

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5797650号
(P5797650)

(45) 発行日 平成27年10月21日 (2015. 10. 21)

(24) 登録日 平成27年8月28日 (2015. 8. 28)

(51) Int. Cl. F I
 CO8L 23/02 (2006.01) CO8L 23/02
 CO8K 5/13 (2006.01) CO8K 5/13

請求項の数 12 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2012-522156 (P2012-522156)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成22年7月27日 (2010. 7. 27)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2013-500370 (P2013-500370A)		ア
(43) 公表日	平成25年1月7日 (2013. 1. 7)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/060915		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02011/012631		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成23年2月3日 (2011. 2. 3)	(74) 代理人	100099483
審査請求日	平成25年7月24日 (2013. 7. 24)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	09166672.7	(74) 代理人	100112793
(32) 優先日	平成21年7月29日 (2009. 7. 29)		弁理士 高橋 佳大
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100114292
			弁理士 来間 清志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カプセル封入されたフェノール系酸化防止剤

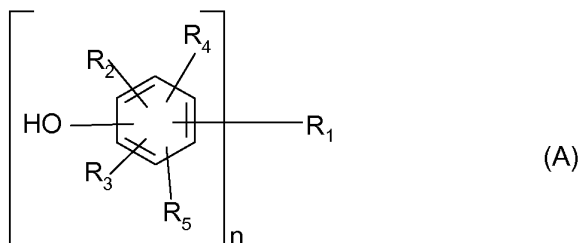
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1000nm未満の平均粒径を有する濃縮された水性ポリマー分散液であって、
 a) 以下のb)およびc)の存在下における少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーのヘテロ相ラジカル重合によって製造されたポリマー担体と、
 b) 非極性有機フェノール系酸化防止剤と、
 c) 非イオン性、カチオン性、またはアニオン性界面活性剤と
 を含み、非極性有機フェノール系酸化防止剤のポリマー担体に対する質量比が、担体100部に対してフェノール系酸化防止剤30部以上であり、ならびに、該ポリマー担体の残留モノマー含有量が2000ppm未満であり、

前記フェノール系酸化防止剤 (b) が、式 (A) :

【化 1】



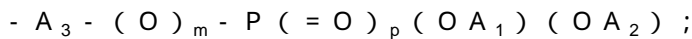
[式中、

R_2 、 R_3 、 R_4 、および R_5 は、独立して、水素、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、あるいは $S - C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $O - C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $CO - O - C_1 \sim C_{12}$ アルキルおよび/または $O - CO - C_1 \sim C_{12}$ アルキルによって置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり、

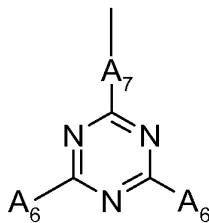
n は、1～4の範囲であり、

(i) n が1の場合、

R_1 は、第三級 $C_4 \sim C_{12}$ アルキル； $C_1 \sim C_{22}$ アルキル - $A_5 -$ ； - $A_5 -$ で中断されている $C_2 \sim C_{22}$ アルキル； - $A_5 -$ フェニル；フェニル骨格が $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されている - $A_5 -$ フェニル；フェニル骨格が $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシおよび/または $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイルオキシによって、ならびに場合によりさらに $C_1 \sim C_{12}$ アルキルによって置換されている - $A_4 -$ フェニル；あるいは R_1 が R_5 と一緒にあって、両方の空いている結合によってモノ - ヒドロキシフェニル部分の隣接炭素原子に結合している $C_3 \sim C_2$ アルキレンまたは $C_3 \sim C_{22}$ オクサルキレンであり；あるいは、式：



【化2】



であり、

この場合、 m および p は、独立して、0または1であり、

A_1 および A_2 は、独立して、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、もしくはフェニル、または $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニル、あるいはアルカリ原子、アルカリ土類原子、またはアルミニウム原子の等価物であり、

A_3 は、直接結合または $C_1 \sim C_8$ アルキレンであり、

A_4 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキレン、 - $O -$ 、 - $NH -$ 、 - $S -$ 、 - $CO -$ 、 - $COO -$ 、 - O $CO -$ 、 - $NHCO -$ 、 - $CONH -$ から選択され、

A_5 は、 - $O -$ 、 - $NH -$ 、 - $S -$ 、 - $CO -$ 、 - $COO -$ 、 - $OCO -$ 、 - $NHCO -$ 、 - $CONH -$ から選択され、

A_6 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルチオ、および $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアミノから選択され、

A_7 は、 - $O -$ または - $NH -$ であり、

(ii) n が2の場合、

R_1 は、 - $O -$ 、 - $NH -$ 、 - $S -$ 、 - $CO -$ 、 - $COO -$ 、 - $OCO -$ 、 - $NHCO -$ 、 - $CONH -$ 、 - $L_1 -$ 、フェニレン、ならびに/あるいは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルおよび/または $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシおよび/または $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシおよび/または $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイルオキシで置換されているフェニレン、で中断されていてよいかおよび/または末端封鎖されていてよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン；

二価のモノ -、ジ -、またはトリシクロアルキレン基； - $O -$ で中断されている二価のモノ -、ジ -、またはトリシクロアルキレン基；スペーサー基である、 - $O -$ ； - $NH -$ ； - $S -$ ； - $CO -$ ； - $COO -$ ； - $OCO -$ ； - $NHCO -$ ； - $CONH -$ であり、

(iii) n が3の場合、

R_1 は、3～20個の炭素原子の三価のアルキル； - $O -$ 、 - $NH -$ 、 - $S -$ 、 - $CO -$ 、 - $COO -$ 、 - $OCO -$ 、 - $NHCO -$ 、 - $CONH -$ 、 - $L_1 -$ 、フェニレン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルおよび/または $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシおよび/または $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシおよび/または $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイルオキシで置換されているフェニレン、で中

10

20

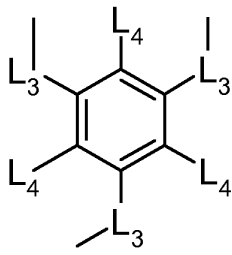
30

40

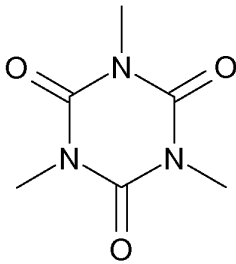
50

断されているかまたは末端封鎖されている該三価のアルキル；あるいは、式：

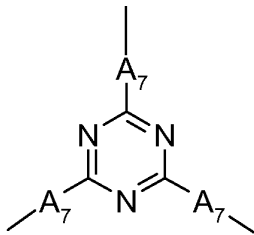
【化3】



10



20



の三価の基であり；その際、

L_3 は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンであり、

L_4 は、独立して、Hまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

A_7 は、 $-O-$ または $-NH-$ であり、

(iv) n が4の場合、

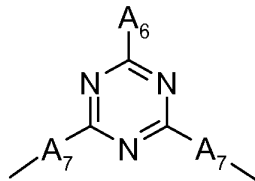
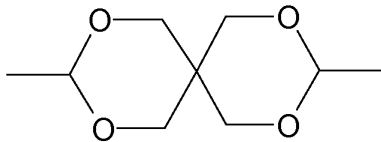
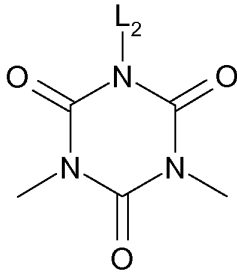
R_1 は、4～20個の炭素原子の四価のアルキル；あるいは、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-L_1-$ 、フェニレン、ならびに/あるいは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルおよび/または $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシおよび/または $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシおよび/または $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイルオキシで置換されているフェニレン、で中断されているかまたは末端封鎖されている該四価のアルキルであり、

30

n が2、3又は4の場合、

L_1 は、式：

【化4】



から選択される基であり、その際、

L_2 は、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルキル； $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルコキシであり、

A_6 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルチオ、および $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアミノから選択され、

A_7 は、-O-または-NH-である]であり、

前記エチレン性不飽和モノマーが、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルアクリレート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシ-官能性アクリレートもしくはメタクリレート、アルコキシ化アルコールに由来するアクリレートまたはメタクリレートおよび多官能性アクリレートもしくはメタクリレート、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される、濃縮された水性ポリマー分散液。

【請求項2】

非極性有機フェノール系酸化防止剤のポリマー担体に対する前記質量比が、担体100部に対して50部以上である、請求項1に記載の濃縮された水性ポリマー分散液。

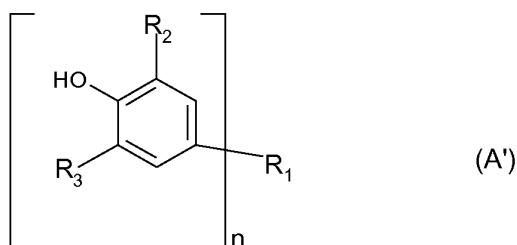
【請求項3】

前記ポリマー担体の前記残留モノマー含有量が500ppm未満である、請求項1または2に記載の濃縮された水性ポリマー分散液。

【請求項4】

前記フェノール系酸化防止剤(b)が、式(A')：

【化5】



10

20

30

40

50

[式中、

R_2 および R_3 は、独立して、メチル、tert.-ブチル、またはS-直鎖-C₄~C₁₂アルキルで置換されたメチルであり、

nは、1、2、または4であり、

nが1の場合、

R_1 は、-S-または-COO-で中断されているC₄~C₁₆アルキルであり、

nが2の場合、 R_1 は、-O-、-S-、-COO-、および/または-O-CO-で中断されているC₄~C₁₆アルキレンであり、

nが4の場合、 R_1 は、-COO-および/または-O-CO-で中断されている5~20個の炭素原子の四価のアルキルである] である、請求項1から3までのいずれか一項に記載の濃縮された水性ポリマー分散液。 10

【請求項5】

非極性有機フェノール系酸化防止剤ならびに非イオン性、カチオン性、またはアニオン性界面活性剤の存在下において、ヘテロ相ラジカル重合により、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを重合させる工程を含む、1000nm未満の平均粒径を有する濃縮された水性ポリマー分散液を製造する方法であって、非極性有機フェノール系酸化防止剤の該エチレン性不飽和モノマーから形成されたポリマー担体に対する質量比が、ポリマー担体100部に対してフェノール系酸化防止剤30部以上であり、ならびに、該重合後における該ポリマー担体の残留モノマー含有量が2000ppm未満であり、前記エチレン性不飽和モノマーが、C₁~C₂₀アルキルアクリレート、C₁~C₂₀アルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシ-官能性アクリレートもしくはメタクリレート、アルコキシ化アルコールに由来するアクリレートまたはメタクリレートおよび多官能性アクリレートもしくはメタクリレート、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される、前記方法。 20

【請求項6】

請求項1から4までのいずれか一項に記載の濃縮された水性ポリマー分散液の揮発成分を気化させることによって得られるポリマー粉末。

【請求項7】

熱、酸化、または光誘起劣化に対して安定化された組成物であって、

(a) 熱、酸化、または光誘起劣化の影響を受けやすい有機材料と 30

(b) 請求項1から4までのいずれか一項に記載の濃縮された水性ポリマー分散液とを含む組成物。

【請求項8】

成分(b)の量が、成分(a)の質量に対して0.1~40質量%である、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

熱、酸化、または光誘起劣化に対して安定化された粉末コーティング組成物であって、

a) 固体バインダー材料と、

b) 請求項6に記載のポリマー粉末と

を含む、粉末コーティング組成物。 40

【請求項10】

さらに、さらなる添加剤を含む、請求項7から9までのいずれか一項に記載の組成物であって、

さらなる添加剤として、立体障害型アミン安定化剤、UV吸収剤、ホスフィット、ホスホニット、ベンゾフラノン、インドリノン、金属ステアリン酸塩、金属酸化物、顔料、染料、有機リン化合物、ヒドロキシルアミン、金属不活性化剤、ニトロン、硫黄共力剤、ペルオキシド捕捉剤、核形成剤、充填剤、補強剤、可塑剤、潤滑剤、乳化剤、レオロジー添加剤、触媒、流れ調整剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、発泡剤、殺生物剤、スリッパ剤およびレベリング剤、湿潤剤、分散剤、消泡剤、艶消剤、ワックス、皮張り防止剤、接着促進剤、合体剤、レオロジー調整剤、垂れ抑制剤、チキソトロップ剤、難燃化剤、あるいはそれ 50

らの混合物を含む、前記組成物。

【請求項 1 1】

熱、酸化、または光誘起劣化の影響を受けやすい有機材料の、熱、酸化、または光誘起劣化に対する安定化剤として使用するための、請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載の濃縮された水性ポリマー分散液。

【請求項 1 2】

粉末コーティング剤の、熱、酸化、または光誘起劣化に対する安定化剤として使用するための、請求項 6 に記載のポリマー粉末。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、1000nm未満の平均粒径を有し、ポリマー担体、非極性有機フェノール系酸化防止剤、および界面活性剤を含む、濃縮された水性ポリマー分散液に関する。本発明は、当該濃縮された水性ポリマー分散物の製造方法、当該濃縮された水性ポリマー分散液から得られるポリマー粉末、有機材料と当該濃縮された水性ポリマー分散液もしくは当該ポリマー粉末とを含む組成物、ならびに有機材料の安定化剤としての当該濃縮された水性ポリマー分散液もしくは当該ポリマー粉末の使用にも関する。

【0002】

フェノール系酸化防止剤のような非極性酸化防止剤(AO)は、コーティング剤、プラスチック、接着剤配合物を、製作、塗装、硬化、および使用の際の熱誘起分解から保護するための最先端の添加剤である。これらの用途のための塗料/樹脂は、通常、樹脂を含有する全配合物に対して数質量%までの有機AOを含有する。

20

【0003】

しかし、溶媒ベースの配合物とは異なり、最新の水ベースの系では、実績のある非極性酸化防止剤の多くが当該水性配合物に対する不溶性および/または不適合性のために、組み入れることが困難である。配合物のタイプおよびAOのタイプによって、安定で均一な混合物を得ることが不可能な場合がある。他に、初期では均一な配合物であっても、貯蔵に際して、AOおよび/または他の成分の分離、ならびに/あるいは活性の消失を伴う浮遊、沈殿、セラム形成、ゲル化などの現象による不安定性を示す場合がある。酸化防止剤の不適合性によって引き起こされるそのような現象は、AOの不十分で不均一な分配により、その性能に有害である。上記において言及した不適合性の問題を克服するための以下のようなアプローチが知られている。

30

【0004】

AO分子は、極性基によって化学的に修飾することにより、水溶性/適合性を高め、および/または水への自己乳化特性を有するAO分子を提供することが可能である。このアプローチには、通常、化学修飾が複雑でかなりコスト高であり、極性修飾AOの界面活性剤様の挙動が、環境問題および雨天条件下でのAO残留物の洗い流しによる性能低下の原因となり得るという欠点がある。

【0005】

特定のAO分子は、バインダーポリマーの製造段階において予め当該バインダーポリマーへ組み込んでおくことにより、バインダー原料中への一様な分散を予め達成しておくことが可能である。しかし、このアプローチは、当該AOが、連鎖成長の阻害など、バインダーポリマーの製造のいずれの処理段階にも干渉しないことを必要とするために、非常に融通が利かない。この場合においても、AOの目標量がバインダーポリマーによって決まってしまう、塗料、プラスチック、インク、または接着剤の配合中または配合後に、AOの濃度またはタイプを調整または増強する自由度が残されていない。

