

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4608701号  
(P4608701)

(45) 発行日 平成23年1月12日 (2011. 1. 12)

(24) 登録日 平成22年10月22日 (2010. 10. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 2/22 (2006. 01)  
B O 1 J 19/24 (2006. 01)C O 8 F 2/22  
B O 1 J 19/24 Z

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-536285 (P2001-536285)  
 (86) (22) 出願日 平成12年10月6日 (2000. 10. 6)  
 (65) 公表番号 特表2003-514072 (P2003-514072A)  
 (43) 公表日 平成15年4月15日 (2003. 4. 15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/009909  
 (87) 国際公開番号 W02001/034293  
 (87) 国際公開日 平成13年5月17日 (2001. 5. 17)  
 審査請求日 平成19年10月5日 (2007. 10. 5)  
 (31) 優先権主張番号 99309005. 9  
 (32) 優先日 平成11年11月11日 (1999. 11. 11)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 510253790  
 クラウン ブランズ リミテッド  
 イギリス国、ランカシャー州 ビービー 3  
 O ビージー、ダーウィン、ホランズ ロ  
 ード、クラウン ハウス (番地なし)  
 (74) 代理人 100085545  
 弁理士 松井 光夫  
 (72) 発明者 アダムス、 デビッド、 チャールズ  
 イギリス国、ランカシャー ビービー 3  
 2 エルジー、ダーウェン、 ジャック  
 ス キー ドライブ 5 1

審査官 久保田 英樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳化重合方法およびその方法のための反応器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原料用の 1 つ以上の装入口、形成されるポリマーが溶解しないキャリア液体用の 1 つ以上の装入口、およびポリマーエマルション用の 1 つ以上の排出口を有する 1 つ以上の循環ループ、および

循環ループ内で反応器仕込物を連続的に循環する 1 つ以上の駆動手段

を有する反応器を用い、

モノマーを含む原料、および安定剤および任意的にその他の添加剤を含むキャリア液体を反応器に仕込むステップと、次いで該原料および該キャリア液体を反応器に連続的に供給するステップと、原料およびキャリア液体の合計供給速度に等しい速度で反応器から反応器仕込物の一部を連続的に排出するステップとを含む乳化重合方法において、キャリア液が同一または異なる重合反応器または付帯設備であって当該重合方法がそこで実施されたものあるいはその両者の 1 つ以上の部分の洗浄から得られた、ポリマー粒子を含有する洗浄液から全体的にまたは部分的になることを特徴とする乳化重合方法。

【請求項 2】

洗浄液がポリマーエマルション排出口と駆動手段との間の箇所で連続的または断続的に反応器に供給されることを特徴とする請求項 1 に従う乳化重合方法。

【請求項 3】

洗浄液がキャリア液調製槽に供給され、連続重合プロセスの間に反応器に連続的に供給されるキャリア液の一部になることを特徴とする、請求項 1 または 2 に従う乳化重合方法。

10

20

## 【請求項 4】

洗浄液中のポリマー粒子の濃度が0.01-65重量%の範囲であることを特徴とする、請求項1、2、または3に従う乳化重合方法。

## 【請求項 5】

モノマー、安定剤、およびキャリア液のための1つ以上の装入口を備えかつポリマーエマルションのための1つ以上の排出口に接続された1つ以上の循環ループと、反応器仕込物を循環ループ内で連続的に循環するための駆動手段とを有する乳化重合反応器において、キャリア液のための装入口が、同一または類似の重合反応器または付帯設備あるいはその両者の洗浄から得られた、ポリマー粒子を含有する洗浄液の源に接続されていること特徴とする乳化重合反応器。

10

## 【請求項 6】

洗浄液の装入口がキャリア液の装入口でもあることを特徴とする請求項5に従う反応器。

## 【請求項 7】

洗浄液の装入口が駆動手段の中または直近の上流に位置することを特徴とする請求項5または6に従う反応器。

## 【請求項 8】

洗浄液中のポリマー粒子の濃度が0.1-15重量%の範囲である請求項4に従う乳化重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、原料用の1つ以上の装入口、形成されるポリマーが溶解しないキャリア液体用の1つ以上の装入口、ポリマーエマルション用の1つ以上の排出口、およびポリマーエマルションのための1つ以上の出口を有する1つ以上の循環ループ、および循環ループ内で反応器仕込物を連続的に循環する1つ以上の駆動手段を有する反応器を用い、

