(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4290761号
(P4290761)

(45)発行日　平成21年7月8日(2009.7.8)　(24)登録日　平成21年4月10日(2009.4.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C08G 65/32	(2006.01)	C08G	65/32	
C07C 69/54	(2006.01)	C07C	69/54	Z
C08F 2/22	(2006.01)	C08F	2/22	
C08F 290/06	(2006.01)	C08F	290/06	
C09K 3/00	(2006.01)	C09K	3/00	103G

請求項の数 27　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-512091
(86)(22)出願日	平成7年9月29日(1995.9.29)
(65)公表番号	特表平10-509467
(43)公表日	平成10年9月14日(1998.9.14)
(86)国際出願番号	PCT/US1995/012601
(87)国際公開番号	WO1996/010602
(87)国際公開日	平成8年4月11日(1996.4.11)
審査請求日	平成14年9月27日(2002.9.27)
審判番号	不服2006-17164(P2006-17164/J1)
審判請求日	平成18年8月8日(2006.8.8)
(31)優先権主張番号	08/317,261
(32)優先日	平成6年10月3日(1994.10.3)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者
ローディア　インコーポレーテッド
アメリカ合衆国　ニュージャージー州　０８５１２　クランバリー　プロスペクト　プレインズ　ロード　(番地なし)
(74)代理人
弁理士　斉藤　武彦
(74)代理人
弁理士　畑　泰之
(72)発明者　ロビンソン,　フレッド
アメリカ合衆国ペンシルベニア州　１８９４０　ニュートン　コットン　ウッド　ストリート　３２

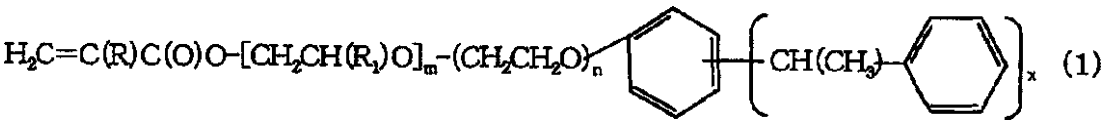
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ｐＨ応答性増粘剤として有用なポリマー及びそのためのモノマー類

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

式（１）：



ただしＲ及びR_1は水素又はメチルを表わし、ｎは６～１００の平均数であり、ｍは０～５０の平均数である、ただしｎはｍより大きいか又はｍに等しく、合計（ｍ＋ｎ）は６～１００の平均数であり、そしてｘは２以上３未満の平均数であり、ｘの平均数をもつ置換基はそれが結合しているベンゼン環の任意の位置に結合している、

によって表わされる混合物であるエチレン性不飽和両親和性モノマー。

【請求項２】

ｍが０であり、ｎが６～５０である請求項１のエチレン性不飽和両親和性モノマー。

【請求項３】

ｍが１～４０の範囲にあり、ｎが６～５０の範囲にある請求項１のエチレン性不飽和両親和性モノマー。

【請求項４】

ｍが０であり、Ｒがメチルである請求項１のエチレン性不飽和両親和性モノマー。

【請求項５】

ｎが６～５０の範囲にある請求項４のエチレン性不飽和両親和性モノマー。

【請求項６】
以下のコモノマー（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）からなる、水性組成物のｐＨ応答性増粘剤として有用なコポリマー：
（Ａ）全モノマーを基準にして１５～６０重量％の少なくとも１のC_3－C_8エチレン性不飽和カルボン酸モノマー；
（Ｂ）全モノマーを基準にして１５～８０重量％の少なくとも１の次式（３）の非イオン性共重合性C_2－C_{12}α，β－エチレン性不飽和モノマー；
CH_2＝ＣＹＺ　　（３）
ただし、ＹがＨであるときＺは－ＣＯＯＲ’、－C_6H_4Ｒ”、ＣＮ、Ｃｌ、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ’’’、又は－ＣＨ＝CH_2であり；ＹがCH_3であるとき、Ｚは－ＣＯＯＲ’、－C_6H_4Ｒ”、ＣＮ又は－ＣＨ＝CH_2であり；又はＹ及びＺはＣｌであり；そしてＲ’はC_1－C_8アルキル又はC_2－C_8ヒドロキシアルキルであり；Ｒ”はＨ、Ｃｌ、Ｂｒ又はC_1－C_4アルキルであり；そしてＲ’’’はC_1－C_8アルキルである；及び
（Ｃ）全モノマーを基準にして１～３０重量％の請求項１のエチレン性不飽和両親和性モノマー。
【請求項７】
コモノマー（Ａ）がメタアクリル酸、アクリル酸、又はそれらとフマル酸もしくはイタコン酸との混合物である請求項６のコポリマー。
【請求項８】
コモノマー（Ａ）の量が３０～５５重量％であり且つコモノマー（Ａ）がメタアクリル酸またはそれと少量のイタコン酸との混合物である請求項６のコポリマー。
【請求項９】
コモノマー（Ｂ）がモノビニルエステル又はそれとスチレン、２－ヒドロキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ビニルクロリドもしくはビニルアセテートとの混合物である請求項６のコポリマー。
【請求項１０】
コモノマー（Ｂ）がエチルアクリレートである請求項６のコポリマー。
【請求項１１】
コモノマー（Ａ）の量が２５重量％～６０重量％である請求項６のコポリマー。
【請求項１２】
ｍが０であり、Ｒがメチルである請求項６のコポリマー。
【請求項１３】
ｎが６～５０の範囲にある請求項１２のコポリマー。
【請求項１４】
コモノマー（Ａ）の量が３０～５５重量％であり且つコモノマー（Ａ）がメタアクリル酸、アクリル酸、又はそれらとフマル酸もしくはイタコン酸との混合物であり、コモノマー（Ｂ）の量が３５～７０重量％であり且つコモノマー（Ｂ）がエチルアクリレート又はそれとスチレン、２－ヒドロキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ビニルクロリド、もしくはビニルアセテートとの混合物であり、コモノマー（Ｃ）の量が１～２０重量％である請求項６のコポリマー。
【請求項１５】
コモノマー（Ａ）の量が３０～４５重量％であり且つコモノマー（Ａ）がメタアクリル酸であり、コモノマー（Ｂ）の量が５０～７０重量％であり且つコモノマー（Ｂ）がエチルアクリレートであり、コモノマー（Ｃ）の量が１～１２重量％である請求項６のコポリマー。
【請求項１６】
５００～３０００Ａの平均粒径、及びアンモニウム塩の形体の１％水溶液でｐＨ９．０及び２５℃で測定して５０～５０，０００ｃｐｓのブルークフィールド粘度をもつ請求項６のコポリマー。
【請求項１７】