40

【0006】

非極性AOは、比較的多量の乳化界面活性剤、典型的には、有効AOに対して>10~20%の乳化界面活性剤を使用することによって、濃縮された安定な水性のエマルジョン、分散液、または均一な液体(例えば、Irganox 1520 SE)にさえ配合す

50

ることができる。そのような濃縮されたA Oエマルションまたは分散液は、様々な水性配合物において使用可能であるが、比較的多量の界面活性剤が、当該化合物の感水性または付着性、ならびに強い泡形成および安定化を損なう可能性がある。そのような分散液の粒径は、通常、1～10ミクロンの範囲であり、これは、これらの粒子が、硬化後の最終的な配合物において視認できるようになり得るか、あるいは、フィルム全体に粗く分散されている場合には、それらのすべての潜在性が明らかとはなり得ないであろうことを意味する。

【0007】

カルボン酸基によって官能化されたA Oは、場合により、当該分子を水溶性にするためにアミンまたはヒドロキッドによって脱プロトン化することが可能である（例えば、I r g a n o x 1310）。しかしながら、このアプローチは、追加のアミンを当該配合物に添加するために、他のコーティング剤成分（触媒、添加剤等）との副反応、臭い、揮発性有機物の放出を引き起こす可能性があるか、あるいは、結果として生じるA O残基のアルカリ塩が、最終的なコーティング、インク、または接着剤の永続的な感水性を引き起こすか、いずれかの欠点を有する。

10

【0008】

さらに、温暖な貯蔵条件でのアクリルモノマーの自己重合を避けるために、B H T（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルオール）のようなフェノール系酸化防止剤が、アクリルモノマーの安定化剤として1000ppmまでの濃度にて使用される。当該安定化剤は、この場合、ラジカルクエンチャーとしての役割を果たす。驚くべきことに、この重合において、立体障害型フェノール対アクリルモノマーの同じ質量の濃度では、ラジカル流の明確なクエンチは観察されなかった。残留アクリルモノマー含有量は、通常、最終生成物中に2000ppm未満、好ましくは500ppm未満において見出される。

20

【0009】

例えば、コーティング、インク、またはプラスチック組成物への、安定化特性に悪影響を及ぼし得る望ましくない材料の添加を最小限に抑えるために、担体としての役割を果たすポリママトリックスにおける非極性フェノール系酸化防止剤の濃度は可能な限り高くあるべきである。

【0010】

ここで、フェノール系酸化防止剤の存在下におけるエチレン性不飽和モノマーのヘテロ相ラジカル重合によって、フェノール系酸化防止剤とポリマー担体との質量比が、ポリマー担体100部に対してフェノール系酸化防止剤は30部超、1000nm未満の粒径の濃縮された水性ポリマー分散液を製造することが可能であるということが見出された。

30

【0011】

本発明は、

a) 以下のb)およびc)の存在下における少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーのヘテロ相ラジカル重合によって製造されたポリマー担体と、

b) 有機フェノール系酸化防止剤（例えば、非極性有機フェノール系酸化防止剤）と、

c) 非イオン性、カチオン性、またはアニオン性界面活性剤、好ましくは非イオン性またはカチオン性界面活性剤と

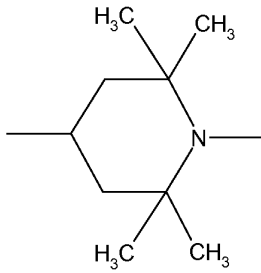
40

を含む、1000nm未満の平均粒径を有する濃縮された水性ポリマー分散液であって、非極性フェノール系酸化防止剤とポリマー担体との質量比が、担体100部に対してフェノール系酸化防止剤30部以上であり、ならびに、例えば、当該ポリマー担体の残留モノマー含有量が2000ppm未満である、濃縮された水性ポリマー分散液に関する。

【0012】

例えば、当該フェノール系酸化防止剤（b）は、式：

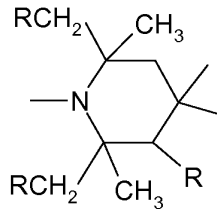
【化1】



の基を含まず、とりわけ、式：

10

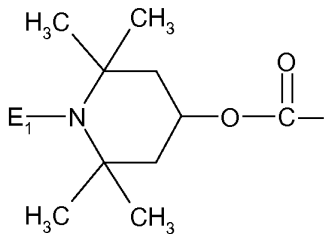
【化2】



[式中、Rは、水素またはメチルである]の基を有さず、特に、式：

【化3】

20



[式中、E₁は、水素、C₁~C₈アルキル、O、-OH、-CH₂CN、C₁~C₁₈アルコキシ、C₅~C₁₂シクロアルコキシ、C₃~C₆アルケニル、フェノールが無置換であるかまたは1、2、もしくは3つのC₁~C₄アルキルで置換されているC₇~C₉フェニルアルキル、あるいはC₁~C₈アシルである]の基を含まず、例えば、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)n-ブチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロネートではない。

30

【0013】

例えば、非極性有機フェノール系酸化防止剤のポリマー担体に対する質量比は、担体100部に対して50部以上、好ましくは担体100部に対して80部以上、最も好ましくは担体100部に対して90部以上である。

【0014】

例えば、非極性有機フェノール系酸化防止剤のポリマー担体に対する質量比は、担体100部に対して1900部以下、好ましくは担体100部に対して900部以下、より好ましくは担体100部に対して300部以下、最も好ましくは担体100部に対して200部以下である。

40

【0015】

例えば、平均粒径は、500nm未満、好ましくは250nm未満である。例えば、最小平均粒径は、25nm、好ましくは50nmである。

【0016】

液滴(油/水エマルション)ならびに粒子(ポリマー分散液)のサイズは、動的光散乱法(DLS)技術(光子相関分光法(PCS)または準弾性光散乱法(QELS)としても知られる)によって測定することができる。この種の測定には、例えば、NICOMP

50

粒径分析計 (NICOMP Model 380, Particle Sizing System、米国カリフォルニア州サンタバーバラ) を、 90° の固定散乱角において使用することができる。当該測定から、平均直径 D_{INT} (強度加重) が得られる。例えば、当該平均粒径は、動的光散乱法により散乱角 90° において測定された平均強度直径である。

【0017】

例えば、ポリマー担体の残留モノマー含有量は、500 ppm未満、好ましくは250 ppm未満、より好ましくは100 ppm未満、最も好ましくは50 ppm未満である。

【0018】

例えば、ポリマー担体の残留モノマー含有量は、エチレン性不飽和モノマーの残留含有量である。例えば、当該ポリマー担体の残留モノマー含有量は、0 ppm以上である。

10

【0019】

当該濃縮された水性ポリマー分散液の全固形分は、当該水性分散液の総質量に対して、例えば、20質量%超、例えば、30質量%超、好ましくは質量35%超である。当該濃縮された水性ポリマー分散液の全固形分は、当該水性分散液の総質量に対して、例えば、95質量%未満であり、例えば、80質量%未満であり、特に、60質量%未満である。

【0020】

好ましくは、当該非極性フェノール系酸化防止剤は、室温および大気圧下において、3質量%未満、好ましくは1質量%未満、最も好ましくは0.1質量%未満の水溶解度を有する。例えば、当該非極性フェノール系酸化防止剤は、0質量%以上の水溶解度を有する。

20

【0021】

水中での溶解度とモノマー液滴中での溶解度との正しいバランスは、重合結果に強く影響を及ぼす。したがって、非極性フェノール系酸化防止剤の極性は、 $\log p$ において表現することも可能である。分配係数 $\log p$ (オクタノール/水) は、例えば、化合物による環境への影響のレーティングにおいてなど、広く使用されているパラメータである。その計算は、W. M. Meylan, P. H. Howard, "J. Pharmaceutical Sciences" 84, (1995), p 83~92に記載されている。

【0022】

本発明との関係において、非極性フェノール系酸化防止剤は、好ましくは、 $\log p = 2$ 超の $\log p$ 値を有する。

30

【0023】

例えば、当該非極性フェノール系酸化防止剤は、モノマー混合物の質量に対して少なくとも5質量%の濃度においてモノマー混合物に可溶であり、好ましくは、当該非極性フェノール系酸化防止剤は、とりわけ重合温度において、当該モノマー混合物に完全に可溶である。

【0024】

例えば、当該非極性フェノール系酸化防止剤は、重合温度において液体であり、特に、当該非極性フェノール系酸化防止剤は、室温において液体である。例えば、当該非極性フェノール系酸化防止剤は、80 未満の融点を有する。

40

【0025】

例えば、当該非極性フェノール系酸化防止剤は、室温で固体であるが、80 未満の温度においてモノマー混合物に可溶であり、特に、室温でモノマー混合物に可溶である。

【0026】

好ましくは、2種以上のエチレン性不飽和モノマーが使用される。重合が2種以上のモノマーによって実施される場合、少なくとも1種は、特定の架橋度を提供するために、2つの不飽和官能基を有し得る。例えば、当該二官能性モノマーの量は、モノマー混合物の総質量に対して0.5~20質量%において変わり得る。

【0027】

50

例えば、当該エチレン性不飽和モノマーは、0～5%の水溶解度を有する。

【0028】

例えば、当該エチレン性不飽和モノマーは、アクリルスルホン酸（例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）、スチレン、置換スチレン、共役ジエン、アクロレイン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、無水マレイン酸、（アルキル）アクリル酸無水物、（アルキル）アクリル酸、（アルキル）アクリル酸塩、（アルキル）アクリル酸エステル、（アルキル）アクリロニトリル、（アルキル）アクリルアミド、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、OHで官能化された（アルキル）アクリレート、ポリエーテル基またはアミノ基、アルカンジオールジアクリレート、ならびにそれらの混合物からなる群から選択され、好ましくは、当該エチレン性不飽和モノマーは、（アルキル）アクリル酸、（アルキル）アクリル酸エステル、アルカンジオールジアクリレート、およびそれらの混合物からなる群から選択される。これらの混合物は、特に好ましい。

10

【0029】

例えば、当該エチレン性不飽和モノマーは、式： $CH_2=C(R_a)-(C=Z)-R_b$ [式中、Zは、OまたはSであり； R_a は、水素または $C_1\sim C_4$ アルキルであり； R_b は、 NH_2 、 $O^-(Me^+)$ 、グリシジル、非置換の $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ、少なくとも1つのNおよび/またはO原子で中断されている $C_2\sim C_{100}$ アルコキシ、またはヒドロキシ-置換 $C_1\sim C_{18}$ アルコキシ、非置換の $C_1\sim C_{18}$ アルキルアミノ、ジ（ $C_1\sim C_{18}$ アルキル）アミノ、ヒドロキシ-置換 $C_1\sim C_{18}$ アルキルアミノもしくはヒドロキシ-置換ジ（ $C_1\sim C_{18}$ アルキル）アミノ、 $-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ 、あるいは $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2An^-$ であり； An^- は、一価の有機酸または無機酸のアニオンであり；Meは、一価の金属原子またはアンモニウムイオンである]の化合物である。

20

【0030】

特定のエチレン性不飽和モノマーの例は、スチレン、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、ビニルトルエン、エチルヘキシルアクリレート、イソブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、メチルアクリレート、ステアシルアクリレート、n-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ヘキシルアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、あるいはヒドロキシエチルアクリレートであり、特に、メチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ブタンジオールジアクリレート、およびメタクリル酸である。

30

【0031】

特に好適なモノマー混合物は、メチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ブタンジオールジアクリレート、およびメタクリル酸の混合物である。

40

【0032】

アニオン An^- が由来する酸の例は、 $C_1\sim C_{12}$ カルボン酸、有機スルホン酸、例えば、 CF_3SO_3H または CH_3SO_3H など、鉱酸、例えば、HCl、HBr、またはHIなど、オキソ酸、例えば、 $HClO_4$ など、あるいは錯酸、例えば、 HPF_6 、または HBf_4 である。

【0033】

例えば、 R_a は、水素またはメチルであり、 R_b は、 NH_2 、グリシジル、非置換またはヒドロキシ置換 $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ、非置換の $C_1\sim C_4$ アルキルアミノ、ジ（ $C_1\sim C_4$ アルキル）アミノ、ヒドロキシ-置換 $C_1\sim C_4$ アルキルアミノ、またはヒドロキシ-置換

50

ジ ($C_1 \sim C_4$ アルキル)アミノであり ; ならびに Z は、酸素である。

【0034】

アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルは、典型的には、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルエステルである。

【0035】

例えば、当該エチレン性不飽和モノマーは、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルアクリレート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルトルエン、ヒドロキシ-官能性アクリレートもしくはメタクリレート、アルコキシル化アルコールおよび多官能性アクリレートもしくはメタクリレートに由来するアクリレートまたはメタクリレート、あるいはそれらの混合物からなる群から選択される。

10

【0036】

特に有用なメタクリレートは、メチルメタクリレートおよびステアリルメタクリレートである。

【0037】

特定の実施形態において、当該濃縮された水性ポリマー分散液は、架橋されたポリマーが得られるように、少なくとも2種の上記のモノマーと、少なくとも1種の二官能性のモノマーとの混合物から製造される。二官能性モノマーの量は、例えば、モノマーの合計質量に対して0.5 ~ 20質量%である。

【0038】

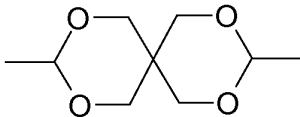
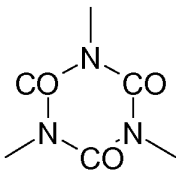
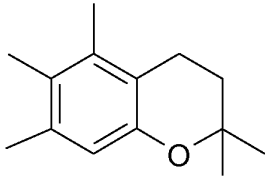
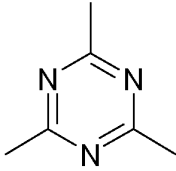
二官能性モノマーの典型的な例は、ジビニル-ベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、またはジエチレングリコールジアクリレートであり、特にブタンジオールジアクリレートである。

20

【0039】

例えば、当該フェノール系酸化防止剤 (b) は、1つ以上のモノ-ヒドロキシフェニル (すなわち、「フェノール」) 部分と、1つ以上の脂肪族もしくは芳香族置換基 (例えば、アンカー基) またはそれらを接続している連結基とを含み、この場合、化合物中に存在する環状部分は、純粋に炭素環状であるか、または式 :

【化4】



10

20

のもの（直線は結合を意味する）から選択される。

【0040】

例えば、存在する各モノ-ヒドロキシフェニル部分は、当該部分と1~3つの同じタイプのさらなる部分（連結基）とを接続する基またはアンカー基どちらかへの1つまたは2つの連結結合と、場合により1~3つのさらなる置換基、例えば、1~12個の炭素原子のアルキルなど、とを有し得る。

【0041】

当該モノ-ヒドロキシフェニル部分上の好ましい置換基は、メチルまたは第三級C₄~C₁₂アルキルであり、特にメチル、tert.-ブチル、およびtert.-ペンチルである。

30

【0042】

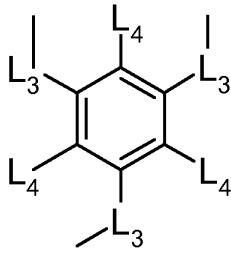
連結基は、通常、二価、三価、または四価の、1~20個の炭素原子の脂肪族基、例えば、

