

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3986958号

(P3986958)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007.10.3)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007.7.20)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 101/00 (2006.01)** CO8L 101/00  
**CO8L 27/04 (2006.01)** CO8L 27/04

請求項の数 12 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2002-526961 (P2002-526961)	(73) 特許権者	590002035
(86) (22) 出願日	平成13年9月13日 (2001.9.13)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公表番号	特表2004-509194 (P2004-509194A)		ROHM AND HAAS COMPAN Y
(43) 公表日	平成16年3月25日 (2004.3.25)		アメリカ合衆国 19106-2399
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/028857		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
(87) 国際公開番号	W02002/022715		ンディペンデンス モール ウェスト 1
(87) 国際公開日	平成14年3月21日 (2002.3.21)		00
審査請求日	平成15年8月15日 (2003.8.15)	(74) 代理人	110000589
(31) 優先権主張番号	60/232,414		特許業務法人センダ国際特許事務所
(32) 優先日	平成12年9月14日 (2000.9.14)	(74) 代理人	100117570
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 近藤 実
		(74) 代理人	100101281
			弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリマーの溶融加工を改良する方法およびそれにより調製される組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 熱可塑性ポリマーおよびコームコポリマーを含む固形ブレンドを形成する工程；  
 および

(b) 前記固形ブレンドを混合および加熱して、溶融ブレンドを形成する工程；  
 を含む方法であって、

コームコポリマーはグラフトコポリマーであり、グラフトコポリマーのポリマー主鎖は線状であり、かつグラフトコポリマーの各グラフトセグメントは、ポリマー主鎖にグラフトされたマクロモノマーによって形成され；

前記マクロモノマーは、遷移金属キレート錯体の存在下で水性エマルジョンフリーラジカル重合によって調製され；および、

前記溶融ブレンドが、少なくとも10の値を示す溶融加工改良項を有することを特徴とする方法。

【請求項2】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリ(ハロゲン化ビニル)ホモポリマー、ポリ(ハロゲン化ビニル)コポリマー、塩素化ポリ(塩化ビニル)、およびこれらの組合せから成る群から選択されるポリマーである請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリ(塩化ビニル)である請求項1に記載の方法。

【請求項4】

10

20

前記セグメントコポリマーが、少なくとも2種のコポリマーセグメントを含むコームコポリマーであり、第一のコポリマーセグメントが、主鎖であり、第二のコポリマーセグメントが、グラフトセグメントであり、前記コームコポリマーの少なくとも1種のコポリマーセグメントが、前記熱可塑性ポリマーと混和性である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記コームコポリマーの少なくとも1種のコポリマーセグメントが、少なくとも50のガラス転移温度を有する請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記グラフトセグメントの重合度が、10～1,000である請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記コームコポリマーが、50,000～2,000,000の重量平均分子量を有する請求項1に記載の方法。

【請求項8】

熱可塑性ポリマーおよびコームコポリマーを含む製品であって、該熱可塑性ポリマーおよび該コームコポリマーが、請求項1に記載の方法により作られるブレンドとして製品中に存在することを特徴とする製品。

【請求項9】

- (a) 熱可塑性ポリマーおよびコームコポリマーを含む固形ブレンドを形成する工程、
- (b) 前記固形ブレンドを混合および加熱して、溶融ブレンドを形成する工程、
- (c) 前記溶融ブレンドを造形して、製品を形成する工程、および
- (d) 前記製品を室温まで冷却する工程、

を含む方法であって、

コームコポリマーが主鎖および少なくとも1つのグラフトセグメントを含み、

該グラフトセグメントが、マクロモノマーの重合された単位として前記コームコポリマー中に存在し、

該マクロモノマーが遷移金属キレート連鎖移動剤の存在下で水性乳化重合によって調製され、および

前記溶融ブレンドが、少なくとも10の値を示す溶融加工改良項を有することを特徴とする方法。

【請求項10】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリ(ハロゲン化ビニル)ホモポリマー、ポリ(ハロゲン化ビニル)コポリマー、塩素化ポリ(塩化ビニル)、およびこれらの組合せから成る群から選択されるポリマーである請求項9に記載の方法。

【請求項11】

請求項9の方法によって製造される製品。

【請求項12】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリ(塩化ビニル)である請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は、2000年9月14日に出願された出願第60/232,414号の一部継続出願である。

【0002】

本発明は、セグメント化ポリマーとブレンドを形成させることによって熱可塑性樹脂の溶融加工性を改良する方法に関する。本発明は、さらに、それにより製造される製品に関する。

【0003】

可塑剤または加工助剤の不在下にある熱可塑性ポリマー「ポリ(塩化ビニル)」、「PVC」の組成物は、均質で有用な製品に加工することが困難である。この組成物は、溶融させる(すなわち、固形ブレンドから融解された溶融ブレンドに移行させる)のが困難であり、それによって生じた溶融体は、不均一であり、また溶融強度が低く伸びが低い「チー

10

20

30

40

50

ズ様」である。可塑剤は、これらの加工上の問題の多くを緩和するが、結果として、調製される熱可塑性樹脂製品における物理特性、特に剛性の損失を伴う。

【0004】

PVC用の加工助剤は、加工されるべきPVCに、剛性の損失なしに、優れた物理特性を付与するポリマー添加剤である。PVC用の加工助剤のガラス転移温度T<sub>g</sub>を減少させることで、加工助剤をPVCにいっそう完全に分散させるということは当業界で知られている（米国特許第3833686号、欧州特許第394659号）。これは、透明なPVCシート中で透明度が改良され、ゲル損傷が減少されること、そして加工中に、PVCが、どれだけ早く固形ブレンドから熱可塑性溶融ブレンドに溶融するかにより間接的に認められる。融解のこの非常な簡単さは、例えば、所定の温度での短い融解時間となって、または低温での所定の融解時間の達成となって現れる。

10

【0005】

不運にも、乾燥状態にある加工助剤は、自由流動固形物、特に粉末でなければならず、かつ溶融加工前にPVC粉末と混合および配合されるために、典型的な保存状態下で粉末でなければならないという点で、加工助剤のT<sub>g</sub>が、下げられうる範囲に限度がある。加工助剤が、乳化または懸濁ポリマーである場合、加工助剤は、一般に高温でのスプレー乾燥のような操作によって達成されるその単離の間に融解するか、またはフィルムを形成してはならない。一般に、加工助剤のT<sub>g</sub>が、50未満になると、自由流動性で保存安定性のある粉末は、得られないか、または保存中に形成される塊、または「ブリックス」でさえ、固体混合中に容易に破碎されず、均質な固形ブレンドを形成できない。

20

【0006】

加工助剤の全T<sub>g</sub>を減少させることについての1つのアプローチは、1つの成分でT<sub>g</sub>が低下している2つの重合段階で調製されたポリマーを使用することである。米国特許出願第3,833,686号では、低T<sub>g</sub>成分がコアであり、高T<sub>g</sub>材料、例えばメチルメタクリレート(MMA)がシェルである乳化重合によって作成された、2段階で連続に調製されたコア-シェル粒子が開示されている。これらのコア-シェル粒子は、実質的比率の高T<sub>g</sub>セグメントを有しない低T<sub>g</sub>ポリマー、低T<sub>g</sub>セグメントを有しない高T<sub>g</sub>ポリマー、および高および低T<sub>g</sub>セグメントの両方を有するポリマーを含有する。さらに、その鎖の内の多くは、非常に長く、偶発的架橋による網状構造を有する。コアのT<sub>g</sub>が、室温に近いが、または室温未満であっても、この方法で自由流動性粉末を達成できる一方で、このようなポリマー粒子が、溶融加工中に十分に破碎できず、従って、加工助剤としてこれらの全潜在能力を実現できないということは不運な現実である。

30

【0007】

驚くべきことに、我々は、セグメントコポリマーが、非粘着性粉末として調製されうるが、なお熱可塑性樹脂（例えば、PVC）についての加工助剤として作用し、低T<sub>g</sub>加工助剤によって促進されたものと一致する短い融解時間および低い融解温度を与えることが分かった。これらのセグメントコポリマーはさらに、圧縮、塊化、または融解なしに、一般的条件下で保存されうる。それらを加工ホールに移動し、熱可塑性樹脂と合わせて、塊化せずに固形ブレンドを作りうる。これらの固形ブレンドを加熱および混合することで、成形および冷却されて均質で有用な熱可塑性樹脂製品を調製しうる、改良された溶融加工挙動を示す溶融ブレンドが調製される。むらなく高い品質の製品が、例えば、圧延、押出、吹込み成形、射出成形、発泡体への膨張、および二軸配向材料を調製するような加工操作で、最小のダウンタイムで、高い生産速度で調製されることになっている場合、このような改良された加工作用は、重要である。

40

【0008】

本発明の1つの態様は、(a)熱可塑性ポリマーおよびセグメントコポリマーを含む固形ブレンドを形成する工程、および

(b)前記固形ブレンドを混合および加熱して、溶融ブレンドを形成する工程、を含む方法であって、

前記溶融ブレンドが、少なくとも10の値を示す溶融加工改良項を有することを特徴とす

50

る方法に関する。

【0009】

本発明の第2の態様は、(a)熱可塑性ポリマーおよびセグメントコポリマーを含む固形ブレンドを形成する工程、

(b)前記固形ブレンドを混合および加熱して、溶融ブレンドを形成する工程、

(c)前記溶融ブレンドを造形して、製品を形成する工程、

(d)前記製品を室温まで冷却する工程、

を含む方法であって、

前記溶融ブレンドが、少なくとも10の値を示す溶融加工改良項を有することを特徴とする方法に関する。

10

【0010】

本発明の第3の態様は、熱可塑性ポリマーおよびセグメントコポリマーを含むことを特徴とする製品に関する。

【0011】

本発明の第4の態様は、本発明の第2の態様の方法によって調製されるプラスチック製製品に関する。

【0012】

別の態様では、態様1~4の熱可塑性ポリマーは、ポリ(ハロゲン化ビニル)ホモポリマー、ポリ(ハロゲン化ビニル)コポリマー、塩素化ポリ(塩化ビニル)「CPVC」、およびこれらの組合せから成る群から選択されるポリマーである。好ましい熱可塑性ポリマーは、ポリ(塩化ビニル)である。さらに別の態様では、態様1~4のセグメントコポリマーは、コムコポリマー、ブロックコポリマー、およびこれらの組合せから成る群から選択されるコポリマーである。セグメントコポリマーが、コムコポリマーであるのが好ましい。

20

【0013】

本明細書で用いられている以下の語句はこれらの定義を示す。

【0014】

ポリマー鎖の「主鎖」は、互いに付加した重合されたモノマー単位の集合体である。付加は、一般に、共有結合によって達成される。「非末端」モノマー単位は、少なくとも2つの他のモノマー単位に直接付加される。「末端」モノマー単位は、ポリマー鎖の末端にあり、もう1つのモノマー単位に直接付加される。例えば、主鎖の重合されたモノマー単位は、エチレン性不飽和モノマーから誘導されうる。

30

【0015】

「線状」ポリマー(ホモポリマーまたはコポリマー)は、分岐されない主鎖を有するポリマーである。本明細書で用いられている語句「線状」とは、微量の分岐が生じたポリマーをも含むことを意味する。例えば、水素引き抜きは、フリーラジカル重合中に分岐に至る可能性がある。

【0016】

「分岐」ポリマーは、第一の主鎖セグメントの「非末端」原子を通してそれに化学的に付加した他の主鎖セグメント(すなわち、「分岐」)を有する第一の「主鎖セグメント」を有するポリマーである。一般に、この第一の主鎖セグメントおよび全ての分岐は、同じか、または類似の組成を有する。

40

【0017】

「ペンダント」基は、ポリマーの主鎖に付加される基である。語句「ペンダント」は、重合モノマー単位の実際の部分である基を説明するために使用されうる。例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの重合単位のヒドロキシエチル基は、「ペンダントヒドロキシエチル基」または「ペンダントヒドロキシ官能基」と称されうる。それらの大きな基が、主鎖ポリマーと組成的に異なっている場合に、コポリマー主鎖に付加した大きな基を「ペンダント」と呼ぶこともよくある。これらの大型基は、それ自体、ポリマー鎖でありうる。例えば、マクロモノマーが、他のモノマーと反応することによってポリマー鎖に組み

50

込まれるようになる場合、その反応性二重結合の2つの炭素は、主鎖の一部になる一方で、マクロモノマーの二重結合に元来付加していたポリマー鎖は、例えば、500~100,000の分子量を示しうる「ペンダント基」になる。「ペンダント」基は、さらに、主鎖「に対するペンダント」として説明されうる。

【0018】

「末端」基は、ポリマー鎖の末端にあり、末端モノマー単位に化学的に付加される。例えば、末端基は、ポリマーの主鎖の組成と異なる組成を有しうる。「ペンダント」基は、「末端」位置に生じうる。すなわち、「末端」基は、「ペンダント」基の特殊なケースである。

【0019】

「マクロモノマー」は、フリーラジカル重合プロセスで重合されることのできる少なくとも1つの末端エチレン性不飽和基を有する任意の低分子量の水不溶性ポリマーまたはコポリマーである。「水不溶性」とは、25 ~ 50 で、150ミリモル/リットル以下の水溶性を有することを意味する。「低分子量」とは、そのマクロモノマーが、好ましくは10~1,000、より好ましくは20~1,000、最も好ましくは20~200の重合度を有することを意味する。「重合度」とは、マクロモノマーに存在する重合モノマー単位の数を意味する。

【0020】

「マクロモノマー」は、他のモノマーとさらに重合して、コームコポリマーを生じうるポリマー鎖の末端に少なくとも1つの官能基を有する低分子量ポリマーである。例えば、Kawakami、「ポリマー科学および工学百科事典(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)」、第9巻、195~204頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)、ニューヨーク、1987年で参照。一般に、マクロモノマーポリマー鎖は、重合単位として、エチレン性不飽和モノマーを含む。好ましくは、本明細書中で既に記載されたように、マクロモノマーに低い水溶性を付与するか、または全く付与しないようにエチレン性不飽和モノマーが選択される。

