(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3752518号
(P3752518)
(45)発行日　平成18年3月8日(2006.3.8)　(24)登録日　平成17年12月22日(2005.12.22)

(51)Int.Cl.　　F I
C08L 57/00 (2006.01)　　C08L 57/00
C08J 5/18 (2006.01)　　C08J 5/18 CER

請求項の数 12　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平7-528939
(86)(22)出願日　平成7年3月21日(1995.3.21)
(65)公表番号　特表平10-500152
(43)公表日　平成10年1月6日(1998.1.6)
(86)国際出願番号　PCT/US1995/003549
(87)国際公開番号　WO1995/030523
(87)国際公開日　平成7年11月16日(1995.11.16)
審査請求日　平成14年3月22日(2002.3.22)
(31)優先権主張番号　08/238,226
(32)優先日　平成6年5月4日(1994.5.4)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
スリーエム　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター（番地なし）
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリマー微小球を含むサスペンション及びそれを含んでなる水分散性自立フィルム

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ラジカル重合性モノマーから形成された、懸濁重合した、フィルムを形成する、不粘着性の、溶剤及び水に不溶性又は不融性の、プラスチックの、少なくとも１ミクロンの直径及び少なくとも１０℃のTg、Tm又は軟化点を有するポリマー微小球であって、少なくとも１．６ＭＰａの引張強さを有する自立フィルムを形成することができるポリマー微小球を含むサスペンション。
【請求項２】
(a)水溶性フィルムを形成するポリマー；及び
(b)請求項１記載のポリマー微小球を含むサスペンション；
を含んでなり、成分ａ）とｂ）がブレンドされ、少なくとも１．６ＭＰａの引張強さを有する水分散性フィルムに形成された水分散性自立フィルムであって、成分ａ）が前記水分散性自立フィルムの乾燥重量を基準として０～９５重量％の量で、前記水分散性自立フィルムの乾燥重量を基準として５～１００重量％のポリマー微小球を含む成分ｂ）とブレンドされたことを特徴とする水分散性自立フィルム。
【請求項３】
微小球が、
(a)重合して少なくとも１０℃のTg、Tm又は軟化点を有するポリマーとなるラジカル重合性モノマー、７０～１００重量部；
(b)成分(a)のモノマーと共重合可能な極性モノマー、０～５重量部；

(c)親水性化剤、０～２５重量部；及び
(d)重合性成分(a)～(c)の合計量に基づいて０．０１～１０当量％の架橋剤；
の重合反応生成物を含む、請求項１記載のフィルムを形成する不粘着性のポリマー微小球を含むサスペンション。
【請求項４】
親水性化剤が、少なくとも２の重合度を有する少なくとも１種のラジカル反応性オリゴマー又はポリマーを０～１５重量部含む、請求項３記載のフィルムを形成する不粘着性のポリマー微小球を含むサスペンション。
【請求項５】
ラジカル重合性モノマーが、ビニルエステル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、スチレン及び置換スチレン、環状アルキルアクリレート及び環状アルキルメタクリレート、アリールアクリレート及びアリールメタクリレート、又はこれらの混合物を含んでなる、請求項１記載のフィルムを形成する不粘着性のポリマー微小球を含むサスペンション。
【請求項６】
９５～１００重量部のラジカル重合性モノマー、０～３重量部の極性モノマー及び０～２重量部のラジカル反応性親水性化剤を含んで成り、架橋剤が多官能性架橋剤である、請求項３～５のいずれか１項に記載のフィルムを形成するポリマー微小球を含むサスペンション。
【請求項７】
９７～９９．９重量部のラジカル重合性モノマー、０．１～１．０重量部の極性モノマー及び０～１．０重量部のラジカル反応性親水性化剤を含んで成り、多官能性架橋剤が０．０１～５当量％のジオール、トリオール及びテトロールのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル；ポリマー多官能性（メト）アクリレート；ポリビニル系架橋剤；及び二官能性ウレタンアクリレート、並びにこれらの混合物を含んでなる、請求項６記載のフィルムを形成するポリマー微小球を含むサスペンション。
【請求項８】
フィルムの10～50重量％が、ビニルエステル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、スチレン及び置換スチレン、環状アルキルアクリレート及び環状アルキルメタクリレート、アリールアクリレート及びアリールメタクリレート又はこれらの混合物を含むモノマーから成る水溶性ポリマーを含む、請求項２記載の水分散性フィルム。
【請求項９】
フィルムの10～50重量％が、７９～９５％の加水分解度及び10,000～200,000の平均分子量を有する加水分解したポリビニルアセテートのポリビニルアルコールポリマー又はコポリマーを含む請求項２又は８のいずれか１項に記載の水分散性フィルム。
【請求項１０】
水溶性ポリマーがその中に架橋剤を更に含み、３００ミクロン以下の厚さを有し、且つ、０～４０重量％の充填剤を更に含む請求項９記載の水分散性フィルム。
【請求項１１】
微小球が１～２０ミクロンの平均直径を有する請求項２又は８～１０のいずれか１項に記載の水分散性フィルム。
【請求項１２】
微小球の１０～９０％が１～１０ミクロンの直径を有し、及び微小球の９０～１０％が２０～３００ミクロンの直径を有する、請求項２又は８～１０のいずれか１項に記載の水分散性フィルム。
【発明の詳細な説明】
発明の背景及び分野
本発明は、水分散性ポリマーフィルム、このフィルムの製造方法、及び水分散性ポリマーフィルムを製造するのに使用する材料に関する。
最近、コミュニティーの、公共の、及び個人的な組織の紙製品の再生使用が盛んになって

きており、紙の再生使用の主たる形態である再パルプ化にかけられる紙の型及び種類も増えている。しかしながら、再パルプ化作業にかけられる紙製品の性質及び種類の拡がりによって、容易に再パルプ化できない材料によるパルプ供給流れ（pulp feeds tream）の汚染物から問題が生じた。これらの汚染物は、再パルプ化作業の前又は間のいずれにおいても除去することが往々にして困難である。例えば、多量のプラスチックフィルムが、包装用フィルム又は包装に貼られるテープ製品等として封筒、紙の郵送物、雑誌及び新聞紙のインサート（insert）及び包装と共に使用されている。これらのプラスチックフィルムと共に使用された紙製品は一般に殆どの再生業者に受け入れられず、そしてこのようなプラスチック汚染物を含む収集された膨大な量の材料は、加工不可能なものとして再パルプ化業者に受け入れられず、埋め立てる必要を減らすというコミュニティーの意図を無駄にする。

