

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4669514号

(P4669514)

(45) 発行日 平成23年4月13日(2011.4.13)

(24) 登録日 平成23年1月21日(2011.1.21)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 2/16 (2006.01) C O 8 F 2/16
C O 9 K 3/00 (2006.01) C O 9 K 3/00 1 O 3 G

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-525214 (P2007-525214)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成17年7月30日(2005.7.30)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2008-509258 (P2008-509258A)		ア
(43) 公表日	平成20年3月27日(2008.3.27)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/008276		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02006/018113		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成18年2月23日(2006.2.23)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成19年3月12日(2007.3.12)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	102004038983.7	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成16年8月10日(2004.8.10)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性の及び／又は水中で膨潤可能なアニオン性重合体の水性分散体、この製造方法及び使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性媒体中での少なくとも1つの安定剤の存在下でのエチレン性不飽和のアニオン性モノマーのラジカル重合により得られる、水溶性の及び／又は水中で膨潤可能なアニオン性重合体の水性分散体において、この重合を、安定剤として、

(a) エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる少なくとも1つのブロックコポリマー

及び

(b) アクリルアミド及びジメチルアミノエチルアクリレートメトクロリドからなる少なくとも1つのコポリマーからなる組み合わせ

の存在下で実施することを特徴とする、水性分散体。

【請求項 2】

グループ(a)の水溶性ポリマーとして、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる、モル質量 M_N 500～20000 g/モル及びエチレンオキシド単位含量10～80モル%を有するブロックコポリマーを使用することを特徴とする、請求項1記載の水溶性分散体。

【請求項 3】

前記コポリマーは、更に5モル%までのアクリル酸を重合して組み込んだ形で含有できることを特徴とする、請求項1又は2記載の水溶性分散体。

【請求項 4】

アニオン性モノマーとして、モノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_5$ -カルボン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及び／又はこれらの酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩を使用することを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の水性分散体。

【請求項5】

前記アニオン性モノマーの重合を、付加的に、アクリルアミド、メタクリルアミド、1～20個のC原子を有する一価のアルコールのアクリル酸エステル、1～20個のC原子を有する一価のアルコールのメタクリル酸エステル、ビニルアセタート、ビニルプロピオナート、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリラート、ジアルキルアミノプロピル（メタ）アクリラート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ビニルイミダゾール、及び四級化したビニルイミダゾール、並びに部分的に又は完全に酸で中和されたか又は四級化したジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリラートのグループからの他のモノマー少なくとも1つの存在下で実施することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載の水性分散体。

10

【請求項6】

前記アニオン性モノマーの重合を、付加的に、少なくとも1つの架橋剤の存在下で実施することを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項記載の水性分散体。

【請求項7】

架橋剤として、ペンタエリトリートトリアリルエーテル、N，N'-ジビニルエチレン尿素、少なくとも2つのアリル基を含有する、糖のアリルエーテル、少なくとも2つのビニル基を有するビニルエーテル又はトリアリルアミン、並びにこれらの化合物の混合物を使用することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項記載の水性分散体。

20

【請求項8】

他のモノマーの非存在下でのアクリル酸の重合により得られることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載の水性分散体。

【請求項9】

ペンタエリトリートトリアリルエーテル、N，N'-ジビニルエチレン尿素、又はトリアリルアミン、並びにこれらの化合物の混合物の存在下でのアクリル酸及び／又はメタクリル酸の重合により得られることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載の水性分散体。

30

【請求項10】

水性媒体中での少なくとも1つの安定剤の存在下でのエチレン性不飽和のアニオン性モノマーのラジカル重合による、水溶性の及び／又は水中で膨潤可能なアニオン性重合体の水性分散体の製造方法において、この重合を、安定剤として、

(a) エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる少なくとも1つのブロックコポリマー

及び

(b) アクリルアミド及びジメチルアミノエチルアクリラートメトクロリドからなる少なくとも1つのコポリマーからなる組み合わせ

の存在下で実施することを特徴とする、水性分散体の製造方法。

40

【請求項11】

請求項1から9までのいずれか1項記載の水性分散体の、水性系のための増粘剤としての使用。

【請求項12】

前記水性分散体を、紙用塗料、顔料捺染ペースト、水性着色剤、皮革処理剤、化粧品組成物、医薬品、及び農薬のための増粘剤として使用することを特徴とする、請求項11記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

発明の詳細な説明

本発明は、水性媒体中での少なくとも1つの安定剤の存在下でのアニオン性モノマーのラジカル重合により得られる、水溶性の及び／又は水中で膨潤可能なアニオン性重合体の水性分散体、この製造、及び水性系のための増粘剤としてのこの使用に関する。

【0002】

US-A-4380600からは水溶性ポリマーの水性分散体の製造方法が公知であり、この際水溶性ポリマーを形成する水溶性モノマーを、少なくとも1つの他のポリマー、例えばポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、又はデンプンの水溶液中で、ラジカル形成性開始剤の存在下で重合する。重合の際に装入されるこの他のポリマーの水溶液は、水100質量部に対して前記水溶性ポリマー3～150質量部を含有する。前記重合の際に使用される水溶性モノマー、例えばアクリル酸、アクリル酸ナトリウム、又はアクリルアミドの量は、水100質量部に対して10～150質量部である。このように得られた、水溶性ポリマーの水性分散体の安定性を向上させるために、この重合を付加的に界面活性剤の存在下で、かつ必要のある場合には、また更に、水溶性無機塩、例えば塩化ナトリウム又は硫酸カリウムの存在下で実施してよい。

10

【0003】

EP-A-0183466からは、水溶性ポリマーの水性分散体の製造方法が公知であり、その際この水溶性モノマーを水溶液中で重合させ、前記水溶液は、塩、例えば硫酸アンモニウム、及びポリマー状の分散剤、例えば、600までの分子量を有するポリオール、ポリエチレングリコール及び／又はポリプロピレングリコール、カチオン性又はアニオン性高分子電解質を含有する。特殊なカチオン性モノマーの単独重合体を除いて、この方法により、イオン性モノマーの単独重合体は製造できない（参照、EP-A-0183466、5頁2～6行）。しかしながらこの実施例が示すように、アクリルアミド及びアクリル酸の共重合体を製造することができる。

20

【0004】

US-A-5,605,970からは、高分子のアニオン性ポリマーの水性分散体の製造方法が公知である。この方法では、2～20質量%の硫酸アンモニウム、グリセリン、エチレングリコール、及びアクリル酸66モル%とアクリル酸ナトリウム22モル%とエチルヘキシルアクリレート12モル%とからなる低分子ターポリマーの添加下で、3～14モル%のエチルヘキシルアクリレート及び重合開始剤の存在下で、4.5を下回るpH値で、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、及びエチルヘキシルアクリレートからなる高分子ターポリマー体の水性分散体の形成下でアクリル酸の水溶液を重合させる。このターポリマー体は、冷却後に単離される。この公知の方法の際には、無機塩及び疎水性モノマー、例えばエチルヘキシルアクリレートを使用することは必須である。しかしながらこのために、このアニオン性重合体の特性は不所望の様式に変更される。

