

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4213343号
(P4213343)

(45) 発行日 平成21年1月21日(2009.1.21)

(24) 登録日 平成20年11月7日(2008.11.7)

(51) Int.Cl. F I
C O 9 D 5/02 (2006.01) C O 9 D 5/02
C O 8 L 101/02 (2006.01) C O 8 L 101/02

請求項の数 20 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2000-511822 (P2000-511822)	(73) 特許権者	594055158
(86) (22) 出願日	平成10年9月4日(1998.9.4)		イーストマン ケミカル カンパニー
(65) 公表番号	特表2001-516789 (P2001-516789A)		アメリカ合衆国 3 7 6 6 2 テネシー州
(43) 公表日	平成13年10月2日(2001.10.2)		キングスポート ウイルコックス ドラ
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/018859		イブ サウス 2 0 0
(87) 国際公開番号	W01999/014279	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開日	平成11年3月25日(1999.3.25)		弁理士 石田 敬
審査請求日	平成17年8月29日(2005.8.29)	(74) 代理人	100092624
(31) 優先権主張番号	60/059, 217		弁理士 鶴田 準一
(32) 優先日	平成9年9月18日(1997.9.18)	(74) 代理人	100105706
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 竹内 浩二
(31) 優先権主張番号	09/022, 801	(74) 代理人	100082898
(32) 優先日	平成10年2月13日(1998.2.13)		弁理士 西山 雅也
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ (アルキレンイミン) を含む安定な低起泡性水性ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

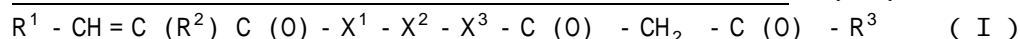
磷酸エステル含有界面活性剤の存在下にアセトアセトキシ官能化を有するビニルモノマーを他のビニルモノマーと共重合させることによって得られるポリマー；ポリ(アルキレンイミン)；及び界面活性剤を含んでなる安定な低起泡性水性ポリマー組成物。

【請求項 2】

前記ポリマーがアセトアセトキシ型官能性を有するビニルモノマー 0.5 ~ 30 重量%と別のビニルモノマー 99.5 ~ 70 重量%との反応生成物を含んでなる請求項 1 に記載の安定な低起泡性ポリマー組成物。

【請求項 3】

前記アセトアセトキシ型官能性を有するビニルモノマーが式 (I)：



(式中、 R^1 は水素またはハロゲンであり； R^2 は水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基または $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり； R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり； X^1 及び X^3 は独立して O、S または式 $-N(R')$ - (式中、 R' は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である) の基であり； X^2 は $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン基または $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン基である)

のアセトアセトキシ型官能性を有するビニルモノマーである請求項 2 に記載の安定な低起泡性ポリマー組成物。

【請求項 4】

10

20

アセトアセトキシ型官能性を有する前記ビニルモノマーが、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)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なる群から選ばれる請求項 3 に記載の安定な低起泡性ポリマー組成物。

【請求項 5】

前記ポリマーがブチルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、2 - エチルヘキシルメルカプトプロピオネート、ドデシルメルカプタン、n - ブチル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及びクロチルメルカプトアセテートからなる群から選ばれた連鎖移動剤を2重量%以下ならびにトリメチロール - プロパントリ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート及びアリルメタクリレートからなる群から選ばれた架橋剤2重量%以下を更に含んでなる請求項 2 に記載の安定な低起泡性ポリマー組成物。

10

【請求項 6】

前記ポリ(アルキレンイミン)がポリマー乾燥重量に基づき0.5 ~ 2.5重量%の量で存在する請求項 1 に記載の安定な低発泡性ポリマー組成物。

【請求項 7】

前記ポリ(アルキレンイミン)がポリ(エチレンイミン)である請求項 1 に記載の安定な低起泡性ポリマー組成物。

20

【請求項 8】

前記界面活性剤が少なくとも17.5の親水性親油性バランス(HLB)を有する非イオン界面活性剤である請求項 1 に記載の安定な低発泡性ポリマー組成物。

【請求項 9】

親水性親油性バランス(HLB)が少なくとも17.5の前記界面活性剤がアルキルポリグリコールエーテル、アルキルフェノールポリグリコールエーテル及びEO - PO - EOブロックコポリマーからなる群から選ばれる請求項 1 に記載の安定な低起泡性ポリマー組成物。

【請求項 10】

30

前記燐酸エステル界面活性剤が、脂肪族または芳香族アルコールの有機燐酸エステル及び有機燐酸ジエステルならびに該アルコールのエトキシ化誘導体からなる群から選ばれる請求項 1 に記載の安定な低発泡性水性ポリマー組成物。

【請求項 11】

請求項 1 の安定な低起泡性ポリマー組成物ならびに溶剤、顔料、緩衝剤、均展剤、レオロジー剤、硬化剤、流れ調整剤、増量剤、反応性融合助剤、艶消剤、顔料湿潤剤、分散助剤、界面活性剤、紫外線(UV)吸収剤、紫外線安定剤、脱泡剤、消泡剤、沈降防止剤、垂れ防止剤、増粘剤、皮張り防止剤、浮き色防止剤、浮遊防止剤、殺真菌剤、殺カビ剤、腐蝕防止剤、増粘剤、可塑剤、反応性可塑剤、乾燥剤、触媒、架橋剤及び融合助剤から選ばれた少なくとも1種の添加剤を含んでなる、建築用被覆、金属用被覆、木材用被覆、プラスチック用被覆、織物用被覆、セメント用被覆、紙用被覆、インキ及び接着剤から選ばれる被覆配合物。

40

【請求項 12】

アセトアセトキシ官能基を有するビニルモノマーと別のビニルモノマーとを燐酸エステル含有界面活性剤の存在下に重合させてポリマーを形成せしめ；ポリ(アルキレンイミン)及び界面活性剤を添加し；そして水性ポリマー組成物のpHを調整することを含んでなる安定な低起泡性ポリマー組成物の製造方法。

