

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-525547

(P2008-525547A)

(43) 公表日 平成20年7月17日(2008.7.17)

(51) Int.Cl.

C08F 2/26 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 222/02 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)

F 1

C08F 2/26
C08F 220/06
C08F 222/02
A61K 8/81

Z

テーマコード(参考)

4 C 08 3
4 J 01 1
4 J 10 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2007-547396 (P2007-547396)
(86) (22) 出願日 平成17年12月22日 (2005.12.22)
(85) 翻訳文提出日 平成19年7月3日 (2007.7.3)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2005/014169
(87) 國際公開番号 WO2006/066971
(87) 國際公開日 平成18年6月29日 (2006.6.29)
(31) 優先権主張番号 0413813
(32) 優先日 平成16年12月23日 (2004.12.23)
(33) 優先権主張国 フランス(FR)

(71) 出願人 591004685
アルケマ フランス
フランス国コロンブ、リュ、デスティエンヌ、ドルプ、420
(74) 代理人 100092277
弁理士 越場 隆
(72) 発明者 マグネ、ステファニー
フランス国 64370 モーランヌ メイソン キャベ (番地なし)
(72) 発明者 ゲレ、オリヴィエ
フランス国 69890 ラ トゥール ドゥ サルバニー リュ デ ロシュ 9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】組成勾配を有するコポリマーの、乳化フリーラジカル重合での安定化剤としての使用

(57) 【要約】

【課題】乳化フリーラジカル重合の単一安定化剤としての組成勾配を有するコポリマーの使用。

【解決手段】本発明の上記コポリマーは制御されたフリーラジカル重合で調製され、アクリル酸のような少なくとも一種の親水性モノマーと、スチレンのような少なくとも一種の疎水性モノマーとから成る。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

コポリマーを構成するモノマー全体に対して少なくとも55モル%の親水性モノマー(M1)と、コポリマーの45モル%以下の疎水性モノマー(M2)とを含む少なくとも2つのモノマーから成る組成勾配を有するコポリマーの、乳化重合法での安定化剤としての使用であつて、

上記コポリマーが少なくとも一種のモノマーMiを含み、ポリマー鎖上の任意の標準化位置xでMiに遭遇する確率がゼロでないことを特徴とする使用。

【請求項 2】

反応媒体が少なくとも一種の親水性モノマーと少なくとも一種の疎水性モノマーから成るランダム共重合体またはブロック共重合体のような乳化重合で通常使われる高分子量または非高分子量の界面活性剤、ラウリル硫酸ナトリウム(SLS)またはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(NaDDBS)から選択される少なくとも一種の他の安定化剤をさらに含む請求項1に記載の使用。10

【請求項 3】

上記コポリマーを、重合されるモノマーの全重量に対して1~10重量%、好ましくは3~6重量%使用する請求項1または2に記載の使用。

【請求項 4】

上記コポリマーの数平均質量(Mn)が3000~10000g / モル、好ましくは5000~7000で、多分散性指数が1.1~2.5、好ましくは1.1~2である請求項1~3のいずれか一項に記載の使用。20

【請求項 5】

親水性モノマーがコポリマーの少なくとも65モル%である請求項1~4のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 6】

親水性モノマー(M1)がエチレン性カルボン酸、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸またはフマル酸から選択されるイオン性親水性モノマー(M1a)であり、このイオン性親水性モノマー(M1a)は単独の親水性モノマーとして使用されるか、(アルコキシ)ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、(アルコキシ)ポリアルキレングリコール(メタ)アクリルアミド、不飽和カルボン酸アミド、例えばアクリルアミドまたはメタクリルアミドおよびそのN--置換誘導体、ビニル結合を有する無水カルボン酸、例えば無水マレイン酸または無水フマル酸、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートまたはハロゲン化トリアルキルアンモニウムアルキル(メタ)アクリレートの群の中から選択される中性またはカチオン性の親水性モノマー(M1b)と一緒に使用され、この親水性モノマー(M1b)はイオン性親水性モノマー(M1a)に対して最大で50重量%の比率で導入される請求項1~5のいずれか一項に記載の使用。30

【請求項 7】

親水性モノマーがアクリル酸である請求項6に記載の使用。

【請求項 8】

疎水性モノマーがアクリル酸またはメタクリル酸エステルおよびスチレンまたはビニルモノマーから成る群の中から選択される請求項1~6のいずれか一項に記載の使用。40

【請求項 9】

疎水性モノマーがスチレンである請求項7に記載の使用。

【請求項 10】

請求項1~9のいずれか一項に記載の組成勾配を有するコポリマーで安定された乳化フリーラジカル重合で得られるラテックス。

【請求項 11】

1000センチポアズ以上の粘度を有する請求項10に記載のラテックス。

【請求項 12】

請求項10または11に記載のラテックスのペイントの処方での使用。50

【請求項 1 3】

請求項10または11に記載のラテックスの化粧品の処方での使用。

【請求項 1 4】

請求項10または11に記載のラテックスの「コア/シェル」添加剤型のプラスチック添加剤での使用。

【請求項 1 5】

請求項10または11に記載のラテックスのホットメルト接着剤での使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

10

本発明は乳化フリーラジカル重合法に関するものであり、特に、高分子化合物を界面活性剤として使用した乳化フリーラジカル重合法に関するものである。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

