(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3779375号

(P3779375)

(45)発行日　平成18年5月24日(2006.5.24)　(24)登録日　平成18年3月10日(2006.3.10)

(51)Int.Cl.		F I	
C09D 4/02	(2006.01)	C09D	4/02
C09D 5/02	(2006.01)	C09D	5/02
C09D 133/08	(2006.01)	C09D	133/08
C09D 155/00	(2006.01)	C09D	155/00

請求項の数 6　(全 19 頁)

(21)出願番号	特願平8-111745
(22)出願日	平成8年5月2日(1996.5.2)
(65)公開番号	特開平8-302238
(43)公開日	平成8年11月19日(1996.11.19)
審査請求日	平成11年11月26日(1999.11.26)
(31)優先権主張番号	434108
(32)優先日	平成7年5月3日(1995.5.3)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　590000824
ナショナル　スターチ　アンド　ケミカル　インベストメント　ホールディング　コーポレイション
アメリカ合衆国，デラウェア　１９７２０，ニューキャッスル，ユニケマ　ブールバード　１０００
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100108110
弁理士　日野　あけみ
(74)代理人　100088269
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】揮発性の凝集剤及び凍結－融解添加剤を含まないラテックス結合剤並びに塗料

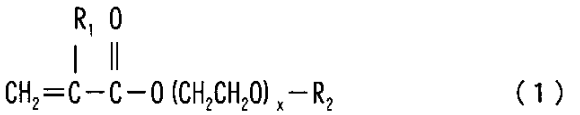
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

凍結－融解安定性ラテックス結合剤であって、

（ａ）（ｉ）構造式（１）

【化１】



（１）

（式中R_1及びR_2は独立してＨまたはCH_3で、Ｘは４～２５である）の重合性ポリエチレングリコールモノマーであって、揮発性の凍結－融解添加剤を用いずにラテックス結合剤に凍結－融解安定性を付与するのに有効な量であって、全モノマー１００重量部につき１～２．５重量部の量で存在する重合性ポリエチレングリコールモノマー

（ii）前記重合性ポリエチレングリコールモノマーと共重合性の少くとも１種のアクリルエステルモノマー

(iii)全モノマー１００重量部につき０～４０重量部のスチレンモノマー

（iv）ラテックス結合剤に機械的安定性を付与するのに有効な量であって、全モノマー

１００重量部につき０～２重量部の量で存在するアニオン性モノマー、及び
（ｖ）全モノマー１００重量部につき０～２重量部の湿潤接着性モノマー
の重合物である重合体
（ｂ）水、並びに
（ｃ）前記重合体を水中に分散させるのに有効な量で存在する、アニオン性、カチオン性及び非イオン性乳化剤からなる群から選択される乳化剤を含んでなり、前記重合体はラテックス塗料組成物において結合剤として用いられるラテックス結合剤として有効な量でラテックス結合剤中に存在し、前記ラテックス結合剤はラテックス塗料組成物において結合剤として用いるのに十分である耐ブロッキング性、耐磨耗性、凍結－融解安定性及び機械的安定性を示し、前記アニオン性ポリマーの最低フィルム形成温度は５℃よりも低い、ラテックス結合剤。

【請求項２】
重合性ポリエチレングリコールモノマーのエチレンオキシド部分の分子量が２００～１，０００である請求項１に記載のラテックス結合剤。

【請求項３】
アクリルエステルモノマーが、α，β－エチレン性不飽和C_2－C_6モノカルボン酸のC_1－C_{10}アルキルエステル、α，β－エチレン性不飽和C_2－C_6－モノカルボン酸のヒドロキシC_1－C_4アルキルエステルおよびα，β－エチレン性不飽和C_4－C_8ジカルボン酸のC_4－C_8アルキルジエステルからなる群より選択されるものである請求項１に記載のラテックス結合剤。

【請求項４】
揮発性凍結－融解添加剤を実質的に含まないラテックス結合剤である請求項１に記載のラテックス結合剤。

【請求項５】
揮発性の凝集剤を実質的に含まないラテックス結合剤である請求項１に記載のラテックス結合剤。

【請求項６】
揮発性の凝集剤を実質的に含まないラテックス結合剤である請求項４に記載のラテックス結合剤。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ラテックス塗料に用いるためのラテックス結合剤、揮発性の凝集剤及び揮発性の凍結－融解添加剤を含まないラテックス塗料組成物並びにこのようなラテックス組成物を調製する方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
水性ラテックス塗料における所望の性質、すなわち、長い季節的な変動の範囲にわたる塗装に十分なだけの低温で用いることができ、凍結及び融解の繰り返しのサイクルに耐え、そして、所期の塗装において粘着性またはブロッキング及び吸塵性を回避するのに十分な固さのフイルムを形成することができるという性質を揮発性の凝集溶剤及び凍結－融解添加剤をラテックスを基剤とする塗料配合物に添加することによって高める。これらの凝集溶剤、たとえば、ブチルカルビトールアセテート及び３－ヒドロキシ－２，２，４－トリメチルペンチルイソブチレート並びに凍結－融解添加剤、たとえば、プロピレングリコール及びエチレングリコールは、水を含まない塗料の１リットルにつき３６０ｇ（１ガロンにつき３ポンド）までの量で存在する揮発性の有機化合物（ＶＯＣ）である。ＶＯＣが環境に有害であるという一般的な認識とともに、揮発性の凝集溶剤または凍結－融解添加剤のないラテックスを基剤とする塗料に対するニーズがある。

