

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4371581号  
(P4371581)

(45) 発行日 平成21年11月25日 (2009.11.25)

(24) 登録日 平成21年9月11日 (2009.9.11)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C O 8 F</b>	<b>8/46</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F	8/46	
<b>C O 8 F</b>	<b>255/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F	255/00	
<b>C O 8 L</b>	<b>23/26</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 L	23/26	
<b>C O 8 L</b>	<b>101/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 L	101/00	
<b>C O 8 J</b>	<b>3/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 J	3/02	C E S A

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-545902 (P2000-545902)  
 (86) (22) 出願日 平成11年4月16日 (1999.4.16)  
 (65) 公表番号 特表2002-513050 (P2002-513050A)  
 (43) 公表日 平成14年5月8日 (2002.5.8)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/008531  
 (87) 国際公開番号 W01999/055744  
 (87) 国際公開日 平成11年11月4日 (1999.11.4)  
 審査請求日 平成17年11月11日 (2005.11.11)  
 (31) 優先権主張番号 09/067, 355  
 (32) 優先日 平成10年4月27日 (1998.4.27)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 391037434  
 アライドシグナル インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O  
 7 9 6 2 - 1 0 5 7 モーリスタウン コ  
 ロムビア ロード 1 0 1  
 (74) 代理人 100089705  
 弁理士 社本 一夫  
 (74) 代理人 100071124  
 弁理士 今井 庄亮  
 (74) 代理人 100076691  
 弁理士 増井 忠式  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100096013  
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳化性ポリオレフィンワックス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融粘度が 1 9 0 で 1 , 0 0 0 c p s 未満、9 以下のガードナーカラスケール、エマルジョン光透過率が 2 0 m m 光経路長、5 2 5 n m で少なくとも 1 0 % であり、水性媒体中で乳化性である十分な官能基度を有する乳化性ポリオレフィンワックスであって、

前記ワックスが、無水マレイン酸と、ポリプロピレンまたはエチレン - プロピレンコポリマーのいずれかの出発原料との反応によって調製され、ただし、前記エチレン - プロピレンコポリマーが 1 0 重量 % 未満のエチレンを含むことを条件とし、

前記無水マレイン酸が前記出発原料に 1 時間当たり前記出発原料の 1 から 5 重量 % の速度で添加される、

乳化性ポリオレフィンワックス。

【請求項 2】

前記出発原料に添加される前記無水マレイン酸の量が前記出発原料の 0 . 1 重量 % から 2 5 重量 % である、請求項 1 記載の乳化性ポリオレフィンワックス。

【請求項 3】

前記ワックスが 2 0 m m 光経路長、5 2 5 n m で少なくとも 2 0 % のエマルジョン光透過率を有する、請求項 2 記載の乳化性ポリオレフィンワックス。

【請求項 4】

請求項 1 の乳化性ポリオレフィンワックスを含有する床艶出剤。

【請求項 5】

請求項 1 の乳化性ポリオレフィンワックスを製造するバッチプロセスであって、  
無水マレイン酸を、ガードナーカラスケールが約 2 以下であるポリオレフィンワックスを装填した攪拌反応器に添加する工程を含み、

前記ポリオレフィンワックスが、ポリプロピレンまたはエチレン - プロピレンコポリマーのいずれかから選ばれ、ただし、前記エチレン - プロピレンコポリマーが 10 重量 % 未満のエチレンを含むことを条件とし、

前記無水マレイン酸が、請求項 1 の乳化性ポリオレフィンワックスを生成する条件下で、1 時間当たり前記ポリオレフィンワックスの 1 から 5 重量 % の供給速度で添加される、プロセス。

【請求項 6】

10

前記反応器に添加される前記無水マレイン酸の総量が前記ポリオレフィンワックスの 0.1 重量 % から 2.5 重量 % である、請求項 5 記載のバッチプロセス。

【請求項 7】

水性媒体中で請求項 1 記載の乳化性ポリオレフィンワックスをポリマーと混合して前記乳化性ポリオレフィンワックス及び前記ポリマーを含むエマルジョンを形成する工程を含むポリオレフィンワックスを乳化させる方法であって、

前記ポリマーが、前記ワックスよりも大きな分子量を有し、水性媒体中で個々に乳化性でない、方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

(発明の分野)

