

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6064035号
(P6064035)

(45) 発行日 平成29年1月18日 (2017. 1. 18)

(24) 登録日 平成28年12月22日 (2016. 12. 22)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 101/00 (2006.01)
 CO8K 5/1535 (2006.01)
 CO8K 5/10 (2006.01)
 CO8J 3/20 (2006.01)

CO8L 101/00
 CO8K 5/1535
 CO8K 5/10
 CO8J 3/20 CERZ
 CO8J 3/20 CEZ

請求項の数 20 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-509475 (P2015-509475)
 (86) (22) 出願日 平成25年5月2日 (2013. 5. 2)
 (65) 公表番号 特表2015-516009 (P2015-516009A)
 (43) 公表日 平成27年6月4日 (2015. 6. 4)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2013/050967
 (87) 国際公開番号 W02013/164545
 (87) 国際公開日 平成25年11月7日 (2013. 11. 7)
 審査請求日 平成27年4月16日 (2015. 4. 16)
 (31) 優先権主張番号 1254086
 (32) 優先日 平成24年5月3日 (2012. 5. 3)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 591169401
 ロケット フレール
 ROQUETTE FRERES
 フランス国、エフ-62136 レストロ
 ン、リュ・デ・ラ・オート・ロジュ 1
 (74) 代理人 100090398
 弁理士 大淵 美千栄
 (74) 代理人 100090387
 弁理士 布施 行夫
 (72) 発明者 ティエリ・フェロン
 フランス・F-62232・フキエール・
 レ・ベチューヌ・リュ・ポール・ヴィノ・
 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低分子量を有する 1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステルのエステルをベースとするゲル化促進剤を含んでなる可塑剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成物であって、(A) と (B) の総重量に対して：

少なくとも 1 種の 1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステル (A) であって、前記エステル (A) のモル質量が $255 \sim 345 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ の範囲であり、イソソルビド、イソマンニド並びにイソイジドのモノエステルおよびジエステルから選択されるエステル (A) を 0.1 重量% ~ 99 重量% と、

少なくとも 1 種の化合物 (B) であって、前記化合物 (B) の前記モル質量が $345 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きく、以下、

イソソルビド、イソマンニド並びにイソイジドのモノエステルおよびジエステルから選択される 1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステルであって、前記 1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステルのエステル基は、1 ~ 24 個の炭素原子を含んでなる基である 1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステル；

シクロヘキサノポリカルボン酸のエステル；

フタル酸のエステル；

グリセロールエステルから選択される化合物 (B) を 1% ~ 99.9 重量% とを含んでなる組成物。

【請求項 2】

前記 1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステル (A) のエステル基が、2 ~ 8 個の炭素原子を含んでなる基である請求項 1 に記載の組成物。

10

20

【請求項 3】

前記エステル（A）のエステル基が、アルキル基である請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記エステル（A）が、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジブプロピオネート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロ - ヘキシトールジブチレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジイソブチレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジバレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジイソバレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジヘキサノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールブプロピオネートブチレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールブプロピオネートイソブチレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールブプロピオネートバレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールブプロピオネートイソバレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールブプロピオネートヘキサノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールブチレートイソブチレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールブチレートバレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールブチレートイソバレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールブチレートヘキサノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールイソブチレートバレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールイソブチレートイソバレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールイソブチレートヘキサノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールバレートヘキサノエートおよび 1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールイソバレートヘキサノエートから選択される請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記エステル（A）が、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジバレートまたは 1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジヘキサノエートである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記 1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステル（A）が、イソソルビドエステルである請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記化合物（B）が、シクロヘキサンポリカルボン酸の 1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジエステルまたはエステルである請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記化合物（B）が、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジエステルである請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

（A）の量が、（A）と（B）の総重量の、0.5 ~ 50 % の範囲である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

ポリマー粉末のブレンドと請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物のブレンドとを含んでなるポリマーペースト。

【請求項 11】

ポリマーを可塑化する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物の使用。

【請求項 12】

前記ポリマーが、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、セルロースポリマー、デンプン、アクリルポリマー、ポリアセタートおよびポリアミドまたはこれらのポリマーのブレンドから選択される請求項 10 に記載のペースト。

【請求項 13】

前記ポリマーが、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、セルロースポリマー

、デンプン、アクリルポリマー、ポリアセタートおよびポリアミドまたはこれらのポリマーのブレンドから選択される請求項 1 1 に記載の使用。

【請求項 1 4】

可塑化ポリマー組成物をベースとする物品を製造する方法であって、前記可塑化ポリマー組成物が、ポリマー（C）と、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の成分（A）および（B）を含んでなり、前記方法が、

前記エステル（A）、前記化合物（B）および前記ポリマー（C）を選択する段階と；前記成分（A）、（B）および（C）をミキサーシステムに導入する段階であって、（A）および（B）の量が、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の比率で導入される段階と；

前記成分（A）、（B）および（C）を混合する段階と；

このブレンドを加熱する段階と；

前記ブレンドを物品の形態に賦形する段階；と

最後に、可塑化ポリマー組成物を含んでなる前記物品を回収する段階と；

を備え、

前記成分（A）、（B）および（C）を前記ミキサーに導入する前記段階が、別々にまたは成分のブレンドにより、かつ同時にまたは続いて実行されることが可能であり；

前記混合する段階および加熱する段階が、同時にまたは続いて実行されることが可能である方法。

【請求項 1 5】

前記ブレンドする段階が、熱機械的にブレンドする段階であり、前記熱機械的にブレンドする段階のミキサーシステムが、熱可塑性物質用のミキサーである請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記賦形する段階が、カレンダー加工する段階である請求項 1 4 または 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記成分（A）、（B）および（C）をブレンドする前記段階が、ポリマーペーストを形成するために実行され；

前記賦形する段階が、予備成形した物品を形成するために、このポリマーペーストをコーティング、浸漬、流し込みまたは回転成形する段階であり；

前記加熱する段階が、前記の予備成形した物品を硬化する段階であり、前記物品を形成するために、前記賦形する段階中もしくは後に行われることが可能であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の前記物品を製造する方法。

【請求項 1 8】

前記賦形する段階が、支持体上にコーティングする段階であり、かつ前記加熱する段階が、前記コーティング段階の後に行われる硬化する段階であることを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記ポリマーが、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、セルロースポリマー、デンプン、アクリルポリマー、ポリアセタートおよびポリアミド並びにこれらのポリマーのブレンドから選択されることを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 2 0】

前記成分（A）、（B）および（C）が、（A）と（B）の合計が、ポリマー（C）1 0 0 部当たり 1 ～ 9 0 0 部の（A）および（B）の範囲であるような重量比率で、前記ミキサーシステムに導入されることを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

10

20

30

40

50

本発明の対象は、ポリマー用の可塑剤として使用され、少なくとも１種の１，４：３，６－ジアンヒドロヘキシトールエステルと、可塑剤としての役割を有する第二化合物とを含んでなる組成物である。本発明の別の態様は、ポリマーのゲル化促進剤としての、この１，４：３，６－ジアンヒドロヘキシトールエステルの使用に関する。

【背景技術】

【０００２】

合成ポリマーの使用は、それらの多くの利点のため、前世紀から非常に多くの用途に広く及んでいる。

【０００３】

しかしながら、これらのポリマーは、欠点（具体的には、それらの機械的性質における欠点等）を呈する可能性があり、そのことにより、使用に不十分な場合もある。例えば、これらのポリマーは、周囲温度で非常に低い破断点伸びを呈することもあり、或いはあまり良好でない耐衝撃性であることもある。

【０００４】

さらに、特にコーティング様式または同様にカレンダー加工においての変換プロセスにおいて、これらのポリマーを採用できるようにするために、熔融相でのこれらのポリマーの挙動を改善する必要がある場合もある。つまり、正しく変換されることができるよう、ポリマーが、その融点もしくはゲル化温度を超えてしまうことが必要であり、従って、このゲル状態で賦形方法に適した粘性を呈することが必要である。