【０００３】
ラテックス塗料は、ラテックス結合剤をフイルム形成剤並びにラテックス塗料において用

いられる顔料、充てん剤及びその他同種のものの結合剤として用いる。ラテックス結合剤は一般的に乳化重合体を含む。ラテックス塗料に用いられるラテックス結合剤はできる限り低いフイルム形成温度（ＭＦＦＴ）及びできるだけ高いガラス転移温度（Ｔｇ）を持たなければならないという理由で、凝集溶剤が必要とされる。ＭＦＦＴは溶剤の基剤である水が蒸発する時にラテックス結合剤の重合体粒子が、相互に凝集し、連続的なフイルムを形成する最も低い温度である。低いＭＦＦＴを有する重合体は塗料を塗布できる温度条件を広げる。Ｔｇは、重合体が無定形で軟かくそして粘着性の状態から、ガラス状の固い（ｈａｒｄ）そして堅い（ｒｉｇｉｄ）状態に変化する温度である。高Ｔｇ値を有する重合体は、固く、耐磨耗性で耐ブロッキング性の塗膜をもたらすだろう。揮発性の凝集溶剤は、塗布に対して所望の低ＭＦＦＴを満たすように効果的に重合体のＴｇを低下させ、次いで通常の周囲条件の温度、湿度及び気圧のもとで、高Ｔｇフイルムを残して、やがては拡散し、そして揮発する。凍結－融解添加剤は、輸送及び貯蔵の間、単純に凍結－融解安定性を付与するために添加される。

【０００４】

塗料配合物中に存在する顔料または充てん剤は、塗装フイルムに耐ブロッキング性をもたらす。塗膜の固さと顔料の量の関係は、単位容積の樹脂中の顔料の部分の容積である、顔料容積濃度（ＰＶＣ）によって表わされる。したがって、半光沢塗料のような低ＰＶＣ塗料は比較的に低レベルの顔料を含み、サテンから艶なし塗料のような高ＰＶＣ塗料組成物は、高レベルの顔料を含む。低ＰＶＣ塗料配合物における低Ｔｇ及び低ＭＦＦＴを有する重合体はブロッキングの傾向を示すだろう。一方、軟質ラテックスは、高ＰＶＣ塗料配合物において耐ブロッキング性を示すだろう。低ＰＶＣ塗料配合物においては、重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）が塗膜の固さを決定する。高ＰＶＣ塗料配合物においては、顔料が塗膜の固さを決定する。重合体のＴｇはフォックス（Ｆｏｘ）式を用いて計算できる。１／Ｔｇ（重合体）＝$W_{(a)}$／$Tg_{(a)}$＋$W_{(b)}$／$Tg_{(b)}$＋…、式中、$W_{(a)}$及び$W_{(b)}$はコモノマー（ａ）及び（ｂ）の部分重量（ｗｅｉｇｈｔ　ｆｒａｃｔｉｏｎ）であり、$Tg_{(a)}$及び$Tg_{(b)}$は、それぞれ単独重合体（ａ）及び（ｂ）についてのガラス転移温度である。種々の単独重合体についてのガラス転移温度は、Ｊ．Ｂｒａｎｄｕｐ及びＥ．Ｈ．Ｉｍｍｅｒｇｕｔの「重合体ハンドブック（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ）第２版」第１３９～１９２ページ（Ｊｏｈｎ　Ｗｉｌｅｙ　＆　Ｓｏｎｓ，　Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ（１９７５））を含む多くの文献で得られる。

【０００５】

有機溶剤塗料系においては、研究者は習慣的に用いられるアニオン界面活性剤の代りに界面活性剤の混合物を用いることによって、凍結－融解問題を除去しようと努めてきた。たとえば、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤及び非イオン界面活性剤を規定された比率で混合することによって粘度安定性ラテックスを作る方法が知られている。しかしながら、混合系は他の種々の観点から満足なものではない。非イオン界面活性剤を共重合することにより、主体的に安定なラテックス粒子を製造することは既知である。アルキル基が８から２４の炭素原子を含む、アルキロキシグリコールの共重合性エステルの合成並びに、乳化重合における乳化剤及び安定剤としてそれらを用いることが報告されている。多くの揮発性の凝集溶剤の環境及び健康に潜在的に不利な影響についての関心が増大している。所望の硬度特性、低温での十分なフイルム形成性及び柔軟性を付与する重合体をラテックス塗料におけるラテックス結合剤として用いることについてのニーズが増大している。さらに、塗膜硬度、低ＭＦＦＴ及び凍結－融解安定性のような物理的性質について妥協することなく、商取引される塗料から、揮発性の凝集剤及び凍結－融解添加剤を除去することも望ましい。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、ラテックス塗料組成物に使用するのに必要なＭＦＦＴ及びＴｇを有し、揮発性の凝集溶剤または凍結－融解添加剤のない、そして、十分な凍結－融解安定性、耐摩耗性、耐ブロッキング性の重合体ラテックス結合剤、特にアクリルまたはスチレン／アクリ

ル重合体ラテックス結合剤を開発することが望まれるであろう。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明は、揮発性の凝集溶剤及び凍結－融解添加剤を含まず、重合性ポリエチレングリコール（ＰＰＥＧ）単量体少くとも１種のアクリル単量体及び任意にスチレン単量体、イオン性単量体及び湿潤接着性のモノマーからなる群から選ばれる１またはそれ以上のモノマーの乳化重合物である重合体を含有するラテックス結合剤を含んで成るラテックス塗料組成物を目的としている。本発明は揮発性の凍結－融解添加剤を用いることなく、凍結－融解安定性ラテックス塗料組成物を製造する方法及び凍結－融解安定性ラテックス結合剤をも目的としている。

【０００８】

本発明によるラテックス結合剤は５℃よりも低いＭＦＦＴを持たねばならず、さらに、本発明によるラテックス塗料組成物中の結合剤として機能するために十分な耐磨耗性を付与しなければならない。一般にラテックス塗料に必要な耐磨耗性は、塗料の予想される最終用途に依存するだろう。塗料が耐えなければならない条件がより厳しいところでは、もっと耐磨耗性が必要となる。さらに、ラテックス結合剤及び塗料組成物は、５凍結－融解サイクルで残存することを意味する凍結－融解安定性でなければならない。最後に塗料組成物は耐ブロッキング性でなければならない。

