

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4157123号
(P4157123)

(45) 発行日 平成20年9月24日 (2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月18日 (2008.7.18)

| | |
|------------------------------|-------------|
| (51) Int. Cl. | F 1 |
| CO8F 2/24 (2006.01) | CO8F 2/24 A |
| CO8G 65/22 (2006.01) | CO8G 65/22 |
| BO1F 17/42 (2006.01) | BO1F 17/42 |
| CO7C 43/178 (2006.01) | CO7C 43/178 |

請求項の数 4 (全 16 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2005-248477 (P2005-248477) | (73) 特許権者 | 000003506 |
| (22) 出願日 | 平成17年8月29日 (2005.8.29) | | 第一工業製薬株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2007-63338 (P2007-63338A) | | 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 |
| (43) 公開日 | 平成19年3月15日 (2007.3.15) | (74) 代理人 | 100059225 |
| 審査請求日 | 平成17年8月30日 (2005.8.30) | | 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

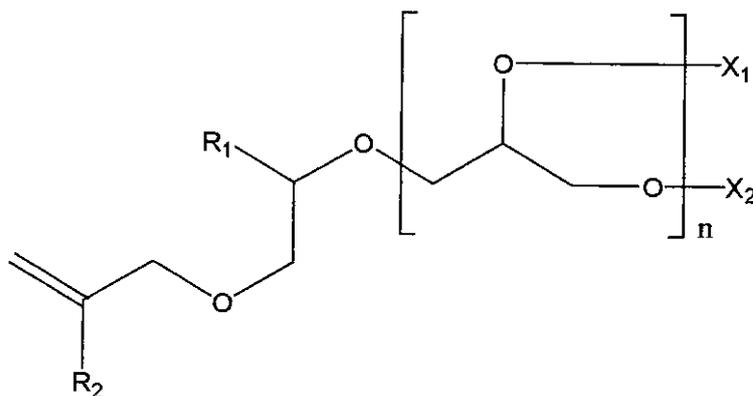
(54) 【発明の名称】 乳化重合用乳化剤、ポリマーエマルションの製造方法及びポリマーエマルション

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする乳化重合用乳化剤。

【化1】



(1)

(式中、R₁は炭素数6から30のアルキル基またはアルケニル基、R₂は水素原子またはメチル基であり、nは1~200である。また、X₁及びX₂は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、2級ブチル基、タ

ーシャリブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、2級ペンチル基、ネオペンチル基、ターシャリペンチル基、ヘキシル基、2級ヘキシル基、ヘプチル基、2級ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、2級オクチル基、ノニル基、2級ノニル基、デシル基、2級デシル基、ウンデシル基、2級ウンデシル基、ドデシル基、2級ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、2級トリデシル基、テトラデシル基、2級テトラデシル基、ヘキサデシル基、2級ヘキサデシル基、ステアリル基、イコシル基、ドコシル基、テトラコシル基、トリアコンチル基、2-ブチルオクチル基、2-ブチルデシル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルデシル基、2-ヘキシルドデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-ヘキサデシルオクタデシル基、2-テトラデシルオクタデシル基、及びモノメチル分枝-イソステアリル基から選択された1種又は2種以上の基である。)

10

【請求項2】

前記一般式(1)で表される化合物と、該化合物以外の他のノニオン界面活性剤及びアニオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤の群から選ばれた少なくとも1種類の界面活性剤との混合物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。

【請求項3】

アクリルモノマー、芳香族モノマー、ビニルエステルモノマー、ハロゲン化オレフィンモノマー、共役ジオレフィンモノマー、エチレン、無水マレイン酸及びマレイン酸メチルから選択された1種又は2種以上の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。

20

【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う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、該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、及び該製造方法により得られうるポリマーエマルションに関する。

30

【背景技術】

【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の性質等は、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】

40

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。

【0004】

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も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、河川汚濁などの環境汚染の原因となるため、乳化剤の除去処理に多大の労力が必要となっている。

【0005】

50

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、親水基としてポリオキシアルキレン鎖を持った反応性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）。