【０００５】

これらのポリマーをさらに様々な用途に使用できるようにするために、例えばこれらのポリマーをさらに可撓性にさせるもしくはさらに耐衝撃性にさせるために、或いはこれらのポリマーにさらに柔らかな外観を持たせるために、これらのポリマーの特性を改善することが同様に必要である。

【０００６】

この改善のために、これらのポリマーを「可塑剤」とブレンドすることができる。

【０００７】

「可塑剤」は、ポリマーと十分な分量でブレンドされた場合に前記ポリマーのガラス遷移温度を低下させる役割を有する任意の生成物を意味すると理解されている。

【０００８】

ポリマーのガラス遷移温度を下げることにより、ポリマーの可撓性が増大し、この可塑化ポリマーの機械的性質が改善される。このように、可塑剤をポリマー組成物に添加することにより、ヤング率の低下、破壊応力の低下、および／または破断歪の増大が、通常観察される。

【０００９】

ポリマーのこれらの改善された特性により、ポリマーは、その後、さらに様々な用途（例えば、可撓性シートまたは可撓性薄膜）に使用できるようになる。

【００１０】

プラスチックを処理するプロセス中に、可塑剤は、通常、ポリマーとブレンドされて、ポリマーの軟化温度の低下を可能にする。

【００１１】

この混合は、様々な処理方法により実施されることが可能である。

【００１２】

ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）の場合は、例えば、ポリマーは、熱可塑性材料を変換するための様々な技術により、特に、プラスチック系の方法による押出により、カレンダー加工により、もしくはコーティング法によっても物品に変換されることが可能である。

【００１３】

この熱可塑性ブレンドを得るために、温度という形でおよび機械的エネルギーという形でこの系にエネルギーを導入することにより、ＰＶＣを可塑剤とブレンドする。押出もしくは混練の場合、このブレンドは、閉鎖系で実施される。ロール上でのブレンドの場合、

10

20

30

40

50

このブレンドは、開放系で実施される。続いて、ポリマーは、例えば熱成形加工、もしくはカレンダー加工によって賦形されることが可能である。通常、ドライブレンド段階は、熱機械的ブレンド段階の前に実施される。

【0014】

プラスチック法に基づいて、通常、ブレンドを実施してPVCペーストを形成し、続いてコーティングもしくは成形段階（その段階において、部品を形成するためにペーストを炉中で加熱する）により、このペーストを賦形する。

【0015】

いかなるプロセスであろうとも、ポリマーが申し分なく賦形されて、それ故に、最終のプロセスで形成される物品が良好な特性を有するように取り計らうために、ポリマーを正しく溶解してゲル化することが必要である。

10

【0016】

PVCから出発する熱可塑性ブレンドを生成するこれらの全ての方法で、通常、フタル酸エステル族の可塑剤が使用される。それらは、今もなお極めて一般的にジオクチルフタレートもしくはジイソノニルフタレートである。これらの可塑剤は、ポリマーを可塑化するのに非常に効果的であり、市販で比較的安価に容易に入手される。

【0017】

しかしながら、フタレートの毒性の問題が生じたことで、他の可塑剤（例、シクロヘキサンポリカルボン酸およびその誘導体等）も、近年に開発されており、それらは、国際公開第00/78853号パンフレットおよび国際公開第99/32427号パンフレットの題材を形成している。

20

【0018】

例として、Hexamol（登録商標）商標の下でBASFによって販売されている、1,2-シクロヘキサジカルボン酸のジイソノニルエステルが挙げられてもよい。

【0019】

他の可塑剤として、グリセロールエステル誘導体（例、グリセロールおよびカスター油から得られ、Daniscoより販売されているGrinsted（登録商標）等）も挙げられてもよい。これらの可塑剤は、バイオ由来の生成物から得られるという利点を呈する。

【0020】

30

ポリマーための可塑剤として1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトール誘導体の使用は、国際公開第99/45060号パンフレットに既に記載されている。これらの誘導体は、フタレートの毒性の問題を呈していない。さらに、これらの可塑剤は少なくとも部分的にバイオ由来であるとする利点を呈する。

【0021】

これらの誘導体で可塑化したポリマーの機械的性質は、優れており、フタレート系の可塑剤で得られたポリマーと同様である。

【0022】

これらの誘導体の調査研究に関連して、出願人は、これらの化合物のうちのいくつかは、ポリマーを比較的ゆっくり可塑化し、それにより、ポリマーを賦形するのにさらに大きな熱機械エネルギーを使用することが必要となるという欠点を呈することを見出した。これは、変換時間の長さに係わり、その結果、生産性の損失も伴う。

40

【0023】

これと同一の問題が、前述のフタル酸エステル、シクロヘキサンポリカルボン酸誘導体およびグリセロールエステル誘導体を可塑剤として使用する場合に同様に観察される。低速度の可塑化というこの問題に対応するために、処理プロセスにおいて可塑化促進剤としても公知の、当業者には急速融和剤（fast fuser）の用語で公知のゲル化促進剤を通常用いる。これらの化合物は、通常、処理プロセスにおいて可塑剤と共に用いられる。

【0024】

50

いかなる理論に拘束されることなく、出願人は、物質がポリマーに敏速に浸透し、このポリマー鎖の間に侵入する事実により、ゲル化促進の効果を説明する。ポリマー分子の網を非常に敏速に「よりゆるく」させて、それが、迅速なゲル化と、ポリマー鎖間への可塑剤のより容易な導入を可能とし、それが、可塑化ポリマーをさらに迅速に生成する効果を有する。

【0025】

この方法の意義は、ポリマーがさらに速くおよび／またはさらに小さい熱機械エネルギーで変換されることが可能であることである。

【0026】

既知のゲル化促進剤の例として、ジイソブチルフタレート (DIBP)、トリアセチン、または市販製品の、Exxon Mobilによって販売されているJayflex (商標) MB10 (イソデシルモノベンゾエート)、またはFerroによって販売されているSantizer (登録商標) 9500 (2-エチルヘキシルモノベンゾエート) が挙げられる。

【0027】

これらの促進剤の一つの欠点は、それらの使用により、処理中に通常、揮発性有機化合物 (以下VOC) の比較的大きな放出をもたらすことである。

【0028】

これらの処理手順による製品の製造中に大量の揮発性物質が放出されるので、開放系のブレンド方式 (例、カレンダー加工法またはプラスチックのコーティング法等) を使用する
方法においてこの放出は、尚さらに増大される。

【0029】

さらに、通常使用されるゲル化促進剤がプラスチックから形成された物品の使用中に、形成された物品を外へ「移動する」傾向があることを観察することができる。それは、製品が滲出するとも言える。これは形成されたプラスチックのUV劣化と熱老化を加速する結果となり、それらの機械的性質を低下させる結果となる。このようにこの物品の表面は、汚染物質を放し、そのことが、物品が容器である場合に内容物がこれらの物質により汚染される場合、またはその物品が建物内部に、特に保育所や病院内に置かれる場合も、さらにいっそう問題となる。

【0030】

米国特許出願公開第2007/0027242号明細書は、可塑剤としてのフタレートのブレンドの使用を例において記載し、このブレンドは、フタル酸と7個の炭素原子を含んでなる飽和アルコールとのエステル ($362 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ に等しいモル質量を有する) と、さらにフタル酸と10個の炭素原子を含んでなる飽和アルコールとのエステル ($446 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ に等しいモル質量を有する) とを含んでなる。7個の炭素原子を含んでなる飽和アルコールから製造されるエステルは、ゲル化促進剤として用いられる。この組成物を推挙する利点は、ゲル化促進剤として最も普及している、例えばジブチルフタレートもしくはジイソブチルフタレートを含んでなる組成物と比べて不揮発性であることである。しかしながら、この可塑化ブレンドは、可塑化速度という点で完全に満足がいくというわけではない。さらに、出願人は、C₇フタル酸エステルは、フタレート以外の他のタイプの可塑剤 (例えば1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールのジエステルまたはシクロヘキサノポリカルボン酸のエステル) と組み合わせた場合、ゲル化促進剤としてあまり効果的ではないとさえ確認できている (実施例を参照のこと)。