-O-、-NH-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、基L₁、フェニレン、C₁~C₁₂アルキルおよび/またはC₁~C₁₂アルコキシおよび/またはC₂~C₁₂アルカノイルオキシおよび/またはC₃~C₁₂アルケノイルオキシで置換されているフェニレンで中断されていてよいかおよび/または末端封鎖されていてよいアルキレン；二価のモノ-、ジ-、またはトリシクロアルキレン基；-O-で中断されている二価のモノ-、ジ-、またはトリシクロアルキレン基；スペーサー基である、-O-；-NH-；-S-；-CO-；-COO-；-OCO-；-NHCO-；-CONH-

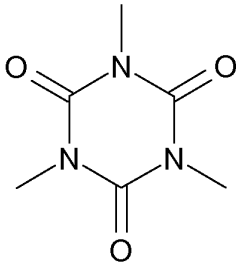
40

-；から選択される二価基；3~20個の炭素原子の三価のアルキル基；-O-、-NH-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、基L₁、フェニレン、C₁~C₁₂アルキルおよび/またはC₁~C₁₂アルコキシおよび/またはC₂~C₁₂アルカノイルオキシおよび/またはC₃~C₁₂アルケノイルオキシで置換されているフェニレンで中断されているかおよび/または末端封鎖されている当該三価のアルキル基；または、式：

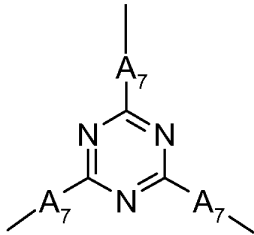
【化5】



10



20



の三価の基；

4 ~ 20 個の炭素原子の四価のアルキル基； - O -、 - NH -、 - S -、 - CO -、 - COO、 - OCO -、 - NHCO -、 - CONH -、基 L₁、フェニレン、C₁ ~ C₁₂アルキルおよび / または C₁ ~ C₁₂アルコキシおよび / または C₂ ~ C₁₂アルカノイルオキシおよび / または C₃ ~ C₁₂アルケノイルオキシで置換されているフェニレンで中断されている

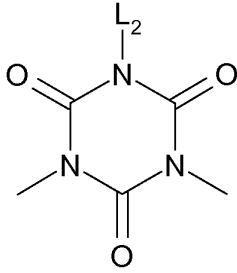
30

かおよび / または末端封鎖されている当該四価のアルキル基；

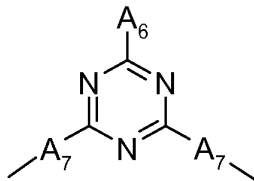
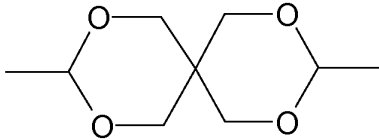
であり、

L₁は、式：

【化6】



10



20

から選択される基であり、

L_2 は、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルコキシであり、

L_3 は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンであり、

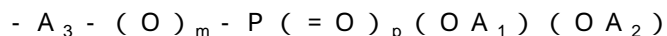
L_4 は、独立して、H、または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、ならびに

A_6 および A_7 は、以下においてアンカー基に対して定義される通りである。

【0043】

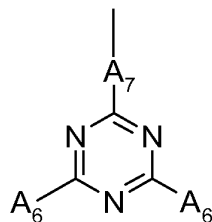
30

アンカー基は、通常、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル； $C_1 \sim C_{22}$ アルキル- A_5 -；- A_5 -で中断されている $C_2 \sim C_{22}$ アルキル；- A_4 -フェニル；フェニル骨格が $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、および/または $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイルオキシで置換されている- A_4 -フェニル；ホスフィット、ホスフェート、もしくはホスホネートエステル基で置換されている $C_1 \sim C_8$ アルキル、例えば、式：



から選択されるか、あるいは、アンカー基は、式：

【化7】



40

であって、

この場合、 m および p は、独立して、0または1であり、

A_1 および A_2 は、独立して、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、もしくはフェニル、または $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニル、あるいはアルカリ原子、アルカリ土類原子、またはアルミニウム原子の等価物であり、

50

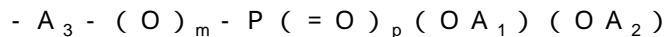
A_3 は、直接結合または $C_1 \sim C_8$ アルキレンであり、
 A_4 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキレンおよび A_5 から選択され、
 A_5 は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、
 $-CONH-$ から選択され、
 A_6 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルチオ、および $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアミノ
 から選択され、
 A_7 は、 $-O-$ または $-NH-$ であり、
 あるいはアンカー基は、開かれた両方の結合によって、モノ-ヒドロキシフェニル部分の
 隣接する炭素原子に結合している $C_3 \sim C_{22}$ アルキレン、または $C_3 \sim C_{22}$ オクサルキレン
 である。当該アンカー基が炭素原子によってフェニル部分に結合している場合、この炭
 素原子は、好ましくは第四級炭素（すなわち、水素との結合を有していない炭素）である
 。

10

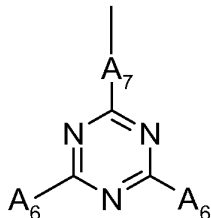
【0044】

好ましいアンカー基は、第三級 $C_4 \sim C_{12}$ アルキル； $C_1 \sim C_{22}$ アルキル- A_5- ； $-A_5-$
 $-$ で中断されている $C_2 \sim C_{22}$ アルキル； $-A_5-$ フェニル；フェニル骨格が $C_1 \sim C_{12}$ アル
 キルによって置換されている $-A_5-$ フェニル；フェニル骨格が $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイル
 オキシおよび/または $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイルオキシによって、ならびに場合によりさら
 に $C_1 \sim C_{12}$ アルキルによって置換されている $-A_4-$ フェニル；あるいはアンカー基は、
 開かれた両方の結合によって、モノ-ヒドロキシフェニル部分の隣接する炭素原子に結合
 している $C_3 \sim C_{22}$ アルキレン、または $C_3 \sim C_{22}$ オクサルキレンであるか、あるいは、
 式：

20



【化8】



30

の基であり、
 この場合、 m および p は、独立して、0または1であり、
 A_1 および A_2 は、独立して、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、もしくはフェニル、または $C_1 \sim C_{12}$ アル
 キルで置換されているフェニル、あるいはアルカリ原子、アルカリ土類原子、またはアル
 ミニウム原子の等価物であり、
 A_3 は、直接結合または $C_1 \sim C_8$ アルキレンであり、
 A_4 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキレン、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O$
 $CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ から選択され、
 A_5 は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、
 $-CONH-$ から選択され、
 A_6 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルチオ、および $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアミノ
 から選択され、
 A_7 は、 $-O-$ または $-NH-$ である。

40

【0045】

アンカー基または連結基は、多くの場合、1つ以上のスペーサー、例えば、 $-O-$ 、 $-$
 $NH-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、フェ
 ニレン、または置換フェニレンを含有し、これらの基は、一緒に結合されていてもよい
 が、通常、 $-O-O-$ （ペルオキシ）または $-NH-O-$ または $-NHS-$ または $-OS$
 $-$ 連鎖は形成されない。

【0046】

50

A_5 によって末端封鎖されているアルキレン基は、例えば、 $-$ アルキレン $-A_5-$ 、 $-A_5-$ アルキレン、 $-A_5-$ アルキレン $-A_5-$ である。

【0047】

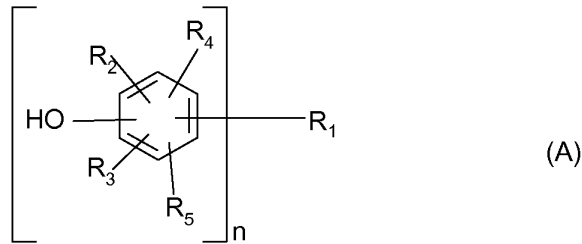
ホスフィット、ホスフェート、またはホスホネートエステル基において、 A_1 および A_2 は、独立して、好ましくは、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルあるいはアルカリ原子、アルカリ土類原子、またはアルミニウム原子の等価物である。好ましい塩は、 A_1 および A_2 の一方のみが、金属原子の等価物であり、例えば、 Li 、 Na 、 K 、 $1/2 Mg$ 、 $1/2 Ca$ 、 $1/3 Al$ から選択され、特に $1/2 Ca$ である。より好ましいのは、 p が1のホスフェートであり、特に、 m が0であり、かつ p が1のホスホネートであるかまたは対応する塩である。

10

【0048】

例えば、フェノール系酸化防止剤(b)は、式(A)：

【化9】



20

[式中、

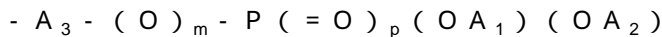
R_2 、 R_3 、 R_4 、および R_5 は、独立して、水素、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、あるいは $S-C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $O-C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $CO-O-C_1 \sim C_{12}$ アルキル、および/または $O-CO-C_1 \sim C_{12}$ アルキルによって置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり(例えば、メチル、第三級 $C_4 \sim C_{12}$ アルキル、または $S-C_4 \sim C_{12}$ アルキルで置換されたメチル、特にメチル、*tert.*-ブチル、*tert.*-ペンチル、または S -直鎖 $-C_4 \sim C_{12}$ アルキルで置換されたメチルである)、

n は、1~4の範囲であり(例えば、1、2、または4)、

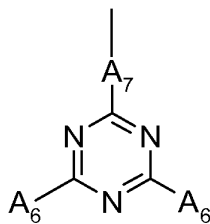
n が1の場合、

30

R_1 は、第三級 $C_4 \sim C_{12}$ アルキル； $C_1 \sim C_{22}$ アルキル $-A_5-$ ； $-A_5-$ で中断されている $C_2 \sim C_{22}$ アルキル； $-A_5-$ フェニル；フェニル骨格が $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されている $-A_5-$ フェニル；フェニル骨格が $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシおよび/または $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイルオキシによって、ならびに場合によりさらに $C_1 \sim C_{12}$ アルキルによって置換されている $-A_4-$ フェニルであり；あるいは R_1 が R_5 と一緒に、開かれた両方の結合によってモノ-ヒドロキシフェニル部分の隣接炭素原子に結合している $C_3 \sim C_{22}$ アルキレンまたは $C_3 \sim C_{22}$ オクサルキレンであり；あるいは、式：



【化10】



40

の1つの基であり、

この場合、 m および p は、独立して、0または1であり、

A_1 および A_2 は、独立して、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、もしくはフェニル、または $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニル、あるいはアルカリ原子、アルカリ土類原子、またはア

50

ルミニウム原子の等価物であり、

A_3 は、直接結合または $C_1 \sim C_8$ アルキレンであり、

A_4 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキレン、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ から選択され、

A_5 は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ から選択され、

A_6 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルチオ、および $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアミノから選択され、

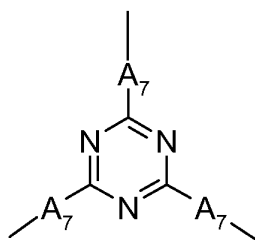
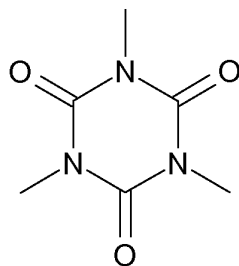
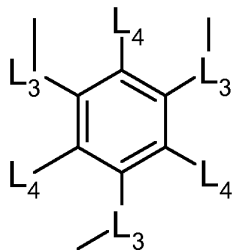
A_7 は、 $-O-$ または $-NH-$ であり、

n が2の場合、 R_1 は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-L_1-$ 、フェニレン、ならびに/あるいは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルおよび/または $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシおよび/または $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシおよび/または $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイルオキシで置換されているフェニレンで中断されていてよいかおよび/または末端封鎖されていてよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン；

二価のモノ-、ジ-、またはトリシクロアルキレン基； $-O-$ で中断されている二価のモノ-、ジ-、またはトリシクロアルキレン基；スペーサー基である、 $-O-$ ； $-NH-$ ； $-S-$ ； $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-OCO-$ ； $-NHCO-$ ； $-CONH-$ ；であり、

n が3の場合、 R_1 は、3～20個の炭素原子の三価のアルキル； $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-L_1-$ 、フェニレン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルおよび/または $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシおよび/または $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシおよび/または $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイルオキシで置換されているフェニレン、で中断されているかまたは末端封鎖されている当該三価のアルキルであり；
あるいは、式：

【化11】



の三価の基であり、

n が4の場合、 R_1 は、4～20個の炭素原子の四価のアルキルであるか；あるいは、-

10

20

30

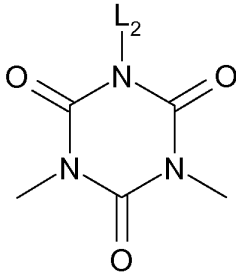
40

50

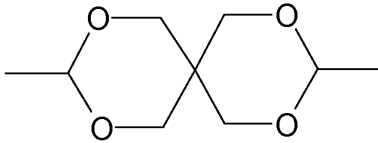
O -、 - NH -、 - S -、 - CO -、 - COO -、 - OCO -、 - NHCO -、 - CONH -、 - L₁ -、フェニレン、ならびに / あるいは C₁ ~ C₁₂アルキルおよび / または C₁ ~ C₁₂アルコキシおよび / または C₂ ~ C₁₂アルカノイルオキシおよび / または C₃ ~ C₁₂アルケノイルオキシで置換されているフェニレン、によって中断されているかまたは末端封鎖されている四価のアルキルであり、

L₁は、式：

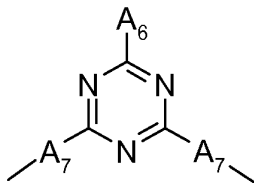
【化12】



10



20



から選択される基であり、

L₂は、OH、C₁ ~ C₁₂アルキル、C₁ ~ C₁₂アルコキシ、C₂ ~ C₁₂ヒドロキシアルキル ; C₂ ~ C₁₂ヒドロキシアルコキシであり、

30

L₃は、独立して、C₁ ~ C₄アルキレンであり、

L₄は、独立して、HまたはC₁ ~ C₄アルキルである] である。

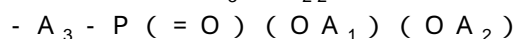
【0049】

特に好ましいのは、式中、R₂、R₃、R₄、およびR₅が、独立して、水素、メチル、tert.-ブチル、tert.-ペンチル、またはS-C₄ ~ C₁₂アルキルで置換されたメチルであり、

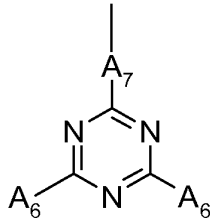
nが1の場合、

R₁は、第三級ブチル、第三級ペンチル ; C₁ ~ C₂₂アルキル - A₅ - ; - A₅ - で中断されているC₂ ~ C₂₂アルキル ; フェニル骨格がC₁ ~ C₁₂アルキルで置換されている - A₅ - フェニル ; フェニル骨格がC₃ ~ C₄アルケノイルオキシおよびC₁ ~ C₁₂アルキルで置換されている - A₄ - フェニルであり ; あるいはR₁がR₅と一緒にあって、開かれた両方の結合によってモノ-ヒドロキシフェニル部分の隣接する炭素原子に結合しているC₃ ~ C₂アルキレンまたはC₃ ~ C₂₂オクサアルキレンであり ; あるいはR₁は、式：

