

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4242930号
(P4242930)

(45) 発行日 平成21年3月25日(2009.3.25)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 101/02 (2006.01) CO8L 101/02
CO8G 81/00 (2006.01) CO8G 81/00
CO8J 3/03 (2006.01) CO8J 3/03
CO9D 201/02 (2006.01) CO9D 201/02

請求項の数 18 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願平10-550575	(73) 特許権者	イーストマン ケミカル カンパニー
(86) (22) 出願日	平成10年5月21日(1998.5.21)		アメリカ合衆国 テネシー州 キングスポート ノース イーストマン ロード 1
(65) 公表番号	特表2001-526726(P2001-526726A)		OO ビルディング 75
(43) 公表日	平成13年12月18日(2001.12.18)	(74) 代理人	弁理士 山田 行一
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/010314		
(87) 国際公開番号	W01998/052980	(74) 代理人	弁理士 沖本 一暁
(87) 国際公開日	平成10年11月26日(1998.11.26)	(72) 発明者	コリンズ, マーサ, ジーン
審査請求日	平成17年5月20日(2005.5.20)		アメリカ合衆国 テネシー州 ブラウン
(31) 優先権主張番号	60/047, 324	(72) 発明者	ヴィル サウスリッジ ドライヴ 228
(32) 優先日	平成9年5月21日(1997.5.21)		テイラー, ジェイムズ, ウェイン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 イリノイ州 ガーニー
			モーニングサイド コート 6067
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルム形成まで化学的及び物理的に安定な反応性ラテックスブレンドを調製する方法

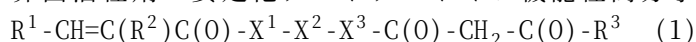
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分散する水系のアミノ機能性高分子粒子と、分散する水系のペンダント機能性高分子粒子と、水とを含む水性ラテックスであって、
 前記ペンダント機能性高分子は、カーボネート、エポキシド、イソシアネート、イソプロペニル、カルボン酸及びアリル基からなる群から選ばれる少なくとも1つのペンダントアミン反応性官能成分を含み、フィルム形成時に前記アミノ機能性高分子と架橋し、
前記アミノ機能性高分子は、界面活性剤－安定化アセトアセトキシ機能性高分子とポリ（アルキレンイミン）との反応生成物からなるポリマー（ポリアミノ）エナミンである水性ラテックス。

【請求項 2】

界面活性剤－安定化アセトアセトキシ機能性高分子は、式（1）：



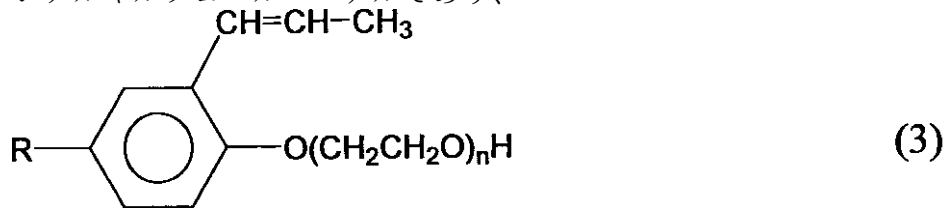
{ここで、 R^1 は水素又はハロゲン、 R^2 は水素、ハロゲン、 C_1-C_6 アルキルチオ基又は C_1-C_6 アルキル基、 R^3 は C_1-C_6 アルキル基、 X^1 及び X^3 は独立なO、S又は式-N(R')-基(R' は C_1-C_6 アルキル基)、 X^2 は C_1-C_{12} アルキレン基、 C_3-C_{12} はシクロアルキレン基である}のモノマー1～40重量%と、非自己重合性界面活性ビニルモノマー0.1～5重量%と、非酸ビニルモノマー75～90重量%とからなり、前記ポリ（アルキレンイミン）はポリ（エチレンイミン）である請求項1に記載のラテックス。

10

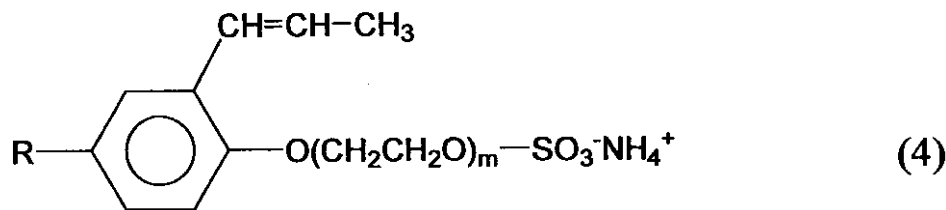
20

【請求項 3】

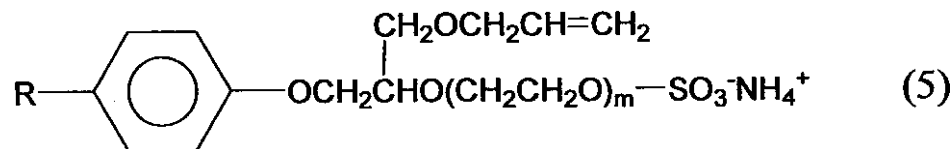
前記式 (1) のモノマーは、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシ (メチル) エチルアクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート及びアセトアセトキシブチルアクリレートから選択され、非自己重合性界面活性ビニルモノマーは、次の式 (3)、(4) 又は (5) のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルであり、



10



20



ここで、R はノニル又はオクチルであり、n は 5 ～ 50 の範囲、m は 15 ～ 40 の範囲である請求項 2 に記載のラテックス。

【請求項 4】

アミノ機能性高分子粒子 5 ～ 50 重量% (乾燥樹脂重量基準) と、ペンダント機能性高分子粒子 50 ～ 95 重量% (乾燥樹脂重量基準) とを含み、前記アミノ機能性高分子粒子の粒子サイズは 45 ～ 500 nm の範囲であり、前記ペンダント機能性高分子粒子の粒子サイズは 45 ～ 500 nm の範囲である請求項 2 に記載のラテックス。

30

【請求項 5】

前記アミノ機能性高分子粒子の粒子サイズは、25 ～ 100 nm の範囲である請求項 4 に記載のラテックス。

【請求項 6】

前記アミノ機能性高分子粒子の粒子サイズは、110 ～ 450 nm の範囲である請求項 4 に記載のラテックス。

【請求項 7】

分散する水系のアミノ機能性高分子粒子と、分散する水系のペンダント機能性高分子粒子と、緩衝液と、水とを含み、7.0 ～ 9.2 の pH 範囲を有する水性ラテックスであって、

40

前記ペンダント機能性高分子は、カーボネート、エポキシド、イソシアネート、イソプロペニル、カルボン酸及びアリル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つのペンダントアミン反応性官能成分を含み、フィルム形成時に前記アミノ機能性高分子と架橋し、
前記アミノ機能性高分子は、界面活性剤—安定化アセトアセトキシ機能性高分子とポリ(アルキレンイミン)との反応生成物からなるポリマー (ポリアミノ) エナミンである水性ラテックス。

【請求項 8】

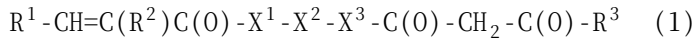
前記緩衝液は、重炭酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム又はこれらの混合物であ

50

る請求項7に記載のラテックス。

【請求項9】

界面活性剤-安定化アセトアセトキシ機能性高分子は、式(1)：

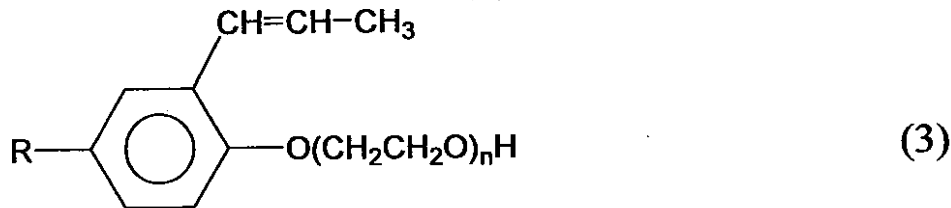


{ここで、 R^1 は水素又はハロゲン、 R^2 は水素、ハロゲン、 C_1-C_6 アルキルチオ基又は C_1-C_6 アルキル基、 R^3 は C_1-C_6 アルキル基、 X^1 及び X^3 は独立なO、S又は式-N(R')-基(R' は C_1-C_6 アルキル基)、 X^2 は C_1-C_{12} アルキレン基、 C_3-C_{12} はシクロアルキレン基である}のモノマー1~40重量%と、非自己重合性界面活性ビニルモノマー0.1~5重量%と、非酸ビニルモノマー75~90重量%とからなり、前記ポリ(アルキレンイミン)はポリ(エチレンイミン)である請求項7又は8に記載のラテックス。

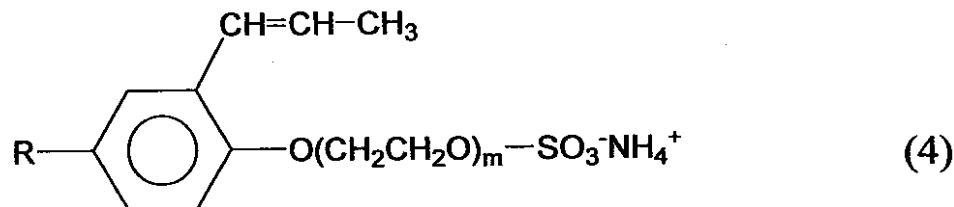
10

【請求項10】

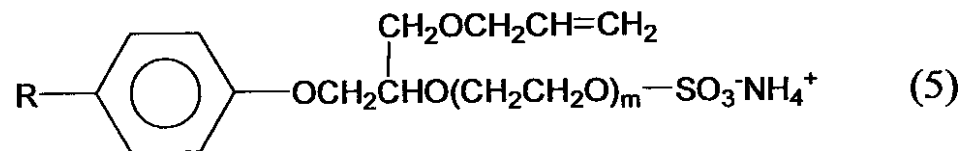
前記式(1)のモノマーは、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシ(メチル)エチルアクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート及びアセトアセトキシブチルアクリレートから選択され、非自己重合性界面活性ビニルモノマーは、次の式(3)、(4)又は(5)のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルであり、



20



30



ここで、Rはノニル又はオクチルであり、nは5~50の範囲、mは15~40の範囲である請求項9に記載のラテックス。

【請求項11】

アミノ機能性高分子粒子5~50重量%(乾燥樹脂重量基準)と、ペンダント機能性高分子粒子50~95重量%(乾燥樹脂重量基準)とを含み、前記アミノ機能性高分子粒子の粒子サイズは45~100nmの範囲であり、前記ペンダント機能性高分子粒子の粒子サイズは45~500nmの範囲である請求項9に記載のラテックス。

40

【請求項12】

前記アミノ機能性高分子粒子の粒子サイズは、25~100nmの範囲である請求項9に記載のラテックス。

【請求項13】

請求項1のラテックスと、添加剤とを含むコーティング組成物であって、前記添加剤は、溶媒、顔料、レベリング試薬、レオロジー試薬、フロー制御試薬、増量剤、反応性融合助剤、艶消剤、顔料湿潤剤、分散剤、界面活性剤、紫外線(UV)吸収剤、UV光安定剤、

50

脱泡剤、消泡剤、沈降防止剤、垂れ防止剤、増粘剤 (bodying agent)、皮張り防止剤、色別れ防止剤、浮き色防止剤、殺菌剤、殺ウドンコ病菌剤、腐食防止剤、増粘剤 (thickening agent)、可塑剤、反応性可塑剤、硬化剤、融合試薬及び請求項 1 のラテックスとは異なる水系のラテックスから選択されるコーティング組成物。

【請求項 1 4】

請求項 2 のラテックスと、添加剤とを含むコーティング組成物であって、前記添加剤は、溶媒、顔料、レベリング試薬、レオロジー試薬、フロー制御試薬、増量剤、反応性融合助剤、艶消剤、顔料湿潤剤、分散剤、界面活性剤、紫外線 (UV) 吸収剤、UV 光安定剤、脱泡剤、消泡剤、沈降防止剤、垂れ防止剤、増粘剤 (bodying agent)、皮張り防止剤、色別れ防止剤、浮き色防止剤、殺菌剤、殺ウドンコ病菌剤、腐食防止剤、増粘剤 (thickening agent)、可塑剤、反応性可塑剤、硬化剤、融合試薬及び請求項 2 のラテックスとは異なる水系のラテックスから選択されるコーティング組成物。

10

【請求項 1 5】

請求項 7 のラテックスと、添加剤とを含むコーティング組成物であって、前記添加剤は、溶媒、顔料、レベリング試薬、レオロジー試薬、フロー制御試薬、増量剤、反応性融合助剤、艶消剤、顔料湿潤剤、分散剤、界面活性剤、紫外線 (UV) 吸収剤、UV 光安定剤、脱泡剤、消泡剤、沈降防止剤、垂れ防止剤、増粘剤 (bodying agent)、皮張り防止剤、色別れ防止剤、浮き色防止剤、殺菌剤、殺ウドンコ病菌剤、腐食防止剤、増粘剤 (thickening agent)、可塑剤、反応性可塑剤、硬化剤、融合試薬及び請求項 7 のラテックスとは異なる水系のラテックスから選択されるコーティング組成物。

20

【請求項 1 6】

水性ラテックスを調製する方法であって、分散する水系のアミノ機能性高分子粒子及び水を含む水性ラテックスと、分散する水系のペンダント機能性高分子粒子及び水を含む水性ラテックスとを混合する工程を含み、前記ペンダント機能性高分子は、カーボネート、エポキシド、イソシアネート、イソプロペニル、カルボン酸及びアシル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つのペンダントアミン反応性官能成分を含み、フィルム形成時に前記アミノ機能性高分子と架橋し、前記アミノ機能性高分子は、界面活性剤－安定化アセトアセトキシ機能性高分子とポリ (アルキレンイミン) との反応生成物からなるポリマー (ポリアミノ) エナミンである方法。

30

【請求項 1 7】

水性ラテックスを調製する方法であって、アンモニウム緩衝液と、分散する水系のアミノ機能性高分子粒子及び水を含む水性ラテックスと、分散する水系のペンダント機能性高分子粒子及び水を含む水性ラテックスとを混合する工程を含み、前記ペンダント機能性高分子は、カーボネート、エポキシド、イソシアネート、イソプロペニル、カルボン酸及びアシル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つのペンダントアミン反応性官能成分を含み、フィルム形成時に前記アミノ機能性高分子と架橋し、前記アミノ機能性高分子は、界面活性剤－安定化アセトアセトキシ機能性高分子とポリ (アルキレンイミン) との反応生成物からなるポリマー (ポリアミノ) エナミンである方法。

40

【請求項 1 8】

前記緩衝液は、重炭酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム又はこれらの混合物である請求項 1 7 に記載のラテックス。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、エマルジョン化学の分野に属する。特に本発明は、種々のコーティング組成物に有用な異なる水系ポリマーのブレンド (配合物) に関する。

背景技術

数多くの産業において、水溶性のコーティング組成物は、伝統的な有機溶剤に基づくコー

50

ティング組成物を置き換え続けている。前述した有機溶媒の例えばペイント、インキ、シーラント及び接着剤は、現在水溶性の組成物として配合される。この水溶性の組成物は、溶媒ベースの組成物に共通に見られる揮発性有機化合物（VOC's）に曝される潜在的な有害性を減少する。有機溶媒ベースから水溶性組成物への移行は、健康及び安全性をもたらすが、水溶性コーティング組成物は溶媒ベースの組成物に期待される性能基準に合致するか、又は上回らなければならない。そのような性能基準に合致又は上回る必要は、特に水溶性コーティング組成物中で使用される水系ポリマー組成物の性質及び特性に認められる。

種々の官能基を有する水系ポリマーは、特定のコーティング組成物に使用され、所望の特性を達成していた。例えば、コーティング組成物は、接着及び張力特性と同様に、良好なフィルム形成、プリント及びブロック耐性を提示しなければならない。アセトアセトキシ及びエナミン官能基を有するポリマーは、そのような性質を持つ水系ポリマーの一例を示し、異なる官能基を有してもよく、水溶性コーティング組成物に有用である。

米国特許5, 296, 530号は、アセトアセチル基を有するポリマーから調製される即硬性コーティングを開示しており、実質的に全てのアセトアセチル基はエナミン官能基に変換されている。例えば、この変換は、アンモニア又は第一アミンで処理によって起こる。このように調製されるコーティングは、アセトアセチル機能性高分子（functional polymer）を含むコーティングよりも太陽光又は紫外線下でより速く硬化するが、アセトアセチル機能性高分子はエナミン型に変換されていない。

米国特許5, 484, 975号及び5, 525, 662号は、機能性アセトアセテート基を含むポリマーの調製を記述しており、重合に続いて、アセトアセテート基が機能性アミンと反応して、エナミンを形成する。得られたポリマーは、コーティング、シーラント、接着剤及び含浸剤を含む種々の用途を有すると報告されている。

米国特許5, 498, 659号は、水溶性キャリアー、少なくとも1つの重合性成分、非重合性多官能アミン及び塩基を含む重合体の配合物を開示している。重合体の成分は、酸機能性及びアセトアセトキシタイプ機能性成分を有する。水溶性重合体配合物は、下地上で架橋重合表面コーティングを生成する。

