

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4508449号
(P4508449)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

| | | | |
|---------------|-----------|------------|---|
| (51) Int. Cl. | | F I | |
| CO8F 2/22 | (2006.01) | CO8F 2/22 | |
| CO8F 2/44 | (2006.01) | CO8F 2/44 | B |
| CO8F 4/04 | (2006.01) | CO8F 4/04 | |
| CO8F 20/00 | (2006.01) | CO8F 20/00 | |

請求項の数 5 (全 7 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-81952 (P2001-81952) | (73) 特許権者 | 000211020 中央理化工業株式会社 |
| (22) 出願日 | 平成13年3月22日 (2001.3.22) | | 大阪府枚方市招提田近1丁目13番地 |
| (65) 公開番号 | 特開2002-275203 (P2002-275203A) | (74) 代理人 | 100074206 弁理士 鎌田 文二 |
| (43) 公開日 | 平成14年9月25日 (2002.9.25) | (74) 代理人 | 100084858 弁理士 東尾 正博 |
| 審査請求日 | 平成20年1月29日 (2008.1.29) | (74) 代理人 | 100087538 弁理士 鳥居 和久 |
| | | (72) 発明者 | 今城 英樹 大阪府枚方市招提田近1丁目13番地 中 央理化工業株式会社内 |
| | | 審査官 | 久保田 英樹 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系重合体エマルジョン及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体をアルコキシシラン化合物の存在下で、下記(1)に示される群から選ばれる水溶性アゾ系重合開始剤、及び下記(2)に示される群から選ばれる難水溶性重合開始剤を用いて乳化重合して得られるアクリル系重合体エマルジョン。

(1) 2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N[1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレイト、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、及び2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]。

(2) 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、及びジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート。

【請求項2】

上記の水溶性アゾ系重合開始剤と難水溶性重合開始剤との使用割合が、重量比で15/85~50/50である請求項1に記載のアクリル系重合体エマルジョン。

【請求項3】

上記水溶性アゾ系重合開始剤が 4, 4' - アゾビス - 4 - シアノ吉草酸である請求項 1 又は 2 に記載のアクリル系重合体エマルジョン。

【請求項 4】

上記難水溶性重合開始剤が 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルである請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のアクリル系重合体エマルジョン。

【請求項 5】

アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体をアルコキシシラン化合物の存在下で、下記(1)に示される群から選ばれる水溶性アゾ系重合開始剤、及び下記(2)に示される群から選ばれる難水溶性重合開始剤を用いて乳化重合するアクリル系重合体エマルジョンの製造方法。

(1) 2, 2' - アゾビス [2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) - プロピオンアミド]、2, 2' - アゾビス { 2 - メチル - N [1, 1' - ビス (ヒドロキシメチル) エチル] プロピオンアミド }、2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミド) ジハイドレイト、2, 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン]、4, 4' - アゾビス - 4 - シアノ吉草酸、及び 2, 2' - アゾビス [2 - (ヒドロキシメチル) プロピオニトリル]。

(2) 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、1, 1' - アゾビス - 1 - シクロヘキサカルボニトリル、及びジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、耐水性に優れたアクリル系重合体エマルジョンに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の大気汚染、作業環境改善、資源等の有効活用の観点から、有機溶剤型の塗料や接着剤等の代わりに水性エマルジョン型の塗料や接着剤等が使用されてきている。

【0003】

しかし、この水性エマルジョン型の塗料や接着剤等は耐水性等の面で溶剤型に劣る場合がある。これに対して、耐水性を向上させるため、所定の水溶性重合開始剤を用いること(特開平7-207217号公報、特開平6-25630号公報等)が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の方法で得られた水性エマルジョンの皮膜では、十分な耐水性を得られない場合がある。これに対し、所定の珪素化合物を用いて耐水性を向上することが考えられる(特開平5-194911号公報)。しかし、この方法を用いた場合、珪素化合物をエマルジョン樹脂内に十分に取り込めない場合があり、耐水性を十分に改良できない場合があった。

【0005】

そこで、この発明は、珪素含有有機化合物を用い、かつ、耐水性の向上したアクリル系重合体エマルジョンを得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この発明は、アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体を珪素含有有機化合物の存在下で、水溶性アゾ系重合開始剤及び難水溶性重合開始剤を用いて乳化重合することにより上記の課題を解決したのである。

【0007】

珪素含有有機化合物の存在下で、所定の水溶性重合開始剤及び難水溶性重合開始剤を用いて乳化重合するので、エマルジョン樹脂中に珪素含有有機化合物を十分に取り込むことが

10

20

30

40

50

できる。このため、得られるエマルジョンの皮膜は十分な耐水性を得ることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施形態を説明する。

