

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3692077号

(P3692077)

(45) 発行日 平成17年9月7日(2005.9.7)

(24) 登録日 平成17年6月24日(2005.6.24)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 F 2/44

C O 8 F 2/44

A

C O 8 F 2/24

C O 8 F 2/24

Z

C O 8 F 292/00

C O 8 F 292/00

請求項の数 17 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2001-522302 (P2001-522302)	(73) 特許権者	595123069
(86) (22) 出願日	平成12年8月31日(2000.8.31)		ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト
(65) 公表番号	特表2004-500446 (P2004-500446A)		ドイツ連邦共和国 デー ー 6 7 0 5 6 ル ートビヒシャフェン (番地なし)
(43) 公表日	平成16年1月8日(2004.1.8)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/008510	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開番号	W02001/018081		弁理士 矢野 敏雄
(87) 国際公開日	平成13年3月15日(2001.3.15)	(74) 代理人	100094798
審査請求日	平成16年6月2日(2004.6.2)		弁理士 山崎 利臣
(31) 優先権主張番号	199 42 777.1	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成11年9月8日(1999.9.8)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100114890
(31) 優先権主張番号	199 61 964.6		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
(32) 優先日	平成11年12月22日(1999.12.22)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
早期審査対象出願		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 重合体及び微細の無機固体から構成される粒子の水性分散液の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合体及び微細の無機固体から構成される粒子の水性分散液を、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に分散させ、少なくとも1種のラジカル重合開始剤を、少なくとも1種の分散された微細の無機の固体及び少なくとも1種の分散剤の存在下にラジカル的な水性乳化重合の方法によって重合させることによって製造するための方法において、

a) 少なくとも1種の固体の水性分散液に対して 1質量%～60質量% の出発固体濃度において更にそれらの製造の1時間後に90質量%より多い本来分散される固体を分散された形で含有し、その分散された固体粒子が質量平均直径 $\leq 100\text{ nm}$ を有することによって特徴付けられる少なくとも1種の無機の固体の安定な水性分散液を使用し、

b) 乳化重合の開始時の水性反応媒体のpH値に相当するpH値において標準塩化カリウム水溶液中の少なくとも1種の無機の固体の分散された固体粒子が0とは異なる 正又は負の電気泳動的移動度を有し、かつ

c) 少なくとも1種のラジカル重合開始剤のラジカル発生成分 又は 少なくとも1種の分散剤の分散作用する成分 又は その両方が、乳化重合の開始時の水性反応媒体のpH値に相当するpH値において標準塩化カリウム水溶液中で有する少なくとも1種の固体の分散された固体粒子の電気泳動的移動度の符号と反対の符号である少なくとも1価の電荷を有することを特徴とする水性分散液の製造方法。

【請求項 2】

10

20

少なくとも1種の無機の固体が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズ、ジルコニウム、セリウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素、リン、アンチモン及びビスマスを含む群から選択される少なくとも1種の元素を有する、請求項1記載の方法。

【請求項3】

少なくとも1種の無機固体が、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、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、酸化鉄(II)、酸化鉄(III)、酸化鉄(II/III)、二酸化スズ、二酸化セリウム、酸化イットリウム(III)、二酸化チタン、ヒドロキシルアパタイト、酸化亜鉛及び硫化亜鉛を含む群から選択されている、請求項1又は2記載の方法。

10

【請求項4】

少なくとも1種の無機固体が水中20℃及び1パール(絶対)において溶解度 ≤ 1 g/1水を有する、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

少なくとも1種の分散剤がアニオン性の乳化剤である、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

少なくとも1種の分散剤がカチオン性の乳化剤である、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

少なくとも1種の分散剤がアニオン性の保護コロイドである、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

20

【請求項8】

少なくとも1種の分散剤がカチオン性の保護コロイドである、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

少なくとも1種のラジカル重合開始剤が、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム及びペルオキシ二硫酸アンモニウムを含む群から選択されている、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】

少なくとも1種のラジカル重合開始剤が2, 2'-アゾビス(アミノプロピル)ジヒドロクロリドである、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

30

【請求項11】

請求項1から10までのいずれか1項記載の方法によって得られる複合粒子の水性分散液。

【請求項12】

複合粒子中に含まれる微細の固体粒子の全量に対して ≥ 50 質量%の微細の固体粒子がポリマーマトリクスの表面に結合している、請求項11記載の水性分散液。

【請求項13】

接着剤としての、請求項11又は12記載の複合粒子の水性分散液の使用。

40

【請求項14】

結合剤としての、請求項11又は12記載の複合粒子の水性分散液の使用。

【請求項15】

保護層の製造のための、請求項11又は12記載の複合粒子の水性分散液の使用。

【請求項16】

セメント及びモルタル配合物の変性のための、請求項11又は12記載の複合粒子の水性分散液の使用。

【請求項17】

請求項11又は12記載の複合粒子の水性分散液の乾燥によって得られる複合粒子粉末。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、重合体及び微細の無機固体から構成される粒子（複合粒子）の水性分散液を、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に分散させ、少なくとも1種のラジカル重合開始剤を使用して少なくとも1種の分散的に分配された微細の無機固体及び少なくとも1種の分散剤の存在下にラジカル的な水性乳化重合の方法によって重合することによって製造するための方法に関する。

【0002】

更に本発明は複合粒子の水性分散液及びその使用並びに複合粒子粉末に関する。

【0003】

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及び微細の無機固体から構成された粒子を分散させて含有している液体体系である。該複合粒子の直径はしばしば50nm～5000nmの範囲内にある。

【0004】

溶剤の蒸発における重合体溶液及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の無機の固体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、例えば塗料のため又は皮革、紙又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、トナー配合物のための成分又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。

【0005】

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。

【0006】

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。

【0007】

EP-A 1 044 98号はポリマーで覆われた固体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の固体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。

【0008】

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。

【0009】

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US-A 4 608 401号に開示されている。

【0010】

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Furusawa他によってコロイド及び界面化学の雑誌（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190nm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。

【0011】

Hergeth他（Polymer, 1989, 30, 254～258頁を参照のこと）は凝集した微細

10

20

30

40

50

の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。

【0012】

GB-A 2 227 739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分散液の粒度及び安定性に関する課題は含んでいない。

【0013】

EP-A 505 230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。

【0014】

US-A 498 1882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の無機粒子、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。微細の無機粒子は有利には100～700 nmの粒度を有する。

【0015】

Haga他（応用高分子化学（Die Angewndte Makromolekulare Chemie 1991, 189）23～34頁を参照のこと）はモノマーの種類及び濃度による影響、重合開始剤の種類及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、ポリマー鎖及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（前記の刊行物のチャプター3.1のカプセル化における重合挙動及びチャプター4結論を参照のこと）。しかしながら該刊行物は二酸化チタン分散液の粒度及び安定性に関する課題を有さない。

【0016】

Long他はTianjin Daxue Xuebao 1991、4の10頁～15頁において微細の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及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。

【0017】

EP-A 572 128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。

【0018】

Bourgeat-Lami他（応用高分子化学（Die Angewndte Makromolekulare Chemie 1991, 242）105～122頁を参照のこと）は官能化された二酸化ケイ素粒子及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及びアニオン性のドデシル硫酸ナトリウム（SDS）及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。その著者は凝集物として沈殿する、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か、又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生じる反応生成物を記載している。

【0019】

Paulke他（科学的及び臨床的なマグネティックキャリアーの適用における常磁性ポリスチレンラテックス粒子の合成研究の69～76頁（Synthesis Studies of Paramagne

10

20

30

40

50

tic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Seiten 69 bis 76, Plenum Press, NewYork, 1997) 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。水性固体分散液の不十分な安定性に基づいて全ての合成経路に関して新たに沈殿された酸化鉄 (I I / I I I) 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 (I I / I I I) 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 S D S 及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 (I I / I I I) 水和物、乳化剤の N-セチル-N-トリメチルアンモニウムブロミド (C T A B) 及び特定の界面活性の重合開始剤 (P E G A 6 0 0) の存在下にスチレン及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、エタノール及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 (I I / I I I) / 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。

【0020】

日本国の公開公報 J P 1 1 - 2 0 9 6 2 2 号においては、二酸化ケイ素粒子からなるコア及びポリマーシェルを有するコア／シェル粒子の製造方法が開示されている。該コア／シェル粒子の製造は、水性媒体中でコロイド的に存在する二酸化ケイ素粒子をカチオン性ビニルモノマー又はカチオン性ラジカル開始剤で前処理し、引き続きエチレン性不飽和モノマーによるラジカル的に開始される水性乳化重合を実施するように実施する。