【0031】

このように、これらの問題全てをできる限り解決することを可能にし、前述の特性においてかなり良好な妥協をなす、特定の化合物を用いる新規の方法を見出す必要性が依然として存在する。

【0032】

最後に、これらの可塑剤のうちのいくつかは、特にいくつかの1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトール誘導体は、およそ0の凝固点を有しうる。これらの可塑剤の保管中

10

20

30

40

50

、戸外であるために非常に低いマイナス温度で保管されることがあり、可塑剤が扱い難くなるにつれて、この凝固点が問題となり、まさにあまり容認できないこともある。

【 0 0 3 3 】

さらに不利な気候条件下でさえもこれらの可塑剤の保管を可能にするために、 -10 、まさに -15 までに達する温度で液体であり続ける、ポリマーを可塑化できる組成物を見出すことが必要である。

【 0 0 3 4 】

このように、新規の方法に加えて、前述の問題の全てをできるだけ解決することを可能にする新規の組成物を見出すことが必要な場合が多くある。

【 0 0 3 5 】

前述の様々な問題に対処する一方、非常に効率的にポリマーを可塑化することが可能であるこの特定の組成物の発見は、本出願人によるものである。

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 3 6 】

この可塑化組成物は、ゲル化促進剤として働く化合物 (A) と、可塑剤として働く化合物 (B) を含んでなる。

【 0 0 3 7 】

本発明の対象は、従って、
そのモル質量が $255 \sim 345 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ の範囲であり、イソソルビド、イソマンニド並びにイソイジドのモノエステルおよびジエステルから選択される少なくとも1種の1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステル (A) を $0.1 \text{ 重量} \% \sim 99 \text{ 重量} \%$ と ;
そのモル質量が $345 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きく、
シクロヘキサンポリカルボン酸のエステル、
フタル酸のエステル、
グリセロールエステル
から選択される少なくとも1種の化合物 (B) を $1 \text{ 重量} \% \sim 99.9 \text{ 重量} \%$ と
を含んでなる組成物である。

【 0 0 3 8 】

本発明に係る組成物、いくつかの代替形態に基づく組成物は、さらに、既知の可塑剤組成物よりも良好な耐寒性を呈する利点を有する。このことは、化合物 (B) が、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステルである場合の組成物に、特に該当する。

【 0 0 3 9 】

本発明は、さらに、ポリマー (C) を含んでなる可塑化ポリマー組成物と、本発明に係る (A) および (B) を含んでなる組成物とをベースとする物品の製造方法にも関する。
この方法は、以下の段階 :
エステル (A)、化合物 (B) およびポリマー (C) を選択する段階 ;
成分 (A)、(B) および (C) をミキサーシステムに導入する段階であって、(A) および (B) が、本発明の組成物において定義される比率で導入される段階 ;
成分 (A)、(B) および (C) を混合する段階 ;
このブレンドを加熱する段階 ;
ブレンドを物品の形態に賦形する段階 ;
最後に、可塑化ポリマー組成物を含んでなる前記物品を回収する段階 ;
を備え、成分 (A)、(B) および (C) をミキサーに導入する段階は、別々にでも成分のブレンドによってでも、並びに同時にでも続いてでも、実行されることが可能であり、混合する段階および加熱する段階は、同時にでも、続いてでも実行されることが可能である。

【 0 0 4 0 】

本発明は、ここで続いての記載において詳細に説明されるだろう。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】ポリ塩化ビニルとゲル化促進剤を含んでなるポリマーペーストの、温度の関数としての粘度の変化を示す。

【発明を実施するための形態】

【0042】

本発明に係る方法および組成物は、両方とも、化合物(A)および(B)を使用し、それをここで詳細に説明する。

【0043】

化合物(A)は、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールエステル(A)であり、そのモル質量は、255~345 g・mol⁻¹の範囲であり、イソソルビド、イソマンニドまたはイソイジドのモノエステルおよびジエステルから選択される。

10

【0044】

エステル(A)のエステル基は、(A)のモル質量が255~345 g・mol⁻¹の範囲であるように選択される。このエステル基は、カルボン酸から生成されることが可能であり、即ち、カルボン酸と1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールのアルコール官能基との反応により得られることが可能である。例えば、酸が吉草酸であるならば、そのエステル基は、バレレート基である。有利には、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールエステル基が2~8個の炭素原子を含んでなる基であり、即ち、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールと反応する酸は、2~8個の炭素原子を含んでなる。

20

【0045】

好ましくは、エステル(A)のエステル基は、アルキル基であり、即ちエステル(A)は、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールと1種もしくは複数の飽和モノカルボン酸との反応により得られる。アルキル基は、シクロアルキル、直鎖アルキルまたは分岐のアルキル基でありうる。アルキル基が、直鎖または分岐であるのが好ましく、直鎖であるのが非常に好ましい。

【0046】

このエステル(A)は、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールジプロピオネート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールジブチレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールジイソブチレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールジバレレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールジイソバレレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールジヘキサノエート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールプロピオネートブチレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールプロピオネートイソブチレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールプロピオネートバレレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールプロピオネートイソバレレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールプロピオネートヘキサノエート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールブチレートイソブチレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールブチレートバレレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールブチレートイソバレレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールブチレートヘキサノエート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールイソブチレートバレレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールイソブチレートイソバレレート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールイソブチレートヘキサノエート、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールバレレートヘキサノエートおよび1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールイソバレレートヘキサノエートから選択されることができる。

30

40

【0047】

非常に好ましくは、エステル(A)は、1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールジバレレートまたは1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールジヘキサノエート、好ましくは1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールジバレレートである。

【0048】

1,4:3,6-ジアンヒドロヘキシトールエステル(A)が、イソソルビドエステル

50

であるのが好ましい。

【0049】

これらのエステル、それらのエステル基がアルキル基であるエステルが、特にそれらの好適な代替形態において、特に効果的である。イソマンニド、イソイジドおよびイソソルビドは、それぞれマンニトール、イジトールおよびソルビトール（それら自体デンプンから得られる）から得られることが可能であるので、本発明に使用される1, 4:3, 6-ジアンヒドロヘキシトールエステルは、さらに、部分的にバイオ由来である利点を呈し、同様にバイオ由来である酸を使用するならば、全く完全にバイオ由来である利点を呈する。

【0050】

本発明に係る組成物は、少なくとも1種のエステル(A)を含んでなり、即ち前述のエステル(A)のブレンドを含んでなる。

【0051】

これらのエステルは、公知であり、1, 4:3, 6-ジアンヒドロヘキシトールと少なくとも1種のカルボン酸とのエステル化反応によって得られることが可能である。このカルボン酸は、エタン酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸およびオクタン酸でありうる。これらのエステルの合成は、例えば、既述の公報、国際公開第99/45060号パンフレットに公開されている。

【0052】

本発明に従って、化合物(B)は、そのモル質量が $345\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きい化合物であり、それらは、：

イソソルビド、イソマンニド並びにイソイジドのモノエステルおよびジエステルから選択される1, 4:3, 6-ジアンヒドロヘキシトールエステル、1~24個の炭素原子を含んでなる基、好ましくは6~12個の炭素原子を含んでなる基である1, 4:3, 6-ジアンヒドロヘキシトールエステル基；

シクロヘキサンポリカルボン酸のエステル；

フタル酸のエステル；

グリセロールエステル

から選択される。

【0053】

化合物(B)は、 $345\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きいモル質量を有するように、選択されなければならない。化合物(B)のモル質量は、例えば、 $350 \sim 1000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、好ましくは $390 \sim 600\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ の範囲でありうる。