20

乳化重合プロセスでは一般に水性媒体中で有機種、例えばモノマー分子またはポリマー粒子を安定させるために界面活性剤を使用する。この界面活性剤は同じ鎖骨格に親水性基と疎水性基を有するという特殊な構造を有している。乳化重合で一般的に使用される界面活性剤は小さいイオン性または非イオン性分子である。例としてはラウリル硫酸ナトリウム(SLS)やソジウム・ドデシルベンゼンスルホナート(NaDDBS)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0 0 0 3】

しかし、この種の界面活性剤を使用するとラテックスの最終用途で問題が生じることがある。その理由は、これら界面活性剤分子とモル質量が小さく、ポリマー／基材界面にマイグレート(移行)する傾向があり、その結果、一般にはそのラテックスから作ったフィルムまたは粒子の特性が失われることになる。

【0 0 0 4】

30

従って、界面活性剤の特性をマスターすることでラテックスの用途での特性を制御することができる、例えばラテックスの粘度を制御したり、「プレートアウト(plate-out)」現象(押出工具上への付着)を制御することができる。これはラテックスの各種用途、例えば、ペイント配合物、プラスチック添加剤、化粧品配合物で重要である。

【0 0 0 5】

上記の課題を解決するために、上記方法に代わる方法として、例えば反応性界面活性剤分子が使用されている。この方法ではモノマーと共有結合で反応する界面活性剤の能力が増加することによってラテックスの性能が大幅に良くなる。従って、界面活性剤がポリマー粒子の表面に付くことによってマイグレーションの問題は避けられる。

【0 0 0 6】

40

界面活性剤のマイグレーションの問題を間接的に最小にする観点から、さらに別の方法として乳化重合法で高分子量の界面活性剤を使用する方法がある。高分子量という特性から、このポリマーの界面活性剤を用いた場合には低分子量の場合の上記マイグレーションの問題の大部分は解決できる。

【0 0 0 7】

この高分子量の界面活性剤は高分子のバックボーンに親水性基と疎水性基が一緒に化学結合した両親媒性コポリマーである。乳化重合で界面活性剤として一般的に使用される両親媒性コポリマーはブロックコポリマー、ランダムコポリマー、グラフトコポリマーまたは星型コポリマーである。この高分子量の界面活性剤の安定化剤は種々の重合方法、例えばアニオン重合、標準的なフリーラジカル重合または制御されたフリーラジカル重合で合成できる。

【0 0 0 8】

標準的なフリーラジカル重合で得られるに両親媒性コポリマーはランダム共重合体で、一般に用語 A S R (アルカリ可溶性樹脂)と呼ばれる。これは疎水性モノマー、例えばス

50

チレンまたは -メチルスチレンと、親水性モノマー、例えばアクリル酸またはメタアクリル酸とから作られる。ASRの例としてはJonhson Polymer社からのJoncrylコポリマー(スチレン-アクリル樹脂)、NeoResins社からのNeocrylコポリマー(スチレン-アクリルコポリマー)およびHaloflexコポリマー(ビニル-アクリルのコポリマー)またはRohm & Hass社からのMorez 101コポリマー(スチレン-アクリル樹脂)およびTanol(登録商標)コポリマーがある。最後のコポリマーはジイソブチレンとマレイン酸とのコポリマーか、無水マレイン酸ナトリウム塩のコポリマーと思われる。

【0009】

一般に使用されている市販の両親媒性コポリマーの他の例としてはSARTOMER社から市販のSMA(登録商標)がある。これはスチレン/無水マレイン酸コポリマー(2つのモノマーのモル比は1:1~4:1)である。10

【0010】

界面活性剤として上記のような両親媒性コポリマーを用いた乳化重合の例では、このコポリマー単独では使用されず、一般には低モル質量の界面活性剤分子と一緒に使用される(下記文献参照)。

【特許文献1】米国特許第US 4 529 787号明細書

【特許文献2】米国特許第US 4414 370号明細書

【特許文献3】米国特許第US 6 160 059号明細書

【0011】

上記の両親媒性コポリマーのみを乳化重合界面活性剤として使用した場合の主たる欠点は、安定したラテックスを得るためにそれらを多量(モノマーの含有量に対して50重量%近くまで)に入れる必要がある点にある。その理由は、当業者に周知のようにフリーラジカル重合プロセスに直接関連する高分子鎖の組成の多分散性のため、所定数のポリマー鎖はラテックスの安定化に効果的に寄与しないためである。用途で要求される界面活性剤特性に適した疎水性/親水性比を有するプロセスから得られるポリマーであっても、各ポリマー鎖中の各単位の分配は均一ではない。従って、用途で要求される水相/有機相の界面に存在するポリマー鎖が過度に親水性(水相中への溶解)または過度に疎水性(モノマー中への溶解)になる。ポリマー鎖中のモノマーの分配に関する重合プロセスの役目は下記文献から理解できる。20