１０～５０重量％の請求項６のコポリマーを含み、２．５～５．０のｐＨをもつ水性コロイド状分散液。
【請求項１８】
コポリマーが
（Ａ）３０～４５重量％のメタアクリル酸；
（Ｂ）５０～７０重量％のエチルアクリレート；及び
（Ｃ）１～１２重量％の式（１）の化合物（ただしｍは０であり、ｎは６～４０である）；
からなるコポリマーである請求項１７の水性コロイド状分散液。
【請求項１９】
（Ａ）全モノマーを基準にして１５～６０重量％の少なくとも１のC_3－C_8エチレン性不飽和カルボン酸モノマー；
（Ｂ）全モノマーを基準にして１５～８０重量％の少なくとも１の次式（３）の非イオン性共重合性C_2－C_{12}α，β－エチレン性不飽和モノマー；
CH_2＝ＣＹＺ　　（３）
ただし、ＹがＨであるときＺは－ＣＯＯＲ’、－C_6H_4Ｒ”、ＣＮ、Ｃｌ、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ’’’、又は－ＣＨ＝CH_2であり；ＹがCH_3であるとき、Ｚは－ＣＯＯＲ’、－C_6H_4Ｒ”、ＣＮ又は－ＣＨ＝CH_2であり；又はＹ及びＺはＣｌであり；そしてＲ’はC_1－C_8アルキル又はC_2－C_8ヒドロキシアルキルであり；Ｒ”はＨ、Ｃｌ、Ｂｒ又はC_1－C_4アルキルであり；そしてＲ’’’はC_1－C_8アルキルである；及び
（Ｃ）全モノマーを基準にして１～３０重量％の請求項１のエチレン性不飽和両親和性モノマー；
からなるモノマー混合物を２．５～５．０のｐＨで、フリーラジカル発生開始剤の存在下に６０°～９０℃の温度で乳化共重合させることを特徴とする水性コロイド状分散液を製造する方法。
【請求項２０】
乳化共重合が、５００～３０００Ａの平均粒径、及びアンモニウムの形体の１％水溶液としてｐＨ９．０及び２５℃で測定して５０～５０，０００ｃｐｓのブルックフィールド粘度をもつコポリマーを与える請求項１９の方法。
【請求項２１】
モノマー混合物が、
（Ａ）３０～４５重量％のメタアクリル酸；
（Ｂ）５０～７０重量％のエチルアクリレート又はそれとスチレン、２－ヒドロキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ビニルクロリド、もしくはビニルアセテートとの混合物；及び
（Ｃ）１～１２重量％の式（１）の化合物（ただしｍは０であり、ｎは６～１００である）；
からなる請求項１９の方法。
【請求項２２】
６．５～１１．０の範囲のｐＨをもち、且つ水溶性もしくは分散性物質と有効量の請求項６のコポリマーとを含む水性組成物からなる、増粘した水性組成物。
【請求項２３】
水性組成物が水不溶性ポリマーのコロイド状分散液である請求項２２の増粘した水性組成物。
【請求項２４】
コポリマーが、
（Ａ）３０～４５重量％のメタアクリル酸；
（Ｂ）５０～７０重量％のエチルアクリレート；及び
（Ｃ）１～１２重量％の式（１）の化合物（ただしｍは０であり、ｎは６～４０である）；

