

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6104923号
(P6104923)

(45) 発行日 平成29年3月29日 (2017. 3. 29)

(24) 登録日 平成29年3月10日 (2017. 3. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 201/00 (2006. 01)

C O 9 D 201/00

C O 8 F 2/24 (2006. 01)

C O 8 F 2/24

A

C O 8 F 216/16 (2006. 01)

C O 8 F 216/16

C O 9 D 5/00 (2006. 01)

C O 9 D 5/00

C O 9 D 5/02 (2006. 01)

C O 9 D 5/02

請求項の数 17 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-537349 (P2014-537349)
 (86) (22) 出願日 平成24年10月21日 (2012. 10. 21)
 (65) 公表番号 特表2014-534311 (P2014-534311A)
 (43) 公表日 平成26年12月18日 (2014. 12. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/061245
 (87) 国際公開番号 W02013/059765
 (87) 国際公開日 平成25年4月25日 (2013. 4. 25)
 審査請求日 平成27年10月13日 (2015. 10. 13)
 (31) 優先権主張番号 13/656, 728
 (32) 優先日 平成24年10月21日 (2012. 10. 21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/627, 967
 (32) 優先日 平成23年10月21日 (2011. 10. 21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 509207807
 エトクス ケミカルズ リミテッド ライ
 アビリティ カンパニー
 アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 2
 9 6 0 5 グリーンヴィル ペリメター
 ロード 1 8 0 1 ステーション ビー
 ビーオーボックス 5 0 9 4
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 パーマー チャールズ フランシス
 アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 2
 9 6 5 0 グリア バローン コート 1
 5

審査官 菅野 芳男

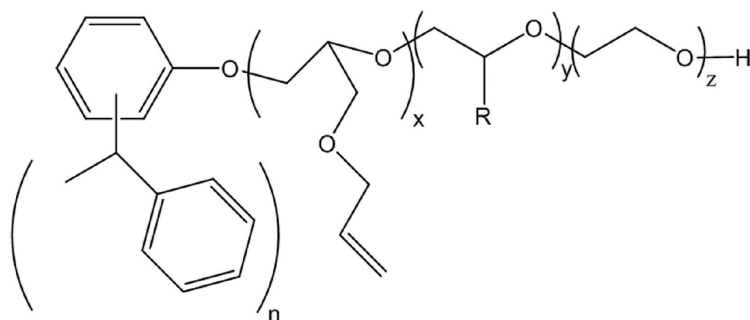
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 凍結融解安定性 (freeze-thaw stability) エマルジョンポリマーおよびそ
 のコーティングのための新規な反応性界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つのモノマーに由来する少なくとも1つのラテックスポリマー、ならびに、
 一般式 (I I) を有する反応性界面活性剤と一般式 (X) の界面活性剤の組合せを含む、
 凍結融解安定性を有する水性コーティング組成物であって、
 一般式 (I I) を有する反応性界面活性剤が、



(I I)

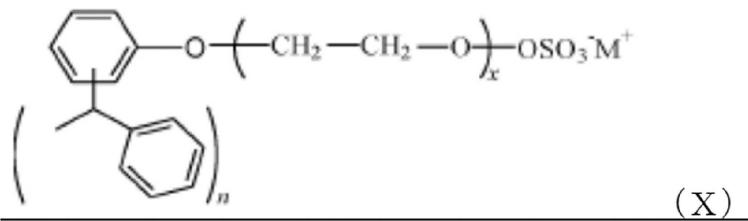
(I I)

(ここで、

R = CH₃ または CH₂CH₃ であり；

n = 1, 2, または 3 であり；

x は 2 ～ 10 であり；
 y は 0 ～ 200 であり；および、
z は 4 ～ 200 である。） の反応性界面活性剤であり、
一般式 (X) の界面活性剤が、

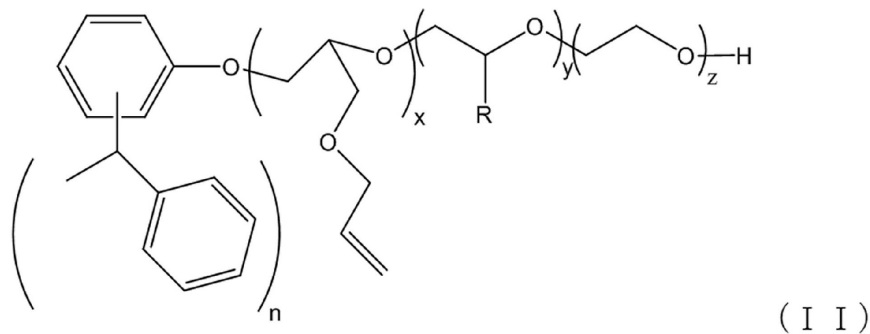


10

(X)
 (ここで、
n は 2 であり；
x は 20 であり；および、
M⁺ は、NH₄⁺ である。） の界面活性剤である組成物。

【請求項 2】

ラテックスに凍結／融解安定性を付加する方法であって、
 (a) 一般式 (I I)

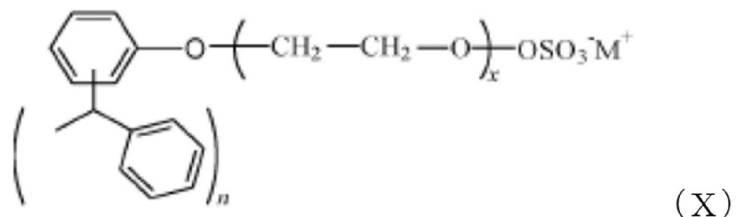


20

(I I)

30

(ここで、
 R = CH₃ または CH₂CH₃ であり；
 n = 1, 2, または 3 であり；
 x は 2 ～ 10 であり；
 y は 0 ～ 200 であり；および
z は 4 ～ 200 である。） を有する反応性界面活性剤；および、
 (b) 一般式 (X)



40

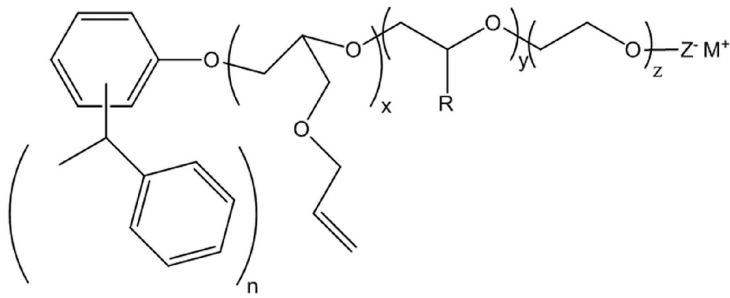
(X)
 (ここで、
n は 2 であり；
x は 20 であり；および、
M⁺ は、NH₄⁺ である。） を有する界面活性剤を含む、界面活性剤の混合物と共に、ラテックス形成重合反応を行うことを含む方法。

50

【請求項 3】

ラテックスに凍結／融解安定性を付加する方法であって、

(a) 一般式 (I)



10

(I)

(I)

(ここで、

$R = CH_3$ または CH_2CH_3 であり；

$n = 1, 2$, または 3 であり；

x は $2 \sim 10$ であり；

y は $0 \sim 200$ であり；および

z は $4 \sim 200$ であり；

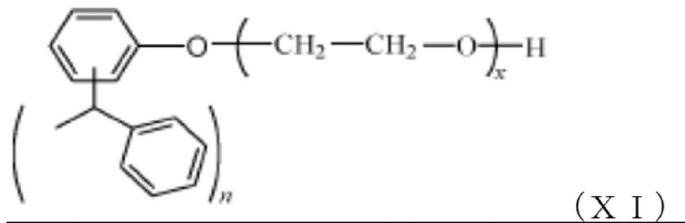
Z^- は SO_3^- または PO_3^{2-} のいずれかであってもよく；および、

M^+ は、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、またはアルカノールアミンである。) を有する界面活性剤

20

；および、

(b) 一般式 (XI)



(XI)

30

(XI)

(ここで、

n は 3 であり；

x は 10 である。) を有する界面活性剤を含む、界面活性剤の混合物と共に、ラテックス形成重合反応を行うことを含む方法。

【請求項 4】

5 サイクルの凍結融解安定性を有する、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 5】

凍結融解安定性を有する水性コーティング組成物であって、

(a) 少なくとも 1 つのモノマーに由来する少なくとも 1 つのラテックスポリマー、および、少なくとも 2 つの一般式 (XII)

40

$R_1O - (CH_2CHR_2O)_x - (CH_2CH_2O)_y - (CH_2CHR_3O)_z - R_4$ (XII)

(ここで、

R_1 は、 $8 \sim 30$ 炭素原子の アラルキルアール であり；

R_2 は、 $-CH_2OCH_2CH=CH_2$ であり；

R_3 は、 H 、 CH_3 、または CH_2CH_3 であり；

R_4 は、 H 、 $-SO_3M$ または $-PO_3M$ であって (M は、 H 、 K 、 Na 、 NH_4 、 NR_4 、アルカノールアミン、または他のカチオン種であり)、そして、

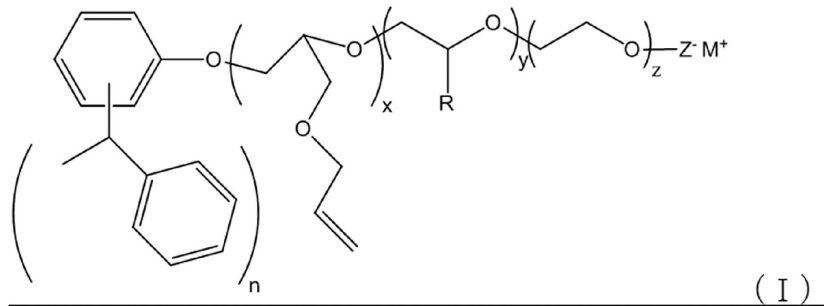
$x = 2 \sim 100$ であり；

50

$y = 4 \sim 200$ であり；そして、
 $z = 0 \sim 50$ である。)を有する反応性界面活性剤を含む、凍結融解安定性を有する水性コーティング組成物。

【請求項6】

凍結融解安定性を有する水性コーティング組成物であって、
 少なくとも1つのモノマーに由来する少なくとも1つのラテックスポリマー、および、少なくとも1つの一般式(I)、(II)の化合物およびこれらの混合物からなる群から選択される、反応性界面活性剤を含む、組成物。
 なお、一般式(I)の化合物は、



10

(I)

(ここで、

$R = CH_3$ または CH_2CH_3 であり；

$n = 1, 2$, または 3 であり；

x は $2 \sim 10$ であり；

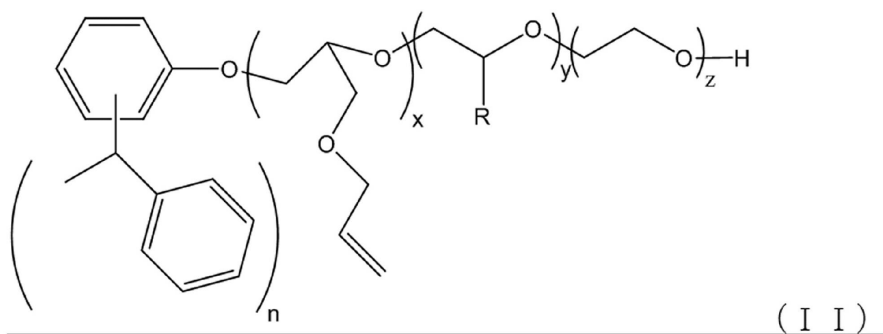
y は $0 \sim 200$ であり；

z は $4 \sim 200$ であり；

Z^- は SO_3^- または PO_3^{2-} からなる群から選択され；そして、

M^+ は、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、またはアルカノールアミンからなる群から選択される。)であり、；そして、

