

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6411767号
(P6411767)

(45) 発行日 平成30年10月24日 (2018.10.24)

(24) 登録日 平成30年10月5日 (2018.10.5)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 9/32 (2006.01)
 C O 9 J 201/00 (2006.01)
 C O 9 J 11/06 (2006.01)
 C O 9 J 4/02 (2006.01)
 C O 9 J 123/06 (2006.01)

C O 8 J 9/32 C E S
 C O 8 J 9/32 C E Y
 C O 9 J 201/00
 C O 9 J 11/06
 C O 9 J 4/02

請求項の数 21 外国語出願 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-81492 (P2014-81492)
 (22) 出願日 平成26年4月11日 (2014.4.11)
 (65) 公開番号 特開2014-224238 (P2014-224238A)
 (43) 公開日 平成26年12月4日 (2014.12.4)
 審査請求日 平成29年2月9日 (2017.2.9)
 (31) 優先権主張番号 10 2013 208 445.5
 (32) 優先日 平成25年5月8日 (2013.5.8)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 509120403
 テーザ・ソシエタス・ヨーロッパ
 ドイツ連邦共和国、22848 ノルダー
 シュテット、フーゴーキルヒベルクース
 トラーセ、1
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シンタクチックフォーム型のポリマー組成物、好ましくは感圧接着性組成物を製造する方法、その方法を実施するための装置、押し物、および自己接着テープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シンタクチックフォーム型のポリマー組成物を製造する方法であって、

a) 独立泡の空隙の少なくとも大部分が、膨張性微小球をマトリックス材料中へ導入すること、およびそれに続いて混合することにより得られ、
 b) 膨張性微小球の膨張は、それらがマトリックス材料中に導入された後に実施され、
 c) 混合機 (1) 中の温度分布は、この混合機 (1) の輸送方向に垂直な平面において不均一である

方法であって、

d) 混合機 (1) の混合空間 (2) の境界となる第一の表面 (3) は、微小球を含有するポリマー組成物が、この第一の境界表面 (3) と接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度 (T_E) に達するように、混合機 (1) の輸送方向に垂直な平面において十分高い温度に保たれるべきであり、

e) その一方で、混合機 (1) の輸送方向に垂直な同一平面において、混合機 (1) の混合空間 (2) の境界となる第二の表面 (4) は、微小球を含有するポリマー組成物が、この第二の境界表面 (4) と接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度 (T_E) に達しないように、十分低い温度に保たれる、
 ことを特徴とする、上記の方法。

【請求項 2】

f) この混合機 (1) が、遊星歯車押出機であり、

10

20

c') そして、その外部歯付き中心スピンドル (5) およびその内部歯付き中空歯車 (7) は、

d') 微小球を含有するポリマー組成物が、これらの 2 つの要素 (5 または 7) の第一のものと接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度 (T_e) に達し、

e') その一方で、微小球を含有するポリマー組成物が、これらの 2 つの要素 (7 または 5) の第二のものと接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度 (T_e) に達しない、

少なくとも一つの断面の平面において異なる温度に保たれることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

d' 1) 遊星歯車押出機 (1) の内部歯付き中空歯車 (7) が、微小球を含有するポリマー組成物が、この中空歯車 (7) と接触している限り、その膨張の開始および継続のために十分な高い温度 (T_e) に達するような十分高い温度に保たれ、

e' 1) その一方で、外部歯付き太陽歯車 (5) は、微小球を含有するポリマー組成物が、この太陽歯車 (5) と接触している限り、その膨張の開始または継続に十分な温度 (T_e) に到達することがないような十分低い温度に保たれる、
ことを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

d' 2) 遊星歯車押出機 (1) の内部歯付き中空歯車 (7) は、微小球を含有するポリマー組成物が、この中空歯車 (7) と接触している限り、その膨張の開始または継続に十分な温度 (T_e) に到達することがないような十分低い温度に保たれ、

e' 2) その一方で、外部歯付き太陽歯車 (5) は、微小球を含有するポリマー組成物が、この太陽歯車 (5) と接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度 (T_e) に達するような十分高い温度に保たれる、
ことを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

混合機の混合空間 (2) の境界となる第一の表面 (3) と混合機の混合空間 (2) の境界となる第二の表面 (4) との間の温度差が、少なくとも 50 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

高温の中空歯車と低温の太陽歯車との間の温度差が、少なくとも 50 であることを特徴とする、請求項 1、2、3 および 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

アクリレートおよび / またはメタクリレートがマトリックススペースポリマーとして、任意に、粘着性増大樹脂と一緒に、使用されることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

低温の中空歯車と高温の太陽歯車との間の温度差が、少なくとも 50 であることを特徴とする、請求項 1、2、4 および 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

ポリエチレンおよび / またはポリプロピレンおよび / またはポリエチレン - 酢酸ビニルおよび / またはポリプロピレン - 酢酸ビニルおよび / または上記のモノマーの一部もしくは全部のコポリマーが、マトリックススペースポリマーとして、任意に、粘着性増大樹脂と一緒に、使用されることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

中心スピンドル (5) が、その取り込み領域でそれを通して回転する遊星ローラー (6) を有しておらず、それ故、遊星ローラー (6) は、輸送方向で見てさらに下流においてのみ始動することを特徴とする、請求項 2 に記載の方法を実施する装置としての遊星歯車押出機 (1) 。

【請求項 11】

マトリックススペースポリマーが、遊星歯車押出機 (1) の取り込み領域中の低温の中心

10

20

30

40

50

スピンドル 5 に導入されることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 1 2】

マトリックスベースポリマーが、遊星歯車押出機（1）の取り込み領域中の高温の中心スピンドル 5 に導入されることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 3】

膨張性微小球が、ポリマー組成物中に導入される前に最初に水中に懸濁され、そして、この水性環境中に少なくとも 1 2 時間置残留させた後に、この水 - 微小球懸濁液がマトリックス形成ポリマー組成物中に導入され、そして混合されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

カーボンブラックが、ポリマー組成物中に混合される請求項 1 3 に記載の方法であって、カーボンブラックが、最初に水中に乳化または懸濁され、そして、次に微小球がこのカーボンブラック - 水エマルションまたは懸濁液中に懸濁された後に、このカーボンブラック - 水 - 微小球懸濁液がマトリックス形成ポリマー組成物中に導入され、そして混合されることを特徴とする方法。

【請求項 1 5】

微小球の膨張が、その微小球の製造者によって指示されたように使用される微小球の膨張開始温度未満の温度で開始されることを特徴とする、請求項 1 3 または 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

微小球の膨張が、それらの膨張開始温度より少なくとも 8 下で開始されることを特徴とする、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

水性の微小球懸濁液がマトリックス材料中に導入された後の任意の時間に、混合物の水含有率がさらに減少されることを特徴とする、請求項 1 3、1 4、1 5 または 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

マトリックス形成組成物における微小球の均一な分布が達成された後に初めて、大気未満の圧力を適用することにより水が蒸発することを特徴とする、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

微小球を含有するポリマー組成物が、
f) 形成すべき片面自己接着テープの支持体に対して単一層で施用されるか、または
g) 形成すべき両面自己接着テープの支持体の 2 つの面の各々に対して単一層で施用されるか、または
h) ライナーに対して単一層で施用され、その後、この複合体は第一のミラーコーティング後に複合体と層化されるか、または、それ自体が、支持体のない両面自己接着テープを形成するかのいずれかであることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 および 1 1 ~ 1 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 2 0】

冷却剤が、太陽ローラー（5）の内部で、ポリマー輸送方向に対向して流れることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 2 1】

冷却剤が、中空ローラー（7）中で、ポリマー輸送方向に対向して流れることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、シタックチックフォーム型のポリマー組成物、好ましくは感圧接着性組成物を製造する方法であって、

10

20

30

40

50

a) 独立泡の空隙の少なくとも大部分が、膨張性微小球をマトリックス材料中へ導入すること、およびそれに続いて混合することにより得られ、
b) 膨張性微小球の膨張は、それらがマトリックス材料中に導入された後に実施され、
c) その際、混合機(1)中の温度分布は、この混合機(1)の輸送方向に垂直な平面において不均一である
方法について記載する。

【0002】

本発明は、上記の方法を実施するための2通りの装置、上記の方法により製造される押出し物、および自己接着テープについてもさらに記載する。

【背景技術】

10

【0003】

用語「シントクチック」は、少なくとも泡の空隙が周辺から離れて完全にマトリックス材料により囲まれてそれにより独立していることを意味する。

【0004】

膨張性微小球により発泡された自己接着性組成物が知られている。連続気泡の発泡された自己接着性組成物と比較して、それらは、それらの独立気泡により、粉塵および液体に対する封鎖性が優れている。発泡していない自己接着性組成物と比較して、それらは、接着により結合すべき基材の凹凸に、よりよく適合する。中空ガラス球により発泡された自己接着性組成物と比較して、それらは変形性が大きく、温度が変動する場合に接着により結合した種々の材料間における熱膨張の差をさらによく均等化し、振動を減衰させ、かつ振動をさらによく遮断する。

20

【0005】

微小球の殻の厚さおよびそれを構成する熱可塑性ポリマーは、フォームの機械的性質に対して、微小球の未膨張直径およびそれらの内部に存在するブローイング剤の種類と同じ程度に影響する。これらのパラメータは、微小球の膨張開始温度、膨張速度、最大膨張能力および堅牢性にも影響する。

【0006】

多くのタイプの膨張性微小球が市販されており、本発明の目的には膨張していないタイプを使用することが好ましい。というのも、これらが膨張済みのタイプよりも大きい膨張能力を有するからである。膨張していない微小球の種類の中には、種々の製造者から入手可能な多くのタイプがあり、それらの直径(Expancelの最小タイプの場合6~9μm、すなわち461DU20、およびExpancelの最大タイプの場合28~38μm、すなわち920-、930-および951DU120)ならびにそれらの膨張を開始するために必要な温度(75~220)は本質的に異なる。市販の微小球の一例は、Akzo NobelのExpancel(登録商標)DU規格(DU=乾燥して膨張していない)である。

30

【0007】

「一様な」(=「均一な」)という語は、本発明においては、製品から採取した試験試料の特定のかたまり(その縁の長さは当然その中の最大膨張性微小球の直径より実質的に大きくなければならず(すなわち、大きさが少なくとも約30倍))が、この試験試料がどこで採取されたかについて事実上無関係な製品であるという意で使用される。この語は、それ故、例えば、全ての膨張した微小球が同じサイズを有しなければならないということを意味しない。それらは同じサイズを有することはできず、それは、それらの前駆体である、膨張していない微小球がランダム工程で製造され、それ故、それらの直径および壁厚の両方に関して個々の微小球毎にある程度の変動があるからである。