この問題に対する可能な解決策は、再生される材料の再パルプ化に非常に問題を引き起こしやすい用途に水溶性又は水分散性ポリマーフィルムを使用することである。多数の市販入手可能な水溶性又は水分散性フィルムを形成するポリマーが存在し、その中で最も一般的なものはポリビニルアルコールであり、そしてこれらの水溶性ポリマーフィルムの使用は多くの用途における条件に適合する。しかしながら、一般に、これらの水溶性ポリマーは水に対して不安定であるために、それらの使用は特に高温高湿の場所において限定されている。この感水性及び感湿性の問題に対して提案された解決策には、米国特許第3,705,659号（この特許は、水溶性フィルムの両面上に薄い光崩壊性ポリエチレンフィルムを使用することを目的としている。）；米国特許第4,372,311号（水溶性ポリマーが水不溶性の生分解性ポリマーによりコーティングされている。）；米国特許第5,200,247号（アルカノイルポリマーにポリビニルアルコールがブレンドされる。報告によれば生分解性を高めると同時に水溶性フィルムの耐水性が改良される。）；及び米国特許第4,692,494号（ポリアクリル酸にポリビニルアルコールがブレンドされ、耐湿性の高い水溶性フィルムが提供される。）；に記載されているように薄い表面層により水溶性フィルムを保護することが含まれる。塗布又は同時押出されたこれらのフィルムは耐湿性及び耐水性を付与する一方で、容易に再パルプ化することはできない。上記ポリマーブレンド溶液は、必ずしも必要な程度の耐湿性及び耐水性を付与するわけではなく、また、再パルプ化可能なフィルムを提供するものではない。従来の水溶性ポリマーフィルムよりも耐水性の高い水分散性又は再パルプ化可能なフィルム製品を提供することに、更なる選択をするはっきりとした必要がある。特に、パルプを新しい原質に加工する場合に粒子が問題を引き起こす原因にならないほど十分に小さい粒子に砕解できる再パルプ化可能なフィルムが求められている。

発明の要旨

本発明の水分散性材料は、新規の、フィルムを形成する、疎水性の、ポリマーの、水及び溶剤に不溶性のプラスチック微小球から形成されるものであって、好ましくは追加成分として、マトリックスバインダーとして及び／又は微小球中の親水性部分との反応又はその後の水溶性ポリマーによるグラフト化により改質された水溶性ポリマーを有する。

フィルムを形成するプラスチック微小球は、公知の微小球重合法（microsphere polymerization techniques）によって、液状媒体中に液滴の形態で分散されたモノマーから１～３００ミクロンの平均直径の中実又は中空微小球に形成されたものである。この微小球は、少なくとも以下のモノマーの反応生成物から形成される：

（a）重合して少なくとも１０℃のT_g、T_m又は軟化点を有するポリマーとなるラジカル重合性モノマー、７０～１００部；

（b）成分（a）のモノマーと共重合可能な極性モノマー、０～５部；

（c）少なくとも１種の少なくとも２の重合度を有する親水性オリゴマー又はポリマー、前記親水性オリゴマー又はポリマーが微小球のモノマーと反応できるように官能化されたそれらの誘導体及びそれらの混合物の親水性化剤、０～２５部；及び

（d）架橋剤、０．０１～１０当量％。

フィルムを形成する微小球は、水性又は極性液体相が０～７５重量部の水溶性ポリマーに

対して１００～２５重量部の微小球のフィルム又は繊維を提供するのに十分な固形分を有する水溶性ポリマーの溶液であるサスペンションを塗布又は流延することによって、水性サスペンションからフィルム又は繊維を形成できる。流延又は他の方法で形成された微小球のフィルム又は繊維は、次いで乾燥され、中実の凝集フィルム又は繊維となる。

本発明の好ましい態様において、微小球は、水溶性ポリマーの水性又は極性溶液の連続相中で液滴の形態（重合前に微小球の液滴が形成される）のラジカル重合性モノマーのエマルション又はサスペンションの懸濁重合によって調製される。

発明の詳細な説明

プラスチックの、ポリマーの、溶剤及び水に不溶性又は不融性の、架橋した溶剤分散性のポリマー微小球は、概して約２０℃のガラス転移温度又は溶融転移温度を有するホモポリマー又はコポリマーを好ましくは形成することができるラジカル重合性モノマーから主として形成される。溶剤及び水に不溶性とは、微小球が溶剤及び水に不溶性とは、微小球が溶剤及び／又は水中に少なくとも部分的に不溶性であることを意味する。適切なモノマー又はコモノマーには、ビニルエステル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、スチレン及び置換スチレン、環状アルキルアクリレート及び環状アルキルメタクリレート、アリルアクリレート及びアリルメタクリレート、又はこれらの混合物が含まれる。適切なビニルエステルには、ビニルネオノナノエート、ビニルピバル酸エステル、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、又はビニルネオデカノエートが含まれる。アクリレート及びメタクリレートは、生成するポリマーが１０℃未満のT_g又はT_mを有する原因にならなければ使用することができる。好ましいものは、０℃以上、好ましくは１０℃以上のガラス転移温度を有するホモポリマー又はコポリマーを生成するアクリレート及びメタクリレートである。適切なアクリレート及びメタクリレートには、第３級ブチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ブチルメタクリレート、ビニルアセテート、アクリロニトリル、イソノナルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、第２級ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、２－メチルブチルアクリレート、４－メチル－２－ペンチルアクリレート、イソデシルアクリレート、エチルアクリレート、並びにビニルエステル及び他の適切なコモノマーとのこれらの混合物が含まれる。

スチレン及び置換スチレンは、単独で、又は、ビニルエステル、アクリレート、メタクリレート若しくはアクリルと共に使用するのに適するモノマーである。また、コモノマーとして有用なものは、ビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、Ｎ－ｉ－オクチルアクリルアミドビニルクロライド及びビニリデンクロライドのような他のビニルモノマーであり、これらのモノマーは、ビニルエステル、アクリレート、メタクリレート又はアクリルモノマーと共に使用することができる。コポリマーのT_gが望ましい範囲内にとどまるならば、少量の当該技術分野で公知の他のコモノマーを使用することができる。

