

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4150515号
(P4150515)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月4日(2008.7.4)

(51) Int.Cl.	F 1
C08F 2/22	(2006.01) C08F 2/22
C08F 6/14	(2006.01) C08F 6/14
C08F 8/44	(2006.01) C08F 8/44
C08F 291/00	(2006.01) C08F 291/00
C09D 5/02	(2006.01) C09D 5/02

請求項の数 5 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-315891 (P2001-315891)
(22) 出願日	平成13年10月12日 (2001.10.12)
(65) 公開番号	特開2002-194011 (P2002-194011A)
(43) 公開日	平成14年7月10日 (2002.7.10)
審査請求日	平成16年10月4日 (2004.10.4)
(31) 優先権主張番号	60/239643
(32) 優先日	平成12年10月12日 (2000.10.12)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPAGNY アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシルバニア州 フィラデルフィア, インディペンデンス モール ウエスト 1 OO
(74) 代理人	110000589 特許業務法人センダ国際特許事務所
(74) 代理人	100117570 弁理士 近藤 実
(74) 代理人	100101281 弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水性ポリマー分散液を形成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バイモーダルエマルジョンポリマー粒子サイズ分布を有する水性ポリマー分散液を形成する方法であって、粒子集団の少なくとも1つは乾燥した場合に空隙を有し、当該方法は、

(1) (a) コアポリマーの全重量に基づいて5重量%から100重量%の親水性モノエチレン性不飽和モノマーと、コアポリマーの全重量に基づいて0重量%から95重量%の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーから形成される親水性コアポリマー；

(b) 第一シェルポリマーの全重量に基づいて90重量%から99.9重量%の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーを含む第一モノマー-エマルジョンと、第一シェルポリマーの全重量に基づいて0.1重量%から10重量%の酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーから形成される第一シェルポリマー(ここに、第一シェルポリマーは前記コアポリマーを完全に封入し、前記コアポリマーと前記第一シェルポリマーの重量比は1:2から1:100であり、前記第一シェルポリマーは50より高いガラス転移温度を有し、および前記第一シェルポリマーは前記コアポリマーの存在下で形成される)；および

(c) 第二シェルポリマーの全重量に基づいて93重量%から99.9重量%の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーを含む第二モノマー-エマルジョンと、第二シェルポリマーの全重量に基づいて0.1重量%から7重量%の酸官能性モノエチレ

10

20

ン性不飽和モノマーから形成される第二シェルポリマー（ここに、前記第二シェルポリマーは前記第一シェルポリマーの存在下で形成され、前記第二シェルポリマーは 10 ~ - 50 のガラス転移温度を有し、前記第二シェルポリマーは前記第一シェルポリマーと前記第二シェルポリマーの合計重量の少なくとも 10 重量%である）

を含む多段第一エマルジョンポリマーを形成し；

(2) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーから形成される粒子を含む第二エマルジョンポリマーを形成し；ここで、第二エマルジョンポリマーは、多段第一エマルジョンポリマーを形成するエマルジョンポリマーの存在下で形成され、前記コアポリマーの 2 重量%が形成された後に、新しい粒子を生じさせるのに十分な量の界面活性剤、または 20 0 ナノメートル未満の粒子直径を有する乳化重合されたシードラテックスが多段第一エマルジョンポリマーを形成するエマルジョンポリマーに添加され；

(3) 前記水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて、すべての添加されたモノマーの少なくとも 95 重量%の重合を行い；および

(4) 形成された前記水性分散液を塩基で中和して、前記コアを膨潤させ、乾燥した場合に空隙を有する第一エマルションポリマー粒子を形成することを含む、水性ポリマー分散液を形成する方法。

【請求項 2】

(a) 前記コアポリマーの 2 重量%が形成された後に、新しい粒子を生じさせるのに十分な量の界面活性剤、または 200 ナノメートル未満の粒子直径を有する乳化重合されたシードラテックスを重合反応に添加し；

(b) 次に、第一シェルポリマーを製造するのに使用される第一モノマー-エマルジョン混合物のうち使用されていない部分、次いで第二シェルポリマーを製造するのに使用される第二モノマー-エマルジョン混合物のうち使用されていない部分、および水性ポリマー分散液の全ての添加されたモノマーの固形分の重量に基づいて 0 から 90 重量%の少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーを添加することにより、

多段第一エマルジョンポリマーを形成するエマルジョンポリマーの存在下で、第二エマルジョンポリマーが形成される、請求項 1 記載の水性ポリマー分散液を形成する方法。

【請求項 3】

(a) 水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて 95 重量% ~ 25 重量% の 150 から 300 ナノメートルの平均粒子直径を有する第一エマルジョンポリマーおよび

(b) 水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて 5 重量% ~ 75 重量% の 40 ~ 60 0 nm の平均粒子直径を有する第二エマルジョンポリマー

(ここに、前記第一乳化重合ポリマーの平均粒子直径と前記第二乳化重合ポリマーの平均粒子直径の比は 1.2 から 6.0 であり、少なくとも前記第一エマルジョンポリマー粒子は乾燥した場合に少なくとも一つの空隙を有し、前記水性ポリマー分散液は請求項 1 または 2 記載の方法により形成される)

を含む水性ポリマー分散液。

【請求項 4】

請求項 3 記載の水性ポリマー分散液を含む水性紙または板紙コーティング組成物。

【請求項 5】

請求項 3 記載の水性ポリマー分散液を含む水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、水性ポリマー分散液を形成するプロセス、該プロセスにより形成される水性ポリマー分散液、および例えば該水性ポリマー分散液を含む水性の紙または板紙コーティング組成物あるいは塗料組成物などのコーティング組成物に関する。より詳細には、本発明は、異なる粒子直径を有する少なくとも 2 つのエマルジョンポリマー（該エマルジョンポリマーのうちの少なくとも一方は一つのコアと少なくとも二つのシェルを含み、第一のシェルは 50 度より高いガラス転移温度（「Tg」）を有し、一番外側のシェルは 10 ~ - 50 の Tg を有し、少なくとも一つの空隙（void）を有する）を含む水性マルチ

10

20

20

30

40

50

モーダル(multimodal)ポリマー分散液に関する。

【0002】

コートされた紙および板紙は通常印刷され、コーティングは有用なレベルのなめらかさと不透明性ならびに印刷操作に耐えるのに十分な強度を示さなければならない。コーティング不透明性および強度はコーティングにおいて用いられるポリマーバインダーおよび顔料の種類と量の選択により主に影響を受け、用いられるコーティング施用法、乾燥法および仕上げ加工法により若干影響される。マルチモーダル粒子サイズ分布を有する水性ポリマー分散液は、その性質が特に顔料として多量の炭酸カルシウムを含む処方におけるシート光沢性を向上させるのに有用である、より高い固形分のエマルジョンポリマー生成物およびより高い固形分の紙および板紙コーティング組成物の利用可能性を提供する。バイモーダル粒子サイズ分布を有する水性ポリマー分散液は、その性質が増粘剤の需要を低減し、より大きな処方寛容度を提供するのに有用である、さらにより高い固形分の塗料組成物、例えば建築基材の内装用および外装用塗料の利用可能性を提供する。10

【0003】

米国特許第4567099号は二つの別個の粒子サイズ分布を有するバイモーダルラテックスを開示している。ラテックスは無機フィラーと組み合わせてコーティング紙において用いられる。より大きなサイズの粒子は比較的硬質のコアと比較的軟質のシェル領域を含む。小さなサイズの粒子は、別に形成され、その後にブレンドされるか、あるいは大きなサイズの粒子のシェル領域が形成されるのと同時にまたは形成された後にシードラテックスを添加することにより形成される。しかしながら、空隙を含む粒子およびこれらのコーティングで達成できるよりも高い固形分が望ましい。20

【0004】

JP5-17082は、紙のコーティングにおいて用いられる乾燥中に粒子の内部に空隙が存在する中空粒子群と、さらに小さな粒子群を含むエマルジョン粒子を開示している。

【0005】

EP959176は、紙または紙コーティングにおいて用いられる、中空球有機顔料を開示し、該中空球有機顔料は多段乳化重合により形成され、エマルジョンポリマー粒子は少なくとも一つのコアと二つのシェルを有する。

