基を表し、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は、それぞれ炭素数2～4のアルキレン基または置換アルキレン基、或いは炭素数4～22のアルキルグリシジルエーテル又はアルケニルグリシジルエーテルに由来する残基を表し、lは0～5の範囲にある平均付加モル数を表し、mは1.2～1.5の範囲にある平均付加モル数を表し、nは1～50の範囲にある平均付加モル数を表す。

【0009】

本発明の乳化重合用乳化剤は、一般式(I)において、Xが-SO<sub>3</sub>Mであり、mは1.2～1.5の範囲にある平均付加モル数を表し、lが0であり、A<sup>2</sup>はエチレン基である化合物を含有することが好ましい。

【0011】

本発明の乳化重合方法は、スチレンを含む重合性不飽和モノマーを、本発明の乳化重合用乳化剤のいずれかを用いて重合するものとする。

【発明の効果】

【0012】

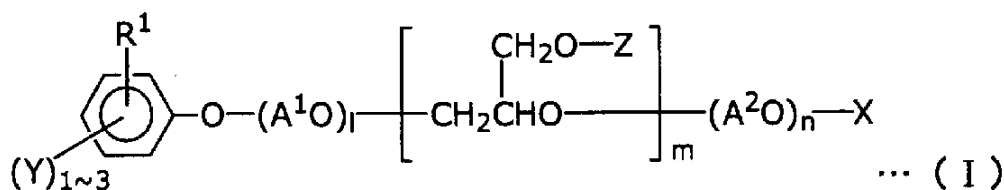
本発明によれば、乳化重合に用いる重合性不飽和モノマーの種類によらず、乳化重合時の安定性を良好なものとし、更にポリマーディスパージョンから得られたポリマーフィルムの耐水性、接着性、耐熱性、耐候性等の諸特性を著しく改善させることができる乳化重合用乳化剤を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の乳化重合用乳化剤は非イオン性またはアニオン性の親水基とし、アラルキル基を置換基として有するフェノール誘導体を疎水基とし、更に重合性の不飽和基を分子骨格に有する、次の一般式(I)で表される化合物(以下、化合物(I)ともいう)からなる。

【化3】



【0014】

一般式(I)において、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは水素原子、或いは-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>3</sub>Mまたは-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-COOMまたは-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>または-P(B)O<sub>2</sub>Mまたは-CO-CH<sub>2</sub>-CH(SO<sub>3</sub>M)-COOMから選択される親水基からなり、上記式中のa、bは、それぞれ0～4の数を表し、Bは上記一般式(I)からXを除いた残基であり、Mはそれぞれ水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、またはアンモニウム、アルカノールアミン残基を表す。本発明において、Xのより好ましい形態では、Xが水素原子または-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>3</sub>Mからなり、中でもaが0である-SO<sub>3</sub>Mからなることが好ましい。

【0015】

一般式(I)の化合物はアラルキル基を置換基として有するフェノール誘導体を疎水基

10

20

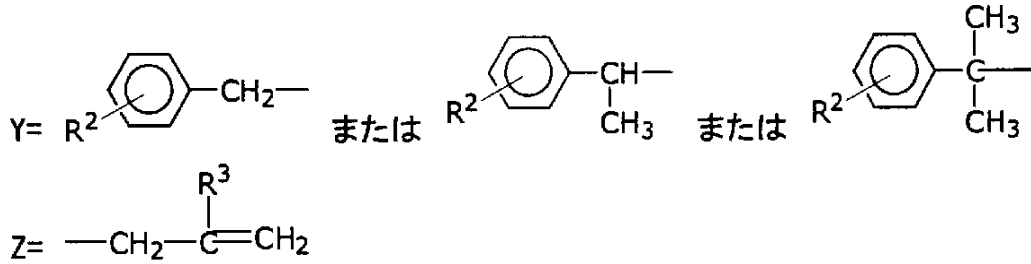
30

40

50

骨格とする。工業用原料として汎用に入手できる疎水基原料としては、スチレン化フェノール、ベンジルフェノール、クミルフェノール、スチレン化クレゾールなどを例示することができる。

【化4】



10

【0016】

一般式(I)において、Yは上記の構造式で表される置換基から選択された基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基を表す。Zは上記構造式で表される重合性の不飽和基を表し、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基を表し、従って、Zは具体的にはそれぞれアリル基、メタリル基を表す。このZとしてアリル基又はメタリル基を含むポリオキシアルキレン骨格は、アリルグリシジルエーテル又はメタリルグリシジルエーテルの付加重合により得られる。このアリル基またはメタリル基を含むオキシアルキレン基の付加モル数mは、平均付加モル数として1以上3未満の数であり、1~2の範囲にあるのが好ましく、1~1.5の範囲にあるのがより好ましい。化合物(I)の他の部分の構造にもよるが、mが2を超える場合、乳化重合中の重合安定性が低下して凝集物量が多量に発生し、固形分濃度の低下を引き起こすおそれが生じる。

20

【0017】

一般式(I)において、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ炭素数2~4のアルキレン基または置換アルキレン基、或いは炭素数4~22のアルキルグリシジルエーテル又はアルケニルグリシジルエーテルに由来する残基を表す。A<sup>1</sup>又はA<sup>2</sup>が炭素数2~4のアルキレン基または置換アルキレン基の場合、A<sup>1</sup>O又はA<sup>2</sup>Oは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド又はテトラヒドロフラン(1,4-ブチレンオキサイド)に由来する残基である。

30

【0018】

炭素数4~22のアルキルグリシジルエーテル又はアルケニルグリシジルエーテルは、直鎖又は分岐のアルキル基またはアルケニル基を有するグリシジルエーテル類から選択して、付加重合させることができる。

【0019】

本発明で使用する炭素数4~22の直鎖又は分岐のアルキル基またはアルケニル基を有するグリシジルエーテル類としては公知のものが利用でき、単独組成であってもよく、2種以上を選択して混合物として使用することもできる。具体例としては、以下のものが利用できる。例えば、ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、tert-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、イソノニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、イソデシルグリシジルエーテル、2-プロピルヘプチルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、イソトリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、イソステアリルグリシジルエーテル、オレイルグリシジルエーテル、ベヘニルグリシジルエーテル等が挙げられる。

40

【0020】

その他、プロピレン、ブテンの混合物から誘導される高級オレフィンを経て、オキシ法

50

により製造される分岐型の混合飽和一級アルコールである、エクソン・モービル社製の E X X A L シリーズ由来のグリシジルエーテル、n - パラフィンやエチレンオリゴマーから誘導されるオレフィンを経て、オキシ法により製造される直鎖型と分岐型の混合アルコールとして、Shell 社製のネオドール (Neodol) シリーズ、Sasol 社製のサフォール (Safol) シリーズやリアル (Lial) シリーズ由来のグリシジルエーテル、2 - アルキル - 1 - アルカノール型の日産化学工業 (株) 製のファインオキシコールシリーズ由来のグリシジルエーテルなども好適に使用できるグリシジルエーテルの一例である。

【0021】

一般式 (I) において、l は  $A^1O$  の平均付加モル数として 0 ~ 5 の範囲にあり、n は  $A^2O$  の平均付加モル数として 0 ~ 100 の範囲にあるが、本発明においては、l は 0 であり、n は 1 ~ 50 の範囲にあることが好ましい。

10

【0022】

また、式 (I) 中、 $-(A^1O)_l$  - 鎖、または  $-(A^2O)_n$  - 鎖の重合形態は特に限定されず、それぞれ 1 種類の AO 単位の単独重合体、2 種類以上の AO 単位からなるランダム共重合体、ブロック付加体、或いはそれらランダム付加体とブロック共重合の組み合わせのいずれであってもよいが、本発明において最も好ましい態様は、 $A^1O$ 、 $A^2O$  共にエチレンオキサイドに由来するオキシエチレン基の単独付加体である場合である。

【0023】

また、式 (I) 中、l が 1 ~ 5 の範囲にある場合、 $-(A^1O)_l$  - 鎖、または  $-(A^2O)_n$  - 鎖の重合形態は特に限定されず、それぞれ 1 種類の AO 単位の単独重合体、2 種類以上の AO 単位からなるランダム共重合体、ブロック付加体、或いはそれらランダム付加体とブロック共重合の組み合わせのいずれであってもよいが、本発明において最も好ましい態様は、 $A^1O$ 、 $A^2O$  共にエチレンオキサイドに由来するオキシエチレン基の単独付加体である場合である。