本発明に有用な極性モノマーは若干油溶性及び水溶性であり、その結果、水性相又は極性相と油相の間での極性モノマーの分配が起こる。適切な極性モノマーの代表的な例には、限定するわけではないが、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、及びイオン性モノマー、例えば、メタクリル酸ナトリウム、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、スルホエチルメタクリレート、アンモニウムアクリレート、アクリル酸ナトリウム、トリメチルアミンｐ－ビニルベンズイミド、４，４，９－トリメチル－４－アゾニア－７－オキソ－８－オキサ－デク－９－エン－１－スルホネート、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ－（β－メタクリロキシ－エチル）アンモニウムプロピオネートベタイン、トリメチルアミンメタクリルイミド、１，１－ジメチル－１－（２，３－ジヒドロキシプロピル）アミンメタクリルイミド、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、アクリルアミド、ｔ－ブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、Ｎ－オクチルアクリルアミド、これらの混合物等からなる群より選ばれるようなものが含まれる。好ましい極性モノマーには、モノオレフィンモノカルボン酸、モノオレフィンジカルボン酸、アクリルアミド、Ｎ－置換アクリルアミド、これらの塩、及びこれらの混合物からなる群より選ばれるものが含まれる。このようなモノマーの例には、限定するわけではないが、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、Ｎ－ビニルピロリドン、及びこれらの混合物からなる群より選ばれるもの

が含まれる。
親水性化剤又は親水性化成分は、好ましくは微小球のモノマーと反応し、そして架橋剤として作用することができる。本発明に有用なラジカル反応性親水性オリゴマー（一般に２～２０の繰返し単位の数が少ないポリマー）及び／又はポリマー（オリゴマーよりも繰返し単位の数が多い）には、限定するわけではないが、ポリ（アルキレンオキシド）、例えば、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（ビニルメチルエーテル）、ポリ（アクリルアミド）、ポリ（ｎ－ビニルピロリドン）、ポリ（ビニルアルコール）、セルロース誘導体、及びこれらの混合物からなる群より選ばれるものが含まれる。
好ましいマクロモノマーには、アクリレートを末端基とするポリ（エチレンオキシド）、メタクリレートを末端基とするポリ（エチレンオキシド）、メトキシポリ（エチレンオキシド）メタクリレート、ブトキシポリ（エチレンオキシド）メタクリレート、ｐ－ビニルベンジルを末端基とするポリ（エチレンオキシド）、アクリレートを末端基とするポリ（エチレングリコール）、メタクリレートを末端基とするポリ（エチレングリコール）、メトキシポリ（エチレングリコール）メタクリレート、ブトキシポリ（エチレングリコール）メタクリレート、ｐ－ビニルベンジルを末端基とするポリ（エチレングリコール）、ポリ（エチレンオキシド）ジアクリレート、ポリ（エチレンオキシド）ジメタクリレート、及びこれらの混合物からなる群より選ばれるものが含まれる。これらの官能化された材料は、公知のイオン重合法により容易に調製され、またラジカル重合した微小球のポリマー主鎖に沿ってグラフト化された親水性セグメントを提供するのに非常に有効であるために好ましい。好ましいマクロモノマーには、ｐ－ビニルベンジルを末端基とするポリ（ｎ－ビニルピロリドン）、ｐ－ビニルベンジルを末端基とするポリ（アクリルアミド）、メタクリレートを末端基とするポリ（ｎ－ビニルピロリドン）、ｐ－ビニルベンジルを末端基とするポリ（アクリルアミド）、及びこれらの混合物からなる群より選ばれるものも含まれる。これらのマクロモノマーは、引用によりここに全て含めることにするM.Acacia等による一連の論文中［Angew, Makromol. Chem., 132,81（1985）；J. Appl. Polym, Sci., 39, 2027（1990）；J. Polym. Sci., Part A：Polym. Chem., 27, 3521（1989）］に記載されているようにカルボキシを末端基とするｎ－ビニルピロリドン又はアクリルアミド、β－メルカプトプロピオン酸連鎖移動剤及びクロロメチルスチレン又はメタクリロイルクロライドのエステル化反応により調製できる。
本発明の微小球及びそれのみから製造される水分散性フィルムは、少なくとも約８０部の少なくとも１種のラジカル重合性モノマー、任意に約５部以下の１種以上の極性モノマー、少なくとも１種の多官能性架橋剤と架橋した約０～約１５部の少なくとも１種の親水性化成分からなることが好ましい。追加の開始剤及び／又は他の多官能性架橋剤並びに他の添加剤を使用することもできる。
更に好ましくは、微小球は、約９５～約１００部のアルキルアクリレートエステル、アルキルメタクリレートエステル、ビニルエステル及びこれらの混合物からなる群より選ばれるラジカル重合性モノマー、任意に約０～約３部の少なくとも１種の極性モノマー、並びに任意に約０～約２部の親水性化成分を含んでなる。最も好ましくは、微小球は、約９７～約９９．９部のラジカル重合性モノマー、約０～約１．０部の親水性化成分、及び任意に約０．１～約２．０部の極性モノマーを含んでなる。
本発明の中空微小球の水性サスペンションは、第１工程が、低い（即ち、７．０以下）、好ましくは２～７の親水親油平衡（ＨＬＢ）価を有する乳化剤により形成されたラジカル重合性モノマーの油相との水溶液の油中水滴型エマルション（water-in-oil emulsion）を形成することを含む公知の「２段階」乳化工程により調製されてよい。
また、油相中には、いかなるラジカル開始剤、任意のコモノマー、極性モノマー、架橋用モノマー若しくはオリゴマー、又は慣用的な添加剤が含まれていても良い。
第２工程において、約６のＨＬＢ価を有する乳化剤を含む水性相中に第１工程からの油中水滴型エマルションを分散させることにより水中油中水滴型エマルション（water-in-oil-in-water emulsion）が形成される。両方の工程において、乳化剤が使用される場合には、その濃度は、ミセルの形成、即ち、乳化剤分子の超顕微鏡的（submicroscopic）な凝集

に必要な乳化剤の最低濃度として定義される臨界ミセル濃度を超えるべきである。臨界ミセル濃度は、それぞれの乳化剤で若干異なり、適切な濃度は約１．０×１０$^{-4}$～約３．０モル／リットルである。

親水性化成分は、重合開始の前又は後のいずれかにおいて、第１工程において油相若しくは水相に、又は第２工程において水相に加えることができ、また、これらの選択肢の組合せも可能である。

極性モノマーを含んでいてもよい中空微小球は、液相内に油中水滴型エマルション又は液滴を生じることができる少なくとも１種の乳化剤の存在下で、ラジカル重合性モノマー、少なくとも１種の親水性化成分及び任意に少なくとも１種の極性モノマーの水性懸濁重合を含む「１段階」乳化法により調製されてもよく、前記液滴は乳化時およびその後の重合時に実質的に安定である。２段階乳化法におけるように、乳化剤は臨界ミセル濃度を超える濃度で使用される。

