

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6247317号

(P6247317)

(45) 発行日 平成29年12月13日(2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 8 F 265/06 (2006.01)** C O 8 F 265/06  
**C O 8 L 51/00 (2006.01)** C O 8 L 51/00  
**C O 8 J 5/00 (2006.01)** C O 8 J 5/00 C E R

請求項の数 12 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-556401 (P2015-556401)	(73) 特許権者	505287737
(86) (22) 出願日	平成25年2月11日(2013.2.11)		ヴェストリート ゲゼルシャフト ミット
(65) 公表番号	特表2016-507621 (P2016-507621A)		ベシュレンクテル ハフツング ウント
(43) 公表日	平成28年3月10日(2016.3.10)		コンパニー コマンディートゲゼルシャ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/052655		フト
(87) 国際公開番号	W02014/121850		ドイツ連邦共和国 マール・パウル・パウ
(87) 国際公開日	平成26年8月14日(2014.8.14)		マン・ストラーセ 1
審査請求日	平成28年2月9日(2016.2.9)	(74) 代理人	110000109
			特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者	ブリッツォラーラ ダヴィデ
			ドイツ連邦共和国 45701 ヘルテン
			ペーレンスシュトラッセ 16ペー
		(72) 発明者	フィッシャー インゴ
			ドイツ連邦共和国 45772 マール
			ワグナーシュトラッセ 48
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 P V C のグラフト共重合体由来の透明物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エマルジョン重合によって、塩化ビニルグラフト共重合体を調製する方法であって、前記グラフト共重合体がグラフトベースおよび、少なくとも部分的に塩化ビニルからなる、グラフト化共重合体フェーズを含有し、

a) モノマーを重合させることによってグラフトベースを調製する工程であって、ここで、用いる前記モノマーを適切に選択することによって、前記グラフトベースのガラス転移温度  $T_g$  を調節する工程、および

b) エマルジョン重合によって、a) で調製した前記グラフトベース上に共重合体フェーズをグラフトして、塩化ビニルグラフト共重合体ラテックスを得る工程であって、ここで、用いる前記モノマーおよび任意に用いるコモノマーを適切に選択することによって、前記グラフトベースのガラス転移温度  $T_g$  が、前記グラフト化共重合体フェーズのガラス転移温度  $T_g$  よりも低くなるように、前記グラフト化共重合体フェーズのガラス転移温度  $T_g$  を調節する工程、および

c) 前記塩化ビニルグラフト共重合体ラテックスから、固体としての前記塩化ビニルグラフト共重合体を分離する工程を含み、

工程 a) で調製される前記グラフトベースが架橋されておらず、かつ工程 b) でグラフト化される前記共重合体フェーズが架橋されていることを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

前記グラフト化共重合体フェーズのガラス転移温度  $T_g$  が 20 を超えて 120 までの

10

20

範囲にあり、および／または前記グラフトベースのガラス転移温度  $T_g$  が  $-80 \sim 20$  の範囲にある、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記塩化ビニルグラフト共重合体に基づいて、前記グラフトベースの割合が  $5 \sim 70$  重量 % であり、かつ前記グラフト化共重合体フェーズの割合が  $30 \sim 95$  重量 % である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記グラフト化共重合体フェーズが、 $60 \sim 100$  重量 % の塩化ビニルおよび  $0 \sim 40$  重量 % の他の重合性ビニル化合物から調製される、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項によって少なくとも 2 つの異なるグラフト共重合体を互いに独立に調製し、続いて混合してブレンドを得る方法であって、前記の少なくとも 2 つの異なるグラフト共重合体は、グラフトベースおよびグラフト化共重合体フェーズのそれぞれの重量分布パーセントによって互いに異なり、前記ブレンドは、先行する請求項のいずれか一項によって調製され、互いに混合されたグラフト共重合体のみからなることを特徴とする、前記方法。

【請求項 6】

前記工程 a)、b) および c)、ならびに前記混合が、前記ブレンドが：

A) 各々、 $41 \sim 70$  重量 % のグラフトベースおよび  $30 \sim 59$  重量 % のグラフト化共重合体フェーズを含有する、1 以上のグラフト共重合体 A、および／または

20

B) 各々、 $26 \sim 40$  重量 % のグラフトベースおよび  $60 \sim 74$  重量 % のグラフト化共重合体フェーズを含有する、1 以上のグラフト共重合体 B、および／または

C) 各々、 $5 \sim 25$  重量 % のグラフトベースおよび  $75 \sim 95$  重量 % のグラフト化共重合体フェーズを含有する、1 以上のグラフト共重合体 C を含有するように行われ、

前記ブレンドは、A) および B) に、B) および C) に、A) および C) に含まれる少なくとも 2 つの異なるグラフト共重合体、または A)、B) および C) に含まれる少なくとも 3 つの異なるグラフト共重合体を含有する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

