

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4026788号
(P4026788)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 2/24 (2006.01) CO8F 2/24
CO8F 6/14 (2006.01) CO8F 6/14

請求項の数 5 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-94565 (22) 出願日 平成10年4月7日(1998.4.7) (65) 公開番号 特開平11-292906 (43) 公開日 平成11年10月26日(1999.10.26) 審査請求日 平成17年3月31日(2005.3.31)</p>	<p>(73) 特許権者 000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 (72) 発明者 菅谷 護 静岡県小笠郡大東町千浜353-7 ヘキ スト合成株式会社 静岡研究所内 (72) 発明者 上堀 創一 静岡県小笠郡大東町千浜353-7 ヘキ スト合成株式会社 静岡研究所内 審査官 ▲吉▼澤 英一</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】再分散性アクリル系エマルジョン粉末及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アミド系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとがアクリル系共重合体粒子の表面に吸着されてなることを特徴とする再分散性アクリル系エマルジョン粉末。

【請求項2】

アミド系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとの存在下で、アクリル系単量体組成物を水性媒体中で乳化重合して得られた水性エマルジョンを乾燥して得られる請求項1に記載の再分散性アクリル系エマルジョン粉末。

【請求項3】

アミド系オリゴマーが(メタ)アクリルアミドを構成成分として含有してなり、該アミド系オリゴマーにおける該(メタ)アクリルアミドの割合が30～100重量%である請求項1又は2に記載の再分散性アクリル系エマルジョン粉末。

【請求項4】

アミド系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとの存在下で、アクリル系単量体組成物を水性媒体中で乳化重合して得られた水性エマルジョンを乾燥することを特徴とする再分散性アクリル系エマルジョン粉末の製造方法。

10

20

【請求項5】

アマイド系オリゴマーが、アクリル系単量体組成物の全量に対し10～40重量%用いられる請求項4に記載の再分散性アクリル系エマルジョン粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ソープフリーのアクリル系エマルジョンを乾燥してなる再分散性アクリル系エマルジョン粉末及びその製造方法に関し、既調合のセメント混和剤、粉末塗料、粉末接着剤等に好適に使用でき、再分散性、耐水性、耐アルカリ性、造膜性等の応用物性に優れた再分散性アクリル系エマルジョン粉末、及び該再分散性アクリル系エマルジョン粉末を効率よく製造し得る方法に関する。

10

【0002】**【従来技術】**

合成樹脂エマルジョンを乾燥することにより製造される再分散性合成樹脂エマルジョン粉末は、合成樹脂エマルジョンと比べて以下のような利点を有する。即ち、前記再分散性合成樹脂エマルジョン粉末は、粉末であることから、取扱いが容易であり、輸送に便利であり、更に使用時に水に添加し攪拌するだけで水中に再分散するため、接着剤、塗料用バインダー、セメント製品等への混入剤等として広く利用できるといった利点を有する。

【0003】

ところで、前記合成樹脂エマルジョンとしては、ビニルアセテート系樹脂エマルジョンが一般に多く知られているが、前記ビニルアセテート系樹脂の場合、耐アルカリ性に劣るため、用途が制限されてしまうという問題がある。

20

【0004】

また、前記合成樹脂エマルジョンとして、アクリル系樹脂エマルジョンも知られており、前記アクリル系樹脂エマルジョンは、前記ビニルアセテート系樹脂よりも耐アルカリ性に優れるという利点がある。

しかし、前記アクリル系樹脂エマルジョンは、乳化剤として界面活性剤を使用して製造する必要があり、前記アクリル系樹脂エマルジョンを乾燥して得たエマルジョン粉末は、水への再分散性がないという問題がある。

【0005】

一方、水への再分散性を考慮して、界面活性剤を用いず、保護コロイドとして機能するPVAを前記乳化剤として用いて乳化重合を行い、前記アクリル系樹脂エマルジョンを製造することも行われている。ところが、この場合、前記アクリル系樹脂エマルジョンの製造原料であるアクリル系単量体は前記PVAにグラフトし易く、該アクリル系単量体がグラフトしたPVAは、親水性が低下し、保護コロイド能が低下してしまう、等の問題がある。

