

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4331674号
(P4331674)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl.

C08F 6/00 (2006.01)

F 1

C08F 6/00

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-501467 (P2004-501467)
 (86) (22) 出願日 平成15年4月23日 (2003.4.23)
 (65) 公表番号 特表2005-523977 (P2005-523977A)
 (43) 公表日 平成17年8月11日 (2005.8.11)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/012502
 (87) 國際公開番号 WO2003/093328
 (87) 國際公開日 平成15年11月13日 (2003.11.13)
 審査請求日 平成18年4月24日 (2006.4.24)
 (31) 優先権主張番号 10/134,940
 (32) 優先日 平成14年4月29日 (2002.4.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 507141712
 ウエストレイク ロングビュー コーポレーション
 アメリカ合衆国, テキサス 77056,
 ヒューストン, ポスト オーク ブールバード 2801, スイート 600
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマーの残留遊離基重合性モノマー含量の減少方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

-オレフィン、ジエン、スチレン、-メチルスチレン、ヘテロ原子で置換された
 -オレフィン及びその誘導体、アクリル酸類及びその誘導体、環状及び多環式オレフィン
 化合物、多環式誘導体、環状ビニルエーテル、アリル型アルコール誘導体並びに二置換オ
 レフィン類からなる群から選ばれた少なくとも一種の遊離基重合性モノマーを遊離基重合
 して得られる残留遊離基重合性モノマー含量を有するポリマーを、溶融された形態で、ポ
 リマーに基づき 25 ~ 500 ppm の範囲の量で存在する有機過酸化物、アゾ化合物、炭
 素-炭素開始剤、無機過酸化物及び光開始剤からなる群から選ばれる遊離基開始剤と接触
 させることを含んでなる、ポリマーの残留遊離基重合性モノマー含量を減少させる方法。

【請求項2】

前記遊離基開始剤が 50 ~ 300 ppm の範囲の量で存在する請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記遊離基開始剤が 90 ~ 150 ppm の範囲の量で存在する請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記遊離基開始剤が有機過酸化物である請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記遊離基開始剤がジ-tert-アミルペルオキシドである請求項4に記載の方法。

【請求項6】

溶融ポリマーを、遊離基開始剤と 10 分以下の時間接触させる請求項1に記載の方法。

10

20

【請求項 7】

前記ポリマーがエチレン - アクリル酸メチルインターポリマーである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

残留遊離基重合性モノマー含量を減少させるプロセスを押出機中で実施する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記押出機が二軸スクリュー押出機である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリマーがエチレン - アクリル酸メチルインターポリマーであり、前記溶融ポリマーを、前記遊離基開始剤と 10 分以下の時間接触させ、且つ前記遊離基開始剤が前記ポリマーに基づき 90 ~ 150 ppm の量で存在するジ - tert - アミルペルオキシドである請求項 9 に記載の方法。 10

【請求項 11】

前記溶融ポリマーを、遊離基開始剤と 5 秒 ~ 10 分以下の範囲の時間接触させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記溶融ポリマーを、ジ - tert - アミルペルオキシドと 5 秒 ~ 10 分以下の範囲の時間接触させる請求項 10 に記載の方法。 20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はポリマーの残留遊離基重合性モノマー含量の減少方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

多くのポリマーを、例えば遊離基重合法によって製造できることはよく知られている。その際、重合プロセスの最後に未反応の、即ち残留モノマーが残る場合がある。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

残留モノマー材料の存在は様々な理由から望ましくないことがある。例えば、残留モノマーは毒性がある場合もあるし、悪臭に特徴づけられる場合もある。従って、残留遊離基重合性モノマーをポリマーから減少させるか、又は除去する方法を提供できれば望ましい。

【課題を解決するための手段】**【0004】**

本発明に従えば、-オレフィン、ジエン、スチレン、-メチルスチレン、ヘテロ原子で置換された-オレフィン及びその誘導体、アクリル酸類及びその誘導体、環状及び多環式オレフィン化合物、多環式誘導体、環状ビニルエーテル、アリル型アルコール誘導体並びに二置換オレフィン類からなる群から選ばれた少なくとも一種の遊離基重合性モノマーを遊離基重合して得られる残留遊離基重合性モノマー含量を有するポリマーを、溶融された形態で、ポリマーに基づき 25 ~ 500 ppm の範囲の量で存在する有機過酸化物、アゾ化合物、炭素 - 炭素開始剤、無機過酸化物及び光開始剤からなる群から選ばれる遊離基開始剤と接触させることを含んでなる、ポリマーの残留遊離基重合性モノマー含量を減少させる方法が提供される。 40