30

エマルジョン重合によって調製され、グラフトベースおよびグラフト化共重合体フェーズを含有し、少なくとも部分的に塩化ビニルからなる塩化ビニルグラフト共重合体であって、

前記グラフトベースのガラス転移温度  $T_g$  は前記グラフト化共重合体フェーズのガラス転移温度  $T_g$  よりも低く、

前記グラフトベースが架橋されておらず、かつ前記グラフト化共重合体フェーズが架橋されていることを特徴とする、前記塩化ビニル共重合体。

【請求項 8】

エマルジョン重合によって調製される 2 以上の異なる塩化ビニルグラフト共重合体からなるブレンドであって、

40

前記の異なるグラフト共重合体は、各々、グラフトベースおよび、少なくとも部分的に塩化ビニルからなる、グラフト化共重合体フェーズを含有し、

少なくとも 2 つの異なるグラフト共重合体は、グラフトベースおよびグラフト化共重合体フェーズの重量分布パーセントが互いに異なり、

前記グラフト共重合体の各々に関して、前記グラフトベースのガラス転移温度  $T_g$  は、前記グラフト化共重合体フェーズのガラス転移温度  $T_g$  よりも低く、

前記グラフト共重合体の前記グラフトベースが架橋されておらず、かつ前記グラフト化共重合体フェーズが架橋されていることを特徴とする前記ブレンド。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の塩化ビニルグラフト共重合体を用いて、または請求項 8 に記載のブレンド

50

ドを用いて製造された物品。

【請求項 10】

少なくとも 65% の透過率および / または最大 60 のヘイズ値を有する、請求項 9 に記載の物品。

【請求項 11】

請求項 7 に記載のグラフト共重合体または請求項 8 に記載のブレンドの、物品の製造のための使用。

【請求項 12】

請求項 7 に記載のグラフト共重合体または請求項 8 に記載のブレンドの、押し出しおよび / もしくはカレンダー仕上げによってフィルムを製造するための、または押し出しもしくは射出成形によって鑄造物品を製造するための、使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エマルジョン重合によって塩化ビニルグラフト共重合体を調製する方法、およびこうしたグラフト共重合体のブレンドを調製する方法に関する。本発明はまた、それぞれ、本発明に従ったグラフト共重合体およびそのブレンドを用いることによって製造された、透明鑄造物品に関する。

【背景技術】

【0002】

20

可塑化塩化ポリビニル (PVC) は、熱可塑性エラストマー (TPE) 特性を有するが、TPE の群には属さない。(PVC ハンドブック、チャールズ・E・ウィルクス、ジェームズ・W・サマーズ、チャールズ・アントニー・ダニエルズ - 2005、14 ページ)。原材料のコストが安く、多角的なプロセシング特性および優れた製品特徴を有するため、可塑化 PVC は熱可塑性エラストマーの中で特別な位置を占める。可塑化 PVC は、微結晶を形成し、塩素および水素原子の間に双極子 - 双極子相互作用を形成するため、非常に優れた伸縮性および引っ張り強さを示す。PVC 中の可塑剤の割合を変化させることによって、製品の強剛性および柔軟性を非常に容易な方式で調節可能である。これは、わずかな成分から多数の製品を産生可能であるため、製造者にとって事業計画の大きな利点となる。低分子量可塑剤の移動能力のみが不都合な点として認識されなければならない。可塑剤が移動するため、素材は壊れやすくなり、これによって、機械特性の崩壊が導かれる。

30

【0003】

長年、多様なオリゴマー性および高分子可塑剤が使用されてきており、これらは高分子量であるため、移動する傾向はわずかしきまたはまったく示さない (ドミニグハウス - プラスチック、第 7 版増補改訂版、2008)。既知の例は、エチレン - 酢酸ビニル - 塩化ビニル (EVA - VC)、エチレン - 酢酸ビニル (EVA、レバブレン (登録商標))、アクリロニトリル - ブタジエン (NBR)、スチレン - ブタジエン (SBR)、エチレン - 酢酸ビニル - 一酸化炭素 (エルパロイ (登録商標))、スチレン - ブタジエン - スチレン (SSB、クラトン (登録商標)) 等からなる共重合体である。懸濁重合プロセスにおいて、高分子量可塑剤を PVC とブレンドするか、または PVC とグラフトする。そうでなければ、可塑性が低く、プロセシングがより複雑で、引き裂き抵抗が劣っているなど、不都合な点が勝るため、これらの製品は、特別な要求 (低温柔軟性、低移動、脂肪耐性等) の場合にしか用いられない。特に深刻な欠点と見なされるのは、PVC および大部分の高分子可塑剤 (エラストマー) のブレンドから製造された鑄造物品が不透明であるという事実である。

40

【0004】

先行技術に記載され、そしてエマルジョンまたは懸濁プロセスにおいて調製される PBA - g - PVC グラフト共重合体は、半透明または不透明の鑄造物品にしかプロセシングできない。