日本国特許61-21171号（特開昭61-21171号公報）は、2つの別々の液体から成る即硬性接着剤を記述している。第一の液体は、アセトアセチル基を含むポリマー配合物の水溶液及び／又は水溶性エマルジョンである。第二の液体は、ポリエチレンイミンから成る。

現在的水系ポリマー配合物でさえ、これらの組成物の使用について、改善された水溶性コーティング組成物及び水系ポリマーの必要性が残っている。特に、単一の安定した組成物として配合され、得られるコーティングに所望の特性を与えるフィルム形成時に架橋する水系ポリマー組成物が必要とされる。本発明は、そのような必要に応ずるものである。

発明の開示

本発明は、分散する水系のアミノ機能性高分子粒子と、分散する水系のペンダント機能性高分子粒子と、水とを含む水性ラテックスを提供する。好適な実施形態において、本発明のラテックスは、分散する水系ポリマー（ポリアミノ）エナミン（PPAE）粒子；分散する水系ペンダント機能性高分子粒子；及び水を含む。PPAEは、界面活性剤-安定化アセトアセトキシ機能性高分子（SAAP）とポリ（アルキレンイミン）との反応生成物である。本発明の水性ラテックスは、フィルム形成時に架橋を経る水系のポリマー粒子のブレンドを含む、安定なエマルジョンを提供する。ラテックスフィルム又はコーティングは、周囲温度で硬化するか、又は熱的に硬化してもよい。ラテックスは、種々のコーティング組成物、例えばペイント、インキ、シーラント及び接着剤に有用である。

【図面の簡単な説明】

図1は、エポキシド含有ラテックス及びPEI含有ラテックスの大きさの関数として、メチルエチルケトンの等値線プロットを示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、水性ラテックスを提供する。1つの実施形態において、ラテックスは、フィル

10

20

30

40

50

ム形成時に架橋が起こる、分散した水性ポリマー粒子のブレンド（又は混合物）を含む安定なエマルジョンを提供する。本発明のラテックスは、室温又は室温より適度に高い温度で貯蔵されている時は、安定である。さらに、本発明のラテックスから形成されるフィルム又はコーティングは、室温（周囲温度硬化）又は高い温度（熱硬化）で硬化してもよい。水性ラテックスは、分散する水系のアミノ機能性高分子粒子と、分散する水系のペンダント機能性高分子粒子と、水とを含む。言い換えると、本発明の水性ラテックスは、別々の水系アミノ機能性高分子粒子及び別々の水系ペンダント機能性高分子粒子を含む水溶性分散体である。

本発明の水性ラテックスにおいて、ポリマーは一般に水に分散した粒子として存在する。粒子は、構造化されていても又は構造化されていなくてもよい。構造化された粒子は、コア/シェル粒子及び勾配（gradient）粒子を含むが、これに限定されるものではない。ポリマーの粒径（粒子サイズ）は、約25～約500nmまでの範囲としてもよい。小さい粒子のための好適な粒径は、約25～約100nmであり、よい好適には約45～80nmの範囲である。大きい粒子のために好適な粒径は、約110～約450nmまでの範囲である。ポリマー粒子は、一般に球状の形を有する。好適な実施形態において、一般に球状の重合体粒子は、コア部分及びシェル部分を有する。コア/シェルポリマー粒子はまた、マルチローブ形、ピーナッツ形、ドングリ形又はキイチゴ形に調製されてもよい。このような粒子はさらに好適には、コア部分は前記粒子の全体積重量の約20～約80（％）、シェル部分は前記粒子の全体積重量の約80～約20（％）を含む。

本発明によるポリマーの好適な分子量は、重量平均分子量（Mw）で1,000から1,000,000までであり、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって決定される。重量平均分子量のより好適な範囲は、5,000から250,000までである。

本発明によるポリマーのガラス転移温度（Tg）は、約100℃までであってもよい。

本発明の好適な実施形態において、粒子の周囲温度でのフィルム形成が望ましい場合、ガラス転移温度は好適には60℃以下であってもよい。

アミノ機能性高分子

フィルム形成時にアセトアセチル機能性高分子と反応し得るアミノ（NH）基を有するポリマーは、本発明の水性ラテックスにおいてアミノ機能性高分子として使用してもよい。アミノ基は、第一アミン又は第二アミンでもよい。一般に、アミノ基は、アセトアセトキシ機能性高分子と反応するために、ポリマー粒子の表面又は表面近傍に存在させなければならない。アミノ機能性高分子は、アセトアセトキシ機能性高分子と効率的な架橋を可能とするために、十分な数のアミノ基を含まなければならない。典型的なアミノ機能性高分子は、ポリマー（ポリアミノ）エナミン及び例えば米国特許第3,261,796号に記述された、アジリジンとカルボン酸含有ラテックスとの反応によって調製されたポリマーを含むが、これに限定されるものではない。

ポリマー（ポリアミノ）エナミンは、本発明による水性ラテックスに使用されるアミノ機能性高分子の特に好適な基を表す。

界面活性剤含有のアセトアセトキシ機能性高分子（SAAP）をアンモニア、第一又は第二アミンと反応させることにより、本発明による界面活性剤含有エナミン機能性高分子が生成される。ポリマー（ポリアミノ）エナミン（PPE）は、SAAPのポリ（アルキレンイミン）との反応から生じる。ポリマー（ポリアミノ）エナミンは、本発明による水系ポリマー組成物に使用されるアミノ機能性高分子の特に好適な基を表す。本発明によるこれら種々のポリマー、その調製及び関連する好適な実施形態を、以下で論議される。

以下の式（1）のようなアセトアセトキシ官能基を有する非酸モノマーと、非自己重合性表面活性ビニルモノマー及び他の非酸ビニルモノマーの少なくとも1つとのフリーラジカルエマルジョン重合によって、SAAPを調製してもよい。これにより、界面活性剤を含むポリマー粒子と、ペンダントアセトアセトキシ基を有するポリマーとの水性分散物を与える。ここで使用されるものとして、非酸ビニルモノマーは、エチレン不飽和モノマー、非カルボン酸含有モノマーである。ペンダントアセトアセトキシ基は、ポリマーの末端に存在することには厳密に限定されない。ペンダントアセトアセトキシ基はまた、ポリマー

10

20

30

40

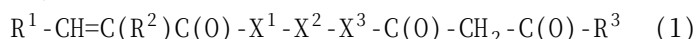
50

の主鎖に結合した基及びさらなる反応で利用できる基を含む。

S A A Pは、約1～約40重量%のアセトアセトキシ機能性モノマー、例えば以下の式(1)のモノマー、約0.05～約20重量%の少なくとも1つの非自己重合性モノマー、表面活性ビニルモノマー及び約60～約90重量%の他の非酸ビニルモノマーを好適に含む。重量百分率は、モノマーの総重量に基づく。より好適には、S A A Pは、約15～約25重量%のアセトアセトキシモノマー、約0.1～約10重量%の少なくとも1つの非自己重合性モノマー、表面活性ビニルモノマー及び約75～90重量%の他のビニルモノマーを有する。

S A A Pを調製する水性乳化重合は、好適には非イオン性界面活性剤及びアニオン界面活性剤の存在下で起こる。非イオン性界面活性剤は、約0.25～約5 p h rの範囲の量で、アニオン界面活性剤は、約0.1～1 p h rの範囲の量で存在してもよい。単位「p h r」は、樹脂の乾燥重量100グラムに対する、列挙された成分例えば界面活性剤の乾燥重量のグラム数で定義され、ここで「樹脂」は、水を除いた全ての重合成分を含む。この乳化重合及び好適な実施形態の局面は、以下で論議される。

アセトアセトキシタイプの機能性を有する種々の非酸ビニルモノマーは、本発明のポリマーを調製するために使用されてもよい。そのようなモノマーの内好適なモノマーは、式(1)のモノマーである：



式(1)のアセトアセトキシタイプモノマーに関して、 R^1 は水素又はハロゲンである。

R^2 は、水素、ハロゲン、 C_1-C_6 アルキルチオ基又は C_1-C_6 アルキル基である。 R^3 は、 C_1-C_6 アルキル基である。 X^1 及び X^3 は、独立なO、S又は式 $-N(R')$ 基であり、ここで、 R' は C_1-C_6 アルキル基である。 X^2 は、 C_2-C_{12} アルキレン基又は C_3-C_{12} シクロアルキレン基である。ここに記載され及び本明細書を通して記載されるアルキル基及びアルキレン基は、直鎖でも枝分かれした基でもよい。式(1)の好適なモノマーは、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシ(メチル)エチルアクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート、アリルアセトアセテート、アセトアセトアミドエチル(メタ)クリレート及びアセトアセトキシブチルアクリレートである。アセトアセトキシエチルメタクリレート(A A E M)は、式(1)の特に好適なモノマーを表わしたものである。

使用できる適切な非酸ビニルモノマーは、例えば以下のものを含むが、これに限定されるものではなく、すなわち、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；ブチルアクリレート；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；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；オクチルアクリレート；オクチルメタクリレート；イソオクチルアクリレート；イソオクチルメタクリレート；トリメチロールプロピルトリアクリレート；スチレン； α -メチルスチレン；グリシジルメタクリレート；カルボジイミドメタクリレート； C_1-C_{18} アルキルクロトネート；ジ- n -ブチルマレエート；ジオクチルマレエート；アリルメタクリレート；ジアリルマレエート；ジアリルマロネート；メトキシブテニルメタクリレート；イソボルニルメタクリレート；ヒドロキシブテニルメタクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート；アクリロニトリル、塩化ビニル；エチレン；ビニルエチレンカーボネート；エポキシブテン；3,4-ジヒドロキシブテン；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；メタクリルアミド；アクリルアミド；ブチルアクリルアミド；エチルアクリルアミド；ビニル(メタ)アクリレート；イソプロペニル(メタ)アクリレート；脂環式エポキシ(メタ)アクリレート；及びエチルホルムアミドを含む。このようなモノマーは、「The Brandon World wide Monomer Reference Guide and Source book」、第二版、1992、ブランドンアソシエーツ、メリーマック、ニューハンプシャー及び、「Polymers and Monomers」、1996-1997、Polyscience社のカタログ、ウォリントン、ペンシルバニア等に記載されている。

ポリマーの安定性を増大するために、少量(約0.4 p h r)のAMP S、ナトリウム-

10

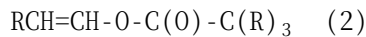
20

30

40

50

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホナート及び他の安定化モノマーをS A A Pに混合してもよい。このような安定化モノマーをポリマーに添加することにより、ポリアルキレンイミンを添加してP P A Eを形成する際の凝集防止を援助する。このような安定化モノマーの高いレベルは、ラテックス中のポリマー粒子間に水膜層を生成し、又はフィルム形成を中断する。A M P Sは、L U B R I Z O L 2 4 0 5の商品名でL u b r i z o l社から入手できる。一般式(2)のビニルエステルは、非酸ビニルモノマーの他の例を表す：

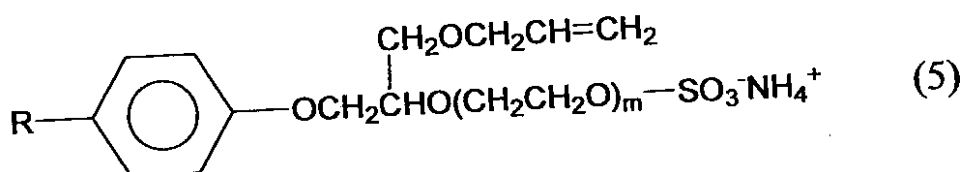
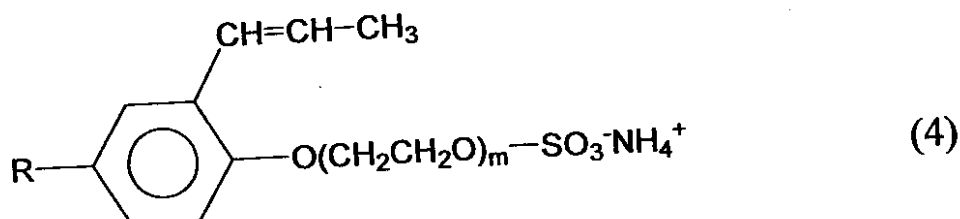
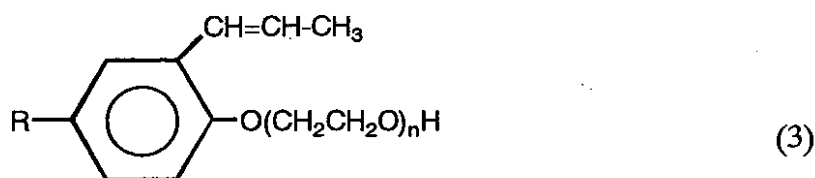


式(2)において、Rは独立な水素又は炭素原子12までのアルキル基である。式(2)の特定のモノマーは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O}))-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O}))-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$ 及び $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3$ を含む。ビニルエステルモノマーもまた、シェール化学会社からV E O V A 5、V E O V A 9、V E O V A 1 0及びV E O V A 1 1として入手できるV E O V A系列のようなビニルアルコールのビニルエステルを含む(O. W. Smith, M. J. Collons, P. S. Martin, and D.R. Bassett, Prog. Org. Coating 22, 19(1993)参照)。

他の好適な実施形態として、S A A Pはまた、湿潤付着性(wet adhesion)を促進することが知られている窒素含有非酸ビニルモノマーを含有してもよい。例えば、典型的な湿気接着モノマーは、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート；ジメチルアミノエチルメタクリレート；ジエチルアミノエチルメタクリレート；N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド；2-*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート；N-(2-メタクリルアミド-エチル)エチレンウレア；及びN-(2-メタクリロイロキシ-エチル)エチレンウレアを含む。N-(2-メタクリロイロキシ-エチル)エチレンウレアは、R o h a m e r e 6 8 5 2-Oの商品名で水中50%溶液として、及びR o h a m e r e 6 8 4 4の商品名で水中25%溶液として、R o h m T e c hから入手できる。N-(2-メタクリルアミド-エチル)エチレンウレアは、W A Mの商品名でR h o n e - P o u l e n c社から入手できる。

酸ビニルモノマーの少量はまた、本発明によるS A A Pを調製するために使用されてもよい。例えば、このような酸ビニルモノマーは、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸及びモノビニルアジペートを含む。S A A Pに酸ビニルモノマーを混合することは、得られたラテックスの粘性を増大し、本発明によるエナミン機能性高分子の形成に有害な効果を有するかもしれない。一般に、これらのモノマーは、少量で使用される。好適には、例えば、酸ビニルモノマーの量は、0~5 p h rの範囲である。より多い量は、所望の効果、例えば粘性の増加を達成するために使用されてもよい。

S A A Pの調製には、例えば上述した非酸ビニルモノマーと、少なくとも1つの非自己重合可能な表面活性ビニルモノマー(さらに非自己重合可能なエチレン不飽和界面活性剤又は反応性界面活性剤)とを反応させる。別個なポリマー界面活性剤を形成するためにそれ自体で重合するよりむしろ非自己重合可能な界面活性剤モノマーは、実質的に(好適には完全に)本発明のポリマーに混合される。したがって、界面活性剤はポリマーの一部になる。例えば、プロペニルフェニル又はアリル基を有する非自己重合界面活性剤が好適である。実施例は、アニオン性スルフェート又はスルホネートであるM A Z O N(登録商標名)、S A M 1 8 1, 1 8 3, 1 8 4, 2 1 1界面活性剤として、及び非イオン性界面活性剤であるM A Z O N(登録商標名) S A M 1 8 5-1 8 7界面活性剤として、P P G I n d u s t r i e s社から販売される表面活性モノマーを含む。他の非自己重合性表面活性ビニルモノマーは、N I O G E N R N、A Q U A R O N又はH I T E N O L界面活性剤の名称で第一工業製薬から販売されるマクロモノマーを含む。これらは、一般式(3)、(4)及び(5)のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル化合物を含む：



式(3)、(4)及び(5)において、Rはノニル又はオクチルであり、n及びmは、好適には整数でそれぞれ15～50及び15～40である。より好適には、nは20～40、mは15～25の範囲である。HITENOLRN、HITENOLHS-20及びHITENOLA-10製品は、特に好適な非自己重合性表面活性モノマーである。他のこのような重合可能な界面活性剤には、TREMELF-40の商品名でヘンケル社から販売されるナトリウムアルキルアリルスルホスクシネートが含まれる。

SAP(本発明で有用な他のポリマーも同様に)は、当業界において知られている乳化重合技術を使用して調製されてもよい。ポリマーは、当業界において知られており、フリーラジカル乳化重合技術を使用して調製されてもよく、構造化(structured)された粒子又は構造化されてない粒子を生成する。上述のように、構造化粒子は、例えばコア/シェル粒子、キイチゴ粒子及び傾斜-gradient)粒子を含む。乳化重合の業界で知られている連鎖移動剤、開始剤、還元剤、緩衝液及び触媒は、ポリマーを調製するために使用されてもよい。

