

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4271882号  
(P4271882)

(45) 発行日 平成21年6月3日(2009.6.3)

(24) 登録日 平成21年3月6日(2009.3.6)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 57/10 (2006.01)

C O 8 L 57/10

C O 8 K 3/28 (2006.01)

C O 8 K 3/28

C O 8 J 3/07 (2006.01)

C O 8 J 3/07 C E Y

請求項の数 2 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-318222 (P2001-318222)  
 (22) 出願日 平成13年10月16日(2001.10.16)  
 (65) 公開番号 特開2002-179880 (P2002-179880A)  
 (43) 公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)  
 審査請求日 平成16年10月8日(2004.10.8)  
 (31) 優先権主張番号 09/690387  
 (32) 優先日 平成12年10月17日(2000.10.17)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590000824  
 ナショナル スターチ アンド ケミカル  
 インベストメント ホールディング コ  
 ーポレーション  
 アメリカ合衆国, デラウェア 19720  
 , ニューキャッスル, ユニケマ ブールバ  
 ード 1000  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100092624  
 弁理士 鶴田 準一  
 (74) 代理人 100108110  
 弁理士 日野 あけみ  
 (74) 代理人 100082898  
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー水溶液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コポリマー、揮発性塩基及び水を含んでなる水性ポリマー組成物において、当該コポリマーは、少なくとも1種の、塩基で中和可能なカルボン酸含有モノマーおよび少なくとも1種の疎水性のエチレン性不飽和モノマーを有し、当該塩基で中和可能なモノマーは、前記コポリマーの重量を基準として5重量%以上で且つ~20重量%未満の量でコポリマー中に存在し、前記コポリマーは、10,000~100,000の重量平均分子量を有し、前記水は、コポリマーがその中で重合される非水性溶媒及び水の合計重量に対して少なくとも50%の量で存在し、前記揮発性塩基は、ポリマー上の塩基で中和可能な基の20~100%を中和するのに有効な量で存在し、前記ポリマー組成物は透明であり、前記ポリマー組成物から形成されるフィルムは一旦形成されれば水に不溶であり、当該フィルムは架橋を含まない、ことを特徴とする水性ポリマー組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のポリマー組成物を製造する方法であって、

A) 非水溶媒中で少なくとも1種の、塩基で中和可能なカルボン酸含有モノマーおよび少なくとも1種の疎水性のエチレン性不飽和モノマーを重合して非水ポリマー溶液を形成

させ、

B) 該非水ポリマー溶液からポリマー水性分散液を形成させ、そして

C) 水性揮発性塩基を添加して

透明な水性ポリマー組成物を形成させることを含み、しかも該ポリマー組成物から形成されたフィルムはいったん形成されると水に不溶であり、かつ該フィルムは架橋を含有しない、ことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水に不溶でかつ本質的に架橋のないフィルムを形成することの可能な水性ポリマー組成物に関する。特に、ポリマー組成物は、親水性の、塩基で中和可能なモノマーと疎水性のエチレン性不飽和モノマーのコポリマーを含有する。ポリマー組成物は、熱硬化樹脂の代替品として並びに乳化安定剤または疎水性化剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】

ポリマー被膜は、ペイントから頭髮固着剤、徐放性被膜にわたる用途において用いられる。ポリマー被膜は、ラッカーのような非水溶媒中のポリマーの透明溶液から生成し得る。しかしながら、生態学的理由のために、水性のポリマー溶液または乳濁液が、有機溶媒ベースのものより好ましい。多くの用途にとって、被膜は速乾性でありかつ耐水性であることが望ましい。

【0003】

乳化重合は、ポリマー粒子の安定化のために、界面活性剤またはコロイド安定剤の使用を必要とする。乳化安定剤はフィルムの形成中および形成後に表面に移行する傾向があり、耐水性のような領域においてフィルムの性能制限の原因となる。米国特許第4,119,600号、第5,527,853号、第5,820,993号、第5,861,188号、第5,922,398号および第6,013,721号に見られるものを含めて、水不溶性フィルムを生成する速乾性乳濁液の多くの例がある。これらの組成物の各々は、乳化ポリマー、多官能性アミンおよび揮発性塩基を必要とする。多官能性アミンは、フィルム形成中ポリマーを架橋しそしてかくして耐水性を与えるように働く。