【請求項 13】

前記ポリマーが、ポリマーの乾燥重量基準で、アセトアセトキシ型官能性を有するビニルモノマー0.5 ~ 3.0重量%と別のビニルモノマー99.5 ~ 70重量%との反応生成

50

物を含み、そのpHを10より小さく調整する請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記アセトアセトキシ型官能性を有するビニルモノマーが式(I)：



(式中、 R^1 は水素またはハロゲンであり； R^2 は水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基または $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり； R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり； X^1 及び X^3 は独立してO、Sまたは式 $-N(R')$ - (式中、 R' は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である)の基であり； X^2 は $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン基または $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン基である)

のアセトアセトキシ型官能性を有するビニルモノマーである請求項13に記載の方法。

10

【請求項15】

アセトアセトキシ型官能性を有する前記ビニルモノマーが、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)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なる群から選ばれる請求項13に記載の方法。

【請求項16】

前記燐酸エステル界面活性剤が、脂肪族または芳香族アルコールの有機燐酸エステル及び有機燐酸ジエステル並びに該アルコールのエトキシ化誘導体からなる群から選ばれたものである請求項12に記載の方法。

20

【請求項17】

前記重合がブチルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、2-エチルヘキシルメルカプトプロピオネート、ドデシルメルカプタン、n-ブチル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及びクロチルメルカプトアセテートからなる群から選ばれた連鎖移動剤を2重量%以下ならびにトリメチロール-プロパントリ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート及びアリルメタクリレートからなる群から選ばれた架橋剤2重量%以下を更に含む請求項12に記載の方法。

【請求項18】

前記ポリ(アルキレンイミン)がポリ(エチレンイミン)である請求項12に記載の方法。

30

【請求項19】

前記界面活性剤が少なくとも17.5の親水性親油性バランス(HLB)を有する非イオン界面活性剤である請求項12に記載の方法。

【請求項20】

親水性親油性バランス(HLB)が少なくとも17.5の前記界面活性剤がアルキルポリグリコールエーテル、アルキルフェノールポリグリコールエーテル及びEO-PO-EOブロックコポリマーからなる群から選ばれる請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

発明の分野

本発明は、エマルジョン化学の分野に属する。更に詳しくは、本発明は、種々の被覆用配合物に有用な安定な低起泡性水性ポリマー組成物に関する。

【0002】

発明の背景

業種の増加に伴い、従来の有機溶剤型塗料組成物は水性塗料組成物に置き換わり続けている。例えば、これまで有機溶剤と配合されたペイント、インキ、シーラント及び接着剤は、今では水性組成物として配合されている。これによって、溶剤型組成物に一般に見られる揮発性有機化合物(VOC)への、ともすれば有害な暴露が減少する。有機溶剤型組成

50

物から水性組成物への移行は健康上及び安全上のメリットをもたらすが、水性塗料組成物は、溶剤型組成物に期待される性能基準を満たすか超えるものでなければならない。このような性能基準を満たすか超えることが必要であるので、水性塗料組成物に使用される水性ポリマー組成物の特性及び性質が重要視される。

【 0 0 0 3 】

個々の塗料組成物に望ましい性質の付与及び達成には、種々の官能基を有する水性ポリマー（waterborne polymer）が使用されてきた。例えば、塗料組成物は、良好なフィルム形成、プリント及び不粘着性ならびに密着性及び引張特性を示さなければならない。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、このような性質を有し、種々の官能基を持つことができ且つ水性塗料組成物において有用な水性ポリマーの一例である。

10

【 0 0 0 4 】

米国特許第 5 , 2 9 6 , 5 3 0 号は、実質的に全てのアセトアセチル基がエナミン官能基に転化されたアセトアセチル基を有するポリマーから製造される速硬性塗料を開示している。この転化は例えば、アンモニアまたは第一アミンによる処理によって行われる。こうして得られた被覆は、アセトアセチル官能ポリマーを含むがエナミン型に転化されていない被覆よりも直射日光または紫外線下で速く硬化する。

【 0 0 0 5 】

米国特許第 5 , 4 8 4 , 9 7 5 号及び同第 5 , 5 2 5 , 6 6 2 号は、アセトアセテート官能基を含むポリマーの製造と、重合後における、アセトアセテート基と官能アミンとの反応によるエナミンの形成を記載している。得られるポリマーは、被覆、シーラント、接着剤及び含浸剤（saturant）への使用を含む種々の用途を有することが報告されている。

20

【 0 0 0 6 】

米国特許第 5 , 4 9 8 , 6 5 9 号は、水性キャリアー、少なくとも 1 種のポリマー成分、非ポリマー多官能価アミン及び塩基を含むポリマー配合物を開示している。ポリマー成分は、酸官能部分とアセトアセトキシ型官能部分の両方を有する。水性ポリマー配合物は、下地上に架橋ポリマー表面被覆を生成する。

【 0 0 0 7 】

日本特許公報 61 - 21171 号は、二液型の速硬性接着剤を記載している。一液は、アセトアセチル基を含むポリマー化合物の水溶液及び / または水性エマルジョンである。二液は、ポリエチレンイミンからなる。

30

【 0 0 0 8 】

最新の水性ポリマー配合物の場合でさえも、改良された水性塗料組成物及びこれらの組成物に使用する水性ポリマーへのニーズが依然としてある。特に、単一の安定な組成物として配合できるが、フィルム形成時に架橋されて、得られる塗膜に 1 種またはそれ以上の望ましい性質を与えることができる水性ポリマー組成物へのニーズがある。本発明はそのようなニーズを満たすものである。

【 0 0 0 9 】

発明の要約

本発明は、好ましくは界面活性剤の後添加（post addition）によって、ポリ（アルキレンイミン）の添加時のゲル化に対して安定化された安定な低起泡性水性ポリマー組成物を提供する。後添加用の好ましい界面活性剤は、親水性親油性バランス（HLB）が少なくとも約 17.5 の非イオン界面活性剤である。磷酸エステル界面活性剤の存在下における重合は、低起泡性ポリマーを生成することを見出した。これらの安定な低起泡性ポリマー組成物は、種々の被覆配合物、例えば、ペイント、インキ、シーラント及び接着剤において有用である。被覆配合物に使用する場合、本発明の安定な低起泡性ポリマー組成物は、最終フィルムまたは塗膜中において接着及び架橋を生じる。フィルムまたは塗膜は周囲温度において硬化させることもできるし、熱硬化させることもできる。安定な低起泡性ポリマー組成物の製造方法も開示する。