40

【0008】

膨張性微小球の製造は、原理としてDowによる米国特許第3,615,972号明細書(特許文献1)に記載されている。

【0009】

ドイツ国特許第2105877C号(特許文献2)には、少なくとも1つの面に微小泡

50

を含む自己接着性組成物（「感圧接着性」とも称する）で被覆された支持体を有する自己接着テープが開示されている。この接着層は核化剤を含有し、接着層の小泡は閉じており、接着層中に「一様に」分布している。

【0010】

欧州特許第1102809B1号（特許文献3）に対応する米国特許第6,103,152号（特許文献4）および第6,797,371号（特許文献5）には、膨張性微小球によりポリマーフォームを製造する方法が教示されている。該欧州特許のドイツ特許に対する無効請求訴訟において、特許所有権者は、文脈から明らかに第二の押出機の末端にある成形鑄型を意味する「鑄型を離れる前の発泡開始」という表現は、鑄型中における発泡開始を意味することを実際に意図していると申し立てている。ドイツ連邦裁判所は、その2012年7月17日の判決「ポリマーフォーム」（受理番号：XZR117/11、段落31、最終セリテンス）において、これを認めた。

10

【0011】

欧州特許出願公開第0257984A1号明細書（特許文献6）には、少なくとも1つの面に微小球を含む発泡接着層を有する自己接着テープが記載されている。その第3頁、第38～41行によれば、微小球は、膨張していない状態で接着性組成物中に混合されてその後の加熱により膨張するか、または、好ましくは、最初に膨張して次に接着性組成物中に混合することができる。

【0012】

さらにドイツ国特許第3537433A1号（特許文献7）、国際公開第95/31225A1号パンフレット（特許文献8）、国際公開第95/32851A1号パンフレット（特許文献9）、欧州特許出願公開第0693097A1号明細書（特許文献10）、国際公開第98/18878A1号パンフレット（特許文献11）およびドイツ国特許出願公開第19730854A1号（特許文献12）の文書があるが、関連性は少ない。

20

【0013】

ドイツ国特許出願公開第102008004388A1号（特許文献13）には、天然ゴムをベースポリマーとして使用して、発泡していない自己接着性組成物を製造する方法が教示されている。これらの関係において、第23および第24頁にある例5および6に、とりわけ、遊星歯車押出機を使用する製造方法が教示されている。この特許文献では、「加熱ゾーン」は、2モジュールの遊星歯車押出機の、半径方向で最も外側にある2つの中空歯車であることが示される場合、両方のモジュールで中空歯車の温度を50に保ち、一方、太陽歯車（＝中心スピンドル）を僅か10に保つことが提案されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許第3,615,972号明細書

【特許文献2】ドイツ国特許第2105877C号

【特許文献3】欧州特許第1102809B1号明細書

【特許文献4】米国特許第6,103,152号明細書

【特許文献5】米国特許第6,797,371号明細書

40

【特許文献6】欧州特許出願公開第0257984A1号明細書

【特許文献7】ドイツ国特許出願公開第3537433A1号

【特許文献8】国際公開第95/31225A1号パンフレット

【特許文献9】国際公開第95/32851A1号パンフレット

【特許文献10】欧州特許出願公開第0693097A1号明細書

【特許文献11】国際公開第98/18878A1号パンフレット

【特許文献12】ドイツ国特許出願公開第19730854A1号

【特許文献13】ドイツ国特許出願公開第102008004388A1号

【非特許文献】

【0015】

50

【非特許文献１】雑誌 Polymer、１９６７年、８号、３８１頁ｆｆ．

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１６】

少なくともこれまでに知られている製品と比較して（その中で欧州特許第１１０２８０９Ｂ１号明細書（特許文献３）に記載されているようにして製造されたものが最も近いように思われる）、マトリックスポリマーを、熱的および機械的ストレスに曝すことが少ない方法で、微小球とマトリックス混合物との混合物の均一性を維持することが本発明の目的である。求められる混合工程は、破壊された微小球の比率を増加させるべきでなく、好ましくはそれをさらに減少させるべきである。発泡した押出し物の山・谷の高さは、好ましくは低減されるべきである。

10

【課題を解決するための手段】

【００１７】

驚くことに、本発明者は、当初は測定誤差と思われた現象の追求により、混合機中の温度分布がこの機械の輸送方向で垂直に不均一である場合に、微小球の均一な分布が特に十分におよび効率的に達成され得ることを見出した。特に、本発明により、

d) 混合機（１）の混合空間（２）の境界となる第一の表面（３）が、微小球を含有するポリマー組成物が、この第一の境界表面（３）と接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度（ T_E ）に達するように、混合機（１）の輸送方向に垂直な平面において十分高い温度に保たれるべきであり、

20

e) その一方で、混合機（１）の輸送方向に垂直な同一平面において、混合機（１）の混合空間（２）の境界となる第二の表面（４）が、微小球を含有するポリマー組成物が、この第二の境界表面（４）と接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度（ T_e ）に達しないように、十分低い温度に保たれる。

【００１８】

混合機としての一軸スクリュウ押出機においては、本発明により、スクリュウと円筒部との間に温度差を設けることが薦められる。アクリレートおよび／またはメタクリレートがマトリックスのベースポリマーとして、任意に、粘着性増大樹脂と一緒に、使用される場合、温度差は、

Ⅰ： スクリューが、円筒部よりも、好ましくは少なくとも５０、特に好ましくは６５～９０低温になるようにすることが薦められる。

30

【００１９】

しかしながら、ポリエチレンおよび／またはポリプロピレンおよび／またはポリエチレン-酢酸ビニルおよび／またはポリプロピレン-酢酸ビニルおよび／またはそれらのモノマーの一部もしくは全部のコポリマーがマトリックスのベースポリマーとして、任意に、粘着性増大樹脂と一緒に、使用される場合、温度差は逆に、

ⅡⅡ： スクリューが円筒部よりも高温であるが、温度差の好ましい絶対値は、依然として同じ、すなわち少なくとも５０、特に好ましくは６５～９０であるようになることが薦められる。

【００２０】

40

混合機としての二軸スクリュウ押出機においては、輸送方向に垂直な平面における所望の不均一な温度領域の配置について、すなわち、高温と低温との間だけが区別される種々の可能性があり：

ⅢⅢⅢ： 一方のスクリュウが低温、他方は高温、円筒部は低温、

ⅣⅣ： 一方のスクリュウが低温、他方は高温、円筒部も高温、

ⅤⅤ： 両方のスクリュウが低温、円筒部は高温、

ⅥⅥⅥ： 両方のスクリュウが高温、円筒部は低温である。

【００２１】

本発明の目的にとって、「高温の」は、膨張性微小球を含みこの要素と接触する組成物を、その膨張が起こるために十分な加熱をする要素温度を意味し、一方「低温の」は、膨

50

張性微小球を含みこの要素と接触する組成物を、その膨張が起こるには低すぎる温度に保つ要素温度を意味する。

【 0 0 2 2 】

可能性Ⅴは、アクリレートおよび／またはメタクリレートがマトリックスのベースポリマーとして、任意に、粘着性増大樹脂と一緒に、使用される場合に好ましい。この場合もまた、温度差の好ましい絶対値は、少なくとも50、特に好ましくは65～90の範囲である。

【 0 0 2 3 】

他方、ポリエチレンおよび／またはポリプロピレンおよび／またはポリエチレン - 酢酸ビニルおよび／またはポリプロピレン - 酢酸ビニルおよび／またはそれらのモノマーの一部もしくは全部のコポリマーがマトリックスのベースポリマーとして、任意に、粘着性増大樹脂と一緒に、使用される場合、可能性ⅤⅠが好ましい。この場合もまた、温度差の好ましい絶対値は、少なくとも50、特に好ましくは65～90の範囲内にある。

【 0 0 2 4 】

要素の組み合わせ方をこのように選択することにより、スクリュウまたはスピンドルの軸受けにおける詰まり、および供給シャフトにおける閉塞の両方とも回避される。

【 0 0 2 5 】

本発明の産業的実施のために好ましい遊星歯車押出機においては、第一に構造がコンパクトであり、それにもかかわらず温度制御に利用し得る表面積が大きく、および所望の温度不均一性を特に広い範囲で再現性よく設定することができるので、および第二にこのタイプの装置の輪状構造により、不均一な分布にもかかわらず、熱膨張が異なることによる軸受けにおける詰まりの発生が回避されるので、生じ得る温度差の多くの異なった形態がある。遊星歯車の有効な温度制御（「温度制御」は、本米国特許出願の目的のために「加熱」および「冷却」に対する総称として使用する）が不要な場合、遊星歯車押出機の構造は特に簡単なものにとどまる。非常に多くの可能な形態が消え失せるが、以下の2つは維持される。

ⅤⅠⅠ： 低温の太陽歯車および高温の中空歯車、または

ⅤⅠⅠⅠ： 高温の太陽歯車および低温の中空歯車。

【 0 0 2 6 】

アクリレートおよび／またはメタクリレートがマトリックスのベースポリマーとして、任意に、粘着性増大樹脂と一緒に、使用されるとき、一軸スクリュウ押出機の場合における可能性Ⅰおよび二軸スクリュウ押出機の場合における可能性Ⅴに類似の様式で、可能性ⅤⅠⅠは遊星歯車押出機の場合に好ましい。この場合も、温度差の好ましい絶対値は、少なくとも50、特に好ましくは65～90の範囲内にある。

【 0 0 2 7 】

さらに、ポリエチレンおよび／またはポリプロピレンおよび／またはポリエチレン - 酢酸ビニルおよび／またはポリプロピレン - 酢酸ビニルおよび／またはそれらのモノマーの一部もしくは全部のコポリマーがマトリックスのベースポリマーとして、任意に、粘着性増大樹脂と一緒に、使用されるとき、一軸スクリュウ押出機の場合における可能性ⅠⅠおよび二軸スクリュウ押出機の場合における可能性ⅤⅠに類似の様式で、可能性ⅤⅠⅠⅠが遊星歯車押出機の場合に好ましい。この場合もまた、温度差の好ましい絶対値は少なくとも50、特に好ましくは65～90の範囲内にある。