30

【0005】

更に、N-ビニルカルボン酸アミドの水溶性重合体の水性分散体が公知である。前記分散体は、WO-A 03/046024の教示によれば、ポリマーの安定剤、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタート、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミダゾール、又はポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドの存在下での水性媒体中でのN-ビニルカルボン酸アミドの重合により製造されるか、又はN-ビニルカルボン酸アミドの水溶液中での重合により得られ、これは高濃度の無機塩を有する（例えば、EP-B 0984990の実施例参照）。

40

【0006】

WO-A 97/34933からは、高分子の非イオン性の又はアニオン性のポリマーの水性分散体が公知であり、これは、飽和した塩水溶液中で、アニオン性の水溶性ポリマー安定剤の添加下でのこのモノマーの重合により製造される。有利に使用されるモノマーは、アクリルアミド及び／又はアクリル酸である。適した重合安定剤は、例えば、モル質量100000～5百万を有する、アニオン性に負荷した水溶性ポリマー、例えばアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸のポリマーである。前記安定剤は、この全体の分散体

50

に対して、例えば0.1～5質量パーセントの量で使用される。この重合の間に、pH値を、2～5の範囲に維持しなくてはならない。

【0007】

水溶性アニオン性ポリマーの水性分散体は、溶解した形で無機塩を含むが、例えば、水性系、例えば紙用塗料のための増粘剤として使用できず、というのもこの無機塩は、この増粘すべき系の粘度を強力に降下させるからである。この特性は「塩毒作用効果 (salt poisoning effect)」として公知である。

【0008】

古いドイツ国特許出願10338828.1からは、水溶性のアニオン性重合体の水性分散体が公知であり、これは水性媒体中での少なくとも1つの安定剤の存在下でのアニオン性のエチレン性不飽和モノマーのラジカル重合により得られ、その際、安定剤として、グループ、

(a) ビニルアセタート及び／又はビニルプロピオナートのポリエチレングリコールに対するグラフト重合体、片側又は両側でアルキル基、カルボキシル基、又はアミノ基末端基閉鎖したポリエチレングリコール、アルキルポリアルキレングリコールアクリラート又はアルキルポリアルキレングリコールメタクリラート及びアクリル酸及び／又はメタクリル酸からの共重合体、モル質量 M_N 1000～100000を有するポリアルキレングリコール、片側又は両側でアルキル基、カルボキシル基、又はアミノ基末端基閉鎖した、モル質量 M_N 1000～100000を有するポリアルキレングリコール及び

(b) 加水分解した共重合体であって、ビニルアルキルエーテル及び無水マレイン酸（遊離のカルボキシル基の形及び少なくとも部分的に、アルカリ金属水酸化物又はアンモニウム塩基で中和された塩の形にある）及び／又はカチオン性変性した馬鈴薯デンプン、アニオン性変性した馬鈴薯デンプン、分解した馬鈴薯デンプン、及びマルトデキストリンのグループからの水溶性デンプンからの加水分解した共重合体からの少なくとも1つの水溶性ポリマーが使用される。この水性分散体は、水性系、例えば紙用塗料、顔料捺染ペースト、化粧品組成物、及び皮革処理剤のための増粘剤として使用される。

【0009】

本発明に基づく課題は、水溶性のアニオン性ポリマーの更なる水性分散体であって、この製造の際に、安定性に作用する無機塩を使用する必要がなく、従ってこの生じる分散体が、実質的に係る塩不含である分散体を提供することである。

【0010】

この課題は、本発明により、水性媒体中での少なくとも1つの安定剤の存在下でのエチレン性不飽和のアニオン性モノマーのラジカル重合により得られる、水溶性の及び／又は水中で膨潤可能なアニオン性重合体の水性分散体において、この重合を、安定剤として、以下のグループ：

(a) ビニルアセタート及び／又はビニルプロピオナートの、(i) ポリエチレングリコール又は(ii) 片側又は両側でアルキル基、カルボキシル基、又はアミノ基末端基閉鎖したポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールに対するグラフト重合体、ポリアルキレングリコール、片側又は両側でアルキル基、カルボキシル基、又はアミノ基末端基閉鎖したポリアルキレングリコール、及び

(b) 水溶性コポリマーであって、

(b1) 非イオン性のモノエチレン性不飽和モノマー、

(b2) カチオン性のモノエチレン性不飽和モノマー、及び場合により、

(b3) アニオン性のモノエチレン性不飽和モノマーからなり、この重合して組み込んだカチオン性モノマーの割合が、このアニオン性モノマーの割合よりも大きい水溶性コポリマー

の少なくとも1つの水溶性ポリマーの存在下で実施する場合の水性分散体により解決され

る。

【0011】

エチレン性不飽和のアニオン性モノマーとして、例えばモノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_5$ -カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、イタコン酸、及び／又はこれらの酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩が考慮される。有利に使用されるアニオン性モノマーには、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、及びアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が属する。特に有利には、アクリル酸ベースの重合体の水性分散体である。前記アニオン性モノマーは、単独で単独重合体へと、又は相互に混合して共重合体へと重合されてもよい。このための例は、アクリル酸の単独重合体又はアクリル酸とメタクリル酸及び／又はマレイン酸との共重合体である。

10

【0012】

前記アニオン性モノマーの重合はしかしながら、その他のエチレン性不飽和モノマーの存在下で実施されてもよい。これらのモノマーは非イオン性であってよく、又は、カチオン性負荷を有してよい。係るコモノマーのための例は、アクリルアミド、メタクリルアミド、1~20個のC原子を有する一価のアルコールのアクリル酸エステル、1~20個のC原子を有する一価のアルコールのメタクリル酸エステル、ビニルアセタート、ビニルプロピオナート、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリラート、ジアルキルアミノプロピル(メタ)アクリラート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、N-ビニルホルムアミド、ビニルイミダゾール、及び四級化したビニルイミダゾールである。塩基性モノマー、例えばジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリラート、例えばジメチルアミノエチルアクリラート又はジメチルアミノエチルメタクリラートは、有利の塩基の形にあって前記重合の際に使用されてもよく、又は部分的に又は完全に中和されたか、又は、例えば $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルハロゲン化物で四級化した形にあって前記重合の際に使用されてもよい。前記コモノマーは、このアニオン性重合体の製造の際に、例えば、この生じるポリマーが水溶性であり、かつアニオン性負荷を有するような量で使用される。この重合の際に全体で使用されるモノマーに対して、非イオン性の及び／又はカチオン性のコモノマーの量は、例えば、0~99質量%、有利には5~75質量%である。

20

【0013】

有利なコポリマーは、例えば、アクリル酸25~90質量%及びアクリルアミド75~10質量%からなる共重合体である。特に有利には、他のモノマーの非存在下でのアクリル酸のラジカル重合により得られるアクリル酸の単独重合体、並びに、アクリル酸及び／又はメタクリル酸からなる共重合体であり、前記共重合体は、ペンタエリトリトールトリアルルエーテル、N, N'-ジビニルエチレン尿素、少なくとも2つのアリル基を含有する、糖の、例えば、サッカロース、グルコース、又はマンノースのアリルエーテル、又はトリアルルアミン、並びにこれらの化合物の混合物の存在下でのアクリル酸及び／又はメタクリル酸の共重合により製造可能である。

