

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4206335号
(P4206335)

(45) 発行日 平成21年1月7日(2009.1.7)

(24) 登録日 平成20年10月24日(2008.10.24)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 292/00 (2006.01)
C O 8 F 2/44 (2006.01)
C O 9 D 5/02 (2006.01)
C O 9 D 151/10 (2006.01)
C O 9 D 157/00 (2006.01)

C O 8 F 292/00
C O 8 F 2/44 A
C O 9 D 5/02
C O 9 D 151/10
C O 9 D 157/00

請求項の数 9 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-507161 (P2003-507161)
(86) (22) 出願日 平成14年6月14日 (2002.6.14)
(65) 公表番号 特表2004-532347 (P2004-532347A)
(43) 公表日 平成16年10月21日 (2004.10.21)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2002/006545
(87) 国際公開番号 W02003/000760
(87) 国際公開日 平成15年1月3日 (2003.1.3)
審査請求日 平成17年3月7日 (2005.3.7)
(31) 優先権主張番号 101 29 537.5
(32) 優先日 平成13年6月21日 (2001.6.21)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
D-67056 Ludwigshafen, Germany
(74) 代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人 100094798
弁理士 山崎 利臣
(74) 代理人 100099483
弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーおよび微細な無機固体物質からなる粒子の水性分散液の製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$C_3 \sim C_6 - \alpha, \beta$ -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸と、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルカノールとからのエステルから選ばれる少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを水性媒体中に分散し、少なくとも1種の分散した、二酸化珪素、酸化アルミニウム、ヒドロキシアルミニウムオキシド、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、オルトリン酸カルシウム、オルトリン酸マグネシウム、酸化鉄 (I I)、酸化鉄 (I I I)、酸化鉄 (I I / I I I)、酸化スズ (I V)、酸化セリウム (I V)、酸化イットリウム (I I I)、二酸化チタン、ヒドロキシアパタイト、酸化亜鉛および硫化亜鉛から選ばれる、微細な無機固体物質および少なくとも1種のアニオン性、カチオン性および非イオン性分散剤の存在下に、少なくとも1種のラジカル重合開始剤によりラジカル水性乳化重合により重合する、ポリマーおよび微細な無機固体物質から構成される複合粒子の水性分散液を製造する方法において、

a) 開始無機固体物質濃度 ≥ 1 質量% (少なくとも1種の無機固体物質の水性分散液に対して) において、その製造の1時間後になお最初の分散無機固体物質の90%より多くを分散した形で含有し、その分散した無機固体物質粒子が直径 (分析的超遠心分離の方法による) $\leq 100 \text{ nm}$ を有することを特徴とする、少なくとも1種の無機固体物質の安定水性分散液を使用し、

b) 少なくとも1種の無機固体物質の分散した無機固体物質粒子は標準塩化カリウム水溶液中で、分散剤の添加の開始前の水性反応媒体のpH値に相当するpH値において、0以

外の電気泳動移動度を示し、

c) 前記少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーの添加の開始前の水性無機固体物質粒子分散液を少なくとも1種のアニオン性、カチオン性および非イオン性分散剤と混合し

、

d) その後、前記少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーの全量の0.01～30質量%を、水性無機固体物質粒子分散液に添加し、少なくとも90%の変換率まで重合し、かつ

e) その後、前記少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーの残分量を消費に応じて重合条件下に添加する、

ポリマーおよび微細な無機固体物質から構成される複合粒子の水性分散液の製法。

10

【請求項2】

エチレン性不飽和モノマーが、更に、ビニルトリアルコキシシラン、アルキルビニルジアルコキシシラン、アクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン、またはメタクリルオキシアルキルトリアルコキシシランを、全モノマー量に対して0.01～1質量%含有することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー100質量部に対して、少なくとも1種の微細な無機固体物質1～1000質量部を使用し、かつ分散した無機固体物質粒子が、

a) 負の符号を有する電気泳動移動度を有する場合、少なくとも1種のカチオン性分散剤0.01～10質量部、少なくとも1種の非イオン性分散剤および少なくとも1種のアニオン性分散剤0.01～100質量部を使用し、その際その量をアニオン性分散剤対カチオン性分散剤の当量比が1より大であるように量定するか、または

b) 正の符号を有する電気泳動移動度を有する場合、少なくとも1種のアニオン性分散剤0.01～10質量部、少なくとも1種の非イオン性分散剤および少なくとも1種のカチオン性分散剤0.01～100質量部を使用し、その際その量をカチオン性分散剤対アニオン性分散剤の当量比が1より大であるように量定する、請求項1または2記載の製法。

【請求項4】

a) 負の符号を有する電気泳動移動度を有する分散した無機固体物質粒子が存在する場合、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、4-スチレンスルホン酸、2-メタクリルオキシエチルスルホン酸、ビニルスルホン酸およびビニルホスホン酸から選択される少なくとも1種のモノマーAを、0.1～7質量%の量で、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーと共重合し、かつ少なくとも1種のアニオン性分散剤の量を、エチレン性不飽和モノマーと共重合したモノマーAの量に相応する量の分だけ低減し、

b) 正の符号を有する電気泳動移動度を有する分散した無機固体物質粒子が存在する場合、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチルアクリレート、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチルアクリレート、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N-tert-ブチルアミノ)エチルメタクリレート、N-(3-N', N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、および2-(1-イミダゾリン-2-オンイル)エチルメタクリレートから選択される少なくとも1種のモノマーBを、0.1～7質量%の量で、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーと共重合し、かつ少なくとも1種のカチオン性分散剤の量を、エチレン性不飽和モノマーと共重合したモノマーBの量に相応する量の分だけ低減する、

請求項3記載の製法。

【請求項5】

少なくとも1種の非イオン性分散剤を少なくとも1種のカチオン性およびアニオン性分散剤の前に添加する、請求項1から4までのいずれか1項記載の製法。

【請求項6】

20

30

40

50

少なくとも1種の無機固体物質が、負の符号を有する電気泳動移動度を有する二酸化ケイ素ゾールである、請求項1から5までのいずれか1項記載の製法。

【請求項7】

請求項1から6までのいずれか1項記載の製法により得られる複合粒子の水性分散液。

【請求項8】

バインダーとしての、保護コートの製造のための、接着剤としての、セメント配合物およびモルタル配合物の変性のための、または医薬診断における、請求項7記載の複合粒子の水性分散液の使用。

【請求項9】

請求項7記載の複合粒子の水性分散液を乾燥させることにより得られる、複合粒子粉末 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン性不飽和モノマーからなる混合物を水性媒体中に分散し、少なくとも1種の分散した微細な無機固体物質および少なくとも1種のアニオン性、カチオン性および非イオン性分散剤の存在下に、少なくとも1種のラジカル重合開始剤によりラジカル水性乳化重合法により重合することにより、ポリマーおよび微細な無機固体物質からなる粒子（複合粒子）の水性分散液を製造する方法に関する。更に、本発明は水性複合粒子分散液の使用、並びにこれから得られる複合粒子粉末に関する。 20

【0002】

複合粒子の水性分散液は一般に公知である。これは水性分散媒体中の分散相として互いに絡み合った複数の重合体鎖からなる重合体塊、いわゆるポリマーマトリクスおよび微細な無機固体物質から構成された粒子を分散させて含有している液体系である。該複合粒子の直径はしばしば30nm～5000nmの範囲内にある。

【0003】

溶剤の蒸発における重合体溶液および水性分散媒体の蒸発における水性重合体分散液と同じように、複合粒子の水性分散液は変性された微細な無機の固体物質を含有する重合体皮膜の形成能力を有し、そのためこれらは、特に変性された結合剤、例えば塗料のためまたは皮革、紙またはプラスチックシートの被覆のための組成物について関心が持たれている。複合粒子の水性分散液から原則的に得られる複合粒子粉末は更にプラスチックのための添加剤、トナー組成物のための成分または電子写真における添加剤としても関心が持たれている。 30

【0004】

複合粒子の水性分散液の製造においては以下の従来技術から出発する。

【0005】

ポリマーで覆われた無機粒子を水性乳化重合を用いて製造するための方法はUS-A 3 544 500号に開示されている。該方法においては、無機粒子は本来の水性乳化重合の前に水不溶性のポリマーで被覆する。こうして高価なプロセスで処理される無機粒子の水性媒体での分散は特定の安定化剤を用いて実施する。 40

【0006】

EP-A 1 044 98号はポリマーで覆われた固体物質の製造のための方法に関する。最少の表面負荷を有する微細な固体物質を非イオン性保護コロイドを使用して水性重合媒体に分散させ、添加されるエチレン性不飽和モノマーを非イオン性重合開始剤を用いて重合させることは該方法に関しては特徴的である。

【0007】

US-A 4 421 660号は、分散して存在する粒子が完全にポリマーシェルによって取り囲まれている無機粒子を有する水性分散液の製造のための方法を開示している。水性分散液の製造は分散された無機粒子の存在下に疎水性のエチレン性不飽和モノマーのラジカル的に開始される水性乳化重合によって実施する。 50

【0008】

非イオン性分散剤によって水性反応媒体中で安定化される非電荷の無機固体粒子の存在下にエチレン性不飽和モノマーを重合するための方法はU S - A 4 6 0 8 4 0 1号に開示されている。

【0009】

変性された二酸化ケイ素粒子の存在下でのスチレンのラジカル的に開始される水性乳化重合はフルサワ他によってコロイドおよび界面化学の雑誌 (Journal of Colloid and Interface Science) 1986, 109の69頁～76頁に記載されている。平均粒径190 nmを有する球形の二酸化ケイ素粒子の変性はヒドロキシプロピルセルロースを用いて実施する。

