

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-144706

(P2012-144706A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8F 214/06	(2006.01)	CO8F 214/06		4 J O 1 1
CO8F 2/00	(2006.01)	CO8F 2/00	A	4 J O 3 9
CO9D 11/00	(2006.01)	CO9D 11/00		4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-266662 (P2011-266662)	(71) 出願人	000226666
(22) 出願日	平成23年12月6日 (2011.12.6)		日信化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-287926 (P2010-287926)		福井県越前市北府二丁目17番33号
(32) 優先日	平成22年12月24日 (2010.12.24)	(74) 代理人	100079304
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	加藤 真人
			福井県越前市北府二丁目17番33号 日信化学工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂及びその製造方法並びにインキ

(57) 【要約】

- 【解決手段】 (A) 塩化ビニル単量体 60 ~ 95 質量%、
 (B) 脂肪酸ビニル単量体 2 ~ 15 質量%、
 (C) エポキシ基含有ビニル単量体 0.25 ~ 1.5 質量%、
 (D) ヒドロキシル基含有ビニル単量体 2 ~ 30 質量%

を共重合するに際し、重合中に (A) 塩化ビニル単量体及び (D) ヒドロキシル基含有ビニル単量体のそれぞれ一部を上記の使用量範囲内でそれぞれ追加仕込みすることとを特徴とする塩化ビニル系樹脂の製造方法。

【効果】 本発明によれば、熱安定性、有機溶剤への溶解性に優れ、白色顔料へ使用可能な塩化ビニル系樹脂が得られる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 塩化ビニル単量体 60 ~ 95 質量%、
 (B) 脂肪酸ビニル単量体 2 ~ 15 質量%、
 (C) エポキシ基含有ビニル単量体 0.25 ~ 1.5 質量%、
 (D) ヒドロキシ基含有ビニル単量体 2 ~ 30 質量%
 を共重合するに際し、重合中に (A) 塩化ビニル単量体及び (D) ヒドロキシ基含有ビニル単量体のそれぞれ一部を上記の使用量範囲内でそれぞれ追加仕込みすることを特徴とする塩化ビニル系樹脂の製造方法。

【請求項 2】

10

更に、(C) 成分であるエポキシ基含有ビニル単量体の一部を上記使用量範囲内で追加仕込みすることを特徴とする請求項 1 記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

【請求項 3】

初期仕込みの (A) 塩化ビニル単量体と追加仕込みの (A) 塩化ビニル単量体の仕込み量比が質量比として 20 : 80 ~ 60 : 40 である請求項 1 又は 2 記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

【請求項 4】

初期仕込みの (D) ヒドロキシ基含有ビニル単量体と追加仕込みの (D) ヒドロキシ基含有ビニル単量体の仕込み量比が質量比として 10 : 90 ~ 40 : 60 である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

20

【請求項 5】

追加仕込みの (D) ヒドロキシ基含有ビニル単量体の追加時間が、追加仕込みの (A) 塩化ビニル単量体の追加時間の 30 ~ 150 % である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

【請求項 6】

塩化ビニル系樹脂がインキの結合剤用である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の製造方法により得られた塩化ビニル系樹脂。

【請求項 8】

30

請求項 7 記載の塩化ビニル系樹脂を含有したインキ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インキ顔料との分散性に優れ、かつ耐久性が良好な塗膜を与える塩化ビニル系樹脂及びその製造方法並びに該塩化ビニル系樹脂を含有したインキに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、インキには塗膜の耐久性及び発色性の向上のため、顔料との分散性に優れた水酸基を含有する塩化ビニル系樹脂を用いてきた。例えば、特開 2001-271015 号公報 (特許文献 1) の実施例 3 では、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体樹脂をケン化反応することによって得られた樹脂をポリエステルポリウレタン樹脂と併用している。また、特開 2005-120225 号公報 (特許文献 2) では、有機溶媒系の金属コロイドと塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の少なくとも一部を水酸基含有単量体成分にて変性した結着樹脂を用いたインキ組成物を開示しており、明細書中に塩化ビニル - 酢酸ビニル - ビニルアルコール 3 元共重合体が記載されている。しかし、こういった樹脂は、樹脂自体が着色しており、熱安定性が悪く、特に白色顔料への使用には不向きであった。また、ケン化工程が加わるため、生産効率が下がるという欠点があった。