50

架橋ポリアクリルエステル (P A E) を使用して、強固な P V C のノッチ付衝撃強さを改善することも可能である (E P 0 4 7 8 5 2)。D E 3 8 0 3 0 3 6 において、架橋 P A E を 6 5 重量 % 含有する P V C を得ることを可能にする懸濁プロセスが記載される。この製品を衝撃耐性修飾剤として、または P V C のための高分子可塑剤として、使用することも可能である。

E P 0 6 4 7 6 6 3 においては、グラフトベース (graft base) として架橋ポリアクリレートを含む P V C の熱可塑性エラストマー性グラフト共重合産物 (c o p o l y m e r i z a t e s) を産生するための方法が記載されている。

#### 【 0 0 0 5 】

先行技術において、押し出し、射出成形またはカレンダー仕上げなどの方法を用いて、透明なポリアクリル酸エステル修飾 P V C 物品を産生するための唯一の既知の方法である、ポリアクリレートフェーズ内で特定の割合のポリスチレンを含有するグラフト共重合体の使用が、記載される。屈折率がより高い ( $n_D^{20} = 1.60$ ) ため、ポリスチレンの内容物は、ポリ (アクリル酸ブチル) および P V C の屈折率の相違を相殺する (ドミニングハウス - プラスチック、第 7 版増補改訂版、2008、第 2.1.2.2.1 章 衝撃強さの増進 - 透明 P V C 物品のための、改良剤としてのポリアクリレート (Erhöhung der Schlagzaehigkeit-Polyacrylate als Modifizierungsmittel fuer transparente PVC-Artikel)、372 ページ)。ポリスチレンのガラス転移温度が高いため、ポリスチレン内容物がポリアクリレートの可塑化効果を上回ることから、この原理は、強固な P V C にのみ適している。さらに、P V C 物品の UV および風化作用耐性は、ポリスチレン内容物によって損なわれる。

#### 【発明の概要】

#### 【 0 0 0 6 】

したがって、本発明の課題は、透明フィルムおよび鋳造物品にプロセッシングすることができる、外部可塑剤の添加を伴わない、塩化ビニルに基づく材料 (できる限り多様な硬度、ショア A 70 ~ ショア A 80 のもの) を提供することである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、エマルジョン重合によって、塩化ビニルグラフト共重合体を調製する方法であって、グラフト共重合体がグラフトベースおよび、少なくとも部分的に塩化ビニルからなる、グラフト化共重合体フェーズ (copolymer phase) を含有し、

a) モノマーを重合させることによって、グラフトベースを調製する工程であって、ここで、用いるモノマーを適切に選択することによって、グラフトベースのガラス転移温度  $T_g$  を調節する工程、および

b) エマルジョン重合によって、a) で調製したグラフトベース上に共重合体フェーズをグラフトし、こうして、塩化ビニルグラフト共重合体ラテックスを得る工程であって、ここで、用いるモノマーおよび任意に用いるコモノマーを適切に選択することによって、グラフトベースのガラス転移温度  $T_g$  が、グラフト化共重合体フェーズのガラス転移温度  $T_g$  よりも低くなるように、グラフト化共重合体フェーズのガラス転移温度  $T_g$  を調節する工程、および

c) 塩化ビニルグラフト共重合体ラテックスから、固体としての塩化ビニルグラフト共重合体を分離する工程を含み、  
工程 a) で調製されるグラフトベースが架橋されていないことを特徴とする、前記方法である。

#### 【 0 0 0 8 】

体系的な研究において、これまでに、それぞれ、塩化ビニルグラフト共重合体のグラフトベースの架橋または非架橋が、そこから産生される鋳造物品の透明度に大きな影響を及ぼすことが見出されてきている。グラフトベースを架橋しないことによって、それぞれの塩化ビニルグラフト共重合体から産生されるプレスプレートの透明度は非常に改善される。これはまた、架橋または非架橋グラフトシェルを有する塩化ビニルグラフト共重合体に

も当てはまる。したがって、工程 b) で調製される、グラフト化共重合体フェーズは架橋されていてまたは架橋されていなくてもよい。

【0009】

グラフト化共重合体フェーズのガラス転移温度  $T_g$  は、典型的には、20 を超えて 120 までの範囲にあり、および/またはグラフトベースの該温度は -80 ~ 20 の範囲にある。本発明の好ましい態様において、グラフト化共重合体フェーズのガラス転移温度  $T_g$  は 40 ~ 90 の間であり、かつグラフトベースの該温度は -60 ~ -20 の間である。グラフト化共重合体フェーズおよびグラフトベースの  $T_g$  は、それぞれ用いられるモノマーの組成から生じる。

【0010】

各々、塩化ビニルグラフト共重合体に基づいて、グラフトベースの割合は好ましくは 5 ~ 70 重量%であり、グラフト化共重合体フェーズの割合は好ましくは 30 ~ 95 重量%である。