【非特許文献1】B. Charleux Macromol.Symp., 2002, 182, 249-26030

【0012】

この文献では疎水性のモノマーの場合が扱われているが、親水性/疎水性モノマー混合物の場合にも一般化できる。

【0013】

ポリマー鎖の組成の均一化の問題を克服する1つの方法は当業者に周知の制御されたフリーラジカル重合(Controlled Free-Radical Polymerization)法(一般にCFRPとよばれる)である。このCFRPに従ったプロセスでは親水性モノマーと疎水性モノマーの共重合で両親媒性コポリマーになり、この両親媒性コポリマーではポリマー鎖の化学組成が均一になり、ポリマー鎖が互いに類似する。この条件下では、組成物がコポリマーの界面活性剤特性に適しているので、高分子鎖の大多数がラテックスの安定化に参加する。40

【0014】

制御されたフリーラジカル重合で得られる両親媒性コポリマーとして従来法で報告されている材料は一般にブロックコポリマーである(下記文献参照)。

【特許文献4】フランス国特許第FR 2 838 653号公報

【特許文献5】国際特許第WO 2002/068550号公報

【特許文献6】国際特許第WO2002/068487号公報

【特許文献7】ドイツ国特許第DE 196 54 168号公報

【特許文献8】ドイツ国特許第DE 197 04 714号公報

【特許文献9】ドイツ国特許第DE 196 02 538号公報

【非特許文献2】Polymeric Materials Science and Engineering 1998, 79 440-44150

【0015】

これらの材料はある種溶剤中でミセル凝集体を形成するという利点がある。このミセルは粒子を作る部位として役立つ。また、界面活性剤としてのブロック共重合体の効果も既に証明されている。その例としては固形物を45%含むメタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル混合物(質量比35/65)の乳化重合の場合を挙げることができる。この場合には、モノマー重量に対して単に0.15重量%のポリスチレン-*b*ポリアクリル酸ナトリウムブロック共重合体(ポリスチレンブロックの重合度は10、ポリ(ナトリウムアクリレート)ブロックの重合度は56)を使用するだけで平均粒径が約156nmの安定したラテックスが得られる。

【0016】

しかし、これらのコポリマーは一般に長くて高価なプロセスを必要とするという製造上の問題がある。一般には多段合成を必要とする。特に、これらのブロック共重合体の製造には連続した2つの重合段階(ポリマーブロックの連続構築)が必要で、2つの段階の間には最初の段階の終わりに残ったモノマーまたは揮発成分を除去する段階が必要である。さらに、ごく最近まで当業者に提案されてきた制御されたフリーラジカル重合法、例えばATRP(Atom-Transfer Radical Polymerization)およびNMP(Nitroxide-Mediated Polymerization)では、官能化モノマー、例えばアクリル酸またはメタアクリル酸を直接重合することはできなかった。すなわち、必要な鎖へアクリル単位を導入するにはtert-ブチルアクリレートをベースにしたコポリマーを酸加水分解する追加の段階が必要である。

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明者は、制御されたフリーラジカル重合で製造された組成勾配(composition gradient)を有する一定の両親媒性コポリマーを使用すること、特にニトロオキシド法を使用することで上記問題すなわちランダム共重合体の効率低下の問題およびブロック共重合体製造の高コストの問題が有効に解決できるということを発見した。

【0018】

最近、両親媒性コポリマー(スチレン/アクリル酸型)へ直接アクセスできるルートを開いたニトロオキシド経由の制御されたフリーラジカル重合でアクリル酸モノマーの重合を制御する方法が報告された(下記文献参照)。

30

【非特許文献3】Macromolecules, 2003, 36, 8260-8267

【0019】

ここで使用する重合プロセスでは重合開始時に親水性モノマーと疎水性モノマーとが同時に反応装置に導入される。2つのモノマーの初期比率を慎重に選択することによってこの重合プロセスで組成勾配を有する両親媒性コポリマーが得られる。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の第1の対象は、少なくとも2つのモノマーから成る組成勾配(composition gradient)を有するコポリマーの、乳化重合法での安定化剤としての使用であって、上記の少なくとも2つのモノマーはコポリマーを構成するモノマー全体に対して少なくとも55モル%の親水性モノマー(M1)とコポリマーの45モル%以下の疎水性モノマー(M2)とを含み、上記コポリマーが少なくとも一種のモノマーMiを含み、ポリマー鎖上の任意の標準化(standardized)位置xでMiに遭遇する確率がゼロでないことを特徴とする使用にある。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

「組成勾配(composition gradient)を有するコポリマー」とは鎖に沿ってモノマー組成が局所的に連続的に変わるコポリマーを意味し、従って、局所組成が鎖に沿って不連続に変わるブロック共重合体とは区別され、さらに、組成が連続的に変化しないランダム共重合体とも異なる。従って、組成勾配を有するコポリマーはブロック共重合体またはランダム共重合体とは異なる物理的および化学的性質を有している。

50

【0022】

上記の組成勾配を有するコポリマーが高分子量または非高分子量の界面活性剤から選択される少なくとも一種の通常の界面活性剤との混合物の形で乳化重合の安定化剤として使用される場合も本発明の範囲を逸脱するものではない。こうした界面活性剤の例としてはラウリル硫酸ナトリウム(SLS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(NaDDBS)または上記ランダム共重合体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

本発明はさらに、組成勾配を有する両親媒性コポリマーを得るための具体的な重合プロセス条件にも関するものである。この両親媒性コポリマーの界面活性剤活性はスチレン、アクリルまたはメタアクリルモノマーの乳化重合の例で示す。