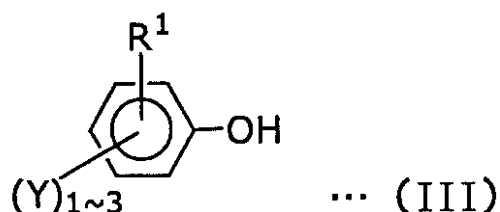
20

【0024】

一般式 (I) において、本発明の好ましい形態は上記の通りであり、次に本発明の乳化重合用乳化剤の製造方法の一連の工程について以下に説明する。本発明の乳化重合用乳化剤に用いられる化合物 (I) の出発物質は、次の一般式 (III) (式中、 $R^1$  及び Y は上記と同じ) で表されるものであり、具体的には、上記のように公知の方法により得られ、又は工業用原料として市販されているフェノール誘導体、スチレン化フェノール、ベンジルフエノール、クミルフエノール等を用いることができる。また、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されているフェノール化合物に常法に従って、スチレンまたは o - 、m - 若しくは p - メチルスチレンを反応させて得られるスチレン化アルキルフエノール誘導体を用いることができる。

30

【化5】



40

【0025】

次に、 $-(A^1O)_l$  - 鎖、及び  $-(A^2O)_n$  - 鎖については、アルキレンオキサイド類、アルキルグリシジルエーテル、アルケニルグリシジルエーテル、更に、重合性の不飽和基を有するアリルグリシジルエーテル又はメタリルグリシジルエーテルを、公知の方

50

法で付加重合して得られる。使用できる触媒は、エポキシの開環反応に使用するものであれば特に限定されず、例えば、第3級アミン、第4級アンモニウム塩、三フッ化ホウ素又はそのエーテル錯塩、塩化アルミニウム、酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。また、アルキレンオキシド類の付加反応条件も、公知の条件が利用できる。通常は、室温～150、圧力0.01～1MPaで、必要に応じて触媒を使用する場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、三フッ化ホウ素又はそのエーテル錯塩等が使用できる。

【0026】

また、一般式(I)のXがアニオン性親水基の場合は、上記方法で得られた化合物(一般式(I)のXが水素原子の化合物)に更にアニオン性親水基の導入反応を行う。

10

【0027】

アニオン性親水基を表わす式、 $-(CH_2)_a-SO_3M$ においてaが0で表わさせるアニオン性親水基を導入するための反応条件は特に限定されないが、例えば、スルファミン酸、硫酸、無水硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸等を反応させることにより導入できる。

【0028】

また、アニオン性親水基を表わす式、 $-(CH_2)_a-SO_3M$ においてaが1～4の数で表わされるアニオン性親水基を導入するための反応条件も特に限定されないが、例えば、プロパンサルトン、ブタンサルトン等を反応させることにより導入できる。

【0029】

アニオン性親水基を表わす式中、 $-(CH_2)_b-COOM$ で表わされるアニオン性親水基を導入するための反応条件も特に限定されないが、例えば、ヒドロキシル基を酸化するか、もしくは、モノハロゲン化酢酸を反応させてカルボキシル化を行うか、または、アクリロニトリル、アクリル酸エステルを反応させ、アルカリでケン化を行うことにより導入できる。

20

【0030】

アニオン性親水基を表わす式中、 $-PO_3M_2$ 及び/又は $-P(B)O_2M$ (式中、Bは上記一般式(I)からXを除いた残基を表す。)で表わされるアニオン性親水基を導入するための反応条件も特に限定されないが、例えば、五酸化リン、ポリリン酸、オルトリン酸、オキシ塩化リン等を反応させることにより導入できる。リン酸エステル基をアニオン性親水基とする場合、製造方法によってはモノエステル型の化合物とジエステル型の化合物が混合体として得られるが、これらは分離してもよいし、そのまま混合物として使用してもよい。また、水の存在下で反応させて、モノエステル化合物の含有割合を高めて使用することもできる。

30

【0031】

アニオン性親水基を表わす式中、 $-CO-CH_2-CH(SO_3M)-COOM$ で表されるアニオン性親水基を導入するための反応条件も特に限定されないが、例えば、無水マレイン酸を反応させてモノエステル化を行い、無水亜硫酸ナトリウムを反応させてスルホン化を行うことにより導入できる。また、アニオン性親水化を行った場合は、その後に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリや、アンモニア、アルキルアミンまたはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン等で中和を行ってもよい。

40

【0032】

次に、本発明の反応性乳化剤を用いた乳化重合工程及びそれによって得られる水系ポリマーディスパージョン並びにポリマー塗膜について、その発明を実施するための形態について以下に説明する。なお、本明細書においては、乳化重合法で得られたポリマー水分散体を「ポリマーディスパージョン」と総称し、これは一般に呼称されるポリマーエマルション、ポリマーラテックスも同義語として包含するものとする。また、「ポリマーフィルム」という語は、基材の表面に形成された状態にある塗膜とそれを基材から剥離したものの双方を指すものとする。

【0033】

50

## (1) 重合性不飽和モノマー

本発明で使用する重合性不飽和モノマーは、特に限定されず、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル等のアクリル酸エステル類が挙げられる。また、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸エステル類の他、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。また、スチレン、*o*-メチルスチレン、ビニルトルエン、ジメチルスチレン、tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、スチレンスルホン酸ナトリウム等の芳香族モノマー、酢酸ビニル、Veova(登録商標)9(ネオノナン酸ビニルエステル、MOMENTIVE社)、Veova(登録商標)10(ネオデカン酸ビニルエステル、MOMENTIVE社)等のビニルエステル系モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、2-クロロプロペン、2-フッ化プロペン、ヘキサフルオロプロペン等のハロゲン化オレフィンモノマー、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役系ジオレフィン系モノマー等の他、エチレン、無水マレイン酸、マレイン酸メチル、ビニルスルホン酸ナトリウム等も挙げられる。これらのモノマーは1種のみ使用してもよく、2種以上使用してもよい。後述するように、上記の中でも特にスチレン系モノマーを使用した場合に本発明は有用性が高い。

## 【0034】

## (2) 乳化重合方法

本発明の乳化重合方法は、上記本発明の乳化重合用乳化剤を配合して乳化重合を行う方法であり、それ以外の条件は特に限定されることはなく、モノマーの投入方法にもとづいて分類される一括重合法、モノマー滴下法、エマルション滴下法、シード重合法、多段階重合法、パワーフィード重合法などから適宜選択した公知の方法が利用できる。

## 【0035】

また、上記乳化重合方法において、乳化重合時の重合安定性の向上や後工程における顔料、フィラー類の混和性向上、基材へのぬれ性向上などを意図して、本発明で解決すべき課題に対して悪影響を及ぼさない範囲で、ラジカル重合性の重合性基を持たない一般的な界面活性剤の1種又は2種以上を乳化剤として併用することもできる。併用する界面活性剤は特に限定されないが、例えば、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシアルキレンベンジル化フェニルエーテル、ポリオキシアルキレンクミルフェニルエーテル、脂肪酸ポリエチレングリコールエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどが挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸セッケン、ロジン酸セッケン、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩の他、上記ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン界面活性剤の硫酸エステル塩、リン酸エステル塩、エーテルカルボン酸塩、スルホ琥珀酸塩等も挙げられる。また、カチオン性界面活性剤としては、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルジメチルヒドロキシエ



チルアンモニウム塩などが挙げられる。

【0036】

本発明の乳化重合方法における乳化剤の使用量は特に限定されないが、式(I)で表される化合物をモノマー総量100質量部に対して0.1~20質量部使用することが好ましい。また、上記したような非反応性乳化剤を併用する場合は、その使用量は式(I)で表される化合物100質量部に対して1~50質量部であることが好ましい。

【0037】

また、乳化重合時の重合安定性を向上させる目的で、公知の保護コロイド剤を併用することができる。併用できる保護コロイド剤の一例としては、完全けん化ポリビニルアルコール(PVA)、部分けん化PVA、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

10

【0038】

また、本発明の乳化重合において使用する重合開始剤の種類及びその添加量は特に限定されないが、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩が望ましく、過酸化水素、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物を用いることができる。また、必要に応じて、低い温度で重合反応を開始できるレドックス系重合開始剤として、過硫酸塩とアルカリ金属の亜硫酸塩、重亜硫酸塩などの還元剤を組み合わせることもできる。

【0039】

また、本発明で解決すべき課題に対して悪影響を及ぼさない範囲で、必要に応じて、乳化重合工程において使用される分子量調整剤を適宜使用することができる。分子量調整剤としては、*n*-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、*tert*-ブチルメルカプタン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸等のメルカプタン類、ジソプロピルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルチウラムジスルフィド等のスルフィド類、ヨードホルム等のハロゲン化炭化水素、ジフェニルエチレン、*p*-クロロジフェニルエチレン、*p*-シアノジフェニルエチレン、*o*-メチルスチレンダイマー等を用いることができる。