10

【0010】

H e r g e t h他 (Polymer, 1989, 30, 254～258頁を参照のこと) は凝集した微細な石英粉末の存在下でのメチルメタクリレートもしくはビニルアセテートのラジカル的に開始される水性乳化重合を記載している。使用される凝集した石英粒子の粒径は1 μm～35 μmである。

【0011】

G B - A 2 2 2 7 7 3 9号はエチレン性不飽和モノマーをカチオン性の電荷を有する分散した無機粉末の存在下で超音波を使用して重合させることによる特定の乳化重合法に関する。分散される固体粒子のカチオン電荷はカチオン性薬剤による該粒子の処理によって生じ、その際、アルミニウム塩が有利である。しかしながら該文献は水性固体物質分散液の粒度および安定性に関する記載を含んでいない。

20

【0012】

E P - A 5 0 5 2 3 0号において、表面変性された二酸化ケイ素粒子の存在下でのエチレン性不飽和モノマーのラジカル的な水性乳化重合を開示している。この官能化は特定のシラノール基を有するアクリル酸エステルによって実施する。

【0013】

U S - A 4 9 8 1 8 8 2号は特定の乳化重合法による複合粒子の製造に関する。該方法は、塩基性分散剤によって水性媒体中に分散されている微細な無機粒子、この無機粒子のエチレン性不飽和カルボン酸での処理並びに少なくとも1種の両親媒性成分を乳化重合の間に固体物質分散液の安定化のために添加することを必要とする。微細な無機粒子は有利には100～700 nmの粒度を有する。

30

【0014】

H a g a他 (Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1991, 189の23～34頁を参照のこと) はモノマーの種類および濃度による影響、重合開始剤の種類および濃度並びに水性媒体中に分散される二酸化チタン粒子のポリマー形成におけるpH値の影響を記載している。二酸化チタン粒子のカプセル化における高い収率は、ポリマー鎖および二酸化チタン粒子が反対の電荷を有する場合に得られる。しかしながら該刊行物中には二酸化チタン分散液の粒度および安定性に関する記載はない。

【0015】

L o n g他はT i a n j i n D a x u e X u e b a o 1991、4の10頁～15頁において微細な二酸化ケイ素粒子もしくはアルミニウム粒子の存在下でのメタクリレートの分散剤を含有しない重合を記載している。無機粒子のカプセル化において、ポリマー鎖の末端基および無機粒子が反対の電荷を有する場合に良好な収率が得られる。

40

【0016】

E P - A 5 7 2 1 2 8号は無機粒子を水性媒体中で規定のpH値において有機ポリ酸またはその塩で処理して、引き続き実施されるラジカル的に開始されるpH値<9におけるエチレン性不飽和モノマーの水性乳化重合を実施することによって複合粒子を製造するための方法に関する。

【0017】

B o u r g e a t - L a m i他 (Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1991, 242の

50

105～122頁を参照のこと）は官能化された二酸化ケイ素粒子および官能化されていない二酸化ケイ素粒子の存在下にエチルアクリレートのラジカル的な水性乳化重合によって得られる反応生成物を記載している。重合実験において、一般にアニオン性の電荷を有する二酸化ケイ素粒子、乳化剤としての非イオン性ノニルフェノールエトキシレートNP30およびアニオン性のドデシル硫酸ナトリウム（SDS）およびラジカル重合開始剤としてのペルオキシ二硫酸カリウムが使用された。その著者は生じる反応生成物を、1つより多い二酸化ケイ素粒子を含有する凝集物として、または二酸化ケイ素表面に形成されるポリマークラスターとして記載している。

【0018】

Paulke 他 (Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Seiten 69 bis 76, Plenum Press, NewYork, 1997の69～76頁を参照のこと) は酸化鉄を含有する水性重合体分散液の製造のための3つの原則的な合成経路を記載している。水性固体物質分散液の不十分な安定性に基いて全ての合成経路に関して新たに沈殿された酸化鉄（II/III）水和物の使用は必須の必要条件である。この新たに沈殿される酸化鉄（II/III）水和物の存在下に、第1の合成経路においては乳化剤としてSDSおよび重合開始剤としてペルオキシ二硫酸カリウムを使用するスチレンのラジカル的に開始される水性乳化重合を実施する。著者によって有用とみなされる第2の合成経路においては、新たに沈殿される酸化鉄（II/III）水和物、乳化剤のN-セチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）および特定の界面活性の重合開始剤（PEG600）の存在下にスチレンおよびメタクリル酸をメタノール性／水性媒体中で重合させる。第3の合成経路においては、エタノールおよびメトキシエタノールを重合媒体として、乳化剤としてヒドロキシプロピルセルロースを、重合開始剤としてベンゾイルペルオキシドを、かつ特定の酸化鉄（II/III）／スチレン混合物を酸化鉄含有ポリマー分散液の製造のために使用する。

【0019】

Armes 他 (Advanced Materials 1999, 11, Nr.5,の408頁～410頁) は分散された二酸化ケイ素粒子の存在下に、pH値10で、特定のオレフィン性不飽和モノマーでの乳化剤を含有しないラジカル的に開始される水性乳化重合において得られる二酸化ケイ素-複合粒子の製造を記載している。二酸化ケイ素を含有するポリマー粒子の形成のための前提条件としては、形成されるポリマーと使用される酸性の二酸化ケイ素粒子との間の強い酸／塩基相互作用が要求される。二酸化ケイ素を含有するポリマー粒子はポリ-4-ビニルピリジンおよびスチレンもしくはメチルメタクリレートと4-ビニルピリジンとのコポリマーによって得られる。二酸化ケイ素含有複合粒子を形成することの可能な、メチルメタクリレートもしくはスチレン-モノマー混合物中の4-ビニルピリジンのできるだけ少ない含量としては4～10モル%が挙げられた。

【0020】

書類番号19942777.1を有する開示されていないドイツの特許出願は水性複合粒子分散液の製法を記載しており、この際分散した無機固体粒子と、ラジカル開始水性乳化重合の際に使用されたラジカル形成および／または分散に作用する成分とが逆の電荷を有している。

【0021】

同様に開示されていない書類番号10000281.1中には、同じ出願人による水性複合粒子分散液の製法が記載されており、ここでは分散した無機固体粒子が0とは異なる電気泳動における移動度を示し、かつ水性乳化重合において特別なモノマーを使用する。

【0022】

本発明の課題は前記の技術を考慮し、微粒子状の無機固体物質の存在下にラジカル開始水性乳化重合により複合粒子の水性分散液を製造するための、更なる方法を提供することであり、これは広い範囲で適用可能であり、良好な適用特性の均衡のとれた特性を有す

10

20

30

40

50

る複合粒子を提供する。

【0023】

これにより、ポリマーおよび微細な無機固体物質から構成された粒子（複合粒子）の水性分散液を製造する方法が見いだされ、この際少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを水性媒体中に分散し、少なくとも1種の分散した微細な無機固体物質および少なくとも1種のアニオン性、カチオン性および非イオン性分散剤の存在下に、少なくとも1種のラジカル重合開始剤によりラジカル水性乳化重合法により重合し、その際

a) 開始固体物質濃度 ≥ 1 質量%（少なくとも1種の無機固体物質の水性分散液に対して）において、その製造の1時間後になお最初の分散固体物質の90%より多くを分散した形で含有しその分散した固体粒子が直径 $\leq 100\text{ nm}$ を有することを特徴とし、少なくとも1種の無機固体物質の安定水性分散液を使用し、

b) 少なくとも1種の無機固体物質の分散した固体粒子は標準塩化カリウム水溶液中で、分散剤の添加の開始前の水性反応媒体のpH値に相当するpH値において、0以外の電気泳動移動度を示し、

c) 少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーの添加の開始前の水性固体粒子分散液を少なくとも1種のアニオン性、カチオン性および非イオン性分散剤と混合し、

d) その後、少なくとも1種のモノマーの全量の0.01~30質量%を、水性固体粒子分散液に添加し、少なくとも90%の変換率まで重合し、かつ

e) その後、少なくとも1種のモノマーの残分量を消費に応じて重合条件下に添加する。

【0024】

本発明による方法のためには、少なくとも1種の無機固体物質の水性分散液に対して ≥ 1 質量%の開始固体物質濃度の場合に、その製造の1時間後でさえも攪拌および振盪なしに最初に分散された固体物質を90質量%より多く分散された形で含有し、その分散された固体粒子が $\leq 100\text{ nm}$ の直径を有し、更に分散剤の添加の開始前の水性反応媒体のpH値に相当するpH値において、0とは異なる電気泳動における移動度を示すような全ての微細な無機固体物質が適当である。

【0025】

開始固体物質濃度および1時間後の固体物質濃度の定量的測定並びに粒子直径の測定は超遠心分離による分析法により実施する（S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Maechtle, Seiten 147 bis 175を参照のこと）。粒径において記載された値はいわゆる d_{50} 値である。

【0026】

本発明により使用可能な微細な無機固体物質としては、金属、金属化合物、例えば金属酸化物および金属塩、半金属化合物および非金属化合物が適当である。微細な金属粉末としては、貴金属コロイド、例えばパラジウム、銀、ルテニウム、白金、金およびロジウム並びにこれらを含有する合金を使用してよい。微細な金属酸化物は、例として二酸化チタン（例えばザハトレーベン化学社（Fa. Sachtleben Chemie GmbH）のHombitec^(R)として市販されている）、酸化ジルコニウム（IV）、酸化スズ（II）、酸化スズ（IV）（例えばアクゾノーベル社（Fa. Akzo-Nobel）のNyacol^(R) SN-商標として市販されている）、酸化アルミニウム（例えばアクゾノーベル社のNyacol^(R) AL-商標として市販されている）、酸化バリウム、酸化マグネシウム、種々の酸化鉄、例えば酸化鉄（II）（ウエスタイト（Wuestit））、酸化鉄（III）（ヘマタイト（Haematit））および酸化鉄（II/III）（マグネタイト）、酸化クロム（III）、酸化アンチモン（III）、酸化ビスマス（III）、酸化亜鉛（例えばザハトレーベン化学社のSachtotec^(R)—商標として市販されている）、酸化ニッケル（II）、酸化ニッケル（III）、酸化コバルト（II）、酸化コバルト（III）、酸化銅（II）、酸化イットリウム（III）（例えばアクゾノーベル社のNyacol^(R)

