

(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2007-186625
(P2007-186625A)

(43) 公開日 平成19年7月26日(2007.7.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 2/24 (2006.01)	CO8F 2/24 A	4DO77
CO7C 43/205 (2006.01)	CO7C 43/205 CSP	4GO65
BO1F 17/42 (2006.01)	BO1F 17/42	4H006
BO1J 13/00 (2006.01)	BO1J 13/00 A	4J011

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-6713 (P2006-6713)	(71) 出願人	000003506 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(22) 出願日	平成18年1月13日 (2006.1.13)	(74) 代理人	100059225 弁理士 蔦田 璋子
		(74) 代理人	100076314 弁理士 蔦田 正人
		(74) 代理人	100112612 弁理士 中村 哲士
		(74) 代理人	100112623 弁理士 富田 克幸
		(74) 代理人	100124707 弁理士 夫 世進

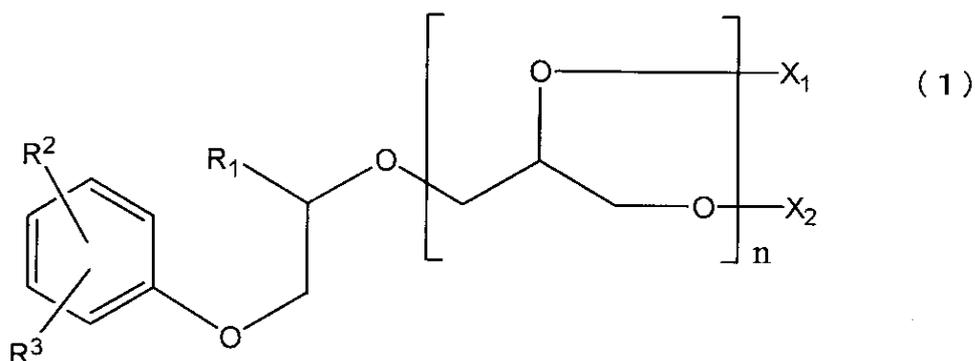
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳化重合用乳化剤、ポリマーエマルションの製造方法及びポリマーエマルション

(57) 【要約】

【課題】 親水基としてポリオキシアルキレン鎖を持たず、乳化重合時の安定性を良好なものとし、しかも、ポリマー及びポリマーフィルムの耐水性、接着性、耐熱性、耐候性等の諸特性が著しく改善された反応性乳化重合用乳化剤を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されることを特徴とする乳化重合用乳化剤である。



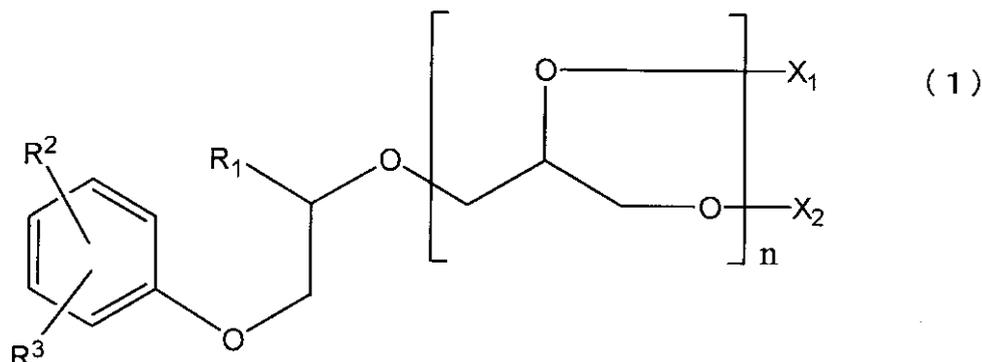
(式中、R₁ は炭化水素基である。R² 及びR³ はアルケニル基または水素原子であり、

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されることを特徴とする乳化重合用乳化剤。

【化 1】



10

(式中、 R_1 は炭化水素基である。 R^2 及び R^3 はアルケニル基または水素原子であり、 R^2 及び R^3 は一方又は両方がアルケニル基である。また、 R^2 及び R^3 は異なるアルケニル基でも良い。 X_1 及び X_2 は水素原子又は炭化水素基である。 n は 1 ~ 200 である。)

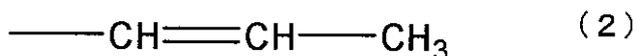
20

【請求項 2】

前記一般式(1)において、前記アルケニル基が下記一般式(2)~(4)で表されるアルケニル基であ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。

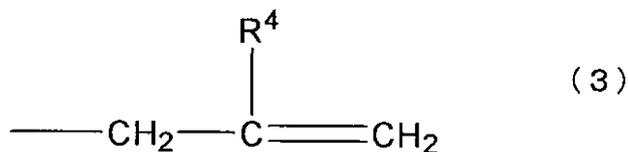
【化 2】

1-プロペニル基

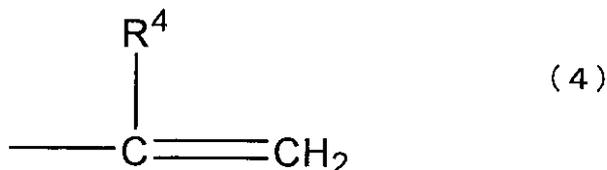


30

2-プロペニル基 (または 2-メチル-2-プロペニル基)



ビニル基 (または 1-メチルビニル基)



40

(R^4 は水素原子またはメチル基である。)

【請求項 3】

モノマーに対して請求項 1 又は 2 に記載の乳化重合用乳化剤を 0.1 ~ 20 重量%の量で使用し、水性媒体中で前記モノマーを重合させる、または前記モノマー重合後のポリマーに添加することを特徴とするポリマーエマルションの製造方法。