【０００９】

本発明によれば、揮発性の凝集剤または凍結－融解添加剤を用いないで、５℃より低いＭＦＦＴを有し、本発明によるラテックス塗料中でラテックス結合剤として用いるために必要とされるのに十分な耐磨耗性及び耐ブロッキング性を付与する凍結－融解安定性重合体ラテックス結合剤を製造することができることを発見した。この明細書で用いられる「揮発性の凝集剤」及び「揮発性の凍結－融解添加剤」は通常の周囲条件で塗布されたラテックス塗料フイルムから拡散し、そして蒸発する、凝集剤及び凍結－融解添加剤に関する。通常の周囲条件によって、ラテックス塗料が通常塗布され、硬化される温度、湿度及び気圧の条件を意味する。

【００１０】

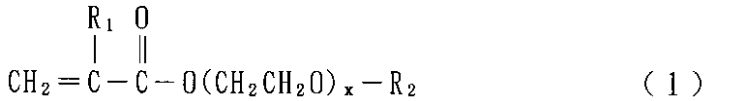
この明細書においては、「ラテックス」という用語を、慣用の意味、すなわち、ラテックスを製造するのに適当な乳化剤または界面活性剤を含有する水性相中での特定の微粒子物質の分散物という意味に用いる。この明細書で用いられるように、ラテックス結合剤は、水性相に適当な乳化剤または界面活性剤を用いて分散された重合体を含む。

【００１１】

本発明の一実施態様によると、構造式（１）

【００１２】

【化３】



（１）

【００１３】

（式中、R_1 及びR_2 は独立してＨまたはCH_3 で、Ｘは約４～２５である）の重合性ポリエチレングリコール（ＰＰＥＧ）モノマー及び少くとも１種のアクリル単量体の重合物であるアクリルまたはスチレン／アクリル重合体を含む、重合体ラテックス結合剤を提供する。この重合体は、さらに０～４０pphmのスチレン、ハロゲン化スチレン及びアルキル置換スチレンのような任意のスチレンモノマーの重合残基を含んでもよい。他の任意のモノマーは機械的安定性を付与するためのイオン性モノマー及び湿潤接着性を高めるための

モノマーを含む。本発明の第２の実施態様では、ラテックス塗料組成物は、凍結－融解安定性で５℃よりも低いＭＦＦＴを有し、目的とする用途に対して十分な耐磨耗性及び耐ブロッキング性を有するラテックス塗料を提供するのに有効な量の本発明のラテックス結合剤を用いる。

【００１４】

この発明のラテックス結合剤は特に水性塗料組成物として用いるために有利である。これらの結合剤の第１の利点はそれらが適度なフイルム形成と所望の硬度との平均のとれた水性塗料の配合物を可能とすることである。第２の利点は、それらをエチレングリコールまたはプロピレングリコールのような凍結－融解添加剤を必要とせず、しかも優れた凍結－融解安定性を示すラテックス塗料を配合するのに用いることができることである。本発明のラテックス結合剤及びラテックス塗料はいかなる揮発性の凝集剤または揮発性の凍結－融解添加剤も実質的に含まない。さらに好ましくは、該結合剤及び塗料は、いかなる揮発性の凝集溶剤または揮発性の凍結－融解添加剤も含まないだろう。認められるような量で用いるべきではないし、本発明において必要とされないけれども、所望なら、少量の揮発性の凝集溶剤または揮発性の凍結－融解添加剤のいずれかを添加しても良いことが分かるであろう。

【００１５】

ＰＰＥＧモノマー中に含まれるエチレンオキシド（ＥＯ）部分の分子量は約１７５～約１，１００、好ましくは約２００～約１，０００である。もっと好ましくはＥＯ分子量が約９００より小さく、さらに好ましくは約２００～約８００である。ＥＯの分子量が約１，１００より大きく増大すると、ラテックス塗料組成物が不十分な耐ブロッキング性を示す。ＰＰＥＧモノマーは、揮発性の凍結－融解添加剤を用いずにラテックス結合剤に凍結－融解安定性を付与するのに有効な量で用いられる。必要とされるＰＰＥＧモノマーの量は、たとえば顔料／容積濃度、重合体の相対的親水性、界面活性剤系及びその他同様のものに依存する。当業者は、本明細書をみれば特定のラテックス塗料において用いられる特定のラテックス結合剤を製造するのにどの位のＰＰＥＧを用いるべきか決定できるだろう。好ましくは、該重合体は、該重合体を製造するのに用いられる全モノマー１００重量部につき約１～２．５重量部のＰＰＥＧからの重合残基を含むだろう（ｐｐｈｍ）。

【００１６】

該重合体はＰＰＥＧモノマーと共重合し得る少くとも１種の重合残基も含む。アクリルモノマーは、α，β－エチレン性不飽和C_2－C_6モノカルボン酸のC_1－C_{10}アルキルエステル、α，β－エチレン性不飽和C_2－C_6モノカルボン酸のヒドロキシC_1－C_4アルキルエステル及びα，β－不飽和C_4－C_8ジカルボン酸のC_4－C_8アルキルジエステルからなる群より選択される。好ましくは、アクリルモノマーは、アクリル酸及びメタクリル酸のC_1－C_{10}アルキルエステル並びにマレイン酸、イタコン酸及びフマール酸のC_4－C_8アルキルジエステルからなる群より選択される。好ましくは少くとも１種のアクリル酸のC_1－C_8アルキルエステルが用いられる。特に好ましいアクリルモノマーは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ｉ－ブチルメタクリレート、ｉ－ボルニルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートを含む。

【００１７】

該重合体は０～２ｐｐｈｍのイオン性モノマーの重合体残基も含んでもよい。好ましい態様では、約１ｐｐｈｍを超えないイオン性モノマーが用いられる。イオン性モノマーはラテックス結合剤及びラテックス塗料に機械的安定性を付与するために用いられる。すなわち、それらはラテックス結合剤及び／または塗料組成物のポンプ輸送の間、加工の間並びにそれの調製の間にラテックス結合剤を塗料配合物の「粉砕物」部分への添加の間のような、ラテックス結合剤または塗料への剪断作用の適用に対して安定である。「粉砕物」は、顔料、充てん剤及びその他同様のものを含む塗料配合物の部分である。顔料及び充てん剤は特定のヘグマン（Ｈｅｇｍａｎ）分散値まで、通常の混合技術を用いて「粉砕」される。粉砕