一般式(II)の化合物は、



30

(II)

(ここで、

$R = CH_3$ または CH_2CH_3 であり；

$n = 1, 2$, または 3 であり；

x は $2 \sim 10$ であり；

y は $0 \sim 200$ であり；および

z は $4 \sim 200$ である。)である。

【請求項7】

一般式(I)または(II)の前記 z は、 $5 \sim 60$ である、請求項6の凍結融解安定性を有する水性コーティング組成物。

【請求項8】

50

一般式 (I) または (II) の前記 z は、5 ~ 40 である、請求項 7 の凍結融解安定性を有する水性コーティング組成物。

【請求項 9】

請求項6の凍結融解安定性を有する水性コーティング組成物であり、さらに、非イオン性、アニオン性、カチオン性および両性イオン性界面活性剤よりなる群から選択される、少なくとも1つの追加の界面活性剤を含む、組成物。

【請求項 10】

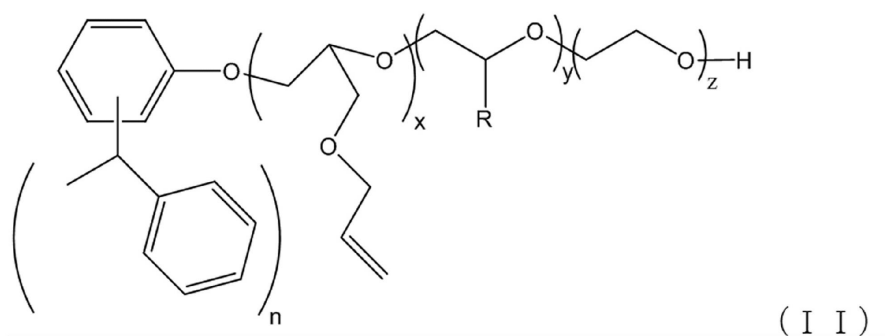
5 サイクルの凍結融解安定性を有する、請求項 6 に記載の凍結融解安定性を有する水性コーティング組成物。

【請求項 1 1】

前記 n が 2 であることが、主たるコンポーネントである、請求項 6 の凍結融解安定性を有する水性コーティング組成物。

【請求項 1 2】

ラテックスに凍結／融解安定性を付加する方法であって、
一般式（ⅠⅠ）



(I I)

(ここで、

$\overline{\text{R}} = \text{CH}_3$ または CH_2CH_3 であり；

$n = 1, 2$, または 3 であり ;

x は 2 ~ 1 0 であり ;

y は 0 ～ 200 であり ; および

zは4～200である。)を有する界面活性剤の存在下に、ラテックスを形成するモノマーを重合させることを含む方法。

【請求項 13】

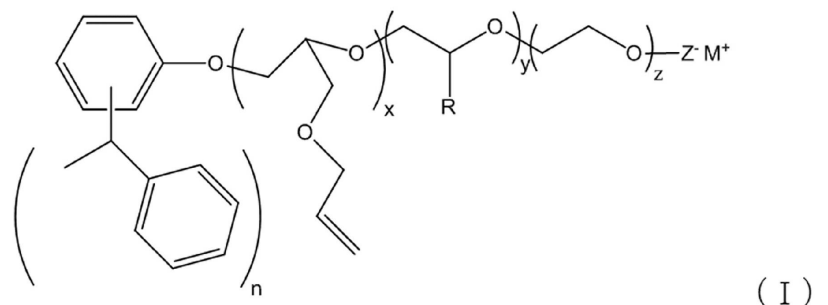
zが5～60である、ラテックスに凍結／融解安定性を付加する、請求項12の方法。

【請求項 14】

z が 5 ～ 40 である、ラテックスに凍結／融解安定性を付加する、請求項 13 の方法。

【請求項 15】

ラテックスに凍結／融解安定性を付加する方法であって、
一般式（Ⅰ）



(I)

(ここで、
 $R = CH_3$ または CH_2CH_3 であり；
 $n = 1, 2$ 、または 3 であり；
 x は $2 \sim 10$ であり；
 y は $0 \sim 200$ であり；そして、
 z は $4 \sim 200$ であり；
 Z^- は SO_3^- または PO_3^{2-} からなる群から選択され；そして、
 M^+ は、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、またはアルカノールアミンからなる郡から選択される。) を有する界面活性剤の存在下に、前記ラテックスを形成するモノマーを重合させることを含む方法。

10

【請求項 16】

前記 z が $5 \sim 60$ である、ラテックスに凍結／融解安定性を付加する、請求項 15 の方法。

【請求項 17】

前記 z が $5 \sim 40$ である、ラテックスに凍結／融解安定性を付加する、請求項 16 の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、米国特許法第119条の下で、2011年10月21日に出願された「凍結融解安定性エマルジョンポリマーおよびそれらを含むコーティングのための新規な反応性界面活性剤」と題する米国仮特許出願第61/627,967号に基づく優先権を主張し、これを参照により全体として本書に援用するものである。

20

【技術分野】

【0002】

本発明は、凍結融解安定性エマルジョンを提供する。本発明は、エチレン性不飽和モノマーを重合するエマルジョンに関する。また、本発明は、主たる乳化剤として多数のアリルグリシジルエーテル基を含むスチレン化界面活性剤を使用する、エチレン性不飽和モノマーの乳化重合に関する。また、本発明は、水性モノマーエマルジョンのフリーラジカル重合による、ポリマー分散系の製造方法に関する。さらに、本発明は、少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和モノマーに由来するモノマーユニットを含む、水性ポリマーおよびコポリマー分散系の製造方法に関する。このポリマーおよびコポリマー分散系は、水性媒体中、多数のアリルグリシジルエーテル基を含む少なくとも1つのスチレン化界面活性剤の存在下で実施される、フリーラジカル乳化重合法で得られる。さらなる様相では、本発明は前記のポリマーまたはコポリマー分散系の使用に言及する。また、本発明は、凍結融解安定性エマルジョンポリマーおよびそれに由来するコーティングを製造するための、新規な反応性界面活性剤を提供する。また、本発明は、凍結融解安定性で粒子径の小さい、ある反応性界面活性剤またはその組み合わせを含む、一群の低VOC水性ラテックスおよびそれらを含む塗料を提供する。さらに、本発明は、揮発性有機化合物の含有量の少ないコーティング組成物に関する。

30

40

【背景技術】

【0003】

乳化重合は、水性分散系ポリマーの最も重要な産業的製造方法である。乳化重合は、典型的には、水性媒体中、界面活性剤および水溶性開始剤の存在下で実施され、通常、高固体含量および低分散系粘度で、高分子量のホモまたはコポリマーを迅速に製造する。その適用には、媒体中、通常は水中で、乳化剤を使用してモノマーを乳化することが必要となる。乳化剤は、開始剤および連鎖移動剤等の、殆どの重合を構成する他の成分に加えて供給される。乳化剤の使用およびその種類によって、製造されるポリマーまたはコポリマー、代表的にはラテックス（連続相中、通常は水中の、ポリマー粒子の安定なコロイド懸濁液）の特徴の多くが決定される。さらに、乳化剤は、普通はラテックスから完全に除去す

50

ることができない。このため、および所与の界面活性剤の重合における乳化剤としての効果がほとんど予測できないため、理論的には有用であると思われる多くの化合物が有用ではない。

【0004】

また、乳化重合は、モノマーの安定なエマルジョンを形成するため、および生成物ポリマーの凝集を防ぐために、界面活性剤を使用することが知られている。界面活性剤は、一般的に2つのタイプに分類される：非重合性、または、ポリマーを形成するため、モノマーと共重合可能な重合性である。また、界面活性剤は、その化学的構成によって、アニオン性、カチオン性、非イオン性、または両性イオン性に分類される。非重合性界面活性剤を使用することで生じる問題は、それらが生成物ポリマー中に残留物として残存することであり、それらは水で抽出し得るため、生成物が水の影響を受けるようになる。

10

【0005】

「乳化重合」という名は、歴史的誤認から生じる誤称である。重合は、エマルジョン液滴で起こるよりもむしろ、工程の最初の数分で自然形成されるラテックス粒子中で起こる。これらのラテックス粒子は、典型的には100 nmの大きさであり、多数の個々のポリマー鎖から構成される。この粒子は、それぞれが界面活性剤（「石鹼」）に取り囲まれており、界面活性剤上の電荷が他の粒子と静電的に反発するため、互いの凝集が阻止される。安定剤として石鹼の代わりに水溶性ポリマーを使用する場合、これらの水溶性ポリマーは粒子の周りに他の粒子と反発する「毛状(hairy)層」を形成するため、粒子間の反発が起きるが、これは、粒子をくっつけるとこれらの鎖が圧縮されると思われるためである。

20

【0006】

乳化重合は、いくつかの商業上重要なポリマーの製造に使用される。これらのポリマーの多くは、固体材料として使用され、重合後、水性分散系から単離しなければならない。他の場合、分散系自体が最終生成物である。乳化重合で得られる分散系は、ラテックス（特に合成ゴムから誘導された場合）またはエマルジョン（厳密に言えば「エマルジョン」は水に混和しない液体の分散系を言うが）と呼ばれることがある。これらのエマルジョンは、接着剤、塗料、紙のコーティングおよび布のコーティングに適用される。これらはより受け入れられ、VOC（揮発性有機化合物）が存在しないため環境に優しいという特徴の結果として、これらの適用では溶媒系の製品よりも好ましい。

30

【0007】

乳化重合の利点としては以下が挙げられる：

高分子量のポリマーを高重合速度で製造し得る。対照的に、バルク重合および溶液を用いないラジカル重合では、分子量と重合速度との間に交換関係tradeoffがある。

【0008】

連続水相は、優れた熱導体であり、熱を系から除去することができ、多くの反応方法で速度を上げることが可能である。

【0009】

ポリマー分子は粒子内に含有されるため、反応媒体の粘度は水の粘度と近いままであり、分子量に依存しない。

40

【0010】

最終生成物をそのまま使用することができ、概して変化または加工する必要がない。

【0011】

得られるラテックスは、代表的には、塗料、染料等のコーティング用途に使用される。

【0012】

ラテックス含有生成物が保護的または装飾的コーティングの一部として一度表面に適用されると、界面活性剤はもはや必要ではない。事実、界面活性剤の存在は、コーティングの感湿特性を悪化させることがある。基質表面への接着等の他のコーティング特性も、同様に悪影響を受ける可能性がある。これは、界面活性剤ポリマーの移動性が主因である。例えば、界面活性剤でコートされたミセル球体が合体して、コーティング中、界面活性剤

50

分子が局所的に高濃度になることがある。コーティングが水に曝された場合、これらの結合してない界面活性剤分子は、コーティングから抽出されて、基質表面に薄い染みや筋を残す可能性がある。これは、ピンホール効果および水による基質の攻撃を引き起こし得る。

【0013】

乳化重合技術は、塗料およびインク等の多数の塗装系の基材である水性ラテックスの製造に、特に有用である。重合反応は、モノマー液滴が界面活性剤によって安定化される、ミセル中で起こる。界面活性剤は、通常、アニオン性界面活性剤であるか、アニオン性と非イオン性界面活性剤との組み合わせであり、重合条件と共に粒子サイズを決定する。アニオン性界面活性剤によりせん断安定性が得られ、凝集による損失が抑えられる。非イオン性界面活性剤は、成長するラテックス粒子に電解質または化学安定性を与える。界面活性剤のタイプおよび構造は、粒子径、粒子径分布、およびラテックス粘度等のエマルジョン特性に、劇的な影響を与え得る。界面活性剤は、ラテックスの製造、出荷、貯蔵、適用の間、および最終的にはポリマーの乾燥の間、粒子径およびラテックス安定性を制御する、必須の加工助剤である。