のコポリマーからなる請求項２２の増粘した水性組成物。
【請求項２５】
増粘した水性組成物の製造方法であって、
（１）水性組成物を該水性組成物を増粘させるのに十分な量の請求項６のコポリマーとブレンドし、そして
（２）該ブレンドのｐＨを６．５～１１．０の範囲に調節して該水性組成物を増粘させる、
ことを特徴とする方法。
【請求項２６】
水性組成物が水不溶性ポリマーのコロイド状分散液である請求項２５の方法。
【請求項２７】
コポリマーが、
（Ａ）３０～４５重量％のメタアクリル酸；
（Ｂ）５０～７０重量％のエチルアクリレート；及び
（Ｃ）１～１２重量％の式（１）の化合物（ただしｍは０であり、ｎは６～１００である）；
のコポリマーからなる請求項２５の方法。
【発明の詳細な説明】
発明の背景
ポリマー状の水溶性増粘剤は、電解質又は分散相を含む水性基剤系の増粘に広範囲に使用されている。これらの例としてコーティングたとえばラテックスペイント、織物用プリントペースト、漂白剤、アルカリ性液体又はペイント除去剤、ならびに補修材用の高固体含量生成物、セメント、グラウト（しっくい）などがあげられる。更なる重要な用途は、濾過助剤又は凝集剤としての石油及び鉱石の生産に関し、油圧流体及び金属操作流体のような操作流体中で使用される。
ラテックスペイントのような水性コーティング組成物において、最小の滴下及び飛び散りで適正な流れ及びレベルを得るためにレオロジーを制御するのが重要である。他の組成物において、使用に伴う高剪断のために、ニュートン流増粘剤が必要である。
セルロースエーテル、アルカリ可溶性ラテックスコポリマー、アクリル及びメタクリル酸及びエステルのコポリマーでコポリマーのカルボキシル基の水素イオンの一部をアンモニウム又はアルカリ金属イオンで置換したものが増粘剤としてならびに他の型のポリマー状増粘剤として使用されてきた。これらは水溶性塩基による中和によって水中で可溶性になりうる。
固体のスチレン・無水マレイン酸・ジビニルエーテルターポリマーは高いｐＨにおいて可溶性であり、水溶液の増粘剤として有用であるが、すぐれたレオロジーにもかかわらず安定性の問題とコストのためにペイント増粘剤としての限られた用途をもっていた。
米国特許第４，３８４，０９６号はエチレン性不飽和カルボン酸、少なくとも１のエチレン性不飽和モノマー、及びこれと共重合性のエチレン性不飽和界面活性剤、からなるｐＨ応答性増粘剤を開示している。同様の系は米国特許第４，１３８，３８１号、第４，２６８，６４１号、第４，６６８，４１０号、第４，７６９，１６７号、第５，０８６，１４２号及び第５，１９２，５９２号に開示されている。
前記の特許に開示されたのと同じ種類の水性ポリマーが適切なレベルに粘度を調節して技術要件を達成するために合成及び半合成の油圧流体の製造に使用しうるということも知られている。米国特許第４，６６８，４１０号及び第４，７６９，１６７号参照。
発明の要約
本発明によれば、新規な共重合性非イオン性エチレン性不飽和両親和性（バイフィリック）モノマーが提供される。このモノマーは、酸性条件下で低い粘度及び比較的高い固体含量をもち、塩基で処理したときに多くの水性系の非常に有効なポリマー状の増粘剤になる安定な液体エマルジョン又は溶液ポリマーの製造に使用することができる。これらの新規なポリマーは、当業技術で現在入手しうる類似の生成物より低いｐＨで最大粘度を驚異的

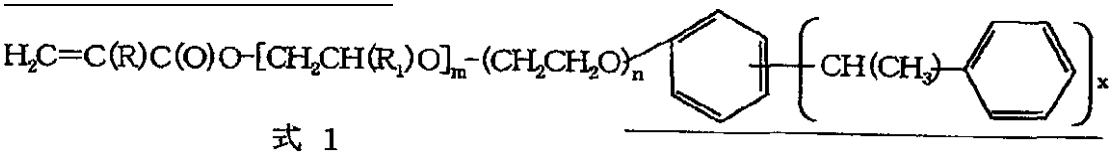
に示し、（Ａ）カルボン酸モノマー、（Ｂ）非イオン性ビニルモノマー及び（Ｃ）本発明の新規な非イオン性エチレン性不飽和モノマー、の３種のエチレン性不飽和モノマー成分を、約２．５～５．０のｐＨで乳化重合することによって水不溶性ポリマーの水性コロイド分散液の形体で製造することができる。

乳化重合は酸性条件下でふつう行われ、カルボン酸基はポリマーを不溶化するようにプロトン化した形体にあって、液体エマルジョンを与える。このような液体コロイド状分散液中の微細ポリマー粒子はｐＨ調節の問題を殆ど解決する。取扱い及び計量の容易さ、及び液体エマルジョンの分散、制御されたｐＨ調節による製造可溶化、及び高度に望ましいレオロジー性は、この液体エマルジョンポリマーを、ラテックスペイント及び他の水性コーティング及び重質固体組成物を包含する広範囲の用途の最も有効かつ効率的増粘剤にする。

発明の詳細な説明

本発明の新規な液体エマルジョンは（Ａ）C_{3-8}－α，β－エチレン性不飽和カルボン酸モノマー、（Ｂ）共重合性非イオン性ビニルモノマー、及び（Ｃ）ある種の新規な共重合性非イオン性エチレン性不飽和両親和性モノマー、の３主要成分から製造される。多くの水性生成物のｐＨ応答増粘剤としてのこれらの液体エマルジョンポリマーの有効性は、酸成分Ａが必要なｐＨ応答性を与え、非イオン性ビニルモノマーＢが延長ポリマー骨格及び追加の親水性、親油性のバランスを与え、そして新規なエチレン性不飽和非イオン性両親和性モノマーＣがその場で結合した界面活性剤を与えて安定化ポリマー増粘剤含有水性系のレオロジーを制御する、という点でこれら３成分に依存する。個々のモノマーの割合は特定の用途の最適の性質を達成するために変えることができる。

