

(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2005-511805

(P2005-511805A)

(43) 公表日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 224/00	C08F 224/00	4J002
C08F 220/00	C08F 220/00	4J026
C08F 226/00	C08F 226/00	4J100
C08F 269/00	C08F 269/00	
C08F 271/00	C08F 271/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-549405 (P2003-549405)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年11月27日 (2002.11.27)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月26日 (2004.5.26)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/038338		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02003/048220		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成15年6月12日 (2003.6.12)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/334, 392		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成13年11月30日 (2001.11.30)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100060782
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), BR, CA, JP		弁理士 小田島 平吉
		(72) 発明者	ブランデンバーグ, チャールズ・ジエイ
			アメリカ合衆国デラウェア州19711ニ
			ューアーク・ラングウオータードライブ5
			10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチレンラクトンのグラフトコポリマーおよびメチレンラクトンの乳化重合方法

(57) 【要約】

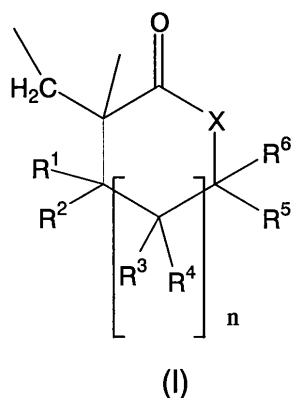
本発明は、 - メチレン - - ブチロラクトンなどの - メチレンラクトン (ラクタム) モノマーを含んでなる弾性アクリルグラフトポリマー、およびかかるポリマーと熱可塑性マトリックス樹脂とのブレンドを開示する。本発明は、 - メチレン - - ブチロラクトンなどの - メチレンラクトン (ラクタム) モノマーを含んでなる硬質の非弾性アクリルグラフトポリマー、およびかかるポリマーと熱可塑性マトリックス樹脂とのブレンドもまた開示する。本発明はさらに、 - メチレン - - ブチロラクトンなどの - メチレンラクトン (ラクタム) モノマーを乳化重合する一般的な方法、およびそのコポリマーを開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- メチレンラクトン（ラクタム）モノマーから誘導される、式 I :

【化 1】



10

(式中、nは、0、1、または2であり；

Xは、- O - または - NR⁹ - であり；そして

R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁹、R³のそれぞれ、およびR⁴のそれぞれが独立して、水素、官能基、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである）
 によって表される、少なくとも1種類の第1ポリマー反復単位を含んでなるアクリルコポリマー。

20

【請求項 2】

少なくとも1種類の追加のポリマーまたはコポリマーをさらに含んでなる、請求項1に記載のアクリルコポリマー。

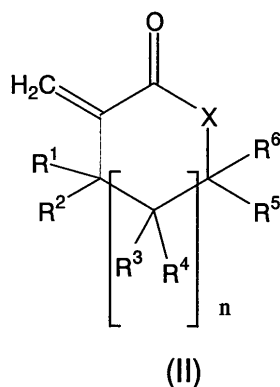
【請求項 3】

コポリマーが、場合により架橋されているコアと、場合により架橋されている少なくとも1つのシェルとを含んでなり、前記コアおよび前記シェルが：

30

(a) 式 II :

【化 2】



40

(式中、nは、0、1、または2であり；

Xは、- O - または - NR⁹ - であり；そして

R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁹、R³のそれぞれ、およびR⁴のそれぞれが独立して、水素、官能基、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである）
 によって表される、少なくとも1種類の - メチレンラクトン（ラクタム）モノマーから

50

誘導されるポリマーまたはコポリマー、

(b) 少なくとも1種類の他のフリーラジカル重合性モノマーから誘導されるポリマーまたはコポリマー、

(c) 式 I I によって表される、少なくとも1種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーおよび少なくとも1種類の他のフリーラジカル共重合性モノマーから誘導されるコポリマー、

(d) 少なくとも1種類の共役ジオレフィンモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー、

(e) 少なくとも1種類のビニルモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー、および

(f) 少なくとも1種類の共役ジオレフィンモノマーおよび1種類のビニルモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー

よりなる群から選択されるポリマーから製造される、請求項1に記載のアクリルコポリマー。

10

【請求項4】

(i) コアポリマー約1～約99重量部、

(ii) 少なくとも1つの中間シェルポリマー約0～約99重量部、および

(iii) 外部シェルポリマー約1～約99重量部

を含んでなる、請求項3に記載のアクリルコポリマー。

【請求項5】

20

中間シェルが：

(a) 式 I によって表される、少なくとも1種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーから誘導されるポリマー、

(b) 少なくとも1種類のフリーラジカル重合性モノマーから誘導されるポリマー、

(c) 式 I によって表される、少なくとも1種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーおよび少なくとも1種類の他のフリーラジカル共重合性モノマーから誘導されるポリマー、

(d) 少なくとも1種類の共役ジオレフィンモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー、

(e) 少なくとも1種類のビニルモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー、および

(f) 少なくとも1種類の共役ジオレフィンモノマーおよび1種類のビニルモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー

よりなる群から選択されるポリマーから製造される、請求項4に記載のアクリルコポリマー。

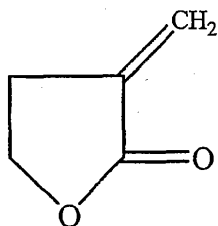
30

【請求項6】

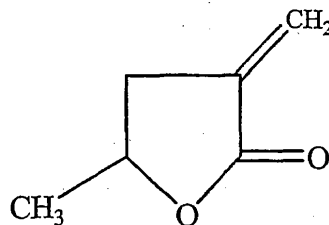
コアポリマー、中間シェルポリマーおよび外部シェルポリマーは、式(III)の -メチレン- -ブチロラクトン、式(IV)の -メチル- -メチレン- -ブチロラクトン、およびフリーラジカル重合によって重合することができる少なくとも1種類の他のモノマーのポリマーから独立して選択される、請求項4に記載のアクリルコポリマー。

40

【化 3】



(III)



(IV)

10

【請求項 7】

中間シェルが、 $-125 \sim 25$ のガラス転移温度を有する、請求項 5 に記載のアクリルコポリマー。

【請求項 8】

(a) 重合されたブタジエンまたはブタジエン-コポリマー上に -メチレン- -ブチロラクトンまたは -メチル- -メチレン- -ブチロラクトンをグラフト重合して、ラテックスを形成させるステップと、

(b) 得られたラテックスを凝固、凍結乾燥または噴霧乾燥により単離するステップとの連続ステップを含んでなるアクリルコポリマーの製造方法。

20

【請求項 9】

架橋 -メチレン- -ブチロラクトンまたは -メチル- -メチレン- -ブチロラクトンコポリマーの製造方法であって、 -メチレン- -ブチロラクトンまたは -メチル- -メチレン- -ブチロラクトンを乳化重合することを含んでなる方法。

【請求項 10】

(a) 水性媒体中の該モノマーを連鎖移動剤および界面活性剤と接触させるステップと、

(b) ステップ (a) の生成物に開始剤を添加して、ポリマーエマルジョンを生成させるステップと、

(c) ステップ (b) で生成された前記ポリマーエマルジョンを凝固させて、ポリマー生成物を得るステップと

を含んでなる、式 (I) の少なくとも 1 種類のモノマーの重合方法。

30

【請求項 11】

式 (I) の少なくとも 1 種類のモノマーを少なくとも 1 種類の他のフリーラジカル重合性モノマーと共重合する方法であって、

(a) 水性媒体中の前記モノマーを連鎖移動剤および界面活性剤と接触させるステップと、

(b) ステップ (a) の生成物に開始剤を添加して、ポリマーエマルジョンを生成させるステップと、

(c) ステップ (b) の前記ポリマーエマルジョンを凝固させて、ポリマー生成物を得るステップとを含んでなる方法。

40

【請求項 12】

モノマーが、式 (II) の -メチレン- -ブチロラクトンである、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

モノマーが、式 (III) の -メチル- -メチレン- -ブチロラクトンである、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

モノマーが、式 (I) の -メチレン- -ブチロラクトンおよびメチルメタクリレートである、請求項 11 に記載の方法。

50

【請求項 15】

モノマーが、式 (I I) の -メチレン- -ブチロラクトンおよび塩化ビニルである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】

モノマーが、式 (I I) の -メチレン- -ブチロラクトンおよび式 (I I I) の -メチル- -メチレン- -ブチロラクトンである、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 17】

連鎖移動剤がチオグリコール酸 2 - エチルヘキシルであり、界面活性剤がジオクチルスルホコハク酸塩であり、開始剤が過硫酸カリウムであり、かつ凝固剤が $MgSO_4$ である、請求項 12、13、14、15、または 16 に記載の方法。

10

【請求項 18】

連鎖移動剤が、メルカプタン、ポリメルカプタン、およびポリハロゲン化合物よりなる群から選択される、請求項 10 または 11 に記載の方法。

【請求項 19】

界面活性剤が、アルキル、アリール、アルカリル、およびアラ - アルキルスルホン酸塩、硫酸塩およびポリエーテル硫酸塩のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、エトキシ化脂肪酸、エステル、アルコール、アミン、アミド、アルキルフェノール類、複合体有機リン酸、ならびにそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩よりなる群から選択される、請求項 10 または 11 に記載の方法。

【請求項 20】

開始剤が、熱開始剤、アゾ型開始剤、過硫酸塩、ペルオキシ硫酸塩、および酸化還元型開始剤よりなる群から選択される、請求項 10 または 11 に記載の方法。

20

【請求項 21】

熱開始剤が、有機過酸化物、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化 t - ブチル、ジ - t - ブチルヒドロペルオキシド、および過酸エステルよりなる群から選択され；酸化還元型開始剤が、過酸化水素、t - ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、およびジイソプロピル - ベンゼンヒドロペルオキシドよりなる群から選択されるヒドロペルオキシドと、重亜硫酸、メタ重亜硫酸、またはヒドロ亜硫酸ナトリウム、カリウムもしくはアンモニウム、二酸化硫黄、ヒドラジン、鉄 (I I) 塩、イソアスコルビン酸、およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムよりなる群から選択される還元剤とよりなる群から選択される、請求項 20 に記載の方法。

30

【請求項 22】

凝固剤が、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、および塩化カルシウムよりなる群から選択される、請求項 10 または 11 に記載の方法。