【 0 0 2 8 】

本発明者は、可能性ⅤⅠⅠにより、遊星歯車押出機中で混合中でさえ微小球の実質的膨張が可能になることを見出した。そのような早期の膨張は、微小球は膨張した状態におけるその殻厚さが約0.02 μmにすぎず、破壊された微小球の数が過剰となることが懸念されるという理由のために、これまで不可能と考えられてきた。この目的のために、遊星歯車押出機の内側に歯を付けた中空歯車は、微小球を含有するポリマー組成物が、この中空歯車接触とする限り、その膨張の開始および継続に十分な温度に達するために十分高い温度に上げられる。同時に、外側に歯を付けた太陽歯車は、微小球を含有するポリマー組

10

20

30

40

50

成物が、この太陽歯車と接触している限り、その膨張の開始または継続に十分な温度に達しないように、十分低い温度に下げられるべきである。

【 0 0 2 9 】

後で他の目的で、空気などの残存気体、残存溶媒蒸気、残存モノマー、水蒸気を追い出すためだとしても、微小球がさらに膨張することが避けられないほど組成物の温度が高くてはならず且つそれにかかる圧力は低くてはならず、遊星歯車押出機中における混合中の工程条件（特に円筒部温度、中心スピンドル温度、回転速度、充填度および圧力）は、最も精巧な実験室条件下で達成され得る最大体積の約4分の3の達成により得られる技術的に実用的で平均的な膨張能力が、混合の終結により完全に使い尽くされているように選択することができる。

10

【 0 0 3 0 】

したがって、その発泡温度で使用される微小球のタイプに依存して、発泡が少なくとも混合中に始まるような、混合中の半径方向および縦方向における温度プロファイルを使用することが可能である。本発明者は、驚嘆すべき効果、すなわち、微小球が混合中に膨張を開始しても損傷なく耐え抜くことを、遊星歯車と中空歯車との間の接触が特に穏やかであるという事実により説明する。互いに噛み合う2つの外側の歯と比較して、遊星歯車の歯は、徐々にかつ穏やかに、特により穏やかな剪断ピークで、中空歯車の歯の間の隙間に嵌まり、最も深いところに侵入した後、再び同様に穏やかに抜き出る。同じことが、遊星歯車の歯の間の隙間に嵌まってから出てくる中空歯車の歯にも当てはまる。

【 0 0 3 1 】

20

さらに、本発明者は、遊星歯車の太陽歯車との噛み合わせが比較的粗いために、微小球に対する有害な作用はめったにないと推定するが、その理由は、この接触ゾーンにおいて、混合すべき組成物は、少なくとも試験されるアクリレートおよびアクリレート-メタクリレート接着性組成物の場合には、この目的に関する限り、その場の温度が比較的低いので付着の程度が少なく、それ故そこに停滞する組成物も少ないことである。それに加えて、さらにこの接触は、剪断ピークの高さに関して、共に回転する二軸スクリュウ押出機とは比較されるべきではなく、対向して回転する、それ故、半径方向の平面で相互にかみ合って可視的に滑らない二軸スクリュウ押出機（それはPVC加工を例外として異例である）とのみ比較されるべきである。対向して回転する押出機で起こる詰まりの傾向は、遊星歯車押出機の場合には観察されず（本発明者は、遊星歯車と太陽歯車との融通の利かない困いがないからと推定する）、通常残念に思われる不十分な混合作用も、混合機の輸送方向に垂直な平面における本発明による不均一な温度プロファイルとの組合せでは起こらない。

30

【 0 0 3 2 】

均一な混合のさらに容易な達成は、より高温の中空歯車とより低温の太陽歯車との間の温度差が、少なくとも50 であるときに特に明らかである。65 ~ 90 の範囲内の温度差が特に好ましく、特にそれは膨張の開始を混合中にとりわけ確実に制御できるからである。他方、さらに高い温度差は、達成されるべき効果に対して不必要であることが見出され、不必要に強力な加熱および特に不必要に強力な冷却のための金銭の不必要な出費を意味するだけである。

40

【 0 0 3 3 】

冷却および加熱のための追加の出費を受け入れれば、本発明により、混合物の特に高い均一性が可能になり、また、本発明の好ましい実施形態において、膨張の程度の特に精密な制御、および特に破壊された微小球の特に低い比率と共に膨張の特に早期の開始が可能になる。膨張のより早い開始は膨張のより早い終了も可能にする。これは、コストに優位性があるだけでなく、成形押し出し鋳型をさらに低温で通過することも可能にして、最終製品におけるさらに低い寸法許容誤差およびさらに平滑な表面というさらなる利点もある。追加の平滑化手段、例えば超平滑な裏当ておよび/またはカレンダー加工によるその後の層化によらなくても、多分裏当ての適用後にのみ、山-谷まで12 μm未満、特別に注意して5 μmまでの高さが、押し出し物上で達成される。

50

【 0 0 3 4 】

本発明による温度不均一性に基づくさらに容易で改善された混合は、全体としてさらに低い機械的ストレスおよびさらに低い熱的ストレスの故に、微小球に対してだけでなく、意図されたように、マトリックスポリマーに対しても穏やかである。したがって、ポリマーの分解は低くとどまる。コストの優位性は混合および膨張をより急速に停止させる能力により達成され、および達成される品質優位性は、より高い加熱および冷却コストに基づくコストの不利より重要である。

【 0 0 3 5 】

本発明による製品中で微小球を取り囲むマトリックスは、本質的にポリマーを含有する。マトリックスが自己接着性であるべき場合、それは、好ましくは、アクリレートおよび/またはメタクリレートおよび/またはポリオレフィンおよび/または天然ゴムおよび/またはスチレン-ブタジエンゴムと、好ましくは1種または複数種の粘着促進樹脂も含有する。スチレンブロックコポリマー、例えばスチレン-イソプレン-スチレン(SIS)およびスチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)グレードなどの熱可塑性エラストマーの使用も可能である。

【 0 0 3 6 】

粘着促進樹脂として、5000 g/molまでの数平均分子量 M_n 有するオリゴマー化合物および低重合化合物を使用することが可能である。可能なものは、特に、ピネン樹脂、インデン樹脂およびロジン樹脂、不均化された、水素化された、重合された、エステル化された誘導体およびそれらの塩、脂肪族炭化水素樹脂および芳香族炭化水素樹脂、テルペン樹脂およびテルペン-フェノール樹脂およびさらにC5-、C9-および他の炭化水素樹脂であり、各場合それら自体でまたは互いの組合せで可能である。ポリマー組成物に可溶な全ての樹脂、例えば、全ての脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、アルキル芳香族炭化水素樹脂、および純モノマーに基づく炭化水素樹脂、水素化された炭化水素樹脂、機能的炭化水素樹脂および天然樹脂は、特に有利に使用することができる。好ましいテルペン-フェノール樹脂はDertophene T105およびDertophene T110であり、好ましい水素化されたロジン誘導体はForal 85である。樹脂の比率は、達成し得る剪断に耐える時間を考慮してできるだけ低くし、且つ使用するために必要な粘着性および振動減衰を考慮して必要なだけ高くする。

【 0 0 3 7 】

さらに、変形性、衝撃靱性および振動減衰能力をさらに増大させるために、低分子量リアクリレート、ポリメタクリレート、フタレートおよびポリリン酸などの可塑剤を添加することが可能であり、それはしばしば粘着性のわずかな増大を伴う。

【 0 0 3 8 】

マトリックス材料の架橋も、大部分の用途に有利である。そのような架橋が工程の終わりにのみ有利に実施されるとしても、それは、最初に使用される材料の選択において考慮に入れなければならない。したがって、天然ゴム、イソプレングムもしくはSBRゴムを使用する場合、および/または、好ましくは最初に、他のポリマーを使用する場合に、そのポリマー製造に使用されるモノマーに、後で互いに架橋することができる官能基を組み込むこと場合、硫黄またはペルオキシドなどの架橋剤を添加することが有用であり得る。ここで可能なものは、特に、エポキシド基と反応し得る官能基を有するオレフィン性不飽和モノマーである。この場合、以下のクラスからの官能基を有するモノマーが好ましい。すなわち、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、酸無水物、エポキシドおよびアミンである。そのようなモノマーの特に好ましい例は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、アコニット酸、ジメチルアクリル酸、-アクリロイロキシプロピオン酸、トリクロロアクリル酸、ビニル酢酸、ビニルホスホン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、アリルアルコール、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートである。

【 0 0 3 9 】

それ自体知られているように、架橋反応は、エネルギーの導入、すなわちUV照射、電子ビームまたは加熱により開始させることができる。マトリックス中に混合すべき架橋開始剤は、エネルギーの所望のタイプにしたがって選択すべきである。着色したおよびそれ故透明性を殆どもしくは全く有しない組成物が処理されるべき場合、または約160 μmを超える層厚で製造されるべき場合には、製品を製造するのに好ましいことから、架橋反応が熱で開始されるべきときであって、その際に、架橋が、鋳型、カレンダー加工ローラーおよび/または押出鋳型中のどこで起こるにしても、使用する微小球のタイプ、温度プロファイルおよび開始剤が添加される箇所も、架橋が成形よりそれほど早く始まらないように、好ましくは互いに適合させるべきである。特に好ましいアクリレートおよびメタクリレートのために適当な熱で活性化し得る架橋剤は、特に、イソシアネートおよびエポキシド化合物である。

10

【 0 0 4 0 】

架橋反応の促進剤および/または遅延剤も有利に添加することができ、特に遅延剤は、架橋剤が押出機の始動時に添加される場合に、それが混合中でさえ好ましく使用される遊星歯車押出機の半径方向で最外の領域で、架橋が始まることが可能な温度に曝されると仮定すれば、時間および装置に関して混合の出費を最小化する。遅延剤使用の代替法としてまたはその使用に加えて、架橋するイソシアネートに障害物または立体障害を、例えばアルコール、フェノール誘導体またはアミンにより組み込むことが可能である。特に、供する用途で少々の変黄傾向が問題でない場合、少量の架橋促進剤、例えばアミンによりこの過剰に対処することができるために、混合物中で上記の目的のために必要とされるよりも若干多く遅延剤を使用することが好ましい。一般的に、これは、工程順序において完全に回避することが決してできない変動に関して、経時的な架橋の進行の感度を低くして、それにより製品の品質における変動をさらに低くする。

20

【 0 0 4 1 】

遊星歯車押出機が複数のモジュールに分けられ、そして架橋剤を熱的に活性化しなければならず、そして短い混合距離で十分均質に分布させることができる場合、架橋剤を遊星歯車押出機の後方のモジュールの1つまたはさらに下流の押出機に添加することが好ましいが、その理由は、混合および発泡に特に有利な工程条件は、架橋剤、およびその早すぎるおよび/または過剰に激しい架橋に関連する粘度増大をあまり考慮しなくてもよいからである。