塩化ビニルグラフト共重合体はエマルジョンプロセスで調製される。これを行う際、グラフトベースは、ビニル化合物を共重合させることによって調製可能である。グラフト化共重合体フェーズは、60 ~ 100 重量%、好ましくは 80 ~ 100 重量%の塩化ビニル、および 0 ~ 40 重量%、好ましくは 0 ~ 20 重量%の他の重合性ビニル化合物から調製可能である。

【0011】

エマルジョン重合は、好ましくは半連続的に行われる。グラフトベースの調製プロセスにおいて、水、開始剤、モノマー、乳化剤および他の添加剤を反応容器内にあらかじめ装填し、少量で部分的に添加してもよい。好ましい態様において、水および全量の乳化剤をあらかじめ装填し、かつモノマーおよび開始剤の両方を添加する。添加剤の供給速度は、変換速度に基づく。使用する開始剤の量によって、重合期間を 1 ~ 3 時間に調節する。重合が終了したら、グラフトベースをプロセッシングし、グラフト共重合体の調製のため、あらかじめ添加する。塩化ビニル、および任意に他の重合性ビニル化合物を、10分 ~ 180分以内に添加する。好ましい態様において、VCの量を、あらかじめ装填する部分および添加する部分に分ける。プロセスにおいて、5 ~ 20 部分のVCをあらかじめ装填し(一度に)、次いで圧が低下するまで重合させ、次いで、VCの残った量の添加を開始する。温度を制御して望ましいK値を調節する。重合を促進するため、開始剤を同時に添加する。乳化剤を添加して、分散物の安定性を増加させてもよい。完全重合分散物における固体の含量は 20 ~ 60 重量%の間、好ましくは 30 ~ 55 重量%の間にある。

【0012】

グラフトベースに適したビニル化合物は、例えばアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル(簡潔には(メタ)アクリル酸エステル)である。また、ブタジエン、2-クロロ-ブタジエン、1-ブテン、イソプレン、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルアルキルエーテル等をビニル化合物として用いてもよい。

【0013】

グラフト化のため、好ましくは単に塩化ビニルを用いる。しかし、エステル化直鎖、分枝または環状アルコールの、アルキル鎖中、1 ~ 12の炭素原子を含有する(メタ)アクリル酸エステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等を、ホモ重合または共重合させることも可能である。

【0014】

本発明に従った方法の工程 b) において、共重合体フェーズは、典型的には、少なくとも1つの乳化剤を用いたエマルジョン重合によってグラフトされ、ここで、乳化剤総量に基づいて、乳化剤量の好ましくは 60 ~ 100 重量%をあらかじめ装填する。

## 【0015】

グラフトベース各々を調製するプロセスにおける重合温度は、典型的には20～90の間、好ましくは60～85の間にある。

グラフト化共重合体フェーズ各々を調製するプロセスにおける重合温度は、典型的には45～90の間、好ましくは55～75の間にある。

## 【0016】

適切なイオン性乳化剤は、スルホン酸アルキル、スルホン酸アリール、硫酸アルキル、硫酸アルキルエーテル、脂肪酸塩、スルホン酸ジアリール等である。非イオン性乳化剤、例えばアルキル鎖中に2～20の炭素原子および1～20のエチレングリコール単位を有するアルキルエーテルアルコール、脂肪アルコール等を、単独でまたはイオン性乳化剤と組み合わせて用いることもまた可能である。乳化剤の総量は、使用するモノマーの量に基づいて、0.1～5重量%の間にある。

10

## 【0017】

適切な開始剤は、水溶性過酸化物であり、これは、熱分解のみによってラジカルを形成するか、または、還元剤および必要であれば触媒と組み合わされて、分解されるように誘引されうる。使用される開始剤の量は、通常、使用するモノマーに基づいて、経験にしたがって、0.01～0.5重量%の間にある。

## 【0018】

グラフト化共重合体フェーズは、架橋されていてもまたは架橋されていなくてもよい。架橋されている場合、本発明の好ましい態様において、グラフト化共重合体フェーズは、互いに共役していない2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を含有する1つ以上の異なるモノマーとの共重合によって、架橋されていてもよい。

20

## 【0019】

架橋に適した化合物は、フタル酸ジアリル、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸プロピレングリコール、ジアクリル酸ブチレングリコール、ジアクリル酸トリメチレングリコール、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル等である。

## 【0020】

本発明に従った方法において、塩化ビニルグラフト共重合体含有ラテックスを、エマルジョン重合によって得る。固体は続いて、電解質の添加、凝固、および機械的分離法、例えばラテックスの濾過、デカントまたは遠心分離、のいずれかによって分離したあと、乾燥、あるいはスプレー乾燥する。

30

## 【0021】

本発明の特定の態様において、上記方法にしたがって、互いに独立に、少なくとも2つの異なる塩化ビニルグラフト共重合体を調製し、続いて混合し、こうしてブレンドを得て、ここで、少なくとも2つの異なるグラフト共重合体は、グラフトベースおよびグラフト化共重合体フェーズのそれぞれの重量分布パーセントによって互いに異なり、ブレンドは、上記方法にしたがって調製され互いに混合されたグラフト共重合体のみからなる。