30

【0014】

この重合は、付加的に、少なくとも1つの架橋剤の存在下で実施できる。この際、架橋剤非存在下でのこのアニオン性モノマーの重合の際よりも、より高モル質量を有するコポリマーを得る。架橋剤の前記ポリマー中への組み込みは更に、水中での前記ポリマーの減少した溶解性を生じる。重合して組み込んだ架橋剤の量に依存して前記ポリマーは水不溶性になり、しかしながらこれは水中で膨潤可能である。前記ポリマーの水中での完全な溶解性とこのポリマーの水中での膨潤との間には流動性の移行段階が存在する。架橋したコポリマーは、水中でのこの膨潤能のために、高い水吸収能を有する。これらは、例えば、水性系、例えば紙用塗料のための増粘剤として使用可能である。

40

【0015】

架橋剤として、少なくとも2つのエチレン性不飽和二重結合を分子中で提供できる全ての化合物が使用できる。係る化合物は、例えば、架橋したポリアクリル酸、例えば高吸収

50

性ポリマーの製造の際に使用される（参照、E P-A 0858478、4頁30行～5頁43行）。架橋剤のための例は、トリアリルアミン、ペンタエリトリールトリアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミド、N, N'-ジビニルエチレン尿素、多価のアルコールの、例えばソルビトール、1, 2-エタンジオール、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジエチレングリコールの、及び糖の、例えばサッカロース、グルコース、マンノースの、少なくとも2つのアリル基を含有するアリルエーテル又は少なくとも2つのビニル基を有するビニルエーテル、完全にアクリル酸又はメタクリル酸でエステル化した、2～4つのC原子を有する二価のアルコール、例えばエチレングリコールジメタクリラート、エチレングリコールジアクリラート、ブタンジオールジメタクリラート、ブタンジオールジアクリラート、分子量300～600を有するポリエチレングリコールのジアクリラート又はジメタクリラート、エトキシ化されたトリメチレンプロパントリアクリラート又はエトキシ化されたトリメチレンプロパントリメタクリラート、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタノールトリメタクリラート、ペンタエリトリールトリアクリラート、ペンタエリトリールテトラアクリラート及びトリアリルメチルアンモニウムクロリドである。アニオン性分散体の製造の際に架橋剤が使用される場合には、そのつど使用される架橋剤の量は、この重合の際に全体として使用されるモノマーに対して、例えば0.0005～5.0質量%、有利には0.001～1.0質量%である。有利に使用される架橋剤は、ペンタエリトリールトリアリルエーテル、N, N'-ジビニルエチレン尿素、少なくとも2つのアリル基を含有する、糖の、例えばサッカロース、グルコース、又はマンノースのアリルエーテル及びトリアリルアミン、並びにこれらの化合物の混合物である。

【0016】

この重合は、付加的に、少なくとも1つの連鎖移動剤の存在下で実施できる。この際、連鎖移動剤なしで製造したポリマーよりもより低いモル質量を有するポリマーが得られる。連鎖移動剤の例は、結合した形で硫黄を有する化合物、例えばドデシルメルカプタン、チオジグリコール、エチルチオエタノール、ジ-n-ブチルスルフィド、ジ-n-オクチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、ジイソプロピルジスルフィド、2-メルカプトエタノール、1, 3-メルカプトプロパノール、3-メルカプトプロパン-1, 2-ジオール、1, 4-メルカプトブタノール、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸、チオ酢酸及びチオ尿素、アルデヒド、有機酸、例えばギ酸、ギ酸ナトリウム又はギ酸アンモニウム、アルコール、例えば特にイソプロパノール並びにリン化合物、例えば次亜リン酸ナトリウムである。単独の又は複数の連鎖移動剤を重合の際に使用できる。連鎖移動剤が重合の際に使用される場合には、前記連鎖移動剤をこの全体のモノマーに対して例えば0.01～5.0質量%、有利には0.2～1質量%の量で使用する。連鎖移動剤は有利には、少なくとも1つの架橋剤と一緒に重合の際に使用される。連鎖移動剤及び架橋剤の量及び比の変動により、この生じる重合体のレオロジーを制御することが可能である。連鎖移動剤及び／又は架橋剤は、重合の際に、例えば水性重合媒体中へ装入されてよく、又は前記モノマーと一緒に又は別個に、重合の進行に応じて重合バッチへと計量供給されてよい。

【0017】

前記重合の際に、この反応条件下でラジカルを形成する開始剤が通常使用される。適した重合開始剤は、例えば過酸化物、ヒドロペルオキシド、過酸化水素、過硫酸ナトリウム又は過硫酸カリウム、レドックス触媒及びアゾ化合物、例えば2, 2-アゾビス（N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン）ジヒドロクロリド、2, 2-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、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（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロリドである。前記開始剤は、重合の際に通常量の量で使用する。有利には、アゾ開始剤を重合開始剤として使用する。この重合をしながら、エネルギー豊富な放射線、例えば電子線を用いて、又はUV光の暴露を介して開始してもよい。

【0018】

この水溶性のアニオン性ポリマーの水溶性分散体は、アニオン性ポリマーに関するポリマー濃度、例えば1～70質量%、大抵は5～50質量%、有利には10～25質量%、特に有利には15～20質量%を有する。前記水性分散体は、本発明による少なくとも2つの相違するグループ、上記したポリマー(a)及び(b)を、この重合の際に生じるアニオン性ポリマーの安定化のために含有する。前記水性分散体中での安定剤(a)及び(b)の量は、例えば1～40質量%、大抵は5～30質量%、有利には10～25質量%である。水性分散体は、例えば、pH値2.5で200～100000mPa s、有利には200～20000mPa s、有利には200～10000mPa sの範囲に粘度を有する(ブルックフィールド粘度計中で、20℃、スピンドル6、100rpmで測定)。

【0019】

グループ(a)の安定剤には、ビニルアセタート及び/又はビニルプロピオナートの、(i)ポリエチレングリコール又は(ii)片側又は両側でアルキル基、カルボキシル基、又はアミノ基末端基閉鎖したポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールに対するグラフト重合体、並びに更にはポリアルキレングリコール、及び片側又は両側でアルキル基、カルボキシル基、又はアミノ基末端基閉鎖したポリアルキレングリコールが属する。

【0020】

ポリアルキレングリコールは、例えばWO-A 03/046024、4頁37行目～8頁9行目に記載されている。この中に記載されているポリアルキレングリコールは、直接的にグループ(a)の安定剤として使用されるか又は更に改変されてよく、この結果前記ポリアルキレングリコールの100質量部に対して、例えば10～1000質量部、有利には30～300質量部のビニルアセタート及び/又はビニルプロピオナートがグラフトする。有利には、グラフトベースとして分子量 M_N 1000～100000を有するポリエチレングリコールが使用され、かつここにビニルアセタートがグラフトする。