30

【 0 0 4 2 】

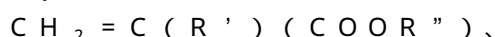
それぞれの中空歯車およびその中で噛み合う遊星歯車の配置に関して、多モジュール遊星歯車押出機の各モジュールは、独立の(1モジュール)遊星歯車押出機のように見えるが、単一の中心スピンドルは種々のモジュールにより作動する。直列に配列された4つの1モジュール遊星歯車押出機(4つの中心スピンドルの各々にモータおよびギヤボックスが必要である)と対照的に、4モジュール遊星歯車押出機には、唯一のモータおよび唯一のギヤボックスが必要なだけである。これらはそれ相応に一層強く作製されなければならないとはいえ、単一の強い駆動装置は、破損のリスクが低下し且つ保守コストも下がるので、4つのより弱い駆動装置よりもよい効率をもたらす。

40

【 0 0 4 3 】

ポリマーフォームは、ポリアクリレートまたはポリメタクリレートまたはポリ(アクリレート-コ-メタクリレート)またはコポリマーのいずれかのアクリル系ポリマーを、ポリマーフォームの合計重量に基づいて、好ましくは少なくとも25重量%含有し、それらは以下のモノマー組成に起因すると考えられる。

(a)式



(式中、R' = HまたはCH₃であり、R''は、4~14個の炭素原子を有するアルキルラジカルである)

のアクリルエステルおよび/もしくはメタクリルエステル、

50

(b) 2段落前に具体的に挙げた架橋剤物質もしくは架橋剤物質の一部に対して反応性の官能基を有する比較的少量のオレフィン性不飽和モノマー、

(c) 任意に、比較的少量で、(a)以外のアクリレートおよび/もしくはメタクリレートならびに/または

(d) 任意に、オレフィン性不飽和で且つ成分(a)と共重合し得るさらなるモノマー。

【0044】

「比較的少量で」という語は、添加される成分の重量比が成分(a)の4分の1未満である添加を意味する。

【0045】

本特許出願の目的のために、(a)群の化合物は「アクリル系モノマー」と称する。アルキル基が4～9個の炭素原子を含有するアクリル系モノマーを使用することが好ましい。そのようなモノマーの例は、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ペンチルアクリレート、n-ペンチルメタクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、n-ヘプチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノニルアクリレート、n-ノニルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、およびそれらの分岐状異性体、例えば、2-エチルヘキシルアクリレートおよび2-エチルヘキシルメタクリレートである。

【0046】

さらに、(a)群にはまた、ドデシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、n-ウンデシルアクリレート、n-トリデシルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、イソデシルアクリレートも包含され、これらのモノマーも、コポリマーを形成することが可能である。

【0047】

成分(c)および/または(d)を含有するポリマーについて、成分(a)および/または成分(b)と共重合し得る全てのビニル系に官能化された化合物を使用することは原則として可能である。これらのモノマーは、好ましくは、生じるポリマーフォームの性質を調節することにも役立つ。成分(c)のための以下のモノマーを、例として挙げるができる。

メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、t-ブチルフェニルアクリレート、t-ブチルフェニルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロペンチルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、3,5-ジメチルアダマンチルアクリレート、4-クミルフェニルメタクリレート、シアノエチルアクリレート、シアノエチルメタクリレート、4-ビフェニルアクリレート、4-ビフェニルメタクリレート、2-ナフチルアクリレート、2-ナフチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、メチル3-メトキシアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、ブチルジグリコールメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、エチレングリコールモノメチルアクリレート、メトキシ-ポリエチレングリコールメタクリレート350、メトキシ-ポリエチレングリコールメタクリレート500、プロピレングリコールモノメタクリレート、ブトキシジエチレングリコールメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、2,2,2-

10

20

30

40

50

トリフルオロエチルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - ペンタデカフルオロオクチルメタクリレートまたはマクロモノマー、例えば、2 - ポリスチレン - エチルメタクリレート (分子量 M_w 4000 ~ 13000 g/mol)、ポリ(メチルメタクリレート) - エチルメタクリレート (M_w 2000 ~ 8000 g/mol) など。

【0048】

成分(d)については以下のモノマーを例として挙げるができる。

ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N - (1 - メチルウンデシル) アクリルアミド、N - (n - ブトキシメチル) アクリルアミド、N - (ブトキシメチル) メタクリルアミド、N - (エトキシメチル) アクリルアミド、N - (n - オクタデシル) アクリルアミド、またN, N - ジアルキル置換アミド、例えば、N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジメチルメタクリルアミドなど、N - ベンジルアクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、N - tertブチルアクリルアミド、N - tertオクチルアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルエーテル、例えば、ビニルメチルエーテル、エチルビニルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなど、ビニルエステル、例えば酢酸ビニルなど、塩化ビニル、ハロゲン化ビニル、塩化ビニリデン、ハロゲン化ビニリデン、ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン、N - ビニルフタルイミド、N - ビニルラクタム、N - ビニルピロリドン、スチレン、a - メチルスチレンおよびp - メチルスチレン、a - ブチルスチレン、4 - n - ブチルスチレン、4 - n - デシルスチレン、3, 4 - ジメトキシスチレン。

【0049】

成分(c)のモノマーは、それらがその後の照射 - 化学的架橋(例えば電子ビーム、UVを用いて)に役立つ官能基を含有するように有利に選択することもできる。適当な共重合し得る光開始剤は、例えば、ベンゾインアクリレートおよびアクリレートで官能化したベンゾフェノン誘導体である。電子ビームによる架橋に役立つモノマーは、例えば、テトラヒドロフルフリルアクリレート、N - tert - ブチルアクリルアミドおよびアリルアクリレートである。

【0050】

マトリックスを形成するポリマーも、共重合した形態でアクリル酸および/またはメタクリル酸を含有することが特に有利である。

【0051】

ポリマーフォームを感圧接着剤として好ましく使用するために、それぞれの成分(a)、(b)、(c)および(d)の比率は、重合生成物が好ましくは15のガラス転位温度を有するように選択される(DMA低頻度で)。この目的のためには、成分(a)のモノマーを45 ~ 99重量%の比率で、成分(b)のモノマーを1 ~ 15重量%の比率でおよび成分(c)および(d)のモノマーを0 ~ 40重量%の比率で使用することが有利であり、ここで示した量は「ベースポリマー」のモノマー混合物に基づくもので、すなわち、樹脂のようないかなる添加剤も完成したポリマーに添加されていない。

【0052】

ポリマーフォームをホットメルト接着剤、すなわち、加熱の結果としてのみ粘着性になる材料として使用するために、それぞれの成分(a)、(b)、(c)および任意選択の(d)の比率は、好ましくは、コポリマーがガラス転位温度(T_g)を15 ~ 100、より好ましくは30 ~ 80 および特に好ましくは40 ~ 60 の範囲内に有するように選択される。

【0053】

マトリックスは、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、チョーク（＝炭酸カルシウム、 CaCO_3 ）のようなフィラーおよび他の添加剤、例えば、老化防止剤、難燃剤、防カビ剤なども含有することができる。それに加えて、膨張性微小球、すなわち、ポリマーの殻およびその中に、好ましくは蒸発により体積が大きくなることを可能にするブローイング剤を有するものに加えて、非膨張性微小球、例えば、中空ガラス微小球を使用することが可能である。

【 0 0 5 4 】

通例では、最初に、工程中に生ずる温度、圧力および剪断応力に対して微小球よりも敏感でない上記の構成成分を混合して、それらよりも敏感と思われる微小球に、任意に、同様に熱に敏感な架橋剤および任意の架橋遅延剤と一緒に後で混合する。しかしながら、微小球のこの種の穏やかな処理では、混合時間の合計および混合機の必要な全長がむしろ長くなるため、製造者の予算は節約されることはなく、そして、特に、比較的長い機械的および熱的応力に曝されるマトリックスポリマーは節約されない。

【 0 0 5 5 】

本発明の方法の原理および重要な実施形態の説明の後で、ここで、目的に適した装置を説明することにする。

【 0 0 5 6 】

遊星歯車押出機の中空歯車は、「歯付き円筒部」または「円筒部」または「中空ローラー」または「ローラーケーシング」、「内部歯付き円筒」等とも称され、非常に様々な呼称がある。そのために使用される名前と関係なく、その不変の性質は加熱と冷却の両方に役立つ。中空歯車を加熱するために、前に詳細に記載したように特に、任意のタイプのアクリレートベースポリマーとして加工するために好ましいので、および十分な熱水またはスチームは、いずれの場合でも他の工程から得られるので、熱水またはスチーム、さもないければ、電熱線を使用すべきである。中空歯車を冷却するためには、前に詳細に記載したように、特に、主にポリオレフィン系組成物を加工するために好ましいことから、直列に接続した冷却装置、好ましくは *L i n d e* の原理にしたがって作動する冷却装置および循環ポンプを通して流れる冷水を円筒部の液体チャンネルを通して循環させるべきである。

【 0 0 5 7 】

本発明にしたがって、押出機の半径方向の平面に温度勾配を生じさせるために、太陽歯車（＝太陽ローラー＝中心スピンドル）の温度も、有効に制御することができるべきである。特に、任意のタイプのアクリレートベースポリマーとして加工するために、熱は、前に詳細に説明したように、太陽歯車から回収すべきである。この目的のために、冷却デバイス、好ましくは冷水チャンネルをその中に配置すべきである。これらの冷水チャンネルは、好ましくは *L i n d e* 原理にしたがって作動する外部の冷却装置に接続すべきである。

【 0 0 5 8 】

中空歯車（最初に記載した）または太陽歯車（最後に記載した）を冷却する制御装置において、測定される温度変動は、頻度範囲を有利に有し、低頻度の温度変動は、冷却装置の駆動力に影響することにより一様にならされ、そして高頻度の温度変動は冷却装置と中空歯車または太陽歯車との間の循環ポンプの駆動力に影響することにより一様にならされ、それは、循環ポンプの動力は冷却装置におけるコンプレッサの動力より遅れが小さい応答で調節することができるからである。