## 【0022】

本発明の好ましい態様において、工程a)、b)およびc)、ならびに混合は、ブレンドが：

40

A) 各々、41～70重量%のグラフトベースおよび30～59重量%のグラフト化共重合体フェーズを含有する、1以上のグラフト共重合体A、および/または

B) 各々、26～40重量%のグラフトベースおよび60～74重量%のグラフト化共重合体フェーズを含有する、1以上のグラフト共重合体B、および/または

C) 各々、5～25重量%のグラフトベースおよび75～95重量%のグラフト化共重合体フェーズを含有する、1以上のグラフト共重合体C

を含有するように行われ、ここで、ブレンドは、A)およびB)に、B)およびC)に、A)およびC)に含まれる少なくとも2つの異なるグラフト共重合体、またはA)、B)およびC)に含まれる少なくとも3つの異なるグラフト共重合体を含有する。

50

## 【 0 0 2 3 】

本発明の目的はまた、エマルジョン重合によって調製され、グラフトベースおよびグラフト化共重合体フェーズを含有し、少なくとも部分的に塩化ビニルからなる塩化ビニル共重合体であり、ここで、グラフトベースのガラス転移温度  $T_g$  は、グラフト化共重合体フェーズのガラス転移温度  $T_g$  よりも低く、グラフトベースが架橋されていないことを特徴とする。塩化ビニルグラフト共重合体は、好ましくは、上述の方法にしたがって調製される。本発明の方法にしたがって調製された塩化ビニルグラフト共重合体の上述の特徴は、好ましくはまた、本発明の塩化ビニルグラフト共重合体自体にも当てはまる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の別の目的は、エマルジョン重合によって調製される 2 以上の異なる塩化ビニルグラフト共重合体からなるブレンドであり、ここで、異なるグラフト共重合体は、各々、グラフトベースおよび、少なくとも部分的に塩化ビニルからなるグラフト化共重合体フェーズを含有し、少なくとも 2 つの異なるグラフト共重合体は、グラフトベースおよびグラフト化共重合体フェーズの重量分布パーセントが互いに異なり、グラフト共重合体の各々に関して、グラフトベースのガラス転移温度  $T_g$  は、グラフト化共重合体フェーズのガラス転移温度  $T_g$  よりも低く、グラフト共重合体のグラフトベースが架橋されていないことを特徴とする。2 以上の異なる塩化ビニルグラフト共重合体からなるブレンドは、好ましくは、上述の方法にしたがって調製される。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の目的はまた、上述の方法にしたがって調製される塩化ビニルグラフト共重合体を用いることによって、または上述の方法にしたがって調製される異なる塩化ビニルグラフト共重合体を含有するブレンドを用いることによって、製造される物品である。

## 【 0 0 2 6 】

本発明に従った好ましい物品は、少なくとも 65 %、好ましくは少なくとも 75 %、特に好ましくは少なくとも 85 % の透過率を有し、および / または最大 60、好ましくは最大 50、特に好ましくは最大 40 のヘイズ値を有する。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の目的はまた、物品の製造のための、好ましくは押し出しおよび / もしくはカレンダー仕上げによってフィルムを製造するための、または押し出しもしくは射出成形によって鑄造物品を製造するための、塩化ビニルグラフト共重合体の使用、ならびに上述のブレンドの使用である。

## 【 0 0 2 8 】

以下の実施例において、高い透過率を有する塩化ビニルのグラフト共重合体を調製するための本発明に従った方法が記載される。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 2 9 】

## 実施例 1

グラフトベース：

水冷二重ジャケットを有し、パドル攪拌装置を備えた 10 リットル攪拌反応装置内に、1166 g の脱イオン水、68.6 g のアクリル酸ブチル、3088 g のミリスチン酸カリウム 1 % 溶液および 0.63 g の過硫酸カリウムをあらかじめ装填し、80 に加熱した。反応が開始した後、686 g の 0.3 % 過硫酸カリウム水溶液の添加を 180 分以内に始めた。同時に、1990 g のアクリル酸ブチルを 180 分以内に添加した。添加が終了した後、反応装置内部温度を 60 分間維持し、続いて調製物を冷却した。30 重量 % の固形含量、51.6 mN / m の表面張力および 7.6 の pH を有する 6894 g の分散物が放出された。体積に基づく平均粒子サイズ (PSV) は 12 nm であった。

## 【 0 0 3 0 】

グラフト共重合体：

水冷二重ジャケットおよびパドル攪拌装置を有する 10 リットルのオートクレーブ内に、124 g の水、1937 g のミリスチン酸カリウム 1 % 溶液、3500 g のグラフトベ

