

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年3月23日(2006.3.23)

【公表番号】特表2005-508412(P2005-508412A)

【公表日】平成17年3月31日(2005.3.31)

【年通号数】公開・登録公報2005-013

【出願番号】特願2003-542237(P2003-542237)

【国際特許分類】

C 08 F 290/04	(2006.01)
C 08 F 2/22	(2006.01)
C 08 F 2/38	(2006.01)
C 08 F 265/06	(2006.01)
C 09 D 5/00	(2006.01)
C 09 D 11/02	(2006.01)
C 09 D 133/00	(2006.01)
C 09 D 151/06	(2006.01)
C 09 D 175/04	(2006.01)
C 09 J 133/00	(2006.01)
C 09 J 151/06	(2006.01)
C 09 J 155/00	(2006.01)
C 09 J 175/04	(2006.01)

【F I】

C 08 F 290/04	
C 08 F 2/22	
C 08 F 2/38	
C 08 F 265/06	
C 09 D 5/00	Z
C 09 D 11/02	
C 09 D 133/00	
C 09 D 151/06	
C 09 D 175/04	
C 09 J 133/00	
C 09 J 151/06	
C 09 J 155/00	
C 09 J 175/04	

【手続補正書】

【提出日】平成18年1月31日(2006.1.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

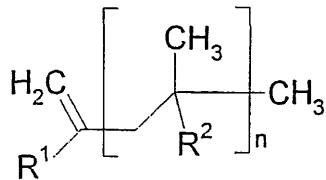
【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

a) エチレン性不飽和モノマーの混合物、ここで該モノマーの全エチレン性不飽和結合の少なくとも70%がメタクリル性である、を下記式の1以上の連鎖移動剤の存在下で重合して、有機溶媒を本質的に含まない、不飽和炭素-炭素末端基を有する第1ポリマーを形成する工程、

【化1】



ここで、R¹および、存在するならば各R²は、独立して、同じでも異なっていてもよく、慣用のラジカル安定化基から選択され、nは平均して0～10であり、上記連鎖移動剤はコバルトキレート錯体を実質的に含まず、上記モノマーは第1ポリマーが水溶性または分散性であるように選択される；および

b) エチレン性不飽和モノマーを含む混合物を第1ポリマーの存在下でかつ界面活性剤の不存在下でまたは実質的に不存在下で水性乳化重合して水不溶性の第2ポリマーの分散物を形成する工程；

を含む重合方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項2】

上記方法で使用される連鎖移動剤が -メチルスチレン二量体である、請求項1記載の方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項3】

工程a)およびb)の両方が、界面活性剤の不存在下でまたは実質的に不存在下で行われる、請求項1または2記載の方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

低分子量界面活性剤のための代替は、ポリマー状界面活性剤の使用である。英國特許第1,107,249号には、連鎖移動剤の存在下での溶液重合によって調製された、約169の酸価および約2100の分子量を有するスチレン／アクリル酸樹脂が、中和後に乳化重合のためのポリマー状界面活性剤として使用されるところの乳化重合法が記載されている。こうして作られたポリマー分散物の欠点は、ポリマー状安定剤がポリマー分散物粒子に共有結合していないことである。その結果、最終コーティングの水およびアルカリ性溶液に対する耐性が非常に小さい。この問題の解決は、國際特許出願公開第95/29944号から公知である。この特許出願は、改善された硬度および低い塗膜形成温度を有するコーティングとして使用するための水性ポリマー組成物の製造法を開示している。第一の水溶性ポリマーを第二の疎水性ポリマーと架橋する架橋剤が使用される。上記架橋剤は、縮合によって反応する。水濃度が低いほど、この反応はより多く生じる。架橋反応は、

比較的ゆっくり進み、全ての水が塗膜から蒸発した後にのみ始まることが分かった。その結果、最終コーティングの初期硬度および耐水性は比較的低い。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

水溶性ポリマーの付着の程度は、ポリマー鎖の一端に共重合可能なエチレン性不飽和を導入することによって増加されることが予期され得る。したがって、メルカプト-オレフィンなどの不飽和連鎖移動剤が使用され得る。これらはオリゴマー中に不飽和を導入するだろうからである。あるいは、活性末端の選択的停止によって末端に官能基を有するポリマーを得るために、種々のリビング重合法が開示されている。そのような、末端に官能基を有するポリマーは、次いで、別のポリマーに付着して、すなわちいわゆるマクロモノマー「アーム」としてポリマー状基幹上に付着して、櫛形グラフトコポリマーを形成し得る。Webster, *Living Polymerization Methods*, 251 *Science* 887 (22 Feb. 1991)は、グラフトコポリマーおよび櫛形コポリマーを包含する建築的形状のポリマーを製造するためのリビング重合法を一般的に開示している。リビング重合法は、多くの欠点を有し、少なからぬ汚染を受けやすい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

