

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4975800号
(P4975800)

(45) 発行日 平成24年7月11日 (2012. 7. 11)

(24) 登録日 平成24年4月20日 (2012. 4. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 101/00 (2006. 01)

C O 8 L 101/00

C O 8 L 21/00 (2006. 01)

C O 8 L 21/00

C O 8 L 17/00 (2006. 01)

C O 8 L 17/00

C O 8 J 3/205 (2006. 01)

C O 8 J 3/205 C E Q

C O 8 J 3/205 C E R

請求項の数 12 外国語出願 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2009-267133 (P2009-267133)
 (22) 出願日 平成21年11月25日 (2009. 11. 25)
 (65) 公開番号 特開2010-155977 (P2010-155977A)
 (43) 公開日 平成22年7月15日 (2010. 7. 15)
 審査請求日 平成21年11月25日 (2009. 11. 25)
 (31) 優先権主張番号 61/203, 876
 (32) 優先日 平成20年12月30日 (2008. 12. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590002035
 ローム アンド ハース カンパニー
 ROHM AND HAAS COMPA
 NY
 アメリカ合衆国 19106-2399
 ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
 ンディペンデンス モール ウェスト 1
 O O
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (72) 発明者 ウィリー・ロー
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1900
 2, ローワー・グウィネズ, ウォーレン・
 ロード・837

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性特性を有するポリマー複合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 示差走査熱量測定 D S C で測定した場合に 80℃以下のガラス転移温度 T g を有する少なくとも 1 種の懸濁ポリマーの 1 種以上のポリマー水性分散物を懸濁重合によって提供し；

(b) 10 ミクロンシープ粒子サイズ ~ 11, 100 ミクロンシープ粒子サイズの粒子サイズを有する 1 種以上の架橋ゴムの粒子と、懸濁ポリマーのポリマー水性分散物とを混合して、水性分散物中の水性分散物混合物を形成し；

(c) 水性分散物混合物の水分含有量を低減させ；

(d) 物品を形成する；

ことを含む複合体物質を製造する方法。

【請求項 2】

水性分散物混合物の水分含有量を低減させる前または後で、水性分散物混合物を固体状態剪断粉碎にかけることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

物品を形成することにおいて、混合物を混練すること、混合物を 2-ロールミルすること、混合物を圧縮成形すること、および混合物を押出し出すことから選択される 1 種以上の処理工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

架橋ゴムの粒子サイズが 35 ミクロンシープ粒子サイズ (400 メッシュ) 以上、また

は2, 500ミクロンシーブ粒子サイズ(8メッシュ)以下である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

架橋ゴムの粒子サイズが43ミクロンシーブ粒子サイズ(325メッシュ)以上、または11, 100ミクロンシーブ粒子サイズ(2メッシュ)以下である、請求項2に記載の方法。

【請求項6】

架橋ゴムが少なくとも部分的に再利用ゴムから得られる、請求項4に記載の方法。

【請求項7】

架橋ゴムが少なくとも部分的に再利用タイヤから得られる、請求項4に記載の方法。

10

【請求項8】

混合物の水分含有量を低減することが、混合物の固形分を単離することを含む、請求項1または2に記載の方法。

【請求項9】

固体状態剪断粉砕がパンミリングまたはディスクミリングを含む請求項2に記載の方法。

【請求項10】

懸濁ポリマーが、カルボン酸官能基、リン含有酸官能基、ヒドロキシ官能基、アミン官能基、アセトアセトキシ官能基、シリル官能基、エポキシ官能基、シアノ官能基、イソシアナート官能基およびこれらの組み合わせから選択される官能基を有する1種以上の官能性モノマーの重合単位を有するコポリマーを含む、請求項1に記載の方法。

20

【請求項11】

混合物を混練すること、混合物を2-ロールミルすること、混合物を圧縮成形すること、または混合物を押し出すことから選択される1種以上の処理工程中に、複合体物質がさらに架橋される、請求項3に記載の方法。