40



【化 1 3】



の 1 つの基であり、

A_1 および A_2 は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは、 Li 、 Na 、 K 、 $1/2 Mg$ 、 $1/2 Ca$ 、 $1/3 Al$ から選択される金属原子の等価物であり、

A_3 は、メチレンであり、

A_4 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキレンであり、

A_5 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ から選択され、

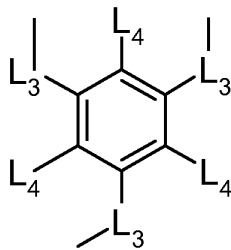
A_6 は、 $C_4 \sim C_{18}$ アルキルチオおよび $C_4 \sim C_{18}$ アルキルアミノから選択され、

A_7 は、 $-NH-$ であり、

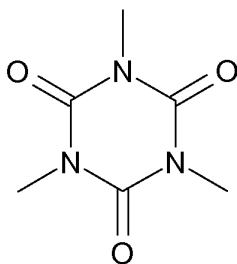
n が 2 の場合、 R_1 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン； $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-L_1-$ で中断されているかまたは末端封鎖されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキレンであり；あるいは R_1 は、二価のモノ-、ジ-、またはトリシクロアルキレン基であり；あるいは R_1 は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ であり、

n が 3 の場合、 R_1 は、3 ~ 20 個の炭素原子の三価のアルキル； $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、フェニレン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニレン、で中断されている当該三価のアルキルであり；あるいは R_1 は、式：

【化 1 4】



30



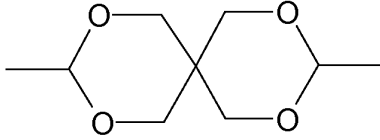
40

の 1 つの三価の基であり、

n が 4 の場合、 R_1 は、4 ~ 20 個の炭素原子の四価のアルキル；あるいは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ で中断されている当該四価のアルキルであり；

L_1 は、式：

【化15】



の基であり、

L_3 は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンであり；

L_4 は、独立して、Hまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルである]である。

【0050】

さらに、 R_2 および R_3 のうちの少なくとも1つは、OH基に対してo-位にある。

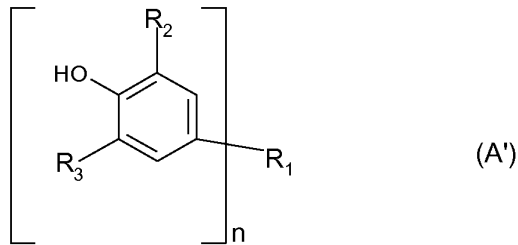
【0051】

特に好ましいフェノール系酸化防止剤では、各モノ-ヒドロキシフェニル部分は、1つまたは好ましくは2つの脂肪族置換基、例えば、メチル、tert.-ブチル、tert.-ペンチルなど、を有しており、それらの少なくとも1つは、フェノール性OHに対してオルト位に位置している。

【0052】

例えば、フェノール系酸化防止剤(b)は、式(A')：

【化16】



[式中、

R_2 および R_3 は、独立して、メチル、tert.-ブチル、またはS-直鎖- $C_4 \sim C_{12}$ アルキルで置換されたメチルであり(例えば、 R_2 および R_3 は、独立して、メチル、またはtert.-ブチル、特にtert.-ブチルであり)、

n は、1、2、または4であり、

n が1の場合、

R_1 は、-S-または-COO-で中断されている $C_4 \sim C_{16}$ アルキルであり(例えば、 R_1 は、-COO-で中断されている $C_4 \sim C_{16}$ アルキルであり)、

n が2の場合、 R_1 は、-O-、-S-、-COO-、および/または-OCO-で中断されている $C_4 \sim C_{16}$ アルキレンであり(例えば、-S-、-COO-、および/または-OCO-で中断されている、好ましくは、-S-および-COO-で中断されている、 $C_4 \sim C_{16}$ アルキレンであり)、

n が4の場合、 R_1 は、-COO-および/または-OCO-で、好ましくは-COO-で中断されている5~20個の炭素原子の四価のアルキルである]である。

【0053】

ハロゲンは、フルオロ、クロロ、ブロモ、またはヨード、好ましくはクロロ、を意味する。

【0054】

$C_1 \sim C_{22}$ -アルキルは、例えば、メチル、エチル、n-、i-プロピル、n-、sec-、iso-、tert.-ブチル、n-ペンチル、tert.-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、tert.-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、n-ノナデシル、n-エ

10

20

30

40

50

イコシルを意味する。

【0055】

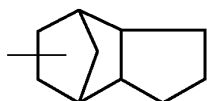
$C_2 \sim C_{20}$ -アルケニルは、例えば、エテニル、*n*-、*i*-プロペニル、*n*-、*sec*-、*iso*-、*tert*-ブテニル、*n*-ペンテニル、*n*-ヘキセニル、*n*-ヘプテニル、*n*-オクテニル、*n*-ノネニル、*n*-デセニル、*n*-ウンデセニル、*n*-ドデセニル、*n*-トリデセニル、*n*-テトラデセニル、*n*-ペンタデセニル、*n*-ヘキサデセニル、*n*-ヘプタデセニル、*n*-オクタデセニル、*n*-ノナデセニル、*n*-エイコセニルを表し、好ましくは、 $C_2 \sim C_6$ -アルキル、例えば、エテニル、*n*-、*i*-プロペニル、*n*-、*sec*-、*iso*-、*tert*-ブテニル、*n*-ペンテニル、*n*-ヘキセニルを表す。

10

【0056】

$C_5 \sim C_8$ -シクロアルキルは、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、またはシクロオクチルを表し、好ましくは、シクロヘキシルを表す。ジ-またはトリシクロアルキル基の例は、ビスシクロヘプチル、または

【化17】



である。

20

【0057】

二価、三価、または四価の残基は、対応する一価のユニット、例えば、上記に一覧したものなど、から、1個、2個、または3個のさらなる水素原子の引き抜きによって誘導することができる。

【0058】

$C_1 \sim C_6$ -アルコキシは、例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-、*i*-プロポキシ、*n*-、*sec*-、*iso*-、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、*n*-ヘキソキシを表す。

【0059】

$C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシとしては、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシが挙げられ； $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイルオキシとしては、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシが挙げられる。

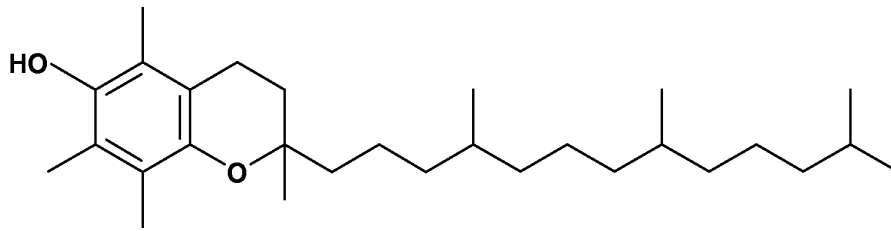
30

【0060】

本発明において有用なフェノール系酸化防止剤(b)としては、以下に一覧する化合物が挙げられる：

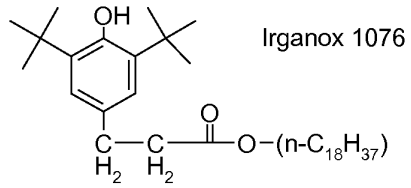
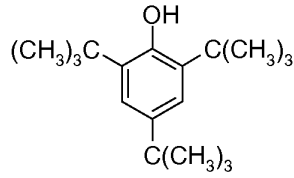
【化 1 8】

(101)



10

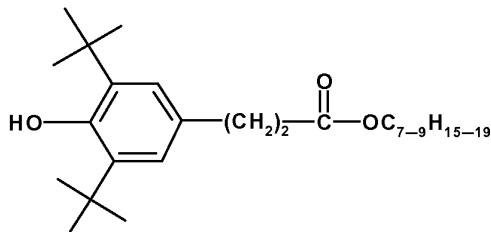
(102)



20

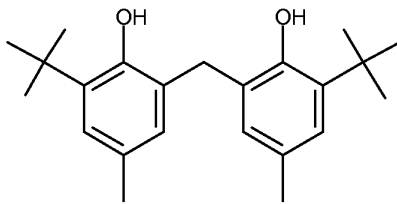
(103)

(104)

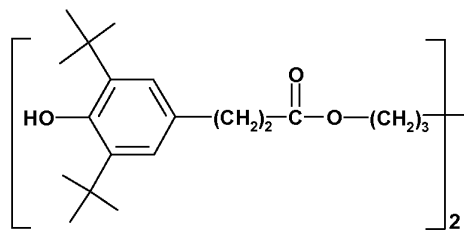


30

(105)



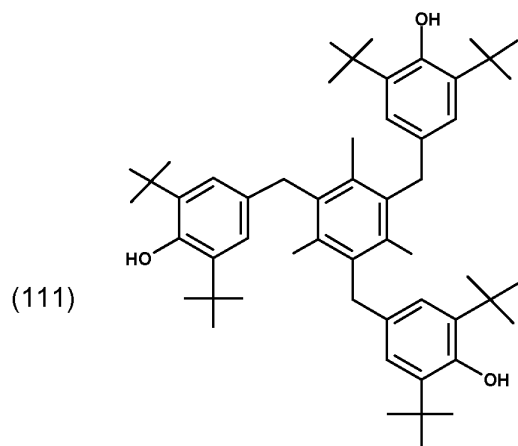
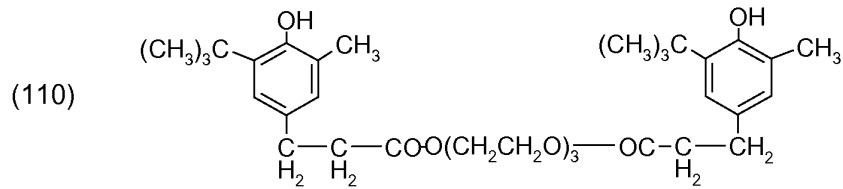
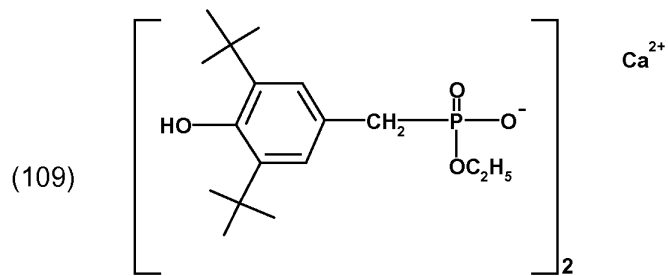
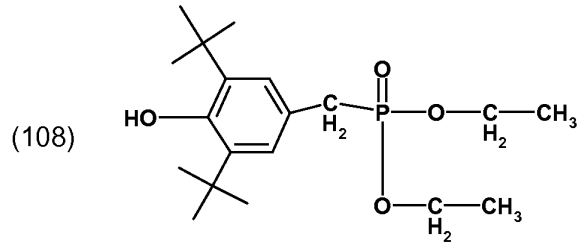
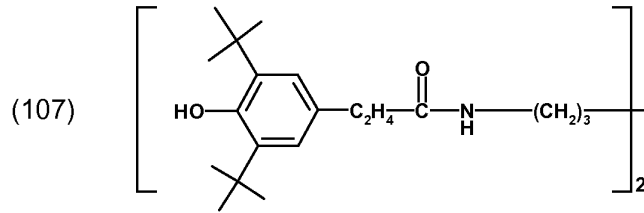
(106)



40

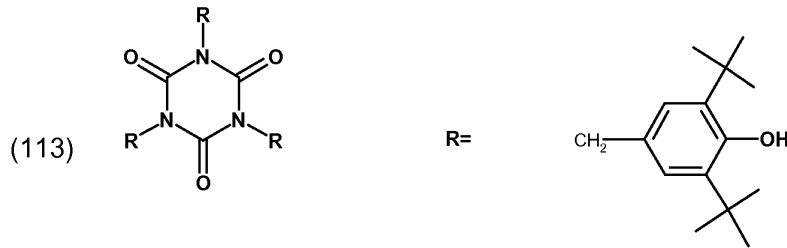
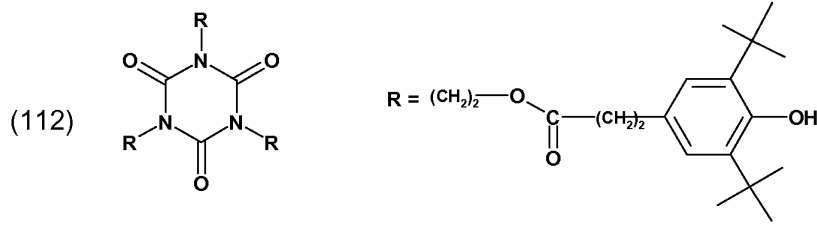
【 0 0 6 1】

【化 1 9】

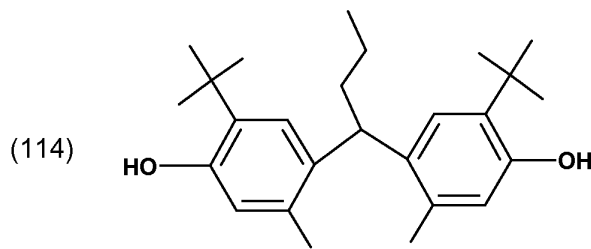


【 0 0 6 2 】

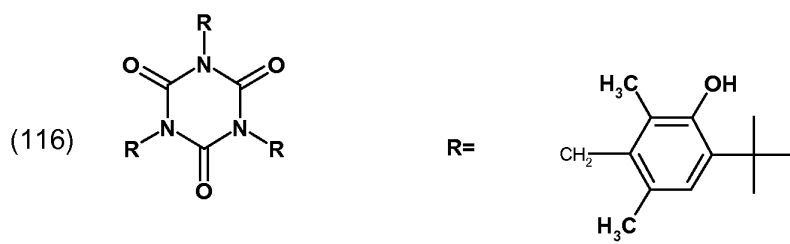
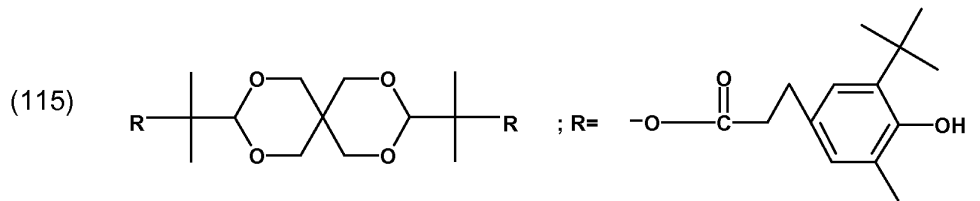
【化 2 0】