【0006】

本発明者らが直面する問題は、コーティング組成物、例えばコーティング紙および板紙用水性コーティング組成物および水性塗料組成物を形成するのに適した水性ポリマー分散液を形成するプロセスを提供することである。空隙を含むエマルジョンポリマー粒子は水性コーティングにおいて使用されることが開示されているが、かかる粒子は水で満たされた空隙を有するか、または乾燥により空気で満たされた空隙を含む。空隙が大きいほど、粒子の有効密度が低くなり、エマルジョンポリマーの固形分が低くなり、その他が等しくても使用可能な粘度でのコーティング組成物の最大固形分が低くなる。本発明者らは、バイモーダル(bimodal)エマルジョンポリマー粒子サイズ分布(少なくとも一つの粒子集団が空隙を含む)により得られる本発明の水性ポリマー分散液により、他の方法で形成されるよりも紙および板紙コーティング組成物の固形分が高くなり、その結果、特に炭酸カルシウムを含有する処方において高いシート光沢性が得られ、乾燥エネルギーが低減されることを見いだした。本発明者らはさらに本発明の水性ポリマー分散液は塗料組成物を形成するのに適していることを見いだした。3040

【0007】

本発明の第一の態様によると、

(1)(a) コアポリマーの全重量に基づいて5重量%から100重量%の親水性モノエチレン性不飽和モノマーと、コアポリマーの全重量に基づいて0重量%から95重量%の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーから形成される親水性コアポリマー；

(b) 第一シェルポリマーの全重量に基づいて90重量%から99.9重量%の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーと、第一シェルポリマーの全重量に基50

づいて 0 . 1 重量 % から 1 0 重量 % の酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーから形成される第一シェルポリマー（ここに、第一シェルポリマーは前記コアポリマーを完全に封入し、前記コアポリマーの重量と前記第一シェルポリマーの重量の比が 1 : 2 から 1 : 1 0 0 であり、前記第一シェルポリマーは 5 0 より高いガラス転移温度を有する）；および（c）第二シェルポリマーの全重量に基づいて 9 3 重量 % から 9 9 重量 % の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーと、第二シェルポリマーの全重量に基づいて 0 . 1 重量 % から 7 重量 % の酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーから形成される第二シェルポリマー（ここに、前記第二シェルポリマーは前記第一シェルポリマーの存在下で形成され、前記第二シェルポリマーは 1 0 から - 5 0 のガラス転移温度を有し；前記第二シェルポリマーは前記第一シェルポリマーと前記第二シェルポリマーの合計重量の少なくとも 1 0 重量 % である）
10

を有する乳化重合した多段第一ポリマー粒子を形成する；

(2) (a) コアポリマーが形成された後、2 0 0 ナノメートル未満の粒子直径を有する新しい粒子または乳化重合したシードラテックスを得るのに十分な量の界面活性剤を重合反応に添加する；

(b) 次に、第一シェルポリマーモノマー混合物の残りと、第二シェルポリマーモノマー混合物の残り、および水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて 0 から 9 0 重量 % の少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーを添加することにより、第一エマルジョンポリマーの存在下で第二エマルジョンポリマーを形成する；

(3) 水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて、すべての添加されたモノマーの少なくとも 9 5 重量 % の重合を行う；および
20

(4) 形成された水性分散液を塩基で中和して、前記コアを膨潤させ、乾燥した場合に空隙を有する粒子を形成することを含む、水性ポリマー分散液を形成する方法が提供される。
。

【 0 0 0 8 】

本発明の第二の態様によると、(1) 少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーから形成された粒子を有する第一エマルジョンポリマーを形成する；

(2) (a) コアポリマーの全重量に基づいて 5 重量 % から 1 0 0 重量 % の親水性モノエチレン性不飽和モノマーと、コアポリマーの全重量に基づいて 0 重量 % から 9 5 重量 % の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーから形成された親水性コアポリマー；
30

(b) 第一シェルポリマーの全重量に基づいて 9 0 重量 % から 9 9 . 9 重量 % の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーと、第一シェルポリマーの全重量に基づいて 0 . 1 重量 % から 1 0 重量 % の酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーから形成される第一シェルポリマー（ここに、第一シェルポリマーは前記コアポリマーを完全に封入し、前記コアポリマーの重量と前記第一シェルポリマーの重量の比が 1 : 2 から 1 : 1 0 0 であり、第一シェルポリマーは 5 0 より高いガラス転移温度を有する）；および

(c) 第二シェルポリマーの全重量に基づいて 9 3 重量 % から 9 9 重量 % の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーと、第二シェルポリマーの全重量に基づいて 0 . 1 重量 % から 7 重量 % の酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーから形成される第二シェルポリマー（ここに、第二シェルポリマーは第一シェルポリマーの存在下で形成され、第二シェルポリマーは 1 0 から - 5 0 のガラス転移温度を有し；第二シェルポリマーは第一シェルポリマーと前記第二シェルポリマーの合計重量の少なくとも 1 0 重量 % である）
40

を含む第二エマルジョンポリマーを形成する；および

(3) 水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて、すべての添加されたモノマーの少なくとも 9 5 重量 % の重合を行う；および

(4) 形成された水性分散液を塩基で中和して、コアを膨潤させ、乾燥した場合に空隙を有する第 2 のエマルジョンポリマー粒子を形成することを含む水性ポリマー分散液を形成するプロセスが提供される。
50

【0009】

本発明の第三の態様によると、(a)水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて95重量%～25重量%の150から300ナノメートルの平均粒子直径を有する第一エマルジョンポリマーおよび

(b)水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて5重量%～75重量%の40～600nmの平均粒子直径を有する第二エマルジョンポリマー

(ここに、第一乳化重合ポリマーの平均粒子直径と第二乳化重合ポリマーの平均粒子直径の比は1.2から6.0であり、少なくとも第一エマルジョンポリマー粒子は乾燥した場合に少なくとも一つの空隙を有し、水性ポリマー分散液は本発明の第一または第二の態様のプロセスにより形成される)を含む水性ポリマー分散液が提供される。

10

【0010】

本発明の第四の態様によると、本発明の第三の態様の水性ポリマー分散液を含む水性の紙または板紙コーティング組成物が提供される。

【0011】

本発明の第五の態様により、本発明の第三の態様の水性ポリマー分散液を含む水性塗料組成物が提供される。

【0012】

本発明の水性ポリマー分散液は、乾燥すると空隙を含む多段ポリマー粒子を含み、空隙含有コアは少なくとも二つのシェルにより封入され、他のポリマー粒子は、中実粒子または空隙を含む粒子であり、平均粒子直径が多段ポリマー粒子の平均粒子直径と異なる。

20

【0013】

本発明の水性ポリマー分散液は、シーケンシャル乳化重合により調製される。本発明の第一の態様のプロセスにおいて、乾燥した場合に空隙を含む多段粒子は、まず乳化重合により形成され、続いて最初に形成された粒子の存在下で比較的小さなポリマー粒子が形成され、これは乾燥した場合に空隙を含んでも、含まなくてもよい。本発明の第一の態様の第一ポリマー粒子の親水性コアポリマーは、コアポリマーの全重量に基づいて5重量%から100重量%の親水性モノエチレン性不飽和モノマーと、コアポリマーの全重量に基づいて0重量%から95重量%の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーの乳化重合の生成物である。

【0014】

30

本発明の多段ポリマー粒子の親水性コアポリマーは、コアポリマーの全重量に基づいて5重量%から100重量%の親水性モノエチレン性不飽和モノマーと、コアポリマーの全重量に基づいて0重量%から95重量%の少なくとも一つノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーの乳化重合の生成物である。

【0015】

コアポリマーの全重量に基づいて少なくとも5重量%の少なくとも一つの親水性モノエチレン性不飽和モノマーを含有する親水性コアポリマーは、本発明の目的について実際的な膨潤性を有する。特定の酸モノマーの疎水性／親水性バランスとともににある種のコモノマーまたはその組合せの疎水性のために、コポリマーはコアポリマーの全重量に基づいて5重量%未満を必要とする場合がある。好ましくは、親水性モノマー量はコアポリマーの全重量に基づいて5重量%から100重量%であり；より好ましくは20重量%から60重量%であり；最も好ましくは30重量%から50重量%である。親水性コアポリマーは単一段重合またはシーケンシャル重合の一段階において製造できるか、または連続した複数の段階により製造することができる。

40

【0016】

親水性コアポリマーは、単独または少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーと重合される少なくとも一つの親水性モノエチレン性不飽和モノマーを包含する。「親水性モノエチレン性不飽和モノマー」なる用語は、米国特許第4880842号に記載されているような、疎水性シェルポリマーの重合前、重合中または重合後に、親水性コアポリマー中の親水性モノエチレン性不飽和モノマーの代わりに、コアポリマー中に吸収