10

以下で説明するように、組成勾配を有するコポリマーを得るための重合方法は種々あるが、特にバッチ方式の共重合プロセスまたは半連続重合プロセス(すなわち、モノマーの1つを重合媒体中に連続的または非連続的に加える)を使用することができる。

【0024】

(1) バッチプロセスの場合、組成勾配を有するコポリマーの形成は2つのモノマーの反応性比と初期混合物中でのコモノマーの濃度とに依存する。従って、これを自然発生的な組成勾配とよぶことにする。これは反応性比が大きく異なるモノマーペアの場合に相当する。例としてはアクリレート/メタクリレートとスチレン/n-ブチルアクリレートとのペアを挙げることができる。

20

【0025】

(2) 半連続プロセスの場合には、モノマーの中の1つの添加で組成勾配を有するコポリマーの形成が促進される。この重合プロセスは使用するモノマーが類似した反応性比を有する場合に特に適用できる(下記文献参照)。これを強制された組成勾配を有するコポリマーということにする。

【非特許文献4】J. Phys. Org. Chem. 2000, 13, 775-786, Macromolecules 1998, 31, 5582-5587

30

【0026】

合成法としてバッチ式を使用した場合でも半連続式を使用した場合でも、勾配特性はモノマーの反応性比の差が大きくなるほどそれに比例して大きくなるということは明らかである。

【0027】

本発明の組成勾配を有するコポリマーは本出願人の国際特許出願第WO 04/055 071号公報に記載のバッチ法で合成できる。

【0028】

上記の問題の解決法を探す過程で、本発明者は親水性モノマー(M1a)としてのアクリル酸と疎水性モノマー(M2)としてのスチレンとをベースにした組成勾配を有する両親媒性コポリマーのファミリーに到達した。

40

【0029】

しかし、疎水性モノマー(M2)をアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、スチレンまたはビニルモノマーから選択し、イオン性親水性モノマー(M1a)をエチレン性カルボン酸、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸またはフマル酸から選択した場合も本発明の範囲を逸脱するものではない。さらに、中性またはカチオン性の親水性モノマー(M1b)が存在する場合が排除されるものではなく、このモノマーはイオン性親水性モノマー(M1a)に対して最大で50重量%の比率で導入できる。

【0030】

中性またはカチオン性の親水性モノマー(M1b)は(アルコキシ)ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、(アルコキシ)ポリアルキレングリコール(メタ)アクリルアミド、不飽和カルボン酸アミド、例えばアクリルアミドまたはメタクリルアミド系、N-置換されたその誘導体、ビニル結合を有するカルボン酸無水物、例えば無水マレイイン酸または無水フマル酸、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートまたはハロゲ

50

ン化トリアルキルアンモニウムアルキル(メタ)アクリレートの中から選択できる。

【0031】

疎水性モノマーがスチレンで、親水性モノマーがアクリル酸である上記本出願人の記載の場合には、2つのモノマーの反応性比(reactivity ratios)の値の差($r_{st} = 0.72$ および $r_{AA} = 0.27$)を考慮すると、反応開始時に混合物の共沸組成物条件を大きく超える条件下、すなわち、アクリル酸のモル分率(f_{AA})が28%以上となる条件下で得られるコポリマーは組成勾配を有する(下記文献参照)。

【非特許文献5】Macromol. Chem. Phys. 2003, 204, 2055-2063

【0032】

本発明の組成勾配を有するコポリマーは3000~10000 g/モル、好ましくは5000~7000 g/モルの数平均質量(M_n)を有し、多分散性指数は1.1~2.5の間、好ましくは1.1~2である。

【0033】

本発明の1つの好ましい態様では、組成勾配を有するコポリマーが重合させられるモノマーの全重量に対して1~10重量%、好ましくは3~6重量%使用される。

以下の本発明の実施例が本発明の範囲を制限するものではない。

【実施例】

【0034】

実施例1

組成勾配を有するスチレン/アクリル酸コポリマーの合成

本発明のコポリマーを以下の標準的処方に従って調製した。速度可変式攪拌モーター、試薬を導入するための入口と、酸素を追い出すための不活性ガス、例えば窒素を導入するためのライン、測定プローブ(例えば温度測定用)およびオイルバスから成る加熱系を備えた250mlのガラス反応装置中に、室温(以下から成る溶液)で、下記から成る溶液を導入した:

【0035】

スチレン(Aldrich、純度99%) (以下「St」と記載)

アクリル酸(Aldrich) (以下「AA」と記載)

1,4-ジオキサン(Aldrich、合成用) (以下「Diox」と記載)

2-メチル-2-[N-tert-ブチル-N-(ジエトオキシホスホリル-2,2-ジメチルプロピル)アミノオキシ]プロピオン酸(Arkema、純度99%) (以下「Alkox」と記載)

N-tert-ブチル-N-(1-ジエチルホスホノ-2,2-ジメチルプロピル)ニトロオキシド(Arkelma、純度85%) (以下「SG1」と記載)

【0036】

導入するアルコキシアミンの量はコポリマーの標的モル質量に依存する。使用した出発材料の量は下記の表に示してある。

室温で300回転数/分で攪拌しながら窒素を5分間スパージングして脱気した。次いで、2バールの圧力を加え、反応装置の温度を120℃にセットした。

反応装置の温度が90℃に達した時を重合のゼロ時間として選択した。サンプルを定期的に採取し、氷浴に入れて重合を止めた。各モノマーの各時間での変換度を¹H NMRで決定した。