【請求項 23】

式 (I) の少なくとも 1 種類のモノマーの重合方法であって、以下の連続ステップ：

(a) 反応容器内で、水性媒体中の前記モノマーを連鎖移動剤および界面活性剤と接触させるステップと、

(b) 前記反応容器の内容物を攪拌するステップと、

(c) 前記反応容器に開始剤を添加して、ポリマーエマルジョンを生成させるステップと、

40

(d) 約 60 ~ 100 に保たれた $MgSO_4$ の溶液と接触させることによって、前記ポリマーエマルジョンを凝固させて、ポリマー生成物を生成させるステップと、

(e) 凝固したポリマー生成物をフィルターを通して濾過するステップと、

(f) 場合により、前記ポリマーを洗浄するステップと、

(g) 場合により、前記ポリマーを乾燥させるステップと

を含んでなる方法。

【請求項 24】

1 つもしくはそれ以上の熱可塑性ポリマー、および熱可塑性ポリマーとアクリルコポリマーの総重量を基準にして請求項 3 に記載のアクリルコポリマー約 1 重量% ~ 約 80 重量

50

を含んでなる、熱可塑性ポリマー組成物。

【請求項 25】

多層アクリルポリマーが、

(a) (i) 式 I の少なくとも 1 種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーから誘導されるポリマー、

(ii) 少なくとも 1 種類の他のフリーラジカル重合性モノマーから誘導されるポリマー、および

(iii) 式 I の少なくとも 1 種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーおよび少なくとも 1 種類の他のフリーラジカル重合性モノマーから誘導されるポリマーから選択される、場合により架橋されるポリマーから製造されるコアと、

10

(b) (i) 式 I によって表される、少なくとも 1 種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーから誘導されるポリマー、

(ii) 少なくとも 1 種類の他のフリーラジカル重合性モノマーから誘導されるポリマー、および

(iii) 式 I の少なくとも 1 種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーおよび少なくとも 1 種類の他のフリーラジカル重合性モノマーから誘導されるポリマーから選択される、場合により架橋されるポリマーから製造される少なくとも 1 つのシェルと、を含んでなる、請求項 24 に記載の組成物。

【請求項 26】

多層アクリルポリマーが、フリーラジカル重合性モノマーの反復単位を含んでなる、請求項 25 に記載の組成物。

20

【請求項 27】

多層アクリルポリマーの第 1 ポリマー反復単位が、式 (II) の -メチレン- -ブチロラクトンである、請求項 24 に記載の組成物。

【請求項 28】

多層アクリルポリマーの第 1 ポリマー反復単位が、式 (III) のメチル-メチレン- -ブチロラクトンである、請求項 24 に記載の組成物。

【請求項 29】

熱可塑性ポリマーが、式 I の少なくとも 1 種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーから誘導されるポリマー；少なくとも 1 種類の他のフリーラジカル重合性モノマーから誘導されるポリマー；式 I の少なくとも 1 種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーと、少なくとも 1 種類の他のフリーラジカル重合性モノマーとから誘導されるポリマー；ポリアミド；ポリエステル；ポリカーボネート；ポリエーテル；ポリ塩化ビニル；ポリオレフィン；ポリスチレン；ポリアセタール；アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン樹脂；およびそれらの組み合わせよりなる群から選択される、請求項 24、25、26、27、または 28 に記載の組成物。

30

【請求項 30】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はすべて独立して、水素であるか、または炭素原子 1 ~ 6 個を含有するアルキルであり、X は -O- である、請求項 29 に記載の組成物。

40

【請求項 31】

n が 0 である、請求項 30 に記載の組成物。

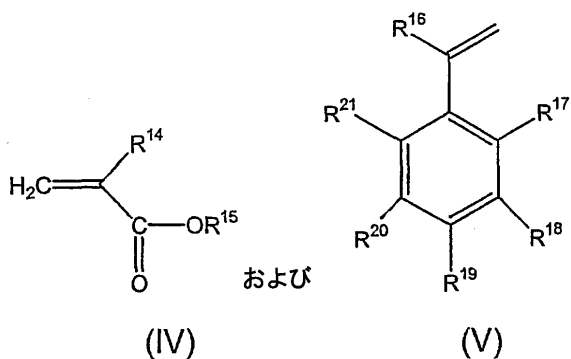
【請求項 32】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はすべて水素である、請求項 31 に記載の組成物。

【請求項 33】

フリーラジカル共重合性モノマーが、

【化 4】



10

(式中、 R^{14} が水素またはメチルであり、 R^{15} はヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、 R^{16} は水素またはメチルであり、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} はそれぞれ独立して、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基である)

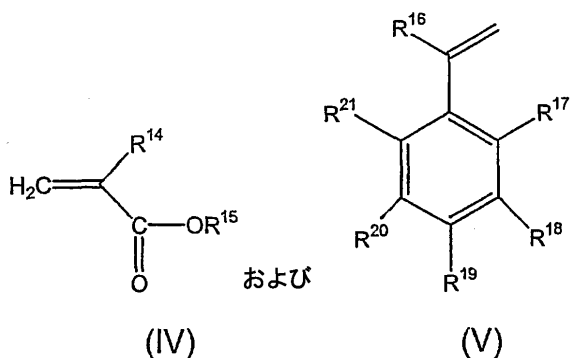
の1つもしくはそれ以上から誘導される、請求項29に記載の組成物。

20

【請求項34】

フリーラジカル共重合性モノマーが、

【化 5】



30

(式中、 R^{14} が水素またはメチルであり、 R^{15} はヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、 R^{16} は水素またはメチルであり、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} はそれぞれ独立して、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基である)

の1つもしくはそれ以上から誘導される、請求項24に記載の組成物。

40

【請求項35】

フリーラジカル共重合性モノマーが、メチルメタクリレート、および場合により他の共重合性モノマーから誘導される、請求項29に記載の組成物。

【請求項36】

フリーラジカル共重合性モノマーが、塩化ビニルから誘導される、請求項29に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、 -メチレン- -ブチロラクトン(MBL)などの -メチレンラクトン(ラクタム)から誘導される弾性アクリルグラフトポリマー、およびかかるポリマーと熱可塑性マトリックス樹脂とのブレンドに関する。

【0002】

本発明は、 -メチレン- -ブチロラクトン(MBL)などの -メチレンラクトン(ラクタム)から誘導される、硬質の非弾性アクリルグラフトポリマー、およびかかるポリマーと熱可塑性マトリックス樹脂とのブレンドに関する。

【0003】

本発明はさらに、 -メチレン- -ブチロラクトン(MBL)などの -メチレンラクトン(ラクタム)の一般的な乳化重合方法およびそのコポリマーに関する。 10

【背景技術】

【0004】

弾性アクリルグラフトポリマーは、アクリルコア材料の周りに弾性層および非弾性層を交互に形成させることを含んでなる、多層(multi-stage)連続重合技術によって製造される。かかる材料はしばしば、「コア/シェル粒子」または「コア/シェル強化剤」と呼ばれている。これらの弾性ポリマーは通常、得られたブレンドから成形される物品に靱性を付与するために、硬質の非弾性熱可塑性メタクリルマトリックス樹脂と混合される。適切に分散されると、弾性アクリルグラフトポリマーによって、加熱撓み温度、曲げ弾性率、引張り強さおよび引張伸びの重要な物理的性質のバランスを保ちながら、硬質マトリックス樹脂の衝撃強さが大幅に改善される。 20

【0005】

数多くの特許および文献で、多層乳化重合によって得られるポリマーの形態について述べられている。詳細な説明については、非特許文献1を参照のこと。特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7、特許文献8および特許文献9もまた参照のこと。上記の技術によって、段階的な(メタ)アクリルエマルジョンポリマーの製造に有用な、モノマー、乳化剤、グラフト結合用モノマー、架橋用モノマー、開始剤等が説明されている。

【0006】

ポリマーMBLは、高いガラス転移温度を特徴とするが、かなり脆い場合が多い。例えば、特許文献10および第1~3欄の説明、および非特許文献2を参照のこと。米国ペンシルベニア州フィラデルフィアのローム・アンド・ハース社(Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA, U.S.A.)から販売されているパラロイド(Paraloid)(登録商標)シリーズなどの市販のアクリルグラフトコポリマーを用いて、MBL含有ポリマーを強化することができる。しかしながら、強化に重要な基準は、マトリックスポリマーとコア/シェル粒子のシェルとの相溶性である。相溶性が乏しいと粒子の凝集が起こり、その結果、得られた成形品の物理的性質が不十分となる。このように、MBLを含有するマトリックス樹脂を強化するために、それらの他の優れた特性を損なうことなく、MBLから誘導される多層グラフトコポリマーを使用することができる場合には、有用な組成物が得られるだろう。さらに、MBL含有グラフトコポリマーの外部シェルに官能基を組み込み、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ABS型ポリマー、ポリアセタール、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、それらのブレンドおよびそれらの混合物など、他の熱可塑性ポリマーとの相溶性を向上させることができる。 30 40

【0007】

本発明の他の態様は、MBLから、硬質の非弾性架橋ポリマーを製造する方法である。これらのポリマーは、一定粒径を有し、ナノサイズ(約500ナノメートル未満)の、予備成形された、高ガラス転移温度(T_g)のアモルファス「充填剤」材料としての役割を果たす。熱可塑性樹脂と適切にブレンドされた場合には、得られた材料は、熱可塑性樹脂のみと比較して、かなり高い加熱撓み温度を示す。 50

【0008】

本発明はさらに、MBLベースのホモポリマーおよびコポリマーを製造するための乳化重合法を開示する。一般的な乳化重合法は、非特許文献3および非特許文献4に記述されている

【0009】

エーデルマン (Adelman) による特許文献11の実施例10に、1/6 (w/w) の、 α -ビス-トリフルオロメチルMBL/アクリロニトリルコポリマーの乳化重合による合成が教示されている。しかしながら、それより高いMBL含有量のコポリマーおよびMBLホモポリマーの乳化重合による合成については教示されていない。乳化重合の特有の特徴は、モノマーの比を反応中に容易に調節することができることである。詳細な説明については、非特許文献5を参照のこと。さらに、反応熱、粒径、分子量、および分子量分布は、注意深く制御される。本発明の範囲内で、MBLコア/シェルラテックスは、所望の比でMBLコポリマーラテックスと容易に混合することができ、次いで共に凝固することができる。これらは通常、乳化による、例えばアクリロニトリル/ブタジエン/スチレンベースのポリマーの製造において行われるが (非特許文献6参照)、MBLベースのホモポリマーおよびコポリマーの製造に対しては、この方法は全く提案されていない。

10

【0010】

【特許文献1】米国特許第5,625,001号明細書

【特許文献2】米国特許第5,998,554号明細書

20

【特許文献3】米国特許第3,678,133号明細書

【特許文献4】米国特許第3,793,402号明細書

【特許文献5】米国特許第3,808,180号明細書

【特許文献6】米国特許第3,985,703号明細書

【特許文献7】米国特許第4,180,494号明細書

【特許文献8】米国特許第4,543,383号明細書

【特許文献9】国際特許出願第99/12986号パンフレット

【特許文献10】米国特許第5,880,235号明細書

【特許文献11】米国特許第3,444,148号明細書

【非特許文献1】P.ラヴェル (Lovell), M. El-Aasser Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons, 1997, chapter 19.