20

【0040】

(3) ポリマーディスパージョンの利用

上記乳化重合方法で得られたポリマーは、常法に従い、塗料や粘着剤としての塗膜形成や沈殿剤による固形ポリマーの回収に用いられる。すなわち得られたポリマーディスパージョンは、常温下または必要に応じて加熱して乾燥させることによりポリマーフィルムが得られる。また、固形ポリマーの回収に用いられる沈殿剤として従来から使用されている酸や塩を添加し、攪拌して、ポリマーを凝集させ、ろ過等を行うことにより、固形ポリマーの回収を行うことができる。

30

【0041】

(4) 本発明の乳化重合用乳化剤の作用

本発明の乳化重合用乳化剤は、上記の如く分子中に共重合性の不飽和基を有する重合性の反応性乳化剤であり、本発明で特に限定した構造を有することにより、重合性モノマー、特にスチレン系モノマーとの共重合性に優れ、ポリマー組成に組み込まれやすいという特長を有する。従って、ポリマーディスパージョンから得られたポリマーフィルム中に遊離した状態で存在する乳化剤量が著しく減少し、フィルムの耐水性、接着性、耐熱性、耐候性等の諸特性の向上に極めて優れた効果を発揮する。かつポリマーディスパージョンの泡立ち抑制、機械的安定性等が著しく改善される。

40

【実施例】

【0042】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの例により限定されるものではない。なお、文中「部」「%」その他の割合は、特に記載がない限り質量基準である。また、構造式中、EOはオキシエチレン基を表す。

【0043】

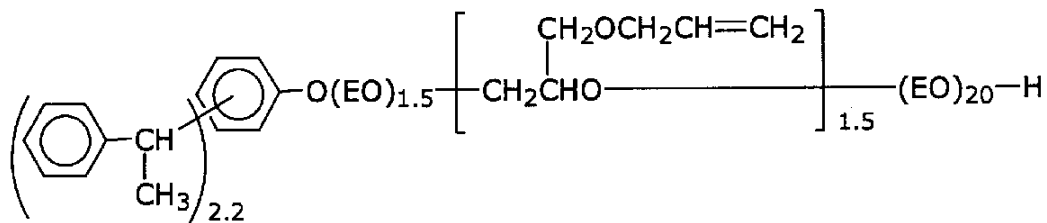
1. 乳化重合用乳化剤の調製

50

## (製造例 A 1)

攪拌機、温度計、窒素導入管、原料仕込用導入管、及び減圧用排気管を備えた温度調節機付きのオートクレーブに、スチレン化フェノール（モノ体/ジ体/トリ体 = 15/55/30 質量比）636 g（2.0 モル）、触媒として水酸化カリウム 10 g を仕込み、オートクレーブ内の雰囲気窒素を窒素で置換し、減圧条件下で温度 100 まで昇温した後、エチレンオキサイド 132 g（3.0 モル）を逐次導入しながら圧力 0.15 MPa、温度 120 の条件にて反応させた後、温度 100 でアリルグリシジルエーテル 342 g（3.0 モル）をオートクレーブに導入して 5 時間攪拌継続して反応させた。次いで、圧力 0.15 MPa、温度 130 の条件下でエチレンオキサイド 1760 g（40 モル）を逐次導入して反応させて、次式で表される本発明に係る化合物 [A 1] を得た。

## 【化 6】



10

20

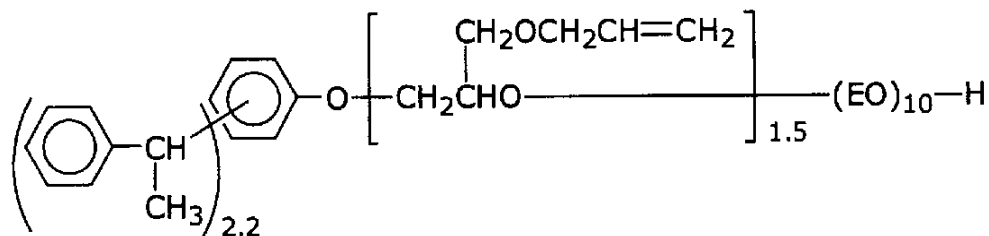
## 【0044】

## (製造例 A 2)

攪拌機、温度計、窒素導入管、原料仕込用導入管、及び減圧用排気管を備えた温度調節機付きのオートクレーブに、スチレン化フェノール（モノ体/ジ体/トリ体 = 15/55/30、質量比）636 g（2.0 モル）、触媒として水酸化カリウム 10 g を仕込み、オートクレーブ内の雰囲気窒素を窒素で置換し、減圧条件下で温度 100 まで昇温した後、アリルグリシジルエーテル 342 g（3.0 モル）をオートクレーブに導入して 5 時間攪拌継続して反応させた。次いで、圧力 0.15 MPa、温度 130 の条件下でエチレンオキサイド 880 g（20 モル）を逐次導入して反応させた後、酢酸で中和して次式で表される中間体 (A)（化合物 [A 2]）を得た。

30

## 【化 7】

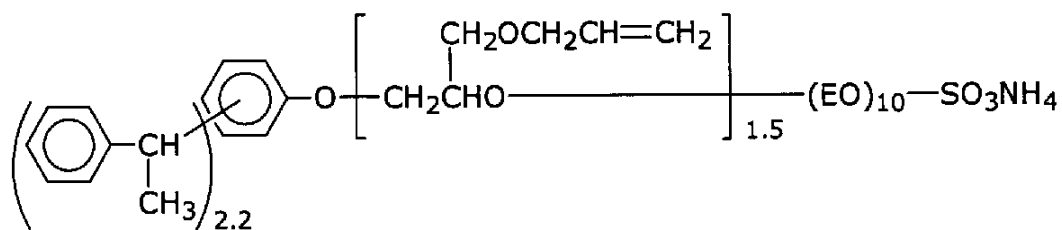


40

## 【0045】

次いで、攪拌器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に中間体 (A) 895 g を仕込み、反応装置内の雰囲気窒素を窒素で置換後、温度 120 の条件にてスルファミン酸 97 g を反応させた後、精製して次式で表される本発明に係る化合物 [A 3] を得た。

## 【化 8】



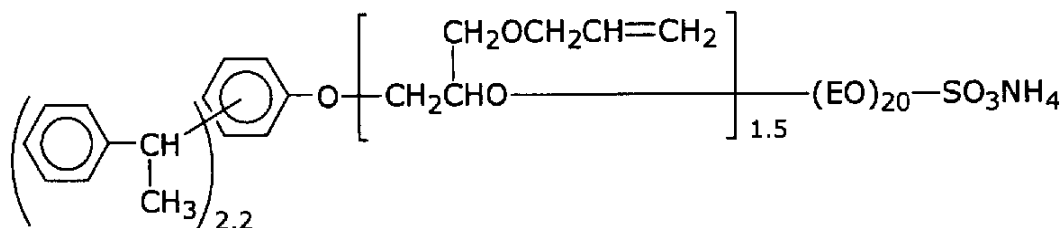
10

## 【0046】

(製造例 A 3)

エチレンオキシドの導入量を 880 g から 1760 g (40 モル相当) に変更した以外は製造例 A 2 に記載した製造条件に従って、次式で表される本発明に係る化合物 [A 4] を得た。

## 【化 9】



20

## 【0047】

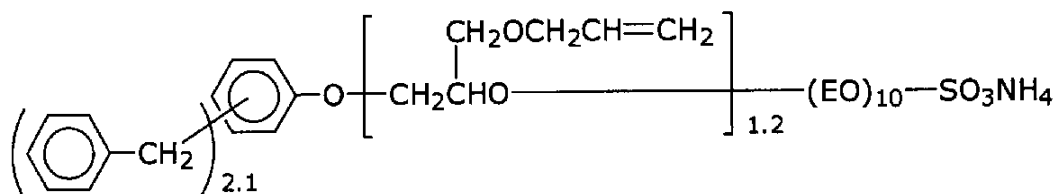
(製造例 A 4)

攪拌機、温度計、窒素導入管、原料仕込用導入管、及び減圧用排気管を備えた温度調節機付きのオートクレーブに、ベンジル化フェノール(モノ体/ジ体/トリ体 = 15/60/25 質量比) 566 g (2.0 モル)、触媒として水酸化カリウム 10 g を仕込み、オートクレーブ内の雰囲気窒素を窒素で置換し、減圧条件下で温度 100 まで昇温した後、アリルグリシジルエーテル 274 g (2.4 モル) をオートクレーブに導入して 5 時間攪拌継続して反応させた。次いで、圧力 0.15 MPa、温度 130 の条件下でエチレンオキサイド 880 g (20 モル) を逐次導入して反応させた後、酢酸で中和して中間体 (B) を得た。次いで、攪拌器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に中間体 (B) 860 g を仕込み、反応装置内の雰囲気窒素を窒素で置換後、温度 120 の条件にてスルファミン酸 97 g を反応させた後、精製して次式で表される本発明に係る化合物 [A 5] を得た。

