

(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2008-24755

(P2008-24755A)

(43) 公開日 平成20年2月7日(2008.2.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4J002
CO8L 33/14 (2006.01)	CO8L 33/14	4J038
CO8L 23/04 (2006.01)	CO8L 23/04	
CO8L 23/10 (2006.01)	CO8L 23/10	
CO8L 23/26 (2006.01)	CO8L 23/26	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-195891 (P2006-195891)
 (22) 出願日 平成18年7月18日 (2006.7.18)

(71) 出願人 000211020
 中央理化工業株式会社
 大阪府枚方市招提田近1丁目13番地
 (74) 代理人 100074206
 弁理士 鎌田 文二
 (74) 代理人 100087538
 弁理士 鳥居 和久
 (74) 代理人 100112575
 弁理士 田川 孝由
 (74) 代理人 100117400
 弁理士 北川 政徳
 (72) 発明者 須堯 保成
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂水性分散液

(57) 【要約】

【課題】分散安定性はもちろんのこと、乾燥皮膜の低温造膜性、低温接着性、透明性を維持した熱可塑性物質の水性分散液を得ることを目的とする。

【解決手段】熱可塑性樹脂からなる(A)成分、(メタ)アクリル酸を主成分とするアニオン性単量体と(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルを主成分とするカチオン性単量体とを単量体として含有する単量体混合物を重合して得られる高分子乳化剤からなる(B)成分、及び水を含有してなる水性分散液であって、上記(A)成分100重量部に対し、上記(B)成分を2~25重量部を含有し、かつ、上記水性分散液中の(A)成分の含有割合を30~90重量%とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

熱可塑性樹脂からなる(A)成分、(メタ)アクリル酸を主成分とするアニオン性単量体と(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルを主成分とするカチオン性単量体とを単量体として含有する単量体混合物を重合して得られる高分子乳化剤からなる(B)成分、及び水を含有してなる水性分散液であって、

上記(A)成分100重量部に対し、上記(B)成分を2~25重量部を含有し、かつ、上記水性分散液中の(A)成分の含有割合が、30~90重量%である熱可塑性樹脂水性分散液。

【請求項 2】

上記(B)成分に用いられる(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルのアルキルアミノ基が、モノアルキルアミノ基及び/又はジアルキルアミノ基であり、かつ、このアルキルアミノ基中のアルキル基の炭素原子数が1~6である請求項1に記載の熱可塑性樹脂水性分散液。

【請求項 3】

上記(B)成分に用いられる(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルのアルキルアミノ基で置換されたアルキル基が、炭素原子数が1~6のアルキル基である請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂水性分散液。

【請求項 4】

上記(B)成分に用いられる単量体混合物は、上記の(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルに加え、他の共重合単量体を含有する請求項1乃至3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂水性分散液。

【請求項 5】

上記他の共重合単量体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルから選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載の熱可塑性樹脂水性分散液。

【請求項 6】

上記(B)成分に用いられる(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキル由来のカチオン性基の合計当量数が、上記(B)成分に用いられる(メタ)アクリル酸由来のアニオン性基の合計当量数未満である請求項1乃至5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂水性分散液。

【請求項 7】

上記(B)成分のアニオン性基の少なくとも一部が、アンモニアによって中和されてなる請求項1乃至6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂水性分散液。

【請求項 8】

上記(A)成分は、ポリエチレン、ポリプロピレン及びこれらの少なくとも一方を主体とする共重合体からなるポリオレフィン系重合体から選ばれる1種又は2種である請求項1乃至7のいずれかに記載の熱可塑性樹脂水性分散液。

【請求項 9】

上記ポリオレフィン系重合体が、酸変性されたものである請求項8に記載の熱可塑性樹脂水性分散液。

【請求項 10】

請求項8又は9に記載の熱可塑性樹脂水性分散液からなるポリオレフィン基材用プライマー。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

この発明は、両性高分子分散剤を用いて、熱可塑性物質を水に分散させた熱可塑性樹脂水性分散液に関する。

【背景技術】**【0002】**

10

20

30

40

50

ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、石油樹脂等の熱可塑性物質を界面活性剤や保護コロイド剤等の分散剤を用いて水に分散させた分散液、いわゆるエマルジョンを製造する方法は、種々知られている。

【0003】

例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体の場合は、先ず、エチレン・酢酸ビニル共重合体を加熱溶融し、次いで、アニオン系やノニオン系の界面活性剤を添加攪拌し、その後、熱水を添加して、ホモキサナー等の機械剪断力を用いて乳化することにより得られる（特許文献1参照）。