30

【0006】

そこで、種々の水溶性物質、例えば、メラミンホルムアルデヒドスルホネート縮合物（特公昭51-46126号公報）、ビニルピロリドン-酢酸ビニルコポリマー（特公平4-59324号公報）、イソブチレン無水マレイン酸コポリマー（特開平4-288335号公報）、フェノールホルムアルデヒドスルホネート縮合物（特開平3-56536号公報）、ゼラチン、デキストリン等の特殊保護コロイド（特公平3-54973号公報）、ポリカルボン酸（特開昭62-129356号公報）等を前記アクリル系エマルジョンに混合し、上記問題を解消することが提案されている。

40

【0007】

しかしながら、これらの水溶性物質を用いた場合、得られるアクリル系樹脂エマルジョン粉末の湿潤状態における耐水性、接着性等の応用物性が低下してしまう。また、アクリル系樹脂以外の物質を多量に添加するとアクリル系樹脂の性能が劣化してしまう。その結果、前記アクリル系樹脂エマルジョン粉末の用途が制限されてしまうという問題がある。

【0008】

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、既調合のセメント混和剤、粉末塗料、粉末接着剤等に好適に使用でき、再分散性、耐水性、耐アルカリ性、造膜性等の応用物性に優れた再分散性アクリル系エマルジョン粉末、及び該再分散性アクリル系エマルジョン粉末を効率よく製造し得る方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

< 1 > アמיד系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとがアクリル系共重合体粒子の表面に吸着されてなることを特徴とする再分散性アクリル系エマルジョン粉末である。 10

< 2 > アמיד系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとの存在下で、アクリル系単量体組成物を水性媒体中で乳化重合して得られた水性エマルジョンを乾燥して得られる前記< 1 >に記載の再分散性アクリル系エマルジョン粉末である。

< 3 > アמיד系オリゴマーが(メタ)アクリルアミドを有してなり、該アמיד系オリゴマーにおける(メタ)アクリルアミドの割合が30～100重量%である前記< 1 >又は< 2 >に記載の再分散性アクリル系エマルジョン粉末である。 20

< 4 > アמיד系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとの存在下で、アクリル系単量体組成物を水性媒体中で乳化重合して得られた水性エマルジョンを乾燥することを特徴とする再分散性アクリル系エマルジョン粉末の製造方法である。

< 5 > アמיד系オリゴマーが、アクリル系単量体組成物の全量に対し10～40重量%用いられる前記< 4 >に記載の再分散性アクリル系エマルジョン粉末の製造方法である。

【0010】 30

前記< 1 >又は< 2 >に記載の再分散性アクリル系エマルジョン粉末の場合、表面上にアמיד系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとがアクリル系共重合体粒子表面に吸着されているため、再分散性が良好である。

【0011】

前記< 3 >に記載の再分散性アクリル系エマルジョン粉末の場合、前記アמיד系オリゴマーが(メタ)アクリルアミドを有してなり、該アクリル系オリゴマーにおける(メタ)アクリルアミドの割合が30～100重量%であるため、再分散性がより良好である。

【0012】

前記< 4 >に記載の再分散性アクリル系エマルジョン粉末の製造方法の場合、アמיד系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとの存在下で、アクリル系単量体組成物を水性媒体中で乳化重合する。前記アמיד系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとが保護コロイドとしても機能するため、ソープフリーの状態での乳化重合反応が進行される。前記乳化重合により水性エマルジョンが得られる。得られた水性エマルジョンを乾燥することにより、再分散性アクリル系エマルジョン粉末が製造される。 40

【0013】

【発明の実施の形態】 50

本発明の再分散性アクリル系エマルジョン粉末は、本発明の再分散性アクリル系エマルジョン粉末の製造方法により好適に製造することができる。以下、本発明の再分散性アクリル系エマルジョン粉末の製造方法の説明を行うと共に、該説明を通じて本発明の再分散性アクリル系エマルジョン粉末の詳細をも明らかにする。

【0014】

本発明の再分散性アクリル系エマルジョン粉末の製造方法においては、アマイド系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとの存在下で、アクリル系単量体組成物を水性媒体中で乳化重合して得られた水性エマルジョンを乾燥する。

