

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-503075

(P2012-503075A)

(43) 公表日 平成24年2月2日 (2012. 2. 2)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
C08J	9/06	(2006.01)	C08J	9/06	CEV	4F074
C08L	27/06	(2006.01)	C08L	27/06		4J002
C08K	5/57	(2006.01)	C08K	5/57		
C08K	5/098	(2006.01)	C08K	5/098		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-527924 (P2011-527924)	(71) 出願人	500307340
(86) (22) 出願日	平成21年9月16日 (2009. 9. 16)		アーケマ・インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成23年3月17日 (2011. 3. 17)		アメリカ合衆国19406ペンシルベニア
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/057096		州キング・オブ・プロシア、ファースト・
(87) 国際公開番号	W02010/033549		アベニュー900
(87) 国際公開日	平成22年3月25日 (2010. 3. 25)		900 First Avenue, Ki
(31) 優先権主張番号	61/097, 961		ng of Prussia, Penns
(32) 優先日	平成20年9月18日 (2008. 9. 18)		ylvania 19406 U. S. A
(33) 優先権主張国	米国 (US)		.
		(74) 代理人	110000523
			アクシス国際特許業務法人
		(72) 発明者	ポール・アール・ラヴァレー
			アメリカ合衆国19321ペンシルベニア
			州バーウィン、コネストーガ・ロード67
			9
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ塩化ビニル発泡促進剤

(57) 【要約】

塩化ビニルポリマー中の発泡剤の熱分解によって作製される硬質発泡物の密度は、錫ベース発泡剤活性化剤を用いることによって低減される。錫ベース活性化剤はまた、化学発泡剤の活性化温度を低減し、プラスチック処理における最適なガス発生を可能とする。ジブチル酸化錫又はマレイン酸錫は、塩化ビニルポリマー発泡剤の優れた活性化剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬質発泡塩化ビニルポリマーを調製するための組成物であって、

a. 塩化ビニルホモポリマー、又は塩化ビニルと共重合可能なエチレン系不飽和モノマーとのコポリマー、並びに発泡剤組成物を含む組成物であり、

前記発泡剤組成物は、

b. 発泡剤、及び

c. ジブチル酸化錫及びマレイン酸錫からなる群から選択される錫化合物を含む発泡剤活性化剤

を含む、組成物。

10

【請求項 2】

前記塩化ビニルホモポリマー、又は塩化ビニルと共重合可能なエチレン系不飽和モノマーとのコポリマーは、前記組成物の約 70 wt %～約 95 wt %を構成する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記発泡剤は、アゾビスホルムアミド、5-フェニルテトラゾル、ベンゼンスルホニルヒドラジド、クエン酸、重炭酸ナトリウム、及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記発泡剤は、前記組成物の約 0.1～約 10.0 wt %を構成する請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 5】

前記発泡剤活性化剤は、ジラウリン酸ジブチル錫、マレイン酸ジブチル錫、マレイン酸ジ(n-オクチル)錫、ジブチル錫ビス(ラウリルメルカプチド)、ジブチル錫、S, S-ビス(イソオクチルチオグリコエート)、ジブチル錫β-メルカプトプロプリオネート、ジ-n-オクチル錫 S, S-ビス(イソオクチルチオグリコレート)、ジブチリン(dibutyltin)酸化錫、ジブチルジラウリン酸錫、ジ-n-オクチル錫β-メルカプトプロプリオネート、及び無水マレイン酸、ステアリルアルコール、水、ジブチル酸化錫の反応生成物、並びにそれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記発泡剤活性化剤は、前記発泡剤組成物の約 0.01 wt %～約 10 wt %を構成する請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 7】

前記発泡剤活性化剤の粒子サイズは、約 5 ミクロン～約 500 ミクロンの範囲である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記発泡剤活性化剤の粒子サイズは、約 10 ミクロン～約 100 ミクロンの範囲である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

塩化ビニルホモポリマー、又は塩化ビニルと共重合可能なエチレン系不飽和モノマーとのコポリマー 100 部あたり約 2～約 18 部のアクリル樹脂を更に含む請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 10】

前記発泡剤活性化剤は、塩化ビニルホモポリマー、又は塩化ビニルと共重合可能なエチレン系不飽和モノマーとのコポリマー 100 部あたり約 0.1～約 10 部の割合で含まれる請求項 1 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発泡塩化ビニルポリマーの調製に関する。より詳しくは、発泡塩化ビニルポ