【0004】

日本国特許4,320,467号、第4,335,070号および第4,335,071号は、水溶液中にあるバインダーを含有する水系印刷インキを記載する。揮発性塩基が、ポリマーを水中に溶解または分散するために用いられる。耐水性については言及されておらず、そしてポリマー組成物は、印刷インキ用の染料をキレート化するために用いられるところの、ポリエチレングリコールメタクリレートのような普通でないモノマーを含有する。

【0005】

米国特許第4,923,514号、第4,960,463号および第6,040,409号は、ワックス代替品用の水性床磨き用組成物を開示する。それらのポリマーは、揮発性塩基で中和される。該ポリマーは本発明のものよりはるかに高い酸レベルを含有し、そして該ポリマーはアルカリ溶液に可溶である。

【0006】

米国特許第5,312,883号は、水道水に可溶であるが、0.5パーセント以上の中性無機塩を含有する水溶液に不溶であるアクリル酸ポリマーを開示する。

【0007】

米国特許第5,631,317号は、混合された50~90パーセントの水混和性有機溶媒および10~50パーセントの水中で、アクリル酸、 $C_{8-12}$ (メト)アクリレートおよび $C_{2-4}$ (メト)アクリレートを重合し、その後アクリル酸の2~15モルパーセントの中和を行い、そして有機溶媒を蒸留除去しそして水を添加することにより、自己分散性の塩感受性ポリマーを製造する方法を開示する。本発明の方法は、溶解性について塩濃度

10

20

30

40

50

に依存しないで水に可溶であるフィルムを生成する。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

驚くべきことに、水性ポリマー組成物から形成されたコポリマーフィルムが、架橋の存在なしに、フィルム形成後に水に不溶である、ということが見出された。該ポリマーは、化学的架橋反応または架橋すべき硬化メカニズムを促進するための外部エネルギーを必要とせず、しかも粒子凝集、生成の容易性および安定化のようなラテックスの制限が除去されるので、現在の技術に対して利点を呈する。これらのポリマーは、商業的および環境的の両方の観点から、熱硬化樹脂の代替品として優秀な候補である。

【 0 0 0 9 】

10

【課題を解決するための手段】

本発明は、コポリマーおよび水を含む水性ポリマー組成物において、該コポリマーが少なくとも1種の塩基で中和可能なモノマーおよび少なくとも1種の疎水性のエチレン性不飽和モノマーを含み、該ポリマー組成物が透明であり、該ポリマー組成物から形成されたフィルムはいったん形成されると水に不溶であり、しかも該フィルムは架橋を本質的に含有しない上記ポリマー組成物に向けられる。

【 0 0 1 0 】

本発明の別の態様は、本発明のポリマー組成物を製造する方法であって、

A) 非水溶媒中で少なくとも1種の親水性の、塩基で中和可能なモノマーおよび少なくとも1種の疎水性のエチレン性不飽和モノマーを重合して非水ポリマー溶液を形成させ、

20

B) 該非水ポリマー溶液からポリマー水性分散液を形成させ、そして

C) 水性揮発性塩基を添加して

透明な水性ポリマー組成物を形成させることを含み、しかも該ポリマー組成物から形成されたフィルムはいったん形成されると水に不溶であり、かつ該フィルムは架橋を本質的に含有しない上記方法である。該方法はまた、該水性分散液を形成させる前に該揮発性塩基を添加することを含み得る。

本発明の更なる具体的態様は、本発明の水性ポリマー組成物で安定化されているポリマー乳濁液である。

【 0 0 1 1 】

本発明は、コポリマーおよび水を含む水性ポリマー組成物に向けられる。コポリマーは、少なくとも1種の親水性の、塩基で中和可能なモノマーおよび少なくとも1種の疎水性のエチレン性不飽和モノマーから合成される。