典型的な連鎖移動剤は、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオネート、n-ブチル3-メルカプトプロピオネート、オクチルメルカプタン、イソデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、アリルメルカプトプロピオネート、アリルメルカプトアセテート、クロチルメルカプトプロピオネート、クロチルメルカプトアセテート、及び、米国特許第5,247,040号により教示される反応性連鎖移動剤は、本発明明細書に組み入れられる。特に、2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオネートは、好適な連鎖移動剤を表す。

典型的な開始剤は、過酸化水素、カリウム又はアンモニウムペルオキシジスルフェート、過酸化ジベンゾイル、過酸化ラウリル、過酸化ジターシャリーブチル、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、t-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイルなどである。

適当な還元剤は、重合速度を増大するものであり、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、ヒドロ亜硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸及びこれらの混合物を含む。

重合触媒は、重合速度を増大する化合物であり、上述された還元剤との組み合わせで、反応条件下における重合開始剤の分解を促進する。適当な触媒は、遷移金属化合物、例えば硫酸第一鉄7水和物、塩化第一鉄、硫酸第二銅、塩化第二銅、酢酸コバルト、硫酸コバル

10

20

30

40

50

ト及びこれらの混合物を含む。

上述のように、S A A Pを調製する乳化重合は、好適には水中で、かつ、非イオン性界面活性剤及び／又はアニオン界面活性剤の存在下で行われる。適当な非イオン性界面活性剤は、アルキルポリグリコールエーテル例えばラウリル、オレイル及びステアシルアルコールのエトキシ化生成物のような界面活性剤、アルキルフェノールポリグリコールエーテル例えばオクチル又はノニルフェノール、ジイソプロピルフェノール及びトリイソプロピルフェノールのエトキシ化生成物のような界面活性剤を含む。好適な非イオン性界面活性剤は、ユニオンカーバイドから入手できるT E R G I T O L 1 5 - S - 4 0及びT E R G I T O L N P - 4 0界面活性剤である。T E R G I T O L 1 5 - S - 4 0界面活性剤（C A S # 6 8 1 3 1 - 4 0 - 8）は、炭素数が11-15個の直鎖第二アルコール及びエチレンオキシドの混合物の反応生成物である。T E R G I T O L N P - 4 0界面活性剤は、ノニルフェノール及び約40モルのエチレンオキシドの反応生成物である。好適な他の非イオン性界面活性剤は、A i r P r o d u c t sから入手できるS U R F Y N O L 4 8 5及びS U R F Y N O L 4 8 5 W界面活性剤である。

本発明で使用するアニオン界面活性剤は、アルキル、アリアル又はアルキルアリアルスルホネート、スルフェート、ホスフェート等のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩のような界面活性剤を含む。例えば、これらのアニオン界面活性剤は、ラウリル硫酸ナトリウム、ナトリウムオクチルフェノールグリコールエーテルスルフェート、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、ナトリウムラウリルジグリコールスルフェート、及びアンモニウムトリターシャリーブチルフェノール、及びペンタ及びオクタグリコールスルホネート、スルホスクシネート塩例えばスルホ琥珀酸の二ナトリウムエトキシ化ノニルフェノールの半エステル、二ナトリウムn-オクチルデシルスルホスクシネート、ナトリウムジオクチルスルホスクシネートなどを含む。N-オクチルデシルスルホスクシネートの35%水溶液であるA E R O S O L 1 8界面活性剤、ナトリウムジオクチルスルホスクシネートの75%水溶液であるA E R O S O L O T - 7 5界面活性剤、二ナトリウムアルキルスルホスクシネートの50%水溶液であるA E R O S O L 5 0 1は、Cytec Industriesから入手でき、好適なアニオン性界面活性剤である。

水分散性及び水溶性ポリマーはまた、本発明の水性ラテックスの界面活性剤／安定化剤に使用されてもよい。このような重合安定化剤の例には、米国特許第4,946,932号及び第4,939,233号に記載される水分散性ポリエステル、米国特許第4,927,876号及び第5,137,961号に記載される水分散性ポリウレタン、及び米国特許第4,839,413号に記載されるアルカリ可溶性アクリル樹脂が含まれる。セルロース誘導体及びポリビニールアルコールもまた、使用されてもよい。

P P A Eを形成するために、S A A Pはポリ（アルキレンイミン）と反応する。一般に、ポリ（アルキレンイミン）は、第一、第二及び第三アミン基を含む。ポリ（アルキレンイミン）の第一及び第二アミン基は、S A A P上でペンダントアセトアセトキシ基と反応してエナミン結合を形成し、ポリマー（ポリアミノ）エナミン又はP P A Eを生成する。本発明に用いられるポリ（アルキレンイミン）は、約800～約750,000の重量平均分子量を有してもよい。ポリ（アルキレンイミン）は、好適にはポリ（エチレンイミン）（P E I）であり、より好適には、P E Iは約800～約25,000の重量平均分子量を有する。P E Iは、第一、第二及び第三アミン基をそれぞれ1.5:1.4:1.0の比率で含んでもよい。このようなP E I化合物は、多くの販売元から商業的に入手でき、B A S F社から入手できるP O L Y M I Nポリ（エチレンイミン）及びL U P A S O L T Mポリ（エチレンイミン）を含む。

P P A Eを形成する反応は、適切なポリ（アルキレンイミン）をS A A Pのエマルジョンに加え、攪拌することによって達成されてもよい。NH基のアセトアセトキシ基に対するモル比である約1～約8、好適には約2～約5を達成するために、十分な量のポリ（アルキレンイミン）を使用すべきである。ペンダントアセトアセトキシ基を有するポリマーに加えられるポリ（アルキレンイミン）の量は、約5 p h r（100グラムの乾燥重量樹脂に対するポリ（アルキレンイミン）の乾燥重量）～約30 p h r、好適には約約8 p h r

～約 25 phr の範囲である。ポリマーの水性エマルジョンは、周囲温度で約 15～30 分間混合される。直接法で PPAE を調製するとき、ペンダントアセトアセトキシ基を有するポリマーを含む反応混合物は、ポリ（アルキレンイミン）を加える前に冷却する必要がある。

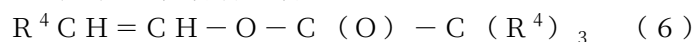
ペンダントー機能性高分子

本発明のラテックスブレンドに使用されるペンダントー機能性高分子は、少なくとも 1 つのペンダントアミン反応性機能成分を有するポリマーを含む。ペンダントアミン反応性機能成分は、カーボネート基、エポキシド基、イソシアネート基、イソプロペニル基、カルボン酸基又はアリル基であってもよい。ペンダントアミン反応性機能成分は、ポリマー粒子の表面又は近傍に存在しなければならない。ペンダントアミン反応性機能成分を粒子の表面又は近傍に有することによって、アミノ機能性高分子とのフィルムを形成する架橋が達成される。ペンダントアミン反応性機能成分は、ポリマーの主鎖と同様に、ポリマーの末端に位置してもよい。

ペンダントー機能性高分子は、少なくとも 1 つのペンダントアミン反応性機能成分、例えばカーボネート基、エポキシド基、イソシアネート基、イソプロペニル基、アリル基、カルボン酸基又は他のアミン反応性基を含むモノマーのホモポリマーである。ペンダントー機能性高分子はまた、ペンダント機能性高分子の混合物を含んでもよい。好適には、ペンダントー機能性高分子は、例えばペンダントー機能性高分子と他のビニルモノマーとのコポリマーであり、上述した非酸ビニルモノマーに限定されるものではない。例えば、非アセトアセトキシ機能化ビニルモノマーは、エチレン性不飽和化合物、例えば置換及び／又は非置換アクリレート、ビニルエステル、スチレン誘導体等を含む。このようなビニルモノマーの典型的なリストは、米国特許第 5,539,073 号及び第 5,371,148 号に見出され、これらの文献を本願明細書に組み入れる。

一般に、ペンダントー機能性高分子は、慣用のフリーラジカルで開始する懸濁又は乳化重合技術によって調製される。重合は、水溶性又は水分散性フリーラジカル開始剤によって開始され、所望により還元剤と組み合わせられ、適切な温度、通常 55℃～90℃の範囲で行われる。モノマーの重合は、バッチ式、セミバッチ式又は連続モードで行われてもよい。上述され実施例で示される乳化重合技術は、ペンダントー機能性高分子を調製するために好適に使用される。

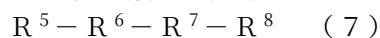
本発明による加水分解可能なカーボネート成分を含むペンダントー機能性高分子は、一般式 (6) の化合物を含む：



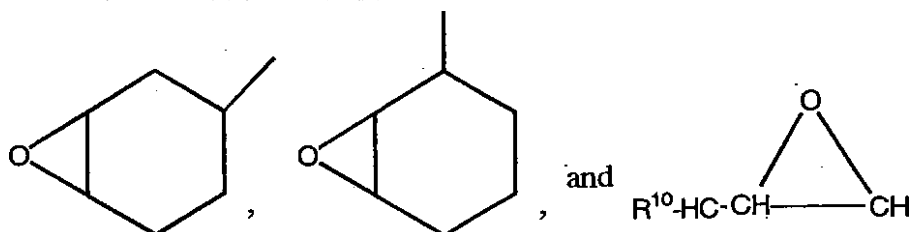
ここで、 R^4 は独立な水素又は C_1-C_{12} のアルキル基である。式 (6) の特定のモノマーは、 $CH_2=CH-O-C(O)-C(CH_3)_3$ ($CH_2=CH-O-C(O)-CH(C_2H_5)(C_4H_9)$) ($CH_2=CH-O-C(O)-CH_3$) 及び $CH_2=CH-O-C(O)-CH_2CH_3$ を含む。

共重合の際に、カーボネート機能性モノマーは、モノマーの総量に基づいて 2～24 重量％で存在させる。好適には、カーボネート機能性モノマーは、モノマーの総量に基づいて 6～12 重量％で存在させる。

本発明による他の好適な加水分解可能なペンダント成分は、エポキシド成分である。本発明による加水分解可能なエポキシド成分を含む適当なペンダントアミン反応性機能モノマーは、一般式 (7) のモノマーを含む：



ここで、 R^5 は以下から選択される：



10

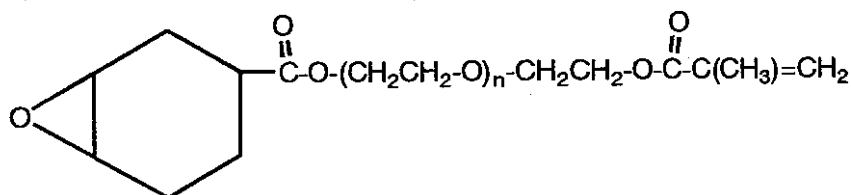
20

30

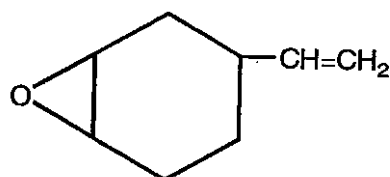
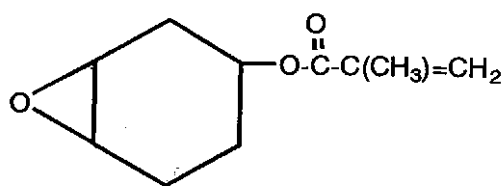
40

50

ここで、 R^{10} は水素又は C_1-C_3 のアルキル基； R^6 は $-C(=O)-O-$ 又は $O-C(=O)-$ 基； R^7 は、 $-(CH_2CH_2-O)_n-CH_2CH_2-O-C(=O)-$ 又は C_1-C_6 のアルキル基であり、 $0 \sim 100$ の整数； R^8 は $-CHR^9=CHR^9$ であり、 R^9 は同一又は異なり、水素又はメチル基から選択される。 R^8 は直接 R^5 に結合していてもよく、あるいは、 R^8-R^7 は直接 R^5 に結合していてもよい、あるいは、 R^8 は R^5-R^6 基に結合していてもよい。例として、式(7)のモノマーは、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、

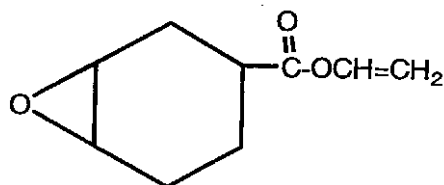


10



20

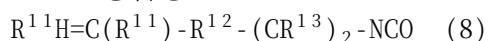
及び



30

を含む。コポリマーにおけるエポキシド機能性モノマーの重量パーセントは、モノマーの総量に基づき、 $2 \sim 24$ 重量%、好適には $6 \sim 12$ 重量%である。

本発明による加水分解可能な他のペンダント機能成分は、イソシアネート基である。本発明による加水分解可能なイソシアネート成分を含む適当なモノマーは、一般式(8)のモノマーを含む：



ここで、 R^{11} は水素又はメチル基； R^{12} は、 C_1-C_{20} のアルキル基、 C_3-C_8 のシクロアルキル基、アリール基、 $-C(=O)-O-$ 基又は $C(=O)-O-R^{14}-$ 基であり、 R^{14} は C_1-C_{20} のアルキル基； R^{13} は独立な水素又は C_1-C_3 のアルキル基である。「アルール」は、フェニル、ナフチル又はアントラセニル基として定義され、各水素原子は C_1-C_{10} のアルキル基、好適には C_1-C_6 のアルキル基より好適にはメチル基である。従って、フェニル基は $1 \sim 4$ 倍、ナフチルは $1 \sim 6$ 倍置換されていてもよい。 R^{12} がフェニルである場合、式(8)の $R^{11}CH=C(R^{11})-$ 及び $-(CR^{13})_2-NCO$ 基は、オルト、メタ又はパラ位であってもよい。この前後における「アルキル」は、直鎖又は枝分かれしたアルキル基を意味する。「シクロアルキル」基は、 C_1-C_{10} のアルキル置換基であってもよい。イソシアネート成分を含む好適なモノマーは、 m -イソプロペニルー α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート)である。

40

カルボン酸基を含むペンダント機能性高分子は、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸及びモノビニルアジペートを含むが、これらに限定されるものではない

50

。

本発明の水性ラテックス

本発明の水性ラテックスにおいて、アミノー機能性高分子粒子は（好適には P P A E 粒子）、乾燥樹脂を基準にして約 5 ～約 50 重量%、より好適には約 10 ～約 25 % で存在してもよい。ペンダントー機能性高分子は、乾燥樹脂を基準にして約 50 重量% ～約 95 重量% で存在してもよい。ペンダントー機能性高分子は、より好適には、乾燥樹脂を基準にして約 75 重量% ～約 90 重量% で存在してもよい。

以下の例は、本発明による水性ラテックスの調製を示す。一般に、本発明のラテックスは、アミノー機能性高分子粒子水溶性ラテックスをペンダントー機能性高分子粒子水溶性ラテックスと混合することによって調製される。従って、本発明の水性ラテックスは、「ワンパック」のプレミックスラテックス又は使用前に混合する「ツーパック」であってもよい。アミノー機能性高分子粒子及びペンダントー機能性高分子粒子を含む本発明による水性ラテックスの有利な安定性のために、「ワンパック」ラテックスが好適である。上述で論議された界面活性剤は、好適にはラテックスの成分であり、混合の前後において安定性を提供する。本発明のラテックスはまた、ラテックス組成物中に他の既知の添加剤を含んでもよく、米国特許第 5, 371, 148 号に記載されているように、他の乳化重合又は配合方法を使用してもよく、この文献を本願明細書に組み入れる。

本発明の好適な実施形態は、分散する水系のアミノー機能性高分子粒子（好適には P P A E 粒子）；分散する水系のペンダントー機能性高分子粒子；及び緩衝液（特にアンモニウム基ベースの緩衝液）を含むラテックスに関する。本発明の水性ラテックスの pH は、調節することができ及び／又は緩衝液、例えば重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、リン酸ニ水素アンモニウム、ポリアクリレートのアンモニウム塩又はこれらの緩衝液の混合物を使用できる。例えば重炭酸アンモニウムのような緩衝液化合物は、混合に先立ち又は最終的なラテックスに、アミノー機能性高分子粒子又はペンダントー機能性高分子粒子に添加してもよい。好適には、緩衝液は最終的に配合されたラテックスに添加される。

アンモニウム緩衝液が使用されるとき、アミノー機能性高分子粒子には、アンモニウムイオン及びアミノ基の間で平衡が存在する。約 7.0 ～9.2 の範囲、好適には 8.4 ～9.2 の範囲の pH 値を有するラテックスは、アンモニウム緩衝液を使用して達成される。さらに、本発明による緩衝液が加えられたラテックスは、高い温度で長期間に渡り安定性が増大（貯蔵寿命）する。

本発明の水性ラテックスは、紙、木及びプラスチックのために建築物のコーティング、メンテナンスコーティング、工業用のコーティング、自動車のコーティング、織物コーティング、インキ、接着剤及び紙、木及びプラスチックのコーティングのような種々のコーティング組成物に有用である。従って本発明は、本発明の水性ラテックスを含むそのようなコーティング組成物に関する。本発明のラテックスは、既知のポリマーラテックスと同様にそれらのコーティング組成物に混合してもよく、従来の成分及び組成物の添加剤と共に使用することができる。コーティング組成物は、透明又は着色されていてもよい。架橋能力、接着特性及び抵抗特性の点で、本発明の水性ラテックスは、種々のコーティング組成物に新規及び／又は改善された性質を与える。