40

【 0 0 1 0 】

発明の詳細な説明

50

本発明は、ポリマー及び水を含む組成物である安定な低起泡性ポリマー組成物を提供する。水性ポリマー組成物としてはラテックス、分散液、ミクロエマルジョンまたは懸濁液が挙げられるが、これらに限定されない。本発明の水性ポリマー組成物は安定であり、室温または室温よりほどほどに高い温度（例えば、約 50 ~ 60 ）において貯蔵でき、下地に適用する場合にフィルム形成時に密着及び架橋を生じる。しかし、本発明のポリマーによって形成されたフィルムまたは塗膜は、室温で硬化させることもできるし（周囲硬化）、高温で硬化させることもできる（熱硬化）。

【0011】

本発明の水性ポリマー組成物の製造に使用するポリマーは一般に粒子として製造される。粒子は構造粒子または非構造粒子のいずれでもよい。構造粒子としては、コア/シェル粒子及び勾配粒子 (gradient particle) が挙げられるがこれらに限定されない。平均ポリマー粒度 (particle size) は、約 25 ~ 約 600 nm であることができる。

10

【0012】

ポリマー粒子は一般的に球形である。一実施態様において、一般的に球形のポリマー粒子はコア部分とシェル部分を有することができる。コア/シェルポリマー粒子または、マルチローブ型、ピーナツ・シェル型、アコーン型またはラズベリー型で製造することもできる。さらにこのような粒子では、コア部分が粒子総重量の約 20 ~ 約 80 を構成し且つシェル部分が粒子総重量の約 80 ~ 約 20 を構成するのが好ましい。

【0013】

以下の説明は、具体的なタイプのポリマーに関するものであるが、ポリ(アルキレンイミン)の添加時にゲル化を受けやすい他の水性ラテックスポリマーも本発明の範囲内であることは以下の例から理解されるであろう。

20

【0014】

エナミン官能性ポリマーは、本発明の安定な低起泡性ポリマー組成物を形成するのに使用するポリマーの好ましい一態様である。エナミン官能性ポリマーは、アセトアセトキシ基を有するポリマーとアンモニアまたは第一もしくは第二のアミンとを反応させることによって製造できる。第一または第二のアミンは、モノアミン化合物またはポリアミン化合物であることができる。好ましいアミンとしては、例えば、Monsantoから入手できるトリアミノノナン、 $H_2N(CH_2)_3CH(CH_2NH_2)(CH_2)_4NH_2$ (CAS Registry No. 1572-55-0) ; Angus Chemical Company (Buffalo Grove, IL) から AMP-95 製品として入手できる 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール ; または後述のようなポリエチレンイミン (PEI) が挙げられる。水性ラテックス中では、エナミン官能性は、アセトアセトキシ基をさらに安定化し且つそれらの加水分解を防ぐように作用する。エナミン官能性ポリマーは、Moszner ら、Polymer Bulletin 32, 419~426(1994年) ; ヨーロッパ特許出願第 0 492 847 A2 号 ; 米国特許第 5, 296, 530 号 ; 及び同第 5, 484, 849 号に記載されている。これらの文献を参照することによって本明細書中に取り入れる。

30

【0015】

本発明において使用できるアセトアセトキシ型官能性ポリマーは、下記式 (I) のような、アセトアセトキシ官能基を有するビニルモノマーと他のビニルモノマーとの遊離基乳化重合によって製造できる。モノマーのこの組み合わせによって、ポリマーがアセトアセトキシ側基を有するポリマー粒子の水性分散液が得られる。本明細書中で使用する「ビニル」モノマーは、エチレン系不飽和モノマーである。アセトアセトキシ側基は、ポリマー末端のものに厳格には限定されない。アセトアセトキシ側基は、ポリマー主鎖に結合し且つ以後の反応に使用できる基も含む。

40

【0016】

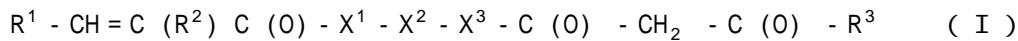
アセトアセトキシ型官能性ポリマーは好ましくは、式 I のようなアセトアセトキシ型官能性を有するビニルモノマーを約 0.5 ~ 約 30 重量%と、他のビニルモノマー、好ましくは炭素数 1 ~ 18 のアルキル(メタ)アクリレート約 99.5 ~ 約 70 重量%を含む。重量%は組成物中のモノマー総量に基づく。更に好ましくは、安定化ポリマーはアセトアセ

50

トキシモノマーを約 1 ~ 約 15 重量% 及び他のビニルモノマーを約 99 ~ 約 85 重量% 含む。

【0017】

この乳化重合の側面及び好ましい実施態様を以下に説明する。まず、アセトアセトキシ型官能性を有する式 (I) 中において見られるようなビニルモノマーから始める。



【0018】

式 (I) のアセトアセトキシ型モノマーに関しては、 R^1 は水素またはハロゲンである。 R^2 は水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基または $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。 R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。 X^1 及び X^3 は独立して O, S または式 - N(R') - (式中、 R' は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である) の基である。 X^2 は $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン基または $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン基である。ここ及び明細書全体に記載したアルキル及びアルキレン基は、直鎖または分岐基であることができる。式 (I) の好ましいモノマーは、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)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である。アセトアセトキシエチルメタクリレート(AAEM)は式 (I) の特に好ましいモノマーである。