【0015】

- アマイド系オリゴマー -

前記アマイド系オリゴマーは、(メタ)アクリルアミドを構成成分として含有してなるオリゴマーである。本発明において、前記アマイド系オリゴマーは、適宜調製したものをを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

【0016】

前記アマイド系オリゴマーにおける前記(メタ)アクリルアミドの割合としては、通常20重量%以上であり、30～100重量%が好ましく、70～100重量%がより好ましい。なお、本発明においては、前記割合の数値範囲としては、後述するいずれかの実施例における該構成比を下限とし、100重量%を上限とする数値範囲も好ましい。

前記割合が、20重量%未満であると、保護コロイド適性が低下する点で好ましくない。

【0017】

前記アマイド系オリゴマーにおける前記(メタ)アクリルアミド以外の構成成分としては、共重合性単量体などが挙げられ、これらは特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル類、メトキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレート(MMA)、エチルアクリレート(EA)、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)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、保護コロイド性の点で水溶性の高いものが好ましく、例えばメトキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましい。

【0018】

前記アマイド系オリゴマーにおける重合度としては、例えば、数平均重合度では10～500程度であり、20～300が好ましい。前記数平均分子量の値が、10未満であると保護コロイド適性が低下することがあり、500を超えると重合安定性が低下することがある。

本発明における前記水溶性オリゴマーは、水に溶解した時に均一な水溶液となる性質を有するものであり、分散したり、膨潤する程度の溶解度では本発明の使用には耐えない。前記水溶性オリゴマーとしては、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500程度の重合体又は共重合体が用いられ、具体的には、(メタ)アクリル酸ナトリウム-4-スチレンスルホネート共重合体、スチレン/マレイン酸共重合体、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸塩などが挙げられる。本発明においては、これらの中でも、再乳化性付与、顔料分散性機能付与の点で(メタ)アクリル酸ナトリウム-4-スチレンスルホネート共重合体が好ましい。前記水溶性オリゴマーは、乳化重合を開始する前に予め重合したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0019】

- アクリル系単量体組成物 -

前記アクリル系単量体組成物は、(メタ)アクリル酸エステル、これと共重合可能なエチレン性不飽和カルボン酸を少なくとも含有し、更に必要に応じて適宜選択したその他の成

10

20

30

40

50

分を含有する。

【0020】

前記(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、アルキル基の炭素数が1~12の(メタ)クリル酸エステルが好ましく、具体的には、エチルアクリレート(EA)、エチルメタクリレート(EMA)、メチルアクリレート(MA)、メチルメタクリレート(MMA)、プロピルアクリレート(PA)、プロピルメタクリレート(PMA)、ブチルアクリレート(BA)、ブチルメタクリレート(BMA)、2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)、2-エチルヘキシルメタクリレート(2-EHMA)、シクロヘキシルメタクリレート(CHMA)、シクロヘキシルアクリレート(CHA)などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0021】

前記エチレン性不飽和カルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明においては、これらの中でも、再乳化性の付与や共重合性に優れる点でメタクリル酸(MAA)が好ましい。

【0022】

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記エチレン性不飽和カルボン酸及び/又は前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能なモノマー、重合開始剤、重合調整剤、乳化剤などが挙げられる。

20

【0023】

前記エチレン性不飽和カルボン酸及び/又は前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能なモノマー(以下「共重合性モノマー」と称することがある)としては、例えば、スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、位で分岐した飽和カルボン酸のビニルエステル類、ビニルホスフェート、アクリロニトリル、2-ヒドロキシアルキルアクリレート、アクリル酸アルコキシエチルなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0024】

本発明においては、前記共重合性モノマーとして、架橋性モノマーを使用してもよい。前記架橋性モノマーとしては、例えば、官能基を有するモノマーなどが挙げられ、該官能基を有するモノマーとしては、アルコキシシリル基含有モノマー、グリシジル基含有モノマー、メチロール基含有モノマー、ニトリル基含有モノマー、アミド基含有モノマー、重合性不飽和基を2個以上有するモノマーなどが挙げられる。本発明においては、これらの中でも、内部架橋構造を取り易い重合性不飽和基を2個以上有するモノマーが好ましい。