【0021】

語句「マクロモノマー水性エマルジョン」は、水不溶性粒子としてその中に分散されたマクロモノマーを含む水性エマルジョンをいう。

【0022】

「グラフトセグメント」は、ポリマー主鎖に沿ったペンダント位置を占めるポリマー鎖である。グラフトセグメントは、重合単位として、1種類のモノマー、または1つ以上の種類のモノマーを含んでいてもよい。グラフトセグメントの組成は、これが接着している主鎖ポリマーの組成とは異なる。一方、分岐した主鎖の「分岐セグメント」は、その一部である分岐した主鎖の他の部分と同じまたは類似した組成を有する。「末端グラフトセグメント」は、主鎖ポリマー鎖の末端にあり、その主鎖ポリマー鎖に化学的に接着している。「末端グラフトセグメント」は、「ペンダントグラフトセグメント」の特殊なケースである。本発明のコームコポリマー(すなわち、グラフトコポリマー)は、1つまたはそれ以上の組成型のグラフトセグメントを含む。

【0023】

「グラフトコポリマー」は、ポリマーまたはコポリマー鎖が、ポリマー主鎖に側鎖として化学的に付加される場合に形成される高分子である。それらの側鎖は、本明細書で上に記載された「グラフトセグメント」である。グラフトコポリマーは、しばしば、1つの高分子中の似ていないポリマーセグメントを化学的に組み合わせるので、これらのコポリマーは、対応するランダムコポリマー類似体に比べて特有な特性を有する。これらの特性としては、例えば、コポリマーの熱力学的に誘導されたミクロ相分離から生じる機械的なフィルム特性、および1つにはグラフトコポリマーのセグメント構造から、そしてソフト(すなわち、低T<sub>g</sub>)相の分離から生じる溶融粘度の減少が挙げられる。後者に関して、溶融粘度が減少されることは、ポリマーの加工性を都合よく改良しうる。例えば、Hong - Q

10

20

30

40

50

uan XieおよびShi - Biao Zhou, J. Macromol. Sci. - Chem., A27(4)、491~507頁(1990年); Sebastian Roos, Axel H. E. Muller, Marita Kaufmann, Werner SiolおよびClenens Auschra、「アニオン性重合化研究の使用方法」(Applications of Anionic Polymerization Research), R. P. Quirk編, ACS Symp. Ser. 696、208(1998年)参照。

#### 【0024】

本明細書で用いられている語句「コムコポリマー」は、グラフトコポリマーのポリマー主鎖が、線状であるか、または基本的に線状であり、グラフトコポリマーの各側鎖(グラフトセグメント)が、ポリマー主鎖にグラフトされる「マクロモノマー」によって形成されることを特徴とする、本発明の「グラフトコポリマー」であるコポリマーのタイプをいう。例えば、コムコポリマーは、従来のモノマー(例えば、第二のエチレン性不飽和モノマー)を有するマクロモノマーのフリーラジカル共重合化によって調製されうる。主鎖、グラフトセグメントのいずれか、または主鎖およびグラフトセグメントの両方が、本発明の熱可塑性ポリマーと混和性があることが必要である。主鎖および熱可塑性ポリマーの溶解度パラメーターは、後で記載されるように、Van Krevelenのもののような方法によって混和性を推定するために評価および比較されうる。本明細書で用いられている語句「グラフトコポリマー」および「コムコポリマー」は、相互に交換可能である。

#### 【0025】

「ブロックコポリマー」は、2つ以上の「ブロック」の存在によって特徴づけられる主鎖を有するコポリマーである。「ブロック」は、特定および異なる組成を有するコポリマー主鎖のセグメントである。例えば、G. Odian「重合の概念(Principles of Polymerization)」、第3版、142~149頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)、ニューヨーク、1991年参照。例えば、ブロックは、全体に、重合単位として存在するスチレンモノマーから構成されうる。組成が異なる少なくとも2つのブロックが、ブロックコポリマーに存在しなければならないが、しかし、所定の組成の複数のブロックが存在しうる。例えば、ポリ(スチレン)-b-ポリ(ブタジエン)-b-ポリ(スチレン)は、ポリ(ブタジエン)ブロックによって連結される2つのポリ(スチレン)ブロックを有する。ブロックは、一般に、長さ、少なくとも10個のモノマー単位、好ましくは少なくとも50個のモノマー単位、より好ましくは少なくとも100個のモノマー単位である。

#### 【0026】

「コポリマーセグメント」は、コムコポリマーの「主鎖」、コムコポリマーの「グラフトセグメント」、およびブロックコポリマーの「ブロック」から成る群から選択されるセグメントである。本発明のセグメントコポリマー(すなわち、コムコポリマーまたはブロックコポリマー)の内の少なくとも1つのコポリマーセグメントが、熱可塑性樹脂コポリマーと混和性があることが必要である。所定のコポリマーセグメントおよび熱可塑性ポリマーの溶解度パラメーターは、後に記載されるように、Van Krevelenのもののような方法によって混和性を推定するために評価および比較されうる。本発明のコムコポリマーは、第一のコポリマーセグメントおよび少なくとも1つの第二のコポリマーセグメントを含む。第一のコポリマーセグメントは、コムコポリマーの主鎖であり、第二のコポリマーセグメントは、コムコポリマーのグラフトセグメントである。

#### 【0027】

「ランダムコポリマー」は、重合単位として、その主鎖に沿ってランダムに分布される、モノマーを有するコポリマーである。本明細書で用いられている語句「ランダム」は、重合技術におけるその通常の意味を示す。例えば、乳化重合によって調製されるポリマー鎖に沿ったモノマー単位の分布は、重合中のいずれかの時点に存在する各型のモノマーの相対的量によってのみならず、存在する他の型のモノマーの各々と反応する傾向に対して

10

20

30

40

50

それ自身と反応する各モノマーの傾向のような因子によっても影響される。これらの反応性傾向は、多くのモノマー組合せについてよく知られている反応比によって定義される。例えば、G. Odian「重合の概念 (Principles of Polymerization)」、第3版、460～492頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons)、ニューヨーク、1991年参照。

【0028】

「セグメントコポリマー」は、「ブロックコポリマー」、「コームコポリマー」、およびこれらの組合せから成る群から選択されるコポリマーである。

【0029】

「セグメントコポリマーの水性分散液」は、セグメントコポリマーの複数の粒子が、分散されている水性媒質である。本明細書で用いられている「セグメントコポリマーの水性分散液」は、「水性コポリマー組成物」である。

10

【0030】

「Tg」は、重合相の「ガラス転移温度」である。ポリマーのガラス転移温度は、ポリマーが、Tg未達の温度で堅固なガラス状の状態から、Tgより高い温度で流動体またはゴム状態に移行する温度である。ポリマーのTgは、一般に、Tg値として温度変化に対する熱流における中間点を用いて示差走査熱量測定 (DSC) によって測定される。DSC測定のための典型的な加熱速度は、分当たり摂氏20度である。種々のホモポリマーのTgは、例えば、J. BrandrupおよびE. H. Immergutによって編集された「ポリマーハンドブック (Polymer Handbook)」、インターサイエンス・パブリッシャーズに見られうる。ポリマーのTgは、Foxの式 (T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., 第1巻、刊行番号3、123頁 (1956年)) を用いて概算される。

20

【0031】

「有効なTg」。ポリマー中にある程度の溶解度を有する物質中に、そのポリマーが浸される場合、ポリマーの軟化温度が下がる。ポリマーのこの可塑化は、ポリマーの「有効なTg」を測定することによって特徴づけられることができ、一般に、ポリマーに含まれる溶媒または他の物質の量と反比例関係を有する。その中に溶解した既知量の物質を含むポリマーの「有効なTg」は、「Tg」について本明細書で既に記載したように測定される。代わりに、ポリマーに含まれる溶媒または他の物質のTg値 (例えば、凍結点) を仮定すると、「有効なTg」は、Foxの式 (上記) を使用することによって概算できる。

30

【0032】

分子量。合成ポリマーは、ほとんど常に、分子量が変化した鎖の混合物であり、すなわち、「分子量分布」があり、「MWD」と略記される。ホモポリマーについては、分布の構成員は、それが含むモノマー単位の数において異なる。ポリマー鎖の分布を説明する方法は、コポリマーにも適用される。分子量の分布があることを考えると、所定のサンプルの分子量の最も完全な特徴づけは、全体の分子量分布の決定である。この特徴づけは、分布の構成員を分離し、その後、存在する各々の量を定量することによって得られる。いったんこの分配が知られば、ポリマーの分子量を特徴づけるためにそれから知られるいくつかの要約統計またはモーメントがある。

40

【0033】

分布の2つの最も共通のモーメントは、「重量平均分子量」、「 $M_w$ 」、および「数平均分子量」、「 $M_n$ 」である。これらは、以下のとおり定義される：

$$M_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

$$M_n = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i / M_i)} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

式中：

$M_i$  = 分布の  $i$  番目の成分のモル質量

$W_i$  = 分布の  $i$  番目の成分の重量

$N_i$  =  $i$  番目の成分の鎖の数。

積算は、分布中の全ての成分にわたる。 $M_w$  および  $M_n$  は、一般に、ゲル透過クロマトグ

50

ラフィー（実験セクション参照）によって測定されるとおりMWDからコンピューター処理される。

【0034】

「粒子サイズ」は、粒子の直径である。

【0035】

「平均粒子サイズ」は、HPLC型紫外線検出器を備えたマテックCHDF2000粒子サイズ分析機を用いたキャピラリー流体力学分画技術によって測定されるとおり、粒子（例えば、マクロモノマー粒子、またはグラフトコポリマーの粒子）の集合体について、「重量平均粒子サイズ」、「 $d_w$ 」を決定した。

【0036】

語句「粒子サイズ分布」および頭文字「PSD」は、相互に交換可能に使用される。「多分散性」は、PSDの幅の測定値として当業界で使用される。本明細書で用いられている「多分散性」は、複数の粒子についての粒子サイズの分布の記述である。すなわち、「多分散性」および「PSD多分散性」は、相互に交換可能に使用される。PSD多分散性は、式：

$$PSD \text{ 多分散性} = (d_w) / (d_n)、$$

$$(\text{式中、} d_n = n_i d_i / n_i$$

$$d_w = n_i d_i d_i / n_i d_i$$

( $n_i$  は、粒子サイズ  $d_i$  を有する粒子の数である))

によって、重量平均粒子サイズ、 $d_w$  および数平均粒子サイズ、 $d_n$  から計算される。

【0037】

ポリマーおよび他の成分（すなわち、別のポリマーまたは溶媒）が、混和性があるかどうかの評価は、D. W. Van Krevelen、「ポリマーの特性 (Properties of Polymers)」、第3版、Elsevier、189~225頁、1990年に詳細に叙述される既知の方法によって行われうる。例えば、Van Krevelenは、

$$t^2 = d^2 + p^2 + h^2$$

(式中、 $d$ 、 $p$  および  $h$  は、それぞれ、溶解度パラメーターの分散力、極性力、および水素結合の成分である)

により、物質についての総溶解性パラメーター ( $t$ ) を定義する。 $d$ 、 $p$  および  $h$  についての値は、多くの溶媒、ポリマー、およびポリマーセグメントについて測定され、Van Krevelenの原子団寄与法を用いて評価されうる。例えば、所定の組成を有するポリマーが、粒子溶媒と混和性があるかどうかを評価するために、そのポリマーについての  $t^2$  およびその溶媒についての  $t^2$  を計算する。一般に、2つの間の差  $t^2$  が、25より大きい（すなわち、 $t > 5$ ）場合、それによりポリマーおよび溶媒は混和できない。

【0038】

その代わりに、組成が異なる2つのポリマーが混和できるかどうかを決定することが望ましい場合、同じ計算が行われうるが、しかし混和性についての  $t^2$  の推定上限は、考慮中のポリマーの一方または両方の分子量が増加するにつれて減少する。この減少は、混合される成分の分子量が増加するとき起こる混合のエントロピーの減少と平行すると考えられる。例えば、各々が100の重合度を有する2つのポリマーは、それらの混合物についての  $t^2$  の値が、9であるか、または4（すなわち、 $t = 3$ 、または2でさえも）である場合でさえ非混和性であるようである。さらに高い分子量ポリマーは、いっそう低い値の  $t$  で非混和性であるかもしれない。所定の組成を有する本発明のコポリマーのグラフトセグメントが、別の組成を有する主鎖と混和性があるかどうかを評価するために、グラフトセグメントについての  $t^2$ 、および主鎖についての  $t^2$  を計算する。一般に、2つの間の  $t^2$  の差が、9より大きい（すなわち、 $t > 3$ ）場合、それによりグラフトセグメントは主鎖ポリマーに不溶性であり、グラフトコポリマーによって形成されるフィルムは2つの異なる型のポリマー相を有するようなるはずである。類似の

10

20

30

40

50

計算は、ブロックコポリマーから形成されるフィルムが、複数のポリマー相を有するかどうかを決定するために行われうる。グラフトセグメントが、主鎖と混和性でないことが望ましいので、Van Krevelenの混和性の計算は、グラフトセグメントおよび主鎖の所定の対の組成が、例えば、セグメントコポリマーから形成されるフィルムにおいて相分離を生じるかどうかの有用な計算値を与える。

【0039】

「ポリマー添加剤」、「PA」は、熱可塑性ポリマー組成物に添加されるポリマーである。

【0040】

「加工助剤」は、 $I_{MP}$  10の値を有するポリマー添加剤である（下に定義される）。 10

【0041】

「固形ブレンド」は、実質的に固体であるが、溶融ブレンドでない任意の熱可塑性ポリマー組成物である。このような固形ブレンドとしては、例えば、粉末またはペレット形態である熱可塑性ポリマーと、それら自身、固形物であっても、またはなくてもよい他の成分のブレンドが挙げられる。加熱および混合を通して、固形ブレンドは、溶融ブレンドに転換されうる。