本発明は官能基化ポリオレフィンワックスに関する。より具体的には、本発明はそれから清澄性の高いエマルジョンが合成される乳化性ポリオレフィンワックスに関する。

【0002】

(発明の背景)

乳化性ポリオレフィンワックスは周知であり、床艶出剤などの光沢のある保護基板に広く使用されている。本明細書で使用する用語「ワックス」とは、(a) 室温で固体、(b) 低融点、(c) 冷やすと固化する、(d) 融点のすぐ上で低粘度である、(e) 水に不溶性である、などの性質を有する物質をいう。本明細書で使用する「ポリオレフィンワックス」は上述の性質を有する物質であり、ポリオレフィンの熱的または化学的分解、或いはオレフィンの部分重合のいずれかから合成される。

30

【0003】

床の艶出し、その他の通常の塗装としての用途では、ポリオレフィンワックスは乳化状態である。この目的のためにワックスは水性媒体中で乳化するように官能基化されていなければならない。また、ポリオレフィンワックスのエマルジョンは塗装表面または保護表面が曇ったり青みを帯びたりしないように清澄、無色であることが極めて望ましい。

【0004】

都合が悪いことに、通常のポリオレフィンワックスは清澄性が低く、色が濃い傾向にある。これは一般的に無色なポリオレフィンワックスが無いことに一部起因する。この問題はポリオレフィンワックスのエマルジョン清澄性を減じ、着色する傾向にある官能基化プロセスによって度合いが強められる。したがって、極めて乳化性であり、清澄で無色な乳化性ポリオレフィンワックスのニーズがある。本発明はとりわけこのニーズを満たすものである。

40

【0005】

(発明の好適な実施態様)

本発明は極めて高いエマルジョン清澄性を有する高乳化性で官能基化されたポリオレフィンワックスを提供する。より具体的には、市販の色の極めて薄いポリオレフィンワックス出発原料を実質的にその美的性質を変えずに官能基化するためのアプローチを開発した。作製された非常に優れた乳化性ポリオレフィンワックスは種々の用途に清澄性の高いエマルジョンを生成するばかりでなく、他の乳化しづらい物質を乳化させるためのキャ

50

リアとしても機能する。

【0006】

本発明の一態様では、高度に清澄な乳化性ポリオレフィンワックス（本明細書では「乳化性ポリオレフィンワックス」という）が提供される。好ましい実施例では、乳化性ポリオレフィンワックスは水性媒体中で乳化する十分な官能基度、190で1,000cps未満の融解粘度および20mm光経路長、525nmで少なくとも10%のエマルジョン光透過率を有する。他の好ましい実施例では、乳化性ポリオレフィンワックスは水性媒体中で乳化する十分な官能基度および20mm光経路長、525nmで少なくとも50%のエマルジョン光透過率を有する。

【0007】

本発明の別の態様ではポリオレフィンワックス出発原料（本明細書では「出発原料」という）を官能基化して上記の乳化性ポリオレフィンワックスを製造するプロセスが提供される。好ましい実施例では、プロセスはガードナーカラスケール2以下の出発原料とエチレン状不飽和ポリカルボン酸化合物（本明細書では「ポリカルボン酸化合物」という）とを出発原料を満たした攪拌反応器中にポリカルボン酸化合物をゆっくり添加することによって反応させることを包含する。別の好ましい実施例では、プロセスは出発原料と分子量が出発原料の分子量よりも大きな第二のポリオレフィンワックスとをブレンドすること、ブレンドを満たした攪拌反応器にポリカルボン酸化合物をゆっくり添加することでブレンドを官能基化することを含む。

【0008】

本発明のさらに別の態様は上記の乳化性ポリオレフィンワックスを含有する組成物を提供する。好ましい実施例では、組成物はエマルジョンである。

【0009】

本発明のさらなる別の態様は上記のエマルジョンを含有する床艶出剤を提供する。

【0010】

本発明のさらに別の態様は乳化性ポリオレフィンワックスを物質の乳化に使用する方法である。好ましい実施例では、この方法は官能基化ポリオレフィンワックスを第二の物質と混合させることを含み、第二の物質はエマルジョンを生成するのに十分な条件下において水性媒体中で乳化性でないのが通例である。