【請求項12】

(a) 示差走査熱量測定DSCで測定した場合に80℃以下のガラス転移温度T_gを有する少なくとも1種の懸濁ポリマーの1種以上のポリマー水性分散物を懸濁重合によって提供し；

(b) 懸濁ポリマーのポリマー水性分散物を乾燥させて、10%未満の水分含有量の懸濁ポリマーを生じさせ；

30

(c) 10ミクロンシーブ粒子サイズ～11, 100ミクロンシーブ粒子サイズの粒子サイズを有する1種以上の架橋ゴムの粒子と、10%未満の水分含有量の懸濁ポリマーとを混合し；

(d) 物品を形成することを含む複合体物質を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は架橋ゴムおよび水性懸濁ポリマー分散物から柔軟な複合体物質を製造する方法に関する。より詳細には、本発明は、廃棄ゴム加硫物および水性懸濁ポリマー分散物から熱可塑性のように挙動する複合体を製造する方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ゴム物品、特に架橋または加硫ゴムの再使用に多くの労力が注ぎ込まれてきた。廃棄自動車タイヤは非常に数が多くその廃棄は問題を呈しているため、廃棄自動車タイヤについての新たな用途を見いだすことの要求は特に急を要している。廃棄タイヤは埋め立て地で容易に分解せず、焼却による廃棄タイヤの廃棄は粒子状排出物および潜在的に有害な化合物による大気汚染についての懸念を伴う。廃棄タイヤには限定的な用途、例えば、セメント製造操作における燃料として；新たなタイヤにおける充填剤（微細に粉砕される場合）

50

として；屋外競技場表面および道路アスファルトとして；またはマルチとしての用途が見いだされている。

【0003】

原料物質としてタイヤゴムを再使用することは、タイヤゴムは架橋した熱硬化組成物なので、特に所望の最終生成物が熱可塑性である場合には困難をもたらす。例えば、純粋な粉砕タイヤゴムから製造された押出物品は脆弱で柔軟性がない、なぜなら、粉砕タイヤの粒子は熱硬化組成物なので十分に融合できないからである。粉砕タイヤが熱可塑性組成物に充填剤として添加される場合には、物理的特性が付与される前に粉砕タイヤ含有量の上限がきて、この上限は約5～10%の粉砕タイヤゴムである。粉砕タイヤゴムが新たなタイヤに使用される場合も同様である。

10

【0004】

固体熱可塑性物質、例えば、ポリエチレンと混合することにより廃棄タイヤを再利用または回収し、ゴムタイヤを加工可能な物質に変換する実質的な努力がなされてきた。しかし、この取り組みは、高温での熱可塑性／ゴム混合物の熔融処理と、特殊な装置および多くの処理用添加剤を必要とする。他の公知の方法としては、廃棄タイヤゴムから高表面活性のゴム粉体を製造し、これがポリマー／ゴム粉体複合体を形成するのに使用されることが挙げられる。粉砕タイヤゴム（GTR）とラテックスコポリマーとを一緒にする湿式技術は、この混合物が分離するのを避けるためにコポリマーの凝集工程を概して必要としてきた。

【0005】

廃棄ゴムタイヤは多くの注目を集めてきたが、ゴムを再利用する問題は広範囲の廃棄タイヤに存在している。構成ポリマーの機械的特性を損失することなく、新たな複合体が熱可塑性組成物として効果的に再使用されうるように、架橋ゴムのような熱硬化ポリマーを熱可塑性ポリマーと組み合わせる方法についての必要性が存在している。

20

【0006】

水性分散物のコールドブレンド（周囲温度でのブレンド）も、硬質で非弾性のコポリマー物質をゴム状コポリマー物質と一緒にするために試みられてきた。Fendleyへの英国特許広報第841, 215号は硬質で非弾性のスチレン－アクリロニトリル－メタクリル酸メチルコポリマーを1, 3－ブタジエンのゴム状ポリマーもしくはコポリマーと組み合わせて使用する熱可塑性成形用組成物を開示し、このゴムは架橋されていてよい。しかし、このような方法は、再利用熱硬化ゴムと熱可塑性ポリマーとから、10%を超える再利用ゴムを含む、有用な柔軟な熱可塑性物質を製造する方法についての要求を満たすことができない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】英国特許第841, 215号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者は、再利用熱硬化ゴムと熱可塑性ポリマーとから、熱硬化ゴムの比率が複合体の10重量%を超える場合であってさえ構成ポリマーの機械的特性を維持している有用な熱可塑性物質を製造するという課題に対する解決策を見いだそうと努力してきた。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に従って、複合体物質を製造する方法は、