40

【0003】

一方、特許文献 1 の実施例 6 では、塩化ビニル - 酢酸ビニル - アクリル酸ヒドロキシル

50

エチル共重合物をポリエステルポリオール樹脂と併用している。また、特許文献 2 では、有機溶媒系の金属コロイドと塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の少なくとも一部を水酸基含有単量体成分にて変性した結着樹脂を用いたインキ組成物を開示しており、明細書中に塩化ビニル - 酢酸ビニル - ヒドロキシアルキルアクリレート 3 元共重合体が記載されている。更に、国際公開第 2 0 0 6 / 0 9 5 6 1 1 号パンフレット（特許文献 3）では、導電性物質と、塩化ビニル / 酢酸ビニル / （メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル共重合体樹脂とを含む導電性インキが開示されている。しかしながら、これらは重合開始前に原料を一括投入し、次いで重合することで得られる樹脂であり、樹脂の有機溶剤への溶解性が十分なレベルではなく、従ってインキ特性も満足できるものではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 4】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 2 7 1 0 1 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 1 2 0 2 2 5 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2 0 0 6 / 0 9 5 6 1 1 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、従来の水酸基を含有する塩化ビニル系樹脂の優れた特性を損なうことなく、熱安定性、有機溶剤への溶解性に優れ、白色顔料へ使用可能な塩化ビニル系樹脂及びその製造方法並びにインキ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】

【0 0 0 6】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、

- | | |
|--------------------|-----------------------|
| (A) 塩化ビニル単量体 | 6 0 ~ 9 5 質量 %、 |
| (B) 脂肪酸ビニル単量体 | 2 ~ 1 5 質量 %、 |
| (C) エポキシ基含有ビニル単量体 | 0 . 2 5 ~ 1 . 5 質量 %、 |
| (D) ヒドロキシ基含有ビニル単量体 | 2 ~ 3 0 質量 % |

を共重合するに際し、重合中に (A) 塩化ビニル単量体及び (D) ヒドロキシ基含有ビニル単量体のそれぞれ一部を上記の使用量範囲内で追加仕込みすることにより、熱安定性に優れ、有機溶剤への溶解性に優れ、白色顔料に使用可能な塩化ビニル系樹脂が得られ、従ってこの塩化ビニル系樹脂がインキの結合剤として有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

【0 0 0 7】

従って、本発明は、下記に示す塩化ビニル系樹脂及びその製造方法並びにインキを提供する。

- | | |
|--------------------|-----------------------|
| [1] (A) 塩化ビニル単量体 | 6 0 ~ 9 5 質量 %、 |
| (B) 脂肪酸ビニル単量体 | 2 ~ 1 5 質量 %、 |
| (C) エポキシ基含有ビニル単量体 | 0 . 2 5 ~ 1 . 5 質量 %、 |
| (D) ヒドロキシ基含有ビニル単量体 | 2 ~ 3 0 質量 % |

を共重合するに際し、重合中に (A) 塩化ビニル単量体及び (D) ヒドロキシ基含有ビニル単量体のそれぞれ一部を上記の使用量範囲内でそれぞれ追加仕込みすることを特徴とする塩化ビニル系樹脂の製造方法。

[2] 更に、(C) 成分であるエポキシ基含有ビニル単量体の一部を上記使用量範囲内で追加仕込みすることを特徴とする [1] 記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

[3] 初期仕込みの (A) 塩化ビニル単量体と追加仕込みの (A) 塩化ビニル単量体の仕込み量比が質量比として 2 0 : 8 0 ~ 6 0 : 4 0 である [1] 又は [2] 記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

[4] 初期仕込みの (D) ヒドロキシ基含有ビニル単量体と追加仕込みの (D) ヒドロ

10

20

30

40

50

キシ基含有ビニル単量体の仕込み量比が質量比として10:90~40:60である[1]~[3]のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

[5]追加仕込みの(D)ヒドロキシル基含有ビニル単量体の追加時間が、追加仕込みの(A)塩化ビニル単量体の追加時間の30~150%である[1]~[4]のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

[6]塩化ビニル系樹脂がインキの結合剤用である[1]~[5]のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