50

される少なくとも一つのカルボン酸基を含む非ポリマー化合物である。加えて、本発明は、「親水性モノエチレン性不飽和モノマー」なる用語に、米国特許第5157084号に記載されているような、親水性モノエチレン性不飽和モノマーを含まないが、加水分解により膨潤して親水性コアポリマーになる潜在的な親水性コアポリマーの使用を意図し、包含する。

【0017】

コアポリマーを製造するのに有用な適當な親水性モノエチレン性不飽和モノマーとしては、酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー、たとえば(メタ)アクリル酸[本発明における「(メタ)アクリル」なる用語は、アクリルまたはメタクリルを意味する]、(メタ)アクリルオキシプロピオン酸、イタコン酸、アコニット酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、モノメチルマレート、モノメチルフマレート、モノメチルイタコネートなどを包含する少なくとも一つのカルボン酸基を含むモノマーが挙げられる。酸前駆体、たとえば無水物、例えば無水マレイン酸も含まれる。アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

10

【0018】

少なくとも一つのカルボン酸基を含む適當な非ポリマー化合物としては、C₆-C₁₂脂肪族または芳香族モノカルボン酸およびジカルボン酸、例えば安息香酸、m-トルイル酸、p-クロロ安息香酸、o-アセトキシ安息香酸、アゼライン酸、セバシン酸、オクタン酸、シクロヘキサンカルボン酸、ラウリン酸およびモノブチルフタレートなどが挙げられる。

20

【0019】

親水性コアポリマーの製造に適當なノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーとしては、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、エチレン、ビニルアセテート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸の(C₁-C₂₀)アルキルまたは(C₃-C₂₀)アルケニルエステル、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オレイル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0020】

30

親水性コアポリマーは、一段プロセスまたは数段を含むプロセスのいずれにより得られる場合でも、膨潤していない状態における直径の平均値が50から200ナノメートル、好ましくは100から1000ナノメートル、より好ましくは150から500ナノメートルである。コアがシードポリマーから得られる場合、シードポリマーは平均粒子サイズが30nmから200nmである。

【0021】

親水性コアポリマーは任意にコアポリマーの全重量に基づいて20重量%未満、好ましくは0.1重量%から3重量%の多エチレン性不飽和モノマーを含み、用いられる量は一般に用いられる親水性モノエチレン性不飽和モノマーの量にほぼ正比例する。別法として、親水性コアポリマーはコアポリマーの全重量に基づいて0.1重量%から60重量%のブタジエンを含むことができる。

40

【0022】

適當な多エチレン性不飽和モノマーとしては、アルキレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、たとえばエチレングリコールジアクリレート、エチ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アクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレートおよびトリエチレングリコールジメタクリレート；1,3-グリセロールジメタクリレート；1,1,1-トリメチロールプロパンジメタクリレート；1,1,1-トリメチロールエタンジアクリレート；ペンタエリスリトールトリメタクリレート；1,2,6-ヘキサントリアクリレート；ソルビトールペンタメタクリレート；メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスマタクリ

50

ルアミド、ジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネート、ビニルアクリレート、ビニルアセチレン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、ジビニルアセチレン、ジビニルエタン、ジビニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジアリルシアナミド、エチレングリコールジビニルエーテル、ジアリルフタレート、ジビニルジメチルシラン、グリセロールトリビニルエーテル、ジビニルアジペート；ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート；ジシクロペンテニルオキシ（メタ）アクリレート；グリコールモノジシクロペンテニルエーテルの不飽和エステル；アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネートなどを包含する末端エチレン性不飽和を有する，-不飽和モノおよびジカルボン酸のアリルエステルが挙げられる。

10

【0023】

親水性コアポリマーが形成された後、タイコート（tie-coat）が親水性コア上に形成される。タイコート（いくつかの先行特許においては「シース形成の第一段」と称する）は、特に280ナノメートル（nm）未満の粒子サイズ直径を有する親水性コアポリマーについて、親水性コアポリマーを1またはそれ以上の疎水性シェルポリマーと相溶化させるアクリル系ポリマーであってもよい。

【0024】

第一シェルポリマーはシェルポリマーの全重量に基づいて90重量%から99.9重量%の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーとシェルポリマーの全重量に基づいて0.1重量%から10重量%の酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーから形成される。第二のシェルポリマーは、シェルポリマーの全重量に基づいて93重量%から99.9重量%の少なくとも一つのノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーと、シェルポリマーの全重量に基づいて0.1重量%から7重量%の酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーから形成される。

20

【0025】

第一および第二の疎水性シェルポリマーを製造するのに適したノニオン性モノエチレン性不飽和モノマーとしては、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、エチレン、ビニルアセテート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸の（C₁-C₂₀）アルキルまたは（C₃-C₂₀）アルケニルエステル、たとえばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オレイル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。第一シェルポリマーにはスチレンが好ましい。

30

【0026】

第一および第二の疎水性ポリマーシェルを製造するのに適した酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルオキシプロピオン酸、（メタ）アクリルオキシプロピオン酸、イタコン酸、アコニット酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、モノメチルマレート、モノメチルフマレート、モノメチルイタコネートなどが挙げられる。酸前駆体、例えは無水物、例えは無水マレイン酸も包含される。アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

40

【0027】

第一シェルポリマーはコアポリマーを完全に封入する。コアポリマーの重量と第一シェルポリマーの重量の比は1:2から1:100である。第一シェルポリマーは50より高いガラス転移温度（「Tg」）を有する。第一シェルポリマーのTgが90より高いのが好ましい。

【0028】

第二のシェルポリマーは第一のシェルポリマーの存在下で形成される。第一のシェルポリマーが形成された後に形成された他のシェルポリマー組成物または形成されたタイコートが存在してもよいが、いずれの場合においてもこれらは第二のシェルポリマーが形成され

50

る前に形成される。第二のシェルポリマーは 10 から -50 のガラス転移温度を有し、第二のシェルポリマーは、第一のシェルポリマーと第二のシェルポリマーの合計重量の少なくとも 10 重量 % である。

【 0029 】

本発明におけるガラス転移温度 (T_g) は、Fox 式、すなわちモノマー M1 と M2 のコポリマーの T_g を計算するための式：

$$1 / T_g (\text{計算値}) = w(M1) / T_g(M1) + w(M2) / T_g(M2)$$

(式中、

T_g (計算値) はコポリマーについて計算されたガラス転移温度である

$w(M1)$ はコポリマー中のモノマー M1 の重量分率である

10

$w(M2)$ はコポリマー中のモノマー M2 の重量分率である

$T_g(M1)$ は M1 のホモポリマーのガラス転移温度である

$T_g(M2)$ は M2 のホモポリマーのガラス転移温度である

この計算に用いるすべての温度は °K で表す)

により計算される。

【 0030 】

ホモポリマーのガラス転移温度は、例えば、“Polymer Handbook” J. Brandrup および E. H. Immergut 編 (Interscience Publishers) に記載されている。

【 0031 】

本発明において用いる場合、「多段」または「シーケンシャル」乳化重合なる用語は、水性媒体中のあらかじめ形成されたラテックスまたは「シード」ポリマーの分散されたポリマー粒子が、1 またはそれ以上のその後の段階においてあらかじめ形成されたラテックスの分散された粒子を含む媒体中に導入された 1 またはそれ以上の連続したモノマー装入物の重合生成物が付着することによりサイズが増大した、乳化重合プロセスにより水性媒体中で調製されたポリマー（ホモポリマーおよびコポリマーを包含する）を意味する。

【 0032 】

「シード」ポリマーなる用語は、本発明においては最初に形成された分散液である水性エマルジョンポリマー分散液、すなわち、乳化重合の一段の生成物を意味するか、または逐次重合の最終段階を除く任意のその後の段階の最後で得られるエマルジョンポリマー分散液であってもよい。したがって、本発明においては乳化重合の少なくとも二つのその後の段階によりシェルで完全に封入される親水性コアポリマーは、それ自体を、シェル形成ポリマーがかかるシードポリマー粒子上に付着する次の段階における、シードポリマーと称することができる。

30

【 0033 】

第一の疎水性シェルポリマーは單一段またはシーケンシャル重合の一段階において製造されるか、またはタイコート層を必要としないで親水性コアポリマーの重合後の連続した複数の段階において製造することができる。本発明のプロセスにおける乳化重合の第一段階は、水性乳化重合媒体中に不溶性の小さな分散したポリマー粒子を含むシードポリマーの調製である。このシードポリマーは親水性モノマー成分を含有するかどうかによらず、ノニオン性コモノマーの有無に関わらず親水性コアポリマーがその上に形成される核を形成する微細なサイズの粒子を提供する。