【0021】

更なる適した安定剤(a)は、既に上記したポリアルキレングリコール並びに片側又は両側でアルキル基、カルボキシル基、アミノ基末端基閉鎖したポリアルキレングリコールである。前記ポリマーは、例えばモル質量 M_N 100～100000、有利には300～80000、特に有利には600～50000、とりわけ有利には1000～50000を有する。係るポリマーは、例えば上記で引用したWO-A 03/046024、4頁37行目～8頁9行目に記載されている。有利なポリアルキレングリコールは、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、並びにエチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるブロックコポリマーである。前記ブロックコポリマーは、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドを、任意の量でかつ任意の順番で重合して組み込んで含有してよい。ポリアルキレングリコールのOH末端基は、場合により、片側又は両側で、アルキル基、カルボキシル基、又はアミノ基末端基閉鎖してよく、その際末端基として、有利にはメチル基が考慮される。

【0022】

特に有利に使用される、グループ(a)の安定剤は、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるコポリマーである。特に有利には、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる、モル質量 M_N 500～20000g/mol及びエチレンオキシド単位含量10～80mol%を有するブロックコポリマーである。

【0023】

グループ(a)の水溶性ポリマーは、上記分散体の製造の際に、全体の分散体に対して、例えば1～39.5質量%、有利には5～30質量%、特に有利には10～25質量%の量で使用される。

【0024】

グループ(b)のポリマーとして、水溶性コポリマーであって、
(b1)水溶性の非イオン性のモノエチレン性不飽和モノマー、
(b2)水溶性のカチオン性のモノエチレン性不飽和モノマー、及び場合により、

10

20

30

40

50

(b 3) 水溶性のアニオン性のモノエチレン性不飽和モノマーからなる水溶性コポリマーが使用され、その際、この重合して組み込んだカチオン性モノマーの割合は、このアニオン性モノマーの割合よりも大きい。

【0025】

水溶性の非イオン性モノマー (b 1) のための例は、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン、及びN-ビニルカプロラクタムである。原則として、グループ (b 1) のモノマーとして、20℃の温度で少なくとも100 g/lの水溶解性を有する全ての非イオン性のモノエチレン性不飽和モノマーが適する。特に適するのは、任意の割合に置いて水と混合可能であり、かつ澄明な水溶液を形成するモノマー (b 1)、例えばアクリルアミド又はN-ビニルホルムアミドである。

10

【0026】

水溶性のカチオン性モノエチレン性不飽和モノマー (b 2) は、例えばジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリラート、例えばジメチルアミノエチルアクリラート、ジメチルアミノエチルメタクリラート、ジエチルアミノエチルアクリラート、ジエチルアミノエチルメタクリラート、ジメチルアミノプロピルアクリラート、ジメチルアミノプロピルメタクリラート、ジエチルアミノプロピルアクリラート、及びジエチルアミノプロピルメタクリラート、ジアルキルジアリルアンモニウムハロゲン化物、例えばジメチルジアリルアンモニウムクロリド及びジエチルジアリルアンモニウムクロリド、N-ビニルイミダゾール及び四級化したN-ビニルイミダゾールである。塩基性モノマー、例えばジメチルアミノエチルアクリラート又はジメチルアミノエチルメタクリラートは、遊離の塩基の形で使用されてもよく、又は部分的に又は完全に酸、例えば塩酸、硫酸、ギ酸、及びp-トルエンスルホン酸で中和された形で使用されてもよい。前記塩基性モノマーは更に、部分的に又は完全に、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルハロゲン化物及び/又は $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルアリアルハロゲン化物で四級化されていて、かつこの形で前記重合の際に使用されてよい。このための例は、完全に、メチルクロリドで四級化したジメチルアミノエチル (メタ) アクリラート、例えばジメチルアミノエチルアクリラート-メトクロリド (Methochlorid) 又はジメチルアミノエチルメタクリラート-メトクロリドである。グループ (b) のポリマーは、カチオン性基としてビニルアミン単位を含有してもよい。係るポリマーは、例えば、N-ビニルホルムアミドの場合により少なくとも1つのアニオン性の水溶性モノマーと一緒に重合し、このポリマーを引き続き、ホルミル基の部分的な開裂下でビニルアミン単位含有ポリマーへと加水分解することにより得られる。

20

30

【0027】

グループ (b) のポリマーは、場合により、更に少なくとも1つのアニオン性のモノエチレン性不飽和モノマー (b 3) を重合して組み込んで含有してよい。係るモノマーのための例は、水溶性ポリマーを形成する上記したアニオン性モノマーであって、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、並びにこれらの酸のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩である。

【0028】

グループ (b) のコポリマーのための例は、

40

(b 1) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン及び/又はN-ビニルカプロラクタム、

(b 2) ジアルキルアミノアルキルアクリラート、ジアルキルアミノアルキルメタクリラート、部分的に又は完全に中和されたジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリラート、四級化したジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリラート、ジアルキルジアリルアンモニウムハロゲン化物、N-ビニルイミダゾール、及び四級化したN-ビニルイミダゾール、及び場合により、

(b 3) アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、並びにこれらの酸のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩

50

からなる水溶性共重合体である。

【0029】

水溶性ポリマー (b) は、例えば

(b1) 少なくとも1つの非イオン性モノマー2～90モル%、有利には20～80モル%、特に有利には35～70モル%、

(b2) 少なくとも1つのカチオン性モノマー2～90モル%、有利には20～80モル%、特に有利には35～70モル%、

及び

(b3) 少なくとも1つのアニオン性モノマーを重合して組み込んだ形で0～48.9モル%、0～30モル%、特に有利には0～10モル%

を含有し、その際、このカチオン性モノマー単位の割合は、このアニオン性モノマー単位の割合よりも大きい。

【0030】

ポリマー (b) のための個々の例は、アクリルアミド及びジメチルアミノエチルアクリラートメトクロリドからの共重合体、アクリルアミド及びジメチルアミノエチルメタクリラートメトクロリドからの共重合体、アクリルアミド及びジメチルアミノプロピルアクリラートメトクロリドからの共重合体、メタクリルアミド及びジメチルアミノエチルメタクリルメトクロリドからの共重合体、アクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリラートメトクロリド及びアクリル酸からの共重合体、アクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリラートメトクロリド及びメタクリル酸からの共重合体、及びアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリラートメトクロリド及びアクリル酸からの共重合体である。

【0031】

ポリマー (b) は、例えばK値15～200、有利には30～150、特に有利には45～110を有する (H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13巻, 58～64及び71～74(1932)により、25℃で、3質量%の食塩水溶液中で、0.1質量%のポリマー濃度及びpH値7で測定)。

【0032】

本発明による水性分散体は、グループ (b) のポリマーを例えば、0.5～15質量%、有利には1～10質量%の量で含有する。

【0033】

前記のアニオン性重合体の水性分散体は、有利には安定剤として、

(a) エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる少なくとも1つのブロックコポリマー

及び

(b) アクリルアミド及びジメチルアミノエチルアクリラートメトクロリドからの少なくとも1つのコポリマー

からの組み合わせを含有する。

【0034】

コポリマー (b) は、場合により更に、5モル%までのアクリル酸を重合して組み込んだ形で含有してよい。

【0035】

成分 (a) 及び (b) の比は、前記安定剤混合物中で広い範囲で変動してよい。例えば、50:1～1:10であってよい。有利には、(a):(b) の比は少なくとも1.5:1、特に7:1～10:1を選択する。