50

【請求項 4】

請求項 3 に記載のポリマーエマルションの製造方法により得られることを特徴とするポリマーエマルション。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳化重合する際に用いられる乳化重合用乳化剤、その乳化重合用乳化剤を使用したポリマーエマルションの製造方法、及びその製造方法により得られるポリマーエマルションに関する。

【背景技術】

10

【0002】

従来、ノニオン性の乳化重合用乳化剤としては、ノニルフェノールやオクチルフェノールにアルキレンオキシドを付加したポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルや高級アルコールにアルキレンオキシドを付加したポリオキシアルキレンアルキルエーテルが単独あるいは併用で使用されているが、ポリマーエマルションの安定性、また該エマルションから得られたポリマーフィルム of 性質等は、必ずしも十分に満足し得るものではなく、多くの解決すべき問題点が残されている。

【0003】

例えば、エマルションの重合安定性、得られたエマルションの機械安定性、化学安定性、凍結融解安定性、顔料混和性、貯蔵安定性等の問題が挙げられる。特に、機械的安定性については、改善すべき問題点が残されている。さらに、エマルションからポリマーフィルムを作成した際、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を生じている。また、エマルションを塩析または酸析等の手段によって破壊し、ポリマーを取り出す際、排水中に多くの乳化剤が含有され、河川汚濁の原因となるため、乳化剤の除去処理に多大の労力が必要となる。

20

【0004】

このような観点から従来の乳化重合用乳化剤の問題点を改善するため、反応基として共重合性の不飽和基を有し、親水基にポリオキシアルキレン鎖を導入した反応性乳化重合用乳化剤が数多く提案され、各種モノマーについて乳化重合が試みられている。これらの反応性乳化剤を乳化剤として使用したエマルションは重合時の安定性が良く、また、該エマルションから得られたポリマーフィルムは耐水性、接着性、耐熱性、耐候性において優れた性能を示すものである（例えば、特許文献 1～4）。

30

【0005】

しかしながら、このようなアルキレンオキサイドから誘導される反応性乳化重合用乳化剤の問題点として、未反応のアルキレンオキサイドが製品中に残存すること、副生成物として発がん性や刺激性の高い物質が発生することが挙げられる。例えば、合成時の有害なジオキサンの生成や、アルキレンオキサイド鎖の酸化分解により有害性のアルデヒド類を生成することが知られており、シックハウス症候群やVOC問題が騒がれる近年、アルデヒド等を含む乳化剤をエマルションの製造に用いるのは好ましくない。

【特許文献 1】特開平 8 - 4 1 1 1 2 号公報

40

【特許文献 2】特開平 4 - 5 0 2 0 4 号公報

【特許文献 3】特開昭 6 3 - 3 1 9 0 3 5 号公報

【特許文献 4】特開昭 6 2 - 1 0 4 8 0 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであって、その目的は親水基としてポリオキシアルキレン鎖を持たず、乳化重合時の安定性を良好なものとし、しかも、ポリマー及びポリマーフィルムの耐水性、接着性、耐熱性、耐候性等の諸特性が著しく改善された反応性乳化重合用乳化剤を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

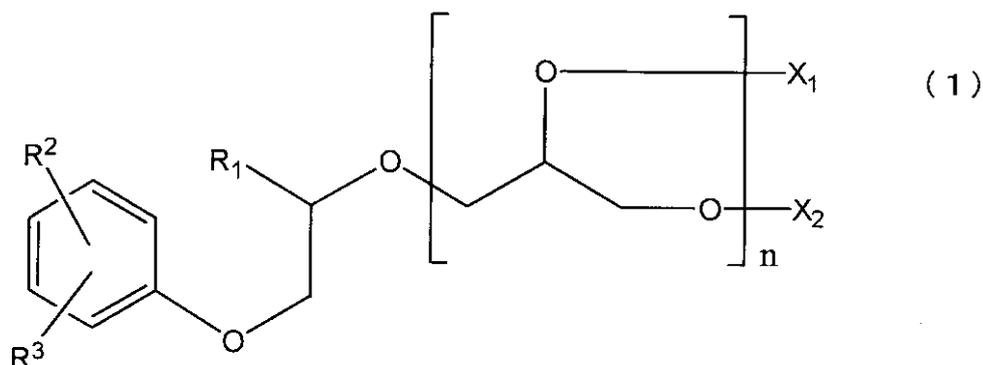
【0007】

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、共重合性の不飽和基を有し、親水基部分がポリグリセリンである乳化重合用乳化剤が適していることを見出し、本発明に到達したものである。

【0008】

即ち、本発明の乳化重合用乳化剤は、下記一般式(1)で表されることを特徴とするものである。

【化1】



10

20

【0009】

(式中、 R_1 は炭化水素基である。 R^2 及び R^3 はアルケニル基または水素原子であり、 R^2 及び R^3 は一方又は両方がアルケニル基である。また、 R^2 及び R^3 は異なるアルケニル基でも良い。 X_1 及び X_2 は水素原子又は炭化水素基である。 n は 1 ~ 200 である。)