【発明を実施するための最良の形態】**【0005】**

本発明のポリマーの残留遊離基重合性モノマー含量を減少させる方法は以下のように構成される。残留遊離基重合性モノマー含量を有するポリマーを、溶融された形態で、ポリマーに基づき 25 ~ 500 ppm の範囲の量で存在する遊離基開始剤と接触させる。

50

20

30

40

50

【0006】

更に詳細には、本発明の方法は、残留遊離基重合性モノマー含量を有する任意のポリマー又はインターポリマー（共重合体）に使用するのに適している。遊離基重合法によって重合され得るモノマーの例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。

- オレフィン；ジエン、例えばブタジエン及びクロロブレン；スチレン、
 - メチルスチレンなど；ヘテロ原子で置換された - オレフィン、例えば酢酸ビニル、ビニルアルキルエーテル、例えばエチルビニルエーテル、ビニルトリメチルシラン、塩化ビニル、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド及び同様な誘導体；アクリル酸類及びその誘導体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、アクリロニトリル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ及びブトキシで置換されたアクリル酸エステル類並びに同様な誘導体、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、メタクリル酸グリシジル、クロトン酸アルキル、更に関連エステル；環状及び多環式オレフィン化合物、例えばシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン及びC₂₀以下の環状誘導体；多環式誘導体、例えばノルボルネン及びC₂₀以下の同様な誘導体；環状ビニルエーテル、例えば2,3-ジヒドロフラン、3,4-ジヒドロビラン及び同様な誘導体；アリル型アルコール誘導体、例えばビニルエチレンカーボネート、二置換オレフィン類、例えばマレイン酸及びフマル酸化合物、例えば無水マレイン酸、ジエチルフマレートなど；更にそれらの混合物。
 10
 20

【0007】

残留遊離基重合性モノマー含量を有するホモポリマー又はインターポリマーの例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。ポリエチレン、ポリ(エチレン-アルキルクロロトネート)、例えばポリ(エチレンメチルクロロトネート)、ポリスチレン類、ポリ(エチレン-メチルアクリレート)、ポリ(エチレン-ブチルアクリレート)、ポリ(エチレン-ビニルアルコール誘導体)、例えばポリ(エチレン-酢酸ビニル)、ポリ(エチレン-塩化ビニル)、ポリ(エチレン-テトラフルオロエチレン)、ポリ(エチレン-ノルボルネン)、ポリ(エチレン-メチルクロロトネート)、ポリ(エチレン-グリシジルメタクリレート)、ポリ(エチレン-メタクリルアミド)、ポリ(エチレン-アクリロニトリル)、ポリ(エチレン-無水マレイン酸)、ポリ(エチレン-ビニルエチレンカーボネート)など。好ましい実施態様において、使用されるインターポリマーは、Eastman Chemical Companyから市販されている、アクリル酸メチル含量が24重量%及びメルトイソインデックスが1.8g/10分のSP2260ポリ(エチレン-アクリル酸メチル)である。
 30

【0008】

遊離基重合法は公知であり、遊離基発生剤、例えば過酸化物又はアゾ開始剤からの遊離基の形成によって開始される反応を含む。反応は、不飽和モノマー分子に遊離基を付加することによって開始され、遊離基が付加された不飽和モノマー分子は、次に、段階的に別の不飽和モノマーに付加して、成長する鎖又はポリマーを形成する。反応パラメーター、例えば圧力（低密度ポリエチレン（LDPE）に対する典型的な使用圧力は10,000～40,000psi、即ち1500～3000atmの範囲である）及び温度（LDPEに対する典型的な使用温度は200～300の範囲である）を変化させて、生成物の結果に影響を与えることができる。（これ以上の情報に関しては、Kirk-Othmer, Vol. 6, p. 383, "Encyclopedia of Chemical Technology"を参照）。
 40

【0009】

本発明の方法の実施において、残留遊離基重合性モノマー含量を有するポリマーは、溶融させるために、前記ポリマーの融点より高温に加熱する。ポリマーがすでに溶融された形態である場合には、ポリマーは、溶融状態に保つために、その融点より高温に保持する。然る後、ポリマーを、溶融された形態で、ポリマーに基づき25～500ppmの範囲
 50