1 (R) YTTRIA-商標として市販されている)、酸化セリウム (IV) (例えばアクゾノーベル社の Nyacol (R) CEO2-商標として市販されている)、非晶質および/またはその種々の結晶変態並びに、そのヒドロキシ酸化物、例えばヒドロキシチタン (IV) 酸化物、ヒドロキシジルコニウム (IV) 酸化物、ヒドロキシアルミニウム酸化物 (例えばコンデア化学社 (Fa. Condea-Chemie GmbH) の Dispersal (R)-商標として市販されている) およびヒドロキシ鉄 (III) 酸化物、非晶質またはその種々の結晶変態である。以下の非晶質および/またはその種々の結晶構造で存在する金属塩は本発明による方法において原則的に使用できる: 硫化物、例えば硫化鉄 (II)、硫化鉄 (III)、二硫化鉄 (II) (ピライト (Pyrit))、硫化スズ (II)、硫化スズ (IV)、硫化水銀 (II)、硫化カドミウム (II)、硫化亜鉛、硫化銅 (II)、硫化銀、硫化ニッケル (II)、硫化コバルト (II)、硫化コバルト (III)、硫化マンガン (II)、硫化クロム (III)、硫化チタン (II)、硫化チタン (III)、硫化チタン (IV)、硫化ジルコニウム (IV)、硫化アンチモン (III)、硫化ビスマス (III)、水酸化物、例えば水酸化スズ (II)、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化亜鉛、水酸化鉄 (II)、水酸化鉄 (III)、硫酸塩、例えば硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、硫酸鉛 (IV)、炭酸塩、例えば炭酸リチウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸ジルコニウム (IV)、炭酸鉄 (II)、炭酸鉄 (III)、オルトリン酸塩、例えばオルトリン酸リチウム、オルトリン酸カルシウム、オルトリン酸亜鉛、オルトリン酸マグネシウム、オルトリン酸アルミニウム、オルトリン酸スズ (III)、オルトリン酸鉄 (II)、オルトリン酸鉄 (III)、メタリン酸塩、例えばメタリン酸リチウム、メタリン酸カルシウム、メタリン酸アルミニウム、ピロリン酸塩、例えばピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸亜鉛、ピロリン酸鉄 (III)、ピロリン酸スズ (II)、アンモニウムリン酸塩、例えばアンモニウムリン酸マグネシウム、アンモニウムリン酸亜鉛、ヒドロキシルアパタイト $[Ca_5 \{ (PO)_4 \}_3 OH]$ 、オルトケイ酸塩、例えばオルトケイ酸リチウム、オルトケイ酸カルシウム/マグネシウム、オルトケイ酸アルミニウム、オルトケイ酸鉄 (II)、オルトケイ酸鉄 (III)、オルトケイ酸マグネシウム、オルトケイ酸亜鉛、オルトケイ酸ジルコニウム (III)、オルトケイ酸ジルコニウム (IV)、メタケイ酸塩、例えばメタケイ酸リチウム、メタケイ酸カルシウム/マグネシウム、メタケイ酸カルシウム、メタケイ酸マグネシウム、メタケイ酸亜鉛、層状ケイ酸塩、例えばアルミニウムケイ酸ナトリウムおよびマグネシウムケイ酸ナトリウム、特に自発的に離層した形、例えば Oprel (R) SH (ジュード化学社 (Sued-chemie AG) の商標)、Saponit (R) SKS-20 および Hektorit (R) SKS 21 (ヘキスト社の商標) 並びに Laponite (R) RD および Laponite (R) GS (ラポルテ工業社 (Laporte Industries Ltd.) の商標)、アルミン酸塩、例えばアルミン酸リチウム、アルミン酸カルシウム、アルミン酸亜鉛、ホウ酸塩、例えばメタホウ酸マグネシウム、オルトホウ酸マグネシウム、シュウ酸、例えばシュウ酸カルシウム、シュウ酸ジルコニウム (IV)、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸亜鉛、シュウ酸アルミニウム、酒石酸塩、例えば酒石酸カルシウム、アセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセトネート、鉄 (III) アセチルアセトネート、サリチル酸塩、例えばサリチル酸アルミニウム、クエン酸塩、例えばクエン酸カルシウム、クエン酸鉄 (II)、クエン酸亜鉛、パルミチン酸塩、例えばパルミチン酸アルミニウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸塩、例えばステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ラウレート、例えばカルシウムラウレート、リノレイン酸塩、例えばリノレイン酸カルシウム、オレイン酸塩、例えばオレイン酸鉄 (II) またはオレイン酸亜鉛。

【0027】

主に本発明により使用可能な半金属化合物としては、非晶質および/または種々の結晶構造で存在する二酸化ケイ素が挙げられる。本発明により適当な二酸化ケイ素は市販されており、例えば Aerosil (R) (デグッサ社 (Degussa AG) の商標)、Levas

10

20

30

40

50

il^(R) (バイエル社の商標)、Ludox^(R) (デュポン社の商標)、Nyacol^(R) および Bindzil^(R) (アクゾノーベル社の商標) および Snowtex^(R) (日産化学工業社の商標) として入手できる。本発明により適当な非金属化合物は、例えばコロイド状態で存在するグラファイトまたはダイヤモンドである。

【0028】

微細な無機の固体物質としては、20℃および1パール(絶対)での水溶性が $\leq 1\text{ g/l}$ 、有利には $\leq 0.1\text{ g/l}$ 、特に $\leq 0.01\text{ g/l}$ である固体物質が特に適当である。特に有利には化合物は二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化スズ(IV)、酸化イットリウム(III)、酸化セリウム(IV)、酸化ヒドロキシアルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、オルトリン酸カルシウム、オルトリン酸マグネシウム、メタリン酸カルシウム、メタリン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、酸化鉄(II)、酸化鉄(III)、酸化鉄(II/III)、二酸化チタン、ヒドロキシルアパタイト、酸化亜鉛および硫化亜鉛を含む群から選択される。負の符号を有する電気泳動移動度を示す二酸化ケイ素ゾルが特に有利である。

10

【0029】

有利にはAerosil^(R) -、Levasil^(R) -、Ludox^(R) -、Nyacol^(R) - および Bindzil^(R) - 商標(二酸化ケイ素)、Disperal^(R) - 商標(酸化ヒドロキシアルミニウム)、Nyacol^(R) AL 商標(酸化アルミニウム)、Hombitec^(R) 商標(二酸化チタン)、Nyacol^(R) SN 商標(酸化スズ(IV))、Nyacol^(R) YTTRIA 商標(酸化イットリウム(III)) Nyacol^(R) CEO2 商標(酸化セリウム(IV)) および Sachtotec^(R) 商標(酸化亜鉛)の市販の化合物を本発明による方法において使用できる。

20

【0030】

本発明による方法において使用可能な微細な無機固体物質は、水性反応媒体中に分散した固体粒子が $\leq 100\text{ nm}$ の粒子直径を有する。その分散した粒子が粒径 $> 0\text{ nm}$ で $\leq 90\text{ nm}$ 、 $\leq 80\text{ nm}$ 、 $\leq 70\text{ nm}$ 、 $\leq 60\text{ nm}$ 、 $\leq 50\text{ nm}$ 、 $\leq 40\text{ nm}$ 、 $\leq 30\text{ nm}$ 、 $\leq 20\text{ nm}$ または $\leq 10\text{ nm}$ およびその間の全ての値を有するような微細な無機固体物質を使用することがよい結果をもたらす。粒径 $\leq 50\text{ nm}$ を有する微細な無機固体物質を使用するのが有利である。粒径の測定は、例えば分析的超遠心分離の方法によって実施できる。

30

【0031】

微細な固体物質の入手可能性は原則的に当業者に公知であり、例えば沈殿反応または気相における化学反応によって実施する(E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, Seiten 412 bis 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, Seiten 583 bis 660, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerstroem in The Colloidal Domain, Seiten 363 bis 405, Verlag Chemie, Weinheim, 1994 und R.J. Hunter in Foundations of Colloid Science, Vol. I, Seiten 10 bis 17, Carendon Press, Oxford, 1991を参照のこと)。

【0032】

安定な固体物質分散液の製造は、しばしば水性媒体中での微細な無機固体物質の合成により直接実施するか、または選択的に、水性媒体への微細な無機固体物質の分散導入によって実施する。微細な無機固体物質の製造経路に依存して、これは直接的に、例えば沈降または熱分解による二酸化ケイ素、酸化アルミニウムなどによって、または適当な助剤、例えば分散剤の添加、または超音波ソノトロードによっても達成される。

40

【0033】

しかし本発明により、微細な無機固体物質の水性分散液に対して開始固体物質濃度 ≥ 1 質量%で、分散液の製造の1時間後にまたは一度沈殿した固体物質の攪拌または振盪の1時間後に、更に攪拌または振盪なしになお最初の分散した固体物質の90質量%より多くを分散した形で含有し、分散した固体粒子の直径 $\leq 100\text{ nm}$ を有する微細な無機固体物