【0021】

A r m e s 他 (アドバンスドマテリアルズ (Advanced Materials 1999, 11, Nr.5,) 4 0 8 頁～4 1 0 頁) は分散された二酸化ケイ素粒子の存在下に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-ビニルピリジン及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。

【0022】

本発明の課題は、前記の従来技術を前にラジカル的に開始された水性乳化重合の方法によって複合粒子の水性分散液を製造するための、公知の方法の欠点を有さないか、又は少ない程度において有するに過ぎない他の方法を提供することである。

【0023】

それによれば、重合体及び微細の無機固体から構成される複合粒子の水性分散液を、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させ、かつ少なくとも 1 種の分散された微細の無機固体及び少なくとも 1 種の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を使用してラジカル的な水性乳化重合の方法によって重合させることによって製造するための方法において、

a) 少なくとも 1 種の水性分散液に対して ≥ 1 質量% の出発濃度の場合にその製造の 1 時間後になお 9 0 質量% より多い本来の分散した固体を分散した形で含有し、その分散した固体粒子が質量平均直径 $\leq 1 0 0 \text{ nm}$ を有することによって特徴付けられている少なくとも 1 種の無機の固体の安定な水性分散液を使用し、

b) 少なくとも 1 種の無機の固体の分散された固体粒子が、乳化重合の開始時の水性反応媒体の pH 値に相当する pH 値において 0 とは異なる電気泳動的な移動度を示し、かつ

c) 少なくとも 1 種のラジカル重合開始剤のラジカル発生成分及び／又は少なくとも 1 種の分散剤の分散作用する成分が、乳化重合の開始時の水性反応媒体の pH 値に相当する pH 値において標準塩化カリウム水溶液中で有する少なくとも 1 種の固体の分散された固体粒子の電気泳動的な移動度の符号と反対の符号である少なくとも 1 価の電荷を有する

ことを特徴とする製造方法を提供する。

【0024】

本発明による方法のためには、少なくとも1種の固体の水性分散液に対して ≥ 1 質量%の出発固体の場合にその製造の1時間後でさえも90質量%より多い本来分散される固体物質を分散された形で含有し、その分散された固体粒子が $\leq 100\text{ nm}$ の質量平均直径を有し、更に乳化重合の開始時の水性反応媒体のpH値に相当するpH値において0とは異なる電気泳動的な移動度を示すような全ての微細な無機固体が適当である。

【0025】

本発明により使用可能な微細の無機固体としては、金属、金属化合物、例えば金属酸化物及び金属塩、半金属化合物及び非金属化合物が適当である。微細の金属粉末としては、貴金属コロイド、例えばパラジウム、銀、ルテニウム、白金、金及びロジウム並びにこれらを含む合金を使用してよい。微細の金属酸化物は、例として二酸化チタン（例えばザハトレベン化学社（Fa. Sachtleben Chemie GmbH）のHombit[®]）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[®] 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[®] 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））及び酸化鉄（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（例えばザハトレベン化学社のSachto[®]—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）、酸化鉄（II）、酸化イットリウム（III）（例えばアクゾノーベル社のNyacol[®] 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[®] CEO2—商標として市販されている）、非晶質及び／又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Disperal[®]—商標として市販されている）及びヒドロキシ鉄（III）酸化物、非晶質又はその種々の結晶変態である。以下の非晶質及び／又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、硫化同（II）、硫化水銀、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、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 $[\text{Ca}_5\{(\text{PO})_4\}_3\text{OH}]$ 、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、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、

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及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Oprigel^(R) SH (ジュード化学社 (Sued-chemie AG) の商標)、Saponit^(R) SKS-20及びHektorit^(R) SKS21 (ヘキスト社の商標)並びにLaponite^(R) RD及び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、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、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、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、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、カルシウムラウレート、リノレイン酸塩、リノレイン酸カルシウム、オレイン酸塩、オレイン酸鉄 (II) 又はオレイン酸亜鉛。

10

【0026】

主に本発明により使用可能な半金属化合物としては、非晶質及び／又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)、Levasil^(R) (バイエル社の商標)、Ludox^(R) (デュポン社の商標)、Nyacol^(R) 及びBindzil^(R) (アクゾノーベル社の商標)及び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、例えばコロイド状で存在するグラファイト又はダイヤモンドである。

20

【0027】

少なくとも1種の微細の無機の固体としては、更に表面がポリマー化合物又は無機の材料によって変性されたすべての前記の化合物を使用できる。

【0028】

微細の無機の固体としては、20℃及び1バール(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 0.01 g/l である固体が特に適当である。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、酸化亜鉛及び硫化亜鉛を含む群から選択される。

30

【0029】

有利にはAerosil^(R) 商標、Levasil^(R) 商標(酸化ヒドロキシアルミニウム)、Nyacol^(R) ー及びBindzil^(R) ー商標(二酸化ケイ素)、Disperal^(R) ー商標(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ー商標(酸化イットリウム(III))Nyacol^(R) CEO2商標(酸化セリウム(IV))及び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。

40

【0030】

本発明による方法において使用可能な微細の無機固体は、水性反応媒体中に分散した固体粒子が $\leq 100\text{ nm}$ の質量平均分子量を有する。首尾よく分散した粒子が質量平均粒径 $> 0\text{ nm}$ で $\leq 90\text{ nm}$ 、 $\leq 80\text{ nm}$ 、 $\leq 70\text{ nm}$ 、 $\leq 60\text{ nm}$ 、 $\leq 50\text{ nm}$ 、 $\leq 40\text{ nm}$ 、 $\leq 30\text{ nm}$ 、 $\leq 20\text{ nm}$ 又は $\leq 10\text{ nm}$ 及びその間の全ての値を有するような微細の無機

50

固体が使用される。質量平均粒径の測定は、例えば分析的超遠心分離の方法 (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を参照のこと) によって実施できる。

【0031】

微細の固体の入手可能性は原則的に当業者に公知であり、例えば沈殿反応又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】

安定な固体分散液の製造は、水性媒体への微細の無機固体の分散導入によって実施する。固体の製造経路に依存して、これは直接的に、例えば沈降又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、又は適当な助剤、例えば分散剤の添加によっても達成される。

【0033】

一般に、本発明による方法の範囲において、微細の無機固体粒子もモノマー滴及び形成された複合粒子も水相中で分散されて保持し、こうして得られる水性複合粒子分散液の安定性を保証する分散剤と一緒に使用する。分散剤としては、ラジカル的な水性乳化重合のために慣用に使われる保護コロイドも乳化剤も該当する。

【0034】

適当な保護コロイドは、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、ポリアクリル酸及びポリメタクリル酸のアルカリ金属塩、セルロース誘導体、デンプン誘導体及びゼラチン誘導体又はアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はスチレンスルホン酸を有する共重合体及びアルカリ金属塩、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、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを含有する同時重合体及び共重合体並びに窒素においてプロトン化され、かつ／又はアルキル化された誘導体である。このための例は、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、 α -ブチルアミノエチルメタクリレート、2-N-ベンジルジメチルアンモニウムエチルメタクリル酸エステルクロリド、2-N-トリメチルアンモニウムエチルメタクリル酸エステルクロリド、2-N-ベンジルジメチルアンモニウムエチルアクリル酸エステルクロリド及び1-ヒドロキシエチルイミダゾリン-2-オンメタクリレートである。他の適当な保護コロイドの実施的記載はハウベン-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。本発明によれば、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、例えばポリアクリル酸及びポリメタクリル酸のアルカリ金属塩、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、スチレンスルホン酸及び／又は無水マレイン酸を有する共重合体及びそのアルカリ金属塩並びに高分子化合物、ポリスチレンのスルホン酸のアルカリ金属塩並びに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、例えば窒素原子でプロトン化され、かつ／又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、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドの誘導体を有する同時重合体及び共重合体が特に適当である。

【0035】

勿論、乳化剤及び／又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1500未満である乳化剤が使用される。これらはアニオン、カチオン又は非イオンの性質であってよい。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、これは僅かな予備試験に基づいて再検討できるか定かでない。一般にアニオン性乳化剤は互いに相容性であり、非イオン性乳化剤と相容性である。同様に、カチオン性乳化剤が有用であるが、一方でアニオン性及びカチオン性乳化剤は少なくとも互いに相容性でない。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。

