

事業研究第一本部
活性剤研究部 ユニットチーフ

橋本 直也

[お問い合わせ先]
電子・樹脂・色材本部
樹脂産業部

乳化重合用乳化剤

揮発性有機化合物（VOC）による健康被害や大気汚染の問題を受けて、環境負荷低減の観点から塗料や粘着剤などに使用される合成樹脂は各分野で溶剤系から水系（エマルジョン）への移行が進められている。近年、SDGsをはじめとした環境・社会課題解決に向けた対応が求められており、水系化が加速している。その世界市場は金額ベースで年率2~4%程度の成長が予想されている¹⁾。樹脂エマルジョン製造方法の一つである乳化重合法では、乳化重合用乳化剤（以降乳化剤）と呼ばれる界面活性剤が重要な役割を担っている。本稿ではこの乳化剤について述べる。

乳化重合における 乳化剤の役割

乳化重合は、水に難溶性であるモノマーを、攪拌下で水中に乳化分散してラジカル重合する方法のことである。高重合度のポリマーが得られやすい、反応温度を制御しやすい、ミセルを反応場としているため反応が速いといった特長がある。

乳化重合は次の過程で進行す

る²⁾ (図1)。①まず水に溶解した乳化剤が直径5nm程度のミセルを形成する。②モノマーを滴下すると、ミセルに取り込まれて可溶化されるものと、ミセルに取り込まれずに数 μm のモノマー油滴となるものに分かれる。③水中で開裂した開始剤ラジカルがミセルに侵入し重合が開始する。④ミセルで生成した粒子に、モノマー油滴からモノマーが拡散、供給されて粒子が成長する。⑤モノマー油滴から粒子に供給された全てのモノマーが重合することで完結する。

乳化剤の役割は本過程の状況とともに変化する。初期においてはミセルを形成しモノマーを可溶化すること、初期から中期においてはモノマー・オリゴマーを乳化すること、中期から後期におい

ては生成、成長したポリマー粒子を安定に分散することが求められる、全工程において乳化剤は重要な役割を担っている。

当社の乳化重合用乳化剤

当社の乳化剤の構造と特長を表1に示す。ノニオン性とアニオン性があり、それぞれ乳化性や分散安定性、粒子径などに特長があり、目的に応じて選択され、併用されることも多い。

以前は、乳化剤としてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（APE）とその硫酸エステル塩が性能面およびコスト面から多く使用されてきた。APE系乳化剤が性能面で優れるとされる理由には、性能に悪影響を及ぼす未反応のアルキルフェノールや低付加モル数の