中実微小球は、水溶液又は他の極性溶液中で、ラジカル重合性モノマー、少なくとも１種の親水性成分、乳化剤又は懸濁安定剤、任意に少なくとも１種の極性モノマー、油溶性開始剤、任意に架橋剤、及び他の任意の添加剤の水性懸濁重合を含む「１段階」乳化法により調製されてもよい。微小球を形成する他の方法には、例えば、米国特許第3,620,988号；同第4,166,152号；同第4,495,318号；同第4,810,763号；西独特許第3,544,882号；同第4,786,696号又は同第4,645,783号の特許明細書に記載されているものが含まれる。エマルション又はサスペンションは、米国特許第4,166,152号に記載されているようなものを含むポリマー安定剤（限定するわけではないが、架橋したポリアクリル酸、ポリオキシエチレン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンアミン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、これらの塩、及びこれらの混合物を含む）又は水溶性フィルムを形成するポリマーにより安定化することができる。ポリマー安定剤又は機械攪拌は、単独で、又はイオン性界面活性剤若しくは非イオン性界面活性剤又は乳化剤と共に使用することができる。イオン性又は非イオン性乳化剤を臨界ミセル濃度を超える濃度で使用する懸濁重合法が好ましい。

上記方法の全てにおいて、エマルションのラジカルモノマー重合が開始した後に親水性化成分及び極性モノマーの全て又は一部を加えることができる。このことは、ポリマーへのモノマーの転化率が１００％になる前に、残りの成分が重合性混合物に加えられるという条件で行われる。

適切な開始剤は、ラジカル重合性モノマーのラジカル重合に標準的に適するものであって、油溶性であり、そして水に非常にゆっくり溶解するものである。このような開始剤の例には、限定するわけではないが、アゾ化合物及びヒドロペルオキシド等のような熱的に活性化される開始剤、及びベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル及び２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン等のような光開始剤、並びにこれらの混合物が含まれる。水溶性重合開始剤の使用によって、一般に望ましくないかなりの量のラテックスの形成が起こる。開始剤は、一般に、重合性組成物（モノマー、親水性化成分、及び開始剤）の合計量の約０．０１重量％から約１０重量％以下、好ましくは約５重量％以下の量で使用される。

本発明の微小球を形成する組成物は、微小球を水及び溶剤に不溶性又は不融性にさせる多官能性架橋剤も含んで調製される。本明細書において「多官能性」なる用語は、２つ以上のラジカル重合性エチレン性不飽和基を有する架橋剤を意味する。有用な多官能性架橋剤には、ブタンジオールジアクリレートのようなジオール、グリセロールのようなトリオール及びペンタエリスリトールのようなテトロール（tetrol）のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルからなる群より選ばれるものが含まれる。他の有用な架橋剤には、ポリマー多官能性（メト）アクリレート、例えば、ポリ（エチレンオキシド）ジアクリレート又はポリ（エチレン）オキシドジメタクリレート；ポリビニル系架橋剤、例えば、置換及び未置換ジビニルベンゼン；及び二官能性ウレタンアクリレート、例えば、Ebecryl（商標）270及びEbecryl（商標）230（それぞれ重量平均分子量１５００及び重量平均分子量５０００のアクリレート化ウレタン、双方ともRadcure Specialtiesから入手可能）、

及びこれらの混合物からなる群より選ばれるものが含まれる。架橋剤には、使用される場合には、重合性組成物の合計量の約１０当量％以下、好ましくは０．１～約５当量％以下の濃度で加えられる。所定の化合物の「当量％（equivalent weight%）」は、その化合物の当量数（number of equivalents）を全組成物の総当量数で割った商として定義される。ここで当量（equivalent）はグラム数を官能価（equivalent weight）で割った商である。当量は、分子量をモノマー中の重合性基の数で割った商として定義される（ただ１つの重合性基を有するモノマーの場合には、当量＝分子量である）。架橋剤は、この微小球の組成物のモノマーのポリマーへの転化率が１００％になる前のいかなる時点でいずれの相にも加えることができる。架橋剤は重合開始前に加えられることが好ましい。

本発明の微小球は、不粘着性であり、溶剤及び水に不溶性であるが、有機溶剤中で膨潤することができ、そして典型的には少なくとも約１ミクロン、好ましくは約１～約３００ミクロン、最も好ましくは約１～２０の平均直径を有するか、又は１０～９０％の１～１０ミクロンの直径を有する微小球と９０～１０％の２０～３００ミクロンの直径を有する微小球のブレンドであってもよい。このブレンドは、高い伸び特性及び関連する高い充填率を与える観点において好ましい。微小球が中空である場合には、ボイドの大きさは典型的には１ミクロン以下から約１００ミクロン又はそれ以上に及ぶ。

水溶性ポリマーの溶液中の重合したサスペンションを従来法により流延するか又は塗布することによって、微小球を水分散性フィルムにすることができる。水溶性ポリマーは、典型的には乾燥フィルム重量の０～９５重量％、好ましくは０～７５重量％、最も好ましくは１０～５０重量％である。具体例としての水溶性ポリマーには、ポリビニルアルコール、ヒドロキシメチルセルロース（Methocel（商標）, Dow Chemical）、ヒドロキシプロピルセルロース（Klucel（商標）, Aqualon, Inc.）、カルボキシレート化ポリビニルアセテート（Daratek（商標）RP-200, W.R. Grace & Co.）、ポリ（メチルビニルエーテル－コ－無水マレイン酸）（Gantrez , GAF Inc.）、アルギン酸誘導体（Algin（商標）, Kelco, Inc.）、ポリエチレンオキシド、ポリ（ｎ－ビニルピロリドン）、ポリエチレングリコール、及びポリアクリル酸、又はこれらの混合物が含まれる。好ましい水溶性ポリマーは、典型的にはポリビニルアセテートの部分的な加水分解により生成したポリビニルアルコールである。ポリビニルアルコールの溶解度は、１モルのビニルアセテート含有率が１２～８０％であり、その残りがビニルアルコール単位である、７９～９５％、好ましくは８５～９０％の加水分解度を有する最も溶解性の高いポリマーの加水分解度により調節することができる。溶解しにくく、それ故に耐水性であるフィルムを得るために、ポリビニルアルコールの加水分解度は、当該技術分野で公知のように調節することができる。ポリビニルアルコールの分子量は、好ましくは10,000～200,000、より好ましくは10,000～50,000である。