【0004】

また、石油樹脂の場合は、先ず、石油樹脂を溶融し、次いで、部分ケン化ポリビニルアルコールの水溶液を加圧ニーダー等により溶融混練し、その後、温水を徐々に加えて、転相乳化する方法が採用されている（特許文献2参照）。

10

【0005】

これらの乳化剤は、得られた製品の使用時において、ブリードアウトするおそれがあり、また、部分ケン化ポリビニルアルコールのエステル部分が加水分解されて、酢酸が発生する可能性があるため、用途によっては、使用できない場合がある。

【0006】

これに対し、乳化安定性などを改良した特定のアクリル系共重合体の中和物を、アニオン系水溶性高分子分散剤として用いるポリマー水性分散液の製造方法が知られている（特許文献3参照）。

20

【0007】

しかし、このアニオン系水溶性高分子分散剤は、分散安定性を改良することができるが、得られたポリマー分散液から水、揮発性塩基等が蒸発する際に、この高分子分散剤中のカルボキシル基が分子内又は分子間での会合を起こして、溶融粘度が上昇し、エマルジョン樹脂粒子の融着を妨げてしまい、低温での造膜性が悪化したり、得られた乾燥皮膜の低温接着性、透明性が劣ることがあり、その用途が限定されることがあった。

【0008】

これに対し、低温造膜性に優れる特定のアクリル系共重合体の中和物をカチオン系水溶性高分子分散剤として用いるポリマー水性分散液の製造方法が知られている（特許文献4参照）。

30

【0009】

しかし、このカチオン系水溶性高分子分散剤を用いて得られる乾燥皮膜は、低温造膜性、低温接着性、透明性は改良されたものの、汎用的に使用されているアニオン系水性分散液と混合使用することが困難になるという制約がある。

【0010】

この改良方法として、特定のポリアルキレングリコールエステルのような非イオン系官能基を有するアクリル系共重合体の中和物をアニオン系水溶性高分子分散剤として用いるポリマー水性分散液の製造方法が知られている（特許文献5参照）。

【0011】

【特許文献1】特開昭57-61035号公報

40

【特許文献2】特開昭54-20065号公報

【特許文献3】特開昭58-127752号公報

【特許文献4】特開昭58-118843号公報

【特許文献5】特開平02-26631号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、上記特許文献5の方法を用いた場合は、分散安定性を向上させるために、多量のアニオン系水溶性高分子分散剤を用いる必要があり、乾燥皮膜の機械的強度低下、耐水性低下等の問題があった。

50

【 0 0 1 3 】

そこで、この発明は、かかる問題点を解決し、分散安定性はもちろんのこと、水性分散液の低温造膜性、乾燥皮膜の低温接着性及び透明性を維持した熱可塑性物質の水性分散液を得ることを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

この発明は、熱可塑性樹脂からなる（ A ）成分、（ メタ ）アクリル酸を主成分とするアニオン性単量体と（ メタ ）アクリル酸アルキルアミノアルキルを主成分とするカチオン性単量体とを単量体として含有する単量体混合物を重合して得られる高分子乳化剤からなる（ B ）成分、及び水とを、所定の割合で含有してなる熱可塑性樹脂水性分散液を用いることにより、上記課題を解決したのである。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

特定の高分子乳化剤からなる（ B ）成分を、（ A ）成分に対して所定量用いることによって、分散安定性が高く、水性分散液の低温造膜性、乾燥皮膜の低温接着性及び透明性を維持した水分散液を得ることができることがわかった。

【 0 0 1 6 】

さらに、カルボン酸などのアニオン性基を有する熱可塑性樹脂は、本発明で用いられる高分子分散剤からなる（ B ）成分のカチオン性基との親和性により、分散安定化効果がさらに増大することも見出された。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 7 】

以下、この発明について詳細に説明する。

この発明にかかる熱可塑性樹脂水性分散液は、熱可塑性樹脂からなる（ A ）成分、（ メタ ）アクリル酸を主成分とするアニオン性単量体と（ メタ ）アクリル酸アルキルアミノアルキルを主成分とするカチオン性単量体とを単量体として含有する単量体混合物を重合して得られる高分子乳化剤からなる（ B ）成分、及び水とを含有してなる。