【0042】

「溶融ブレンド」は、実質的に溶融形態である任意の熱可塑性ポリマー組成物である。加熱および混合によって固形ブレンドを融解することで溶融ブレンドが作成される。

【0043】

「融解時間」は、溶融流動装置（例えば、対抗回転パドルを用いたハックボール（H a a k e B o w l）付属装置を備えたハックのレオコードR h e o c o r d 9 0）中の試験サンプルの最初の負荷（すなわち、圧縮）と、融解で起こる最大トルクとの時間間隔である。 20

【0044】

「融解温度」は、固形ブレンドが、溶融ブレンドになる温度であり、トルクがそのピーク（すなわち、最大）値に達する時点で測定される。融解温度は、固形ブレンドの特徴、および溶融流量装置のために選択された設定に依存する。

【0045】

「平衡トルク」は、ピークのトルク（融解時）が生じた後に、いったんトルクが安定になった時に測定されるトルク値である。 30

【0046】

「溶融強度」は、所定の溶融ブレンドのトルクに比例する。高い溶融強度は、均質な熱可塑性溶融ブレンドの形成、一定な加工、および均質な熱可塑性樹脂製品の形成に関連する。

【0047】

融解時間、融解温度、および平衡トルクのような性能特性は、全て、熱可塑性ポリマーの溶融体の加工性能を示すので、これらの特性の1つにのみ考慮して他を考慮しないと、所定のポリマー添加剤が、熱可塑性ポリマーの溶融加工挙動を改良する程度に関し、不完全な結果をもたらす可能性がある。その問題を認識して、それらの3つの性能特性の内の各々が、熱可塑性ポリマーを含むブレンドに、特定のポリマー添加剤（「PA」）を添加することによって改良される程度を表現する3つの無次元の項が、ここに定義される。融解時間、融解温度、および平衡トルクは、特定のポリマー添加剤を含まない熱可塑性ポリマーについて測定され、そしてその後所定量でその添加剤が存在する所定の熱可塑性ポリマーについての、十分に制御された組の加工条件（例えば、溶融混合装置の型、最初の温度、および混合要素のRPM）下で測定される。その後、3つの無次元の項を合わせて（すなわち総計して）、溶融加工性能における改良が、ポリマー添加剤の存在から生じたかどうか、もしそうであれば、その改良の程度をいっそう十分に説明する全般として項を与える。これらの「改良項」の4つ全ては、以下に定義される。 40

【0048】

「融解時間改良項」、「 $I_{FTI}$ 」は、

$$I_{FTI} = [ ( (PAなしのFTI) - (PAを伴うFTI) ) / (PAなしのFTI) ] \times 100$$

(式中、「 $FTI$ 」は、「融解時間」(例えば、秒)であり、「 $PA$ 」は、評価される「ポリマー添加剤」である)

として定義される。例えば、PVCマスターバッチ(下の表6参照)は、150秒の融解時間を示すのに対して、ポリマー添加剤とのそのPVCマスターバッチのブレンドは、わずか75秒の融解時間を示した場合、融解時間改良項は、「50」の値を示す。 $I_{FTI}$ の正の値は、ポリマー添加剤の存在下でより短い融解時間を示し、短い融解時間は、溶融加工が改良されたことに関連する。従って、評価されるポリマー添加剤が存在するときに、 $I_{FTI}$ の正の値は、熱可塑性ポリマーの溶融加工が改良するという1つの指標である。

10

#### 【0049】

「融解温度改良項」、「 $I_{FTP}$ 」は、

$$I_{FTP} = [ ( (PAなしのFTP) - (PAを伴うFTP) ) / (PAなしのFTP) ] \times 100$$

(式中、「 $FTP$ 」は、「融解温度」( )であり、「 $PA$ 」は、「ポリマー添加剤」である)

として定義される。 $I_{FTI}$ と同様、 $I_{FTP}$ の正の値は、評価されるポリマー添加剤が、存在するときに、熱可塑性ポリマーの溶融加工が改良されるという指標である。

20

#### 【0050】

「平衡トルク改良項」、「 $I_{ET}$ 」は、

$$I_{ET} = [ ( (PAを伴うET) / (PAなしのET) ) - 1 ] \times 100$$

(式中、「 $ET$ 」は、「平衡トルク」(例えば、メートル・グラム)であり、「 $PA$ 」は、評価されるべき「ポリマー添加剤」である)

として定義される。例えば、PVCマスターバッチが、750 m・gの平衡トルクを示すのに対して、ポリマー添加剤とのそのPVCマスターバッチのブレンドが、同一の条件下で825 m・gの値を示した場合、平衡トルク改良項は、「10」の値を示す。 $I_{FTI}$ および $I_{FTP}$ と同様、 $I_{ET}$ の正の値は、評価されるポリマー添加剤が存在するときに、熱可塑性ポリマーの溶融加工が改良されるという指標である。平衡トルクは、溶融粘度と直接的に関連し、これは溶融強度と直接的に関連する。従って、ポリマー添加剤の添加による平衡トルクの増加は、熱可塑性樹脂溶融物に望まれる加工特性である溶融強度が増加したことを示す。

30

#### 【0051】

「溶融加工改良項」、「 $I_{MP}$ 」は、

$$I_{MP} = I_{FTI} + I_{FTP} + I_{ET}$$

である他の3つの改良項の総計を介して、熱可塑性ポリマーの溶融加工性を改良する所定のポリマー添加剤の能力をいっそう十分に記述する。本発明のセグメントコポリマーは、一般に、熱可塑性ポリマーの重量を基準にして0.5~10のPHR(100部当たりの部、重量/重量)の濃度で、熱可塑性ポリマーとの溶融ブレンドに含まれる。その濃度範囲にわたって、本発明のセグメントコポリマーは、好ましくは10より大きい、より好ましくは20~200、最も好ましくは35~200の溶融加工改良項 $I_{MP}$ の値を示す。ここに使用される全ての範囲は、両端の値を含みかつ組合せ可能である。

40

#### 【0052】

本発明のグラフトコポリマーおよびそれらの水性分散液を調製する好ましい方法は、乳化重合によるものである。この調製のための好ましい工程は、(a)少なくとも1つの第一のエチレン性不飽和モノマーの重合により、マクロモノマーの1つまたはそれ以上の水不溶性粒子を含むマクロモノマー水性エマルジョンを形成すること、(b)少なくとも1つの第二のエチレン性不飽和モノマーを含むモノマー組成物を形成すること、および(c)マクロモノマー水性エマルジョンの少なくとも一部と、モノマー組成物の少なくとも一部

50

を合わせて、「重合反応混合物」を形成することを含む。マクロモノマーおよび第二のエチレン性不飽和モノマーは、開始剤の存在下で重合されて、グラフトコポリマー粒子を形成する。この好ましい工程によって調製されるグラフトコポリマーは、コームコポリマーである。

【0053】

水不溶性粒子としてマクロモノマー水性エマルジョンに存在するマクロモノマーは、フリーラジカル重合プロセスで重合されることのできる少なくとも1つの末端エチレン性不飽和基を有する任意の低分子量の水不溶性ポリマーまたはコポリマーである。「水不溶性」とは、25 ~ 50 で、150ミリモル/リットル以下の水溶解性を有することを意味する。「低分子量」とは、マクロモノマーが、好ましくは10 ~ 1,000、より好ましくは20 ~ 1,000、最も好ましくは20 ~ 200の重合度を有することを意味する。「重合度」とは、マクロモノマー中に存在する重合されたモノマー単位の数を意味する。

10

【0054】

マクロモノマーは、重合単位として、少なくとも第一のエチレン性不飽和モノマーを含む。好ましくは、本明細書で既に記載したように、マクロモノマーに対して低い水溶解性を付与するか、全く付与しないように第一のエチレン性不飽和モノマーが選択される。

【0055】

マクロモノマーは、その主鎖が本発明の熱可塑性ポリマーと混和性がないコームコポリマーのグラフトセグメントとを調製するために用いられる場合、マクロモノマーの組成物は、そこから形成されるコームコポリマーのグラフトセグメントが、熱可塑性ポリマー中に混和できるように選択されることが必要である。主鎖が、熱可塑性ポリマーと混和性がある場合、グラフトセグメントは、任意に、熱可塑性ポリマー中に混和できてよい。マクロモノマー（およびそれから調製されるグラフトセグメント）および熱可塑性ポリマーの溶解性パラメーターは、ここで既に記載されたVan Krevelenのもののような方法によって混和性を推定するために評価および比較されうる。

20

【0056】

それから形成されるコームコポリマーのグラフトセグメントのT<sub>g</sub>が、好ましくは-65 ~ 180、より好ましくは-45 ~ 180、最も好ましくは-20 ~ 130であるようにマクロモノマーの組成が選択される。

【0057】

マクロモノマーを調製する際に使用する適切な第一のエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレートを含む、メタクリル酸のC<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub>のノルマルまたは分岐アルキルエステルのようなメタクリレートエステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートを含むアクリル酸のC<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub>のノルマルまたは分岐アルキルエステルのようなアクリレートエステル；スチレン；メチルスチレン、t-メチルスチレンまたはt-ブチルスチレンのような置換スチレン；アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルのようなオレフィン性不飽和ニトリル；塩化ビニル、塩化ビニリデンまたはフッ化ビニルのようなオレフィン性不飽和ハロゲン化物；酢酸ビニルのような有機酸のビニルエステル；N-ビニルピロリドンのようなN-ビニル化合物；アクリルアミド；メタクルアミド；置換アクリルアミド；置換メタクリルアミド；ヒドロキシエチルメタクリレートのようなヒドロキシアルキルメタクリレート；ヒドロキシアルキルアクリレート；ジメチルアミノエチルメタクリレート、三級-ブチルアミノエチルメタクリレートおよびジメチルアミノプロピルメタクリルアミドおよび同等物を含むアミン-置換メタクリレートのような塩基性置換（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリルアミド；1,3-ブタジエンおよびイソプレンのようなジエン；ビニルエーテル；またはこれらの組合せが挙げられる。本明細書で用いられている語句「（メタ）」は、「メタ」が任意に存在することを意味する。例えば、「（メタ）アクリレート」は、メタクリレートまたはアクリレートを意味する。

30

40

【0058】

50

第一のエチレン性不飽和モノマーは、例えば、ヒドロキシ、アミド、アルデヒド、ウレイド、ポリエーテル、グリシジルアルキル、ケト官能基またはこれらの組合せを含むモノマーを含む官能性モノマーでもありうる。これらの官能性モノマーは、一般に、グラフトコポリマーの総重量を基準にして、0.1重量%～15重量%、より好ましくは0.5重量%～10重量%、最も好ましくは1.0重量%～3重量%のレベルでマクロモノマー中に存在する。ここに使用される全ての範囲は、両端の値を含み、組合せ可能である。官能性モノマーの例としては、ヒドロキシアルキルアクリレートおよびメタクリレートのアセトアセトキシエステル（例えば、アセトアセトキシエチルメタクリレート）およびケト含有アミド（例えば、ジアセトンアクリルアミド）のようなケト官能性モノマー；アリルアルキルメタクリレートまたはアクリレート；グリシジルアルキルメタクリレートまたはアクリレート；またはこれらの組合せが挙げられる。このような官能性モノマーは、所望の場合、架橋を提供しうる。

10

#### 【0059】

マクロモノマーは、一般に、マクロモノマーの総重量を基準にして、重合単位として、10重量%未満、好ましくは5重量%未満、より好ましくは2重量%未満、最も好ましくは1重量%の酸含有モノマーをも含む。最も好ましい実施形態の1つでは、マクロモノマーは、酸含有モノマーを含まない。本明細書で用いられている「酸含有モノマー」および「酸官能性モノマー」は、相互に交換可能に使用される。「酸含有モノマー」とは、1つまたはそれ以上の酸官能基または酸を形成することができる官能基（例えば、メタクリル酸無水物または三級ブチルメタクリレート）を含む任意のエチレン性不飽和モノマーを意味する。酸含有モノマーの例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸およびフマル酸のようなカルボン酸含有エチレン性不飽和モノマー；アクリルオキシプロピオン酸および（メタ）アクリルオキシプロピオン酸；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、エチルメタクリレート-2-スルホン酸、または2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のようなスルホン酸含有モノマー；ホスホエチルメタクリレート；酸含有モノマーの対応する塩；またはこれらの組合せが挙げられる。

20

#### 【0060】

マクロモノマーは、重合単位として、メルカプトオレフィンをも含有しうる。本明細書で用いられている「メルカプト-オレフィン」および「メルカプタン-オレフィン」は、相互に交換可能に使用される。これらのメルカプト-オレフィン化合物は、Amickに対する米国特許出願第5,247,000号に開示されるとおりのものである。さらに、米国特許出願第5,247,000号の方法は、本発明のコームコポリマーを調製するために利用されうる。

30

#### 【0061】

本発明の好ましい実施形態では、マクロモノマーは、マクロモノマーの総重量を基準にして、20重量%～100重量%、より好ましくは50～100重量%、最も好ましくは70～100重量%の少なくとも1つの -メチルビニルモノマー、 -メチルビニルモノマー末端非 -メチルビニルモノマー、またはこれらの組合せから構成される。本発明の最も好ましい実施形態の1つでは、マクロモノマーは、そのマクロモノマーの総重量を基準にして、90～100重量%の -メチルビニルモノマー、 -メチルビニルモノマー末端非 -メチルビニルモノマー、またはこれらの組合せを含む。語句「 -メチルビニルモノマー末端非 -メチルビニルモノマー」は、 -メチル基を担持しないビニルモノマーが、重合単位として、マクロモノマー中に存在するときに、マクロモノマーは、 -メチルビニルモノマーから誘導された単位によって終結されなければならないことを意味する。例えば、スチレンが、重合単位として、マクロモノマー鎖中に存在する場合、そのマクロモノマー鎖は、 -メチルスチレン、またはある種の他の -メチルビニルモノマーによって終結されるであろう。適切な -メチルビニルモノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、またはステ