【0011】

本発明の上記の態様は水中で乳化性であるための適宜な官能基度を有し、かつ従来技術のワックスに比べ比較的高いエマルジョン清澄性と薄い色彩を有する乳化性ポリオレフィンワックスに関する。乳化性ポリオレフィンワックスは20mm光経路長、525nmで少なくとも10%、好ましくは少なくとも20%、より好ましくは少なくとも30%、さらにより好ましくは少なくとも40%、もっと好ましくは少なくとも50%のエマルジョン%透過率を有する。最も好ましい実施例では、ワックスは少なくとも55%のエマルジョン%透過率を有する。

【0012】

好ましい実施例では、本発明の乳化性ポリオレフィンワックスは約9以下のガードナーカラスケールを有し、カラスケールはより好ましくは約8以下である。最も好ましい実施例では、ワックスは約7以下のガードナーカラスケールを有する。

【0013】

清澄性と色彩は共にエマルジョン中の乳化性ポリオレフィンワックスの粒子サイズに幾分関係する。粒子サイズの相対的尺度はK1ett数である。本発明の乳化性ポリオレフィンワックスは好ましくは約75以下のK1ett数を有し、さらに好ましいK1ett数は50以下、もっと好ましくは約30以下である。

【0014】

乳化性ポリオレフィンワックスは水性媒体中で乳化するための十分な官能基度を有する必要がある。官能基化の種類および程度は用途および所望する乳化の容易さによって異なる。すなわち、より官能基化されているほど容易に乳化する傾向にあるが、色彩が増加し

10

20

30

40

50

分子量 (Mw) とエマルジョン清澄性が落ちる傾向がある。したがって、官能基化の程度は色彩、エマルジョン清澄性、Mw および乳化の容易さを最適化することである。

【0015】

化合物の乳化能の一尺度が鹼化価であり、鹼化価が大きいほど化合物は容易に乳化する。好ましい実施例では、乳化性ポリオレフィンワックスの鹼化価は約 1 から約 500 mg KOH / g であり、より好ましくは約 20 から約 150 KOH / g、さらに好ましくは約 40 から約 85 KOH / g である。

【0016】

本発明の乳化性ポリオレフィンワックスは室温で固体であるが加工に適宜な温度で融解するような融点 / ピーク (Tm) を有する必要がある。好ましい実施例では、ワックスの Tm は約 50 から約 200、より好ましくは約 100 から約 150、さらに好ましくは約 130 から約 145 である。

10

【0017】

本発明の粘度および Mw は用途によって要求される望ましい性質に依存して変えることができる。本明細書で使用される Mw は特に明記がない限りゲル透過クロマトグラフィ (GPC) に基づくものである。種々の用途において Mw が約 50,000 以下および粘度が 190 で 2,500 cps 以下の乳化性ポリオレフィンワックスを使用して満足な結果が得られることが判明した。ワックスは Mw 25,000 以下、190 の粘度 1,000 cps 以下であることが好ましい。さらに好ましくは、ワックスの Mw は約 10,000 から約 20,000、190 の粘度は約 200 から約 800 cps である。

20

【0018】

乳化性ポリオレフィンワックスの極めて好ましい実施例では、ワックスの物理的性質は Mw 約 14,000、Mz 約 36,000、Mn 約 3,100、鹼化価約 75 から約 85 KOH / g、ガードナーカラースケール約 7 から約 8、190 の粘度約 300 から約 800 cps、滴点約 142 ~ 148、融点約 133 Tm DSC、硬度約 0.1 から約 0.3 DMN である。

【0019】

本発明の乳化性ポリオレフィンワックスは出発原料を実質的にその美的性質を変えることなくポリカルボン酸化合物で官能基化することによって合成される。したがって、官能基化されたワックスは、その乳化安定性のほかは、大部分がポリオレフィン出発原料に左右される。換言すると、出発原料が優れた色彩と清澄性を有することが重要である。出発原料のガードナーカラースケールは 2 を超えないことが好ましく、1 を超えないことがさらに好ましい。

30

【0020】

適切なポリオレフィンワックス出発原料には、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、5-エチル-1-ヘキセン、6-メチル-1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、などの熱分解ホモポリマーおよびコポリマーが含まれる。これらのホモ重合性または共重合性結晶性ポリオレフィン重合材料を合成する通常のコポリマーで合成される。ポリオレフィン重合材料はポリプロピレンまたはプロピレンとエチレンのコポリマーであることが好ましく、コポリマーの場合エチレンの重量濃度は約 10% 以下が好ましく、約 2% 以下であることがさらに好ましい。本発明の出発原料は市販のもので、例えば Allied Signal (Morristown NJ) 社の商品 ACX 1089 である。