【 0 0 1 8 】

（（ A ）成分）

上記（ A ）成分である熱可塑性樹脂とは、分散対象の熱可塑性樹脂をいう。

30

この熱可塑性樹脂としては、融点が 180 以下の熱可塑性物質、ピカット軟化点（ J I S K 6 9 2 4 - 2 ）が 180 以下のゴム物質、タッキファイヤーの環球法（ J I S K - 2 2 0 7 ）による軟化点が 180 以下の化合物等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

上記の熱可塑性樹脂の、融点、ピカット軟化点、又はタッキファイヤーの環球法による軟化点が 180 を越えると、得られる水性分散液のエマルジョン粒子が不定形で粒子径が大きくなり、水性分散液の静置安定性が悪くなる傾向があり、好ましくない。

【 0 0 2 0 】

上記融点が 180 以下の熱可塑性物質としては、低密度ポリエチレン等のエチレン、プロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体及びエステル、あるいはその塩、エチレン・メタクリル酸共重合体あるいはその塩、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体あるいはその塩、エチレン・アクリル酸エチル・無水マレイン酸共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体等のいわゆるエチレンを主体とした結晶性エチレン系共重合体、プロピレン・ヘキセン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体等のプロピレンを主体とした結晶性プロピレン系共重合体、ポリエチレンワックス、エステル系ワックス、カルナバワックス、フィッシュアトロボスワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス及びそれらの酸化物、低分子量ポリアミド、脂肪酸アミド等のアミド化合物、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン等が挙げられる。この不飽和カルボン酸の好ましい例としては、無水マレイン酸が挙げられる。この無水マレイン酸は、入手

40

50

が容易であり、かつ、経済的である。この無水マレイン酸の使用量、すなわち変性量は、0.1～20重量%がよく、0.1～10重量%が好ましい。0.1重量%より小さいと、変性による効果を十分に発揮できない傾向がある。一方、20重量%より多いと、乳化が不安定になる傾向がある。

【0021】

上記ビカット軟化点が180以下のゴム物質としては、ポリブチレン、ポリイソブチレン、エチレン・プロピレン共重合ラバー、液状ポリブタジエン及びその変性物、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体ラバー等が挙げられる。

【0022】

上記タッキファイヤーの環球法による軟化点が180以下の化合物としては、テルペン及びその誘導体、ロジン及びその誘導体、石油樹脂及びその誘導体、低分子量スチレン系樹脂及びその誘導体等のいわゆるタッキファイヤーの環球法による軟化点が180以下の化合物等が挙げられる。

10

【0023】

これらの中でも、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エチル・無水マレイン酸共重合体、エチレンの酸変性体、プロピレンの酸変性体、カルナバワックス、エステル系ワックス、テルペン誘導体、ロジン誘導体が適度の極性基をもっているため、特に安定性の良い水性分散液が得られるので好ましい。

【0024】

((B) 成分)

20

上記 (B) 成分である高分子乳化剤は、(メタ)アクリル酸を主成分とするアニオン性単量体と(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルを主成分とするカチオン性単量体とを単量体として含有する単量体混合物を共重合して得られる両性の高分子乳化剤である。なお、本明細書中「(メタ)アクリル」という用語は、「アクリル又はメタクリル」を意味する。また、本明細書において、「主成分とする」とは、全体に対して、その主成分に該当する成分が50重量%以上含有する成分をいう。

【0025】

(((B) 成分に用いるアニオン性単量体))

上記 (B) 成分に用いられるアニオン性単量体とは、(メタ)アクリル酸を主成分とするアニオン性の単量体である。

30

【0026】

この(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸をいう。また、この(メタ)アクリル酸以外のアニオン性単量体としては、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル等が挙げられる。

【0027】

上記アニオン性単量体中の上記(メタ)アクリル酸の含有割合は、50重量%以上が必要で、60重量%以上がよく、70重量%以上が好ましい。50重量%より少ないと、水性分散液とした場合の安定性が低下する傾向がある。一方、含有割合の上限は、(メタ)アクリル酸単独であってもよいので、100重量%である。

40

【0028】

(((B) 成分に用いるカチオン性単量体))

上記 (B) 成分に用いられるカチオン性単量体とは、(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルを主成分とするカチオン性の単量体である。この(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルは、上記単量体混合物を得る際、または、中和によって、四級化される、すなわち、カチオン化されるので、カチオン性単量体に包含される。

【0029】

上記(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルのアルキルアミノ基としては、モノアルキルアミノ基及び/又はジアルキルアミノ基である。そして、このアルキルアミノ基中のアルキル基の炭素原子数は、1～6がよい。