【0036】

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-及びトリ-アルキルフェノール (EO度: 3~50、アルキル基: $C_4 \sim C_{12}$) 並びにエトキシ化された脂肪アルコール (EO度: 3~50; アルキル基: $C_8 \sim C_{36}$) である。

【0037】

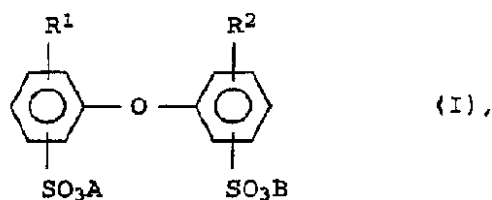
慣用のアニオン性乳化剤、すなわち分散作用を有する成分が少なくとも1価の負電荷を有する乳化剤は、例えばアルキルスルフェート (アルキル基: $C_8 \sim C_{12}$)、エトキシ化されたアルコール (EO度: 4~30、アルキル基: $C_{12} \sim C_{18}$) 及びエトキシ化されたアルキルフェノール (EO度: 3~50、アルキル基: $C_4 \sim C_{12}$) の硫酸半エステル、アルキルスルホン酸 (アルキル基: $C_{12} \sim C_{18}$) 及びアルキルアリアルスルホン酸 (アルキル基: $C_9 \sim C_{18}$) のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩である。

【0038】

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他の界面活性物質としては一般式 I :

【0039】

【化1】



【0040】

[式中、 R^1 及び R^2 がH原子又は $C_4 \sim C_{24}$ -アルキルを意味し、同時にH原子ではなく、A及びBはアルカリ金属イオン及び／又はアンモニウムイオンであってよい] の他の化合物であると判明している。一般式 I において、 R^1 及び R^2 は有利には直鎖状又は分枝鎖状の6~18個、特に6、12及び16個のC原子を有するアルキル基、又は-Hを意味し、その際、 R^1 及び R^2 は両者が同時にH原子ではない。A及びBは、有利にはナトリウム、カリウム又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及びBがナトリウムであり、 R^1 が12個のC原子を有する分枝鎖状のアルキル基であり、 R^2 がH原子又は R^1 である化合物 I が特に有利である。しばしば、50~90質量%のモノアルキル化された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-A 4

269749号から公知であり、市販されている。

【0041】

適当なカチオン性乳化剤、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乳化剤は、一般に $C_6 \sim C_{18}$ -アルキル、アラルキル又は複素環式基を有する第1級、第2級、第3級又は第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、スルホニウム塩及びホスホニウム塩である。更にまたポリグリコールエーテル誘導体は酸性環境においてオキシニウム構造の形成に基づいて少なくとも1価の正電荷を有してよい。例えばドデシルアンモニウムアセテート又は相応の塩酸塩、種々のパラフィン酸トリメチルアンモニウムエチルエステル、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-セチルトリメチルアンモニウムブロミド、N-ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、N-オクチルトリメチルアンモニウムブロミド、N-ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド並びにゲミニ界面活性剤 (Gemini Tensid) のN, N'-(ラウリルメチル)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)。

10

【0042】

一般にそれぞれ少なくとも1種の微細の無機固体及び重合のために使用される少なくとも1種のモノマーの全質量に対して0.05~20質量%、屢々0.1~5質量%、頻繁に0.2~3質量%の分散剤を使用する。更に該方法で使用される少なくとも1種の分散剤の一部又は全量を水性固体分散液で装入し、場合により残留する残留量をラジカル的に開始される水性乳化重合の過程で連続的に又は不連続的に添加してよい。またしかしながら、場合により少なくとも1種の固体分散液の一部を単に水性の固体分散液で装入し、少なくとも1種の分散剤の全量もしくは、場合により少なくとも1種の分散剤の残留する残量をラジカル乳化重合の間に連続的に又は不連続的に添加する。

20

【0043】

もちろん、前記の分散剤は極めて一般的に本発明による方法の実施のために適当である。しかしながら本発明による方法は、イオン性基を有するモノマーが同じ符号の電荷の反発に基づいて安定化をもたらす自己乳化性重合体を得られる水性複合粒子分散液の製造も含む。この場合には一般に付加的な分散剤を使用しない。更にまた、無機の固体粒子はその均一な電荷に基づいて水性複合粒子分散液に安定に作用する。

30

【0044】

しかしながら本発明によれば固体の水性分散液に対して ≥ 1 質量%の出発固体濃度において水性固体分散液がその製造の1時間後でさえも本来分散される固体の90質量%を分散した形で含有し、その分散された固体粒子は ≤ 100 nmの質量平均直径を有するような固体のみが適当である。出発固体濃度 ≤ 60 質量%が慣用である。しかしながらそれぞれ固体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 ≥ 1 質量%、 ≥ 3 質量%又は ≥ 5 質量%の出発固体濃度及びその間の全ての値を使用してよい。

40

【0045】

水性標準塩化カリウム溶液中に分散された固体粒子は乳化重合を開始し始める水性反応媒体のpH値に相当するpH値において0とは異なる電気泳動的移動度を示すことが本発明には必要である。乳化重合の開始時の水性反応媒体とは、その工程における、少なくとも1種のラジカル重合開始剤の添加の直前に存在する水性反応媒体を意味する。pH値測定は20℃及び1バール (絶対) で商慣習上のpH測定装置を使用して実施する。実施される方法に依存して、従ってpH測定は、少なくとも1種の無機固体又は付加的に少なくとも1種の分散剤及び/又は付加的に乳化重合のために使用されるモノマー並びに場合によ

50

り他の助剤を含有するだけの水性分散液で実施する。

【0046】

電気泳動的移動度の測定方法は当業者に公知である（例えばR.J. Hunter, Introduction to modern Colloid Science, Kapitel 8.4, Seiten 241 bis 248, Oxford University Press, Oxford, 1993 sowie K. Oka und K. Furusawa, in Electrical Phenomena at interfaces, Surfactant Science Series, Vol. 76, Kapitel 8, Seiten 151 bis 232, Marcel Dekker, New York, 1998）。水性反応媒体中に分散された固体粒子の電気泳動的移動度は商慣習上の電気泳動装置、例えばマルヴェルン インストゥルメンツ社（Malvern Instruments Ltd.）の Z e t a s i z e r 3 0 0 0 を使用して 20℃及び1パール（絶対）で測定される。このために、水性固体粒子分散液をpH中性の10ミリモラー（mM）の塩化カリウム溶液（標準塩化カリウム溶液）で固体濃度が約50～100mg/lになるまで希釈する。乳化重合の開始時の水性反応媒体が有するpH値に測定試料を調整することは、通常は無機酸、例えば希塩酸又は硝酸又は塩基、例えば希釈苛性ソーダ又は苛性カリを使用して実施する。分散された固体粒子の電場における移動はいわゆる電気泳動的散乱によって検出する（例えばB.R. Ware und W.H. Flygare, Chem. Phys. Lett. 1971, 12, Seiten 81 bis 85）。更に分散された固体粒子の移動方向による電気泳動的移動度の符号を定義することによって、すなわち分散された固体粒子のカソードへの移動は電気泳動的移動度が正であり、それに対してアノードへの移動は負である。

10

【0047】

表面変性された固体粒子を、例えば従来の技術に記載のように使用するのであれば、電気泳動的移動度の測定はその表面変性された粒子を使用して実施する。それに対して微細の無機の固体が分散剤によってのみ分散可能である場合には、電気泳動的移動度の測定は適当な非イオン性分散剤を使用して、特に本発明による方法において実際にカチオン性又はアニオン性の分散剤を使用するかどうかに依存して実施せねばならない。従ってこれは、イオン性分散剤が分散された固体粒子に吸着し、こうしてその電気泳動的移動度が変化又は逆になりうるので不可欠である。

20

【0048】

一定の範囲における分散された固体粒子の電気泳動的移動度に影響を及ぼすか、又はそれを調整するのに適当なパラメーターは水性反応媒体のpH値である。分散された固体粒子のプロトン化もしくは脱プロトン化によって、電気泳動的移動度は酸性のpH領域（pH値<7）においては正の方向に、かつアルカリ性領域（pH値>7）においては負の方向に変化する。本発明による方法の適当なpH値は、ラジカル的に開始される水性乳化重合が行われる範囲内の適当なpH値である。このpH値は一般にpH1～12、しばしばpH1.5～11、頻繁にpH2～10である。