50

質のみが好適である。60質量%以下の開始固体物質濃度が一般的である。しかし有利にはそれぞれ微細な無機固体物質の水性分散液に対して、 ≤ 55 質量%、 ≤ 50 質量%、 ≤ 45 質量%、 ≤ 40 質量%、 ≤ 35 質量%、 ≤ 30 質量%、 ≤ 25 質量%、 ≤ 20 質量%、 ≤ 15 質量%、 ≤ 10 質量%並びに ≥ 2 質量%、 ≥ 3 質量%、 ≥ 4 質量%または ≥ 5 質量%の開始固体物質濃度およびその間の全ての値を使用してよい。少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーの100質量部に対して、少なくとも1種の微細な無機固体物質を本発明においては1~1000質量部、一般に5~300質量部およびしばしば10~200質量部で使用する。

【0034】

本発明の基本的な特徴は、分散剤の添加の開始の前の水性反応媒体のpH値に相当するpH値において水性標準塩化カリウム溶液中に分散した固体粒子がゼロでない電気泳動の移動度を示すことである。pH値は20℃、1バール（絶対圧力）で通常の市販されているpH測定装置を使用して、少なくとも1種の微細な無機固体物質と共に場合により更に酸または塩基をpH値の調節のために含有している水性分散液に関して測定する。

【0035】

電気泳動の移動度を測定する方法は当業者に周知である（例えばR. J. Hunter Introduction to Modern Colloid Science 8.4部、241~248頁、Oxford University Press Oxford 1993、およびK.オカおよびK.フルサワ、Electrical Phenomena at Interfaces Surfactant Science Series、76巻、第8章、151~232頁、Marcel Dekker New York 1998参照）。水性反応媒体に分散した固体粒子の電気泳動の移動度は通常市販の電気泳動装置、例えばゼータサイザー（Zetasizer）3000 Malvern Instruments社を使用して、20℃、1バール（絶対圧力）で測定する。この目的のために、固体粒子の水性分散液を、pH中性の10ミリモル（mM）の塩化カリウム水溶液（標準的塩化カリウム溶液）を使用して固体粒子の濃度が約50~100mg/lになるまで希釈する。分散剤の添加開始前の水性反応媒体が示すpH値への測定試料の調整は通常は無機酸、例えば希釈した塩酸または硝酸または塩基、例えば希釈した水酸化ナトリウム溶液または水酸化カリウム溶液を使用して実施する。分散した固体粒子の電界中での移動を、電気泳動光走査計として知られている装置（例えばB. R. WareおよびW. H. Flygare Chem. Phys. Lett. 12 (1971) 81~85）を使用して検出する。この方法において電気泳動の移動度の符号は分散した固体粒子の移動の方向により決定される。言い換えると分散した固体粒子がカソードに移動する場合は、その電気泳動の移動度は正であり、反対にアノードに移動する場合は負である。

【0036】

分散した固体粒子の電気泳動の移動度に一定の範囲で影響をあたえるかかまたはこれを調節する適当なパラメーターは水性反応媒体のpH値である。分散した固体粒子のプロトン化および脱プロトン化により、電気泳動の移動度は酸性のpH範囲（pH値<7）において正の方向におよびアルカリ性範囲（pH値>7）において負の方向に変動する。本発明の方法に適当なpH範囲はラジカル開始水性乳化重合を実施できる範囲である。このpH範囲は一般に1~12、しばしば1.5~11、頻繁に2~10である。

【0037】

水性反応媒体のpH値は市販の酸、例えば希釈した塩酸、硝酸または硫酸、または塩基、例えば希釈した水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液を使用して調整することができる。pH調節に使用される酸または塩基の一部の量または全部の量を、少なくとも1種の微細な無機固体物質の前に水性反応媒体に添加する場合がしばしば好ましい。

【0038】

前記pH条件下に分散した固体粒子が

ー 負の符号を有する電気泳動移動度を有する場合、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーの100質量部あたり、少なくとも1種のカチオン性分散剤0.01~10質量部、有利に0.05~5質量部および特に有利に0.1~3質量部、少なくとも1種の非イオン性分散剤および少なくとも1種のアニオン性分散剤0.01~100質量部、有利に0.05~50質量部および特に有利に0.1~20質量部を使用し、その際その量をアニオン性分散剤対カチオン性分散剤の当量比が1より大であるように量定するか、または

ー 正の符号を有する電気泳動移動度を有する場合、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーの100質量部あたり、少なくとも1種のアニオン性分散剤0.01~10質量部、有利に0.05~5質量部および特に有利に0.1~3質量部、少なくとも1種の非イオン性分散剤および少なくとも1種のカチオン性分散剤0.01~100質量部、有利に0.05~50質量部および特に有利に0.1~20質量部を使用し、その際その量をカチオン性分散剤対アニオン性分散剤の当量比が1より大であるように量定する
のが有利である。

【0039】

本発明による方法の範囲においては、微細な無機固体粒子もモノマー滴および形成された複合粒子も水相中で分散して保持し、こうして得られる水性複合粒子分散液の安定性を確実にする分散剤と一緒に使用する。分散剤としては、ラジカル水性乳化重合のために通常使用される保護コロイドも乳化剤も該当する。

【0040】

適当な保護コロイドの十分な記載はハウベン・ヴェイルの有機化学の手法 (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Siten 411 bis 420) にある。

【0041】

好適な中性保護コロイドは例えばポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール、セルロース誘導体、デンプン誘導体およびゼラチン誘導体である。

【0042】

アニオン性の保護コロイド、すなわちその分散作用を有する成分が少なくとも1価の負電荷を有する保護コロイドとしては、例えばポリアクリル酸およびポリメタクリル酸およびそのアルカリ金属塩、アクリル酸、メタクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、4-スチレンスルホン酸および／または無水マレイン酸を含有する共重合体およびそのアルカリ金属塩並びに高分子化合物、例えばポリスチレンのスルホン酸のアルカリ金属塩を挙げることができる。

【0043】

好適なカチオン性保護コロイド、すなわち分散作用を有する成分が少なくとも1価の正電荷を有する保護コロイドは、例えば窒素原子でプロトン化され、かつ／またはアルキル化されたN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルカルバゾール、1-ビニルイミダゾール、2-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、アクリルアミド、メタクリルアミド、アミン基を有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドおよび／またはメタクリルアミドの誘導体を有するホモポリマーおよびコポリマーである。

【0044】

もちろん、乳化剤および／または保護コロイドからなる混合物を使用してもよい。しばしば、分散剤として主に相対分子量が保護コロイドとは異なって通常1000未満である乳化剤のみが使用される。もちろん界面活性剤物質の混合物を使用する場合には個々の成分が互いに相容性でなくてはならず、このことが定かでない場合には僅かな予備試験に基づいて試験することができる。適当な乳化剤の概要はハウベン・ヴェイルの有機化学の手法 (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Siten 192 bis 208) にある。

【0045】

慣用の非イオン性乳化剤は、例えばエトキシ化されたモノ-、ジ-およびトリ-アルキ

10

20

30

40

50

ルフェノール（EO度：3～50、アルキル基：C₄～C₁₂）並びにエトキシ化された脂肪アルコール（EO度：3～80；アルキル基：C₈～C₃₆）である。例えばこのためにLutensol^(R)A商標（C₁₂～C₁₄－脂肪アルコールエトキシレート、EO度：3～8）、Lutensol^(R)AO商標（C₁₃C₁₅－オキソアルコールエトキシレート、EO度：3～30）、Lutensol^(R)AT商標（C₁₆C₁₈－脂肪アルコールエトキシレート、EO度：11～80）、Lutensol^(R)ON商標（C₁₀－オキソアルコールエトキシレート、EO度：3～11）、Lutensol^(R)TO商標（C₁₃－オキソアルコールエトキシレート、EO度：3～20）（BASF社）である。

【0046】

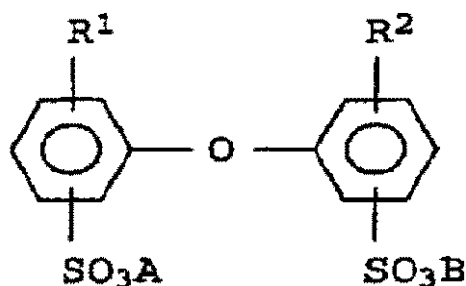
慣用のアニオン性乳化剤は、例えばアルキルスルフェート（アルキル基：C₈～C₁₂）、エトキシ化されたアルコール（EO度：4～30、アルキル基：C₁₂～C₁₈）およびエトキシ化されたアルキルフェノール（EO度：3～50、アルキル基：C₄～C₁₂）の硫酸半エステル、アルキルスルホン酸（アルキル基：C₁₂～C₁₈）およびアルキルアリールスルホン酸（アルキル基：C₉～C₁₈）のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩である。

【0047】

他のアニオン性乳化剤としては更に一般式 I：

【0048】

【化1】



(I),

〔式中、R¹およびR²がH原子またはC₄～C₂₄－アルキルを意味し、同時にH原子ではなく、AおよびBはアルカリ金属イオンおよび／またはアンモニウムイオンであってよい〕の化合物であると判明している。一般式 I において、R¹およびR²は有利には直鎖状または分枝鎖状の6～18個、特に6、12および16個のC原子を有するアルキル基、または－Hを意味し、その際、R¹およびR²は両者が同時にH原子ではない。AおよびBは、有利にはナトリウム、カリウムまたはアンモニウムであり、その際、ナトリウムが特に有利である。AおよびBがナトリウムであり、R¹が12個のC原子を有する分枝鎖状のアルキル基であり、R²がH原子またはR¹である化合物 I が特に有利である。しばしば、50～90質量%のモノアルキル化生成物の割合を有する工業用混合物、例えばDowfax^(R)2A1（ダウケミカル社の商標）が使用される。化合物 I は一般に、例えばUS-A4269749号から公知であり、市販されている。