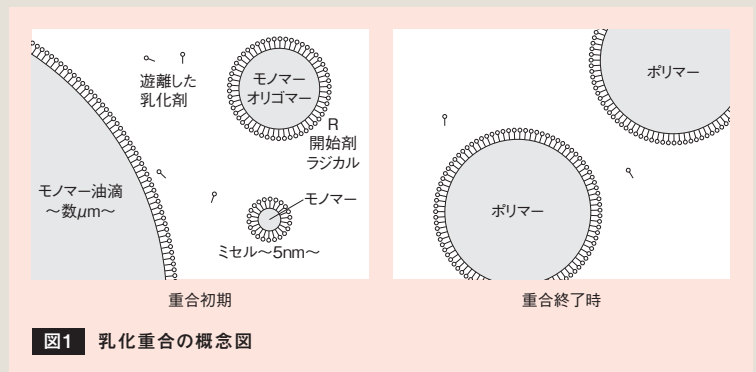


図1 乳化重合の概念図

表1 当社の乳化重合用乳化剤

反応性	イオン性	製品名	構造	特長
非反応性	ノニオン性	エマルシンシリーズ	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	生分解性良好
		ナロアクティー CLシリーズ	ポリオキシアルキレンアルキルエーテル	アルキルフェニルエーテル系と同等の性能を有する
	アニオン性	エレミノール CLS-20	ポリオキシアルキレンアルキルエーテル 硫酸エステルアンモニウム	アルキルフェニルエーテル系と同等の性能を有する
		エレミノール NS-5S	ポリオキシエチレンラウリルエーテル 硫酸エステルナトリウム	多価イオンに対する安定性良好
		サンデット ONA	2-エチルヘキシル硫酸エステルナトリウム	粒子径の大きなエマルジョンの乳化重合に好適
		サンモリン OT-70	ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	浸透性やレベリング性を付与
反応性	アニオン性	エレミノール JS-20	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOR} \\ \\ \text{NaO}_3\text{SCHCOOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ <small>※R:アルキル基</small>	アクリル系モノマーに対して優れた共重合性を示す。 機械的・化学的安定性に優れたエマルジョンが得られる。
		エレミノール RS-3000	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{AO})_n\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ <small>※AO:アルキレンオキシド</small>	スチレン、アクリル系モノマーに対して優れた共重合性を示す。 機械的・化学的安定性に優れたエマルジョンが得られる。

お取り扱いいただく際は、当社営業所までお問い合わせください。また必ず「安全データシート」(SDS)を事前にお読みください。使用される用途における適性および安全性は、使用者の責任においてご判断ください。

APEが少ないことが挙げられる。しかしながら、「環境ホルモン物質」としての疑いが生じたため、環境に対するリスクを低減するためにAPE系乳化剤からポリオキシアルキレンアルキルエーテル(AE)系乳化剤への代替が進められた。

APEやAEは、フェノール基やアルコール基に、エチレンオ

キサイド(EO)などのアルキレンオキシドを付加させて作られる。付加モル数やその分布は、乳化剤の性能を決める親水性と疎水性のバランスなどに大きく影響するが、従来のAEは、アルコール基へのEO付加反応がフェノール基のように選択的に進まないため、未反応アルコールや低付加モル数のAEを

多く含有していた。

当社は、独自のアルキレンオキシド付加重合技術によって、AE系でありながら、これらの含有率を少なくした『ナロアクティーCL』シリーズをラインアップした。『ナロアクティーCL』シリーズの付加モル分布は従来のAE系より狭く、APE系と同等であるため、図2、3に

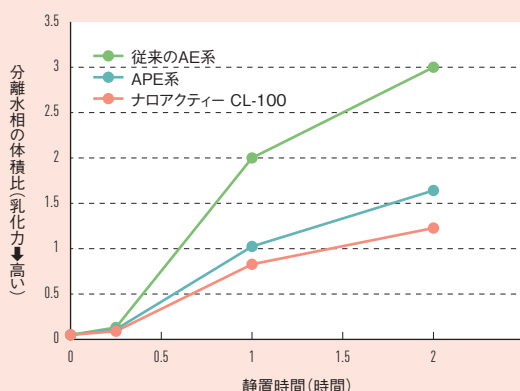


図2 アクリル酸ブチルに対する乳化力

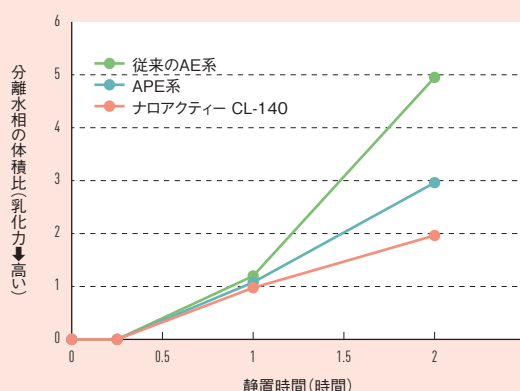


図3 スチレンに対する乳化力

〈試験方法〉30mlガラス瓶に乳化剤の5質量%水希釈液10gとモノマー10gを入れ、マグネチックスターラーを用いて600rpmで15分間攪拌後、静置。所定時間経過ごとに分離した水相の高さを測定し、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの1時間後の高さを1として分離水相の体積比に換算した。