【0014】

しかし、ラテックス含有製品が、コーティングの一部として一度表面に適用されると、界面活性剤はもはや必要ではない。事実、界面活性剤の存在は、感湿特性を悪化させることがある。他のコーティング特性も、同様に悪影響を受ける可能性がある。これは、界面活性剤ポリマーの移動性が主因である。例えば、界面活性剤でコートされたミセル球体が合体して、コーティング中、界面活性剤分子が局所的に高濃度になることがある。コーティングが水に曝された場合、これらの結合してない界面活性剤分子は、コーティングから抽出されて、基質表面に薄い染みや筋を残す可能性がある。これは、基材の「白化」または腐食を引き起こし得る。

【0015】

反応性界面活性剤は、フリーラジカル乳化重合反応に関与し得る、重合可能部分を含有する。乳化重合に使用される場合、界面活性剤分子の大部分は、エマルジョンポリマー鎖および液滴に不可逆的に結合する。その後、ラテックスが塗料等のコーティング中に取り込まれる場合は、所望のコーティング特性と干渉するか基質への接着を減じる、フリーの界面活性剤はかなり少ない。

【0016】

多数の反応性非イオン性およびアニオン性界面活性剤が市販されており、これらとしては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アリルオキシヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、アルケニル官能性非イオン性スルフィマー(sufimer)、アリルメトキシトリエチレングリコールエーテル、メタリルスルホン酸ナトリウム、アクリル酸スルホプロピル、スルホン酸ビニル、リン酸ビニル、エチルスルホン酸モノナトリウム・マレイン酸モノドデシル、アクリル酸ソルビトール、メタクリル酸ソルビトール、パーフルオロヘプトキシポリ(プロピルオキシ)メタクリレート、フェノキシポリ(エチレンオキシ)アクリレート、フェノキシポリ(エチレンオキシ)メタクリレート、ノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)クロタネート(crotanate)、ノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)フマレート、ノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)アクリレート、ノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)メタクリレート、モノドデシルマレエート、およびアリルスルホサクシネート誘導体が挙げられる。

【0017】

さらに、アニオン性反応性界面活性剤は、特に、日本特許公告公報第46-12472号、日本特許公開公報第54-144317号、日本特許公告公報第46-34894号、日本特許公告公報第56-29657号、日本特許公開公報第51-30285号、米国特許第4,814,514号、および米国特許第5,324,862号に開示されている。反応性界面活性剤の再考察は、アドバンシーズ・イン・ポリマー・サイエンス(Advances in Polymer Science)、III巻、スプリンガー・フェルラック(Springer-Verlag)、ベルリン、43-65頁において、ギュヨット(Guyot), A.およびタウア

10

20

30

40

50

ー(Tauer), Kの「乳化重合における反応性界面活性剤(Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization)」に見出し得る。

【0018】

これらの反応性界面活性剤で、その構造中に1より多い反応部分を組み込んでいるものはない。事実、アリルグリシジルエーテル (AGE) をヒドロキシ官能性脂肪族アルコールまたは置換フェノール等の界面活性剤塩基分子surfactant base moleculesに添加することによって調製される、米国特許第4,814,514号に開示されたスチレン化フェノール系物質では、AGEの量は特に1.0モルのみに限定される。

【0019】

水性コーティングは、高緯度での輸送または貯蔵中に通常経験する低温で凍結しがちであるため、ラテックス塗料の凍結／融解安定性の改良には高い関心がある。政府規制によるラテックス塗料におけるVOC（揮発性有機化合物）の低減または除去の結果、一般には凍結／融解安定性の改良助剤として使用されるプロピレングリコール (PG) 等の成分は除去されている。テキサノール(Texanol) (IBT) 等の多数の合体溶媒coalescing solventsもまた除去されており、これらは、従来のより硬いラテックスの代わりに使用される、より柔らかい (Tgがより低い) ラテックスに必要である。より柔らかいラテックスは、Tgがより高いラテックスよりも凍結／融解安定特性に乏しい。非イオン性界面活性剤がラテックスの凍結／融解安定性の程度を変化させることがよく知られているが、凍結／融解安定性を与えるために必要なレベルは、ポリマーのTgおよびプロピレングリコール値の関数として変化する。

【0020】

水性ラテックスの凍結／融解安定性は、粒子径にも関係する。一般的に、より大きい粒子径は、凍結に対してより安定である。しかし、多数の最終用途には、最良のコーティング特性および最良のエマルジョン安定性のため、より小さな粒子径のラテックスが重要である。ラテックス中へ取り込む効果を得るため、凍結／融解安定性の両者を提供し、反応性部分を含有する界面活性剤が必要である。さらに、より小さな粒子径のラテックスを製造できることが望ましい。

【0021】

米国特許第6,933,415号には、塗料に凍結／融解安定性を与える、ある反応性界面活性剤の使用が開示されている。しかし、これらの界面活性剤の使用は、色素が存在する塗料処方においてのみ開示されている。有色素の塗料処方は、凍結／融解安定性を増強する他の界面活性剤を含む。色素を含まないラテックスを安定化するための界面活性剤の使用は開示されていない。また、塗料中のラテックスの粒子径も比較的大きい。反応性界面活性剤が使用される耐水性が要求されるコーティング用途等の、殆どのコーティング用途には、かなり小さな粒子サイズが望ましい。

【0022】

従来技術の欠陥のため、および、物理特性を犠牲にせずにコーティング組成物のVOCを低減することが強く求められているため、凍結／融解安定性を提供する反応性界面活性剤を含むコーティング組成物を提供することは有利な状況である。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0023】

凍結融解安定性エマルジョンポリマーの製造に有用な反応性界面活性剤は、式I、式II、式III、式IVおよびそれらの混合物よりなる群から選択される。

【0024】

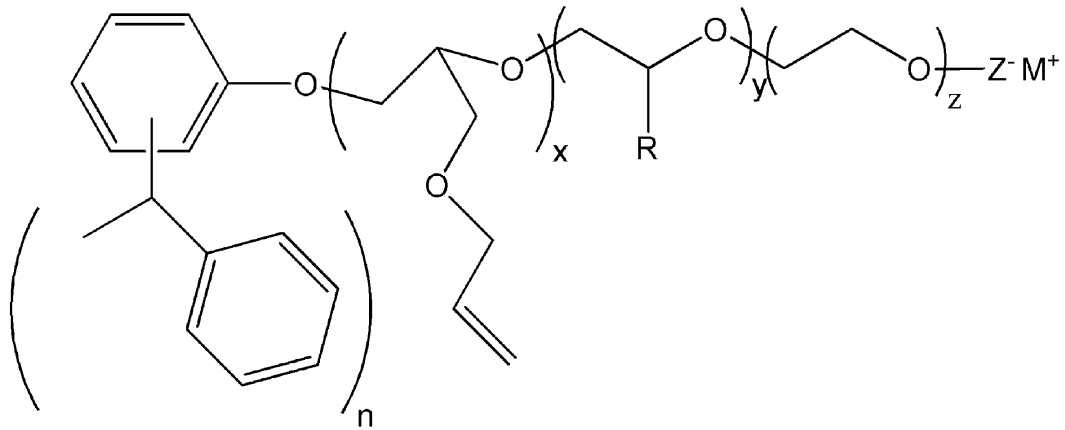
式Iの反応性界面活性剤は、以下の化学構造を有する：

10

20

30

40



10

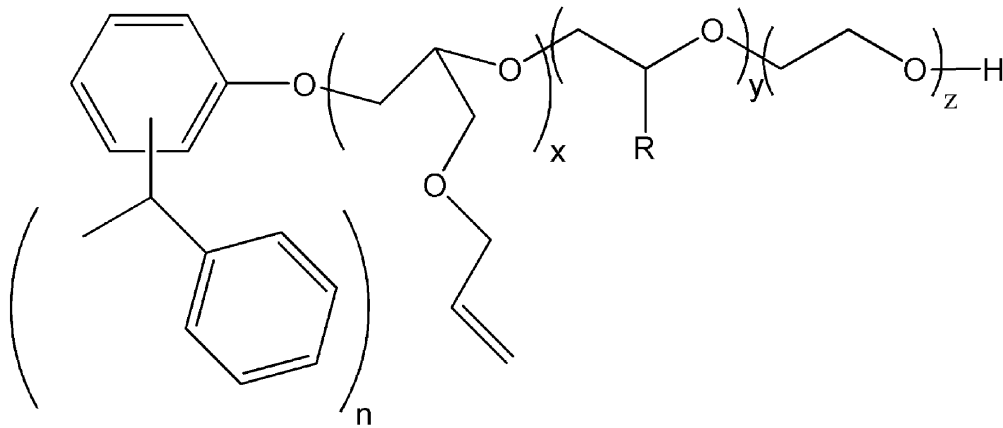
(I)

ここで、 $R = CH_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 、または $C_{14}H_{29}$ であり； $n = 1$ 、 2 、または 3 であり； x は $2 \sim 10$ であり、 y は $0 \sim 200$ であり、 z は $4 \sim 200$ であり、より好ましくは約 5 から 60 までであり、最も好ましくは約 5 から 40 までであり； Z は SO_3^- または PO_3^{2-} のいずれかであってもよく、 M^+ は Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、またはアルカノールアミンである。

【0025】

20

式IIの反応性界面活性剤は、以下の化学構造を有する：



30

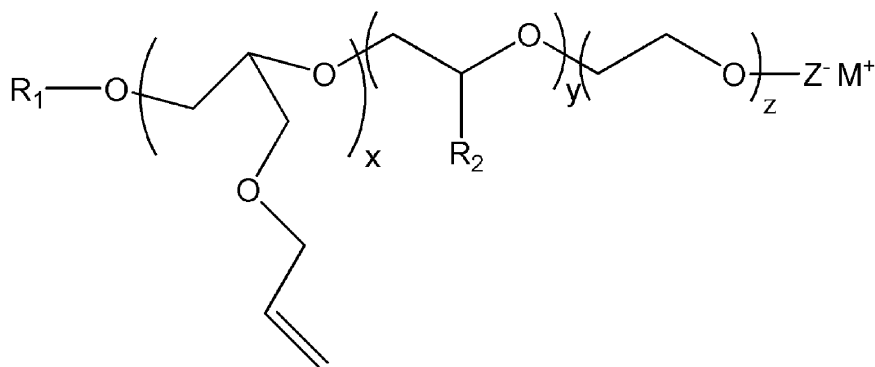
(II)

ここで、 $R = CH_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 、または $C_{14}H_{29}$ であり； $n = 1, 2$ 、または 3 であり； x は $2 \sim 10$ であり、 y は $0 \sim 200$ であり、 z は $4 \sim 200$ であり、より好ましくは約 5 から 60 までであり、最も好ましくは約 5 から 40 までである。

【0026】

40

式IIIの反応性界面活性剤は、以下の化学構造を有する：



10

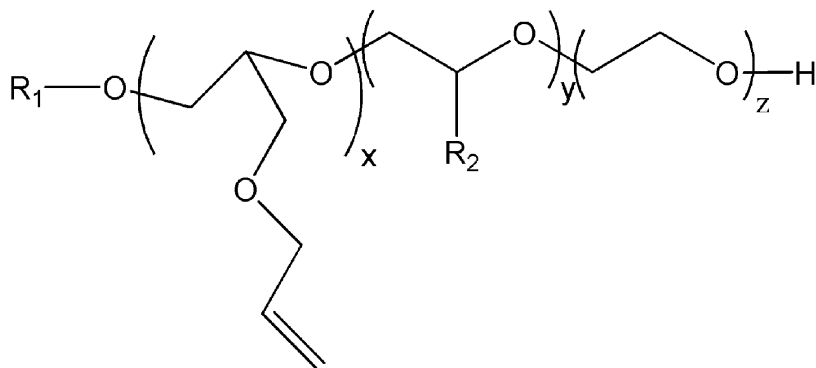
(III)