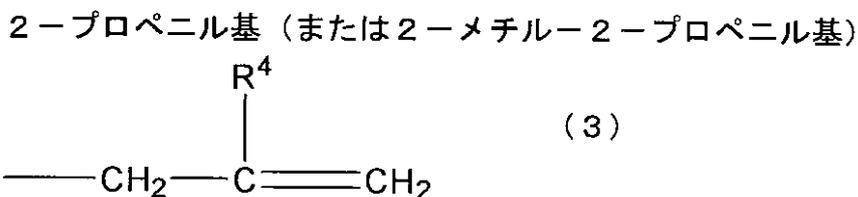
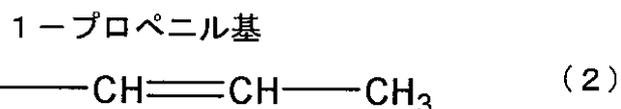
【0010】

本発明の乳化重合用乳化剤は、前記一般式(1)において、前記アルケニル基が下記一般式(2)~(4)で表されるアルケニル基であることが好ましい。

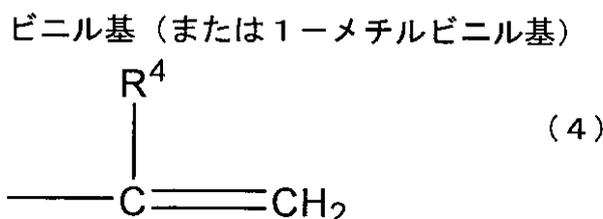
30

【0011】

【化 2】



10



(R⁴は水素原子またはメチル基である。)

20

【0012】

本発明のポリマーエマルションの製造方法は、モノマーに対して前記の乳化重合用乳化剤を0.1~20重量%の量で使用し、水性媒体中で前記モノマーを重合させる、または前記モノマー重合後のポリマーに添加することにある。

【0013】

そして、本発明のポリマーエマルションは、前記のポリマーエマルションの製造方法により得られるものである。

【発明の効果】

30

【0014】

本発明の乳化重合用乳化剤によれば、その分子中の疎水基部分に共重合性の不飽和基を有し、重合性のモノマーとの共重合性に優れ、ポリマー組成に取り込まれやすい。そのため、共重合性の反応性乳化重合用乳化剤として有用であり、本発明の乳化重合用乳化剤を使用し重合されたポリマーエマルシ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。かつポリマーエマルションの泡立ち、機械安定性等が著しく改善される。更に、ジオキササンやアルデヒド類などの有害物質を大幅に低減したポリマーエマルションを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0015】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0016】

上記一般式(1)表される化合物において、式中R₁は炭化水素基を表す。炭化水素基としては例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基等が挙げられる。

【0017】

アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、2級ブチル、ターシャリブチル、ペンチル、イソペンチル、2級ペンチル、ネオペンチル、ターシャリペンチル、ヘキシル、2級ヘキシル、ヘプチル、2級ヘプチル、

50

オクチル、2 - エチルヘキシル、2 級オクチル、ノニル、2 級ノニル、デシル、2 級デシル、ウンデシル、2 級ウンデシル、ドデシル、2 級ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、2 級トリデシル、テトラデシル、2 級テトラデシル、ヘキサデシル、2 級ヘキサデシル、ステアシル、イコシル、ドコシル、テトラコシル、トリアコンチル、2 - ブチルオクチル、2 - ブチルデシル、2 - ヘキシルオクチル、2 - ヘキシルデシル、2 - オクチルデシル、2 - ヘキシルドデシル、2 - オクチルドデシル、2 - デシルテトラデシル、2 - ドデシルヘキサデシル、2 - ヘキサデシルオクタデシル、2 - テトラデシルオクタデシル、モノメチル分枝 - イソステアシル基等が挙げられる。

【0018】

アルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、イソペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、テトラデセニル、オレイル等が挙げられる。

10

【0019】

アリール基としては、例えば、フェニル、トルイル、キシリル、クメニル、メシチル、ベンジル、フェネチル、スチリル、シンナミル、ベンズヒドリル、トリチル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、ヘプチルフェニル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ウンデシルフェニル、ドデシルフェニル、フェニルフェニル、ベンジルフェニル、スチレン化フェニル、クミルフェニル、スチレン化クレシル、ベンジルキシリル、 α -ナフチル、 β -ナフチル基等が挙げられる。

20

【0020】

シクロアルキル基、シクロアルケニル基としては、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、メチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル、メチルシクロヘプチル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニル、メチルシクロペンテニル、メチルシクロヘキセニル、メチルシクロヘプテニル基等が挙げられる。

【0021】

また、 R_1 は上記に記載の炭化水素基を2種類以上含んでも良い。

【0022】

一般式(1)において、 R_1 は炭素数6から30のアルキル基またはアルケニル基であることが好ましい。

30

【0023】

通常、 R_1 は α -オレフィンエポキシドからエポキシド部分を除いた残基である。工業的に製造される α -オレフィンエポキシドとしては、ダイセル化学工業(株)製のAOEシリーズ、大日本インキ化学工業(株)製のエポサイザーシリーズ、ARKEMA社製のVikoloxシリーズなどがある。これらは商業生産上好適に使用できる原料の一例である。また、これらを2種類以上配合して使用することも可能である。

【0024】

一般式(1)において、 R^2 及び R^3 はアルケニル基または水素原子である。 R^2 及び R^3 は一方又は両方がアルケニル基であり、 R^2 及び R^3 は同一でも異なるアルケニル基でも良い。

40

【0025】

アルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、イソプロペニル基、1 - メチル - 1 - プロペニル基、2 - メチル - 1 - プロペニル基、2 - メチル - 2 - プロペニル基、3 - メチル - 2 - プロペニル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、3 - ブテニル基等が挙げられる。

【0026】

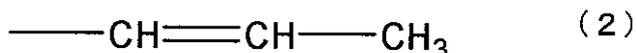
上記アルケニル基は、下記一般式(2)~(4)で表される、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基(または2 - メチル - 2 - プロペニル基)、またはビニル基(または1 - メチルビニル基)であることが好ましい。