【0009】

この発明にかかるアクリル系重合体エマルジョンは、アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体を珪素含有有機化合物の存在下で、水溶性アゾ系重合開始剤及び難水溶性重合開始剤を用い、乳化重合して得られるものである。

【0010】

上記アクリル系モノマーとは、(メタ)アクリル酸類、(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリルアミド系化合物等をいう。

10

【0011】

上記(メタ)アクリル酸類としては、(メタ)アクリル酸等があげられる。上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、 γ -エトキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等があげられる。また、(メタ)アクリルアミド系化合物としては、(メタ)アクリルアミド等があげられる。これらは、1種のみを使用することができ、また2種以上を混合して使用することもできる。

【0012】

なお、上記において(メタ)アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。

20

【0013】

上記重合性単量体には、上記アクリル系モノマーだけでなく、上記アクリル系モノマーと共重合可能な単量体であれば他のモノマーを含めることができる。

【0014】

このような例としては、酢酸ビニル、ビニル芳香族化合物、ハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチレン、ブタジエン、スチレン、モノオレフィン性不飽和スルホン酸等があげられる。

【0015】

上記珪素含有有機化合物とは、構成成分として珪素原子を含有する有機化合物をいい、アルコキシシラン化合物等が好ましい。このアルコキシシラン化合物としては、反応官能基を有さないアルコキシシランや、反応官能基を有するアルコキシシラン化合物等があげられる。

30

【0016】

上記反応官能基を有さないアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメチルシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、又はこれらの縮合物等があげられる。これらは単独もしくは複数の種類を混合して使用することができる。

40

【0017】

上記反応官能基を有するアルコキシシラン化合物としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルトリエトキシシラン、 γ -（3，

50

4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等があげられる。

【0018】

上記珪素含有有機化合物の使用量は、重合単量体100重量部に対し、0.1~50重量部がよく、0.2~40重量部が好ましい。0.1重量部より少ないと、十分な耐水性改良効果が得られないことがある。一方、50重量部より多いと、得られるアクリル系重合体エマルジョンの耐水性が悪化し、反応器壁等への付着も多くなることがある。

【0019】

この発明で使用される上記水溶性アゾ系重合開始剤としては、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]や、2,2'-アゾビス{2-メチル-N[1,1'-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレイト等のアゾアミド化合物、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸(以下、「ACVA」と略する。)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等があげられる。このうち、ACVAが、その分解温度やアルカリ塩としたときの水溶性に優れていること等から、特に好ましい。

【0020】

この発明で使用される上記難水溶性重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、「AIBN」と略する。)、2,2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサカルボニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート等があげられる。このうち、AIBNが、入手のしやすさや分解温度のバランス等の点で好ましい。

【0021】

上記水溶性アゾ系重合開始剤の使用量は、上記重合単量体100重量部に対し、0.01~2重量部がよく、0.05~1.5重量部が好ましい。0.01重量部より少ないと、重合が十分に進行せず、また反応管壁への付着も多くなる場合がある。一方、2重量部より多いと、得られるアクリル系重合体エマルジョンの耐水性が悪化傾向となる場合がある。

【0022】

上記難水溶性重合開始剤の使用量は、上記珪素含有有機化合物100重量部に対し、0.01~5重量部がよく、0.1~2重量部が好ましい。0.01重量部より少ないと、重合が十分に進行せず、また反応管壁への付着も多くなる場合がある。一方、5重量部より多いと、得られるアクリル系重合体エマルジョンの耐水性が悪化傾向となる場合がある。

【0023】

また、上記の水溶性アゾ系重合開始剤と難水溶性重合開始剤との使用割合は、水溶性アゾ系重合開始剤/難水溶性重合開始剤=15/85~50/50(重量比)がよく、20/80~45/55(重量比)が好ましい。15/85より小さいと、得られるアクリル系重合体エマルジョンの顔料分散性が悪化する場合がある。一方、50/50より大きいと、耐水性が不十分となりやすい。

【0024】

重合方法としては、上記重合性単量体に珪素含有有機化合物及び乳化剤を加えてモノマーエマルジョンを調整し、所定量の水溶性アゾ系重合開始剤及び難水溶性重合開始剤をよって乳化重合する方法があげられる。上記重合性単量体及び珪素含有有機化合物の仕込み方法としては、一括仕込み法、滴下法等、任意の方法を採用できる。さらに、必要に応じて、各種アルコール、アルデヒド、メルカプタン等の連鎖移動剤を各種弊害を生じない範囲内で使用する事もできる。

【0025】

10

20

30

40

50

上記乳化剤は、特に限定されるものではなく、公知のカチオン系乳化剤、アニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤、両イオン系乳化剤等を使用できる。