ここで、 R_1 は C_{10-24} アルキル、アルカリール、アルケニル、またはシクロアルキルであり、 $R_2 = CH_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 、または $C_{14}H_{29}$ であり； x は2～10であり、 y は0～200であり、 z は4～200であり、より好ましくは約5から60までであり、最も好ましくは約5から40までであり； Z は SO_3^- または PO_3^{2-} のいずれかであってもよく、 M^+ は Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、またはアルカノールアミンである。

【0027】

式IVの反応性界面活性剤は、以下の化学構造を有する：

20



30

(IV)

ここで、 R_1 は C_{10-24} アルキル、アルカリール、アルケニル、またはシクロアルキルであり、 $R_2 = CH_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 、または $C_{14}H_{29}$ であり； x は2～10であり、 y は0～200であり、 z は4～200であり、より好ましくは約5から60までであり、最も好ましくは約5から40までである。

【0028】

また、本発明は、凍結／融解安定性で粒子径の小さい、ある反応性界面活性剤またはそれらの組み合わせを含有する、一群の低VOC水性ラテックスおよびそれらを含む塗料を提供する。凍結／融解安定性を得るために必要とされる反応性界面活性剤の量は、添加される凍結／融解安定性添加剤の量よりもはるかに少ない。本発明の反応性界面活性剤は、種々のTgのラテックスに用いられる。

40

【0029】

これらの新規な反応性界面活性剤は、1モル以上のアリルグリシジルエーテル（AGE）と、一端がスチレン化フェノール部分で終わるエチレンオキシドとのコポリマーである。二回目の等量のAGEの添加により生成物中の非反応性界面活性剤の量が有意に減少し、コーティングの撥水性の向上が達成され得る。

【0030】

スチレン化フェノールは、置換フェノール混合物の総称である。フェノールは、スチレ

50

ン由来の1、2、または3つの $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 単位で置換される。モノ-、ジ-、およびトリスチレン化フェノールの割合は、製造条件によって変化し得る。ジスチレン化フェノール（DSP）は、かなりの割合のモノ-およびトリスチレン化フェノールを含む。

【0031】

他のモノマーが、AGEおよびEOと共にコポリマー中に含まれてもよい。これらとしては、プロピレンオキシド（PO）および、1,2-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、または1,2-テトラデカンオキシド等の他のエポキシドが挙げられる。

【0032】

エポキシ化またはプロポキシ化の程度を変化させ、疎水基の大きさを調整することにより、種々のラテックス重合において最適な性能のための構造を調整することが可能になる。いくつかのプロピレンオキシドをポリ（エチレンオキシド）鎖に添加して、その疎水性および発泡特性を修飾する。

【0033】

これらの非イオン性コポリマーは、任意にさらに誘導体化して、アニオン性界面活性剤に変換してもよい。これらの例としては、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸エステル、およびカルボン酸塩が挙げられる。

【0034】

一般的に、ラテックス粒子は、複数のモノマーと一緒に混合することによって調製して、モノマー混合物を形成し得る。次に、1つまたは複数の界面活性剤をこのモノマー混合物に加え、水中に分割するが、これは任意に界面活性剤の一部を含み、エマルジョンを形成する。この界面活性剤としては、反応性界面活性剤、非反応性界面活性剤、または反応性および非反応性界面活性剤の組み合わせを挙げることができる。

【0035】

これらのラテックスは、色素、抗酸化剤、水、および目的の最終用途に求められる他の添加剤を任意に含むことによって、コーティング中に処方されてもよい。

【0036】

これらの新規な界面活性剤により、これらの新規な界面活性剤を用いて製造したラテックスを含むコーティングに、向上した特性が与えられる。これらの特性としては、粒子径が小さいこと、向上した撥水性、凍結融解安定性、および向上した光沢、耐水性、および他のインクおよびコーティング特性が挙げられる。

【0037】

さらに、本発明は、少なくとも1つの開始剤および少なくとも1つの上述の通り反応性界面活性剤の存在下、モノマーを反応器にフィードし、モノマーおよび重合可能な界面活性剤を重合してラテックスバインダーを製造することによる、乳化重合を用いるポリマーラテックスバインダーを調製する工程を含む、水性コーティング組成物の製造方法を含む。次に、色素および他の添加剤を、得られたラテックスバインダーと混合して、水性コーティング組成物を製造し得る。ポリマーラテックスバインダーの製造工程は、開始剤を含む開始剤溶液の調製、モノマーおよび本発明の重合可能な反応性界面活性剤を含むモノマープレエマルジョンの調製、開始剤溶液の反応器への添加、およびモノマープレエマルジョンの反応器への添加を含み得る。反応性界面活性剤をポリマーラテックスに組み込むことによって、水性コーティング組成物の凍結融解安定性を所望のレベルに維持しながら、コーティング組成物のVOC含量を低くすることが可能になる。

【0038】

本発明は、さらに、(a) 少なくとも1つのモノマーおよび以下の式の少なくとも1つの反応性界面活性剤に由来する少なくとも1つのラテックスポリマーを含む、凍結融解安定性を有する水性コーティング組成物を提供する：



ここで、 R_1 は8～30炭素原子のアルキル、アリール、アルキルアリール、またはアラルキルアリールのいずれかであり、 R_2 は $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ （AGE）であり； R_3 はH、 CH_3 、または CH_2CH_3 のいずれかであり； R_4 はHまたは $-\text{SO}_3\text{M}$ または $-\text{PO}_3\text{M}$ であって、MはHまたはK、Na、 NH_4

10

20

30

40

50

、 NR_4 、アルカノールアミン、または他のカチオン種であり、 $x = 2 \sim 100$ であり； $y = 4 \sim 200$ であり、 $z = 0 \sim 50$ である。

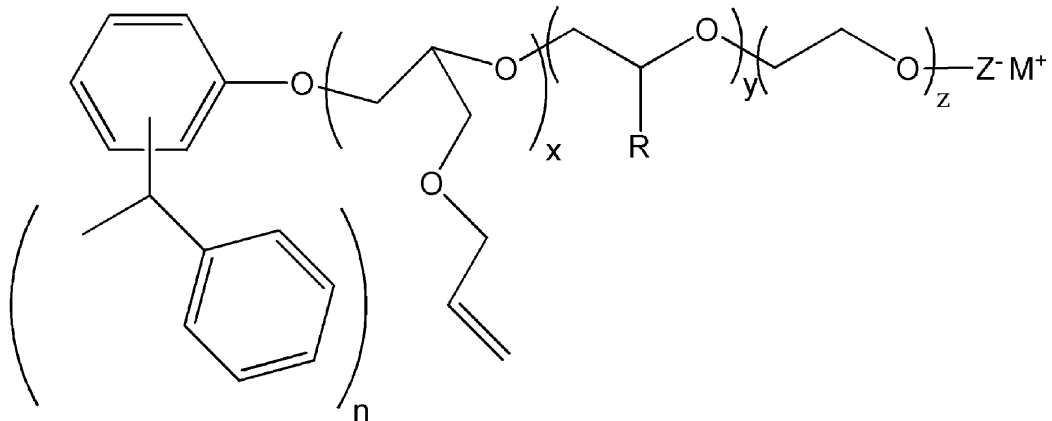
【発明を実施するための形態】

【0039】

本発明は、新規な反応性界面活性剤、凍結融解安定性エマルジョンを調製する乳化重合における該界面活性剤の使用および得られる組成物の使用に関する。

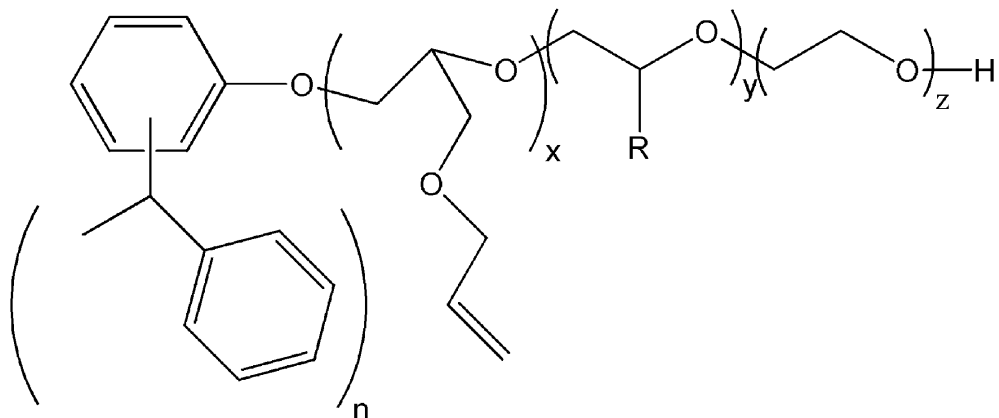
【0040】

本発明は、以下の式を有する反応性界面活性剤を提供する：



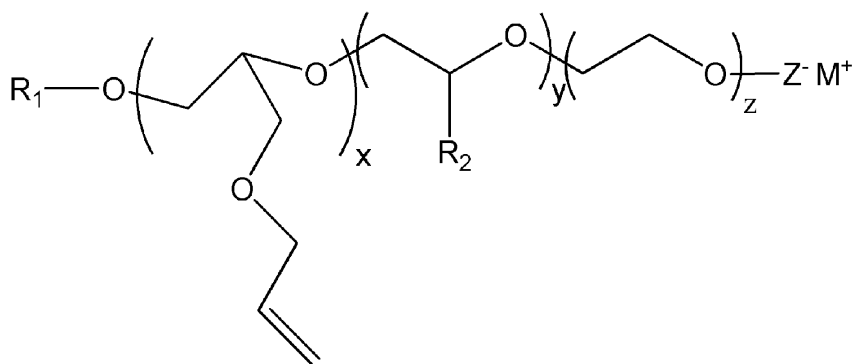
(I)

ここで、 $R = \text{CH}_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 、または $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ であり； $n = 1, 2$ 、または 3 であり； x は $2 \sim 10$ であり、 y は $0 \sim 200$ であり、 z は $4 \sim 200$ であり、より好ましくは約 5 から 60 までであり、最も好ましくは約 5 から 40 までであり； Z は SO_3^- または PO_3^{2-} のいずれかであってもよく、 M^+ は Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、またはアルカノールアミンであり；



(II)

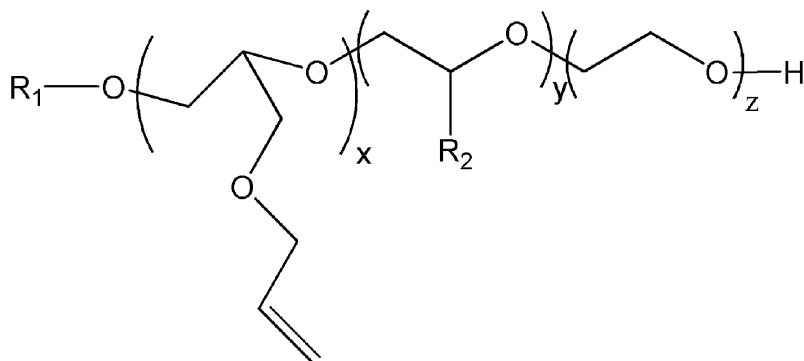
ここで、 $R = \text{CH}_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 、または $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ であり； $n = 1, 2$ 、または 3 であり； x は $2 \sim 10$ であり、 y は $0 \sim 200$ であり、 z は $4 \sim 200$ であり、より好ましくは約 5 から 60 までであり、最も好ましくは約 5 から 40 までであり；