30

40

## 【化 10】



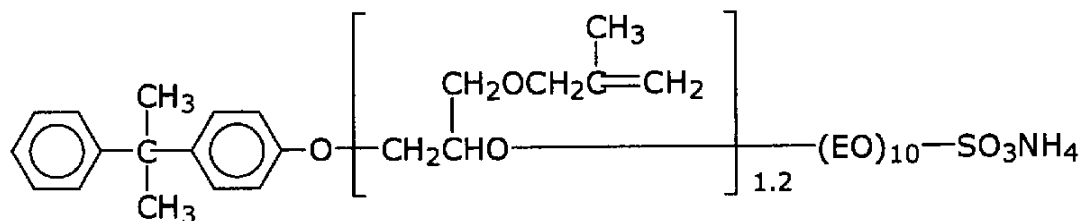
## 【0048】

50

## (製造例 A 5)

攪拌機、温度計、窒素導入管、原料仕込用導入管、及び減圧用排気管を備えた温度調節機付きのオートクレーブに、クミルフェノール 425 g (2.0 モル)、触媒として水酸化カリウム 10 g を仕込み、オートクレーブ内の雰囲気窒素を窒素で置換後、減圧条件下で温度 100 まで昇温した後、メタリルグリシジルエーテル 256 g (2.4 モル) をオートクレーブに導入して 5 時間攪拌継続して反応させ、次いで、圧力 0.15 MPa、温度 130 の条件下でエチレンオキサイド 880 g (20 モル) を逐次導入して反応させた後、酢酸で中和して中間体 (C) を得た。次いで、攪拌器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に中間体 (C) 781 g を仕込み、反応装置内の雰囲気窒素を窒素で置換後、温度 120 の条件にてスルファミン酸 97 g を反応させた後、精製して次式で表される本発明に係る化合物 [A 6] を得た。

## 【化 1 1】



10

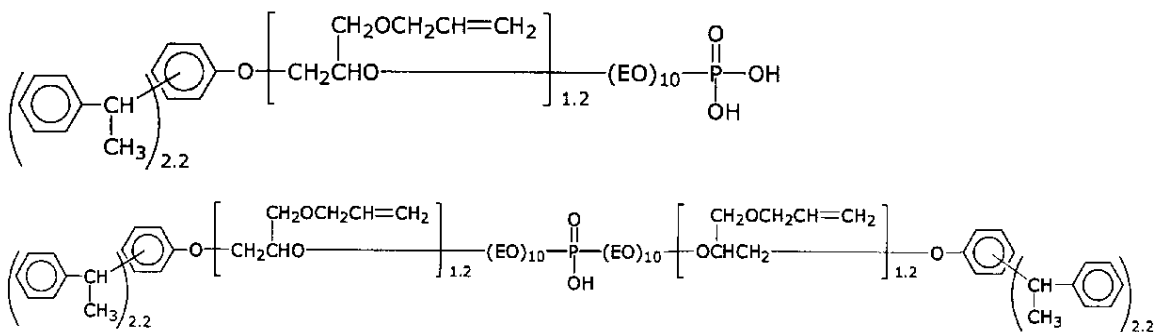
20

## 【0049】

## (製造例 A 6)

製造例 A 2 で得た中間体 (A) 895 g (1.0 モル) を攪拌器、温度計及び窒素導入管を備えたガラス製反応容器に仕込み、無水リン酸 94 g (0.33 モル) を仕込み、攪拌しながら 80 で 5 時間リン酸化を行った後、苛性ソーダで中和して次式で表される本発明に係る化合物 [A 7] を得た。なお、本組成物を NMR にて確認したところ、モノエステル/ジエステルの比率は 57/43 であった。

## 【化 1 2】



30

40

## 【0050】

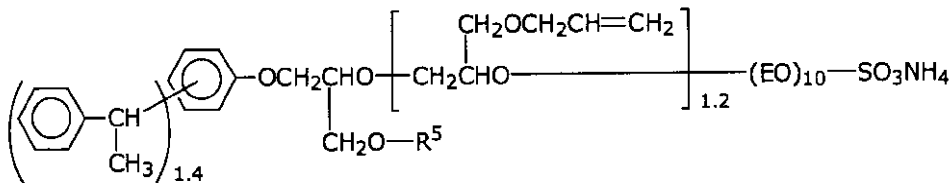
## (製造例 A 7)

攪拌機、温度計、窒素導入管、原料仕込用導入管、及び減圧用排気管を備えた温度調節機付きのオートクレーブに、スチレン化フェノール (モノ体/ジ体/トリ体 = 70/25/5 質量比) 470 g (2.0 モル)、触媒として水酸化カリウム 10 g を仕込み、オートクレーブ内の雰囲気窒素を窒素で置換し、減圧条件下で温度 100 まで昇温した後、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル 431 g (2.0 モル) を導入し、5 時間攪拌して反応させ、次いでアリルグリシジルエーテル 274 g (2.4 モル) をオートクレーブに導入して 5 時間攪拌継続して反応させた。次いで、圧力 0.15 MPa、温度 130 の条件下でエチレンオキサイド 880 g (20 モル) を逐次導入して反応させた後、酢酸で中

50

和して中間体(D)を得た。次いで、攪拌器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に中間体(D) 1028gを仕込み、反応装置内の雰囲気気を窒素で置換し、温度120の条件にてスルファミン酸97gを反応させた後、精製して次式で表される本発明に係る化合物[A8]を得た。

【化13】



R<sup>5</sup>=2-エチルヘキシル基

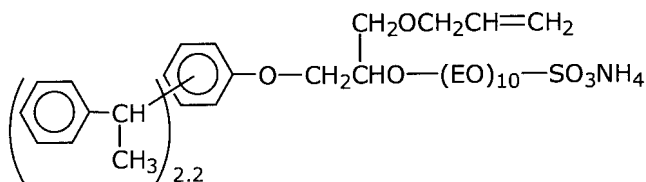
10

【0051】

(参考製造例A1)

アリルグリシジルエーテルの導入量を342g(3.0モル相当)から228g(2.0モル相当)に変更した以外は製造例A2に記載した製造条件に従って、次式で表される化合物[A9]を得た。

【化14】



20

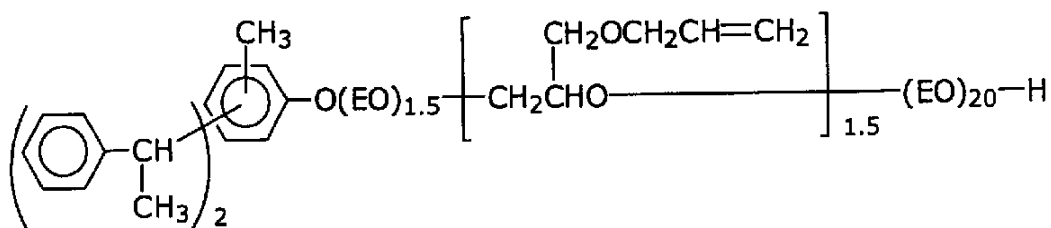
【0052】

(製造例B1)

攪拌機、温度計、窒素導入管、原料仕込み用導入管、及び減圧用排気管を備えた温度調節機付きのオートクレーブに、スチレン化メチルフェノール630g(2.0モル)、触媒として水酸化カリウム10gを仕込み、オートクレーブ内の雰囲気気を窒素で置換し、減圧条件下で温度100まで昇温した後、エチレンオキサイド132g(3.0モル)を逐次導入しながら圧力0.15MPa、温度120の条件にて反応させた後、温度100でアリルグリシジルエーテル342g(3.0モル)をオートクレーブに導入して5時間攪拌継続して反応させた。次いで、圧力0.15MPa、温度130の条件下でエチレンオキサイド1760g(40モル)を逐次導入して反応させて、次式で表される本発明に係る化合物[B1]を得た。

30

【化15】



40

【0053】

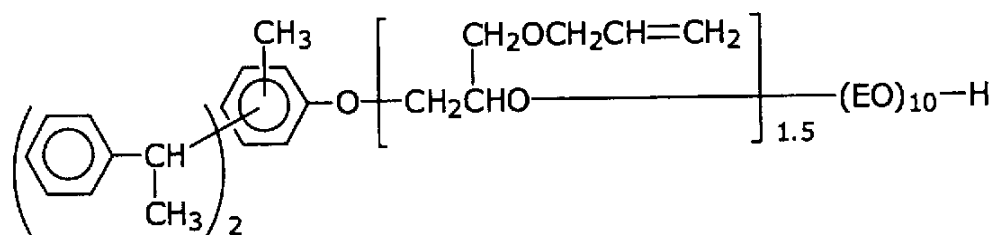
(製造例B2)