【0054】

本発明に係る組成物は、少なくとも1種の化合物(B)を含んでなり、即ち、本発明において使用される化合物(B)のブレンドを含んでなることが可能である。

【0055】

化合物(B)が、1, 4:3, 6-ジ-アンヒドロヘキシトールジエステルまたはシクロヘキサンポリカルボン酸のエステルであるのが有利である。

【0056】

化合物(B)が1, 4:3, 6-ジアンヒドロヘキシトールジエステルである好適な代替形態に従って、1, 4:3, 6-ジアンヒドロヘキシトールエステル(B)が、イソソルビドエステルであるのが非常に好ましい。

【0057】

好ましくは、エステル(B)のエステル基が、アルキル基であり、即ちエステル(B)が、1, 4:3, 6-ジアンヒドロヘキシトールと1種または複数の飽和モノカルボン酸との反応により獲得される。アルキル基は、シクロアルキル、直鎖アルキルまたは分岐のアルキル基でありうる。アルキル基が直鎖または分岐であるのが好ましく、直鎖であるのが非常に好ましい。

【0058】

1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステルは、1つもしくは複数のエステル基は、1 ~ 24個の炭素原子を含んでなり、即ち、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールと反応する酸は、1 ~ 24個の炭素原子を含んでなる。1つもしくは複数のエステル基が、4 ~ 16個の炭素原子を含んでなり、好ましくは5 ~ 11個の炭素原子を含んでなり、例えば、6 ~ 12個の炭素原子、非常に好ましくは7 ~ 10個の炭素原子を含んでなるのが有利である。

【0059】

このエステル(B)は、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジヘプタノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジオクタノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジノナノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジウンデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジドデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールヘプタノエートヘキサノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールヘプタノエートオクタノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールヘプタノエートノナノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールヘプタノエートデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールヘプタノエートウンデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールヘプタノエートドデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールオクタノエートバレレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールオクタノエートイソバレレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールオクタノエートヘキサノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールオクタノエートノナノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールオクタノエートデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールオクタノエートウンデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールオクタノエートドデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールノナノエートブチレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールノナノエートバレレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールノナノエートイソバレレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールノナノエートヘキサノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールノナノエートデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールノナノエートウンデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールノナノエートドデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールデカノエートブチレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールデカノエートバレレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールデカノエートイソバレレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールデカノエートヘキサノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールデカノエートウンデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールデカノエートドデカノエート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールウンデカノエートブチレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールウンデカノエートバレレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールウンデカノエートイソバレレート、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールウンデカノエートヘキサノエートおよび1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールウンデカノエートドデカノエートから選択されうる。

【0060】

エステル(A)に関して、このエステル(B)は、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールとカルボン酸またはこれらの酸のブレンドとのエステル化反応により、生成されることが可能である。

【0061】

カルボン酸の例として、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヘキサノ酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸またはパルミチン酸が挙げられてよい。

【0062】

化合物(B)は、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールと1種もしくは種々のカルボン酸とのエステル化反応を実施することにより、獲得されることが可能である。ジオ

ールの2つのアルコール官能基のまさに1つがエステル化により反応した場合、そのエステルは、モノエステルである。ジオールの両方のアルコール官能基が、エステル化反応で反応した場合、そのエステルは、ジエステルである。1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステルが、ジエステルであるのが好ましい。この実施形態に基づいて、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールジエステルは、異なるエステル基を含んでなることが可能であり、即ち、ジエステルは、2種の異なる酸を用いて得られる。

【0063】

1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステルの合成は、既述の公報、国際公開第99/45060号パンフレットにも記載されている。

【0064】

シクロヘキササンポリカルボン酸のエステルは、公知であり、例えば、国際公開第99/32427号パンフレットまたは国際公開第00/78853号パンフレットに記載されている。国際公開第00/78853号パンフレットの5頁14行、12頁9行に記載されるシクロヘキササンポリカルボン酸のエステルは、それらのモル質量が $345\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ を超えるとする条件で、化合物(B)として使用されることが可能である。

【0065】

シクロヘキサンジカルボン酸のエステル、特にこの酸のジエステルを使用するのが好ましい。1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸のエステルを使用することは有利である。シクロヘキササンポリカルボン酸のエステルが、ジイソノニルエステル(例えば、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸のジイソノニルエステル等)であるのが好ましい。後者は、Hexamol(登録商標)の商標の下でBASFから販売されている。これらの化合物は、シクロヘキササンポリカルボン酸とアルコールを反応させることによる既知の方法、或いはフタレートの水素化による既知の方法で得られることが可能である。

【0066】

フタル酸のエステル(またはフタレート)は、また、よく知られている可塑剤である。例として、それらは、ジオクチルフタレートまたはジイソノニルフタレートでありうる。これらの化合物は、フタル酸とアルコールを反応させることにより、得られることが可能である。

【0067】

グリセロールエステルは、公知であり、および公知であり得、グリセロールエステルは、Grinsted(登録商標)の商標の下でDaniscoから販売されている。これらの化合物(B)は、グリセロールとカルボン酸(例えば、カルボン酸の一例は、1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールエステルの製造に関して既に述べている)とのエステル化反応を実施することにより、得られることが可能である。

【0068】

1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロヘキシトールまたはグリセロールと反応する1種もしくは複数のカルボン酸は、化合物(B)が $345\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きいモル質量を呈するように選択されることが特定される。さらに、シクロヘキササンポリカルボン酸またはフタル酸と反応する1種もしくは複数のアルコールは、エステル化合物(B)が $345\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きいモル質量を呈するように選択されることが特定される。

【0069】

本発明に係る組成物は、組成物の総重量に対して、少なくとも50%、好ましくは少なくとも80%、さらに好ましくは少なくとも90%、そして尚さらに好ましくは少なくとも95%の(A)および(B)を含んでなるのが有利である。本発明に係る組成物が、(A)と(B)からなるのが非常に有利である。

【0070】

本発明の方法および組成物に従って、(A)の重量は、(A)と(B)の総重量に対して0.1%~99%、有利には0.5%~50%の範囲であるのが有利である。

【0071】

本発明に係る方法および組成物の利点は、(A)の重量が、(A)と(B)の総重量に

10

20

30

40

50

対して、1%～25%の範囲内、有利には2%～20%の範囲内（例えば、4%～19%の範囲）である場合に、特に特徴づけられる。

【0072】

本発明に係る組成物は、ポリマーを迅速に可塑化することが可能である可塑化組成物であるが、さらに、かなり良好な耐寒性を呈する利点を有する。

【0073】

本発明の別の対象は、本発明に係る組成物を使用して、ポリマー（C）を可塑化することである。

【0074】

本発明の別の対象は、ポリマーを可塑化する方法であり、その方法は、前記ポリマーを本発明に係る組成物とブレンドすることに存する段階を備えることを特徴とする。

10

【0075】

本発明の別の対象は、ポリマーのガラス遷移温度を下げる方法であり、その方法は、前記ポリマーを本発明に係る組成物とブレンドすることに存する段階を備えることを特徴とする。

【0076】

組成物とポリマーを密接にブレンドするように、熱機械エネルギーを用いて、ブレンドが実施されるのが好ましい。

【0077】

可塑化されるポリマー（C）は、ビニルポリマー（例、ポリ塩化ビニル等）、ポリウレタン、ポリエステル、セルロースポリマー、デンプン、アクリルポリマー、ポリアセタートおよびポリアミド並びにこれらのポリマーのブレンドから選択されうる。可塑化されるポリマー（C）が、ビニルポリマー、好ましくはポリ塩化ビニルであるのが有利である。ポリ塩化ビニルは、本発明に基づいて、塩化ビニルを含んでなる塩化ビニルホモポリマーまたはコポリマー（例えば、ビニルアセタート/塩化ビニルコポリマー）を意味すると理解されている。