本発明の新規な共重合性エチレン性不飽和非イオン性界面活性剤は次式によって表すことができる分子混合物である。



式１

ただしＲ及びR_1は水素又はメチルを表わし、ｎは６～１００の平均数であり、ｍは０～５０の平均数である、ただしｎはｍより大きいか又はｍに等しく、合計（ｍ＋ｎ）は６～１００の平均数であり、そしてｘは２以上３未満の平均数であり、ｘの平均数をもつ置換基はそれが結合しているベンゼン環の任意の位置に結合している。

好ましい界面活性剤は、（１－フェニルエチル）$_X$フェニルポリ（アルキレンオキシ）（メタ）アクリレートを含むアクリレート及び（メタ）アクリレートであり、Ｘは約２～３の数であり、そしてポリ（アルキレンオキシ）部分は好ましくはエチレンオキシであるが、エチレンオキシ及び／又はプロピレンオキシであることができ、反復アルキレンオキシ単位は約６～１００の平均数である。（１－フェニルエチル）フェニル基の別名はモノ、ジ、又はトリスチリルフェノールである。

本発明の新規なエチレン性不飽和非イオン性両親和性モノマーは、若干の非イオン性界面活性剤アルコールのアクリル又はメタアクリル酸エステルである。このような界面活性剤アルコールは当業技術たとえば米国特許第５，０８２，５９１号において知られている。このアルコールはスチリルフェノールを周知の方法でアルコキシル化することによって製造することができる。たとえばこのアルコールは、少なくとも１のポリ（１－フェニルエチル）$_X$フェノール（ｘは２以上３未満の平均数である）とモノエチレングリコール及びモノプロピレングリコールの混合物との反応によって製造することができる。有機溶媒溶解度を望むならば、モノエチレングリコールとモノプロピレングリコールとの比は７５／２５～９０／１０、好ましくは約８０／２０～９０／１０の範囲にあることが必要であると教えられている。これは米国特許第５，０８２，５９１号に更に十分に記載されている。該米国特許の記載を引用によってここにくみ入れる。

反応は十分な反応時間たとえば２０～４０分間、約１４０°～１８０℃の範囲の温度で、最終生成物に対して０．５～１．５重量％のアルカリ塩基たとえばソーダを触媒として存

在させて行うことができる。（１－フェニルエチル）$_X$フェノールとグリコールを一緒にして実質的に化学量論量で使用する。反応条件の変化は、本発明の化合物の他の製造法のように、当業者にとって明らかであろう。ここに使用するエステル化しうる追加の界面活性剤アルコールは、米国ニュージャージー州０７４５０、リッジウッドのアルレッド・パブリッシング・コーポレーションの北米版“ＭｃＣｕｔｃｈｅｏｎ’ｓ Ｄｅｔｅｒｇｅｎｔｓ ａｎｄ Ｅｍｕｌｒｉｆｉｅｒｓ”１９７３年に、ローヌ・プーラン提供の商標名ＳＯＰＲＯＰＨＯＲのもとに与えられている。

トリスチリルフェノール・アルコキシレートは次いで周知の方法によってエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物でエステル化して所望の生成物を得ることができる。たとえば米国特許第４，０７５，４１１号参照。

本発明の新規な界面活性剤は、適切な界面活性剤アルコールと最終ポリマー中の成分Ａとして使用するカルボン酸モノマーの過剰量との直接の酸接触エステル化によって製造することができる。過剰の酸との生成混合物を共重合に直接使用することができる。ただし、混合物中の少なくとも３０％、好ましくは５０～７０％又はそれ以上の界面活性剤アルコールがエステル化される。本発明の新規な界面活性剤はまた適切な防止剤たとえばヒドロキノン又はｐ－ｔ－ブチルカテコールを使用する通常の手段によって回収、精製して望ましくない均一重合を阻止し、そしてその後に液体エマルジョンポリマーを作るのに使用することができる。

本発明の新規な界面活性剤の親水性親油性バランス（ＨＬＢ）は生成エマルジョンポリマーの性能において重要因子であることが見出された。すなわち、ある与えられたポリエチレンオキシ含量について、末端疏水性基の分子量の増大は、増粘剤としての生成ポリマーの効力を増大させる。また、与えられた親油性基について、ポリエチレンオキシ基の数の減少は、増粘剤の効力を増大させる。ここに使用しうる多くの界面活性剤エステルについて、平均約１０～４０エチレンオキシ基（たとえば、式Ｉにおいて、ｍ＝０、及びｎ＝１０～４０）が好ましい。

エチレン性不飽和非イオン性両親和性モノマーは一般にコポリマー中に、存在するモノマーの全重量を基準にして約１～約３０（好ましくは約１～２０、更に好ましくは約１～１２）重量％の範囲の量で使用される。

液体エマルジョンポリマーは全モノマーを基準にして１５～６０重量％の次式のＣ$_3$－Ｃ$_8$α－β－エチレン性不飽和カルボン酸モノマーを必要とする。

式II　ＲＣＨ＝Ｃ（Ｒ$_1$）－Ｃ（Ｏ）ＯＨ

ただし、（ａ）ＲがＨであるときはＲ$_1$はＨ、Ｃ$_1$－Ｃ$_4$アルキル又は－ＣＨ$_2$Ｃ（Ｏ）ＯＸであり；（ｂ）Ｒが－Ｃ（Ｏ）ＯＸであるときはＲ$_1$はＨ又は－ＣＨ$_2$Ｃ（Ｏ）ＯＸであり；又はＲがＣＨ$_3$であるときはＲ$_1$はＨであり；そしてＸはＨ又はＣ$_1$－Ｃ$_4$アルキルである。