50

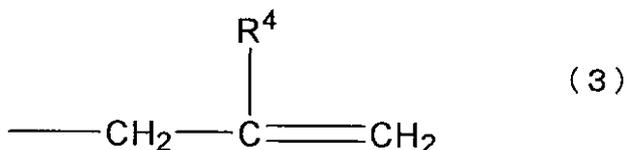
【0027】

【化3】

1-プロペニル基

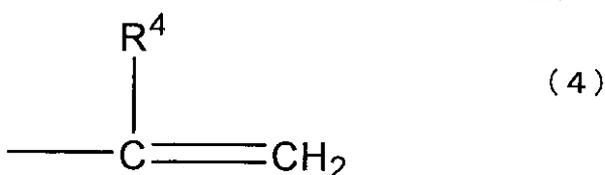


2-プロペニル基 (または2-メチル-2-プロペニル基)



10

ビニル基 (または1-メチルビニル基)



20

(R⁴は水素原子またはメチル基である。)

【0028】

一般式(1)において、X₁及びX₂は水素原子又は炭化水素基である。

【0029】

一般式(1)において、nは1~200であり、好ましくは2~50である。

【0030】

また、一般式(1)のポリグリセリン部分が直鎖状に繋がっていても良く、図1に示すように樹状に繋がっているものでも良い。

30

【0031】

本発明の乳化重合用乳化剤は、炭化水素基部分とポリグリセリン部分のモル比が、1:1~5:1で含まれているのが有利である。

【0032】

[合成方法]

本発明の乳化重合用乳化剤を得るための反応条件は特に限定されるものではなく、例えば、-オレフィンエポキシドとアルケニルフェノールを触媒存在下反応させた後、得られた反応組成物にポリグリセリン部分を導入して、本発明の乳化重合用乳化剤を得ることができる。また、必要に応じ公知の方法で精製を行っても良い。

【0033】

反応性基を持った疎水基部分へのポリグリセリンの導入は、ポリグリセリンアルキルエーテルの公知の製造方法を適用することにより可能である。ポリグリセリンアルキルエーテルの製造方法は、例えば、特開2001-114720号公報、特開2000-38365号公報、特開平9-188755号公報、特開平6-293688号公報、特公昭63-66295号公報、特開昭58-180406号公報等において開示されている。

40

【0034】

[乳化重合用モノマー]

本発明の乳化重合用乳化剤を用いた乳化重合に適用されうるモノマーとしては各種のものを挙げることができ、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド

50

、アクリル酸ヒドロキシエステル等のアクリル系モノマー、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族モノマー、酢酸ビニル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、マレイン酸メチル等がある。本発明の乳化剤は、上記モノマーの1種または2種以上の乳化重合または懸濁重合に利用できる。

【0035】

[重合条件]

本発明の乳化重合用乳化剤を使用した乳化重合反応に使用される重合開始剤は従来公知のものでよく、例えば、過酸化水素、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド等が利用できる。重合促進剤としては、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第1鉄アンモニウム等が利用できる。また、連鎖移動剤として、 α -メチルスチレンダイマー、 n -ブチルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素などを用いてもよい。

10

【0036】

本発明の乳化重合用乳化剤の使用量は、通常、全モノマーに対して0.1~20.0%が適当である。なお、より好ましくは、0.2~10.0%が適当である。

【0037】

本発明の乳化重合用乳化剤は、それ単独でも乳化重合は良好に完結しうるが、さらにアニオン界面活性剤またはカチオン界面活性剤またはノニオン界面活性剤を併用してもよく、これにより乳化重合時の重合安定性が向上し、また後工程における処理特性を向上させることができる。

20

【0038】

かかるアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、アニオン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、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアリアル硫酸塩などが挙げられ、カチオン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、セチルトリメチルアンモニウム、ラウリルトリメチルアンモニウムなどが挙げられ、ノニオン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、アルキルポリグルコシド、ポリグリセリンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

30

【0039】

これらの界面活性剤の使用量としては、本発明の乳化重合用乳化剤100部に対して、0.5~100重量部含まれることが好ましく、より好ましくは5~60重量部である。さらに好ましくは10~30重量部である。

【0040】

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、アラビアゴムなどがある。

40

【0041】

本発明の乳化重合用乳化剤の他の使用方法としては、ポリマーエマルションの安定性を改善するために、重合終了後のポリマーに添加し使用することができる。

【0042】

[作用、その他]

本発明の乳化重合用乳化剤はその分子中の疎水基部分に共重合性の不飽和基を有し、重合性モノマー、殊にビニル系モノマー等との共重合性に優れ、ポリマー組成に組み込まれやすい。そのため、共重合性の反応性乳化剤として、ポリマーエマルションから得られた

50

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。かつポリマーエマルションの泡立ち、機械安定性等が著しく改善される。

【0043】

さらに、ジオキサンやアルデヒド類などの有害物質を大幅に低減したポリマーエマルションを得ることができる。

【0044】

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エマルションは、例えば接着剤、被覆剤、含浸補強剤等として、木材、金属、紙、布、その他コンクリートなどに適用することができる。また、エマルションあるいはラテックスから取り出したポリマーは樹脂、ゴム、ポリマーの改質剤等に使用することができる。

10

【実施例】

【0045】

以下、実施例および比較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」は特に記載がない限り質量基準である。