の量で存在する遊離基開始剤と接触させる。この方法の結果、ポリマーの残留遊離基重合性モノマー含量は減少する。好ましい実施態様においては、本発明方法は、ポリマーに基づき 50 ~ 300 ppm の範囲の量の遊離基開始剤の存在下で、より好ましい実施態様においては 90 ~ 150 ppm の量の遊離基開始剤の存在下で実施する。

【0010】

任意の遊離基開始剤を本発明の方法の実施に使用できる。遊離基開始剤は、遊離基を生成することによって化学反応を開始する化学物質である。これ以上の情報については、Kirk-Othmer の "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 14, p. 431 を参照されたい。適当な遊離基開始剤の例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。

10

【0011】

1. 有機過酸化物（熱による開始を必要とする）：

a. t - アルキルペルオキシエステル

tert - ブチルペルオキシベンゾエート
tert - ブチルペルオキシアセテート
tert - ブチルペルオキシピバレート
tert - ブチルペルオキシマレート

b. モノペルオキシカーボネート

OO - tert - ブチルO - イソプロピルモノペルオキシカーボネート

c. ジペルオキシケタール

エチル 3,3 - ジ (tert - アミルペルオキシ) - ブチレート
n - ブチル - 4,4 - ジ (tert - ブチルペルオキシ) バレレート
1,1 - ジ (tert - ブチルペルオキシ) - シクロヘキサン
1,1 - ジ (tert - アミルペルオキシ) - シクロヘキサン

d. ジアルキルペルオキシド

2,5 - ジ (tert - ブチルペルオキシ) - 2,5 - ジメチル - 3 - ヘキシン
2,5 - ジ (tert - ブチルペルオキシ) - 2,5 - ジメチルヘキサン
ジ - tert - アミルペルオキシド
ジ - tert - ブチルペルオキシド

ジクミルペルオキシド

e. t - アルキルヒドロペルオキシド

tert - ブチルヒドロペルオキシド
tert - アミルヒドロペルオキシド
- クミルヒドロペルオキシド

f. ケトンペルオキシド

メチルエチルケトンペルオキシド
シクロヘキサノンペルオキシド
2,4 - ペンタンジオンペルオキシド

g. 同じく (G. Luft 及び H. Bitsch, J. Macromol. Sci. - Chem., 1977, A11(6), 1089 から)

30

イソブチルペルオキシド

イソプロピルペルオキシジカーボネート
ジ - n - ブチルペルオキシジカーボネート
ジ - sec - ブチルペルオキシジカーボネート
tert - ブチルペルネオデカノエート
ジオクタノイルペルオキシド
ジデカノイルペルオキシド
ジブロブリオニルペルオキシド
ジデカノイルペルオキシド
ジブロピオニルペルオキシド

40

ジブロピオニルペルオキシド

50

ジラウロイルペルオキシド
 t e r t - プチルペルイソブチレート
 t e r t - プチルペルアセテート
 t e r t - プチルペル - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエート

【0012】

2 . アゾ化合物（熱による開始を必要とする）：

2 , 2 ' - アゾビス [4 - メトキシ - 2 , 4 - ジメチル] ペンタンニトリル
 2 , 3 ' - アゾビス [2 , 4 - ジメチル] ペンタンニトリル
 2 , 2 ' - アゾビス [イソブチロニトリル]

【0013】

10

3 . 炭素 - 炭素開始剤（熱による開始を必要とする）：

2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ジフェニルブタン
 3 , 4 - ジメチル - 3 , 4 - ジフェニルヘキサン
 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフェニル - 1 , 2 - ビス (トリメチルシロキシ) エタン

【0014】

4 . 無機過酸化物（熱による開始を必要とする）：

過酸化水素
 ペルオキシ二硫酸カリウム

【0015】

20

5 . 光開始剤（光による開始を必要とする）

ベンゾフェノン
 4 - フェニルベンゾフェノン
 キサントン
 チオキサントン
 2 - クロロチオキサントン
 4 , 4 ' - ビス (N , N ' - ジメチルアミノベンゾフェノン) (M i c h l e r のケトン)