30

【 0 0 1 2 】

親水性の、塩基で中和可能なモノマーは、1種以上のカルボン酸、ジカルボン酸、スルホン酸およびホスホン酸、またはそれらの混合物から選択される。本発明において有用な該モノマーの例は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸無水物、イタコン酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、エタクリル酸、アルファ-クロロアクリル酸、アルファ-シアノアクリル酸、ベータ-メチルアクリル酸(クロトン酸)、アルファ-フェニルアクリル酸、ソルビン酸、アルファ-クロロソルビン酸、アングリカ酸、ケイ皮酸、p-クロロケイ皮酸、ベータ-スチリルアクリル酸(1-カルボキシ-4-フェニルブタジエン-1,3)、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸、フマル酸、トリカルボキシエチレン、2-アクリロキシプロピオン酸、ビニルスルホン酸、リン酸、ビニルホスホン酸、メタリルスルホン酸、スルホン化スチレンおよびアリルオキシベンゼンスルホン酸を包含するが、しかしそれらに限定されない。

40

【 0 0 1 3 】

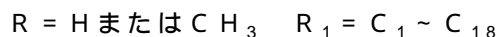
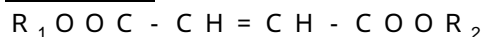
好ましくは、親水性の、塩基で中和可能なモノマーは、アクリル酸またはメタクリル酸である。親水性モノマーは、好ましくは、ポリマーの質量を基準として5~20質量パーセントにて水性ポリマー組成物中に存在する。親水性モノマーのレベルが20質量パーセントを越える場合、ポリマー溶液から生成されるフィルムは高い水溶解性をもたらす。

50

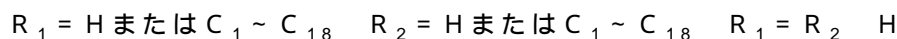
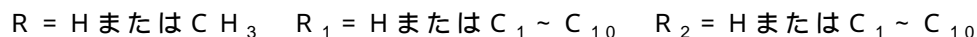
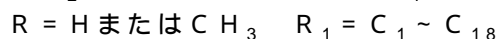
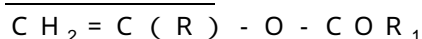
## 【 0 0 1 4 】

疎水性モノマーは、いかなるエチレン性不飽和モノマーまたはそれらの混合物でもあり得る。かかるモノマーの例は、次のものを包含するが、しかしそれらに限定されない。

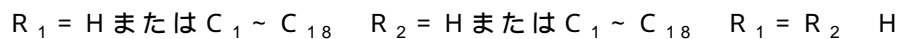
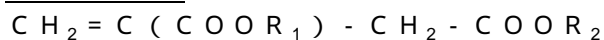
## 【 0 0 1 5 】

(メト) アクリレートマレエート

## 【 0 0 1 6 】

(メト) アクリルアミドビニルエステル

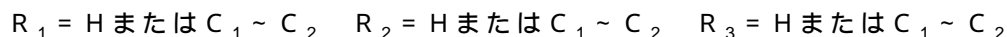
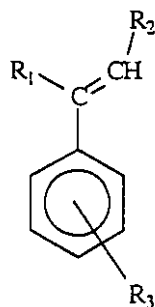
## 【 0 0 1 7 】

イタコネート

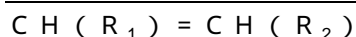
## 【 0 0 1 8 】

スチレン化合物

## 【 化 1 】



## 【 0 0 1 9 】

不飽和炭化水素およびアクリロニトリル

## 【 0 0 2 0 】

窒素官能性

(メト) アクリルアミド、N - メチル (メト) アクリルアミド、N - エチル (メト) アクリルアミド、N - プロピル (メト) アクリルアミド、N - ブチル (メト) アクリルアミド、N - t - オクチル (メト) アクリルアミド、N, N - ジメチル (メト) アクリルアミド

、N，N - ジエチル（メト）アクリルアミド、N，N - ジプロピル（メト）アクリルアミド、N，N - ジブチル（メト）アクリルアミド、N，N - ジ - t - オクチル（メト）アクリルアミド、2 - （ジメチルアミノ）エチル（メタクリレート）、N - [ 3 - （ジメチルアミノ）プロピル ] （メト）アクリルアミド、N - メトイル（メト）アクリルアミド、N - （イソブトキシメチル）アクリルアミド、アクリロニトリル、N - ビニルホルムアミド、ビニルピロリドン、N - カプロラクタム、t - オクチル（メト）アクリルアミド、当業者は線状および分岐状の変型並びにより高級のアルキル鎖を想像し得る。