10

20

30

40

50

ースおよび 1283 g の塩化ビニルをあらかじめ装填し、68 に加熱した。重合温度に到達したときに、過硫酸カリウムおよびアスコルビン酸の添加を開始した。内部温度およびジャケット冷却の供給温度の間の相違が約 10 であるように、添加速度を調節した。圧が 4 バール低下した後、調製物を冷却し、減圧した。分散物を放出した。分散物の固形含量は 31.3 重量%であり、表面張力は 56.6 mN/m であり、pH は 8.3 であった。体積に基づく平均粒子サイズは 68 nm であった。調製物を塩化カルシウムで沈殿させ、吸引濾過によって濾過した。再循環空気乾燥機中で、< 0.3 % の残渣水分まで、残渣を 30 で乾燥させ、遠心ミルで細かくすりつぶした (レッシュ ZM 200)。PBA 含量は、酸素分析によって、48.6 重量%と決定された。

【0031】

10

#### 実施例 2

##### グラフトベース：

実施例 1 にしたがって、グラフトベースを調製した。6936 g の分散物が放出され、これは 30 重量%の固形含量、49 mN/m の表面張力および 7.5 の pH を有していた。体積に基づく平均粒子サイズは 14 nm であった。

【0032】

##### グラフト共重合体：

実施例 1 にしたがって、407 g の水、2471 g の 1% ミリスチン酸カリウム溶液、2330 g のグラフトベースおよび 1633 g の塩化ビニルをあらかじめ装填し、重合させた。分散物を放出した。分散物の固形含量は 30.1%であり、表面張力は 57.8 mN/m であり、pH は 8.8 であった。体積に基づく平均粒子サイズは 64 nm であった。調製物を塩化カルシウムで沈殿させ、吸引濾過によって濾過した。再循環空気乾燥機中で、< 0.3 % の残渣水分まで、残渣を 30 で乾燥させ、遠心ミルで細かくすりつぶした (レッシュ ZM 200)。PBA 含量は、酸素分析によって、34.4 重量%と決定された。

20

【0033】

#### 実施例 3

##### グラフトベース：

実施例 2 のグラフトベースを用いた。

【0034】

30

##### グラフト共重合体：

実施例 1 にしたがって、894 g の水、2800 g の 1% ミリスチン酸カリウム溶液、1167 g のグラフトベースおよび 1983 g の塩化ビニルをあらかじめ装填し、重合させた。分散物を放出した。分散物の固形含量は 29.7%であり、表面張力は 59.1 mN/m であり、pH は 9.0 であった。体積に基づく平均粒子サイズは 46 nm であった。調製物を塩化カルシウムで沈殿させ、吸引濾過によって濾過した。再循環空気乾燥機中で、< 0.3 % の残渣水分まで、残渣を 30 で乾燥させ、遠心ミルで細かくすりつぶした (レッシュ ZM 200)。PBA 含量は、酸素分析によって、26.6 重量%と決定された。

【0035】

40

#### 実施例 4

##### グラフトベース：

水冷二重ジャケットを有し、パドル攪拌装置を備えた 10 リットル攪拌反応装置内に、1791 g の脱イオン水、68.6 g のアクリル酸ブチル、0.63 g の過硫酸カリウムおよび 61.76 g のミリスチン酸カリウム 1% 溶液をあらかじめ装填し、80 に加熱した。反応が開始した後、1029 g の 0.2% 過硫酸カリウム水溶液、1990 g のアクリル酸ブチルおよび 2059 g の 1% ミリスチン酸カリウム溶液を 180 分以内に添加した。添加が終了した後、反応装置内部温度を 60 分間維持し、調製物を続いて冷却した。29.4 重量%の固形含量、50.1 mN/m の表面張力および 8.1 の pH を有する、6964 g の水性分散物を得た。体積に基づく平均粒子サイズは 227 nm であった。

50



## 【 0 0 3 6 】

グラフト共重合体：

水冷二重ジャケットおよびパドル攪拌装置を備えた 10 リットルのオートクレーブ内に、1863 g の水、482 g のミリスチン酸カリウム 1 % 溶液、および 3280 g のグラフトベースをあらかじめ装填し、68 に加熱した。続いて、120.6 g の塩化ビニルを一度に添加し、さらに 1326 g の塩化ビニルを 100 分以内に添加した。活性化のため、過酸化水素およびアスコルビン酸溶液を用い、内部温度およびジャケット冷却の供給温度の間の相違が約 10 であるように、添加速度を制御した。圧が 4 バール低下した後、調製物を冷却し、減圧した。分散物を放出した。分散物の固形含量は 30.2 重量%であり、表面張力は 53 mN/m であり、pH は 7.3 であった。体積に基づく平均粒子サイズは 301 nm であった。調製物を塩化カルシウムで沈殿させ、吸引濾過によって濾過した。再循環空気乾燥機中で、< 0.3 % の残渣水分まで、残渣を 30 で乾燥させ、遠心ミルで細かくすりつぶした (レッシュ Z M 200)。PBA 含量は、酸素分析によって、46.6 重量%と決定された。