【0036】

本発明の主題は更に、水性媒体中での少なくとも1つの安定剤の存在下でのエチレン性不飽和のアニオン性モノマーのラジカル重合による、水溶性の及び／又は水中で膨潤可能なアニオン性重合体の水性分散体の製造方法において、この重合を、安定剤として、以下のグループ:

(a) ビニルアセタート及び／又はビニルプロピオナートの、(i) ポリエチレングリコ

10

20

30

40

50

ール又は (i i) 片側又は両側でアルキル基、カルボキシル基、又はアミノ基末端基閉鎖したポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールに対するグラフト重合体、ポリアルキレングリコール、片側又は両側でアルキル基、カルボキシル基、又はアミノ基末端基閉鎖したポリアルキレングリコール、及び

(b) 水溶性コポリマーであって、

(b 1) 非イオン性のモノエチレン性不飽和モノマー、

(b 2) カチオン性のモノエチレン性不飽和モノマー、及び場合により、

(b 3) アニオン性のモノエチレン性不飽和モノマーからなり、この重合して組み込んだカチオン性モノマーの割合は、このアニオン性モノマーの割合よりも大きい水溶性コポリマー

10

の少なくとも 1 つの水溶性ポリマーの存在下で実施する水性分散体の製造方法でもある。

【0037】

アニオン性重合体の安定な水性分散体を、粒径 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、有利には $0.5 \sim 70 \mu\text{m}$ でもって得る。この粒径は、例えば光学顕微鏡、光散乱、又は凍結割断電子顕微鏡により測定されてよい。前記水性分散体は、例えば、pH 値 $0.5 \sim 6$ 、有利には $1 \sim 3$ で製造される。6 を下回る pH 値では、アニオン性ポリマー含量約 $5 \sim 35$ 質量% を有する分散体は、相対的に低い粘度を有する。しかしながら、前記分散体を 2 質量% より少ないアニオン性ポリマー含量に希釈する場合には、この混合物の粘度は強力に上昇する。

【0038】

20

本発明の主題は更に、前記水性分散体の水性系のための増粘剤としての、例えば、紙用塗料、顔料捺染ペースト、水性着色剤、化粧品組成物、医薬品、及び農薬のための増粘剤としての使用である。本発明による水性分散体は更に、基材、例えば紙、木材、ガラス、金属、及びセラミック物品のための被覆剤として、並びに洗浄剤及び清浄剤中で使用されてもよい。前記水性分散体は更に、化粧組成物又は医薬組成物中での作用物質の制御された放出のためのマトリックスとして適する。

【0039】

前記アニオン性ポリマーの水性分散体は有利には、増粘剤として、例えば紙用塗料に対する添加剤として、顔料捺染ペーストのための増粘剤として、及び水性塗料、例えば外用塗料に対する添加剤として使用される。これらは更に、化粧品において、例えば毛髪用化粧組成物、例えばコンディショナー又は毛髪セット剤において、又は増粘剤として化粧組成物のために並びに皮革の表面処理のために使用される。前記アニオン性ポリマーの水性分散体は、一般的に、調製物、例えば顔料捺染ペースト又は化粧組成物のレオロジー改変剤として使用されてよい。

30

【0040】

本発明によるアニオン性ポリマーの水性分散体の特殊な適用形態は、印刷したフレキシブルな基材、特に印刷したテキスタイルの製造にあり、以下においては捺染手法とも呼称される。

【0041】

捺染手法の実施のためには、例えば、少なくとも 1 つの本発明による水性分散体を顔料捺染ペーストへと処理して、この後で自体公知の方法によりテキスタイル基材に印刷してよい。有利には、係る顔料捺染ペーストは、少なくとも 1 つの本発明による水性分散体と、印刷プロセスにおいて慣用の助剤及び少なくとも 1 つの顔料との混合により製造される。この色の深み (Farbtief) を有利には、顔料対本発明により使用される水性分散体の比の調整により調節する。

40

【0042】

前記顔料を、顔料捺染ペーストに、有利には顔料調製物の形で添加する。顔料調整物は通常は、顔料 $20 \sim 60$ 質量%、更に水、及び 1 つ又は複数の界面活性化合物、例えば 1 つ又は複数の乳化剤を含有し、例示的には、複数回アルコキシル化した $C_{10} \sim C_{30}$ -アルカノールが挙げられる。

50

【0043】

顔料とは、本発明の範囲において、実質的に非溶解性の分散された微細な、有機又は無機の、DIN55944における定義による着色剤が理解される。有利には、少なくとも1つの有機顔料及び／又は金属顔料が選択される。

【0044】

有機顔料のための例は以下である：

- ーモノアゾ顔料：C. I. Pigment Brown 25；C. I. Pigment Orange 5、13、36及び67；C. I. Pigment Red 1、2、3、5、8、9、12、17、22、23、31、48：1、48：2、48：3、48：4、49、49：1、52：1、52：2、53、53：1、53：3、57：1、63、112、146、170、184、210、245及び251；C. I. Pigment Yellow 1、3、73、74、65、97、151及び183；
- ージアゾ顔料：C. I. Pigment Orange 16、34及び44；C. I. Pigment Red 144、166、214及び242；C. I. Pigment Yellow 12、13、14、16、17、81、83、106、113、126、127、155、174、176及び188；
- ーアントラントロン（Anthanthron）顔料：C. I. Pigment Red 168（C. I. Vat Orange 3）；
- ーアントラキノ顔料：C. I. Pigment Yellow 147及び177；C. I. Pigment Violet 31；
- ーアントラキノ顔料：C. I. Pigment Yellow 147及び177；C. I. Pigment Violet 31；
- ーアントラピリミジン顔料：C. I. Pigment Yellow 108（C. I. Vat Yellow 20）；
- ーキナクリドン顔料：C. I. Pigment Red 122、202及び206；C. I. Pigment Violet 19；
- ーキノフタロン顔料：C. I. Pigment Yellow 138；
- ージオキサジン顔料：C. I. Pigment Violet 23及び37；
- ーフラバントロン顔料：C. I. Pigment Yellow 24（C. I. Vat Yellow 1）；
- ーインダントロン顔料：C. I. Pigment Blue 60（C. I. Vat Blue 4）及び64（C. I. Vat Blue 6）；
- ーイソインドリン顔料：C. I. Pigment Orange 69；C. I. Pigment Red 260；C. I. Pigment Yellow 139及び185；
- ーイソインドリノン顔料：C. I. Pigment Orange 61；C. I. Pigment Red 257及び260；C. I. Pigment Yellow 109、110、173及び185；
- ーイソピノラントロン顔料：C. I. Pigment Violet 31（C. I. Vat Violet 1）；
- ー金属錯体顔料：C. I. Pigment Yellow 117、150及び153；C. I. Pigment Green 8；
- ーペリノン顔料：C. I. Pigment Orange 43（C. I. Vat Orange 7）；C. I. Pigment Red 194（C. I. Vat Red 15）；
- ーペリレン顔料：C. I. Pigment Black 31及び32；C. I. Pigment Red 123、149、178、179（C. I. Vat Red 23）、190（C. I. Vat Red 29）及び224；C. I. Pigment Violet 29；
- ーフタロシアニン顔料：C. I. Pigment Blue 15、15：1、15：2