【0049】

適当なカチオン性乳化剤は、一般にC₆～C₁₈－アルキル、アラルキルまたは複素環式基を有する第1級、第2級、第3級または第4級のアンモニウム塩、アルカノールアンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、オキサゾリニウム塩、モルホリニウム塩、チアゾリニウム塩並びにアミン酸化物の塩、キノリニウム塩、イソキノリニウム塩、トロピリウム塩、スルホニウム塩およびホスホニウム塩である。例えばドデシルアンモニウムアセテートまたは相応の塩酸塩、種々の2－（N，N，N－トリメチルアンモニウム）エチルパラフィン酸エステルの塩化物またはアセテート、N－セチルピリジニウムクロリド、N－ラウリルピリジニウムスルフェート並びにN－セチル－N，N，N－トリメ

チルアンモニウムブロミド、N-ドデシル-N, N, N-トリメチルアンモニウムブロミド、N-オクチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムブロミド、N, N-ジステアシル-N, N-ジメチルアンモニウムクロリド並びに Gemini 界面活性剤 (GeminiTensid) の N, N'- (ラウリルジメチル) エチレンジアミンジブロミドが挙げられる。多くの他の例は H. シュタッヘ (H. Stache) の界面活性剤ポケットブック (Tensid-Taschenbuch) (Carl-Hanser-Verlag, Muenchen, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989) に記載されている。

【0050】

アニオン分散剤対カチオン分散剤の当量比とは、この出願においては使用したアニオン分散剤のモル数とアニオン分散剤がモルあたり含有するアニオン基の数とを掛け合わせた数を使用したカチオン分散剤のモル数とカチオン分散剤がモルあたり含有するカチオン基の数とを掛け合わせた数で割った比であると理解する。アニオン分散剤対カチオン分散剤の当量比も相応するものである。

【0051】

この方法で使用した少なくとも1種のアニオン性、カチオン性および非イオン性分散剤の全量が水性固体物質分散液中に予め存在していてよい。しかしながら前記分散剤の部分量のみが水性固体物質分散液中に存在し、残りの残分をラジカル乳化重合の際に連続的にまたは非連続的に添加することも可能である。しかしながら、本発明において重要であるのは、ラジカル開始乳化重合の前およびその際にアニオン性およびカチオン性分散剤の前記当量比が微細な固体物質の電気泳動符号に依存して維持されるということである。従って、前記 pH 条件下に負の符号を有する電気泳動移動度を有する無機固体粒子を使用する場合、全乳化重合の間アニオン分散剤対カチオン分散剤の当量比は1より大でなければならない。相応して、正の符号を有する電気泳動移動度を有する無機固体粒子においては全乳化重合の間カチオン分散剤対アニオン分散剤の当量比は1より大でなければならない。当量比が ≥ 2 、 ≥ 3 、 ≥ 4 、 ≥ 5 、 ≥ 6 、 ≥ 7 または ≥ 10 である場合が有利であり、その際当量比が2~5の範囲にあるのが特に有利である。

【0052】

少なくとも1種のアニオン性およびカチオン性分散剤の前に非イオン性分散剤の部分量または全量を添加する場合、有利である。

【0053】

エチレン性不飽和モノマーのラジカル開始水性乳化重合の実施は多くの場合に技術水準に記載され、従って当業者に十分に知られている [例えば Encyclopedia of Polymer Science and Engineering、第8巻、659~677頁、John Wiley and Sons Inc. 1987、D. C. Blackley Emulsion Polymerisation 155~465頁、Applied Science Publishers Ltd., Essex、1975、D. C. Blackley Polymer Latexes、第2版 第1巻、33~415頁、Chapman and Hall 1997、H. Warson The Applications of Synthetic Resin Emulsions 49~244頁、Ernest Benn, Ltd, London、1972、D. Diederich, Chemie in Unserer Zeit 24 (1990) 135~142頁、Verlag Chemie, Weinheim、J. P. Iirma, Emulsion Polymerisation 1~287頁、Academic Press 1982、F. Hoelscher Dispersionen Synthetischer Hochpolymerer、1~160頁、Springer Verlag Berlin、1969、およびドイツ特許第4003422号参照]。これらは、一般にエチレン性不飽和モノマーを、しばしば分散剤を使用して、水性媒体に分散して分配し、少なくとも1種のラジカル重合開始剤を使用して重合することにより行う。本発明の方法は、ゼロでない電気泳動の移動度を有する少なくとも1種の微細な無機固体物質の付加的な存在および特別な分散剤の組合せの使用によってのみこ

10

20

30

40

50

れらの方法と異なる。

【0054】

本発明の方法のための少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーとしては特に容易にラジカル重合できるモノマー、例えばエチレン、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、またはビニルトルエン、ビニルアルコールと $C_1 \sim C_{18}$ -モノカルボン酸とからのエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 n -酪酸ビニル、ラウリン酸ビニルおよびステアリン酸ビニル、有利には $C_3 \sim C_6$ - α 、 β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸、例えば特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸と、一般に $C_1 \sim C_{12}$ 、有利には $C_1 \sim C_8$ 、特に $C_1 \sim C_4$ -アルコールとからのエステル、例えば特にメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、 n -ブチルアクリレート、 n -ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ジメチルマレエート、ジ- n -ブチルマレエート、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のニトリル、例えばアクリロニトリル、および $C_4 \sim C_8$ -共役ジエン、例えば1,3-ブタジエンおよびイソプレンを挙げることができる。これらのモノマーは一般に本発明の方法により重合されるモノマーの全部の量に対して一般に ≥ 50 質量%、 ≥ 80 質量%または ≥ 90 質量%の割合を有する主要モノマーを形成する。一般にこれらのモノマーは標準条件下(20℃、1バール(絶対圧力))で水中に中程度から僅かな溶解度のみを有する。

【0055】

ポリマーマトリックスのフィルムの内部強度を一般に増加するモノマーは、一般に少なくとも1個のエポキシ基、ヒドロキシ基、 N -メチロール基またはカルボニル基または少なくとも2個の非共役エチレン性不飽和二重結合を有する。このための例は2個のビニル基を有するモノマー、2個のビニリデン基を有するモノマー、および2個のアルケニル基を有するモノマーである。このために二価のアルコールと α 、 β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸とのジエステルが特に有利であり、このカルボン酸のうちアクリル酸およびメタクリル酸が有利である。2個の非共役エチレン性不飽和二重結合を有するこの種類のモノマーの例は、アルキレングリコールジアクリレートおよびアルキレングリコールジメタクリレート、例えばエチレングリコールジアクリレート、1,2-プロピレングリコールジアクリレート、1,3-プロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、およびエチレングリコールジメタクリレート、1,2-プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-プロピレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、およびジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、メチレンビスアクリルアミド、シクロペンタジエニルアクリレート、トリアリルシアヌレートまたはトリアリルイソシアヌレートである。メタクリル酸およびアクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -ヒドロキシアルキルエステル、例えば n -ヒドロキシエチルアクリレートおよびメタクリレート、 n -ヒドロキシプロピルアクリレートおよびメタクリレート、または n -ヒドロキシブチルアクリレートおよびメタクリレートおよびジアセトンアクリルアミドおよびアセチルアセトキシエチルアクリレートおよびメタクリレートのような化合物がこのために特に重要である。本発明により前記モノマーは重合されるモノマーの全量に対して5質量%までの量でしばしば共重合される。

【0056】

シロキサン基を有するモノマー、例えばビニルトリアルコキシシラン、例えばビニルトリメトキシシラン、アルキルビニルジアルコキシシラン、アクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン、またはメタクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン、例えばアクリルオキシエチルトリメトキシシラン、メタクリルオキシエチルトリメトキシシラン、アクリルオキシプロピルトリメトキシシランまたはメタクリルオキシプロピルトリメトキシシ

ランを使用することも場合により可能である。これらのモノマーはそれぞれ全モノマー量に対して、2質量%までの量で、しばしば0.01~1質量%の量で、および頻繁に0.05~0.5質量%の量で使用される。

【0057】

それと共に、モノマーとして、少なくとも1種の酸基および/またはその相当するアニオンを有するエチレン性不飽和モノマーA、または少なくとも1種のアミノ基、アミド基、ウレイド基またはN-複素環の基および/または窒素原子でアルキル化またはプロトン化されたそのアンモニウム誘導体を含むエチレン性不飽和モノマーBを使用することができる。全モノマー量に対してモノマーAもしくはモノマーBの量は10質量%まで、しばしば0.1~7質量%および頻繁に0.2~5質量%である。

10

【0058】

モノマーAとしては少なくとも1個の酸基を有する不飽和モノマーを使用する。この際、その酸基は例えばカルボン酸基、スルホン酸基、硫酸基、燐酸基および/またはホスホン酸基であってよい。モノマーAの例は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、4-スチレンスルホン酸、2-メタクリルオキシエチルスルホン酸、ビニルスルホン酸およびビニルホスホン酸並びにn-ヒドロキシアルキルアクリレートおよびn-ヒドロキシアルキルメタクリレートの燐酸モノエステル、例えばヒドロキシエチルアクリレート、n-ヒドロキシプロピルアクリレート、n-ヒドロキシブチルアクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレート、n-ヒドロキシプロピルメタクリレートまたはn-ヒドロキシブチルメタクリレートの燐酸モノエステルである。しかし本発明により、少なくとも1個の酸基を有する前記のエチレン性不飽和モノマーのアンモニウム塩およびアルカリ金属塩を使用することも可能である。特に有利なアルカリ金属はナトリウムおよびカリウムである。この例は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、4-スチレンスルホン酸、2-メタクリルオキシエチルスルホン酸、ビニルスルホン酸、およびビニルホスホン酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩、およびヒドロキシエチルアクリレート、n-ヒドロキシプロピルアクリレート、n-ヒドロキシブチルアクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレート、n-ヒドロキシプロピルメタクリレートまたはn-ヒドロキシブチルメタクリレートの燐酸モノエステルのモノーおよびジアンモニウム塩、モノーおよびジナトリウム塩、およびモノーおよびジカリウム塩である。