(a) 示差走査熱量測定DSCで測定した場合に80℃以下のガラス転移温度T_gを有する少なくとも1種の懸濁ポリマーの1種以上のポリマー水性分散物を懸濁重合によって提供し；

(b) 約10ミクロンシブ粒子サイズ～約11, 100ミクロンシブ粒子サイズの

50

粒子サイズを有する１種以上の架橋ゴムの粒子と、懸濁ポリマーのポリマー水性分散物とを混合して、水性分散物中の水性分散物混合物を形成し；

（ｃ）水性分散物混合物の水分含有量を低減させ；および

（ｄ）物品を形成する；

ことを含む。

【００１０】

架橋ゴムの粒子サイズは３５ミクロンシブ粒子サイズ（４００メッシュ）以上、または２，５００ミクロンシブ粒子サイズ（８メッシュ）以下であることができる。

好ましくは、懸濁ポリマーはアクリル系ポリマーもしくはスチレンーアクリル系ポリマーである。

10

【００１１】

本発明のある実施形態においては、本方法は、水性分散物混合物の水分含有量を低減させる前もしくは後で、水性分散物混合物を固体状態剪断粉碎にかけることをさらに含む。このような実施形態の一つにおいては、架橋ゴムの粒子サイズは４３ミクロンシブ粒子サイズ（３２５メッシュ）以上、もしくは１１，１００ミクロンシブ粒子サイズ（２メッシュ）以下であることができる。固体状態剪断粉碎は、例えば、パンミリング（pan milling）もしくはディスクミリングを含むことができる。

【００１２】

本発明の別の実施形態においては、本方法は、物品を形成する工程において、混合物を混練すること、混合物を２ロールミルすること、混合物を圧縮成形すること、および混合物を押し出すことから選択される１種以上の処理工程をさらに含む。このような実施形態の一つにおいて、複合体物質はこの１以上の処理工程中にさらに架橋される。

20

【００１３】

さらに別の実施形態においては、架橋ゴムは少なくとも部分的に再利用ゴムから、好ましくは少なくとも部分的に再利用タイヤから得られる。

さらに別の実施形態においては、混合物の水分含有量を低減することは混合物の固形分を単離することを含む。

別の実施形態においては、懸濁ポリマーは、カルボン酸官能基、リン含有酸（phosphorus acid）官能基、ヒドロキシ官能基、アミン官能基、アセトアセトキシ官能基、シリル官能基、エポキシ官能基、シアノ官能基、イソシアナート官能基およびこれらの組み合わせから選択される官能基を有する１種以上の官能性モノマーの重合単位を有するコポリマーを含む。

30

【００１４】

別の異なる実施形態においては、

（ａ）示差走査熱量測定ＤＳＣで測定した場合に８０℃以下のガラス転移温度Ｔｇを有する少なくとも１種の懸濁ポリマーの１種以上のポリマー水性分散物を懸濁重合によって提供し；

（ｂ）懸濁ポリマーのポリマー水性分散物を乾燥させて、１０％未満の水分含有量の懸濁ポリマーを生じさせ；

（ｃ）約１０ミクロンシブ粒子サイズ～約１１，１００ミクロンシブ粒子サイズの粒子サイズを有する１種以上の架橋ゴムの粒子と、１０％未満の水分含有量の懸濁ポリマーとを混合し；および