水溶性ポリマーは、微小球のみのフィルムにより与えられる引張強さ及び耐湿性を著しく低下させることなく、微小球から形成されたフィルムの水分散性を高める。

水分散性フィルム又は繊維は、５ミクロンから約３００ミクロン又はそれ以上の直径又は厚さを有するが、厚いフィルム又は繊維は、水分散性が低い。

好ましい態様において、微小球は、連続水性相が水分散性ポリマーの溶液（連続水性相の溶液が好ましくは少なくとも２％のポリマーを含む）である上記のような水中油中水滴型又は水中油滴型重合により形成される。この現場（in-situ）微小球形成は、微小球/水溶性ポリマーサスペンションから形成されたフィルムの物理的特性が、特に高温高湿条件において、水溶性ポリマーフィルム、又は微小球との物理的ブレンド（physical blend）に比して高いために、ポリビニルアルコールに対して特に好ましい。このことは、水溶性ポリビニルアルコールによる微小球のラジカル重合性モノマーのグラフト化によって、マトリックスのポリビニルアルコールと現場重合された微小球との間の限られた架橋度の架橋が形成され、マトリックス部分と微小球の間の界面が変性されるためであると考えられる。一般に、現場重合法は、標準的な再パルプ化条件下での再パルプ化能を保ったまま、より半透明、且つ、良好な耐湿性を有するフィルムも提供する。

キャスト又はコーテッドフィルム又は繊維は、低濃度の充填剤、例えば、炭酸カルシウム

、シリカ粉末、木粉、シリカアルミナ水和物等を４０重量％以下の量で含むこともできる。
ポリビニルアルコールのような水溶性ポリマーに適する架橋剤を微小球と可溶性ポリマーの配合物に加えることも可能であり、ポリビニルアルコールに適する架橋剤にはグリオキサール（Hoeschst）、BTCA（１，４－ブタンテトラカルボン酸）、HCLのようなエステル転移反応用触媒、Sunreg（商標）700樹脂（Segua Inc.）、Becote（商標）-20（Magnesium Elektron, Ltd.）、他の慣用的な添加剤、例えば、殺生剤、可塑剤、保湿剤、又は脱泡剤を使用することもできる。
水分散性微小球と水溶性ポリマーの水性サスペンションを、慣用的な紡糸法及びフラッシュ紡糸法により繊維にすることができる。
本発明の水及び溶剤不溶性微小球又は繊維は、機械攪拌のような慣用的な紙の再パルプ化法によって、所望であれば加熱しながら水中に分散させることができる。しかしながら、この微小球は加熱された場合には軟化し、粘着性になりうるので、室温付近且つ中性ｐＨで殆どの微小球フィルムを再パルプ化することが好ましい。
従来のプラスチックフィルムがそのプラスチックフィルムと共に使用された紙製品の再生使用の可能性を妨げてきた包装、封筒の窓、テープ基材等に本発明のフィルムを使用することができる。更に本発明の分散性又は再パルプ化可能な微小球フィルムは、水溶性ポリマーのみで形成されたフィルムよりも著しく高い耐水性を与える。また、このフィルムはヒートシール可能である。これは包装に極めて有用である。
実施例
例１
以下の方法は、９７／２／１のNEO-9／AA／HDDAの組成を有する平均呼称直径が５ミクロン以下のプラスチック微小球の調製法を説明する。
１リットルのくぼみのあるフラスコ内で２０３．７ｇのNEO-9（ビニルネオノナノエート、Union Carbide）に４．２ｇの極性コモノマーアクリル酸（AA）、２．１ｇの１，６－ヘキサンジオールジアクリレート架橋剤（HDDA）及び１．１３ｇの（商標）-70（７０％過酸化ベンゾイル）を溶かした。別に、１ｇのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（Spionate（商標）DS-10）を３９０ｇの脱イオン水に溶かした。次いで、Neo-9混合物を界面活性剤溶液に加え、そしてギフォード・ウッド（Gifford Wood）混合機を使用して５ミクロン（μｍ）以下の液滴サイズになるまで乳化させた。次いで、微小球のエマルションを１リットル目盛り付き樹脂フラスコに装入し、６０℃に加熱し、アルゴンを使用して脱気し、そして２２時間反応させた。
深さ３８０ミクロンに切削されたテフロン（Teflon）被覆された台に流延し、引き続いて空気乾燥させることによりフィルムを製造した。フィルムは、２５℃、５０％の相対湿度（ＲＨ）で４８時間を要して状態調節するか、又は３３℃、９０％のＲＨで２４時間を要して状態調節した。フィルムは、表４に示されるように基本的に防水性であった。
フィルムの試料を小さな（20ml）バイアル内で水と共に振盪させることによって、乾燥後のNeO-9微小球フィルムを水中に再分散させることは困難ではあるが不可能でないことが確認された。フィルムは表４に示されるように基本的に防水性であった。
反例２
９７／２／１のイソオクチルアクリレート（IOA）／AA／HDDAから５ミクロン以下の呼称直径を有する“ゴム状”微小球を調製するために、例１に記載の方法を使用した。例１のようにフィルムを製造し、その引張特性は表１に示される通りである。この表において、ＲＨは相対湿度であり、モジュラスはASTM D-638に従って測定し、降伏点はASTM D-638に従って測定し、そして引張強さはASTM D-638に従って測定した。試料が幅０．５インチ（１．３ｃｍ）であり、方形のストリップに切断されており；ゲージ長が２インチ（５１cm）であり；フィルムが表１に示されるように状態調節され、そして１２インチ／分（３０．５cm／分）の試験速度であったことを除き、ASTM D-638の方法に従った。

表 1

試料	条件 ℃／% RH	モジュラス (PSI)	降伏強さ (PSI)	降伏歪 (%)	引張強さ (PSI)	伸び率 (%)
PVOH	25／50 33／90	10300 690	1,570 NY*	30 NY*	3250 1100	200 250
KLUCELO	25／50 33／90	49300 30570	1640 1190	6.1 7.7	3420 3130	73 90
例 1	25／50 33／90	48400 34300	NY* NY*	NY* NY*	1260 260	8.4 1.6
反例2	25／50 33／90	70 70	NY* NY*	NY* NY*	30 30	60 60

*NY：降伏点が観察されなかった。

表１において、例１及び２からのフィルムを、水溶性ポリビニルアルコール（PVOH）フィルム及びヒドロキシプロピルセルロース（KLUCEL（商標），Aqualon Inc.）フィルムと比較した。使用したPVOHは、Air Products, Inc. 製の８８％の呼称加水分解度を有するVINEX（商標）2034グレード樹脂であった。ヒドロキシプロピルセルロースは、Agualon, Inc. 製のKLUCEL（商標）Model Gであった。