【0019】

アセトアセトキシ型官能性を有するビニルモノマーと反応することができる適当な他のビニルモノマーとしては以下のものが挙げられるがこれらに限定されない：アクリル酸メチル；メタクリル酸メチル；アクリル酸エチル；メタクリル酸エチル；アクリル酸ブチル；メタクリル酸ブチル；アクリル酸イソブチル；メタクリル酸イソブチル；アクリル酸エチルヘキシル；メタクリル酸エチルヘキシル；アクリル酸オクチル；メタクリル酸オクチル；スチレン；-メチルスチレン；メタクリル酸グリシジル；カルボジイミドメタクリレート； $C_1 \sim C_{18}$ 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；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。このようなモノマーは、“The Brandon Worldwide Monomer Reference Guide and Sourcebook” 第2版、1992年、Brandon Associates, Merrimack, New Hampshire及び“Polymers and Monomers”, 1996~1997年Catalog, Polyscience, Inc., Warrington, Pennsylvaniaに記載されている。

【0020】

一般式 (II) のビニルエステルはさらに、有用な他のビニルモノマーの代表例である。



【0021】

式 (II) において、R は独立して水素または炭素数 12 以下のアルキル基である。式 (II) の個々のモノマーとしては、 $CH_2 = CH - O - C(O) - CH_3$ 、 $CH_2 = CH - O - C(O) - C(CH_3)_3$ 、 $CH_2 = CH - O - C(O) - CH(C_2H_5)(C_4H_9)$ 及び $CH_2 = CH - O - C(O) - CH_2CH_3$ が挙げられる。ビニルエステルモノマーとしてはまた、ビニルアルコールのビニルエステル、例えば、Shell Chemical CompanyからVEOVA5、VEOVA9、VEOVA10及びVEOVA11製品として入手できるVEOVAシリーズが挙げられる。O.W.Smith、M.J.Collins、P.S.Martin及びD.R.Bassett, Prog. Org. Coatings 22, 19 (1993年) 参照。

【0022】

ポリマーに添加できる任意のモノマーとしては、スチレン、ブチルスチレン、ビニルトル

10

20

30

40

50

エン、 - メチルスチレン、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、ビニルアセテート、及び酢酸以外の酸のビニルエステル、イタコン酸無水物、マレイン酸無水物、蟻酸ビニル、ならびに2-スルホエチル(メタ)アクリレートの塩が挙げられる。

【0023】

一実施態様において、アセトアセトキシ官能ポリマーはまた、湿潤密着を促進することが知られた窒素含有ビニルモノマーを混和することもできる。代表的な湿潤接着モノマーとしては例えば、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)エチレン尿素；及びN-(2-メタクリロイルオキシエチル)エチレン尿素が挙げられる。N-(2-メタクリロイルオキシエチル)エチレン尿素は、Rohm Tech から商品名Rohamere 6852-0 で50%水溶液として、また、商品名Rohamere 6844 で25%水溶液として入手できる。N-(2-メタクリルアミド-エチル)エチレン尿素はRhône-Poulenc から商品名WAMとして入手できる。

10

【0024】

少量の酸ビニルモノマーもまた、本発明に係るアセトアセトキシエマルジョンポリマーの製造に使用できる。このような酸ビニルモノマーとしては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及び2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(ナトリウム、カリウムまたはアンモニウム塩)が挙げられる。安定化ポリマーに酸ビニルモノマーを混和すると、得られるラテックスの粘度が増すこともあるし、本発明に係るエナミン官能ポリマーの形成に有害な影響を及ぼすこともある。一般にこれらのモノマーは少量で使用される。好ましくは、酸ビニルモノマーの量は例えば、0~5 phr とすることができる。所望の効果を達成するのに、例えば、粘度を増大するのに比較的多量の酸ビニルモノマーを使用できる。

20

【0025】

アセトアセトキシポリマーは、公知の乳化重合技術を用いて製造できる。当業界で公知のアセトアセトキシポリマーは、構造粒子または非構造粒子を生成する遊離基乳化重合を用いて製造できる。前述の通り、構造粒子としては例えば、コア/シェル粒子、ラズベリー粒子及び勾配粒子が挙げられる。乳化重合の分野で公知の連鎖移動剤、開始剤、還元剤、触媒及び界面活性剤をポリマーの製造に使用することができる。

30

【0026】

ポリマーの分子量を制御するために、場合によっては連鎖移動剤を総モノマー含量も基づき約2重量%以下の量で添加できる。低分子量ポリマーが望ましい場合には、連鎖移動剤を使用するのが好ましい場合がある。代表的な連鎖移動剤は、ブチルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、2-エチルヘキシルメルカプトプロピオネート、ドデシルメルカプタン、n-ブチル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号に教示された反応性連鎖移動剤(参照することによって本明細書中に取り入れる)である。特に、2-エチルヘキシルメルカプトプロピオネート及びドデシルメルカプタンが好ましい連鎖移動剤の代表例である。

40

【0027】

代表的な開始剤としては、過酸化水素、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もしくはペルオキシ二硫酸アンモニウム、ジベンゾイルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、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、ベンゾイルペルオキシドなどが挙げられる。

【0028】

適当な還元剤は、重合速度を増加するものであり、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それらの混合物が挙げられる。

50

【0029】

重合触媒は、重合速度を増加し且つ前記還元剤と組合わさって反応条件下において重合開始剤の分解を促進できる化合物である。適当な触媒としては、遷移金属化合物、例えば、硫酸第一鉄六水和物、塩化第一鉄、硫酸第二銅、塩化第二銅、酢酸コバルト、硫酸第一コバルト及びそれらの混合物が挙げられる。過酸化物 - 鉄及び過酸化物 - 亜硫酸塩レッドクス触媒も使用できる。

【0030】

ポリマーの分子量を制御するために、場合によっては架橋剤を、総モノマー含量に基づき約2重量%以下の量で添加できる。高分子量ポリマーを得るのが望ましい場合には、架橋剤を使用するのが好ましい場合もある。有用な架橋剤として、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、アリルメタクリレートなどが挙げられる。