50

リマーを調製する際に用いられる発泡剤のための優れた活性化剤である、ある種の錫化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル樹脂の一つの重要な有用性は、硬質発泡物の調製である。物品は、樹脂及び添加剤と適切な化学発泡剤とのブレンドの押出成形、及び発泡剤の分解温度を超えるように処理温度を選択することなどの既知の方法によって製造される。発泡剤によって発生するガス気泡は、溶融樹脂内に閉じ込められ、それにより発泡構造が形成される。これは、パイプ、装飾成形物、トリムボード、及び構造サイディングなどの商業的に有用な物品である。通常、ポリマーは、温度150℃～200℃で溶融され、安定化剤が、塩化ビニルポリマーの熱誘導退色を排除するか、又は少なくとも最小にする目的で配合物中に含まれることが必要である。そうでなければ、熱誘導退色がこれらの温度で生じるであろう。また、発泡剤の分解温度が処理温度よりもはるかに高い場合には、活性化剤が用いられて、発泡剤の分解が早められるか、及び／又は発泡剤の分解温度が下げられる。発泡剤及び活性化剤の組合せは、発泡剤の分解の程度及び速度の両方を、並びに潜在的には分解のプロセスウィンドウ領域を増大する。結果的には、より多容積の発生ガスが望ましい。何故なら、それは必要な発泡剤の量を低減するか、又はより低密度の発泡体を類似の発泡剤使用レベルでもたらすことができるからである。

【0003】

種々の有機錫化合物、特にメルカプトカルボン酸エステルのジブチル錫誘導体は、有用なレベルの熱安定性を塩化ビニルポリマーへ付与するであろうことが知られる。また、有機塩化錫は、それ自体で、又は有機カルボン酸錫との組合せで、アゾジカルボンアミド、5-フェニルテトラゾル、及びベンゼンスルホニルヒドラジドなどの典型的な発泡剤に対する活性化剤として良好に機能することが知られる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、発泡塩化ビニルポリマーを調製する際に用いられる発泡剤のための活性化剤としての、ある種の錫化合物の使用に関する。本発明の活性化剤は、効果的に、発泡剤の分解温度を下げ、発泡剤の分解速度を増大し、それにより発泡剤の効果が高められる。これは、発泡体の厚さの増大及び発泡体の比重の減少によって明示されるであろう。本発明の錫化合物活性化剤はまた、ZnO及びオキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド(OBSH)などの通常用いられる添加剤の必要性を置換えるか、補うか、又は低減することができる。ZnO及びOBSHは、しばしば、発熱性発泡剤の活性化温度を下げるのに添加される。本発明の錫化合物はまた、発泡塩化ビニルポリマー組成物中の他の安定化剤と組合せて、又はその代わりに安定化剤として資することができる。錫化合物が、活性化剤及び安定化剤の「二つの」目的に資する場合には、より高い濃度が、典型的には用いられるであろう。本明細書の全てのパーセントは、特段に明記されない限り、重量による。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、硬質発泡塩化ビニルポリマーを調製するための組成物であって、a. 塩化ビニルホモポリマー、又は塩化ビニルと共重合可能なエチレン系不飽和モノマーとのコポリマー、並びに発泡剤組成物を含む組成物に関し、前記発泡剤組成物は、b. 発泡剤、及びc. ジブチル酸化錫及びマレイン酸錫からなる群から選択される錫化合物を含む発泡剤活性化剤を含む発泡剤組成物である。

【発明を実施するための形態】

【0006】

塩化ビニルポリマーは、塩化ビニルのみからなるモノマー、又は全モノマー重量を基準として好ましくは塩化ビニルが少なくとも約70wt%を構成するモノマー混合物から作製される。それらは、塩化ビニルと共重合可能なエチレン系不飽和物質約1～約30%と