40

【0021】

極めて好適な出発原料の物理的性質は、Mw 約 7,500、Mz 約 11,200、Mn 約 3,000、ガードナーカラースケール 1 以下である。

【0022】

出発原料はワックスを乳化させる分量で官能基化される。この目的に好適な官能基は不飽

50

和ポリカルボン酸無水物およびそのエステルなどのエチレン状不飽和ポリカルボン酸化合物から誘導される。適切な化合物には、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、無水イタコン酸、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸メチルエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジプロピルなどのほかに、例えばクエン酸など反応温度でこれらの化合物を生成する化合物が含まれる。好ましい実施例では、官能基は無水マレイン酸から誘導される。無水マレイン酸は、例えば Monsanto Company (St. Louis MO) から Maleic Anhydride、Huntsman Petrochemical Corporation (Chesterfield MO) から Manbri Maleic Anhydride として市販されている。

10

#### 【0023】

ポリオレフィンワックスの官能基化に使用されるエチレン状不飽和ポリカルボン酸化合物の量はポリオレフィンワックスの約 0.1 重量% から約 25 重量% の間で変えることができ、好ましくは約 5 から 15 重量%、より好ましくは 8 から 12 重量%、最も好ましくは約 10 重量% である。ポリカルボン酸化合物の量が 10 重量% を大きく超えると、得られる官能基化ポリオレフィンワックスの色彩が暗くなる傾向にあり、一方その量が少ないとポリプロピレンワックスとの反応が不適切になり透明なエマルジョンを与える傾向、或いは反応が極めて遅くなる傾向がある。

#### 【0024】

反応に添加するポリカルボン酸化合物の量をモニタすることに加え、反応中の未反応ポリカルボン酸化合物の量を監視することが重要である。すなわち、例えば無水マレイン酸などのポリカルボン酸化合物の濃縮は望ましくないホモ重合性重合反応を起こす傾向がある。重合生成物は暗色であるために極めて不都合であり、官能基化されたポリオレフィンワックス中に分散してくる傾向がある。

20

#### 【0025】

したがって、本発明のプロセスは幾つかのアプローチを介してポリカルボン酸化合物の濃縮を最小にする。第一に、ポリカルボン酸化合物は大量のポリオレフィン出発原料にゆっくり添加される必要がある。大量の出発原料が未反応ポリカルボン酸化合物に対し稀釈剤として作用してその濃縮を最小にし、それによってその重合が最小化されるものと思われる。さらに、ポリカルボン酸化合物が反応にゆっくり供給される場合に最高の結果が達成されることが判明した。一般的にポリカルボン酸化合物は経済的に実用的な範囲でできるだけゆっくり供給されることが好ましい。例えばバッチ反応では、供給速度は 1 時間当たり出発原料の約 1 から 5 重量% であるのが好ましく、より好ましくは出発原料の約 2 から 4 重量%、さらに好ましくは 1 時間当たり出発原料の約 3 重量% である。未反応ポリカルボン酸化合物の濃縮を最小化する更なる別のアプローチは反応塊中に未反応ポリカルボン酸化合物の濃縮「ポケット」がないようにすることである。本明細書で使用する「反応塊」とは、未反応出発原料、未反応ポリカルボン酸化合物、反応開始剤、触媒、試薬、稀釈剤、生成物および副生物を含む反応器内の物質の全体をいう。均一な反応塊を確保するためには、攪拌反応器内で反応塊を均一に混合することが重要である。インペラー型の攪拌器が好適である。

30

40

#### 【0026】

反応期間は供給速度と所望する官能基化の程度に依存する。一般的に、反応時間が長いほど上述した供給ポリカルボン酸化合物の濃縮の最小化に好適である。しかしながら、反応時間は経済的 / 生産性の配慮から時間的に束縛される。適切な生産 / 生産性は約 0.5 から 10 時間の反応時間、好ましくは約 1 から 5 時間、より好ましくは約 2 から 4 時間の反応時間で達成されることが判明した。

#### 【0027】

本発明になる官能基化は出発原料の融点以上の温度で行なわれるが、200 より高いことはない。温度はポリオレフィンの種類とフリーラジカル反応開始剤の種類に依存する。温度が 150 を大きく下回ると、出発原料が溶融状態にならず、ポリカルボン酸化合物