【0006】

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（揮発性有機化合物）問題が騒がれる近年、アルデヒド等を含む乳化重合用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8-41112号公報

【特許文献2】特開平4-50204号公報

【特許文献3】特開昭63-319035号公報

【特許文献4】特開昭62-104802号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

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、及び耐熱性、耐候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。

【課題を解決するための手段】

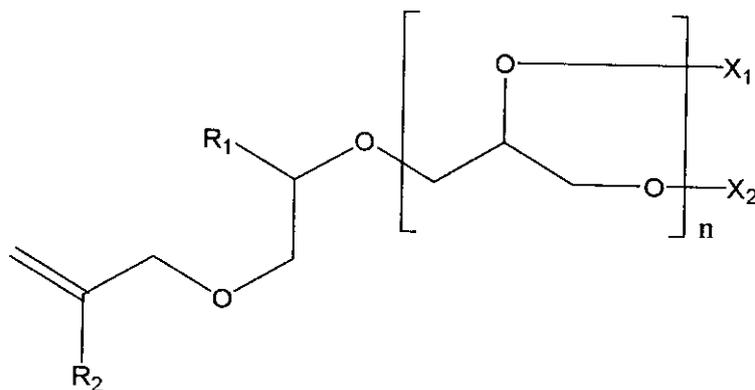
【0008】

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、共重合性を有する不飽和基としてアリル基を有し、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。

【0009】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする乳化重合用乳化剤である。

【化2】



(1)

【0010】

(式中、 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、 R_2 は水素原子また

はメチル基であり、 n は1～200である。また、 X_1 及び X_2 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、2級ブチル基、ターシャリブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、2級ペンチル基、ネオペンチル基、ターシャリペンチル基、ヘキシル基、2級ヘキシル基、ヘプチル基、2級ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、2級オクチル基、ノニル基、2級ノニル基、デシル基、2級デシル基、ウンデシル基、2級ウンデシル基、ドデシル基、2級ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、2級トリデシル基、テトラデシル基、2級テトラデシル基、ヘキサデシル基、2級ヘキサデシル基、ステアリル基、イコシル基、ドコシル基、テトラコシル基、トリアコンチル基、2-ブチルオクチル基、2-ブチルデシル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルデシル基、2-ヘキシルドデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-ヘキサデシルオクタデシル基、2-テトラデシルオクタデシル基、及びモノメチル分枝-イソステアリル基から選択された1種又は2種以上の基である。)

10

【0011】

本発明の乳化重合用乳化剤は、前記一般式(1)で表される化合物と、該化合物以外の他のノニオン界面活性剤及びアニオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤の群から選ばれた少なくとも1種類の界面活性剤との混合物であっても良い。

【0012】

また、本発明のポリマーエマルションの製造方法は、アクリルモノマー、芳香族モノマー、ビニルエステルモノマー、ハロゲン化オレフィンモノマー、共役ジオレフィンモノマー、エチレン、無水マレイン酸及びマレイン酸メチルから選択された1種又は2種以上の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。

20

【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うるものである。

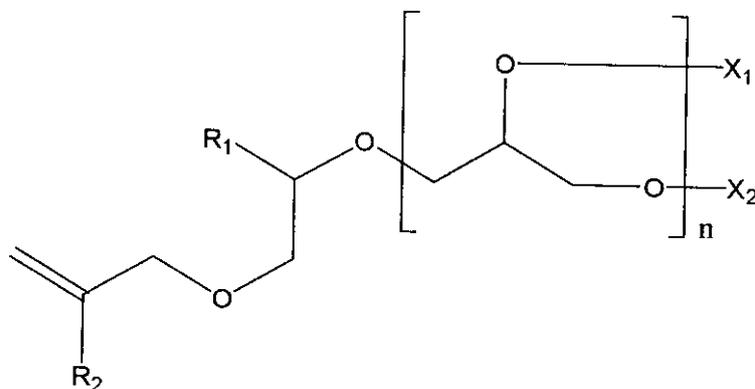
【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の乳化重合用乳化剤は、下記一般式(1)で表される化合物を含有することにある。