30

【0049】

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の実施は、多数記載されており、従って当業者に充分公知である [例えばEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, Seite 659 ff., 1987; D.C. Blackley, in High Polymer Latexes, Vol. 1, Seite 35 ff., 1966; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Kapitel 5, Seite 246 ff., 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, Seiten 135 bis 142; Emulsion Polymerisation, interscience Publishers, New York, 1965; DE-A 4003422 und Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hoechst, Springer-Verlag, Berlin, 1969]。これらは、慣用に少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーをしばしば分散剤を共用して、水性媒体中に分散させて、少なくとも1種のラジカル重合開始剤を使用して重合させて実施する。この方法とは、本発明による方法は、0とは異なる電気泳動的移動度を有する少なくとも1種の微細の無機固体、それからもたらされる特定の分散剤及び/又は重合開始剤の組合せの付加的な存在だけが異なる。

40

【0050】

少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、本発明による方法に関

50

しては、とりわけ容易にラジカル重合可能なモノマー、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 -クロロスチレン又はビニルトルエン、ビニルアルコール及び1～18個のC原子を有するモノカルボン酸からなるエステル、例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニル-n-ブチレート、ビニルラウレート及びビニルステアレート、有利には3～6個のC原子を有する α 、 β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸及びジカルボン酸、例えば特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸と一般に1～12、有利には1～8、特に1～4個のC原子を有するアルコールとのエステル、例えば特にアクリル酸-及びメタクリル酸メチル-、-エチル-、-n-ブチル-、-イソブチル及び-2-エチルヘキシルエステル、マレイン酸ジメチルエステル又はマレイン酸-ジ-n-ブチルエステル、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のニトリル、例えばアクリルニトリル並びにC₄～C₈-共役ジエン、例えば1,3-ブタジエン及びイソプレンが該当する。挙げられるモノマーは一般に本発明による方法により重合されるべきモノマーの全量に対して通常は50質量%より高い割合を統合させる中心モノマーを形成する。通常、これらのモノマーは水中で正常状態(20℃、1バール(絶対))において適度ないし低い溶解度を有するにすぎない。

【0051】

前記の条件下によりより高められた水溶性を有するモノマーは、例えば α 、 β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸及びジカルボン酸、及びそのアミド、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリルアミド及びメタクリル酸、更にビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸及びその水溶性塩並びにN-ビニルピロリドンである。

【0052】

通常は、前記のモノマーは変性されたモノマーとして、重合されるべきモノマーの全量に対して50質量%未満、一般に0.5～20質量%、有利には1～10質量%の量で重合導入される。

【0053】

通常はポリマーマトリクス of 皮膜化の内部強度を高めるモノマーは、通常は少なくとも1つのエポキシ-、ヒドロキシ-、N-メチロール-又はカルボニル基を有するか、又は少なくとも2つ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、3～10個のC原子を有する α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のN-アルキロールアミドであり、その中でもN-メチロールアクリルアミド及びN-メチロールメタクリルアミド並びに1～4個のC原子を有するアルコールとのエステルがより特に有利である。その他に、また2つのビニル基を有するモノマー、2つのビニリデン基を有するモノマー並びに2つのアルケニル基を有するモノマーが該当する。更に、2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のジエステルが有利であり、その中でもアクリル酸及びメタクリル酸が有利である。そのような2つの非共役エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーの例は、アルキレングリコールジアクリレート及びジメタクリレート、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、1,3-ブチ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及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、1,3-ブチ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並びにジビニルベンゼン、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又はトリアリルイソシアヌレートである。特に重要なものに関しては、メタクリル酸-及びアクリル酸-1,8-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-、n-ヒドロキシプロピル-又はn-ヒドロキシブチルアクリレート及びメタクリレート並びにジアセトンアクリルアミド及びアセチルアセトキシエチルアクリレートもしくは-メタクリレートのような化合物である。本発明によれば、前記のモノマー

は重合されるべきモノマーの全量に対して0.5～10質量%の量でしばしば重合導入される。

【0054】

本発明による方法においては、少なくとも1種の微細の無機固体の全量及び重合のために使用される少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーに対する少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーの質量部は一般に10～99質量%、屢々25～90質量%、頻繁に40～80質量%である。本発明によれば、少なくとも1種のモノマーの部分量又は全量を少なくとも1種の微細の無機固体と一緒にして反応媒体中に装入し、場合により残留する残留量を消費に応じてラジカル乳化重合の間に連続的又は不連続的に添加してよい。しかしながら、場合により少なくとも1種のモノマーの部分量を水性固体分散液に添加し、次いでラジカル乳化重合の間に全量もしくは場合により残留する残留量を消費に応じて連続的又は不連続的に添加することも可能である。

10

【0055】

少なくとも1種のラジカル重合開始剤としては、本発明によるラジカル水性乳化重合に関しては、少なくとも1種の微細の無機固体の存在下にラジカル水性乳化重合を行うことができる全ての開始剤が該当する。更に、原則的にペルオキシドでもアゾ化合物でもよい。もちろん、レドックス開始剤も該当する。ペルオキシドとしては、原則的に無機ペルオキシド、例えば過酸化水素又はペルオキシジスルフェート、例えばペルオキシ二硫酸のモノー又はジアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、例えばモノー及びジナトリウム、一カリウム又はアンモニウム塩又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、例えばトーブチルー、p-メンチル、又はクミルヒドロペルオキシド、並びにジアルキルー又はジアリールペルオキシド、例えばジ-トーブチルー又はジクミルペルオキシドを使用してよい。アゾ化合物として、実質的に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)及び2, 2'-アゾビス(アミジノプロピル)-ジヒドロクロリド(AIBA、Wakoケミカル(Wako Chemical)の市販製品V-50に相当する)が使用される。レドックス開始剤系のための酸化剤として、実質的に前記のペルオキシドが該当する。相応の還元剤として、低い酸化度を有する硫黄化合物、例えばアルカリスルファイト、例えばカリウム及び/又はナトリウムスルファイト、アルカリ水素スルファイト、アルカリメタビスルファイト、例えばカリウム及び/又はナトリウムメタビスルファイト、ホルムアルデヒドスルホキシレート、例えばカリウム及び/又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アルカリ塩、特にカリウム及び/又はナトリウム塩、脂肪族スルフィン酸及びアルカリ金属水素スルフィド、例えばカリウム及び/又はナトリウム水素スルフィド、多価の金属の塩、例えば硫酸鉄(II)、硫酸鉄(II)/アンモニウム、リン酸鉄(II)、エンジオール、例えばジヒドロキシマレイン酸、ベンゾイン及び/又はアスコルビン酸並びに還元性サッカライド、例えばソルボース、グルコース、フルクトース及び/又はジヒドロキシアセトンが使用できる。一般に使用されるラジカル重合開始剤の量は重合されるべきモノマーの全量に対して0.1～3質量%である。

20

30

【0056】

ラジカルを発生する成分が少なくとも1価の負電荷を有する少なくとも1種のラジカル重合開始剤は、例えばペルオキシジスルフェート、例えばペルオキシ二硫酸のモノー又はジアルカリ金属又はアンモニウム塩、例えばモノー及びジナトリウム、一カリウム又はアンモニウム塩並びにアルカリ性媒体中の過酸化水素が挙げられる。

40

【0057】

ラジカルを発生する成分が少なくとも1価の正電荷を有する少なくとも1種のラジカル重合開始剤としては例えばAIBAが挙げられる。

【0058】

本発明によれば、少なくとも1種のラジカル重合開始剤の部分量又は全量を少なくとも1種の微細の無機固体と一緒に反応媒体中に装入し、場合により残りの残留量を消費の程度に応じてラジカル乳化重合の間に連続的又は不連続的に添加してよい。しかしながら、

50

場合により少なくとも1種のラジカル重合開始剤の部分を水性固体分散液に装入し、次いで本発明によるラジカル乳化重合の間に全量もしくは場合により残留する残留量を消費の程度に応じて連続的又は不連続的に添加することによっても可能である。

【0059】

少なくとも1種の微細の無機固体の存在下に本発明によるラジカル水性乳化重合のための反応温度としては、0～170℃の全範囲が該当する。更に一般に50～120℃、しばしば60～110℃、頻繁に $\geq 70 \sim 100$ ℃の温度が使用される。本発明によるラジカル水性乳化重合は1バール（絶対）より低い、同じ又は高い圧力において実施できるので、重合温度は100℃を超過し、170℃以下であってよい。有利には易揮発性モノマー、例えばエチレン、ブタジエン又はビニルクロリドは高められた圧力において重合する。更に圧力1、2、1.5、2.5、10、15バール又は更に高い値をとってよい。乳化重合を低圧で実施するのであれば、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（絶対）に調整する。有利には本発明によるラジカル水性乳化重合は1バール（絶対）において不活性ガス雰囲気下、例えば窒素又はアルゴン下を実施される。