【0037】

目標とする全モル変換度(一般に80/85%)に達した時に、コポリマー溶液を室温に冷やし、回収した。

各実験条件は以下の表にまとめてある。この表で、

(1)m(AA)o、m(St)oおよびm(diox)oはそれぞれ材料のアクリル酸、スチレンおよびジオキサンの最初の質量(グラム)を表す。

(2)目標Mnはコポリマーの目標数平均モル質量(グラム/モルで表示)を表す。

(3)tは重合時間(分で表示)である。

(4)FAA、MnおよびIpはコポリマー中のアクリル酸、コポリマーの全モル組成、

10

20

30

40

50

数平均モル質量（グラム／モル）およびコポリマー鎖の多分散度指数である。

【0038】

【表1】

ポリマー	m(AA) ₀ (g)	m(St) ₀ (g)	m(diox) ₀ (g)	目標 Mn (g/mol)	%モル SG1/ Alkox	t (分)	FAA	Mn (g/mol)	Ip
1	20.7	30	139	11500	5	240	0.39	8400	1.21
2	110	40	500	10500	5	180	0.63	6000	1.30
3	167.5	103	400	10000	0	90	0.55	6200	1.21
4	32	11.5	145	10500	5	50	0.54	3600	1.22
5	32	11.5	145	5500	5	180	0.64	3600	1.25
6	32	11.5	145	10500	5	480	0.67	6600	1.49
7	32	11.5	145	15700	5	480	0.67	8500	1.49
8	110	40	500	10500	5	480	0.67	6500	1.53

【0039】

実施例2

組成勾配を有するスチレン/アクリル酸コポリマーの、スチレンの乳化重合での界面活性剤としての使用

実施例2A

この実施例では、唯一の乳化界面活性剤としてスチレン/アクリル酸コポリマーを6重量%使用して、70℃でバッチで、25%の固形物を含むスチレンラテックスを合成した。

先ず最初に下記の溶液を調製した：

100gの水、

0.12 gのNaHCO₃、[NaHCO₃]aq = 0.012 モル/リットル

2.4 gの実施例1で調製した組成勾配を有するスチレン/アクリル酸コポリマー

1N規定の水酸化ナトリウム溶液（その量はコポリマーの酸基を全て中和するのに使用するコポリマーの関数で調節する。コポリマーのグラム当りの酸基の数は0.1N規定の水酸化ナトリウム溶液を用いて予め決定した）

【0040】

この溶液を70℃に20分間加熱し、0.1N規定度の水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを10に調節した。

速度可変式攪拌モーター、試薬を導入するための入口と、酸素を追い出すための不活性ガス、例えば窒素を導入するためのライン、測定プローブ（例えば温度測定用）、蒸気の還流凝縮系および熱交換流体を循環して反応装置の内容物を加熱/冷却するジャケットを備えた250mlのガラス反応装置中に、室温で上記で調製した水溶液を導入した。溶液を300回転数/分で攪拌しながら、70℃に加熱し、窒素でスパージングして脱気した。

【0041】

別に、40gのスチレンを45分間、窒素でスパージングして脱気し、70℃に上記溶液に加えた。反応媒体を70℃で15分間攪拌し、0.18gの過硫酸カリウムK2S₂O₈]aq = 0.006mol/1）。重合時間ゼロは反応装置に開始剤溶液を添加した時に対応する。重合は70℃、300回転数/分で3時間攪拌して実行した。各サンプルを定期的に採取し、氷浴中に付けて反応を止めた。各サンプルを動的光散乱(DLS)で分析し、変換度は重量測定で決定した。各実施例の結果は下記の表にまとめた。

【0042】

(1) MnおよびFMはそれぞれコポリマーの数平均モル質量（グラム/モル）およびコポリ

10

20

30

40

50

マー中のアクリル酸の全モル組成であり、

(2) Z(ラテックスの平均粒径、nm)は動的光散乱(DLS)で決定した。

【表2】

ポリマー	Mn (g/mol)	FAA	Z(nm) (DLS)	ラテックスの 目視観察
1	8400	0.39	nd	沈降
4	3600	0.54	160	沈降
5	3600	0.64	130	安定
3	6200	0.55	180	安定
6	6600	0.67	100	安定
7	8500	0.67	120	安定

nd = 測定せず

【0043】

実施例2B

この実施例では、唯一の乳化界面活性剤として3重量%の組成勾配を有するスチレン/アクリル酸コポリマーを使用して、70℃でモノマーを連続添加して、45%の固形物を含するスチレンラテックスの合成した。

先ず最初に下記の溶液を調製した：

44gの水、

0.055 gのNaHCO₃、[NaHCO₃]aq = 0.012 mol / 1

1.37 gの実施例1で調製した組成勾配を有するスチレン/アクリル酸コポリマー1N規定の水酸化ナトリウム溶液（その量はコポリマーの酸基を全て中和するのに使用するコポリマーの閑数で調節する。コポリマーのグラム当りの酸基の数は0.1N規定の水酸化ナトリウム溶液を用いて予め決定した）

この溶液を70℃に20分間加熱し、0.1N規定度の水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを10に調節した。