40

（ｄ）物品を形成する；

ことを含む複合体物質を製造する方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

本明細書において使用される場合、用語「粉碎ゴムタイヤ」（ＧＴＲ）とは、再利用の目的のために微細に粉碎された形態の熱硬化ゴム物質、例えば、クラムゴムのいう。この物質は廃棄タイヤからの架橋ゴムから主としてなるが、他のソースからの他の廃棄ゴムを含むことができる。ＧＴＲは多くの粒子サイズ範囲で商業的に供給され、最も広いクラス

50

のGTRは一般的に、「粉碎ゴム」（1, 520ミクロンシブ粒子サイズ、すなわち10メッシュもしくはこれより小さいクラムゴム）、および「粗ゴム（coarse rubber）」（1/4インチ以上の粒子を含み、最大寸法で13, 000メッシュシブ粒子サイズ（1/2インチ）の最大サイズを有する）と称される。

【0016】

本明細書において使用される場合、用語「ポリマー水性分散物」は架橋ゴム粒子ではないポリマー粒子の水中での分散物を意味する。

本明細書において使用される場合、用語「懸濁ポリマー」は懸濁重合プロセスによって製造されたポリマーを意味する。懸濁ポリマーの粒子サイズは1ミクロン～10, 000ミクロンであることができ、ポリマー粒子は多くの場合「ビーズ」と称される。

10

本明細書において使用される場合、用語「ラテックスポリマー」とは、水中でのポリマーマイクロ粒子（1ミクロン未満の粒子サイズ）の分散物をいう。

本明細書において使用される場合、用語「エマルションポリマー」は、水中または実質的に水性の溶液中で、乳化重合プロセスにより製造されたポリマーを意味する。

本明細書において使用される場合、用語「粉碎」とは、引き裂き、剪断、摩耗または摩滅によって達成される固体粒子状物質の粒子サイズの低減をもたらすあらゆるプロセスをいう。

本明細書において使用される場合、用語「固体状態剪断粉碎（solid state shear pulverization）」または「S³P」とは、固体粒子に激しい剪断応力を与える、固体状態での物質の非溶融粉碎をいい、これは周囲温度のもしくは冷却した物質を用いて行われうる。

20

本明細書において使用される場合、用語「形成」とは、形作られた物品を生じさせるように熱可塑性物質を取り扱う操作をいう。

【0017】

他に示されない限りは、挿入語句を含むあらゆる用語は、二者択一的に、挿入語句の丸括弧が存在しない全体の語句、および挿入語句を含まない（すなわち、挿入語句の内容を除いた）語句、並びにそれぞれの選択肢の組み合わせを意味する。よって、用語（コ）ポリマーとは、ホモポリマーもしくはコポリマーをいう。さらに、（メタ）アクリルとは、アクリル、メタクリルおよびこれらの混合物のいずれも意味する。

本明細書において使用される場合、他に示されない限りは、語句「コポリマー」は、独立して、コポリマー、ターポリマー、ブロックコポリマー、セグメント化コポリマー、グラフトコポリマーおよびこれらのあらゆる混合物もしくは組み合わせを含む。

30

本明細書において使用される場合、語句「アルキル」は、1以上の炭素原子を有するあらゆる脂肪族アルキル基を意味し、アルキル基にはn-アルキル基、s-アルキル基、i-アルキル基、t-アルキル基、または5、6もしくは7員環構造を1以上含む環式脂肪族が挙げられる。

【0018】

本明細書において使用される場合、語句「（C₃-C₁₂）-」または「（C₃-C₆）-」などは、それぞれ3～12の炭素原子、および3～6の炭素原子を含む化合物をいう。

40

用語「不飽和カルボン酸モノマー」または「カルボン酸モノマー」には、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-メチルイタコン酸、α, β-メチレングルタル酸、フマル酸モノアルキル、マレイン系モノマー；これらの無水物およびこれらの混合物が挙げられる。マレイン系モノマーには、例えば、マレイン酸、2-メチルマレイン酸、マレイン酸モノアルキルおよび無水マレイン酸、およびこれらの置換体が挙げられる。