分離水相の体積比が小さいほど乳化性が優れていることを示す。

・従来のAE系:ポリオキシエチレンアルキルエーテル(EO10モル)

・APE系:ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(EO10モル)

示すように、乳化性は従来のAE系よりも優れ、APE系と同等以上であることがわかる。

同じく、上記付加重合技術をベースとしたアニオン系も開発。『エレミノール CLS-20』『エレミノール NS-5S』として硫酸エステル塩をラインアップしており、これらはAPE系硫酸エステル塩と同等以上の乳化性を有する。『エレミノール CLS-20』の例を表2で示した。APE系およびAE系の硫酸エステル塩と比較して同等以上の乳化重合性とエマルション物性を示すことがわかる。

乳化剤による副作用と反応性乳化剤の開発

乳化剤は樹脂エマルションを製造するうえで重要な役割を担っているが、一方で乳化剤による副作用が問題となることがあり、溶剤系から水系化を進めるうえで障害となる場合がある。乳化剤は基本的にはポリマー（樹脂）粒子表面に吸着している状態のため、一部遊離するとエマルションの泡立ちやコーティング時の塗膜欠陥の原因となることがある。また乾燥後の樹脂中で乳化剤が集合したり表面（界面）移行することで、樹脂中に水を呼び込んで白化を引き起こしたり、基材との密着阻害を引き起こすこともある。このような副作用を軽減するために開発されたのが反応性乳化剤である。

反応性乳化剤とは分子中にモノマーと反応するラジカル重合性の二重結合を持った乳化剤である。反応性乳化剤は従来の非反応性乳化剤と同等以上の優れた乳化性を有しつつ、モノマーと共重合することで樹脂粒子表面に結合し分散安定性を付与する。樹脂粒子に取り込まれるため、エマルション中への遊離量が少なく、泡立ちを低減できる。また乾燥後の白化や基材との密着阻害を低減できる。

当社の反応性乳化剤

当社は反応性乳化剤として、重合性基がアシル基である『エレミノール JS-20』と、メタク

リル基である『エレミノール RS-3000』をラインアップしている。いずれも各種アクリル系モノマーとの共重合性に優れており、『エレミノール RS-3000』はスチレン系との共重合性にも優れている。

比較的泡立ちが少ない非反応性乳化剤であるDBS（ドデシルベンゼンスルホン酸Na）と比較した結果を表3に示す。『エレミノール JS-20』『エレミノール RS-3000』ともに乳化重合性はDBSと同等以上であり、エマルション物性および乾燥皮膜物性が向上していた。また『エレミノール JS-20』は強熱乾燥条件下でも皮膜の黄変

表2 『エレミノール CLS-20』を用いた乳化重合試験結果

対象モノマー 乳化剤	メタクリル酸メチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸(49/49/2質量比)			
	エレミノールCLS-20 ^{*1}	従来のAE系硫酸塩 ^{*2}	APE系硫酸塩 ^{*3}	
乳化重合性	エマルション蒸発残留物(質量%)	50.7	49.3	50.4
	モノマー重合転化率(質量%)	99.2	99.0	99.1
	凝集物量(質量%)	0.1	0.2	0.1
物性 エマルション	粘度(mPa·s)	1,380	3,250	1,550
	粒径(μm)	0.10	0.15	0.11
	泡高さ(mm)	72(○)	90(x)	77(△)

○:低い △:普通 ×:高い

*1:当社独自技術によるポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル塩

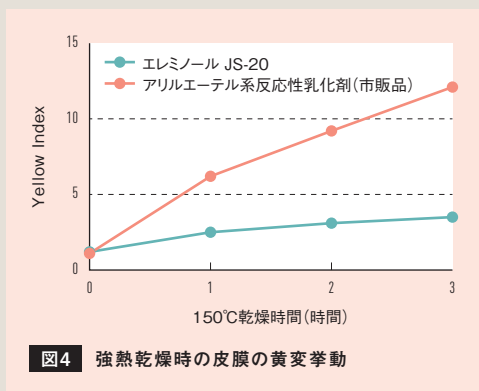
*2:ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩

*3:ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩

表3 当社反応性乳化剤の乳化重合試験結果および乾燥皮膜性能評価結果

対象モノマー 乳化剤	メタクリル酸メチル／アクリル酸ブチル (55/45質量比)		スチレン／アクリル酸ブチル／メタクリル酸 (48/48/4質量比)		
	エレミノール JS-20	(比較) DBS	エレミノール RS-3000	(比較) DBS	
エマルション物性	粘度(mPa·s)	21	24	14	13
	粒径(μm)	0.10	0.11	0.12	0.07
	泡高さ(mm)	40	66	34	61
	機械的安定性	○	△	○	△
	化学的安定性	○	△	○	△
物性 乾燥皮膜	耐水性	○	×	○	×
	密着性	○	△	○	△

○:優れる △:良好 ×:不良



が少ないという特長も有する(図4)。

新しい反応性乳化剤の開発

反応性乳化剤は国内のみならず海外(特に中国)でもその価値が認められ採用が拡大している。樹脂エマルションは、溶剤系に性能面で引けを取らないものまで登場しているが、耐久性や意匠性など、さらなる高性能化が求められている。樹脂エマルションの課題として、乾燥後の樹脂が白く霧がかかったように白化する場合がある。白化現象が起こる原因は、樹脂の吸水性が影響するためといわれている^{3,4)}。近年、耐用年数の長期化や、湿潤環境や風雨にさらされる屋外用途への適用拡大などが求められている。当社では、さらなる耐水白化性の向上を目指して新しい反応性乳化剤の開発に注力している。開発品の評価結果を表4および図5に示す。開発品は乳化重合に関わる性能は維持したまま耐水白化性を向上した。当社は、このようなニーズの高度化に応えるべ

く、引き続きさらなる高機能化を目指していく。

終わりに

本稿では樹脂エマルションにおける乳化剤について述べてきたが、樹脂エマルションの高機能化に

貢献する薬剤は乳化剤だけにとどまらず、ほかにも「基材との密着性を向上できる」「基材とのぬれ性を向上できる」「皮膜表面を平坦にできる」などの薬剤が挙げられる。これらの薬剤ニーズは全て当社が強みとする

「界面制御技術」を必要とする案件である。当社は界面活性剤メーカーとして今後も樹脂エマルションの高機能化に貢献できる薬剤開発に取り組む。

参考文献

- 1) 富士経済ホームページ、「粘・接着剤、塗料、インキ等に使用される熱硬化性樹脂、水系樹脂、機能性樹脂・素材の世界市場を調査」(2019年)
<https://www.fuji-keizai.co.jp/market/15115.html>
- 2) Seigou Kawaguchi, "Synthesis and Physics of Polymer Particles," J.Jpn.Soc.Colour Mater., 80 (11), 462-476, (2007)
- 3) 坂口真哉:塗料用エマルションとその動向, DNTコーティング技報 No. 16, 33p
- 4) 月田達也:機能性アクリルエマルション系粘着剤, 日本接着学会誌, Vol.41, No.11, (2005)

表4 開発品(反応性乳化剤)の乳化重合試験結果

乳化剤		開発品	エレミノール JS-20	非反応性乳化剤* (従来のAE系硫酸塩)
乳化重合性	エマルション蒸発残留物(質量%)	40.2	40.2	40.1
	モノマー重合転化率(質量%)	99.2	99.2	99.0
	凝集物量(質量%)	0.04	0.10	0.14
物性 エマルション	粘度(mPa·s)	22	23	25
	粒子径(nm)	100	102	102
	泡高さ(mm)	35	40	62

*ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸Na



図5 耐水試験後の皮膜白化の様子