30

【化3】



(1)

40

【0015】

上記一般式(1)の化合物において、式中 R_1 は炭化水素基を表わす。炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基が挙げられる。

【0016】

50

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、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、

10

【0017】

アルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、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。

【0018】

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。

【0019】

さらに、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。

20

【0020】

通常、 R_1 は -オレフィンエポキシサイ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 -オレフィンエポキシサイドとしては、ダイセル化学工業社製のAOEシリーズ、大日本インキ化学工業社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。

【0021】

一般式(1)において、 R_2 は水素原子またはメチル基であり、 X_1 、 X_2 は水素原子または上記に記載の炭化水素基である。また、 n は1~200で、好ましくは2~50である。

30

【0022】

また、一般式(1)のポリグリセリン部分は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。

【0023】

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。

【0024】

[乳化重合用乳化剤の合成方法]

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とアリルアルコールまたはメタリルアルコ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。

40

【0025】

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号公報において開示されている方法によることができる。

【0026】

[乳化重合用モノマー]

50

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、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、例えば、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。本発明の乳化重合用乳化剤は、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。

【0027】

[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おいて使用される重合開始剤は従来から公知のものでよく、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サイド等が利用できる。また、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、-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。

【0028】

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重量%が適当である。なお、より好ましくは、0.2~10.0重量%が適当である。

【0029】

本発明の乳化重合用乳化剤は、それ単独でも乳化重合を良好に完結しうるが、さらに他のノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤及びカチ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。

【0030】

かかる他のノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、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、脂肪酸ポリエチレングリコールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステルなどが挙げられ、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、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチ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る。その使用量としては、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。

【0031】

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。

【0032】

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。

【0033】

[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二重結合であるアリル基を有し、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

10

20

30

40

50

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、ポリマーエマルジ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著しく減少し、フィルムの耐水性、接着性、耐熱性、耐候性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ジョンの泡立ち、機械安定性等が著しく改善される。

【0034】

さらに、ジオキサンやアルデヒド類などの有害物質を含まないポリマーエマルジョンを得ることができる。

【0035】

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ジョンは、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、エマルジ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。

【実施例】

【0036】

以下、実施例および比較例により本発明の実施様態につき述べるが、これにより本発明は何ら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重量基準である。

【0037】

製造例 1

攪拌機、窒素導入管、及び温度計を備えた反応器にアリルアルコール 87 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 α -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。次に、120 に昇温し、減圧により過剰のアリルアルコールを除去した。次に、得られた反応組成物に触媒として水酸化カリウムを加え 120 でグリシドール 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、上記の反応で得られたポリグリセリン付加体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脱塩した後、減圧脱水して本発明品の乳化重合用乳化剤 A を得た。

【0038】

製造例 2

攪拌機、窒素導入管、及び温度計を備えた反応器にアリルアルコール 87 部、触媒として水酸化カリウムを仕込み、炭素数 12、14 の α -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) 196 部を滴下し、80 にて 5 時間攪拌反応を行った。次に、120 に昇温し、減圧により過剰のアリルアルコールを除去した。次に、得られた反応組成物を 120 でグリシドール 740 部を 1 時間かけて滴下し、さらに 2 時間攪拌した。最後に、上記の反応で得られたポリグリセリン付加体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脱塩した後、減圧脱水して本発明品の乳化重合用乳化剤 B を得た。

【0039】

製造例 3

製造例 2 の方法に準じて、グリシドールを 1480 部とした以外は同様の条件で反応、精製して本発明品の乳化重合用乳化剤 C を得た。

【0040】

製造例 4

攪拌機、窒素導入管、及び温度計を備えた反応器にメタリルアルコール 108 部、触媒として水酸化カリウムを仕込み、炭素数 14 の α -オレフィンエポキシド (Vikolox 14、ALKEMA 社製) 212 部を滴下し、80 にて 5 時間攪拌反応を行った。次に、120 に昇温し、減圧により過剰のメタリルアルコールを除去した。次に、得られた反応組成物を 120 でグリシドール 2960 部を 1 時間かけて滴下し、さらに 2 時間攪拌した。最後に、上記の反応で得られたポリグリセリン付加体に硫酸を加え中和、脱水した後、析出物を濾別して本発明品の乳化重合用乳化剤 D を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