30

【0025】

前記重合性不飽和基を2個以上有するモノマーとしては、例えば、ジビニル化合物、ジ(メタ)アクリレート化合物、トリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ジアリル化合物、トリアリル化合物、テトラアリル化合物などが挙げられ、具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルアジペート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリットトリ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルジシアヌレート、テトラアリルオキシエタン(TAE)、トリアリルイソシアヌレート(TA)などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0027】

50

前記重合開始剤としては、通常の乳化重合に使用できるものであれば特に制限なく使用でき、例えば、過硫酸カリウム（KPS）、過硫酸ナトリウム（SPS）、過硫酸アンモニウム（APS）等の無機過酸化物、有機過酸化物、アゾ系開始剤、過酸化水素、ブチルパーオキサイド等の過酸化物、及びこれらと還元剤とを組み合わせたレドックス重合開始剤等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、皮膜物性や強度増強に悪影響を与えず重合が容易な点で過硫酸アンモニウム（APS）が好ましい。

【0028】

前記重合調整剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、連鎖移動剤やバッファーなどが挙げられる。

10

【0029】

前記連鎖移動剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド等の炭素数2～8のカルボン酸類、ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、ノルマルメルカプタン、チオグリコール酸、チオグリコール酸オクチル（TGO）、チオグリセロール等のメルカプタン類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0030】

前記バッファーとしては、例えば、酢酸ソーダ、酢酸アンモニウム、第二リン酸ソーダなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記乳化剤としては、特に制限はなく、アニオン性、カチオン性、ノニオン性などの公知のものの中から適宜選択すればよく、例えば、アニオン系としてはラウリル硫酸ナトリウム、ノニオン性としてはブルロニック型構造を有するものやポリオキシエチレン型構造を有するものなどが好適に挙げられる。

20

【0031】

前記アמיד系オリゴマーの使用量としては、全モノマー使用量に対し、10～40重量%が好ましく、15～30重量%がより好ましい。

前記使用量が、40重量%を超えると耐水性が悪くなることがあり、10重量%未満であると重合が安定に進行しなくなることがある。

30

【0032】

前記（メタ）アクリル酸エステルの使用量としては、全モノマーの使用量に対し、99.5～50重量%が好ましく、99.5～70重量%がより好ましい。

前記使用量が、99.5重量%を超えるとエチレン性不飽和カルボン酸の使用量が減るため、得られる再分散性アクリル系エマルジョン粉末の再乳化性が低下することがあり、50重量%未満であると得られる再分散性アクリル系エマルジョン粉末の耐アルカリ性、耐久性、耐水性が低下することがある。

【0033】

前記エチレン性不飽和カルボン酸の使用量としては、前記全モノマー使用量に対し、0.5～10重量%が好ましく、1～5重量%がより好ましい。

40

前記使用量が、10重量%を超えると、得られる再分散性アクリル系エマルジョン粉末の耐水性が低下することがあり、0.5重量%未満であると、得られる再分散性アクリル系エマルジョン粉末の再乳化性や重合安定性が悪くなることがある。

【0034】

なお、前記その他の成分として前記架橋性モノマーを用いる場合、該架橋性モノマーの使用量としては、通常0.1～5重量%であり、1～3重量%が好ましい。

前記架橋性モノマーの使用量が、0.1重量%未満であると架橋性が不十分になることがあり、5重量%を超えると安定性が低下し、ゲル化することがある。

【0035】

前記その他の成分として、前記重合開始剤、前記重合調整剤、前記乳化剤、などを用いる

50

場合、これらの使用量としては、本発明の目的を害しない限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0036】

前記乳化重合の態様としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、バッチ式乳化重合、モノマー滴下式乳化重合、乳化モノマー滴下式乳化重合、などのいずれであってもよい。

【0037】

前記乳化重合の反応条件としては、特に制限はなく、共重合成分の種類、目的等に応じて適宜選択することができる。

【0038】

前記乳化重合は、例えば、以下のようにして行うことができる。即ち、公知の重合缶等の反応器に、前記アמיד系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとを添加した後、前記アクリル系単量体組成物を、所望量の前記水性媒体（例えば、水）と共に仕込み、昇温し、前記重合開始剤を添加して重合反応を開始させることにより行うことができる。なお、最初の仕込みで、前記アクリル系単量体組成物の全量を仕込まなかった場合は、その残量を滴下して乳化重合反応を進行させることができる。前記乳化重合反応においては、前記アמיד系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとが保護コロイドとして機能するため、ソープフリーの状態