用語「不飽和スルホン酸モノマー」には、例えば、2-（メチル）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、およびパラースチレンスルホン酸が挙げられる。

【0019】

本明細書において使用される場合、語句「水性」もしくは「水性溶液」には、水と水混

50

和性溶媒とから実質的になる混合物、および水が挙げられる。

本明細書において使用される場合、「重量%」、「重量. %」または「重量パーセント」は、重量パーセントを意味する。本明細書において使用される場合、語句「ポリマー複合体固形分の全重量を基準にして」とは、ポリマー複合体（例えば、懸濁コポリマーおよび粉碎タイヤゴム）中の全ての非一水成分の合計重量に対する所定の成分の重量をいう。

同じ成分もしくは特性に関する全ての範囲の端点は、その端点を含み、独立して組み合わせ可能である。

本明細書において使用される場合、他に示されない限りは、用語「シーブ粒子サイズ」とは、所定の粒子サイズのふるいを通過したサンプルから得られた物質の粒子サイズをいう。例えば、203ミクロンサイズのふるい（60メッシュ）を通過するようにミルされた粉碎タイヤゴムは、203ミクロンサイズのシーブ粒子サイズを有する、もしくは単に203ミクロンシーブ粒子サイズを有すると称される。

本明細書において記載されるポリマー水性分散物の粒子サイズおよび粒子サイズ分布は、Malvern Mastersizer 2000^{商標} 粒子サイズ分析器（Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire、英国）を用いて測定された。この装置は光散乱技術を使用し、得られる粒子サイズは重量平均粒子サイズである。

【0020】

本発明は、再利用熱硬化ゴムと熱可塑性ポリマーとから熱可塑性物質を製造する方法を提供し、この方法は、熱可塑性懸濁ポリマーの水性分散物と熱硬化架橋ゴムとを周囲条件下で混合することを含み、その結果その生成物は容易に単離されかつ有用な物品に加工されうる。

【0021】

本発明の方法は、それぞれ熱可塑性ポリマーおよび熱硬化ポリマーとしての、アクリル系ポリマーおよびクラムゴムタイヤの加工に特に好適であり、10%より多く、95%以下の熱硬化ゴムを含む有用な複合体物質を製造することができる。コロイド的に安定なラテックス粒子は粗グレートGTRよりもかなり小さい（約3桁の違い：150nm対150ミクロン）ので、従来のラテックスを用いてGTRを分散させることにより製造されたスラリーは、それぞれの粒子が変化せずに相分離する傾向がある。懸濁重合方法は、約1ミクロン～約1,000ミクロンの範囲の平均粒子サイズのポリマー粒子を製造し、これはその出発ゴム粒子の一般的なサイズ範囲内にある。よって、本発明の方法は、熱硬化ゴム粒子と混合する前もしくは後で、ポリマーの凝集処理を必要としない。このことは、ポリマーと架橋ゴム、すなわちGTRとの生成物混合物の単離を、遠心分離およびろ過のような従来の方法によってさえ可能にする。コロイド的に安定なラテックスポリマーを使用するのでは、ろ過は容易に達成されない。

【0022】

架橋ゴムは架橋されたあらゆるゴムであることができ、廃棄タイヤを粉碎することにより得られるゴムに限定されない。例えば、架橋ゴムは、天然ゴム、合成ゴムおよびこれらの誘導体から選択される一種以上のゴムに由来することができる。合成ゴムの例としては、ジエンベースのポリマー、例えば、イソプレン、シスー1,4-ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン、シスー1,4-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン-モノマーゴム（EPDM）、クロロプレングム、ハロゲン化ブチルゴムなどが挙げられる。架橋ゴムの粒子サイズは35ミクロンシーブ粒子サイズ（400メッシュ）以上、好ましくは43ミクロンシーブ粒子サイズ（325メッシュ）以上から、7,000ミクロンシーブ粒子サイズ（3メッシュ）以下、または好ましくは2,500ミクロンシーブ粒子サイズ（8メッシュ）以下の範囲であることができる。最も好ましくは、架橋ゴムの粒子サイズは、75ミクロンシーブ粒子サイズ（200メッシュ）以上、300ミクロンシーブ粒子サイズ（46メッシュ）以下である。