[7][1]~[6]のいずれかに記載の製造方法により得られた塩化ビニル系樹脂。

[8][7]記載の塩化ビニル系樹脂を含有したインキ。

【発明の効果】

10

【0008】

本発明によれば、熱安定性、有機溶剤への溶解性に優れ、白色顔料へ使用可能な塩化ビニル系樹脂が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明について詳しく説明する。本発明の塩化ビニル系樹脂の製造方法は、(A)塩化ビニル単量体60~95質量%、(B)脂肪酸ビニル単量体2~15質量%、(C)エポキシ基含有ビニル単量体0.25~1.5質量%、(D)ヒドロキシル基含有ビニル単量体2~30質量%を共重合するものである。

この場合、重合中に(A)、(D)成分の単量体をそれぞれ追加仕込みすることを特徴とするものであり、更に(C)成分の追加仕込みすることが推奨されるものである。

20

【0010】

ここで、(A)塩化ビニル単量体は、塗膜に強靱性と高い表面硬度を付与するが、その量は60~95質量%であり、70~85質量%が好ましい。60質量%未満であると、印刷インキ塗膜の強度が低下し、95質量%を超えると、有機溶剤に対する溶解性が低下し、インキ用塗料の粘度が高くなって分散性が低下する。また、初期仕込みの塩化ビニル単量体と追加仕込みの塩化ビニル単量体の仕込み量比は質量比として20:80~60:40であり、30:70~50:50が好ましい。20:80より初期仕込みの塩化ビニル単量体が少ない場合は、重合初期の酢酸ビニル単量体濃度が極端に多くなり、最終的に得られた樹脂が組成不均一となる。その結果、樹脂溶解性が低下するといった不具合が生じる場合があり、60:40より初期仕込みの塩化ビニル単量体が多い場合は、重合初期の塩化ビニル単量体濃度が極端に多くなり、最終的に得られた樹脂が組成不均一となる。その結果、樹脂溶解性が低下するといった不具合が生じる場合がある。

30

【0011】

(B)脂肪酸ビニル単量体の量は2~15質量%であり、5~10質量%が好ましい。2質量%未満であると、有機溶剤に対する溶解性の低下と共に印刷インキ用塗料の粘度が高くなって分散性が低下する。15質量%を超えると、塗膜の強度や耐久性が低下する。脂肪酸ビニル単量体としては、酢酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられ、酢酸ビニルが好ましい。

40

【0012】

(C)エポキシ基含有ビニル単量体の量は0.25~1.5質量%であり、0.4~0.9質量%が好ましい。0.25質量%未満であると、樹脂自体の熱安定性が低下するといった不具合が生じ、1.5質量%を超えると樹脂自体の溶剤への溶解性が低下するといった不具合が生じる。エポキシ基含有ビニル単量体としては、メチルグリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルフェノールグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

【0013】

(D)ヒドロキシル基含有ビニル単量体の量は2~30質量%であり、5~20質量%が好ましい。2質量%未満であると、印刷インキの発色性や耐久性、密着性の面で性能が

50

劣化し、30質量%を超えると、ガラス転移温度が低下してブロッキング等の問題が発生する。また、初期仕込みのヒドロキシル基含有ビニル単量体と追加仕込みのヒドロキシル基含有ビニル単量体の仕込み質量比は10:90~40:60であり、20:80~30:70が好ましい。10:90より初期仕込みのヒドロキシル基含有ビニル単量体が少ない場合は、重合安定性が低下し、樹脂が凝集するといった不具合が生じる場合があり、40:60より初期仕込みのヒドロキシル基含有ビニル単量体が多い場合は、水溶性が強いヒドロキシル基含有モノマーのホモポリマーが多くなり、溶剤への溶解性が低下するといった不具合が生じる場合がある。ヒドロキシル基含有ビニル単量体としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノアリルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、(メタ)アリルアルコール、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等が挙げられ、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが好ましく、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが最も好ましい。

10

【0014】

更に、(C)エポキシ基含有ビニル単量体を追加仕込みする場合は、(C)成分と(D)ヒドロキシル基含有ビニル単量体はそれぞれ別途に追加してもよく、混合して追加してもよい。