50

と適切に反応しない。しかしながら、温度が200 を超えると、乳化の容易さと得られた乳化ポリオレフィンワックスの融解粘度が好ましい大きさをなくなる。したがって、反応温度は150 から200 の間が一般的であり、好ましくは約180 から約190 の間である。上記の温度では、ポリカルボン酸化合物は出発原料中に殆ど溶解しないガスまたは液状である。

#### 【0028】

反応圧力はとりわけ反応温度と所望する反応速度に依存する。一般的に、反応は約0.4 から約7 at a (約5 から100 p s i)、より好ましくは約0.14 から約1.8 at a (約2 から約25 p s i)、最も好ましくはほぼ大気圧で行なわれる。反応は高価な高圧機器を避けて大気圧またはほぼ大気圧で行なわれる。

10

#### 【0029】

官能基化中はフリーラジカルの生成を高めることが好ましい。フリーラジカル生成の増強は周知な技術であり、例えば反応の加熱、或いは好ましくは、フリーラジカル発生源に使用が含まれる。適切なフリーラジカル発生源には、例えばジアルキルペルオキシド、第三級ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、p - メンタンペルオキシド、p - メンタンヒドロペルオキシド、或いはアゾビス(イソブチロニトリル)などのアゾ化合物、放射発生源が含まれる。適切な放射発生源には、例えばコバルト、ウラニウム、トリウムからの放射発生源、或いは紫外線が含まれる。好適なフリーラジカル発生源は過酸化化物であり、ブチルペルオキシドがより好ましい。最も好適な過酸化化物は、その入手可能性およびそれによって得られる適宜で良好な結果から、ジ - t - ブチルペルオキシドである。これらの化合物は例えば、E l f A t o c h e m社のL u p e r s o l 101またはD i - t - B u t y l P e r o x i d e、A k z o N o b e l C h e m i c a l s I n c社のT r i g o n o x Bとして市販されている。

20

#### 【0030】

使用される過酸化化物またはフリーラジカル試薬の量は一般的に極めて少量であり、出発原料基準で約0.01 から約5重量%、好ましくは約0.1 から3重量%、最も好ましくは約0.75 から約1.25重量%である。5重量%を大きく超える量は良好な性質にとって必要でなく、一方0.01重量%を下回る量では反応が極めて遅く不完全となる。

#### 【0031】

ポリカルボン酸化合物の供給のように、フリーラジカル反応開始剤は反応塊中にゆっくり添加されることが好ましい。フリーラジカル反応開始剤は好ましくは1時間当たり出発原料の約0.01 から約3重量%の速度で、より好ましくは1時間当たり出発原料の約0.1 から約1重量%、さらに好ましくは1時間当たり出発原料の約0.3重量%の速度で反応中に添加される。

30

#### 【0032】

官能基化プロセスはバッチ方式または連続方式のいずれかで行なわれるが、一般的にバッチ方式が再現性と生成物の品質が優れているために好まれる。

#### 【0033】

満足な官能基化が達成されると、反応混合物を窒素などの不活性ガスでパージすることによって未反応ポリカルボン酸化合物を反応混合物から分離するが、反応混合物は反応温度に維持される。未反応ポリカルボン酸化合物を除去した後に、官能基化されたポリプロピレンワックスは真空ストリップングまたは溶媒抽出によってさらに純化される。

40

#### 【0034】

本明細書に開示した出発原料は優れた清澄性と色彩を有する乳化性ポリオレフィンワックスを生成するが、ある用途には乳化性ポリオレフィンワックスを含有する組成物の靱性を改良することが好ましいこともある。この目的のために、本発明では、出発原料に少なくとも第二のポリオレフィンワックスをブレンドし、そのブレンドをそれに応じて官能基化することが提供される。第二のポリオレフィンワックスはその清澄性と色彩が薄くても出発原料よりも大きなMwを有することが好ましい。この方法でユーザーはワックスと一緒にブレンドして得られる官能基化ブレンドの清澄性と靱性を最適化することができる。ポ

50

リカルボン酸化合物およびフリーラジカル反応開始剤につき上記に与えた供給速度は官能基化されるポリオレフィンワックスブレンドの組成を考慮してそれ相応に調節されるべきものであると理解すべきである。したがって速度は出発原料のブレンドの重量基準である。