モノマーを含む原料、および安定剤および任意的にその他の添加剤を含むキャリア液体を反応器に仕込むステップと、次いで該原料および該キャリア液体を反応器に連続的に供給するステップと、原料およびキャリア液体の全供給速度に等しい速度で反応器から反応器仕込物の一部を連続的に排出するステップとを含む乳化重合方法に関する。

30

## 【0002】

本発明はまたそのような方法のための反応器に関する。

## 【0003】

## 【従来の技術】

一般に、キャリア液体は水性で、「水相」と称する。

## 【0004】

そのような方法およびそのようなループ反応器はヨーロッパ特許出願EP-A 0 145 325によって既知である。その公報に開示されるプロセスにおいてポリマーエマルションは、水および安定剤の存在下にオレフィン性不飽和モノマーの付加重合によって製造される。形成されるポリマーエマルションのポリマー含有率は、通常50-65重量%程度である。反応器から出た後、ポリマーエマルションは熟成され、熟成槽または冷却槽中で冷却される。これらのポリマーエマルションはディスパージョン、ラテックス、またはラティスとしても知られ、ペイントのバインダー、接着剤、または印刷インキなどの工業用途に広く用いられる。

40

## 【0005】

閉ループ反応器中でのエマルション重合には、広い範囲の圧、温度などのプロセスパラメータを用いることができるという利点がある。したがって、ループ反応器は種々のポリマーエマルションの製造に用いることができる。銘柄を別の銘柄に変える際のコンタミネーションを防止し、反応器や冷却塔などの付帯設備の内側に付着した残渣の乾燥による皮膜

50

形成を防止するために、反応器や付帯設備は重合プロセスが完了した後、頻繁に洗浄される。伝熱を低下させ冷却効率を損なう汚れを防止するためには、次の製造過程で同じポリマーエマルションを製造する場合でも冷却槽および付帯設備をリンスする必要があるであろう。ループ反応器および付帯設備は水などの洗浄剤で洗浄される。これにより、白水としても知られる希薄なラテックス水溶液が大量に生成する。冷却槽から洗浄し去ることが必要なのは一般に全バッチの0.2%に過ぎないが、特に他の洗浄液源を考慮した場合、希釈の結果、汚染された洗浄液量は製造されるラテックスの重量の6-10%に達する。このような源としては篩、貯槽、ポンプ、およびタンカー充填ホースなどからの洗浄液が考えられ、これら全てが経済的な損失であると同時に、安全に処理しなければならない汚染水を生成することになる。一般に、これらの洗浄液中の重合体粒子含有率は0.5-3重量%であるが、これより多いことも少ないこともある。このような粒子は、たとえばスチレン、(メタ)アクリル、アクリロニトリルポリマー、酢酸ビニルのホモポリマーおよび(メタ)アクリレート、オレフィン、エチレン、高級ビニルエステルとのコポリマー、ポリ塩化ビニルなどのビニルポリマー、またはこれらの混成または混合物である。洗浄液はまた、安定化コロイド、界面活性剤、およびその他の塩および添加物を含むことがある。これら洗浄液の損失は経済的に不利であると同時に環境問題の原因となる。

10

#### 【0006】

ループ反応器中での乳化重合に伴うもう1つの潜在的な問題は、反応器が予め水相で満たされているときに起こる、重合プロセスの開始過程での新粒子生成の変動または繰り返しである。ループプロセスを含む乳化重合において、安定剤は生成するポリマー粒子に付着し、したがって水相中の遊離安定剤濃度は低下する。新粒子の大きさは、特に安定剤濃度、安定剤の分子量および化学的性質、および重合するモノマーまたはモノマー混合物の極性および官能基に依存する。実際には、新粒子の大きさおよび数は温度、攪拌などの物理的要因にも依存する。新粒子の数および直径は、元の安定剤を種々の量で吸収する生成全ポリマー表面積をコントロールする。遊離安定剤濃度が低過ぎれば、新粒子は生成しない。新たな原料が加わると既存の粒子が連続的に溶出するのである。新粒子が無ければ、個々の粒子が成長しても全粒子表面積は減少する。この間、安定剤は反応器からの流出と同じ速度で供給され、安定剤濃度はほぼ一定である。したがって、全粒子表面積が減少して、その結果残った表面が安定剤で飽和し、そのとき遊離安定剤は再び新たな微粒子の生成が起こり得る濃度に達する。よく計画された安定な処方では、このサイクルが消失し、飽和した安定剤環境において粒子の生成と均衡した製品流出の平衡が達成される。