【0046】

製造例 1

攪拌機、窒素導入管、蒸留装置、及び温度計を備えた反応器に 1 - プロペニルフェノール 200 部、触媒として三フッ化ホウ素エーテル錯体を仕込み、炭素数 12、14 の - オレフィンエポキシド (AOE X 24、ダイセル化学工業(株)製) 196 部を滴下し、80 にて 5 時間攪拌反応を行った後、精製して中間体 A を得た。

20

【0047】

次に、中間体 A に触媒として三フッ化ホウ素エーテル錯体を加え 120 に昇温させグリシドール 296 部を 1 時間かけて滴下し、さらに 2 時間攪拌した。生成物に水を加え陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を通過させ精製した後、減圧脱水して本発明品の乳化重合用乳化剤 A を得た。

【0048】

製造例 2

製造例 1 の方法に準じて、1 - プロペニルフェノールの代わりに、2 - プロペニルフェノールを 200 部として中間体 B を得た。またグリシドールを 740 部として本発明品の乳化重合用乳化剤 B を得た。

30

【0049】

製造例 3

攪拌機、窒素導入管、及び温度計を備えた反応器にビニルフェノール 180 部、触媒として四塩化スズ、重合禁止剤としてヒドロキノンを加え、50 までの温度で炭素数 12、14 の - オレフィンエポキシド (エポサイザー M - 24、大日本インキ化学工業(株)製) を 196 部を滴下し、60 で 5 時間熟成した後、精製して中間体 C を得た。

【0050】

次に、中間体 C に触媒として水酸化カリウム、重合禁止剤としてヒドロキノンを加え 80 まで昇温させグリシドール 370 部を 1 時間かけて滴下し、さらに 2 時間攪拌した。最後に酢酸で中和した後、脱水して本発明品の乳化重合用乳化剤 C を得た。

40

【0051】

製造例 4

製造例 1 の方法に準じて、炭素数 12、14 の - オレフィンエポキシドの代わりに、炭素数 12 の - オレフィンエポキシド (Vikolox 12、ARKEMA 社製) 184 部として中間体 D を得た。またグリシドールを 222 部として本発明品の乳化重合用乳化剤 D を得た。

【0052】

製造例 5

50

製造例 3 の方法に準じて、炭素数 12、14 の - オレフィンエポキシド及びビニルフェノールの代わりに、炭素数 12 の - オレフィンエポキシドを 184 部及び 1 - メチルビニルフェノールを 200 部として中間体 E を得た。またグリシドールを 592 部として本発明品の乳化重合用乳化剤 E を得た。

【0053】

製造例 6

製造例 1 の方法に準じて、炭素数 12、14 の - オレフィンエポキシド及び 1 - プロペニルフェノールの代わりに、炭素数 14 の - オレフィンエポキシド (Vikolox 14、ARKEMA 社製) を 212 部及び 2 - メチル - 2 - プロペニルフェノールを 222 部として中間体 F を得た。またグリシドールを 370 部として本発明品の乳化重合用乳化剤 F を得た。

10

【0054】

製造例 7

製造例 1 の方法に準じて、炭素数 12、14 の - オレフィンエポキシド及び 1 - プロペニルフェノールの代わりに、炭素数 12 ~ 14 の分岐型 - オレフィンエポキシドを 198 部及び 2 - プロペニルフェノールを 200 部として中間体 G を得た。また、グリシドールを 2220 部として本発明品の乳化重合用乳化剤 G を得た。

【0055】

製造例 8

製造例 1 の方法に準じて、炭素数 12、14 の - オレフィンエポキシドの代わりに、炭素数 14 の分岐型 - オレフィンエポキシドを 212 部として中間体 H を得た。また、グリシドールを 370 部として本発明品の乳化重合用乳化剤 H を得た。

20

【0056】

製造例 9

製造例 1 の方法に準じて、炭素数 12、14 の - オレフィンエポキシドの代わりに、炭素数 16 の分岐型 - オレフィンエポキシドを 240 部として中間体 I を得た。また、グリシドールを 1110 部として本発明品の乳化重合用乳化剤 I を得た。

【0057】

製造例 10

製造例 3 の方法に準じて、炭素数 12、14 の - オレフィンエポキシドの代わりに、16、18 の - オレフィンエポキシド (エポサイザー M-68、大日本インキ化学工業 (株) 製) 252 部として中間体 J を得た。またグリシドールを 370 部として本発明品の乳化重合用乳化剤 J を得た。

30

【0058】

製造例 11

製造例 1 の方法に準じて、炭素数 12、14 の - オレフィンエポキシド及び 1 - プロペニルフェノールの代わりに、炭素数 16、18 の - オレフィンエポキシド (AOE X68、ダイセル化学工業 (株) 製) 252 部及び 2 - メチル - 2 - プロペニルフェノールとして中間体 K を得た。また、グリシドールを 4440 部として本発明品の乳化重合用乳化剤 K を得た。

40

【0059】

実施例及び比較例

実施例及び比較例に用いた乳化重合用乳化剤は表 1 の通りである。

【0060】

【表 1】

		R ₁	R ² 、R ³ *1	n
本 発 明 品	A	C10、12アルキル基	1-プロペニル基	4
	B	C10、12アルキル基	2-プロペニル基	10
	C	C10、12アルキル基	ビニル基	5
	D	C10アルキル基	1-プロペニル基	3
	E	C10アルキル基	1-メチルビニル基	8
	F	C12アルキル基	2-メチル-2-プロペニル基	5
	G	分岐型C10~12アルキル基	2-プロペニル基	30
	H	分岐型C12アルキル基	1-プロペニル基	5
	I	分岐型C14アルキル基	2-プロペニル基	15
	J	C14、16アルキル基	ビニル基	5
	K	C14、16アルキル基	2-メチル-2-プロペニル基	60