#### 【0035】

本発明の出発原料よりも大きなMwを有するワックスは周知であり、その多くが当業者にとって明らかであろう。しかしながら、良好な結果がACX1089とACX1172 (Allied Signalから市販)とのブレンドによって得られることが分かった。この二種類のワックスの混合比は所望する性質に依存して変えることができる。しかしながら、適切な結果がACX1089のACX1172との重量比約20:80で、さらに好ましい結果が比率50:50で得られた。

10

#### 【0036】

ポリオレフィンワックスの官能基化されたブレンドのきわめて好適な実施例では、その性質はMw約20,600、Mz約41,700、Mn約4,200、鹼化価約42から約44 KOH/g、ガードナーカラスケール約3から約6、190での粘度約1,000 cps、滴点約150、融点約138 Tm DSC、硬度約0.1から0.3 DMMである。

#### 【0037】

本発明に拠って作成された乳化性ポリオレフィンワックスは通常ワックスよりも容易にエマルジョン化する。より具体的には、乳化性ポリオレフィンワックスは通常の使用温度よりも低温で乳化することが分かった。エマルジョンの温度は、好ましくは約140から約190、より好ましくは150から約175であり、160から170が最も好ましい。

20

#### 【0038】

エマルジョンは酸性、中性または塩基性pHで調合することができるが、pH範囲約7から12が好ましく、約8から11が好適であり、最も好ましいpH範囲は約9から10である。

#### 【0039】

本発明に拠り作成されたエマルジョンは一般的に乳化性ポリオレフィンワックスを約10から約50重量%、好ましくは20から約40重量%含有し、最も好ましくは官能基化されたポリオレフィンワックスを重量百分率で約25から35重量%含有する。

30

#### 【0040】

本発明のエマルジョンに使用される表面活性剤の量は約20重量%の大きさであるが、好ましくは約5から約15重量%であり、約8から約12重量%が好まれる。15重量%を大きく超える量は一般的に必要でないが、約3重量%以下の小量は不適切と思われる。適切な表面活性剤には、Ingepal社のCOシリーズ(Ingepal CO-630、Ingepal CO-710など)、ノニルフェノールおよびTergitol 15-S-9およびTergitol 15-S-12などのエトキシ化アルコールが含まれる。

#### 【0041】

水分の量は一般的にエマルジョンの所望する濃度に依存して変化するが、約40から80重量%であるのが一般的で、好ましくは約50から70重量%であり重量%で約60から65%の水分量が好まれる。

40

#### 【0042】

水溶液を塩基性にするためにエマルジョンに塩基を添加するのが好ましく、塩基は標準的に第三級アミンおよび水酸化カリウムなどの標準的な塩基から選択される。塩基の量は約10重量%までの範囲、好ましくは約1から8重量%、より好ましくは約2から6重量%で約3から4重量%の塩基の量が最も好まれる。

#### 【0043】

エマルジョンは漂白剤またはメタビ亜硫酸ナトリウムなどの白化剤など他の成分を含有す

50

ることもある。漂白剤または白化剤は一般的に必要なでないが、少量で色彩が減じることが多い。漂白剤の濃度は約 1 重量 % の大きさであるが、好ましくは約 0.1 から約 0.5 重量 %、より好ましくは約 0.2 から約 0.4 重量 % である。

#### 【0044】

本発明になるエマルジョンの工業上の用途は広く、例えばエマルジョンが光沢および滑りや傷に対する抵抗性を付与する床艶出剤などの特殊用途での塗装、ガラスまたは鉱物充填剤などの無機基板の塗装、高度な清澄性が要求されるオーバープリント塗料、プラスチックの染料分散剤などが含まれる。

#### 【0045】

本発明の床ワックスは乳化性ポリオレフィンワックスのほかに融合助剤、アクリルポリマー、可塑剤およびポリエチレンワックスなど標準的床艶出剤に使用される付加的物質を含有する。グリコールエーテルなどの融合助剤の量は約 1 から約 10 重量 % まで変えることができ、好ましくは 1 から 8 重量 % であり、約 4 重量 % がさらに好適である。スチレンアクリルコポリマーなどのアクリルポリマーの量は約 10 から約 20 重量 % まで変えることができ、好ましくは 8 から 15 重量 % で約 6 から約 12 重量 % の量が最も好まれる。可塑剤は約 1 から約 5 重量 % まで変えることができ、好ましくは約 1 から約 4 重量 % で約 1.5 から約 3 重量 % の量が最も好まれる。ワックスの量は約 0.4 から約 3 重量 % まで変えることができ、好ましくは約 0.5 から約 2 重量 % で約 1.2 から約 1.5 重量 % の量が最も好まれる。