本発明の水性ラテックスを含むコーティング組成物の調製の際に、コーティング組成物を種々の表面、下地又は物品、例えば紙、プラスチック、スチール、アルミニウム、木、石膏ボード又はメッキされたシート（活性化され又は活性化されていない）に適用されてもよい。表面、下地又はコーティングされる物品により、一般に使用されるコーティング組成物のタイプが決定される。コーティング組成物は、当業界において知られている手段を使用して適用できる。例えば、コーティング組成物は吹付けによって又は下地をコーティングすることによって適用されてもよい。一般に、コーティングは加熱によって乾燥されてもよいが、好適には風乾される。有利には、本発明の水性ラテックスを使用しているコーティングは、加熱により又は周囲温度で硬化される。他の局面として、本発明は、本発明のコーティング組成物でコーティングされた、成形又は形成された物品に関する。

本発明によるコーティング組成物は、本発明の水性ラテックス、水、溶媒、顔料（有機又

10

20

30

40

50

は無機の) 及び/又は他の添加剤及び当業界で知られている充填剤を含んでもよい。溶媒が使用されるときは、水に混和できる溶媒が好適である。

例えば、本発明のラテックス塗料組成物は、本発明の水性ラテックス、顔料及びラテックス塗料で使用される一つ以上の添加剤又は充填剤を含んでもよい。このような添加剤又は充填剤には、レベリング試薬、レオロジー試薬及びフロー制御試薬、例えばシリコーン、フルオロカーボン、ウレタン又はセルロース誘導体；増量剤；例えば米国特許第5, 349, 026号に記載されているような反応性融合助剤；艶消剤；顔料湿潤剤及び分散剤及び界面活性剤；紫外線(UV)吸収剤；UV光安定剤；着色顔料；増量剤；脱泡剤及び消泡剤；沈降防止剤、垂れ防止剤及び増粘剤；皮張り防止剤；色別れ防止剤及び浮き色防止剤；殺菌剤及び殺ウドンコ病菌剤；腐食防止剤；糊料；可塑剤；反応性可塑剤；硬化剤；又は融合試薬が含まれるが、これらに限定されるものではない。このような添加剤の特定の例は、National Paint & Coatings Association (1500 Rhode Island Avenue, NW, Washington, D. C. 20005) により発行された「Raw Materials Index」に見出すことができる。

本発明の水性ラテックスは、単独、又は他の従来の水系ポリマーとともに利用されることができる。このようなポリマーは、水分散ポリマー、例えばポリエステル、ポリエステルアミド、セルロースエステル、アルキド樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、ビニルアクリルポリマー、スチレン-ブタジエンポリマー、酢酸ビニル-エチレンコポリマー等を含むが、これらに限定されるものではない。所定の他の水分散性ポリマーと組み合わせて使用される本発明の水性ラテックスは、架橋能力、接着特性及び抵抗特性に加えて、最終組成物に対して独特な利点をもたらす。PPAEは、好適なアミノ-機能性高分子として提供される時、ポリマーラテックス中に残るモノマーを含む残余の α , β -不飽和カルボニル基又は電子吸引基を掃去する能力を有する。言い換えると、PPAEは、Michael (マイケル) 付加反応を介して、残ったモノマー、例えば α , β -不飽和酸、 α , β -不飽和エステル、 α , β -不飽和アミド及び α , β -不飽和ニトリルを掃去する。組成物を使用するとき、これらのモノマーを除去することは、モノマーに伴う彼らと関連する臭気を除去することができるだけでなく、健康及び安全性を改善することもできる。

以下の実施例は、本発明を説明するためであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明による種々のコーティング組成物の実施例は、以下の原料を使用する：

DOWICIL 75は、ダウケミカル社(Midland, MI)から販売される防腐剤である。

LUPASOLG 35ポリ(エチレンイミン)、MW2000は、BASFにより水中の50%として販売。

TAMOL 1124及びACRYSOL SCT-275は、Rohm & Haas社から販売される分散剤である。

SCT 275のレオロジー調節剤(増粘剤)は、Rohm & Haas社から販売。

FOAMASTERAP及びFOAMASTERVF脱泡剤は、Henkel社から販売。

TI-PURER-900酸化チタン(IV)顔料は、DuPont社から販売。

TRITONCF-10界面活性剤は、Union Carbide社から販売。

CELLOSIZ 4400Hレオロジー調節剤はUnion Carbide社から販売。

FC-430フルオロ界面活性剤(98.5%の固形物)は、3M社(St. Paul, Minnesota)から販売。

SURFYNOL 104, 104DPM及び485W製品(50%の固形物)は、Air Products and Chemicals社(Allentown Pennsylvania)から販売。

TEXANOLは、Eastman Chemical社(Kingsport, TN)によって製造されるエステルアルコール溶媒である。

t-ブチルヒドロペルオキシドは、水中70%溶液として使用した。

以下の方法は、本発明により調製されたコーティング及びフィルムを評価するために使用した。

ラテックスゲルフラクション／膨潤比率：

ラテックスゲルフラクション（LGF）は、ラテックスサンプル中でポリマーの溶解しない重量分率を決定することによって得られる。ラテックス膨潤比率（LSR）は、ラテックスサンプル中の不溶重量部分の乾燥重量に対する、選択された溶媒（重量基準）中に膨潤した不溶ポリマー重量の比率を決定することによって得られる。平均値は、溶剤としてアセトンで3回又は4回の測定から決定される。

使用される手順は、次の通りである。各サンプル決定のために、遠心分離管は減圧炉中120℃で90分間加熱され、P₂O₅のデシケーター中で冷却され、重量が測定される（W1）。十分な量のラテックスが調製されたチューブに加えられ、溶媒が添加され約1%溶液が調製され、ラテックス重量を測定する（W2）。チューブの約3/4まで、溶媒がチューブに加えられ、溶液は一晩放置される。翌日、サンプルは75, 530 rpmで30分間遠心分離される。チューブ中の透明な液体部分は、除去される。残っているポリマーゲルは、追加の溶媒で洗浄される。遠心分離及び洗浄ステップは、2回以上繰り返す。最後に、透明な液体部分を除去し、湿潤ゲルを含むチューブの重量を測定する（W3）。湿潤ゲルを含むチューブは、強制空気炉中80℃で一晩加熱され、次いで真空炉中120℃で約3時間加熱され、P₂O₅上のデシケーター中で冷却される。乾燥固形物を加えたチューブの重量が測定され、加熱操作の吸引は、再現可能な重量が得られるまで繰り返される（W4）。計算は、以下の式に従って行われた：

$$LGF = (W4 - W1) / (W2 * TS)$$

$$LSR = (W3 - W1) / (W4 - W1)$$

ここで、TSはラテックスの固形物の重量分率である。

恒温及び恒湿室：

フィルムが調製され、フィルム測定は恒温及び恒湿室（CTH）においてASTM標準条件下で、研究室試験を73.5 ± 3.5 °F（23 ± 2℃）及び相対湿度50 ± 5%で行った。

抵抗性最小フィルム形成温度：

抵抗性最小フィルム形成温度（MFFTレジスト）は、乾燥時にフィルムが融合する温度範囲に設定されたMFFTバーセット上に、4ミルの厚さでアプリケーションキューブで施した湿潤ラテックスフィルムをキャストし、30分後、MFFTバー冷端部から熱端部にフィルムを介して黄銅へら刃の縁部を引き寄せ、及び刃が実験者に著しい抵抗を与えるときの温度を記録することにより、決定される。

張力：

引張試験は、CTH室において、一定割合の伸び試験機であるUnited Tensile Tester Model STM-1-PCについて行われた。フィルムサンプルは、サンプルを剥離紙上に7ミルのキャストバーでキャストし、フィルムを所望時間上述の条件下で乾燥し、1"幅のダイでドッグボーン（dogbone）形状の薄膜サンプルを切断することにより得られる。フィルムは、張力試験グリップにマウントされて膜厚が測定され、5ポンドー力のロードセルを使用して1"/分のクロスヘッドスピードで試験した。10個のサンプルを作動させ、より大きい破壊応力を有する5個のサンプルを、ASTMD 2370に従って報告される全ての張力値のために平均化される。

フィルムゲルフラクション（FGF）及びフィルム膨潤比率（FSR）：

フィルムゲルフラクション（FGF）は、乾燥フィルムサンプル中のポリマーの不溶性重量分率を決定することによって得られる。フィルム膨潤比率（FSR）は、乾燥フィルムサンプル中の不溶重量分率の乾燥重量に対する、選択された溶媒（重量基準）中で膨潤した不溶性ポリマー重量分率の比率を決定することによって得られる。平均値は、溶媒としてのアセトンで4回測定した値から決定する。

使用される手順は、次の通りである：各サンプルの決定のために、4" x 4"の325-メッシュスチールスクリーン及び金属秤量ボートを真空炉中120℃で90分間加熱し、

P₂O₅上で30分間冷却し、重量を測定した（それぞれW1及びW2）。ラテックスフィルムは、一定温度及び湿度下で必要日数湿乾燥された後、又は所定の時間及び温度でオーブン中で加熱された後、フィルの一部が切断され、重量が測定され（W3）、アルミニウムパン中に置かれ、脇に置かれる。他のフィルムサンプルは切断され、重量測定され（W4）、過剰の溶媒が入ったねじ蓋付き瓶中に配置され、恒温で16時間振盪機により処理された。フィルムゲルは、スクリーンを通して瓶から得た溶液及び湿潤固形物を注ぐことによって回収され、保持された湿潤固形物及びスクリーンの重さを加えた重量を測定した（W5）。この点で、アルミニウムボート中の固形物及びフィルムサンプル並びにスクリーンは、矯正空気炉中80℃で一昼夜乾燥され、次いで、真空炉中に120℃で3時間置かれ、P₂O₅上デシケータで30分間冷却された。サンプルは重量測定され、加熱操作の真空引きは、スクリーン及び乾燥固形物（W6）並びにアルミニウムボート中のフィルムサンプル（W7）について再現性ある重量値が得られるまで繰り返す。計算は、以下の式によって行った：

$$FGF = (W6 - W1) / [(W4) * [(W7 - W2) / W3]]$$

$$FSR = (W5 - W1) / (W6 - W1)$$

黄色度インデックス：

7ミルの湿潤エマルジョンフィルムを、ポリエステルシート上でキャストする。コーティングしたポリエステルシートとコーティングしていない対照標準のポリエステルシートとを、所定条件下で乾燥させる。黄色度インデックスは、L, a, bモードの色彩計を使用して、透明なエマルジョンフィルム及び白色の対照標準の一番上に置かれた対照標準パネルを測定したものである。

色度

7ミルの湿潤エマルジョンフィルムを、ポリエステルシート上でキャストする。コーティングしたポリエステルシートとコーティングしていない対照標準のポリエステルシートとを、所定条件下で乾燥させる。色度インデックスは、L, a, bモードの色彩計を使用して、透明なエマルジョンフィルム及び白色の対照標準の一番上に置かれた対照標準パネルを測定したものである。

メチルエチルケトンの抵抗性：

特定の条件で乾燥されたフィルムは、絶えずメチルエチルケトン（MEK）で濡らした。データは、約1500gの全重量について、腕上に置かれる1kgの重りで、クロックメータ（crook meter）を使用して得られた。パネル上のフィルムの漏出が最初に観察されたとき、テストを終了する。データは、MEKダブルラブ（double rubs、前後の1セット）として報告された。全てのデータは、3つの結果の平均値である。

ペイント粘性：

ペイント粘性（クレブスユニット（KrebsUnits））は、KrebsStormer粘度計を使用して24時間後に測定した。

光沢：

ASTM法D523による鏡面光沢の試験方法に従ってBYK-Gardnerにより、マイクロトリグロスメータ（micro-tri-glossmeter）を使用して、6ミル（湿潤）厚手のフィルムをLeneta 2B不透明紙上にキャストし、24時間後に光沢を測定した。

粘着抵抗性：

フィルムを所定回数乾燥した後1psiの圧力を使用して、「建築物ペイントの粘着抵抗性」のためのASTM4946試験方法に従って、6ミル（湿潤）のフィルムをLeneta 2B不透明紙上にキャストし、粘着抵抗性を決定した。加熱された粘着抵抗性は、強制空気炉中120°Fにおいて1psiの圧力で30分間塗装された表面に対向して決定された。試験は数値的に格付けされ、1の格付けは100%通過を示し塗装表面はノイズなしに分離して持ち上げられる。2の格付けは、塗面は分離するがフィルムの劣化は起こらないことを示し、3の格付けは、2つの表面が分離した時、塗面が破壊されることを示し、4の格付けは、100%失敗を示し、塗面は互いに完全に流れ、フィルムは分離時に完全に破壊されることを示す。

10

20

30

40

50

塗装抵抗性：

フィルムを所定回数乾燥した後、チーズクロス (cheesecloth) 4 層上に置かれた # 6 ブラックラバーストッパー上に 4 p s i の圧力を使用して、「建築物ペイントの塗装抵抗性」のための A S T M D 2 0 6 4 - 9 1 試験方法に従って、6 ミル (湿潤) のフィルムを L e n e t a 2 B 不透明紙上にキャストし、塗装抵抗性を決定した。加熱された塗装抵抗性は、強制空気炉中 1 2 0 ° F において 4 p s i の圧力で 3 0 分間折り畳んだチーズクロス (上述の) に対して決定された。試験は数値的に格付けされ、1 の格付けは 1 0 0 % パスを示し境界がない (クロスを持ち上げた時に後ろに塗装が残らない) 場合であり、2 の格付けは境界がある (多少痕跡が観察) 場合であり、3 の格付けは 1 0 0 % 失敗 (チーズクロスはフィルムで飽和) の場合を表す。

10

スクラブ抵抗性：

スクラブ抵抗性は、以下に述べる建築物コーティングのスクラブ抵抗性のための A S T M D 2 4 8 6 試験方法に従って決定した。コーティングを 7 ミルでスクラブテストチャートフォーム P 1 2 1 - 1 0 N に施し、所定時間乾燥した。パネルを G a r d c o S c r u b M a c h i n e, M o d e l D - 1 0 V に置き、A S T M D 2 4 8 6 及び D 3 4 5 0 のための標準化スクラブ媒体 (研摩剤タイプ) をスクラブブラシ上に置き、パネルを 5 m l の D I 水 (脱イオン水) で湿らる。試験装置カウンターはゼロに調製され、試験は装置の最大試験速度で行われる。破損前の各 4 0 0 サイクルの後、ブラシが除去されさらに 1 0 g のスクラブ媒体を均一に剛毛に加え、ブラシを取り替え、5 m l の D I 水をパネル上に置き、試験を続行する。試験は 1 0 0 0 サイクル、又はどのサイクルでも破損によって停止する。破損は、シムの幅を横切る連続ライン上で十分に塗膜を除去するサイクルの数で定義される。

20

湿潤接着性試験：

この操作は、湿ったスクラブ条件下でエージングしたアルキド樹脂下地に、コーティングを接着する試験である。この操作は、「V Y N A T E T M (登録商標名、ユニオンカーバイドケミカルズアンドプラスチック社) - Vinyl Emulsion Vehicles for Semigloss Interior Architectural Coatings」, M. J. Collins 他、「水系ハイソリッドアンドパウダーコーティングシンポジウム」 (第 1 9 回、1 9 9 2 年 2 月 2 6 ~ 2 8 日、米国ルイジアナ、ニューオーリンズ) に記述されている。

市販の光沢アルキド樹脂塗料の 1 0 ミル縮小膜が「L e n e t a」スクラブパネル上で作られる (接着性はアルキド樹脂からアルキド樹脂まで変動する。Glidden Industrial Enamel を使用した)。

30

アルキド樹脂フィルムは、周囲条件下で 1 週間エージングされ、1 1 0 ° F において 2 4 時間加熱され、次いで、少なくとも 1 週間エージングされる。

試験塗料の 7 ミル縮小膜は、エージングされたアルキド樹脂上に作られ、3 日間風乾される。(この試験のパスするサンプルとの相違をつけるために、乾燥時間を短縮してもよい。7 日は普通の期間であり、場合により 5 時間の乾燥時間が使用される。恒温 / 恒湿条件、すなわち、7 2 ° F / 5 0 % が乾燥のために通常使用される。) 試験塗料は次いで、剃刀でクロスハッチングを描かれ、水中に 3 0 分間沈められる。塗膜は、接着性を測定するために、水ぶくれ及び引っ掻き傷を指の爪で検査する。まだ湿っている間に、パネルは「ガードナー (G a r d n e r)」スクラブ装置上に置かれる。5 % の「L A V A T M」石鹼スラリー 1 0 m l が添加され、ナイロンスクラブブラシ (W G 2 0 0 0 N B) は記録された塗膜領域上に動かされる。塗膜を湿った状態に維持するために、必要に応じて水が添加される (溢れさせる)。最初の剥離のためのブラッシングサイクルの数が記録され、「破損」として参照される。

40

フィルムの完全な除去のためのサイクルの数はまた、しばしば記録され、「全失敗」として参照される。

低温融合及び亀甲割れ：

4 0 ° F 及び 5 0 % の相対湿度に保たれた部屋で 2 4 時間乾燥した L e n e t a 2 B 不透明紙上にキャストした、一方の 7 ミルの (湿潤) 塗膜と、7 0 ° F 及び 5 0 % の相対湿度