工程に戻って：

本発明への途上で、本発明者は、方法において特定のところまで達成された均一性の程度を改善することは、そこまでに達成された均一性の程度が高ければ高いほどますます困難になることを認識した。それ故、「不満足な」から「許容される」まで進むことは、「許容される」から「満足な」へのステップよりも容易であり、これは順送りで、「優れている」という評価へのさらなるステップよりも容易である。本発明者は、混合中に重要なことは唯一、それがポリマーの場合におけるように分子であってもおよび微小球の場合にお

10

20

30

40

50

けるように樹脂または同じ材料の一片であっても、異なった温度における個々の部材の様な分布よりもむしろ事実上材料、例えば、微小球の様な分布であることも認識していた。これに立脚して、本発明者は、材料を大きく異なる温度で混合する着想を展開させた。それにより増大した自然な温度均等化に推し進める力も材料の混合を促進する。微小球の混合において、これらはポリマー分子のサイズと比較して巨大であることから、この利点は特に顕著である。

【 0 0 5 9 】

本発明による加熱 / 冷却の差は、混合されるべき流れが達した早期の合流点における断面平面において有用であるが、それは、混合のために設けられた最後尾のモジュールでさらに重要である。高温の成分と低温の成分との間の温度差はそれ故そこで好ましくは最大である。本発明の最も重要な目的は、マトリックスポリマーに対する機械的および熱的ストレスを減少させることであるから、低温の成分を最終の混合が起こる押出機のゾーンで特に大幅に冷却することおよび高温の成分を特にそれほど大幅には加熱しないことが賢明なように思われる。

【 0 0 6 0 】

発泡させるべき全てのタイプのアクリレートを加工するために好ましい不均一な温度領域の構成において、すなわち、中空歯車と比較して著しく低温の中心スピンドルについて、本発明者は、中空歯車を同時に加熱して混合力を増大する太陽ローラー (= 太陽歯車) の冷却は、混合の最終期 (混合機の縦の平面で見て) に、特に重要であるということも結論した。それ故、冷却剤は、太陽ローラーの内部でポリマーの輸送方向と反対の方向に流れることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

本発明の方法のさらなる 1 つの実施形態は、最初に膨張性微小球を水に懸濁させてから導入することを特徴とする。この懸濁液との組合せで (すなわち乾燥微小球ではなく)、マトリックス形成ポリマー組成物中に最初に導入されて、それから混合される微小球のその後の膨張が、微小球製造者により指示された膨張開始温度より下の温度で有利に開始される。新しい認識によれば、この製造者のデータは、乾燥微小球にのみ適用される。

【 0 0 6 2 】

したがって、予め水中に微小球を懸濁させる方策は、微小球が供給される場所における粉塵形成および爆発のリスクを減少させるだけでなく、特にこれがポリアクリロニトリルゴムを含有する場合、微小球の殻のための可塑剤としても作用する。水中の膨張性微小球の懸濁は知られているが (そのようなペーストを商品名 *Expancel* (C) で *Akzo Nobel* から完成した形態で購入することができる)、この懸濁ステップの微小球の膨張挙動に対する効果および膨張は膨張開始温度未満で開始すべきであるというこの認識に基づく教示は知られていない。さらに発達した工程における膨張中のさらに低い温度レベルでは、マトリックスポリマーがさらに一層節約される。

【 0 0 6 3 】

本発明者は、水中の懸濁液は水を混合物に導入し、微小球の殻の中の、およびそれを通して拡散する水を除けば、個々の水滴は混合物中に事実上形成されず、その代わり微小球の表面が水で濡れることになることが認められている。これは、少なくとも本質的にポリアクリロニトリルからなる殻を有する微小球の場合に好結果をもたらす。本発明者は、この効果は、殻材料の極性が水の極性と適合さえすれば、他のタイプの微小球についても成功するであろうことが予想される。微小球表面のこの加湿は、本発明者が発見したように、潤滑および微小球とマトリックス材料との接着における低下を引き起こし、それは混合をさらに助長して、同時に混合中に微小球にかかる剪断応力を減少させる。

【 0 0 6 4 】

社内で製造した水 - 微小球エマルションも、購入した完成エマルションのいずれも、水と微小球の比重は同じでないので、放置したときに混合分離が起こるという問題に悩まされる。本発明者が入念な研究で確認したように、そのような混合分離は、微小球導入における押出し物の長さにわたる低頻度の乱れの原因であり、その結果、これらは混合によっ

10

20

30

40

50

ては最早補償することができずに最終製品における密度の変動として反映された。明白な解決法とは、貯蔵エマルジョンを連続的に攪拌することであり、この欠陥を排除するには低すぎたか、またはこの攪拌により破壊された微小球の過剰に高い比率を生じさせたかのいずれかの攪拌力で起こった。少なくとも如何なる場合にも黒色で製造される組成物の場合に、本発明者は、カーボンブラックを第三の材料として導入することにより、二元材料系から三元材料系に変更すべきであるという、簡単であるが効果的な学説を考え出した。最初にカーボンブラックを水中で乳化して十分流動性を有する黒色ペーストを形成させ、それから微小球を加えるだけで、その後、濃厚な黒色ペーストを得ることが、特に効果的であることを見出した。

【 0 0 6 5 】

10

完成した押し出し製品において可能な最大強度を得るために、混合物、すなわち好ましくは自己接着性組成物の水含有率は、水性カーボンブラック - 微小球懸濁液を導入した後のいずれかの時点で再び減少させるべきである。これは、好ましくは、水の潤滑効果を長時間保って、この効果を可能な限り最もよく使用するために、マトリックス形成組成物中における微小球の均一な分布が十分達成された後にのみ実施される。それ故、水の除去を強制する大気圧未満の圧力の適用は、好ましくは、組成物の加工の後期の段階でのみ実施される。水の除去は遊星歯車押出機の最終モジュールで計画することができるが、さらに下流の別の装置、例えば一軸スクリュウ押出機に配置することもできる。

【 0 0 6 6 】

どのように配置してもよい水の除去は、この除去を強く進めるために大気未満の圧力を適用すべきである。強制的に水の除去をさらに進めるためには、100 に近いまたは少し上の温度も有利であり、この好ましい特徴は、特に膨張開始温度が100 を超えるように微小球の種類が選択される場合に、容易に使用することができる。

20

【 0 0 6 7 】

本明細書および6段落前で開示した、水中の乳化により微小球を軟化させ、そのようにしてそれらの膨張開始温度を低くして、膨張の少なくともかなりの部分を、乾燥微小球についてのみ製造者により前もって指示された膨張開始温度より下の温度で実施するという着想も、独立に、すなわち、本特許出願の主たる発明による多様性における温度領域のいかなる不均一性とも独立に実現することができる。同じことが、この二次的な着想の好ましい実施形態、すなわち最初にカーボンブラックを水中で乳化して次に微小球をエマルジョン中に導入し、混合の終わりか、または混合後に、押し出すべき組成物中にエマルジョンと一緒に導入された水の少なくとも大部分を再び取り出すだけという実施形態にも適用される。

30

【 0 0 6 8 】

しかしながら、水の除去が主たる発明による不均一な温度領域と組み合わせて実施される場合、混合空間の2つの境界となる表面の少なくとも一方は、100 に近いまたはそれを超える温度を有すべきであり、遊星歯車押出機で工程を実施するのと組み合わせて、および加工すべき組成物のベースポリマーとしてアクリレートおよび/またはメタクリレートと組み合わせて、少なくとも中空歯車は、水除去区域で100 に近いまたはそれを超える温度を有すべきである。100 の直ぐ下の中空歯車温度、好ましくは約95 で脱水することの特別の利点は、追加的に導入された混練熱の結果として、その場合沸点が脱水すべき組成物中でのみ超えられるということである。しかしながら、この混練により、最終製品の品質を損ない得る水蒸気の大きい空洞が形成されないことも保証される。動作不調のためかまたは装置を管理する人員が休憩を取るために、この混練が行われなければ、制御されない様式では蒸発は進行しない。したがって、危険な蒸気圧の形成も自動的に防止される。

40

【 0 0 6 9 】

高温側の境界表面も100 未満にとどまる場合でさえ、遊星歯車押出機の最終モジュールにおいてアクリレートおよび/またはメタクリレートの中心スピンドルが脱水されないか、または少なくとも冷却されすぎないならば、他方の表面を脱水させるのが有利であ

50

る。したがって、前に混合モジュールにおいては非常に有利であった断面の平面における非常に不均一な温度分布は、それ故、脱水ステップにおいては最早好ましいものではなくってしまう。この問題に対するさらなる解決法として、それらの内側が断熱スリーブで裏当てを設けることができるほどに十分大きなこの脱水領域にある中心スピンドル中に「冷却」チャンネルを形成することが好ましい。この方策は、同時に二つの利点を達成する。すなわち第一に、好ましくは後ろから前に流れる冷却剤が冷却を及ぼさないところでは、中心スピンドルはほとんど冷却されず、第二に、冷却剤は、脱水および脱ガス領域を通過中にほとんど加熱にさらされないの、中心スピンドルはこの脱水および脱ガス領域の前に位置する混合領域で、冷却チャンネルの内壁が裸のまま残された結果として、特に十分に冷たくなる。断熱スリーブは、シタクチックフォーム型のポリマーのチューブからなることが有利である。その中の高い空気泡含有率が良好な断熱を保証する。

10

【0070】

ポリオレフィン系組成物の加工のために好ましいことから、類似の状態は他のタイプの押出機を使用する場合にも当てはまり、また、逆構成の温度領域では類似の逆が当てはまる。しかしながら、膨張性微小球を含有するポリオレフィン系組成物を混合するのに好ましい混合モジュールにおける温度不均一性という構成、すなわち高温の太陽スピンドルおよび低温の中空歯車の場合には、脱水及び脱ガスモジュールにおけるこの不均一性の広範にわたる課題は、種々のモジュールの冷却チャンネルは別々に制御することができるため、高温の、かつ低温でない水を、対応するチャンネル内で循環させることによって、非常に容易にかつ正確に達成することができる。

20

【0071】

微小球がこの除水中に膨張しないために、または少なくともさらに膨張しすぎないために、膨張開始温度が懸濁状態でさえ100を超える微小球のタイプが、本発明のこの実施形態のために特に有用であり、殻が本質的にポリアクリロニトリルからなる微小球についての本発明者の経験に基づけば、25 高い膨張開始温度が乾燥材料に対して予想されることになる。