10

		構造 (表中EOはエチレンオキサイドを表す。)
比 較 品	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{O}-\left(\text{EO}\right)_{30}-\text{H} \end{array}$
	B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{CH}-\text{O}-\left(\text{EO}\right)_{50}-\text{H} \end{array}$
	C	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\left(\text{EO}\right)_{30}-\text{H} \end{array}$
	D	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{O}-\left(\text{EO}\right)_{50}-\text{H} \end{array}$
	E	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-\left(\text{EO}\right)_{30}-\text{H}$
	F	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\left(\text{EO}\right)_{50}-\text{H}$

20

30

* 1: R²またはR³は下記のアルケニル基である

【0061】

使用例 1

アクリル酸ブチル 100部、スチレン 100部、イオン交換水 290部および乳化重合用乳化剤 10部を混合して混合モノマー乳濁液を調製し、窒素ガスにて溶存酸素を除去した。次に攪拌機、還流冷却器、温度計および滴下漏斗を備えた反応器に、上記混合モノマー乳濁液を 100部仕込み、80 に昇温し、過硫酸カリウム 0.5部を加えて先行重合させた。次いで、重合開始 10分後より 3時間かけて残りの混合モノマー乳濁液 400部を滴下して重合させた。さらに、続けて重合温度にて 2時間熟成した後、冷却してポリマーエマルションを得た。

40

【0062】

使用した乳化重合用乳化剤は表 2 に示す通りである。また、併用アニオン性乳化剤としてラウリル硫酸エステルナトリウム塩を乳化重合用乳化剤の内 10重量% 使用した。

【0063】

50

使用した乳化重合用乳化剤のジオキサン及びホルムアルデヒドの含有量及び、得られたポリマーエマルションについて、重合安定性、機械安定性、粒子径、起泡性、フィルムの光沢性をそれぞれ評価した。評価方法は以下の通りである。結果は表 2 に示す。

【 0 0 6 4 】

[ジオキサン及びホルムアルデヒドの含有量]

乳化重合用乳化剤に含まれるジオキサンを GC、ホルムアルデヒドをアセチルアセトン法を用い吸光光度法で定量を行った。その結果を、ジオキサン量が 1 ppm 未満：○、1 ~ 10 ppm：△、10 ppm 以上：×、ホルムアルデヒド量が 1 ppm 未満：○、1 ~ 10 ppm：△、10 ppm 以上：×、として示す。

【 0 0 6 5 】

[重合安定性]

重合後のポリマーエマルションを 80 メッシュのろ布を用いてろ過し、ろ布上の残渣を水洗後、乾燥し、その重量をエマルションの固形分に対し % で示す。

【 0 0 6 6 】

[機械安定性]

ポリマーエマルション 50 g をマーロン型試験器にて荷重 10 kg、回転数 1000 rpm で 5 分間攪拌し、生成した凝集物を 80 メッシュの金網でろ過し、残渣を水洗後、乾燥し、その重量をエマルションの固形分に対し % で示す。

【 0 0 6 7 】

[粒子径]

動的光散乱式粒度分布測定装置 (日機装製 MICROTRAC UPA9340) にて測定し、 μm で示す。

【 0 0 6 8 】

[起泡性]

エマルションを水で 2 倍希釈し、100 ml ネスラー管に 30 cc 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。

【 0 0 6 9 】

[フィルムの光沢性]

ガラスプレート上に 0.5 mm (wet) のエマルション膜を作り、室温で 24 時間放置してフィルムを作成した。このフィルムの光沢性を目視にて観察し 3 段階で評価した。その結果を、優れる：○、可：△、不可：×、として示す。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

【表 2】

	乳化重合用 乳化剤	ジキサン 量	ホルム アルデヒド 量	重合 安定性 (%)	機械 安定性 (%)	粒子径 (μm)	起泡性 (ml)	フィルム 光沢性
実施例	本発明品 A	○	○	0.12	0.10	0.155	1	○
	本発明品 B	○	○	0.19	0.06	0.163	0	○
	本発明品 C	○	○	0.17	0.12	0.157	1	○
	本発明品 D	○	○	0.09	0.13	0.151	1	○
	本発明品 E	○	○	0.20	0.10	0.160	2	○
	本発明品 F	○	○	0.14	0.09	0.154	2	○
	本発明品 G	○	○	0.26	0.03	0.167	1	○
	本発明品 H	○	○	0.10	0.08	0.153	0	○
	本発明品 I	○	○	0.18	0.04	0.161	1	○
	本発明品 J	○	○	0.13	0.07	0.156	0	○
	本発明品 K	○	○	0.30	0.01	0.170	0	○
比較例	比較品 A	○	×	0.29	0.20	0.156	1	○
	比較品 B	○	×	0.37	0.13	0.164	2	○
	比較品 C	×	×	0.21	0.15	0.162	0	○
	比較品 D	×	×	0.27	0.09	0.176	1	△
	比較品 E	○	×	0.35	2.79	0.170	30	×
	比較品 F	×	×	0.41	1.68	0.179	47	×