10

## 【 0 0 3 7 】

## 実施例 5

グラフトベース：

10 リットル攪拌反応装置内に、3637 g の脱イオン水、68.64 g のアクリル酸ブチル、617.6 g のミリスチン酸カリウム (濃度：5 重量%)、および 0.63 g の過硫酸カリウムをあらかじめ装填し、80 に加熱した。反応が開始した後、686 g の過硫酸カリウム 0.3 % 水溶液の添加を 180 分以内に始めた。同時に、1990 g のアクリル酸ブチルを 180 分以内に添加した。添加が終了した後、反応装置内部温度を 60 分間維持し、続いて調製物を冷却した。29.9 重量%の固形含量、50.3 mN/m の表面張力および 7.5 の pH を有する 6947 g の水性分散物を得た。体積に基づく平均粒子サイズは 23 nm であった。

20

## 【 0 0 3 8 】

グラフト共重合体：

実施例 1 にしたがって、1064 g の水、332 g の 5 % ミリスチン酸カリウム溶液、3144 g のグラフトベース、1052 g の塩化ビニルおよび 8.0 g のフタル酸ジアリルを、あらかじめ装填し、重合させた。分散物の固形含量は 30.3 重量%であり、表面張力は 55.6 mN/m であり、pH は 7.6 であった。体積に基づく平均粒子サイズは 102 nm であった。調製物を塩化カルシウムで沈殿させ、吸引濾過によって濾過した。再循環空気乾燥機中で、< 0.3 % の残渣水分まで、残渣を 30 で乾燥させ、遠心ミルで細かくすりつぶした (レッシュ Z M 200)。PBA 含量は、酸素分析によって、50 重量%と決定された。

30

## 【 0 0 3 9 】

## 実施例 6

グラフトベース：

10 リットル攪拌反応装置内に、1791 g の脱イオン水、68.64 g のアクリル酸ブチル、61.76 g のミリスチン酸カリウム (濃度：1 重量%) および 0.63 g の過硫酸カリウムをあらかじめ装填し、80 に加熱した。反応が開始した後、1029 g の過硫酸カリウム 0.2 % 水溶液の添加を 180 分以内に始めた。同時に、1990 g のアクリル酸ブチルおよび 2059 g のミリスチン酸カリウム 1 % 水溶液を 180 分以内に添加した。添加が終了した後、反応装置内部温度を 60 分間維持し、続いて調製物を冷却した。29.5 重量%の固形含量、47.1 mN/m の表面張力および 8.4 の pH を有する 6824 g の水性分散物を得た。体積に基づく平均粒子サイズは 274 nm であった。

40

## 【 0 0 4 0 】

グラフト共重合体：

実施例 5 にしたがって、調製物を調製した。分散物の固形含量は 27.2 重量%であり、表面張力は 42.1 mN/m であり、pH は 8.5 であった。体積に基づく平均粒子サ

50

イズは321nmであった。調製物を塩化カルシウムで沈殿させ、吸引濾過によって濾過した。再循環空気乾燥機中で、残渣を30で、<0.3%の残渣水分まで乾燥させ、遠心ミルで細かくすりつぶした(レッシュZM 200)。PBA含量は、酸素分析によって、55.7重量%と決定された。

#### 【0041】

実験法：

#### 粒子サイズの測定：

パーティクル・メトリックスによるS3500シリーズのマイクロトラック・ブルーウェーブで、粒子サイズ分布を測定した。有効測定範囲は、0.01~2000μmの間にある。測定のため、分散物のための標準法を構築し、ここで、分散物の特定の物理的特性を提供した。測定前に、使い捨て3mLピペットを用いて、ヘルマ・アナリティクス社のヘルマネックス(登録商標)3滴を、循環装置内の脱イオン水に添加した。ベースライン測定によって、測定系が清浄であることを検証した。約0.004の装填係数に到達するまで、分散物を注意深く試料に添加した。通常、1または2滴の分散物を用いる。測定時間は30秒であった。測定の評価を自動的に行う。体積に基づく平均粒子サイズを用いる。

#### 【0042】

#### 2ロール圧延機(プロセッシング条件およびレシピを含む)

機械的値および光学特性を決定するため、試験試料を提供しなければならない。ロール状のシートの調製を以下の条件下で行う。

レシピ(スパチュラ・ブレンド)

100phr ポリマー

1.5phr BaZn安定化剤(ペロスタブUBZ171)

3.0phr エポキシ化大豆油(エデノールD81)

0.1phr ステアリン酸イソトリデシル(ロキシオールG40)

0.2phr 高分子量多構成要素エステル(ロキシオールG72)

0.1phr ステアリン酸カルシウム(シージットSW)

圧延機(シュワペンタンにより製造)