20

30

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、反応器または冷却槽などの付帯設備空からの洗浄液によるポリマーの損失を極小化し、洗浄液処理に起因する経済的損失および環境への危険度を低減することにある。本発明の別の目的は、反応の初期段階における粒子サイズ、特に粒子表面積の循環効果を低減し、反応器内に平衡が成立する前のプロセスおよび製品の安定性を改善することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、始めのパラグラフに記載したループ反応器を用い、キャリア液の全てまたは一部が同じまたは異なる反応器または付帯設備、あるいはその両者の一つ以上の部分の洗浄に用いた洗浄液からなる乳化重合方法によって達成される。このような洗浄液は、溶液または分散液中の相容性の物質を含んでいる。この洗浄液は、反応器で製造するのと同じ一般組成の乳化重合物、または異なる組成の相容性の乳化重合物を含むかも知れない。

40

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

洗浄液、すなわち白水の再使用は、洗浄によってポリマー成分が失われないという経済的および環境的利点のみならず、リサイクルされたポリマー粒子はまたプロセスの初期にお

50

いて粒子生成サイクルを短縮または消失させ、より一貫した生成物に導き、急激な大量の凝集という危険を回避させる。再使用洗浄液中のポリマー粒子により、最初の平均粒子サイズはより大きく、表面積/容積比はより低く、粒子表面の安定剤濃度はより高くなる。製造開始時および引き続く生産の期間における安定化が改善されて、重合粗粒子および反応器壁の汚れが少なくなるばかりでなく、安定化に欠けることにより粒子の凝集がさもなくば起きるような場合に最終的な平均粒子サイズが実際により微細になる。安定剤レベルを比較的低減してもよく、耐水性のよりよい低コストの製品を得ることができる。

【0010】

界面活性剤などの安定剤は、一般には水相の一部として、通常は循環ポンプである駆動手段を通じてまたはその上流側で回路に装入するのが好ましい。このことは、最も必要なとき、すなわち回路内の剪断力が最大である部分で、ポリマー粒子にさらに機械的安定性を付与する。さらにこのことは、装入される安定剤を循環している反応生成物全体に有効に分配するという利点を有する。モノマーは遊離界面活性剤の濃度が最大で新たな粒子の生成が促されるポンプの直近の下流で流れに装入するのが好ましい。生成したポリマーエマルションの排出口は、転化率が最大である安定剤装入口に直近の上流にあるのが好ましい。

10

【0011】

本発明に従うプロセスの好ましい実施形態において、再使用される洗浄液は予め清水と混合してもよく、連続的または断続的にポリマーエマルションの排出口と駆動手段との間で反応器に供給される。こうして洗浄液は駆動手段により安定剤および任意に清水相と完全に混合される。

20

【0012】

さらに好ましい実施形態において、洗浄液はキャリア液調製槽、より具体的には水相調製槽に供給されてキャリア液の一部となり、連続重合プロセスの間反応器に連続的に供給される。

【0013】

洗浄液中のポリマー粒子の濃度は0.01-65重量%、好ましくは0.1-15重量%の範囲内である。

【0014】

大部分の付加重合プロセスは35ないし約120℃、好ましくは約55ないし約80℃の範囲の反応器装入温度で行うのが好ましい。しかし、特定のラティスの製造については別の温度範囲が好ましいことがある。

30

【0015】

もう一つの影響力のあるプロセスパラメータである反応器圧力は、保圧弁によって制御することができる。反応器内の乱流を防止または低減するために、通常キャピテーションが回避できる0.3-0.5 MPaの圧力下で運転が行われる。しかし、エチレンなどの気体状モノマーの溶解性を高めるためなど、必要があれば運転圧を3.5-7 MPaに高めることは容易である。