物は次いで「動かされる（ｌｅｔ　ｄｏｗｎ）」、すなわちラテックス結合剤及びいかなる水の残部をも含む、塗料組成物の残部が粉砕物に添加され、そして混合される。イオン性モノマーの代表的な類は、限定するわけではないが、α，β－エチレン性不飽和C_3－C_8モノカルボン酸及びその無水物を含むC_4－C_8ジカルボン酸並びにα，β－エチレン性不飽和C_4－C_8ジカルボン酸のC_4－C_8アルキル半エステルを含む。代表的なイオン性モノマーは、アクリルアミドメチルプロパン、スルホン酸、スチレンスルホン酸塩、ビニルスルホン酸ナトリウム、アクリル酸及びメタクリル酸並びにマレイン酸、マレイン酸無水物及びイタコン酸のC_4－C_8アルキル半エステルを含む。特に好ましいイオン性モノマーはアクリル酸及びメタクリル酸を含む。

【００１８】

ラテックス塗料配合物の湿潤接着性を最高に活用するために、該重合体は０～２pphmの湿潤接着性モノマーまたは湿潤接着性モノマーの組み合わせの重合体残基を含んでもよい。これらのモノマーは当業者が良く知っており、アミノエチルアルキルアクリレート及びメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート及びメタクリレート、３－ジメチルアミノ－２，２－ジメチルプロピル－１－アクリレート及びメタクリレート、２－Ｎ－モルホリノエチルアクリレート及びメタクリレート、２－Ｎ－ピペリジノエチルアクリレート及びメタクリレート、Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド及びメタクリルアミド、Ｎ－（３－ジメチルアミノ－２，２－ジメチルプロピル）アクリルアミド及びメタクリルアミド、Ｎ－ジメチルアミノメチルアクリルアミド及びメタクリルアミド、Ｎ－（４－モルホリノ－メチル）アクリルアミド及びメタクリルアミド、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドン、Ｎ－（２－メタクリロイルオキシエチル）エチレン尿素、Ｎ－（２－メタクリロキシ－アセタミドエチル）－Ｎ，Ｎ′－エチレン尿素、アリルアルキルエチレン尿素、Ｎ－メタクリル－アミドメチル尿素、Ｎ－メタクリロイル尿素、Ｎ－〔３－（１，３－ジアザシクロヘキサン）－２－オン－プロピル〕メタクリルアミド、２－（１－イミダゾリル）エチルメタクリレート、２－（１－イミダゾリジン－２－オン）エチルメタクリレート、Ｎ－（メタクリルアミド）エチル尿素（ＤＶ２４２２，Ｒｈｏｎｅ－Ｐｏｕｌｅｎｃ）並びにアリルウレイド湿潤接着性モノマー（Ｓｉｐｏｍｅｒ　ＷＡＭ（商標）、Ｒｈｏｎｅ－Ｐｏｕｌｅｎｃ）を含む。使用時には湿潤接着性モノマーは、０．２％～２．０％pphmの量で存在するだろう。

【００１９】

重合体の乳化重合は、水性乳化液中の重合について既知の手順によって達成することができる。任意に所望の平均粒度及び粒度分布を達成するために重合を調節するのを助けるために適宜播種手順を用いることができる。播種が用いられると、重合体の種は全重合体の約０．１重量％～８重量％に相当する量で存在し、生成する重合体粒子の直径の約２０％～６０％の粒度に及ぶだろう。

【００２０】

種ラテックスは、前もって製造されたラテックスもしくは重合体粉末を構成することができるかまたは、ｉｎ　ｓｉｔｕで製造することができる。種ラテックスのモノマー組成物は変化させ得るが、しかしながら、重合体のモノマーと実質的に同じであることが好ましい。

モノマーまたはコモノマー及び任意に重合体の製造において用いられるべき種を、該混合物を乳化するのに十分に撹拌しながら水中に分散させる。水性媒体は、フリーラジカル重合触媒、乳化剤（すなわち、界面活性剤）または既知のそして乳化重合助剤として当業界で適宜用いられている他の配合剤も含んでよい。

【００２１】

適当なラジカル重合触媒は乳化重合を促進することが知られている触媒であって、水溶性酸化剤、たとえば、有機ペルオキシド（たとえば、ｔ－ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等）、無機酸化剤（たとえば過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等）及び水溶性還元剤によって水相で活性化される触媒を含む。このような触媒は重合を引き起すのに十分な触媒量で用いられる。一般に触媒の

量は約０．１～５pphmの範囲である。重合を活性化するために熱または触媒化合物の代わりに、活性放射線への暴露のような他のフリーラジカル生成手段を用いることができる。

【００２２】

適当な乳化剤は、乳化重合において通常に用いられる、アニオン性、カチオン性及び非イオン性乳化剤である。通常、少くとも１種のアニオン性乳化剤が用いられ、そして、１またはそれよりも多い非イオン性乳化剤も用い得る。代表的なアニオン性乳化剤はスルホン酸アルキルアリール、アルキル硫酸アルカリ金属、スルホン化アルキルエステル及び脂肪酸石けんである。特定の例はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ジナトリウム、Ｎ－オクタデシルスルホこはく酸ジナトリウム及びジオクチルスルホこはく酸ナトリウムである。乳化剤は、十分な乳化を達成する量並びに所望の粒度及び粒度分布を提供する量で用いられる。