40

50

アリルメタクリレートを含む、 $C_{11} \sim C_{18}$  のメタクリル酸のノルマルまたは分岐アルキルエステルのようなメタクリレートエステル；ヒドロキシエチルメタクリレートのようなヒドロキシアルキルメタクリレート；グリシジルメタクリレート；フェニルメタクリレート；メタクリルアミド；メタクリロニトリル；またはこれらの組合せが挙げられる。

【0062】

当業者は、本発明において有用なマクロモノマーを調製する多くの方法があることを確認する。例えば、マクロモノマーは、米国特許出願第5,710,227号または2000年6月21日に刊行された欧州特許公開第1,010,706号に開示されるような高温（例えば、少なくとも150）連続プロセスによって調製されうる。好ましい連続プロセスでは、第一のエチレン性不飽和モノマーの反応混合物を、少なくとも150、より好ましくは少なくとも275の温度を有する加熱ゾーンを通過させる。加熱ゾーンは、大気圧より上の圧力（例えば、3,000kPaより大きい=30バールより大きい）で維持もされうる。モノマーの反応混合物は、任意に、水、アセトン、メタノール、イソプロパノール、プロピオン酸、酢酸、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、またはこれらの組合せのような溶媒をも含みうる。

10

【0063】

本発明で有用なマクロモノマーは、フリーラジカル開始剤および触媒性金属キレート連鎖移動剤（例えば、遷移金属キレート）の存在下で第一のエチレン性不飽和モノマーを重合することによっても調製されうる。このような重合は、溶液、塊状、懸濁、または乳化重合プロセスによって行われうる。触媒性金属キレート連鎖移動剤を用いてマクロモノマーを調製する適切な方法は、例えば、米国特許第4,526,945号、第4,680,354号、第4,886,861号、第5,028,677号、第5,362,826号、第5,721,330号および第5,756,605号；欧州公開第0199436号および0196783号；および特許協力条約（PCT）公開WO87/03605号、WO96/15158号、およびWO97/34934号に開示される。

20

【0064】

好ましくは、本発明において有用なマクロモノマーは、遷移金属キレート錯体を用いた水性エマルジョンフリーラジカル重合プロセスによって調製される。好ましくは、遷移金属キレート錯体は、例えば、コバルト（II）のジオキシミノ錯体、コバルト（II）ポリフィリン錯体、またはピシナルイミノヒドロキシイミノ化合物のコバルト（II）キレートのようなコバルト（II）または（III）キレート錯体、ジヒドロキシイミノ化合物、ジアザジヒドロキシイミノジアルキルデカジエン、またはジアザジヒドロキシイミノジアルキルウンデカジエン、またはこれらの組合せである。これらの錯体は、任意に $BF_2$ のような架橋基を包含し、かつ任意に水、アルコール、ケトン、およびピリジンのような窒素塩基のようなリガンドとも配位結合されうる。別の適切な遷移金属錯体は、例えば、米国特許第4,694,054号；第5,770,665号；第5,962,609号；および第5,602,220号に開示される。本発明において有用な好ましいコバルトキレート錯体は、 $CoII(2,3-ジオキシイミノブタン-BF_2)_2$ 、前述の化合物の $CoIII$ 類似体、またはこれらの組合せである。このような錯体の空間配列は、例えば、欧州特許公報第199436号および米国特許第5,756,605号に開示される。

30

40

【0065】

遷移金属キレート連鎖移動剤を用いた水性乳化重合プロセスによりマクロモノマーを調製する上で、少なくとも1つの第一のエチレン性不飽和モノマーは、従来の水性乳化重合技術により、フリーラジカル開始剤および遷移金属キレートの存在下で重合される。好ましくは、第一のエチレン性不飽和モノマーは、本明細書中で既に記載されたような -メチルビニルモノマーである。

【0066】

マクロモノマーを形成する重合は、好ましくは、20 ~ 150、より好ましくは40 ~ 95の温度で実施される。重合の完了時の固形分濃度は、一般に、水性エマルジョンの総重量を基準にして、5重量% ~ 70重量%、より好ましくは30重量% ~ 60重量

50

%である。

【0067】

重合プロセス中に使用される開始剤および遷移金属キレート連鎖移動剤の濃度は、好ましくは、マクロモノマーの所望の重合度を得るように選択される。好ましくは、開始剤の濃度は、モノマーの総重量を基準にして、0.2重量%～3重量%、より好ましくは0.5重量%～1.5重量%である。好ましくは、遷移金属キレート連鎖移動剤の濃度は、マクロモノマーを形成するために用いられる総モノマーを基準にして、5ppm～200ppm、より好ましくは10ppm～100ppmである。

【0068】

第一のエチレン不飽和モノマー、開始剤、および遷移金属キレート連鎖移動剤は、重合を行う当業者に知られるあらゆる手段で添加されうる。例えば、モノマー、開始剤および遷移金属キレートは全て、重合プロセスの開始時に水性エマルジョンに存在しうる（すなわち、バッチプロセス）。代わりに、1つまたはそれ以上の成分は、水性溶液に徐々に供給されうる（すなわち、連続または半バッチプロセス）。例えば、開始剤、モノマー、および/または遷移金属キレートの全部または一部を、水および界面活性剤を含む溶液に徐々に供給することが望ましい場合がある。好ましい実施形態では、モノマーおよび遷移金属キレートの少なくとも一部は、重合中に徐々に供給され、残りのモノマーおよび遷移金属キレートは、重合の開始時点に、水性エマルジョン中に存在する。この実施形態では、モノマーは、そのまま供給されるか、または供給される前に水性溶液中で懸濁または乳化されてもよい。

【0069】

任意の適切なフリーラジカル開始剤は、マクロモノマーを調製するために使用されうる。開始剤は、好ましくは、1つまたはそれ以上の他の成分（例えば、モノマー、水）中でのその溶解性；所望の重合温度での半減期（好ましくは、約30分～約10時間の範囲内の半減期）、および遷移金属キレートの存在下の安定性のようなパラメーターに基づいて選択される。適切な開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(1,1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-(ヒドロキシエチル))]プロピオンアミド、および2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)]プロピオンアミドのようなアゾ化合物；t-ブチルヒドロペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドのような過酸化物；過硫酸ナトリウム、カリウム、またはアンモニウムまたはこれらの組合せが挙げられる。例えば、ピロ亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、イソアスコルビン酸、またはこれらの組合せのような還元剤と組み合わせた過硫酸塩または過酸化物のような酸化還元開始剤系も、使用されうる。鉄のような金属促進剤も、任意に、このような酸化還元開始剤系に使用されうる。さらに、重炭酸ナトリウムのような緩衝剤が、開始剤系の一部として使用されうる。

【0070】

マクロモノマーを調製する水性乳化重合プロセス中に、乳化剤も好ましくは存在する。例えば、アニオン性、カチオン性または非イオン性乳化剤のような、モノマーを乳化させる上で有効である任意の乳化剤が使用される。好ましい実施形態では、乳化剤は、例えば、ジアルキルスルホスクシネートのナトリウム、カリウム、またはアンモニウム塩；硫酸化油のナトリウム、カリウム、またはアンモニウム塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのようなアルキルスルホン酸のナトリウム、カリウム、またはアンモニウム塩；ラウリル硫酸ナトリウムのようなアルキル硫酸のナトリウム、カリウム、またはアンモニウム塩；エトキシ化アルキルエーテルスルフェート；スルホン酸のアルカリ金属塩；C<sub>12</sub>～C<sub>24</sub>の脂肪アルコール、エトキシ化脂肪酸または脂肪アミド；ステアリン酸Naおよびオレイン酸Naのような脂肪酸のナトリウム、カリウム、またはアンモニウム塩；またはこれらの組合せのようなアニオン性である。水性エマルジョン中の乳化剤の量は、好ましくは、モノマーの総重量を基準にして、0.05重量%～10重量%、より好ましくは0.3重量%～3重量%である。

10

20

30

40

50

## 【0071】

そのように調製されたマクロモノマーは、少なくとも1つの第二のエチレン性不飽和モノマーと乳化重合されて、グラフトコポリマー粒子を含むコポリマー組成物を形成する。重合は、マクロモノマー水性エマルジョン中の水不溶性粒子としてマクロモノマーを、およびモノマー組成物中の第二のエチレン性不飽和モノマーを供給することによって実施される。マクロモノマー水性エマルジョンの少なくとも一部は、モノマー組成物の少なくとも一部と合わせて、開始剤の存在下で重合される重合反応混合物を形成する。

## 【0072】

決して理論によって縛られるつもりはないが、組合せに際し、水性エマルジョン中に水不溶性マクロモノマー粒子の形態でマクロモノマーを、別個のモノマー組成物中に第二のエチレン性不飽和モノマーを供給することによって、第二のエチレン性不飽和モノマーは、水相を通過して、そしてその後重合が起こるマクロモノマー粒子に拡散すると考えられる。好ましくは、マクロモノマー粒子への第二のエチレン性不飽和モノマーの拡散は、マクロモノマー粒子の膨張によって立証される。モノマー組成物と組合せられる前に、マクロモノマーは水相に分散される複数の個別の粒子に存在することは、本発明の必須の特徴である。好ましくは、これらの複数のマクロモノマー粒子は、水性乳化重合によって先に形成され、得られたマクロモノマー水性エマルジョンを、モノマー組成物と合わせ、続いて単離されることなく重合される。マクロモノマー水性エマルジョンのモノマー組成物の添加によって、最初に、複数のマクロモノマー粒子の中で、しかし直接的接触なしに分配された別個の存在として、水性エマルジョン中に複数のモノマー液滴が存在するようになる。すなわち、モノマー液滴は、水相により、マクロモノマー粒子から、そして互いに分離される。その後、個別のモノマー分子は、モノマー液滴から出て、水相に溶解し、その水相を通過してマクロモノマー粒子中に拡散し、そしてグラフトコポリマー（好ましくは、コムコポリマー）を形成する重合が起こるマクロモノマー粒子に入る。水不溶性マクロモノマーが、水相を通過して拡散できないので、ゲル形成が避けられるべきである場合、およびマクロモノマー粒子によって最初に確立された粒子の数が、マクロモノマーとモノマーの重合中に維持されるべきである場合、モノマー液滴が、水不溶性マクロモノマーを含まないことは必須である。

## 【0073】

本発明において有用なマクロモノマー水性エマルジョンは、当業者に知られる任意の手段で形成されうる。例えば、任意の公知方法によって調製されたマクロモノマーは、固形物（例えば、スプレー乾燥されたもの）として単離され、そして水で乳化されうる。また、例えば、乳化または水性基本の重合プロセスを介して調製された場合にマクロモノマーは、そのまま使用されるか、または水で希釈されるか、または所望の固形分濃度に濃縮されうる。

## 【0074】

本発明の好ましい実施形態では、マクロモノマー水性エマルジョンは、本明細書で既に記載されたように、遷移金属キレート連鎖移動剤の存在下で少なくとも1つの第一のエチレン性不飽和モノマーの乳化重合から形成される。この実施形態は、多くの理由のため好ましい。例えば、マクロモノマー重合は、所望の粒子サイズ分布（好ましくは、狭い、例えば2未満の多分散性）を生じるように十分に制御されうる。また、例えば、固形分としてマクロモノマーを単離する別の処理工程を避けることができ、より優れた加工経済性に至る。さらに、調製費用および粒子サイズ分布のような加工パラメーターが最適化されうるので、マクロモノマー、マクロモノマー水性エマルジョン、およびグラフトコポリマーは、商業調製用施設において望ましい単独反応器中での連続工程によって調製されうる。

## 【0075】

本発明において有用な「マクロモノマー水性エマルジョン」は、マクロモノマー水性エマルジョンの総重量を基準にして、20重量%～60重量%、より好ましくは30重量%～50重量%の少なくとも1つの水不溶性マクロモノマーを含有する。マクロモノマー水性エマルジョンは、マクロモノマーの混合物をも含有しうる。好ましくは、マクロモノマー

10

20

30

40

50

水性エマルジョンは、マクロモノマー水性エマルジョンの総重量を基準にして、5重量%未満、そしてより好ましくは1重量%未満のエチレン性不飽和モノマーを含有する。

【0076】

水不溶性マクロモノマー粒子は、モノマーの添加に際し、所望の粒子サイズを有するグラフトコポリマーの粒子が形成されるように選択された粒子サイズを有する。例えば、粒子全てが重合中に等しく関係すると仮定すると、最終のグラフトコポリマー粒子サイズは、重合反応混合物中のマクロモノマーの最初の粒子サイズおよび第二のエチレン性不飽和モノマーの濃度に直接的に比例する。好ましくは、マクロモノマー粒子は、HPLC型紫外線検出器を備えたマテックCHDF2000粒子サイズ分析装置を用いたキャピラリー流体力学分画技術によって測定されるとおり、50nm~500nm、より好ましくは80nm~200nmの重量平均粒子サイズを有する。

10

【0077】

マクロモノマー水性エマルジョンは、1つまたはそれ以上の乳化剤をも包含しうる。乳化剤の型および量は、好ましくは、所望の粒子サイズを生じるように選択される。適切な乳化剤としては、乳化重合プロセスによってマクロモノマーを調製するときを使用される先に開示されたものが挙げられる。好ましい乳化剤は、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ノニルフェノールおよび脂肪アルコールの硫酸化およびエトキシ化誘導体のようなアニオン性界面活性剤である。マクロモノマーの総重量を基準にして、乳化剤の総濃度は、好ましくは0.2重量%~5重量%、より好ましくは0.5重量%~2重量%である。

20

【0078】

本発明において有用な「モノマー組成物」は、少なくとも1種類のエチレン性不飽和モノマーを含む。モノマー組成物は、全てモノマーであるか(すなわち、100%)、または有機溶媒および/または水中に溶解または分散されたモノマーを含有しうる。好ましくは、モノマー組成物中のモノマーの濃度は、モノマー組成物の総重量を基準にして、50重量%~100重量%、より好ましくは60~90重量%、最も好ましくは70~80重量%である。モノマー組成物中に存在しうる有機溶媒の例は、C<sub>6</sub>~C<sub>14</sub>アルカンが挙げられる。モノマー組成物中の有機溶媒は、モノマー組成物の総重量を基準にして、30重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