50

【 0 0 3 0 】

また、上記（メタ）アクリル酸アルキルアミノアルキルのアルキルアミノ基で置換されるアルキル基は、炭素原子数が 1 ~ 6 のアルキル基がよい。

【 0 0 3 1 】

このような（メタ）アクリル酸アルキルアミノアルキルの例としては、（メタ）アクリル酸 N, N - ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸 N, N - ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸 N, N - ジメチルアミノ - 2 - アミノエチル等が挙げられる。これらは、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を混合して使用しても構わない。特に好ましくは、（メタ）アクリル酸 N, N - ジメチルアミノエチルである。

【 0 0 3 2 】

上記の（メタ）アクリル酸アルキルアミノアルキル以外のカチオン性単量体としては、N, N - ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

上記カチオン性単量体中の上記（メタ）アクリル酸アルキルアミノアルキルの含有割合は、50 重量%以上が必要で、60 重量%以上がよく、70 重量%以上が好ましい。50 重量%より少ないと、水性分散液とした場合の安定性が低下する傾向がある。一方、含有割合の上限は、（メタ）アクリル酸アルキルアミノアルキル単独であってもよいので、100 重量%である。

【 0 0 3 4 】

上記のカチオン性単量体は、蟻酸や酢酸等の酸を反応させることによって、四級化、すなわち、カチオン化させることができる。

【 0 0 3 5 】

（（（B）成分に用いてもよい他の共重合単量体））

上記（B）成分に用いられる単量体混合物は、上記のアニオン性単量体及びカチオン性単量体に加え、ノニオン性単量体からなる他の共重合単量体を含有させてもよい。

【 0 0 3 6 】

この他の共重合単量体であるノニオン性単量体の例としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アルキルエステル部分が、ポリアルキレングリコールエステルのような非イオン系官能基を有する、 α -不飽和カルボン酸ポリアルキレングリコールエステル、酢酸ビニル等のビニルエステル類、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ビニルエーテル等の重合性単量体等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルのアルキルエステルの炭素数は、1 ~ 20 のものが好ましく、その例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸アリルなどが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

上記 α -不飽和カルボン酸ポリアルキレングリコールエステルとしては、メタクリル酸ポリプロピレングリコール、メタクリル酸ポリエチレングリコール、メタクリル酸ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、モノメタクリル酸ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコール、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

この α -不飽和カルボン酸ポリアルキレングリコールエステルは、アルキルエステル部分が、ポリアルキレングリコールエステルのような非イオン系官能基を有するため、分散剤の溶融粘度を低下せしめ、水性分散液の低温造膜性、乾燥皮膜の低温接着性及び透明性を付与する効果を付加することができる。その際、ポリアルキレングリコールエステル基重量が（B）成分全体に対して 20 重量%を超えない方が好ましい。

10

20

30

40

50

【0040】

この、 - 不飽和カルボン酸ポリアルキレングリコールエステルの中で、分散剤の耐水性、親油性 - 親水性のバランスのとりやすさの点から、ポリアルキレングリコール部分の分子量が250～1200のメタクリル酸ポリプロピレングリコール、メタクリル酸ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、モノメタクリル酸ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールが好ましい。

【0041】

(((B) 成分の各単量体の配合比))

上記 (B) 成分に用いられるカチオン性単量体由来のカチオン性基の合計当量数が、上記 (B) 成分に用いられるアニオン性単量体由来のアニオン性基の合計当量数未満であることが好ましい。

10

【0042】

上記 (B) 成分に用いられるカチオン性単量体及びアニオン性単量体の配合比の具体例としては、次の範囲が挙げられる。すなわち、カチオン性単量体由来のカチオン性基と、アニオン性単量体由来のアニオン性基との配合比は、当量比で、カチオン性基 / アニオン性基が50 / 50未満がよく、40 / 60以下が好ましい。50 / 50以上だと、汎用的に使用されているアニオン系水性分散液と混合使用することが困難になる傾向がある。一方、この配合比の下限は、10 / 90がよく、20 / 80が好ましい。10 / 90より小さいと、得られる水性分散液の造膜温度の上昇を引き起こし、得られる乾燥皮膜の低温接着性や透明性を悪化させることがあり、その用途が限定されることがある。