アクリル又はメタアクリル酸又はそれらの混合物が好ましいけれども、これらの酸は小割合のイタコン酸またはフマル酸、クロトン酸およびアコニチン酸、及びこれらの及び他のポリカルボン酸たとえばマレイン酸、とＣ$_1$－Ｃ$_4$アルカノールとの半エステル、と共に使用することができる。

ポリマー中に少なくとも約２５重量％の、更に好ましくは約３０～５５重量％の、最も好ましくは３０～４５重量のカルボン酸モノマーをもつことが好ましいが、ポリカルボン酸モノマー及び半エステルをアクリル又はメタアクリル酸の一部たとえば全モノマーを基準にして例えば１～１５重量％で置換することもできる。

延長ポリマー骨格及び有効増粘に必要な体部を与えるためには約１５～８０重量％の少なくとも１の共重合性非イオン性Ｃ$_2$－Ｃ$_{12}$・α，β・エチレン性不飽和モノマーを必要とし、該モノマーは付式からなる群からえらばれる。

式III　　ＣＨ$_2$＝ＣＹＺ

ただし、ＹがＨであるときＺは－ＣＯＯＲ’、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$Ｒ”、ＣＮ、Ｃｌ、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ’’’又は－ＣＨ＝ＣＨ$_2$であり；ＹがＣＨ$_3$であるときはＺは－ＣＯＯＲ’、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$Ｒ”、ＣＮ又は－ＣＨ＝ＣＨ$_2$であり；又はＹがＣｌであるときＺはＣｌであり；そして

Ｒ’はC_1～C_8アルキル又はC_2－C_8ヒドロキシアルキルであり；Ｒ”はＨ、Ｃｌ、Ｂｒ又はC_1－C_4アルキルであり；Ｒ’’’はC_1－C_8アルキルである。
このようなモノマーの代表例はアクリル又はメタアクリル酸のC_1－C_8アルキル及びC_2－C_8ヒドロキシアルキルエステルであり、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシブチルメタアクリレート；スチレン、ビニルトルエン、ｔ－ブチルスチレン、イソプロピルスチレン、及びｐ－クロロスチレン；ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルカプロレート；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン、ビニルクロリド、ビニリデンクロリドなどを包含する。実際には、モノビニルエステルたとえばエチルアクリレート又はそのスチレンとの混合物、ヒドロキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ビニルクロリド又はビニルアセテートが好ましい。
モノマーの全重量を基準にして通常約１５～８０重量％、好ましくは約３５～７０重量％、更に好ましくは約５０～７０重量％の非イオン性ビニルモノマーを使用して液体エマルジョンポリマーを製造する。
コポリマー生成物の親水性バランスは、非イオン性ビニルモノマーＢの賢明な選択によってある程度調節することができる。たとえばソフトな（１－フェニルエチル）フェニルポリ（エチレンオキシ）エステルを、エチルアクリレートとハードのコモノマーたとえばスチレンの混合物と共に系中で使用することができる。それらが有効量のその場で結合した界面活性剤を含んでいて可溶化したエマルジョンポリマーで増粘した水性系のレオロジーを制御していることが、これらの生成物の性能にとって重要である。

２．共重合

本発明の液体エマルジョンコポリマーは通常のエマルジョン重合技術によって、約５．０以下の酸ｐＨで、フリーラジカル発生開始剤を全モノマー重量を基準にして通常０．０１％～３％の量で使用して、上述のモノマー類から好都合に製造することができる。約５．０以下の酸性ｐＨでの重合は、不当な粘度の問題なしに比較的高い固体含量をもつ水性コロイド状分散液の直接の製造を可能にする。フリーラジカル生成開始剤は有利には過酸素化合物とくに無機過硫酸化合物たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム；過酸化物たとえば過酸化水素；有機ヒドロパーオキシドたとえばキュメンヒドロパーオキシド；有機パーオキシドたとえばベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酢酸、及び過安息香酸（時として水溶性還元剤たとえば第一鉄化合物又は重亜硫酸ナトリウムによって活性化される）；ならびに他のフリーラジカル生成物質たとえば２，２’－アゾビスイソブチロニトリル及び高放射資源である。
任意に、鎖転移剤と追加乳化剤を使用することができる。代表的な鎖転移剤は四塩化炭素、ブロモホルム、ブロモトリクロロメタン、長鎖アルキルメルカプタン及びチオエステルたとえばｎ－ドデシルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、テトラデシルメルカプタン、メキサデシルメルカプタン、ブチルチオグリコレート、インオクチルチオグリコレート、及びドデシルチオグリコレートである。鎖転移剤は重合性モノマー１００部当たり約１０部までの量で使用することができる。
少なくとも１のアニオン性乳化剤も重合充填物中に含めることができ、１以上の周知の非イオン性乳化剤も存在させることができる。アニオン性乳化剤の例は、アルカリ金属アルキルアリールスルホネート、アルキルサルフェート、及びスルホン化アルキルエステルである。これら周知の乳化剤の特定例は、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、ナトリウムジ第２級ブチルナフタレンスルホネート、ナトリウムラウリルサルフェート、ジナトリウムドデシルジフェニルエーテルジスルホネート、ジナトリウムｎ－オクタデシルスルホスシナメート、及びナトリウムジオクチルスルホスフシネートである。
任意に、乳化重合技術で周知の他の成分、たとえばキレート剤、緩衝剤、無機塩、及びｐＨ調節剤、を含めることもできる。
通常、共重合は約６０℃～９０℃の温度で行われるが、これより高温または低温を使用することもできる。重合はバッチ式、ステップ式、又は連続式に行われ、モノマー類のバッ