20

30

【0059】

有利にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、4-スチレンスルホン酸、2-メタクリルオキシエチルスルホン酸、ビニルスルホン酸およびビニルホスホン酸を使用する。

【0060】

モノマーBとしては、少なくとも1個のアミノ基、アミド基、ウレイド基またはN-複素環の基および/または窒素原子でプロトン化またはアルキル化されたそのアンモニウム誘導体を含むエチレン性不飽和モノマーを使用する。

【0061】

少なくとも1個のアミノ基を有するモノマーBの例は、2-アミノエチルアクリレート、2-アミノエチルメタクリレート、3-アミノプロピルアクリレート、3-アミノプロピルメタクリレート、4-アミノ-n-ブチルアクリレート、4-アミノ-n-ブチルメタクリレート、2-(N-メチルアミノ)エチルアクリレート、2-(N-メチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N-エチルアミノ)エチルアクリレート、2-(N-エチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N-n-プロピルアミノ)エチルアクリレート、2-(N-n-プロピルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N-イソプロピルアミノ)エチルアクリレート、2-(N-イソプロピルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N-t-ブチルアミノ)エチルアクリレート、2-(N-t-ブチルアミノ)エチルメタクリレート(例えばNorsocryl^(R) TBAEMA、Elf Atocchem社として市販されている)、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルアクリレート(例

40

50

例えばNorsocryl^(R) ADAME、Elf Atochem社として市販されている)、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート(例えばNorsocryl^(R) MADAME、Elf Atochem社として市販されている)、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチルアクリレート、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N, N-ジ-n-プロピルアミノ)エチルアクリレート、2-(N, N-ジ-n-プロピルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N, N-ジイソプロピルアミノ)エチルアクリレート、2-(N, N-ジイソプロピルアミノ)エチルメタクリレート、3-(N-メチルアミノ)プロピルアクリレート、3-(N-メチルアミノ)プロピルメタクリレート、3-(N-エチルアミノ)プロピルアクリレート、3-(N-エチルアミノ)プロピルメタクリレート、3-(N-n-プロピルアミノ)プロピルアクリレート、3-(N-n-プロピルアミノ)プロピルメタクリレート、3-(N-イソプロピルアミノ)プロピルアクリレート、3-(N-イソプロピルアミノ)プロピルメタクリレート、3-(N-t-ブチルアミノ)プロピルアクリレート、3-(N-t-ブチルアミノ)プロピルメタクリレート、3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルアクリレート、3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルメタクリレート、3-(N, N-ジエチルアミノ)プロピルアクリレート、3-(N, N-ジエチルアミノ)プロピルメタクリレート、3-(N, N-ジ-n-プロピルアミノ)プロピルアクリレート、3-(N, N-ジ-n-プロピルアミノ)プロピルメタクリレート、3-(N, N-ジイソプロピルアミノ)プロピルアクリレート、および3-(N, N-ジイソプロピルアミノ)プロピルメタクリレートである。

【0062】

少なくとも1個のアミド基を有するモノマーBの例は、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N, N-ジエチルメタクリルアミド、N, N-ジ-n-プロピルアクリルアミド、N, N-ジ-n-プロピルメタクリルアミド、N, N-ジイソプロピルアクリルアミド、N, N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N, N-ジ-n-ブチルアクリルアミド、N, N-ジ-n-ブチルメタクリルアミド、N-(3-N', N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、N-(ジフェニルメチル)アクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ビニルピロリドンおよびN-ビニルカプロラクタムである。

【0063】

少なくとも1個のウレイド基を有するモノマーBの例は、N, N'-ジビニルエチレン尿素、および2-(1-イミダゾリン-2-オンイル)エチルメタクリレート(例えばNorsocryl^(R) 100、Elf Atochem社として市販されている)である。

【0064】

少なくとも1個のN-複素環の基を有するモノマーBの例は、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、1-ビニルイミダゾール、2-ビニルイミダゾールおよびN-ビニルカルバゾールである。

【0065】

有利には以下の化合物を使用する：2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチルアクリレート、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチルアクリレート、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N-t-ブチルアミノ)エチルメタクリレート、N-(3-N', N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、および2-(1-イミダゾリン-2-オンイル)エチルメタクリレート

。

【0066】

水性反応媒体のpH値に依存して前記の窒素含有モノマーBの一部または全部が窒素原子でプロトン化された第四級アンモニウムの形で存在してもよい。

【0067】

窒素原子上で第四級アルキルアンモニウム構造を有するモノマーBとして、2-(N, N, N-トリメチルアンモニウム)エチルアクリレートクロリド(例えばNorsocryl^(R) ADAMQUAT MC80、Elf Atochem社として市販されている)、2-(N, N, N-トリメチルアンモニウム)エチルメタクリレートクロリド(例えばNorsocryl^(R) MADQUAT MC75、Elf Atochem社として市販されている)、2-(N-メチル-N, N-ジエチルアンモニウム)エチルアクリレートクロリド、2-(N-メチル-N, N-ジエチルアンモニウム)エチルメタクリレートクロリド、2-(N-メチル-N, N-ジ-n-プロピルアンモニウム)エチルアクリレートクロリド、2-(N-メチル-N, N-ジ-n-プロピルアンモニウム)エチルメタクリレートクロリド、2-(N-ベンジル-N, N-ジメチルアンモニウム)エチルアクリレートクロリド(例えばNorsocryl^(R) ADAMQUAT BZ80、Elf Atochem社として市販されている)、2-(N-ベンジル-N, N-ジメチルアンモニウム)エチルメタクリレートクロリド(例えばNorsocryl^(R) MADQUAT BZ75、Elf Atochem社として市販されている)、2-(N-ベンジル-N, N-ジエチルアンモニウム)エチルアクリレートクロリド、2-(N-ベンジル-N, N-ジエチルアンモニウム)エチルメタクリレートクロリド、2-(N-ベンジル-N, N-ジ-n-プロピルアンモニウム)エチルアクリレートクロリド、2-(N-ベンジル-N, N-ジ-n-プロピルアンモニウム)エチルメタクリレートクロリド、3-(N, N, N-トリメチルアンモニウム)プロピルアクリレートクロリド、3-(N, N, N-トリメチルアンモニウム)プロピルメタクリレートクロリド、3-(N-メチル-N, N-ジエチルアンモニウム)プロピルアクリレートクロリド、3-(N-メチル-N, N-ジエチルアンモニウム)プロピルメタクリレートクロリド、3-(N-メチル-N, N-ジ-n-プロピルアンモニウム)プロピルアクリレートクロリド、3-(N-メチル-N, N-ジ-n-プロピルアンモニウム)プロピルメタクリレートクロリド、3-(N-ベンジル-N, N-ジメチルアンモニウム)プロピルアクリレートクロリド、3-(N-ベンジル-N, N-ジメチルアンモニウム)プロピルメタクリレートクロリド、3-(N-ベンジル-N, N-ジエチルアンモニウム)プロピルアクリレートクロリド、3-(N-ベンジル-N, N-ジエチルアンモニウム)プロピルメタクリレートクロリド、および3-(N-ベンジル-N, N-ジ-n-プロピルアンモニウム)プロピルメタクリレートクロリドを例示することができる。前記クロリドの代わりに相当するブロミドおよびスルフェートを使用することももちろん可能である。

【0068】

2-(N, N, N-トリメチルアンモニウム)エチルアクリレートクロリド、2-(N, N, N-トリメチルアンモニウム)エチルメタクリレートクロリド、2-(N-ベンジル-N, N-ジメチルアンモニウム)エチルアクリレートクロリドおよび2-(N-ベンジル-N, N-ジメチルアンモニウム)エチルメタクリレートクロリドの使用が有利である。

【0069】

もちろん、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーとして前記エチレン性不飽和モノマーの混合物も使用することができる。

【0070】

負の符号を有する電気泳動の移動度を有する分散した固体粒子が存在する場合、少なくとも1種のアニオン性分散剤の部分量または全量が少なくとも1種のモノマーAの当量により置換されているのが有利であり、正の符号を有する電気泳動の移動度を有する分散し

10

20

30

40

50

た固体粒子が存在する場合、少なくとも1種のカチオン性分散剤の部分量または全量が少なくとも1種のモノマーBの当量により置換されているのが特に意義を有する。

【0071】

本発明のラジカル水性乳化重合の少なくとも1個のラジカル重合開始剤として使用するために適している開始剤は、少なくとも1個の微細な無機固体物質の存在でラジカル水性乳化重合を誘発することができるすべての開始剤である。開始剤は原則としてペルオキシドおよびアゾ化合物であってよい。レドックス開始剤系ももちろん適している。使用されるペルオキシドは、原則的に無機ペルオキシド、例えば過酸化水素またはペルオクソ二硫酸塩、例えばペルオクソ二硫酸のモノーまたはジアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、例えばそのモノーおよびジナトリウム塩およびカリウム塩またはアンモニウム塩、または有機ペルオキシド、例えばアルキルヒドロペルオキシド、例えばトールブチルヒドロペルオキシド、p-メンチルヒドロペルオキシド、およびクミルヒドロペルオキシド、およびジアルキルペルオキシドまたはジアリールペルオキシド、例えばジ-tert-ブチルペルオキシドまたはジクミルペルオキシドを使用することができる。使用されるアゾ化合物は、主に2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)および2, 2'-アゾビス(アミジノプロピル)二塩酸塩(AIBA、Wako Chemical社のV-50に相当する)である。レドックス開始剤系の適当な酸化剤は実質的に前記のペルオキシドである。使用される相当する還元剤は、低い酸化段階の硫黄化合物、例えばアルカリ金属亜硫酸塩、例えば亜硫酸カリウムおよび/または亜硫酸ナトリウム、アルカリ金属亜硫酸水素塩、例えば亜硫酸水素カリウムおよび/または亜硫酸水素ナトリウム、アルカリ金属メタ二亜硫酸塩、例えばメタ二亜硫酸カリウムおよび/またはメタ二亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシレート、例えばカリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、および/またはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、脂肪族スルフィン酸のアルカリ金属塩、特にカリウム塩および/またはナトリウム塩およびアルカリ金属硫化水素、例えば硫化水素カリウムおよび/または硫化水素ナトリウム、多価金属の塩、例えば硫酸鉄(II)、硫酸鉄(II)/アンモニウム、磷酸鉄(II)、エンジオール、例えばジヒドロキシマレイン酸、ベンゾインおよび/またはアスコルビン酸および還元糖類、例えばソルボース、グルコース、フラクトースおよび/またはジヒドロキシアセトンであってもよい。使用されるラジカル重合開始剤の量はモノマー混合物の全量に対して、一般に0.1~5質量%である。