、15:3、15:4、15:6及び16; C. I. Pigment Green 7及び36;

—ピラントロン顔料:C. I. Pigment Orange 51; C. I. Pigment Red 216 (C. I. Vat Orange 4);

—チオインジゴ顔料:C. I. Pigment Red 88及び181 (C. I. Vat Red 1); C. I. Pigment Violet 38 (C. I. Vat Violet 3);

—トリアリールカルボニウム顔料:C. I. Pigment Blue 1、61及び62; C. I. Pigment Green 1; C. I. Pigment Red 81、81:1及び169; C. I. Pigment Violet 1、2、3及び27; C. I. Pigment Black 1 (アニリンブラック);

—C. I. Pigment Yellow 101 (アルダジンイエロー)

—C. I. Pigment Brown 22。

【0045】

特に有利な顔料のための例は以下である:C. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Red 122、C. I. Pigment Violet 19、C. I. Pigment Blue 15:3及び15:4、C. I. Pigment Black 7、C. I. Pigment Orange 5、38及び43及びC. I. Pigment Green 7。

【0046】

更なる適した顔料は、金属性顔料、例えば金青銅、銀青銅、イリオジン顔料、光輝顔料である。

【0047】

この使用される顔料の平均直径は、通常は20nm~1.5µmの範囲に、有利には300~500nmの範囲にある。

【0048】

バインダーとして、捺染において通常の全てのバインダーが使用でき、例えば、ポリウレタンベースのバインダー、有利にはアクリレートベースのバインダーである(アクリレートバインダー)。アクリレートベースのバインダーは通常は、(メタ)アクリル酸と、1つ又は複数の(メタ)アクリル酸-C₁~C₁₀-アルキルエステル及び場合により更なるモノマー、例えば(メタ)アクリルニトリル及びスチレンの共重合体であり、その際前記(メタ)アクリル酸は、例えばアルカリ金属水酸化物又はアンモニアで部分的に又は完全に中和されていてよい。

【0049】

前記バインダー、特にアクリレートベースのバインダーは、例えば少なくとも0℃のガラス温度T_gを有し、これは例えばフォックスの方程式(Fox-Gleichung)により算出されるか、又はDSC(示差熱分析、Differential Scanning Calorimetry)により測定される。

【0050】

顔料対バインダーの比は、広い範囲で選択してよい。従って例えば、顔料及びバインダーを質量比20:1~1:100で選択することが可能である。本発明の有利な一実施態様において、この顔料対本発明により使用される水性分散体の比を、顔料対本発明により使用される水性分散体の固体部分の質量比が1:1~1:20の範囲にあるように調節する。

【0051】

無論、まず顔料及びバインダーを質量比で20:1~10:1の範囲で予備混合し、印刷のすぐ前に、更なるバインダーと混合することが可能であってもよい。

【0052】

捺染における顔料捺染ペーストのための更なる慣用の助剤は、Ullmann, Handbuch der technischen Chemie und Verfahrenstechnikから公知である(例えば、Ullmann's Enycl

10

20

30

40

50

lopedia of Industrial Chemistry, 5版, Stichwort: Textile Auxiliaries, A26巻, 286頁～、及び296頁～, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield/Florida, Basel; 1996及びTextil-Hilfsmittel-Katalog, Konradin Verlag Robert Kohlhammer GmbH, D-70771 Leinfelden-Echterdingen参照)。慣用の助剤として、増粘剤、固定剤、風合い改善剤(Griffverbesserer)、消泡剤、レオロジー改善剤、酸供与体、及び乳化剤が例示的に挙げられる。

【0053】

本発明の有利な一実施態様において、顔料捺染ペーストは更に、風合い改善剤であって、シリコン、特にポリジメチルシロキサン及び脂肪酸-C₁～C₁₀-アルキルエステルから選択される風合い改善剤を含有する。本発明による顔料捺染ペーストに添加されてよい市販の風合い改善剤のための例は、Acramin^(R)Weichmacher SI (Bayer AG)、Luprimol SIG^(R)、Luprimol TX 4732及びLuprimol CW^(R)(BASF Aktiengesellschaft)である。

10

【0054】

本発明の有利な一実施態様において、顔料捺染ペーストは更なる添加剤として、1つ又は複数の乳化剤を含有する。適した乳化剤のための例は、アリール置換又はアルキル置換したポリグリコールエーテルである。適した乳化剤のための市販されている例は、Emulgator W^(R)(Bayer)、Luprintol PE New^(R)及びLuprintol MP^(R)(BASF Aktiengesellschaft)である。

【0055】

顔料捺染ペーストの製造のために、例えば、水、場合により消泡剤、例えばシリコンベースの消泡剤を攪拌し、かつ更なる混合下で少なくとも1つのバインダーを添加してよい。この後で、1つ又は複数の乳化剤及び少なくとも1つの顔料を添加してよい。顔料捺染ペーストの更なる成分は風合い改善剤であってよく、これは顔料捺染ペーストの製造の際にすぐ次のものとして添加される。適した風合い改善剤は、例えばシリコンエマルジョンである。引き続き、少なくとも1つの本発明による水性分散体を添加し、この混合物を、例えば攪拌することにより均質化する。

20

【0056】

典型的な顔料捺染ペーストは、顔料捺染ペースト1キログラム当たりそのつど、バインダー、例えばアクリラートバインダー5～400g、有利には10～250g、乳化剤、0～100g、有利には1～5g、本発明による水性分散体、1～500g、有利には1.5～75g、少なくとも1つの顔料、0～500g、有利には0.1～250g、より有利には0.5～120g、場合により更なる助剤(この残分は有利には水である)を含有する。

30

【0057】

本発明の一実施態様において、顔料捺染ペーストは20℃で、3～40000mPa・s、有利には200～2000mPa・s、とりわけ有利には600～1000mPa・sの範囲にある粘度を有する。この粘度は慣用の方法により測定され、特に例えば回転粘度計、例えばHaake Mess-Technik GmbH u. Co.社(Karlsruhe)のViscotester VT02又はVT24を用いて測定される。

40

【0058】

少なくとも1つの顔料捺染ペーストの使用下での顔料捺染は様々な方法により実施されてよく、前記方法は自体公知である。通常はステンシルが用いられ、これにより本発明による顔料捺染ペーストをドクターを用いて加圧する。この方法は、スクリーン印刷手法に属する。少なくとも1つの顔料捺染ペーストの使用下での顔料捺染方法は、傑出した風合いを有する印刷された基材を提供する。本発明の主題は従って、少なくとも1つの顔料捺染ペーストの使用下での印刷手法により印刷されたフレキシブルな基材、特にテキスタイルである。

【0059】

50

顔料捺染手法の実施のために、有利には、テキスタイルを少なくとも1つの顔料捺染ペーストを用いて印刷し、これに引き続き乾燥させる。本来の乾燥の前に、前記捺染ペーストを用いて印刷した基材を、例えば0.5～2質量%の範囲にある残留湿分にまで予備乾燥する作業手法が特に有利である。この予備乾燥又は乾燥は、慣用の装置で実施される。従ってこの乾燥は例えば、テキスタイル基材を処理することが望まれる場合には、テキスタイル産業において通常の全ての固定装置及び乾燥装置中で実施可能である。適した乾燥又は予備乾燥温度は、例えば50～300℃、有利には70～180℃である。