【0079】

水および/または有機溶媒に加えて、モノマー組成物は、任意に、例えば、ヒドロキシ、アミド、アルデヒド、ウレイド、ポリエーテル、グリシジルアルキル、ケト基またはこれらの組合せを含むモノマーのような官能基を含むモノマーをも含みうる。これらの他のモノマーは、一般に、グラフトコポリマーの総重量を基準にして、0.5重量%~15重量%、より好ましくは1重量%~3重量%の濃度でモノマー組成物中に存在する。官能性モノマーの例としては、ヒドロキシアルキルアクリレートおよびメタクリレートのアセトアセトキシエステル(例えば、アセトアセトキシエチルメタクリレート)およびケト含有アミド(例えば、ジアセトンアクリルアミド)のようなケト官能性モノマー;アリルアルキルメタクリレートまたはアクリレート;グリシジルアルキルメタクリレートまたはアクリレート;またはこの組合せが挙げられる。このような官能性モノマーは、所望であれば架橋を提供できる。

30

40

【0080】

好ましい実施形態では、モノマー組成物中のモノマーは、水中で予備乳化されて、「モノマー水性エマルジョン」を形成する。好ましくは、モノマー水性エマルジョンは、1ミクロン~100ミクロン、より好ましくは5ミクロン~50ミクロンの液滴サイズを有するモノマー液滴を含む。任意の適切な乳化剤、例えば先に記載されるものは、所望のモノマー液滴サイズまでモノマーを乳化させるために使用されうる。好ましくは、存在する場合、乳化剤の濃度は、モノマー組成物中の総重量を基準にして、0.2重量%~2重量%である。

【0081】

50

モノマー組成物の第二のエチレン性不飽和モノマーは、好ましくは、得られたグラフトコポリマー（すなわち、コポリマー）組成物に所望の特性を与える様に選択される。適切なエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートを含む、メタクリル酸のC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>のノルマルまたは分岐アルキルエステルのようなメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートを含むアクリル酸のC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>のノルマルまたは分岐アルキルエステルのようなアクリル酸エステル；スチレン；メチルスチレン、*o*-メチルスチレンまたは*t*-ブチルスチレンのような置換スチレン；アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルのようなオレフィン性不飽和ニトリル；塩化ビニル、塩化ビニリデンまたはフッ化ビニルのようなオレフィン性不飽和ハロゲン化物；酢酸ビニルのような有機酸のビニルエステル；N-ビニルピロリドンのようなN-ビニル化合物；アクリルアミド；メタクルアミド；置換アクリルアミド；置換メタクリルアミド；ヒドロキシエチルメタクリレートのようなヒドロキシアルキルメタクリレート；ヒドロキシアルキルアクリレート；1,3-ブタジエンおよびイソプレンのようなジエン；ビニルエーテル；またはこれらの組合せが挙げられる。エチレン性不飽和モノマーは、本明細書で既に記載されたもののような酸含有モノマーまたは官能性モノマーでもありうる。好ましくは、モノマー組成物のエチレン性不飽和モノマーは、アミノ基を含まない。

10

#### 【0082】

20

モノマー組成物のモノマー（すなわち、第二のエチレン性不飽和モノマー）が、コームコポリマーの主鎖を調製するために使用され、そのグラフトセグメントが本発明の熱可塑性ポリマーと混和性がない場合、それらのモノマーの組成は、そこから形成されるコームコポリマーの主鎖が熱可塑性ポリマーと混和性があるように選択されることが必要である。グラフトセグメントは、熱可塑性ポリマーと混和性がある場合、主鎖は、任意に、熱可塑性ポリマーと混和性があってもよい。そこから形成されるコームコポリマーの主鎖のT<sub>g</sub>が、好ましくは、-65～180、より好ましくは-45～180、最も好ましくは-20～130であるようにモノマー組成物のモノマーの組成がさらに選択されるべきである。

#### 【0083】

30

好ましい実施形態では、モノマー組成物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートを含む、アクリル酸のC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>のノルマルまたは分岐アルキルエステル；スチレン；メチルスチレン、*o*-メチルスチレンまたは*t*-ブチルスチレンのような置換スチレン；ブタジエンまたはこれらの組合せから選択される1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和モノマーが挙げられる。

#### 【0084】

既に記載されたように、マクロモノマー水性エマルジョンおよびモノマー組成物を合わせて「重合反応混合物」を形成し、フリーラジカル開始剤の存在下で重合して「水性コポリマー組成物」を形成するが、これを「セグメントコポリマーの水性分散物」とも称する。本明細書で用いられている語句「重合反応混合物」は、マクロモノマー水性エマルジョンの少なくとも一部およびモノマー組成物の少なくとも一部が合わせられるときに形成される結果として生じる混合物を言及する。重合反応混合物は、重合中に使用される開始剤または任意の他の添加剤をも含有しうる。従って、重合反応混合物は、マクロモノマーおよびモノマー組成物中のモノマーを反応させて、グラフトコポリマーを形成させるとともに組成が変化する混合物である。

40

#### 【0085】

マクロモノマー水性エマルジョンおよびモノマー組成物は、重合を行う種々の方法で組合わせられうる。例えば、マクロモノマー水性エマルジョンおよびモノマー組成物は、重合反応の開始前に混合して、重合反応混合物を形成しうる。代わりに、モノマー組成物はマ

50

クロモノマー水性エマルジョンに徐々に供給されうるか、またはマクロモノマー水性エマルジョンはモノマー組成物中に徐々に供給されうる。マクロモノマー水性エマルジョンおよび/またはモノマー組成物の一部のみが重合の開始前に混合され、そして残りのモノマー組成物および/またはマクロモノマー水性エマルジョンが、重合中に供給されることも可能である。

**【0086】**

開始剤は、種々の方法でも添加されうる。例えば、開始剤は、重合の開始時に、マクロモノマー水性エマルジョン、モノマー組成物、またはマクロモノマー水性エマルジョンおよびモノマー組成物の混合物に「ワンショット」で添加されうる。代わりに、開始剤の全てまたは一部は、別個の供給の流れとして、マクロモノマー水性エマルジョンの一部として、モノマー組成物の一部として、またはこれらの方法の任意の組合せで同時に供給されうる。

10

**【0087】**

マクロモノマー水性エマルジョン、モノマー組成物、および開始剤を合わせる好ましい方法は、所望のグラフトコポリマー組成物のような因子に依存する。例えば、主鎖に沿ったグラフトとしてのマクロモノマーの分布は、重合の時のマクロモノマーおよび第二のエチレン性不飽和モノマーの両方の濃度によって影響されうる。この点で、バッチプロセスでは、重合の開始時にマクロモノマーおよび第二のエチレン性不飽和モノマーの両方を高濃度にするのに対して、半連続プロセスでは、重合の間中第二のエチレン性不飽和モノマー濃度は低いままである。従って、マクロモノマー水性エマルジョンおよびモノマー組成物が組合せられる方法を通して、例えば、ポリマー鎖当たり、マクロモノマー由来のグラフトセグメントの数；各鎖中のグラフトセグメントの分布、およびポリマー主鎖の長さを制御することが可能である。

20

**【0088】**

マクロモノマーおよび第二のエチレン性不飽和モノマーを重合するとき有用な開始剤は、当業者に知られる乳化重合に適したあらゆる開始剤が挙げられる。開始剤の選択は、1つまたはそれ以上の反応成分（例えば、モノマー、マクロモノマー、水）中の開始剤の溶解度；および所望の重合温度での半減期（好ましくは、約30分～約10時間の範囲内の半減期）のような因子に依存する。適切な開始剤としては、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)のようなアゾ化合物、t-ブチルヒドロペルオキシドのような過酸化物；過硫酸ナトリウム、カリウム、またはアンモニウム；ピロ亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、イソアスコルビン酸のような還元剤と組み合わせた例えば過硫酸塩または過酸化物のような酸化還元開始剤系；またはこれらの組合せのようなマクロモノマーを形成することに関連して前述されたものが挙げられる。鉄のような金属促進剤；および重炭酸ナトリウムのような緩衝剤は、開始剤と組合せて使用されうる。さらに、原子移動ラジカル重合のような制御フリーラジカル重合(CFRP)法；またはニトロキシド依存性ラジカル重合が使用されうる。好ましい開始剤としては、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)のようなアゾ化合物が挙げられる。

30

**【0089】**

開始剤の使用量は、所望のコポリマーおよび選択される開始剤のような因子に依存する。好ましくは、モノマーおよびマクロモノマーの総重量を基準にして、0.1重量%～1重量%の開始剤が使用される。

40

**【0090】**

重合温度は、選択される開始剤の型および所望の重合速度に依存する。しかし、好ましくは、マクロモノマーおよび第二のエチレン性不飽和モノマーは、0～150、より好ましくは20～95の温度で重合される。

**【0091】**

重合反応混合物を形成するために添加されるマクロモノマー水性エマルジョンおよびモノマー組成物の量は、それぞれ、マクロモノマー水性エマルジョン中のマクロモノマーおよび、モノマー組成物中の第二のエチレン性不飽和モノマーの濃度、および所望のグラフト

50

コポリマー組成物のような因子に依存する。好ましくは、マクロモノマー水性エマルジョンおよびモノマー組成物は、重合単位として、20重量%～80重量%、より好ましくは30重量%～70重量%、最も好ましくは40重量%～60重量%のマクロモノマーを重合されたグラフトセグメントとして有し、そして20重量%～80重量%、より好ましくは30重量%～70重量%、最も好ましくは40重量%～60重量%の第二のエチレン性不飽和モノマーを主鎖の重合単位として含むグラフトコポリマーを与える量で添加される。

#### 【0092】

当業者は、従来の乳化重合に使用される他の成分が、任意に、本発明の方法で使用されうることを認識する。例えば、生じたグラフトコポリマーの分子量を減少させるために、重合は任意に、*n*-ドデシルメルカプタン、チオフェノール；プロモトリクロロメタンのようなハロゲン化合物；またはその組み合わせのような1つまたはそれ以上の連鎖移動剤の存在下で行われうる。また、別の開始剤および/または触媒（例えば、チェイス剤）は、任意の残留モノマーを減らすために重合反応の完了時に重合反応混合物に添加されうる。適切な開始剤または触媒としては、前述された開始剤が挙げられる。さらに、添加-フラグメンテーションを介してのマクロモノマーの連鎖移動能は、モノマー組成物と重合条件との適切な設計を通して分子量を減少させるのに部分的に利用されうる。例えば、E. Rizzardoら、Prog. Pacific Polym. Sci.、第1巻、77～88頁、1991年；G. Moadら、WO96/15157号参照。

#### 【0093】

好ましくは、本発明の方法は、モノマー、または結果として得られる水性グラフトコポリマー組成物の中和を必要としない。これらの成分は、好ましくは、非中和形態（例えば、酸官能基が存在する場合には、塩基を用いた中和がない）のままである。

#### 【0094】

モノマー組成物中のマクロモノマーおよびエチレン性不飽和モノマーの重合により形成される、生じた水性グラフトコポリマー組成物は、好ましくは30重量%～70重量%、より好ましくは40重量%～60重量%の固形分濃度を有する。水性グラフトコポリマー組成物は、好ましくは水不溶性であり、60nm～500nm、より好ましくは80nm～350nmの粒子サイズを有するグラフトコポリマー粒子を含む。

#### 【0095】

形成されるグラフトコポリマーは、好ましくは、モノマー組成物からの第二のエチレン性不飽和モノマー、および1以上のマクロモノマー単位を重合単位として含む主鎖を有し、マクロモノマーの末端エチレン性不飽和基が主鎖に組み込まれ、そして残りのマクロモノマーが重合により主鎖に対するグラフトセグメントペンダント（すなわち、側鎖）となる。好ましくは、各側鎖は、主鎖に対する1つのマクロモノマーのグラフト化にから誘導されたグラフトセグメントである。マクロモノマーから誘導されたグラフトセグメントの重合度は、好ましくは、重合度がマクロモノマーを形成するために用いられるエチレン性不飽和モノマーの重合単位の数として表現される場合に、10～1,000、より好ましくは20～1,000、最も好ましくは20～200である。グラフトコポリマーの（例えば、コムコポリマーの）重量平均分子量は、好ましくは、50,000～2,000,000、より好ましくは100,000～1,000,000の範囲内にある。コムコポリマーの数平均分子量は、一般に、対応する重量平均分子量よりも小さい。本発明のコムコポリマーの数平均分子量は、少なくとも25,000、そして一般に、25,000～600,000の範囲内にある。ここで使用される場合の分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）としても知られるサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）によって測定されうる。

#### 【0096】

本発明の好ましい実施形態では、重合は2つの段階で実施される。第一の段階で、マクロモノマーが水性乳化重合プロセスで形成され、第二の段階で、マクロモノマーがエマルジョン中の第二のエチレン性不飽和モノマーと重合される。効率的には、好ましくは、これ

10

20

30

40

50

らの2つの段階は、単一容器中で実施される。例えば、第一の段階では、マクロモノマー水性エマルジョンは、水不溶性マクロモノマー粒子を形成するために、水性エマルジョン中で少なくとも1つの第一のエチレン性不飽和モノマーを重合することによって形成される。この第一の段階の重合は、好ましくは、前述された遷移金属キレート連鎖移動剤を用いて実施される。マクロモノマー水性エマルジョンを形成した後、第二の乳化重合は、好ましくは、少なくとも1つの第二のエチレン性不飽和モノマーとクロモノマーを重合するために、同じ容器で実施される。この第二の段階は、例えば、マクロモノマー水性エマルジョンにモノマー組成物および開始剤を直接的に添加する（例えば、一度に全てを、または暫時供給によって）ことによって行われうる。この実施形態の1つの主要な利点は、マクロモノマーが単離される必要がなく、また第二の重合が、マクロモノマー水性エマルジョンにモノマー組成物と開始剤を添加することによって、簡単に起こりうることである。この好ましい実施形態では、複数の水不溶性マクロモノマー粒子の粒子サイズおよび粒子サイズ分布は、厳密に制御されることができ、一般に、例えば、グラフトコポリマーの第二の態様（粒子サイズおよび/または組成物）が望まれる場合を除き、マクロモノマー水性エマルジョンを後でさらに添加する必要はない。