10

【0031】

任意の常用の重合界面活性剤も本発明のポリマーの形成に使用できる。有用な界面活性剤としては、例えば、イオン及び非イオン界面活性剤、例えば、アルキルポリグリコールエーテル；アルキルフェノールポリグリコールエーテル；アルキル、アリアルもしくはアルキルアリアルスルホネート、スルフェート、ホスフェートなどのアルカリ金属アンモニウム塩、及びスチレンもしくはアリル基を有する反応性陰イオンもしくは非イオン界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されない。スルホン酸塩含有界面活性剤、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、またはソジオスルホコハク酸のジエステル、例えば、ナトリウムジオクチルスルホスクシネート及び - オレフィンスルホネートが適当である。過硫酸塩触媒を使用する場合には、その場で生成された、スルフェート末端基を有するオリゴマーが界面活性剤として作用できる。

20

【0032】

前に列挙した有用な重合界面活性剤は、後添加のための、下記の同一界面活性剤の一部を含むことができるが、これらの個々の界面活性剤の重合プロセスへの組み込みは、ポリ(アルキレンイミン)の添加及びポリマーのpH調整時におけるゲル化に対してポリマーを安定化するためのそれほど好ましい方法ではない。これらは乳化重合プロセスに使用できるが、粒度の増大及びポリマー中の凝塊量の増大のような加工上の問題を起こすおそれがある。

30

【0033】

有機燐酸エステル及びジエステルは、本発明の安定な低起泡性水性組成物を製造するために使用されるモノマーの乳化重合のための好ましい種類の界面活性剤である。これらの型の界面活性剤は、スルホネート基またはスルフェート基を有する従来の陰イオン界面活性剤を用いて製造されたものに比較して起泡性の低いポリマーを生成することがわかっている。好ましいのは脂肪族または芳香族アルコールの有機燐酸エステル及び有機燐酸ジエステルならびにこれらのアルコールエトキシ化誘導体である。適当な燐酸エステル界面活性剤としては以下のものが挙げられるがこれらに限定されない：Union Carbide Corporationから入手できるTriton QS-44界面活性剤；Ruetgers-Nease Corporationから入手できるNaxona 600及び610界面活性剤；PPG Industriesから入手できるMaphos 30, 60A, 6600及び8135界面活性剤；Rhône-Poulenc Companyから入手できるRhodafac L6-36A, PE-9, PE-510, PL-620, RA-600及びRE-610界面活性剤；ならびにWitco Corporationから入手できるDesophos 6 DNP, 5BMP, 5AP及び9NP界面活性剤。

40

【0034】

重合プロセスに使用する界面活性剤の型及び量は、当業界でよく知られるように個々の組成、反応条件、所望の最終粒度によって決まる。

【0035】

50

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中において界面活性剤／安定剤として使用できる。このようなポリマー安定剤の例としては、米国特許第4,946,932号及び同第4,939,233号に記載された水分散性ポリエステル；米国特許第4,927,876号及び同第5,137,961号に記載された水分散性ポリウレタン；米国特許第4,839,413号に記載されたアルカリ溶解性アクリル樹脂；ならびに米国特許第3,876,596号及び英国特許第1,155,275号に記載されたヒドロキシエチルセルロースが挙げられる。

【0036】

ポリマー中のアセトアセトキシ官能基は、遊離アセトアセトキシ基としてまたはこれらの基の誘導体、例えば、エナミン基またはアセトアセトアミド基として存在することができる。アセトアセトキシ官能ポリマーは、遊離アセトアセトキシ基及びアセトアセトキシ誘導体の両方を含むことができる。

10

【0037】

前述の通り、エナミン官能ポリマーは、アセトアセトキシポリマーに第一または第二アミンを添加することによって製造できる。好ましいアミンは、ポリ(アルキレンイミン)である。本発明に使用するポリ(アルキレンイミン)は、重量平均分子量が約800～約750,000であることができる。ポリ(アルキレンイミン)は好ましくはポリ(エチレンイミン)(PEI)、より好ましくは重量平均分子量が約800～約25,000のPEIである。PEIは、第一、第二及び第三アミン基を各々、例えば、1.5:1.4:1.0の比で含むことができる。このようなPEI化合物はBASF Corporation から LUPASOL(商標)G-35 ポリエチレンイミンとして市販されている。配合物の最終用途の要求性能に応じて、ポリエチレンイミンの含量は、アセトアセトキシポリマーの乾燥重量に基づき0.5～25重量%とすることができる。より好ましくは、ポリエチレンイミンの含量はアセトアセトキシポリマーの乾燥重量に基づき2～12重量%とすることができる。

20

【0038】

しかし、ポリ(アルキレンイミン)、特にポリ(エチレンイミン)はラテックスを凝集させることが知られており、実際にその目的で販売されている。製造されたラテックスのpHは、通常は11より大きく、多くの商業的用途にとってははるかに高すぎる。ポリ(アルキレンイミン)の添加後、ラテックスのpHを約10未満に調整すると、ラテックスは通常、ゲル化する。

30

【0039】

意外にも、こうして形成されたエナミンポリマーは、界面活性剤の後添加によって、ポリ(アルキレンイミン)の添加によるゲル化に対して安定化され得ることが判明した。好ましくは、界面活性剤は、親水性親油性(HLB)値が少なくとも約17.5の非イオン界面活性剤である。界面活性剤は、ポリ(アルキレンイミン)の添加前、添加と同時にまたは添加後のいずれで添加してもよいが、pH調整前に添加しなければならない。エマルジョンポリマーに添加するための界面活性剤の選択は、界面活性剤の化学構造にはよらず、HLB値が少なくとも約17.5の界面活性剤のみによる。ポリ(アルキレンイミン)の添加時に凝集するポリマーとは異なり、HLBが少なくとも約17.5の界面活性剤があらかじめ点あされたポリマーへのポリ(アルキレンイミン)、とくにポリ(エチレンイミン)の添加は凝集を引き起こさずに安定な水性ポリマー組成物を提供する。

40

【0040】

HLB基準を満たす適当な非イオン界面活性剤としては、いくつかの型の界面活性剤、例えばラウリル、オレイル及びステアリルアルコールのエトキシ化生成物を含むアルキルポリグリコールエーテル；オクチル-もしくはノニル-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を含むアルキルフェノールポリグリコールエーテル；ならびにEO-PO-EOブロックコポリマーが挙げられる。好ましい非イオン界面活性剤は、Union Carbideから入手できるTERGITOL 15-S-40及びTERGITOL NP-40界面活性剤、Rhône-P