20

【0043】

また、上記ノニオン性単量体の含有割合は、(B)成分に用いられる単量体全体に対して、90モル%以下がよく、85モル%以下が好ましい。90モル%より多いと、中和物の親水性が低下して安定なポリマー水性分散液を製造することができないおそれがある。一方、含有割合の下限は、10モル%がよく、20モル%が好ましく、30モル%がより好ましい。10モル%より少ないと、中和した際の親水性が高くなりすぎて、やはり安定なポリマー水性分散液が得られない傾向がある。

【0044】

(((B) 成分の製造))

< (1) 単量体混合物の製造 >

まず、単量体混合物は、上記のアニオン性単量体、カチオン性単量体、及びノニオン性単量体を、上記した混合割合の範囲内で混合することにより、製造することができる。このとき、上記のアニオン性単量体とカチオン性単量体とが混合されるので、互いに中和される。そして、上記したように、アニオン性単量体由来のアニオン性基の当量がカチオン性単量体由来のカチオン性基の当量より過剰に使用されるので、得られた単量体混合物は、全体として、アニオン性を示すこととなる。

30

【0045】

< (2) 共重合 >

次に、上記単量体混合物を共重合することにより製造できる。この共重合方法としては、重合器に、各単量体を別々に添加して重合してもよく、各単量体をあらかじめ混合した上で添加して重合してもよい。各単量体を混合する際には中和熱が発生することがあるので、必要に応じて冷却することが好ましい。発熱によって重合が生じると、分散不良を引き起こしたり、反応制御が難しくなるおそれがある。

40

【0046】

上記共重合は、上記各単量体を重合開始剤の存在下に0～180、好ましくは40～120で0.5～20時間、好ましくは2～10時間の条件下で行われる。この共重合はエタノール、イソプロパノール、セロソルブ等の親水性溶媒や水の存在下で行うのが好ましい。

【0047】

上記重合開始剤としては、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

50

の過硫酸塩からなる開始剤、上記過硫酸塩に亜硫酸塩、チオ硫酸塩の還元剤等を併用したレドックス系開始剤、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等の有機過酸化物、あるいはこれらと鉄(II)塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩の還元剤等を併用したレドックス系開始剤、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-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-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2,2 -アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド等のアゾ系化合物、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキセン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。この重合開始剤の使用量は、使用される単量体全量に対して、0.01~10重量%が好ましい。

【0048】

<(3)中和>

上記の方法で得られる共重合体は、アニオン性基を示すので、このアニオン性基を中和した中和物を、(B)成分として使用するのが好ましい。このとき使用される塩基等の中和剤は、上記(B)成分を製造する際に用いられたアニオン性単量体由来のアニオン性基の当量の50~100当量%を用いることが好ましい。上記したように、単量体混合物にはカチオン性単量体を有するので、上記量の中和剤を使用すると、中和度が100%以上となってしまう、すなわち、中和剤が余ってフリーの状態が存在する場合がある。この中和剤がフリーの状態が存在すると、上記の(A)成分(B)成分及び水を用いてこの発明にかかる熱可塑性樹脂水性分散液を製造する場合に、安定的に製造することができるので、好ましい。

【0049】

上記の通りの量の中和剤を用いることから、得られる(B)成分の中和度は、60~100当量%がよく、70~100当量%が好ましい。60当量%より少ないと、共重合体の水に対する溶解性が悪くなり、得られる水性分散液の粒子径が大きくなって樹脂と水相の分離が起こりやすくなって好ましくない。

【0050】

上記中和剤としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、モルホリン等の塩基性化合物が挙げられる。上記アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム等が挙げられ、アルキルアミン類の具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン等が挙げられ、アルカノールアミン類の具体例としては、2-アミノ-2-メチルプロパノール等が挙げられる。これらの中でもアンモニア、炭素数1~4の低級アルキルアミン等の低沸点物を用いると、得られた熱可塑性樹脂水性分散液を塗工、乾燥して皮膜を形成する際、この(B)成分から上記の塩基性化合物が遊離し易く、得られる皮膜中にとり囲まれた分散剤の疎水性が増加し、皮膜の耐水性が向上するので好ましい。

【0051】

中和反応は、上記共重合体と塩基性化合物を、20~100 で0.1~3時間反応させることにより行われる。

【0052】

また、予め、(B)成分に用いられるアニオン性基含有単量体を塩基性化合物で中和しておいて、共重合に供与してもよい。

得られる中和物は、一般に5~50重量%に水で調整されて使用される。

【0053】

(この発明にかかる熱可塑性樹脂水性分散液の製造)