攪拌機、温度計、窒素導入管、原料仕込み用導入管、及び減圧用排気管を備えた温度調節機付きのオートクレーブに、スチレン化メチルフェノール630g(2.0モル)、触

50

媒として水酸化カリウム 10 g を仕込み、オートクレーブ内の雰囲気窒素を窒素で置換し、減圧条件下で温度 100 まで昇温した後、アリルグリシジルエーテル 342 g (3.0 モル) をオートクレーブに導入して 5 時間攪拌継続して反応させた。次いで、圧力 0.15 MPa、温度 130 の条件下でエチレンオキサイド 880 g (20 モル) を逐次導入して反応させた後、酢酸で中和して次式で表される本発明に係る化合物 [B2] を得た。

【化 16】



10

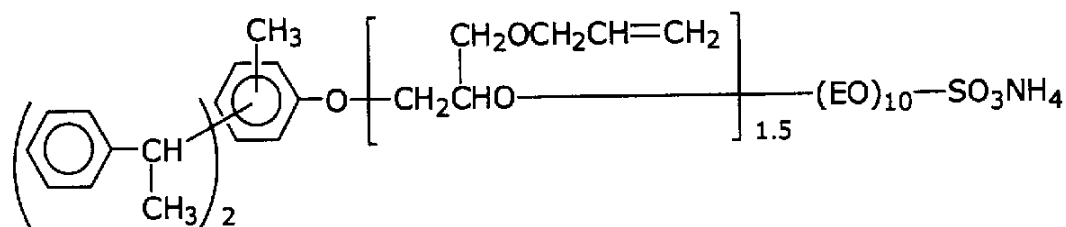
【0054】

(製造例 B3)

攪拌器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に、上記製造例 B2 で得られた化合物 [B2] 927 g を仕込み、反応装置内の雰囲気窒素を窒素で置換後、温度 120 の条件にてスルファミン酸 97 g を反応させた後、精製して次式で表される本発明に係る化合物 [B3] を得た。

20

【化 17】



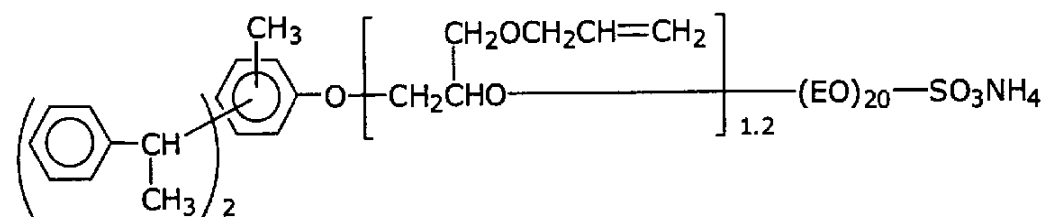
30

【0055】

(製造例 B4)

アリルグリシジルエーテルの量を 342 g から 274 g (2.4 モル相当)、エチレンオキサイド導入量を 880 g から 1760 g (40 モル) に変更した以外は製造例 B2 及び製造例 B3 に記載した製造条件に従って、次式で表される本発明に係る化合物 [B4] を得た。

【化 18】



40

【0056】

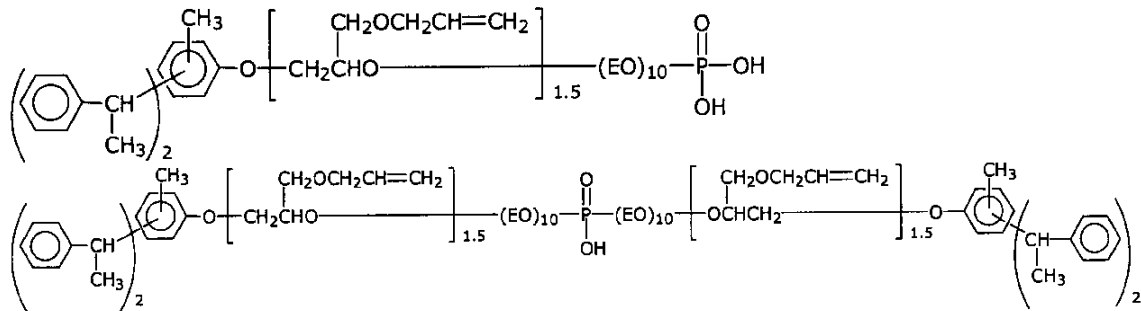
(製造例 B5)

攪拌器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に上記製造例 B2 で得られた化合物 [B2] 927 g を仕込み、無水リン酸 94 g (0.33 モル) を仕込み、攪拌しながら 8

50

0 で5時間リン酸化を行った後、苛性ソーダで中和して次式で表される本発明品[B5]を得た。なお、本組成物をNMRにて確認したところ、モノエステル/ジエステルの比率は57/43であった。

【化19】



10

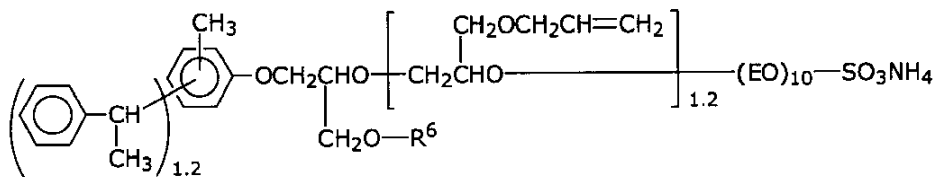
【0057】

(製造例B6)

攪拌機、温度計、窒素導入管、原料仕込み用導入管、及び減圧用排気管を備えた温度調節機付きのオートクレーブに、スチレン化メチルフェノール468g(2.0モル)、触媒として水酸化カリウム10gを仕込み、オートクレーブ内の雰囲気窒素を窒素で置換し、減圧条件下で温度100℃まで昇温した後、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル431g(2.0モル)を導入し、5時間攪拌して反応させ、次いでアリルグリシジルエーテル274g(2.4モル)をオートクレーブに導入して5時間攪拌継続して反応させた。次いで、圧力0.15MPa、温度130℃の条件下でエチレンオキサイド880g(20モル)を逐次導入して反応させた後、酢酸で中和して中間体(E)を得た。次いで、攪拌器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器にこの中間体(E)1085gを仕込み、反応装置内の雰囲気窒素を窒素で置換し、温度120℃の条件にてスルファミン酸97gを反応させた後、精製して次式で表される本発明に係る化合物[B6]を得た。

20

【化20】



30

$\text{R}^6 = 2\text{-エチルヘキシル基}$

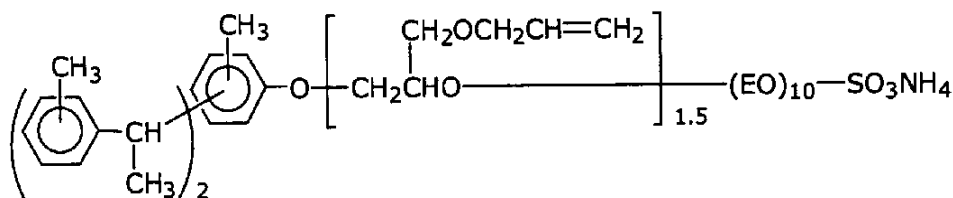
【0058】

(製造例B7)

原料をスチレン化メチルフェノールからメチルスチレン化メチルフェノールに変更した以外は製造例B2及び製造例B3に記載した製造条件に従って、次式で表される本発明に係る化合物[B7]を得た。

40

【化21】



50

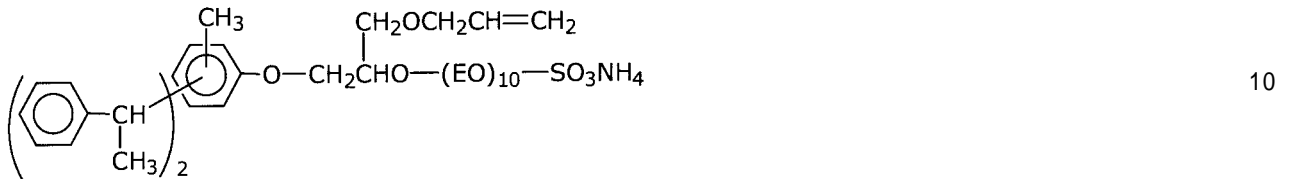
【 0 0 5 9 】

(参考製造例 B 1)

アリルグリシジルエーテルの量を 342 g から 228 g (2.0 モル相当) に変更した以外は製造例 B 2 及び製造例 B 3 に記載した製造条件に従ってエチレンオキサイド 880 g (20 モル) を反応させ、次式で表される化合物 [ B 8 ] を得た。