チ及び／又は連続式添加が常法により行われる。
モノマー類はこのような割合で重合させることができ、そして生成エマルジョンポリマーは物理的にブレンドされて、特定の用途に望まれる所望のバランスをもつ生成物を与える。たとえば、より粘稠な生成物を望む場合には、酸及び界面活性剤モノマー含量を増大させることができる。大きい柔軟性及びつぶれは、高含量のエチルアクリレートを用いてえられる。第２の非イオン性ビニルモノマーとしてのスチレンの添加は、水性コーティング組成物中にエマルジョンをとかすに必要な高いｐＨ調節に増大させる。高いカルボン酸含量または限定された交差結合への、少量の多官能性モノマーたとえばイタコン酸又はフマル酸又はイソプレンの導入は、ｐＨ調節後のエマルジョンの更なる制御を与える。すなわち、モノマー類とそれらの割合を変えることによって、特定の用途についての最適の性質をもつエマルジョンポリマーを設計することができる。特に有効なエマルジョンポリマー増粘剤は、約４０～５０重量％のメタアクリル酸、約３０～５０重量％のエチルアクリレート、及び約１～１２重量％のC_{9-}アルキルフェノオキシ（エチレンオキシ）$_9$エチルアルコールのメタアクリル酸エステル、の共重合によってえられる。
本発明のトリスチリルエトキシレートメタアクリレートは増大した鎖転移能力をもつので、多官能性モノマーたとえばジアリルフタレートを加え、そして重合を密接に制御して粘度を増大させるのが望ましい。
酸性ｐＨでの乳化重合によって製造されるコポリマー生成物は、光屈折によって測定して約５０～３０００Ａ、好ましくは約１０００～１７５０Ａの平均粒径をもつ分離した粒子として分散したコポリマーを含む安定な水性コロイド状分散液の形体にある。約５００Ａより小さいポリマー粒子を含む分散液は安定化させるのが困難であり、一方約３０００Ａより大きい粒子は増粘させようとする水性生成物の分散液の容易性を減少させる。
これらのエマルジョンコポリマーは、ゲル透過クロマトグラフによって決定して少なくとも３０，０００ダルトンの数平均分子量を通常もつ。最も有効な増粘剤を与えるために、コポリマーは中和したときに水溶性であり、約２００，０００～５，０００，０００ダルトンの範囲内の分子量をもつことが好ましい。ｐＨ９、２５℃でのアンモニウム塩型の１％水溶液として測定した標準ブルークフィールド粘度の点で、約５０～５０，０００ｃｐｓ、好ましくは約１００～３０，０００ｃｐｓの粘度をもつコポリマーが、多くの用途にとって特に望ましい。このコポリマーの水性分散液は約１０～５０重量％のポリマー固体を含み、比較的低い粘度をもつ。これらは容易に計量して水性生成物系とブレンドすることができる。
この分散液はｐＨ応答性がある。ポリマー分散液のｐＨが、塩基たとえばアンモニア、アミン、又は不揮発性無機塩基たとえば水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどの添加によって調節されるとき、この水性混合物は半透明または透明になり、同時に粘度は増大する。ポリマーは水性相に少なくとも部分的にとけるからである。
この中和は、液体エマルジョンポリマーが好適な塩基を含む水溶液でブレンドされるときにその場で起こりうる。あるいは、ある用途にとって望まれるならば、部分または完全中和によるｐＨ調節は、液体エマルジョンポリマーと水性生成物とのブレンドの前に又は後に、行うことができる。
この明細書の新規増粘剤に用いる「液体エマルジョンポリマー」なる用語は、増粘剤がエマルジョンポリマーであることを意味する。なんとなれば、ポリマー自体は室温で固体でありうる（そして一般に固体である）としても、それは液体溶液又は分散液の形体にあるので「液体」エマルジョンポリマーであるからである。
メタアクリル酸（ＭＡＡ）、エチルアクリレート（ＥＡ）、及びノニルフェノオキシポリ（エチレンオキシ）$_9$エチルメタアクリレート（ＶＳＥ－１Ａ）を共重合することによって製造された若干の代表的な液体エマルジョンポリマーのｐＨ粘度応答曲線は、１重量％の濃度において室温で決定して、図に示されている。初期粘度形成のｐＨ範囲は、エマルジョンコポリマーの組成変化によって制御されうることに注目されたい。
ポリマーは当業者に周知の溶液重合技術を使用して製造することもできる。モノマー類は適当な溶媒たとえばトルエン、キシレン及びテトラヒドロフランにとかすことができる。