この発明にかかる熱可塑性樹脂水性分散液は、上記の(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を混合することによって得られる。上記(B)成分の混合量は、上記(A)成分100重量部に対し、固形分換算で、2重量部以上がよく、3重量部以上が好ましい。2重量部より少ないと、安定した水性分散液を製造することが困難となりやすい。一方、混

10

20

30

40

50

合量の上限は、25重量部が好ましく、15重量部がより好ましい。25重量部より多いと、得られる皮膜の機械的強度が実用に耐えられなくなる場合があり、また、得られる皮膜の紙、アルミニウム箔、フィルム等の基材に対する密着性が低下する傾向がある。

【0054】

また、上記(A)成分の含有割合は、得られる熱可塑性樹脂水性分散液全体に対して、30重量%以上がよく、40重量%以上が好ましい。30重量%より少ないと、水性分散液を塗布した後の乾燥に時間を要し、また、接着性も不十分となりやすい。一方、含有割合の上限は、90重量%がよく、80重量%が好ましい。90重量%より多いと、分散が不安定となりやすく、水性分散液の調製が困難となりやすい。

【0055】

上記(B)成分を用いて、この発明にかかる熱可塑性樹脂水性分散液を製造する方法としては、熔融した(A)成分を(B)成分と水の混合物中に添加し、ホモキサーにより均一に攪拌する方法が挙げられる。最も好ましい態様は、スクリーを2本以上ケーシング内に有する多軸押出機(特開昭56-2149号公報参照)を用い、この押出機のホッパー、あるいは中途供給口より連続的に供給し、これを加熱熔融混練し、更にこの押出機の圧縮ゾーン又はノ及び計量ゾーン又はノ及び脱気ゾーンに設けた少なくとも1個の供給口より分散剤である中和物の水溶液を加圧供給し、これと前記熔融熱可塑性物質をスクリーで混練することによりダイより連続的に水性分散液を押出製造する方法である。

【0056】

この発明にかかる熱可塑性樹脂水性分散液には、上記の(A)成分～(C)成分の他に必要に応じて、消泡剤、粘度調整剤、アニオンもしくはノニオン性界面活性剤、酸化防止剤を配合してもよい。

【0057】

このようにして製造された熱可塑性樹脂水性分散液は、熱可塑性物質の粒子が平均粒径10 μ m以下で、水に分散しているものである。この熱可塑性樹脂水性分散液は、用いる熱可塑性物質の種類にもよるが、塗料、粘着剤、インクのバインダー、接着剤、粘着剤、エマルジョンの改質剤、ポリオレフィン基材用プライマー等として利用することができる。

【実施例】

【0058】

以下、実施例を用いて、この発明をより具体的に説明する。まず、評価方法及び使用した原材料について説明する。

【0059】

<評価方法>

[平均粒子径測定]

レーザー回折型粒度分布測定装置(島津社製:SALD-2100)を用いて体積平均粒子径を測定した。

【0060】

[放置安定性試験]

250mlのポリ瓶に水性分散液100gを入れて、40 $^{\circ}$ Cの恒温槽に14日放置して、1日毎にJIS K6828-1996に準拠して凝集物の発生を確認評価した。その結果を、下記の基準で評価した。

...7日経過したが、変化は見られなかった

x n ... n日目で増粘した(nは、7以下の自然数を示す。)

【0061】

[造膜性評価]

コロナ放電処理したOPPフィルムにバーコーターで水性分散液を5g/m²になるように塗布後、自然乾燥を行った。更に、100 $^{\circ}$ Cに設定した熱風乾燥機内にフィルムを20秒間放置して取り出した後、フィルムの外観から透明度を目視で観察した。その結果を、下記の基準で評価した。

10

20

30

40

50

...透明であった

...半透明であった

× ...不透明であった

【0062】

[粘性変化試験]

250mlのポリ瓶に、測定対象の水性分散液100g、及びイソプロパノール20gを添加して、2.5cmのマグネチックスターラーで10分間攪拌した。その後、25の恒温室に放置して、1日毎にポリ瓶を傾けて粘性の変化を観察した。その結果を、下記の基準で評価した。

...7日経過したが、変化は見られなかった

× n ... n日目で増粘した(nは、7以下の自然数を示す。)

【0063】

[機械乳化安定性試験]

250mlのポリ瓶に、測定対象の水性分散液100g、及びイソプロパノール20gを添加して、攪拌子サイズが2.5cmのマグネチックスターラーで10分間攪拌した。その後、25の恒温槽に3時間放置して、サンプル温度を25に設定し、ホモジナイザー((株)日音医理科器械製作所製)のジェネレーターをサンプル液内に漬し、2000rpmの回転数で10分間処理を実施した。処理後のサンプルの外観を観察した。その結果を、下記の基準で評価した。