製造例 5

製造例 2 の方法に準じて、炭素数 1 6、1 8 の - オレフィンエポキシド (エポサイザ
ー M - 6 8、大日本インキ化学工業 (株) 製) 2 5 2 部、またグリシドールを 4 4 4 0
部とした以外は同様の条件で反応、精製して本発明品の乳化重合用乳化剤 E を得た。

【 0 0 4 2 】

製造例 6

製造例 4 の方法に準じて、炭素数 1 6、1 8 の - オレフィンエポキシド (A O E X
6 8、ダイセル化学工業 (株) 製) 2 5 2 部、またグリシドールを 7 4 0 0 部とした以外
は同様の条件で反応、中和して本発明品の乳化重合用乳化剤 F を得た。

10

【 0 0 4 3 】

製造例 7

製造例 1 の方法に準じて、炭素数 1 2 ~ 1 4 の分岐型 - オレフィンエポキシド 1 9 8
部、またグリシドールを 1 4 8 0 部とした以外は同様の条件で反応、精製して本発明品の
乳化重合用乳化剤 G を得た。

【 0 0 4 4 】

製造例 8

製造例 4 の方法に準じて、炭素数 1 6 の分岐型 - オレフィンエポキシド 2 4 0 部、ま
たグリシドールを 2 9 6 0 部とした以外は同様の条件で反応、中和して本発明品の乳化重
合用乳化剤 H を得た。

20

【 0 0 4 5 】

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。比較品 A ~ F は表 1 に
示す化学構造を有するエチレンオキサイドを付加した従来の乳化重合用乳化剤である。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

| | R ₁ | R ₂ | グリセリン ユニット数 | |
|------|---|---|----------------|-----|
| 本発明品 | A | C10、12アルキル基 | 水素原子 | 5 |
| | B | C10、12アルキル基 | 水素原子 | 10 |
| | C | C10、12アルキル基 | 水素原子 | 20 |
| | D | C12アルキル基 | メチル基 | 40 |
| | E | C14、16アルキル基 | 水素原子 | 60 |
| | F | C14、16アルキル基 | メチル基 | 100 |
| | G | 分岐型C10~12アルキル基 | 水素原子 | 20 |
| | H | 分岐型C14 | メチル基 | 40 |
| 比較品 | 構造 (表中EOはエチレンオキサイドを表す。) | | | |
| | A | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{O}-(\text{EO})_{30}-\text{H} \end{array}$ | | 20 |
| | B | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{CH}-\text{O}-(\text{EO})_{50}-\text{H} \end{array}$ | | |
| | C | $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{EO})_{30}-\text{H} \end{array}$ | | |
| | D | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{O}-(\text{EO})_{50}-\text{H} \end{array}$ | | 30 |
| | E | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-(\text{EO})_{30}-\text{H}$ | | |
| F | $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{EO})_{50}-\text{H}$ | | | |

【0047】

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ジョンを得た。

【0048】

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、乳化重合用乳化剤の内10重量%を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用いた。

【0049】

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

10

20

30

40

50

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 5 0 】

[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。結果、ジオキサン量が、1 ppm未満： 、 1～10 ppm： 、 10 ppm以上： x、ホルムアルデヒド量が、1 ppm未満： 、 1～10 ppm： 、 10 ppm以上： x、として示した。

【 0 0 5 1 】

[重合安定性]

重合後のポリマーエマルションを 80 メッシュの濾布を用いて濾過し、濾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 % で表示した。

10

【 0 0 5 2 】

[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 メッシュの金網で濾過し、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 % で表示した。

【 0 0 5 3 】

[粒子径]