重合は必要な時間および温度たとえば６０～８０℃で８～２４時間で達成させることができる。生成物は溶媒のストリッピングを含む通常の技術により操作することができる。
本発明により製造されるポリマーは、化粧品から孔あけマッドまでの広範囲の用途について水溶性増粘剤として有用である。然しとくに水性コーティング組成物について有用である。溶液重合ポリマーは溶媒系で使用することができ、又は水性系で使用するために周知技術により乳化することができる。
ここに述べた液体エマルジョンポリマーは、広範囲の水基材組成物（塩水およびポリマー溶液を包含する）ならびに水不溶性無機及び有機物質含有組成物たとえば天然ゴム、合成または人工ラテックス、及びこのような物質を含む水性生成物、の水性スラリおよびコロイド状分散液、の増粘剤として特に有用である。本発明のエマルジョンポリマーは、化粧品のような中性に近いｐＨにおいて増粘を必要とする区域において特に有用である。本発明の組成物は中性ｐＨにおいて実質的に最大の増粘を与えることができるが、これに対して従来技術の組成物の多くは最大の増粘のためにアルカリ性ｐＨを必要とする。
液体エマルジョンポリマーで増粘されうる合成ラテックスは、１以上のエチレン性不飽和モノマーの乳化重合によって製造される水不溶性ポリマーの水性コロイド状分散液である。このような合成ラテックスの代表例は、スチレン、メチルメタアクリレート、アクリロニトリルのようなモノエチレン性不飽和化合物と、ブタジエン又はイソプレンのような共役ジオレフィンとのエマルジョンポリマー；スチレン、アクリル及びメタアクリルエステルとのコポリマー、ビニルハライド、ビニリデンハライド、ビニルアセテートなどのコポリマー、である。多くの他のエチレン性不飽和モノマー又はその混合物を乳化重合させて合成ラテックスを作ることもできる。
本発明の増粘剤は、上記の水基材組成物と共に及びこれらの物質を含む組成物とくに種々のコーティング組成物と共に使用するのが有利である。２以上の増粘剤を所望ならば使用することもできる。もちろん、コーティング組成物に使用するラテックスポリマーは、固有に又は可塑剤の使用により、約２５℃以下の温度において好ましくはフィルム形成性である。このようなコーティング組成物は、水基材の顧客用または工業用ペイント；紙、紙ボード、織物用の糊材、接着剤、及びその他のコーティング；などを包含する。
通常、これらのラテックスコーティング組成物は、追加の着色剤、充てん剤およびエクステンダーたとえば２酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、粘土、雲母、タルク、シリカなどを含む。ここに述べる新規な液体エマルジョンポリマーは、殆どのラテックスペイント系に相溶性であり、有効で効率的な増粘を与える。好適な結果は、固体の全重量を基準として約０．０５～５．０重量％の、好ましくは約０．１～２．０重量％の液体エマルジョンポリマーを使用してえられる。
本発明の液体エマルジョンポリマーで増粘した水性組成物は、好ましくは、存在する分散もしくは溶媒和用の液体が５０重量％以上の水からなる組成物である。
次の実施例により本発明を更に具体的に説明する。他に特別の記載のない限り、すべての部および％は重量基準である。

実施例１

トリスチリルフェノールニトキシレートの製造

代表的に、トリスチリルフェニルエトキシレートは、トリスチリルフェノール及びソーダを、モノエチレン及び／又はモノプロピレングリコールと、アルコキシルを許すに十分な温度及び時間、たとえば１６０℃で約３０分、反応させることによって製造することができる。トリスチリルフェノールとモノアルキレングリコールは化学量論量で使用され、エチレンとプロピレングリコールの比は最終の所望比に望まれる比である。使用するトリスチリルフェノールはモノ、ジ、及びトリスチリル化合物の混合物であり、トリスチリル部分が優勢である。

両親和性モノマー１Ａの製造

次のとおり本発明のエチレン性不飽和非イオン性両親和性モノマーの製造法は実施する。
両親和性モノマーは、ヒーター、温度計、表面下空気スパージ（約１００ｍｌ／分）、添加ロート、及び攪拌器を備える３ｌの４つ首丸底フラスコに、１５０８．０４ｇのトリス

チリルフェノールエトキシレート（ＥＯ＝２４）を充てんすることによって製造しうる。この充てん物はＳＯＰＲＯＰＨＯＲ　Ｓ／２５としてローヌ・プーラン・インコーポレーテッドから入手することができ、このものは６０℃のオーブン中で予め液化されたものである。５００ｐｐｍのメチルヒドロキノンもこの時点で充てんされた。水含量は０．１％未満に保持した。空気スパージング及び攪拌を行ないながら、温度を約６０℃に高めた。１５４．１７ｇの無水メタアクリル酸を漸増的に加えながら反応温度を６０～９０℃に保った。添加完了後に、試料を、無水メタアクリル酸に相当する１７８０ｃｍ$^{-1}$でのＩＲピークが最少であり酸価が安定になるまで分析した。最終生成物１５７６．１１ｇをコハク色のジャー中に貯蔵した。

両親和性モノマー１Ｂの製造

両親和性モノマー１Ｂは、ヒーター、温度計、表面下空気スパージ（約１００ｍｌ／分）、添加ロート、及び攪拌器を備える１ｌの４つ首丸底フラスコに、５００ｇのトリスチリルフェノールエトキシレート（ＥＯ＝１６）を充てんすることによって製造しうる。この充てん物はローヌ・プーラン・インコーポレーテッドからＳＯＰＲＯＰＨＯＲ　３７として入手しうる。この充てん物は５００ｐｐｍのメチルヒドロキノンも含む。水含量を０．１％未満に保った。空気スパージング及び攪拌を行ないながら約２５℃の温度で８４．４２ｇの無水メタアクリル酸を漸増的に加えた。反応温度の上昇は認められなかった。添加の完了後に、温度を５０℃に上昇させた。無水メタアクリル酸が最少になり、酸価が安定になるまで（約１２時間）、試料を分析した。最終生成物を冷却してコハク色のジャー中に貯蔵した。