【0026】

得られたアクリル系重合体エマルジョンは、アクリル系重合体と珪素含有有機化合物とが結合したり、又は密接に絡み合った状態で存在するので、これから得られる皮膜は、十分な耐水性を有する。

【0027】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

【0028】

(実施例1)

攪拌翼、還流冷却管、温度計及び滴下ロートを備えた反応器に、イオン交換水60重量部と、界面活性剤として商品名 アクアロンHS-10(第一工業製薬(株)製)1.2重量部とを仕込み、68 に昇温した。

【0029】

さらに、攪拌しながら重合開始剤として、AIBN、ACVA(いずれも、大塚化学(株)製)をそれぞれ0.25重量部、0.05重量部加えた。

【0030】

次に、重合性単量体として、メタクリル酸メチル45.0重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル48.0重量部、メタクリル酸2.0重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル5.0重量部を混合し、これに珪素含有有機化合物としてメチルトリメトキシシランオリゴマー(二量体が主成分である。信越化学(株)製:KC-89)3.0重量部、界面活性剤として上記の商品名 アクアロンHS-10を1.8重量部、及びイオン交換水42.0重量部を加え、モノマーエマルジョンを作製した。

【0031】

得られたモノマーエマルジョンを滴下ロートにて、上記反応器中に3時間かけて連続滴下した。この滴下の間、反応温度を70~72 に保ち、滴下終了後、75 で熟成反応を4時間行った。

【0032】

反応終了後、25%アンモニア水1.0重量部、消泡剤(旭電化(株)製:商品名 アデカネートB-940)0.08重量部、及びクロロアセトアミド(クラリアントジャパン(株)製、防腐防黴剤)0.2重量部を添加し、不揮発分50%、粘度2000mPa·s、pH8.0のシリコン変性アクリル系重合体エマルジョンを得た。

【0033】

(比較例1)

上記のAIBN及びACVAの代わりに過硫酸アンモニウム0.3重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、不揮発分50%、粘度4000mPa·s、pH8.0のシリコン変性アクリル系重合体エマルジョンを得た。

【0034】

(比較例2)

上記のAIBN及びACVAの代わりにAIBN0.3重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、不揮発分48%、粘度200mPa·s、pH8.5のシリコン変性アクリル系重合体エマルジョンを得た。

【0035】

上記の実施例1及び比較例1及び2で得られた各シリコン変性アクリル系重合体エマルジョンを用いて、下記の各試験を行った。その結果を表1に示す。

【0036】

[濾過性試験]

得られた各エマルジョンを、100メッシュのろ過布を通過させた。その結果、金網を通過したものを○、通過できなかったものを×と評価した。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

[付着試験]

上記の各反応後、反応器及び攪拌羽根の樹脂の付着の様子を観察した。あまり付着していない場合を○、かなり付着している場合を×と評価した。

【 0 0 3 8 】

[臭気試験]

得られた各エマルジョンの臭気を評価した。臭気の少ないものを○、臭気の強いものを×と評価した。

【 0 0 3 9 】

[皮膜耐水性試験]

得られた各エマルジョンをガラス板上に約0.15mmの厚みとなるように塗布し、室温で1日乾燥させて試験皮膜を得た。

【 0 0 4 0 】

上記の試験皮膜を室温の水に浸漬し、白化の状態を観察した。白化しなかった場合は○、少し白化した場合は△、白化が激しい場合は×と評価した。

【 0 0 4 1 】

[顔料分散性試験]

得られた各エマルジョン100gに、顔料ペースト（大日本インキ化学工業（株）製：SD-7065）を20g加えて攪拌し、顔料の分散性を観察した。十分分散したものを○、分散性の悪いものを×と評価した。

【 0 0 4 2 】

【 表 1 】

| | | 実施例 | | 比較例 | |
|---------|-------|-----|---|-----|---|
| | | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 濾過性試験 | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 付着試験 | 反応器 | ○ | ○ | × | × |
| | 攪拌羽根 | ○ | ○ | × | × |
| 臭気試験 | | ○ | ○ | × | × |
| 被膜耐水性試験 | 1時間後 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 12時間後 | ○ | △ | ○ | ○ |
| | 24時間後 | ○ | × | △ | △ |
| 顔料分散性試験 | | ○ | ○ | × | × |

【 0 0 4 3 】

【 発明の効果 】

この発明は、珪素含有有機化合物の存在下で、所定の水溶性重合開始剤及び難水溶性重合開始剤を用いて乳化重合するので、エマルジョン樹脂中に珪素含有有機化合物を十分に取り込むことができる。このため、得られるエマルジョンの皮膜は十分な耐水性を得ることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01-108554(JP,A)
特開平03-062810(JP,A)
特開平08-269874(JP,A)
特開2000-336103(JP,A)
特開2000-313865(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00- 2/60
C08F 4/00- 4/82
C08L 1/00-101/16
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)