50

に保たれた部屋で24時間乾燥したLeneta 2 B不透明紙上にキャストした、他方の7ミルの(湿潤)塗膜とを使用して、低温融合(LTC)を決定した。K及びN特別試験化合物の7ミル(湿潤)で塗料を5分間着色する前後のL, a, bモードにおける色彩計を使用して、各乾燥コーティングについて黄色度インデックス(YI)を決定した。試験化合物は、ミネラルスピリットで濡らされたラクダの毛のブラシで洗浄され除去された。パネルは、風乾のために少なくとも3時間垂直に懸下した。各塗料サンプルのYI変化(デルタYI)を計算し、低温融合を、70°Fと40°FとのYI変化の差に基づいて求めた。40°F及び50%の相対湿度で乾燥したコーティングが亀裂を改善した場合には、亀甲割れは「良」と呼び、サンプルのデルタYIは決定できなかった。

本発明を一般的に記述したが、以下に示す所定の実施例を参照して、本発明をより詳細に理解できるが、これらの実施例は本発明を例示するためだけに記載されるもので、本発明を実施例に限定するものではない。

実施例 1

大きいコア/シェルエポキシド含有水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面(subsurface)供給管を備えた3000mLの重合釜に、640gの水、4.05gのTREM LF-40、1.93gのTERGITOL NP-40(70%)、7.3gの炭酸ナトリウム、44.24gのメチルメタクリレート、8.26gのスチレン、57.09gの2-エチルヘキシルアクリレート及び0.252gのトリメチロールプロパントリアクリレートを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80°Cまで加熱した。80°Cに到達した後、43.6gの水に溶解した7.70gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。355gの水、11.7gのTREM LF-40、10.21gのTERGITOL NP-40(70%)、271.78gのメチルメタクリレート、128.12gのスチレン、350.63gの2-エチルヘキシルアクリレート及び1.55gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8.38g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、112gの水に溶解された4.36gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が、0.466g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、171gの水、12.79gのAEROSOL 18、5.09gのTERGITOL NP-40(70%)、180.88gのスチレン、90.0gの2-エチルヘキシルアクリレート、143.92gのグリシジルメタクリレート及び1.68gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中50%)から成る第二のエマルジョンを、8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、1.34gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び40.2gの水に溶解した1.34gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは46.6; pHは8.4; 乾燥した物質(100メッシュスクリーン)は10.31g; 粒径(Dw)は239nm; ゼータ電位は-48mvであった。

実施例 2

大きいコア/シェルポリ(エチレンイミン)含有水系粒子の調製

(アセトアセトキシ基に対するN-H基のモル比は5.2であった。)

冷却器、窒素パージ及び内層面(subsurface)供給管を備えた3000mLの重合釜に、640gの水、4.05gのTREM LF-40、1.93gのTERGITOL NP-40(70%)、7.3gの炭酸ナトリウム、39.20gのメチルメタクリレート、13.29gのスチレン、57.09gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.252gのトリメチロールプロパントリアクリレートを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80°Cまで加熱した。80°Cに到達した後、43.6gの水に溶解した7.70gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。355gの水、11.7gのTREM LF-40、10.21gのTERGITOL NP-40(70%)、240.83gのメチルメタクリレート、81.66gのスチレン、350.63gの2-エチルヘキシルアクリレート及び1.55gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8.38g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、112gの水に溶解さ

れた4.36gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が、0.466g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、171gの水、12.79gのAEROSOL 18、5.09gのTERGITOL NP-40(70%)、144.90gのスチレン、90.0gの2-エチルヘキシルアクリレート、179.99gのアセトアセトキシエチルメタクリレート及び1.68gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中50%)から成る第二のエマルジョンを、8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、1.34gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び40.2gの水に溶解した1.34gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。冷却後、373.63gのポリ(エチレンイミン)(水中50%)を水酸化アンモニウム溶液の代わりに加えた。アセトアセトキシ基に対するN-H基のモル比は5.2であった。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは46.9; pHは10; 乾燥した物質(100のメッシュスクリーン)の量は3.11g; 粒径(Dw)は164nm; ゼータ電位は-23.9mv(pH=11.7)であった。ZnSeの上にキャストした透明なフィルムの赤外分析は、ポリ(エチレンイミン)の添加の後、 1653 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} での吸収および 1631 cm^{-1} と 1655 cm^{-1} での吸収性消滅を示した。ポリ(エチレンアミン)をペンダントアセトアセトキシ基と反応させた後、ラテックスを遠心分離し、その水相を分析した。水相の元素分析は、ポリ(エチレンイミン)の98%以上がラテックス粒子の表面に付着したことを示した。

10

実施例 3

大きいコア/シェルポリ(エチレンイミン)含有水系粒子の調製

20

(アセトアセトキシ基に対するN-H基のモル比は6.1であった。)

実施例2におけるラテックスの調製手順は、499.76gのポリ(エチレンイミン)(水中50%)を水酸化アンモニウム溶液の代わりに加えたことを除いて実施例1におけるラテックスの調製手順と同様であった。アセトアセトキシ基に対するN-H基のモル比は6.1であった。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは47.2; pHは10、乾燥した物質(100のメッシュスクリーン)の量は5.32g; 粒径(Dw)は197nm; ゼータ電位は-24.5mv(pH=11.7)であった。ZnSeの上にキャストした透明なフィルムの赤外分析は、ポリ(エチレンイミン)の添加の後、 1653 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} での吸収および 1631 cm^{-1} と 1655 cm^{-1} での吸収性消滅を示した。ポリ(エチレンアミン)をペンダントアセトアセトキシ基と反応させた後、ラテックスを遠心分離し、その水相を分析した。水相の元素分析は、ポリ(エチレンイミン)の98%以上がラテックス粒子の表面に付着したことを示した。

30

実施例 4

小さいコア/シェルエポキシド含有水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面(subsurface)供給管を備えた3000mLの重合釜に、1100gの水、49.0gのHITENOL HS-20、8.05gのTERGITOL NP-40(70%)、7.3gの炭酸ナトリウム、44.24gのメチルメタクリレート、20.85gのスチレン、44.47gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.252gのトリメチロールプロパントリアクリレートを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、43.6gの水に溶解した7.70gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。273.5gの水、19.65gのAEROSOL 18、20.19gのTERGITOL NP-40(70%)、271.78gのメチルメタクリレート、128.12gのスチレン、273.23gの2-エチルヘキシルアクリレートと1.55gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8.38g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、112gの水に溶解された4.36gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が、0.466g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、147gの水、12.15gのAEROSOL 18、12.5gのTERGITOL NP-40(70%)、90.88gのスチレン、180gの2-エチルヘキシルアクリレート、143.92gのアセトアセトキシエチルメタクリレートおよび1.68gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水

40

50

中50%)から成る第二のエマルジョンを、8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、1.34gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び40.2gの水に溶解した1.34gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは42.3；乾燥した物質(100メッシュスクリーン)は3.2g；粒径(Dw)は67nm；ゼータ電位は-46.3mv(pH=8.4)であった。

実施例5

小さいコア/シェルポリ(エチレンイミン)含有水系粒子の調製

(アセトアセトキシ基に対するN-H基のモル比は5.43であった。)

冷却器、窒素パージ及び内層面(subsurface)供給管を備えた3000mLの重合釜に、1100gの水、49.0gのHITENOL HS-20、8.05gのTERGITOL NP-40(70%)、7.3gの炭酸ナトリウム、39.20gのメチルメタクリレート、13.29gのスチレン、57.09gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.252gのトリメチロールプロパントリアクリレートを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、43.6gの水に溶解した7.70gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。273.5gの水、19.65gのAEROSOL 18、20.19gのTERGITOL NP-40(70%)、240.83gのメチルメタクリレート、81.66gのスチレン、350.63gの2-エチルヘキシルアクリレート及び1.55gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8.38g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、112gの水に溶解された4.36gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が、0.466g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、147gの水、12.15gのAEROSOL 18、12.5gのTERGITOL NP-40(70%)、144.90gのスチレン、90.0gの2-エチルヘキシルアクリレート、179.99gのアセトアセトキシエチルメタクリレート及び1.68gのナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中50%)から成る第二のエマルジョンを、8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、1.34gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び40.2gの水に溶解した1.34gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却した後、376.7gのポリ(エチレンイミン)(水中50%)を水酸化アンモニウム溶液の代わりに加えた。アセトアセトキシ基に対するN-H基のモル比は5.2であった。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは41.8；pHは10；乾燥した物質(100メッシュスクリーン)の量は2.65g；粒径(Dw)は66nm；ゼータ電位は-31.1mv(pH=11)であった。ZnSeの上にキャストした透明なフィルムの赤外分析は、ポリ(エチレンイミン)の添加の後、 1653 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} での吸収および 1631 cm^{-1} と 1655 cm^{-1} での吸収性消滅を示した。ポリ(エチレンイミン)をペンダントアセトアセトキシ基と反応させた後、ラテックスを遠心分離し、その水相を分析した。水相の元素分析は、ポリ(エチレンイミン)の98%以上がラテックス粒子の表面に付着したことを示した。

実施例6

小さいコア/シェルポリ(エチレンイミン)含有水系粒子の調製

(アセトアセトキシ基に対するN-H基のモル比は4.27であった。)

実施例6におけるラテックスの調製手順は、506.33gのポリ(エチレンイミン)(水中50%)を水酸化アンモニウム溶液の代わりに加えたことを除いて実施例5におけるラテックスの調製手順と同様であった。アセトアセトキシ基に対するN-H基のモル比は6.2であった。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは42.0；pHは10、乾燥した物質(100メッシュスクリーン)の量は2.75g；粒径(Dw)は71nm；ゼータ電位は-35.6mv(pH=11)であった。ZnSeの上に形成した透明なフィルムの赤外分析は、ポリ(エチレンイミン)の添加の後、 1653 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} での吸収および 1631 cm^{-1} と 1655 cm^{-1} での吸収性消滅を示した。ポリ(エチレンイミン)をペンダントアセトアセトキシ基と反応させた後、ラ

テックスを遠心分離されし、その水相を分析した。水相の元素分析は、ポリ（エチレンイミン）の98%以上がラテックス粒子の表面に付着したことを示した。

実施例7

構造化されていないエポキシド含有水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面（subsurface）供給管を備えた1000mLの重合釜に、293.6gの水、1.34gのTREM LF-40、1.79gのTERGITOL NP-40(70%)、7.3gの炭酸ナトリウム、12.71gのスチレン、4.3gのイソオクチルアクリレート及び0.252gのトリメチロールプロパントリアクリレートを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13gの水に溶解した2.3gの過硫酸ナトリウムからなる開始剤チャージを反応釜に加えた。120gの水、9.94gのAEROSOL 18、7.2gのTERGITOL NP-40(70%)、241.47gのスチレン、81.62gのイソアクチルアクリレート、17.0gのグリシジルメタクリレート及び0.52gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート（水中50%）から成るエマルジョンを、1.72g/分で供給した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.5gの水に溶解された1.3gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が、0.160g/分で供給された。最後の供給から5分後に、1.03gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び12gの水に溶解した0.72gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは42.7；pHは7.9；乾燥した物質（100メッシュスクリーン）は6.95g；電子顕微鏡写真は180nmであった。

10

20

実施例8

エポキシド含有粒子水系粒子とポリ（エチレンイミン）（PEI）含有水系粒子との混合物から調製されたフィルムの耐溶剤性評価

混合物は、適切な重量分率のPEI含有ラテックスをエナミン含有ラテックスに加えることによって調製された（乾いた樹脂の上に乾いた樹脂）。典型的に、PEI含有ラテックスの重量分率は25%になるように、適切な重量のPEI含有ラテックス（実施例2で得られたもの33.75g）を100gのエポキシド含有ラテックス（実施例1）に加えた（乾いた樹脂の上に乾いた樹脂）。全ての製剤は、PEI含有ラテックスの重量分率を変えることで類似した方法によって調製された。

30

混合物が調製された後、1phrのSURFYNOL 104 DPM（100gの乾燥した樹脂につき1gの活性SURFYNOL 104）は湿潤剤として加えられた。湿性フィルムは、クロム酸アルミニウム処理されたパネル（0.025" X3" X9"）の上にキャストされ、そして強制エアオーブンの中で硬化され、又は50%の相対湿度且つ室温で硬化させた。乾燥したフィルムの厚さを測定し、メチルエチルケトンダブルラブ(methylethyl ketone double rubs)に対するフィルムの耐性を測定することによってその耐溶剤性を決定した。その結果は表及び図面に示される。

表 1

実施例 (ラテックス#)	実施例 (ラテックス#)	体積分率 (PEL ラテックス)	乾燥フィルム厚 さ 0.97-1.7	硬化時間 (30分) 硬化温度 / 硬化温度 (°C)	MEK DR
1	2	25	1.0/1.6	105/120	71/197
1	3	25	1.1/1.4	105/120	64/175
1	5	25	1.0/1.2	105/120	63/146
1	6	25	1.0/1.4	105/120	46/125
4	2	25	1.0/1.4	105/120	158/220
4	3	25	1.0/1.6	105/120	52/306
4	5	25	1.3/1.7	120 EC	32/110
4	6	25	0.91/1.6	105/120	17/92
1	7	38	1.3-1.8	150 EC	143

表 1 における最初の 8 つの混合物は、最小自乗解析によって分析された。その結果は図 1 に示される。

図 1 はエポキシド含有ラテックス及び PEI 含有ラテックスの粒径を関数とするメチルエチルケトンダブルラップの定値線プロットである。PEI 含有ラテックスは、25%の体積分率で加えられた（乾いた樹脂の上に乾いた樹脂）。このプロットは、N-H 対エナミンを一对一の化学量論レベルに仮定して構成された。フィルムは強制エアークリーニングの中で 30 分間硬化された。

10

20

表 2

実施例 (ラテックス#)	実施例 (ラテックス#)	体積分率 (PEL ラテックス)	乾燥フィルム厚 さ(ミル)	硬化時間 硬化温度	MEK DR (1.0 ミル /1.5 ミル)
1	2	25	1.0/1.5	2 日 RT	24/47
1	3	25	1.0/1.5	2 日 RT	28/53
1	5	25	1.0/1.5	2 日 RT	28/49
1	6	25	1.0/1.5	2 日 RT	29/51
4	2	25	1.0/1.5	2 日 RT	35/61
4	3	25	1.0/1.5	2 日 RT	28/50
4	5	25	1.0/1.5	2 日 RT	38/65
4	6	25	1.0/1.5	2 日 RT	31/56
1	2	25	1.0/1.5	21 日 RT	22/47
1	3	25	1.0/1.5	21 日 RT	24/49
1	5	25	1.0/1.5	21 日 RT	32/66
1	6	25	1.0/1.5	21 日 RT	24/46
4	2	25	1.0/1.5	21 日 RT	66/129
4	3	25	1.0/1.5	21 日 RT	34/56
4	5	25	1.0/1.5	21 日 RT	55/99
4	6	25	1.0/1.5	21 日 RT	36/57

実施例 9

エポキシド含有粒子水系粒子とポリ（エチレンイミン）（PEI）含有水系粒子との混合物からのフィルムの調製

混合物は、適切な重量分率のPEI含有ラテックスをエナミン含有ラテックスに加えることによって調製された（乾いた樹脂の上に乾いた樹脂）。典型的に、PEI含有ラテックスの重量分率は25%になるように、適切な重量のPEI含有ラテックス（実施例2で得られたもの33.75g）を100gのエポキシド含有ラテックス（実施例1）に加えた（乾いた樹脂の上に乾いた樹脂）。全ての製剤は、PEI含有ラテックスの重量分率を変えるこ

とで類似した方法によって調製された。
混合物が調製された後、1phrのSURFYNOL 104 DPM（100gの乾燥した樹脂につき1gの活性SURFYNOL 104）は湿潤剤として加えられた。これらの混合物およびそのMFT値は表3に示されている。

表3

実施例	エポキシ含 有ラテックス	PEI 含有ラ テックス	体積分率 PEI ラテッ クス	可視MFFT (°C)	レジスト MFFT (°C)
9A	1	2	0.25	10.6	15.6
9B	1	3	0.25	11.0	13.0
9C	1	5	0.25	1.2	7.0
9D	1	6	0.25	<0	5.8
9E	4	2	0.25	3.0	10.7
9F	4	3	0.25	2.0	11.8
9G	4	5	0.25	<0	12.4
9H	4	6	0.25	<0	11.6

実施例 10

実施例 1-6 及び 9 から調製されたフィルムの引張特性の評価

湿性フィルムはリリースペーパーにキャストされた後、強制されたエアオープンの中 120°C で 30 分間硬化され、或は CTH 室の中大気で 8 日間硬化された。フリーフィルムサンプルの引張特性が分析された。熱硬化の結果は表 4 に示され、また 8 日間の大気硬化の結果は表 5 に示されている。