10

20

30

40

50

のコポリマーによって例示される。酢酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、塩化ビニリデン、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、他のフマル酸及びマレイン酸アルキル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル及び他のアクリル酸アルキル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル及び他のメタクリル酸アルキル、アルファクロロアクリル酸メチル、スチレン、トリクロロエチレン、ビニルエーテル（ビニルエチルエーテル、ビニルクロロエチルエーテル、及びビニルフェニルエーテルなど）、ビニルケトン（ビニルメチルケトン及びビニルフェニルケトンなど）、1-フルオロ-2-クロロエチレン、アクリロニトリル、クロロアクリロニトリル、二酢酸アリリデン及び二酢酸クロロアリリデンなどである。典型的なコポリマーには、塩化ビニル-酢酸ビニル（96：4、商品名 VYNW として市販される）、塩化ビニル-酢酸ビニル（87：13）、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸（86：13：1）、塩化ビニル-塩化ビニリデン（95：5）、塩化ビニル-フマル酸ジエチル（95：5）、及び塩化ビニル-アクリル酸 2-エチルヘキシル（80：20）が含まれる。

【0007】

塩化ビニルポリマーは、本発明の組成物の大部分を構成する。したがって、それらは、本発明の無発泡組成物の全重量の約 70 wt %～約 95 wt % に等しい。

【0008】

発泡剤は、PVC を発泡するのに通常用いられるもののいかなる一種又は混合物であってもよい。これには、アゾビスホルムアミド（通常、アゾジカルボンアミドとしても知られる）、5-フェニルテトラゾル、ベンゼンスルホニルヒドラジド、クエン酸、重炭酸ナトリウム、及びそれらの混合物が含まれる。発泡剤の濃度は、典型的には、泡形成前の全組成物の約 0.1～約 5.0 wt % である。

【0009】

本発明の発泡剤活性化剤は、錫化合物を含む。これには、ジブチル酸化錫及びマレイン酸錫が含まれるがこれらに限定されることはない。活性化剤は、窒素含有、二酸化炭素含有、及び他の分解型発泡剤が、より早く分解し、かつより多くのガスを生成するのに資する。活性化剤は、発泡剤の分解温度を下げ、並びに発泡剤のより完全な分解をもたらす。発泡剤活性化剤の効果は、それが、塩化ビニルポリマーへ、水溶液として添加されるか、安定化剤パッケージの一部としてか、潤滑剤パッケージの一部としてか、又は添加剤パッケージの一部としてかどうかには無関係である。種々の従来の成形及び押出成形技術は、本発明の硬質発泡塩化ビニルポリマーを、パイプ又はいかなる所望の形材、もしくはシートに形成するのに用いられてもよい。

【0010】

適切な活性化剤の例には、モノカルボン酸の錫塩、及び有機錫安定化剤が含まれる。これらの有機錫安定化剤の例には、限定することなく：ジラウリン酸ジブチル錫、マレイン酸ジブチル錫、マレイン酸ジ（n-オクチル）錫、ジブチル錫ビス（ラウリルメルカプチド）、ジブチル錫、S，S-ビス（イソオクチルチオグリコエート）、ジブチル錫β-メルカプトプロプリオネート、ジ-n-オクチル錫 S，S-ビス（イソオクチルチオグリコレート）、ジブチリン酸化錫、ジブチルジラウリン酸錫、ジ-n-オクチル錫β-メルカプトプロプリオネート、無水マレイン酸、ステアリルアルコール、水、及びジブチル酸化錫の反応生成物、並びにそれらの混合物が含まれる。

活性化剤は、活性化を引き起こすのに有用ないかなる量で含まれてもよい。一般に、活性化剤としてのみ資する場合には、活性化剤約 0.001～5 wt % が、化学発泡剤及び発泡剤活性化剤を含む化学発泡剤組成物中に含まれてもよい。しかし、錫安定化剤及び活性化剤の組合せとして資する場合には、活性化剤は、発泡剤組成物の約 0.01 wt %～10 wt % の濃度で用いることができる。発泡剤組成物は、全 PVC 組成物の約 0.1 wt %～10 wt % の濃度で用いることができる。別に、活性化剤／安定化剤は、約 0.1～10.0 部／PVC 樹脂 100 部（phr）、典型的に 2～3 phr 範囲の濃度で、PVC 樹脂と直接組合せることができる。活性化剤粒子は、約 5 ミクロン～約 500 ミクロ