20

【0078】

このようにして得られるポリマーは、（A）および（B）を含んでなる組成物により可塑化されるポリマーである。当業者にとっては、これは、ポリマー（C）と、（A）および（B）を含んでなる組成物とを密接にブレンドすることを意味する。本来液体状態である成分（A）および（B）が、固体ポリマーの鎖間に導入され、その結果、固相からなる可塑化ポリマーとなる。

30

【0079】

ポリマー（C）を（A）および（B）とブレンドする前に、ポリマー（C）は、任意の形態（例えば、果粒形態または粉末形態）であってよい。

【0080】

本発明の別の対象は、ポリマー粉末と本発明に係る組成物とのブレンドを含んでなるポリマーペーストである。このペーストは、通常、プラスチックと呼ばれ、以下に記載する方法により、物品を形成するのを可能にする。粉末粒子の平均直径が、1～30 μm（例えば1～20 μm）であるのが好ましい。ポリ塩化ビニルの場合、この種の粉末は、エマルジョンまたはミクロ懸濁によりPVCを調製して獲得されることが可能である。このペーストは、通常、好ましくは加熱しないで、ポリマー（C）粉末と（A）および（B）とを機械的にブレンドすることにより、獲得される。

40

【0081】

ブレンド中に、ポリマー（C）は、崩壊し、ポリマー粒子の平均直径が減少する。プラスチックにおいて、粒子は、通常、およそ0.5～30 μm（例えば0.5～20 μm）の平均直径を有する。このように得られたブレンドは、プラスチックとして知られており、（A）、（B）および（C）の量に基づいて、ほぼ流体である。従来、プラスチックは、タービン型高速ミキサー、プラネタリーミキサーまたは低速ミキサー（水平Z-ブレードプラネタリーミキサーである）内で調製される。

50

【 0 0 8 2 】

成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）は、（Ａ）と（Ｂ）の合計が、ポリマー（Ｃ）１００部当たり１～９００部、有利には５～１５０部、好ましくは１０～１２０部の（Ａ）および（Ｂ）の範囲であるような重量比にあるのが有利である。それらは、任意の適切な手段（例、供給ホッパ、または手動等）により、ミキサーシステム内に導入されることが可能である。

【 0 0 8 3 】

ポリマーペーストの場合、ポリマー粉末１００部当たり（Ａ）および（Ｂ）３０～８０部の範囲である可塑剤の量が好ましい。

【 0 0 8 4 】

可塑化ポリマー組成物の場合、成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）に加えて、任意選択の添加剤を使用してもよい。これらの添加剤は、ＵＶ安定剤をはじめとする安定剤、充填材、染料、顔料、発泡剤、乳化剤、（Ａ）以外の粘度低下剤、増粘剤、離型剤、艶消し剤、接着剤、型帯電防止剤、殺菌剤および芳香剤から選択されうる。各添加剤の量は、プロセスの処理中に或いは最終的に得られる物品に所望の特性をもたらすように、選択される。これらの添加剤は、直接またはブレンドとして組成物に導入されうる。任意の添加剤の量は、通常、ポリマー（Ｃ）１００部当たり１～６００部、通常２～８０部の範囲である。

【 0 0 8 5 】

ポリマー（Ｃ）と本発明の組成物に使用される成分（Ａ）および（Ｂ）とを含んでなる可塑化ポリマー組成物をベースとする物品を製造する方法を用いることにより、さらに本発明に従って、可塑化ポリマー組成物を含んでなる物品を製造することが可能である。この方法は、

エステル（Ａ）、化合物（Ｂ）およびポリマー（Ｃ）を選択する段階と；

成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）をミキサーシステムに導入する段階であって、（Ａ）と（Ｂ）の量が、前述の本発明の組成物において定義される比で導入される段階と；

成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）を混合する段階と；

このブレンドを加熱する段階と；

ブレンドを物品の形態に賦形する段階と；

最後に、可塑化ポリマー組成物を含んでなる前記物品を回収する段階と；

を備え、

成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）をミキサーに導入する段階は、別々にでも成分のブレンドによりでも、および同時にでも続いてでも、実行されることが可能であり、混合する段階および加熱する段階は、同時にでも、続いてでも実行されることが可能である。

【 0 0 8 6 】

成分（Ａ）および（Ｂ）が、本発明に係る組成物にてミキサーシステムに導入されるのが有利である。

【 0 0 8 7 】

本発明の方法の第一代替形態に従って、その方法は、熱機械的にブレンドする段階を備える。

【 0 0 8 8 】

第一代替形態に従って、熱機械的にブレンドする段階は、熱可塑性物質用のミキサーであるミキサーシステムにおいて、実施される。このミキサーは、ニーダ、Ｂｕｓｓミキサー、開放ミルおよび押出機から選択されうる。

【 0 0 8 9 】

成分（Ａ）および（Ｂ）は、１種または複数のマスターバッチの形態で導入されることが可能である。

【 0 0 9 0 】

熱機械的に混合する段階は、ポリマー（Ｃ）の変換温度に適切な温度で実施される。例として、熱機械的にブレンドする間のブレンドの温度は、ＰＶＣに関して６０～２００

10

20

30

40

50

であるのが好ましい。

【0091】

熱機械的にブレンドするために、ポリマーを任意の形態で使用してもよい。

【0092】

第一代替形態に従って、成分(A)、(B)および(C)をドライブレンドする予備段階は、熱機械的にブレンドする前に実施されるのが有利である。このドライブレンドは、単一の機械ミキサーにおいて実施されることが可能である。

【0093】

この代替形態に従って、本発明に係る方法は、賦形する段階がカレンダー加工する段階である場合、特に有利である。これは、カレンダー加工が、カレンダー(開放系である)において実施されるからである。実際に、そのプロセスは、プロセス中に放出されるVOCの量が、化合物(A)以外の他のゲル化促進剤を用いるプロセスにおいて放出されるVOCの量と比べて、特に少ないこの場合において特に有利である。

10

【0094】

物品が、他の方法により(特に、射出成形、押出し射出成形、成形、押出成形、熱形成、押出形成、押出被覆または押出し吹込成形により)賦形されるのも同様に有利である。多層の物品を形成するために、共押出技術を用いてもよい。

【0095】

第二代替形態に従って、本発明に係る物品を形成するために、前述のポリマーペーストでプラスチックタイプの方法を使用する。

20

【0096】

このタイプの方法において、賦形する段階は、通常、ポリマーペーストをコーティング、浸漬、流し込みまたは回転成形する段階であり、それにより、予備成形した物品を形成するのが可能となる。

【0097】

その方法の加熱段階は、前記の予備成形した物品を硬化する段階であり、予備成形した物品を賦形する段階中に行われることができ(これは、例えば、浸漬、流し込みまたは回転成形の場合である)或いは、予備成形した物品を賦形する段階の後に行われることが可能である(これは、例えばコーティングの場合である)。この硬化する段階は、60~300(例えば、100~250)の温度で実施されることが可能である。硬化する段階は、大気下または制御された雰囲気下(例えば、不活性雰囲気下)で実施されることが可能である。

30

【0098】

物品を賦形する段階は、ポリマーペーストを支持体上にコーティングする段階であるのが好ましく、このコーティングは、前記のコーティングした支持体を硬化する段階の前に、実施される。コーティング段階は、繊維製支持体、合成ポリマーまたは紙上で実施されることが可能である。

【0099】

コーティングは、任意のコーティングヘッドを用いて(例えばスクレーパまたはロールを用いて)実施されることが可能である。

40

【0100】

このコーティングは、第一の代替従属的形態に従って、前述のようにコーティングする「支持体上のコーティング」であっても、或いは、第二の代替従属的形態に従って、「支持体の無いコーティング」であってもよい。後者の場合、被覆支持体の支持体は、硬化後に取り外されることが可能であり、その方法は、可塑化ポリマーの薄膜またはシートを形成するために、追加的に、支持体を分離する続いての段階を備える。このような支持体は、シリコン処理した紙から作製されることが可能である。