【００２３】

乳化重合において種々の特定の目的に有用であることが当業界に知られている他の成分、たとえば、酸、塩、連鎖移動剤及びキレート化剤も重合体の製造に用い得る。たとえば、重合成分がモノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーを含むなら、酸性条件下（ＰＨ２～７、好ましくは２～５）の重合が好ましい。このような例においては、水性媒体は所望のＰＨ領域で緩衝系を提供するのに普通に用いられる弱酸及びそれらの塩として知られるものを含むことができる。

【００２４】

重合成分を組み合わせる方法は、種々の既知のモノマー供給法、たとえば連続モノマー添加、増加（ｉｎｃｒｅｍｅｎｔａｌ）モノマー添加または１回の装填で全量のモノマーを添加する方法でなされる。モノマーの導入の前に重合容器に重合添加剤とともに水性媒体の全量が存在していることができるし、代わりに、水性媒体またはその一部を重合の過程の間、連続的にまたは増加的に加えることができる。

【００２５】

乳化混合物を撹拌しながら、通常的５０℃～１００℃、好ましくは６０℃～１００℃の間の温度まで加熱することによって重合が開始される。乳化混合物を選択された温度に保持することによって、重合はモノマーまたはモノマー混合物が重合体への転化に達するまで、続けられる。

次の重合においては、生ずる水性不均質重合体ラテックスの固体含量を水の添加または蒸留による水の除去によって所望のレベルに合うようにすることができる。一般に重合体固体含量の所望のレベルは全重量基準で約２０～６０重量％である。

【００２６】

重合体粒子の粒度は変化し得るが、しかしながら、最適の耐水性のためには、平均直径が５００nmよりも小さい粒子が好ましい。一般に、本発明の重合体については、平均粒度が小さいほど重合体がより耐水性である。適当な粒度は一般に直接に重合によって達成できる。しかしながら、所望の粒度範囲外の粒子を除去するための篩分け及びしたがって粒度分布を狭めることを行ってもよい。

【００２７】

種々の用途のために、時には、ラテックスに混和する少量の添加剤、たとえば、界面活性剤、殺菌剤、ＰＨ調整剤及び消泡剤を有することが望ましい。これは、ラテックスの調製中に慣用の方法で、任意の都合のよい時に行うことができる。

塗料は塗料製造業者に既知の技術を用いて配合される。一般に水、脱泡剤、安定剤、顔料、充てん剤及び界面活性剤を、顔料及び充てん剤がヘグマン（Ｈｅｇｍａｎ）示数２～３で示される所望の粒度に粉砕されている粉砕物を生成するように組み合わせる。追加の水、ラテックス結合剤、レオロジー調整剤、殺生物剤及びその他同種のものを粉砕物に加え、全バッチを混ぜ合せて、所望のヘグマン示数及び粘度に合わせる。

【００２８】

本発明のラテックス結合剤及びラテックス塗料を評価するために、次のテストの手順及び

有機溶剤を含まない半光沢ラテックス塗料配合物を用いた。
テストの手順
耐ブロッキング性：６ミル（１ミル＝２５ミクロン）フイルムをレネタ３－Ｂオパシティ（ｌｅｎｅｔａ　３－Ｂ　Ｏｐａｃｉｔｙ）チャート上に注型し、一定の温度及び湿度（２２℃及び相対湿度４０～６０％）で７日間乾燥させた。１日目、２日目及び７日目の終りに被覆されたチャートの二つの部分を面と面を向き合わせて置き、一定の温度２２℃及び相対湿度４０～６０％で、１日０．０７０kg／cm^2（１psi）の圧力をかけた。７日目の終りに、追加のチャートの２断片に３５℃のオーブン中で３０分間０．０７０kg／cm^2（１psi）の圧力をかけた。耐ブロッキング性は手の力でパネルを引き離した時に視覚的に測定し、次のように評価した。
【００２９】

耐ブロッキング性

数字で表わした評価	分離の型
１０	粘着性無
9	微粘着性
8	非常に軽度の粘着性
7	非常に軽度～軽度の粘着性
6	軽度の粘着性
5	中等度の粘着性
4	非常に粘着性
3	引き離した時に５～２５％のフイルム破断
2	引き離した時に５～５０％のフイルム破断
1	引き離した時に５０～７５％のフイルム破断
0	引き離した時に７５～１００％のフイルム破断

低温フイルム配合物：
塗料組成物を２～５℃の冷蔵庫で１時間状態調節し、次いで塗料の３ミルフイルムを１９ＢＲレネタチャート上に塗布した。フイルムを２～５℃で１夜乾燥させ、亀裂の兆候について視覚的に調べた。５℃で塗布したフイルムと室温（２２℃）で塗布されたフイルムに差異が見られなかった時に、塗料が合格のフイルムを形成したとみなした。
【００３０】
耐磨耗性（洗浄適性）ＡＳＴＭ２４８６０：
テスト洗浄（ｓｃｒｕｂ）パネルをレネタチャート上に塗料を７．０ミルフイルムに引き伸ばすことにより製造し、２３±２℃及び相対湿度５０±５％に保たれた開放室で７日間乾燥させた。乾燥させたチャートをガラス製パネルにはり付けて、洗浄ブラシ及びテストパネルを保持するための深皿を装備した洗浄機械に入れた。ブラシを１夜、トリトン（Ｔｒｉｔｏｎ（商標））Ｘ－１００界面活性剤の溶液に浸すことにより調製した。ブラシを機械のホルダー内に置き、テスト洗浄パネルをブラシの下に置いた。ブラシの毛を１０ｇの標準化洗浄媒体（Ｌｅｎｅｔａ　Ｃｏ．から入手できる）を用いて均一に広げた。次にパネルのブラシの通り道を５mlの試薬水でぬらした。洗浄機械を始動した。不合格の前の８００ストロークごとの後で、ブラシの毛に１０ｇの洗浄媒体及び５mlの試薬水を加えた。テストパネルを通して０．５インチの黒いチャートが見える時点の、塗料へのストローク数が記録された。
【００３１】
凍結－融解安定性テスト