10

20

30

40

50

ンのサイズ範囲であることができ、約10～100の粒子サイズ範囲が好ましい。

【0011】

典型的なマレイン酸錫物質は、ステアリルアルコール及び化学量論超過量の無水マレイン酸の反応を経て調製することができる。反応生成物は、次いで、化学量論超過量のジブチル酸化錫と反応されて、幾分、マレイン酸錫物質を含む反応生成物が提供される。これは、さらなる処理をすることなく用いることができる。

【0012】

塩化ビニルポリマー発泡組成物には、典型的には、無発泡組成物中の安定化剤約0.1～約10wt%が含まれる。それらは、適切なミル又はミキサー中での混合、もしくは組成物全体に安定化剤の均一な分散をもたらすいかなる他の周知の方法にもよって、組成物中に組込まれてもよい。

10

【0013】

発泡剤及び活性化剤組成物に加えて、本発明の塩化ビニルポリマー組成物は、ポリマーの抗酸化、防炎、及び耐衝撃性を増大する目的の添加剤を含んでもよい。着色剤、充填剤、染料、紫外線吸収剤などがまた、存在してもよい。潤滑剤及びアクリル樹脂などの従来のプロセス助剤がまた、存在し得る。

【0014】

アクリル樹脂は、プロセス助剤として塩化ビニルポリマー発泡組成物中で用いられて、溶融弾性及び強度が向上され、処理中の気泡構造の破壊が防止される。アクリル樹脂の量は、約2～約18部／塩化ビニルポリマー100部で変動することができる。アクリル樹脂の分子量は、300,000～7,500,000の範囲であってもよいが、より高分子量を有するものが好ましく、分子量3,000,000以上を有する樹脂が特に好ましい。

20

【0015】

酸化防止剤は、本発明の塩化ビニルポリマー発泡組成物中に用いられてもよい。典型的な酸化防止剤には、フェノールが含まれる。特には、ヒドロキシル基をもつ炭素原子に隣接する位置が、アルキル基を置換基として含むものである。このアルキル基が立体的に嵩大であるフェノール（例えば、三級ブチル基）が好ましい。

【0016】

少量（通常0.3%以下）の金属離型剤（酸化ポリエチレンなど）がまた、本発明の塩化ビニルポリマー発泡組成物中に含まれ得る。

30

【0017】

高分子量プロセス助剤が、発泡性組成物中に含まれてもよい。高分子量プロセス助剤は、押出成形機内に形成されるポリマー溶融へ溶融弾性又は溶融強度を、及び押出成形中の発泡セル壁の高い保全性を提供するために用いられる。高分子量プロセス助剤は、アクリルプロセス助剤、又はスチレン及びアクリロニトリルのコポリマーであることができる。適切な高分子量プロセス助剤には、当分野で知られる高分子量プロセス助剤が含まれる。本発明で用いることができるアクリルプロセス助剤には、重量平均分子量1,000,000超を有する熱可塑性ポリメチルメタクリレートホモ又はコポリマー；ガラス転移温度60℃超及び希薄溶液粘度1.5超（メチルエチルケトン中濃度4%で測定される）を有するスチレン及びアクリロニトリルの硬質ガラス質コポリマーが含まれる。前記スチレン50%超及び前記ニトリル10～40%を含むスチレン及び不飽和ニトリルのコポリマーは、スチレンアクリロニトリルプロセス助剤の例である。好ましくは、スチレンアクリロニトリルコポリマー10部が、組成物／PVCポリマー100部へ添加される。適切なアクリルプロセス助剤の例には、ポリ（メチルメタクリレート）が含まれる。一般に、PVC100部あたり約2～約20部のアクリルプロセス助剤が添加される。

40

【0018】

発泡性組成物には、好ましくは、当業者に知られる潤滑剤又は潤滑剤混合物が含まれる。適切な潤滑剤には、例えば、種々の炭化水素（パラフィン；パラフィン油；低分子量ポリエチレン；酸化ポリエチレン；アミドワックス；脂肪酸の金属塩；脂肪酸（ステアリン