#### 【 0 0 2 1 】

##### ビニルエステル

ビニルホルメート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルイソブチレート、  
ビニルピバレート、ビニル 2 - エチルヘキソネート、ビニル p - t - ブチルベンゾエート、  
パーサチック酸のビニルエステル（すなわち、Veo Va 10、Veo Va 11、Veo Va 12）、  
ビニルラウレート、ビニルステレート、ビニルエイコアネート、ビニルドコサネート、当  
業者は線状および分岐状の変型並びにより高級のアルキル鎖を想像し得る。

10

#### 【 0 0 2 2 】

##### アルコール官能性

1 - ヒドロキシメチル（メト）アクリレート、2 - ヒドロキシメチル（メト）アクリレー  
ト、1 - ヒドロキシエチル（メト）アクリレート、2 - ヒドロキシエチル（メト）アクリ  
レート、1 - ヒドロキシプロピル（メト）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メト）  
アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル（メト）アクリレート、当業者は線状および分  
岐状の変型並びにより高級のアルキル鎖を想像し得る。

20

#### 【 0 0 2 3 】

##### 不飽和炭化水素

エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、当業者は線状および分岐状の変型並びに  
より高級のアルキル鎖を想像し得る。

#### 【 0 0 2 4 】

##### （メト）アクリレート

メチル（メト）アクリレート、エチル（メト）アクリレート、プロピル（メト）アクリレ  
ート、ブチル（メト）アクリレート、ペンチル（メト）アクリレート、ヘキシル（メト）  
アクリレート、ヘプチル（メト）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メト）アクリレー  
ト、オクチル（メト）アクリレート、t - オクチル（メト）アクリレート、ノニル（メト）  
アクリレート、デシル（メト）アクリレート、イソボルニル（メト）アクリレート、ラ  
ウリル（メト）アクリレート、ステリル（メト）アクリレート、シクロヘキシル（メト）  
アクリレート、1 - ヒドロキシメチル（メト）アクリレート、2 - ヒドロキシメチル（メ  
ト）アクリレート、1 - ヒドロキシエチル（メト）アクリレート、2 - ヒドロキシエチル  
（メト）アクリレート、1 - ヒドロキシプロピル（メト）アクリレート、2 - ヒドロキシ  
プロピル（メト）アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル（メト）アクリレート。

30

#### 【 0 0 2 5 】

好ましいモノマーは、ビニルモノマー、及びメチルメタクリレート、ブチルアクリレート  
のようなアクリレートモノマーである。コポリマーは、好ましくは、1 0 0，0 0 0 未満  
、好ましくは1 0，0 0 0 から5 0，0 0 0、最も好ましくは2 0，0 0 0 から4 0，0  
0 0 の質量平均分子量（ポリスチレン標準品およびSHOWDEX KF806Lカラムを用いる G P C  
により測定されるとき）を有する。

40

#### 【 0 0 2 6 】

本発明の水性ポリマー組成物は、ラテックスまたは乳化ポリマー組成物とは対照的に透明  
な溶液である。

該ポリマー組成物から形成されたフィルムは、水に不溶である。ここにおいて用いられる  
不溶は、ポリマーフィルムの5 0 パーセント未満が沸騰水中に2 時間後溶解するかまたは  
ポリマーフィルムの5 パーセント未満が水中に室温において2 時間後溶解することを意味  
する。フィルムは、薄い層を基体に施用しそして該層を乾燥してフィルムにすることによ

50

り、水性ポリマー組成物から形成し得る。乾燥は、高められた温度の使用により促進し得る。

【0027】

該ポリマー組成物から形成されたフィルムはまた、水性塩基、水性酸および水性塩溶液に不溶である。水性塩溶液に不溶は、ポリマーフィルムの50パーセント未満が沸騰塩水中に2時間後溶解するかまたはポリマーフィルムの5パーセント未満が塩水中に室温において2時間後溶解することを意味する。水性塩基に不溶は、ポリマーフィルムの50パーセント未満が水性塩基水中に室温において2時間後溶解することを意味する。水性酸に不溶は、ポリマーフィルムの20パーセント未満が沸騰水性酸中に2時間後溶解するかまたはポリマーフィルムの1パーセント未満が水性酸中に室温において2時間後溶解することを意味する。