【0016】

温度および圧力に次いで、生成するポリマーエマルションの性質に影響するもう一つの重要なプロセスパラメータは反応器内の材料の平均滞留時間(MRT)である。MRTは反応器容積を1分間に装入される原料の全容積で割ることにより計算される。さらなるプロセスパラメータであるリサイクル/供給比は20:1と150:1との間が好ましい。

40

【0017】

モノマーは1種類以上の付加重合可能なオレフィン性不飽和化合物であり、予め開始剤と混合しておくのが好ましい。本発明に従う重合プロセスに用いることができるモノマーには、たとえば、塩化ビニルを含むビニル、アリルおよび関連モノマー、Veova(商標)10(Shellより入手可能)などのビニルエステル、(メタ)アクリル酸、ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート、スチレン、およびブタジエン、エチレン、または高級α-オレフィン、および酸、アミド、ニトリル、スルフォネート、重合性界面活性

50

剤、および重合性接着促進剤などの一連の特殊モノマーがある。

【0018】

キャリア液は好適な液体であればよいが、大部分の場合いわゆる水相である。水相は水の外に安定剤、コロイド、または開始剤、あるいはこれらの組み合わせを含む。安定剤または界面活性剤はカチオン性または両性でもよいが、アニオン性、非イオン性またはその混合物が好ましい。コロイドは、特に広範囲の組成のポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースおよび一定範囲の分子量の変成生成物、エトキシ化澱粉、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸およびそのナトリウム、カリウム、およびアンモニウム塩、あるいは以上の材料のあらゆる混合物が好ましい。開始剤は酸化剤と還元剤との組み合わせで形成されるレドックス開始剤でよい。好適な酸化剤は、たとえばペルオキシ硫酸ナトリウムなどのペルオキシ硫酸のアルカリ金属およびアンモニウム塩、過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機ヒドロパーオキサイド、および(過)マンガン酸および(過)塩素酸のアルカリ金属塩である。好適な還元剤は、たとえば重亜硫酸、メタ重亜硫酸、チオ硫酸、および次亜リン酸のアルカリ金属およびアンモニウム塩、二酸化硫黄、白金、パラジウムまたはその他の貴金属微粒子の存在下における水素ガス、エリソルビンおよびアスコルビン酸などの有機化合物および塩およびアルカリ金属塩、ある種のケトン類、およびヒドラジンおよびその誘導体がある。

10

【0019】

開始剤としてのフリーラジカルの生成を容易にするために、第二鉄イオンまたは第一鉄イオンなどの遷移金属塩を1.5-15 ppm程度の少量存在させることも必要である。

20

【0020】

上記の材料はいずれも本発明を限定するものではない。タンクまたはその他の設備からの洗浄液の添加は原料の組成を変更する一般的な必要を全く生じない。

【0021】

本発明に従うプロセスは、モノマー、安定剤、およびキャリア液体用の1つ以上の装入口、ポリマーエマルション用の1つ以上の排出口を有する1つ以上の循環ループ、および反応器仕込物を循環ループ内で連続的に循環する駆動手段

を有し、一般に水相であるキャリア液体用の装入口が同一または類似の重合反応器または付帯設備あるいはその両者を洗浄するのに以前に用いた洗浄液の源に直接または間接的に接続されることを特徴とする乳化重合反応器中で効率的に行われる。たとえば、反応器は、任意に攪拌器を備えてもよい冷却槽を含み、その槽はポリマーエマルション用の主排出口、およびその中で1つ以上の源からの洗浄液が集められ、そこからこれが、水相が調製される1つ以上の更なる槽を任意的に経て、ループ反応器内の装入口に制御された様式でポンプ輸送されるところの貯槽に接続されている洗浄液排出口を有する。

30

【0022】

反応器は冷却槽の代わりに、たとえばドラムまたは貯槽に直接繋がるジャケット付きパイプなどの他の冷却手段を有してもよい。

【0023】

反応器は1つのループまたは並列または直列の複数のループを有してもよい。1つまたは複数のループは螺旋コイルの形を有しても、屈曲のある形あるいはその他の好適な形状を有してもよい。