50

酸ブチルなど)のエステル;脂肪アルコール(セチル、ステアリル、又はオクタデシルアルコールなど);金属石鹼(オレイン酸のカルシウム又は亜鉛塩など);有機酸の脂肪アミド;ポリオールエステル(モノステアリン酸グリセロール、ジステアリン酸ヘキサグリセロールなど)、並びにそれらの混合物などが含まれる。用いられるべき可能な脂肪酸の例には、限定されることなく、ステアリン酸及びステアリン酸カルシウムが含まれる。有機酸の脂肪アミドの例には、ステアラミド及びエチレンビスステアラミドが含まれる。数種の潤滑剤が、無数の変種で組合せられることから、潤滑剤の全量は、用途全体で異なってもよい。特定の潤滑剤組成物の最適化は、本発明の領域の範囲内ではなく、当業者によって容易に決定され得る。一般に、潤滑剤約1〜約10部が、発泡性組成物/PVCポリマー100部へ添加される。

10

【0019】

発泡性組成物には、好ましくは、金属離型剤が含まれる。金属離型剤の例は、メタクリル酸メチル、スチレン、及びアクリル酸ブチルのターポリマーである。好ましくは、このターポリマー2.0部/PVCポリマー100部が、潤滑剤へ添加される。

【0020】

加えて、PVC又はPVC発泡生成物のいずれかの処理を高めるのに有用な強化成分が、発泡性組成物中に含まれ得る。これらには、例えば、限定されることなく、着色料(二酸化チタン、カーボンブラック、及び酸化鉄など)、充填剤(炭酸カルシウム、シリカ、タルク等など)、補強剤(ガラス繊維及び黒鉛繊維、もしくはガラス球、他のプロセス助剤、衝撃改質剤、並びに合金化ポリマーなど)、酸化防止剤、静電防止剤が含まれる。これらの強化成分は、意図される目的に効果的な量で添加することができる。量及び使用法は、当業者の範囲内であり、本発明の要素とはならない。

20

【実施例】

【0021】

実施例1

PVC発泡体配合物を、高強度混合装置を用いてブレンドし、次いで冷却し周囲温度で完全平衡させた。配合物を、次いで、Cincinnati Milacron(商品名)円錐型二軸スクリュウ押出成形装置(長さ/直径比22/1を有し、8インチの広幅ジャケット付シートダイを用いる)で処理した。ペレット化化学発泡剤を、押出成形装置の供給口へ、校正された重量フィーダーを通して添加した。ダイからは、PVC溶融物を、自由に膨張/発泡させた。これは、普通、「自由発泡」押出成形プロセスと呼ばれる。発泡シートを、三つの冷却ロールを通して、発泡体にスキン型表面が与えられた。そこから、発泡体を、ローラー台上を通しながら、空気冷却した。最後に、発泡体は、プラーへ届いた。これは、定速で運転され、カッティング台へ続いた。発泡体を、表1に述べられる条件を用いて押出成形した。

30

【0022】

【表 1】

表1

バレル域(°F)	1	355
	2	355
	3	375
	4	375
アダプター域(°F)	1	362
	2	362
ダイ域(°F)	3-エッジ	360
	4-サイド	360
	5-センター	345
	6-サイド	360
スクリー油(°F)		355
ダイジャケット(°F)		350
スクリーRPM		25
ダイギャップ(インチ)		0.260
ロールスタック温度(°F)		95
ライン速度(フィート/分)		1.5

10

20

【0023】

試験された配合物を、表2に列記する。各グループについては、配合物は、活性化剤及び安定化剤を除いて類似している。試験は、試験された範囲内の錫安定化剤の濃度は、統計的に、ここで測定されたキーパラメーターに悪影響を及ぼさないことを示している。すなわち、発泡体の比重及びシート厚である。押出成形の結果は、マレイン酸錫安定化剤／活性化剤及び酸化錫活性化剤は、比重及びシート厚に対して有利な効果を有することを示している。