ベンジル

9 , 10 - フェナントラキノン

9 , 10 - アントラキノン

, - ジメチル - - ヒドロキシアセトフェノン

(1 - ヒドロキシシクロヘキシル) - フェニルメタノン

ベンゾインエーテル類

メチル

エチル

イソブチル

, - ジメトキシ - - フェニルアセトフェノン

1 - フェニル - 1 , 2 - プロパンジオン , 2 - (O - ベンゾイル) オキシム

ジフェニル (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド

- ジメチルアミノ - - エチル - - ベンジル - 3 , 5 - ジメチル - 4 - モルホリ

ノアセトフェノン。

40

【0016】

好ましい実施態様において、ジ - t e r t - アミルペルオキシドが遊離基開始剤として使用される。

【0017】

ポリマーの残留遊離基重合性モノマー含量を減少させるために、ポリマーと遊離基開始剤との接触を行う時間は、残留遊離基重合性モノマー含量の減少を達成するのに必要な任意の時間であることができる。しかし、ポリマーと遊離基開始剤との接触は 10 分までの時間内で、好ましくは 5 秒 ~ 10 分の時間内で完了させるのが好ましい。このようにして、ポリマーの劣化を回避できる。

50

【0018】

本発明の方法は任意の適当な装置中で実施できる。例えば、本発明の方法は、好ましくは、公知の反応押出法を用いて実施できる。この方法は、押出機中でポリマーを加熱して、溶融させ且つ溶融ポリマーと遊離基開始剤とを混合することを含む。好ましくは二軸スクリュー押出機を押出機として使用する。

【実施例】**【0019】**

本発明は、以下の実施例を参照することによってより理解し易くなるであろう。本発明が充分に開示されれば、本発明の多くの他の形態は当業者に明らかになることは言うまでもない。従って、これらの実施例は説明の目的でのみ記載するのであって、本発明の範囲を限定するものと解してはならないことはいうまでもない。

10

【0020】

以下の実施例において、ポリマーの性質を評価するのに下記試験法を用いた。

【0021】

メルトインデックス A S T M T e s t M e t h o d D - 1 2 3 8

メルトインデックス比 A S T M T e s t M e t h o d D - 1 2 3 8

残留遊離基重合性モノマー含量 以下に定義するヘッドスペース法。

【0022】**ポリマーペレット中の残留遊離基重合性コモノマーの測定用ヘッドスペース法**

20

この項は、選択イオンモニタリング (S I M) ガスクロマトグラフィー / 質量分析法 (G C / M S) を用いたサンプルヘッドスペースの分析による、コポリマー中の残留コモノマー (C M) の測定方法を要約する。各サンプルのヘッドスペースからの揮発分を、固相マイクロ抽出 (S P M E) を用いて G C に導入するために濃縮した。S P M E は、75 μm のカルボキセン (Carboxen) / ポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane) 繊維 (Supelco Chromatography Products) を含むマニュアル纖維ホルダーを用いて実施した。約 10 g のペレットを正確に秤量し、セブタムキャップを装着した 40 mL バイアル中にシールした。ペレットを 60 °C において 24 時間平衡化させ、然る後に纖維を 60 °C において 60 分間、バイアルのヘッドスペースに暴露した。注入の間の 0.3 分間、スプリットレスモードで運転される入口を有する下記の装置を用いて G C / M S によってサンプルを分析した。データの収集には、Hewlett-Packard (HP) 5890 Series II ガスクロマトグラフを HP 5989 質量選択性検出器と共に用いた。分離は以下のオープンプロファイルを用いて DB-5ms (J & W) カラム (30 m × 内径 (i.d.) 0.25 mm, 1.0 μm フィルム厚) 上で行った：30 °C (2 分間保持) → 160 °C (保持せず) (10 °C / 分)。質量選択性検出器は、70 eV において電子衝撃イオン化を用いて運転し、27、42、55 及び 85 amu のイオンについて S I M モードで走査した。100 ミリ秒のドウェル時間を各質量について用いた。これは挿捉サイクル 2.13 / 秒になる。

30

【0023】

サンプルヘッドスペース中の残留 C M の濃度を、m/z 55 に関する抽出イオンクロマトグラムからの積分 C M ピーク面積を用いて計算し、応答倍率を、窒素中で既知濃度の C M のガス標準から求めた。標準は、窒素 mL 当たり C M が 0 ~ 9.6 ナノグラムの濃度範囲であった。ペレットの重量及びポリマーの密度から、各バイアル中のヘッドスペースの容積 V_{HS} を計算した。これにより、[C M]_{HS} 及び V_{HS} の積としてのヘッドスペース中の C M の総量が得られた。ペレット中にもともと存在する実質的に全ての C M が 60 °C における長時間の加熱時にヘッドスペース中に追い込まれると仮定した。従って、ポリマー中の C M の濃度は、C M の総量をポリマーサンプルの重量で割ることによって求めた。