(III)

ここで、 R_1 は C_{10-24} アルキル、アルカリール、アルケニル、またはシクロアルキルであり、 $R_2 = CH_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 、または $C_{14}H_{29}$ であり； x は2～10であり、 y は0～200であり、 z は4～200であり、より好ましくは約5から60までであり、最も好ましくは約5から40までであり； Z は SO_3^- または PO_3^{2-} のいずれかであってもよく、 M^+ は Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、またはアルカノールアミンであり；

および



(IV)

ここで、 R_1 は C_{10-24} アルキル、アルカリール、アルケニル、またはシクロアルキルであり、 $R_2 = CH_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 、または $C_{14}H_{29}$ であり； x は2～10であり、 y は0～200であり、 z は4～200であり、より好ましくは約5から60までであり、最も好ましくは約5から40までである。

【0041】

反応性界面活性剤は、オートクレーブ中、1当量のジ-またはトリ-スチレン化フェノールまたは2当量以上のアリルグリシジルエーテルを有する他のヒドロキシ含有物質を、水酸化カリウム触媒を用いて、100～110℃の範囲の温度で反応させることによって製造され、少なくとも2当量のアリルグリシジルエーテルを有する付加物を産生する。得られる付加物は、次に、水酸化カリウム等の塩基性触媒またはナトリウムまたはカリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシドの存在下、アルキレンオキシド、アルキレンオキシドとスチレンオキシドの混合物と反応させる。

【0042】

より詳細には、アルコキシ化のための方法は：少なくとも1つのヒドロキシル基を含む有機化合物に触媒を添加する工程；ヒドロキシル含有有機化合物を含む反応器を加熱および加圧する工程；50および250℃の間の工程温度で、100および700 kPaの間の圧力で、アルキレンオキシドを前記の有機化合物および触媒に供給する工程、およびアルコキシ化生成物を単離する工程を含む。

【0043】

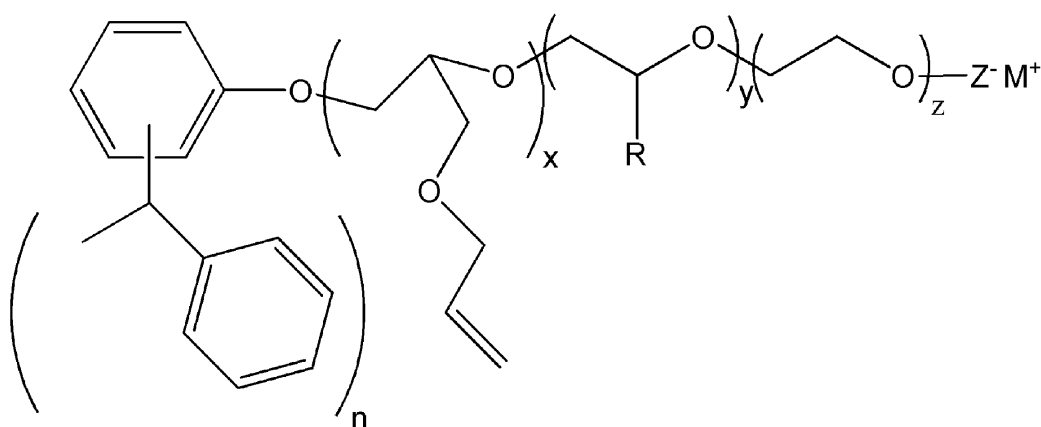
アルコキシ化反応に有用なアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、 C_5-C_{18} オキシドおよびスチレンオキシドよりなる群から選択される。アルキレンオキシド基は、ランダムまたはブロックで配置されてもよい。特に好ましくは、プロピレンオキシド、またはブチレンオキシド等の極めて疎水性の高い基を有するブロック配置である。エチレンオキシド基の他の疎水性アルキレンオキシド基に対するモル量の比は、所望の特性を達成する必要に応じて調整される。

【0044】

本発明の新規な反応性界面活性剤の性能特性は、アルコキシ化の程度および使用される種々のアルキレンオキシド、およびエンドキャップとして使用される基の選択等の適宜の修飾により、特定用途のために最適化し得る。これらの因子間の相互作用は複雑に見え、よく分かっていない。しかし、これらの可変要素の操作により、優れた乳化剤として機能し得る物質への接近が可能になることが明らかである。

【0045】

また、本発明は、式(I)のアニオン性界面活性剤の存在下での、エチレン性不飽和モノマーの乳化重合に関する：

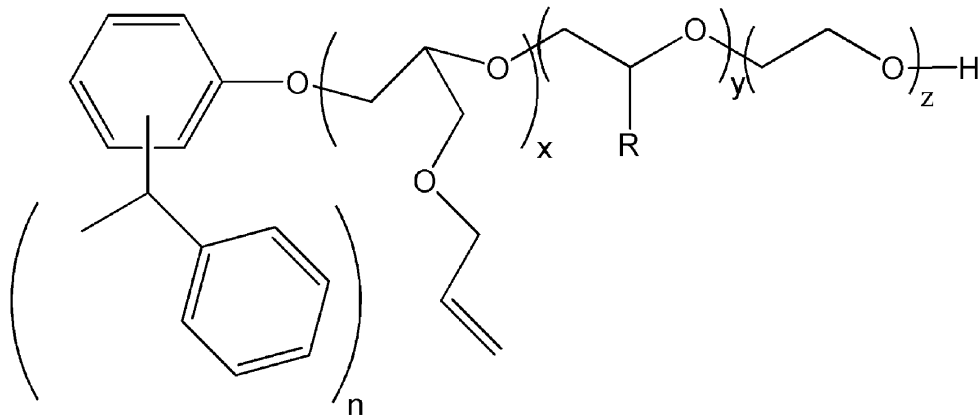


(I)

ここで、 $R = CH_3$ または CH_2CH_3 であり、 $n = 1, 2, 3$ であり； x は2～10であり、 y は0～200であり、 z は4～200であり、より好ましくは約5から60までであり、最も好ましくは約5から40までであり； Z は SO_3^- または PO_3^{2-} のいずれかであってもよく、 M^+ は Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、またはアルカノールアミンである。

【0046】

また、本発明は、式(II)の非イオン性界面活性剤の存在下での、エチレン性不飽和モノマーの乳化重合を提供する：



10

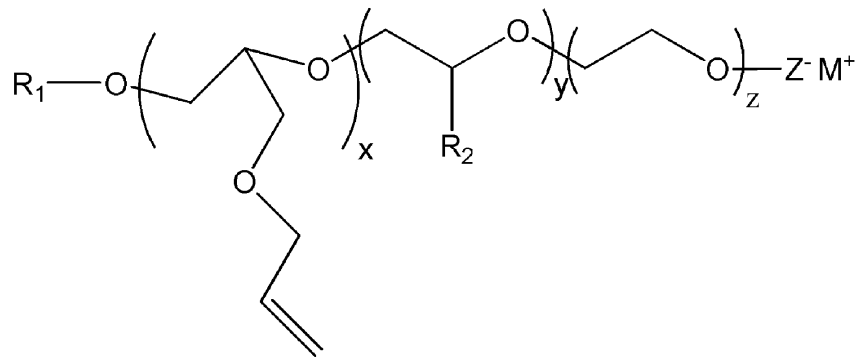
(II)

ここで、 $R = \text{CH}_3$ または CH_2CH_3 であり、 $n = 1, 2, 3$ であり； x は $2 \sim 10$ であり、 y は $0 \sim 200$ であり、 z は $4 \sim 200$ であり、より好ましくは約 5 から 60 までであり、最も好ましくは約 5 から 40 までである。

【0047】

別の態様では、本発明は、さらに、式 (III) または (IV) の界面活性剤の存在下での、エチレン性不飽和モノマーの乳化重合に関する。

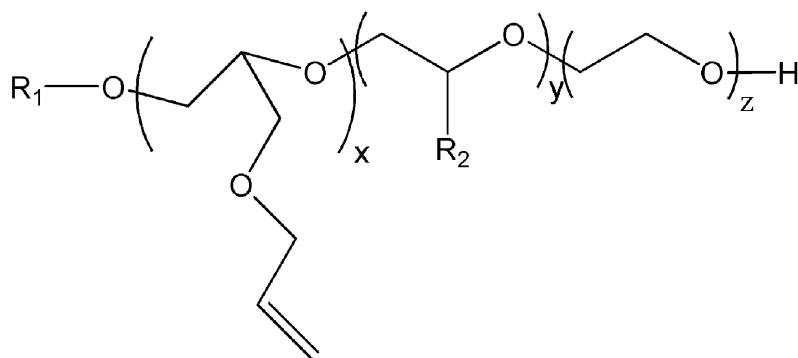
20



30

(III)

ここで、 R_1 は C_{10-24} アルキル、アルカリール、アルケニル、またはシクロアルキルであり、 $R_2 = \text{CH}_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 、または $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ であり； x は $2 \sim 10$ であり、 y は $0 \sim 200$ であり、 z は $4 \sim 200$ であり、より好ましくは約 5 から 60 までであり、最も好ましくは約 5 から 40 までである。 Z は SO_3^- または PO_3^{2-} のいずれかであってもよく、 M^+ は Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、またはアルカノールアミンであり；



(IV)

ここで、 R_1 は C_{10-24} アルキル、アルカリール、アルケニル、またはシクロアルキルであり、 $R_2 = CH_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 、または $C_{14}H_{29}$ であり； x は2～10であり、 y は0～200であり、 z は4～200であり、より好ましくは約5から60までであり、最も好ましくは約5から40までである。

【0048】

式(I)～(IV)の化合物は、乳化重合において、別々に使用しても、組み合わせて使用してもよく、またさらに、非イオン性、アニオン性、カチオン性および両性イオン性界面活性剤よりなる群から選択される他の界面活性剤の存在下で、任意に組み合わせて使用してもよい。組み合わせて使用する場合、式(I)～(IV)の化合物の割合は限定されないが、所望のエマルジョンの特性により決定する。また、式(I)～(IV)の界面活性剤は、当業界で通常使用する他の界面活性剤と組み合わせて使用してもよい。組み合わせて使用する場合、界面活性剤の割合は特異的ではないが、通常、所与の処方中に存在するエチレン性不飽和モノマーの性質に基づいて最適化する。

【0049】

本発明に使用し得る式(I)～(IV)の界面活性剤の総量は、好ましくは、モノマーの総重量基準で約0.1%から約20%までであり、より好ましくは約0.2%から約10%までであり、最も好ましくは、モノマーの総重量基準で約0.5%から約7%までである。また、式(I)～(IV)の化合物は、エマルジョンの特性を向上させるため、従来の界面活性剤と組み合わせて使用してもよい。

【0050】

乳化重合法において通常使用される他の界面活性剤としては、アニオン性および非イオン性分子の両者が挙げられる。乳化重合法に通常利用されるアニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルオキシドジスルホネート、エトキシ化アルキルフェノールサルフェートおよびホスフェート、アルキルスルホサクシネート、および脂肪族アルコールの硫酸エステルおよびリン酸エステル等が挙げられる。通常利用される非イオン性界面活性剤としては、直鎖および分枝状アルコールエトキシレート、およびアルキルフェノールエトキシレート、特にオクチルフェノールエトキシレートが挙げられる。他の界面活性剤と組み合わせて使用する場合、割合は限定されないが、所望のエマルジョンの特性によっても決定される。