フィルムは平均して７５ミクロンの厚さであった。例１のNeo-9をベースとする微小球フィルムは、周囲条件下でプラスチック状（高モジュラス、高降伏点、室温よりも高いT_g）であったが、伸び率が低かった。反例２の不粘着性ゴム状（IOA）微小球フィルムは不十分な引張特性（低モジュラス、降伏点無し、低い引張強さ及び伸び率）を有していた。いずれの微小球フィルムも湿気により影響を受けた。

逆に、PVOHフィルムは、高湿分条件に暴露された場合に、軟質粘着性のゴム状になり、強固なプラスチックから軟質の脆いゴム状材料に変化した。KLUCEL（商標）フィルムは、湿気に暴露された場合でも良好な特性を有していたが、まだらな（斑点のある）外観であった。PVOH及びKLUCEL（商標）フィルムのいずれも良好な耐水性を示した（表４参照）。

例３

例１に記載の方法を使用し、水分散性の重合性マクロマーであるCW-750（ポリエチレンオキシドアクリレート）を含むNeo-9をベースとする微小球を調製した。調製した組成物は、９６／２／２／２のNeo-9／CW-750／AA／HDDAであった。サスペンションを流延し、水中に再分散することができる脆い不透明フィルムにとした。このフィルムは、表４に示されるように比較的不十分な耐水性を有していた。微小球の平均直径は５ミクロン以下であった。

例４

この例において、可溶性ポリマーバインダーを微小球サスペンション（例１～３に記載のように調製）と混合した。概して、良好な特性、加工性及び水中への再分散性を有するフィルムが得られた（良好な再パルプ化能を与える）。

別に、例１に記載の水溶性ポリマーを室温で脱イオン水に溶かし、固形分５～２５％の溶液とした。次いで、この水溶液を望ましい割合で例１～３（それぞれ例１、反例２及び例３）の微小球サスペンションと混合した。混合物をシリコーン化されたライナー上にナイフ塗布することにより流延してフィルムにし、そしてフィルムを８０℃で５～８分間乾燥させた。フィルムを例１における試験のように状態調節した。表２に示される引張強さは、上記表１におけるように決定した。

表 2

試料	条件 ℃／% RH	モジュラス (PSI)	降伏強さ (PSI)	降伏歪 (%)	引張強さ (PSI)	伸び率 (%)
50／50 例１／PVOH	25／50 33／90	20700 7750	1000 400	10.0 7.1	1500 700	180 200
75／25 例１／PVOH	25／50 33／90	29300 16800	1215 760	10.9 8.4	1400 925	160 65
75／25 反例２／PVOH	25／50 33／90	1020 440	NY* NY*	NY* NY*	495 300	76 92
75／25 例１／KUCEL	25／50 33／90	46100 37200	1180 NY*	2.9 NY*	1385 720	11.7 3.5
75／25 例３／PVOH	25／50 33／90	29700 14700	NY* NY*	NY* NY*	790 545	3.6 7.2

*NY：降伏点が観察されなかった。

例１又は３のNeo-9微小球フィルムのPVOHとの物理的ブレンドは、微小球のみのフィルムに比して非常に優れた引張特性を有し、そしてPVOHフィルムよりもかなり良好な耐湿性を有していた。このブレンドフィルムは、３３℃、９０％のＲＨで２４時間を要して状態調節した後、塑性（高モジュラス、高い降伏点）を保持していた。例１のNeo-9微小球のKLUCEL（商標）との物理的ブレンドは、優れた剛性及び降伏特性を示したが、PVOHとブレンドされた例１の微小球と比較した場合に余り良くない極限の性質を示した。PEO-アクリレート及びPVOHを含む例３のNeo-9微小球の配合物は、驚くほどに脆く且つ不透明であり、例３のフィルムよりも非常に改良された引張強さを有していた。塑性Neo-9微小球の代わりにゴム状IOAをベースとする微小球を使用した配合物は、ゴム状且つ軟質であり、全体的な特性は不十分であった。

例５及び６

微小球は、現場（in-situ）ブレンドを与える“現場（in-situ）”重合法により水溶性フィルムを形成するポリマーの存在下で調製することもできる。この例において、プラスチック微小球は、水溶性ポリマーの存在下で調製した。この微小球は、９７／２／１のNEO-9／AA／HDDAの組成及び約３ミクロンの平均微小球粒度を有していた。

室温で、１３０ｇのNEO-9モノマーに、３．６ｇのAA、１．８ｇのHDDA、及び０．９ｇのLucidol（商標）-70を溶かした。別のフラスコにおいて、４２０ｇの脱イオン水中に４５ｇの水溶性ポリマー（VINEX（商標）2034 PVOH）を溶かした。モノマー溶液をPVOH水溶液中に入れ、そしてこの配合物をGifford-Wood Model 1Lホモジナイザーを使用して均質化し、モノマーの微細エマルション（約３～５ミクロンの平均粒子直径）を得た。この方法において、可溶性ポリマー（例５のPVOH及び例６のKLUCEL（商標））は、追加の界面活性剤が必要でないほど安定剤として作用した。攪拌機、温度計及び不活性ガス（アルゴン）パージを備えた１リットルのバッフル付き反応器にエマルションを装入した。約４００rpmで連続的に攪拌しながらエマルションを６０℃で２４時間反応させた。重合反応が完了した後、安定なクリーム状のサスペンションを得た。

種々の方法によってこれらのサスペンションからフィルムを形成することができたが、可溶性バインダーにより付与される粘性のためにフィルム流延を使用した。前記バインダーはこの方法を特に望ましいものにした。次いで例１におけるようにフィルムを状態調節及び試験した。結果を表３に示し、現場重合により形成されなかった他の点では、同様な物理的ブレンドと比較した。

例７

この例において、７５／２５のNEO-9／PVOHの“現場（in-situ）”ブレンドを例５及び６におけるように調製した。ただし、NEO-9／微小球の構成成分はNEO-9／CW-750／AA／HDDAの９６／２／２／２の組成を有していたCW-750マクロマーは再分散性を微小球に付与するのに有用であるが、フィルムの強度を低下させる。CW-750を含むNEO-9微小球を使用して製造された物理的ブレンドは、白亜質で、脆く、不透明であった。比較すると、対応する“現場”ブレンドは、半透明で、延性を有し、非常に強固であった。更に、“現場”フィルムは表４に示されるように非常に良好な耐水性を有していた。例７のフィルム及び比較用のブレンドフィルムに関する結果を表３に示される。