10

## 【0097】

本発明の別の好ましい実施形態では、マクロモノマーおよび第二のエチレン性不飽和モノマーの重合が、酸含有モノマー、酸含有マクロモノマー、またはこれらの組合せの存在下で、少なくとも部分的に実施される。酸含有モノマーまたは酸含有マクロモノマーは、重合反応混合物に任意の方法で添加されうる。好ましくは、酸含有モノマーまたは酸含有マクロモノマーは、モノマー組成物中に存在する。酸含有モノマーまたは酸含有マクロモノマーは、重合反応混合物に、別個の流れとしても添加されうる。

20

## 【0098】

重合反応混合物に添加される酸含有モノマーまたは酸含有マクロモノマーの量は、好ましくは、重合反応混合物に添加されるモノマーおよびマクロモノマーの総重量を基準にして、0.2重量%~10重量%、より好ましくは0.5重量%~5重量%、最も好ましくは1重量%~2重量%である。

## 【0099】

この実施形態で使用されうる酸含有モノマーとしては、前述されるもののような酸官能または酸形成基を有するエチレン性不飽和モノマーが挙げられる。この実施形態に有用な「酸含有マクロモノマー」は、少なくとも1種類の酸含有モノマーから形成され、フリーラジカル重合プロセスで重合されることができる少なくとも1つの末端エチレン性不飽和基を有する任意の低分子量ポリマーである。好ましくは、重合単位として、酸含有マクロモノマー中に存在する酸含有モノマーの量は、50重量%~100重量%、より好ましくは90重量%~100重量%、最も好ましくは95重量%~100重量%である。

30

## 【0100】

酸含有マクロモノマーは、前述されたもののような当業者に知られた任意の技術に従って調製されうる。本発明の好ましい実施形態では、酸含有マクロモノマーは、フリーラジカル開始剤および遷移金属キレート錯体を用いた溶液重合プロセスによって調製される。このような方法は、例えば、米国特許出願第5,721,330号に開示されている。酸含有マクロモノマーを形成するために用いられる好ましい酸含有モノマーは、メタクリル酸のような -メチルビニルモノマーである。

40

## 【0101】

本発明の別の好ましい実施形態では、疎水性キャピティを有する「マクロモレキュール有機化合物」が、マクロモノマーおよび/または水性コポリマー組成物を形成するために用いられる重合媒質中に存在する。好ましくは、マクロモレキュール有機化合物は、ラウリルまたはステアリルアクリレートおよび/またはメタクリレートのような非常に低い水溶解性を有するエチレン性不飽和モノマーを共重合させるときに、使用される。「非常に低い水溶解性」とは、25~50で、50ミリモル/リットル以下の水溶解性を意味する。例えば、マクロモレキュール有機化合物は、水性コポリマー組成物を形成するために

50

用いられるモノマー組成物、マクロモノマー水性エマルジョン、または重合反応混合物に添加されうる。また例えば、このマクロモレキュール有機化合物は、マクロモノマーを形成するために用いられるエチレン性不飽和モノマーの水性エマルジョンに添加されうる。疎水性キャビティを有するマクロモレキュール有機化合物を用いるのに適した技術は、例えば、米国特許出願第5,521,266号に開示されている。

#### 【0102】

好ましくは、疎水性キャビティを有するマクロモレキュール有機化合物は、このマクロモレキュール有機化合物対非常に水溶解度の低いモノマーまたはマクロモノマーのモル比5:1~1:5000、より好ましくは1:1~1:500を生じるように、重合反応混合物に添加される。

10

#### 【0103】

本発明において有用な疎水性キャビティを有するマクロモレキュール有機化合物としては、例えば、シクロデキストリンまたはシクロデキストリン誘導体；シクロイヌロヘキソース、シクロイヌロヘプトース、またはシクロイヌロクトースのような疎水性キャビティを有する環状オリゴ多糖；カリキサレン；カピタンド；またはこれらの組合せが挙げられる。好ましくは、マクロモレキュール有機化合物は、 $\alpha$ -シクロデキストリン、より好ましくはメチル- $\beta$ -シクロデキストリンである。

#### 【0104】

低い水溶解性を有するモノマーとしては、例えば、第一アルケン；スチレンおよびアルキル置換スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン；ビニルトルエン；ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニルネオデカノエートのような $C_4 \sim C_{30}$ のカルボン酸のビニルエステル；塩化ビニル；塩化ビニリデン；オクチルアクリルアミドおよびマレイン酸アミドのようなN-アルキル置換（メタ）アクリルアミド；ステアシルビニルエーテルのよう（ $C_3 \sim C_{30}$ ）アルキル基を有するビニルアルキルまたはアリールエーテル；メチルメタクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オレイル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレートのよう（メタ）アクリル酸の（ $C_1 \sim C_{30}$ ）アルキルエステル；脂肪酸および脂肪アルコールから誘導されたもののような（メタ）アクリル酸の不飽和ビニルエステル；ペンタエリスリトールトリアクリレートのよう多官能性モノマー；コレステロールから誘導されたモノマーまたはこれらの組合せが挙げられる。

20

30

#### 【0105】

本発明のコームコポリマーを調製するために用いられる水性の方法は、コームコポリマーの水不溶性粒子を含む水性コポリマー組成物を調製しうる。コームコポリマー粒子は、好ましくは、50nm~500nm、より好ましくは80nm~350nmの重量平均粒子サイズを有する。

#### 【0106】

好ましくは、コームコポリマーの粒子は、マクロモノマーが、好ましくは、マクロモノマー水性エマルジョン中に存在する水不溶性マクロモノマーについて前述されたような組成を有するときに、コポリマーの総重量を基準にして、20重量%~80重量%、より好ましくは30~70重量%、最も好ましくは40~60重量%のマクロモノマーの重合単位を含む。コームコポリマー粒子は、好ましくは、コポリマーの総重量を基準にして、20重量%~80重量%、より好ましくは30~70重量%、最も好ましくは40~60重量%の少なくとも1つの第二のエチレン性不飽和モノマーの重合単位をも含む。第二のエチレン性不飽和モノマーは、ここで先に記述されたモノマー組成物に有用なもののような、コポリマー粒子に所望の特性を与える任意のエチレン性不飽和モノマーでありうる。

40

#### 【0107】

コームコポリマーの主鎖は分岐されもよく、このような分岐は、例えば「星」構造を包含しうるが、主鎖は線状であるのが好ましい。組成的に、コポリマーの主鎖は、好ましくは、モノマー組成物から誘導された第二のエチレン性不飽和モノマーの重合単位を含む。

50

## 【0108】

好ましくは、本発明のコームコポリマーの主鎖のT<sub>g</sub>は、-65 ~ 180、より好ましくは-45 ~ 180、最も好ましくは-20 ~ 130である。コームコポリマーのグラフトセグメントが本発明の熱可塑性樹脂コポリマーと混和性がない場合、主鎖がその熱可塑性樹脂コポリマーと混和性があることがさらに必要となる。

## 【0109】

グラフトコポリマーのペンダントグラフトセグメントは、好ましくは、マクロモノマーの重合単位を含む。本発明の好ましい実施形態では、各グラフトセグメントは、1つのマクロモノマーから誘導される。さらに、ペンダントグラフトセグメントは、ペンダントグラフトセグメントの総重量を基準にして、5重量%未満、より好ましくは1重量%未満のモノマー組成物から誘導される重合された第二のエチレン性不飽和モノマーを含む。

10

## 【0110】

好ましくは、グラフトセグメントのT<sub>g</sub>は、-65 ~ 180、より好ましくは-45 ~ 180、最も好ましくは-20 ~ 130である。コームコポリマーの主鎖が本発明の熱可塑性ポリマーと混和性がない場合、グラフトセグメントが、その熱可塑性樹脂コポリマーと混和性があることがさらに必要となる。

## 【0111】

好ましくは、コームコポリマーの全体の重量平均分子量は、50,000 ~ 2,000,000、より好ましくは100,000 ~ 1,000,000である。

## 【0112】

本発明の好ましい実施形態では、水不溶性グラフトコポリマー粒子は、さらに、グラフトコポリマーの総重量を基準にして、0.2重量% ~ 10重量%、より好ましくは0.5重量% ~ 5重量%、最も好ましくは1重量% ~ 2重量%の酸含有マクロモノマーを含む。酸含有マクロモノマーは、好ましくは、ここに先に記述されるとおりの組成を有する。

20

## 【0113】

決して理論によって縛られるつもりはないが、「酸含有マクロモノマー」は、水不溶性グラフトコポリマー粒子の表面に付加され、安定性を与えると考えられる。本明細書で用いられている「付加される」とは、酸含有マクロモノマーは、何らかの方法（例えば、共有、水素結合、イオン性）で、粒子中のポリマー鎖に結合されると考えられる。好ましくは酸含有マクロモノマーは、粒子中のポリマー鎖に共有結合される。酸含有マクロモノマーは、調製された水性コポリマー組成物が、予想外に改良した剪断安定性；凍結解凍安定性；および配合物中の添加剤に対する安定性、並びに重合の間の凝固物の減少を示すように、その粒子に安定性を与えることが分かった。改良された安定性は、酸含有モノマーを使用して達成されうるが、これらの利点は、酸含有マクロモノマーが使用される場合に最も劇的である。

30

## 【0114】

本発明のセグメントコポリマーが、ブロックコポリマーである場合、少なくとも1つのブロック（すなわち、コポリマーセグメント）は、本発明の熱可塑性ポリマーと混和性がなければならない。

## 【0115】

本発明のセグメントコポリマーは、当業界で既知の方法によって、それら（例えば、水性エマルジョン）を含む分散液から粉末、または他の固形粒子として単離されうる。これらの方法としては、例えば、スプレー乾燥、凝固およびオープン乾燥、および凍結乾燥が挙げられる。セグメントコポリマーの単離、取扱、保存、輸送、および混合の目的のために、主鎖またはグラフトセグメントのいずれかは、少なくとも30、より好ましくは50 ~ 180、最も好ましくは70 ~ 130のT<sub>g</sub>を有することが好ましい。

40

## 【0116】

本発明のセグメントコポリマーは、例えば、熱可塑性ポリマーと混合されて、好ましくは、0.5 ~ 10PHR、より好ましくは1 ~ 10PHRの濃度で、セグメントコポリマーを含む均質溶融ブレンドを形成するために混合および加熱される固形ブレンドを形成する

50

。本明細書で用いられている「PHR」は、熱可塑性樹脂ポリマーの100重量部当たりの重量部をいう。その後、溶融ブレンドが造形されて、一般に室温まで、好ましくはそれにより形成される製品の所望の使用温度以下まで冷却される。

【0117】

当業界に共通の任意の技術により、溶融ブレンドを造形して、本発明の熱可塑性樹脂製品を形成する。溶融ブレンドを造形するために用いられる装置としては、例えば、ダイ、プレス、モールド、および吹込成形用型が挙げられる。そのように形成された製品は、一般に室温まで冷却される。本発明の製品はさらに、例えば同時押出のような、当業界で知られる技術により他の熱可塑性樹脂組成物または熱硬化性組成物に積層されうる。本発明の製品は、例えば、接着剤の使用を伴うか、またはなしに、木材または金属のような他の基質にも直接固着されうる。当業界に共通の任意の型の熱可塑性樹脂製品は、本発明の方法によって作ることができる。これらの製品の網羅されていないリストとしては、例えば、サイディング、側溝、縦樋、パイプ、パイプ継手、壁板、壁被覆材、モールドイング、フェンス、デッキ、窓枠および異形材のような建築材料；ボトル、ジャー、他の容器、フィルム、およびラミネートのような消費材；コンピューター、冷蔵庫、およびエアコン用の筐体のような電気製品筐体、並びに、内部電気製品部品；本体側面成形、および機器およびドアパネルのような内部および外部自動的部品の両方；包装材料；クレジットカードおよびコンピューターディスクのような堅固なフィルムおよびシート；玩具；およびネジ、ギアおよび導線のようなプラスチック部品が挙げられる。

10

【0118】

好ましい熱可塑性樹脂ポリマー、および本発明のセグメントコポリマーによって最も有効に改質されたポリマーは、塩化ビニルのホモポリマーおよび塩化ビニルおよび酢酸ビニルのコポリマーである。さらに好ましいのは、塩化ビニルのホモポリマー、および塩化ビニルおよび酢酸ビニルのコポリマーである。ポリ(塩化ビニル)は、最も好ましい熱可塑性ポリマーである。

20

【0119】

セグメントコポリマーと熱可塑性ポリマーの固形ブレンドは、任意の都合のよい技術によって達成されうる。機械的混合 - ブレンド装置を用いる乾燥混合技術が使用されうる。粉末ブレンドは、所望の場合、使用されるポリハロゲン化ビニルの分子量およびその目的のために用いられる装置にともない変化する条件で、市販の押出装置で加工されうる。

30

【0120】

ある種の滑剤、安定化剤、および同等物は、しばしば、そのブレンドに組み込まれる。安定化剤は、ポリハロゲン化ビニルの崩壊を防止する役割を果たし、そして数種の異なる型のものである。2つの種類は、熱および紫外線で促進される酸化的分解、脱色等に対して安定させる。

【0121】

本発明により調製されるブレンドに対する他の添加剤としては、例えば、アントラキノン赤のような有機染料；フタロシアニン青のような有機顔料およびレーキ；二酸化チタン、および硫化カドニウムのような無機顔料を含む着色剤；カーボンブラック、アモルファスシリカ、アスベスト、ガラス繊維、および炭酸マグネシウムのようなフィラーおよび粒状増量剤；ジオクチルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、および炭化水素油のような可塑剤；および典型的なコア - シェルメタクリレート / プタジエン / スチレン改質剤およびコア - シェルアクリレート / メタクリレート改質剤のような衝撃改質剤が挙げられうる。