10

20

【0071】

使用例 2

攪拌機、還流冷却器、温度計および滴下漏斗を備えた反応器に、イオン交換水 135 部、緩衝剤として炭酸水素ナトリウム 0.5 部を仕込み、80 まで昇温させ、窒素ガスにて水中の溶存酸素を除去した。これとは別にメタクリル酸メチル 75 部、アクリル酸エチル 171 部、アクリル酸 4 部、乳化重合用乳化剤 8 部、イオン交換水 110 部とを混合して、モノマーエマルジョンを調製した。次に、上記で調製したモノマーエマルジョン 40 部を一括して上記反応器に添加し、10 分間攪拌後、重合開始剤である過硫酸アンモニウム 0.5 部を加え、10 分間攪拌した。次に残りのモノマーエマルジョンを 3 時間かけて滴下して重合反応を行い、40 まで冷却後、アンモニア水で pH 8~9 に調整してポリマーエマルジョンを得た。

30

【0072】

使用した乳化重合用乳化剤は表 3 に示す通りである。また、併用アニオン性乳化剤として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩を乳化重合用乳化剤の内 10 重量% 使用した。

40

【0073】

得られたポリマーエマルジョンについて、重合安定性、粒子径、VOC 量、未反応乳化剤量、耐水性をそれぞれ評価した。重合安定性、粒子径の評価方法は上記の評価方法と同様である。VOC 量、未反応乳化剤量、耐水性評価方法は以下の通りである。結果は表 3 に示す。

【0074】

[VOC 量]

ポリマーエマルジョンに含まれる VOC 量をヘッドスペース GC により測定を行った。その結果を、10 ppm 未満： 、10~50 ppm： 、50 ppm 以上： ×、として

50

示す。

【 0 0 7 5 】

[未反応乳化剤量]

ポリマーエマルジョンにメタノールを加えて、ポリマーを凝固し、遠心分離処理後、その上澄みを用い、HPLC-MS法にて未反応乳化剤量を測定し、%で示す。

【 0 0 7 6 】

[耐水性試験]

ガラス板上に0.5mm厚のポリマーフィルムを作製し、これを水に浸漬し、前記ポリマーフィルムを透して4.5ポイント文字が読めなくなるまでの時間を測定した。その結果を、300時間以上：○、300～200時間：△、200時間未満：×、として示す

10

【 0 0 7 7 】

【 表 3 】

	乳化重合用 乳化剤	重合 安定性 (%)	粒子径 (μm)	VOC量	未反応 乳化剤 (%)	耐水性
実施例	本発明品A	0.06	0.151	○	0	○
	本発明品B	0.15	0.160	○	0	○
	本発明品C	0.11	0.155	○	3	○
	本発明品D	0.07	0.152	○	1	○
	本発明品E	0.14	0.160	○	0	○
	本発明品F	0.08	0.154	○	2	○
	本発明品G	0.23	0.168	○	2	○
	本発明品H	0.09	0.152	○	1	○
	本発明品I	0.19	0.165	○	1	○
	本発明品J	0.16	0.166	○	2	○
	本発明品K	0.31	0.173	○	0	○
比較例	比較品A	0.24	0.160	×	4	○
	比較品C	0.20	0.165	×	2	○
	比較品D	0.18	0.172	×	7	△
	比較品E	0.26	0.170	×	—*	×
	比較品F	0.31	0.175	×	—*	×

20

30

* 未反応乳化剤評価において—は非反応性のため、評価を実施しなかった。

【 0 0 7 8 】

使用例 3

攪拌機、還流冷却器、温度計および滴下漏斗を備えた反応器に、イオン交換水250部を仕込み、80℃まで昇温させ、窒素ガスにて水中の溶存酸素を除去した。次にアクリル酸ブチル125部とアクリル酸2-エチルヘキシル125部に乳化重合用乳化剤5部を溶解させた混合モノマー液のうち50部を反応器に仕込み、次いで過硫酸アンモニウム0.5部を加えて先行重合させ、重合開始10分後より3時間かけて残りの混合モノマー液205部を滴下して重合させた。続けて重合温度にてさらに2時間熟成した後、40℃まで冷却後、アンモニア水でpH8～9に調整してポリマーエマルジョンを得た。

40

【 0 0 7 9 】

使用した乳化重合用乳化剤は表4に示す通りである。また、併用アニオン性乳化剤としてポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルリン酸エステル(E08モル付加体)

50

を乳化重合用乳化剤の内 10 重量% 使用した。

【0080】

得られたポリマーエマルションについて、重合安定性、機械安定性、未反応乳化剤量、耐熱着色性、接着性をそれぞれ評価した。重合安定性、機械安定性、未反応乳化剤量の評価方法は上記と同様である。耐熱着色性、接着性の評価方法は以下の通りである。結果は表 4 に示す。

【0081】

[耐熱着色性]

ガラス板上に 0.5 mm 厚のポリマーフィルムを作製し、200 に調整した熱風乾燥器内で 30 分間熱処理して、ポリマーフィルムの着色を目視で観察した。その結果を、全く着色が認められない：、淡い黄色に着色している：、濃い褐色に着色している：×、として示す。

【0082】

[接着性]

5 cm 幅に切った PET フィルム上にエマルションを 25 μm (dry) の厚さに塗工し、熱処理した後 SUS 板に貼り付け、ローラ圧着する。接着面が 5 cm x 5 cm となるようにフィルムを剥がし、フィルムの端に 200 g の重りを吊り下げて剥がれるまでの時間 (秒) を測定した。

【0083】

【表 4】

	乳化重合用乳化剤	重合安定性 (%)	機械安定性 (%)	未反応乳化剤 (%)	耐熱着色性	接着性 (秒)
実施例	本発明品 A	0.07	0.07	0	○	970
	本発明品 B	0.14	0.03	0	○	930
	本発明品 C	0.10	0.09	0	○	950
	本発明品 D	0.16	0.11	1	○	960
	本発明品 E	0.07	0.10	2	○	990
	本発明品 F	0.05	0.09	1	○	970
	本発明品 H	0.10	0.03	0	○	940
	本発明品 I	0.18	0.01	0	○	900
	本発明品 J	0.09	0.10	0	○	950
比較例	比較品 A	0.36	0.38	8	△	730
	比較品 D	0.42	0.78	7	△	690
	比較品 E	0.39	1.63	—*	×	620
	比較品 F	0.50	0.77	—*	×	510