例８

この例において、PVOHを含む“現場”ブレンドを例５及び６におけるように調製した。ただし、半結晶質モノマーであるNeo-9の代わりにオクタデシルアクリレート（ODA）を使用した。微小球に高い可撓性を付与するために、ビニルアセテートをODAと共重合させた。最終的な組成物は、７４／３／２／１／２０のODA／ビニルアセテート／AA／HDDA／PVOHであった。主として半結晶質のODA微小球を溶融させ、フィルムを形成させるために、赤外線ランプによる加熱下でサスペンションをスパンキャスト（spun cast）した。フィルムは半透明且つ可撓性であり、低い伸び率を有していた。動的機械分析によって、約４６℃で半結晶質ODA微小球の溶融に帰する単一の鋭い軟化転移が示された。特性は表３に示される。

表 3

試料	条件 ℃／% RH	モジュラス (PSI)	降伏強さ (PSI)	降伏歪 (%)	引張強さ (PSI)	伸び率 (%)
例 5 現場	25／50 33／90	34500 21300	1400 1020	9.3 10.2	1300 1040	125 60
例 5 物理的	25／50 33／90	29300 16800	1215 760	10.9 8.5	1400 925	160 65
例 7 現場	25／50 33／90	21400 14770	1000 850	13.2 18.1	1240 980	183 172
例7* 物理的	25／50 33／90	29700 14700	NY NY	NY NY	790 545	3.6 7.2
例 6 現場	25／50 33／90	53000 33500	650 NY	2.1 NY	685 235	2.3 1.9
例 6 物理的	25／50 33／90	46100 37200	1180 NY	2.9 NY	1385 720	11.7 3.5
例 8	25／50	30400	NY	NY	460	2.4

* 例3から調製した。

物理ブレンドと“現場”微小球ブレンドとの比較は、表３において例５、６及び７の現場ブレンドフィルムと物理的ブレンドフィルムの比較によってなされる。全ての試料において、微小球はブレンドの７５重量％であり、そして水溶性ポリマーはブレンドの２５重量％であった。

“現場”材料から形成されたフィルムは、微小球含有率がたかい場合（≫７５％）であっても半透明であり、且つ延性を有していた。逆に、同じ物理的ブレンドから形成されたフ

ィルムは典型的には不十分な特性を有していた。PVOH“現場”フィルムはPVOHフィルムよりもかなり良好な耐水性を有し、且つ、微小球フィルムよりもかなり容易に再パルプ化できた（及び水中にかなり容易に再分散した）。
KLUCEL（商標）をベースとするブレンド（“現場”ブレンド又は物理的ブレンドのいずれか）は概してより剛性が高く、且つ、脆かった。

例９

この例において、二官能性HDDAの代わりに三官能性架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）を使用して微小球を架橋させたことを除き、例５に従って、“現場”サスペンションのブレンドを調製した。サスペンションを流延してフィルムにし、例１におけるように状態調節及び試験した。この材料に関する引張強さのデータは表５に示される。
例９のフィルムと二官能性HDDAを使用して製造された比較用の“現場”材料（例５）との引張特性の比較によって、例９のフィルムは剛く、高い降伏強さ及び低い降伏歪、良好な引張強さ及び同様な伸び率を有することが示される。これらの特性の改良点は、三官能性TMPTAにより付与された高い架橋度によるものである。

例１０

この例において、組成が９７／２／１のNEO-9／AA／HDDAである７５部のNEO-9微小球、２０部のKLUCEL（商標）可溶性ポリマー及び５部のPVOH可溶性ポリマーからなる“現場”ブレンドを以下のように調製した。
１５０ｇのKLUCEL（商標）Type G、２．４ｇのSiponate（商標）DS-10、及び１８．７ｇのPVOH（VINEX（商標）2034）を１６８０ｇの脱イオン水中に溶かした。８．６ｇのアクリル酸、８．６ｇのHDDA、及び２．８ｇのLucidol（商標）-70過酸化ベンゾイルを５８３ｇのNEO-9液状モノマー中に溶かした。可溶性ポリマーの水溶液を液状モノマー溶液に加え、次いでGifford-Wood Model 1Lホモジナイザーを使用し、３０分間を要してこのブレンドを均質化した次いで、得られたエマルションを５リットルのバッフル付き反応器に装入し、６０℃に加熱し、アルゴン下で脱気し、２２時間反応させた。重合に続き、得られた微小球の粒度は約３ミクロンであった。
混合された可溶性バインダーを含む微小球サスペンションは、クリーム状で安定であった。このことは、“現場”法がただ１種のバインダーを使用することに限定されないことを示している。バインダーの組合せは、特性の望ましい組合せ、例えば良好な伸び率と高粘性の組合せを与え、容易な加工を可能にする。

例１１

この例において、大きな微小球を調製するために低速剪断混合を用いたことを除き、３７ミクロンの呼称直径及び９７．４／１．３／１．３のNEO-9／AA／HDDAの組成を有する７５部のNEO-9微小球と２５部のPVOHの“現場”ブレンドを例５におけるように調製した。フィルムを調製し、例１におけるように状態調節及び試験した。引張特性を表５に示す。
大きな例１１の微小球をベースとするフィルムは、小さな微小球を使用して製造されたフィルムよりも剛性、降伏強さ及び引張強さの特性が低かった。

例１２

例９からの“現場”サスペンション微小球（TMPTAを含む）と例１１からの大きな“現場”サスペンション微小球の５０／５０ブレンドを流延してフィルムにし、上記のように状態調節及び試験した。その結果を表５に示す。
例１２のブレンドは、概して、２ブレンド成分の例９のものと例１１のものの中間の引張特性を示した。このことは、所定の最終用途に応じて種々の特性が得られることを表している。更に、このブレンドはいつまでも安定であった（目視による）。

表 4

試 料	t_b (秒／ミル厚)
PVOH	5.5
KLUCEL©	12.6
例 5	57.2
例 11	55.0
例 7 (物理的ブレンド)	10.7
例 7 (現場ブレンド)	43.0
例 1	破壊せず

表４から、“現場”フィルムのウォーターバースト抵抗（water burst resistance）（水の直接接触に対する耐性の尺度）は純粋なPVOHフィルムよりも少なくとも１０倍高かった。ウォーターバースト（water burst）（t_b）を以下のように決定した：
直径３２mmの材料のディスクを試料から打ち抜き、防水シリコーングリース（Dow Corning高真空グリース）を使用して内径２５．４mmのガラス管の一方の端に取り付けた。直径１９mmの孔が穿たれたプラスチックのスナップキャップを、試料のディスク及び管の端の上に取り付け、隙間のない端封を与えた。管を逆さにし、室温の１０mlの脱イオン水で満たした。外面上に最初に水滴が現れるまでの時間をt_b又はウォーターバースト抵抗時間とした。