40

【0122】

このような材料のほんの数種が、特に列挙された一方で、他のものを除外することは意図されない；列挙はただ例示的なものであり、各カテゴリーの添加剤は、当業者に共通であり、十分に知られている。その包含は、一般に使用される比率で、当業者に十分に知られた認可技術によって、調製のあらゆる段階で行われうる。このような別の材料は、本発明で特に有意なものでない。

50

## 【 0 1 2 3 】

## 実験

ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) を用いた分子量測定

ゲル透過クロマトグラフィーは、あるいはまたサイズ排除クロマトグラフィーとしても知られているが、実際、モル質量よりもむしろ、溶液中の状態の流体力学的サイズによってポリマー鎖の分布の構成要素を分離する。ついでこの系は、溶離時間を分子量と相互に関連させるために、既知分子量と組成との基準を用いて較正される。GPCの技術は、「近代サイズ排除クロマトグラフィー (Modern Size Exclusion Chromatography)」、W. W. Yau、J. J. Kirkland、D. D. Bly; ウィリー・インターサイエンス (Wiley-Interscience)、1979年、および「材料のづけ特徴および化学的分析についての指針 (A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis)」、J. P. Sibilialia; VCH、1988年、81~84頁で詳細に検討されている。

10

## 【 0 1 2 4 】

例えば、低分子量サンプル (例えば、10,000) に関する分子量情報は、以下のとおりに決定されうる。このサンプル (低分子量粒子を含む水性エマルジョン) を、THF容積当たりおよそ0.1重量%のサンプルの濃度でTHFに溶解し、6時間振盪させ、続いて、0.45  $\mu\text{m}$  PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 膜フィルターを通して濾過する。順番に連結され、かつ40に保持された3つのカラム上に、前記溶液100  $\mu\text{l}$  を注入することによって分析が実施される。これら3つのカラムは、互いのPLゲル5100、PLゲル51,000、およびPLゲル510,000の各1つであり、全て、マサチューセッツ州アムハーストのポリマー・ラボズ (Polymer Labs, Amherst, Massachusetts) から入手可能である。使用される可動相は、1ml/分で流れるTHFである。検出は、示差屈折率によって実施される。この系は、狭いポリスチレン標準を用いて較正された。サンプルについてのPMMA - 平衡分子量は、ポリスチレン標準については  $K = 14.1 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$  および  $a = 0.70$ 、サンプルについては  $K = 10.4 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$  および  $a = 0.697$  を用いたMark-Houwink補正を介して計算される。

20

## 【 0 1 2 5 】

## 実施例

本発明のいくつかの実施形態は、ここで、以下の実施例で詳細に記述される。表1に示される以下の略号が、これらの実施例で使用される。

30

## 【 0 1 2 6 】

## 【表1】

表1: 略号

略号	
A-16-22	ポリステップ(Polystep)A-16-22,イリノイ州ノースフィールド(Northfield, Illinois)のステパン・カンパニー(Stepan Company)によって22%固形物として供給されるアニオン界面活性剤。
OT-75	
BA	ブチルアクリレート
EA	エチルアクリレート
MMA	メチルメタクリレート
BMA	ブチルメタクリレート
MAA	メタクリル酸
CoBF	Co(II)-(2,3-ジオキシイミノブタン-BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
CVA	4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)
Fe	水中の0.15%硫酸第一鉄
DBS	ドデシルベンゼンスルホネート
GC	ガスクロマトグラフ
SEC	サイズ排除クロマトグラフィー
HPLC	高速液体クロマトグラフィー
Init.	開始剤
IR	赤外分光分析
LCCC	臨界条件下の液体クロマトグラフィー
NaPS	過硫酸ナトリウム
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	重炭酸ナトリウム
Mn	数平均分子量
MM	マクロモノマー
PMAA-MM	ポリメタクリル酸マクロモノマー
MM	マクロモノマー
PMMA-MM	ポリメチルメタクリレートマクロモノマー
ポリ-(BA-g-BMA)	BMA側鎖を有するBAのグラフトコポリマー
ポリ-(BA-g-MMA)	MMA側鎖を有するBAのグラフトコポリマー
ワコー(Wako)VA-044	2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン2-2イル)プロパン]二塩酸塩

## 【0127】

これらの実施例において、モノマー転化率を、標準方法を用いた未反応モノマーのGC分析によって測定した。マクロモノマーおよびコポリマー組成物についての固形分重量%を、重量分析法によって測定した。マクロモノマーおよびコポリマー組成物の粒子サイズを、HPLC型紫外線検出器を備えたマテックCHDF2000粒子サイズ分析装置を用いて得た。

## 【0128】

狭い分子量分布を有する580~7,500,00の範囲にあるピーク平均分子量を有するポリマー・ラボラトリーズ(Polymer Laboratories)から得られたポリスチレン標準(PS-1)を用いて、SECによって、マクロモノマーを、数平均分子量について測定した。ポリスチレンからPMMAへの転化を、Mark-Houwink定数を用いて実施した。コポリマー組成物を、前述のようなSECを用いて、数平均分子量および重量平均分子量について評価した。

## 【0129】

実施例1.1~1.8 乳化重合によるマクロモノマーの調製

マクロモノマー(MM)を、実施例1.1~1.8中の乳化重合プロセスによって調製した。類似の付属部品を有する5ガロン用反応器で調製された実施例1.3を除いて、重合は、機械的攪拌器、温度制御装置、凝縮器、モノマー供給ライン、および窒素流入口を備

10

20

30

40

50

えた5リットル用4つ首丸底反応フラスコで実施した。実施例1.1~1.8に使用される水、界面活性剤、モノマー、連鎖移動剤(CTA)、および開始剤の特定量を、表2に示す。これらの成分を、以下の手段によって添加した。反応フラスコとは異なるフラスコで、モノマー溶液を、窒素パージ下で、表2に列挙される全てのモノマーから構成されるモノマー混合物中に連鎖移動剤を溶かすことによって調製した。脱イオン水および界面活性剤を、室温で反応フラスコ中に導入して、水界面活性剤溶液を形成した。水界面活性剤溶液を窒素パージ下で攪拌しながら混合し、80℃まで加熱した。80℃の温度に達した時、および界面活性剤の完全溶解の時に、開始剤(CVA)を、この水界面活性剤溶液に添加し、2分間攪拌して開始剤を溶解させた。開始剤の溶解後、MMA(それぞれ、実施例1.3については350g、そして実施例1.1、1.2、1.4および1.6~1.8については63g)を反応フラスコ中に導入し、10分間反応させた。アクリルラテックスポリマーが、実施例1.5(150nmの粒子サイズおよび固形分30%を有するアクリル206g)のためのシードとして使用された。実施例1.7および1.8については、46.4gのメチル-b-シクロデキストリン溶液(50%)が、以下のモノマーの添加の前に添加された。10分経った時、20重量%のモノマー溶液を、攪拌しながら反応フラスコに添加した。この最初の装入に続いて、残りのモノマー溶液を、攪拌しながら2時間にわたって供給して、反応混合物を形成した。供給期間の終わりに、反応混合物をさらに2時間80℃に維持した。ついでこの反応混合物を室温に冷却し、フィルター布を通過させて、あらゆる凝固物を除去した。

【0130】

一般に、結果として生じたマクロモノマーエマルジョンは、マクロモノマーの総重量を基準にして、5重量%未満の凝固物を含み、そしてモノマーの転化率は、添加されたモノマーの総重量を基準にして、99重量%を超えた。各マクロモノマーについての $M_n$ 、固形分重量百分率、および粒子サイズを、表2に報告する。

【0131】

【表2】

表2: マクロモノマー(MM)の調製

実施例	H <sub>2</sub> O (g)	界面活性剤 (g)	MM A (g)	BMA (g)	E A (g)	その他 (g)	CTA <sup>(1)</sup> (g)	開始剤 <sup>(2)</sup> (g)	粒子サイズ (nm)	M <sub>n</sub>	固形分の重量百分率 (%)
1.1	2380	55	---	1159	---	---	0.2	12.6	99	7418	32.2
1.2	2380	55	1078	---	81	---	0.14	12.6	86	7475	32.4
1.3	13232	305	6655	---	---	---	0.42	70	83	3937	34.1
1.4	2380	55	---	1159	---	---	0.2	12.6	80	8931	32.6
1.5	2380	45	1160	---	---	---	0.16	13.5	314	8885	32.5
1.7 <sup>(6)</sup>	2380	55	580	---	---	580 <sup>(4)</sup>	0.2	12.6	90	10000	33
1.8 <sup>(6)</sup>	2380	55	580	---	---	580 <sup>(5)</sup>	0.2	12.6	90	10000	33

(1) 連鎖移動剤(CoBF)。

(2) 開始剤の75重量%水性溶液としてアルドリッチ社(Aldrich)より供給されたCVA。

(4) ラウリルメタクリレート

(5) Zonyl(登録商標)TM(デュポン)

(6) 実施例 1.7 および 1.8 の成分として示される値は、実施例 1 の方法を用いて実施例 1.7 および 1.8 のマクロモノマーを形成することが予想される値であり、そして粒子サイズ、 $M_n$  および固形分重量百分率(%)についての値は、それらのマクロモノマーについて予想される値である。

【0132】

実施例 2 溶液重合による PMAA-MM の調製

MMA マクロモノマー (PMAA-MM) を、機械的攪拌器、凝縮器、温度制御装置、開始剤供給ラインおよび窒素流入口を備えた 2 リットルじゃま板フランジ付フラスコ中で水性溶液重合によって調製した。この装置を、0.018 g の CBF を添加した後、30 分間窒素でパージした。脱イオン水 1080 g を、フラスコに加え、窒素パージ下で 55 まで加熱した。510 ml の MMA および 0.01 g の CBF を含むモノマー混合物を、窒素下で別に調製した。脱イオン水が、55 の温度に達したときに、1.94 g の開始剤 (Wako VA-044) を、反応フラスコに添加した。開始剤の添加に続いて、モノマー混合物を、攪拌しながら反応フラスコに 60 分間にわたって添加した。ついで温度を、モノマー混合物供給の完了に続いて 2 時間、55 に維持した。反応フラスコを室温まで冷却し、PMAA-MM (実施例 2.1) を、ロータリーエバポレーターにより乾燥ポリマーとして単離した。PMAA-MM の数平均分子量 ( $M_n$ ) を、ポリマー鎖のメチルおよびメチレン基に関してビニル末端基について積分し、プロトン核磁気共鳴により 4030 であると測定した。

【0133】

実施例 3 半連続プロセスによるアクリルグラフトコポリマーの調製

実施例 3.1~3.9 において、グラフトコポリマーを、機械的攪拌器、温度制御装置、開始剤供給ラインおよび窒素流入口を備えた 4 つ首を有する 5 リットル丸底フラスコ中で半連続乳化重合プロセスによって調製した。実施例 3.1~3.9 で使用されたマクロモノマー (MM, エマルジョンとして)、水、界面活性剤、モノマー、酸含有モノマー、および開始剤の特定量を、表 3 に示す。これらの成分を、以下の手段によって添加した。脱イオン水 (表 3 中の H<sub>2</sub>O 番号 2)、界面活性剤、およびモノマー (表 3 に列挙されるもの) のモノマーエマルジョンを、別々のフラスコで調製した。脱イオン水 (表 3 中の H<sub>2</sub>O 番号 1)、表 1 に示される実施例から得られる MM および 20% のモノマーエマルジョンを、室温で反応フラスコに導入して、反応混合物を形成させた。この反応混合物を、窒素パージ下で攪拌しながら 85 まで加熱した。85 に達した時、この開始剤および緩衝溶液を、その反応フラスコに導入した。残りのモノマーエマルジョンを、温度を 90 に維持しつつ 30 分間にわたって添加した。これらの供給が完了した時、反応混合物を、1 時間反応温度に維持した。その結果として生じたコポリマー組成物を、実施例 5 に記載されているように、転化率および他の特性について分析した。標準 GC 法により測定された BA の転化率は、加えられた BA の総重量を基準にして 99 重量% より大きかった。

【0134】

【表 3】

10

20

30

表3: 半連続プロセスによるアクリルグラフトコポリマーの調製

実施例	MM <sup>(1)</sup>		H <sub>2</sub> O #1 (g)	H <sub>2</sub> O #2 (g)	界面活性剤 <sup>(2)</sup> (g)	BA (g)	スチレン (g)	AN (g)	その他 (g)	開始剤 <sup>(4)</sup> (g)	緩衝剤 <sup>(5)</sup> (g)	添加剤 (g)
	実施例	量 (g)										
3.1	1.1	1539	100	101	14.9	---	375	125	---	0.7	---	(10)
3.2	1.2	903	50	93	11.4	---	---	---	(7)	0.5	0.3	(9)
3.3	1.3	2316	450	270	22.5	790	---	---	---	1.1	---	
3.4	1.4	1281	500	202	14.9	---	418	---	---	0.6	---	
3.5	1.5	1539	100	101	14.9	---	375	125	---	0.7	---	(10)
3.7 <sup>(11)</sup>	1.7	1265	500	202	14.9	418	---	---	---	0.6	---	---
3.8 <sup>(11)</sup>	1.8	1265	500	202	14.9	418	---	---	---	0.6	---	---
3.9 <sup>(11)</sup>	1.1	1297	500	202	14.9	---	---	---	418 <sup>(8)</sup>	0.6	---	---

(1) 実施例1の方法により調製されたマクロモノマーエマルジョン。

(2) 1分子当たり1個~40個の酸化エチレン基を有するエトキシ化C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アルキルエーテルスルフェート(水中で30%活性)。実施例3.1以外。

(4) 10gの水に溶解されたNaPS。

(5) 15gの水に溶解された炭酸ナトリウム。

(6) PMAA-MM(実施例2の方法により調製された)