30

【0024】

【表 2】

表 2

処方	運転 #	グループ 1			グループ 2		グループ 3		グループ 4	
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
PVC	K-57樹脂	開始*	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
潤滑油	ステアリン酸カルシウム	66 C*	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	1.30	1.30
	165MPワックス	66 C	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	酸化ポリエチレン	66 C	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
安定化剤/ 活性化剤	メチル錫安定化剤	開始	3.00	-	-	-	3.00	-	-	2.00
	ブチル錫安定化剤	開始	-	2.14	-	2.14	-	2.14	-	3.20
	マレイン酸錫安定化剤/活性化剤	開始	-	-	3.00	-	-	-	3.00	-
	酸化錫活性化剤	98 C	-	0.50	-	-	0.50	-	-	0.50
アクリル	高MWアクリルプロセス助剤	72 C	10.00	10.00	10.00	7.00	7.00	7.00	10.00	7.00
	低MWアクリルプロセス助剤	72 C	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
CaCO ₃	名目0.7μm粒子サイズ	88 C	5.00	5.00	5.00	-	-	5.00	5.00	-
	名目0.07μm粒子サイズ	88 C	-	-	-	5.00	5.00	-	-	5.00
二酸化チタン		98 C	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
ペレット化CBA(名目phr)	オンライン		0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.65	0.65	0.65
結果	比重/水(ASTM D792)		0.734	0.661	0.610	0.705	0.707	0.783	0.679	0.799
	シート厚	インチ	0.724	0.762	0.791	0.691	0.708	0.687	0.781	0.646

* 高強度ブレンダーへの添加温度

10

20

【0025】

実施例 2

錫活性化剤の効果を、ガス収率試験により試験した。ガス収率試験は、化学発泡剤（CBA）産業分野における普通の試験である。それは、CBA生成物によって発生されるガス量、及びガスが発生し始める温度（普通には、活性化温度と呼ばれる）を測定するのに用いられる。この試験においては、異なる充填量の錫活性化剤が、ニートな発熱化学発泡剤、アゾジカルボンアミド（CAS # 123-77-3）と混合される。十分に混合された試料を、ガス収率分析装置の試料バイアルに入れた。この機器は、バイアルを一定速度で加熱し、一方試料温度、及び試料からのガス発生が、連続的に追跡された。

【0026】

30

次の表 3 に示されるように、対照に比較して、マレイン酸錫及び酸化錫はいずれも、CBAの活性化温度の減少に対して、明らかな効果を有する。

【0027】

【表 3】

表 3

名目 粒子サイズ	組成物			活性化温度	
	% マレイン 酸錫	% 酸化錫	% 単味アソ	活性化温度	
	100 ミクロン	100-200 ミクロン		℃	デルタ vs. 対照
対照	0%		100	204	N/A
	0.5%		99.5%	187	(17)
	1.0%		99.0%	182	(22)
	5.0%		95.0%	183	(21)
	10.0%		90.0%	183	(21)
		0.5%	99.5%	170	(34)
		1.0%	99.0%	165	(39)
		5.0%	95.0%	165	(39)
		10.0%	90.0%	165	(39)
	5.0%	5.0%	90.0%	177	(27)

10

【0028】

この現象はまた、より小さな粒子サイズの酸化錫が試験された際に観察された。表 4 に示されるように、酸化錫は、種々の粒子サイズに亘って、効果的な C B A 活性化剤として機能する。

20

【0029】

【表 4】

表 4

名目 粒子サイズ	組成物		活性化温度	
	% 錫 B- 精密 PSD	% 単味アソ	活性化温度	
	D_{50} =12 μ m		℃	デルタ vs. 標準
対照	0.00%	100.00%	203	N/A
	0.05%	99.95%	185	(18)
	0.25%	99.75%	180	(23)
	0.50%	99.50%	174	(29)
	0.75%	99.25%	168	(35)
	1.00%	99.00%	166	(37)

30

【0030】

実施例 3

酸化錫を、化学発泡剤（C B A）組成物中に用いた。これには、別の活性化剤／発泡剤、オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド（O B S H、C A S # 8 0 - 5 1 - 3）が含まれた。本発明の錫活性化剤の使用は、より低濃度の別の活性化剤／発泡剤の使用を可能にしてもよい。これは、本質的に発熱性である。この C B A 組成物はまた、他の錫ベース安定化剤化合物、及びメチル錫メルカプチド（商業的に、T H E R M O L I T E（登録商標）1 6 1 として知られ、A r k e m a I n c . から入手可能である）を含む。本発明の酸化錫含有 C B A を、P V C 発泡押出成形検討で評価した。この検討では、それを、商業的に入手可能な発泡剤（O B S H 及びアゾジカルボンアミドを含む）に比較して、発泡