50

oulenc Inc. から入手できる IGEPAL CO 990 及び IGEPAL DN-970 界面活性剤、BASF Corporation から入手できる Pluronic F-77, Pluronic F-87, Pluronic F-127, Pluronic F-68、及び Pluronic F-108 界面活性剤である。

【0041】

ポリ(エチレンイミン)の添加は、HLB 値が少なくとも約 17.5 の非イオン界面活性剤があらかじめ添加されているアセトアトキシポリマーのエマルジョンに攪拌しながらポリ(エチレンイミン)を添加することによって行うことができる。エナミンポリマーを安定化させるためには、十分な界面活性剤を添加すべきである。通常は、界面活性剤は、乾燥ポリマー重量に基づき約 0.5 phr ~ 約 5 phr の量で添加できる。場合によっては、界面活性剤は、ポリ(エチレンイミン)転化後であってポリマーの pH の調整前に攪拌しながら添加することができる。水性組成物の安定性に影響を与えない他の界面活性剤及び改質成分も添加できる。

10

【0042】

次いで、酸または緩衝剤の添加によって、本発明の安定な水性低起泡性エナミンポリマーの pH を調整することができる。例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、磷酸二水素アンモニウム、ポリアクリル酸アンモニウムのような緩衝剤またはこのような緩衝剤の混合物を使用できる。炭酸二水素アンモニウムのような緩衝剤は一般に、組成物の pH を約 10 未満に調節且つ/または緩衝化するために安定な水性エナミンポリマーに添加することができる。pH 値が約 7.0 ~ 9.8、好ましくは 8.4 ~ 9.2 である水性エナミンポリマー組成物は、アンモニウム緩衝剤を用いて得ることができる。本発明の緩衝化組成物は被覆配合物において特に有用である。

20

【0043】

本発明の安定なエナミンポリマーは最終用途に応じて性質が異なる。一般に、ポリマー組成物は第 2 周期ガラス転移温度 (T_g) が -50 ~ +100、より好ましくは -35 ~ +50 であることができる。

【0044】

安定なエナミンポリマーの重量平均分子量は、約 20,000 ~ 5,000,000 ダルトン、より好ましくは 100,000 ~ 2,000,000 ダルトン、最も好ましくは 200,000 ~ 1,000,000 ダルトンとすることができる。分子量範囲は、当業界で知られるように反応条件によって制御することもできるし、前述のように連鎖移動剤または架橋剤の使用によっても制御できる。

30

【0045】

本発明の水性ポリマー組成物はまた、水性ポリマー組成物において知られた他の添加剤を含むこともできるし、他の乳化重合方法を使用することもできる。米国特許第 5,371,148 号には、可能な添加剤がよく説明されており、これを参照することによって本明細書中に取り入れる。

【0046】

本発明の水性組成物において、安定性アセトアセトキシ官能またはエナミン官能ポリマーは、乾燥樹脂に基づき約 5 ~ 約 60 重量%、より好ましくは約 25 ~ 約 55 重量%存在することができる。以下の実施例は、本発明に係るポリマー及び水性組成物の製造を説明するものである。

40

【0047】

粒度の小さいポリマー、約 25 ~ 約 100 nm、より好ましくは約 45 ~ 約 85 nm のものを含むラテックスまたは他の水性組成物は本発明の好ましい一実施態様の代表例である。

【0048】

本発明の安定なポリマー及び水性ポリマー組成物は、種々の被覆組成物、例えば、建築用被覆、金属用被覆、木材用被覆、プラスチック用被覆、織物用被覆、セメント被覆、紙用被覆、インキ及び接着剤において有用である。特定の用途に適合させられたこのような被覆組成物の例としては、腐蝕防止剤、コンクリート被覆、保全被覆、ラテックスペイント

50

、工業用被覆、自動車用被覆、織物裏塗、表面印刷インキ及び積層用インキが挙げられるがこれらに限定されない。従って、本発明は、本発明の水性ポリマー組成物、好ましくは水性ラテックスを含むこのような被覆組成物に関する。本発明のポリマー及び水性ポリマー組成物は公知のポリマーラテックスと同様にしてそれらの被覆組成物に混和することができ、このような組成物の常用の成分及び／または添加剤と共に使用できる。被覆組成物は透明であっても、着色されていてもよい。架橋能、接着性及び耐性に関しては、本発明の水性ラテックスは種々の被覆組成物に新しい及び／または改良された性質を与える。

【 0 0 4 9 】

配合と同時に、本発明の安定なポリマーまたは水性ポリマー組成物を含む被覆組成物は種々の表面、支持体または製品、例えば、紙、プラスチック、スチール、アルミニウム、木材、石膏ボード、コンクリート、れんが、組積造またはトタン板（下塗りされたものまたはされていないもの）に適用できる。一般に、塗布される表面、支持体または製品の型によって使用する被覆組成物の型が決まる。被覆組成物は、公知の手段を用いて適用できる。例えば、被覆組成物は、下地に噴霧または塗布することによって適用できる。一般に、被覆は加熱によって乾燥させることができるが、好ましくは自然乾燥させるのが好ましい。有利なことに、本発明のポリマーを使用する被覆は熱硬化させることもできるし、室温で硬化させることもできる。別の側面として、本発明は、本発明の被覆組成物を塗布した造形品または二次成形品に関する。

【 0 0 5 0 】

本発明に係る水性ポリマー組成物は、本発明の安定化ポリマー及び水を、溶剤、顔料（有機もしくは無機）ならびに／または公知の、また、以下に列挙した他の添加剤及び充填剤と共に含むことができる。溶剤を使用する場合には、水混和性溶剤が好ましい。本発明のラテックスペイント組成物は本発明の水性ポリマー組成物、顔料及びラテックスペイントに使用される１種またはそれ以上の添加剤または充填剤を含むことができる。