【0051】

本発明の実施により重合し得る好適なモノマーとしては、ビニルモノマーまたはアクリルモノマー等の、多数のエチレン性不飽和モノマーが挙げられる。本発明による使用に好適な代表的なビニルモノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル；スチレン、メチルスチレン等のビニル芳香族炭化水素、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の他のビニル芳香族が挙げられるが、これらに限定されない。塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルモノマーも使用し得る。

【0052】

本発明により使用し得る好適なアクリルモノマーは、アクリル酸およびメタクリル酸アルキル、アクリル酸およびメタクリル酸、並びにアクリルアミドおよびアクリロニトリル等の、アクリル官能基を有する化合物を含む。代表的なアクリルモノマーとしては、アクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチル、アクリル酸およびメタクリル酸エチル、プロピル、およびブチル、アクリル酸およびメタクリル酸ベンジル、アクリル酸およびメタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸およびメタクリル酸デシルおよびドデシル等が挙げられるが、これらに限定されない。他の代表的なアクリルモノマーとしては、アクリル酸およびメタクリル酸ヒドロキシプロピルおよびヒドロキシエチル等のアクリル酸およびメタクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸およびアクリル酸等のアクリル酸、およびアミノアクリレートおよびメタクリレートが挙げられる。フリーラジカル付加重合に好適な他の不飽和モノマーもまた、本発明に従って使用し得ることは、当業者に認められる。

10

【0053】

多数のフリーラジカル形成化合物が、乳化重合法において触媒として利用される。触媒として使用される代表的な化合物は、当業界で「熱開始剤」と呼ばれる熱分解によってフリーラジカルを形成するもの、または酸化／還元反応によってフリーラジカルを形成する化合物の組み合わせである。このような触媒は、酸化剤および還元剤の組み合わせであり、当業界では通常「レドックス開始剤」と呼ばれる。熱またはレドックス触媒のいずれかを、本発明の実施に使用し得る。

【0054】

20

熱開始剤として利用される代表的な触媒としては、過硫酸塩、特に過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。代表的なレドックス還元剤としては、過氧化物、特に過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ラウリルペルオキシド、過酸化水素、2,2'-ジアゾビスイソ-ブチロニトリル等の、酸化剤または開始剤の組み合わせが挙げられる。代表的な還元剤としては、亜硫酸水素ナトリウム、ホルムアルデヒド・スルホキシド酸ナトリウム、ヒドロ亜硫酸ナトリウム、およびアスコルビンおよびイソアスコルビン酸が挙げられる。触媒または開始剤は、好ましくは総モノマー重量の0.1~3重量%、最も好ましくは総モノマー分量の約0.1~1重量%の量で使用される。

【0055】

また、当業者に知られている他の添加物または成分も、本発明に従って使用し得る。これらとしては、分子量を制御するために使用される連鎖移動剤、pHを調節するための添加剤、およびラテックス粒子にさらなる安定性を与える保護コロイドとして利用される化合物が挙げられる。

30

【0056】

乳化重合に使用する代表的な成分を、以下の一般的処方に記載する：

成分	%：湿量ベース
モノマー	30 - 50
界面活性剤	1 - 3
保護コロイド	0 - 3
開始剤	1 - 3
重合調整剤	0 - 1
緩衝剤	0 - 1
水	50 - 70

40

【0057】

乳化剤はモノマーの液滴およびポリマー粒子を懸濁する。重合調整剤は、重合反応を調節して架橋を制限し分子量を調節する、アルデヒド、メルカプタンまたは塩素化炭化水素であってもよい。ポリビニルアルコールまたはメチルセルロース等の保護コロイドは、最終ラテックスを安定化するために使用する。緩衝塩は、乳化重合バッチのpHを調整する。リン酸塩、クエン酸塩、酢酸塩および炭酸塩等のこれらの塩は、pHが反応速度、粒子径および他の反応条件に影響するため、重要である。

50

【0058】

場合によっては、モノマーエマルジョンは、ポリマー粒子でシード化する。シード乳化重合の目的は、粒子開始段階の不確定要素を回避し、バッチ間の再現性を向上させ、所望の粒子径の安定なラテックスを得ることである。水中で重合する理由としては：同温度でバルク重合より迅速に重合し、平均分子量がより大きいこと；水中の熱移動が良好で、重合の熱の制御がより良いこと；全てのモノマーが重合に消費され、得られるラテックスがコーティング用途に直接使用できること；および水相がエマルジョン全体の粘度を低下させることが挙げられる。

【0059】

モノマーエマルジョンは、界面活性剤分子、空のミセル（コロイド状界面活性剤ベシクル）およびモノマー膨張ミセルによって安定化された、水非混和性モノマー液滴で構成される。モノマー液滴は、大きさが1マイクロメートル未満から10マイクロメートルの範囲であってもよい。ミセルの大きさは約10～15ナノメートルである。反応の間、モノマー分子は、液滴容器から、重合が起こるミセルに拡散する。ミセルにおいてポリマー鎖が成長する。重合が進むに従い、モノマー液滴の大きさは縮小し、最終的には消失する。ポリマー粒子が大きくなる場合、ミセル中の界面活性剤分子はポリマー粒子を懸濁する。最終的なポリマー粒子は、0.2～0.3マイクロメートルから1マイクロメートルの範囲の大きさに成長する。最終的なポリマーの物理的性質は、反応温度、処方および、成分をいつ、どの程度反応器に加えるか等の反応条件の操作によって変化する。

【0060】

乳化重合では、ホモジナイザーを使用してモノマーを反応器の予混合物中に乳化する。全てのエマルジョンモノマーの中で、塩化ビニルの重合は、混合物を調製するために最も普通にホモジナイザーを使用する。代表的な方法では、ポリマーを作る成分を好適な順番に、真空攪拌加圧タンク（窒素ガスで加圧）に添加する。成分を攪拌し、混合物の温度を調節した後、エマルジョンを均質化し、所望のモノマー液滴径を製造する。均質化圧力は1000～5000 psiの範囲であってもよく、モノマーおよびモノマー容器に要求される液滴径によって変化する。このモノマー液滴径は、最終的なラテックス粒子の物理的性質に影響し得る。エマルジョンはホモジナイザーから反応器に移動するが、反応器では、所望の変換が達成されるまで、制御された温度で重合が起こる。反応の完了後、ラテックスを冷却し、反応器から除く。

【0061】

乳化重合法に使用される、あらゆる他の慣用法もまた、本発明に従って使用し得る。これらとしては、標準的および予乳化(pre-emulsion)モノマー添加技術の両者、および段階的モノマー添加が挙げられる。

【実施例】

【0062】

実施例1

ジスチレン化フェノール（DSP）（694 g、1当量）を、アリルグリシジルエーテル（AGE）（494 g、2当量）および水酸化カリウムKOH（2.3 g）と共に、ステンレススチール製オートクレーブに加え、このオートクレーブを密封して105℃に加熱した。全てのAGEが消費された時点で、反応塊を冷却し、生成物を排出した。これはAGE 2 DSP付加物である。

【0063】

このAGE 2 DSP付加物1680 g（1当量）を別のオートクレーブに加え、105℃に加熱した。次に、エチレンオキシド（2026 g、15当量）を数時間にわたって加えた。全てのEOが消費された後、反応塊を冷却し、少量の酸を添加して触媒を中和した。この物質は実施例1である。この物質は、ERS 1617とも呼ばれる。また、この物質は、ERS 1617としても知られている。

【0064】

実施例1A

ジスチレン化フェノール（DSP）（1388 g、2当量）を、アリルグリシジルエーテル（AG

10

20

30

40

50

E) (988 g、4当量) および水酸化カリウムKOH (4.6 g) と共に、ステンレススチール製オートクレーブに加え、このオートクレーブを密封して105℃に加熱した。全てのAGEが消費された時点で、反応塊を冷却し、生成物を排出した。これはAGE 2 DSP付加物である。

【0065】

このAGE 2 DSP付加物3360 g (2当量) を別のオートクレーブに加え、105℃に加熱した。次に、エチレンオキシド (4052 g、30当量) を数時間にわたって加えた。全てのEOが消費された後、反応塊を冷却し、少量の酸を添加して触媒を中和した。

【0066】

実施例1B

ジスチレン化フェノール (DSP) (347 g、0.5当量) を、アリルグリシジルエーテル (AGE) (247 g、1当量) および水酸化カリウムKOH (1.15 g) と共に、ステンレススチール製オートクレーブに加え、このオートクレーブを密封して105℃に加熱した。全てのAGEが消費された時点で、反応塊を冷却し、生成物を排出した。これはAGE 2 DSP付加物である。

【0067】

このAGE 2 DSP付加物940 g (0.5当量) を別のオートクレーブに加え、105℃に加熱した。次に、エチレンオキシド (1013 g、7.5当量) を数時間にわたって加えた。全てのEOが消費された後、反応塊を冷却し、少量の酸を添加して触媒を中和した。

【0068】

実施例1C

ジスチレン化フェノール (DSP) (2776 g、4当量) を、アリルグリシジルエーテル (AGE) (1976 g、8当量) および水酸化カリウムKOH (9.2 g) と共に、ステンレススチール製オートクレーブに加え、このオートクレーブを密封して105℃に加熱した。全てのAGEが消費された時点で、反応塊を冷却し、生成物を排出した。これはAGE 2 DSP付加物である。

【0069】

このAGE 2 DSP付加物6720 g (4当量) を別のオートクレーブに加え、105℃に加熱した。次に、エチレンオキシド (8104 g、60当量) を数時間にわたって加えた。全てのEOが消費された後、反応塊を冷却し、少量の酸を添加して触媒を中和した。

【0070】

実施例2

実施例1を、攪拌器、温度計、および還流冷却器を備えたガラス製反応器中、スルファミン酸を用いて120℃に加熱することにより、硫酸塩%が>90%になるまで硫酸化した。生成物である実施例2はアンモニウム塩として単離した。この生成物は、ERS 1618としても知られている。

【0071】

実施例2A

3モルの実施例1を、攪拌器、温度計、および還流冷却器を備えたガラス製反応器中、1モルの五酸化リン (P_2O_5) を用いて70℃に加熱することにより、反応が完了するまでリン酸化した。生成物のリン酸エステル、即ちモノおよびジエステルの混合物は、水酸化アンモニウム水溶液中で中和した。生成物は水溶液中にアンモニウム塩として単離した。

【0072】

実施例1、2、または2Aと同様の手順で、実施例2B～2Vを調製した：

実施例2B～2V

実施例番号	疎水性物質	AGE (当量)	E0 (当量)	末端基
2B	DSP	1	16	-OH
2C	DSP	1	16	-OS03 ⁻ NH4 ⁺
2D	DSP	2	15	-OS03 ⁻ NH4 ⁺
2E	DSP	2	15	-OP03 ⁻ NH4 ⁺
2F	DSP	2	15	-OP03 ⁻ K ⁺
2G	トリデシルアルコール	1	17	-OH
2H	トリデシルアルコール	1	17	-OS03 ⁻ NH4 ⁺
2I	トリデシルアルコール	2	36	-OH
2J	トリデシルアルコール	2	36	-OP03 ⁻ NH4 ⁺
2K	ノニルフェノール	2	4	-OH
2L	ノニルフェノール	2	4	-OS03 ⁻ NH4 ⁺
2M	ノニルフェノール	2	38	-OH
2N	ノニルフェノール	2	38	-OS03 ⁻ NH4 ⁺
2O	DSP	2	15	-OP03 ⁻ NH4 ⁺
2P	DSP	1	5	-OH
2Q	DSP	1	5	-OS03 ⁻ NH4 ⁺
2R	DSP	2	5	-OS03 ⁻ NH4 ⁺
2S	TSP	1	10	-OH
2T	TSP	1	10	-OS03 ⁻ NH4 ⁺
2U	TSP	2	10	-OH
2V	TSP	2	10	-OS03 ⁻ NH4 ⁺