40

【0024】

反応器の好ましい形態において、1つ以上の洗浄液源は水相用装入口を経て循環ループに接続され、水相と洗浄液は循環ループに入る前に予め混合される。

【0025】

さらに好ましい実施形態において、洗浄液装入口は水相装入口に近くに位置し、これは洗浄液装入口と同じ装入口であってもよい。洗浄液は水相の調製に用いる水の一部または全てを提供することができ、これはこの材料の反応器への個々の流れを部分的または全て置きかえることができる。

【0026】

50

ループ反応器の管部の長さは管部の直径の約2000倍以上である。これは冷却表面と作動体積との間に優れた比率を与える。

【0027】

付加重合反応は活性化エネルギーを有し、一般に発熱反応である。これらの反応はある温度で最適化反応速度を与えるので、ループ反応器は温度コントロール手段を備えるのが好ましい。このような手段はたとえば循環ループの部分に覆うジャケットを含むことができる。反応器仕込物を冷却または加熱するために、水または他の熱交換媒体あるいは冷却液を次にジャケットに通す。水流の調節は敏感な温度制御法を提供する。あるいは、水溝、水浴、またはスプレーを用いて冷却を行うこともできる。水または他の冷却液はワンパスまたはリサイクル系で用いることができる。除熱速度は冷媒温度と流速のどちらかまたは両方の変数をコントロールすることによって調節される。冷却ジャケットは単純なものでもよいが、除熱効率を改善するためにバッフルまたは乱流を生じさせる他の手段を有してもよい。冷却ジャケットは連続的、または部分的であってよく、あるいは冷却スプレーの場合には全体に分配されていてよい。温度および流れに関して液状冷却流体と同様に制御された空気ブラストさえも除熱媒体として利用できる。

【0028】

本発明を、本発明に従う重合プロセスの実施のためのループ反応システムを模式的に示す添付図によってさらに記述する。示されたシステムは、モノマー用装入口3、水相用装入口4、およびポリマーエマルション用排出口5を備える模式的に描かれた循環ループ2を有するループ反応器1を含む。循環ポンプ6からなる駆動手段は反応器仕込物を循環ループ2内でループ2内に矢印で示された方向に連続的に循環する。排出口5は、転化率が最高である循環ポンプ6の直前、水相装入口4の上流に位置する。ポリマーエマルションの排出口5は、生成したポリマーエマルションが熟成され冷却される反応器冷却槽7に接続される。

【0029】

重合プロセスの開始には、反応器にまず安定剤、レドックス系の還元剤、および他の任意の添加物を含む水相装入口4から供給する。モノマーおよび用いるレドックス開始剤系の酸化剤を含む原料を装入口3を通じて反応器1に装入する。反応器1の充填の後、ループ反応器1への原料および水相の連続供給を始める。一方、反応器仕込物の一部は排出口5を経て原料およびキャリア液の全供給量に等しい速度で反応器1から排出される。

【0030】

銘柄を変更する際の汚れおよびコンタミネーションを防止するために、反応器1および、冷却槽7、またはトラフ、篩、ホース、パイプなどの付帯設備を水または必要であれば他の好適な洗浄液で定期的にリンスおよび洗浄する。反応器1または他の洗浄された部分あるいはその両者を流した後、洗浄液を貯槽または排水溜め8に排出する。他のループ反応器またはバッチ反応器などの他の発生源からの洗浄液も、図中矢印9で示すように排水溜め8に集めることができる。排水溜め8の洗浄液レベルは、殺菌剤貯槽12から殺菌剤を供給するためのポンプ11に接続されたレベルスイッチ10を用いて制御される。引き続き、モーター15で駆動される攪拌機14を備えた別の槽13に洗浄液を送る。水相調製槽16へのさらなる送液は制御手段17によって制御される。水相調製槽16において、洗浄液、および任意に新鮮な水、安定剤、またはその他の添加剤から、重合プロセスに用いられる水相が調製される。反応器1を運転する際には、水相は水相調製槽から装入口4に排出される。

【0031】

本発明に従うプロセスによって得られるポリマーエマルションの性質が従来のプロセスに従って製造したポリマーエマルションの性質に劣らず、一方、実質的な経済的および環境的利益が得られることを示す以下の実施例により、本発明をさらに説明する。これらの実施例において、以下に列記する成分は記載したとおり入手できる。