【0072】

自己接着テープは、好ましくは上記の方法およびその好ましい実施形態により製造される。この目的のために、微小球を含有するポリマー組成物は、

- 形成すべき片面自己接着テープの支持体上に単一層で施用されるか、または
- 形成すべき両面自己接着テープの支持体の両方の面の各々上に単一層で施用されるか、または
- 裏当て上に単一層で施用されて、その後この複合体を、第一のミラーコーティング後の複合体と積層させるか、またはそれ自体を支持体のない自己接着性両面テープに形成するかのいずれかである。

30

【0073】

工程を実施するのに適した装置に関して、

本発明による方法を、遊星歯車押出機で、高温の中空歯車からそれより低温の太陽歯車への温度勾配を利用して実施するために、中空歯車が加熱デバイスを含む遊星歯車押出機を提供することが有利である。導入された混練作業によってのみ熱が供給される遊星歯車押出機と比較して、それよりはるかに短く、かつ再現性のある装置の始動挙動が、これがまる一日中運転されなくてもよい場合に達成される。それに加えて、本発明による温度勾配の大きさは、より広い範囲内およびより高い精度で設定することができる。

40

【0074】

温度勾配の好ましい形態、すなわち高温の中空歯車からそれより低温の太陽歯車への温度勾配を達成するためには、太陽歯車が冷却デバイスを備えることが絶対的に必要である。しかしながら、太陽歯車中に冷却デバイスがなくとも逆向きの温度勾配を生じさせることができる。

【0075】

微小球の好ましい水中の懸濁液を用いて本発明の方法を実施するために、それらを導入

50

して、その後水を除去する前に、単一モジュールまたはマルチモジュールの遊星歯車押出機の下流で第一のまたは唯一の成形装置（押出し鋳型および／またはカレンダー加工ローラー）の上流に大気未満の圧力ゾーンを有する製造装置を設けることが有利である。水の除去は、特に大気圧未満の圧力ゾーンで十分に、特に水蒸気として十分に起こる。

【 0 0 7 6 】

製品に関して：

本発明は、本発明の方法により製造される、発泡した自己接着性組成物を含有するか、またはこの自己接着性組成物のみからなる自己接着テープも包含する。これらの自己接着テープは、それらの自己接着性組成物において、工程の開始時に使用されたポリマーのモル質量分布に特に近いモル質量分布を有する。したがって、最大モル質量の減少および低モル質量の増大は、とりわけ小さい。本発明による自己接着テープの製造中におけるより穏やかなポリマー処理により、このテープは長期間強い、すなわち、疲労破壊はずっと後にだけ起こることが期待される。

【 0 0 7 7 】

さらに、本発明による自己接着テープは、特に平滑な表面を有し、運転の際の注意深さおよび周囲の空気の純度、つまり、押出し鋳型にも依存して、押出しのみにより製造された自己接着テープは、 $12 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内の山 - 谷の平均高さを達成する。これらの自己接着テープは、それ故、組成物のレオロジーのデータだけから予想されるよりも容易に接着する。これはより高い架橋度の設定を可能にするために利用することができ、より高い剪断安定時間を達成するために、その粘着性を低下させる二次効果は、かなりの程度まで許容可能である。

【 0 0 7 8 】

本発明により製造された自己接着性組成物の特に高い疲労強度のために、自己接着層（又は複数の層）が、本発明によって加工された自己接着剤からなる単一層から製造される場合、該組成物は、ほとんどの自己接着テープを製造するのに十分である。

本発明の特徴は次の通りである。

1. シンタクチックフォーム型のポリマー組成物、好ましくは感圧接着性組成物を製造する方法であって、

a) 独立泡の空隙の少なくとも大部分が、膨張性微小球をマトリックス材料中へ導入すること、およびそれに続いて混合することにより得られ、

b) 膨張性微小球の膨張は、それらがマトリックス材料中に導入された後に実施され、

c) 混合機（1）中の温度分布は、この混合機（1）の輸送方向に垂直な平面において不均一である

方法であって、

d) 混合機（1）の混合空間（2）の境界となる第一の表面（3）は、微小球中に存在するポリマー組成物が、この第一の境界表面（3）と接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度（ T_F ）に達するように、混合機（1）の輸送方向に垂直な平面において十分高い温度に保たれるべきであり、

e) その一方で、混合機（1）の輸送方向に垂直な同一平面において、混合機（1）の混合空間（2）の境界となる第二の表面（4）は、微小球中に存在するポリマー組成物が、この第二の境界表面（4）と接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度（ T_e ）に達しないように、十分低い温度に保たれる、

ことを特徴とする、上記の方法。

2. f) この混合機（1）が、遊星歯車押出機であり、

c') そして、その外部歯付き中心スピンドル（5）およびその内部歯付き中空歯車（7）は、

d') 微小球中に存在するポリマー組成物が、これらの2つの要素（5または7）の第一のものと接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度（ T_e ）に達し、

e') その一方で、微小球中に存在するポリマー組成物が、これらの2つの要素（7または5）の第二のものと接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度（ T

10

20

30

40

50

e) に達しない、

少なくとも一つの断面の平面において異なる温度に保たれることを特徴とする、上記の特徴 1 に記載の方法。

3. d'1) 遊星歯車押出機(1)の内部歯付き中空歯車(7)が、微小球中に存在するポリマー組成物が、この中空歯車(7)と接触している限り、その膨張の開始および継続のために十分な高い温度(T_e)に達するような十分高い温度に保たれ、

e'1) その一方で、外部歯付き太陽歯車(5)は、微小球中に存在するポリマー組成物が、この太陽歯車(5)と接触している限り、その膨張の開始または継続に十分な温度(T_e)に到達することがないような十分低い温度に保たれる、

ことを特徴とする、上記の特徴 2 に記載の方法。

10

4. d'2) 遊星歯車押出機(1)の内部歯付き中空歯車(7)は、微小球中に存在するポリマー組成物が、この中空歯車(7)と接触している限り、その膨張の開始または継続に十分な温度(T_e)に到達することがないような十分低い温度に保たれ、

e'2) その一方で、外部歯付き太陽歯車(5)は、微小球中に存在するポリマー組成物が、この太陽歯車(5)と接触している限り、その膨張の開始および継続に十分な温度(T_e)に達するような十分高い温度に保たれる、

ことを特徴とする、上記の特徴 2 に記載の方法。

5. 混合機の混合空間(2)の境界となる第一の表面(3)と混合機の混合空間(2)の境界となる第二の表面(4)との間の温度差が、少なくとも 50、好ましくは 65 ~ 90 の範囲内であることを特徴とする、上記の特徴 1 に記載の方法。

20

6. 高温の中空歯車と低温の太陽歯車との間の温度差が、少なくとも 50、好ましくは 65 ~ 90 の範囲内であることを特徴とする、上記の特徴 1、2、3 および 5 のいずれか一つに記載の方法。

7. アクリレートおよび/またはメタクリレートがマトリックススペースポリマーとして、任意に、粘着性増大樹脂と一緒に、使用されることを特徴とする、上記の特徴 6 に記載の方法。

8. 低温の中空歯車と高温の太陽歯車との間の温度差が、少なくとも 50、好ましくは 65 ~ 90 の範囲内であることを特徴とする、上記の特徴 1、2、4 および 5 のいずれか一つに記載の方法。

9. ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンおよび/またはポリエチレン - 酢酸ビニルおよび/またはポリプロピレン - 酢酸ビニルおよび/または上記のモノマーの一部もしくは全部のコポリマーが、マトリックススペースポリマーとして、任意に、粘着性増大樹脂と一緒に、使用されることを特徴とする、上記の特徴 8 に記載の方法。

30

10. 中心スピンドル(5)が、その取り込み領域でそれを通して回転する遊星ローラー(6)を有しておらず、それ故、遊星ローラー(6)は、輸送方向で見てさらに下流においてのみ始動することを特徴とする、上記の特徴 2 に記載の方法を実施する装置としての遊星歯車押出機(1)。

11. マトリックススペースポリマーが、遊星歯車押出機(1)の取り込み領域中の低温の中心スピンドル 5 に導入されることを特徴とする、上記の特徴 7 に記載の方法。

12. マトリックススペースポリマーが、遊星歯車押出機(1)の取り込み領域中の高温の中心スピンドル 5 に導入されることを特徴とする、上記の特徴 9 に記載の方法。

40

13. 膨張性微小球が、ポリマー組成物中に導入される前に最初に水中に懸濁され、そして、この水性環境中に少なくとも 12 時間置残留させた後に、この水 - 微小球懸濁液がマトリックス形成ポリマー組成物中に導入され、そして混合されることを特徴とする、上記の特徴 1 に記載の方法。

14. カーボンブラックが、ポリマー組成物中に混合される上記の特徴 13 に記載の方法であって、カーボンブラックが、最初に水中に乳化または懸濁され、そして、次に微小球がこのカーボンブラック - 水エマルションまたは懸濁液中に懸濁された後に、このカーボンブラック - 水 - 微小球懸濁液がマトリックス形成ポリマー組成物中に導入され、そして混合されることを特徴とする方法。

50

15. 微小球の膨張が、その微小球の製造者によって指示されたように使用される微小球の膨張開始温度未満の温度で開始されることを特徴とする、上記の特徴13または14に記載の方法。

16. 微小球の膨張が、それらの膨張開始温度より少なくとも8 下で、好ましくは10 ~ 25 下で開始されることを特徴とする、上記の特徴15に記載の方法。

17. 水性の微小球懸濁液がマトリックス材料中に導入された後の任意の時間、好ましくは、混合の終了間近においてかまたは成形の少し前に、混合物の水含有率がさらに減少されることを特徴とする、上記の特徴13、14、15または16に記載の方法。

18. マトリックス形成組成物中における微小球の均一な分布が達成された後に初めて、大気未満の圧力を適用することにより水が蒸発することを特徴とする、上記の特徴17に記載の方法。

10

19. 微小球を含有するポリマー組成物が、

f) 形成すべき片面自己接着テープの支持体に対して単一層で施用されるか、または

g) 形成すべき両面自己接着テープの支持体の2つの面の各々に対して単一層で施用されるか、または

h) ライナーに対して単一層で施用され、その後、この複合体は第一のミラーコーティング後に複合体と層化されるか、または、それ自体が、支持体のない両面自己接着テープを形成するかのいずれかであることを特徴とする、上記の特徴1~18のいずれか一つに記載の方法。

20. 冷却剤が、太陽ローラー(5)の内部で、ポリマー輸送方向に対向して流れることを特徴とする、上記の特徴3に記載の方法。

20

21. 冷却剤が、中空ローラー(7)中で、ポリマー輸送方向に対向して流れることを特徴とする、上記の特徴4に記載の方法。

22. 遊星歯車押出機の下流でかつ第一のまたは唯一の成形装置の上流に、大気未満の圧力区域を有することを特徴とする、上記の特徴18に記載の方法を実施するための装置。