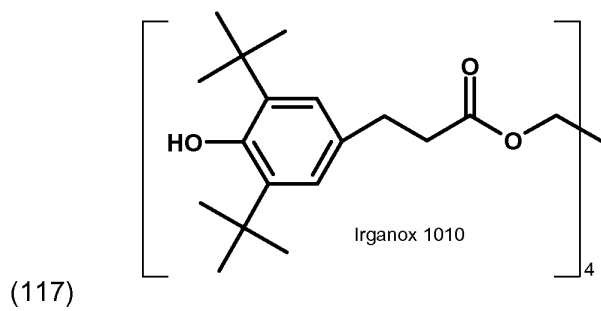
10



20



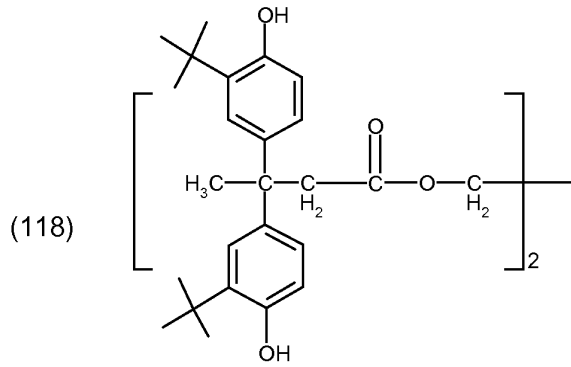
30



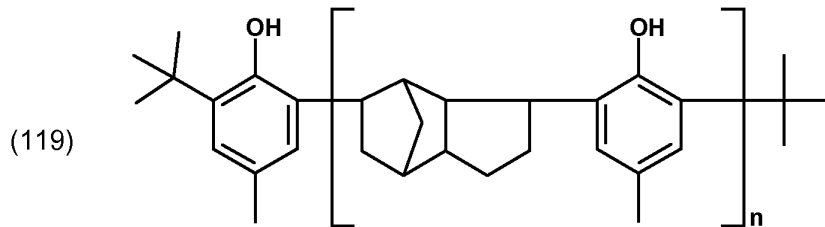
40

【 0 0 6 3】

【化 2 1】

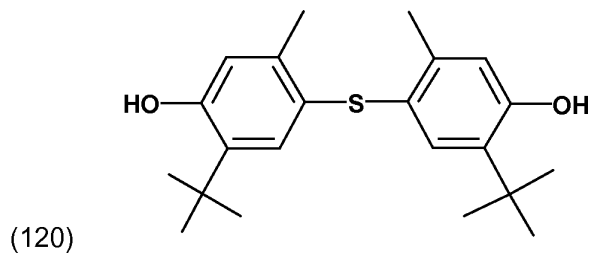


10

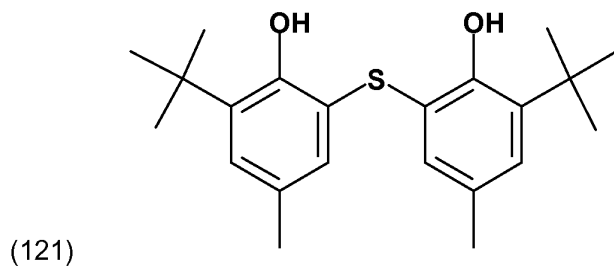


20

[式中、nは2または3である]



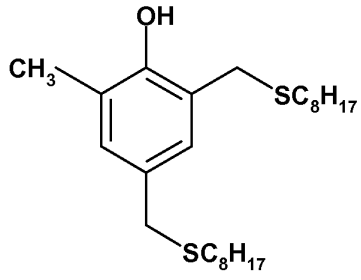
30



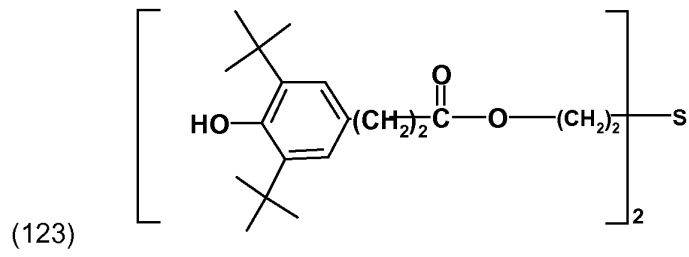
40

【 0 0 6 4 】

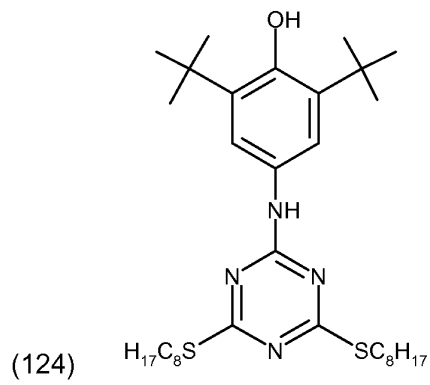
【化 2 2】



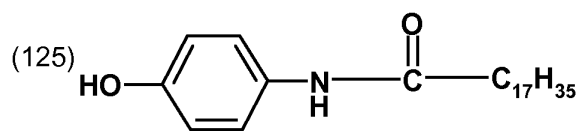
10



20



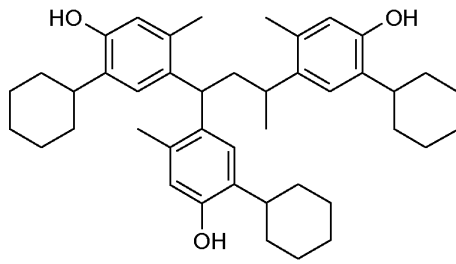
30



40

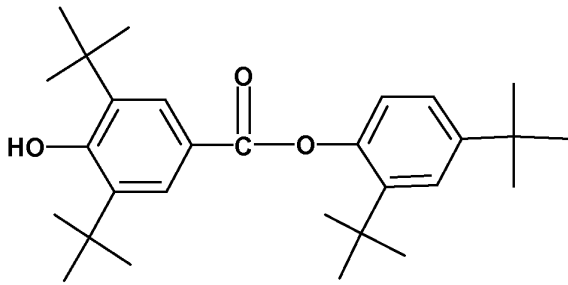
【 0 0 6 5 】

【化 2 3】



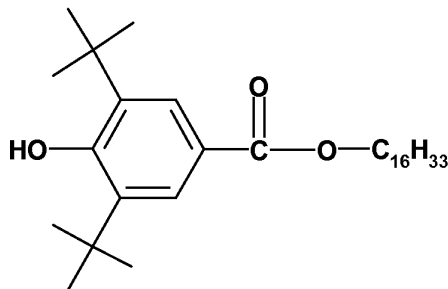
(125)

10



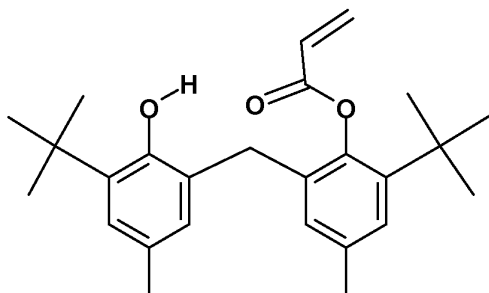
(126)

20



(127)

30

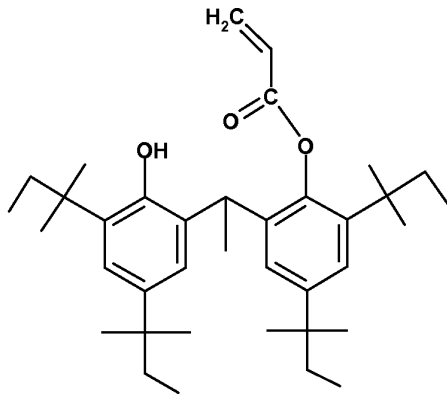


(128)

40

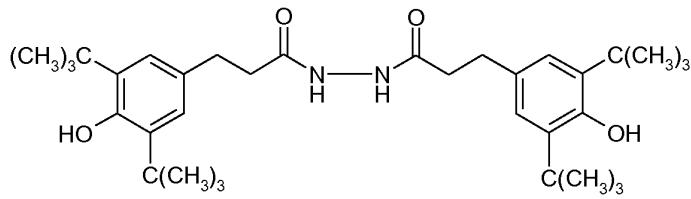
【 0 0 6 6 】

【化 2 4】



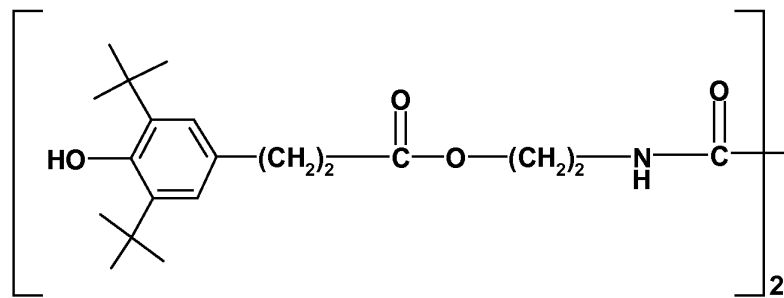
(129)

10



(130)

20

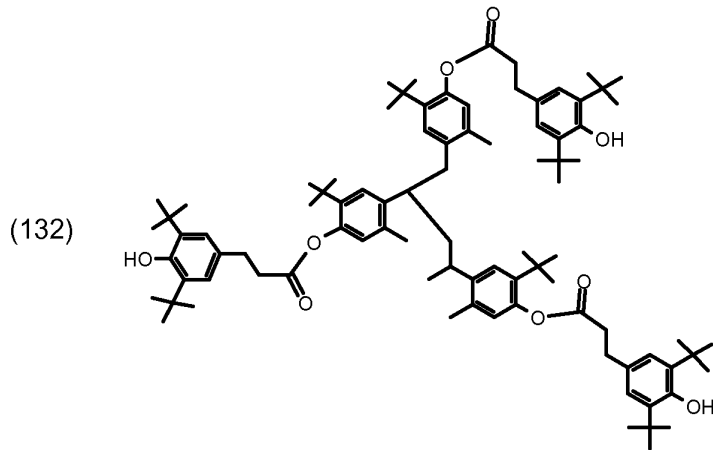


(131)

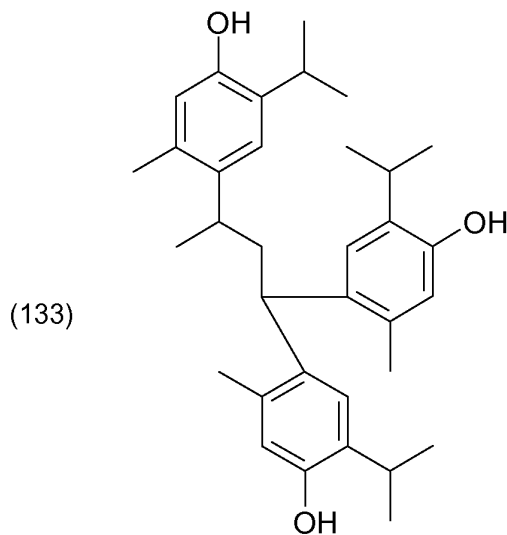
30

【 0 0 6 7 】

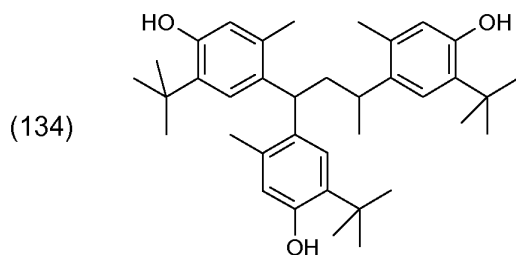
【化 2 5】



10



20



30

【 0 0 6 8 】

フェノール系酸化防止剤 (b) として特に好適なのは、式 (103)、(110)、(117)、(122)、または (123) の化合物である。

【 0 0 6 9 】

例えば、当該フェノール系酸化防止剤 (b) は、市販されているかまたは当技術分野において既知の方法により製造することができる。

40

【 0 0 7 0 】

本発明の別の態様は、非極性有機フェノール系酸化防止剤ならびに非イオン性、カチオン性、またはアニオン性界面活性剤 (好ましくは、非イオン性またはアニオン性界面活性剤) の存在下においてヘテロ相ラジカル重合により少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーを重合させる工程を含む、1000 nm 未満の平均粒径の濃縮された水性ポリマー分散液を製造する方法であって、非極性有機フェノール系酸化防止剤と当該エチレン性不飽和モノマーから形成されたポリマー担体との質量比が、ポリマー担体 100 部に対してフェノール系酸化防止剤 30 部以上であり、ならびに、例えば、重合後における当該ポリマー担体の残留モノマー含有量が 2000 ppm 未満である、方法である。

50

【0071】

例えば、当該方法は、以下の工程：

- a) 非極性有機フェノール系酸化防止剤を少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー中に溶解、乳化、または分散させる工程と、
 - b) 非イオン性、カチオン性、またはアニオン性界面活性剤の存在下において、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー中に溶解、乳化、または分散された当該フェノール系酸化防止剤の、従来通りの水中油型エマルジョンを製造する工程と、
 - c) 当該従来通りのエマルジョンを、有機相の液滴が1000nm未満の平均直径を有するミニエマルジョンへと均質化する工程と、
 - d) 重合開始剤を添加することより当該ミニエマルジョンを重合させる工程と
- を含む。

10

【0072】

例えば、当該ヘテロ相重合法の生成物は、少なくとも20%、好ましくは少なくとも30%、最も好ましくは少なくとも35%の固形分を有する。例えば、当該ヘテロ相重合法の生成物は、最高90%までの固形分を有する。

【0073】

通常、エチレン性不飽和モノマーおよびフェノール系酸化防止剤の小さな液滴の粒径分布は、重合の間実質的に変化しない。

【0074】

場合により、他の水混和性溶媒が、通常、フェノール系酸化防止剤の含有量に対して、0.01~100質量%、特に、5~100質量%存在していてもよい。本発明において有用な例示的共溶媒は、脂肪族アルコール、グリコール、エーテル、グリコールエーテル、ピロリジン、N-アルキルピロリジノン、N-アルキルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロール、アミド、カルボン酸、およびそれらの塩、エステル、オルガノスルフィド、スルホキシド、スルホン、アルコール誘導体、ヒドロキシエーテル誘導体、例えば、ブチルカルビトールまたはセロソルブなど、アミノアルコール、ケトンなど、ならびにそれらの誘導体およびそれらの混合物からなる群から選択することができる。具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、ジプロピレングリコール、テトラヒドロフラン、および他の水溶性または水混和性材料、ならびにそれらの混合物が挙げられる。

20

30

【0075】

例えば、目的および用途に応じて、当該水混和性溶媒は、生成物形態中に残留するか、あるいは重合後に、例えば減圧蒸留によって除去される。

【0076】

好ましいのは、水、水-アルコール混合物、水-エチレングリコールもしくはプロピレングリコール混合物、水-アセトン、水-テトラヒドロフラン、水-グリセロール、または水-ジメチルホルムアミド混合物、とりわけ水、特に有機溶媒を含まない水、例えば、水混和性溶媒を含まない水など、である。

【0077】

特定の変法では、予め形成されたポリマーを、処理工程a、b、および/またはcにおいてフェノール系酸化防止剤およびモノマーに加える。このポリマーは、好ましくは、当該モノマーに可溶性であり得、ならびに処理工程a、b、および/またはcを支援し得、すなわち、水中でのAOおよびモノマーのナノ分散エマルジョンの形成を支援し得る。

40

【0078】

添加されていてよい好適な界面活性剤または表面活性化合物は、当技術分野において既知である。典型的に使用される量は、モノマーに対して、0.01質量%~10質量%の範囲である。

【0079】

アニオン性界面活性剤の例は、スルホン酸（例えば、 C_{12} ~ C_{18} アルキルスルホン酸）

50

のアルカリおよびアンモニウム塩、コハク酸のジアルキルエステル、またはエトキシ化アルカノールの硫酸半エステル、特に、ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、 α -スルホ- ω -ヒドロキシ-、 C_{12-14} アルキルエーテル、ナトリウム塩(CAS番号:68891-38-3)である。いくつかの化合物は、例えば、米国特許第4269749号により公知であり、ならびに、ほとんどが、商品名Dowfax(登録商標)2A1(Dow Chemical Company社)などのような商業的アイテムである。