10

【0060】

原則的に水性反応媒体は、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、ペンタノールなどを包含してよい。しかしながら有利には本発明による方法はかかる溶剤の不在下に実施される。

【0061】

本発明によれば、少なくとも1種の無機固体の分散された固体粒子を前記の条件下に0とは異なる電気泳動的移動度を有し、その符号は、少なくとも1種のラジカル重合開始剤のラジカルを発生する成分及び／又は少なくとも1種の分散剤の分散作用を有する成分と反対である。それによって少なくとも1種の微細の、分散される固体粒子が負の符号の電気泳動的移動度を有する無機固体が存在するのであれば、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少なくとも1種の分散剤及び／又はラジカルを発生する成分が1価の正電荷を有する少なくとも1種のラジカル重合開始剤によって本発明によるラジカル水性乳化重合を実施する。それに対して本発明による方法において少なくとも1種の微細の、分散される固体粒子が正の符号の電気泳動的移動度を有する無機固体が存在するのであれば、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分散剤及び／又はラジカルを発生する成分が1価の負電荷を有する少なくとも1種のラジカル重合開始剤によって本発明によるラジカル水性乳化重合を実施する。

20

30

【0062】

本発明による方法は、例えば少なくとも1種の、必要な水、必要な少なくとも1種の分散剤、少なくとも1種の重合開始剤及び／又は少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー並びに、場合により更なる慣用の助剤及び添加剤の部分量又は全量を含む微細の無機固体の安定な水性分散液を反応容器に装入し、その反応容器の内容物を反応温度に加熱するように実施できる。この温度においては、攪拌下の場合により残留する水、少なくとも1種の分散剤、少なくとも1種の重合開始剤及び／又は少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー並びに場合により更なる慣用の助剤及び添加剤の残余量を連続的又は不連続的に添加し、引き続き場合により更に反応温度に保持する。

40

【0063】

しかしながら本発明による方法は、少なくとも1種の、必要な水、少なくとも1種の分散剤及び／又は場合により更なる慣用の助剤及び添加剤の部分量又は全量並びに、場合により少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー及び少なくとも1種の重合開始剤の部分量を含む少なくとも1種の微細の無機固体の安定な水性分散液を反応容器に装入し、反応容器の内容物を反応温度に加熱するようにも実施できる。この温度において、攪拌下に少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー及び少なくとも1種の重合開始剤の残留する残余量並びに場合により残留する水、少なくとも1種の分散剤及び／又は場合により更なる慣用の助剤及び添加剤の残留する残余量を連続的又は不連続的に添加し、引き続き場合に

50

より更に反応温度に保持する。

【0064】

本発明により得られる複合粒子は一般に $\leq 500\text{ nm}$ 、しばしば $\leq 1000\text{ nm}$ 、頻繁に $\leq 400\text{ nm}$ の粒径を有する。粒径の測定は、通常は透過型電子顕微鏡によって調査を実施する（例えばL. Reimer, Transmission Electron Microscopy, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989; D. C. Joy, The Basic Principles of EELS in Principles of Analytical Electron Microscopy, herausgegeben von D. C. Joy, A. D. Romig, Jr. und J. I. Goldstein, Plenum Press, New York, 1986; L. C. Sawyer und D. T. Grupp, Polymer Microscopy, Chapman and Hall, London, 1987）。

【0065】

本発明による方法によって得られる複合粒子は、種々の構造を有する。しばしばラズベリー型の構造を有する。本発明による複合粒子は1種以上の微細の固体粒子を含有する。微細の固体粒子は完全にポリマーマトリクスによって包囲されている。しかしながら微細の固体粒子の一部がポリマーマトリクスによって包囲され、一方で別の部分がポリマーマトリクスの表面上に配置されていることも可能である。また微細の固体粒子の大部分がポリマーマトリクスの表面上に結合してよいことは当然である。有利には、それぞれ複合粒子に含まれる微細の固体粒子の全量に対して $\geq 50\text{ 質量\%}$ 又は $\geq 60\text{ 質量\%}$ 、しばしば $\geq 70\text{ 質量\%}$ 又は $\geq 80\text{ 質量\%}$ 、頻繁に $\geq 85\text{ 質量\%}$ 又は $\geq 90\text{ 質量\%}$ の微細の固体粒子がポリマーマトリクスの表面上に結合されている。分散される複合粒子の固体濃度に依存して個々の場合において複合粒子の部分凝集することを顧慮すべきである。

【0066】

勿論、複合粒子の水性分散液中での主重合反応の開始後に、例えば文献DE-A 44 19 51 8号、EP-A 76 71 80号又はDE-A 38 34 73 4号に記載されているような蒸気及び／又は不活性ガスのストリッピング及び／又は化学的脱臭によって残留するモノマー残量を、水性複合粒子分散液の特性を不利に変更すること無く除去することができる。

【0067】

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、例えば接着接着剤、建築接着剤又は工業用接着剤、バインダー、例えば製紙、分散液インキ又はプラスチックシートの印刷のための印刷インキ及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及び水蒸気印刷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及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, Seiten 259 bis 261; P. L. Kronick, Science 1978, 200, Seiten 1074 bis 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。

【0068】

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（例えば凍結乾燥又は噴霧乾燥）。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 $\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、有利には $\geq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、特に有利には $\geq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、より特に有利には $\geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、殊に有利には $\geq 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ もしくは $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ であるときに有用である。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又は電子写真での使用における添加剤として適当である。

【0069】

実施例

以下の例のために、微細の無機固体として二酸化ケイ素、酸化スズ（IV）、酸化イットリウム（III）及び酸化セリウム（IV）が使用される。例としては、市販されている二酸化ケイ素ゾルのLevasil^(R) 200S（15 nm）（バイエルAG社）、Nyacol^(R) 2040（20 nm）及びNyacol^(R) 830（10 nm）（ア

10

20

30

40

50

クゾーノーベル社)並びにLudox^(R) HS30 (12 nm) (デュポン社)を使用した。同様にNyacol^(R) SN15 [酸化スズ(IV)] (10~15 nm)、Nyacol^(R) YTTRIA [酸化イットリウム(III)] (10 nm)及びNyacol^(R) CEO2 {ACT} [酸化セリウム(IV)] (10~20 nm)を使用した。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。

【0070】

例1

還流冷却器、温度計、メカニカル攪拌機並びに供給装置を備えた500mlの四ツ口フラスコ中で、窒素雰囲気下に20℃及び1バール(絶対)で90gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに0.08gのCTABを装入し、攪拌(1分間に250回転)しながら20gのNyacol^(R) 2040 (40質量%の二酸化ケイ素固体含有率を有する)、次いで5gのスチレンを添加し、引き続き75℃の反応温度に加熱した。この水性反応媒体の20℃及び1バール(絶対)で測定したpH値は8.6であった。

10

【0071】

攪拌された反応媒体に室温で0.1gのペルオキシ二硫酸アンモニウムを10gの脱イオン化及び酸素不含の水を添加した。攪拌された反応混合物をなおも3.5時間反応温度に保持し、引き続き室温に冷却した。

【0072】

こうして得られた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12.2質量%の固体含有率を有していた。透過型電子顕微鏡調査(例えばL. Reimer, Transmission Electron Microscopy, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989; D. C. Joy, The Basic Principles of EELS in Principles of Analytical Electron Microscopy, herausgegeben von D. C. Joy, A. D. Romig, Jr. und J. I. Goldstein, Plenum Press, New York, 1986; L. C. Sawyer und D. T. Grupp, Polymer Microscopy, Chapman and Hall, London, 1987)約100nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子を示した。遊離した二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

20

【0073】

電気泳動的な移動度の予備測定は微細の無機固体の場合には一般にマルヴェルン インスツルメント社のZetasizer 3000を使用して実施した。このために微細の無機固体をpH中性の10mMの塩化カリウム溶液(標準塩化カリウム溶液)を使用して、その固体濃度が1リットルあたり50~100mgになるまで希釈した。希塩酸又は希釈された苛性ソーダを使用して、水性反応媒体が重合開始剤の添加直前に有していたpH値に調整した。

30

【0074】

希塩酸を使用して、60mg/lの二酸化ケイ素固体含有率にまで希釈されたNyacol^(R) 2040分散液の場合にpH値を8.6に調整した。Nyacol^(R) 2040中の二酸化ケイ素粒子の電気泳動的移動度は負の符号を有していた。