米国特許第4,680,352号および同第4,722,984号は、遊離ラジカル重合における連鎖移動剤としてコバルト(Co)キレートを使用することを開示している。後者の特許は、コバルト連鎖移動によって製造されたマクロモノマーが重合されて、コーティングに有用なグラフトコポリマーを製造することができることを開示している。米国特許第6,017,992号には、水性ポリマーエマルジョンの製造法が記載されている。該方法は、遊離ラジカル開始剤および遷移金属キレート錯体、特にコバルトキレート錯体、を使用する遊離ラジカル重合法を使用して、酸官能基を含む低分子量ポリマーを製造することを含む。この様式の操作によって、500~50,000の範囲の数平均分子量および末端 - 置換されたアクリレート基を有するポリマーが製造される。この方法の欠点は、末端生成物がコバルトを含むことである。これは、環境上の点から望ましくない。さらに、粒子サイズを制御するために、慣用の低分子量界面活性剤が必要とされる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明者らは、全エチレン性不飽和二重結合の少なくとも70重量%がメタクリル性であり、かつ - メチルスチレン二量体が連鎖移動剤として使用されるところの慣用の遊離ラジカル重合法によって、所望の分子量を有し、かつ乳化重合工程での続くグラフト重合反応に関与し得る末端エチレン性不飽和結合を有するオリゴマーが製造されることを今見出した。驚いたことに、この乳化重合は、慣用の低分子量界面活性剤を必要とすることなく行われ得、一方、望ましくない凝集は生じない。得られる水性ポリマー分散物は、コーティング組成物、印刷インク、および接着剤における使用に適する。したがって、本発明の好ましい実施態様は、低い含量の揮発性有機化合物を有する水系コーティング組成物に

おいて、界面活性剤を含まないバインダーとして使用され得る特定の、界面活性剤を含まないポリマー組成物、その製造法、ならびに良好な塗膜形成、速い硬度発生、および良好な耐薬品性を示す、上記ポリマー組成物を含むコーティング組成物に関する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

本発明の重要な利点は、米国特許第4,680,352号および同第4,722,984号で使用されたコバルトキレート錯体の使用が回避されるということである。その結果、最終のコーティング組成物は、接触連鎖移動重合において使用され得る、コバルトまたは他の遷移金属を含まない。本発明は、接触連鎖移動活性を有する遷移金属のキレートを使用することなく行われ得るので、これらの遷移金属を含まないポリマー組成物を製造し、使用することが別の好ましい実施態様である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

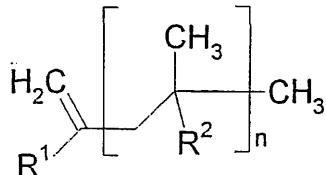
【補正の内容】

【0014】

したがって、本発明は、

a) エチレン性不飽和モノマーの混合物、ここで該モノマーの全エチレン性不飽和結合の少なくとも70%がメタクリル性である、を下記式の1以上の連鎖移動剤の存在下で重合して、有機溶媒を本質的に含まない、不飽和炭素-炭素末端基を有する第1ポリマーを形成する工程、

【化1】



ここで、R¹および、R²の各々は同じでも異なっていてもよく、独立して、慣用のラジカル安定化基から選択され、上記慣用の基は、該基が付着している炭素原子上に形成されるラジカルを安定化し、好ましくは、アルキル；置換されたアルキル；ニトリル；ヒドロカルビルエステル、例えば(メタ)アクリルエステル；ウレタン；アミド、例えば(メタ)アクリルアミド；所望により置換された、飽和または芳香族の炭素環またはヘテロ環、例えばフェニル；ハロゲン；およびポリマー鎖から成る群から選択され、nは平均して0~10の範囲であり、上記連鎖移動剤はコバルトキレート錯体を実質的に含まず、上記モノマーは第1ポリマーが水溶性または水分散性であるように選択され、後者の場合、ポリマーは、水性媒体中に分散されるとき、慣用の低分子量界面活性剤を必要とすることなくコロイド的に安定なポリマー粒子を形成し得る；および

b) エチレン性不飽和モノマーを含む混合物を第1ポリマーの存在下でかつ界面活性剤の不存在下でまたは実質的に不存在下で乳化重合して水不溶性の第2ポリマーの分散物を形成する工程；

から得られ得るポリマーに関する。水不溶性とは、使用された重合条件下での連続相中の第2期ポリマーの濃度が25重量%未満であることを意味する。連鎖移動剤は、好ましくは、R¹およびR²が同じでも異なっていてもよく、かつアルキルおよび飽和または芳香族

の炭素環またはヘテロ環構造から成る群から選択されるところの化合物から選択される。より好ましくは、R¹がR²と同じであり、かつ芳香族のものから選択される。最も好ましい連鎖移動剤は、市販されている下記式の - メチルスチレン二量体である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

上記方法において使用される連鎖移動剤の量は、上記化合物の分子量およびその連鎖移動活性に依存して、広範囲にわたって変わり得、例えば、モノマーの重量に基づいて0.05重量%～50重量%である。500ダルトン未満の分子量を有する連鎖移動剤は取扱いが容易であるために好ましく、この場合、使用される量は、典型的には、全モノマーの重量に基づいて0.05～1.5重量%の範囲である。最も好ましい化合物 - メチルスチレン二量体の場合、使用される量は好ましくは、全モノマーの重量に基づいて0.1～1.0重量%である。所望ならば、本発明に従う連鎖移動剤を、1以上の追加の慣用の連鎖移動剤と組み合わせることができる。