20

追加仕込みする場合には、初期仕込みと追加仕込み比は、質量比で15:85~60:40で仕込むことが好ましい。

【0015】

ここで、初期仕込みは、好ましくは重合開始前(重合温度に昇温する前)に行う。また、追加仕込みする際に、各成分(A),(C),(D)の添加時期は、所定の重合温度、具体的には重合温度が50~80の範囲の所定温度になった時点で添加を開始することが好ましく、この場合該重合温度に達してから1時間以内、更に好ましくは30分以内に追加を開始することが好ましい。追加開始が遅れると、樹脂が凝集する場合がある。なお、(A)成分の追加仕込みは、好ましくは3~12時間、更に好ましくは4~10時間かけて行うことが好ましい。(C),(D)成分の追加仕込みは、好ましくは1~18時間、更に好ましくは2~10時間かけて行うことが好ましい。また、追加仕込みの(D)ヒドロキシル基含有ビニル単量体の追加時間は、追加仕込みの(A)塩化ビニル単量体の追加時間の30~150%であることが好ましく、60~110%が更に好ましい。30%を下回っても150%を超えても有機溶剤への溶解性が悪くなる場合がある。

30

【0016】

この他に必要に応じて共重合性の単量体を使用することができ、これらには、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、アクリルニトリル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、塩化ビニリデン等が挙げられる。これらの単量体は本発明の効果を損なわない限り、全単量体の10質量%以下の範囲で使用する

40

【0017】

本発明の塩化ビニル系樹脂の製造に際しては、環状有機燐化合物を有する連鎖移動剤を使用する場合がある。この連鎖移動剤としては、ジヒドロオキサフォスファフェナンスレン系リン化合物が好ましく、使用量は単量体合計量に対して0.3~0.6質量%であり、0.4~0.5質量%が好ましい。0.3質量%未満では、所定濃度における塗料粘度が高くなって作業性が著しく悪くなり取り扱いが困難となる場合がある。0.6質量%を超えると、インキ塗膜が脆くなるなど物理的強度が低下し、耐久性も低下する場合がある。

【0018】

50

本発明の塩化ビニル系樹脂は懸濁重合によって得ることが有効である。即ち、重合器内を窒素置換後にイオン交換水、懸濁剤、重合開始剤、塩化ビニル単量体の一部、脂肪族ビニル単量体全部、エポキシ基含有ビニル単量体の全部又は一部、ヒドロキシ基含有ビニル単量体の一部を圧入して窒素雰囲気下で反応温度まで昇温して反応をスタートさせ、残りの塩化ビニル単量体、ヒドロキシ基含有ビニル単量体を所定時間内に追加し、更にエポキシ基含有ビニル単量体を反応中に追加しながら懸濁重合を行う。

【0019】

懸濁剤としては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分ケン化物、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、マレイン酸-スチレン共重合体、マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の如き合成高分子、及びデンプン、ゼラチン等の天然高分子、ポリエチレンオキサイド、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体等が挙げられ、中でもヒドロキシプロピルメチルセルロースが好ましい。懸濁剤の使用量は、単量体合計量に対して0.05~0.3質量%が好ましく、1種又は2種以上使用される。

10

【0020】

重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,3,5-トリメチルヘキサノールパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ブチルパーオキシネオデカネート、ジ-3,5,5-トリメチルヘキサノールパーオキサイド等の有機過酸化物や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)バレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられ、これらを単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。重合開始剤の使用量は、単量体合計量に対して0.1~0.3質量%が好ましい。

20

【0021】

重合媒体としてのイオン交換水は、単量体合計量に対して50~200質量%が好ましい。また、50質量%を超えない範囲でメタノールやイソプロピルアルコール等の水溶性のアルコールを併用することができる。

【0022】

また、重合温度は、50~80℃が好ましく、55~75℃が更に好ましい。

30

本発明におけるビニル単位の平均重合度は、上記要因を適切に選定し、150~400の範囲にすることが好ましい。

【0023】

重合に際しては、以上に記した連鎖移動剤、重合開始剤、懸濁安定剤等を重合開始時に一括して重合系に添加してもよいし、重合中に分割して添加することもできる。

【0024】

以上のような懸濁重合によって、本発明の塩化ビニル系樹脂が得られ、その後水性媒体から分離されて乾燥される。なお、得られた乾燥粉末の平均粒径は、好ましくは50~300μmである。また、この塩化ビニル系樹脂のビニル単位の平均重合度は150~400であることが好ましい。

40

【0025】

塩化ビニル系共重合樹脂の乾燥粉末は、種々の有機溶媒に溶解し、得られた溶液からインキ等が作られる。用いられる有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等のプロトン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤などが挙げられ、これらは単独又は2種を組み合わせ用いることができる。