30

【非特許文献2】D.アーノルジ (Arnoldi) ら, Kunststoffe, vol. 87, p. 734-736 (1997)

【非特許文献3】シーモア (Seymour) およびキャラヘル (Carragher), Polymer Chemistry, fifth edition, Marcel Dekker, Inc. NY, 2000.

【非特許文献4】ヤング (Young) およびラヴェル (Lovell), Introduction to Polymer, second edition, Chapman & Hall, 1991.

40

【非特許文献5】C. B. バックナル (Bucknall), Toughened Plastics, Applied Science Publishers, 1977, p. 99.

【非特許文献6】P. ラヴェル (Lovell), M. El-Aasser Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer, John Wiley and Sons, 1997, p. 668-670

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

熱可塑性樹脂の用途の中では、特にそのポリマーが光学画像のわずかな歪みを有する光

50

学的に透明な材料である場合、ポリマーの光学的性質が重要である用途が挙げられる。安全ガラスおよび標識などに対して靱性が重要な場合に、かかるポリマー、例えばポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)および特定のポリカーボネートが、ガラスの代わりに使用される。靱性が重要な用途では、耐候性および/または耐熱性などの追加の特性もまた重要である場合がある。例えば、材料を熱により滅菌する必要がある場合、その材料は滅菌プロセスの温度に耐えられなければならない。ポリカーボネートは耐候性および加水分解耐性が乏しい場合が多く、PMMAは比較的低いガラス転移温度(T_g)を有し、そのため耐熱性が乏しい。したがって、良好な光学的性質、および耐熱性および耐候性を併せ持つポリマーが望まれる。

【0012】

10

光学的透明度の重要な基準は、アクリルグラフトコポリマーの屈折率(RI)が、屈折率単位の0.1%以内で、マトリックス熱可塑性樹脂の屈折率と一致することである。これは、アクリルグラフトコポリマーのゴム相におけるスチレン(RI 1.590)とn-ブチルアクリレート(RI 1.466)との比を調節することによって行うことができる。この技術はPMMA(RI 1.490)に対して一般的であり、MBLのポリマー(RI 1.540)または-メチルMBLのポリマー(RI 1.510)ではまだ実証されていない。本発明は、MBLおよび-メチル-MBL(Me-MBL)の多層グラフトコポリマーブレンドから得ることができる、透明なポリマー組成物の製造方法を教示する。

【0013】

20

本発明のアクリルコポリマーおよび組成物は、成形品、熱成形品、シート、フィルム、フォーム(foam)、容器、ボトル、パイプ、型材および本発明に従って製造される他の物品として使用される。

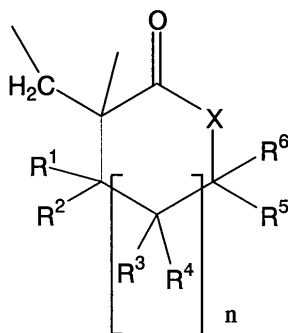
【0014】

発明の概要

本発明は、-メチレンラクトン(ラクタム)モノマーから誘導される、式I:

【0015】

【化1】



(I)

30

【0016】

(式中、nは、0、1、または2であり；

Xは、-O-または-NR⁹-であり；そして

R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁹、R³のそれぞれ、およびR⁴のそれぞれが独立して、水素、官能基、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである)

によって表される少なくとも1種類の第1ポリマー反復単位を含んでなるアクリルコポリマーに関する。

【0017】

本発明は、

40

50

(a) 重合されたブタジエンまたはブタジエンコポリマー上に、 -メチレン- - ブチロラクトンまたは -メチル- - -メチレン- - ブチロラクTONをグラフト重合し、ラテックスを形成させるステップと、

(b) 得られたラテックスを凝固、凍結乾燥または噴霧乾燥により単離するステップとの連続ステップを含んでなるアクリルコポリマーの製造方法にも関する。

【0018】

発明の詳細な記述

本発明において使用される用語を以下に定義する。

【0019】

本明細書で使用される「 -メチレンラクトン(ラクタム) 」という用語は、 -メチレンラクトン のモノマーおよび -メチレンラクタム のモノマーを意味する。本発明のポリマーは、 -メチレンラクトン のモノマーおよび -メチレンラクタム のモノマーのいずれか一方または両方を含んでなり得る。 10

【0020】

「ヒドロカルビル基」は、炭素および水素のみを含有する一価の基である。別段の指定がない限り、本明細書におけるヒドロカルビル基(およびアルキル基)は炭素原子1~約30個を含有することが好ましい。

【0021】

本明細書で使用される「置換ヒドロカルビル」とは、これらの基を含有する化合物がさらされるプロセス条件下にて不活性な、1つもしくはそれ以上の置換基を含有するヒドロカルビル基を意味する。その置換基はまた、実質的にプロセスの妨げにならない。別段の指定がない限り、本明細書における置換ヒドロカルビル基は、炭素原子1~約30個を含有することが好ましい。「置換」の意味には、芳香族複素環が包含される。置換ヒドロカルビルにおいて、その水素のすべてが、トリフルオロメチルにおいてと同様に置換されてもよい。 20

【0022】

本明細書において「官能基」とは、その基を含有する化合物またはポリマーがさらされるプロセス条件下にて不活性な、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル以外の基を意味する。その官能基はまた、実質的に、それらが存在する化合物またはポリマーが関与し得る、本明細書に記載のいずれかのプロセスの妨げとならない。官能基の例としては、ハロ(フルオロ、クロロ、プロモおよびヨード)、 $\text{-OR}^{2,2}$ ($\text{R}^{2,2}$ はヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである)などのエーテルが挙げられる。 30

【0023】

「反応性官能基」とは、プロセスまたは組成物に存在する他の官能基と反応し得る官能基を意味する。「反応し得る」とは、官能基がそれに対応する反応基と反応し得ることを意味するが、かかる反応が起こること、または反応性官能基のすべてが互いに反応することが必要なわけではない。通常、本明細書に記載の組成物の形成では、これらの反応性官能基のいくらか一部が反応するだろう。

【0024】

「から誘導される」とは、ポリマーが、当業者に一般的に公知であり、かつ参照される、特定の実施形態に示されるモノマーから製造されることを意味する。 40

【0025】

「フリーラジカル条件下にて共重合性」とは、関与する(潜在的な)モノマー、好ましくはビニルモノマーが、フリーラジカル重合条件下にて共重合することが分かっていることを意味する。フリーラジカルは、通常のプロセスのいずれかによって、例えば、過酸化剤もしくはアゾニトリルなどのラジカル開始剤から熱的に、適切な増感剤等を用いた紫外線照射により、および電離放射線により生成される。これらのポリマーは、当技術分野でよく知られている、連続プロセス、回分式プロセス、および半回分式プロセスなどの様々な種類のプロセスによって製造することが可能である。フリーラジカル共重合性モノマーの多くの組み合わせが知られている。例えば、J.ブランドラップ(Brandrup) 50

ら, Ed., Polymer Handbook, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1999, p. II/181 - II/308を参照のこと。

【0026】

「弾性またはゴム状ポリマー」とは、ASTM D790法によって測定される、35 MPa以下の曲げ弾性率（純粋な無充填の弾性ポリマーの）を有し、かつ30未満、好ましくは0未満の T_g を有するポリマーを意味する。ガラス転移温度は、加熱速度20/分にてASTM D3418法によって測定される。 T_g は、ガラス転移温度の転移の中間点として測定される。

【0027】

「回分式乳化重合」とは、モノマー、界面活性剤、および連鎖移動剤を含むすべての成分が重合の初めに加えられることを意味する。開始剤が加えられるとすぐに、重合が開始する。

【0028】

「半連続乳化重合」とは、1つもしくはそれ以上の成分が連続的に、または増量しながら加えられることを意味する。モノマーは、純粋な形で、または予め調製されたエマルジョンとして添加される。このプロセスは、反応熱、粒子数、コロイドの安定性、凝塊の形成、および粒子形態をより良く制御することができることによって、回分式プロセスよりも有利である。

【0029】

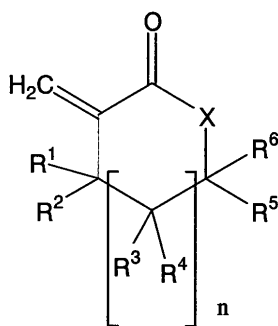
「連続乳化重合」とは、1つもしくはそれ以上の成分が、重合タンクまたは一連のタンクに連続的に供給され、ポリマー生成物（ラテックス）が同じ速度で連続的に除去されることを意味する。「低温乳化重合」とは、乳化重合反応が、酸化還元型の開始剤を用いて行われることを意味する。

【0030】

-メチレンラクトン（ラクタム）の反復単位（式II）：

【0031】

【化2】



(II)

【0032】

（式中、nは、0、1、または2であり；

Xは、-O-または-NR⁹-であり；そして

R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁹、R³のそれぞれ、およびR⁴のそれぞれが独立して、水素、官能基、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである）

に基づく、場合により架橋されるホモポリマーは、本明細書において乳化重合によって製造される。

【0033】

-メチレンラクトン（ラクタム）の反復単位（式II）に基づく、場合により架橋されるコポリマーもまた、本明細書において乳化重合によって製造される。

、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} はそれぞれ独立して、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基である)を有する。式(V)の化合物の好ましい実施形態において、 R^{14} および R^{15} はどちらもメチル(メチルメタクリレート)であり、式(VI)の化合物の好ましい実施形態において、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} はすべて水素(スチレン)であり、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{26} 、および R^{27} は、メチル、エチルまたはブチルである。