10

20

【0039】

なお、本発明においては、前記乳化重合後のエマルジョンにpH調整剤・可塑剤・消泡剤などの添加剤を適宜添加することができる。これらは特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる。

【0040】

以上の乳化重合により、均一な乳白色の水性エマルジョンが得られる。前記乳化重合反応においては、前記アמיד系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとが保護コロイドとして機能するため、ソープフリーの状態

30

【0041】

- 乾燥 -

前記乾燥の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、噴霧乾燥、凍結乾燥、凝析後の温風乾燥などが挙げられる。

これらの中でも、生産コスト、省エネルギー、再乳化性の点で噴霧乾燥が好ましい。

【0042】

前記噴霧乾燥の場合、その噴霧形式としては、特に制限はなく、例えばディスク式、ノズル式などが挙げられる。また、前記噴霧乾燥の熱源としては、例えば、熱風、加熱水蒸気などが挙げられる。前記噴霧乾燥の条件としては、噴霧乾燥基の大きさ、種類、エマルジョンの濃度、粘度、流量等に応じて適宜選択すればよいが、温度としては、80～150程度である。

40

前記噴霧乾燥の場合、例えば、まず前記水性エマルジョン中の不揮発分を調整し、噴霧乾燥機のノズルより連続的に供給し、霧状にしたものを温風により粉末化させる。

【0043】

なお、本発明においては、その際、ブロッキング防止剤として適宜選択した公知の不活性な無機又は有機粉末、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、無水珪酸、珪酸アルミニウム、ホワイトカーボン、アルミナホワイト等を使用することができる。これらの中でも、平均粒径が0.01～0.5μm程度の無水珪酸、珪酸アルミニウム、炭酸カルシウム等が好ましい。これらの粉末は、得られる再分散性アクリル系エマルジョン粉末に対し

50

て2～30重量%程度であるのが好ましい。

【0044】

なお、本発明においては、得られる再分散性アクリル系エマルジョン粉末の水への再分散性をより向上させる観点から、前記噴霧乾燥前の水性エマルジョンに、水溶性添加剤を添加してもよい。

前記水溶性添加剤の使用量としては、前記噴霧乾燥前の水性エマルジョンの固形分に対し、5～50重量%が好ましい。前記添加量が、50重量%を超えると再分散性アクリル系エマルジョン粉末の耐水性が十分でなく、5重量%未満であると、再分散性向上の効果が十分でないことがある。

【0045】

前記水溶性添加剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、澱粉誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、水溶性アルキド樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性ウレア樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性グアナミン樹脂、水溶性ナフタレンスルホン酸樹脂、水溶性アミノ樹脂、水溶性ポリアミド樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ポリカルボン酸樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、水溶性ポリオール樹脂、水溶性エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0046】

以上により、本発明の再分散性アクリル系エマルジョン粉末が製造される。本発明の再分散性アクリル系エマルジョン粉末は、表面上にアマイド系オリゴマーと、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基の少なくとも1つの親水性基を有する重合度が10～500の重合体又は共重合体の水溶性オリゴマーとが吸着されてなる。本発明の再分散性アクリル系エマルジョン粉末の製造方法によると、極めて効率よく本発明の再分散性アクリル系エマルジョン粉末を製造することができる点で有利である。

【0047】

本発明の再分散性アクリル系エマルジョン粉末は、アクリル系樹脂エマルジョン粉末と異なり、PVA保護コロイド系ビニルアセテート樹脂エマルジョン粉末並みの再分散性を有する点で有利である。

このため、本発明の再分散性アクリル系エマルジョン粉末は、再分散性、耐水性、耐アルカリ性、造膜性等の応用物性に優れ、既調合のセメント混和剤として、あるいは粉末塗料や粉末接着剤等に好適に使用することができる。

【0048】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0049】

(実施例1)