【0101】

硬化する段階は、通常、炉(例えば、トンネル炉)内で実施されることが可能である。

【0102】

50

本発明の別の対象は、本発明の方法により得られることが可能である可塑化ポリマー組成物を含んでなる物品である。

【0103】

可塑化ポリマー組成物を含んでなる物品は、任意の種類の商品（例、薄膜、シート、果粒、床材、壁装材、プラスチック被覆の布帛、特に人造皮（例えば、履き物用、良質の皮商品用または家具用）、ターポリン（防水布）、ライナー（例えば、スイミングプール用）、ブラインド、可撓性容器、衣料品、医療用製品、手袋、ブーツ、シール、保護塗料、ショーウィンドウ用のマネキン、おもちゃ（例えばボールまたは人形）、パイプ、輪郭形成部（profiled elements）、特に窓の輪郭形成部、もしくは自動車部品（例、計器板、シートタンクまたはヘッドレスト等）でありうる。これらの部品は、発砲性部品または拡張性部品であり得、即ち気泡を含んでなる。それらはまた、逆に、固体部品であり得る。

10

【0104】

さらに、出願人は、数種の1, 4:3, 6-ジアンヒドロヘキシトールエステル化合物は、ポリマーの可塑化またはゲル化を促進する能力を有し、プロセスを処理する間に少量のVOCを放出することを見出した。

【0105】

本発明は、従って、ポリマーを賦形する方法におけるゲル化促進剤としての前述のエステル(A)の使用にも関する。通常、化合物がジイソノニルフタレート(DINP)型の可塑剤よりも迅速にポリマーを溶融させる能力を有する場合、化合物は、ゲル化促進剤であるとみなされる。それを測定する簡単な方法は、60部の化合物と100部のポリマー粉末から第一ブレンドを形成し、このブレンドの粘度の推移をプレート-プレートレオメーターを用いて温度の関数として測定することである。この粘度における変化を測定するために、このブレンドをレオメーター内に投入させることができ、回転角度2°で、せん断速度10 s⁻¹を適用することができる。測定の前に前述のせん断速度を適用して、ブレンドを10分間コンディショニングし、続いてレオメーター内の温度を例えば5.7 K/分の割合で上昇させ、ポリマーが溶融してその粘度が10 Pa·s⁻¹に到達するまで、この第一ブレンドの粘度を測定する。試験化合物をDINPに取り換えた違いを除いて、第一ブレンドと同一の第二ブレンドを用いて、この試験を繰り返す。試験化合物を含んでなる第一ブレンドが、第二ブレンドよりも低い温度で、粘度10 Pa·s⁻¹に到達するならば、試験した化合物は、それ故ゲル化促進剤である。

20

30

【0106】

物品が形成した後、これらの促進剤の別の利点は、既知のゲル化促進剤を含んでなる物品と比較すると、物品の使用中に、滲出が少ないことが観察されることである。

【0107】

本発明の別の対象は、ポリマーと可塑剤を含んでなるブレンドのゲル化を促進する方法であり、本発明に係る1, 4:3, 6-ジアンヒドロヘキシトールエステル(A)（そのモル質量が255~345 g·mol⁻¹の範囲であり、イソソルビド、イソマンニドおよびイソイジドモノエステル並びにジエステルから選択される）が、前記ブレンドに加えられることを特徴とする。

40

【0108】

本発明の特定の実施形態が、ここで以下の実施例において詳細に説明されるだろう。これらの特定の実施例は、本発明を決して限定しないことを明記する。

【実施例】

【0109】

実施例1：ゲル化促進剤の揮発度

以下の実施例に用いるゲル化促進剤は：

IDV（本発明に係るゲル化促進剤）：イソソルビドジバレレート、モル質量314 g·mol⁻¹を呈する；

DBP：ジブチルフタレート；

50

Jayflex (商標) MB 10 : イソデシルモノベンゾエート (Exxon Mobil) ;

Santicizer (登録商標) 9500 : 2 - エチルヘキシルモノベンゾエート (Ferrero)

である。

【0110】

調製および試験

通風炉内で規定した滞留時間の後、重量の差によって、ゲル化促進剤の揮発度を測定する。試験製品 5 g を結晶皿に正確に測り取る。次に、結晶皿を 180 の炉に 30 分間入れる。この時間が経過すると、結晶皿を冷却するまでデシケーターに入れる。続いて、結晶皿を秤量した後、以下の式に従って、揮発度を算出する：(開始時の可塑剤の重量 - 炉内に滞留後の可塑剤の重量) × 100 / 開始時の可塑剤の重量。

【0111】

試験した製品に関して得られた結果を表 1 に示す。

【0112】

【表 1】

表 1

可塑剤	揮発度(%)
IDV(本発明に係る促進剤)	11
Santicizer® 9500	93
DBP	24
Jayflex™ MB 10	40

【0113】

試験から、IDV は揮発度が非常に低い点で他のゲル化促進剤と際立って異なることがわかる。このように、それは、モル質量が小さいこれらの化合物に関して通常に遭遇される揮発度のレベルではない。それは、さらに、賦形プロセス中にまたそれらを使用中に VOC を殆ど放出しない効果を有するだろう。

【0114】

出願人は、以下の実施例 2 に示すように、この非常に低い揮発度にもかかわらず、その製品が、ポリマーのゲル化を促進する優れた特性を有することを、驚きと共に見出すことができた。

【0115】

実施例 2 : ポリマーのゲル化を促進する特性

使用したゲル化促進剤は、：

IDV (本発明に係るゲル化促進剤) : イソソルビドジバレレート

Citrofol (登録商標) B2 : トリブチルアセチルシトレート (Jungbunzlauer)

Jayflex (商標) MB 10 : イソデシルモノベンゾエート (Exxon Mobil)

DHP : 7 個の炭素原子を含んでなる飽和アルコールのフタル酸ジエステル (公報の米国特許出願公開第 2007/0027242 号明細書に使用された促進剤)

である。

【0116】

以下の製品：

Solvinn (登録商標) 372NF : PVC エマルジョン ; 100 部

ゲル化促進剤 : 60 部

Lankromark (登録商標) LZB753 : Ba / Zn をベースとする加熱安定剤 ; 2 部

を用いて、プラスチックの配合物を調製する。

【0117】

PVCの調製：

2.1ゲル化促進剤の評価

PVCを含有するプラスチック容器に、加熱安定剤と同時にゲル化促進剤を導入する。続いて、Rayneri型の攪拌羽根付きモーターを用いて、調製物をゆっくりとした速度で攪拌する。その後、2000rev/分まで150秒間かけてブレンド速度を増大させる。続いて、そこから気泡を取り除くために、調製物を真空下のデシケーターに入れる。このようにして得られたPVCペーストは、プラスチックとして知られている。

【0118】

次に、ペーストを用いて、ペーストの粘度の推移をPhysica MCR型のレオメーターを用いて、温度の関数として測定する。この粘度における変化を測定するために、ペーストの一滴を直径50mm、角度2°を有するプレートに置く。選択するせん断速度は、10s⁻¹であり、温度勾配は、5.7K/分である。測定の前に前述のせん断速度を適用して、ペーストを10分間コンディショニングし、続いて、温度勾配を適用する。温度が150に達する際に、或いは測定に起因するトルクが測定系に対して高すぎる値に到達したならば、測定を止める。

【0119】

この測定プロトコルに基づく温度の関数として粘度変化の結果を下の表2に示し、角度「アルファ」は、温度の関数としての粘度変化の曲線に対しての接線から求めた角度（図1を参照のこと）を表す。

【0120】

PVCペーストが10Pa.sに等しい粘度に達した温度（「T at 10 Pa.s」と表し、図1を参照のこと）もゲル化促進剤の効果を評価するための関連規準として記録する。

【0121】

【表2】

表2

促進剤	アルファ(度)	T at 10 Pa.s (°C)
IDV (本発明に基づく促進剤)	79	67
Citrofol® B2	72	83
Jayflex™ MB 10	71	76
DHP	73	83