【 0 0 5 1 】

塗料の配合に使用する添加剤または充填剤としては以下のものが挙げられるがこれらに限定されない：均展剤、レオロジー剤（rheology agent）及び流れ調整剤、例えば、珪素樹脂、フルオロカーボン樹脂、ウレタン樹脂またはセルロース樹脂；増量剤、；硬化剤、例えば、多官能価イソシアネート、多官能価カーボネート、多官能価エポキシドもしくは多官能価アクリレート；反応性融合助剤、例えば、米国特許第 5 , 3 4 9 , 0 2 6 号に記載されたもの；艶消剤；顔料湿潤剤及び分散助剤ならびに界面活性剤；紫外線（UV）吸収剤；紫外線安定剤；着色用顔料（tinting pigment）；増量剤；脱泡剤及び消泡剤；沈降防止剤、垂れ防止剤、増粘剤（bodying agent）；皮張り防止剤；浮き色防止剤及び浮遊防止剤（anti-floating agent）；殺真菌剤及び殺カビ剤；腐蝕防止剤；増粘剤（thickening agent）；可塑剤；反応性可塑剤；乾燥剤；触媒；架橋剤；または融合助剤。このような添加剤の具体例は、the National Paint & Coatings Association (1500 Rhode Island Avenue, NW, Washington, D.C.20005) によって発行された Raw Materials Index に記載されている。

【 0 0 5 2 】

本発明のポリマーまたは水性ポリマーは単独でまたは他の常用の水性ポリマーと一緒に使用することができる。このようなポリマーとしては以下のものが挙げられるがこれらに限定されない：水分散性ポリマー、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、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、米国特許第 5 , 5 3 9 , 0 7 3 号に記載されたようなアリル側基を有するポリマー、スチレン - ブタジエンポリマー、ビニルアセテート - エチレンコポリマーなど。

【 0 0 5 3 】

以下の例は本発明を説明するために記載するのであって、本発明を限定するためのものではない。

実施例

例 1ラテックスの合成：

反応器の構成は、循環水で 80 に保持された、4 リットルのジャケット付き反応がまであった。脱イオン水を使用し、反応より上の雰囲気を窒素で不活性化した。反応器に水 1000 g、炭酸水素ナトリウム 3 g 及び Rhodacal A246L 界面活性剤 (Rhône-Poulenc から 38.5% 水溶液として入手できる C_{12,14} - オレフィンナトリウムスルホネート界面活性剤) 54.5 g (1.5 phm) を装填し、80 に加熱した。エマルジョンは、水 700 g、Rhodacal A246 界面活性剤 10.9 g (0.3 phm)、スチレン 672 g、アクリル酸ブチル 476 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 70 g、アセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEM) 140 g 及びナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート (Lubrizol Corporation から 50% 水溶液として入手できる AMP S 2405 モノマー) 84 g を用いて調製した。反応器に、前記エマルジョン 110 g、次いで、過硫酸ナトリウム 2.7 g の水 20 g 中溶液を加えた。5 分後、エマルジョンの残りを 2 時間にわたって反応器に供給した。同時に、過硫酸ナトリウム 1.5 g の水 50 g 中溶液を反応器に 1 時間にわたって加えた。添加完了後、反応混合物を 30 分間 80 に保持し、次いで反応器を冷却した。反応器を冷却後、t - ブチルヒドロペルオキシド 1.5 g の水 30 g 中溶液をエマルジョンフィードを通して素早く添加し、ピロ亜硫酸ナトリウム 1.5 g、50% 水酸化ナトリウム溶液 1.0 g 及び水 80 g の水を 30 分にわたって添加した。ラテックスの pH は 6.90 であり、粒度は 77 nm であり、第 2 周期ガラス転移温度 (T_g) は +38 であった。

【0054】

ポリエチレンイミンの添加：

LUPASOL (商標) G - 35 ポリエチレンイミン (BASF 固形分 50% の製品) 336 g、Tergitol 15 - S - 40 界面活性剤 (70% 活性、HLB が 18.0 の C₁₁ ~ C₁₅ 第二アルコールエトキシレート、Union Carbide の製品) 60 g 及び水 84 g の混合物を表面下供給によって 30 分にわたって反応器に加えた。ラテックスの pH は 11.2 であり、粒度は 81 nm であった。

【0055】

pH 調整

15 分後、5% 炭酸アンモニウム及び 15% 炭酸水素アンモニウムの水溶液を添加して (550 g)、pH を 9.84 にした。バッチ全体が、40 mm の 100 メッシュ・ステンレススチールスクリーンを通して迅速に濾過した。ラテックスの pH は 9.84 であり、粒度は 80 nm であり、そして固形分 % は 37.25% であった。このラテックスは、60 において 2 週間後に有意な増粘効果 (thickening) を示さなかった。

【0056】

例 2 - 比較例：

例 1 に記載のものと同様なラテックス 100 g を、同じ割合の PEI で処理した。ただし、Tergitol 15 - S - 40 の後添加は行わなかった。ラテックスの pH を 9.8 に調整すると、混合物は 10 分以内にゲル化した。

【0057】

例 3 - アセトアセトキシ / エナミン官能性を有さないラテックスポリマーラテックスの合成

反応器の構成は、循環水で 80 に保持された、4 リットルのジャケット付き反応がまであった。脱イオン水を使用し、反応より上の雰囲気を窒素で不活性化した。反応器に水 800 g、Maphos 60A 界面活性剤 (PPG Ind. の脂肪族燐酸エステル界面活性剤製品、30% 水溶液、50% 水酸化ナトリウムで pH 8.6 まで中和) 60 g 及びアクリル酸 3.5 g を装填した。反応器の内容物を、50% 水酸化ナトリウム溶液で pH 8 に調整した。エマルジョンは、水 700 g、30% の Maphos 60A 界面活性剤 23.3 g、スチレン 714 g、アクリル酸ブチル 602 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 70 g 及びメタクリル酸 14 g から調整した。反応器に過硫酸ナトリウム 2 g の水