【0075】

固体含有率は一般に、約1gの複合粒子分散液を約3cmの内径を有する開放したアルミニウムるつぼ中で乾燥キャビネット中で2時間150℃において乾燥させることによって測定した。固体含有率の測定はそれぞれ2種の単独の測定を実施し、相応の中間値を形成する。

40

【0076】

例2

窒素雰囲気下に、20℃及び1バール(絶対)において60gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに1.5gの1M塩酸を500mlの四ツ口フラスコ中に装入し、攪拌(1分間あたり250回転)しながら20gのNyacol^(R) 2040を添加した。引き続き水相を1.62gの1Mの塩酸でpH2.5に調整し、これを1Mの塩酸でpH2.5に調整された水で100gに満たした。次いで反応混合物を75℃の反応温度に加熱した。

50

この水相のpH値は室温で測定して2.5であった。

【0077】

並行して、20gのスチレン、80gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに0.2gのCTABからなる水性エマルジョンを製造した（供給物1）。開始剤溶液を0.45gのペルオキシ二硫酸アルミニウム及び44.55gの脱イオン化及び酸素不含の水から製造した（供給物2）。

【0078】

反応温度において、攪拌された反応媒体に5gの供給物2を添加した。完了の5分後に同時に開始して、攪拌された反応媒体に反応温度において供給物1を2時間かけて供給し、供給物2の残分を2.5時間かけて供給した。引き続き反応混合物を更に1時間反応温度で攪拌し、次いで室温に冷却した。

10

【0079】

こうして得られる複合粒子は、水性複合粒子分散液の全質量に対して10.4質量%の固体含有率を有した。約160～240nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子の存在を透過型電子顕微鏡による調査によって検出した。遊離した二酸化ケイ素粒子は微量しか検出されなかった。

【0080】

この二酸化ケイ素粒子はpH2.5において負の符号の電気泳動的移動度を有していた。

【0081】

例3

20

例2の作業様式を繰り返すが、但し、水性反応媒体において5のpH値に調整した。装入物を更に以下のように製造した：60gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに1.5gの1Mの塩酸を装入し、攪拌（1分間あたり250回転）しながら20gのNyacol^(R) 2040を添加した。引き続き水相を1.01gの1Mの塩酸によってpH5に調整し、これを1Mの塩酸でpHを5に調整された水で満たした。

【0082】

こうして得られる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11.6質量%の固体含有率を有した。電子顕微鏡による調査は約180～240nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子の存在を証明した。遊離した二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

30

【0083】

pH5において二酸化ケイ素粒子は負の符号を有する電気泳動的な移動度を有した。

【0084】

例4

例2の作業様式を繰り返すが、但し、水性反応媒体においてpH値7を調整し、重合開始剤として0.45gのペルオキシ二硫酸アンモニウムの代わりに0.45gのペルオキシ二硫酸ナトリウムを使用した。更に75℃の反応温度を85℃に上げた。反応装入物を以下のように製造した：60gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに1.5gの1Mの塩酸を装入し、攪拌（1分間あたり250回転）しながら20gのNyacol^(R) 2040を添加した。引き続き水相を0.5gの1Mの塩酸によってpH7に調整し、これを1Mの塩酸でpH7に調整された水によって100gに満たした。

40

【0085】

得られる複合粒子分散液から、水性複合粒子分散液の全質量に対して11.2質量%の固体含有率が測定された。透過型電子顕微鏡による調査によって、約150nm～190nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子が検出された。遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

【0086】

pH7において、二酸化ケイ素粒子は負の符号の電気泳動的移動度を示した。

【0087】

例5

50

例2を繰り返すが、但し、20gのスチレンの代わりに10gのスチレン及び10gの2-エチルヘキシルアクリレートからなるモノマー混合物を使用し、0.2gのCTABの代わりに0.4gのCTABを使用し、かつ重合開始剤として0.45gのペルオキシ二硫酸アンモニウムの代わりに0.45gのペルオキシ二硫酸ナトリウムを使用した。反応温度を更に75℃から85℃に上げた。

【0088】

形成される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11.8質量%の固体含有率を有していた。透過型電子顕微鏡による調査によって、約300nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子が検出された。遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

10

【0089】

例6

例2を繰り返すが、但し、20gのスチレンの代わりに20gのメチルメタクリレート(MMA)を使用し、かつ重合開始剤として0.45gのペルオキシ二硫酸アンモニウムの代わりに0.45gのペルオキシ二硫酸ナトリウムを使用した。反応温度を更に75℃から85℃に上げた。

【0090】

形成された複合粒子は水性複合粒子分散液の全質量に対して11.2質量%の固体含有率を有した。約80~140nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子が透過型電子顕微鏡による調査によって検出できた。遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

20

【0091】

例7

例2を繰り返すが、但し、20gのスチレンの代わりに10gのMMA及び10gのn-ブチルアクリレートからなるモノマー混合物を使用した。

【0092】

こうして得られる複合粒子分散液は、水性複合粒子分散液の全質量に対して11.6質量%の固体含有率を有した。透過型電子顕微鏡による調査によって、約200~400nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子を検出できた。遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

30

【0093】

例8

窒素雰囲気下に、20℃及び1パール(絶対)で40gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに1.5gの1Mの塩酸を500mlの四ツ口フラスコ中に装入し、攪拌(1分間あたり250回転)しながら40gのNyacol^(R) 2040を添加した。引き続き水相を4gの1Mの塩酸でpH2.5に調整し、これを1Mの塩酸でpH2.5に調整した水によって100gに調整した。次いで反応混合物を75℃の反応温度に加熱した。

【0094】

並行して20gのスチレン、20gのn-ブチルアクリレート、60gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに0.2gのCTABからなる水性エマルジョンを製造した(供給物1)。開始剤溶液を、0.45gのペルオキシ二硫酸アンモニウム及び45gの脱イオン化及び酸素不含の水から製造した(供給物2)。

40

【0095】

反応温度において、攪拌された反応媒体に5gの供給物2を添加した。完了の5分後に同時に開始して、攪拌された反応媒体に反応温度で供給物1を2時間かけて供給し、供給物2の残分を2.5時間かけて供給した。引き続き反応混合物を更に1時間反応温度で攪拌し、次いで反応温度に冷却した。

【0096】

形成された複合粒子分散液は、水性複合粒子分散液の全質量に対して22.4質量%の固体含有率を有した。透過型電子顕微鏡による調査は約240nmの直径を有するラズベリ

50

ー型の複合粒子の存在を証明した。遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

【0097】

例9

窒素雰囲気下、20℃及び1パール（絶対）において15gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに1.5gの1Mの塩酸を500mlの四ツ口フラスコ中に装入し、かつ攪拌（1分間あたり250回転）しながら73.5gのNyacol^(R) 2040を添加した。引き続き水相を8.24gの1Mの塩酸でpH2.5に調整し、これを1Mの塩酸でpH2.5に調整された水で100gに満たした。引き続き反応混合物を75℃の反応温度に加熱した。

10

【0098】

並行して、34.3gのスチレン、34.3gのn-ブチルアクリレート、31.4gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに0.4gのCTABからなる水性エマルジョンを製造した（供給物1）。開始剤溶液を、1.58gのペルオキソ二硫酸アンモニウム及び45gの脱イオン化及び酸素不含の水から製造した（供給物2）。

【0099】

反応温度において、攪拌された反応媒体に5gの供給物2を添加した。完了の5分後に同時に開始して、攪拌された反応媒体に反応温度において供給物1を2時間かけて供給し、供給物2の残余を2.5時間かけて供給した。引き続き反応混合物を更に1時間反応温度において攪拌し、次いで室温に冷却した。

20

【0100】

形成された複合粒子分散液から、水性複合粒子分散液の全質量に対して40.0質量%の固体含有率が測定された。透過型電子顕微鏡による調査によって約270nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子を検出できた。遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

【0101】

例10

窒素雰囲気下、20℃及び1パール（絶対）において50gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに1.5gの1Mの塩酸を500mlの四ツ口フラスコに装入し、攪拌（1分間あたり250回転）しながら26.7gのNyacol^(R) 830（30質量%の二酸化ケイ素固体含有率を有する）を添加した。引き続き水相を4.06gの1Mの塩酸でpH2.5に調整し、1Mの塩酸でpH2.5に調整された水で100gに満たした。引き続き反応混合物を85℃の反応温度に加熱した。この水相のpH値は室温で測定して2.5であった。