表4

120°C30 分間硬 化 実施例 番号	極 限 破 壊 (psi)	伸び率 (%)	エ ネ ル ギ (in.lb/in ³)	初 期 弾 性率 (ksi)	降 伏 破 壊 (psi)	伸び率 (%)	黄 色 度 指数
2	1422	145.1	1242	3.4	309	17.9	--
3	1496	129.5	1012	2.5	302	20.5	--
5	1708	117.4	867	3.1	298	20.7	--
6	453	35.8	104	4.3	186	10.6	--
1	2011	252.3	3134	31.2	776	8.2	0.89
9A	1674	80.8	934	24.3	782	8.7	3.79
9B	1754	85.2	986	21.4	717	8.9	4.85
9C	1833	89.5	1056	25.7	750	8.5	3.47
9D	1871	90.7	1054	19.4	651	9.5	4.44
4	1366	329.5	2136	10.0	264	16.1	0.37
9E	1954	70.9	860	24.2	755	8.7	4.52
9F	2269	71.5	997	31.8	883	8.2	5.61
9G	2194	83.2	1043	26.0	712	8.6	3.85
9H	2606	86.2	1269	29.1	803	8.9	4.62

表5

8日 大気硬 化 実施例 番号	極限破 壊 (psi)	伸び率 (%)	エネルギー (in.lb/in ³)	初期弾 性率 (ksi)	降伏破 壊 (psi)	伸び率 (%)	黄色度 指数
2	683	168.6	767	4.3	161	11.2	---
3	496	110.2	328	3.0	120	11.5	---
5	1153	102.4	590	4.5	249	14.3	---
6	811	87.7	341	2.5	169	15.4	---
1	1169	185.3	1585	20.3	624	8.7	0.59
9A	1211	115.0	909	9.1	479	11.3	1.89
9B	1193	116.0	895	11.9	445	9.7	2.38
9C	1478	114.7	980	10.6	479	11.1	1.96
9D	1229	107.5	780	7.2	411	11.6	2.21
4	1043	265.0	1548	18.8	305	8.1	0.11
9E	1896	140.3	1424	11.7	429	11.2	2.4
9F	1900	138.7	1371	9.3	405	13.1	2.51
9G	2050	126.3	1273	12.2	435	11.6	0.05
9H	1762	116.7	1026	11.1	395	11.3	1.57

実施例 1 1

実施例 1-6 及び 9 から調製されたフィルムのゲル率及び膨張比特性の評価

湿性フィルムはリリースペーパーにキャストされた後、強制されたエアーオーブンの中 120℃で 30 分間硬化され、或は CTH 室の中大気で 8 日間硬化された。フリーフィルムサンプルのゲル率（表 6）及び膨張比特性（表 7、8）が分析されて、その熱硬化の結果は下記のように示されている。

表6 アセトン（THF）におけるラテックスおよびフィルムのゲル率

実施例	LGF	2日	8日	21日	40日	120℃、30分
1		87	89	90	91	(92)
2			84			93
3			83			95
4		83	86	87	87	(86)
5			89			94
6			85			93
9A	88	90	92	91	93	(95)
9B	87	90	93	92	94	(96)
9C	88	92	94	94	96	(95)
9D	88	91	92	93	94	(96)
9E	85	89	92	92	93	(93)
9F	86	89	91	92	93	(95)
9G	85	89	92	92	92	(92)
9H	83	89	92	91	92	(93)

表7 THFにおけるフィルムの膨張比

実施例	2日	8日	21日	40日	120℃、30分
1	12.4	12.2	12.0	10.8	11.6
4	15.3	13.0	12.5	10.6	12.2
9A	5.9	5.5	5.4	5.3	4.9
9B	5.5	5.0	4.9	5.7	4.4
9C	6.2	5.5	4.7	5.2	4.9
9D	7.1	4.8	5.4	4.7	4.7
9E	5.8	4.8	4.6	4.6	4.2
9F	6.3	4.6	4.6	4.2	4.2
9G	6.7	4.3	6.1	4.6	4.2
9H	6.0	6.2	4.9	4.7	4.4

表8アセトンにおけるラテックスおよびフィルムの膨張率

実施例	LSR	2日	8日	21日	40日	120℃、30分
1		7.0	7.6	7.3	7.1	
2			3.7			2.9
3			3.9			2.7
4		9.8	8.2	7.6	7.3	
5			3.2			3.0
6			3.4			3.1
9A	5.8	4.9	4.6	4.4	4.3	
9B	5.2	5.0	4.3	4.4	4.3	
9C	5.6	4.8	4.3	3.9	4.7	
9D	5.5	4.1	3.9	4.2	4.9	
9E	3.9	4.6	3.4	4.0	3.7	
9F	4.3	5.0	4.0	4.4	3.9	
9G	6.8	3.9	3.3	4.5	3.8	
9H	5.9	4.7	4.8	4.1	4.3	

実施例12

アミノ機能性粒子の調製

(アセトアセトキシ基に対するN-H基のモル比は5.2であった。)

冷却器、窒素パージ及び内層面(subsurface)供給管を備えた3000mLの重合釜に、640gの水、4.05gのTREM LF-40、1.93gのTERGITOL NP-40(70%)、8gの炭酸ナトリウム、55.23gのメチルメタクリレート、4.03gのスチレン、47.40gの2-エチルヘキシルアクリレート、20.15gのアセトアセトキシエチルメタクリレートと0.336gのトリメチロールプロパントリアクリレートを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、43.6gの水に溶解した7.70gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。355gの水、11.7gのTREM LF-40、10.21gのTERGITOL NP-40(70%)、339.33gのメチルメタクリレート、24.8gのスチレン、291.16gの2-エチルヘキシルアクリレート及び2.06gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8.38g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、112gの水に溶解された4.36gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.536g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、171gの水、12.79gのAEROSOL 18、5.09gのTERGITOL NP-40(70%)、211.03gのスチレン、80.0gの2-エチルヘキシルアクリレート、123.77gのアセトアセトキシエチルメタクリレート及び1.68gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中50%)から成る第二のエマルジョンを、8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、1.34gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び40.2gの水に溶解した1.34gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、100メッシュの

ワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは46.64；pHは8.2；乾燥した物質（100のメッシュスクリーン）の量は24.65g；粒径（Dw）は450nm；アセトンにおけるラテックスゲル率は70.0%、膨張比は6.5であった。115gのポリ（エチレンイミン）（50%）を15分間で2500gのこのラテックスに添加した。固形物レベルは46.6%；pHは10.4；粒径（電子顕微鏡による）は450nm；アセトンにおけるラテックスゲル率は84.6%、膨張比は5.4であった。ZnSeの上にキャストされた透明フィルムの赤外分析は、ポリ（エチレンイミン）の添加の後、 1653 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} での吸収および 1631 cm^{-1} と 1655 cm^{-1} での吸収性消滅を示した。

実施例 12 b

アミン機能性粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面（subsurface）供給管を備えた1000mLの重合釜に、192gの水、1.215gのTREM LF-40、0.58gのTERGITOL NP-40（70%）、13.5gのメチルメタクリレート、1.21gのスチレン、17.24gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.101gのトリメチロールプロパントリアクリレート、6.05gのアセトアセトキシエチルメタクリレート及び2.4gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13.07gの水に溶解した2.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5gの水、3.51gのTREM LF-40、3.06gのTERGITOL NP-40（70%）、83.23gのメチルメタクリレート、7.44gのスチレン、105.91gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.62gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8.38g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.67gの水に溶解された1.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.536g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3gの水、3.87gのAEROSOL 18、1.53gのTERGITOL NP-40（70%）、63.31gのスチレン、24gの2-エチルヘキシルアクリレート、37.13gのアセトアセトキシエチルメタクリレートおよび0.50gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート（水中50%）から成る第二のエマルジョンを、8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、40gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び12.1gの水に溶解した0.4gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、次いで、69.51gのLUHYDRAN G35（水中50%）は30分間で供給された。エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは46.57；乾燥した物質（100のメッシュスクリーン）の量は0.40gであった。ZnSeの上にキャストされた透明フィルムの赤外分析は、ポリ（エチレンイミン）の添加の後、 1653 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} での吸収および 1631 cm^{-1} と 1655 cm^{-1} での吸収性消滅を示した。

実施例 12 c

アミン機能性粒子の調製

（アセトアセトキシ基に対するN-H基のモル比は2.12であった。）

冷却器、窒素パージ及び内層面（subsurface）供給管を備えた1000mLの重合釜に、192gの水、1.215gのTREM LF-40、0.58gのTERGITOL NP-40（70%）、13.5gのメチルメタクリレート、1.31gのスチレン、17.14gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.101gのトリメチロールプロパントリアクリレート、6.05gのアセトアセトキシエチルメタクリレート及び2.4gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13.07gの水に溶解した2.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5gの水、3.51gのTREM LF-40、3.06gのTERGITOL NP-40（70%）、83.23gのメチルメタクリレート、8.06gのスチレン、105.29gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.62gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8.38g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.67gの水に溶解された1.31gの過硫酸ナト

リウムから成る開始剤溶液が0.536g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3gの水、3.87gのAEROSOL 18、1.53gのTERGITOL NP-40 (70%)、62.59gのスチレン、24gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.72gの2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオンネート、37.13gのアセトアセトキシエチルメタクリレートおよび0.50gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中50%) から成る第二のエマルジョンを、8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、0.40gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び12.1gの水に溶解した0.4gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、次いで、69.51gのLUHYDRAN G35 (水中50%) は30分間で供給された。エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは46.59；乾燥した物質 (100のメッシュスクリーン) の量は0.15gであった。ZnSeの上にキャストされた透明フィルムの赤外分析は、ポリ (エチレンイミン) の添加の後、 1653 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} での吸収および 1631 cm^{-1} と 1655 cm^{-1} での吸収性消滅を示した。

10

実施例 13

エナミン機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた1000mLの重合釜に、192gの水、1.215gのTREM LF-40、0.58gのTERGITOL NP-40 (70%)、2.19gの炭酸ナトリウム、13.28gのメチルメタクリレート、2.48gのスチレン、17.12gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.076gのトリメチロールプロパントリアクリレートを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13.07gの水に溶解した2.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5gの水、3.51gのTREM LF-40、3.06gのTERGITOL NP-40 (70%)、81.53gのメチルメタクリレート、15.22gのスチレン、105.19gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.46gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8.38g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.67gの水に溶解された1.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.536g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3gの水、3.87gのAEROSOL 18、1.53gのTERGITOL NP-40 (70%)、54.26gのスチレン、27の2-エチルヘキシルアクリレート、43.17gのアセトアセトキシエチルメタクリレートおよび0.50gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中50%) から成る第二のエマルジョンを、8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、0.40gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び12.1gの水に溶解した0.4gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、次いで、12.9gの水酸化アンモニウム (水中28%) は15分間で供給された。エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは46.05；pHは10.05；乾燥した物質 (100のメッシュスクリーン) の量は0.74g、(レーザ光散乱及び透過型電子顕微鏡で測定された) ユニモード粒径は225nmであった。MFFT (可視) は16.7℃であった。ZnSeの上にキャストされた透明フィルムの赤外分析は、水酸化アンモニウムの添加の後、 1653 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} での吸収および 1631 cm^{-1} と 1655 cm^{-1} での吸収性消滅を示した。

20

30

40

実施例 14

アセトアセトキシ及びエナミン機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた1000mLの重合釜に、192gの水、1.215gのTREM LF-40、0.58gのTERGITOL NP-40 (70%)、13.28gのメチルメタクリレート、2.53gのスチレン、17.07gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.076gのトリメチロールプロパントリアクリレート及び2.19gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13.07gの水に溶解した2.31g

50

の過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5gの水、3.51gのTREM LF-40、3.06gのTERGITOL NP-40 (70%)、81.53gのメチルメタクリレート、15.53gのスチレン、104.88gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.46gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8.38g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.67gの水に溶解された1.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.536g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3gの水、3.84gのAEROSOL 18、1.53gのTERGITOL NP-40 (70%)、53.90gのスチレン、27gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.36gの2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオネート、43.17gのアセトアセトキシエチルメタクリレートと0.50gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中50%) から成る第二のエマルジョンを、8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、0.40gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び12.1gの水に溶解した0.4gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、次いで、12.9gの水酸化アンモニウム (水中28%) は15分間で供給された。エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは45.82; pHは10.11; 乾燥した物質 (100のメッシュスクリーン) の量は0.74gであった。ZnSeの上にキャストされた透明フィルムの赤外分析は、水酸化アンモニウムの添加の後、 1653 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} での吸収および 1631 cm^{-1} と 1655 cm^{-1} での吸収性消滅を示した。

実施例 15

アセトアセトキシ及びエナミン機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた1000mLの重合釜に、192gの水、1.215gのTREM LF-40、0.58gのTERGITOL NP-40 (70%)、13.28gのメチルメタクリレート、2.58gのスチレン、17.02gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.076gのトリメチロールプロパントリアクリレート及び2.19gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13.07gの水に溶解した2.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5gの水、3.51gのTREM LF-40、3.06gのTERGITOL NP-40 (70%)、81.53gのメチルメタクリレート、15.83gのスチレン、104.57gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.46gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8.38g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.67gの水に溶解された1.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.536g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3gの水、3.84gのAEROSOL 18、1.53gのTERGITOL NP-40 (70%)、53.54gのスチレン、27gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.72gの2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオネート、43.17gのアセトアセトキシエチルメタクリレートと0.50gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中50%) から成る第二のエマルジョンを、8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、0.40gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び12.1gの水に溶解した0.4gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、次いで、12.9gの水酸化アンモニウム (水中28%) は15分間で供給された。エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは45.21; pHは10.04; 乾燥した物質 (100のメッシュスクリーン) の量は1.14gであった。ZnSeの上にキャストされた透明フィルムの赤外分析は、水酸化アンモニウムの添加の後、 1653 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} での吸収および 1631 cm^{-1} と 1655 cm^{-1} での吸収性消滅を示した。

実施例 16

エナミン機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた 1 0 0 0 m L の重合釜に、1 9 2 g の水、1 . 2 1 5 g の TREM LF-40、0 . 5 8 g の TERGITOL NP-40 (7 0 %)、1 3 . 2 8 g のメチルメタクリレート、2 . 6 3 g のスチレン、1 6 . 9 7 g の 2 -エチルヘキシルアクリレート、0 . 0 7 6 g のトリメチロールプロパントリアクリレート及び 2 . 1 9 g の炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数 4 0 0 rpm で 8 0 °C まで加熱した。8 0 °C に到達した後、1 3 . 0 7 g の水に溶解した 2 . 3 1 g の過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。1 0 6 . 5 g の水、3 . 5 1 g の TREM LF-40、3 . 0 6 g の TERGITOL NP-40 (7 0 %)、8 1 . 5 3 g のメチルメタクリレート、1 6 . 1 4 g のスチレン、1 0 4 . 2 6 g の 2 -エチルヘキシルアクリレートと 0 . 4 6 g のトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8 . 3 8 g / 分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された 5 分後に、3 3 . 6 7 g の水に溶解された 1 . 3 1 g の過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が 0 . 5 3 6 g / 分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、5 1 . 3 g の水、3 . 8 4 g の AERO SOL 1 8、1 . 5 3 g の TERGITOL NP-40 (7 0 %)、5 3 . 1 8 g のスチレン、2 7 g の 2 -エチルヘキシルアクリレート、1 . 0 8 g の 2 -エチルヘキシル 3 -メルカプトプロピオネート、4 3 . 1 7 g のアセトアセトキシエチルメタクリレートと 0 . 5 0 g のナトリウム 2 -アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中 5 0 %) から成る第二のエマルジョンを、8 . 3 8 g / 分で供給した。最後の供給から 5 分後に、0 . 4 0 g の t-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び 1 2 . 1 g の水に溶解した 0 . 4 g のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、3 0 分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、次いで、1 2 . 9 g の水酸化アンモニウム (水中 2 8 %) は 1 5 分間で供給された。エマルジョンは 1 0 0 メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは 4 6 . 4 8 ; pH は 9 . 8 7 ; 乾燥した物質 (1 0 0 のメッシュスクリーン) の量は 0 . 8 5 g であった。ZnSe の上にキャストされた透明フィルムの赤外分析は、水酸化アンモニウムの添加の後、 $1 6 5 3 \text{ cm}^{-1}$ と $1 5 6 5 \text{ cm}^{-1}$ での吸収および $1 6 3 1 \text{ cm}^{-1}$ と $1 6 5 5 \text{ cm}^{-1}$ での吸収性消滅を示した。