【 0 0 4 9 】

【 化 2 2 】

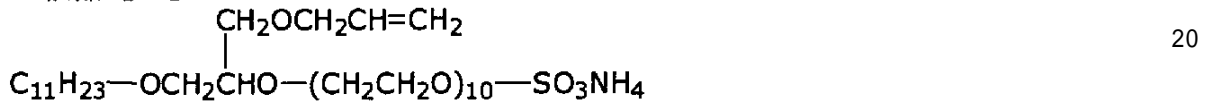


【 0 0 6 0 】

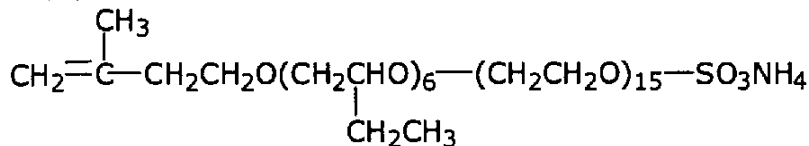
また、以下の実験で使用した比較品の構造は次の通りである。

【 化 2 3 】

比較品 [ 1 ]



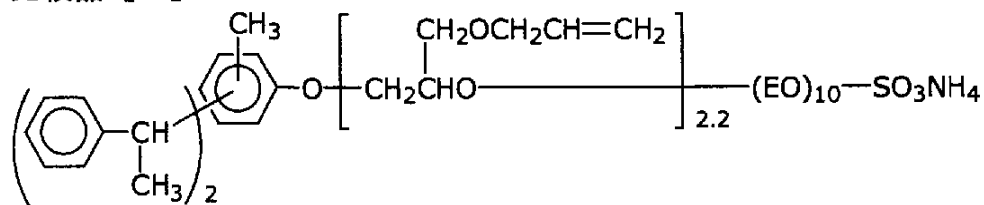
比較品 [ 2 ]



比較品 [ 3 ]



比較品 [ 4 ]



【 0 0 6 1 】

2. ポリマーディスパージョンの調整

〔実験 1 (実施例 1 - 1 ~ 1 - 6、比較例 1 - 1 ~ 1 - 4) : メタクリル酸メチル / アクリル酸ブチル系ポリマーディスパージョンの調製〕

モノマーとして、メタクリル酸メチル 123.75 g、アクリル酸ブチル 123.75 g、アクリル酸 2.5 g を配合し、次いで表 1 に記載した所定量の本発明又は比較品の乳化剤及び多官能性モノマー、及びイオン交換水 105 g を加え、ホモキサナーで混合して、混合モノマー乳濁液を調製した。

【 0 0 6 2 】

次に攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管及び滴下漏斗を備えた反応器に、イオン

10

20

30

40

50



交換水 122 g、炭酸水素ナトリウム 0.25 g を仕込み、窒素を通気しながら攪拌を継続し、ここに上記の事前調製した混合モノマー乳濁液の一部 36 g を仕込み、80 に昇温した。その後、15 分間攪拌を継続した後に、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0.5 g をイオン交換水 20 g に溶解したものを加えて重合を開始させた。次いで、重合開始剤の添加 15 分後より 3 時間かけて、混合モノマー乳濁液の残部 324 部を滴下して重合させた。さらに、続けて 2 時間熟成した後、冷却してアンモニア水で pH 8 に調整して本発明の評価実験に供試するポリマーディスページョンを得た。

【0063】

〔実験 2 (実施例 2 - 1 ~ 2 - 3、比較例 2 - 1 ~ 2 - 4) : スチレン/アクリル酸ブチル系ポリマーディスページョンの調製〕

上記実施例 1 において、モノマー成分であるメタクリル酸メチル及びアクリル酸ブチルをスチレン及びアクリル酸ブチルに変更し、表 2 に記載した本発明又は比較品の乳化剤にて上記実験 1 と同様の操作で乳化重合を行い、本発明の評価実験に供試するポリマーディスページョンを得た。

【0064】

〔実験 3 (実施例 3 - 1 ~ 3 - 5、比較例 3 - 1 ~ 3 - 4) : 酢酸ビニル/アクリル酸ブチル系ポリマーディスページョンの調製〕

上記実施例 1 において、モノマー成分をメタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルから酢酸ビニル、アクリル酸ブチルに変更し、表 3 に記載した本発明又は比較品の乳化剤にて上記実験 1 と同様の操作で乳化重合を行い、本発明の評価実験に供試するポリマーディスページョンを得た。

【0065】

〔実験 4 (実施例 4 - 1 ~ 4 - 3、比較例 4 - 1 ~ 4 - 4) : スチレン/ブタジエンディスページョンの調製〕

反応器として、耐圧性を有するガラス瓶、具体的には炭酸飲料用の空き瓶を用い、これにイオン交換水 60 g を仕込み、窒素ガスにて溶存酸素を除去した。このガラス瓶を氷水浴中で冷却した後、表 4 に記載の本発明品又は比較品の乳化剤及び多官能性モノマーを加え、更にナフタレンスルホン酸ホリマリン縮合物 0.12 g、炭酸ナトリウム 0.12 g、ドデシルメルカプタン 0.12 g を加え、ゴム栓でガラス瓶に仮栓した。このガラス瓶軽く手振りして内容物を均一化させた後、開栓し、スチレン 20 g、過硫酸カリウム 0.12 g を仕込み、ガラス瓶を再度ゴム栓で仮栓し、氷水浴中に冷静置した。次いで、メタノールドライアイス浴中の目盛付き試料採取管にブタジエンボンベからブタジエンを導入し、液化させて計量したブタジエン 20 g をストップコック付きのシリンジを用いてガラス瓶に仕込み、直ちに所定の金属製王冠を被せて打栓して瓶重合反応器を準備した。次いで、打栓した該ガラス瓶を強振して、ガラス瓶中の内容物を乳濁状態とした。次に、水温 50 に調整した瓶重合用の回転式重合槽内のホルダーにガラス瓶をセットし、回転数 50 rpm にて 20 時間重合させ、瓶重合法により乳化重合を行った。その後、ガラス瓶を氷水浴中に投入して冷却した後、開栓し、p - t e r t - ブチルカテコール 0.12 g を添加し、ドラフト内で窒素ガスバブリングにて未反応ブタジエンを気散留去してポリマーディスページョンを得た。

【0066】

〔実験 5 (実施例 5 - 1 ~ 5 - 5、比較例 5 - 1 ~ 5 - 5) : スチレン/アクリル酸ブチル系ポリマーディスページョンの調製〕

モノマーとしてスチレン 123.75 g、アクリル酸ブチル 123.75 g、アクリル酸 2.5 g を、本発明品または比較品の乳化剤 5.0 g 及びイオン交換水 105 g をホモミキサーで混合して混合モノマー乳濁液を調製した。これとは別に、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管及び滴下漏斗を備えた反応器に、イオン交換水 122 g、炭酸水素ナトリウム 0.25 g を仕込んだ。滴下漏斗に上記事前調製した混合モノマー乳濁液のうち 36 g を仕込み、反応器に一括添加し、80 に昇温させた。その後、15 分間攪拌を継続した後に、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0.5 g をイオン交換水 20 g に溶

10

20

30

40

50

解して加えて重合を開始させた。次いで、重合開始剤の添加15分後より3時間かけて、混合モノマー乳濁液の残りの32.4gを滴下して重合させた。さらに、続けて2時間熟成した後、冷却してアンモニア水でpHを8に調整して本発明の評価実験に供するポリマーディスパージョンを得た。

【0067】

〔実験6（実施例6-1～6-6、比較例6-1～6-4）：アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸ブチル系ポリマーディスパージョンの調製〕

上記実験5において、モノマー成分のうち、スチレンをアクリル酸2-エチルヘキシルに変更した以外は実験5と同様の操作で乳化重合を行い、本発明の評価実験に供試するポリマーディスパージョンを得た。

10

【0068】

### 3. ポリマーディスパージョン及びポリマーフィルムの評価試験

上記実験1～6の各実施例及び比較例において得られたポリマーディスパージョン及びポリマーフィルムについて、以下の評価試験を行った。その結果をそれぞれ表1～表6に示す。

【0069】

#### (1) ポリマーディスパージョン評価

以下の方法に従い、固形分、重合安定性、平均粒子径、気泡性、機械的安定性、反応性乳化剤の共重合率、フィルターろ過性（但し、上記実験4のディスパージョンのみ）を測定し又は評価した。

20

【0070】

#### 〔固形分〕

ポリマーディスパージョン2gをアルミ製カップに秤取し、105℃で2時間乾燥後の残渣質量から固形分質量を求め、その固形分質量をポリマーディスパージョン秤取量に対する質量%で示した。