【0037】

多層のコア/シェルポリマー粒子は、乳化重合プロセスによって本明細書において製造される。このプロセスでは、各連続層は、予め形成された層の存在下にて重合される。したがって、各連続層は、すぐ前の層の上に1つの層として重合される。所望の特性に応じて、第1層は、さらなる第1層によって取り囲まれるシードを含んでなり得る。このように、第1層または第1層の一部は、シードまたは「コア」として用いられ、その周りに、さらなる第1層またはシェルとして公知のその後の層が重合されて層が形成される。コアを形成させる第1層またはその一部によって、最終粒径を決定するためのメカニズムが得られる；コア粒子が形成されると、その層のその後の重合によって、既存の粒子上で重合が生じる傾向がある。つまり一般に、新しい粒子を形成させない。したがって、最終粒径は、第1層のコア粒子数によって制御される。

10

【0038】

多層のコア/シェル粒子の好ましい実施形態は、1つのコアおよび2つのシェルからなる。内部シェルは、中間層として公知である。

20

【0039】

本明細書における、多層の、連続的に製造されるポリマーは、上記の式(II)によって表されるモノマーから誘導される反復単位を含んでなる。

【0040】

式(II)の化合物の特に好ましい実施形態では、 n は0であり、 X は $-O-$ であり、 R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 は水素であるか、または n は0であり、 X は $-O-$ であり、 R^6 はメチルであり、 R^1 、 R^2 および R^5 は水素である。式(II)の化合物の他の好ましい実施形態は、参照により本明細書に組み込まれる(特許文献10)の第4欄44行~第8欄59行に記載されている。

【0041】

フリーラジカル重合性モノマーもまた、多層の、連続的に製造されるポリマー中に存在してもよい。これらの反復単位は、上記の式(V)および(VI)のモノマーから誘導されることが好ましい。

30

【0042】

式(V)の化合物の好ましい実施形態では、 R^{14} および R^{15} はどちらもメチル(メチルメタクリレート)であり、式(VI)の化合物の好ましい実施形態では、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} はすべて水素(スチレン)である。

【0043】

コア/シェル多層ポリマー粒子のコアは架橋してもよく、かつ：

(a) 上記の式Iによって表される少なくとも1種類の ϵ -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーから誘導されるポリマーまたはコポリマー、

40

(b) 上記の式(V)または式(VI)の少なくとも1種類の他のフリーラジカル重合性モノマーから誘導されるポリマーまたはコポリマー、

(c) 式IIによって表される少なくとも1種類の ϵ -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーおよび少なくとも1種類の他のフリーラジカル共重合性モノマーから誘導されるコポリマー、

(d) 少なくとも1種類の共役ジオレフィンモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー、

(e) 少なくとも1種類のビニルモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー、および

50

(f) 少なくとも1種類の共役ジオレフィンモノマーおよび1種類のビニルモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマーから選択されるポリマーである。

【0044】

コア/シェル多層ポリマー粒子のシェルは架橋してもよく、かつ：

(a) 上記の式IIによって表される少なくとも1種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーから誘導されるポリマーまたはコポリマー、

(b) 上記の式(V)または式(VI)の少なくとも1種類の他のフリーラジカル重合性モノマーから誘導されるポリマーまたはコポリマー、

(c) 式IIによって表される少なくとも1種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーおよび少なくとも1種類の他のフリーラジカル共重合性モノマーから誘導されるコポリマー、

(d) 少なくとも1種類の共役ジオレフィンモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー、

(e) 少なくとも1種類のビニルモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー、および

(f) 少なくとも1種類の共役ジオレフィンモノマーおよび1種類のビニルモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマーから選択されるポリマーである。

【0045】

多層の連続ポリマーが、中間層を含んでなる場合には、その中間層は：

(a) 上記の式IIによって表される少なくとも1種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーから誘導されるポリマー、

(b) 少なくとも1種類のフリーラジカル重合性モノマーから誘導されるポリマー、

(c) 式IIによって表される少なくとも1種類の -メチレンラクトン(ラクタム)モノマーおよび少なくとも1種類の他のフリーラジカル重合性モノマーから誘導されるコポリマー、

(d) 少なくとも1種類の共役ジオレフィンモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー、

(e) 少なくとも1種類のビニルモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマー、および

(f) 少なくとも1種類の共役ジオレフィンモノマーおよび1種類のビニルモノマーから誘導される、場合により架橋されるポリマーから選択されるポリマーを含んでなる。

【0046】

-メチレン- -ブチロラクトン(MBL)などの -メチレンラクトン(ラクタム)から誘導される弾性アクリルグラフトポリマーは、本発明において熱可塑性マトリックス樹脂とブレンドされる。MBLなどの -メチレンラクトン(ラクタム)から誘導される非弾性アクリルグラフトポリマーもまた、本発明において熱可塑性マトリックス樹脂とブレンドされる。MBLなどの -メチレンラクトン(ラクタム)のポリマーまたはコポリマーをベースとする熱可塑性樹脂が、ブレンドするのに好ましい。

【0047】

MBLモノマーおよびメタクリル酸メチルモノマーから誘導されるホモポリマーまたはコポリマーは、マトリックス樹脂としてブレンドに好ましい。コポリマーにおけるMBLの重量分率は、0%~100%の範囲である。ホモポリマーまたはコポリマーの数平均分子量は、約5,000~約100,000の範囲である。ホモポリマーまたはコポリマーの数平均分子量は、約40,000~約70,000の範囲であることがさらに好ましい。

【0048】

本発明によって製造される多層ポリマー樹脂とブレンドするのに、ポリアミド樹脂もま

10

20

30

40

50

た、マトリックス樹脂として好ましい。本発明の組成物に有用なポリアミド樹脂としては、ナイロン樹脂として知られる従来のポリアミド樹脂、例えば、ポリカプロラクタム（ナイロン 6）などの脂肪族ポリラクタムとナイロン 11 およびナイロン 12 などのそれより高価の類似体の両方、および脂肪族ジアミンおよび脂肪族ジカルボン酸から形成されるポリアミド、例えばポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン 6, 10）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン 6, 6）等が挙げられる。有用なポリアミドのさらなる例としては、アモルファスならびに結晶性タイプ、強化ポリアミド、および芳香族 - 脂肪族コポリマー、ターポリマーおよびテトラポリマーが挙げられる。多種多様なこれらのナイロン樹脂はよく知られており、広く市販されている。

【0049】

架橋された多層粒子が、ポリアミド樹脂に添加するのに好ましい。好ましくは、MBL ホモポリマー、メタクリル酸との MBL コポリマー、メタクリルアミドとの MBL コポリマー、無水イタコン酸などの MBL コポリマー、または無水マレイン酸との MBL コポリマーの架橋粒子が、ポリアミド樹脂に対して耐衝撃性改良剤として使用される。

【0050】

多層ポリマー粒子と熱可塑性ポリマー樹脂との混ぜ合わせは、一般的な溶融ブレンド法のいずれか、例えば配合押出機、バンバリーミキサー、ロールミル等によって行うことができる。粉末化またはペレット化された樹脂はドライブレンドされ、次いで加工装置に供給されるか、または代替方法としては、その樹脂成分が溶融加工装置中に流され、その後多層耐衝撃性改良剤が添加される。

【0051】

一般的に、グラフトポリマーまたは多層ポリマーは、ブレンドに対して約 1 重量% ~ 約 80 重量%、好ましくは約 30 重量% ~ 約 70 重量%、さらに好ましくは約 55 重量% ~ 約 65 重量%の量で存在する。

【0052】

本発明の方法により製造された多層コア/シェル粒子の最終粒径は、約 100 ナノメートル ~ 約 500 ナノメートル、さらに好ましくは約 200 ~ 約 300 ナノメートルである。

【0053】

好ましいコア重量含有率の範囲は、多層 (multiphase) ポリマー粒子の総重量に対して約 10% ~ 約 90% である。さらに好ましいコア重量含有率の範囲は、約 20% ~ 約 80% である。さらに好ましいコア重量含有率の範囲は、約 20% ~ 約 30% である。

【0054】

好ましい中間シェル重量含有率の範囲は、多層ポリマー粒子の総重量に対して 0% ~ 約 60% である。さらに好ましい中間シェル重量含有率の範囲は、約 35% ~ 約 65% である。最も好ましい中間シェル重量含有率の範囲は、約 45% ~ 約 55% である。

【0055】

好ましい外部シェル重量含有率の範囲は、多層ポリマー粒子の総重量に対して約 0% ~ 約 35% である。さらに好ましい外部シェル重量含有率の範囲は、約 5% ~ 約 30% である。さらに好ましい外部シェル重量含有率の範囲は、約 15% ~ 約 25% である。

【0056】

乳化重合温度は、25 ~ 約 100、好ましくは約 60 ~ 約 80 の範囲であり得る。

【0057】

重合プロセスに好ましい開始剤としては、熱型開始剤系が挙げられる。熱開始剤の例としては、有機過酸化物、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化 t - ブチル、過酸化ジ - t - ブチル、t - ブチルパーオキシピバレートなどの過酸エステル；アゾ - ビス - イソブチリルニトリルなどのアゾ型開始剤；ナトリウム、カリウムなどの過硫酸塩、または過硫酸アンモニウム；およびナトリウム、カリウムなどの過リン酸塩 (peroxyph

10

20

30

40

50

osphate)、または過リン酸アンモニウムが挙げられる。

【0058】

重合プロセスに好ましい開始剤としては、酸化還元型開始剤系もまた挙げられる。酸化還元開始剤としては、例えば、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピル-ベンゼンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシドと、重亜硫酸、メタ重亜硫酸、またはヒドロ亜硫酸ナトリウム、カリウムもしくはアンモニウム、二酸化硫黄、ヒドラジン、鉄(II)塩、イソアスコルビン酸、およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムなどの還元剤と、の組み合わせが挙げられる。

【0059】

重合プロセスに適切な界面活性剤としては、アルキル、アリール、アルカリル、アル-
アルキルスルホン酸塩、硫酸塩およびポリエーテル硫酸塩のアルカリ金属塩およびアンモ
ニウム塩、エトキシ化脂肪酸、エステル、アルコール、アミン、アミド、アルキルフェノ
ール類、複合体有機リン酸、ならびにそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩が挙
げられる。

10

【0060】

乳化重合プロセスに適切な連鎖移動剤としては、メルカプタン、ポリメルカプタン、お
よびポリハロゲン化合物が挙げられる。

【0061】

乳化重合プロセスに適切な凝固剤としては、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウムおよび
塩化カルシウムが挙げられる。