【0072】

本発明により、少なくとも1種のラジカル重合開始剤の全部の量を、少なくとも1種の微細な無機固体物質と一緒に、反応媒体中に予め装入することができる。しかしながら、場合により、少なくとも1種のラジカル重合開始剤の一部のみを、固体物質の水性分散液に予め装入し、その後本発明のラジカル乳化重合の際に全量または場合により残留している残りの量を、消費に応じて、連続的または不連続的に添加することも可能である。

【0073】

本発明方法において重要であるのは、水性固体粒子分散液に最初に前記分散剤を添加し、引き続き、少なくとも1種のモノマーの全量の0.01~30質量%、しばしば0.5~20質量%および頻繁に1~10質量%を少量宛非連続的に添加し、これを少なくとも90質量%、有利に ≥ 95 質量%の変換率まで重合することである。これに続けて、少なくとも一種のエチレン性不飽和モノマーの混合物の残分を重合条件下に、消費に応じて連続的または非連続的に添加する。その際モノマーの添加はそのままでも、または水性モノマーエマルジョンの形で実施することができる。

【0074】

少なくとも1種の微細な無機固体物質の存在での本発明のラジカル水性乳化重合の適当な反応温度は、0~170℃の全範囲にわたる。一般に使用される温度は50~120℃、しばしば60~110℃、頻繁に70℃以上で100℃までである。本発明のラジカル水性乳化重合は1バール(絶対圧力)より低いか、1バールに等しいか、または1バールより高い圧力で実施することができ、重合温度は100℃を上回ることができ、170℃

までであってよい。容易に揮発するモノマー、例えばエチレン、ブタジエンまたは塩化ビニルは、有利には高い圧力下で重合する。この場合に圧力は1.2バール、1.5バール、2バール、5バール、10バールまたは15バールの値またはこれより高い値を取ることができる。乳化重合を気圧より低い圧力下で実施する場合は、950ミリバール、しばしば900ミリバール、頻繁に850ミリバールの圧力（絶対圧力）を設定する。本発明のラジカル水性乳化重合は、有利には不活性ガス雰囲気、例えば窒素またはアルゴン下で1バール（絶対圧力）で実施する。

【0075】

水性反応媒体は原則的に水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノールを包含することができるが、アセトン等を包含することもできる。しかし有利には本発明の方法をこれらの溶剤の不在で実施する。

10

【0076】

本発明による方法においては場合によっては、前記成分の他に、重合により得られるポリマーの分子量を低下させるか、もしくは制御する、連鎖移動化合物も使用することができる。その際実質的に脂肪族および／または芳香族脂肪族ハロゲン化合物、例えばn-ブチルクロリド、n-ブチルブロミド、n-ブチルヨウジド、メチレンクロリド、エチレンジクロリド、クロロホルム、ブromoホルム、ブromotriクロロメタン、ジブromोजクロロメタン、四塩化炭素、四臭化炭素、塩化ベンジル、臭化ベンジル、有機チオ化合物、例えば第1、第2または第3級脂肪族チオール、例えばエタントチオール、n-プロパンチオール、2-プロパンチオール、n-ブタンチオール、2-ブタンチオール、2-メチル-2-プロパンチオール、n-ペンタンチオール、2-ペンタンチオール、3-ペンタンチオール、2-メチル-2-ブタンチオール、3-メチル-2-ブタンチオール、n-ヘキサントチオール、2-ヘキサントチオール、3-ヘキサントチオール、2-メチル-2-ペンタンチオール、3-メチル-2-ペンタンチオール、4-メチル-2-ペンタンチオール、2-メチル-3-ペンタンチオール、3-メチル-3-ペンタンチオール、2-エチルブタンチオール、2-エチル-2-ブタンチオール、n-ヘキサントチオールおよびその異性体化合物、n-オクタンチオールおよびその異性体化合物、n-ノナンチオールおよびその異性体化合物、n-デカンチオールおよびその異性体化合物、n-ウンデカンチオールおよびその異性体化合物、n-ドデカンチオールおよびその異性体化合物、n-トリデカンチオールおよびその異性体化合物、置換チオール、例えば2-ヒドロキシエタントチオール、芳香族チオール、例えばベンゼンチオール、o-、m-、またはp-メチルベンゼンチオール、並びにポリマーハンドブック（Polymerhandbook 3rd edition, 1989, J. Brandrup und E.H. Immergut, John Wiley & Sons, 段落 II, p 133-141）中に記載されたその他の全ての硫黄化合物、更に脂肪族および／または芳香族アルデヒド、例えばアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドおよび／またはベンズアルデヒド、不飽和脂肪酸、例えば油酸、非共役二重結合を有するジエン、例えばジビニルメタンまたはビニルシクロヘキサンまたは容易に引き抜き可能な水素原子を有する炭化水素、例えばトルエンを使用する。しかしながら、相互に妨害しない連鎖移動化合物の混合物を使用することもできる。

20

30

【0077】

本発明による方法において、場合により使用する連鎖移動化合物の全量は重合すべきモノマーの全量に対して一般に ≤ 5 質量%、しばしば ≤ 3 質量%および頻繁には ≤ 1 質量%である。

40

【0078】

場合により使用する連鎖移動化合物の部分量または全量を反応媒体にラジカル重合の開始前に供給することは有利である。更に連鎖移動化合物の部分量または全量を反応媒体に少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーと一緒に重合の間供給することも有利である。

【0079】

本発明の方法は、例えば必要な水、少なくとも1種のアニオン性、カチオン性および非イオン性分散剤、少なくとも1種の重合開始剤の部分量または全量、および少なくとも1

50

種のエチレン性不飽和モノマーの全量の0.01～30質量%並びに場合により他の通常の助剤および添加剤の部分量または全量を含む少なくとも1種の微細な固体物質の安定な水性分散液を反応容器に導入し、反応容器の内容物を反応温度に加熱することにより実施することができる。少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーが少なくとも90質量%の変換率まで重合した後、この温度で、場合により水、少なくとも1種のアニオン性、カチオン性および非イオン性分散剤、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、並びに場合による他の通常の助剤および添加剤の残りの量を連続的または不連続的に添加し、その後反応混合物を必要により反応温度に更に保持する。

【0080】

本発明により得られる複合粒子の水性分散液は通常固体物質含量1～70質量%。しばしば5～65質量%および頻繁には10～60質量%を示す。

10

【0081】

本発明により得られる複合粒子は一般に $\leq 1000\text{ nm}$ 、しばしば $\leq 500\text{ nm}$ 、頻繁に $\leq 250\text{ nm}$ の粒径を有する。この粒径の測定も超遠心分離による分析法により行われる。記載した値はいわゆる d_{50} 値に相当する。

【0082】

本発明の方法により得られる複合粒子は種々の構造を有することができる。本発明の複合粒子は1個以上の微細な固体粒子を含むことができる。微細な固体粒子はポリマーマトリックスにより完全に包囲されていてもよい。選択的に、微細な固体粒子の一部がポリマーマトリックスにより包囲され、他の一部がポリマーマトリックスの表面に配置されることも可能である。微細な固体粒子の大部分がポリマーマトリックスの表面に結合していることももちろん可能である。個々の場合において、分散した複合粒子の固体物質濃度に依存して、複合粒子のわずかな部分的凝集が生じることがあることを配慮すべきである。

20

【0083】

もちろん、主な重合反応の終了後に複合粒子の水性分散液中に残留するモノマー残留物は、例えばDE-A4419518号、EP-A767180号およびDE-A3834734号に記載されているように、蒸気ストリッピングおよび／または不活性ガスストリッピングおよび／または化学的脱臭により、複合粒子の水性分散液の特性の不利な変化なしに除去することができる。

30

【0084】

本発明方法により得ることのできる水性複合粒子分散液から、簡単な方法で無機固体粒子を含むポリマーフィルムを製造することができる。このポリマーフィルムは無機固体粒子を含むしていないポリマーフィルムに対して、一般に高い機械的強度、低い白化、鉱物表面への良好な付着、有機溶剤への改善された耐性、耐引掻性、耐ブロッキング性および熱安定性の上昇を示す。有機溶剤および水に対するこのポリマーフィルムの特に低い感度は特にポリマー中にシロキサン基を含むモノマーが重合している水性複合粒子分散液からなるフィルムが示す。

【0085】

従って、記載される本発明による方法によって製造される複合粒子の水性分散液は接着剤、例えば接着剤、建築接着剤または工業用接着剤、バインダー、例えば製紙、分散液インキまたはプラスチックシートの印刷のための印刷インキおよび印刷塗料の製造のため、フリース材料の製造のため、並びに例えば下塗りにおける保護層および水蒸気バリアの製造のための原料として適当である。更に本発明による方法は複合粒子分散液をセメントおよびモルタル配合物の変性のためにも使用できる。本発明による方法によって得られる複合粒子は原則的に医学的診断並びに別の医学的な使用においても使用できる（例えばMosbach und L. Andersson, Nature, 1977, 270, p 259-261; P. L. Kronick, Science 1978, 200, p 1074-1076; US-A4157323）。更に該複合粒子は種々の水性分散液系における触媒としても使用できる。