...変化は見られなかった

× ...クリーム状になった

【0064】

[接着性試験]

上述の造膜性評価で作成したフィルムの塗膜面に、ニチバン(株)製粘着性セロファンテープ:セロテープ(商品名、幅18mm)を接着させ、180度の角度方向にこのセロテープを勢いよく引き剥がした。この操作を3回繰り返した後、引き剥がしたセロテープに塗膜が付着しているか否かを下記の基準で評価した。

...塗膜の付着は見られなかった。

× n ... n回目の操作で塗膜の付着が見られた。(nは、3以下の自然数を示す。)

【0065】

<原材料>

[(A)成分]

・エチレン・酢酸ビニル共重合体...三井・デュボンポリケミカル(株)製、酢酸ビニル含有量:28重量%、融点:74、190におけるMI(メルトインデックス、荷重:2.16kg):150g/10分、以下「EVA」と略する。

・マレイン化ポリエチレン...エチレン・エチルアクリレート・無水マレイン酸共重合体、住友化学工業(株)製:ボンダイNHX8210、無水マレイン酸含量:4重量%、MI:200g/10分、以下「MAH-PE」と略する。

・マレイン化塩素化ポリエチレン...塩素化ポリプロピレン・無水マレイン酸変性物、東洋化成(株)製:ハードレンCY-9122P、無水マレイン酸含量:3重量%、以下「MAH-PP」と略する。

【0066】

[(B)成分を構成する各単量体]

((メタ)アクリル酸)

・アクリル酸...三菱化学(株)製、以下「AA」と略する。

・メタクリル酸...三菱レイヨン(株)、以下「MAA」と略する。

【0067】

((メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキル)

・N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート...三洋化成工業(株)製、メタクリレートDMA、以下「DMA」と略する。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

(他の共重合単量体)

- ・メチルメタクリレート...三菱レイヨン(株)製、以下「MMA」と略する。
- ・ラウリルメタクリレート...三菱レイヨン(株)製、以下「SLMA」と略する。
- ・ブチルメタクリレート...三菱レイヨン(株)製、以下、「BMA」と略する。

【 0 0 6 9 】

[その他]

- ・イソプロパノール... (株)トクヤマ製：トクソーIPA(登録商標)、以下「IPA」と略する。

【 0 0 7 0 】

[(B)成分の製造]

[高分子乳化剤製造例1]

<モノマー調整>

30Lのステンレスバケツに、表1に記載の量のIPAを添加、攪拌しつつ、氷浴にて冷却を開始した。続いて表1に記載の量のMMA、SLMAを添加した。更に、表1に記載の量のAA及びMAAの混合液を添加した。更に、表1に記載の量のDMAを温度が25を超えないようにして徐々に添加して、モノマー混合液を調整した。

【 0 0 7 1 】

<重合反応>

冷却器、窒素導入管、攪拌機及び滴下ポート及び加熱用のジャケットを装備した200L反応器に、表1に記載の量のIPAとイオン交換水を仕込み、攪拌しながら内温を80に調整した。反応容器を窒素置換後、上記モノマー混合液の20重量%を一括投入した。さらに重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを表1に記載の量だけ添加し、重合を開始した。更に残りのモノマー混合液80重量%分を4時間かけて滴下して重合を行った。4時間モノマー混合後の滴下を継続する途中で1時間ごとに上記重合開始剤を4回、表1に記載の量ずつ添加した。次いで、表1に示す量の25%アンモニア水溶液を用いて中和した後、IPAを留去しながら水を添加して置換し、アンモニア量を調整(AA及びMAAの合計量の170モル%相当となるように)した後、最終的に粘稠なアクリル系共重合体の中和物の水溶液を得た(収率97%)。以下、得られた高分子乳化剤を「乳化剤1」と称する。

【 0 0 7 2 】

[高分子乳化剤製造例2~3]

表1に記載の量の単量体及びIPAを用い、反応器に単量体混合物を一括に仕込み、内部温度を80に上昇させた後、表1に記載の量の重合開始剤(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)を添加し、添加後、80で4時間重合反応を行い、表1に記載の量の中和剤を用いて中和した以外は、上記の高分子乳化剤製造例1と同様の方法を用いて、高分子乳化剤2及び3を得た。以下、得られた高分子乳化剤2,3を「乳化剤2,3」と称する。