#### 【0046】

床艶出剤およびその他の乳化性誘導体に加え、本発明になる乳化が容易で官能基化されたワックスは個々では乳化しにくい、或いは乳化しない傾向にある他の物質を乳化させるための「キャリア」として作用することができる。したがって、本発明の官能基化されたワックスはエマルジョンを生成する上述の条件下で水性媒体中に少なくとも第二の物質と混合することができる。この場合における第二の物質は通常大きな Mw を有し、エマルジョン組成物に靱性を付与する。こうして、本発明の乳化性ポリオレフィンワックスは乳化する機能がないために利用できなかった種類以上の物質およびそれによって性質を組成中に取り入れることができる。

#### 【0047】

#### 【実施例】

以下に示す実施例は本発明の実施に関する例示である。

#### 【0048】

#### (実施例1)

この実施例は従来技術のワックスから調合されたエマルジョンに対し本発明になるエマルジョンの優れた物理的性質を示す。

#### 【0049】

Allied Signal Inc 社の熱分解ポリプロピレン (ACX1089、ACX1172 またはそのブレンド) を温度 190 で融解し、窒素ガスで散布して撹拌した。反応体モノマー、無水マレイン酸、触媒 DTBP を 1 時間にわたって極めて正確な速度、触媒の供給速度が無水マレイン酸の供給速度を 25 % 超える速度で反応塊中に供給した。生成物を窒素ガスで散布して副生物を除去し排出した。得られた生成物 Wax597 および Wax1221 の鹸化価は加えた無水マレイン酸の量に依存し 30 から 90 mg KOH / g、代表的グラフト効果は 70 ~ 75 %、粘度は 190 で 300 から 900 cps、ガードナーカラスケールは 8 以下であった。生成物の代表的 Mw は 25,000 未満、w / n 5 未満であった。

#### 【0050】

ポリプロピレンワックス 200 g を KOH 「x」 グラム、表面活性剤 「y」 グラム (表 1 参照) および所望の固体に対し適当量の水と共に高压反応器に加えることによって上記のエマルジョンを調合した。実験を計画して x と y を指定した。対照として Eastman Chemical Comp の代表的な市販 PP マレイン酸エステルである Epole



n e E 4 3を用いた。これはMwと粘度がW a x 5 9 7と殆ど等価であるが、異なる原料および異なるプロセスによって得られたものである。エマルジョンの清澄性を以下の表1に示す。エマルジョンの粒子サイズを表2に示す。

【 0 0 5 1 】

【表1】

表1.  
エマルジョン清澄性に関するデータ

ラン	鹼化価 (d)	表面 活性剤 (g) (d)	攪拌 (RPM)	固体 (g)	pH	Klett	%T
Wax 597	25	60	300	41	10	28	55
					8.9	27	52.4
Wax 1221 (a)	11	60	300	40	8.7	55	32.5
E43 (b)	19	50	200	40	9.5	510	0.1
E43 (c)	25	60	300	40	12.8	380	0

注： (a) 鹼化価につき調整された KOH  
(b) 乳化温度 175℃、ワックス 200g、固体適合化のための水（～400g）、Igepal CO710、KOHあり  
(c) Klett はエマルジョン清澄性／粒子サイズに関する別の指標（数字が小さいほど粒子が小さい）  
(d) 透過度および Klett は希釈しないエマルジョンで測定

【 0 0 5 2 】

【表2】

表2.  
エマルジョンの粒子サイズに関するデータ

Wax	Wax の代表的粘度 (cps、190℃)	粒子サイズ分布 (nm)			Klett	%T
		d w	d n	d z		
597	300－400	15.8	6.4	22.0	27	55
1221	600－900	24.4	16.6	41.2	58	32
E43	300－400	36.4	8.9	91.0	380	0

【 0 0 5 3 】

この結果はW a x 5 9 7およびW a x 1 2 2 1は、好ましい配合を用いて乳化されると、共に清澄性の優れた粒子サイズの小さな均一なエマルジョンを生成することを示した（すなわち、d z / d w W a x 5 9 7対対照、それぞれ1 . 3 9対2 . 5）。