10

【0028】

本発明によるポリマーフィルムは、架橋を本質的に含有しない。ここにおいて用いられる架橋は、化学架橋を指す。ポリマーフィルムは、水に不溶であるけれども、ポリマーが当初に形成された溶媒中に溶解するので、架橋の不存在は確認される。当初の溶媒中におけるフィルムの溶解は、フィルムの少なくとも80パーセントが還流溶媒中に2時間内に溶解したことを意味する。

【0029】

本発明はまた、透明でありしかも、水に不溶でありかつ架橋を本質的に含有しないフィルムを形成する水性ポリマー組成物を製造する方法に関する。該方法は、非水溶媒中で少なくとも1種の親水性の、塩基で中和可能なモノマーおよび少なくとも1種の疎水性のエチレン性不飽和モノマーを重合し、該非水ポリマー溶液からポリマー水性分散液を形成させ、そして水性揮発性塩基を添加して透明な水性ポリマー組成物を形成させることを含む。揮発性塩基の添加は、非水ポリマー溶液からのポリマー水性分散液の形成の前、後または中のいずれかにて行うことができる。

20

【0030】

非水溶媒中におけるモノマーの重合は、当該技術において知られたいずれの手段によっても行ない得る。溶媒は、水と混和可能であるべきである。好ましくは、溶媒は、水との共沸混合物を形成することが可能である。本発明において有用な溶媒の例は、メタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコールのようなアルコール、並びにアセトンを含むが、しかしそれらに限定されない。好ましくは、残留溶媒は、溶液の質量を基準として10質量パーセント未満、最も好ましくは5質量パーセント未満にてポリマー溶液中に存在する。この好ましい事項は、ラベル貼りの目的のために、引火性についての規制制限値に基づいている。

30

【0031】

非水ポリマー溶液からのポリマー水性分散液の形成は、いくつかの手段により行ない得る。第1のものは、組成物中の水の質量が非水溶媒の質量より多くなるような程度までの水または水性揮発性塩基の添加による。第2のものは、水または水性揮発性塩基の添加および更に溶媒または溶媒の共沸混合物のストリッピング除去による。どんな手段においても、ポリマー水溶液が非水ポリマー溶液から形成され、すなわち、水および非水溶媒の総質量を基準として少なくとも50パーセントの水を含有する溶液がもたらされることになる。好ましくは、水は、水および非水溶媒の総質量を基準として75質量パーセント以上に存在する。

40

【0032】

最終水性ポリマー組成物は水溶液へのポリマー溶液の転化と揮発性塩基の添加との組み合わせにより形成されて、透明な組成物がもたらされることになる。ここにおいて有用な揮発性塩基は、該溶液から蒸発し得るものまたは該塩基の混合物である。かかる塩基は、アンモニア、モルホリン、低級アルキルアミン、低級アルカノールアミン、ジエタナノールアミン、エタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、N-メチルモルホリンおよびエチレンジアミンを含むが、しかしそれらに限定されない。好ましい塩基は、アン

50

モニアまたは水酸化アンモニウム、およびエタノールアミンを包含する。揮発性塩基は、ポリマー上の塩基で中和可能な基の20～100パーセントを中和するのに有効な量にて用いられる。好ましくは、揮発性塩基は、ポリマー上の塩基で中和可能な基の50～100パーセントを中和するのに有効な量にて存在する。

#### 【0033】

本発明の更なる態様は、乳濁液用安定剤としての、水性ポリマー組成物の使用である。水性ポリマー組成物は、乳濁液を安定化するために当該技術において現在用いられている界面活性剤およびコロイドの代替品として用い得る。かかる乳濁液は、界面活性剤またはコロイドで安定化された乳濁液において見られる耐水性および他の性質に対する制限なしに、界面活性剤不含のラテックスを与える。

10

#### 【0034】

乳濁重合用コロイド安定剤として有用であることに加えて、本発明のポリマー溶液は多くの他の用途において有用であり、しかして該用途はフェノール樹脂代替品、ペンキ中の粘着防止剤、頭髮固着剤、スキนครリーム、インキ、保護用トップコート、接着剤用バインダー、水性マニキュア液、ガラス特製品、徐放性および浸食性の被膜または粒子、分散剤、不織布、織布および紙用バインダー、耐水性被膜を包含するが、しかしそれらに限定されない。