23. 山-谷の高さの平均が12 μm未満、好ましくは5 μm未満であることを特徴とする、膨張性微小球を使って発泡させた押出し物。

24. 上記の特徴1に記載の方法により製造された発泡した接着性組成物を含むか、または該接着性組成物からなることを特徴とする自己接着テープ。

30

25. 片面自己接着テープの接着層または両面自己接着テープの両方の接着層が単一層で製造されていることを特徴とする、上記の特徴24に記載の自己接着テープ。

26. 少なくとも1つの自己接着性表面が、12 μm未満、好ましくは5 μm未満の山-谷の平均高さを有することを特徴とする、上記の特徴24または25に記載の自己接着テープ。

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】図1は、本願発明による装置(遊星歯車押出機1)を概略的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0080】

40

本発明を、好ましい例の助けを借りて以下で説明する。

【0081】

最初に、ベースポリマーを、従来の反応装置中でフリーラジカル重合により製造した。この目的のために、反応装置に装填したものは、

54. 4 kgの2-エチルヘキシルアクリレート、

20. 0 kgのメチルアクリレート、

5. 6 kgのアクリル酸、および

53. 3 kgのアセトン/イソプロパノール溶媒混合物(94:6)である。

【0082】

45分間攪拌の後、火災および爆発の危険を抑制するために窒素ガスを高度に富化した

50

雰囲気下で、反応装置を58 に加熱して、DuPontのVazo（登録商標）67、すなわち、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）を40g添加した。それに続いて外部加熱浴を75 に加熱して、この外部温度の維持により反応を実施した。1時間後、さらに40gのVazo 67を添加し、さらに4時間後に、溶液をさらに10kgの溶媒（再びアセトン/イソプロパノール混合物（94：6））で1回希釈し、残存モノマーの移動を助け、それにより重合度を増大させ、したがって残存モノマー含有率を減少させた。さらに5時間後に、そしてさらに7時間後にも、120gのAkzo NobelのPerkadox C（C）16、すなわち、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネートを、それぞれ追加して導入し、重合反応の進行を保った。さらに5時間後、すなわち、合計で22時間の反応時間後に重合を停止させた。この時点までに55.9%の固体含有率が反応装置中で得られていた。

10

【0083】

このようにして得られたポリアクリレートを、社内の品質制御のために実験室で測定した。この目的のために、少量の試料の残存溶媒含有率を真空乾燥器中で1%未満に減少させ、その後ポリマーを99重量%のトルエン（=IUPAC命名法によればメチルベンゼン）に溶解した。次にK-値をFikentscher法により、すなわち、25 に維持されたVogel-Ossag粘度計を使用して測定した。このようにして測定したK-値は58.8であり、高分子材料の平均分子量の尺度として役立つ（雑誌Polymer、1967年、8号、381頁ff.（非特許文献1）も参照されたい）。平均分子量 $M_w = 746,000 \text{ g/mol}$ 、ポリ分散性 $D(M_w/M_n)$ 8.9および静的ガラス転位温度 $T_g = 35.6$ も測定した。

20

【0084】

基材として役立つこのアクリレートコポリマーを、その後、一軸スクリュウ押出機中で0.3重量パーセント未満の残存溶媒含有率まで濃縮した。

【0085】

上述したベースポリマーの製造に加えて、微小球を製造した。この目的のためにAkzo NobelのExpancel 051DU40微小球（膨張していない直径は10~16 μm の範囲内）を、水性カーボンブラックペースト（Lanxess Deutschland GmbHのLevanyl Schwarz N-LF）中に導入した。購入したLevanylカーボンブラックペーストは、当業者らの知識によれば、40%のカーボンブラックおよび60%の水を含有する。水中のカーボンブラックは最初から微小球をカーボンブラックペーストに添加することにより製造された3成分エマルジョンを安定化する。本明細書において「安定化」は、物理的安定化、すなわち、それらの異なった密度が原因の3つの成分の分離の防止を意味する。購入したカーボンブラックペーストの如何なる場合にも高い水含有率のおかげで、微小球を混合する前に追加の水を、それに加えなくてもよい。69.5重量部のExpancel 051DU40微小球を100重量部のLevanylカーボンブラックペーストに加えた。したがって、このようにして製造したペーストは、23.6%のカーボンブラック、35.4%の水および41%の微小球を含有していた。

30

【0086】

膨張の開始に必要な温度における好ましい低下の利益を得るために、本発明のさらなる実施形態においては、微小球を含有するこのペーストを最初に室温で貯蔵する。所望の効果は僅か2~3分の貯蔵時間後に検出できるが、この所望の効果が最大可能な程度、かつ、特に、貯蔵時間にわたる一定性、そしてそれ故、定量的に極めて容易かつ信頼できる再現性を達成するために、少なくとも12時間の貯蔵時間が望ましい。この時間の後、膨張開始温度を低下させる効果は、t で漸近的に最大に近づき、さらなる貯蔵時間がこの効果を増大させることは殆どなくなった。

40

【0087】

本質的にニトリルゴムを含有する微小球の殻に対する、水の可塑化効果が確立された後に初めて、カーボンブラック、水および微小球を含むこのペーストをベースポリマー中に

50

、１００重量部のポリマーに対して２．４４重量部の量で混合した。このペーストを遊星歯車押出機の供給シャフトに導入した。

【００８８】

さらに、以下のものを、遊星歯車押出機中にこの供給シャフトで１００ｐｈｒのペースポリマーに対する重量比で導入した。

【００８９】

【表１】

添加剤	成分の比率 [w-p h r %]
アクリレートポリマー	100
D e r t o p h e n e T 1 1 0	40
水性カーボンブラック－微小球ペースト	2.44
E p i k u r e (C) 925	0.2
P o l y p o x R 1 6	0.19
合計	142.83

10

【００９０】

P o l y p o x R 1 6は、D o w C h e m i c a lにより市販され、架橋剤として機能し、I U P A Cに従えばペンタエリトリールポリグリシジルエーテルである。

【００９１】

E p i k u r e 925はH e x i o n S p e c i a l t yにより市販され、同様に架橋剤として役立ち、I U P A Cに従えばトリエチレンテトラミンである。

20

【００９２】

合計を１００w%として、ペーストをその成分に分ければ次のとおりである。

【００９３】

【表２】

添加剤	成分の比率 [w-%]	
アクリレートポリマー	70.013	
D e r t o p h e n e T 1 1 0	28.005	
水性カーボンブラック－微小球ペースト	1.709	
その水		0.605
E x p a n c e l 051 D U 40		0.701
カーボンブラック		0.403
E p i k u r e 925	0.140	
P o l y p o x R 1 6	0.133	

30

【００９４】

本発明の方法のこの例を実施するために、E n t e xの４モジュール遊星歯車押出機１を使用する。第一のモジュールの前に、取り込み領域があり、そこで供給ホッパーが中心スピンドル５中に直接供給し、その際、遊星歯車６は中心スピンドル５の周りで未だ回転していない。

40

【００９５】

上記のアクリレートポリマーとD e r t o p h e n e T 1 1 0樹脂は両方ともこの供給シャフト中に、重量測定法で計量添加される。混合の効率をさらに向上させるためには、樹脂を１５０に予熱することが有利であることが見出された。樹脂は上流の一軸スクリュウ押出機から押し出し物として供給されるのが有利である。

【００９６】

アクリレートポリマーは、ペレットとして導入することができる。しかしながら、技術的理由でなく経済的理由で（ポリマーは本発明者自身の製造施設で製造した）、このポリマーは、この例においても押し出し物の形態で他の押出機から供給した。したがって、ペレット化ステップを省くことができた。工程を実施する最も合理的なやり方では、この他の

50

押出機は、ポリマー製造工程の終端にある濃縮 (c o n c e n t r a t i n g) 押出機と同一であり、連続した製造を行う。アクリレートコポリマーの押出し物を 1 4 0 で供給することが特に有利であることが見出された。

【 0 0 9 7 】

内部において、冷却チャンネル 5 . 1 が中心スピンドル 5 を貫通しているこの取り込み領域から先では、中心スピンドル中で冷却剤が約 4 1 ~ 4 4 に加熱され、その際、5 0 に冷却された水が導入されるチャンネルは、円筒部および供給シャフトを貫通し、次に組成物は、連続する中心スピンドル 5 の斜め歯の軸方向に進行し、その結果、遊星歯車押出機 1 の第一のモジュール中へと進む。混練によりここで導入された熱を除去するためだけでなく、組成物の温度を低下させるためにも、中空歯車および中心スピンドルの両方ともこの第一のモジュールで冷却される。

10

【 0 0 9 8 】

使用された装置の 4 つのモジュールの各々は、約 1 . 1 m の長さであった。中空歯車の歯の内部の一組のピッチ円径は約 5 5 0 mm であり、遊星歯車のピッチ円径は約 5 0 mm であった。中心スピンドルは 3 0 r p m で回転させた。

【 0 0 9 9 】

図は、左上に図式的に遊星歯車押出機 1 の第一のモジュール (= モジュール 1) を通る断面およびその温度制御の水の温度を示す。

【 0 1 0 0 】

ポリマー輸送方向と反対方向に、5 0 に冷却された水をポンプで円筒部 7 (= 内部歯付き中空歯車 = 中空ローラー = ローラー円筒) の冷却チャンネル 7 . 1 中に送り、第一のモジュールの始まる箇所で、約 5 5 で再び取り出し、第一の冷却装置中に輸送し、そこで再び 5 0 に冷却し、この第一のモジュール終端で円筒部 7 中に再導入する。図に、温度制御媒体の各場合における導入温度を示す。

20

【 0 1 0 1 】

中心スピンドル 5 を冷却チャンネル 5 . 1 により冷却する。モジュール毎に別個の円筒部 7 の温度制御チャンネル 7 . 1 とは異なって、冷却チャンネル 5 . 1 は、中心スピンドル 5 自体には障害物がないので、中心スピンドル 5 を障害物なしで通っている。この理由で、最後の、この場合第 4 のモジュールの端部にある導入口における冷却剤の温度のみを直接制御することができる。この後方の点で、スピンドル冷却水を 3 0 で導入した。それは、中間測定およびモデル計算により示されるように、3 7 で第一のモジュールの端部に行き、4 1 でそこを出て、そこから上記の取り込み領域に流れ込み、さらに約 4 4 に加熱されて、次にそこから最終的に第二の冷却装置に流れ、そこで再び 3 0 に冷却された後、第 4 のモジュールの端部にある冷却チャンネル 5 . 1 中に摺動シールを通して再導入される。