40

【 0034 】

水溶性フリー ラジカル開始剤を水性乳化重合において用いることができる。適当な水溶性フリー ラジカル開始剤としては、過酸化水素；tert-ブチルペルオキシド；アルカリ金属、たとえばナトリウム、カリウムおよびリチウムの過硫酸塩；過硫酸アンモニウム；ならびにレドックス系を形成するためのかかる開始剤と還元剤、例えはアルカリ金属メタ亜硫酸水素塩、ヒドロ亜硫酸塩、および次亜硫酸塩をはじめとする亜硫酸塩；ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート；および還元糖の混合物が挙げられる。開始剤の量は、レドックス系中に導入されたモノマーの 0.01 重量 % から 2 重量 % であり、0.01

50

重量%から2重量%の還元剤を用いることができる。温度は10～100の範囲である。過硫酸塩系の場合において、温度は60から95の範囲であるのが好ましい。レドックス系において、温度は好ましくは30～85の範囲であり、60より低いのが好ましい。

【0035】

任意のノニオン性またはアニオン性乳化剤を単独または合わせて用いることができる。適当なノニオンタイプの乳化剤の例としては、*t e r t*-オクチルフェノキシエチルポリ(39)-エトキシエタノール、ポリエチレングリコール2000モノオレエート、エトキシル化ヒマシ油、酸化プロピレンおよび酸化エチレンのブロックコポリマー、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート、およびノニルフェノキシエチルポリ(40)エトキシエタノールが挙げられる。適当なアニオン性乳化剤の例としては、ラウリル硫酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、アルファ-オレфин(C_{14} - C_{16})スルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸誘導体のアンモニウムまたはアルカリ金属塩、脂肪酸、たとえばステアリン酸、アマニ油脂脂肪酸、およびココナツ油脂脂肪酸のアンモニウムまたはアルカリ金属塩、エトキシル化ノニルフェノールのリン酸エステルのアンモニウムまたはアルカリ金属塩、および*t e r t*-オクチルフェノキシエトキシポリ(39)エトキシエチルスルフェートナトリウム塩が挙げられる。特定の段階において形成されるポリマーの粘度平均分子量は100000、または連鎖移動剤を用いる場合にはそれ以下から数百万分子量までの範囲である。モノマーの重量に基づいて0.1重量%から20重量%の前記多エチレン性不飽和モノマーを酸ポリマーの製造において用いる場合、分子量は架橋が起こるかどうかに関わらず増加する。多エチレン性不飽和モノマーの使用は、多段ポリマーをコアの膨潤剤で処理する場合にコアポリマーが溶解する傾向を減少させる。範囲の低分子量部分、たとえば500000から20000までの分子量を有する親水性コアポリマーを製造するのが望ましいならば、多エチレン性不飽和モノマーを避け、その代わりに連鎖移動剤を、例えば0.05%から2%またはそれ以上用いることが最も実際的であり、その例は、アルキルメルカプタン、例えばsec-ブチルメルカプタンである。

【0036】

第一シェルポリマーまたは第二シェルポリマーの重合は、同じ反応容器内で行うことができ、該容器内で、コアの形成を行うかまたは分散されたコア粒子を含む反応媒体を別の反応容器に移すことができる。

【0037】

シェルポリマーを形成するために付着させるポリマーの量は、シェルポリマーが2またはそれ以上の段階で形成されるかどうかに関わらず、一般に多段ポリマー粒子の全体的なサイズが未膨潤状態(すなわち、pHを6またはそれ以上にあげる任意の中和の前)で100から2500ナノメートル、好ましくは200から1500ナノメートルになるようなものである。第二のシェルポリマーは第一シェルポリマーおよび第二のシェルポリマーの少なくとも15重量%、好ましくは少なくとも20重量%である。

【0038】

多段ポリマー粒子中の空隙は、疎水性シェルポリマーで完全に封入された親水性コアポリマーに、疎水性シェルポリマーが透過性である適当な膨潤剤を添加することにより形成することができる。

【0039】

好ましい態様において、空隙を有するポリマー粒子は、コアポリマーを適当な共役塩基および必要ならばシェルポリマーを透過する溶媒で膨潤させ、その後、膨潤した多段ポリマー粒子を乾燥することにより形成することができる。

【0040】

任意の形成された疎水性シェルポリマーにおいて用いられるモノマーおよびその相対的割合は、親水性コアポリマーの水性または気体状揮発性または固定塩基(fixed base)性膨潤剤に対して透過性になるようなものである。疎水性シェルポリマーを製造す

10

20

30

40

50

るためのモノマー混合物は、シェルポリマーの全重量に基づいて0.1重量%から10重量%の酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーを含む。しかしながら任意のシェルポリマー中の酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーの割合は、コアポリマー中の割合の三分の一を越えない。シェルポリマー中の酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーの含量はいくつかの機能を果たす：

- (1) 最終的なシーケンシャルポリマー分散液を安定化させる；
- (2) 疎水性シェルポリマーの親水性コアポリマーの膨潤剤に対する透過性を確実にする；および
- (3) 疎水性第一シェルポリマーを親水性コアポリマーと相溶化させて、コアを第一シェルで完全に封入できるようにする。

しかしながら、酸官能性モノマーの量が多いと、紙または板紙コーティングにおいて望ましくない感水性につながる可能性がある。

【0041】

シェルに浸透して親水性コアポリマーの親水性官能基を少なくとも部分的に(pHを少なくとも6から10に)中和し、これにより親水性コアポリマーを水和させることにより膨潤させる塩基性膨潤剤でポリマー粒子を処理する場合には、多段ポリマー粒子の親水性コアポリマーを膨潤させる。膨張は、コアの外側周辺部分がシェルの内側周辺の孔中に部分的に没入し、シェルおよび粒子全体を部分的に拡大または膨らませる。膨潤剤を乾燥により除去すると、コアの収縮により空隙が生じやすくなり、その程度はシェルのもとのサイズへの復元に対する抵抗力による。本発明において「空隙」とは、典型的には水性分散液においては水で、乾燥した中空球顔料においては空気で満たされたポリマーのない空間を意味する。

【0042】

好ましい態様において、未反応モノマーは実質的に重合が起こらないような条件下で膨潤剤と共に多段エマルジョンポリマーに提供される。1またはそれ以上の重合禁止剤の添加、1またはそれ以上の還元剤の添加、実質的にラジカルフラックスがなくなるまで十分な時間待つ、リアクターの中味を冷却してフリー・ラジカルの反応性を制限する、またはその組合せを包含するモノマーの実質的な重合が起こらないようにするための多くの手段がある。好ましい手段は、1またはそれ以上の重合禁止剤、例えばN,N-ジエチルヒドロキシルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン、p-フェニレンジアミン、フェナチアジン、アロオシメン、トリエチルホスファイト、4-ニトロソフェノール、2-ニトロフェノール、p-アミノフェノール、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシフリーラジカル、ヒドロキノン、p-メトキシヒドロキノン、t-ブチル-p-ヒドロキノン、2,5-ジ-t-ブチル-p-ヒドロキノン、1,4-ナフタレンジオール、4-t-ブチルカテコール、硫酸銅、硝酸銅、クレゾール、およびフェノールを添加することを含む。用いる場合、重合を実質的に停止するのに有効な量、一般にポリマー固形分に基づいて25から5000ppm、好ましくは50から3500ppmの量において重合禁止剤を用いることができる。

【0043】

親水性コアポリマーへの適当な膨潤剤としては、揮発性塩基、例えばアンモニア、水酸化アンモニウム、および揮発性低級脂肪族アミン、例えばモルホリン、トリメチルアミン、およびトリエチルアミンなど；固定または永久塩基、例えば水酸化カリウム、水酸化リチウム、亜鉛アンモニウム錯体、銅アンモニウム錯体、銀アンモニウム錯体、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどが挙げられる。溶剤、例えばエタノール、ヘキサン、オクタノール、TEXANOL溶剤および米国特許第4594363号に記載されているものを、固定または永久塩基の透過を助けるために添加することができる。

【0044】

親水性コアポリマーが完全に封入されている場合、これは1時間および室温の通常の分析条件下でアルカリ金属塩基で滴定されない。例において完全に封入されていることを証明するために、サンプルをシェル重合中に取り出し、水酸化ナトリウムで滴定することができる。