実施例 1 7

エナミン機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた 1 0 0 0 m L の重合釜に、1 9 2 g の水、1 . 2 1 5 g の TREM LF-40、0 . 5 8 g の TERGITOL NP-40 (7 0 %)、1 3 . 2 8 g のメチルメタクリレート、2 . 6 8 g のスチレン、1 6 . 9 2 g の 2 -エチルヘキシルアクリレート、0 . 0 7 6 g のトリメチロールプロパントリアクリレート及び 2 . 1 9 g の炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数 4 0 0 rpm で 8 0 °C まで加熱した。8 0 °C に到達した後、1 3 . 0 7 g の水に溶解した 2 . 3 1 g の過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。1 0 6 . 5 g の水、3 . 5 1 g の TREM LF-40、3 . 0 6 g の TERGITOL NP-40 (7 0 %)、8 1 . 5 3 g のメチルメタクリレート、1 6 . 4 5 g のスチレン、1 0 3 . 9 5 g の 2 -エチルヘキシルアクリレートと 0 . 4 6 g のトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8 . 3 8 g / 分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された 5 分後に、3 3 . 6 7 g の水に溶解された 1 . 3 1 g の過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が 0 . 5 3 6 g / 分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、5 1 . 3 g の水、3 . 8 4 g の AERO SOL 1 8、1 . 5 3 g の TERGITOL NP-40 (7 0 %)、5 2 . 8 5 g のスチレン、2 7 g の 2 -エチルヘキシルアクリレート、1 . 4 4 g の 2 -エチルヘキシル 3 -メルカプトプロピオネート、4 3 . 1 7 g のアセトアセトキシエチルメタクリレートと 0 . 5 0 g のナトリウム 2 -アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中 5 0 %) から成る第二のエマルジョンを、8 . 3 8 g / 分で供給した。最後の供給から 5 分後に、0 . 4 0 g の t-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び 1 2 . 1 g の水に溶解した 0 . 4 0 g のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、3 0 分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、次いで、1 2 . 9 g の水酸化アンモニウム (水中 2 8 %) は 1 5 分間で供給された。エマルジョンは 1 0 0 メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは 4 6 . 0 4

%；pHは9.72；乾燥した物質（100のメッシュスクリーン）の量は0.47g；粒径（TEM）は225nmであった。ZnSeの上にキャストされた透明フィルムの赤外分析は、水酸化アンモニウムの添加の後、 1653 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} での吸収および 1631 cm^{-1} と 1655 cm^{-1} での吸収性消滅を示した。

実施例18

アセトアセトキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面（subsurface）供給管を備えた1000mLの重合釜に、293.8gの水、1.34gのTREM LF-40、1.79gのTERGITOL NP-40（70%）、12.71gのスチレン、3.84gのイソオクチルアクリレート、1.35gのm-テトラメチルキシレンイソシアネート、0.014gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート（水中50%）及び2.05gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13gの水に溶解した2.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。120gの水、7.16gのTERGITOL NP-40（70%）、9.94gのAEROSOL 18、241.47gのスチレン、73.02gのイソオクチルアクリレート、25.61gのアセトアセトキシエチルメタクリレート及び0.52gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート（水中50%）から成るエマルジョンの供給を、1.72g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.5gの水に溶解された1.3gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.16g/分で供給された。供給が完了した後、反応が80℃で10分間保持され、次いで20分間で65℃まで冷却された。さらに30分間で、加熱を継続しながら1.03gのt-ブチルヒドロペルオキシド（水中70%）溶液及び12gの水に溶解した0.72gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（水中50%）を反応釜に供給した。冷却の後、エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100メッシュのワイヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は3.26gであった。全固形物レベルは43.84%；TEMによる粒径は151nm；pHは7.41であった。

実施例18b

アセトアセトキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面（subsurface）供給管を備えた1000mLの重合釜に、192gの水、1.215gのTREM LF-40、0.58gのTERGITOL NP-40（70%）、13.50gのメチルメタクリレート、4.20gのスチレン、15.15gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.101gのトリメチロールプロパントリアクリレート及び2.19gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13.07gの水に溶解した2.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5gの水、3.51gのTREM LF-40、3.06gのTERGITOL NP-40（70%）、82.92gのメチルメタクリレート、25.80gのスチレン、93.06gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.619gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、8.38g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.67gの水に溶解された1.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.536g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3gの水、3.84gのAEROSOL 18、1.53gのTERGITOL NP-40（70%）、41.96gのスチレン、41.1gの2-エチルヘキシルアクリレート、7.20gのジメチルアミノエチルメタクリレート、34.18gのアセトアセトキシエチルメタクリレートと0.50gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート（水中50%）から成る第二のエマルジョンを、8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、0.40gのt-ブチルヒドロペルオキシドの開始剤溶液及び12.1gの水に溶解した0.40gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが充填され、30分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは46.08%；乾燥した物質（100のメッシュスクリーン）の量は2.03g；粒径（TEM）は225nmであった

。

実施例 19

エポキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた 1000 mL の重合釜に、192 g の水、1.22 g の TREM LF-40、0.579 g の TERGITOL NP-40 (70%)、13.28 g のメチルメタクリレート、2.15 g のスチレン、17.45 g の 2-エチルヘキシルアクリレート、0.076 g のトリメチロールプロパントリアクリレート及び 2.19 g の炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数 400 rpm で 80 °C まで加熱した。80 °C に到達した後、13.07 g の水に溶解した 2.31 g の過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5 g の水、3.51 g の TREM LF-40、3.06 g の TERGITOL NP-40 (70%)、81.53 g のメチルメタクリレート、13.22 g のスチレン、107.19 g の 2-エチルヘキシルアクリレートと 0.46 g のトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、5.248 g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された 5 分後に、33.67 g の水に溶解された 1.31 g の過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が 0.336 g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3 g の水、3.84 g の AEROSOL 18、1.53 g の TERGITOL NP-40 (水中 68%)、56.59 g のスチレン、49.5 g の 2-エチルヘキシルアクリレート、18.35 g のグリシジルメタクリレートと 0.51 g のナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中 50%) から成る第二のエマルジョンを、5.25 g/分で供給した。供給が完了した後、反応が 80 °C で 10 分間保持され、次いで 20 分間で 65 °C まで冷却された。さらに 30 分間で、加熱を継続しながら 0.40 g の t-ブチルヒドロペルオキシド (水中 70%) 溶液及び 12.06 g の水に溶解した 0.40 g のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを反応釜に供給した。冷却の後、エマルジョンは 100 メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100 メッシュのワイヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は 0.29 g であった。全固形物レベルは 46.24% ; pH は 8.54 であった。

実施例 20

エポキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた 1000 mL の重合釜に、192 g の水、1.22 g の TREM LF-40、0.579 g の TERGITOL NP-40 (70%)、13.28 g のメチルメタクリレート、2.20 g のスチレン、17.40 g の 2-エチルヘキシルアクリレート、0.076 g のトリメチロールプロパントリアクリレート及び 2.19 g の炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数 400 rpm で 80 °C まで加熱した。80 °C に到達した後、13.07 g の水に溶解した 2.31 g の過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5 g の水、3.51 g の TREM LF-40、3.06 g の TERGITOL NP-40 (水中 70%)、81.53 g のメチルメタクリレート、13.53 g のスチレン、106.88 g の 2-エチルヘキシルアクリレートと 0.46 g のトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、5.248 g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された 5 分後に、33.67 g の水に溶解された 1.31 g の過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が 0.336 g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3 g の水、3.84 g の AEROSOL 18、1.53 g の TERGITOL NP-40 (水中 68%)、56.23 g のスチレン、49.5 g の 2-エチルヘキシルアクリレート、18.35 g のグリシジルメタクリレート、0.36 g の 2-エチルヘキシル 3-メルカプロピオネートと 0.51 g のナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中 50%) から成る第二のエマルジョンを、5.25 g/分で供給した。供給が完了した後、反応が 80 °C で 10 分間保持され、次いで 20 分間で 65 °C まで冷却された。さらに 30 分間で、加熱を継続しながら 0.40 g の t-ブチルヒドロペルオキシド (水中 70%) 溶液及び 12.06 g の水に溶解した 0.40 g のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを反応釜に供給した。冷却の後、エマルジョンは 100 メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100 メッシュのワイ

ヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は1.49 gであった。全固形物レベルは46.51%；pHは8.84であった。

実施例 2 1

エポキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた1000 mLの重合釜に、192 gの水、1.22 gのTREM LF-40、0.579 gのTERGITOL NP-40 (70%)、13.28 gのメチルメタクリレート、2.20 gのスチレン、17.40 gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.076 gのトリメチロールプロパントリアクリレート及び2.19 gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400 rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13.07 gの水に溶解した2.31 gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5 gの水、3.51 gのTREM LF-40、3.06 gのTERGITOL NP-40 (水中70%)、81.53 gのメチルメタクリレート、13.53 gのスチレン、106.88 gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.46 gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、5.248 g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.67 gの水に溶解された1.31 gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.336 g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3 gの水、3.84 gのAEROSOL 18、1.53 gのTERGITOL NP-40 (水中68%)、56.23 gのスチレン、49.5 gの2-エチルヘキシルアクリレート、18.35 gのグリシジルメタクリレート、0.72 gの2-エチルヘキシル3-メルカプロピオネートと0.51 gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中50%) から成る第二のエマルジョンを、5.25 g/分で供給した。供給が完了した後、反応が80℃で10分間保持され、次いで20分間で65℃まで冷却された。さらに30分間で、加熱を継続しながら0.40 gのt-ブチルヒドロペルオキシド (水中70%) 溶液及び12.06 gの水に溶解した0.40 gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (水中70%) を反応釜に供給した。冷却の後、エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100メッシュのワイヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は1.49 gであった。全固形物レベルは46.51%；pHは8.84であった。

実施例 2 2

エポキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた1000 mLの重合釜に、192 gの水、1.22 gのTREM LF-40、0.579 gのTERGITOL NP-40 (70%)、13.28 gのメチルメタクリレート、2.30 gのスチレン、17.30 gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.076 gのトリメチロールプロパントリアクリレート及び2.19 gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400 rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13.07 gの水に溶解した2.31 gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5 gの水、3.51 gのTREM LF-40、3.06 gのTERGITOL NP-40 (水中70%)、81.53 gのメチルメタクリレート、14.14 gのスチレン、106.26 gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.46 gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、5.248 g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.67 gの水に溶解された1.31 gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.336 g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3 gの水、3.84 gのAEROSOL 18、1.53 gのTERGITOL NP-40 (水中68%)、55.51 gのスチレン、49.5 gの2-エチルヘキシルアクリレート、18.35 gのグリシジルメタクリレート、1.08 gの2-エチルヘキシル3-メルカプロピオネートと0.50 gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中50%) から成る第二のエマルジョンを、5.25 g/分で供給した。供給が完了した後、反応が80℃で10分間保持され、次いで20分間で65℃まで冷却された。さらに30分間で、加熱を継続しながら0.40 gのt-ブチルヒドロペルオキシド (水中70%) 溶液及び12.06 gの水に溶解した0.

40gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート反応釜に供給した。冷却の後、16gの水における0.52gのイソアスコルビン酸からなる溶液と0.52gの0.5%の硫酸鉄(II)、及び0.52gのt-ブチルヒドロペルオキシド(水中70%)を反応釜に添加した。一晩セットした後、エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100メッシュのワイヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は0.71gであった。全固形物レベルは46.74%；pHは8.54であった。

実施例23

エポキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面(subsurface)供給管を備えた1000mLの重合釜に、192gの水、1.22gのTREM LF-40、0.579gのTERGITOL NP-40(70%)、13.28gのメチルメタクリレート、2.35gのスチレン、17.25gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.076gのトリメチロールプロパントリアクリレート及び2.19gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13.07gの水に溶解した2.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5gの水、3.51gのTREM LF-40、3.06gのTERGITOL NP-40(水中70%)、81.53gのメチルメタクリレート、14.45gのスチレン、105.95gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.46gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、5.248g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.67gの水に溶解された1.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.336g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3gの水、3.84gのAEROSOL 18、1.53gのTERGITOL NP-40(水中68%)、55.15gのスチレン、49.5gの2-エチルヘキシルアクリレート、18.35gのグリシジルメタクリレート、1.44の2-エチルヘキシル3-メルカプロピオネートと0.51gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中50%)から成る第二のエマルジョンを、5.25g/分で供給した。供給が完了した後、反応が80℃で10分間保持され、次いで20分間で65℃まで冷却された。さらに30分間で、加熱を継続しながら0.40gのt-ブチルヒドロペルオキシド(水中70%)溶液及び12.06gの水に溶解した0.40gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート反応釜に供給した。冷却の後、エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100メッシュのワイヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は0.79gであった。全固形物レベルは46.66%；pHは9.0であった。

実施例24

エポキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面(subsurface)供給管を備えた1000mLの重合釜に、192gの水、1.22gのTREM LF-40、0.579gのTERGITOL NP-40(70%)、13.28gのメチルメタクリレート、2.40gのスチレン、17.20gの2-エチルヘキシルアクリレート、0.076gのトリメチロールプロパントリアクリレート及び2.19gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13.07gの水に溶解した2.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。106.5gの水、3.51gのTREM LF-40、3.06gのTERGITOL NP-40(水中70%)、81.53gのメチルメタクリレート、14.76gのスチレン、105.64gの2-エチルヘキシルアクリレートと0.46gのトリメチロールプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、5.248g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.67gの水に溶解された1.31gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.336g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、51.3gの水、3.84gのAEROSOL 18、1.53gのTERGITOL NP-40(水中70%)、54.79gのスチレン、49.5gの2-エチルヘキシルアクリレート、18.35gのグリシジルメタクリレート、1.80の2-エチルヘキシル3-メルカプロピオネートと0.50gのナトリウム 2-ア

クリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート（水中50%）から成る第二のエマルジョンを、5.25g/分で供給した。供給が完了した後、反応が80℃で10分間保持され、次いで20分間で65℃まで冷却された。さらに30分間で、加熱を継続しながら0.40gのt-ブチルヒドロペルオキシド（水中70%）溶液及び12.06gの水に溶解した0.40gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（水中70%）を反応釜に供給した。冷却の後、エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100メッシュのワイヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は0.85gであった。全固形物レベルは46.64%；pHは8.75であった。

実施例 25

エポキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面（subsurface）供給管を備えた1000mLの重合釜に、293.8gの水、1.34gのTREM LF-40、0.70gのTERGITOL NP-40（70%）、12.71gのスチレン、4.30gのイソオクチルアクリレート、0.895gのm-テトラメチルキシレンイソシアネート、0.014gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート（水中50%）および2.05gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、13gの水に溶解した2.3gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。120gの水、7.16gのTERGITOL NP-40（水中70%）、9.94gのAERISOL18、241.47gのスチレン、81.62gのイソオクチルアクリレート、17.0gのグリシジルメタクリレート及び0.52gのナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート（水中50%）から成るエマルジョンの供給を、1.72g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、33.5gの水に溶解された1.3gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.16g/分で供給された。供給が完了した後、反応が80℃で10分間保持され、次いで20分間で65℃まで冷却された。さらに30分間で、加熱を継続しながら1.03gのt-ブチルヒドロペルオキシド（水中70%）溶液及び12gの水に溶解した0.72gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（水中70%）を反応釜に供給した。冷却の後、エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100メッシュのワイヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は6.95gであった。全固形物レベルは42.74%；TEMによる粒径は144nm；pHは7.90であった。

実施例 26

カルボネート機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面（subsurface）供給管を備えた1000mLの重合釜に、435.6gの水、13.8gのナトリウムビニルスルホネート、11.43gのTERGITOL NP-40（70%）、1.0gの炭酸ナトリウム、80gの酢酸ビニルから成るモノマー溶液40g、280gのVEOVA-10、20gのVEOVA-5と20gのビニルエチレンカルボネートを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで65℃まで加熱した。65℃に到達した後、1.03gのt-ブチルヒドロペルオキシド（70%）からなる開始剤チャージ及び溶解された0.72gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを反応釜に加えた。5分後、残りのモノマー溶液を200分間で供給し、80gの水に溶解された2.4gのt-ブチルヒドロペルオキシドからなる開始剤溶液、及び80gに溶解された1.68gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを200分間で反応釜に供給した。開始剤溶液が終了して15分後に、反応釜を40℃までに冷却した。ポスト開始剤およびイソアスコルビン酸（0.53g）からなる触媒、t-ブチルヒドロペルオキシド（0.53g）、そして1%硫酸鉄溶液（0.53g）を順次に反応釜に添加し、30分間加熱を続けた。固形物は383.7%；ろ過可能な乾燥した固形物（100メッシュスクリーン）は3.2g、pHは4.64、粒径（電子顕微鏡）は225nm；IR（炭酸塩吸収）は1815cm⁻¹であった。

実施例 27

カルボネート機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた 1000 mL の重合釜に、43.5 g の水、13.8 g のナトリウムビニルスルホナート、11.43 g の TERGITOL NP-40 (70%)、1.0 g の炭酸ナトリウム、280 g の酢酸ビニルから成るモノマー溶液 40 g、40 g の VEOVA-10、80 g のブチルアクリレート及び 20 g のビニルエチレンカルボネートを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数 400 rpm で 65 °C まで加熱した。65 °C に到達した後、1.03 g の t-ブチルヒドロペルオキシド (70% 水溶液) からなる開始剤チャージ及び溶解された 0.72 g のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (NaHSO₃) を反応釜に加えた。5 分後、残りのモノマー溶液を 200 分間で供給し、80 g の水に溶解された 2.4 g の t-ブチルヒドロペルオキシドからなる開始剤溶液、及び 80 g に溶解された 1.68 g のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを 200 分間で反応釜に供給した。開始剤溶液が終了して 15 分後に、反応釜を 40 °C までに冷却した。ポスト開始剤およびイソアスコルビン酸 (0.53 g) からなる触媒、t-ブチルヒドロペルオキシド (0.53 g)、そして 1% 硫酸鉄溶液 (0.53 g) を順次に反応釜に添加し、30 分間加熱を続けた。固形物は 38.7%; ろ過可能な乾燥した固形物 (100 メッシュスクリーン) は 3.2 g、pH は 4.64、粒径 (電子顕微鏡) は 150 nm; IR (炭酸塩吸収) は 1815 cm⁻¹ であった。