【0122】

角度アルファの値が大きいほど、PVCペーストの粘度における増加率が大きくなり、従って、促進剤の効果が大きくなることに注目したい。IDVに関して観察される角度アルファは、製品Citrofol（登録商標）B2やJayflex（商標）MB10で得られる角度アルファよりもかなり大きい。これらの試験に基づいて、その部分に関してDHPは、製品Citrofol（登録商標）B2やJayflex（商標）MB10よりもさらに劣等なゲル化促進剤である。IDVは、PVCに対して優れたゲル化促進剤であり、多くの市販のゲル化促進剤よりも効果的である。

【0123】

さらに、粘度が10Pa.sに達するためにPVCペーストに必要な温度は、IDVで最も低い。ゲル化を開始するのに必要な温度は、試験した市販のゲル化促進剤よりも9~16低いので、これより、本発明に係る促進剤のより優れた敏捷性が強化され、確認さ

れる。従って、本発明に係るゲル化促進剤を用いることにより、プラスチックをゲル化する間に、かなりのエネルギーの節約が達成されることが可能である。

【0124】

2.2 可塑化組成物の評価

出願人は、さらに、この同じプロトコルを用いて、本発明に係る可塑化組成物および比較組成物を用いて、可塑剤（P）とゲル化促進剤（GA）をブレンドする試験を実施した。

【0125】

可塑剤（P）：

IDE：モル質量 $398 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ を有するイソソルビドオクタン酸ジエステル

10

DINP：ジイソノニルフタレート（Sigma Aldrich）

Hexamol（登録商標）DINCH：ジイソノニルシクロヘキサン（BASF）

【0126】

ゲル化促進剤（GA）：

IDV：本発明に用いる促進剤：イソソルビドジバレレート

DBP：ジブチルフタレート；

DHP：7個の炭素原子を含んでなる飽和アルコールのフタル酸ジエステル（公報の米国特許出願公開第2007/0027242号明細書に使用された促進剤）である；

Jayflex（商標）MB10：イソデシルモノベンゾエート（Exxon Mobil）

20

Santiciizer（登録商標）9500：2-エチルヘキシルモノベンゾエート（Ferro）

【0127】

以下の製品を用いて、プラスチック配合物を生成する：

Solvinn（登録商標）372NF：PVCエマルジョン；100部

可塑化組成物：60部（可変比率での可塑剤およびゲル化促進剤（P/GA）

Baerostab（登録商標）NT319P：Ba/Znをベースとする加熱安定剤；1.5部

Baerostab LSA（登録商標）：エポキシ化大豆油をベースとする補助安定剤；2部

30

【0128】

PVCペーストを調製するためのプロトコルは、前述のプロトコルと同一である。

【0129】

PVCペーストが達する温度：

10 Pa.s に等しい粘度（「T at 10 Pa.s」と表す）

100 Pa.s に等しい粘度（「T at 100 Pa.s」と表し、図1を参照のこと）

は、可塑化組成物を評価するための関連規準として観察される。

【0130】

表3に示される結果は、唯一の可塑剤としてIDEとDINCHを含んでなるPVCを用いて得られる。

40

【0131】

【表3】

表3

可塑剤 P	T at 10 Pa.s (°C)	T at 100 Pa.s (°C)
IDE	79	90
DINCH	95	126

【0132】

50

PVCおよび可塑化組成物をベースとする異なるペーストに関して得られた結果を下の表4に示す。

【0133】

【表4】

表4

P	GA	T at 10 Pa.s (°C)		T at 100 Pa.s (°C)	
		比 95/5 (P/GA)	比 80/20 (P/GA)	比 95/5 (P/GA)	比 80/20 (P/GA)
IDE	IDV	77	74	87	82
IDE	Santicizer® 9500	78	75	90	83
IDE	DBP	76	72	86	79
IDE	Jayflex™ MB 10	78	77	90	89
IDE	DHP	79	78	90	89
DINCH	IDV	測定なし	85	測定なし	101
DINCH	Jayflex™ MB 10	測定なし	92	測定なし	122
DINCH	Citrofol® B2	測定なし	90	測定なし	100
DINCH	DHP	測定なし	93	測定なし	120
DINP	IDV	80	76	89	83
DINP	DHP	82	79	93	87

【0134】

このように、後者の結果を表3の結果と比較すると、試験から、IDVを5部加えると、どのような可塑剤を使用しても、そのゲル化温度が低下することがわかる。ゲル化促進剤の量が増大するにつれて、このゲル化温度の低下は、さらに著しくなる。

【0135】

さらに、IDVは、粘度促進剤として、既知の促進剤と同じくらい効果的、既知の促進剤よりもさらに効果的と表に明らかに示される。IDVは、特に、どのような可塑剤（IDE、DINCHまたはDINP）を使用しても、DHPよりも効果的である。

【0136】

IDEまたはDINCHと共に可塑化ブレンド中にDHPを使用する場合、ポリマーのゲル化温度（IDEだけでおよびDINCHだけで可塑化したポリマーのゲル化温度にそれぞれ非常に近い）によって示されるように、DHPは、ゲル化促進剤として挙動しない。

【0137】

実施例3：機械的性質の評価

以下の製品を用いて、本発明に係る可塑化PVC配合物と比較配合物を生成する：

PVC Marvylan（登録商標）S7102：100部

安定剤 Baerostab（登録商標）NT319P（Ca/Zn粉末）：1.5部

補助安定剤 Baerostab（登録商標）LSA（エポキシ化大豆油）：2部

可塑剤およびゲル化促進剤：34部

【0138】

機械的性質のキャラクタリゼーションを意図するプレス加工された試験片を数段階において調製する。

【0139】

第一工程において、温度の調節を確保するために、Polystatを装備するPlanetary mixer 500型(Thermo Fisher)のプラネタリーミキサー内で、PVC粉末を可塑化組成物を用いて可塑化する必要がある。このミキサーにPVC、加熱安定剤および加熱補助安定剤を充填する。続いて、温度が85℃に達する際に、可塑化組成物をPVC粉末の全表面上に組み入れる。このようにして調製物を8分間ブレンドする。

【0140】

第二工程において、Carver型のプレスと、型枠(厚さ2mm)および鏡面研磨ステンレス鋼蓋を備える鏡面研磨ステンレス鋼製金型(30×30cm)とを用いて、可塑化PVCブランクを調製する。従って、型枠を金型の内側に置き、可塑化PVC粉末180gをそこに注入する。粉末を均一に配分し、蓋をかける。集成部品をプレスのプレート上に置き、型締力18000kgのプログラミングを2分間実施した後、40℃～50℃まで冷却させる。次に、このように得られたPVCブランクを金型から取り除く。

10

【0141】

最後に、最終段階において、穴開けパンチを用いて、前述のように得られた可塑化PVCブランクから、5A型の試験片を10片切り取る(試験片の寸法=長さ:25mm;幅:4mm;厚さ:2mm)。

【0142】

これらの試験片を続いてLloyd LR5Kプラスモデル型の引張り強さ/圧縮試験機上で、以下のパラメータ(進行速度:50mm/分;セル:5kN)を用いて、牽引してキャラクターゼーションをして、試験片が所定の場所に位置すると直ぐに、またジョーが締まると直ぐに、プレストレスをゼロにリセットする。

20

【0143】

試験が完了すると直ぐに、ヤング率と破断点伸びの百分率を記録する。

【0144】

可塑化によって改善された機械的性質の全て、即ち、せん断剛性率(ヤング率)と破断点伸び率を、試験した組成物各々に関して表5に示す。

【0145】

【表 5】

表 5

可塑剤	ヤング率(MPa)	破断点伸び(%)
IDE	5.0	591
IDE/IDV (比 80/20)	4.6	612
IDE/Santicizer [®] 9500 (比 80/20)	4.6	568
IDE/Jayflex [™] MB 10 (比 80/20)	5.7	549
IDE/DBP (比 80/20)	4.9	589
DINP のみ	6.2	551
DINP/IDV (比 80/20)	6.5	529
DINCH のみ	6.7	520
DINCH/IDV (比 80/20)	6.7	490

【 0 1 4 6 】

これらの試験から、市販のゲル化促進剤（例、DBPまたはSanticizer（登録商標）9500等）の添加により、可塑剤としてIDEを有する可塑化PVCの機械的性質が僅かだけ改善されたことがわかる。