動的光散乱式粒度分布測定装置 (日機装製 MICROTAC UPA 9340)

20

にて測定し、 μm で表示した。

【 0 0 5 4 】

[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を測定し、ml で表示した。

【 0 0 5 5 】

[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、 (優)、 (可)、x (不可) の 3 段階で評価した。

30

【 0 0 5 6 】

【表 2】

| | 乳化重合用 乳化剤 | シリン物 量 | 細 アルキド 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 | ○ | ○ | 0.21 | 0.41 | 0.161 | 0 | ○ |
| | 本発明品 B | ○ | ○ | 0.18 | 0.28 | 0.155 | 0 | ○ |
| | 本発明品 C | ○ | ○ | 0.16 | 0.15 | 0.158 | 1 | ○ |
| | 本発明品 D | ○ | ○ | 0.20 | 0.13 | 0.165 | 0 | ○ |
| | 本発明品 E | ○ | ○ | 0.32 | 0.03 | 0.179 | 0 | ○ |
| | 本発明品 F | ○ | ○ | 0.57 | 0.01 | 0.185 | 2 | ○ |
| | 本発明品 G | ○ | ○ | 0.08 | 0.30 | 0.154 | 1 | ○ |
| | 本発明品 H | ○ | ○ | 0.14 | 0.09 | 0.161 | 0 | ○ |
| 比較例 | 比較品 A | ○ | × | 0.21 | 0.23 | 0.158 | 1 | ○ |
| | 比較品 B | ○ | × | 0.27 | 0.11 | 0.166 | 2 | ○ |
| | 比較品 C | × | × | 0.19 | 0.27 | 0.165 | 0 | ○ |
| | 比較品 D | ○ | × | 0.29 | 0.13 | 0.177 | 1 | △ |
| | 比較品 E | ○ | × | 0.37 | 2.81 | 0.171 | 31 | × |
| | 比較品 F | × | × | 0.35 | 1.57 | 0.178 | 45 | × |

【0057】

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容器に添加し、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。

【0058】

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、乳化重合用乳化剤の内 10 重量%を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用いた。

【0059】

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。

【0060】

[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、10 ppm 未満：○、10~50 ppm：△、50 ppm 以上：×、として示した。

【0061】

[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、%で表示した。

【 0 0 6 2 】

[耐水性試験]

ガラス板上に 0.5 mm 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。結果、300 時間以上：○、300 ~ 200 時間：△、200 時間未満：×、として示した。

【 0 0 6 3 】

【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 C | 0.17 | 0.158 | ○ | 0 | ○ |
| | 本発明品 D | 0.25 | 0.167 | ○ | 1 | ○ |
| | 本発明品 E | 0.40 | 0.173 | ○ | 2 | ○ |
| | 本発明品 F | 0.61 | 0.180 | ○ | 0 | ○ |
| | 本発明品 G | 0.20 | 0.163 | ○ | 1 | ○ |
| | 本発明品 H | 0.28 | 0.170 | ○ | 0 | ○ |
| | 本発明品 A / 本発明品 E (=1 / 1) | 0.23 | 0.163 | ○ | 0 | ○ |
| 比較例 | 比較品 A | 0.23 | 0.157 | × | 3 | ○ |
| | 比較品 C | 0.21 | 0.160 | × | 0 | ○ |
| | 比較品 D | 0.19 | 0.172 | × | 5 | △ |
| | 比較品 E | 0.38 | 0.171 | × | —* | × |
| | 比較品 F | 0.30 | 0.177 | × | —* | × |

* 未反応乳化剤量評価において—は非反応性のため、評価を実施しなかった。

【 0 0 6 4 】

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 pH 8 ~ 9 に調整してポリマーエマルジョンを得た。

【 0 0 6 5 】

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、乳化重合用乳化剤の内 10 重量%を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 (EO8 モル付加体) を用いた。

【 0 0 6 6 】

得られたポリマーエマルジョンについて、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。

【 0 0 6 7 】

[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。結果、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：×、として示した。

【0068】

[接着性]