#### 【0035】

次の例は本発明を更に例示および説明するために与えられているが、いかなる点でも限定として解すべきでない。

20

#### 【0036】

##### 実施例 1

凝縮器、温度計およびステンレス鋼製撹拌機を備えた2Lの四つ口フラスコに、139.8gのイソプロパノールを添加した。この溶液を15分間、撹拌しかつ窒素の穏やかな流れでもってパージした。パージが終了した後、この溶液を加熱還流し、そして定常還流が得られ次第、66.0gのメチルメタクリレート、20.0gのブチルアクリレートおよび14.0gのアクリル酸を2.0時間かけてモノマー用ポンプにより添加した。同時に、8.0gのイソプロパノールおよび3.0gのVAZO 67(2,2-アゾピス(2-メチルブチロニトリル))を2.5時間かけてシリンジポンプにより添加した。反応を還流温度にて維持し、そして開始剤のゆっくりした添加が終了した後、内容物を15分間還流に保持した。次いで、フラスコにディーン-スタークトラップを装着し、そしておよそ100.0gのイソプロパノールをストリップング除去した。次いで、内容物を60に冷却し、そして十分に撹拌しながら140.0gの脱イオン水と11.5gの29.5%水酸化アンモニウム溶液との溶液を添加した。ポリマーはすぐに溶解し、そして内容物を加熱還流して残存イソプロパノールを除去した。この溶液を室温に冷却した。生じた溶液ポリマーは24.5%固形分であり、7.1のpHを有し、また25において430cPsの粘度を有していた。ポリマーは、いったん乾燥されると、苛性および沸騰の水に不溶であった。

30

#### 【0037】

##### 実施例 2

90.0gのメチルメタクリレートおよび10.0gのアクリル酸をモノマーとして用いたこと以外は実施例1と同じようにして、重合を行った。生じた溶液ポリマーは20.2%固形分であり、8.7のpHおよび885cPsの粘度を有していた。ポリマーは、いったん乾燥されると、苛性および沸騰の水に不溶であった。

40

#### 【0038】

##### 実施例 3

85.0gのブチルアクリレートおよび15.0gのアクリル酸をモノマーとして用いたこと以外は実施例1と同じようにして、重合を行った。生じた溶液ポリマーは35.2%固形分であり、9.3のpHおよび1100cPsの粘度を有していた。ポリマーは、いったん乾燥されると、苛性および沸騰の水に不溶であった。

50

## 【 0 0 3 9 】

実施例 4

40 . 0 g のメチルメタクリレート、40 . 0 g のブチルアクリレートおよび20 . 0 g のアクリル酸をモノマーとして用い、そして使用溶媒をイソプロパノールからアセトンに変えたこと以外は実施例 1 と同じようにして、重合を行った。また、2 . 0 g のドデシルメルカプタンを、ポリマーの分子量を制御するために用いた。生じた溶液ポリマーは20 . 0 % 固形分であり、10 . 3 の pH および122 c P s の粘度を有していた。ポリマーは、いったん乾燥されると、苛性および沸騰の水に不溶であった。

## 【 0 0 4 0 】

実施例 5

50 . 0 g のメチルメタクリレート、40 . 0 g のブチルアクリレートおよび10 . 0 g のアクリル酸をモノマーとして用いたこと以外は実施例 4 と同じようにして、重合を行った。生じた溶液ポリマーは20 . 0 % 固形分であり、10 . 2 の pH および3250 c P s の粘度を有していた。ポリマーは、いったん乾燥されると、苛性および沸騰の水に不溶であった。