【0071】

#### 〔重合安定性〕

ポリマーディスパージョンを80メッシュの金網で乳化重合工程中に生成した凝集物をろ過して、ろ過残渣を水洗後、105℃で2時間乾燥し、その質量をディスパージョンの固形分に対する質量%で示した。なお、本測定において凝集物量が小さい程、乳化重合工程における重合安定性が高いことを意味する。

30

【0072】

#### 〔平均粒子径〕

ポリマーディスパージョンの一部を取り、動的光散乱式粒度分布測定装置（日機装株式会社製、製品名MICROTRAC UPA9340）にて粒子径を測定した。

【0073】

#### 〔起泡性〕

実験1～4の結果物については次のAの方法で、実験5、6の結果物については次のBの方法で、それぞれ起泡性を評価した。

【0074】

40

A：ポリマーディスパージョン100mlと水100mlを1Lのメスシリンダーに取り、25℃に調温した後、木下式ガラスボールフィルターの502G・No.2（40～50μm）を通して窒素ガスを300ml/分で1分間通気した後、窒素ガスの通気を停止し、その直後の泡高さ（泡量）を直後泡高さ（ml）として読み取った。また更に、窒素ガス通気停止5分後の泡高さ（泡量）を5分後泡高さ（ml）として読み取り、下記計算式にて泡切れ性（%）を求めた。なお、この場合、直後泡高さ（ml）がより低い程、また、泡切れ性（%）がより低い程、ポリマーディスパージョンの起泡性は低泡性であることを示す。

【0075】

泡切れ性（%）= 5分後泡高さ（ml）/直後泡高さ（ml）×100

50

B：ポリマーディスパージョンを水で2倍に希釈し、100mlネスラー管に30ml入れ、30回倒立させてから静置5分後における泡の量(ml)を測定した。

【0076】

[機械的安定性]

ポリマーディスパージョンの50gを秤取し、マーロン型試験機にて荷重10kg、回転数1,000rpmで5分間処理し、生成した凝集物を所定の金網(実験1~4では150メッシュ、実験5,6では80メッシュ)でろ過し、残渣を水洗後、105℃で2時間乾燥し、その質量をディスパージョンの固形分に対する質量%で示した。なお、本測定において凝集物量が小さいほど、高せん断条件下におけるポリマーディスパージョンの安定性が高いことを意味する。

10

【0077】

[反応性乳化剤の共重合率]

ポリマーディスパージョンの一定量を秤取し、過剰のメタノールを加えた。このメタノール希釈溶液の遠心分離処理を行い、ポリマーと上澄み液に分けた。次いでその上澄みを回収し、減圧蒸留後に得られた残渣の<sup>1</sup>H-NMR測定から乳化剤の共重合率を測定した。

【0078】

[フィルターろ過性]

得られたポリマーディスパージョン80gを200メッシュの金網で重力ろ過して、そのろ過に要する時間を計測し、併せて金網上に残る凝集物残渣の状況を目視確認して、以下の基準に基づいてフィルターろ過性の評価を行った。なお、本測定においてろ過時間が短く、金网上的残渣が少ない程、乳化重合工程における重合安定性が高く、商業生産上で歩留り率が高く、ろ過フィルター目詰まりによる工程トラブル発生が少ないことを意味する。

20

【0079】

：ろ過所要時間は15秒以内で金網上に固形状物質が見られない

：ろ過所要時間は15秒以内であるが、金網上に固形状残渣が僅かに見られる

：ろ過所要時間が15秒超、30秒以内であり、金網上に固形状残渣が見られる

×：ろ過所要時間が30秒超、又は目詰まりが観察され、金網上に多くの固形状残渣が見られる

30

(2)ポリマーフィルム評価

実験4の結果物を除き、以下の方法に従い、耐水白化性、剥がれ状態、吸水率を測定又は評価した。

【0080】

[耐水白化性]

ポリマーディスパージョンを市販のガラス板に膜厚120μm(dry)になるように塗布し、20×65%RHの雰囲気下で24時間乾燥させたものを25℃のイオン交換水に浸漬し、16ポイントの印刷文字の上にガラス板を置き、ポリマーフィルムを通して文字を透かして見たときに、その文字が判別できなくなるまでの日数を測定した。

【0081】

[剥がれ状態]

上記耐水白化性評価試験において16ポイントの文字が見えなくなった時点のポリマーフィルムの状態を目視にて観察し、以下の基準に基づいて評価を行った。

40

【0082】

：全く剥がれていない。

【0083】

：周りがわずかに剥がれている。

【0084】

：ほとんどの部分がガラスから剥がれている。

【0085】

50

× :完全にガラスから剥がれている。

【 0 0 8 6 】

[ 吸水率 ]

得られたポリマーディスパージョンを市販のガラス板に膜厚 1 2 0 μ m ( d r y ) になるように塗布し、2 0 × 6 5 % R H の雰囲気下で 2 4 時間乾燥させ、ポリマーフィルムをガラス板から注意深く剥がし、そのポリマーフィルムを 5 c m × 5 c m の大きさに切り出し、ポリマーフィルム質量 ( 初期質量 ) を測定した。次いで、これを 2 5 のイオン交換水に浸漬し、2 4 時間後、水からポリマーフィルムを取り出し、表面の水分を清浄なる紙で軽くふき取った後、ポリマーフィルム質量 ( 浸漬後質量 ) を測定し、下記計算式にてフィルムの吸水率を求めた。

【 数 1 】

吸水率(質量%) =  
[(浸漬後のポリマーフィルム質量 - 浸漬前のポリマーフィルム質量) / 浸漬前のポリマーフィルム質量] × 100

【表 1】

処方／組成 (仕込み単位(g))	実施例								比較例			
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-1	1-2	1-3	1-4		
メタクリル酸メチル						123.75						
アクリル酸ブチル						123.75						
アクリル酸						2.5						
過硫酸アンモニウム						0.5						
炭酸水素ナトリウム						0.25						
イオン交換水						残部 *1						
[乳化剤]												
化合物[A2]／化合物[A3]=50/50(質量比)	5.0											
化合物[A3]		5.0				4.0						
化合物[A5]			5.0									
化合物[A6]				5.0								
化合物[A7]					5.0							
化合物[A9]							5.0					
比較品[1]								5.0				
比較品[2]									5.0			
比較品[3] (有効成分 40%)										12.5		
非イオン性汎用乳化重合用乳化剤 *2												
アニオン性汎用乳化重合用乳化剤 *3										5.0		
仕込み総計												
	500.0											
[評価項目]												
ポリマー	51.1	51.2	51.2	51.2	51.0	51.0	51.1	51.0	49.9	50.2	51.1	
ディスパージョン	0.05	0.05	0.06	0.08	0.09	0.03	0.04	0.07	0.22	0.10	0.82	
	0.25	0.18	0.17	0.18	0.17	0.20	0.15	0.18	0.88	0.18	0.16	
耐水白化性 (日数)	>30	>30	>30	>30	>30	>30	27	21	25	14	3	
剥がれ状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△	x	x	
吸水率 (質量%)	9.5	4.5	4.7	6.8	4.4	9.5	12.0	17.5	28.8	30.3	36.7	

\*1) 乳化剤有効成分濃度により調整

\*2) ポリオキシアルキレン分岐ジシルエーテル(第一工業製薬(株)製、「ノイゲンXL-400」、反応性基なし)

\*3) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム(第一工業製薬(株)製、「ハイテノールLA-12」、反応性基なし)

【表 2】

処方／組成 (仕込み単位(g))	実施例			参考例	比較例				
	2-1	2-2	2-3	3-1	2-1	2-2	2-3	2-4	
スチレン	123.75								
アクリル酸ブチル	123.75								
アクリル酸	2.5								
過硫酸アンモニウム	0.5								
炭酸水素ナトリウム	0.25								
イオン交換水	残部 *1								
[乳化剤]									
化合物[A3]	5.0								
化合物[A5]		5.0							
化合物[A6]			5.0						
化合物[A9]				5.0					
比較品[1]					5.0				
比較品[2]						5.0			
比較品[3]							5.0		
アニオン性汎用乳化重合用乳化剤 *2								5.0	
仕込み総計				500.0					
[評価項目]									
ポリマー ディスパージョン	固形分 (質量%)	50.4	51.1	50.9	51.0	50.1	49.3	50.5	50.9
	重合安定性 (質量%)	0.06	0.10	0.11	0.05	0.20	1.23	0.11	0.13
	平均粒子径 (μm)	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.22	0.19	0.15
	起泡性・直後泡高さ (ml)	205	215	210	200	345	255	355	330
	起泡性・泡切れ性 (%)	28	29	30	28	69	65	78	59
	機械的安定性 (質量%)	<0.01	0.02	0.02	0.01	0.56	0.65	0.19	0.15
	乳化剤共重合率 (%)	88	84	85	80	45	33	31	—
ポリマーフィルム	耐水白化性 (日数)	18	17	16	12	5	4	3	1
	剥がれ状態	◎	◎	◎	○	×	△	×	×
	吸水率 (質量%)	5.3	5.2	5.4	10.0	18.3	19.5	20.3	36.0