【0026】

上記のようにして得られた塩化ビニル系樹脂は、インキの結合剤として好適に用いられ

50

る。インキ用塗料製造時に上記樹脂を結合剤用樹脂として使用する際、必要に応じて、他の樹脂を併用してもよく、併用し得る樹脂としてはポリウレタン樹脂、ニトロセルロース、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等の重合体又は共重合体などの各樹脂が例示される。これらのうちではポリウレタン樹脂が好ましい。この場合、本発明の塩化ビニル系樹脂の配合量は、インキ中40質量%以下が好ましく、1～25質量%の範囲が更に好ましい。なお、上記有機溶剤はインキ中に30質量%以上含まれることが好ましく、50質量%以上が更に好ましい。

【0027】

本発明に使用される顔料をカラーインデックスで示すと、ピグメントホワイト4、ピグメントホワイト6、ピグメントホワイト21、ピグメントブラック7、ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4、15:6、60、ピグメントグリーン7、36、ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、57:1、97、122、149、168、177、178、179、206、207、209、242、254、255、ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、94、95、109、110、117、120、125、128、137、138、139、147、148、150、151、154、155、166、168、180、185、213、ピグメントオレンジ36、43、51、55、59、61、71、74等が挙げられる。顔料はインキ中に0.1～10質量%含まれることが好ましい。

【実施例】

【0028】

以下、本発明を具体例で説明する。なお、下記例中の部及び%はそれぞれ質量部、質量%である。

【0029】

[製造例1]

攪拌装置を備えたオートクレーブに、窒素置換後、脱イオン水100部、メタノール40部、塩化ビニル32部、酢酸ビニル5部、グリシジルメタクリレート0.2部、ヒドロキシプロピルアクリレート3.55部、懸濁剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースを0.1部、重合開始剤としてジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを0.026部、ジ-3,5,5-トリメチルヘキサノールパーオキシドを0.25部仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌しながら63℃に昇温し、63℃に到達直後に塩化ビニル48部を6時間で、グリシジルメタクリレート0.6部、ヒドロキシプロピルアクリレート10.65部を混合したものを5.4時間で連続圧入し、共重合反応させた。オートクレーブ内圧が0.3MPaになった時点で残圧を抜き、冷却して樹脂スラリーを取り出し、ろ過、乾燥して塩化ビニル系共重合樹脂を得た。この樹脂の平均重合度、溶解性、耐熱安定性、粒度を測定し、その結果を表1に示した。なお、各樹脂の物性評価は、以下のように行なった。

【0030】

a. 平均重合度

試料をニトロベンゼンに溶解し、30.0℃の雰囲気下でウペローデ粘度計にて落下に要する時間を測定し、得られた秒数を換算表にてビニル単位の重合度を計算する。

【0031】

b. 溶解性

塩化ビニル系共重合樹脂をメチルイソブチルケトン50部、トルエン50部の混合溶剤又は酢酸エチル100部に20%濃度で溶解し、得られた溶液をガラス管に入れ、底に書いてある文字が見えるところの数値を読む(数値が大きいほど透明性が高い)。

○: 35cm以上

○: 5cm以上35cm未満

×: 5cm未満

【 0 0 3 2 】

c . 耐熱安定性

塩化ビニル系共重合樹脂を 8 0 で 5 時間加熱後、メチルイソブチルケトン 5 0 部、トルエン 5 0 部の混合溶剤に溶解し、4 段階評価した。色度は前もって 1 , 0 0 0 m L の水に溶解した K_2CrO_4 の m g 数で検量線を求めた。例えば、色差濁度計の色度 2 0 とは K_2CrO_4 2 0 m g を 1 , 0 0 0 m L の水に溶解した溶液と同じ濃さの溶液色であることを示す。