20

【0062】

本明細書における組成物のすべてはさらに、潤滑剤、充填剤、強化剤、染料、顔料、酸
化防止剤、およびオゾン分解防止剤などの熱可塑性組成物中に通常見られる他の物質を含
んでなり得る。それらはまた、フサボンド(Fusabond)(登録商標)EPDMゴ
ム、サーリン(Surlyn)(登録商標)エチレンコポリマー、クラトン(Kraton)
(登録商標)ゴム、エルパロイ(Elvaloy)(登録商標)エチレンコポリマー
等の、衝撃強さを改変するためのポリマーの添加を含んでもよい。これらの物質は従来の
量で存在し、その量は、添加される物質(1つもしくはそれ以上)の種類および添加され
るそれらの目的に応じて異なる。

【実施例】

30

【0063】

実施例および比較例

本発明は、以下の実施例においてさらに定義され、別段の指定がない限り、すべての部
およびパーセンテージは重量により、度は摂氏温度()である。本発明の好ましい実施
形態を示すこれらの実施例は、単に実例として示されることを理解されたい。上記の説明
およびこれらの実施例から、当業者は、本発明の必須の特徴を把握することができ、本発
明の精神および範囲から逸脱することなく、本発明の様々な変更および修正を加え、種々
の使用法および条件にそれを適合させることができる。

【0064】

実施例において、以下の略語が使用される：

40

GPC - ゲル浸透クロマトグラフィー

PD - 多分散性指数

MBL - -メチレンブチロラクトン

MeMBL - -メチル - -メチレンブチロラクトン

MA - メチルメタクリレート

Mn - 数平均分子量

Mw - 重量平均分子量

PD - 多分散性指数

T_g - ガラス転移温度(加熱速度20 /分)

T_d - 分解温度の開始(加熱速度20 /分)

50

N B A - n - ブチルアクリレート
 D O S - ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム界面活性剤
 A l m a - アリルメタクリレート
 K₂ S₂ O₈ - 過硫酸カリウム開始剤
 E H T - チオグリコール酸 2 - エチルヘキシル連鎖移動剤
 G M A - グリシジルメタクリレート
 H E M A - ヒドロキシエチルメタクリレート
 E M A - エチルメタクリレート
 C H M A - シクロヘキシルメタクリレート
 B M A - ブチルメタクリレート
 M A A M - メタクリルアミド
 M A N - 無水マレイン酸
 R I - 屈折率
 E D T A - エチレンジアミン四酢酸

10

【0065】

一般的な試薬は、米国ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, U.S.A.) から入手した。パラロイド (Paraloid) (登録商標) 強化剤は、米国ペンシルベニア州フィラデルフィアのローム・アンド・ハース社 (Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA, U.S.A.) から入手した。分子量は、2つの Showdex (登録商標) 80M カラム、Waters (登録商標) 410 RI 検出器、Viscotek (登録商標) T60A 光散乱検出器および粘度検出器を備えたトリプル検出器 GPC によって決定した。溶媒はヘキサフルオロイソプロパノールであり、標準としてザイテル (Zyтел) (登録商標) 101 を用いた場合、溶媒としては 0.01 M トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム (sodium triflate) であった。ザイテル (Zyтел) (登録商標) 101 は、デラウェア州ウィルミントンのデュボン社 (E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE) から入手した。

20

【0066】

3.2 mm ダイおよびポート番号 3 で真空の 60 kPa を有する、16 mm 二軸スクリーユ押出機、ウェルディング・エンジニアーズ (Welding Engineers) モデル TSE 16TC を用いて、ポリマーのブレンドを行い、250 rpm で運転した。ガラス転移温度は、加熱速度 20 / 分にて ASTM D3418 により測定し、その T_g は、転移の中間点として測定した。ノッチ付きアイゾッド試験を、厚さ 0.1250.3175 cm の試験片で ASTM D256 に従って行った。曲げ弾性率は、ASTM D790 によって測定した。引張伸び% は、ASTM D638 に従って測定した。加熱撓み温度は、荷重 1.82 MPa にて ASTM D648 に従って決定した。

30

【0067】

透過型電子顕微鏡 (TEM) は、凍結超薄切片法により成形ブランクまたは成形片を切断することによって行った。公称厚さ 90 ナノメートルの切片を冷たいエタノール中で蓄積し、それを水に移し、銅網格子上で回収した。加速電圧 100 KV にて操作される JEOL 1200 EX TEM を用いて、画像を得て、シートフィルム上に記録した。

40

【0068】

実施例 1

乳化重合による MBL ホモポリマーの製造

ステップ 1: MBL シードポリマーの製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた 5 L の四つ口丸底フラスコに、水 2.7 L を装入し、窒素で 30 分間パージした。MBL (150 g)、EHT (0.58 g)、および DOS (1.36 g、0.003 mol) の溶液を添加し、200 rpm で攪拌しながら、その混合物を 80 に加熱した。水 35 mL 中の過硫酸カリウム (0

50

．165 g)の溶液を5分間にわたり添加した。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明な(cloudy-clear)エマルジョンからミルクィホワイトのエマルジョンへと変化した。その混合物を80で1時間攪拌した。

ステップ2：MBLの追加

水150 mL中の過硫酸カリウム(0.39 g)の溶液を、ステップ1で得られたミルクィホワイトのエマルジョンに5分間にわたり添加した。MBL(400 g)、EHT(1.6 g)、およびDOS(3.62 g)の溶液を1時間にわたり添加し、次いで80で1時間維持した。

ステップ3：MBLホモポリマーの凝固

MBLホモポリマーの凝固に関しては、実施例10を参照のこと。

10

【0069】

実施例2

乳化重合による1/1MBL-MMAコポリマーの製造

ステップ1：MBL-MMAシードポリマーの製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた5 Lの四つ口丸底フラスコに、水2.7 Lを装入し、窒素で30分間パージした。MBL(75 g)、MMA(75 g)、EHT(0.73 g)、およびDOS(1.36 g)の溶液を添加し、その混合物を200 rpmで攪拌しながら、80に加熱した。水35 mL中の過硫酸カリウム(0.155 g)の溶液を5分間にわたり添加した。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクィホワイトのエマルジョンへと変化した。その混合物を80

20

ステップ2：MBLおよびMMAモノマーの添加

水75 mL中の過硫酸カリウム(0.39 g)の溶液を、ステップ1で得られた濁ったエマルジョンに5分間にわたり添加した。MBL(200 g)、MMA(200 g)、EHT(2.06 g)、およびDOS(3.62 g)の溶液を1時間にわたり添加し、次いで80で1時間維持した。

ステップ3：MBL-MMAコポリマーの凝固

ポリマーエマルジョン(ステップ2からの)を室温に冷却し、粗いフリット濾紙を通して濾過した。100にて1% MgSO₄ 溶液1.2 Lで、そのエマルジョンを凝固させた。得られたスラリーを冷却し、粗いフリットフィルター上で回収し、それぞれ水2 Lで3

30

回洗浄し、乾燥させて、白色の固体としてMBL-MMAコポリマー534 g(97%)を得た。そのポリマーは以下の特性を有した：

【0070】

【表1】

表1

特性		補足説明
T _g	144°C	加熱速度 20°C/分で DSC により測定
T _d	376°C	加熱速度 20°C/分で DSC により測定
M _n	59,500	トリプル検出器 GPC により測定
M _w	146,000	トリプル検出器 GPC により測定
PD=(M _w /M _n)	2.4	

40

【0071】

実施例3～9

実施例2に記述する一般手順を用いて、MBLの乳化重合によって、以下のコポリマー

50

を製造した。

【 0 0 7 2 】

【 表 2 】

表 2

実施例 番号	組成	重量比	収率(%)	T _g ℃	T _d ℃	Mn	Mw	PD
3	MBL/EMA	1/1	97	121	367	43,500	127,200	2.9
4	MBL/CHMA	1/1	88	147	264	57,000	190,000	3.3
5	MBL/Styrene	1/1	95	154	392	43,100	168,000	3.9
6	MBL/NBMA	1/1	95	85	354	51,000	150,000	2.9
7	MBL/MAN	9/1	73	191	350	116,000	224,000	1.9
8	MBL/HEMA	9/1	96	194	370	120,400	436,300	3.6
9	MBL/MAAM	9/1	92	198	382	139,200	302,000	2.2

10

【 0 0 7 3 】

実施例 1 0

屈折率が一致する、n - ブチルアクリレート層にスチレンを含まない3層 M B L コア / シェル粒子の製造

20

ステップ 1 : M B L コアの製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた 5 L の四つ口丸底フラスコに、水 2 . 4 L を装入し、5 0 に加熱し、窒素で 3 0 分間パージし、次いで室温に冷却した。M B L (1 1 0 g)、アリルメタクリレート (2 . 8 g) および D O S (1 . 0 g) の溶液をフラスコに添加し、その混合物を 2 0 0 r p m で攪拌しながら、8 0 に加熱した。水 5 0 m L 中の過硫酸カリウム (0 . 1 2 1 g) の溶液を 5 分間にわたり添加した。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクィーホワイトのエマルジョンへと変化した。混合物を 8 0 で 1 時間攪拌し、次いで粒径を測定するために試料を採取した (約 1 m L 抜き取った)。

30

ステップ 2 : 中間層の製造

水 4 5 m L 中の過硫酸カリウム (0 . 2 7 g) の溶液を、ステップ 1 で得られたミルクィーホワイトのエマルジョンに 5 分間にわたり添加した。n - ブチルアクリレート (2 5 0 g)、アリルメタクリレート (6 . 4 g)、および D O S (2 . 3 g) の溶液を 3 0 分間にわたり添加し、次いで 8 0 にて 1 時間維持した。粒径を測定するために、その混合物の試料を採取した (約 1 m L 抜き取った)。

ステップ 3 : M B L シェルの製造

水 3 3 m L 中の過硫酸カリウム (0 . 1 8 6 g) の溶液を、ステップ 2 で得られた混合物に 5 分間にわたり添加した。M B L (9 0 g) の最終的な装入材料を 3 0 分間にわたり添加し、次いで 8 0 にて 1 時間維持した。粒径を測定するために、その混合物の試料を採取した (約 1 m L 抜き取った)。エマルジョンを室温に冷却し、粗いフリット濾紙を通して濾過した。

40

ステップ 4 : M B L コア / シェル粒子の凝固

ホモポリマーエマルジョン (実施例 1 からの) を上記のステップ 3 からのエマルジョンと合わせた。その合わせたエマルジョンを、M g S O ₄ 2 4 0 g を含有する水 2 4 L に添加し、1 0 0 に加熱した。ポリマーはすぐに凝固し、そのスラリーを還流に戻し、1 時間保持した。冷却した後、粗いフリットフィルター上で固体を回収し、それぞれ水 2 L で 6 回洗浄し、乾燥させて、M B L ホモポリマーと混合された M B L コア / シェル粒子 9 5 5 g (9 5 %) を白色の固体として得た。