【0080】

非イオン性界面活性剤は、例えば、脂肪族化合物またはアラリファティック化合物、例えば、3~50のエトキシ化度の、 $C_4 \sim C_9$ の範囲のアルキル基を有するエトキシ化されたフェノール(モノ、ジ、トリ)、エトキシ化された長鎖アルコール、またはポリエチレンオキシド/ポリプロピレンオキシドブロックコポリマーなど、である。

10

【0081】

さらに、工程b)に従って従来通りの水中油型エマルジョンを形成するために、保護コロイド、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン、セルロース誘導体、またはビニルピロリドンを含むコポリマーなど、を加えてもよい。さらなる例は、"Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, G. Thieme Verlag Stuttgart 1961, 411-420"に示されている。

【0082】

均質化工程b)およびc)は、通常、機械式攪拌(ローター/スターター分散機)の適用および/またはその後の、例えば超音波装置(J. Dispersion Sci. Technology 2002, 23(13), 333-349)もしくは高圧ホモジナイザー(APV Gaulin homogenizer; Microfluidizer)などの強力分散装置の使用によって実施される。当該乳化/均質化は、連続的に、またはバッチ式において実施することができる。

20

【0083】

このための装置は、当技術分野において既知である。これについては、例えば、米国特許第5,108,654号に記載されている。

【0084】

重合工程d)は、通常、フリーラジカル重合開始剤を加えることによって実施される。

30

【0085】

好ましくは、当該フリーラジカル重合開始剤は、モノマーまたはモノマー混合物に対して、0.01質量%~20質量%、より好ましくは0.1質量%~10質量%、最も好ましくは0.2質量%~5質量%の量において存在する。

【0086】

当該重合開始剤は、当該反応混合物に、バッチ式によりまたは連続的に添加してもよい。

【0087】

好ましくは、成分b)のフリーラジカル重合開始剤は、酸化還元開始剤系または光開始剤、特に、ビス-アゾ化合物、ペルオキシド、またはヒドロペルオキシド、とりわけ、ヒドロペルオキシド、である。

40

【0088】

特定の好ましいラジカル供給源は、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(イソブチルアミド)ニ水和物、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブ

50

チルアミジン)、遊離塩基もしくはヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、遊離塩基もしくはヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、または2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド; アセチルシクロヘキサンスルホニルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、t-アミルペルネオデカノエート、t-ブチルペルネオデカノエート、t-ブチルペルピバレート、t-アミルペルピバレート、ビス(2, 4-ジクロロベンゾイル)ペルオキシド、ジイソノナノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ビス(2-メチルベンゾイル)ペルオキシド、ジコハク酸ペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペル2-エチルヘキサノエート、ビス-(4-クロロベンゾイル)-ペルオキシド、t-ブチルペルイソブチレート、t-ブチルペルマレイネート、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルペルイソノナノエート、2, 5-ジメチルヘキサン2, 5-ジベンゾエート、t-ブチルペルアセテート、t-アミルペルベンゾエート、t-ブチルペルベンゾエート、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)プロパン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジ-t-ブチルペルオキシド、3-t-ブチルペルオキシ3-フェニルフタリド、ジ-t-アミルペルオキシド、'-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、3, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)3, 5-ジメチル1, 2-ジオキサラン、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキシン-2, 5-ジ-t-ブチルペルオキシド、3, 3, 6, 6, 9, 9-ヘキサメチル-1, 2, 4, 5-テトラオキサシクロノナン、p-メンタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンモノ-ヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、またはt-ブチルヒドロペルオキシド、であり、特に好ましいのは、t-ブチルヒドロペルオキシドである。

【0089】

Fe化合物またはCo化合物と、ペルオキシ塩またはビスルフィットもしくはハイドロルフィットの塩との組み合わせを使用することも可能である。これらの組み合わせは、酸化還元系として既知である。

【0090】

重合温度は、使用する開始剤に応じて変わる。通常、重合温度は、5 ~ 95、好ましくは30 ~ 90の範囲である。圧力が適用されている場合、当該温度は120まで上がり得るが、通常、常圧下で行われる。

【0091】

あるいは、重合は、光開始剤および電磁放射線、特に化学線によって開始させることができる。

【0092】

本発明による方法での使用に好適な光開始剤は、原則として、電磁波を照射された場合に1つ以上のフリーラジカルを形成する任意の化合物および混合物である。これらは、お互いに独立して、もしくは相乗効果的に機能する、複数の開始剤および系からなる開始剤系を含む。共開始剤、例えば、アミン、チオール、ボレート、エンオレート、ホスフィン、カルボキシレート、およびイミダゾールなど、に加えて、増感剤、例えば、アクリジン、キサンテン、チアゼン、クマリン、チオキサントン、トリアジン、および染料など、を使用することも可能である。そのような化合物および開始剤系の説明は、例えば、Crivello J. V., Dietliker K. K., (1999): Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints、およびBradley G. (ed.) Vol. 3: Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation 2nd Editi

10

20

30

40

50

on, John Wiley & Son Ltd.に見出すことができる。工程b)における本発明による方法にとって好適な光開始剤は、不飽和基を有する開始剤またはそのような基を有さない開始剤のいずれかであり得る。

【0093】

そのような化合物および誘導体は、例えば、以下のクラスの化合物：ベンゾイン、ベンジルケタール、アセトフェノン、ヒドロキシアルキルフェノン、アミノアルキルフェノン、アシルホスフィンオキシド、アシルホスフィンスルフィド、アシルオキシイミノケトン、アルキルアミノ-置換ケトン、例えば、ミヒラーケトンなど、ペルオキシ化合物、ジニトリル化合物、ハロゲン化アセトフェノン、フェニルグリオキシレート、二量体フェニルグリオキサレート、ベンゾフェノン、オキシムおよびオキシムエステル、チオキサントン、クマリン、フェロセン、チタノセン、オニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アゾニウム塩、ボレート、トリアジン、ビスイミダゾール、ポリシラン、ならびに染料に由来する。言及されたクラスの化合物の組み合わせ、ならびに対応する共開始剤系および/または増感剤との組み合わせを使用することも可能である。

10

【0094】

重合開始剤は、ミニエマルションの製造前または後の水相への導入のために、熱的に反応する水溶性または油溶性の開始剤、例えば、ペルスルフェート（例えば、それらのアンモニウム塩またはカリウム塩）、またはジアゾ化合物のヒドロクロリド塩、例えば、2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)ジヒドロクロリド、CAS 27776-21-2など、の群の1つであってもよい。油溶性ペルオキシド、例えば、ジラウロイルペルオキシド、ジセチルペルオキシジカーボネート、tert-アミルペルオキシネオデカノエート、tert-アミルペルオキシピバレート、およびtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートなど、ならびにAIBNは、ミニエマルションの製造前にモノマー相に溶解される。

20

【0095】

水溶性（酸化還元または熱的）および油溶性の両方の開始剤を、同じ重合プロセスにおいて組み合わせる場合、ラジカルが、反応温度のプロファイルに応じて、エマルション液滴の内側および水相内において同時にまたは連続的に発生するのは本発明の変形であり得る。

【0096】

最終的な水性生成物形態は、菌、細菌、藻の増殖に対して、殺生物剤、例えば、CIT、MIT、BIT、フェノキシエタノール、4-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル（ニパギン）、フェノニップ、またはそれらの組み合わせを含有する生物学的有効量の市販の製品、によって安定化されていてよいであろう。

30

【0097】

驚くべきことに、重合が完了した後に、揮発性成分、主に水を、粒子を凝集させることなく除去できることが見出された。したがって、当該ポリマー粒子は、所望であれば、容易に再分散させることができる。

【0098】

揮発性成分の気化は、例えば噴霧乾燥または凍結乾燥などの標準的な方法を使用して実施することができる。

40

【0099】

本発明の別の態様は、本明細書において定義されたような濃縮された水性ポリマー分散液の揮発性成分を気化させることによって得られる（例えば、得られた）ポリマー粉末である。

【0100】

このポリマー粉末は、主に、担体ポリマーおよびフェノール系酸化防止剤が室温で固体の場合に得られる。

【0101】

非常に濃縮されたフェノール系酸化防止剤を含有する当該ポリマー粉末は、例えば、水

50

性組成物（例えば、再分散可能な粉末）、溶媒系組成物、溶媒不含組成物、または粉末コーティング剤の配合物において、あるいは鑄造法、吹き込み成形法、または押出成形法におけるプラスチック用途のために、特にコーティング剤、インク、または接着剤における使用のために、使用することができる。

【0102】

本発明の別の態様は、熱、酸化、または光誘起劣化に対して安定化された、

(a) 熱、酸化、または光誘起劣化の影響を受けやすい有機材料と、

(b) 本明細書において定義されたような濃縮された水性ポリマー分散液とを含む組成物である。

【0103】

例えば、成分b)の量は、成分a)の質量に対して、0.1~40質量%、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは0.1~10質量%、最も好ましくは0.1~5質量%である（すなわち、有機材料が安定化される量）。

【0104】

非常に薄いフィルム用途では、成分b)の量は、成分a)の質量に対して、60質量%にまで高くなり得る。

【0105】

例えば、当該有機材料a)は、ポリオレフィン、ポリエステル、およびアルキド樹脂エマルジョン、ポリビニルアセテート、シリコーン樹脂エマルジョン、ポリウレタン、アクリルエマルジョン、および懸濁PVCから成る群から選択されるバインダーポリマーである。そのようなバインダーポリマーのいくつかの例は、水性ポリ(メタ)アクリレート分散液、PU(ポリウレタン分散液)、ポリエステル、エチレン-ビニルアセテート分散液、ビニルアクリル分散液、アルキドエマルジョン、スチレン/アクリレート分散液、前述のポリマーの水溶液ポリマー、前述のバインダーポリマーのすべての種類の物理的および化学的混合物；例えば、ブロック化ポリイソシアネートを含む水系2成分ポリウレタン(wb 2k PUR)-アクリル分散液、アクリルメラミン焼付エナメルであり、特に好ましくは、ポリアクリレートである。

【0106】

例えば、当該有機材料は、記録材料である。好ましくは、当該記録材料は、写真材料またはインクジェット材料である。好ましくは、当該記録材料は、オーバープリントワニス中に濃縮された水性ポリマー分散液を含む印刷材料である。当該記録材料は、例えば、国際公開第2005/023878号第54頁第11行~第58頁第20行に記載されているようなものであり得る。

【0107】

例えば、当該有機材料は、接着剤（特に、水性接着剤）、天然ゴムまたは合成ゴムの水性エマルジョン、水系インク、あるいは水系コーティング剤である。好ましくは、当該有機材料は、水系コーティング剤であり、特に、水系アクリルコーティング剤である。

【0108】

接着剤は、好ましくは、ポリウレタン、ポリアクリル酸、エポキシ、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリ(ビニルブチラール)、ポリシアノアクリレート、ポリアクリレート、エチレン/アクリル酸コポリマーおよびそれらの塩(イオノマー)、シリコンポリマー、ポリ(エチレン/酢酸ビニル)、アタクチックポリプロピレン、スチレン-ジエンコポリマー、ポリアミド、ヒドロキシル末端ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリ(ビニルアセテート)、カルボキシル化スチレン/ブタジエンコポリマー、ならびにポリ(ビニルアルコール)からなる群から選択される。

【0109】

天然ゴムまたは合成ゴムの水性エマルジョンは、例えば、天然ラテックスまたは、カルボキシル化スチレン/ブタジエンコポリマーのラテックスである。

【0110】

濃縮された水性ポリマー分散液は、インク、好ましくは、インクジェット印刷用インク

10

20

30

40

50

にも用いることができる。

【0111】

水溶性、水混和性、または水分散性コーティング剤が所望される場合、酸性基のアンモニウム塩が樹脂骨格に存在する。

【0112】

当該コーティング剤は、物理的乾燥性の系または架橋ポリマーであり得る。例えば、架橋ポリマーは、一方ではアルデヒドおよびフェノールに、他方では尿素およびメラミンに由来し、例えば、フェノール/ホルムアルデヒド樹脂、尿素/ホルムアルデヒド樹脂、およびメラミン/ホルムアルデヒド樹脂などである。

【0113】

乾燥性または非乾燥性アルキド樹脂も可能である。

【0114】

飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポエステル、および架橋剤としてのビニル化合物、ならびに低燃焼性のそれらのハロゲン含有改質物、に由来する不飽和ポリエステル樹脂を使用することができる。

【0115】

好ましいのは、置換アクリレート、例えば、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、またはポリエステルアクリレートなど、に由来する架橋性アクリル樹脂である。

【0116】

メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート、またはエポキシ樹脂で架橋されたアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、およびアクリレート樹脂。

【0117】

ポリエポキシドに由来する架橋エポキシ樹脂も、ビスグリシジルエーテルから、または脂環式ジエポキシドから配合されていてよい。

【0118】

当該アルキド樹脂ラッカーは、特に自動車の塗装（自動車仕上げ用ラッカー）に使用される従来の焼付ラッカーであり、例えば、アルキド/メラミン樹脂およびアルキド/アクリル/メラミン樹脂をベースとするラッカーである（H. W a g n e r および H . F . S a r x , " L a c k k u n s t h a r z e " (1 9 7 7) , p a g e s 9 9 ~ 1 2 3 を参照のこと）。他の架橋剤としては、グリコウリル樹脂、ブロック化イソシアネート、またはエポキシ樹脂が挙げられる。

【0119】

当該ラッカーは、金属仕上げ用コーティング剤および固体シェード仕上げ剤の両方に好適であり、特に、レタッチ仕上げの場合、ならびに様々なコイルコーティング塗装に好適である。本発明により安定化されたラッカーは、好ましくは、2つの方法、単一コーティング法または2段階コーティング法のいずれかにより、従来の方式において塗装される。後者の方法では、顔料含有ベースコートが最初に塗装され、次いで、その上から透明ラッカーのコートで覆う。

【0120】

当該コーティング剤は、木材の変色を防ぐために、木製基材上に塗装してもよい。

【0121】

水性コーティング材料は、水溶性の水で希釈可能なポリマーまたはポリマー分散物をベースとし得る。高極性の有機フィルム形成剤、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、セルロース誘導体、アクリレート、および高酸価のポリエステルなど、は、水溶性ポリマーの例である。水で希釈可能なフィルム形成剤は、塩を形成可能な酸性基または塩基性基が側鎖に組み入れられた比較的短い鎖のポリマーから成る。これらは、好適な塩基または酸によって中和され、これらは、フィルム形成の際に蒸発して不溶性ポリマーを生じる。それらの例は、短鎖および中鎖の油状カルボン酸アルキド樹脂、水で希釈可能なメラミン樹脂、乳化可能なエポキシ樹脂、またはシリコン系エマルジョンである。いくつかのポリマータイプが、水で希釈可能なフィルム形成剤

10

20

30

40

50

として使用される。これらのうちで最も重要なのは、ジブチルマレイネートによる酢酸ビニルコポリマー、パーサチック酸のビニルエステル、アクリルエステル酸、またはエチレンおよび塩化ビニルのターポリマー、プロピオン酸ビニル、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートからなる純粋なアクリレート、スチレンによるアクリレートコポリマー、ならびにスチレン - ブタジエンコポリマーである。