: 溶液色 1 0 以下

○ : 溶液色 1 1 ~ 2 0

: 溶液色 2 1 ~ 4 9

× : 溶液色 5 0 以上

10

【 0 0 3 3 】

d . 粒度分布

J I S K - 0 0 6 9 により求めた 2 8 メッシュパス率で判定し、3 段階評価した。

○ : 2 8 メッシュパス率 9 9 . 0 % 以上

: 2 8 メッシュパス率 9 0 . 1 ~ 9 8 . 9 %

× : 2 8 メッシュパス率 9 0 . 0 % 以下

【 0 0 3 4 】

e . 発色性

塩化ビニル系共重合樹脂を酢酸エチルに固形分 2 0 質量 % となるように溶解し、その溶液に下記顔料 (A) 及び (B) をそれぞれ 2 質量 % 添加後攪拌した。その後、試料をガラス板に塗布し、5 0 で乾燥させた。得られた試料を色差計 (N I P P O N D E N S H O K U 社製 S E 2 0 0 0) にて測定し、J I S Z - 8 7 2 9 のごとく色を表示した。L * 値は明るさを表し、値が大きければ明るいことになる。また、a * 値は赤 - 緑軸を表し、値が大きければより赤いということになる。更に、b * 値は黄 - 青軸を表し、値が大きければより黄色いということになる。例えば、赤色評価の場合、L * 値、a * 値が高いほうが発色性に優れることになり、白色評価の場合、L * 値が高く、a * 値、b * 値が小さいほうがより白く、発色性が優れることになる。なお、製造例 1 0 を「 1 」として表記した。

20

(A) 赤色顔料ピグメントレッド 5 7 : 1

30

(B) 白色顔料ピグメントホワイト 6

【 0 0 3 5 】

[製造例 2]

攪拌装置を備えたオートクレーブに、窒素置換後、脱イオン水 1 0 0 部、メタノール 4 0 部、塩化ビニル 5 4 . 5 部、酢酸ビニル 2 . 5 部、グリシジルメタクリレート 0 . 3 7 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 0 . 9 3 部、懸濁剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースを 0 . 1 部、重合開始剤としてジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを 0 . 0 2 6 部、ジ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノールパーオキシサイドを 0 . 2 5 部仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌しながら 6 3 に昇温し、6 3 に到達直後に塩化ビニル 3 9 . 5 部を 6 時間で、グリシジルメタクリレート 0 . 5 3 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 1 . 6 7 部を混合したものを 2 . 4 時間で連続圧入し、共重合反応させた。オートクレーブ内圧が 0 . 3 M P a になった時点で残圧を抜き、冷却して樹脂スラリーを取り出し、ろ過、乾燥して塩化ビニル系共重合樹脂を得た。この樹脂の平均重合度、溶解性、耐熱安定性、粒度分布、発色性を測定し、その結果を表 1 に示した。

40

【 0 0 3 6 】

[製造例 3]

攪拌装置を備えたオートクレーブに、窒素置換後、脱イオン水 1 0 0 部、メタノール 4 0 部、塩化ビニル 1 5 . 6 部、酢酸ビニル 8 部、グリシジルメタクリレート 0 . 0 9 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 3 . 4 部、懸濁剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースを 0 . 1 部、重合開始剤としてジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート

50

を 0.026 部、ジ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノールパーオキシサイドを 0.25 部仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌しながら 63 に昇温し、63 に到達直後に塩化ビニル 49.4 部を 6 時間で、グリシジルメタクリレート 0.31 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 23.2 部を混合したものを 8.4 時間で連続圧入し、共重合反応させた。オートクレーブ内圧が 0.3 MPa になった時点で残圧を抜き、冷却して樹脂スラリーを取り出し、ろ過、乾燥して塩化ビニル系共重合樹脂を得た。この樹脂の平均重合度、溶解性、耐熱安定性、粒度分布、発色性を測定し、その結果を表 1 に示した。

【0037】

[製造例 4]

攪拌装置を備えたオートクレーブに、窒素置換後、脱イオン水 100 部、メタノール 40 部、塩化ビニル 32 部、酢酸ビニル 5 部、グリシジルメタクリレート 0.8 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 3.55 部、懸濁剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースを 0.1 部、重合開始剤としてジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを 0.026 部、ジ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノールパーオキシサイドを 0.25 部仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌しながら 63 に昇温し、63 に到達直後に塩化ビニル 48 部を 6 時間で、ヒドロキシプロピルアクリレート 10.65 部を 5.4 時間で連続圧入し、共重合反応させた。オートクレーブ内圧が 0.3 MPa になった時点で残圧を抜き、冷却して樹脂スラリーを取り出し、ろ過、乾燥して塩化ビニル系共重合樹脂を得た。この樹脂の平均重合度、溶解性、耐熱安定性、粒度分布、発色性を測定し、その結果を表 1 に示した。

10

20

【0038】

[製造例 5]