【 0 0 7 4 】

50

実施例 10 からの凝固ポリマー混合物を、270 にてプリズム (Prism) (登録商標) 16 mm 二軸スクルー押出機でブレンドした。1.5 オンス射出成形機械で、得られたペレットを ASTM D 648 曲げ試験片および ASTM D 638 引張り試験片に射出成形した。

【0075】

【表 3】

表3

ブレンディング	
実施例 10 からの凝固ポリマーの重量	955 g
特性	
曲げ強さ (MPa)	48.3
曲げ弾性率 (MPa)	2832
引張り強さ (MPa)	36.7
引張弾性率 (MPa)	3439
伸び率 (%)	1.33
ノッチ付アイゾッド衝撃 (J/m)	17.0
HDT (264 psi) (°C)	142

10

20

【0076】

実施例 11

屈折率が一致する、n-ブチルアクリレート中間層にスチレンを含む 3 層 MBL-MMA コア/シェル粒子の製造

ステップ 1: MBL-MMA コアの製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた 5 L の四つ口丸底フラスコに、水 1.5 L を装入し、50 に加熱し、窒素で 30 分間パージし、次いで室温に冷却した。MBL (68 g)、MMA (68 g)、ALMA (3.5 g)、および DOS (1.23 g) の溶液をフラスコに添加し、その混合物を 200 rpm で攪拌しながら、80 に加熱した。水 31 mL 中の過硫酸カリウム (0.141 g) の溶液を 5 分間にわたり添加した。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクホワイトのエマルジョンへと変化した。混合物を 80 で 1 時間攪拌し、次いで粒径を測定するために試料を採取した (約 1 mL 抜き取った)。

30

ステップ 2: RI が一致するゴム状中間層の製造

水 80 mL 中の過硫酸カリウム (0.36 g) の溶液を、ステップ 1 で得られたミルクホワイトのエマルジョンに 5 分間にわたり添加した。ブチルアクリレート (176 g)、アリルメタクリレート (9.0 g)、スチレン (138 g)、および DOS (3.19 g) の溶液を 30 分間にわたり添加し、次いで 80 で 1 時間維持した。粒径を測定するために、その混合物の試料を採取した (約 1 mL 抜き取った)。

40

ステップ 3: MBL-MMA シェルの製造

水 19 mL 中の過硫酸カリウム (0.107 g) の溶液を、ステップ 2 の結果として得られた混合物に 5 分間にわたり添加した。MBL (52 g)、MMA (52 g) の溶液を 30 分間にわたり添加し、次いで 80 で 1 時間維持した。粒径を測定するために、その混合物の試料を採取した (約 1 mL 抜き取った)。

ステップ 4: MBL コア/シェル粒子の凝固

ポリマーエマルジョン (実施例 3 からの) を室温に冷却し、粗いフリット濾紙を通して濾過した。そのエマルジョンを、40 にて 1% MgSO₄ 溶液 9 L で凝固させた。凝固

50

したスラリーを 80 に加熱し、粒径を増大し、速く濾過することを可能にした。粗いフリットフィルター上で粒子を回収し、それぞれ水 2 L で 3 回洗浄し、乾燥させて、M B L コア/シェル粒子 5 5 0 g (9 7 %) を白色の固体として得た。

【 0 0 7 7 】

【表 4】

表4

段階	粒径(ナノメートル)
1	174
2	228
3	262

10

【 0 0 7 8 】

実施例 1 2

屈折率が一致する、n - ブチルアクリレート中間層にスチレンを含まない 3 層 M B L - M M A コア/シェル粒子の製造

ステップ 1 : M B L - M M A コアの製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた 5 L の四つ口丸底フラスコに、水 2 . 0 L を装入し、50 に加熱し、窒素で 30 分間パージし、次いで室温に冷却した。M B L (6 8 g)、M M A (6 8 g)、アリルメタクリレート (3 . 5 g)、および D O S (1 . 2 3 g) の溶液を添加し、その混合物を 2 0 0 r p m で攪拌しながら、80 に加熱した。水 3 1 m L 中の過硫酸カリウム (0 . 1 4 1 g) の溶液を 5 分間にわたり添加した。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクホワイトのエマルジョンへと変化した。混合物を 80 で 1 時間攪拌し、次いで粒径を測定するために試料を採取した (約 1 m L 抜き取った)。

20

ステップ 2 : 中間層の製造

水 8 0 m L 中の過硫酸カリウム (0 . 3 1 g) の溶液を、ステップ 1 で得られたミルクホワイトのエマルジョンに 5 分間にわたり添加した。ブチルアクリレート (2 8 0 g)、アリルメタクリレート (7 . 2 g)、および D O S (2 . 5 4 g) の溶液を 3 0 分間にわたり添加し、次いで 80 で 1 時間維持した。粒径を測定するために、その混合物の試料を採取した (約 1 m L 抜き取った)。

30

ステップ 3 : M B L - M M A シェルの製造

水 1 9 m L 中の過硫酸カリウム (0 . 1 0 7 g) の溶液を、ステップ 2 の結果として得られた混合物に 5 分間にわたり添加した。M B L (5 2 g)、M M A (5 2 g) の溶液を 3 0 分間にわたり添加し、次いで 80 で 1 時間維持した。粒径を測定するために、その混合物の試料を採取した (約 1 m L 抜き取った)。

ステップ 4 : M B L コア/シェル粒子の凝固

エマルジョンを、40 にて 1 % M g S O ₄ 溶液 9 L で凝固させた。ポリマーはすぐに凝固し、そのスラリーを 80 に加熱して粒径を増大し、速く濾過することを可能にした。粗いフリットフィルター上で粒子を回収し、それぞれ水 2 L で 3 回洗浄し、乾燥させて、M B L コア/シェル粒子 5 1 0 g (9 6 %) を白色の固体として得た。

40

【 0 0 7 9 】

【表 5】

表5

段階	粒径(ナノメートル)
1	200
2	289
3	297

10

【0080】

実施例 13

n - ブチルアクリレート層にスチレンを含む3層MeMBL - MMAコア / シェル粒子の製造

ステップ1 : MeMBL - MMAコアの製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた2Lの四つ口丸底フラスコに、水0.5Lを装入し、50 に加熱し、窒素で30分間パージし、次いで室温に冷却した。MeMBL (24g)、MMA (8g)、アリルメタクリレート (0.8g)、およびDOS (0.29g)の溶液を添加し、その混合物を200rpmで攪拌しながら、80 に加熱した。水10mL中の過硫酸カリウム (0.03g)の溶液を5分間にわたり添加した。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクィホワイトのエマルジョンへと変化した。混合物を80 で1時間攪拌し、次いで粒径を測定するために試料を採取した (約1mL抜き取った)。

20

ステップ2 : n - ブチルアクリレート中にスチレンを含む中間層の製造

水23mL中の過硫酸カリウム (0.083g)の溶液を、ステップ1で得られたミルクィホワイトのエマルジョンに5分間にわたり添加した。n - ブチルアクリレート (50g)、アリルメタクリレート (1.9g)、スチレン (23g)およびDOS (0.7g)の溶液を30分間にわたり添加し、次いで80 で1時間維持した。粒径を測定するために、その混合物の試料を採取した (約1mL抜き取った)。

30

ステップ3 : MeMBL - MMAシェルの製造

水6mL中の過硫酸カリウム (0.036g)の溶液を、ステップ2で得られた混合物に5分間にわたり添加した。MeMBL (20g)、MMA (6.6g)の溶液を30分間にわたり添加し、次いで80 で1時間維持した。粒径を測定するために、その混合物の試料を採取した (約1mL抜き取った)。

ステップ4 : MBLコア / シェル粒子の凝固

ステップ3からのエマルジョンを濾過し、次いで50 で水2.5LおよびMgSO₄ 25gを含有するフラスコに添加した。ポリマーはすぐに凝固し、そのスラリーを80 に加熱して粒径を増大し、速く濾過することを可能にした。粗いフリットフィルター上で粒子を回収し、それぞれ水2Lで3回洗浄し、乾燥させて、MeMBLコア / シェル粒子121g (90%)を白色の固体として得た。圧力20,000psi下にて260 でポリマー試料をプレスして、薄く透明なフィルムを形成させた。図2に示すように、TEM分析をこの試料で行った。

40

【0081】

【表 6】

表6

段階	粒径(ナノメートル)
1	166
2	211
3	254

10

【0082】

実施例 14

屈折率が一致する、*n*-ブチルアクリレート中間層にスチレンを含まない3層MeMBL-MMAコア/シェル粒子の製造

ステップ1：MeMBL-MMAコアの製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた5Lの四つ口丸底フラスコに、水2.0Lを装入し、50に加熱し、窒素で30分間パージし、次いで室温に冷却した。MeMBL(68g)、MMA(68g)、アリルメタクリレート(3.5g)、およびDOS(1.23g)の溶液を添加し、その混合物を200rpmで攪拌しながら、80に加熱した。水31mL中の過硫酸カリウム(0.141g)の溶液を5分間にわたり添加する。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクホワイトのエマルジョンへと変化する。混合物を80で1時間攪拌し、次いで粒径を測定するために試料を採取する(約1mL抜き取る)。

20

ステップ2：中間層の製造

水80mL中の過硫酸カリウム(0.31g)の溶液を、ステップ1で得られたミルクホワイトのエマルジョンに5分間にわたり添加する。ブチルアクリレート(280g)、アリルメタクリレート(7.2g)、およびDOS(2.54g)の溶液を30分間にわたり添加し、次いで80で1時間維持する。粒径を測定するために、その混合物の試料を採取する(約1mL抜き取る)。

30

ステップ3：MeMBL-MMAシェルの製造

水19mL中の過硫酸カリウム(0.107g)の溶液を、ステップ2の結果として得られた混合物に5分間にわたり添加する。MeMBL(52g)、MMA(52g)の溶液を30分間にわたり添加し、次いで80で1時間維持する。粒径を測定するために、その混合物の試料を採取する(約1mL抜き取る)。

ステップ4：MeMBLコア/シェル粒子の凝固

エマルジョンを40にて1% MgSO₄ 溶液9Lで凝固させる。ポリマーはすぐに凝固し、そのスラリーを80に加熱して粒径を増大し、速く濾過することを可能とする。粗いフリットフィルター上で粒子を回収し、それぞれ水2Lで3回洗浄し、乾燥させて、MeMBLコア/シェル粒子510g(96%)が白色の固体として得られる。