【 0 1 2 2 】

当該コーティング材料は、光重合性化合物の水性放射線硬化性配合物でもあり得る。

【 0 1 2 3 】

当該コーティング材料は、さらなる成分、例えば、顔料もしくは染料、充填剤、融合助剤としての溶媒、バインダーのための促進剤（硬化剤）、ワックス、または他の疎水化剤、消泡剤、レベリング剤、湿潤剤、レオロジー添加剤（増粘剤またはチキソトロップ剤）、pH調整のためのアミンもしくは塩基、光開始剤、殺生物剤、防腐剤、殺菌剤、または防虫剤など、も含有し得る。

10

【 0 1 2 4 】

当該コーティング材料は、室温において、加熱乾燥または放射線により、物理的に乾燥または化学的に硬化させることができる。当該バインダーが硬化性バインダーであれば、それらは、通常、硬化剤および/または硬化促進剤と共に使用される。

【 0 1 2 5 】

木材または木質材料のコーティングにとって好適な任意のコーティング組成物は、水性木材コーティング材料として使用することができる。木材または木質材料の例は、調度品、寄木張りの床、窓枠、パネル、ドア、木製コア合板、チップボード、およびファイバーボードである。それらの機能または透明度に応じて、木材コーティング材料は、プライマー剤/含浸染料、染色防止プライマー、ならびにウッドステインおよび不透明コーティングなどのような外装用トップコートであり得る。好ましいバインダーは、現時点において、純粋なアクリル分散液、多くの場合において自己架橋性アクリル分散液、またはアルキド樹脂エマルジョン、あるいはそれらの混合物としてのハイブリッドコーティング剤である。調度品および寄木張りの床などのような内装用途には、主に自己架橋性のアクリル分散液、ポリウレタン分散液、アクリルポリウレタンコポリマー分散液をベースとする水系ラッカーが、好ましく使用される。フィルム特性が高い要件を満たさなければならない場合、放射線 - 硬化性ポリマー分散液あるいはヒドロキシル - 官能性ポリマー分散液および水分散性ポリイソシアネートからなる二成分系が好ましい。

20

30

【 0 1 2 6 】

当該水性木材コーティング材料は、従来の技術、例えば、含浸、展着、はけ塗り、浸漬、掛け流し、噴霧、またはローラーもしくはカーテン塗工機により、木材に塗装することが可能である。高圧下または真空下での含浸も可能である。

【 0 1 2 7 】

本発明の目的は、

a) 固体バインダー材料と

b) 本明細書において定義されるようなポリマー粉末と

を含む、熱、酸化、または光誘起劣化に対して安定化された粉末コーティング組成物である。

40

【 0 1 2 8 】

「粉末コーティング組成物」または「粉末コーティング剤」とは、"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, Completely Revised Edition, Vol. A18", pages 438 to 444 (1991), Section 3.4に記載されるような定義を意味する。粉末コーティング剤とは、主に金属性基材に対して粉末形態において塗装される熱可塑性またはベーク処理可能な架橋性ポリマーを意味する。被コーティング加工物に当該粉末を接触させる方法は、様々な塗装技術、例えば、静電気粉末噴霧、静電気流動床焼結、固定床焼結、流動床焼結、回転式焼結、または遠心式焼結など、が典型的で

50

ある。本発明の粉末コーティング組成物のための好ましい有機フィルム形成性バインダーは、例えば、エポキシ樹脂、ポリエステル-ヒドロキシアルキルアミド、ポリエステル-グリコールウリル、エポキシ-ポリエステル樹脂、ポリエステル-トリグリシジルイソシアヌレート、ヒドロキシ-官能性ポリエステル-ブロック化ポリイソシアネート、ヒドロキシ-官能性ポリエステル-ウレトジオン、硬化剤を含むアクリレート樹脂、またはそのような樹脂の混合物、をベースとする焼付け系である。

【0129】

ポリエステルは、一般的に、ヒドロキシ-またはカルボキシ-官能性であり、通常、ジオールとジカルボン酸との縮合によって製造される。ポリオールおよび/またはポリ酸を加えることにより、分岐鎖状ポリ-エステルが得られ、次に、架橋剤の存在下でのベーク処理中に、コーティングに所望の物理特性、例えば、耐スクラッチ性、衝撃強度、および曲げ強度など、を付与する網目構造が生じる。多官能性酸の代わりに、無水物または酸クロリド、例えば、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、フタル酸無水物、テレフタル酸無水物、ヘキサヒドロテレフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、コハク酸無水物など、を使用することも可能である。例えばジメチルテレフタレートなどのような単エステルを使用することも可能であり、この場合、重合は、揮発性アルコールが除去されながら、エステル交換によって進行する。同様に、エステル交換と縮合との組み合わせによる製造も実施可能である。さらに、ポリエステルは、ヒドロキシカルボン酸、例えば、1,2-ヒドロキシ-ステアリン酸およびヒドロキシピバル酸など、あるいは、対応するラクトン、例えば、 ϵ -カプロラクトンなど、の重縮合によっても製造することができる。ジカルボン酸およびポリ酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、ピロメリット酸、3,6-ジクロロフタル酸、コハク酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、および1,4-シクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。ジオールおよびポリオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、ヘキサントリオール、ヘキサン-2,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ペンタエリトリトール、ソルビトール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリス-1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリメチルペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、エステルジオール204（ヒドロキシピバル酸およびネオペンチルグリコールのエステル）、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールA、ヒドロキシピバル酸、ヒドロキシピバル酸エステル、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-ブチン-1,4-ジオール、または2-メチル-1,3-プロパンジオールが挙げられる。

【0130】

カルボキシ-官能性ポリエステルのための好適な架橋剤は、エポキシ化合物、例えば、Novolac（登録商標）-エポキシ樹脂、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールA、ならびに、例えば脂肪族ジカルボン酸との反応によって修飾されたビスフェノールAである。さらに、反応性エポキシ化合物、例えば、トリグリシジルトリアゾリジン-3,5-ジオンなど、ポリ酸のグリシジルエステル、例えば、ジグリシジルテレフタレートおよびジグリシジルヘキサヒドロテレフタレートなど、ヒダントインエポキシド（米国特許第4,402,983号）、特に、トリグリシジルイソシアヌレート、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル（例えば、DSM社のUranox（登録商標））、およびAraldit（登録商標）PT910も好適である。さらに、カルボキシ-官能性ポリエステルのための架橋剤は、例えば、 ϵ -ヒドロキシアルキルアミド（米国特許第4,076,917号）、例えば、アジピン酸の主に四官能性 ϵ -ヒドロキシアルキルアミド誘導體（Rohm&Haas社のPrimid（登録商標）XL552）など、である。低分子量のアルコールによってアルキル化されているメラミン、ベンゾグアニミン、およびグリコールウリルの誘導體も、好適であることが分かっている。その例は、トラメチルメトキシグリコールウリル（American Cyanamid社のPow

10

20

30

40

50

der link (登録商標) 1174) である。加えて、例えば、1,4-ビスオキサゾリジノベンゼンなどのビス-およびトリスオキサゾリジンも、架橋剤として知られている。

【0131】

最近では、化学的に結合したエポキシ基を有し、したがってそれら自体で架橋することが可能な、カルボキシ-官能性ポリエステルが挙げられる (Molhoek et al., 22nd, Fatipec Congress, 15-19.5.95, Budapest, Vol. 1, 119~132)。

【0132】

架橋反応においてエポキシ基またはグリシジル基がカルボキシル基または無水物と反応する全ての系において、触媒を用いることが可能である。その例は、例えば、アミンまたは金属化合物、例えば、アルミニウムアセチルアセトネートまたはスズオクトエートなど、である。

【0133】

ポリイソシアネート架橋剤は、ヒドロキシ-官能性ポリエステルのための架橋剤として特に重要である。イソシアネートの高い反応性ゆえの時期尚早の架橋を防ぐために、ならびに、溶融粉末の良好なレベリングを得るために、ポリイソシアネートをブロック化する (内部的にウレトジオンの形態において、またはブロッキング剤による付加物として)。最も一般的に使用されるブロッキング剤は、 ϵ -カプロラクタム、メチルエチルケトオキシム、またはブタノンオキシムである。イソシアネートのための他の好適なブロッキング剤は、刊行物 G. B. Guise, G. N. Freeland, and G. C. Smith, J. Applied Polymer Science, 23, 353 (1979)、ならびに M. Bock and H. -U. Maier-Westhues, "Progress in Product Development for Powder Coating Technology, XIX th Int. Conf. on Organic Coatings, Science and Technol., Athens, 12-16 July", 1993 に記載されている。ブロック化および非ブロック化ポリイソシアネートの例としては、2-メチルペンタン1,5-ジイソシアネート、2-エチルブタン1,4-ジイソシアネート、3(4)-イソシアナトメチル-1-メチルシクロヘキシルイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサジイソシアネート、トリス(イソシアナトメチル)ベンゼン、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシレンジイソシアネート、特にイソホロンジイソシアネート、が挙げられる。脱ブロック化には、通常、ポリイソシアネート配合物に、例えば、スズオクトエート、ジブチルスズオキシド、またはジブチルスズジラウレートなどの金属触媒が加えられる。

【0134】

ヒドロキシ-官能性ポリエステルのためのさらなる好適な架橋剤は、無水物、例えば、トリメリット酸無水物など、ならびにジオールおよびジアミンとのその反応生成物である。そのような架橋剤のさらなる例は、T. A. Misev "Powder Coatings: Chemistry and Technology", (J. Wiley & Sons 発行、チチェスター) 123頁および124頁に記載されている。

【0135】

通常、ヒドロキシル、カルボキシル、またはグリシジル官能基を有するポリアクリレートも、粉末コーティング剤のためのバインダーとして採用される。それらは、慣例的な方法によって、主に、例えば、スチレンおよびアクリル酸もしくはメタクリル酸の直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_8$ アルキルエステルなどのモノマーから製造される。さらに、他のエチレン性不飽和化合物、例えば、ジビニルベンゼン、アクリルアミド、メタクリルアミド、プトキシメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、ブタジエンなど、を加えて共重合させることも可能である。ヒドロキシル官能基は、例えば、ヒドロキシ-官能性モノマ

10

20

30

40

50

一、例えば、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、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなど、の共重合によって確保される。カルボキシル官能基のために、エチレン性不飽和酸および無水物、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、およびクロトン酸、ならびにマレイン酸、イタコン酸、アクリル酸、またはメタクリル酸の無水物など、が使用される（米国特許第3,836,604号）。グリシジル官能基は、欧州特許出願公開第0256369号および米国特許第3,876,578号において教示されているように、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートなどのモノマーの共重合により得られる。ヒドロキシルまたはカルボキシル官能基を有するポリアクリレートのための架橋剤として、主に、ヒドロキシルまたはカルボキシル官能基を有するポリエステルについて既に説明されているのと同じ化合物を使用することが可能である。さらなる好適な架橋剤は、米国特許第0,045,040号のエポキシ化合物である。グリシジル官能基を有するポリアクリレートにとって好適な架橋剤は、ジカルボン酸、例えば、セバシン酸および1,12-ドデカンジカルボン酸など、ならびに無水物、例えば、ピストリメリット酸無水物など、ならびに、例えば米国特許第3,880,946号に記載されている化合物である。さらに、独国特許出願公開第3310545号では、自己架橋性ポリアクリレートについて開示されている。

10

【0136】

粉末コーティング剤のためのエポキシ樹脂は、通常、Novolac（登録商標）-エポキシ樹脂であるか、または、特に、芳香族ポリオールをベースにしたもの、とりわけ、ビスフェノールAなどのようなビスフェノールをベースにしたもの、のどちらかである。修飾ビスフェノールエポキシ樹脂も、特開昭58-187464号（1982）により公知である。エポキシ樹脂は、固体脂肪族アミン、固体芳香族アミン、アミン付加体、フェノール樹脂、ポリ酸、および既に説明したカルボキシ-官能性ポリエステルのクラスの架橋剤と組み合わせて用いられる。極めて特別に言及されるのに値する硬化剤は、ジシアンジアミドであり、これらは、触媒と共に頻繁に使用され、当該触媒の例は、ルイス酸、三フッ化ホウ素-アミン錯体、金属錯体、第三級または第四級アミン、ならびにイミダゾリン誘導体、例えば、2-メチルイミダゾリンなど、である。

20

【0137】

好ましいのは、熱、酸化、または光誘起劣化に対して安定化された組成物であって、
a) 熱可塑性ポリマーと、
b) 本明細書において説明したようなポリマー粉末と
を含む組成物である。

30

【0138】

熱可塑性ポリマーは、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、またはポリカーボネートである。

【0139】

例えば、本明細書において定義されたような組成物は、追加的に、さらなる添加剤を含む。

【0140】

例えば、さらなる添加剤は、立体障害型アミン安定化剤、UV吸収剤、ホスフィット（phosphites）、ホスホニット（phosphonites）、ベンゾフラノン、インドリノン、金属ステアリン酸塩、金属酸化物、顔料、染料、有機リン化合物、ヒドロキシルアミン、金属不活性化剤、ニトロソ、硫黄共力剤、ペルオキシド捕捉剤、核形成剤、充填剤、補強剤、可塑剤、潤滑剤、乳化剤、レオロジー添加剤、触媒、流れ調整剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、発泡剤、殺生物剤、スリップ剤およびレベリング剤、湿潤剤、分散剤、消泡剤、艶消剤、ワックス、皮張り防止剤、接着促進剤、合体剤、レオロジー調整剤、垂れ抑制剤、チキソトロップ剤、難燃化剤、あるいはそれらの混合物である。

40

【0141】

そのようなさらなる添加剤の例は、国際公開第2008/000646号第36頁第9

50

行～第43頁第4行に示されている。

【0142】

例えば、さらなる添加剤は、国際公開第2005/023878号、同第2007/104713号、同第2007/147726号、および米国特許第2008/0146448号に記載されているように、ポリマー粒子中にカプセル封入されるか、または、当該さらなる添加剤は、それらに記載されているように、ポリマー粒子中にカプセル封入された有効物質である。

【0143】

例えば、さらなる添加剤の量は、成分a) (すなわち、安定化される有機材料または固体バインダー材料)の質量に対して、0.1～40質量%、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.1～10質量%、最も好ましくは0.1～5質量%である。

10

【0144】

本発明の別の目的は、熱、酸化、または光誘起劣化の影響を受けやすい有機材料の熱、酸化、または光誘起劣化に対する安定化剤としての、本明細書において定義されたような濃縮された水性ポリマー分散物の使用である。

【0145】

興味深いのは、熱、酸化、または光誘起劣化に対する有機材料の安定化の方法であって、安定化剤として、本明細書において説明したような濃縮された水性ポリマー分散液を当該材料に混合および/または適用する工程を含む、方法である。

【0146】

本発明の別の目的は、粉末コーティング剤の熱、酸化、または光誘起劣化に対する安定化剤としての、本明細書において定義されたようなポリマー粉末の使用である。

20

【0147】

興味深いのは、熱、酸化、または光誘起劣化に対する粉末コーティング剤の安定化の方法であって、安定化剤として、本明細書において説明したようなポリマー粉末を、当該粉末コーティング組成物(例えば、粉末コーティング剤)に混合および/または適用する工程を含む、方法である。