【 0 0 7 3 】

10

20

30

【表 1】

				乳化剤		
				1	2	3
混合溶液	単量体	AA	(Kg) (mol)	3.75 52.1		3.4 47.2
		MAA	(Kg) (mol)	11.25 130.8		9.9 261.0
		DMA	(Kg) (mol)	22.5 143.3	22.5 143.3	
		MMA	(Kg) (mol)	7.5 75.0		26.1 115.1
		SLMA	(Kg) (mol)	5.0 19.7	5.0 19.7	
		BMA	(Kg) (mol)		22.5 158.5	
	溶媒	IPA	(Kg)	1.0		
合計			(Kg)	51.0	50.0	39.4
重合	反応器仕込み	IPA	(Kg)	75.0	80.0	80.0
		イオン交換水	(Kg)	15.0		
		混合溶液	(kg)	10.2	50.0	39.4
		重合開始剤	(Kg)	1.3	0.6	0.9
	途中添加	混合溶液 (連続滴下)	(Kg) (時間)	40.8 4	0.0 0	0.0 0
		重合開始剤 (ハッチ仕込)	(Kg/回) (回)	0.13 4	0 0	0 0
		混合溶液滴下(仕込) 終了後の反応時間	(時間)	0	4	4
中和	25重量%アクリル酸水 (*1)	(Kg) (mol)	180.9 311.0		9.9 162.9	
	酢酸	(Kg) (mol)		8.0 133.3		
	中和度	(%)	100.0	93.0	100.0	
	固形分	(%)	45.0	35.0	15.0	

注：*1…添加量 (Kg) は、有姿を示す。

【0074】

(実施例 1)

EVA を表 2 に記載の速度 (重量部 / 時間) の割合で同方向回転噛合型二軸スクリー
押出機 (株) 池貝社製 : PC M 4 5 、三条ネジ浅溝型、L / D = 3 0) のホッパーよ
り連続的に供給した。

また同押出機のベント部に設けた供給口より、乳化剤 1 を表 2 に記載の速度 (重量部)
/ 時間の割合でギヤーポンプ (吐出圧力 3 K g / c m² G) で加圧して連続的に供給しなが
ら、加熱温度 (シリンダー温度、以下同じ) 1 1 0 で連続的に押し出し (スクリー
の回転数 2 0 0 r p m)、乳白色の分散液を得た。得られた分散液を用いて、上記の評価を行
った。その結果を表 2 に示す。

【0075】

(実施例 2 ~ 3、比較例 1 ~ 2)

表 2 に示すように熱可塑性樹脂と水溶性高分子乳化剤を変更して、実施例 1 と同等の操
作を実施して乳白色の分散液を得た後に、上記の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0076】

10

20

30

40

50

【表 2】

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
分散液	(A) 成分	EVA (重量部/時間)	100			
		MAH-PE (重量部/時間)		100		100
		MAH-PP (重量部/時間)			100	
	(B) 成分 (*1)	乳化剤1 (重量部/時間)	10	10	10	
		乳化剤2 (重量部/時間)				10
		乳化剤3 (重量部/時間)				
(C) 成分 (*1)	(重量部/時間)	12.2	12.2	12.2	18.6	56.7
評価	平均粒子径 (μm)	1.4	0.6	1.1	8.0	10.0
	放置安定性	○	○	○	× 7	× 3
	造膜性	○	○	○	△	×
	粘性変化	○	○	○	○	○
	機械乳化安定性	○	○	○	○	○
	接着性	○	○	○	× 2	× 2

注：*1…各乳化剤の固形分を (B) 成分とし、残りの水分を (C) 成分とした。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 5/00 (2006.01)	C 0 9 D 5/00	D
C 0 9 D 123/00 (2006.01)	C 0 9 D 123/00	
C 0 9 D 123/30 (2006.01)	C 0 9 D 123/30	

(72)発明者 岩崎 敏夫

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

(72)発明者 入江 康弘

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

Fターム(参考) 4J002 AA011 AC031 AE031 AE041 AF021 BA001 BA011 BB031 BB061 BB071
 BB081 BB091 BB111 BB121 BB151 BB181 BB211 BB241 BC021 BG072
 CL001 DE026 GH00 GJ01 GT00 HA07
 4J038 CB021 CB022 CB081 CB082 CB181 CG032 CG052 GA09 KA09 MA08
 MA10 NA12 PA07 PC08