\* 1) 乳化剤有効成分濃度により調整

\* 2) ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸アンモニウム(第一工業製薬(株)製、「ハイテノールNF-13」反応性基なし)

10

20

【表 3】

処方／組成 (仕込み単位(g))	実施例				比較例				
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-1	3-2	3-3	3-4
酢酸ビニル	187.5								
アクリル酸ブチル	62.5								
過硫酸アンモニウム	0.5								
炭酸水素ナトリウム	0.25								
イオン交換水	残部 *1								
[乳化剤]									
化合物[A1]／化合物[A3]=50/50(質量比)	5.0								
化合物[A3]		5.0			4.0				
化合物[A4]			5.0						
化合物[A8]				5.0					
比較品[1]						5.0			
比較品[2]							5.0		
比較品[3]								5.0	
非イオン性汎用乳化重合用乳化剤 *2									
アニオン性汎用乳化重合用乳化剤 *3					1.0				5.0
仕込み総計									
500.0									
[評価項目]									
固形分 (質量%)	50.8	51.0	50.9	50.7	50.6	50.1	48.5	50.9	51.0
重合安定性 (質量%)	0.04	0.06	0.09	0.05	0.08	0.18	0.94	0.38	0.06
平均粒子径 (μm)	0.27	0.16	0.18	0.16	0.20	0.17	0.28	0.19	0.16
起泡性・直後泡高さ (ml)	265	285	270	275	290	325	280	352	315
起泡性・泡切れ性 (%)	31	32	35	31	31	68	57	73	65
機械的安定性 (質量%)	<0.01	0.01	<0.01	0.05	<0.01	0.03	0.12	0.38	0.02
乳化剤共重合率 (%)	86	92	85	88	83	83	52	36	—
耐水白化性 (日数)	>30	>30	>30	>30	>30	>30	3	5	1
剥がれ状態	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	x
吸水率 (質量%)	14.7	17.5	15.5	16.1	15.4	30.4	33.8	37.0	—

\* 1) 乳化剤有効成分濃度により調整

\* 2) ポリオキシエチレン分岐デシルエーテル(第一工業製薬(株)製、「ノイゲンXL-400」、反応性基なし)

\* 3) ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸アンモニウム(第一工業製薬(株)製、「ハイテノールNF-17」、反応性基なし)

10

20

30

40

【表 4】

処方／組成 (仕込み単位(g))	実施例			比較例				
	4-1	4-2	4-3	4-1	4-2	4-3	4-4	
スチレン	20.0							
ブタジエン	20.0							
過硫酸カリウム	0.12							
ナフタレンスルホン酸ナトリウムホリマリン縮合物 (有効成分 40%)	0.30							
炭酸ナトリウム	0.12							
ドデシルメルカプタン	0.12							
イオン交換水	残部 *1							
p-tert-ブチルカテコール	0.12							
[乳化剤]								
化合物[A3]	1.2							
化合物[A5]		1.2						
化合物[A7]			1.2					
比較品[1]				1.2				
比較品[2]					1.2			
比較品[3]						1.2		
ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸 ナトリウム (有効成分 50%)*2							2.4	
仕込み総計				100.0				
[評価項目]								
ポリマー ディスパージョン	固形分 (質量%)	39.7	39.7	39.4	39.0	37.1	39.1	39.8
	フィルターろ過性	◎	◎	◎	△	×	△	◎
	起泡性・直後泡高さ (ml)	175	165	180	235	160	255	295
	起泡性・泡切れ性 (%)	32	30	40	65	50	68	75
	機械的安定性 (質量%)	<0.01	0.02	0.02	0.54	1.44	0.22	0.04
	乳化剤共重合率 (%)	82	81	78	55	32	33	—

\*1) 乳化剤有効成分濃度により調整

\*2) 非反応性型乳化剤

10

20



【 表 5 】

処方／組成 (仕込み単位(g))	実施例				参考例				比較例				
	5-1	5-2	5-3	5-4	5-1	5-2	5-3	5-4	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
スチレン									123.75				
アクリル酸ブチル									123.75				
アクリル酸									2.5				
過硫酸アンモニウム									0.5				
炭酸水素ナトリウム									0.25				
イオン交換水									残部 *1				
[乳化剤]													
化合物[B3]	5.0												
化合物[B4]		5.0											
化合物[B6]			5.0										
化合物[B7]				5.0									
化合物[B8]					5.0								
比較品[1]								5.0					
比較品[2]									5.0				
比較品[3]										5.0			
比較品[4]											5.0		
アニオン性汎用乳化重合用乳化剤 *2												5.0	
仕込み総計													500.0
[評価項目]													
固形分 (質量%)	50.8	51.0	50.6	50.7	50.5	50.1	49.3	50.5	50.7	50.9	50.7	50.9	
重合安定性 (質量%)	0.04	0.11	0.07	0.05	0.06	0.20	1.23	0.11	0.20	0.13	0.20	0.13	
平均粒子径 (μm)	0.14	0.16	0.15	0.15	0.16	0.15	0.22	0.19	0.18	0.15	0.18	0.15	
起泡性 (ml)	203	210	208	202	211	345	255	355	215	330	215	330	
機械的安定性 (質量%)	<0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.56	0.65	0.19	0.25	0.15	0.25	0.15	
乳化剤共重合率 (%)	87	85	88	84	87	45	33	31	85	—	85	—	
耐水白化性 (日数)	16	15	18	17	12	5	4	3	9	1	9	1	
剥がれ状態	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	×	△	×	△	×	
吸水率 (質量%)	5.2	5.7	5.4	5.3	8.0	18.3	19.5	20.3	19.0	36.0	19.0	36.0	

\*1) 乳化剤有効成分濃度により調整

\*2) ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸アンモニウム(第一工業製薬(株)製、「ハイテノールNF-13」、反応性基なし)

【 表 6 】

処方／組成 (仕込み単位(g))	実施例						比較例					
	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-1	6-2	6-3	6-4		
メタクリル酸メチル	123.75											
アクリル酸ブチル	123.75											
アクリル酸	2.5											
過硫酸アンモニウム	0.5											
成酸水素ナトリウム	0.25											
イオン交換水	残部 *1											
[乳化剤]												
化合物[B1]／化合物[B3]=50／50(質量比)	5.0											
化合物[B2]／化合物[B3]=50／50(質量比)												
化合物[B3]		5.0	5.0					4.0				
化合物[B4]				5.0								
化合物[B5]					5.0							
比較品[1]							5.0					
比較品[2]									5.0			
比較品[3] (有効成分 40%)										12.5		
非イオン性汎用乳化重合用乳化剤 *2											1.0	
アニオン性汎用乳化重合用乳化剤 *3											5.0	
[評価項目]	仕込み総計											
	500.0											
固形分 (質量%)	51.0	51.2	51.1	51.2	51.0	51.1	51.0	49.9	50.2	51.1	51.1	
重合安定性 (質量%)	0.09	0.08	<0.01	0.03	0.06	0.05	0.07	0.22	0.10	0.82	0.82	
平均粒子径 (μm)	0.23	0.20	0.16	0.15	0.17	0.15	0.18	0.88	0.18	0.16	0.16	
耐水白化性 (日数)	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	21	14	3	3	
剥がれ状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	x	x	x	
吸水率 (質量%)	7.2	7.6	5.3	5.0	6.2	4.7	17.5	28.8	30.3	36.7	36.7	

\*1) 乳化剤有効成分濃度により調整

\*2) ポリオキシアルキレン分岐シリルエーテル(第一工業製薬(株)製、「ノイゲンXL-400」、反応性基なし)

\*3) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム(第一工業製薬(株)製、「ハイテノールLA-12」、反応性基なし)

【 産業上の利用可能性 】

【 0087 】

本発明の乳化重合用乳化剤を添加して得られるポリマーディスパーションは、例えば、粘着剤、接着剤、被覆剤、含浸補強剤等として、樹脂、金属、紙、木材、布の他、コンクリートなどに適用することができる。また、ポリマーディスパーションあるいはポリマーディスパーションから取り出した固形ポリマーは、樹脂、ゴム、ポリマーの改質剤に使用することができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 小笠原 亜沙子  
京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内
- (72)発明者 橋本 賀之  
京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開昭62-286528(JP,A)  
特開昭63-012334(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 2/00-2/60  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)