40

50

体の密度及び着色に対するその効果が決定された。

【0031】

PVC発泡体工業における一般的な問題は、発泡物の芯部の黄変である。これは、種々の理由による。これには、溶融発泡体からの自己発熱、発泡剤の発熱分解又は活性化剤の発熱分解からの熱、及び発泡剤分解の副生物が含まれる。発泡剤の分解が、より低温で活性化する場合には、一つの可能な結果は、PCV溶融の発熱加熱の減少、及びPVC物の白色度を向上する潜在性であろう。また、錫ベース活性化剤が、発熱性活性化剤／発泡剤の低減を可能にする場合には、一つの可能な結果は、PVC溶融の発熱加熱の減少、及び活性化剤／発泡剤の分解副生物の減少であろう。これは、PVC物の白色度を向上する潜在性を有し得るであろう。

10

【0032】

表5は、用いられたPVC発泡配合物を記載する。配合物を、Cincinnati Milacron円錐型二軸スクリュウ押出成形装置（実施例1に上記される）で処理した。数種のペレット化CBAを試験した。それらを、押出成形装置の供給口へ、較正された容積フィーダーを通して添加した。ペレット化CBAを、添加して、一定のCBAガス収率が、PVC発泡体内に確保された。発泡体を、表6に述べられる条件を用いて押出成形した。

【0033】

【表5】

表5

20

成分	phr
RPVC樹脂(K-57)	100.0
メチル錫熱安定化剤	2.0
ステアリン酸カルシウム	0.7
165MPワックス	1.0
酸化ポリエチレン	0.2
高MWアクリルプロセス助剤	8.0
低MWアクリルプロセス助剤	2.0
CaCO ₃ -超細粒、処理	5.0
二酸化チタン	4.0

30

【0034】

【表 6】

表 6

パレル域(°F)	1	355
	2	355
	3	375
	4	375
アダプター域(°F)	1	362
	2	362
ダイ域(°F)	3-エッジ	360
	4-サイド	355
	5-センター	359
	6-サイド	355
スクリー油(°F)		355
ダイジャケット油(°F)		348
スクリーRPM		25
%スクリーフィル		75%
ダイギャップ(インチ)		0.260
ロールスタック温度(°F)		97
ライン速度(フィート/分)		1.5
減圧(インチ Hg)		28

【0035】

酸化錫含有CBAのPVC発泡処理は、他CBAと類似であった。加えて、酸化錫含有CBAを用いて製造された発泡体の発泡体密度値は、他のCBAを用いて製造された発泡体に類似であった。厚手のPVC発泡体試料の徐冷却を模擬するために、各PVC発泡体ロットの数種の試料を、一定温度190℃で保持された実験室オープン中に入れた。これは、PVC発泡体の処理温度を近似する。次いで、15分毎に、各PVC発泡体ロットの一試料を、取り出した。酸化錫含有CBAは、例示的には、着色を低減するのに良好に機能した。これは、表7に示される試料の色相読み値で明示された。表7から、本発明の酸化錫組成物は対照組成物と比較して、白色度は、より高く（より高いハンター（Hunter）L値）、初期の黄色度は、より低く（より低いハンターB値）、色相変化全体は、少ない（より低いデルタE）。

【0036】

10

20

30

【表 7】

表 7

	対照	酸化錫 CBA	対照－ 繰返し
ハンター L 値			
開始	89.16	89.97	89.63
15分	89.73	89.52	90.00
30分	88.83	89.98	88.39
45分	86.83	89.31	76.57
60分	71.53	87.09	63.33
75分	61.28	76.73	54.01
90分	55.68	72.57	51.58

ハンター B 値

開始	4.90	4.23	3.74
15分	6.56	5.01	5.85
30分	9.50	8.11	8.53
45分	13.80	10.26	13.37
60分	13.68	13.83	13.41
75分	13.24	17.75	12.94
90分	12.74	17.33	12.15

全色相変化－デルタE

開始	0.00	0.00	0.00
15分	1.84	0.95	2.15
30分	4.61	3.96	5.09
45分	9.34	6.23	16.50
60分	19.73	10.13	28.06
75分	29.13	18.95	37.04
90分	34.75	21.88	39.40

【 0 0 3 7 】

本発明は、特定の実施形態自体に関して記載されているものの、多数の他の形態及び本発明の修正が、当業者に明らかであろうことは明白である。添付される請求及び本発明は、一般に、本発明の真の精神及び範囲の入るような全ての明白な形態及び修正を包含すると解釈されるべきである。