10

20

【0073】

実施例3～65

1) 界面活性剤

- a) 実施例1 - POE(15) [DSP/2 AGE] 非イオン性 (ERS 1617)
- b) 実施例2 - POE(15) [DSP/2 AGE] 硫酸エステル、アンモニウム塩 (ERS 1618)
- c) E-スパーズ(Sperse)^(R) 704 - POE(20) DSP硫酸エステル、アンモニウム塩、米国サウスカロライナ州グリーンヴィル、エトックス・ケミカルズ(Ethox Chemicals)より入手
- d) E-スパーズ(Sperse)^(R) 703 - POE(20) DSP、米国サウスカロライナ州グリーンヴィル、エトックス・ケミカルズより入手
- e) ERS 1689 - POE (10) TSP、米国サウスカロライナ州グリーンヴィル、エトックス・ケミカルズより入手
- f) SLS (ラウリル硫酸ナトリウム)

30

【0074】

DSPは、主成分がジスチレン化フェノールである、モノ-、ジ-およびトリスチレン化フェノールの混合物であり；TSPは、トリスチレン化フェノールであり；AGEはアリルグリシジルエーテルであり；POEはポリ（オキシエチレン）であり、直後の数字は付加されたエチレンオキシドの当量数である。

40

【0075】

これらの界面活性剤を用いて、Tgが15℃、5℃、-5℃、または-35℃であるエマルジョンポリマーを製造した。Tgは、コポリマーのTgを推定するFox方程式による処方において使用される、アクリル酸ブチルの量を変えることによって調節した。一般的な処方は以下の通りである：

【0076】

表 1—ラテックス処方

物質	重量	純度	固体		
初期充填					
水(DI)	337.3	0.00	0.0		
重炭酸ナトリウム	6.00	1.00	6.0		
シードラテックスー 190 nm	107.0	0.31	32.6		
小計	450.3		38.6		
初期酸化剤					
過硫酸アンモニウム	2.30	1.00	2.3		
水(DI)	60.00	0.00	0.0		
小計	62.3		2.3		
モノマー供給 1					
水(DI)	286.30	0.00	0.0		
一次界面活性剤	17.40	0.50	8.7		
二次界面活性剤	8.68	1.00	8.7		
アクリル酸ブチル	450.0	1.00	450.0		
メタクリル酸メチル	350.0	1.00	350.0		
メタクリル酸	8.3	1.00	8.30		
小計	1120.7		825.7		
遅効性酸化剤					
過硫酸アンモニウム	2.30	1.00	2.3		
水	56.00	0.00	0.0		
小計	58.30		2.3		
後期酸化剤				対モノマー・シード濃度	3.95%
トブチルヒドロペル オキシド	0.90	0.70	0.6	期待特性	
水	23.00	0.00	0.0	総固体(%)	50.0%
小計	23.90		0.6	固体に対するシード界面活性剤	0.19%
後期還元剤				固体に対するアニオン性界面活性剤	1.00%
メタ亜硫酸ナトリウム	0.90	1.00	0.9	固体に対する非イオン性界面活性剤	1.00%
水	23.00	0.00	0.0	固体に対する総界面活性剤	2.18%
小計	23.90		0.9	固体に対する酸化剤	0.53%
後期添加				固体に対する後期酸化剤	0.07%
NH ₄ OH (28% NH ₃)	0.0	0.00	pH = 8	固体に対する後期還元剤	0.10%
水(DI)	0.0	0.00	0.0	固体に対する MAA	0.95%
小計	0.0		0.0		
総計	1739		870		
供給速度(ml/分)	開始	停止	速度 Rate		
モノマー供給(速度 rate 1)	0	30	2.00		
モノマー供給 1(速度 1)	30	210	5.89		
遅効性酸化剤	0	210	0.28		
後期酸化剤	240	300	0.40		
後期還元剤	240	300	0.40		

【0077】

アクリル酸ラテックスの製法：

75℃で攪拌している反応器中の初期充填物に、初期酸化剤を添加する。混合時に、攪拌している反応器へのモノマー供給の添加を開始する。モノマー供給の終了時に、30分間攪拌を継続し、その後、後期還元剤および酸化剤の供給を開始する。少なくとも30℃まで冷却し、水酸化アンモニウムでpHを調整し、特性を測定する。

【0078】

界面活性剤は一次または二次に指定する。一次界面活性剤を以下の表2の一次界面活性剤のカラムに記載する。二次界面活性剤は、重合中または重合後に添加され得る、別の界

面活性剤である。二次界面活性剤が重合の完了後に添加された場合、以下の表中には「混合」という用語を加える。粒径データ (Mv容量) は、マイクロトラック (Microtrac) レーザー回折粒径分析器を使用して得た。

【0079】

凍結融解試験の実験方法：

多数のラテックスについて、凍結／融解安定性を迅速に評価するために、ラテックスを蓋のある透明なプラスチックの35 x 10 mmのペトリ皿に入れた。サンプルを-18℃の冷凍庫内に置いたところ、サンプルは3時間以内に凍結した。冷凍庫から出した後、サンプルを室温で1時間にわたり融解させた。サンプルは、このサイクルの後、粘性または堅さに目に見える変化が起きなかった場合、凍結／融解安定であると判断した。サンプル (ラテックスまたは塗料) が1サイクル後に変化しなかった場合、冷凍庫内に戻し、もう1サイクルを開始した。サンプルが不合格になったか、5回の凍結／融解安定性サイクルで存続した際に、試験を完了した。

【0080】

表 2

実施例 ラテックス	Tg (°C)	界面活性剤 (重合中)	%	二次界面活性剤 (重合中または 重合後に混合)	%	凍結融解 サイクル数	Mv
3	-5	E-Sperse® 704	1			0	168
4	-5	E-Sperse® 704	1			0	289
5	5	E-Sperse® 704	1			0	173
6	15	E-Sperse® 704	1			0	146
7	-5	E-Sperse® 704	1	E-Sperse® 703 混合	2	0	168
8	-5	E-Sperse® 704	1	E-Sperse® 703 混合	2	0	289
9	5	E-Sperse® 704	1	E-Sperse® 703 混合	2	0	173
10	15	E-Sperse® 704	1	E-Sperse® 703 混合	1	0	146
11	15	E-Sperse® 704	1	E-Sperse® 703 混合	2	5	146
12	5	E-Sperse® 704	1	ERS 1689 混合	1	0	173
13	5	E-Sperse® 704	1	ERS 1689 混合	2	0	173
14	-5	E-Sperse® 704	1	実施例 1	1	0	202
15	-5	E-Sperse® 704	1	実施例 1	2	0	190
16	5	E-Sperse® 704	1	実施例 1	1	5	171
17	5	E-Sperse® 704	1	実施例 1	2	5	177
18	15	E-Sperse® 704	1	実施例 1	1	5	220
19	15	E-Sperse® 704	1	実施例 1	2	5	177
20	5	実施例 2	1	ERS 1689	1	0	180
21	5	実施例 2	1	ERS 1689 + 1689 混合	2	5	180
22	5	実施例 2	1	1% 703 混合		0	
23	5	実施例 2	1	2% 703 混合		0	

【0081】

上記の実施例3～6は、E-スパーズ (Sperse)^(R) 704は1%では、Tgの高い (15℃) のラテックスであっても、全てのラテックスで凍結／融解安定性を全く与えなかったことを示す。

【0082】

実施例7～11は、E-スパーズ (Sperse)^(R) 703を実施例3～6のラテックスに重合後に添加した場合、Tgが15℃のラテックスでのみ凍結／融解安定性を改善したことを示す。このこ

とは、Tgがより高いラテックスがより容易に安定化することを示す。

【0083】

実施例12および13は、優れた凍結／融解安定性添加剤であることが知られている、ERS 1689の1または2%の添加は、E-スパーズ(Sperse)^(R)704を用いたTgが5℃のラテックスに凍結／融解安定性を与えるには不十分であったことを示す。

【0084】

実施例14～19は、二次重合界面活性剤として1%の実施例1を使用することは、5℃および15℃のラテックスに少なくとも5サイクルの凍結／融解安定性を与えるに充分であったことを示す。実施例1は、E-スパーズ(Sperse)^(R)703 (POE 20 DSP) に類似の構造を有するが、ポリマーの疎水性末端に2つの反応性部分を有する。実施例1の反応性により、凍結／融解安定性が改善されると考えられる。

【0085】

実施例20および21は、実施例2のアニオン性反応性界面活性剤が、ERS 1689との組み合わせにおいて良好な凍結／融解安定性を与え、一方、E-Sperse^(R) 704 (非反応性であるが、類似の構造 (POE 20 DSP硫酸塩)) は、ERS 1689との同様の組み合わせにおいて (実施例13) 良好な凍結／融解安定性を与えなかったことを示す。

【0086】

実施例22および23は、実施例2のアニオン性界面活性剤が、E-Sperse^(R) 703との組み合わせにおいて、良好な凍結／融解安定性を与えなかったことを示す。恐らく、ERS 1689は、E-Sperse^(R) 703より良好な凍結／融解安定性添加剤である。

【0087】

以下の表3における研究では、一次界面活性剤としてSLSおよびE-Sperse^(R) 704を用い、実施例1を二次界面活性剤として使用した場合のそれらの凍結／融解安定性を比較するため、Tgが5℃で上記の方法に従ってラテックスを製造した。これを実施して、通常使用される界面活性剤であるSLSと比較して、E-Sperse^(R) 704がいくらかでも追加の凍結／融解安定性特性を与えたかどうかを究明した。

【0088】

表3—SLSとE-Sperse® 704との凍結／融解安定性の比較

実施例 ラテックス	計算 Tg (°C)	一次 界面活性剤 (重合中)	%	二次界面活性剤 (重合中または 重合後混合)	%	凍結融解 サイクル	粒子径(nm) Mv
24	5	E-Sperse® 704	1			0	173
25	5	E-Sperse® 704	1	実施例 1	0.5	0	166
26	5	E-Sperse® 704	1	実施例 1	1	5	171
27	5	SLS	1			0	145
28	5	SLS	1	実施例 1	0.5	0	164
29	5	SLS	1	実施例 1	1	5	161

【0089】

E-Sperse^(R) 704およびSLS処方 of 両者において、1%の実施例1で凍結／融解安定性が得られるため、E-Sperse^(R) 704は、少なくともこれらの処方における一次界面活性剤としては、SLSを凌ぐさらなる凍結／融解安定性特性を与えないことが容易に分かる。

【0090】

凍結融解耐性についてのE-Sperse^(R) 704、実施例2、およびSLSの比較

一次界面活性剤として実施例2を用いたラテックスは、ERS 1689と共に凍結／融解安定性を生じさせる (表4)。このことは、ERS 1689を2%で反応中に添加した場合、および反応後に界面活性剤の半分を混合した場合の両者で起こる。一次界面活性剤としてSLSを使用することは、ERS 1689を二次界面活性剤として使用する場合、凍結／融解安定性を与え

ない。

【0091】

1689)

表 4—E-Sperse® 704、実施例 2、および SLS の F/T 効果（二次界面活性剤として ERS 1689）

ラテックス 参照	計算 Tg (°C)	一次界面活性剤 (重合中)	%	二次界面活性剤 (重合中または重合後混合)	%	凍結融解 サイクル	粒子径 (nm) Mv
30	5	E-Sperse® 704	1	ERS 1689	2	0	177
31	5	実施例 2	1	ERS 1689	1	0	180
32	5	実施例 2	1	ERS 1689	2	5	
33	5	実施例 2	1	ERS 1689 + 1689 blend	2	5	180
34	5	SLS	1	ERS 1689	2	0	162