10

20

30

40

50

きる。

【0045】

第二のエマルジョンポリマーは、第一のエマルジョンポリマーの存在下で形成される；これは第一のエマルジョンポリマーと同じ反応容器中で形成することができるか、または第一のエマルジョンポリマーの形成において用いたのと異なる場所または時間または異なる条件下で形成することもできる。いずれの場合においても、第一のエマルジョンポリマーのコアポリマーが形成された後に、新しいミセル、そしてそれから新しい粒子を形成するのに十分な量の界面活性剤を導入するか、あるいは200ナノメートル未満の粒子直径を有する乳化重合したシードラテックスを導入することにより、第二のエマルジョンポリマーの形成を開始する。¹⁰ 200ナノメートル未満の粒子直径を有する乳化重合したシードラテックスを導入するのが好ましい。1 態様においては、コアポリマーの2重量%が形成された後に、新しい粒子を生じさせるのに充分な量の界面活性剤を重合反応に添加するか、あるいは200ナノメートル未満の粒子直径を有する乳化重合されたシードラテックスを重合反応に添加することにより、第二のエマルジョンポリマーが多段第一エマルジョンポリマーを形成するエマルジョンポリマーの存在下で形成される。次に、もしあれば第一のエマルジョンポリマーシェルモノマー混合物の残り、続いてもしあれば第二のエマルジョンポリマーシェルモノマーの残り、そして水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて0から90重量%の少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーを添加する。²⁰ (1) 第二のエマルジョンポリマーの形成が多段第一ポリマー粒子の第二のシェルポリマーの形成中に始まるならば、この段階での重合は第二のエマルジョンポリマーのシェルポリマーならびに新しく形成されたかまたは導入された粒子に対して蓄積するので、第二のエマルジョンポリマーシェルモノマー混合物の残りおよび水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて0から90重量%の少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーの全体的な組成は、第二のポリマーシェルの組成についての要件が満たされるようなものである；あるいは(2) 第二のエマルジョンポリマーの形成が多段第一エマルジョンポリマー粒子の第一のシェルポリマーの形成中に開始するならば、この段階での重合は第一エマルジョンポリマーの第一シェルポリマーならびに新しく形成されたかまたは導入された粒子に蓄積するので、第一のエマルジョンポリマーシェルモノマー混合物の残りおよび水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて0から90重量%の少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーの全体的な組成は、第一のポリマーシェルの組成についての要件が満たされるようなものであり、かつ、この段階での重合は第一のエマルジョンポリマーの第二のシェルポリマーならびに新たに形成されたかまたは導入された粒子に対して蓄積するので、第二のエマルジョンポリマーシェルモノマー混合物の残り、および水性ポリマー分散液の固形分重量に基づいて0から90重量%の少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーの残りとの全体の組成が、第二のポリマーシェルのための組成についての要件が満たされるようなものであるいう条件付で、0から90%モノマーは、第一のエマルジョンポリマーシェルを形成するのに適しているとして本明細書において列挙するノニオン性およびカルボン酸モノマーから選択することができる。すなわち、第二のエマルジョンポリマー粒子は2またはそれ以上の段において形成されるポリマーを含有することができるが、これらの段は幾何学的に付着する。各段中のモノマーを純粋なモノマーとして、またはモノマーエマルジョンとして、ワンショット、複数回の添加、連続した添加、またはその組合せにおいて添加することができる。好ましくは、連続的にモノマーエマルジョンを添加する。重合は、界面活性剤、開始剤、および本発明において開示される第一エマルジョンポリマーシェルを形成するための技術を用いて行われる。水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいてすべての添加されたモノマーの少なくとも95%の重合が行われる。³⁰

【0046】

別の態様において、200ナノメートル未満の粒子直径を有する乳化重合したシードラテックスは第二のエマルジョンポリマーの形成を開始するために用いることができるが、第一のエマルジョンポリマーの親水性コアポリマーの要件を満たし、第一のエマルジョンポリマーシェルモノマー混合物の残りと水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて0か⁴⁰ 50

ら 90 重量 % の少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーの全体的な組成は、第一のポリマーシェル組成の要件を満たす。この場合において、第二のエマルジョンポリマーは、乾燥すると、水性ポリマー分散液の塩基での中和を行った場合に空隙を有するが、第一のエマルジョンポリマーと異なる粒子サイズを有する粒子を形成する。

【 0 0 4 7 】

空隙を含む第一のエマルジョンポリマー粒子、および任意に第二のエマルジョンポリマーは、疎水性シェルポリマーで完全に封入されている場合に、親水性コアポリマーに、疎水性シェルポリマーが透過性である適当な膨潤剤を添加することにより形成される。

【 0 0 4 8 】

好みしい態様において、空隙を有するポリマー粒子は、コアポリマーを適当な共役塩基および必要ならばシェルポリマーが透過性である溶剤で膨潤させ、その後膨潤した多段ポリマー粒子を乾燥することにより形成することができる。

【 0 0 4 9 】

任意の形成される疎水性シェルポリマーにおいて用いられるモノマーおよびその相対的割合は、親水性コアポリマーの水性または気体状揮発性または固定塩基性膨潤剤に対して透過性であるようなものでなければならない。疎水性シェルポリマーを形成するためのモノマー混合物は、シェルポリマーの全重量にもとづいて 0.1 重量 % から 10 重量 % の酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーを含有する。しかしながら、酸官能性モノエチレン性不飽和モノマーの任意のシェルポリマー中の割合は、コアポリマー中の割合の三分の一を超えない。

【 0 0 5 0 】

多段ポリマー粒子の親水性コアポリマーは、シェルに浸透して少なくとも部分的に親水性コアポリマーの親水性官能基を (pH を少なくとも 6 から 10 に) 中和し、これにより親水性コアポリマーの水和により膨潤させる塩基性膨潤剤でポリマー粒子を処理した場合に膨潤する。膨張は、コアの外側周辺部分がシェルの内部周辺の任意の孔中に部分的に没入し、さらにシェルおよび粒子全体が部分的に膨張または膨らむことを包含する。膨潤剤を乾燥により除去すると、コアの収縮により空隙が生じる傾向があり、その程度はシェルがもとのサイズに戻ろうとする抵抗力に依存する。本発明において「空隙」とは、典型的には水性分散液においては水で満たされた、または乾燥した中空球状顔料においては空気で満たされたポリマーのない空間を意味する。

【 0 0 5 1 】

好みしい態様において、未反応モノマーは実質的に重合が起こらないような条件下で塩基性膨潤剤と共に多段エマルジョンポリマー粒子に提供される。1 またはそれ以上の重合禁止剤の添加、1 またはそれ以上の還元剤の添加、実質的にラジカルフラックスがなくなるまで十分な時間待つ、反応容器の内容物を冷却してフリー・ラジカルの反応性を制限する、またはその組合せを包含する、モノマーの実質的な重合が起こらないようにするための多くの手段がある。好みしい手段は、1 またはそれ以上の重合禁止剤、例えば N, N - ジエチルヒドロキシルアミン、N - ニトロソジフェニルアミン、2, 4 - ジニトロフェニルヒドラジン、p - フェニレンジアミン、フェナチアジン、アロオシメン、トリエチルホスファイト、4 - ニトロソフェノール、2 - ニトロソフェノール、p - アミノフェノール、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルペリジニルオキシフリーラジカル、ヒドロキノン、p - メトキシヒドロキノン、t - ブチル - p - ヒドロキノン、2, 5 - ジ - t - ブチル - p - ヒドロキノン、1, 4 - ナフタレンジオール、4 - t - ブチルカテコール、硫酸銅、硝酸銅、クレゾール、およびフェノールを添加することを含む。用いる場合、重合を実質的に停止するのに有効な量、一般にポリマー固形分に基づいて 25 から 500 ppm、好みしくは 50 から 3500 ppm の量において重合禁止剤を用いる。

【 0 0 5 2 】

親水性コアポリマーの適当な膨潤剤としては、揮発性塩基、例えばアンモニア、水酸化アンモニウム、および揮発性低級脂肪族アミン、例えばモルホリン、トリメチルアミン、およびトリエチルアミンなど；固定または永久塩基、例えば水酸化カリウム、水酸化リチウ

10

20

30

40

50

ム、亜鉛アンモニウム錯体、銅アンモニウム錯体、銀アンモニウム錯体、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどが挙げられる。溶剤、例えばエタノール、ヘキサンノール、オクタノール、TEXANOL（登録商標）溶剤および米国特許第4594363号に記載されているものを、固定または永久塩基の透過を助けるために添加することができる。

【0053】

親水性コアポリマーが完全に封入されている場合、これは1時間および室温の通常の分析条件下でアルカリ金属塩基で滴定されない。例において完全に封入されていることを証明するために、サンプルをシェル重合中に取り出し、水酸化ナトリウムで滴定することができる。