【手続補正書】

【提出日】平成23年3月22日(2011.3.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬質発泡塩化ビニルポリマーを調製するための組成物であって、

a. 少なくとも 1 つの塩化ビニルホモポリマー、若しくは塩化ビニル及び少なくとも 1 つのエチレン系不飽和モノマーの重合単位を含むコポリマー、又はそれらの混合物、並びに

b. 発泡剤組成物を含む組成物であり、前記発泡剤組成物は、

(i) 少なくとも 1 つの発泡剤、及び

(ii) ジブチル酸化錫、マレイン酸錫及びそれらの混合物からなる群から選択される錫化合物を含む少なくとも 1 つの発泡剤活性化剤を含む、組成物。

【請求項 2】

前記塩化ビニルホモポリマー 若しくは塩化ビニルコポリマー、又はそれらの混合物は、

前記組成物の 70 wt % ~ 95 wt % を構成する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記発泡剤は、アゾビスホルムアミド、5-フェニルテトラゾル、ベンゼンスルホニルヒドラジド、クエン酸、重炭酸ナトリウム、及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記発泡剤は、前記組成物の 0.1 wt % ~ 10.0 wt % を構成する請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記発泡剤活性化剤は、ジラウリン酸ジブチル錫、マレイン酸ジブチル錫、マレイン酸ジ(n-オクチル)錫、ジブチル錫ビス(ラウリルメルカプチド)、ジブチル錫、S, S-ビス(イソオクチルチオグリコエート)、ジブチル錫β-メルカプトプロプリオネート、ジ-n-オクチル錫 S, S-ビス(イソオクチルチオグリコレート)、ジブチリン(dibutyltin)酸化錫、ジブチルジラウリン酸錫、ジ-n-オクチル錫β-メルカプトプロプリオネート、及び無水マレイン酸、ステアリルアルコール、水、ジブチル酸化錫の反応生成物、並びにそれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記発泡剤活性化剤は、前記発泡剤組成物の 0.01 wt % ~ 10 wt % を構成する請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記発泡剤活性化剤の粒子サイズは、5 ミクロン ~ 500 ミクロン の範囲である請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記発泡剤活性化剤の粒子サイズは、10 ミクロン ~ 100 ミクロン の範囲である請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

塩化ビニルホモポリマー 若しくは塩化ビニルコポリマー、又はそれらの混合物 100 部あたり 2 部 ~ 18 部 のアクリル樹脂を更に含む請求項 1 ~ 8 いずれか 1 項 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記発泡剤活性化剤は、塩化ビニルホモポリマー 若しくは塩化ビニルコポリマー、又はそれらの混合物 100 部あたり 0.1 部 ~ 10 部 の割合で含まれる請求項 1 ~ 9 いずれか 1 項 に記載の組成物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 09/57098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C08J 9/00 (2009.01) USPC - 521/85 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - C08J 9/00 (2009.01) USPC - 521/85 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 521/85, 91, 92; 428/319.7, 319.3 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PubWEST (PGPB; USPT; EPAB; JPAB); Google; Google Scholar Search Terms Used: vinyl chloride polymer, polyvinyl chloride, rigid, cellular, monomer, homopolymer, copolymer, blowing agent, blowing agent activator, activator, dibutyl tin oxide, tin maleates, azobisformamide, 5-phenyl tetrazole, benzene sulfonyl hydrazide, micron		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,866,625 A (BEEKMAN, et al.) 02 February 1999 (02.02.1999) col 1, ln 6-7, 40-44, 48-49, 55-58; col 2, ln 4-12, 19-34; col 3, ln 9-15, 32-35, 37-40, 47-50; col 4, ln 5-14, 63-64; col 5, ln 28-36; col 6, ln 23-27, 46-58; col 7, ln 7-12, 46-49	1-10
A	US 6,348,512 B1 (ADRIANI) 19 February 2002 (19.02.2002)	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 October 2009 (20.10.2009)		Date of mailing of the international search report 29 OCT 2009
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

フロントページの続き

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

Fターム(参考) 4F074 AA35 AD18 AG20 BA19 BC13 CA22 CC22X DA35
4J002 BD031 DE206 EF076 EG047 EQ016 EQ026 EV266 EZ017 EZ037 EZ047
FD326