30

【0102】

並行して、20gのスチレン、80gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに0.2gのCTABからなる水性エマルジョンを製造した（供給物1）。開始剤溶液を0.45gのペルオキソ二硫酸ナトリウム及び45gの脱イオン化及び酸素不含の水から製造した（供給物2）。

【0103】

反応温度において、攪拌された反応媒体に5gの供給物2を添加した。完了の5分後に同時に開始して、攪拌された反応媒体に反応温度において供給物1を2時間かけて供給し、供給物2の残分を2.5時間かけて供給した。引き続き反応混合物を更に1時間反応温度で攪拌し、室温に冷却した。

40

【0104】

形成された複合粒子分散液は、水性複合粒子分散液の全質量に対して11.5質量%の固体含有率を有した。透過型電子顕微鏡による測定によって、約160nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子が検出された。遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

【0105】

50

N y a c o l ^(R) 830の二酸化ケイ素粒子は2.5のpH値において負の符号の電気泳動的移動度を有した。

【0106】

例11

窒素雰囲気下に20℃及び1パール（絶対）において50gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに1.5gの1Mの塩酸を500mlの四ツ口フラスコ中に装入し、攪拌（1分間あたり250回転）しながら26.7gのL u d o x ^(R) H S 3 0（30質量%の二酸化ケイ素固体含有率を有する）を添加した。引き続き水相を1.88gの1Mの塩酸でpH2.5に調整し、これを1Mの塩酸でpH2.5に調整された水で100gに満たした。次いで反応混合物を反応温度85℃に加熱した。この水相のpH値は室温で測定して2.5であった。

10

【0107】

並行して、10gのスチレン、10gのn-ブチルアクリレート、80gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに0.2gのC T A Bを製造した（供給物1）。開始剤溶液を0.45gのペルオキシ二硫酸ナトリウム及び45gの脱イオン化及び酸素不含の水から製造した（供給物2）。

【0108】

反応温度において、攪拌された反応媒体に5gの供給物2を添加した。完了の5分後に同時に開始して、攪拌された反応媒体に室温で供給物1を2時間かけて供給し、供給物2の残分を2.5時間かけて供給した。引き続き反応混合物を更に1時間室温で攪拌し、次いで室温に冷却した。

20

【0109】

こうして得られた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11.2質量%の固体含有率を有した。透過型電子顕微鏡による測定は約260nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子の存在を証明した。遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

【0110】

L u d o x ^(R) H S 3 0の二酸化ケイ素粒子は2.5のpH値において負の符号を有する電気泳動的移動度を有した。

【0111】

30

例12

窒素雰囲気下に20℃及び1パール（絶対）において60gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに1.5gの1Mの塩酸を500mlの四ツ口フラスコ中に装入し、攪拌（1分間あたり250回転）しながら20gのN y a c o l ^(R) 2040を添加した。引き続き水相を1.62gの1Mの塩酸によってpH2.5に調整し、これを1Mの塩酸でpH2.5に調整された水によって100gに満たした。引き続き反応混合物を85℃の反応温度に加熱した。

【0112】

並行して、20gのスチレン、78gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに2gの非イオン性乳化剤L u t e n s o l ^(R) A T 1 8（B A S F A G社の商標、18のエチレンオキシド単位を有するC₁₆～C₁₈-脂肪アルコールエトキシレート）の20質量%水溶液からなるエマルジョンを製造した（供給物1）。開始剤溶液を、0.45gのA I B A及び45gの脱イオン化及び酸素不含の水から製造した（供給物2）。

40

【0113】

反応温度において、攪拌された反応媒体に5gの供給物2を添加した。完了の5分後に同時に開始して、攪拌された反応媒体に室温で供給物1を2時間かけて供給し、供給物2の残分を2.5時間かけて供給した。引き続き反応混合物を更に1時間反応温度で攪拌し、次いで室温に冷却した。

【0114】

形成された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11.3質量%の固体

50

含有率を有した。透過型電子顕微鏡による測定によって、約200nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子の存在が証明された。遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

【0115】

例13

窒素雰囲気下に、20℃及び1パール（絶対）において、46.7gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに約0.02gの1Mの苛性ソーダ液を500mlの四ツ口フラスコ中に装入し、攪拌（1分間あたり250回転）しながら53.3gのNyacol^(R) SN15（15質量%の二酸化スズ固体の固体含有率を有する）を添加した。引き続き反応混合物を85℃の反応温度に加熱した。水相のpH値は室温で測定して10であった。

10

【0116】

並行して20gのスチレン、1.5gの1Mの塩酸、78.5gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに0.2のCTABからなる水性乳化剤を製造した（供給物1）。開始剤溶液を、0.45gのAIBA及び45gの脱イオン化及び酸素不含の水から製造した（供給物2）。

【0117】

反応温度において、攪拌された反応媒体に5gの供給物2を添加した。完了の5分後に同時に開始して、攪拌された反応媒体に反応温度において供給物1を2時間かけて供給し、供給物2の残分を2.5時間かけて供給した。引き続き反応混合物を更に1時間反応温度で攪拌し、次いで室温に冷却した。

20

【0118】

形成された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10.4質量%の固体含有率を有した。透過型電子顕微鏡による測定によって約50～230nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子を検出できた。遊離の二酸化スズ粒子は実質的に検出できなかった。

【0119】

Nyacol^(R) SN15の二酸化スズ粒子はpH10において負の符号を有する電気泳動的な移動度を有した。

【0120】

例14

例13を繰り返すが、但し、0.2gのCTABの代わりに0.4gのCTABを使用し、0.45gのAIBAの代わりに0.45gのペルオキシ二硫酸ナトリウムを使用した。

30

【0121】

こうして得られた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11.5質量%の固体含有率を有した。電子顕微鏡による測定によって約130nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子の存在が証明された。遊離の二酸化スズは実質的に検出できなかった。

【0122】

例15

窒素雰囲気下に20℃及び1パール（絶対）において73.3gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに0.01gの1Mの塩酸を500mlの四ツ口フラスコ中に装入し、攪拌（1分間あたり250回転）しながら26.7gのLevasil^(R) 200S（30質量%の二酸化ケイ素固体含有率を有する）を添加した。引き続き反応混合物を85℃の反応温度に加熱した。水相のpH値は室温で測定して3.8であった。

40

【0123】

並行して、20gのスチレン、80gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに2.0gの非イオン性乳化剤のLutensol^(R) AT18の20質量%水溶液からなる水性乳化剤を製造した（供給物1）。開始剤溶液を0.45gのペルオキシ二硫酸ナトリウム及び45gの脱イオン化及び酸素不含の水から製造した（供給物2）。

50

【0124】

反応温度において、攪拌された反応媒体に5 gの供給物2を添加した。完了の5分後に同時に開始して、攪拌された反応媒体に反応温度で供給物1を2時間かけて供給し、供給物2の残分を2.5時間かけて供給した。引き続き反応混合物を更に1時間室温で攪拌し、次いで室温に冷却した。

【0125】

得られた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11.0質量%の固体含有率を有した。透過型電子顕微鏡による測定は、約300～600 nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子の存在を証明した。遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

10

【0126】

pH 3.8において、Levasil^(R) 200Sの二酸化ケイ素粒子は正の符号を有する電気泳動的な移動度を有した。

【0127】

例16

窒素雰囲気下に20℃及び1バール（絶対）において60 gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに0.01 gの1Mの塩酸を500 mlの四ツ口フラスコ中に装入し、攪拌（1分間あたり250回転）しながら40 gのNyacol^(R) CEO2 {ACT}（20質量%の二酸化セリウム固体含有率を有する）を添加した。引き続き85℃の反応温度に加熱した。この水相のpH値は室温で測定して3であった。

20

【0128】

並行して、20 gのスチレン、80 gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに0.44 gのアニオン性のDowfax^(R) 2A1の45質量%溶液からなる水性エマルジョンを製造した（供給物1）。開始剤溶液を0.45 gのAIBA及び45 gの脱イオン化及び酸素不含の水から製造した（供給物2）。

【0129】

反応温度において、攪拌された反応媒体に5 gの供給物2を添加した。完了の5分後に同時に開始して、攪拌された反応媒体に室温で供給物1を2時間かけて供給し、供給物2の残分を2.5時間かけて供給した。引き続き反応混合物を更に1時間室温で攪拌し、次いで室温に冷却した。