【0054】

別の態様において、親水性コアポリマーは、水性ポリマー分散液が塩基で中和される場合には、米国特許第5527613号の記載にしたがって完全に封入されたシェルが破裂して、粒子表面と内部、すなわちコアまたは空隙、との間を連絡する少なくとも一つの孔を有する粒子が生じる程度まで膨潤することができ、それと共に異なる粒子サイズを有する第二のエマルジョンポリマーが提供される。別の態様において、米国特許第5409776号の記載にしたがって形成された粒子は不完全であるが実質的にシェルポリマーにより封入された親水性コアポリマーを含む。この場合、ポリマーは膨潤して、粒子の表面と粒子の内部、すなわちコアまたは空隙、との間を連絡する少なくとも一つの孔を有する粒子を提供することができ、異なる粒子サイズを有する第二のエマルジョンポリマーがそれと共に提供される。さらなる態様では、複数のコアが多段ポリマー粒子中に提供され、これは、乾燥した場合に複数の空隙を有する粒子を提供し、これと共に異なる粒子サイズを有する第二のエマルジョンポリマーが提供される場合を意図する。さらに、コアポリマーが本発明の酸官能基含有コアポリマーの前駆体であり、その後、シェルポリマーの形成前、形成中または形成後に米国特許第5041464号；第5157084号；および第5216044号の記載にしたがってコアポリマーを加水分解するなどの手段により本発明の酸官能基含有コアポリマーに変換され、異なる粒子サイズを有する第二のエマルジョンポリマーがこれと共に提供されることも意図する。

10

20

【0055】

本発明の第二の態様において、水性ポリマー分散液を形成するプロセスが提供される。このプロセスにおいて、ポリマー粒子はまず乳化重合し、続いて最初に形成された粒子の存在下で比較的大きな、乾燥した場合に空隙を有する多段粒子を形成することにより形成される。ポリマー組成物、乳化重合成分および技術、ならびに膨潤工程は、本発明の第一の態様のプロセスの第一のエマルジョンポリマーのコアおよびシェルポリマーの形成と同じものである。

30

【0056】

本発明の第三の態様において、(a)水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて95-25重量%、好ましくは90-40重量%、より好ましくは85-50重量%の150から3000ナノメートル、好ましくは200-2000ナノメートル、より好ましくは200-1500ナノメートルの平均粒子直径を有する第一のエマルジョンポリマーと、(b)水性ポリマー分散液の固形分の重量に基づいて5-75重量%、好ましくは10-60重量%、より好ましくは15-50重量%の、40から600ナノメートル、好ましくは75-500ナノメートル、より好ましくは100-400ナノメートルの平均粒子直径を有する第二のエマルジョンポリマーを含む水性ポリマー分散液であって、第一の乳化重合ポリマーの平均粒子直径の第二の乳化重合ポリマーの平均粒子直径との比が1.2から6.0、好ましくは1.4から5.0、より好ましくは1.9から4.0であり、少なくとも第一のエマルジョンポリマー粒子は、乾燥した場合に少なくとも一つの空隙を有し、該水性ポリマー分散液が本明細書に開示するような本発明の第一または第二の態様例のプロセスにより形成されている、水性ポリマー分散液が提供される。

40

【0057】

本発明の第四の態様において、本発明の第三の態様の水性ポリマー分散液を含む水性紙ま

50

たは板紙コーティング組成物が提供される。

【0058】

本発明の水性紙または板紙コーティング組成物は、本発明の水性ポリマー分散液と、任意に当業界で一般的であるバインダー、水、顔料およびコーティング助剤を含む。紙および板紙コーティングにおいて用いられる主な顔料は、典型的にはクレーおよび／または炭酸カルシウムであるが、他の無機または有機顔料、例えば離層クレー、焼成クレー、二酸化チタン、炭酸カルシウム、および固体ポリスチレン粒子なども包含されることができる。本発明のコーティングは、顔料を用いる場合には、典型的には本発明の水性ポリマー分散液の乾燥重量と紙または板紙コーティング中の顔料の乾燥重量に基づいて2%から25%の本発明の水性ポリマー分散液を含む。

10

【0059】

紙または板紙コーティングにおいて用いられるバインダーは、水中溶液または分散液の形態の天然または合成ポリマー、例えばデンプン、ヒドロキシエチル化澱粉、タンパク質、ポリビニルアセテート、ポリ(スチレン/アクリレート)およびポリ(スチレン/ブタジエン)である。バインダーは、用いられる場合には、全量が乾燥顔料の重量に基づいて乾燥重量の3-20%で典型的に用いられる。

【0060】

紙または板紙コーティングにおいて用いられるコーティングアジュvantは任意に架橋剤、潤滑剤、増粘剤、レオロジー改良剤、緩衝剤、殺菌剤、顔料分散剤、界面活性剤、およびワックスを含むことができる。

20

【0061】

水性コーティングは、紙および板紙コーティング分野で一般的な技術により製造される。着色コーティングについては、顔料を、例えばCOWELEミキサーにより得られるような高剪断下で水性メディア中によく分散させる。本発明の水性ポリマー分散液とバインダーを低剪断攪拌下で所望により他のコーティングアジュvantと共に添加する。水性着色コーティングの固形分は40重量%から70重量%である。水性着色コーティング組成物の粘度はBrookfield粘度計(LVT型、12rpmでスピンドル#3を使用)で測定して1000mPasから5000mPasであり;用途により適した粘度はかなり異なる。

【0062】

30

典型的には着色された水性コーティングを有するコート紙または板紙は、片面または両面に施用される。未コート紙または板紙基体は典型的には20-350g/m²の基本重量を有し、コーティングは典型的には片面あたり4-30g/m²の量において公知のコーティング法、たとえばトレーリングブレードコーティー(trailing blade coater)、サイズプレス(size press)、およびエアナイフコーティー(ai knife coater)を用いて施用される。紙または板紙コーティングは、典型的には50~100の温度で乾燥され、その後、常温または高温でカレンダー加工することができる。

【0063】

別の態様において、本発明の水性ポリマー分散液を、任意にさらなる成分と共に、例えばサイズプレスまたは含浸浴を用いて紙または板紙を処理することにより紙または板紙のシート中に組み入れる。

40

【0064】

別の態様において、本発明の水性ポリマー分散液を、形成された紙または板紙の湿潤、または未乾燥シート中に組み入れることが意図される。すなわち、本発明の水性ポリマー分散液は、纖維からシートまたはボードを形成する間にウェットエンドにおいてシート中に組み入れられる。一般に、主にセルロース纖維パルプスラリーが提供され、本発明の水性ポリマー分散液を添加し、混合し、変性されたスラリーを当業界で一般的な技術により抄紙機で湿潤シートに形成し、該シートを乾燥する。

【0065】

50

本発明の第五の態様において、本発明の第三の態様の水性ポリマー分散液を含む水性塗料組成物が提供される。本発明の水性塗料分散液は本発明の水性ポリマー分散液と、当業界で一般的なように、任意にバインダー、水、顔料、およびコーティングアジュバントを含む。水性塗料組成物は、コーティング分野で一般的な技術により調製される。まず、所望により顔料を例えば C O W E L S ミキサーにより得られるような高剪断下で水性媒体中によく分散させるか、またはあらかじめ分散させた着色料を用いるか、またはその両方を併用できる。次に、本発明の水性ポリマー分散液を低剪断攪拌下で所望により他のコーティングアジュバントと共に添加する。水性コーティング組成物は、本発明の水性ポリマー分散液および任意の顔料に加えて、フィルム形成性または非フィルム形成性溶液またはラテックスポリマーを多段エマルジョンポリマーの 0 重量 % から 5 0 0 重量 % の量において含み、また公知のコーティングアジュバント、例えば乳化剤、造膜助剤、可塑剤、凍結防止剤、硬化剤、緩衝剤、中和剤、増粘剤、レオロジー改良剤、保湿剤、湿潤剤、殺菌剤、消泡剤、UV 吸收剤、蛍光増白剤、光または熱安定剤、殺菌剤、キレート化剤、分散剤、着色剤、ワックス、撥水剤、および酸化防止剤を含むことができる。
10

【 0 0 6 6 】

水性塗料組成物の固体分は、10 体積 % から 70 体積 % である。水性塗料組成物の粘度は、Brookfield 粘度計で測定して 50 センチポアズから 5 0 0 0 0 センチポアズであり、用途により適した粘度はかなり異なる。