30

【 0 1 0 2 】

1 つのモジュールから次のモジュールへの引き継ぎ点は、それらを通して延びる遊星歯車を有しない。この理由でさらに材料をこれらの引き継ぎ点で特に容易に導入することができる。水、カーボンプラックおよび微小球を含む 3 成分ペーストを引き継ぎ点で第一のモジュールから第二のモジュールへ重量測定法で計量添加する。

40

【 0 1 0 3 】

図は、右上に図式的に遊星歯車押出機 1 の第二のモジュール (= モジュール 2) を通る断面およびその温度制御の水の温度を示す。1 1 5 の水 (すなわち、大気圧を超える圧力) をこのモジュールの円筒部のチャンネル 7 . 1 中に導入する。ここで、この水は、取り込み領域および第一のモジュールにおける円筒部の温度制御の水と同様に、加熱作用を有するが冷却作用は有しない。中心スピンドルの冷却水は、約 3 4 で第 3 のモジュールと第二のモジュールの間の境界を越えて通過し、第二のモジュールを約 3 7 で去って第一のモジュールの方向に向かう。

【 0 1 0 4 】

円筒部およびスピンドルに使用された金属は熱伝導度が大きいので、それぞれの表面温

50

度は、各場合に使用される温度制御の水の温度に近い。円筒部 7 の内側において、熱移動計算は、この第二のモジュールにおける約 1 1 2 の平均表面温度を示す。中心スピンドル 5 の外側面において、熱移動計算は、このモジュールにおける 3 8 の平均表面温度を示す。2 つの表面の間の温度差は、それ故約 7 4 である。この温度差により、遊星歯車押出機のこの第二のモジュールを通る断面の平面において、本発明による実質的に不均一な温度領域が生ずる。

【 0 1 0 5 】

分かり易くするために図に示していない遊星ローラー 6 は、これらの極端な状態の間の温度を呈する。熱移動についてのモデル計算によれば、遊星歯車は、中空歯車 7 に面する側において約 8 0 の温度を有し、太陽歯車に面する側において約 7 9 の温度を有する。

10

【 0 1 0 6 】

これらの温度条件により、組成物が膨張した薄い層がもたらされ、これは、ダマスカス鋼の刃における炭素分布とはかけ離れている。微小球の膨張は、中空歯車 7 において遊星歯車 6 と中空歯車 7 の間で、しかし、そこで中空歯車表面に十分近い層でのみ実施される。それにもかかわらず、驚いたことに、全組成物が、端部で均一に申し分なく膨張したことを、本発明者は、すでに膨張した部分の量と未だ膨張していない部分の量との混合にも結びつく大きい温度差に基づく並はずれて良好な混合性能により説明する。それ故、以前には連続した膨張工程は、この場合、時間および空間で複数の膨張部分に分けられる。

【 0 1 0 7 】

20

第二のモジュールと第三のモジュールとの引き継ぎ点で、さらに導入されるものはなかった。対応する蓋は閉じたままであった。

【 0 1 0 8 】

図は、左下に図式的に遊星歯車押出機 1 の第三のモジュール (= モジュール 3) を通る断面およびこの場所の温度制御の水の温度を示す。高温の水は、同様に 1 1 5 でこのモジュールの円筒部チャンネル 7 . 1 中に導入される。この水は、ここでは第二のモジュールにおけるよりも小さい加熱作用を有する。中心スピンドルの冷却水は、約 3 2 で第 4 のモジュールと第三のモジュールとの境界を越えて通過し、第三のモジュールを約 3 4 で離れて第二のモジュールに向かう。

【 0 1 0 9 】

30

円筒部およびスピンドルに使用される金属は熱伝導度が大きいので、それぞれの表面温度は、それぞれの温度制御の水の温度に近い。円筒部 7 の内側において、熱移動計算は、この第二のモジュールにおいて約 1 1 3 の平均表面温度を示す。中心スピンドル 5 の外側の面において、熱移動計算はこのモジュールにおいて 3 5 の平均表面温度を示す。2 つの表面間の温度差は、それ故約 7 8 である。この温度差は、この第三のモジュールを通る断面の平面において遊星歯車押出機の第二のモジュールよりもさらに若干不均一な温度領域になる。

【 0 1 1 0 】

この第三のモジュールにおいても、遊星ローラーは、上記の極端な温度を呈する。熱移動についてのモデル計算によれば、遊星歯車は、中空歯車に面する側で約 7 9 の温度および太陽歯車に面する側で約 7 8 の温度を有する。

40

【 0 1 1 1 】

第二のモジュールと比較して少しだけ過酷なこれらの温度条件の結果として、組成物の薄い層の膨張もここで起こる。微小球の膨張は、中空歯車 7 において遊星歯車 6 と中空歯車 7 の間で、しかしそこで中空歯車表面に十分近い層においてのみ起こる。

【 0 1 1 2 】

容易に組み込むことができるが温度に敏感な架橋剤 P o l y p o x R 1 6 および E p i k u r e 9 2 5 を、重量測定法で計量添加して第三のモジュールから第 4 のモジュール (= モジュール 4) への引き継ぎ点で、導入した。

【 0 1 1 3 】

50

図は、右下に、図式的に遊星歯車押出機 1 の第 4 のモジュール (= モジュール 4) を通る断面およびその温度制御の水の温度を示す。50 の水をこのモジュールの円筒部チャンネル 7 . 1 中に導入して冷却する。中心スピンドルの冷却水は、約 30 で一端に入り、約 32 で第 4 のモジュールと第三のモジュールの間の境界を越えて通過する。

【 0 1 1 4 】

このモジュールにおける工程温度のかなりの低下は、微小球をさらに大きく膨張させず、空気および水蒸気を追い出すために真空を用いることが可能となる。このステップにおいても、2 種の架橋剤の良好な分布が達成される。

【 0 1 1 5 】

次に、常法により加熱 / 冷却された一軸スクリー押出機に組成物を通過させると、組成物は押出温度に再加熱され、同時に圧力が増大した。温度は、押出し鑄型を通るのに十分に準備された流動性を得るために、そこで微小球の膨張開始温度の丁度上に設定しなければならなかったが、前もって達成された膨張のために、この一軸スクリー押出機における高い圧力と減少した微小球中のガス圧との組合せにより、膨張における増加は非常にわずかにすぎなかった。押し出された縦断面図は山 - 谷の高さが平均で 12 μm 未満のめったにないほど平滑な表面を示した。

【 0 1 1 6 】

比較実験では、遊星歯車押出機の第二および第三のモジュール中の非常に不均一な温度領域を設けなかった場合に、均一性が悪くなり、そして山 - 谷の高さの平均が大きくなったことから、この高い不均一性が、達成された成功の要因であると考えられる。スピンドル温度とモジュール中の中空歯車の温度の両方が、場合によっては、水的作用により低下した微小球の膨張開始温度を超えていた場合には、フォームの良好な均一性は得られなかった。それに対して、両方の温度が膨張開始温度未満であった場合、発泡は全く起こらなかった。

【 符号の説明 】

【 0 1 1 7 】

参照符号のリストを下で記載の一部として示す。

【 0 1 1 8 】

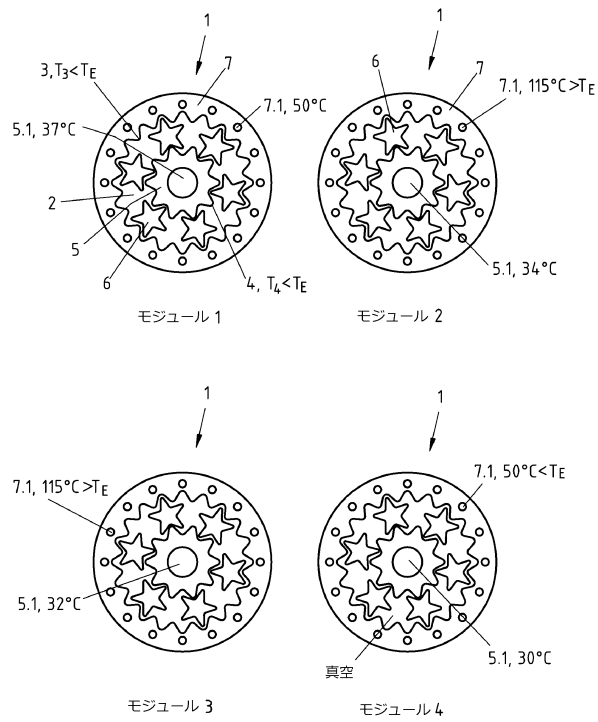
- 1 混合機、遊星歯車押出機
- 2 混合機 1 中の混合空間
- 3 温度 T_3 を有し、混合空間 2 の境界となる第一の表面
- 4 温度 T_4 を有し、混合空間 2 の境界となる第二の表面
- 5 遊星歯車押出機の中心スピンドル = 太陽歯車 = 太陽ローラー
- 5 . 1 5 中の冷却チャンネル
- 6 遊星歯車押出機の遊星ローラー
- 7 遊星歯車押出機の内部歯付き中空歯車 = 中空ローラー
- 7 . 1 7 中の冷却チャンネル
- T_E 膨張温度

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 J 123/12	(2006.01)	C 0 9 J 123/06
C 0 9 J 131/04	(2006.01)	C 0 9 J 123/12
C 0 9 J 133/04	(2006.01)	C 0 9 J 131/04
C 0 9 J 7/38	(2018.01)	C 0 9 J 133/04
C 0 9 J 5/08	(2006.01)	C 0 9 J 7/38
B 2 9 C 47/42	(2006.01)	C 0 9 J 5/08
B 2 9 B 7/88	(2006.01)	B 2 9 C 47/42
		B 2 9 B 7/88

- (72)発明者 アクセル・ブルマイスター
ドイツ連邦共和国、2 2 5 2 7 ハンブルク、フォークト・ケルン・ストラーセ、2 3
- (72)発明者 フランツィスカ・チェルヴォナーティス
ドイツ連邦共和国、2 1 0 7 5 ハンブルク、グローテラーヴェーク、6 2

審査官 櫛引 智子

- (56)参考文献 特表2 0 1 1 - 5 1 0 1 1 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 8 J 9 / 0 0
B 2 9 B 7 / 0 0
B 2 9 C 4 7 / 0 0