20 g 中溶液を加えた。5 分後、モノマーエマルジョンを2 時間にわたって反応器に供給した。30 分後、過酸化ナトリウム 1.5 g の水 50 g 中溶液を1 時間にわたって加えた。1 時間後、エマルジョンの供給を開始し、連鎖移動剤、2 - エチルヘキシルメルカプトプロピオネート 4.2 g をモノマーエマルジョンに添加した。添加完了後、反応器を30 分間 80 に保持した。反応器の冷却時に、t - ブチルヒドロペルオキシド 1.5 g の水 30 g 中溶液を素早く添加し、ピロ亜硫酸ナトリウム 1.5 g、50 % 水酸化ナトリウム溶液 4.0 g 及び水 50 g の溶液を30 分にわたって添加した。ラテックスは pH が 6.5 であり、固形分が 45.6 % であり、粒度が 90 nm であり、T g が +31 であった。

【0058】

ポリエチレンイミンの添加：

ラテックス 100 g に、Tergitol 15 - S - 40 界面活性剤（70 % 活性、HLB 18.0）の 23.3 % 溶液 5.87 g、次いで LUPASOL（商標）G - 35 ポリエチレンイミン（BASF の固形分 50 % 製品）11.3 g を添加した。混合物は 100 メッシュのステンレススチールスクリーンを通して濾過された。60 において 1 週間後、混合物はゲル化せず、粘度も著しくは増加しなかった。

【0059】

pH 調整：

ラテックスの pH は調整しなかった。

【0060】

例 4 - 比較例：

例 7 のラテックス 100 g を、同じ割合の PEI で処理した。ただし、Tergitol 15 - S - 40 界面活性剤の後添加は行わなかった。ラテックスの pH は調整しなかった。約 17.5 より大きい HLB を有する非イオン界面活性剤の後添加をせずに PEI を添加すると、混合物は直ちにゲル化した。

【0061】

例 5 - 低起泡性積層インキラテックス

ラテックスの合成：

反応の配置は例 1 と同様であった。反応器に、水 800 g 及び Maphos 60 A（PPG Ind. の脂肪族燐酸エステル界面活性剤製品、50 % 水酸化ナトリウム溶液で pH 7.8 まで中和）21 g を装填した。エマルジョンは、水 700 g、Maphos 60 A 界面活性剤（50 % 水酸化ナトリウムで pH 7 まで中和）4.2 g、スチレン 658 g、アクリル酸ブチル 490 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 70 g、アセト - アセトキシエチルメタクリレート 140 g 及びナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート（AMPS 2405 モノマー、50 % 水溶液、Lubrizol から入手）84 g から調製した。反応器に、エマルジョン 110 g、次いで過硫酸ナトリウム 2.7 g の水 20 g 中溶液を加えた。5 分後、エマルジョンを2 時間にわたって反応器に供給した。同時に、過硫酸ナトリウム 1.5 g の水 50 g 中溶液を1 時間にわたって加えた。添加完了後、反応混合物を30 分間 80 に保持し、反応器を冷却した。反応器を冷却した時点で、t - ブチルヒドロペルオキシド 1.5 g の水 30 g 中溶液をエマルジョンフィードを通して素早く添加し、ピロ亜硫酸ナトリウム 1.5 g、50 % 水酸化ナトリウム溶液 1.0 g 及び水 50 g の溶液を30 分にわたって添加した。全バッチは、直径 40 mm、100 メッシュのスクリーンを通して容易に濾過され、メッシュ上に保持された量は乾燥基準で 9 ppm であった。ラテックスは pH が 6.8 であり、固形分が 45.3 % であり、第 2 周期ガラス転移温度が 25.1 であり、0.01 M NaCl 中における粒径が 85 nm であった。

【0062】

ポリエチレンイミンの添加及び pH の調整：

前述のラテックス 700 g、Tergitol 15 - S - 40 界面活性剤の 23.3 % 溶液 27.2 g、及び Pluronic L - 121 界面活性剤（10 % エチレンオキシドを含む EO - PO - EO ブロックコポリマー、Union Carbide Corp

10

20

30

40

50

orationから入手可能) 3.2 gの混合物のpHを、7%水酸化アンモニウム水溶液でpH9.6に調整した。この混合物に30秒間にわたって、LUPASOL(商標)G-35ポリエチレンイミン(BASEの固形分50%の製品)の40%水溶液95gを添加した。1時間後、0.1%炭酸ナトリウム及び0.5%TerGITOL 15-S-7界面活性剤溶液中で測定した粒度は88nmであった。pHは11.2であった。次いで、混合物のpHを、5%炭酸アンモニウム及び15%炭酸水素アンモニウムの水溶液86gで9.8に調整した。粒度は87nmであった。混合物は、TerGITOL 15-S-40界面活性剤を2ppm及び乾燥重量に基づき、ラテックスポリマー100部あたりPEI 12部を含んでいた。安定性を定量化する方法として3つの温度において粒度を経時的に監視した。結果を以下の表Iに示す。

10

【0063】

【表1】

表I：粒度の経時的变化

温度	開始	1日	3日	7日	14日
22°	87	94	93	93	94
50°	—	91	92	91	97
60°	—	93	96	96	103

20

【0064】

例6 - ラテックスの起泡

pHが9.8に調整された、PEIを含む例5のラテックス200mlを、目盛り付きWaring Blender容器中で高速で1分間攪拌した。気泡の上部は最初は380mlのレベルに印が付けられ、30分間で340mlまで下がった。これとは異なり、乳化重合において燐酸エステル界面活性剤の代わりにスルホン酸ナトリウム界面活性剤を使用した例1のPEI含有ラテックス(これもpH9.8)は初期気泡レベルが480mlで、これが30分で400mlまで下がった。ポリマー中に燐酸エステル界面活性剤を含むラテックスが発生する気泡は、スルホン酸ナトリウム界面活性剤を含むラテックスよりも少なかった。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 レイノルズ, ピーター ウェブ
アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングスポート, キャントン ロード 878
- (72)発明者 スコット, デュエイン アラン
アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングスポート, リバティ チャーチ ロード 149

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特開平08-081642(JP, A)
特開平07-138317(JP, A)
特表平07-503753(JP, A)
特開昭61-021171(JP, A)
特開平08-333543(JP, A)
特開平9-235332(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 5/02
C08L 101/02
C08L 79/02