## 【 0 0 4 1 】

実施例 6

凝縮器、温度計およびステンレス鋼製攪拌機を備えた2 L の四つ口フラスコに、111 . 84 g のイソプロパノールおよび27 . 96 g の脱イオン水を添加した。この溶液を15 分間、攪拌しかつ窒素の穏やかな流れでもってパージした。パージが終了した後、この溶液を加熱還流し、そして定常還流が得られ次第、66 . 0 g のメチルメタクリレート、20 . 0 g のブチルアクリレートおよび14 . 0 g のアクリル酸を2 . 0 時間かけてモノマー用ポンプにより添加した。同時に、12 . 0 g の脱イオン水および2 . 0 g の過硫酸ナトリウムを2 . 5 時間かけてシリンジポンプにより添加した。反応を還流温度にて維持し、そして開始剤のゆっくりした添加が終了した後、内容物を15 分間還流に保持した。次いで、フラスコにディーン - スタークトラップを装着し、そしておおよそ100 . 0 g のイソプロパノールをストリップング除去した。次いで、内容物を60 に冷却し、そして十分に攪拌しながら140 . 0 g の脱イオン水と11 . 5 g の29 . 5 % 水酸化アンモニウム溶液との溶液を添加した。ポリマーはすぐに溶解し、そして内容物を加熱還流して残存イソプロパノールを除去した。この溶液を30 に冷却し、そして必要な場合、粘度を水で調整した。生じた溶液ポリマーは24 . 5 % 固形分であり、7 . 1 の pH を有し、また430 c P s の粘度を有していた。ポリマーは、いったん乾燥されると、苛性および沸騰の水に不溶であった。

## 【 0 0 4 2 】

実施例 7

30 . 0 g のメチルメタクリレート、60 . 0 g のブチルアクリレートおよび10 . 0 g のアクリル酸をモノマーとして用いたこと以外は実施例 6 と同じようにして、重合を行った。生じた溶液ポリマーは22 . 3 % 固形分であり、10 . 2 の pH および750 c P s の粘度を有していた。ポリマーは、いったん乾燥されると、苛性および沸騰の水に不溶であった。

## 【 0 0 4 3 】

実施例 8

30 . 0 g のメチルメタクリレート、60 . 0 g のブチルアクリレートおよび10 . 0 g のメタクリル酸をモノマーとして用いたこと以外は実施例 6 と同じようにして、重合を行った。生じた溶液ポリマーは21 . 4 % 固形分であり、9 . 9 の pH および263 c P s の粘度を有していた。ポリマーは、いったん乾燥されると、苛性および沸騰の水に不溶であった。

## 【 0 0 4 4 】

実施例 9 (コロイドとしての使用)

凝縮器、温度計およびステンレス鋼製攪拌機を備えた2 L の四つ口フラスコに、13

10

20

30

40

50



7.38 gの実施例1からのポリマー溶液および74.1 gの脱イオン水を添加した。この溶液を15分間窒素の穏やかな流れでもってパージし、次いで水浴でもって60 に加熱した。次に、19.25 gの実施例1からのポリマー溶液および62.0 gの脱イオン水を混合し、そしてその溶液に50.0 gのブチルアクリレートおよび50.0 gのメチルメタクリレートを添加した。次いで、このモノマー予備乳濁液を2.5時間かけてモノマー用ポンプにより添加し、かつ反応温度をずっと60 に維持した。該モノマー予備乳濁液の添加と同時に、20.0 gの脱イオン水と0.23 gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの溶液および15.0 gの脱イオン水と0.64 gのt-ブチルヒドロペルオキシドの溶液を添加した。レドックス開始剤を、3.0時間かけてシリンジポンプにより添加した。すべてのゆっくりした添加が終了した後15分間反応を60 に保持し、次いで15.0 gの脱イオン水および0.64 gのt-ブチルヒドロペルオキシドを一度に添加し、そしてこの溶液を5分間平衡化させた。次いで、9.2 gの脱イオン水および0.46 gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを5分かけて添加し、そしてこの溶液を10分間平衡化させた。生じた乳濁液は28.9%固形分であり、8.0のpH、26 cPsの粘度、94 nmの平均粒度を有し、また<0.01%の凝塊を有していた。乾燥フィルムは表面粘着性を有さず、また苛性および沸騰の水に完全に不溶であった。

10

【0045】

実施例10

コロイドが実施例2におけるポリマーでありそして50.0 gの2-エチルヘキシルアクリレートおよび50.0 gのブチルアクリレートをモノマーとして用いたこと以外は実施例9と同じようにして、重合を行った。生じた乳濁液は34.5%固形分であり、8.6のpHおよび56 cPsの粘度を有していた。乾燥フィルムは表面粘着性を有さず、また苛性および沸騰の水に完全に不溶であった。