40

【0083】

実施例 15

架橋MBLホモポリマー粒子の製造

ステップ1：MBLシード粒子の製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた5Lの四つ口丸底フラスコに、水3Lを装入し、50に加熱し、窒素で30分間パージした。MBL(97.5g)、アリルメタクリレート(2.5g)、1-ドデカンチオール(0.2g)およびDOS(2.5g)の溶液を添加し、その混合物を200rpmで攪拌しながら、80に加熱した。水10mL中の過硫酸カリウム(0.2g)の溶液を1度にすべて添加した。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクホワイトのエマルジ

50

ョンへと変化した。混合物を 80 で 1 時間攪拌した。

ステップ 2 : さらなる M B L モノマーの追加

水 10 mL 中の過硫酸カリウム (0 . 6 g) の溶液を、ステップ 1 で得られたミルクイーホワイトのエマルジョンに 5 分間にわたり添加した。M B L (297 g)、D O S (7 . 5 g)、A l m a (3 g) および水 (20 mL) の溶液を 60 分間にわたり添加し、次いで 80 で 1 時間維持した。

ステップ 3 : M B L 粒子の凝固

ステップ 3 からのエマルジョンを濾過し、粒径の測定のために試料を採取し、次いで、100 で水 4 . 4 L および M g S O ₄ 44 g を含有するフラスコに添加した。ポリマーはすぐに凝固し、そのスラリーを再び 100 に加熱し、速く濾過することを可能にした。粗いフリットフィルター上で粒子を回収し、水 (3 × 2 L) で洗浄し、乾燥させて、M B L 粒子 381 g (95%) を白色の固体として得た。

【 0084 】

【表 7】

表 7

特性	
T _g	195°C
T _d	380°C
粒径	302 nm

【 0085 】

実施例 16

架橋 M e M B L ホモポリマー粒子の製造

ステップ 1 : M e M B L シード粒子の製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた 5 L の四つ口丸底フラスコに、水 3 L を装入し、50 に加熱し、窒素で 30 分間パーズする。M e M B L (97 . 5 g)、アリルメタクリレート (2 . 5 g)、1 - ドデカンチオール (0 . 2 g) および D O S (2 . 5 g) の溶液を添加し、その混合物を 200 r p m で攪拌しながら 80 に加熱する。水 10 mL 中の過硫酸カリウム (0 . 2 g) の溶液を 1 度にすべて添加する。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクイーホワイトのエマルジョンへと変化する。混合物を 80 で 1 時間攪拌する。

ステップ 2 : さらなる M e M B L モノマーの追加

水 10 mL 中の過硫酸カリウム (0 . 6 g) の溶液を、ステップ 1 で得られたミルクイーホワイトのエマルジョンに 5 分間にわたり添加する。M e M B L (297 g)、D O S (7 . 5 g)、A l m a (3 g) および水 (20 mL) の溶液を 60 分間にわたり添加し、次いで 80 で 1 時間維持する。

ステップ 3 : M e M B L 粒子の凝固

ステップ 3 からのエマルジョンを濾過し、粒径の測定のために試料を採取し、次いで、100 で水 4 . 4 L および M g S O ₄ 44 g を含有するフラスコに添加する。ポリマーはすぐに凝固し、そのスラリーを再び 100 に加熱し、速く濾過することを可能にする。粗いフリットフィルター上で粒子を回収し、水 (3 × 2 L) で洗浄し、乾燥させて、M e M B L 粒子 381 g (95%) が白色の固体として得られる。

【 0086 】

実施例 17

メタクリル酸を含有する架橋 M B L 粒子の製造

ステップ 1 : M B L シード粒子の製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた 5 L の四つ口丸底フラスコに

、水 2.2 L を装入し、50 に加熱し、窒素で 30 分間パージした。MBL (100 g)、アリルメタクリレート (2.8 g)、メタクリル酸 (11.4 g)、および DOS (1.1 g) の溶液を添加し、その混合物を 200 rpm で攪拌しながら 80 に加熱した。水 10 mL 中の過硫酸カリウム (0.11 g) の溶液をすべて 1 度に添加した。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクホワイトのエマルジョンへと変化した。混合物を 80 で 1 時間攪拌した。

ステップ 2：さらなる MBL モノマーの追加

水 10 mL 中の過硫酸カリウム (0.3 g) の溶液を、ステップ 1 で得られたミルクホワイトのエマルジョンに 5 分間にわたり添加した。MBL (250 g)、DOS (2.8 g)、Alma (7.1 g)、メタクリル酸 (28 g)、および水 (20 mL) の溶液を 60 分間にわたり添加し、次いで 80 で 1 時間維持した。

10

ステップ 3：MBL 粒子の凝固

ステップ 3 からのエマルジョンを濾過し、粒径の測定のために試料を採取し、次いで 100 で水 2 L および $MgSO_4$ 20 g を含有するフラスコに添加した。ポリマーはすぐに凝固し、そのスラリーを再び 100 に加熱し、速く濾過することを可能にした。粗いフリットフィルター上で粒子を回収し、それぞれ水 2 L で 3 回洗浄し、乾燥させて、MBL 粒子 319 g (79%) を白色の固体として得た。

【0087】

【表 8】

表 8

20

特性	
T_g	202 °C
T_d	362 °C
粒径	505 nm

【0088】

実施例 18

30

無水マレイン酸を含有する架橋 MBL 粒子の製造

ステップ 1：MBL シード粒子の製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた 5 L の四つ口丸底フラスコに、水 2.7 L を装入し、50 に加熱し、窒素で 30 分間パージした。MBL (150 g)、アリルメタクリレート (3.8 g)、および DOS (1.4 g) の溶液を添加し、その混合物を 200 rpm で攪拌しながら 80 に加熱した。水 10 mL 中の過硫酸カリウム (0.16 g) の溶液を 1 度にすべて添加した。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクホワイトのエマルジョンへと変化した。混合物を 80 で 1 時間攪拌した。

ステップ 2：さらなる MBL モノマーの追加

40

水 10 mL 中の過硫酸カリウム (0.4 g) の溶液を、ステップ 1 で得られたミルクホワイトのエマルジョンに 5 分間にわたり添加した。MBL (400 g)、DOS (3.6 g)、Alma (10.2 g)、無水マレイン酸 (4 g)、および水 (150 mL) の溶液を 60 分間にわたり添加し、次いで 80 で 1 時間維持した。

ステップ 3：MBL 粒子の凝固

ステップ 3 からのエマルジョンを濾過し、粒径の測定のために試料を採取し、上記のように単離して、白色の固体としてポリマーを得た。

【0089】

【表 9】

表9

特性	
T _g	200°C
T _d	360°C
粒径	477 nm

10

【0090】

実施例 19

メタクリル酸を含有する架橋 MeMBL 粒子の製造

ステップ 1 : MeMBL シード粒子の製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた 5 L の四つ口丸底フラスコに、水 2.2 L を装入し、50 に加熱し、窒素で 30 分間パージする。MeMBL (100 g)、アリルメタクリレート (2.8 g)、メタクリル酸 (11.4 g)、および DOS (1.1 g) の溶液を添加し、その混合物を 200 rpm で攪拌しながら 80 に加熱する。水 10 mL 中の過硫酸カリウム (0.11 g) の溶液をすべて 1 度に添加する。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクホワイトのエマル

20

ステップ 2 : さらなる MeMBL モノマーの追加

水 10 mL 中の過硫酸カリウム (0.3 g) の溶液を、ステップ 1 で得られたミルクホワイトのエマルジョンに 5 分間にわたり添加する。MeMBL (250 g)、DOS (2.8 g)、Alma (7.1 g)、メタクリル酸 (28 g)、および水 (20 mL) の溶液を 60 分間にわたり添加し、次いで 80 で 1 時間維持する。

ステップ 3 : MeMBL 粒子の凝固

ステップ 3 からのエマルジョンを濾過し、粒径の測定のために試料を採取し、次いで 100 で水 2 L および MgSO₄ 20 g を含有するフラスコに添加する。ポリマーはすぐに凝固し、そのスラリーを再び 100 に加熱し、速く濾過することを可能にする。粗い

30

【0091】

実施例 20

無水マレイン酸を含有する架橋 MeMBL 粒子の製造

ステップ 1 : MeMBL シード粒子の製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた 5 L の四つ口丸底フラスコに、水 2.7 L を装入し、50 に加熱し、窒素で 30 分間パージする。MeMBL (150 g)、アリルメタクリレート (3.8 g)、および DOS (1.4 g) の溶液を添加し、その混合物を 200 rpm で攪拌しながら 80 に加熱する。水 10 mL 中の過硫酸カリウム (0.16 g) の溶液を 1 度にすべて添加する。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクホワイトのエマルジョンへと変化する。混合物を

40

ステップ 2 : さらなる MeMBL モノマーの追加

水 10 mL 中の過硫酸カリウム (0.4 g) の溶液を、ステップ 1 で得られたミルクホワイトのエマルジョンに 5 分間にわたり添加する。MeMBL (400 g)、DOS (3.6 g)、Alma (10.2 g)、無水マレイン酸 (4 g)、および水 (150 mL) の溶液を 60 分間にわたり添加し、次いで 80 で 1 時間維持する。

ステップ 3 : MeMBL 粒子の凝固

ステップ 3 からのエマルジョンを濾過し、粒径の測定のために試料を採取し、上記のよ

50

うに単離して、白色の固体としてポリマーが得られる。

【0092】

実施例21

25/75 MeMBL - MMA コポリマーの製造

実施例2に記載の一般手順を用いて、25/75 MeMBL - MMA コポリマーを製造した。そのポリマーは、Tg 130、Td 342、Mn 56,400、Mw 110,000、PDI 1.95を有した。

【0093】

実施例22

25/75 MeMBL - MMA 樹脂を強化するための、2層NBA/スチレン//MeMBL/MMAコア//シェル粒子の製造 10

ステップ1：ブチルアクリレート/スチレンコアの製造

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた5Lの四つ口丸底フラスコに、水1.4Lを装入し、窒素でパージしながら80に加熱した。NBA(138g)、アリルメタクリレート(4.8g)、スチレン(54g)およびDOS(1.9g)の溶液を調製し、この溶液20mLを、200rpmで攪拌しながらフラスコに添加した。水50mL中の過硫酸カリウム(0.38g)の溶液を5分間にわたり添加した。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクホワイトのエマルジョンへと変化した。モノマー溶液の残りを30分間にわたり添加した。次いで、混合物を80で1.5時間攪拌し、次いで粒径を測定するために、試料を採取した(約1mL抜き取った)。粒径は、光散乱測定から221nmであった。 20