塗料試料を２５０mlのステンレススチール製缶に移し、－１８℃で１８時間冷凍機中に保った。次いで、試料を冷凍機から取り出し、室温で２４時間融解させた。試料を流動性、塊形成及び凝集について観察した。試料は凝集を示さなかったら合格とみなした。この凍結－融解サイクルを塗料の凝集または全部で５サイクルが凝集せずに完結するまでのいずれかまで繰り返した。

【００３２】

湿潤接着性

洗浄パネルをレネタチャート上に半光沢アルキッド基剤（湿潤接着性のための最も難しいテストであるので選択された）の３ミルフイルムを引き伸ばすことによって調製した。該チャートを室温で少くとも１週間熟成した。次にテストラテックス塗料を熟成されたアルキッド表面上に引き伸ばし、４８時間乾燥させた。乾燥されたチャートをガラス製パネルにはり付けて、洗浄ブラシ及びパネルを保持するための深皿を装備した洗浄機械に入れた。ブラシを３０分間温水に浸すことによって条件づけ、次いで機械のホルダー中に置いた。テストパネルをブラシの下の深皿中に置き、深皿に２００ｇの温（５０℃）水を加えた。洗浄機械を始動させ、そして、４００ストローク動かした。塗膜がそのまま残っていたら、８ｇの乾燥研磨剤（Ａｌａｘ（商標））をブラシの下に置き、機械をさらに１００ストローク動かした。最後の段階を塗膜が破損する、すなわちアルキッド基剤からテスト塗料がはがれた時まで、繰り返した。

【００３３】

【表１】

表　1

溶剤を含まない半光沢塗料配合表

	kg／l（ポンド／100U.S. ガロン）
水	1497.8 (125.0)
BYK 155 分散剤	53.9 (4.5)
BYK 034 脱泡剤	24.0 (2.0)
Surfynol CT-111	30.0 (2.5)
水酸化カリウム45%	30.0 (2.5)
Kronos 2020	2995.5 (250.0)
ASP 170	539.2 (45.0)
Polyphobe 102	47.9 (4.0)
分散５～６ヘグマン	
水	1557.7 (130.0)
Polyphobe X9823	299.6 (25.0)
ラテックス結合剤（50%固体）	5991.0 (500.0)
Igepal CO-630	18.0 (1.5)
Kathon LX	4.8 (0.4)
BYK 034	24.0 (2.0)
	13113.4 (1094.9)

PVC－27.2%
固体重量－ 51.27%
固体容積－ 36.81%
kg／l －13113 （ポンド／U.S.ガロン－10.95）
60° 光沢－55

【００３４】

出所：

１．ＢＹＫ１５５分散剤はＢＹＫ　Ｃｈｅｍｉｅから入手可能である。

２．ＢＹＫ０３４脱泡剤はＢＹＫ　Ｃｈｅｍｉｅから入手可能である。

３．Ｓｕｒｆｙｎｏｌ　ＣＴ－１１１はＡｉｒ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓから入手可能な界面活性剤である。

４．Ｋｒｏｎｏｓ２０２０はＫｒｏｎｏｓ，Ｉｎｃ．から入手可能なルチル型二酸化チタンである。

５．ＡＳＰ－１７０は、Ｅｎｇｅｌｈａｒｄ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから入手可能な珪酸アルミニウム顔料である。

６．ＰｏｌｙｐｈｏｂｅはＵｎｉｏｎ　Ｃａｒｂｉｄｅから入手可能な会合増粘剤である

。
７．Ｉｇｅｐａｌ　ＣＯ－６３０はＲｈｏｎｅ－Ｐｏｕｌｅｎｃから入手可能な非イオン界面活性剤である。
８．Ｋａｔｈｏｎ　ＬＸはＲｏｈｍ　＆　Ｈａａｓから入手可能な１４重量％までの量で存在する５－クロル－２－メチル－４－イソサゾリン（ｉｓｏｔｈａｚｏｌｉｎ）－３－オン及び２－メチル－４－イソサゾリン－３－オンを活性成分として有する殺微生物剤である。
９．ヘグマンは工業で用いられる粉砕物の単位である。

例Ｉ

アクリルラテックス結合剤を次の配合表及び下記に与えられた手順に従って製造した。

【００３５】

成分	濃度（pphm）
水	３４．３
モノマー混合物	
水	３６．６
ドデシルベンゼンスルホン酸塩（２３％）	４．３
メタクリル酸	０．８
Ｓｉｐｏｍｅｒ　ＷＡＭ２	１．０
メチルメタクリレート（ＭＭＡ）	４１．９
ブチルアクリレート（ＢＡ）	５６．３
触媒溶液	
水	１８．０
過硫酸アンモニウム	０．４

【００３６】

３ｌ容器に還流冷却器、付加ろう斗及び撹拌機を装備した。反応器に１００rpm で撹拌しながら、初期水の装填量を加えた。反応器を７８℃に加熱した。次いでモノマー混合物の２２ｇ部分及び１４ｇの触媒溶液を反応容器に装填し、反応混合物を７８℃に２０分保った。モノマー混合物の残りを反応に４．５時間かけて計量して提供した。触媒溶液を反応器に４．５時間かけて計量して提供した。次いで反応を７８℃に１０分間保ち、室温まで冷却した。反応混合物の温度が低下しているときに、５ｇの水中の０．３ｇのｔ－ブチルヒドロペルオキシド及び０．３ｇのホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムを、反応温度が６５℃の時点で添加した。分散ラテックスのＰＨを２６．６％の水溶性水酸化アンモニウムの添加によって７～８の間に調整した。