* 未反応乳化剤評価において—は非反応性のため、評価を実施しなかった。

【0084】

使用例 4

攪拌機、還流冷却器、温度計および滴下漏斗を備えた反応器に、イオン交換水 131 部、緩衝剤として炭酸水素ナトリウム 0.5 部を仕込み、70 まで昇温させ、窒素ガスにて水中の溶存酸素を除去した。これとは別に酢酸ビニル 250 部、乳化重合用乳化剤 8 部、イオン交換水 110 部とを混合して、モノマーエマルションを調製した。次に、上記で調製したモノマーエマルション 40 部を一括して上記反応器に添加し、10 分間攪拌後、重合開始剤である過硫酸アンモニウム 0.5 部を加え、10 分間攪拌した。次に残りのモノマーエマルションを 3 時間かけて滴下して重合反応を行い、40 まで冷却後、アンモ

ニア水でpH 8 ~ 9に調整してポリマーエマルションを得た。

【0085】

使用した乳化重合用乳化剤は表5に示す通りである。

【0086】

得られたポリマーエマルションについて、重合安定性、粒子径、接着性をそれぞれ評価した。重合安定性、粒子径評価方法は上記の評価方法と同様である。接着性の評価方法は以下の通りである。結果を表5に示す。

【0087】

[接着性]

5cm幅に切った合板上にエマルションを25 μ m(dry)の厚さに塗工し、熱処理した後5cm幅の綿製の布を貼り付け、ローラ圧着する。接着面が5cm \times 5cmとなるように布を剥がし、はがした布の端に1Kgの重りを吊り下げて剥がれるまでの時間(秒)を測定した。

【0088】

【表5】

	乳化重合用 乳化剤	重合 安定性 (%)	粒子径 (μ m)	接着性 (秒)
実施例	本発明品A	0.24	0.169	730
	本発明品B	0.13	0.160	780
	本発明品C	0.33	0.171	790
	本発明品E	0.20	0.156	800
	本発明品F	0.22	0.167	760
	本発明品G	0.05	0.154	810
	本発明品H	0.18	0.165	770
	本発明品J	0.21	0.162	740
	本発明品K	0.01	0.151	850
	本発明品D/保護コロイド剤*1 (7/3)	0.07	0.164	800
	本発明品I/保護コロイド剤*1 (7/3)	0.02	0.155	820
比較例	比較品B	1.31	0.187	490
	比較品C	2.03	0.197	450
	比較品E	3.10	0.291	-*2
	比較品F	1.45	0.210	300

注:()内の数値は使用した乳化重合用乳化剤の重量比を表している。

*1:保護コロイド剤:部分けん化PVA、けん化度=90%、PVAの重合度=450

*2:接着性評価において、-は重合後翌日には凝集物が発生したため試験を実施せず。

【0089】

表2~表5から、本発明にかかる乳化重合用乳化剤は、エマルションの重合安定性、機械安定性が良好で、乳化剤に含まれるアルデヒドやジオキサンの生成量が極めて少量であり、エマルション中のVOC量を大幅に低減できる。また、未反応の乳化剤量が少なく得られたポリマーエマルションのフィルム光沢性、耐水性、接着性、耐熱性などの諸特性が従来の乳化重合用乳化剤を用いたものより優れることが明らかである。

【産業上の利用可能性】

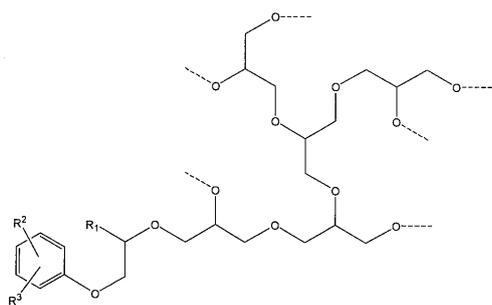
【 0 0 9 0 】

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エマルションは、例えば接着剤、被覆剤、含浸補強剤等として、木材、金属、紙、布、その他コンクリートなどに適用することができる。また、エマルションあるいはラテックスから取り出したポリマーは樹脂、ゴム、ポリマーの改質剤等に使用することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 9 1 】

【 図 1 】 ポリグリセリン部分が樹状に繋がった 1 例を示す模式構造図である。



【 図 1 】

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 賀之

兵庫県西宮市松山町17-34 パラディオンII202号

(72)発明者 羽田 康伸

京都府京都市右京区西京極下沢町6 プリーマトマーテ201号

(72)発明者 松原 豊治

大阪府大阪市平野区长吉長原2-2-43

(72)発明者 向 徹也

京都府京都市南区東九条北松ノ木町8-1 ラフィーネ九条102号

Fターム(参考) 4D077 AA03 AA05 AA10 AC01 DC01X DC04X DC06X DD28X DE02X DE07X

4G065 AB10Y BA07 CA02 DA06

4H006 AA01 AA03 AB68 GN06 GP01 GP03

4J011 KA14 KA15 KB29

【要約の続き】

R^2 及び R^3 は一方又は両方がアルケニル基である。また、 R^2 及び R^3 は異なるアルケニル基でも良い。 X_1 及び X_2 は水素原子又は炭化水素基である。 n は1~200である。)

【選択図】なし