攪拌装置を備えたオートクレーブに、窒素置換後、脱イオン水 100 部、メタノール 40 部、塩化ビニル 80 部、酢酸ビニル 5 部、グリシジルメタクリレート 0.8 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 14.2 部、懸濁剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースを 0.1 部、重合開始剤としてジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを 0.026 部、ジ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノールパーオキシサイドを 0.25 部仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌しながら 63 に昇温し、共重合反応させた。オートクレーブ内圧が 0.3 MPa になった時点で残圧を抜き、冷却したところ、スケール化して塩化ビニル系共重合樹脂を得ることはできなかった。

30

【0039】

[製造例 6]

攪拌装置を備えたオートクレーブに、窒素置換後、脱イオン水 100 部、メタノール 40 部、塩化ビニル 38.8 部、酢酸ビニル 1.5 部、グリシジルメタクリレート 0.05 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 0.33 部、懸濁剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースを 0.1 部、重合開始剤としてジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを 0.026 部、ジ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノールパーオキシサイドを 0.25 部仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌しながら 63 に昇温し、63 に到達後に塩化ビニル 58.2 部を 6 時間で、グリシジルメタクリレート 0.15 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 0.97 部を混合したものを 1.68 時間で連続圧入し、共重合反応させた。オートクレーブ内圧が 0.3 MPa になった時点で残圧を抜き、冷却して樹脂スラリーを取り出し、ろ過、乾燥して塩化ビニル系共重合樹脂を得た。この樹脂の平均重合度、溶解性、耐熱安定性、粒度分布、発色性を測定し、その結果を表 1 に示した。

40

【0040】

[製造例 7]

攪拌装置を備えたオートクレーブに、窒素置換後、脱イオン水 100 部、メタノール 40 部、塩化ビニル 34.2 部、酢酸ビニル 1.6 部、グリシジルメタクリレート 0.64 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 10.2 部、懸濁剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースを 0.1 部、重合開始剤としてジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを 0.026 部、ジ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノールパーオキシサイドを 0.2

50

5部仕込み、窒素ガス雰囲気下に撹拌しながら63に昇温し、63に到達後に塩化ビニル22.8部を6時間で、グリシジルメタクリレート0.96部、ヒドロキシプロピルアクリレート15.2部を混合したものを9.3時間で連続圧入し、共重合反応させた。オートクレーブ内圧が0.3MPaになった時点で残圧を抜き、冷却して樹脂スラリーを取り出し、ろ過、乾燥して塩化ビニル系共重合樹脂を得た。この樹脂の平均重合度、溶解性、耐熱安定性、粒度分布、発色性を測定し、その結果を表1に示した。

【0041】

[製造例8]

撹拌装置を備えたオートクレーブに、窒素置換後、脱イオン水100部、メタノール40部、塩化ビニル12部、酢酸ビニル5部、グリシジルメタクリレート0.06部、ヒドロキシプロピルアクリレート1.1部、懸濁剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースを0.1部、重合開始剤としてジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを0.026部、ジ-3,5,5-トリメチルヘキサノールパーオキシサイドを0.25部仕込み、窒素ガス雰囲気下に撹拌しながら63に昇温し、63に到達後に塩化ビニル68部を6時間で、グリシジルメタクリレート0.74部、ヒドロキシプロピルアクリレート13.1部を混合したものを5.4時間で連続圧入し、共重合反応させた。オートクレーブ内圧が0.3MPaになった時点で残圧を抜き、冷却して樹脂スラリーを取り出し、ろ過、乾燥して塩化ビニル系共重合樹脂を得た。この樹脂の平均重合度、溶解性、耐熱安定性、粒度分布、発色性を測定し、その結果を表1に示した。

10

【0042】

[製造例9]

撹拌装置を備えたオートクレーブに、窒素置換後、脱イオン水100部、メタノール40部、塩化ビニル52部、酢酸ビニル5部、グリシジルメタクリレート0.36部、ヒドロキシプロピルアクリレート6.4部、懸濁剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースを0.1部、重合開始剤としてジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを0.026部、ジ-3,5,5-トリメチルヘキサノールパーオキシサイドを0.25部仕込み、窒素ガス雰囲気下に撹拌しながら63に昇温し、63に到達後に塩化ビニル28部を6時間で、グリシジルメタクリレート0.44部、ヒドロキシプロピルアクリレート7.8部を混合したものを5.4時間で連続圧入し、共重合反応させた。オートクレーブ内圧が0.3MPaになった時点で残圧を抜き、冷却して樹脂スラリーを取り出し、ろ過、乾燥して塩化ビニル系共重合樹脂を得た。この樹脂の平均重合度、溶解性、耐熱安定性、粒度分布、発色性を測定し、その結果を表1に示した。