10

【0092】

上記データの分析に際し、凍結／融解安定性が得られる唯一の場合は、実施例1または2が少なくとも1%の濃度で他の界面活性剤と組み合わせて使用される場合であることが明らかである。これらの物質がポリマー骨格中に重合する能力により、それらの独特の構造と共に、ラテックスにおいて優れた凍結／融解安定性特性が得られると考えられる。

【0093】

ラテックスおよび塗料における種々のTgでの凍結融解耐性についての界面活性剤の比較塗料の処方：

20

高速分散機を用い、表5の成分を記載した順番にステンレススチールのビーカーに加えた。良好なグラインドが得られた。次に、同一の分散機で低速でレットダウン(letdown)を製造した（ラテックスを除く）。次に、ラテックスを用い、極小容量の塗料基剤混合物を製造した（～25 g）。塗料をさらに15分混合した。

【0094】

表 5ー艶消し塗料 Flat Paint 処方

艶消し塗料処方		
グラインド	ボンド	ガロン
水	100	11.9
セロサイズ(Cellosize) QP 4400	1	0.1
アンモニア(28%)	0.5	0.1
水	40	4.8
タモル(Tamol) 165A	17.6	2
トリトン(TRITON) CF-10	2.2	0.3
ドループラス(DrewPlus) L-108	1	0.1
Ti-ピュア(Pure) R-902+	206	6.2
マイネックス(Minex) 4	29	1.3
マイネックス(Minex) 10	143	6.5
グラインド小計	540.3	33.3
レットダウン		
水	40	4.8
実験ラテックス(50 重量%)	375	43
ROPQAUE ウルトラ(Ultra) E 30 重量%	48.7	5.7
ドループラス(DrewPlus) L-108	1.5	0.2
アンモニア(28%)	3	0.4
計	1096	100.1
処方値:		
固体容量:	37%	
密度:	11.2	
固体重量:	51%	
pH:	8.3-9.3	
光沢:		
60 度	5	
85 度	7	
PVC:	46%	
VOC:	<2g/L	

【 0 0 9 5 】

セロサイズ(Cellosize)^(R)QPは、ダウ・ケミカル(Dow Chemical)社より入手可能なセルロース系ポリマー増粘剤である。タモル(Tamol)^(R)165Aは、ダウ・ケミカル社より入手可能な顔料分散剤である。トリトン(Triton)^(R)CF-10は、ダウ・ケミカルより入手可能な界面活性剤である。ドループラス(DrewPlus)L-108は、アシュランド・スペシャルティ・イングリディエント(Ashland Specialty Ingredients)より入手可能な泡制御剤である。Ti-ピュア(Pure)^(R)R-902は、デュポン(Dupont)より入手可能な二酸化チタン顔料である。マイネックス(Minex)^(R)4および10は、ユニミン・スペシャルティ・ミネラルズ(Unimin Specialty Minerals)より入手可能な鉱物酸化物である。ROPQAUE^(R)ウルトラ(Ultra) Eは、ダウ・ケミカルより入手可能な顔料である。

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

以下の表6、7、8、および9は、種々のTgを有するラテックス上のアニオン性および非イオン性界面活性剤の種々の組み合わせ、およびそれらを含む塗料の、凍結／融解安定性に対する効果を示す。各実施例で、反応性アニオン性界面活性剤（実施例2）または非反応性アニオン性界面活性剤（E-スパーズ(Sperse)^(R)704）のいずれかと、反応性非イオン性界面活性剤（実施例1）または非反応性非イオン性界面活性剤（ERS 1689）との組み合わせを記す。これらのカラムの値は、実施例のラテックスを含む塗料において、5サイクルの凍結／融解安定性を達成するために必要な、各界面活性剤の重量パーセントである。表中の全てのラテックスは、同一の処方調製し、使用した界面活性剤の量およびタイプのみを変えた。

【0097】

表6 実施例 35～42 Tg 5℃のラテックスおよび艶消し塗料

実施例 ラテックス	実施例 2	E-Sperse® 704	実施例 1	ERS 1689	Tg	Mv	ラテックス FT サイクル	塗料 FT サイクル
35	0.25	0	0.25	0	5	169	0	5
36	0.50	0	0.50	0	5	273	5	5
37	1	0	0	0	5	150	0	5
38	1	0	0	2	5	175	5	5
39	1	0	0	3	5	150	5	5
40	0	1	1	0	5	171	5	5
41	0	1	0	1	5	173	0	5
42	0	1	0	5	5	173	5	5

【0098】

凍結／融解安定性は、反応性アニオン性および非イオン性界面活性剤を組み合わせで使用する場合に、非常に低量の界面活性剤の使用レベルで実現され得る。実施例35（全て反応性界面活性剤）で必要な界面活性剤の使用量は、実施例41（非反応性界面活性剤）の1/4であり、同様に、実施例36で必要な総界面活性剤は1.0%であり、一方、実施例42で必要な総界面活性剤は6%である。

【0099】

界面活性剤低減の利点は、アニオン性反応性または反応性非イオン性界面活性剤のいずれかが、非反応性界面活性剤と組み合わせで使用される場合に、完全な反応性界面活性剤系を使用する場合ほどではないが、実現されることもある。例えば、塗料の凍結／融解安定性は、実施例2の界面活性剤を1.0%使用する場合に得られ（実施例ラテックス37）、対して、E-スパーズ(Sperse)^(R)704では2.0%必要である（実施例ラテックス41）。ラテックスのみの試験では、これらの同一の界面活性剤は、3.0%（実施例ラテックス38）対6%（実施例ラテックス42）を要する。同様に、実施例40のラテックスを実施例42のラテックスと比較すると、これらの両者はE-スパーズ(Sperse)^(R)704非反応性アニオン性界面活性剤で調製されたが、実施例40は反応性非イオン性を1%要しただけであり（全界面活性剤2%）、一方で実施例42のラテックスは非反応性非イオン性を5%要した（全界面活性剤6%）。

【0100】

表6の塗料のデータは、艶消しラテックス塗料において、凍結／融解安定性を得るために必要な界面活性剤は、純ラテックスよりも有意に少ないことを示す。このことは予測されるが、それは、ラテックス／ラテックス相互作用が凍結／融解の障害を引き起こし、ラテックス／ラテックス相互作用を妨げる塗料中に存在する、高度に安定化された顔料を用いると、障害はより少ないと考えられるためである。

【0101】

表7 実施例 43～49 Tg -5℃のラテックスおよび塗料

実施例 ラテックス	実施例 2	E-Sperse® 704	実施例 1	ERS 1689	Tg	Mv	ラテックス FT サイクル	塗料 FT サイクル
43	1	0	1	0	-5	177	0	5
44	1	0	2	0	-5	198	5	5
45	1	0	0	1	-5	152	0	5
46	1	0	0	4	-5	152	5	5
47	0	1	0	0	-5	157	0	0
48	0	1	0	1	-5	157	0	5
49	0	1	0	4	-5	157	4	5

10

【0102】

表7の塗料のデータは、艶消しラテックス塗料では、凍結／融解安定性を得るために、表6のより高いTgのラテックスよりも多くの界面活性剤が必要であることを示す。繰り返すが、反応性界面活性剤のみを組み込んでいるラテックス（実施例ラテックス44）から調製される塗料が要する総界面活性剤は、非反応性界面活性剤を用いたラテックス（実施例49）を組み込んでいる塗料よりもかなり少ない。実施例44および46は、反応性非イオン性界面活性剤は、非反応性非イオン性界面活性剤よりもかなり有効に凍結／融解安定性を与えることを示す。

20

【0103】

表8 実施例 50～58 Tg -15℃のラテックスおよび塗料

実施例 ラテックス	実施例 2	E-Sperse® 704	実施例 1	ERS 1689	Tg	Mv	ラテックス FT サイクル	塗料 FT サイクル
50	0.50	0	0.50	0	-15	187	0	0
51	0.50	0	0.50	2.5	-15	187	0	5
52	0.50	0	0.50	4	-15	187	5	5
53	1	0	0	0	-15	169	0	0
54	1	0	0	3	-15	169	0	5
55	1	0	0	5	-15	169	5	5
56	2	0	2	0	-15	169	5	5
57	0	1	0	3	-15	157	0	5
58	0	1	0	4	-15	157	5	5

30

【0104】

表8の塗料のデータは、Tgが-15℃の艶消しラテックス塗料では、凍結／融解安定性を得るために、表6または7のよりTgの高いラテックスよりも多くの界面活性剤が必要であることを示す。繰り返すが、反応性界面活性剤のみを組み込んでいるラテックス（実施例ラテックス56）から調製される塗料が要する総界面活性剤は、非反応性界面活性剤を用いたラテックス（実施例58）を組み込んでいる塗料より少ない。

40

【0105】

表 9 実施例 59～65 Tg -35℃ ラテックスおよび塗料

実施例 ラテックス	実施例 2	E-Sperse® 704	実施例 1	ERS 1689	Tg	Mv	ラテックス FT サイクル	塗料 FT サイクル
59	2	0	2	0	-35	176	0	5
60	1	0	3	0	-35	202	0	5
61	1	0	5	0	-35	187	5	5
62	1	0	0	4	-35	156	0	5
63	1	0	0	5	-35	156	5	5
64	0	1	0	4	-35	160	0	5
65	0	1	0	7	-35	160	5	5

10

【0106】

実施例2の反応性アニオン性界面活性剤は、6%の総界面活性剤を要したが、比較して、E-スパーズ(Sperse)^(R)704の非反応性アニオン性界面活性剤では8%を要した。実施例61の完全な反応性界面活性剤系で使用した総界面活性剤は、非反応性系（実施例65）よりも少なかった（6%、8%と比較）。

【0107】

本明細書に引用された全ての文献の内容およびこれらの文献のそれぞれに引用された全ての文献は、これらの文献が本文中に示された場合と同様に、参照により本書に全体として組み込まれる。

20

【0108】

本発明の多数の態様が上記に開示され、現在好ましい態様を含むが、多数の他の態様および変形は、本開示の範囲内およびそれに続く添付の請求の範囲内であり得る。従って、提供される好ましい態様および実施例の詳細は、限定するものとして見なすべきではない。本書で使用された用語は、限定的ではなく単なる説明であり、様々な変形、多数の等価物は、特許請求した本発明の精神または範囲を逸脱することなく実施し得ると理解すべきである。

【0109】

本出願は、2012年10月21日に、アイザック(Issac) A. アングレス(Angres)によって、登録番号29,765号として出願された。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 0 9 D	7/12	(2006.01)	C 0 9 D	7/12
C 0 9 D	4/00	(2006.01)	C 0 9 D	4/00

(56)参考文献 特開2002-301353 (JP, A)
米国特許第06841655 (US, B1)
特表2014-529667 (JP, A)
米国特許出願公開第2011/0144248 (US, A1)
米国特許出願公開第2009/0186968 (US, A1)
米国特許第04814514 (US, A)
米国特許第04221685 (US, A)
米国特許出願公開第2007/0105982 (US, A1)
特表2010-535891 (JP, A)
特表2012-515247 (JP, A)
特開平11-029547 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D	2 0 1 / 0 0
C 0 8 F	2 / 2 4
C 0 8 F	2 1 6 / 1 6
C 0 9 D	4 / 0 0
C 0 9 D	5 / 0 0
C 0 9 D	5 / 0 2
C 0 9 D	7 / 1 2