表 5

試 料	条 件 ℃／% RH	モジュラス (PSI)	降伏強さ (PSI)	降伏歪 (%)	引張強さ (PSI)	伸び率 (%)
例 11	25／50 33／90	11550 9770	572 527	9.4 20.6	880 528	147 91
例 12	25／50 33／90	23060 18140	1010 911	16.0 16.8	1030 970	178 136
例 9	25／50 33／90	45400 34500	1600 1430	6.1 8.0	1400 1280	110 70

例１３

厚さ１．８ミルのVINEX（商標）2034グレードPVOHフィルムを、微小球（例１に従って調製）の固形分３５％（水中）のサスペンションを乾燥させることにより調製されたNEO-9ミニ微小球のイソプロピルアルコールをベースとする分散液で上塗りし、次いで極低温での粉砕により微粉末を得た。次いで、この粉末を温かい（約５０℃の）イソプロピルアルコール中に再分散させた。
２００P（ピラミッダル）のグラビアロール（９．１m／分）を使用して塗布を行い、そして１２０℃で乾燥させた。この塗布は、PVOH基材をそらせず、また収縮させなかった。動的機械分析によって、２つの異なる層に対応する２律の異なる転移が確認された。水滴

は、被覆面上で玉になり、可溶性PVOHに浸透しなかった。不融性及び不溶性微小球の皮膜は、PVOH表面を保護したが、依然として再パルプ化可能であった、

例１４

例４におけるようにNEO-9ミニ微小球／PVOHの５０／５０物理的ブレンドからスパン材料のウェブを得た。サスペンションを円筒形紡糸キャスター内に装入し、シリンダーを約5,000rpmで紡糸しながら、キャスターの外縁部上の孔から放出させた。材料を紡糸し、赤外線ランプの下でフラッシュ乾燥された細い繊維を形成させた。このようにして得られた繊維は、均一に付着した微小球を有する薄い（０．５～１．０mm）PVOHストランドからなっていた。

例１５

例４に従って調製されたNeo-9／PVOHの５０／５０の物理的ブレンドの比較的厚い（約２５０～３００mm）のシートを、６５℃に設定されたオーブンを有するT.L. Long二軸延伸機に取り付けた。フィルムを各主軸方向に２：１の比で二軸延伸した。表８から、延伸によって、未延伸試料に比してフィルムのモジュラス及び引張強さが増加した。更に、延伸されたフィルムは水中に再分散させるのに長い時間をようしたが、３３℃、９０％ＲＨで状態調節された場合に約３５％収縮した。

表 8

試 料	条 件 ℃／% RH	モジュラス (PSI)	降伏強さ (PSI)	降伏歪 (%)	引張強さ (PSI)	伸び率 (%)
50／50 対 照	25／50 33／90	20700 7750	1000 400	10.0 7.7	1500 700	180 200
2：1 二軸延伸	25／50 33／90	27000 10000	1300 750	9.7 24.2	2750 1000	200 150

比較例

慣用的な無機又は有機充填剤を含む一連の充填剤入りPVOHフィルムを製造し、本発明の微小球を使用するフィルムと比較した。

使用した充填剤は以下の通りである：

Aerosil（商標）R-972ヒュームドシリカ（DeGussa, Inc. ）

Technocel（商標）木粉

Akrochem（商標）S-100木粉

Spacerite（商標）S-11アルミナ三水和物（Alcoa）

炭酸カルシウム（$CaCo_3$）

シリカ粉末

全ての場合において、ボールミル磨砕により充填剤をVINEX（商標）2034冷水可溶性PVOHの２０％水溶液中に分散させた。全ての場合において、最終的な充填剤の濃度を１０重量％に保った。切削された（深さ３８０ミクロン）テフロン被覆台に流延し、乾燥させ、次いで例１に記載のように状態調節した。引張特性を例１におけるように測定した。ウォーターバースト抵抗は表４におけるように測定された。

表７は、ある充填剤（シリカ、木粉）は剛性（モジュラス）を若干増加させ、一方その他の充填剤（R-972ヒュームドシリカ、アルミナ三水和物、炭酸カルシウム）は殆ど影響を及ぼさなかった。３３℃／９０％ＲＨで２４時間を要して状態調節した場合には、全てのフィルム（木粉入りの試料を除く）において明らかな塑性降伏点をなくして軟質且つゴム状になった。木粉入り試料は、純粋なPVOHフィルムよりも若干良好な耐湿性を示したが、ミニ微小球／PVOHブレンドよりもかなり低い特性を示した（表２及び３参照）。充填剤は、再パルプ化可能なフィルムに適する剛化剤又は増量剤として有用であるが、機械的性質の有意の改良に寄与しない。

表 7

試 料	条 件 ℃／% RH	モジュラス (PSI)	降伏強さ (PSI)	降伏歪 (%)	引張強さ (PSI)	伸び率 (%)	t_b (s)
PVOH 対照	25／50 33／90	10300 690	1570 NY	30 NY	3250 1100	200 250	5.5
10% $CaCO_3$	25／50 33／90	9100 1380	1260 NY	28 NY	2800 940	210 188	9
10% Si粉末	25／50 33／90	12600 1600	950 NY	14 NY	1800 1100	93 178	8
10% 木粉	25／50 33／90	21100 3500	1750 500	17 20	2300 1060	73 80	17
10% Al* $3H_2O$	25／50 33／90	9300 1300	1300 NY	28 NY	3000 1180	245 200	8
10% R-972 シリカ	25／50 33／90	9900 1400	900 NY	14 NY	1600 1880	52 322	9

本発明の範囲及び真意から逸脱することなく、当業者により本発明の種々の改良及び変更が明らかになるであろうし、また本発明は、例示のために本明細書に記載したものに限定されるべきでない。

フロントページの続き

(72)発明者　ヘイジャー，パトリック　ジェイ.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール　，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７　（番地なし）
(72)発明者　ゴーツ，リチャード　ジェイ.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール　，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７（番地なし）

審査官　森川　聡

(56)参考文献　国際公開第９３／０６１８４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 2/18 - 2/20
C08J 5/18
C08L 1/00 - 101/16
WPI/L(QUESTEL)