【0060】

この後で、例えば10秒間～60分間、有利には0.5分間～7分間、50～300℃、有利には100～160℃、特に有利には110～130℃の範囲にある温度で熱処理してよい。ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルクロリド、変性したポリエステル、ポリエステル混紡織布、ポリアミド混紡織布、ポリアクリルニトリル、ポリカーボナートを、有利には130～250℃、ポリプロピレン織布を例えば80～130℃、有利には110～130℃の範囲の温度で熱処理する。この際、この温度は一般的に、この処理すべきフレキシブルな基材を取り囲む媒体の温度が理解される。

10

【0061】

前記重合体のK値は、H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13巻, 58～64及び71～74 (1932)により、3質量%の食塩水溶液中で25℃及び0.1質量%の濃度で測定した。

【0062】

前記分散体の粘度はそのつど、Brookfield-Viskosimeter中でスピンドル4番を用いて20rpm及び20℃の温度で測定した。その他に記載がなければ、%の記載は質量パーセントを表す。粒径は光学顕微鏡を用いて測定した。

20

【0063】

実施例

実施例において以下の安定剤を本発明による水性分散体の製造のために使用した。

【0064】

安定剤1

アクリルアミド50モル%及びジメチルアミノエチルアクリレートメトクロリド50モル%からなるコポリマー、このコポリマーのK値：82.6、ポリマー含量22.37%。

30

【0065】

安定剤2

アクリルアミド50モル%及びジメチルアミノエチルアクリレートメトクロリド45モル%、アクリル酸5モル%からなるコポリマー、このコポリマーのK値：45.1、ポリマー含量20.55%。

【0066】

安定剤3

アクリルアミド60モル%及びジメチルアミノエチルアクリレートメトクロリド38モル%、アクリル酸2モル%からなるコポリマー、このコポリマーのK値：78.0、ポリマー含量21.46%。

40

【0067】

実施例に挙げたアゾ開始剤は以下の組成を有する：

アゾ開始剤 VA-044：2，2'-アゾビス(N，N'-ジメチレンイソブチルアミン)ジヒドロクロリド

アゾ開始剤 V-70：2，2'-アゾビス(4-メトキシ-2，4-ジメチルバレロニトリル)

アゾ開始剤 V-65：2，2'-アゾビス(2，4-ジメチルバレロニトリル)。

【0068】

実施例1

錨型攪拌機及び窒素下での作業のための装置を備えた2lのガラス反応器中に、窒素の

50

導通下で蒸留水 600.59 g、エチレンオキシド (EO) 及びプロピレンオキシド (PO) からなる、EO 含量 40% 及びこのポリプロピレングリコールブロックのモル質量 1750 g/モルを有するブロック共重合体 (Pluronic^(R) PE 6400) 160 g 及び安定剤 189.41 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 150 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 V-650.2 g の添加後、この反応混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この温度に維持した。1 時間後に、更なるアゾ開始剤 V-650.3 g を、そして 5 時間後にアゾ開始剤 VA-0440.4 g を添加した。粘度 650 mPa s (スピンドル 4、20 rpm) を有する乳白色の分散体を得た。

【0069】

ポリアクリル酸に対して 2% の水溶液は、トリエタノールアミンを用いた pH 7 への調節後に、粘度 550 mPa s (スピンドル 4、20 rpm) を有した。

【0070】

実施例 2

錨型攪拌機及び窒素下での作業のための装置を備えた 2 l のガラス反応器中に、窒素の導通下で蒸留水 575.55 g、エチレンオキシド (EO) 及びプロピレンオキシド (PO) からなる、EO 含量 40% 及びこのポリプロピレングリコールブロックのモル質量 1750 g/モルを有するブロック共重合体 (Pluronic^(R) PE 6400) 160 g 及び安定剤 189.41 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 175 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 VA-0440.3 g の添加後、この反応混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この重合の終了までこの温度に維持した。粘度 1550 mPa s (スピンドル 4、20 rpm) を有する乳白色の分散体を得た。この分散された粒子は、50 µm までの個々のより大きな粒子を有する 5~10 µm の粒径を有した。

【0071】

ポリアクリル酸に対して 2% の水溶液は、トリエタノールアミンを用いた pH 7 への調節後に、粘度 600 mPa s (スピンドル 4、20 rpm) を有した。

【0072】

実施例 3

錨型攪拌機及び窒素下での作業のための装置を備えた 2 l のガラス反応器中に、窒素の導通下で蒸留水 560.59 g、エチレンオキシド (EO) 及びプロピレンオキシド (PO) からなる、EO 含量 40% 及びこのポリプロピレングリコールブロックのモル質量 1750 g/モルを有するブロック共重合体 (Pluronic^(R) PE 6400) 175 g 及び安定剤 189.41 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 175 g 及びトリアリルアミン 0.875 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 VA-0440.3 g の添加後、この反応混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この重合の終了までこの温度に維持した。粘度 4000 mPa s (スピンドル 4、20 rpm) を有する乳白色の分散体を得た。この分散されたポリマーは、40 µm までの個々のより大きな粒子を有する 5~10 µm の粒径を有した。

【0073】

ポリアクリル酸に対し 1% の水溶液は、トリエタノールアミンを用いた pH 7 への調節後に、粘度 11600 mPa s (スピンドル 6、20 rpm) を有した。

【0074】

実施例 4

錨型攪拌機及び窒素下での作業のための装置を備えた 2 l のガラス反応器中に、窒素の導通下で蒸留水 560.59 g、EO 及び PO からなる、EO 含量 30% 及びこのポリプロピレングリコールブロックのモル質量 1100 g/モルを有するブロック共重合体 (Pluronic^(R) PE 4300) 175 g 及び安定剤 189.41 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 175 g 及びトリアリルアミン 0.875 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 VA-0440.3 g の添加後、この混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この重合の終了までこの温度に維持した。粘度 6700 mPa

s (スピンドル 5、20 rpm) を有する乳白色の分散体を得た。

【0075】

ポリアクリル酸に対して 1% の水溶液は、トリエタノールアミンを用いた pH 7 への調節後に、粘度 11500 mPa s (スピンドル 6、20 rpm) を有した。

【0076】

実施例 5

錨型攪拌機及び窒素下での作業のための装置を備えた 2 l のガラス反応器中に、窒素の導通下で蒸留水 560.59 g、EO 及び PO からなる、EO 含量 30% 及びこのポリプロピレングリコールブロックのモル質量 1100 g / モルを有するブロック共重合体 (Pluronic^(R) PE 4300) 175 g 及び安定剤 189.41 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 173.55 g 及びトリアリルアミン 1.75 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 VA-044 0.3 g の添加後、この混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この重合の終了までこの温度に維持した。粘度 16000 mPa s (スピンドル 4、20 rpm) を有する乳白色の分散体を得た。この分散されたポリマー粒子は、5 ~ 10 µm の粒径を有した。

【0077】

ポリアクリル酸に対して 1% の水溶液は、トリエタノールアミンを用いた pH 7 への調節後に、粘度 21000 mPa s (スピンドル 6、20 rpm) を有した。