Bevaloid (商標) 691 消泡剤。英国BeverlyのRhône-Poulencから入手できる。

Veova (商標) 10 各々の場合に第三級炭素に結合しているビニル基およびアルキル基との間に酸素結合を有する主としてC10の第三級分岐脂肪酸を含むビニルエステルの構造混合物。Veova (商標) 10はShell Chemicalsから市販されている。

Piror (商標) 防腐剤。Union Carbideから市販されている。

【0032】

実施例において、平均粒子径および粒子径分布はレーザ光散乱によりCoulter (商標) LS 230装置を用いて測定した。

【0033】

貯蔵安定性は、エマルションが6ヶ月間明らかに変化しなかった場合「優」とし、僅かな離液(表面液)が起こったが緩やかな攪拌で十分に再混合できた場合「良」とした。

【0034】

粘度は室温で、両者ともSheen Instrumentsから入手できる装置であるCone and Plate (商標) 粘度計、およびRotathinner (商標) で測定した。

光沢は、Sheen InstrumentsのTrimicrogloss (商標) を用い、60°および85°の角度で測定した。

【0035】

実施例1および比較例A

長さ約65 mおよび内径約43 mmのループを有するループ反応器を用いて下記の表1に示す処方2つのエマルションを調製した。

【表1】

表1

相	成分	実施例1	比較例A
モノマー相	酢酸ビニル	32,70 wt%	32,70 wt%
	Veova (商標) 10	17,60 wt%	17,60 wt%
	ト-ブチルハイト-ロパ-オキサート	0,28 wt%	0,28 wt%
水相	水	31,43 wt%	47,17 wt%
	冷却槽洗浄液	15,74 wt%	-
	安定剤、pH調整剤、およびレックス開始剤	2,05 wt%	2,05 wt%
防腐剤	Piror (商標)	0,20 wt%	0,20 wt%

【0036】

安定剤はアルキルフェノールエチレンオキサイドエトキシレートサルフェートナトリウム塩とヒドロキシエチルセルローズとの混合物であった。pH調整剤は酢酸ナトリウム、レドックス開始剤はメタ重亜硫酸ナトリウムであった。

【0037】

防腐剤は生成物を常温に冷却した後、濾過およびドラムまたは貯槽にポンプ輸送する前に添加した。

【0038】

実施例1で用いた冷却槽洗浄液は、同一モノマーを同ループ反応器で乳化重合して得られた製品からの槽洗浄液混合物からなる約3-4重量%の固形分を含んでいた。

【0039】

実施例1および比較例Aのプロセス条件は両者間で同じで、平均圧力約4バール、平均滞留

時間約7.5分であった。生産速度は800リットル/時間、反応器仕込物の温度は60-69 であった。未反応モノマー量は排出口のところで2-3重量%であった。冷却槽への装入口のところで、未反応モノマー量は1.3重量%に低減していた。

【0040】

次いで、固形分含有率、粘度、およびpHを測定した。結果を下の表2に示すが、モード分布は最も一般的な粒子径を示す。

【表2】

表2

	実施例1	比較例A
総固形物含有率	51,8 wt. %	51,9 wt. %
粘度 (13 s <sup>-1</sup> )	8,6 poise	6,3 poise
粘度 (53 s <sup>-1</sup> )	3,8 poise	2,6 poise
pH	4,8	4,7
モード分布	410 nm	499 nm

10

【0041】

実施例1における粒子径の低下は比較例Aに比して8%以上で、顕著な粘度増加を伴った。他の性質には負の影響がなかった。

20

【0042】

実施例2および比較例B

下の表3に示した処方を用い、ループ反応器で第2シリーズのエマルションを調製した。

【表3】

表3

相	成分	実施例2	比較例B
モノマー相	酢酸ビニル	43,37 wt%	43,37 wt%
	Veova (商標) 10	9,57 wt%	9,57 wt%
	t-ブチルヒトメチルオキサイド	0,22 wt%	0,22 wt%
水相	水	21,04 wt%	43,80 wt%
	洗浄液	22,76 wt%	-
	安定剤、pH調整剤、およびレックス開始剤	2,58 wt%	2,58 wt%
	Bevaloid (商標) 691	0,06 wt. %	0,06 wt%
防腐剤	Piror (商標)	0,20 wt%	0,20 wt%