(7) 190gのEHAおよび290gのMMA

(8) アルファメチルスチレン

(9) 56gの水に溶解された5.8gの実施例2.1を、モノマーエマルジョンに添加した。

(10) 28gのエチレンウレアを、50℃まで冷却して最終ラテックスに添加した。

(11) 実施例3.7および3.8の成分について示された値は、実施例3の方法を用いて実施例1.7および1.8のグラフトコポリマー(すなわち、コムコポリマー)を形成するために予想される値である。

#### 【0135】

##### 実施例4 比較例の調製

実施例C-4.1~C-4.4において、ランダムコポリマーを、機械的攪拌器、温度制御装置、開始剤供給ラインおよび窒素流入口を備えた4つ首を有する5リットル丸底フラスコ中の半連続乳化重合によって調製した。実施例-4.1~C-4.4で使用された水、界面活性剤、モノマーの特定量を、表4に示す。これらの成分を、以下の手段によって添加した。脱イオン水(表4中のH<sub>2</sub>O番号2)、界面活性剤(界面活性剤番号2)、およびモノマー(表4に列挙されるとおり)のモノマーエマルジョンを、別のフラスコで調製した。脱イオン水(表4中のH<sub>2</sub>O番号1)、および界面活性剤(実施例C-4.2、4.3、および4.4について、界面活性剤番号1)を、室温で反応フラスコに導入して、反応混合物を形成させた。実施例C-4.1については、7.5gのアクリルラテックスを、シードポリマーとして使用した(30%固形分で90nm)。反応混合物を、窒素パージ下で攪拌しながら85℃まで加熱した。85℃に達した際、開始剤溶液(水50g中で5.3gのNaPS)および緩衝溶液(実施例C-4.3のみ、水30g中で5.3gのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を、攪拌しながらその反応フラスコに導入した。モノマーエマルジョンを、開始剤溶液(水210g中で0.8gNaPS)と共に、反応混合物に3時間にわたって供給した。粘度を制御するために重合中に、種々の量の水を反応混合物に添加した。供給が完了すると、この反応混合物を反応温度で20分間維持した。

#### 【0136】

##### 【表4】

10

20

30

40

表4: 比較例の調製

比較 実施例	H <sub>2</sub> O #1 (g)	H <sub>2</sub> O #2 (g)	界面 活性 剤#1 <sup>(1)</sup> (g)	界面 活性 剤#2 <sup>(1)</sup> (g)	AN (g)	BA (g)	EA (g)	EHA (g)	MMA (g)	BMA (g)	スチ レン (g)	CTA	MAA (g)
C-4.1	697	250	②	14.6	220	---	---	---	---	---	660	1.76	---
C-4.2	700	750	22.3	14.6	187.5	---	---	---	---	750	562.5	3.0	---
C-4.3	550	750	22.3	14.6	---	---	45	420	1020	---	---	3.0	12.9
C-4.4	550	750	22.3	14.6	---	748. 5	---	---	748.5	---	---	3.0	---

10

(1) 1分子当たり1個~40個の酸化エチレン基を有するエトキシ化C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アルキルエーテルスルフェート(水中で30%活性)。

(2) アクリルラテックスを、シードポリマーとして使用した(固形分30%で90nm)。

## 【0137】

実施例3のコポリマー組成物のキャラクタリゼーション(表5参照)

先の実施例で調製されたグラフトおよびランダムコポリマー組成物を、固形分重量%、粒子サイズ、重量平均分子量、数平均分子量およびマクロモノマーの組込率を種々の分析技術によって測定し、キャラクタリゼーションした。

20

## 【0138】

未反応マクロモノマーの量の測定は、以下の手段を用いたHPLC分析によって実施した。コポリマー組成物を、THFに溶解し、十分に単離したピークが未反応マクロモノマーについて観察されるように、ペンシルベニア州ベルフォンテ(Bellefonte, PA)に所在するスペルコ(Supelco)により供給されるLC-18カラムにおける勾配溶出によって分析した。合成に使用されるのと同じマクロモノマーの既知標準を用いて検出器応答を較正することによって、定量分析を実施した。キャラクタリゼーションの結果を、下の表5に報告する。

## 【0139】

## 【表5】

30

表5:コポリマー組成物のキャラクタリゼーション

実施例	固形分 百分率%	粒子サイズ (nm)	Mw (x 10 <sup>-3</sup> )	Mn (x 10 <sup>-3</sup> )	組み込まれた PMMA-MM <sup>(1)</sup> (wt%)
3.1	32.0	90	240.8	43.9	
3.2	42.6	110	142.7	50.7	
3.3	40.3	104	771.8	184.4	92
3.4	30.7		146.9	33.8	
3.5	42.3	444	525.0	111.2	63
3.7	40	100			
3.8	40	100			
3.9	40	100			
C-4.1	44.2	522	351.8	190.9	
C-4.2	38.3	81	146.4	62.6	
C-4.3	40.6	84	80.8	21.6	
C-4.4	37.1	85	238.6	62.9	

40

(1) 反応容器に添加されたマクロモノマーの総重量を基準にしたもの。

## 【0140】

50

エマルジョンポリマーを凍結させ、凝固させ、続いて湿分含量がポリマーを基準にして0.5%未満になるまで、真空オーブン中で40℃で乾燥させることにより、全てのサンプルを乾燥ポリマーとして単離した。

【0141】

融解時間および熔融粘度の測定（表7参照）。

対抗回転パドルを使用するHaakeのボウル付属部品を有するHaake Reocord 90（ニュージャージー州サドルブロック（Saddlebrook, N.J.）のハーク・バクラー・インストルメンツ（Haake Buchler Instruments）から入手できる）で測定を行った。パドル速度は、60 rpmに設定され、出発温度は、170℃であった。時間に対するトルクを、6分間測定した。トルクは、熔融粘度に比例する。融解時間を、試験サンプルの装置への最初の負荷（すなわち、圧縮）と、融解で起こる最大トルクとの間の時間差として測定した。平衡トルクを、トルクが一定の値に安定した後のトルク値として測定した。摩擦混合による最終温度は、全サンプルについて195～199℃であった。

【0142】

【表6】

表6: マスターバッチ配合物の成分

成分	PVC 100部に対する部
PVC樹脂 K値57	100
Advastab <sup>(登録商標)</sup> TM-181安定化剤 (ローム・アンド・ハース)	1.5
Loxiol VPG-1304滑剤 (ハンケル)	0.5
OPワックス滑剤 (ハーキュレス)	0.2
Paraloid <sup>(登録商標)</sup> K-175滑剤 (ローム・アンド・ハース)	1

【0143】

成分（表6）を、ヘンシエルの混合機（テキサス州ヒューストン（Houston, Texas）のヘンシエル・ミキサーズ・アメリカズ（Henschel Mixers Americas）から入手可能）で混合して、マスターバッチを作った。PVCを加え、そして羽根が回転し始めた後、混合機温度は、およそ3～5℃/分で摩擦のため加熱された。PVCを加えた後、温度が下に列挙される温度に達したときに、残りの成分を添加ポートを通して添加した。25℃で混合機にPVCを加え、そして蓋を閉める。約1000 rpmで混合羽根を回転させる。温度を監視する。冷却しない。52℃で、Advastab<sup>(登録商標)</sup>TM-181安定化剤を添加する。55℃でLoxiol VPG-1304およびOPワックス滑剤を添加する。77℃で、潤滑加工助剤、商標パラロイドK-175を添加する。100℃で、冷水の流れを開始する。最小付近まで（約200 rpm）羽根速度を減少させる。45℃まで冷却し、羽根を止め、そして混合機からマスターバッチ粉末を取り出す。実施例の加工助剤を、所望の濃度、PVC 100部当たりの部（PHR）で、マスターバッチに後添加し、そして袋で振とうすることによって混合して、実施例の配合物を作った。

【0144】

【表7】

表7: PVCについての加工助剤としてのコムコポリマーおよびランダムコポリマーの溶融加工挙動

実施例番号 (b)	加工助剤との マスターバッチのブレンド	融解時間 (秒)	融解温度 (°C)	平衡トルク (m*g)	加工助剤 の形態
C-5	マスターバッチ (加工助剤なし)	141	187	784	粉末
C-6	2.5 PHR <sup>a</sup> 実施例 C-4.1 75 Sty/25 AN	114	185	899	粉末
5	0.5 PHR 実施例 3.1 50%(75Sty/25 AN)/50% BMA MM	103	185	1122	粉末
6	2.5 PHR 実施例 3.1	59	169	943	粉末
C-7	2.5 PHR 比較例 C-4.2 37.5 Sty/12.5 AN/50 BMA ランダムコポリマー	50	166	846	粉末
7	2.5 PHR 実施例 3.2 57%(49.25 EHA/49.25 MMA)/1.5 MAA MM/43%(93 MMA/7 EA MM)	62	171	892	粉末
C-8	2.5 PHR 比較例 C-4.3 28 EHA/ 68 MMA/3 EA/0.86 MAA ランダムコポリマー	45	166	854	粉末
8	2.5 PHR 実施例 3.3 50BA/50 MMA MM	99	184	873	粉末
9	5 PHR 実施例 3.3 50BA/50 MMA MM	73	174	832	粉末
C-9	2.5 PHR 比較例 C-4.4 50 BA/ 50 MMA ランダムコポリマー	56	170	857	フィルム(試験 のために切断さ れなければなら なかった)
10	2.5 PHR 実施例 3.4 50 Sty/50 BMA MM	46	166	838	粉末
C-10	2.5 PHR Paraloid <sup>(登録商標)</sup> KM130B 1,710,000 M <sub>w</sub> アクリル	89	179	1028	粉末
11	2.5 PHR 実施例 3.5	153	182	926	粉末

(a) 本明細書で用いられている「PHR」は、重量を基準にして100部のPVC当たりの所定成分の部についての略語である。

(b) 名称「C」、すなわち、カラム1での「C-8」は、「比較」を意味する。

【0145】

PVCは、それ自身、高い溶融強度を示さず、PVC中に溶解性である高MWポリマーを添加することによって加工上の利益が得られ、溶融強度が得られる。これらの材料のGPCによって測定されるようにMWは、一般に数百万である(プラスチック添加剤ハンドブック(Plastic Additives Handbook)、第4版、編集者R. Gachter, H. Muller, P. P. Klemchuk、ハンサー・パブリッシャーズ(Hanser Publishers)、ニューヨーク、1996年(483頁))。

【0146】

10

20

30

40

50

表7は、コームコポリマーが、PVCについての加工助剤として十分に作用し、融解時に融解時間を短くし、温度を下げることを示す。融解時間および融解温度に基づいて、コームコポリマーは、対応するランダムコポリマーと同様の作用を示した。しかし、フォックス方程式によって計算されるように13のTgを有する実施例4.4のランダムコポリマーと一緒に使用することは極度に困難であった。単離および乾燥中に、それは、PVC粉末と組み合わせる前に切り刻まれなくてはならない粘着性フィルムになった。切断の必要性、およびその切断から生じる小さな粘着性小片の両方は、大規模PVC加工施設における加工の一部として受け入れ難い。対照的に、対応するコームコポリマーは、溶融加工のための配合物を調製するために、PVCマスターバッチと容易に組み合わせられ、混合される流動性粉末として単離された。

【0147】

【表8】

表8:PVCについての加工助剤として使用されるコームコポリマーおよびランダムコポリマーについての「改良」項の値

実施例番号 (b)	加工助剤との マスターバッチのブレンド	I <sub>F</sub> T <sub>I</sub>	I <sub>F</sub> T <sub>P</sub>	I <sub>E</sub> T	I M P
C-5	マスターバッチ(比較例) (加工助剤なし)	0	0	0	0
C-6	2.5 PHR <sup>a</sup> 実施例C-4.1 75 Sty/25 AN	1 9	1	1 5	3 5
5	0.5 PHR 実施例 3.1 50%(75Sty/25 AN)/50% BMA MM	2 7	1	4 3	7 1
6	2.5 PHR 実施例 3.1	5 8	10	2 0	8 8
C-7	2.5 PHR 比較例 C-4.2 37.5 Sty/12.5 AN/50 BMA ランダムコポリマー	6 5	11	8	8 4
7	2.5 PHR 実施例 3.2 57%(49.25 EHA/49.25 MMA)/1.5 MAA MM/ 43%(93 MMA/7 EA MM)	5 6	9	1 4	7 8
C-8	2.5 PHR 比較例 C-4.3 28 EHA/ 68 MMA/3 EA/0.86 MAA ランダムコポリマー	6 8	11	9	8 8
8	2.5 PHR 実施例 3.3 50BA/50 MMA MM	3 0	2	1 1	4 3
9	5 PHR 実施例 3.3 50BA/50 MMA MM	4 8	7	6	6 1
C-9	2.5 PHR 比較例 C-4.4 50 BA/ 50 MMA ランダムコポリマー	6 0	9	9	7 9
10	2.5 PHR 実施例 3.4 50 Sty/50 BMA MM	6 7	11	7	8 5
C-10	2.5 PHR Paraloid <sup>(登録商標)</sup> KM130B 1,710,000 Mw アクリル	3 7	4	3 1	7 2
11	2.5 PHR 実施例 3.5	-8	3	1 8	1 3

(a) 本明細書で用いられている「PHR」は、重量を基準にして100部のPVC当たりの所定成分の部についての略語である。

10

20

30

40

50

(b) 「実施例番号」は、「実施例番号」を意味する；名称「C」、例えばカラム1で「C - 8」は、「比較」を意味する。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

(72)発明者 ロー, ウィリー

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19002, アンブラー, ウォーレン・ロード・816

(72)発明者 バン・リーネン, ポール・ラルフ

アメリカ合衆国ペンシルバニア州18974, ウォーミンスター, タリー・ホー・ドライブ・190

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開平02-067303(JP, A)

特開平03-062851(JP, A)

特表2004-509195(JP, A)

特開平03-146542(JP, A)

特開平04-045145(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 23/00-101/14

C08K 3/00- 13/08