両親和性モノマー１Ｃの製造

ローヌ・プーラン・インコーポレーテッドからＳＯＰＲＯＰＨＯＲ　４０として入手しうるトリスチリルフェノールエトキシレート（ＥＯ＝４０）の３０１ｇを使用して、上記の方法を試料１Ｃの製造にくりかえした。

実施例２

本発明の両親和性モノマーを使用するエマルジョンポリマーを次のように製造した。

１５３．４ｇのエチルアクリレート、１００．９ｇのメタアクリル酸、６．６ｇの実施例１で製造したモノマー５８．９重量％と２０重量％のメタアクリル酸と２０重量％の水とを含む溶液、１２．０ｇのＡｂｅｘ　ＥＰ　１００（ノニルフェノールポリエトキシレートアンモニウム塩）、０．４ｇのジアリルフタレート、及び１５０ｇの脱イオン水、を混合することによってモノマー類のエマルジョンを製造した。

攪拌器及び供給ポンプを備える１ｌの外部加熱／冷却ガラス反応器に、２９１ｇの脱イオン水、及び１．０ｇのＡｂｅｘ　ＥＰ　１００を窒素ブランケット下に加えた。容器を８４～８６℃に加熱し、１０ｇの上記エマルジョンと２．５ｇの０．５６％過硫酸アンモニウム溶液を加えた。重合の証拠が認められた後に（０．５～２分）、残りのモノマーエマルジョンを３０ｇの１．２７％過硫酸アンモニウム溶液と共に９０分にわたって漸増的に加えた。外部冷却しながら反応温度を８４～８６℃に保った。反応試剤の添加後に、反応器を９０℃に３０分加熱した。次いで反応器を６２～６４℃に冷却し、３０ｇの１．８％ｔ－ブチルヒドロパーオキシド水溶液と３０ｇの０．３６％エリソルビン酸水溶液を２０分間離して３回の等量増分で加えた。反応器温度を６３～６５℃で４５分間保った。生成するラテックスを２５０メッシュスクリーンに次いで３２５メッシュスクリーンに通して、約５９％のエチルアクリレート、３９．３５％のメタアクリル酸、１．５％の両親和性モノマー、及び０．１５％のジアリルフタレートを含むポリマーをえた。

このラテックスを次いで中和し、重量で１％の固体にとかした。ラテックスから中粘度透明溶液への変化はｐＨ６近くで起こり、最大粘度は約ｐＨ７．５でえられた。

他のポリマーを同じ方法を使用して製造した。次のモノマーを充てんした。

試料	エチルアクリレート	メタアクリル酸	実施例１の両親和性モノマー	ジアリルフタレート
A.	59%	36.00%	5.0% (IA)	—
B.	59%	38.00%	3.0% (IA)	—
C.	59%	39.35%	1.5% (IB)	0.15
D.	59%	36.00%	5.0% (IC)	

実施例３

本発明の両親和性モノマーを使用して製造したコポリマーの水溶液のチキソトロピー挙動は、次によって示すことができる。

マグネテック・スターラーを備える２５０ｍｌビーカーに、６．６７ｇの３０％固体ラテックスと１９１．８８ｇの脱イオン水を加えた。１．３５ｇの苛性（２５％ＮａＯＨ）を、所望のｐＨが達成さる（ｐＨメーターによって）まで、滴下状に加えた。溶液が透明で所望のｐＨ（ｐＨ７－７．５）にあるとき、溶液を２５℃で約２時間攪拌して均一性を確保した。３、６、１２、３０、及び６０ＲＰＭで＃３、４、又は５スピンドルを使用してモデルＬＶＴブルークフィールド粘度計により粘度を測定する。

次の結果がえられた。

試料３Ａ　５９％エチルアクリレート、３９．３５％無水メタアクリル酸、１．５％トリスチリルフェノール（エトキシレート）$_{25}$メタアクリレート及び１．５％ジアリルフタレート。

表

pH	3 RPM	6 RPM	12 RPM	30 RPM	60 RPM
7.06	10998	6199	3749	2020	1270
8.04	8998	5599	3499	1960	1280
9.36	8798	5499	3399	1907	1220

試料３Ｂ　５９％エチルアクリレート、３６％メタアクリル酸、５％トリスチリルフェノール（エトキシレート）$_{x}$メタアクリレート、約７のｐＨにおいて；

x	6 RPM	12 RPM	30 RPM	60 RPM
16	2100	1670	1044	728
25	2060	1580	1052	746

ベフェニルエトキシレート$_{25}$メタアクリレート（ＢＥＭ）又はトリスチリルフェノールエトキシレート$_{25}$メタアクリレートを使用して、実施例２で述べた方法に従ってラテックスを製造した。約７のｐＨでの１％溶液の増粘能力を前記の方法を使用して比較し、次の結果をえた。

モノマー	6 RPM	12 RPM	30 RPM	60 RPM
Inv.x ＝25	4439	2779	1540	1002
BEM	1340	1410	1520	1424

追加の利点と変形は当業者にとって容易に明らかであろう。従って、請求の範囲及びそれらの均等物に定義した精神と一般発明概念から逸脱することなしに種々の変形を行なうことができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			ＦＩ	
Ｃ０８Ｌ	*71/00*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｌ	71/00
Ｃ０９Ｄ	*5/02*	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｄ	5/02
Ｃ０９Ｄ	*155/00*	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｄ	155/00

合議体
審判長　一色　由美子
審判官　山本　昌広
審判官　野村　康秀

(56)参考文献　特開平８－２２５６１８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G65/32-65/338
C08F290/06