20

30

【0043】

[製造例10]

撹拌装置を備えたオートクレーブに、窒素置換後、脱イオン水100部、メタノール40部、塩化ビニル70.4部、酢酸ビニル29.1部、グリシジルメタクリレート0.5部、懸濁剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースを0.035部、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシサイドを0.06部、ジ-3,5,5-トリメチルヘキサノールパーオキシサイドを0.01部仕込み、窒素ガス雰囲気下に撹拌しながら74に昇温し、共重合反応させた。オートクレーブ内圧が0.3MPaになった時点で残圧を抜き、冷却して樹脂スラリーを取り出し、ろ過、乾燥して塩化ビニル系共重合樹脂を得た。更に、この樹脂をケン化し、塩化ビニル87.6%、酢酸ビニル0.9%、ビニルアルコール11.5%の樹脂を得た。この樹脂の平均重合度、溶解性、耐熱安定性、粒度分布、発色性を測定し、その結果を表1に示した。

40

【0044】

[製造例11]

製造例1において、ヒドロキシプロピルアクリレートを重合前に全量配合させた以外は製造例1と同様にして、塩化ビニル樹脂を得た。その結果を表1に示した。

【0045】

【表 1】

			製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9	製造例 10	製造例 11
(A)塩化ビニル			80	94	65	80	80	97	57	80	80	70.4	80
(B)酢酸ビニル			5	2.5	8	5	5	1.5	16	5	5	29.1	5
(C)グリシジルメタクリレート			0.8	0.9	0.4	0.8	0.8	0.2	1.6	0.8	0.8	0.5	0.8
(D)ヒドロキシプロピル アクリレート			14.2	2.6	26.6	14.2	14.2	1.3	25.4	14.2	14.2	—	14.2
(A)初期／(A)追加			40:60	58:42	24:76	40:60	100:0	40:60	60:40	15:85	65:35	—	40:60
(D)初期／(D)追加			25:75	36:64	13:87	25:75	100:0	25:75	40:60	8:92	45:55	—	100:0
(D)追加時間／ (A)追加時間 [%]			90	40	140	90	—	28	155	90	90	—	—
平均重合度			330	270	320	330	—	290	280	320	300	300	330
溶 解 性	MIBK／トルエン =1／1		○	○	○	○	—	○	×	△	×	△	×
	酢酸エチル		○	○	○	○	—	×	×	×	×	△	×
耐熱安定性			○	◎	○	○	—	×	◎	○	○	×	○
粒度分布			○	○	○	○	—	○	△	△	△	○	△
発 色 性	(A)	L＊値	1.2	1.2	1.2	1.2	—	0.9	1	1	1	1	1.4
		a＊値	1.8	1.5	1.7	1.4	—	0.8	1	0.9	0.8	1	0.9
		b＊値	0.7	0.7	0.7	0.7	—	0.8	0.7	0.7	0.7	1	1
	(B)	L＊値	1.2	1.1	1.2	1.2	—	0.9	1	1	1	1	1.2
		a＊値	0.9	0.9	0.9	0.9	—	0.9	0.9	0.9	0.9	1	1
		b＊値	0.7	0.7	0.7	0.7	—	0.9	0.9	0.9	0.9	1	1.1

10

20

30

L*値、a*値、b*値：製造例10を「1」として表記した。

MIBK：メチルイソブチルケトン

フロントページの続き

(72)発明者 山村 普也

福井県越前市北府二丁目 1 7 番 3 3 号 日信化学工業株式会社内

(72)発明者 蒲 祐二

福井県越前市北府二丁目 1 7 番 3 3 号 日信化学工業株式会社内

F ターム(参考) 4J011 AA05 BB01 BB11 BB17 JA08 JB02 JB03 JB09 JB27

4J039 AB02 AD05 AD07 AD09 AE02 AE04 AE05 AE06 AE08 BE12

CA02 EA14 EA18 EA37

4J100 AC03P AG04R AG04S AL09Q AL10R AL10S CA06 DA01 DA39 EA05

FA03 FA21 JA07