- アマイド系オリゴマーの製造 -

製造例A

メタクリルアミド(MAM)45重量部と、メトキシエチルメタクリレート(東亜合成(株)製、アクリックスC1)5重量部と、次亜リン酸Na1重量部とを、水60重量部に溶解し、原料溶液を調製した。

次に、重合缶に水80重量部を入れ65に加熱しておき、該重合缶内に前記原料溶液の5重量%を添加し、重合触媒として過硫酸アンモニウム(APS)の10重量%水溶液を15重量部添加し、10分間重合した。そして、引き続き、前記原料溶液の残り95重量部を2時間かけて滴下し重合反応を行った。

80で1時間、重合反応を熟成させ完結させた。以上により、アマイド系オリゴマー(該アクリル系オリゴマーにおける(メタ)アクリルアミドの割合は90重量%である)の25重量%水溶液を調製した。

【0050】

10

20

30

40

50

製造例 B

メタクリルアミド (MAM) 45 重量部と、エチルアクリレート (EA) 5 重量部と、次亜リン酸 Na 1 重量部とを、水 60 重量部に溶解し、原料溶液を調製した。

次に、重合缶に水 80 重量部を入れ 65 に加温しておき、該重合缶内に前記原料溶液の 5 重量部を添加し、重合触媒として過硫酸アンモニウム (APS) の 10 重量%水溶液を 15 重量部添加し、10 分間重合した。そして、引き続き、前記原料溶液の残り 95 重量部を 2 時間かけて滴下し重合反応を行った。

80 で 1 時間、重合反応を熟成させ完結させた。以上により、アמיד系オリゴマー (該アクリル系オリゴマーにおける (メタ) アクリルアミドの割合は 90 重量%である) の 25 重量%水溶液を調製した。

10

【0051】

上述のアמיד系オリゴマーの 25 重量%水溶液 40 重量部、メタクリル酸 Na - 4 - スチレンスルフォネート系共重合体 (東洋紡 (株) 製、タクチック AD) 30 重量部、0.2 重量%硫酸鉄水溶液 2 重量部、及び水 80 重量部を添加した反応器に、下記組成のモノマー組成物の 10 重量%と、下記組成の触媒組成物の 100 重量%とを更に仕込み、内温 80 で 15 分間重合させた。その後、前記モノマー組成物の 90 重量%を 2 時間かけて滴下し、重合反応させた。80 で 1 時間、重合反応を熟成させ完結させた。重合反応終了後、10 重量%水酸化ナトリウム水溶液で pH を約 9 に調整した。

- - モノマー組成物 - -

- メチルメタクリレート (MMA) 50 重量部
- ブチルアクリレート (BA) 50 重量部
- メタクリル酸 2 重量部

20

- - 触媒組成物 - -

- 過硫酸アンモニウム (APS) 0.6 重量部
- 水 10 重量部

【0052】

- 噴霧乾燥 -

以上の重合反応により水性エマルジョンを得た。この水性エマルジョンを以下の条件にて噴霧乾燥させ、平均粒径 70 μm の再分散性アクリル系エマルジョン粉末を製造した。

- - 噴霧乾燥の条件 - -

30

- 噴霧形式 ノズル式
- 熱源 熱風
- 温度 120

なお、前記水性エマルジョンを噴霧乾燥させる際、該水性エマルジョンの固形分に対して 5 重量%の無水珪酸粉末を該水性エマルジョンに添加した。

【0053】

以上により得られた再分散性アクリル系エマルジョン粉末について、以下の評価を行った。

【0054】

< 再分散性 >

40

得られた再分散性アクリル系エマルジョン粉末 30 重量%を、脱イオン水 100 重量%に添加して、攪拌機を用いて十分に攪拌し、該脱イオン水中に再分散させた。この再分散液をガラス容器に入れ室温で放置した。このときの再分散性を以下の基準にて評価した。その結果を表 2 に示した。

- ・ ・ ・ 均一な再分散液が得られ、エマルジョン粉末の沈降が僅かしか観られない状態
- × ・ ・ ・ 再分散液が相分離し、透明な液の相と沈降したエマルジョン粉末の相とが観られる状態