【 0 0 6 7 】

公知のコーティング施用法、例えばブラッシング (blushing)、ローリング (rolling)、およびスプレー法、例えばエアアトマイズドスプレー (air - atomized spray)、エアアシisted スプレー (air assisted spray)、エアレススプレー (airless spray)、高体積低圧スプレー、およびエアアシisted エアレススプレー (air-assisted airless spray) を用いることができる。水性塗料組成物は、典型的には、基体、例えば木材、金属、プラスチック、セメントタイト基体、例えばコンクリート、スタッコ、およびモルタル、あらかじめ着色または下塗りした表面、および風化した表面に施用される。基体に、公知コーティング施用法、例えばブラシ、ペイントローラー、およびスプレー法、例えばエアアトマイズドスプレー、エアアシisted スプレー、エアレススプレー、高体積低圧スプレー、およびエアアシisted エアレススプレーにより水性塗料組成物を施用することができる。
20
30

【 0 0 6 8 】

水性塗料組成物の乾燥は、周囲条件下、例えば 0 ~ 35 で進行させることができ、あるいはコーティングを高温、例えば 35 ~ 150 で乾燥させることができる。

【 0 0 6 9 】

実験法

粒子サイズの測定

市販の装置、CHDF 2000 (Materc Applied Science から入手可能) を用いた。CHDF 2000 は Materc Applied Science から入手した中程度の大きさのキャピラリーおよび 220 nm UV 光検出装置を備えていた。安息香酸ナトリウムを基準マーカーとして用いた。Materc Applied Science から入手した GR - 500 (2X) 濃縮物を脱イオン水で 1 : 10 に希釈することによりキャリヤー液を調製した。35 に維持した中程度の大きさのキャピラリーを行い、キャリヤー液流量 1.4 mL / 分で CHDF 2000 を用いた。市販の NIST トレース可能な粒子サイズ標準単分散系ポリスチレンラテックスを用いて粒子サイズについて校正した。CHDF 分析のために、ラテックスサンプルをキャピラリーに注入する前にキャリヤー液で 0.25 重量 % から 0.5 重量 % に希釈した。
40

【 0 0 7 0 】

粒子サイズ校正に基づいて、未処理のフラクトグラムデータを粒子 % (重量) 対粒子サイズのプロットに変換した。存在する粒子モードの粒子サイズを粒子 % 対粒子サイズのプロ
50

ットにおけるピークから決定し、二つのモードの相対量を相対的なピークの積分値により求めた。

【0071】

遠心試験法

ポリマー分散液の一部を全固形分18%に希釈し、希釈された分散液35グラムを50m¹遠心管中で透明な上清が得られるような条件下で遠心分離し、これをデカントし、秤量した。サンプルを24000rpmで75分間Sorval SA-300Aローター中で遠心分離することで典型的には十分である。EP915108Aに開示されているようにして固体粒子の上清データから外挿して、上清の重量が24.8グラムより少ないとすることは、中空粒子が存在することを示す。

10

本発明において用いられる略号：MMA=メチルメタクリレート；AA=アクリル酸；MAA=メタクリル酸；BA=ブチルアクリレート；Sty=スチレン

【0072】

実施例1 水性ポリマー分散液の調製

櫛型攪拌機、熱電対、窒素導入口、および還流凝縮器を備えた5リットルの丸底フラスコに、1161gの熱脱イオン水、1.2gの過硫酸ナトリウム、および米国特許第5494971号の実施例0の手順に従って調製しておいたポリマー組成が60MMA/40MAAであり、固形分が31%である318.4gの390nmラテックスシードを導入した。135gの脱イオン水、1.65gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(23%)、および786.2gのスチレンからなる第一モノマーエマルジョンを調製した。この第一モノマーエマルジョンをゆっくり添加し始め、同時に108gの脱イオン水中2.9gの過硫酸ナトリウムをゆっくり添加した。混合物を85に維持しながら4.4gのアクリル酸の85gの脱イオン水中溶液を25分かけて添加した。123gのこの第一モノマーエマルジョンが残るまで反応温度を92に保ちながら、第一モノマーエマルジョンの添加をさらに77分間続け、残りのエマルジョンを保存した。次に、固形分が33%である17.3gの40nmラテックスシードをリアクターに添加した。26.4gの脱イオン水、25.8gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(23%)、237.2gのBA、44.5gのスチレン、および14.8gのメタクリル酸からなる第二のモノマーエマルジョンを次に、反応温度を94に維持しながら38分かけて添加した。重合禁止剤、保存した第一モノマーエマルジョン、および960グラムの脱イオン水を次に85に維持されたリアクターに添加した。48gの水性アンモニア(28%)、29.9gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、および1.6gの界面活性剤の57.5gの脱イオン水中溶液を添加した。20分後、0.009gの硫酸鉄六水和物と0.009gVerseneの5.9gの脱イオン水中溶液を添加し、続いて1.4gのtert-ブチルヒドロペルオキシド(70%)の24gの脱イオン水中溶液および1.7gのイソアスコルビン酸の24gの脱イオン水中溶液を添加した。15分後、1.4gのtert-ブチルヒドロペルオキシド(70%)の24gの脱イオン水中溶液および1.7gのイソアスコルビン酸の24gの脱イオン水中溶液をリアクターに添加した。反応混合物を冷却し、殺菌剤を添加し、反応生成物をろ過して、すべての形成された凝縮物を除去した。

20

【0073】

表1.1：実施例1の合成パラメータ

【表1】

30

40

サン プル	第一のエ マルジョ ンポリマ ー	コア シードの 部	第二のエ マルジョ ンポリマ ー	第二シ ード (部) / MAA 重量%	第二シ ード添 加ポイ ント (%モ ノマ ー)	モノマー組成
						10
1	390	9.1	40	0.53/1.3	63.1	9 (95.4Sty/4.6AA) //54.1 (100Sty) //27.3 (80BA/15Sty/5MAA) //9.6 (100Sty)

【0074】

表1.2：実施例1の特性パラメータ

【表2】

サンプル	CHDF データ			遠心機データ		他の物理的性質	
	大モード サイズ (nm)	小モード サイズ (nm)	小モード 分率 (%)	上清重量 (g)	%TS	pH	粘度 (cps)
1	780	50	5	16.8	26.1	9.0	1000

注：水性ポリマー分散液を18% 固形分まで希釈し、透明上清を得るために遠心分離し、デカントし、秤量することにより遠心分離を行った。

【0075】

実施例2 水性ポリマー分散液の調製

櫛型攪拌機、熱電対、窒素導入口、および還流凝縮器を備えた5リットルの丸底フラスコに、1116.2 g の熱脱イオン水、1.2 g の過硫酸ナトリウム、および米国特許第5494971号の実施例0の手順に従って調製しておいたポリマー組成が60MMA/40M A Aであり、固体分が31%である318.4 g の390 nmラテックスシードを導入した。135 g の脱イオン水、1.65 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(23%)、および786.2 g のスチレンからなる第一モノマーEマルジョンを調製した。この第一モノマーEマルジョンをゆっくり添加し始め、同時に108 g の脱イオン水中2.9 g の過硫酸ナトリウムをゆっくり添加した。混合物を85℃に維持しながら4.4 g のアクリル酸の108 g の脱イオン水中溶液を25分かけて添加た。123 g のこの第一モノマーEマルジョンが残るまで反応温度を92℃に保ちながら、第一モノマーEマルジョンの添加をさらに65分間続け、残りのEマルジョンを保存した。47.3 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(23%)および6 g の脱イオン水の溶液をリアクターに添加した。26.4 g の脱イオン、25.8 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(23%)、237.2 g のブチルアクリレート、44.5 g のスチレン、および14.8 g のメタクリル酸からなる第二のモノマーEマルジョンを次に反応温度を94℃に維持しながら40分かけて添加した。重合禁止剤、保存した第一モノマーEマルジョン、および960グラムの脱イオン水を次に85℃に維持されたリアクターに添加した。40 g の水性アンモニア(28%)、29.9 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、およ

30

40

50

び 1 . 6 g の別の界面活性剤の 5 7 . 5 g の脱イオン水中溶液を添加した。20分後、0 . 0 0 9 g の硫酸鉄六水和物と 0 . 0 0 9 g Versene の 9 . 8 g の脱イオン水中溶液を添加し、続いて 1 . 4 g の tert - ブチルヒドロペルオキシド (70%) の 2 4 g の脱イオン水中溶液および 1 . 7 g のイソアスコルビン酸の 2 4 g の脱イオン水中溶液をリアクターに添加した。15分後、1 . 4 g の tert - ブチルヒドロペルオキシド (70%) の 2 4 g の脱イオン水中溶液および 1 . 7 g のイソアスコルビン酸の 2 4 g の脱イオン水中溶液をリアクターに添加した。反応混合物を冷却し、殺菌剤を添加し、反応生成物をろ過して、すべての形成された凝縮物を除去した。