【0044】

速度可変式攪拌モーター、試薬を導入するための入口と、酸素を追い出すための不活性ガス、例えば窒素を導入するためのライン、測定プローブ（例えば温度測定用）、蒸気の還流凝縮系および熱交換流体を循環して反応装置の内容物を加熱/冷却するジャケットを備えた250mlのガラス反応装置中に、室温で上記で調製した水溶液を導入した。溶液を300回転数/分で攪拌しながら、70℃に加熱し、窒素でスパージングして脱気した。

【0045】

別に、45.5gのスチレンを45分間、窒素でスパージングして脱気し、ペリスタル型ポンプを使用して連続的に4時間で上記溶液に加えた。スチレンの添加開始時から、0.06gの過硫酸カリウムK₂S₂O₈を加えた（[K₂S₂O₈]aq = 0.006mol / 1）。重合時間ゼロは反応装置に開始剤溶液を添加した時に對応する。重合は70℃、300回転数/分で4時間攪拌して実行し、開始剤の追加量を添加し、さらに1時間同じ条件で続けた。サンプルは反応終了時に採取し、氷浴で冷却して反応を止めた。このサンプルを動的光散乱(DLS)で分析し、変換度は重量測定で決定した。この実施例の結果は下記の表にまとめた。

【0046】

MnおよびFAAはそれぞれコポリマーの数平均モル質量（グラム/モル）およびコポリマーのアクリル酸の全モル組成であり、

Z(ラテックスの平均粒径、nm)は動的光散乱(DLS)で求めた。

10

20

30

40

50

【0047】

【表3】

ポリマー	Mn (g/mol)	FAA	Z(nm) (DLS)	ラテックスの 目視観察
8	6500	0.67	160	安定

【0048】

10

実施例3（実施例2Bの比較例）スチレン/アクリル酸ランダム共重合体の、スチレンの乳化重合での界面活性剤としての使用

この実施例では、単一の界面活性剤としてスチレン/アクリル酸ランダム共重合体を使用して、70°Cでモノマーを連続添加して45%の固形物を含むスチレンラテックスを合成する。

テストしたランダム共重合体はJONCRYLR 682とJONCRYLR 683で、Johnson Polymer社の資料に基のこれらJ682およびJ683の特性は下記の表に示してある。

【0049】

20

【表4】

コポリマー	J682	J683
重量平均モル質量 (g/mol)	1750	8700
酸基の数 (固体で)	238	166

【0050】

モノマーに対してコポリマーを3重量%（25重量%）使用した場合の各溶液は下記から調製した：

50g(70g)の水、

30

0.055g(0.045g)のNaHCO₃、[NaHCO₃]aq = 0.012 mol/l

1.37g(11.4g)のスチレン/アクリル酸コポリマー

1N規定の水酸化ナトリウム溶液（その量はコポリマーの酸基を全て中和するのに使用するコポリマーの分子量で調節する。コポリマーのグラム当りの酸基の数は0.1N規定の水酸化ナトリウム溶液を用いて予め決定した）

この溶液を70°Cで20分間加熱し、0.1N規定の水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを10にさせた。次に、溶液を70°Cでさらに30分、さらに80°Cで20分加熱した。

速度可変式攪拌モーター、試薬を導入するための入口と、酸素を追い出すための不活性ガス、例えば窒素を導入するためのライン、測定プローブ（例えば温度測定用）、蒸気の還流凝縮系および熱交換流体を循環して反応装置の内容物を加熱/冷却するジャケットを備えた250mlのガラス反応装置中に室温で上記で調製した水溶液を導入した。溶液を300回転数/分で攪拌しながら、70°Cに加熱し、窒素で45分間、スパージングして脱気した。

【0051】

40

別に、45.5gのスチレンを45分間、窒素でスパージングして脱気し、ペリスタル型ポンプを使用して連続的に4時間で上記溶液に加えた。スチレンの添加開始時から0.09g(0.075g)の過硫酸カリウムK₂S₂O₈を加えた([K₂S₂O₈]aq = 0.006mol/l)。重合時間ゼロは反応装置に開始剤溶液を添加した時に對応する。

重合はスチレンを添加し、70°C、300回転数/分で4時間攪拌して行い、追加量の開始剤を添加してさらに1時間同じ条件で続けた。サンプルは反応終了時に採取し、氷浴で冷却して反応を止めた。このサンプルを動的光散乱(DLS)で分析し、変換度は重量測定で

50

決定した。この実施例の結果は下記の表にまとめた。

Z(ラテックスの平均粒径、nm)は動的光散乱(DLS)で求めた。

【0052】

【表5】

ポリマー	重量% ポリマー/St	Z(nm) (DLS)	ラテックスの目 視観察
8	3	155	安定
J683	3	nd	不安定
J682	3	nd	不安定
J683	25	220	安定

nd=測定せず

「ポリマー8」は本発明の実施例。

【0053】

実施例4

組成勾配を有するスチレン/アクリル酸コポリマー、アクリル酸ブチルの乳化重合の界面活性剤としての使用

この実施例では、唯一の乳化界面活性剤としてスチレン/アクリル酸コポリマーを5~20重量%使用して、モノマーの連続添加で70度、25%の固形物を含むブチルアクリレートラテックスを合成する。

先ず最初に下記溶液を調製した:

45~100gの量

0.12gのNaHCO₃、[NaHCO₃]aq = 0.012mol / 1

実施例1で調製した組成勾配を有するスチレン/アクリル酸コポリマーの所定量

1N規定の水酸化ナトリウム溶液(その量はコポリマーの酸基を全て中和するのに使用するコポリマーの閾数で調節する。コポリマーのグラム当りの酸基の数は0.1N規定の水酸化ナトリウム溶液を用いて予め決定した)

この溶液を70度20分間加熱し、0.1N規定の水酸化ナトリウム溶液を添加してpHを10に合せた。

【0054】

速度可変式攪拌モーター、試薬を導入するための入口と、酸素を追い出すための不活性ガス、例えば窒素を導入するためのライン、測定プローブ(例えば温度測定用)、蒸気の還流凝縮系および熱交換流体を循環して反応装置の内容物を加熱/冷却するジャケットを備えた250mlのガラス反応装置中に室温で上記で調製した水溶液を導入した。溶液を300回転数/分で攪拌しながら、70度に加熱し、窒素で45分間、スパージングして脱気した。

別に、40gのアクリル酸ブチルを45分間、窒素でスパージングして脱気し、ペリスタル型ポンプを使用して連続的に4時間で上記溶液に加えた。モノマーの添加開始時から0.18gの過硫酸カリウムK₂S₂O₈を加えた([K₂S₂O₈]aq = 0.006mol / 1)。重合時間ゼロは反応装置に開始剤溶液を添加した時に対応する。

【0055】

重合はモノマーを添加し、70度、300回転数/分で4時間攪拌して行い、追加量の開始剤を添加してさらに1時間同じ条件で続けた。サンプルは反応終了時に採取し、氷浴で冷却して反応を止めた。このサンプルを動的光散乱(DLS)で分析し、変換度は重量測定で決定した。各実施例の結果は下記の表にまとめた。

MnおよびFAAはそれぞれコポリマーの数平均モル質量(グラム/モル)およびコポリマ

10

20

30

40

50

ーのアクリル酸の全モル組成であり、

Z (ラテックスの平均粒径、nm)は動的光散乱(DLS)で求めた。

【0056】

【表6】

ポリマー	Mn (g/mol)	FAA	重量% ポリマー-8	Z(nm) (DLS)	ラテックス の目視観察
8	6500	0.67	20	125	安定
8	6500	0.67	15	5	安定
8	6500	0.67	10	135	安定
8	6500	0.67	7.5	135	安定
8	6500	0.67	5	130	安定

【0057】

実施例5

組成勾配を有するスチレン-アクリル酸コポリマーの、メチルメタアクリレート/ブチルアクリレート混合物(35/65重量%)の乳化重合の界面活性剤としての使用

この実施例では、唯一の乳化界面活性剤として組成勾配を有するスチレン/アクリル酸コポリマーを3重量%使用して、モノマーの連続添加で、70°Cで、45%の固形物を含むメチルメタアクリレート/ブチルアクリレートラテックスを合成する。

【0058】

先ず最初に下記溶液を調製する：

44gの水、

0.055gのNaHCO₃、[NaHCO₃]aq = 0.012mol/l

1.37gの実施例1で調製した組成勾配を有するスチレン/アクリル酸コポリマー

1N規定の水酸化ナトリウム溶液(その量はコポリマーの酸基を全て中和するのに使用するコポリマーの閑数で調節する。コポリマーのグラム当りの酸基の数は0.1N規定の水酸化ナトリウム溶液を用いて予め決定した)

この溶液を70°Cで20分間加熱し、0.1N規定の水酸化ナトリウム溶液を添加してpHを10にした。

【0059】

速度可変式攪拌モーター、試薬を導入するための入口と、酸素を追い出すための不活性ガス、例えば窒素を導入するためのライン、測定プローブ(例えば温度測定用)、蒸気の還流凝縮系および熱交換流体を循環して反応装置の内容物を加熱/冷却するジャケットを備えた250mlのガラス反応装置中に室温で上記で調製した水溶液を導入した。溶液を300回転数/分で攪拌しながら、70°Cに加熱し、窒素で45分間、スパージングして脱気した。

別に、16gのメタクリル酸メチルと30gのアクリル酸ブチルの混合物を45分間、窒素でスパージングして脱気し、ペリスタル型ポンプを使用して連続的に4時間で上記溶液に加えた。モノマーの添加開始時から0.06gの過硫酸カリウムK₂S₂O₈を加えた([K₂S₂O₈]aq = 0.006mol/l)。重合時間ゼロは反応装置に開始剤溶液を添加した時に對応する。

【0060】

重合はモノマーを添加し、70°C、300回転数/分で4時間攪拌して行い、追加量の開始剤を添加してさらに1時間同じ条件で続けた。サンプルは反応終了時に採取し、氷浴で冷却して反応を止めた。このサンプルを動的光散乱(DLS)で分析し、変換度は重量測定で決定した。各実施例の結果は下記の表にまとめた。

MnおよびFAAはそれぞれコポリマーの数平均モル質量(グラム/モル)およびコポリマ

10

20

30

40

50

ーのアクリル酸の全モル組成であり、

Z (ラテックスの平均粒径、nm)は動的光散乱(DLS)で求めた。

【0061】

【表7】

ポリマー	Mn (g/mol)	FAA	Z(nm) (DLS)	ラテックス の目視観察
8	6500	0.67	200	安定

10

【0062】

実施例6(実施例5の比較例)