【 0 1 4 7 】

同じ方法において、ゲル化促進剤としてIDVを添加しても、可塑化PVCの機械的性質は改善されない。20%の濃度でIDVをIDE/IDV可塑化組成物に添加すると、ヤング率のごく僅かな低下（8%）と破断点伸びの増大（3.5%、これも僅かである）をもたらす。これらの結果は、DBPを用いて得られた結果に匹敵する。IDE（DINCH、DINP）以外の他の可塑剤を用いると、同じ現象が観察されうる。従って、IDVの添加により、得られるPVCの機械的性質は劣化されない。このように、IDVを使用することにより、可塑化ポリマーの機械的性質を保持することが可能となる。

【 0 1 4 8 】

実施例4：可塑化組成物の移動性における効果

試験片の調製：

実施例3で生成したように、PVCブランクからPVC試験片（40×40mm、厚さ2mm）を切り取る。それらの試験片を20 / 65%RHで72時間コンディショニングする。吸収性支持体（10×10cm（100cm²）Canson吸収紙）でも同じことを行う。次に、試験片および吸収性支持体を精密秤で秤量する。続いて、可塑化PVCの試験片を2つの吸収性支持体の間、これらの中心に置く。この集成部品を2つのガラスプレートの上に位置させ、5kgの重りを上面に置く。その組み合わせを70 で4週間、通風炉に入れる。4週間後、試験片を、20 / 65%RHで2日間、再びコンディショニングする。最後に、試験片からの移動度を以下のように決定するために、試験片を再び秤量する：（炉に入れる前の試験片の重量 - 炉に入れた後の試験片の重量）× 100 / 炉に入れる前の試験片の重量。

【 0 1 4 9 】

【表 6】

表 6

可塑剤	移動度 (%)
IDE	0.29
IDE/IDV (比 97/3)	0.35
IDE/IDV (比 95/5)	0.35
IDE/IDV (比 90/10)	0.31
IDE/IDV (比 85/15)	0.30
IDE/IDV (比 80/20)	0.29

10

【 0 1 5 0 】

可塑化ポリマーに対して重要な判定基準の一つは、用いる可塑化組成物からの移動度である。時間が経過しても物質の特性を保持することが望まれるならば、移動度が最少である必要があるからである。

20

【 0 1 5 1 】

80 / 20 の比において、IDE に対して観察された移動度に相当する移動度が観察される。従って、80 / 20 の比において、IDE を用いるブレンドのように、IDV によって移動は増加しない。それがゲル化促進剤として挙動する事実を考慮すると、移動への著しい影響が予想されているので、これは驚きである。以下の表 7 において、得られたおよび組み合わせた他の結果からわかるように、これは、従来の市販のゲル化促進剤を使用する場合、移動度が、かなり大きく増大するからである。

【 0 1 5 2 】

【表 7】

表 7

可塑剤	移動度(%)	可塑剤のみ場合に対する 移動度の増大の百分率
IDE のみ	0.29	-
IDE/IDV (比 80/20)	0.29	0%
IDE/Santicizer® 9500 (比 80/20)	2.58	790%
IDE/Jayflex™ MB10 (比 80/20)	0.59	103%
IDE/DBP (比 80/20)	1.15	296%
IDE/DHP (比 80/20)	0.85	193%
DINP のみ	0.13	-
DINP/IDV (比 80/20)	0.20	54%
DINCH のみ	0.19	-
DINCH/IDV (比 80/20)	0.22	16%

【0153】

他のゲル化促進剤によって増加した移動が、非常に高くなりうるものが、これらの試験からわかる。具体的には、DBPに関しておよそ300%、DHPに関しておよそ200%、Santicizer（登録商標）9500に関してまさにおよそ800%も移動が増大する。

【0154】

本発明に係るゲル化促進剤は、IDE（DINP、DINCH）以外の他の可塑剤に関して、あまり移動しなかったこともわかりうる。

【0155】

これにより、本発明に係る組成物が、ポリマー中にブレンドした後に、公知のゲル化促進剤（詳細には公報の米国特許出願公開第2007/0027242号明細書に記載されるゲル化促進剤）を用いる比較組成物と比べて、あまり移動しない能力を有することがわかる。

【0156】

実施例5：可塑剤の低凝固点における改善

可塑剤IDEにIDVを添加する影響を評価するために、試験を実施した。

【0157】

Physica MCR型のレオメーターを用いて、可塑剤の粘度の変化を温度の関数として測定する。この粘度における変化を測定するために、温度の関数として粘性率および弾性率を測定するため可塑剤の一滴を直径50mm、角度1°を有するプレートに置く（CP50-1配置）。温度勾配は、2 /分であり、温度掃引は、20 ~ - 50 であり、振動周波数は、1ヘルツであり、歪は、1% ~ 0.1%である。測定した凝固点は、試験を受けた製品の状態変化の温度に相当し、その粘性率と弾性率の交点に相当する。

【0158】

凝固点の測定を表8に示す。

【 0 1 5 9 】

【表 8】

表 8

可塑剤	凝固点 (°C)
IDE	-7
IDE/IDV (比 90/10)	-11
IDE/IDV (比 80/20)	-14

10

【 0 1 6 0 】

I D Vの添加は、I D Eの凝固点に著しく影響する。

【 0 1 6 1 】

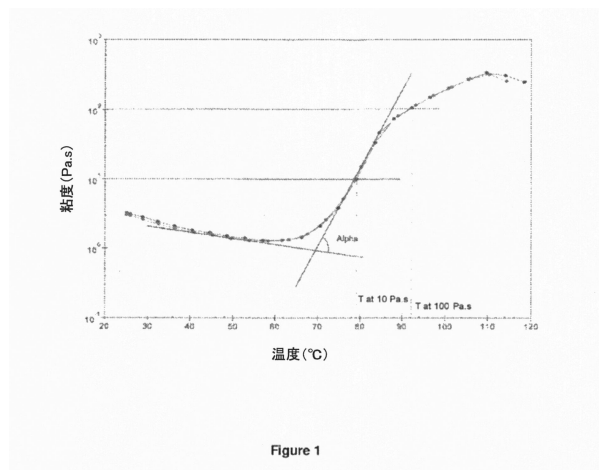
P V C用の可塑剤は、保管容器に保存することを意図する液体製品である。液体製品は、それらが用いられる生産建物の外に配置されてもよい。従って、可塑剤が比較的に低い凝固点（液体状態から凝固状態に変化するために、製品が状態変化を開始する温度）を有することが必要である。反対の場合、製品を断熱する必要がある、まさに熱調節する必要さえある。

20

【 0 1 6 2 】

I D Vを添加することにより、可塑剤の保管のための断熱または熱調節した保管系を使用する必要がもはや存在しない場合もある。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 3/20 C E P

- (72)発明者 モニク・ソボチンスキ -
フランス・F - 6 2 1 3 6・ラ・クチュール・リュ・デ・クラボー・1 2 0 4
(72)発明者 エルベ・ヴィアール
フランス・F - 6 2 1 4 9・キャンシー・リュ・ジャン・ジョレス・9 1
(72)発明者 ボリス・ブライチャイデル
ドイツ・6 7 1 6 5・ヴァルトゼー・ゲーテシュトラッセ・7 2
(72)発明者 ヨッヘン・ヴァーグナー
ドイツ・6 6 9 5 7・ルッパーツヴァイラー・アム・ホーヘン・ブッシュ・1 6

審査官 内田 靖恵

- (56)参考文献 特表2002-513816(JP,A)
特表2010-518032(JP,A)
国際公開第2011/097443(WO,A1)
国際公開第2012/045988(WO,A1)
国際公開第2011/163377(WO,A1)
国際公開第2011/023590(WO,A1)
特開2011-126955(JP,A)
特表2015-503016(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0027242(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 K 5 / 1 0 - 5 / 1 2
C 0 8 K 5 / 1 5 3 5
C 0 8 J 3 / 2 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 9 J 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0