40

【0086】

50

また本発明により得られる複合粒子の水性分散液は容易に再分散可能な複合粒子粉末に乾燥可能である（例えば凍結乾燥または噴霧乾燥）。これは、特に本発明により得られる複合粒子のポリマーのガラス転移温度が $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 、有利には $\geq 60^{\circ}\text{C}$ 、特に有利には $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 、より特に有利には $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 、殊に有利には $\geq 90^{\circ}\text{C}$ もしくは $\geq 100^{\circ}\text{C}$ であるときに該当する。該複合粒子はとりわけプラスチックのための添加剤、トナー配合物のための成分または電子写真での使用における添加剤並びにセメント並びにモルタル配合物中の成分として適当である。

【0087】

実施例

以下の例のために、微細な無機固体物質として二酸化ケイ素を使用した。例としては、市販されている二酸化ケイ素ゾルのNyacol^(R) 2040 (20 nm) (アクゾノーベル社)を使用した。水性固体粒子分散液の二酸化ケイ素含量は40質量%であり、pH値は10であった。丸括弧に挙げた値はそれぞれの無機固体粒子の製造元のデータによる直径に相当する。

【0088】

実施例に使用される固体物質分散液は分散液に課せられるすべての要求、すなわち固体物質の水性分散液に対して1質量%以上の開始固体物質濃度で、分散液の製造の1時間後、攪拌および振盪なしに、なお分散液が当初の分散した固体物質の90質量%より多くを分散した形で含有し、その分散した固体粒子が100 nm以下の直径を有し、更に分散した無機固体粒子が塩化カリウム標準水溶液中で分散剤の添加開始前の水性分散媒体のpH値に相当するpH値で、ゼロでない電気泳動の移動度を示すことを満たす。

【0089】

実施例1

還流冷却器、温度計、機械的攪拌機および計量供給装置を装備した2 l四つ首フラスコに、窒素雰囲気および攪拌(200 rpm)下に、 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ (室温)および1 bar(絶対圧)でNyacol^(R) 2040 416.6 gを添加し、引き続きメタクリル酸2.5 gおよび10質量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液12 gからなる混合物を5分かけて添加した。その後、攪拌反応混合物に15分間かけて、非イオン性界面活性剤Lutensol^(R) AT18 (BASF社の商標、エチレンオキシド単位18個を有する $\text{C}_{16}\text{C}_{18}$ 脂肪アルコールエトキシレート)の20質量%濃度の水溶液10.4 gを添加した。引き続きこの反応混合物に60分間かけて、N-セチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムブロミド(CTAB) 0.83 gを脱イオン水200 g中にとかして、供給した。その後、反応混合物を 76°C の反応温度に加熱した。

【0090】

並行して供給流1としてメチルメタクリレート(MMA) 123.5 g、n-ブチルアクリレート(n-BA) 126 gおよびメタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(MEMO) 0.5 gからなるモノマー混合物、並びに供給流2としてペルオクソ二硫酸ナトリウム3.8 g、10質量%濃度の水酸化ナトリウム溶液11.5 gおよび脱イオン水100 gからなる開始剤溶液を製造した。

【0091】

引き続き、反応温度で攪拌する反応混合物に、2つの別々の供給管を介して供給流1 21.1 gおよび供給流2 57.1 gを5分間かけて添加した。その後、反応混合物を反応温度で1時間攪拌した。引き続き、反応混合物にDowfax^(R) 2A1の45質量%水溶液0.92 gを供給し、反応温度を 80°C に上昇させた。反応混合物に供給流1および供給流2の残りを、同時に開始して2時間かけて連続的に計量供給した。その後反応混合物を更に1時間反応温度で攪拌し、引き続き室温に冷却した。

【0092】

このようにして得られた半透明の水性複合粒子分散液は水性複合粒子分散液の全質量に対して固体物質含量40.1質量%を有した。

【0093】

固体物質含量は一般に、内径約3 cmを有する開いたアルミニウムるつぼ中の複合粒子分散液約1 gを乾燥オープン中で150℃で恒量になるまで乾燥することにより測定した。固体物質含量を測定するために、それぞれ2つの別々の測定を実施し、相当する平均値を形成した。

【0094】

d_{50} 一粒径は超遠心分離による分析法 (S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Maechtle, Seiten 147 bis 175) によって65 nmが測定された。遠心分離による分析法を用いて、得られた複合粒子が1.33 g/cm³の平均密度を有することを示すことができた。遊離の二酸化ケイ素粒子は検出されなかった。

10

【0095】

電気泳動の移動度の符号は、使用した微細な無機固体物質に関して、ゼータサイザー3000 Malvern Instrument社、英国により測定した。この目的のために、微細な無機固体物質の分散液をpH中性の塩化カリウム10ミリモル水溶液（標準塩化カリウム溶液）で固体粒子の濃度が60 mg/lになるまで希釈した。希水酸化ナトリウム溶液を用いてpH値を10に調節した。Nyacol^(R) 2040中の二酸化珪素粒子の電気泳動の移動度はここでは負の符号であった。

20

【0096】

実施例2

還流冷却器、温度計、機械的攪拌機および計量供給装置を装備した500 ml四つ首フラスコに、窒素雰囲気および攪拌（300 rpm）下に、Nyacol^(R) 2040 100 gを添加し、引き続き20質量%水溶液のLutensol^(R) AT18 2.5 gを添加した。5分後、攪拌反応混合物に30分間かけて、脱イオン水30 g中に溶かしたCTAB 0.2 gを供給した。引き続き、反応混合物をDowfax^(R) 2A1の45質量%水溶液1.88 gおよび脱塩水11.7 gからなる水溶液に添加する。

【0097】

並行して供給流1としてMMA 29.95 g、n-BA 29.95 gおよびMEMO 0.10 gからなるモノマー混合物、並びに供給流2としてペルオクソ二硫酸ナトリウム0.9 g、1モル濃度の水酸化ナトリウム水溶液2 gおよび脱イオン水45 gからなる開始剤溶液を製造した。

30

【0098】

引き続き、反応温度で攪拌する反応混合物に、2つの別々の供給管を介して供給流1 5 gおよび供給流2 2.5 gを5分間かけて添加した。その後、反応混合物を76℃に加熱し、この温度で1時間攪拌した。反応混合物に供給流1および供給流2の残りを、同時に開始して2時間かけて連続的に計量供給した。その後反応混合物を更に1時間反応温度で攪拌し、引き続き室温に冷却した。

【0099】

このようにして得られた半透明の水性複合粒子分散液は水性複合粒子分散液の全質量に対して固体物質含量39.8質量%を有した。

40

【0100】

超遠心分離による分析法により得られた d_{50} 一粒径は100 nmであった。遊離の二酸化ケイ素粒子は検出されなかった。

【0101】

比較例1

例2を繰り返したが、Dowfax^(R) 2A1を使用しなかった。

【0102】

重合反応の際の凝集のために、安定な水性複合粒子分散液を得ることはできなかった。

【0103】

50

比較例 2

例 2 を繰り返したが、前重合を行わず、供給流 1 および供給流 2 の全量を反応混合物に 2 時間かけて計量供給した。

【0104】

生じた乳濁した粒子分散液は水性粒子分散液の全量に対して固体物質含有量 39.8 質量%を有した。しかしながら、得られた粒子分散液は安定ではなく、12 時間以内にゲル化した。

【0105】

実施例 3

還流冷却器、温度計、機械的攪拌機および計量供給装置を装備した 500 ml 四つ首フラスコに、室温および 1 パール（絶対）で、窒素雰囲気および攪拌（300 rpm）下に、Nyacol^(R) 2040 100 g を添加し、引き続き 20 質量%水溶液の Lutensol^(R) AT18 2.5 g を添加した。5 分後、攪拌反応混合物に、最初にメタクリル酸 0.6 g、水酸化ナトリウムの 1 モル水溶液 7 g および脱塩水 5 g からなる水溶液、次いで 30 分間かけて、脱イオン水 30 g 中に溶かした CTAB 0.2 g を供給した。

10

【0106】

並行して供給流 1 として MMA 30 g および n-BA 30 g からなるモノマー混合物、並びに供給流 2 としてペルオクソ二硫酸ナトリウム 0.9 g、1 モル濃度の水酸化ナトリウム溶液 2 g および脱イオン水 45 g からなる開始剤溶液を製造した。

20

【0107】

引き続き、室温で攪拌する反応混合物に、2 つの別々の供給管を介して供給流 1 5 g および供給流 2 25 g を 5 分間かけて添加した。その後、反応混合物を 76 °C に加熱し、この温度で 1 時間攪拌した。反応混合物に供給流 1 および供給流 2 の残りを、同時に開始して 2 時間かけて連続的に計量供給した。その後反応混合物を更に 1 時間反応温度で攪拌し、引き続き室温に冷却した。

【0108】

このようにして得られた半透明の水性複合粒子分散液は水性複合粒子分散液の全質量に対して固体物質含量 39.7 質量%を有した。

【0109】

超遠心分離による分析法により得られた d_{50} 一粒径は 77 nm であった。遊離の二酸化ケイ素粒子は検出されなかった。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 157/00 (2006.01) C 0 9 J 157/00

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ツィージャン スー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン プリンツレゲンテンシュトラッセ 3 2

(72)発明者 ハルム ヴィーゼ
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ラングゲヴァン 1

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開平 0 8－0 6 0 0 3 7 (J P, A)
特表 2 0 0 2－5 2 3 5 3 4 (J P, A)
特表 2 0 0 4－5 0 0 4 4 6 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C08F 292/00,
C08F 2/44,
C08L 51/10