10

実施例 28

イソシアネート機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた 1000 mL の重合釜に、293.8 g の水、1.34 g の TREM LF-40、1.79 g の TERGITOL NP-40 (70%)、2.05 g の炭酸ナトリウム、12.33 g のスチレン、4.30 g のイソ-オクチルアクリレート、1.27 g の TMI と 0.014 g のナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中 50%) を添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数 400 rpm で 80 °C まで加熱した。80 °C に到達した後、13 g の水に溶解した 2.3 g の過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。120 g の水、7.16 g の NP-40 (70%)、9.94 g の AEROSOL18、234.33 g のスチレン、81.62 g のイソ-オクチルアクリレート、24.15 g の m-テトラメチルキシレンイソシアナート、0.52 g のナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中 50%) から成るエマルジョンの供給を 1.72 g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された 5 分後に、33.5 g の水に溶解された 1.3 g の過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が 0.16 g/分で供給された。最後の供給から 5 分後、1.03 g の t-ブチルヒドロペルオキシドからなるカ開始剤溶液及び 12 g の水に溶解した 0.72 g のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを反応釜に供給して、30 分間加熱続けた。エマルジョンは冷却され、100 メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。固形物レベルは 39.29 であった。0.53 g の t-ブチルヒドロペルオキシド、0.53 g のイソアスコルビン酸と 0.55 g のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートからなる付加開始剤溶液が添加され、エマルジョンを 1 時間でセットさせて、測定された全固形物は 42.36% であった。翌日、全固形物は 42.89、100 メッシュスクリーンの上に収集されたスクラップは 3.90 g、pH は 6.4 であった。

20

30

実施例 29

PPAE 水系ポリマーラテックスと共反応性ラテックスとの混合から調製されたフィルムの熱硬化および大気硬化による硬化及び評価

混合物は、適切な重量分率の PPAE ラテックスを共反応性ラテックスに加えることによって調製された (乾いた樹脂の上に乾いた樹脂)。典型的に、25 g の共反応性ラテックスに適切な重量の PPAE ラテックスを添加する。混合物を調製した後、1 phr の SURFY の L104 DPM (100 g の乾燥した樹脂につき 1 g の活性 SURFY の L104 DPM) を湿潤剤として添加した。場合によっては、混合物は室温で成膜しないため、TEXANOL エステルアルコールを融合助剤として添加した。湿性フィルムは、クロム酸アルミニウム処理されたパネル (0.025" X3" X9") の上にキャストされ、さらに強制エアオープンの中で硬化され、又は CTH 室の中に室温で硬化された。その結果は表 1

40

50

及び表2に示される。カルボネート共反応性ラテックスと混合された試料はベーキング後に黄色を示した。

表9

共反応性 実施例	共反応性化学 物質	グラム	P P A E 実 施例	グラム	SURFYNO L104DPM(g)	TEXANOL エステルアルコール
13	エナミン	25	1	24.98	0.47	--
14	エナミン	25	1	24.98	0.47	--
15	エナミン	25	1	24.98	0.47	--
16	エナミン	25	1	24.98	0.47	--
17	エナミン	25	1	24.98	0.47	--
18	アセトアセト キシ	25	1	14.34	0.35	1.35
18b	アセトアセト キシ	25	1	17.21	0.40	--
18b	アセトアセト キシ	25	1b	5.65	0.29	--
18b	アセトアセト キシ	25	1c	5.65	0.29	--
19	エポキシ	25	1	15.99	0.39	--
20	エポキシ	25	1	15.99	0.39	--
21	エポキシ	25	1	15.99	0.39	--
22	エポキシ	25	1	15.99	0.39	--
23	エポキシ	25	1	15.99	0.39	--
24	エポキシ	25	1	15.99	0.39	--
25	エポキシ	25	1	14.28	0.35	1.35
26	カーボネー ト	25	1	14.40	0.33	--
27	カーボネー ト	25	1	14.40	0.33	--
28	イソシアネ ート	25	1	14.38	0.35	1.35

10

20

30

表10

表1における実施例1と混合された共反応性実施例	120℃ 30分間の硬化されたフィルムの1ミルにつきMEKダブルラップ	120℃ 30分間の硬化されたフィルムの20℃光沢	150℃ 30分間の硬化されたフィルムの1ミルにつきMEKダブルラップ	150℃ 30分間の硬化されたフィルムの20℃光沢	CTH室で1日大気硬化されたフィルムの1ミルにつきMEKダブルラップ	CTH室で1日大気硬化されたフィルムの20℃光沢
13	143	68	--	--	29	47
14	115	60	--	--	36	39
15	75	59	--	--	30	37
16	143	60	--	--	38	42
17	99	51	--	--	37	42
18	35	78	283	88	--	--
18b	54	70	--	--	--	--
18b + 13b	97	100	--	--	--	--
18b + 13c	143	97	--	--	--	--
19	52	65	33	69	--	--
20	47	60	58	64	--	--
21	41	63	45	65	--	--
22	50	60	47	57	--	--
23	35	64	79	63	--	--
24	29	58	28	58	--	--
25	39	74	110	82	--	--
26	10	37	8	36	--	--
27	9	36	8	35	--	--
28	26	53	54	60	--	--

実施例30

エポキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた2000mLの重合釜に、230gの水、3.25gのHITENOL HS-20、4.20gのSURFYNOL 485W、11.48gのメチルメタクリレート、4.21gの2-エチレンヘキシルアクリレート、6.75gのブチルメタクリレート、0.07gのトリメチルプロパントリアクリレート、0.03gの2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオンネート及び2.75gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、15.0gの水に溶解した3.00gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。125.0gの水、2.43gのHITENOL HS-20、3.20gのSURFYNOL 485W、103.28gのメチルメタクリレート、37.87gの2-エチレンヘキシルアクリレート、60.75gのブチルメタクリレートおよび0.061gのトリメチルプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、4.24g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、50.00gの水に溶解された1.50gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.29g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、130gの水、2.43gのHITENOL HS-20、3.15gのSURFYNOL 485W、54.00gのグリシジルメタクリレート、169.88gのブチルメタクリレートと0.34gの2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオンネートから成る第二のエマルジョンフィードを4.24g/分で供給した。最後の供給後、反応釜は

10分間80℃に保持され、次いで20分間で65℃に冷却された。さらに30分間で、加熱を続けながら0.40gのt-ブチルヒドロペルオキシド（水中70%）からなる溶液及び12.06gの水に溶解された0.40gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート）を反応釜に供給した。冷却の後、エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100メッシュのワイヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は2.55gであった。全固形物レベルは46%；pHは7.3であった。

実施例31

エポキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面（subsurface）供給管を備えた2000mLの重合釜に、230gの水、6.27gのHITENOL HS-20、11.48gのメチルメタクリレート、4.21gの2-エチレンヘキシルアクリレート、6.75gのブチルメタクリレート、0.07gのトリメチルプロパントリアクリレート、0.03gの2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオンネート及び2.75gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、15.0gの水に溶解した3.00gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。156.0gの水、7.31gのHITENOL HS-20、103.28gのメチルメタクリレート、37.87gの2-エチレンヘキシルアクリレート、60.75gのブチルメタクリレートおよび0.061gのトリメチルプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、4.24g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、50.00gの水に溶解された1.50gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.29g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、130gの水、7.30gのHITENOL HS-20、54.00gのグリシジルメタクリレート、169.88gのブチルメタクリレートと0.34gの2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオンネートから成る第二のエマルジョンフィードを4.24g/分で供給した。最後の供給後、反応釜は10分間80℃に保持され、次いで20分間で65℃に冷却された。さらに30分間で、加熱を続けながら、0.40gのt-ブチルヒドロペルオキシド（水中70%）からなる溶液及び12.06gの水に溶解された0.40gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを反応釜に供給した。冷却の後、エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100メッシュのワイヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は3.25gであった。全固形物レベルは46%；pHは7.9であった。

実施例32

エポキシ機能性を含有する共反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面（subsurface）供給管を備えた2000mLの重合釜に、230gの水、12.16gのAEROSOL 501、11.48gのメチルメタクリレート、4.21gの2-エチレンヘキシルアクリレート、6.75gのブチルメタクリレート、0.07gのトリメチルプロパントリアクリレート、0.03gの2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオンネート及び2.75gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、15.0gの水に溶解した3.00gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。156.0gの水、14.16gのAEROSOL 501、103.28gのメチルメタクリレート、37.87gの2-エチレンヘキシルアクリレート、60.75gのブチルメタクリレートおよび0.061gのトリメチルプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、4.24g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、50.00gの水に溶解された1.50gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.29g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、130gの水、14.16gのAEROSOL 501、54.00gのグリシジルメタクリレート、169.88gのブチルメタクリレートと0.34gの2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオンネートから成る第二のエマルジョンフィードを4.24g/分で供給した。最後の供給後、反応釜は10分間80℃に保持され、次いで20分間で65℃に冷却された。さらに30分間で、加熱を続けながら、0.40gのt-ブチルヒドロペルオキシド（水中70%）からなる

溶液及び12.06 gの水に溶解された0.40 gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートとを反応釜に供給した。冷却の後、エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100メッシュのワイヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は1.21 gであった。全固形物レベルは46%；pHは7.9であった。

実施例 33

コントロールとして非反応性水系粒子の調製

冷却器、窒素パージ及び内層面 (subsurface) 供給管を備えた2000 mLの重合釜に、230 gの水、3.25 gのHITENOL HS-20、4.20 gのSURFYNOL 485W、11.48 gのメチルメタクリレート、4.21 gの2-エチレンヘキシルアクリレート、6.75 gのブチルメタクリレート、0.07 gのトリメチルプロパントリアクリレート、0.03 gの2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオンネート及び2.75 gの炭酸ナトリウムを添加した。窒素パージを開始した後、反応釜の内容物を回転数400 rpmで80℃まで加熱した。80℃に到達した後、15.0 gの水に溶解した3.00 gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤チャージを反応釜に加えた。125.0 gの水、2.43 gのHITENOL HS-20、3.20 gのSURFYNOL 485W、103.28 gのメチルメタクリレート、37.87 gの2-エチレンヘキシルアクリレート、60.75 gのブチルメタクリレートおよび0.061 gのトリメチルプロパントリアクリレートから成るエマルジョンの供給を、4.24 g/分で開始した。第一のエマルジョンの供給が開始された5分後に、50.00 gの水に溶解された1.50 gの過硫酸ナトリウムから成る開始剤溶液が0.29 g/分で供給された。第一のエマルジョンの供給が完了した後、130 gの水、2.43 gのHITENOL HS-20、3.15 gのSURFYNOL 485W、54.00 gのグリシジルメタクリレート、169.88 gのブチルメタクリレートと0.34 gの2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオネートから成る第二のエマルジョンフィードを4.24 g/分で供給した。最後の供給後、反応釜は10分間80℃に保持され、次いで20分間で65℃に冷却された。さらに30分間で、加熱を続けながら0.40 gのト-ブチルヒドロペルオキシド (水中70%) からなる溶液及び12.06 gの水に溶解された0.40 gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートとを反応釜に供給した。冷却の後、エマルジョンは100メッシュのワイヤスクリーンでろ過した。100メッシュのワイヤスクリーンの上に収集された乾燥物質の量は2.55 gであった。全固形物レベルは46%；pHは7.3であった。

実施例 34

PPAE水系ポリマーラテックスと共反応性ラテックスとの混合から調製されたフィルムの大気硬化による硬化及び評価

混合物は、適切な重量分率のPPAEラテックスを実施例30～30の共反応性ラテックスに加えることによって調製された (乾いた樹脂の上に乾いた樹脂)。典型的に、25 gの共反応性ラテックスに適切な重量のPPAEラテックスを添加する。混合物を調製した後、1 phrのSURFYのL104DPM (100 gの乾燥した樹脂につき1 gの活性SURFYのL104DPM) を湿潤剤として添加した。場合によって、混合物が室温で成膜しないため、TEXANOLエステルアルコールを融合助剤として添加した。湿性フィルムは、クロム酸アルミニウム処理されたパネル (0.025" X3" X9") の上にキャストされ、そしてCTH室の中に室温で硬化された。その結果は表11に示される。

表 1 1

表 1 における 実施例 1 と混 合された共反 応性実施例	共反応性化学	フィルム厚さ (ミル)	1 週間大気 (室 温) 乾燥後の M E K ダブル ラブ	1 週間大気 (室 温) 乾燥後の M E K ダブル ラブ
33	非反応性	1.2	17	72
30	エポキシ	1.0	348	374
31	エポキシ	1.2	150	165
32	エポキシ	1	105	248

実施例 3 6

P P A E 水系モリマーと共反応性エポキシ機能性ラテックスとの混合物から調製されたコーティング

上記の実施例 9 D 及び 9 H からの混合エマルジョンを用いてコーティングが調製され、評価された。

実施例 3 6 a

顔料粉砕物の調製

下記の一つのプレミア (Premier) 分散剤を用いて 1 5 ガロンの粉砕物を調製した。粉砕物の一部が各特定コーティングのレットダウ (letdown) に使われた。

材料:	体積:
水	48.00
TAMOL 1124	4.00
TRITON CF-10	2.00
FOAMASTER AP	2.00
DOWICIL 75	1.00

十分分散後、攪拌に添加:

TI-PURE R-900	200.00
---------------	--------

7 + ヘッドマン (H e g m a n) を通過するまでカウレス (C o w l e s) 後添加:

Water	19.00
-------	-------

フルフロ (F u l f l o) フィルタでろ過し、保存された。

実施例 3 6 b

コーティングの調製

材料	重量	
	実施例	
	1	2
(エマルジョン混合 物を使用した)	(9D)	(9H)
粉碎物 36a	137.5	137.5
エマルジョウン:	245	245
FOAMASTER AP プリミックス	1.0	1.0
FOAMASTER VF	1.5	1.5
SURFYNOL 104A	5.0	5.0
水	54	54

その後、添加：

ACRYSOL SCT-275	50.0	50.0
------------------------	-------------	-------------

実施例 3 6 c

コーティング特性の評価

適切な乾燥回数でコーティング特性を評価した。湿性塗料データ、光沢、湿性付着力及びスクラブデータは表 1 2 に示される。色値「b」、低温融合テストにおける顔料の泥割れ、ブロック及びプリント耐性は表 1 3 に示される。

10

20

表 1 2

	コーティング試料 1	コーティング試料 2
pH	9.7	9.4
KU	89	83
60 度光沢	65	75
20 度光沢	24	32
1 日 BT [*]	25	2600
1 日 TF ⁺⁺	3000+	3000+
8 日 BT	19	3000+
8 日 TF	3000+	3000+
8 日スクラブ	322	324
15 日スクラブ	657	552
22 日スクラブ	731	574

10

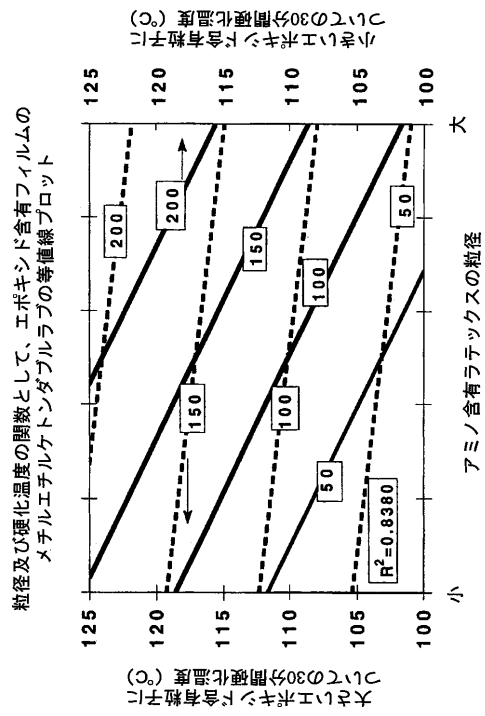
20

^{*}TB = 全破断湿性付着(total break wet adhesion)

⁺⁺TF= 全破壊湿性付着(total failure wet adhesion)

表 1 3

	コーティング試料 1	コーティング試料 2	
"b"色値	3.1	2.5	
泥割れ	yes	no	
1 日乾燥 - 1 日 FTF ブロック	8	8	
1 日乾燥 7 日 FTF ブロック	8	9	10
1 日乾燥 1 日プリント	6	6	
1 日乾燥 7 日プリント	6	6	
21 日乾燥 1 day FTF 湿ブロック	9	8	
21 日乾燥 7 day FTF 湿ブロック	8	6	20
21 日乾燥 加熱されたブロック	9	9	
22 日スクラブ	731	574	



フロントページの続き

(72)発明者 マーレイ, デイヴィッド, ロガン
アメリカ合衆国 テネシー州 フォール ブランチ ペインター ロード 499

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開平05-255536 (JP, A)
特開平07-138317 (JP, A)
特開平06-207130 (JP, A)
特開平03-103478 (JP, A)
国際公開第96/32424 (WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/16
C09D101/00 - 201/10