5cm幅に切ったPETフィルム上にエマルジョンを25 μ m(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5cm \times 5cmとなるようにフィルムを剥がし、フィルムの端に200gの重りを吊り下げて剥がれるまでの時間(秒)を測定した。

【0069】

【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B | 0.21 | 0.37 | 0 | ○ | 970 |
| | 本発明品C | 0.32 | 0.28 | 1 | ○ | 910 |
| | 本発明品D | 0.39 | 0.11 | 1 | ○ | 920 |
| | 本発明品E | 0.51 | 0.05 | 1 | ○ | 890 |
| | 本発明品G | 0.30 | 0.25 | 0 | ○ | 960 |
| | 本発明品H | 0.37 | 0.17 | 1 | ○ | 940 |
| 比較例 | 比較品A | 0.36 | 0.44 | 8 | △ | 760 |
| | 比較品D | 0.50 | 0.98 | 9 | △ | 710 |
| | 比較品E | 0.57 | 1.89 | —* | × | 620 |
| | 比較品F | 0.58 | 0.86 | —* | × | 570 |

*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

【0070】

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容器に添加し、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pH8~9に調整してポリマーエマルジョンを得た。

【0071】

使用した乳化重合用乳化剤は表5に示す通りである。

【0072】

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、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。

【0073】

[接着性]

5cm幅に切った合板上にエマルジョンを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、剥がした布の端に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。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

【 表 5 】

| | 乳化重合用 乳化剤 | 重合 安定性 (%) | 粒子径 (μm) | 接着性 (秒) |
|-----------------------|------------------------------|------------------|--------------------------|------------|
| 実施例 | 本発明品 C | 0.86 | 0.178 | 660 |
| | 本発明品 D | 0.61 | 0.188 | 690 |
| | 本発明品 E | 0.39 | 0.164 | 760 |
| | 本発明品 F | 0.17 | 0.156 | 790 |
| | 本発明品 G | 0.79 | 0.189 | 660 |
| | 本発明品 H | 0.65 | 0.171 | 710 |
| | 本発明品 A / 本発明品 F (= 1 / 1) | 0.43 | 0.166 | 720 |
| 本発明品 G / 保護コロイド剤*1 | 0.40 | 0.160 | 780 | |
| 比較例 | 比較品 A | 1.13 | 0.194 | 450 |
| | 比較品 D | 0.88 | 0.181 | 500 |
| | 比較品 E | 3.14 | 0.293 | —*2 |
| | 比較品 F | 1.47 | 0.220 | 330 |

10

20

* 1 : 本発明品 G / 保護コロイド剤 = 4 / 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、一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。

【 0 0 7 5 】

表 2 ~ 表 5 の結果から、本発明にかかる乳化重合用乳化剤は、乳化剤に含まれるアルデヒドやジオキサン量が極めて少量であり、エマルションの重合安定性、機械安定性が良好であり、VOC など有害な副生成物の発生を低減することができる。また、未反応乳化剤量が少なく、得られたポリマーエマルションのフィルム光沢性や接着性、耐水性などの諸特性が従来のノニオン界面活性剤からなる比較品の乳化剤を用いたものより優れることが分かる。

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 6 】

本発明により得られた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。

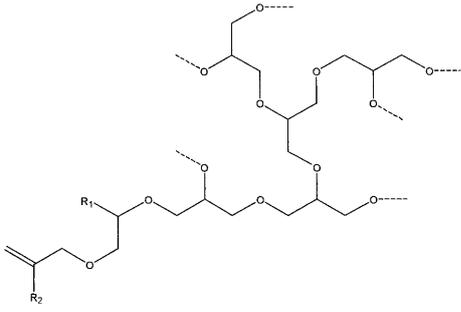
【 図面の簡単な説明 】

40

【 0 0 7 7 】

【 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。

【 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長吉長原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

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開2003-268021(JP,A)
特開昭63-319035(JP,A)
特開平01-099638(JP,A)
特表2004-526851(JP,A)
特表平10-512313(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00-2/60