【0076】

実施例3 水性ポリマー分散液の調製

10

実施例3を実施例2のプロセスにしたがって調製した。実施例2 - 3の合成パラメータを表3 . 1に示し、実施例2 - 3の特性パラメータを表3 . 2に示す。

【0077】

表3 . 1 実施例2 - 3の合成パラメータ

【表3】

サン プル	第一エマ ルジョン ポリマー コアシー ドサイズ (nm)	コアシー ド (部)	界面活性剤の 添加	組成
2	390	9.1	63.1%シェル モノマー添加 後に 1.0%DS-4 を 添加	9 (95.4Sty/4.6AA) // 54.1 (100Sty) // 27.3 (80BA/15Sty/5MAA) // 9.6 (100Sty)
3	390	9.1	63.1%シェル モノマー添加 後に 0.55%DS-4 を添加	9 (95.4Sty/4.6AA) // 54.1 (100Sty) // 27.3 (80BA/15Sty/5MAA) // 9.6 (100Sty)

20

30

【0078】

表3 . 2 実施例2 - 3の特性

40

【表4】

サンプル	CHDF データ			遠心機データ	他の物理的性質			
	大モード サイズ (nm)	小モード サイズ (nm)	小モード 分率 (%)		上清重量 (g)	%TS	pH	粘度 (cps)
2	760	300	48	12.4	26.5	9.1	13400	10
3	760	260	55	13.9	26.6	9.1	3750	

【0079】

実施例4 水性ポリマー分散液の調製

実施例4 の調製

櫂型攪拌機、熱電対、窒素導入口、および還流凝縮器を備えた5リットルの丸底フラスコに、1200gの熱脱イオン水、3.8gの過硫酸ナトリウム、および米国特許第5494971号の実施例0の手順に従って調製しておいたポリマー組成が60MMA/40M A Aであり、固体分が32.3%である186.0gの400nmラテックスシードを導入した。25gの脱イオン水、1.5gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(23%)、5.4gのブチルメタクリレート、53.4gのメチルメタクリレート、および1.2gのメタクリル酸からなる第一モノマーEmulsionを調製した。この第一モノマーEmulsionをリアクターにゆっくり添加し、78-80で35分で完了した。145gの脱イオン水、2.7gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(23%)、406.8gのスチレン、2.4gのカルボン酸界面活性剤、および1.2gのアリルメタクリレートからなる第二のモノマーEmulsionと共に、1.0gの過硫酸ナトリウムの10gの脱イオン水中コフィード溶液(c o - f e e d s o l u t i o n)をリアクターに供給した。モノマーEmulsion #2およびコフィード溶液が完了したら、52.4gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(23%)、および50gの脱イオン水の溶液をリアクターに添加した。40gの脱イオン水、2.0gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(23%)、58.8gのブチルアクリレート、58.8gのスチレン、および2.4gのメタクリル酸からなる第三のモノマーEmulsionを次に反応温度を91に上昇させながら10分かけてリアクターに添加した。モノマーEmulsion #3が完了すると、重合禁止剤をリアクターに添加し、21gの脱イオン水、1gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(23%)、および72gのスチレンからなる第四のモノマーEmulsionを、反応を85に維持しながらリアクターに5分かけて添加した。42gの水性アンモニア(28%)、および50gの脱イオン水の溶液を添加した。10分後、0.02gの硫酸鉄六水和物と0.02g Verseneの22gの脱イオン水中溶液をリアクターに添加した。この後、1.5gのtert-ブチルヒドロペルオキシド(70%)の30gの脱イオン水中溶液を添加した。次に0.75gのイソアスコルビン酸の30gの脱イオン水中溶液をリアクターに添加した。反応混合物を冷却し、殺菌剤を添加し、反応生成物をろ過して、すべての形成された凝縮物を除去した。最終ラテックスは、固体分25.0%、pH9.9、Brookfield粘度180cpsであった。

【0080】

実施例5 水性塗料組成物の調製および評価

グラインド成分(顔料、分散剤、消泡剤、補助溶剤など)を高速で混合した(Cowellsミキサー)。低速で、グラインド物をラテックス、バインダー、造膜助剤、増粘剤、ならびに下記のさらなる消泡剤およびアンモニア中和剤でレットダウンした。実施例4の水

性ポリマー分散液サンプルを塗料中に混合し、これを所望の最終固体体積になるように水で希釈した。2種の塗料を調製し、一方は臨界未満PVCフラット／シーン(flat/sheen)処方(表5.1)であり、他方は臨界以上PVCフラット処方である(表5.2)。2種の塗料のフィルムをドローダウンし、着色力(tin strength)について試験した。さらに、前記臨界以上PVCフラット塗料のフィルムを耐摩耗性について試験した。

【0081】

表5.1 実施例4の水性ポリマー分散液を含むフラット／シーン処方

物質名	重量(g)	
グラインド：		10
水	30.00	
ポリエチレングリコール	60.61	
分散剤(TAMOL 1124)(50.0%)	4.92	
界面活性剤(TRITON CF-10)	1.00	
消泡剤(COLLOID 643)	2.00	
殺菌剤(KATHON LX 1.5%)	2.00	
Rozone 2000	6.00	
二酸化チタン(TI-PURE R-706)	200.00	
MINEX 4	100.00	
DIAFIL 525	25.00	20
Lampblack(COLORTREND 8807)	10.40	
レットダウン：		
アクリル系ラテックス(RHOPLEX ML-200)	306.13	
造膜助剤(TEXANOL)	9.55	
消泡剤(COLLOID 643)	2.00	
水性アンモニア(28%)	2.00	
増粘剤(NATROSOL 250 MHR(2.5%))	134.24	
レオロジー改良剤(ACRYSOL RM-2020)	9.44	
水	75.00	
実施例4分散液	81.33	30
水	30.35	
塗料特性		
顔料体積含有量	4.9	
固形分体積	34.7	
フィルム特性測定値		
着色力	46.0	

【0082】

本発明の実施例4の水性ポリマー分散液をペイントに処方して、許容できる着色力の塗料を得た。

【0083】

表5.2 実施例4の水性ポリマー分散液を含むフラット処方

物質名	重量(g)	
グラインド：		40
水	100.00	
分散剤(TAMOL 731A(25%))	0.44	
KTPP(100.0%)	0.99	
界面活性剤(TRITON CF-10)	0.10	
消泡剤(COLLOID 643)	0.15	
ポリエチレングリコール	0.87	
水性アンモニア(28%)	0.15	50

レオロジー改良剤 (A C R Y S O L T T - 9 3 5)	0 . 6 3
二酸化チタン (T I - P U R E R - 9 0 2)	6 . 4 6
クレー (A S P - 4 0 0)	6 . 6 6
C E L I T E 2 8 1	1 . 3 1
スノーフレーク炭酸カルシウム	7 . 5 7
L a m p b l a c k (C O L O R T R E N D 8 8 0 7)	0 . 5 2
レットダウン :	
水	5 . 0 2
R e s 6 6 1	7 . 9 9
T E X A N O L	0 . 4 0
レオロジー改良剤 (A C R Y S O L T T - 9 3 5)	0 . 1 7
塗料特性	
顔料体積含有量	7 1
固形分体積	3 2 . 0
フィルム特性測定値	
着色力	4 8 . 3
スクラブ (第一カット)	4 6
スクラブ (第一线)	5 9
実施例 4 分散液	3 . 5 0
水	5 . 0 3

【 0 0 8 4 】

本発明の実施例 4 の水性ポリマー分散液をペイントに処方して、許容できる着色力を有する塗料を得た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 151/00 (2006.01) C 0 9 D 151/00

(74)代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

(72)発明者 ジェームズ・キース・バードマン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 18054, グリーン・レーン, ウォールナット・ストリート・
116

(72)発明者 ロバート・ミッセル・ブランケンシップ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 19438, ハーレーズビル, セント・クレア・レーン・914

(72)発明者 ウィリアム・クリストファー・フィンチ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 19422, ブルー・ベル, ラムズゲート・コート・82

審査官 吉澤 英一

(56)参考文献 特開平 11-349839 (JP, A)
特開平 05-170802 (JP, A)
特開平 04-211411 (JP, A)
特表平 07-509755 (JP, A)
特開昭 61-152897 (JP, A)
特開平 02-064103 (JP, A)
国際公開第 00/068304 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/22

C08F 6/14

C08F 8/44

C08F 291/00