30

40

【0043】

安定剤はアルキルフェノールエチレンオキサイドエトキシレートサルフェートナトリウム塩とヒドロキシエチルセルローズとの混合物であった。pH調整剤は酢酸ナトリウム、レド

50



ックス開始剤はメタ重亜硫酸ナトリウムであった。

【 0 0 4 4 】

今回も、防腐剤は生成物を常温に冷却した後、濾過およびドラムまたは貯槽にポンプ輸送する前に添加した。

【 0 0 4 5 】

冷却槽洗浄液は洗浄排出液と水の重量比1:4の混合物であった。

【 0 0 4 6 】

実施例2の処方をループ反応器で6回の一連の運転で重合した。各回の運転の後、冷却槽を洗浄した。次いで、その洗浄液を、次の運転のための水相の調製に用いられる水に加えた。各回の重合生成物は、表4に記載した性質を示した。貯蔵安定性は8週間後に調べた。

【表4】

表4－実施例2

実験	平均粒子径 (nm)	モード粒子径 (nm)	分布端 (nm)	貯蔵安定性
1	492	449	2200	優
2	338	374	900	優
3	486	410	5000	優
4	475	449	2500	良
5	468	410	3000	優
6	484	410	4000	優
平均	457	417	2933	

【 0 0 4 7 】

比較例Bの処方をループ反応器で5回の一連の運転で重合した。冷却槽洗浄排出液はループ反応器にリサイクルしなかった。各回の重合生成物は表5に記載した性質を示した。

【表5】

表5－比較例B

実験	平均粒子径 (nm)	モード粒子径 (nm)	分布端 (nm)	貯蔵安定性
1	483	449	2500	優
2	493	449	2500	良
3	478	449	2500	優
4	403	410	1000	優
5	463	410	2500	優
平均	464	433	2300	

【 0 0 4 8 】

実施例3-7において、実施例2で得たエマルションを用いて高商品品質のシルクペイントを製造した。比較例Cにおいて、比較例Bで得たエマルションを用いて高商品品質のシルクペイントを製造した。結果を下の表6に示した。

【表6】

表 6

実施例	粘度 Cone & Plate (商標)	粘度 Rotathinner (商標)	光沢 60°	光沢 85°	不透明度	フロー
3	1,15	8	44%	85%	良	優
4	1,30	12	43%	88%	良	優
5	1,20	13	43%	88%	良	優
6	1,35	12	43%	89%	良	優
7	1,30	13	44%	86%	良	優
C	1,25	12	41%	87%	良	優

10

## 【 0 0 4 9 】

実施例3-7のペイントは比較例Cのペイントより最少2%大きく、平均2.4%大きい60°光沢を示した。他の点では結果は顕著な影響を受けなかった。

## 【図面の簡単な説明】

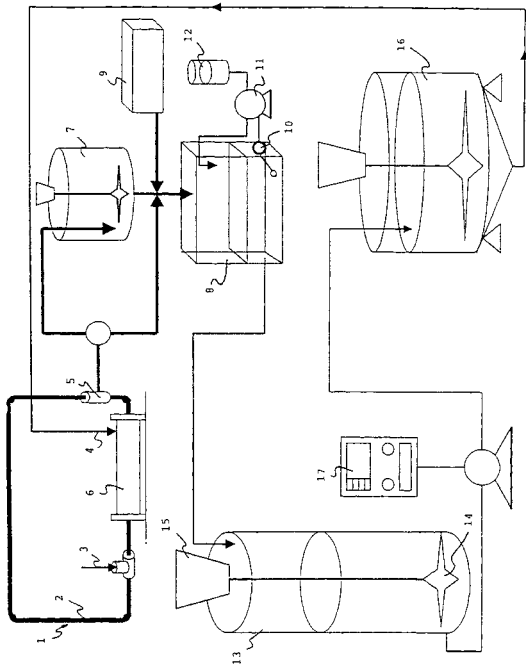
## 【図 1】ループ反応器系の模式図

## 【符号の説明】

- 1：ループ反応器
- 2：循環ループ
- 3：モノマー用装入口
- 4：水相用装入口
- 5：ポリマーエマルション用排出口
- 6：駆動手段

20

【図 1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭56-133302(JP,A)  
特開平10-218907(JP,A)  
欧州特許出願公開第00145325(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 2/00-2/60