【００３７】

結果として生じた比較ラテックス結合剤を１Ａと呼び、次の物理的性質を有していた：５０．４９％の固体、粒度２６８nm，ｐＨ７．５及びＭＦＦＴ～０℃。比較のラテックス結合剤１Ｂ及び１Ｃは、それぞれメタクリル酸の量を２pphm及び３pphmに増加した以外は例１に記載したのと同じ手順を用いて製造した。ラテックス１Ａ～１Ｃの物性は表２に示されている。ラテックス結合剤１Ａ～１Ｃは揮発性溶剤を含まない、半光沢塗料配合物中に配合され、凍結－融解安定性についてテストした。ラテックス結合剤１Ａ及び１Ｃを含有する塗料組成物を耐磨耗性についてテストした。結果を表２に記載する。

【００３８】

【表２】

表　2

ラテックス結合剤	１Ａ（比較例）	１Ｂ（比較例）	１Ｃ（比較例）
メタクリル酸 (MAA)[a]	1.0	2.1	3.0
凍結－融解安定性	不合格	３回目のサイクルで不合格	５サイクルを合格
固　体　％	50.49	50.3	50.42
粒　度（nm）	268	273	275
耐磨耗性（不合格までのストローク数）	950		160
[a] pphm			

【００３９】
データは、揮発性の凍結－融解添加剤を含有しない、凍結－融解安定性ラテックス塗料を得るのに必要なメタクリル酸のレベルは少くとも３pphmでなければならないことを示している。しかしながら、データはメタクリル酸のレベルが増大して、凍結－融解安定性結合剤（１Ｃ）を生成する時、耐磨耗性は劇的に減少することも示している。そういうわけで、ラテックス塗料組成物を配合するのに凍結－融解安定性及び耐磨耗性の平均のとれた性質を考慮しなくてはならないことは明らかである。
【００４０】
例II
各ラテックス結合剤がエチレンオキシドの分子量が２２０から１７６０の範囲にある、メトキシまたはヒドロキシポリエチレングリコールメタクリレート（ＰＰＥＧ）を含有すること以外は例Ｉに記載したような手順及びモノマー組成物を用いて、１Ｄ，１Ｅ，１Ｆ及び１Ｇと呼ばれる一連のアクリルラテックス結合剤を製造した。ラテックス結合剤はＳｉｐｏｍｅｒ　ＷＡＭ２湿潤接着性モノマーも含んでいた。ラテックス結合剤組成物を製造するのに用いられたＰＰＥＧモノマーのレベル（pphm）及びラテックス結合剤の物理的性質は表３に示されている。
【００４１】
【表３】

表　3

ラテックス結合剤	1D	1E	1F	1G
ヒドロキシポリエチレングリコールメタクリレート（EOのMW＝220）[a]	1.5			
ヒドロキシポリエチレングリコールメタクリレート（EOのMW＝440）[a]		1.5		
メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（EOのMW＝880）[a]			1.5	
メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（EOのMW＝1760）[a]				1.5
物理的性質				
固体　%	50.17	51.3	51.4	51.8
粒度（nm）	284	279	323	261
[a] pphm				

【００４２】
ラテックス１Ｄ，１Ｅ，１Ｆ及び１Ｇを半光沢の溶媒のない塗料配合物に配合し、耐磨耗性、湿潤接着性、凍結－融解安定性及び耐ブロッキング性（以下、表では耐ブロック性と記載する）をテストした。結果は表４に記載されている。
【００４３】
【表４】

表　4

塗料配合物の性質					
ラテックス結合剤	１Ｄ	１Ｅ	１Ｆ	１Ｇ	１Ｃ（比較例）
EO分子量	220	440	880	1760	
フィルム形成 @＜５℃	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑
耐磨耗性（不合格までのストローク数）	580	448	362	340	160
湿潤接着性（不合格までのストローク数）	1500	1500	1100	900	800
凍結－融解安定性	５サイクルを合格	５サイクルを合格	５サイクルを合格	５サイクルを合格	５サイクルを合格
耐ブロック性 25／40℃					
１日	４／３	４／３	５／３	３／０	０／０
４日	８／５	６／４	３／５	１／０	０／０
７日	８／６	７／４	５／３	３／１	０／０

【００４４】

表４のデータは、ＰＰＥＧモノマー中のエチレンオキシドの分子量が８８０より大きく増加すると、耐磨耗性、湿潤接着性及び耐ブロッキング性が減少する傾向を示している。当業者はこれらの性質は塗料配合物に乳化剤及び／または分散剤系を添加することによりいくらか改良できると認めるだろう。さらに、顔料容積濃度は同じ目的で調整することができる。

【００４５】

例III

ラテックス結合剤をモノマー組成物がスチレン／メチルメタクリレート／ブチルアクリレート、それぞれ重量％で１０／３２．５／５７．５を含んでいる以外は例IIに記載したのと同じ手順を用いて合成した。ラテックス１Ｈは、５１．２％の固体、粒度２２４nm、ＰＨ７．５～８．０及びＭＦＦＴ～０℃。

【００４６】

例IV

２段階乳化重合技術を用いてアクリルラテックス結合剤を製造した。配合物及び手順は下記に示す。

【００４７】

【表５】

表　5

成　　分	グラム	濃度（PPHM）
初期水	256.3	33.6
モノマーMix #1		
水	169.81	27.3
Rhodacal DS-4	20.17	2.65
メタクリル酸	3.16	0.41
Sipomer WAM2	6.83	0.90
MMA	145.83	19.0
BA	309.80	40.6
触媒溶液		
水	134.76	17.7
過硫酸アンモニウム	3.0	0.40
モノマーMix #2		
水	104.05	143.7
Rhodacal DS-4	12.37	1.62
メタクリル酸	1.94	0.25
Sipomer WAM2	4.19	0.55
MMA	161.99	22.3
BA	117.29	15.4
ヒドロキシPEG(200mw) メタクリレート	11.02	1.44