30

【0130】

水性複合粒子分散液に対して11.4質量%の固体含有率はこうして得られる複合粒子分散液を有した。透過型電子顕微鏡による測定によって約130 nmの直径を有するラズベリー型の複合粒子が検出された。遊離の酸化セリウム粒子を実質的に検出できなかった。

【0131】

Nyacol^(R) CEO2 {ACT}の二酸化セリウム粒子は3.0のpHにおいて正の符号を有する電気泳動的な移動度を有した。

【0132】

例17

窒素雰囲気下に20℃及び1バール（絶対）において42.9 gの脱イオン化及び酸素不含の水を500 mlの四ツ口フラスコ中に装入し、攪拌（1分間あたり250回転）しながら57.1 gのNyacol^(R) YTTRIA（14質量%の酸化イットリウム（III）固体含有率を有する）を添加した。引き続き反応混合物を85℃の反応温度に加熱した。この水相のpH値は室温で測定して7.2であった。

40

【0133】

並行して20 gのスチレン、80 gの脱イオン化及び酸素不含の水並びに0.44 gのアニオン性のDowfax^(R) 2A1の45質量%水溶液からなる水性エマルジョンを製造した（供給物1）。開始剤溶液を0.45 gのAIBA及び45 gの脱イオン化及び酸素不含の水から製造した（供給物2）。

【0134】

50

反応温度において、攪拌された反応媒体に 5 g の供給物 2 を添加した。完了の 5 分後に同時に開始して、攪拌された反応媒体に室温で供給物 1 を 2 時間かけて供給し、供給物 2 の残分を 2.5 時間かけて供給した。引き続き反応混合物を更に 1 時間室温で攪拌し、次いで室温に冷却した。

【0135】

形成された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 13.8 質量%の固体含有率を有した。透過型電子顕微鏡による測定によって約 60 nm の直径を有するラズベリー型の複合粒子が検出された。遊離の酸化イットリウム (III) 粒子は実質的に検出できなかった。

【0136】

Nyacol^(R) YTTRIA の酸化イットリウム (III) 粒子は pH 値 7.2 において正の符号を有する電気泳動的な移動度を有した。

【0137】

例 18

例 2 を繰り返すが、但し、20 g のスチレンの代わりに 10 g のスチレン及び 10 g の n-ブチルアクリレートからなるモノマー混合物を使用した。

【0138】

形成された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 11.3 質量%の固体含有率を有した。透過型電子顕微鏡による調査によって、約 180 nm から 300 nm の直径を有するラズベリー型の複合粒子が検出された。遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。

【0139】

複合粒子分散液の遠心分離 (1 分間あたり 3000 回転、期間 20 分間) によって複合粒子の完全な沈降がもたらされた。上方の水性反応媒体は透明であった。透明な反応媒体において、透過型電子顕微鏡による調査によって実質的に遊離の二酸化ケイ素粒子は実質的に検出できなかった。透明な溶液を質量一定になるまで蒸発させることによって、透明な溶液の全質量に対して 0.28 質量%の乾燥残滓が得られた。(二酸化ケイ素粒子の全質量が上清 (Serum) 中で自由に存在できる場合には、3.3 質量%の乾燥残滓が期待された。それに応じて、複合粒子中の少なくとも 92 質量%の二酸化ケイ素粒子が結合している。結合している二酸化ケイ素粒子の実際の割合はしかしながらその値を超過している。それというのも上清中に遊離の二酸化ケイ素粒子の他にも二酸化ケイ素粒子の中和による塩、乳化剤及び開始剤分解生成物が存在するからであり、それらの量は正確に見積もることができない。)

分析的超遠心分離に (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) によって複合粒子について 1.22 g/cm^3 の平均密度が算出された。それに対して純粋なスチレン/n-ブチルアクリレートコポリマー (スチレン及び n-ブチルアクリレート 質量比 1:1) の密度は 1.055 g/cm^3 にすぎない (E. Penzel, Polyacrylates, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 21, Seite 169)。

【0140】

比較例 1

例 18 を繰り返すが、但し、0.2 g のカチオン性乳化剤 CTAB の代わりに 0.44 g のアニオン性乳化剤 Dowfax^(R) 2A1 の 45 質量%溶液を使用した。

【0141】

得られる混濁した反応混合物を透過型電子顕微鏡による測定で調査した。純粋なポリマー粒子及び分散された二酸化ケイ素粒子だけが見いだされた。ラズベリー型の複合粒子は検出されなかった。混濁した分散液の遠心分離 (1 分間あたり 3000 回転、期間 20 分間

10

20

30

40

50

）によって分散された粒子の沈殿が得られた。

【0142】

比較例2

例15を繰り返すが、但し0.45gのナトリウムペルオキシドスルフェートの代わりに0.45gのAIBAを使用した。

【0143】

得られる混濁した反応混合物を透過型電子顕微鏡による測定で調査した。純粋なポリマー粒子及び分散された二酸化ケイ素粒子だけが見いだされた。ラズベリー型の複合粒子は検出されなかった。

【0144】

比較例3

比較例1を繰り返すが、但し、20gのNyacol^(R)2040の代わりに更に20gの脱イオン化及び酸素不含の水を反応容器中に装入した。安定した乳白色のポリマー分散液が得られ、これは前記の条件下（1分間あたり3000回転、期間20分間）に沈殿し得なかった。

【0145】

比較例4

攪拌しながら、室温において5分間以内で2.0gのNyacol^(R)2040を24.1gの比較例3からの安定な重合体分散液に導入し、その際、安定な水性分散液が得られた。

【0146】

皮膜特性の比較

例18からの水性複合粒子分散液（A）並びに比較例3からの分散液（分散液B）及び比較例4からの分散液（分散液C）から得られるポリマー皮膜の皮膜特性を例として比較した。

【0147】

a) 最少の皮膜形成温度（MFT）及びガラス転移温度（Tg）

MFTの測定はISO2115によって実施し、Tg値はDIN53765によって測定した。得られた値を第1表に挙げる。

【0148】

第1表：分散液AないしCからのポリマー皮膜のMFT及びTg値

【0149】

【表1】

分散液	MFT (°C)	Tg (°C)
A	14-15	21
B	16-17	21
C	16-17	23

【0150】

b) 皮膜硬度

分散液AないしCを250μmの湿式層厚でガラス板に施与し、23°Cで4日間及び50%の相対湿気において乾燥させた。皮膜硬度をケーニッヒ（Koenig）の方法（DIN53157）によって測定した。更に該皮膜は蒸発期間が長いほどますます硬化した。第2表に挙げた値は複合粒子分散液Aから形成される皮膜がより高い硬度を示すことが証明された。

【0151】

第2表：分散液AないしCからのポリマー皮膜の硬度

【0152】

10

20

30

40

50

【表 2】

分散液	ケーニツヒ硬度 蒸発時間 (秒)
A	77,2
B	34,5
C	59,2

【0153】

10

c) 吸水性

分散液 A ないし C から $100 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の比質量を有するポリマー皮膜 (23°C 及び 50% の相対湿度で 4 日間乾燥させた) を製造した。 $2 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の大きさの皮膜ストリップを室温で脱イオン化された水に浸漬させた。規定の時間後に、皮膜ストリップを水から取り出し、乾燥されたコットンクロスで乾燥させ、直ちに秤量した。いわゆる吸水性は以下の式：

【0154】

【数 1】

$$\text{吸水性} = \frac{\text{質量}_{\text{湿}} - \text{質量}_0}{\text{質量}_0} \times 100 \%$$

20

【0155】

で計算した。

【0156】

その際、質量₀ は水に浸漬する前の乾燥皮膜の質量を意味し、質量_湿 は水に規定時間浸漬して、次いで乾燥したコットンクロスで乾燥させた皮膜の質量を意味する。分散液 A ないし C からのポリマー皮膜の規定時間後の吸水性は第 3 表に挙げた。この場合、複合粒子分散液 A から形成された皮膜が最も低い吸水性を示すことは明確である。

30

【0157】

第 3 表：分散液 A ないし C から形成されるポリマー皮膜の吸水性

【0158】

【表 3】

分散液	以下の時間後の吸水性 (質量%)		
	1 時間	24 時間	72 時間
A	3,6	3,8	5,6
B	3,3	20,0	34,0
C	8,2	10,2	13,5

40

フロントページの続き

(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 シュールシュトラッセ 9-17

(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 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 特開昭56-158140 (JP, A)

特開平02-292305 (JP, A)

特開平02-233770 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F 2/00-2/60

C08F290/00-299/08