20

【0046】

実施例11

50.0 gのメチルメタクリレートおよび50.0 gのブチルアクリレートをモノマーとして用いたこと以外は実施例9と同じようにして、重合を行った。生じた乳濁液は44.1%固形分であり、8.0のpHおよび38 cPsの粘度を有していた。乾燥フィルムは表面粘着性を有さず、また苛性および沸騰の水に完全に不溶であった。

30

【0047】

比較例1

80.0 gのメチルメタクリレートおよび20.0 gのアクリル酸をモノマーとして用いたこと以外は実施例1と同じようにして、重合を行った。生じた溶液ポリマーは30.3%固形分であり、7.2のpHおよび5040 cPsの粘度を有していた。ポリマーは、いったん乾燥されると、苛性および沸騰の水に可溶であった。

【0048】

比較例2

90.0 gのメチルメタクリレートおよび10.0 gのアクリル酸をモノマーとして用いそして使用塩基が水酸化アンモニウムの代わりに水酸化ナトリウムであったこと以外は実施例1と同じようにして、重合を行った。生じた溶液ポリマーは25.4%固形分であり、8.1のpHおよび140 cPsの粘度を有していた。ポリマーは、いったん乾燥されると、苛性および沸騰の水に可溶であった。

40

【0049】

比較例3

ドデシルメルカプタンを用いなかったこと以外は実施例4と同じようにして、重合を行った。生じたポリマーは溶液でなくて乳濁液であり、そして塩基水溶液中に容易には分散しなかった。

【0050】

比較例4

50

75.0gのラウリルアクリレートおよび25.0gのアクリル酸をモノマーとして用いたこと以外は実施例1と同じようにして、重合を行った。生じた溶液ポリマーは15.4%固形分であり、8.1のpHおよび140cPsの粘度を有していた。ポリマーは、いったん乾燥されると、苛性および沸騰の水に可溶であった。

【0051】

#### 実施例12

上記の例から3ミルの厚さの湿潤フィルムをガラス板上に流延し、そして室温にて一晩または130℃にて5分間乾燥した。次に、1.0gを、100.0gの脱イオン水を有するフラスコ中に置いた。この溶液を2時間加熱還流し、次いで濾過し、そして不溶性ポリマー%を算出するために濾液について固形分%を決定した。苛性不溶分を、室温にて2時間、25質量%NaOHを用いて、同様なやり方で決定した。それらの例は、本発明のポリマー組成物から流延されたフィルムが水および苛性に不溶であるのに対して、比較フィルムは水に可溶であることを示す。結果は、下記において表にされている。

【0052】

【表1】

表1. 溶液ポリマーの水感受性

	乾燥方法	不溶分% (沸騰水)	不溶分% (室温25%NaOH)
実施例1	風乾一晩	65%	
実施例1	130℃、5分間	70%	55%
実施例2	130℃、5分間	70%	
実施例3	130℃、5分間	97%	
実施例4	130℃、5分間	80%	
実施例7	130℃、5分間	100%	62%
実施例8	130℃、5分間	95%	
比較例1	風乾一晩	15%	
比較例1	130℃、5分間	20%	0%
比較例2	130℃、5分間	0%	

【0053】

#### 実施例13

実施例12と同じように流延されたフィルムをイソプロパノールまたはアセトンに添加して、1%ポリマー溶液を作った。この溶媒を2時間加熱還流しそしてこの溶液を濾過し、そして不溶性ポリマー%を算出するために濾液の固形分%を決定した。これらの結果は、本発明のポリマー組成物から形成されたフィルムが水に不溶であるけれども、それらが形成される溶媒に可溶であり、架橋の欠如を表示することを示す。結果は、下記において表にされている。

【0054】

【表2】

	乾燥方法	不溶分%	溶媒
実施例 1	風乾一晚	< 1 %	イソプロパノール
実施例 1	130℃、5 分間	< 1 %	イソプロパノール
実施例 4	130℃、5 分間	< 1 %	アセトン
比較例 1	130℃、5 分間	< 1 %	イソプロパノール

---

フロントページの続き

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 マイケル エクノイアン

アメリカ合衆国, ニュージャージー 07059, ウォーレン, パーチモント レーン 8

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開昭60-040110(JP, A)

特開平09-165543(JP, A)

特開平11-323062(JP, A)

米国特許第03007887(US, A)

特開平05-078619(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-57/12

C08K3/28

C08J3/07