【００４８】
アニオン界面活性剤はＲｈｏｎｅ－Ｐｏｕｌｅｎｃから入手可能。
手順
還流冷却器、付加ろう斗及び撹拌機を備えた３ｌ容器に１００rpm で撹拌しながら初期水の装填量を加えた。反応器を７８℃に加熱した。次いで２２ｇのモノマーＭｉｘ＃１の装填量及び１４．０ｇの触媒溶液を反応容器に装填して、反応混合物を７８℃で種形成のために２０分間保った。モノマーＭｉｘ＃１の残りを２－１／２時間かけて加えた。触媒溶液４．５時間かけて加えた。反応器の内容物を次いで７８℃で１０分間保った。モノマーＭｉｘ＃２を反応器に１－１／２時間かけて加えた。触媒溶液の添加の完了で、反応器の

内容物を室温に冷却した。反応混合物の温度が低下している時に５ｇの水中の０．３ｇのｔ－ブチルヒドロペルオキシド及び１０ｇの水中の０．３ｇのホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムの混合物を温度が６５℃の時点で加えた。乳化物のＰＨを２６．６％の水溶性水酸化アンモニウムの添加により、７～８の間に調整した。

【００４９】

結果として生じたラテックスをラテックス１Ｉと呼び、次の物理的性質を有していた：５１．１％の固体、粒度２５９nm，ＰＨ８．０及びＭＦＦＴ～０℃。ラテックス１Ｈ及び１Ｉは半光沢、溶剤不含塗料配合物中に配合され、耐磨耗性、湿潤接着性、耐ブロッキング性及び凍結－融解安定性をテストした。結果は表６に記載されている。

【００５０】

【表６】

表　6

塗　料　配　合　物　の　性　質			
ラテックス	1Ｈ	1Ｉ	1Ｄ
耐磨耗性 （不合格までのストローク数）	840	354	580
湿潤接着性 （不合格までのストローク数）	2200	1550	1500
凍結－融解安定性	５サイクルを合格	５サイクルを合格	５サイクルを合格
耐ブロック性　22℃／40℃			
１日	４／３	４／３	４／３
４日	８／６	８／４	８／５
７日	８／６	８／５	８／６

【００５１】

表６の結果はＰＰＥＧモノマーがスチレン／アクリルラテックス結合剤（１Ｈ）中で重合された時、ラテックス塗料の性質、たとえば耐磨耗性及び湿潤接着性が、凍結／融解安定性及び耐ブロッキング性を維持している一方、劇的に増加した。

例Ｖ

疎水性の共重合モノマーの凍結－融解安定性の影響を研究するために異なった共重合性界面活性剤を用いる以外は例IIに記載されたのと同じ手順で一連のアクリル結合剤を製造した。モノマー組成物及び物理的性質を表７に示した。ラテックス結合剤を溶剤を含まない半光沢塗料配合物に配合し、凍結－融解安定性をテストした。結果を表７に示す。

【００５２】

【表７】

表 7

	１Ｊ (比較例)	１Ｋ (比較例)	１Ｌ (比較例)	１Ｍ (比較例)
アリルアルコールプロプロキシレート[a]	1.5			
ベヘニルポリエトキシエチルメタクリレート[a] (EOのMW＝1100)		1.5		
エトキシル化ノニルフェノールアクリレート[a] (EOのMW＝176)			1.5	
ポリプロピレングリコールモノアクリレート[a] (POのMW＝348)				1.5
物 理 的 性 質				
凍結－融解安定性	不合格	不合格	不合格	不合格
固 体 %	49.1	51.0	50.8	50.5
粒 度 (nm)	261	255	283	281
[a] pphm				

【００５３】
表７の結果は、共重合性界面活性剤モノマーが、疎水性でありすぎると、ラテックス結合剤（１Ｋ，１Ｌ，１Ｍ及び１Ｊ）は不十分な凍結－融解安定性を示している。
例VI
１pphmのアニオン界面活性剤及び３pphmの分子量１７６０のエチレンオキシド部分を含有する非重合性、非イオン界面活性剤を用いる以外は例Ｉに記載された手順を用いて、アクリルラテックス結合剤を製造した。該ラテックスを１Ｎと呼び、それは次の物理的性質を有していた：５０％の固体、粒径１５３nm、ＰＨ８．０及びＭＦＦＴ～０℃。
【００５４】
ラテックス１Ｎを半光沢の溶剤を含まない配合物に配合し、耐磨耗性、湿潤接着性、凍結－融解安定性についてテストした。結果は、表８に記載されている。
【００５５】
【表８】

表　8

ラテックス	１Ｎ （比較例）	１Ｄ
アニオン界面活性剤		Ｘ
アニオン／ノニオン界面活性剤混合物	Ｘ	
ヒドロキシポリエチレングリコールメタクリレート（EOのMW＝220）		Ｘ
耐磨耗性　（不合格までのストローク数）	800	580
湿潤接着性（不合格までのストローク数）	2100	1500
凍結－融解安定性	５サイクルを合格	５サイクルを合格
耐ブロック性（25℃／40℃）		
１日	０／０	４／３
４日	０／０	８／５
７日	０／０	８／６

【００５６】
このデータから、ラテックス結合剤を製造するのにアニオン及び非イオン界面活性剤を用いた時には、配合されたラテックス塗料の耐ブロッキング性は、完全に破壊される。しかしながら、ノニオン性ＰＰＥＧモノマーをアニオン性界面活性剤の存在下にアクリルモノマーと重合すると、耐ブロッキング性は維持される。

フロントページの続き

(72)発明者　ラジェーブ　ファーワハ
カナダ国，エル６ティー　１エム１，オンタリオ，ブランプトン，アシュウッド　クレセント　５９
(72)発明者　リエン　ファン
カナダ国，エル４ゼット　３ピー４，オンタリオ，ミッシソーガ，ブリストル　ロード　イースト　ナンバー　１５５　９９
(72)発明者　ウィリアム　キュリー
カナダ国，エヌ３ビー　２シー３，オンタリオ，エルミラ，バウマン　ストリート　７

審査官　山田　泰之

(56)参考文献　特開昭６２－１６９８６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３０１９３３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０１０６５３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１５５００７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０３４０２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２９２３５０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１３３３９６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D　4/02
C09D　5/02
C09D133/08
C09D155/00