ステップ2：MeMBL/MMAシェルの製造

水33mL中の過硫酸カリウム(0.096g)の溶液を、ステップ1で得られたエマルジョンに5分間にわたり添加した。MeMBL(12g)、MMA(36g)、DOS(0.48g)、およびEHT(0.48g)の溶液を1時間にわたり添加し、次いで80で1時間維持した。そのエマルジョンを室温に冷却し、粗いフリット濾紙を通して濾過した。粒径は、光散乱測定により257nmであった。

ステップ3：NBA/スチレン//MeMBL/MMAコア//シェル粒子の凝固

ポリマーエマルジョン(ステップ2からの)を、40にて1%MgSO₄溶液2Lで凝固させた。粗いフリットフィルター上で粒子を回収し、それぞれ水2Lで3回洗浄し、乾燥させて、コア/シェル粒子237gを白色の固体として得た。 30

【0094】

実施例23~24

NBA/スチレン//MeMBL/MMAコア//シェル強化剤とMeMBL - MMA コポリマーとの混合

250にてプリズム(Prism)(登録商標)16mm二軸スクリュウ押出機で、25/75 MeMBL - MMA コポリマー(実施例17で示すように製造された)をコア/シェル強化剤(実施例18に示すように製造された)と混合した。1.5オンズ射出成形機械で、得られたペレットをASTM D648曲げ試験片(flex bar)およびASTM D638引張り試験片に射出成形した。その試験片は透明であり、以下の表に示すように、HDTと靱性の良好なバランスを有した。 40

【0095】

【表 10】

表10

実施例番号	23	24
押出しブレンド		
実施例 17 からのポリマー (g)	450	350
実施例 18 からのコア/シェル粒子 (g)	150	250
コア/シェル粒子の重量%	25	42
射出成形および物理的試験		
曲げ弾性率 (MPa)	2535	1764
引張り強さ (MPa)	50	37
伸び率 (%)	4.3	19.3
ノッチ付アイゾッド衝撃(J/m)	20	46
HDT (264 psi) (°C)	87	80

10

20

【0096】

実施例 25 ~ 27

M B L - M M A コポリマーとコア/シェル強化剤との混合

240にてプリズム (Prism) (登録商標) 16mm 二軸スクリー推し機で、M B L - M M A コポリマー (実施例 1 に示すように製造された) をコア/シェル強化剤 (実施例 2 および実施例 3 に示すように製造された) と混合した。1.5 オンス射出成形機械で、得られたペレットを A S T M D 6 4 8 曲げ試験片および A S T M D 6 3 8 引張り試験片に射出成形した。

【0097】

【表 1 1】

表10

実施例番号	25	26	27
押し出しブレンド			
実施例 1 からのポリマー (g)	530	530	549
実施例 11 からのコア/シェル粒子 (g)	201	350	-
実施例 12 からのコア/シェル粒子 (g)	-	-	509
コア/シェル粒子の重量%	27	40	48
押し出し温度°C	250	250	250
外観	透明	透明	乳白色
射出成形および物理的試験			
曲げ強さ (MPa)	67.4	54.8	46.0
曲げ弾性率 (MPa)	3576	2894	2439
引張り強さ (MPa)	43.8	44.2	42.9
引張弾性率 (MPa)	2260	2109	2315
伸び率 (%)	2.4	3.6	2.7
ノッチ付アイゾッド衝撃 (J/m)	11.2	11.7	19.9
HDT (264 psi) (°C)	108.9	106.6	107.6

10

20

【 0 0 9 8 】

実施例 2 8

酸化還元型開始剤系を用いた低温乳化重合による、MBL-グリシジルメタクリレート-コポリマーの合成

ステップ 1 : MBL-GMAシードエマルジョンの調製

機械攪拌機、添加漏斗、凝縮器、および窒素入口を備えた 5 L の四つ口丸底フラスコに、水 1.8 L を装入し、室温で 30 分間窒素でパージした。これに、MBL (45 g)、グリシジルメタクリレート (5 g)、DOS (0.5 g)、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム二水和物 (0.3 g)、およびチオグリコール酸エチルヘキシル (0.15 g) を 200 rpm で攪拌しながら添加した。EDTA 四ナトリウム塩水和物 (3 g)、硫酸鉄七水和物 (2 g)、および水 (100 g) の原液を調製し、この溶液 1.2 mL をモノマーエマルジョンに添加した。t-ブチルヒドロペルオキシドの溶液 (0.3 g、水に溶解された 70% 溶液 0.46 mL) を 1 度にすべて添加した。重合はすぐに始まり、その混合物は、半透明なエマルジョンからミルクィーホワイトのエマルジョンへと変化した。混合物を室温で 1 時間攪拌した。

30

ステップ 2 : さらなるモノマーの追加

水 10 mL 中の t-ブチルヒドロペルオキシドの溶液 (1.2 g、水に溶解された 70% 溶液 1/8 mL) を 1 度にすべて添加した。MBL (180 g)、GMA (20 g)、DOS (2 g)、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム二水和物 (1.2 g)、EHT (0.6 g) および水 10 mL の溶液を 60 分間にわたって添加し、次いで室温にて 1 時間維持した。重合の過程中、温度は 21 から 32 に上昇した。

40

ステップ 3 : コポリマーエマルジョンの凍結乾燥

ポリマーエマルジョンを凍結乾燥し、乾燥したポリマー 253 g を得た。

【 0 0 9 9 】

【表 1 2】

表11

特性	
T _g	185°C
T _d	361°C
Mn	85,200
Mw	221,000
PD	2.6

10

【 0 1 0 0 】

実施例 2 9 ~ 3 2

ナイロンブレンドおよびナイロン対照

2 8 0 にてプリズム (P r i s m) (登録商標) 1 6 m m 二軸スクリープ押し機で、実施例 2 5 ~ 2 7 からポリマーをナイロン 6 , 6 (Z y t e l 1 0 1 (登録商標)) とブレンドした。1 . 5 オンス射出成形機械で、得られたペレットを A S T M D 6 4 8 20 曲げ試験片および A S T M D 6 3 8 引張り試験片に射出成形した。

【 0 1 0 1 】

【表 1 3】

表14

実施例 番号	ブレンドの組成	264 psi での HDT (°C)	曲げ弾性率 (MPa)
29	Zytel®101 対照	71	2832
30	実施例 14 からのポリマー、Zytel®101 40%、 架橋 MBL ホモポリマー60%	118	2680
31	実施例 15 からのポリマー、Zytel®101 40%、 メタクリル酸との架橋 MBL ポリマー60%	108	3804
32	実施例 16 からのポリマー、Zytel®101 40%、 無水マレイン酸との架橋 MBL60%	112	3046

30

【図面の簡単な説明】

40

【 0 1 0 2 】

【図 1】実施例 1 3 から M e M B L コア / シェル粒子のフィルムの特微分析を示す図である。

【図 2】実施例 2 3 に対応する、N B A / スチレン / / M e M B L / M M A コア / / シェル粒子の特微分析を示す図である。

【図 3】M B L - M M A コポリマーマトリックス中での M B L - M M A コア / シェル粒子の良好な分散を示す、実施例 2 5 からポリマーブレンドの特微分析を示す図である。

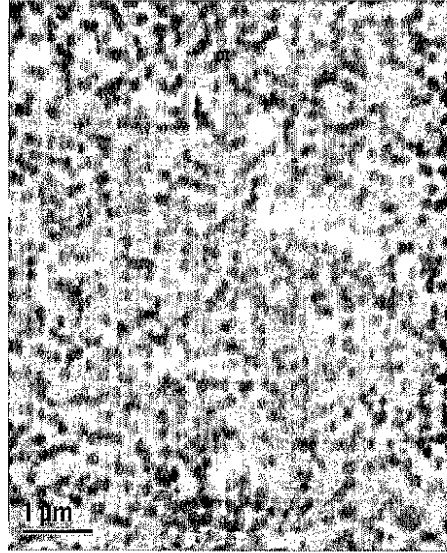
【 図 1 】

FIGURE 1



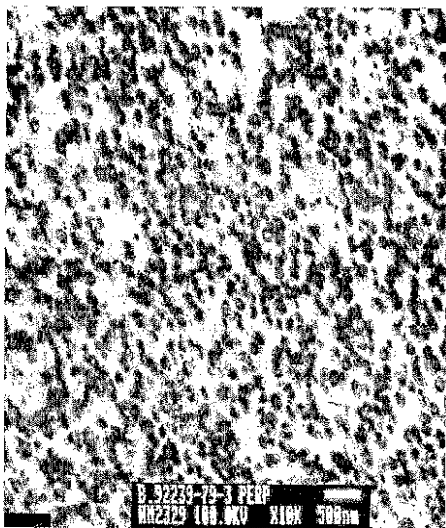
【 図 2 】

FIGURE 2



【 図 3 】

FIGURE 3



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 02/38338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C08F220/12	C08F291/00 C08F224/00 C08F269/00 C08L57/00 C08L37/00 C08L51/00
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) IPC 7 C08F C09D		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 64793 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 7 September 2001 (2001-09-07) claim 1 -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*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
E earlier document but published on or after the international filing date		*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
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)		*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 6 June 2003		Date of mailing of the international search report 17/06/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 02/38338

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0164793	A	07-09-2001	
		AU 4723001 A	12-09-2001
		BR 0108672 A	06-05-2003
		CA 2396588 A1	07-09-2001
		EP 1257588 A2	20-11-2002
		WO 0164793 A2	07-09-2001
		US 2002010312 A1	24-01-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 37/00	C 0 8 L 37/00	
C 0 8 L 39/00	C 0 8 L 39/00	
C 0 8 L 101/00	C 0 8 L 101/00	

Fターム(参考) 4J002 BB01X BC02X BD03X BN13W BN15X BN20W BQ00X CB00X CF00X CG01X
CH00X CL00X GG01 GG02 GP00
4J026 AA17 AA45 AA59 AA61 AA68 AC15 AC24 BA05 BA16 BA27
BA28 BA35 BA40 BB06 DA04 DB04 FA07 GA01
4J100 AB02Q AJ02Q AJ09Q AL02Q AL03Q AL08Q AL44Q AU29P AU35P BA13P
BA13Q BA14P BA14Q CA04 JA32 JA58 JA67