【0148】

部および%は、特に明記しない限り、通常、質量部および質量%である。

【0149】

本明細書において概説した優先性は、本発明のすべての態様に適用される。

30

【0150】

実施例

ミニエマルジョンを介したAOの濃縮された水性生成物形態の合成

重合

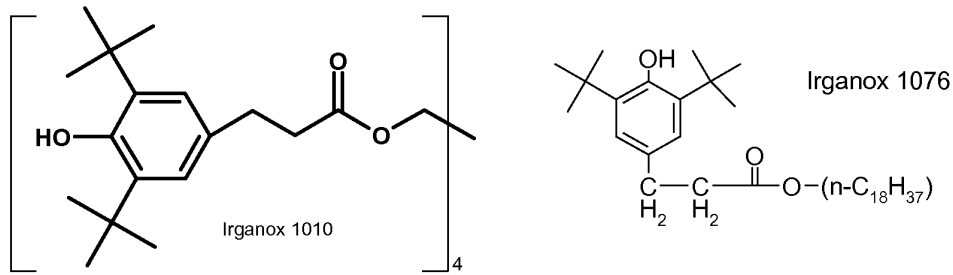
動的光散乱法(DLS、散乱角90°、Nicomp Model 380、Particle Sizing System社、米国カリフォルニア州サンタバーバラ)を使用して、平均強度直径(D_{INT})を測定する。

【0151】

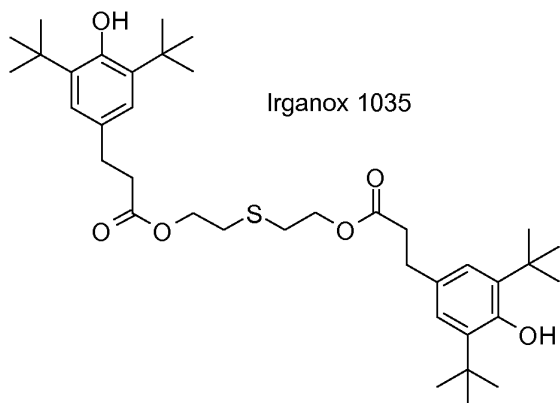
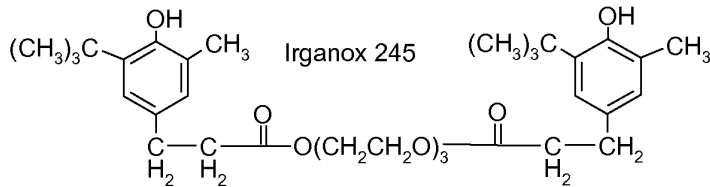
以下の疎水性酸化防止剤の水性生成物形態を合成する：

40

【化 2 6】



10



20

30

【 0 1 5 2】

HS - GC - MS分析によるメチルメタクリレート (MMA) の定量化

分析のパラメータ：試料の残留モノマー含有量は、ヘッドスペース - GC - MSによって特定する。MS - パラメータは、以下のように設定する：単イオン方式； $m/z = 100.00$ (ターゲット)、MMA定量化に対して、 68.95 、 85.00 、 99.00 (クオリファイア)。

【 0 1 5 3】

ヘッドスペースは、90 において行い、試料は、確実に、気相と液相との平衡時間が達成されてすべてのモノマーが気相中に放出されるように、規定された時間間隔で採取する。90 において、30分後、60分後、および90分後に試料を採取して一貫性を確認する。

40

【 0 1 5 4】

実施例 1：カプセル封入された Irganox 245 の合成

80.0 g の Irganox 245 を、40 で、68.4 g のメチルメタクリレート (MMA)、6.08 g のステアリルメタクリレート (SMA)、0.23 g の 1.4 - ブタンジオールジアクリレート、および 1.52 g のメタクリル酸に溶解させ、均質な溶液を得る。この油相を、202 g の脱イオン水中 20.13 g のポリ (オキシ - 1, 2 - エタンジール)、 - スルホ - o - ヒドロキシ -、 C_{12-14} - アルキルエーテル、ナトリウム塩 (CAS 番号：68891 - 38 - 3、31 質量% の有効成分、69 質量% の水、Cognis Deutschland GmbH & Co. KG 社) の攪拌溶液にゆっく

50

りと加える。30分間の攪拌および20分間の超音波処理(Bandelin Sonoplus, Generator GM 2200、200W、20kHz、60%出力)の後、200nmの平均液滴径および40mPasの粘度を有する、動的に安定なエマルションを得る。

【0155】

当該エマルションを40℃まで加熱し、5gの脱イオン水中に溶解させたt-ブチルヒドロペルオキシド(0.51g、H₂O中70%)を加える。

【0156】

当該エマルションを機械式攪拌機によって40℃で連続的に攪拌する一方、15gの水に溶解させた0.76gのヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムの溶液を調製する。この溶液の30%を一気に加え、それにより発熱が生じ、20分後に43℃まで上昇する。この時点で、残りの酸化還元溶液を、内部温度を40℃に維持しながら、1時間かけて加える。

10

【0157】

添加後、続いて当該反応混合物を60℃で1時間攪拌し、次いで、室温まで冷却する。アミン(0.7gのAMP90(2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、CAS番号:124-68-5(水中90%濃度))を加えて、当該分散液のpHを8.8に調整し、20μmのフィルターでろ過する。得られた乳白色の分散液は、82nmの粒径D_{IN}T(動的光散乱法DLS)を有する。当該分散液の最終的な有効成分含有量は、20質量%のIrganox 245であり、固形分は41.6質量%、単離収量はおよそ380gである。

20

【0158】

実施例2：カプセル封入したIrganox 1010の合成

60.0gのIrganox 1010を、40℃において、51.3gのメチルメタクリレート(MMA)、4.56gのステアリルメタクリレート(SMA)、0.17gの1.4-ブタンジオールジアクリレート、および1.14gのメタクリル酸に溶解させ、均質な溶液を得る。この油相を、147gの脱イオン水中15.1gのポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、-スルホ-o-ヒドロキシ-、C₁₂₋₁₄-アルキルエーテル、ナトリウム塩(CAS番号:68891-38-3、31質量%の有効成分、69質量%の水、Cognis Deutschland GmbH & Co. KG社)の攪拌溶液にゆっくりと加える。30分間の攪拌および20分間の超音波処理(Bandelin Sonoplus, Generator GM 2200、200W、20kHz、60%出力)の後、165nmの平均液滴径および40mPasの粘度を有する、動的に安定なエマルションを得る。

30

【0159】

当該エマルションを40℃まで加熱し、5gの脱イオン水中に溶解させたt-ブチルヒドロペルオキシド(0.38g、H₂O中70%)を加える。

【0160】

当該エマルションを、機械式攪拌機によって40℃で連続的に攪拌し、その一方で、15gの水に溶解させた0.57gのヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムの溶液を調製する。この溶液の30%を一気に加え、それにより発熱が生じ、50分後に43℃まで上昇する。この時点で、残りの酸化還元溶液を、40℃において、1時間かけて加える。

40

【0161】

添加後、続いて当該反応混合物を60℃で1時間攪拌し、次いで、室温まで冷却する。アミン(0.9gのAMP90)を加えて当該分散液のpHを9.1に調整し、20μmのフィルターでろ過する。結果として得られた乳白色の分散液は、136nmの粒径D_{IN}T(動的光散乱法DLS)を有する。当該分散液の最終的な有効成分含有量は、20質量%のIrganox 1010であり、固形分は、40.5質量%であり、単離収量は、およそ290gである。

【0162】

50

残留モノマー含有量（主成分MMA）は、46ppmにおいて、ヘッドスペースGC-MSにより特定する。

【0163】

実施例3：カプセル封入したIrganox 1076の合成

80.0gのIrganox1076を、40℃で、68.4gのメチルメタクリレート（MMA）、6.08gのステアリルメタクリレート（SMA）、0.23gの1,4-ブタンジオールジアクリレート、および1.52gのメタクリル酸に溶解させ、均一な溶液を得る。この油相を、202gの脱イオン水中20.13gのポリ（オキシ-1,2-エタンジイル）、 γ -スルホ- ω -ヒドロキシ-、 C_{12-14} -アルキルエーテル、ナトリウム塩（CAS番号：68891-38-3、31質量%の有効成分、69質量%の水、Cognis Deutschland GmbH & Co. KG社）の攪拌溶液にゆっくりと加える。30分間の攪拌および20分間の超音波処理（Bandelin Sonoplus, Generator GM 2200、200W、20kHz、60%出力）の後、147nmの平均液滴径および30mPa sの粘度を有する、動的に安定なエマルションを得る。

10

【0164】

当該エマルションを40℃まで加熱し、5gの脱イオン水中に溶解させたt-ブチルヒドロペルオキシド（0.51g、 H_2O 中70%）を加える。

【0165】

当該エマルションを、機械式攪拌機によって40℃で連続的に攪拌する一方、15gの水に溶解させた0.76gのヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムの溶液を調製する。この溶液の30%を一気に加え、それにより発熱が生じ、28分後に44℃まで上昇する。この時点で、残りの酸化還元溶液を、40℃において、1時間かけて加える。

20

【0166】

添加後、続いて当該反応混合物を60℃で1時間攪拌し、次いで、室温まで冷却する。アミン（0.7gのAMP90）を加えて当該分散液のpHを8.4に調整し、20 μ mのフィルターでろ過する。得られた乳白色の分散液は、177nmの粒径 D_{INT} （動的光散乱法DLS）を有する。当該分散液の最終的な有効成分含有量は、20質量%のIrganox1076であり、固形分は41.7質量%、単離収量はおよそ390gである。

30

【0167】

残留モノマー含有量（主成分MMA）は、26ppmにおいて、ヘッドスペースGC-MSにより特定する。

【0168】

実施例4：カプセル封入されたIrganox 1035の合成

100.0gのIrganox1035を、40℃において、85.5gのメチルメタクリレート（MMA）、7.6gのステアリルメタクリレート（SMA）、0.29gの1,4-ブタンジオールジアクリレート、および1.9gのメタクリル酸に溶解させ、均質な溶液を得る。この油相を、258gの脱イオン水中25.16gのポリ（オキシ-1,2-エタンジイル）、 γ -スルホ- ω -ヒドロキシ-、 C_{12-14} -アルキルエーテル、ナトリウム塩（CAS番号：68891-38-3、31質量%の有効成分、69質量%の水、Cognis Deutschland GmbH & Co. KG社）の攪拌溶液にゆっくりと加える。30分間の攪拌および20分間の超音波処理（Bandelin Sonoplus, Generator GM 2200、200W、20kHz、60%出力）の後、143nmの平均液滴径および30mPa sの粘度を有する、動的に安定なエマルションを得る。

40

【0169】

当該エマルションを40℃まで加熱し、5gの脱イオン水中に溶解させたt-ブチルヒドロペルオキシド（0.631g、 H_2O 中70%）を加える。

【0170】

当該エマルションを、機械式攪拌機によって40℃で連続的に攪拌する一方、15gの

50

水に溶解させた0.95gのヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムの溶液を調製する。この溶液の30%を一気に加え、それにより発熱が生じ、26分後に44まで上昇する。この時点で、残りの酸化還元溶液を、40において、1時間かけて加える。

【0171】

添加後、続いて当該反応混合物を60で1時間攪拌し、次いで、室温まで冷却する。アミン(0.7gのAMP90)を加えて当該分散液のpHを8.3に調整し、20μmのフィルターでろ過する。得られた乳白色の分散液は、136nmの粒径D_{INT}(動的光散乱法DLS)を有する。当該分散液の最終的な有効成分含有量は、20質量%のIrganox 1035であり、固形分は39.8質量%、単離収量はおよそ485gである。

10

【0172】

残留モノマー含有量(主成分:MMA)は、18ppmにおいて、ヘッドスペースGC-MSにより特定する。

【0173】

適用例

水系アクリルコーティング剤中の酸化防止剤の比較評価 - 光沢および塗料の清澄度(曇り)に対する固体状態分散液およびカプセル封入形態の影響

【0174】

実験

光沢および塗料の清澄度(曇り)に対する、Irgastab PVC 76(Irganox 1076の水性固体状態分散液、45%の有効成分、粒径1.6μm)および実施例3の生成物(カプセル封入されたIrganox 1076、20%の有効成分)の影響を、水径アクリルクリアコートにおいて評価する。両生成物は、酸化防止剤にとって典型的な濃度、すなわち、塗料配合物の固形分(固形分:35%)に対して0.2質量%および0.5質量%の有効成分、において試験する。塗料に組み入れるために、攪拌しながら(およそ1000rpm)最終的な塗料に当該生成物を加える。続いて、当該塗料配合物を、予備コーティング(黒)したアルミニウムパネル上に塗装し、結果、硬化後に50μmの乾燥膜厚を得る。

20

【0175】

評価のため、60°での光沢(DIN 67530)および曇り値の両方を記録する。

30

【0176】

注意:曇り値が高いほど、塗料の清澄度は低い。結果を下の表に要約する:

【表1】

試料	60°での光沢	曇り値
酸化防止剤無し	80	68
0.2質量%*Irgastab PVC 76	70	245
0.5質量%*Irgastab PVC 76	57	301
0.2質量%*実施例3	80	65
0.5質量%*実施例3	79	72

40

*有効成分

【0177】

表に見られるように、固体状態分散液(最先端、Irgastab PVC 76による)は、光沢に対して負の影響を有し、曇りに対しては曇りを増加させる強い影響を有する。カプセル封入した生成物形態である実施例3は、コーティングの光沢にも曇りにも影響を及ぼさない。

【0178】

配合

【表 2】

順番	商標名	役割		w/w %	
1.	Acronal® LR 8960 (50 %)	アクリル樹脂	(1)	69.00	
2.	脱イオン水	溶媒	-	25.90	
3.	AMP-90™	アミン	(2)	0.10	
4.	ジエチレングリコールモノエチルエーテル	溶媒	-	3.00	
5.	Byk® 347	湿潤剤	(3)	0.40	
6.	Byk® 028	消泡剤	(3)	0.50	
7.	Tego Foamex® 1488	消泡剤	(4)	0.50	10
8.	Coatex® BR 100 P (50%)	増粘剤	(5)	0.60	
合計				100.00	

【0179】

効率的なアジテーションによって攪拌しながら、1～8を一覧の順序で加える。

【0180】

特性

pH : 8 . 3

固形分 : 3 5 %。

【0181】

供給会社

(1) B A S F S E (w w w . b a s f . c o m)

(2) A n g u s C h e m i c a l C o m p a n y (w w w . d o w . c o m / a n g u s)

(3) B y k (w w w . b y k . c o m)

(4) E v o n i k (w w w . t e g o . d e)

(5) C o a t e x (w w w . c o a t e x . f r)

フロントページの続き

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100143959
弁理士 住吉 秀一
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (74)代理人 100167852
弁理士 宮城 康史
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 フランク オリヴァー ハイน์リヒ ビルンゲ
ドイツ連邦共和国 グリュンシュタット ドアンフェルダ－シュトラ－セ 17
- (72)発明者 クレメンス アウシュラ
ドイツ連邦共和国 フライブルク レンヴェーク 7
- (72)発明者 クリストフ ハスラー
スイス国 ロンバッハ ビーバーシュタイナーシュトラ－セ 26

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 特表2008-533222(JP,A)
特表2003-520894(JP,A)
特開2008-101121(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/14