【0055】

< 造膜性 >

再分散液をガラス板上にアプリケーションで均一に塗布し、室温で 12 時間乾燥させ、膜を

50

形成した。得られた膜の状態により以下の基準にて評価した。その結果を表 2 に示した。

・・・均一で強靱な膜が形成された状態

×・・・膜が形成できないか、脆い膜が形成された状態

【 0 0 5 6 】

< 耐水性 >

再分散液をガラス板上に乾燥膜厚が 0 . 2 m m となるように塗布し、乾燥させた後、該ガラス板を水平に新聞の上に置く。次いで、ガラス板上の膜に水滴を落とし、該膜が白化して新聞の文字（ 8 ポイントの文字）が判読不能になるまでの時間を測定した。該時間が長い方が、耐水性に優れることになる。その結果を表 2 に示した。

【 0 0 5 7 】

10

その結果、実施例 1 で得られた再分散性アクリル系エマルジョン粉末の評価は再分散性はであった。造膜性はであった。耐水性はであった。

【 0 0 5 8 】

（実施例 2 ~ 5）

実施例 1 において、アמיד系オリゴマー、乳化剤及びモノマー組成物を表 1 に示す通りに変更した外は、実施例 1 と同様にして行った。得られた再分散性アクリル系エマルジョン粉末について実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 2 に示した。

【 0 0 5 9 】

（比較例 1）

実施例 1 において、アמיד系オリゴマーを用いず、乳化剤を表 1 に示す通り用い、及びモノマー組成を表 1 に示す通りに変更した外は、実施例 1 と同様にして行った。得られた再分散性アクリル系エマルジョン粉末について実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 2 に示した。

20

【 0 0 6 0 】

（比較例 2）

実施例 1 において、乳化剤を表 1 に示す通り用い、及びモノマー組成を表 1 に示す通りに変更した外は、実施例 1 と同様にして行った。得られた再分散性アクリル系エマルジョン粉末について実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 2 に示した。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

30

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
アמיד系 オリゴマー	80	65	100	80	80		80
乳化剤						1	1
						5	5
モノマー組成物							
MMA	50	50	50	50	40	50	50
BA	50	50	50	50	50	50	50
St					10		
MAA	2	2	2	2	2	2	2
Vac							
触媒組成物							
APS	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
水	10	10	10	10	10	10	10

MMA メチルメタクリレート
BA ブチルアクリレート
St スチレン
MAA メタクリル酸
Vac 酢酸ビニル
APS 過硫酸アンモニウム

【0062】

なお、表1において、MMAはメチルメタクリレートを表し、BAはブチルアクリレートを表し、Stはスチレンを表し、MAAはメタクリル酸を表し、Vacは酢酸ビニルを表し、APSは過硫酸アンモニウムを表す。

【0063】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
再分散性	○	○	○	○	○	×	×
造膜性	○	○	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	○	×

10

20

30

【0064】

表2の結果からも明らかな通り、製造の際にアマイド系オリゴマーを用いず、アクリル系共重合体粒子表面にアマイド系オリゴマーが吸着されていない比較例1では、得られる再分散性アクリル系エマルジョン粉末の再分散性が不十分である。また、水溶性オリゴマーを後添加し、水溶性オリゴマーの存在下でアクリル系単量体組成物を乳化重合せず、アクリル系共重合体粒子表面に水溶性オリゴマーが吸着されていない比較例2では、得られる再分散性アクリル系エマルジョン粉末の再分散性及び耐水性が不十分である。一方、本発明の実施例の再分散性アクリル系エマルジョン粉末は、いずれも再分散性、造膜性及び耐水性に優れていた。

40

【0065】

【発明の効果】

本発明によると、前記従来における問題を解決し、既調合のセメント混和剤、粉末塗料、粉末接着剤等に好適に使用でき、再分散性、耐水性、耐アルカリ性、造膜性等の応用物性に優れた再分散性アクリル系エマルジョン粉末、及び該再分散性アクリル系エマルジョン粉末を効率よく製造し得る方法を提供することができる。

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 185606 (JP, A)
特開平09 - 286807 (JP, A)
特表平09 - 501457 (JP, A)
特開平07 - 187741 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/24

C08F 6/14