スチレン/アクリル酸ランダム共重合体の、メチルメタアクリレート/ブチルアクリレート混合物(35/65重量%)の乳化重合の界面活性剤としての使用

この実施例では、唯一の界面活性剤としてスチレン/アクリル酸ランダム共重合体(実施例3のJ682とJ683)を使用して、モノマーの連続添加で、70°で、45%の固形物を含むメタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル混合物のラテックスを合成する。

モノマーに対してコポリマーを3重量%(25%)使用した。一方、溶液は下記を調製した:

50g(10g)の水、

20

0.055g(0.045g)のNaHCO₃、[NaHCO₃]aq = 0.012mol / 1

1.37g(11.4g)のスチレン/アクリル酸コポリマー

1N規定の水酸化ナトリウム溶液(その量はコポリマーの酸基を全て中和するのに使用するコポリマーの閑数で調節する。コポリマーのグラム当りの酸基の数は0.1N規定の水酸化ナトリウム溶液を用いて予め決定した)

この溶液を70°で20分間加熱し、0.1N規定の水酸化ナトリウム溶液を添加してpHを10にした。それから溶液を70°でさらに30分間、次に80°で20分間加熱した。

【0063】

速度可変式攪拌モーター、試薬を導入するための入口と、酸素を追い出すための不活性ガス、例えば窒素を導入するためのライン、測定プローブ(例えば温度測定用)、蒸気の還流凝縮系および熱交換流体を循環して反応装置の内容物を加熱/冷却するジャケットを備えた250mlのガラス反応装置中に室温で上記で調製した水溶液を導入した。溶液を300回転数/分で攪拌しながら、70°に加熱し、窒素で45分間、スパージングして脱気した。

30

別に、16gのメタクリル酸メチルと30gのアクリル酸ブチルの混合物を45分間、窒素でスパージングして脱気し、ペリスタル型ポンプを使用して連続的に4時間で上記溶液に加えた。モノマーの添加開始時から0.09g(0.075g)の過硫酸カリウムK₂S₂O₈を加えた([K₂S₂O₈]aq = 0.006mol / 1)。重合時間ゼロは反応装置に開始剤溶液を添加した時に対応する。

【0064】

重合はモノマーを添加し、70°、300回転数/分で4時間攪拌して行い、追加量の開始剤を添加してさらに1時間同じ条件で続けた。サンプルは反応終了時に採取し、氷浴で冷却して反応を止めた。このサンプルを動的光散乱(DLS)で分析し、変換度は重量測定で決定した。各実施例の結果は下記の表にまとめた。

40

Z (ラテックスの平均粒径、nm)は動的光散乱(DLS)で求めた。

【0065】

【表8】

ポリマー	重量% ポリマー/モノマ ー	Z (nm) (DLS)	ラテックス の目視観察
8	3	200	安定
J683	3	nd	不安定
J682	3	nd	不安定
J683	25	nd	不安定

nd = 測定せず

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/014169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F2/38 C08F220/00 C08F2/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/055071 A (ATOFINA; GUERRET, OLIVIER) 1 July 2004 (2004-07-01) the whole document	1-15
A	MATYJASZEWSKI K ET AL: "GRADIENT COPOLYMERS BY ATOM TRANSFER RADICAL COPOLYMERIZATION" JOURNAL OF PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, WILEY, GB, vol. 13, 2000, pages 775-786, XP009027123 ISSN: 0894-3230 the whole document	1-15
A	DE 196 02 538 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE; MAX-PLANCK-INSTITUT, 55128 MAINZ, DE) 31 July 1997 (1997-07-31) cited in the application the whole document	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 April 2006	11/04/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Gold, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/014169

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 838 653 A (RHODIA CHIMIE) 24 October 2003 (2003-10-24) cited in the application the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
FR/EP2005/014169

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 2004055071	A	01-07-2004	AU CA CN EP FR US	2003296815 A1 2509828 A1 1738841 A 1583781 A1 2848557 A1 2006058467 A1	09-07-2004 01-07-2004 22-02-2006 12-10-2005 18-06-2004 16-03-2006
DE 19602538	A1	31-07-1997	WO EP US	9727222 A1 0876404 A1 6218468 B1	31-07-1997 11-11-1998 17-04-2001
FR 2838653	A	24-10-2003	AU EP WO US	2003246819 A1 1494795 A2 03090916 A2 2005245650 A1	10-11-2003 12-01-2005 06-11-2003 03-11-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,L,R,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ルファイ , カトリーヌ

フランス国 94140 アルフォルヴィル ケ ジャン パブテスト クレメン 16 ピス

(72)発明者 シャルリュー , ベルナデット

フランス国 94300 ヴァンサンヌ リュ デュ リュテナン エス 13

F ターム(参考) 4C083 AD091 AD092 CC01 EE07 FF01

4J011 KA02 KA07 KB14 KB19

4J100 AB02Q AJ02P AJ08P AJ09P AK31R AK32R AL02Q AL08R AM15R AM21R

BA04R BA08R BA31R BA32R CA04 CA05 DA00 DA01 JA15