ローラー材料：クロムめっき表面

ローラ直径：150mm

速度比：17/21 1/分

ローラー温度：140

回転時間：5分間

実行：

粘着性塊(シート)を形成するため、粉末化合物をローラー上に置く。シートを形成した後、シートを「カット」し、3分間「ターンさせる」。次いで、巻いたシートの厚みを1.1mmに設定し、カットおよびターンを伴わず、さらに2分間ローラー上でシートを可塑化する。明記された回転時間が終わったら、巻いたシートを取り去る。

#### 【0043】

#### プレス

30トン実験室プレス(ワーナー&フライダー URH 30)

プレス面積：350×350mm

プレスプレート：クロムめっき表面

プレスフレーム：220×220×1.0mm

実行：

プレスプレートを作製するため、あらかじめ製造した巻いたシートを、用いるフレームサイズに応じてカットし、フレーム内に挿入し、外表面を形成するプレスプレートと一緒に実験室プレス内に入れる。以下に記載する条件下で、シートをプレスプレートに形成する。

プレス温度：150

LPプレス出力：30バール LPプレス時間：2分間  
HPプレス出力：200バール HPプレス時間：3分間  
除去温度：40  
冷却圧：200バール 冷却時間：およそ8分間

【0044】

透過率およびヘイズ（大角度散乱）

フィルムの透明度を評価するため、2つの値を考慮した：

- 入射光に対する透過光の比を表し、吸収特性および表面状態によって決まる総透過率（本明細書において：「透過率」）
- 不透明性に関する測定値である大角度散乱（ヘイズ）。

10

測定：

ローラー/プレスで産生された半完成品の透過率の測定および大角度散乱の決定を、ピック・ガードナー社による透明度計測器ヘイズ-ガード・デュアルを用いて行う。

測定すべき試料に垂直に照射し、透過光を積分球において光電効果によって測定する。このプロセスにおいて、透過率を評価するため、垂直透過光を測定し、不透明性（ヘイズ）を評価するため、照射の軸に対して2°の角度で散乱する光を測定する。測定条件が較正中ならびに測定中に同じであることを保証する、ISO 13468にしたがって測定を行う。

【0045】

【表 1】

表 1：概観：試験および比較例ならびにそこから作製されたプレスプレート

特許実施例	PBA 含量 (重量%)	マイクロ トラック MV (nm)	ショア硬さ A	ショア硬さ D	プレスプレート の厚み (mm)	透過率, %	ヘイズ	所見
実施例 1	48.6	68	88	28	1.46	84.7	11.2	グラフトベース および グラフトシェル 架橋なし
実施例 2	34.4	64		53	1.46	77.2	36.5	
実施例 3	26.6	46		64	1.63	72.2	26.8	
実施例 4	46.6	301		39	1.35	83.3	7.65	
実施例 5	50	102	84	29	1.60	85.3	11.7	グラフトベースは 架橋なし、 グラフトシェルは 架橋あり
実施例 6	55.7	321	52	10	1.68	69.5	26.5	
ブレンド 実施例 1	41.5			41	1.56	78.4	24.4	0.50 実施例 1 + 0.50 実施例 2
ビノリット VK 710	およそ 50		85	28	1.48	78.0	65.8	競合製品試料
ビノリット K 707 E	およそ 50		79	25	1.81	53.9	68.8	

【 0 0 4 6 】

約 50 重量%のアクリレート含量を有するグラフト共重合体ビノリット V K 7 1 0 およ  
びビノリット K 7 0 7 E は、先行技術を代表する。特に、高いヘイズ値（大角度散乱を特  
徴付ける）のため、プレスプレートは半透明から不透明に見える。本発明に従った実施例

10

20

30

40

50

は、特に実質的により低い光散乱を特徴とする、はるかに優れた透明度を有する。試験および比較例は、グラフト共重合体のグラフトベースの架橋の、そこから製造されるPVC物品の透明度に対する影響の証拠を提供する。

## フロントページの続き

- (72)発明者 ゲールケ ヤン シュテファン  
ドイツ連邦共和国 4 5 7 2 1 ハルテルン アム ゼー アイヒェンドルフシュトラッセ 1 0
- (72)発明者 ボルテ ディーテル  
ドイツ連邦共和国 4 6 5 1 4 シェルムベック キリアンシュトラッセ 1 0 6
- (72)発明者 シュティーネケル アクセル  
ドイツ連邦共和国 4 8 1 4 3 ミュンステル シュティフツハーレンシュトラッセ 1 8
- (72)発明者 シュトゥルム ハラルト  
ドイツ連邦共和国 4 6 2 8 6 ドルステン ヴィルヘルム ブッシュ ヴェーク 3

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 3 0 9 9 3 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 2 5 3 0 8 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 0 8 8 2 1 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 9 8 9 0 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 0 6 7 9 3 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 2 3 4 4 1 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F 2 6 5 / 0 0 - 2 6 5 / 1 0  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6  
C A / R E G I S T R Y ( S T N )