40

【0024】**実施例 1 ~ 3**

実施例 1 ~ 3 においては、ポリマー及び遊離基開始剤として添加するジ-tert-ア

50

ミルペルオキシドの量以外は同一条件下で方法を実施した。より詳しくは、全てのゾーンが約175℃の温度に平衡化されたBersstorff ZE-25、33L/D（長さ/直径）二軸スクリュー押出機を用いてプロセスを実施した。約45分間の平衡化後、Eastman Chemical Companyから市販されている、アクリル酸メチル含量24重量%及びメルトイインデックス1.8g/10分を有するSP2260エチレン-アクリル酸メチルインターポリマーを種々の速度で導入した。ジ-tert-アミルペルオキシド遊離基開始剤（石油エーテルに溶解）もまた、ポリマーの残留遊離基重合性モノマー含量を減少させるのに充分な量の遊離基開始剤とポリマーが接触するのを保証する速度で導入した。SP2260インターポリマーは、遊離基開始剤と接触する前は、100ppmを超える残留アクリル酸メチル含量を有していた。実施例1～3のそれぞれにおいて、着色ペレットが押出機を通過するのに必要な時間を計算することによって、ポリマーと遊離基開始剤との接触のための滞留時間が約25～30秒の範囲であることが割り出された。押出機から得られたポリマーの標準を水槽中で冷却し、次いで小さいペレットに切断した。得られたポリマーペレットの性質を表Iに報告する。

【0025】

実施例1

SP2260インターポリマーを約6lb/時の速度で導入し、ジ-tert-アミルペルオキシドを、ポリマーが約150ppmのジ-tert-アミルペルオキシドと接触するような速度で導入した。

【0026】

実施例2

SP2260インターポリマーを約8lb/時の速度で導入し、ジ-tert-アミルペルオキシドを、ポリマーが約112ppmのジ-tert-アミルペルオキシドと接触するような速度で導入した。

【0027】

実施例3

SP2260インターポリマーを約10lb/時の速度で導入し、ジ-tert-アミルペルオキシドを、ポリマーが約90ppmのジ-tert-アミルペルオキシドと接触するような速度で導入した。

【0028】

前述のように、実施例1～3の実施によって得られた結果を表Iに報告する。

【0029】

【表1】

表I-ポリマーの物理的性質

実施例番号	メルトイインデックス (g/10分)	メルトイインデックス比	残留遊離基重合性 モノマー含量
比較例(SP2260ポリマー)	1.8	51.1	100ppm ¹ 超
1	2.0	58.6	4～5ppb ²
2	2.2	58.6	4～5ppb ²
3	2.3	59.1	4～5ppb ²

¹ ppm=百万分率

² ppb=十億分率

【0030】

表Iのデータから、本発明の方法は、ポリマーの残留遊離基重合性モノマー含量を著しく減少させることが観察される。別の有用な特徴として、本発明はポリマーの他の物理的

10

20

30

40

50

性質はほとんど変えない。

【0031】

本明細書中に記載した本発明の形態は単なる例示に過ぎず、本発明の範囲を限定することを目的としないことを理解されたい。本発明は、添付した「特許請求の範囲」の範囲内の変形を全て含む。

フロントページの続き

(72)発明者 マルチネス , ホセ ペドロ

アメリカ合衆国 , テキサス 75662 , キルゴア , カウンティー ロード 296イー 726
7

(72)発明者 バンダービルト , ジェフリー ジェイムズ

アメリカ合衆国 , テキサス 75604 , ロングビュー , ローズダウン ストリート 1417

(72)発明者 ドーリー , ケネス アラン

アメリカ合衆国 , テキサス 75604 , ロングビュー , ノースウェスト ドライブ 402

審査官 船岡 嘉彦

(56)参考文献 特開平08-027207 (JP, A)

特開2002-037804 (JP, A)

特開2001-146503 (JP, A)

特開平02-208308 (JP, A)

米国特許第04503219 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08F 6/00