【0078】

実施例 6

錨型攪拌機及び窒素下での作業のための装置を備えた 2 l のガラス反応器中に、窒素の導通下で蒸留水 515.88 g、EO 及び PO からなる、EO 含量 30% 及びこのポリプロピレングリコールブロックのモル質量 1100 g / モルを有するブロック共重合体 (Pluronic^(R) PE 4300) 175 g 及び安定剤 1134.12 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 173.55 g 及びトリアリルアミン 1.75 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 VA-044 0.3 g の添加後、この反応混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この重合の終了までこの温度に維持した。乳白色のチキソトロップの分散体を得た。前記分散体は、8 ~ 20 µm の粒径を有した。

【0079】

ポリアクリル酸に対して 1% の水溶液は、トリエタノールアミンを用いた pH 7 への調節後に、粘度 34000 mPa s (スピンドル 6、20 rpm) を有した。

【0080】

実施例 7

錨型攪拌機及び窒素下での作業のための装置を備えた 2 l のガラス反応器中に、窒素の導通下で蒸留水 552.38 g、EO 及び PO からなる、EO 含量 30% 及びこのポリプロピレングリコールブロックのモル質量 1100 g / モルを有するブロック共重合体 (Pluronic^(R) PE 4300) 175 g 及び安定剤 297.32 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 173.55 g 及びトリアリルアミン 1.75 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 VA-044 0.3 g の添加後、この混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この重合の終了までこの温度に維持した。粘度 42000 mPa s (スピンドル 4、20 rpm) を有する乳白色の分散体を得た。この分散されたポリマー粒子は、5 ~ 10 µm の粒径を有した。

【0081】

ポリアクリル酸に対して 1% の水溶液は、トリエタノールアミンを用いた pH 7 への調節後に、粘度 13000 mPa s (スピンドル 6、20 rpm) を有した。

【0082】

実施例 8

錨型攪拌機及び窒素下での作業のための装置を備えた 2 l のガラス反応器中に、窒素の導通下で蒸留水 560.59 g、EO 及び PO からなる、EO 含量 30% 及びこのポリプロピレングリコールブロックのモル質量 1100 g / モルを有するブロック共重合体 (Pluronic^(R) PE 4300) 175 g 及び安定剤 189.41 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 173.55 g 及びトリアリルアミン 1.75 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 VA-044 0.3 g の添加後、この混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この重合の終了までこの温度に維持した。粘度 16000 mPa s (スピンドル 4、20 rpm) を有する乳白色の分散体を得た。この分散されたポリマー粒子は、5 ~ 10 µm の粒径を有した。

uronic^(R)PE 4300) 175 g 及び安定剤 189.41 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 173.25 g 及び N, N'-ジビニルエチレン尿素 1.75 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 VA-044 0.3 g の添加後、この混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この重合の終了までこの温度に維持した。粘度 4950 mPa s (スピンドル 4、20 rpm) を有する乳白色の分散体を得た。この分散体は、5~10 µm の粒径を有した。

【0083】

ポリアクリル酸に対して 1% の水溶液は、トリエタノールアミンを用いた pH 7 への調節後に、粘度 3000 mPa s (スピンドル 6、100 rpm) を有した。

【0084】

実施例 9

錨型攪拌機及び窒素下での作業のための装置を備えた 2 l のガラス反応器中に、窒素の導通下で蒸留水 556.5 g、EO 及び PO からなる、EO 含量 30% 及びこのポリプロピレングリコールブロックのモル質量 1100 g/モルを有するブロック共重合体 (Pluronic^(R)PE 4300) 175 g 及び安定剤 393.2 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 172.5 g 及びペンタエリトリールトリアリルエーテル (70%) 1.25 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 VA-044 0.3 g の添加後、この反応混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この重合の終了までこの温度に維持した。粘度 13000 mPa s (スピンドル 5、20 rpm、30℃) を有する乳白色の分散体を得た。この分散された、分散体のポリマー粒子は、15~35 µm の粒径を有した。

【0085】

ポリアクリル酸に対して 0.25% の水溶液は、トリエタノールアミンを用いた pH 7 への調節後に、粘度 12000 mPa s (スピンドル 7、10 rpm) を有した。

【0086】

実施例 10

錨型攪拌機及び窒素下での作業のための装置を備えた 2 l のガラス反応器中に、窒素の導通下で蒸留水 556.5 g、EO 及び PO からなる、EO 含量 30% 及びこのポリプロピレングリコールブロックのモル質量 1100 g/モルを有するブロック共重合体 (Pluronic^(R)PE 4300) 175 g 及び安定剤 393.2 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 174 g 及びペンタエリトリールトリアリルエーテル (70%) 1.0 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 VA-044 0.2 g の添加後、この反応混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この重合の終了までこの温度に維持した。この重合の終了後、後重合のためにアゾ開始剤 VA-044 0.4 g を添加した。粘度 6800 mPa s (スピンドル 4、2.5 rpm) を有する乳白色の分散体を得た。この分散体は、6~30 µm の粒径を有した。

【0087】

ポリアクリル酸に対して 0.5% の水溶液は、トリエタノールアミンを用いた pH 7 への調節後に、粘度 33000 mPa s (スピンドル 7、20 rpm) を有した。

【0088】

実施例 11

錨型攪拌機及び窒素下での作業のための装置を備えた 2 l のガラス反応器中に、窒素の導通下で蒸留水 560.39 g、EO 及び PO からなる、EO 含量 30% 及びこのポリプロピレングリコールブロックのモル質量 1100 g/モルを有するブロック共重合体 (Pluronic^(R)PE 4300) 175 g 及び安定剤 189.41 g を装入した。引き続き攪拌下 (200 rpm) かつ室温で、アクリル酸 174 g 及びペンタエリトリールトリアリルエーテル (70%) 1.0 g を 10 分間のうちに滴加した。アゾ開始剤 V-044 0.2 g の添加後、この反応混合物を 40℃ の内部温度に加熱し、この重合の終了までこの温度に維持した。この本来の重合の終了後、後重合のためにアゾ開始剤 VA-044 0.4 g を添加した。粘度 15400 mPa s (スピンドル 4、10 rpm) を有する乳白色の

10

20

30

40

50

分散体を得た。この分散体は、 $6 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒径を有した。

【0089】

ポリアクリル酸に対して0.5%の水溶液は、トリエタノールアミンを用いたpH7への調節後に、粘度 $30000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ （スピンドル7、 20 rpm ）を有した。

フロントページの続き

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 フォルカー ブライク

ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム＝リュッツェルザクセン イン デア シュタイク 4

(72)発明者 ヴェルナー ガウヴァイラー

ドイツ連邦共和国 ルシュタット パウルーミュンヒーストラーセ 7

(72)発明者 プラケシュ ムケルイェー

ドイツ連邦共和国 マンハイム ザクセンシュトラーセ 109

(72)発明者 クリスチャン フーベルト ヴァイドル

ドイツ連邦共和国 マンハイム シュペルツェンシュトラーセ 9

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開2002-212895 (JP, A)

特開2003-073565 (JP, A)

特開2003-041135 (JP, A)

特開平08-120009 (JP, A)

特表2002-501563 (JP, A)

特開昭63-132975 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00