【 0 0 5 4 】

（実施例2）

この実施例では、W a x 5 9 7と内部合成された高分子量、低鹼化価（Mw 5 0 , 0 0 0、SN約20mg KOH / g）のポリプロピレンマレイン酸エステル（市販のMontell原料）とのコエマルジョンを実施例1で既に説明したように調合した。図1はエマルジョンのKlett / 清澄性を代表的な非乳化性ポリプロピレンのMwの関数として示す。したがって、データはW a x 5 9 7が「キャリア」（表面活性剤）として作用して乳化が難しい高分子量ポリマーをエマルジョン化するのを助け全体のエマルジョン清澄性を増加させることを示した。

【 0 0 5 5 】

（実施例3）

この実施例は本発明のワックスを床ワックスに応用した例を示す。代表的な市販の R o h m & H a a s S t y r e n e / A c r y l i c 床艶出剤配合にエマルジョンを注入し、最終用途性状につき対照に対し試験した。

【 0 0 5 6 】

【表 3】

表 3.

床艶出剤の性能データ

性能試験	Wax597	Wax1221	E43
WOVC タイル光沢 20°			
初期	20.6	21	19.2
バニシ仕上げ	24.7	26.2	24.4
変化	4.1	5.2	5.2
WOVC タイル光沢 60°			
初期	57.1	57.7	58.3
バニシ仕上げ	57.2	62.5	59.6
変化	0.1	4.8	1.3
SCOF			
初期	0.61	0.58	0.63
バニシ仕上げ	0.48	0.45	0.5
変化	-0.13	-0.13	-0.13
表面損傷／トラフィック			
ブラックマーク	-1	0	参照／対照
消去	-1	0	参照／対照

対照に対比されるキー：

- 2 不良、- 1 やや不良、0 同等、+ 1 やや良、+ 2 良

(表面損傷は極めて主観的な試験であることに留意)

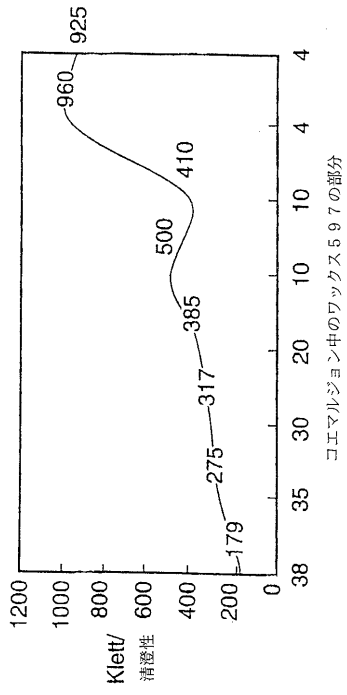
【 0 0 5 7 】

上記のデータは W a x 5 9 7 および 1 2 2 1 が床艶出に肯定的な性能特性を有し、市販の床艶出剤の配合に代替えすることができることを示す。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明になる乳化性ポリオレフィンに非乳化性ポリプロピレンと混合させたエマルジョンの清澄性 / K l e t t 数をポリプロピレンの分子量の関数としてプロットしたグラフである。

【図1】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100092015

弁理士 桜井 周矩

(72)発明者 レンセス, チャールズ・エフ

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 0 5 4 , パーシッパニー, ホワイト・バーチ・レイン 2  
9

(72)発明者 ロメオ, ピーター・エフ

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 0 5 2 , ウエスト・オレンジ, ウエストオーバー・テラス  
1 3

(72)発明者 セブン, マンフレッド

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 8 5 3 , ロング・バリー, マウンテン・ビュー・アベニュー  
ー 5 5

審査官 船岡 嘉彦

(56)参考文献 特開昭 5 1 - 1 2 2 1 5 1 ( J P , A )

特表平 0 8 - 5 0 0 3 8 4 ( J P , A )

特表平 0 9 - 5 0 6 6 5 8 ( J P , A )

特開昭 6 1 - 1 3 8 2 5 9 ( J P , A )

特公昭 4 5 - 0 3 6 3 1 1 ( J P , B 1 )

特開昭 4 9 - 1 0 9 4 8 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 3/02

C08L 23/26

C08L 101/00

C08F 8/46

C08F 255/00