【0023】

好ましくは、複合体物質の架橋ゴムは再利用ゴムであり、最も好ましくは、粉碎された自動車タイヤポリマーからの再利用ゴムから少なくとも部分的に得られる。よって、このゴムは加硫（架橋）または超酸化ゴムであることができ、かつ多くの場合廃棄ゴム生成物中に存在するような、架橋剤、硫黄、加硫促進剤、酸化防止剤、オゾン分解阻害剤、防腐剤、加工用油、酸化亜鉛（ ZnO ）、カーボンブラック、ワックス、ステアリン酸などのような1種以上を含むことができる。好ましくは、投入されるゴムは、多くの場合廃棄自動車タイヤに存在するような、例えば、スチールベルトまたは布のような非ゴム成分をあらかじめ除去されている。市販のGTR源は概してこのように提供される。

【0024】

本発明は出発架橋ゴム粒子の形状によって限定されない。本発明のある実施形態においては、このゴムは湿潤ミリングプロセスにおいて使用され、スラリーの形態で懸濁ポリマーと一緒に固体状態剪断粉碎（ S^3P ）を受ける。この実施形態において、このゴムは、例えば、細断された形態で、ゴムペレットで、ゴムストランドで、またはクラムゴムのような粒子で、またはゴム粉体であることができ、この粒子形状は商業的に入手可能であり、かつ当業者に知られた方法によって製造される。 S^3P プロセスに導入される場合には、11, 100ミクロンシーブ粒子サイズ（2メッシュ）を超えるゴム粒子サイズは、使用可能であるが、実用性は低い。概して、ゴム粒子サイズは7, 000ミクロンシーブ粒子サイズ（3メッシュ）以下の範囲である。より大きな粒子サイズは湿式ミリングのさらなる繰り返しを必要とする場合がある。さらに、接触表面のデザインおよび回転速度も湿式ミリングの有効性に影響を与えうる。好ましくは、ミリングのための架橋ゴムは3, 350ミクロンシーブ粒子サイズ（6メッシュ）以下、または150ミクロンシーブ粒子サイズ（80メッシュ）以上、またはより好ましくは203ミクロンシーブ粒子サイズ（60メッシュ）以上の粒子サイズを有する。 S^3P ミルされたゴムの得られる粒子サイズは、概して懸濁ポリマー粒子のサイズと同じサイズであり、より大きな出発ゴム粒子サイズについては、2000ミクロンシーブ粒子サイズ以下の範囲であることができる。好ましくは、 S^3P ミルされたゴムの得られる粒子サイズは100ミクロンシーブ粒子サイズ以下、または43ミクロンシーブ粒子サイズ（325メッシュ）以上、または35ミクロンサイズのシーブ粒子サイズ（400メッシュ）以上である。 S^3P 処理を使用しない実施形態においては、ゴムの粒子サイズは好ましくは2, 500ミクロンシーブ粒子サイズ（8メッシュ）以下である。

【0025】

複合体物質に使用される懸濁（コ）ポリマーは、重合単位として、エチレン性不飽和モノマー、例えば、 α , β -エチレン性不飽和モノマー（例えば、第1級アルカン）；ビニル芳香族化合物、例えば、スチレンもしくは置換スチレン（例えば、 α -メチルスチレン）；エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルキシレン、ビニルトルエンなど；ブタジエン；酢酸ビニル；酪酸ビニルおよび他のビニルエステル；ビニルモノマー、例えば、ビニルアルコール、ビニルエーテル、塩化ビニル、ビニルベンゾフェノン、塩化ビニリデンなど；アリルエーテル；N-ビニルピロリドン；オレフィン； C_3-C_{30} アルキル基を有するビニルアルキルエーテル（例えば、ステアリルビニルエーテル）； C_3-C_{30} アルキル基を有するアリールエーテル；（メタ）アクリル酸の C_1-C_{30} アルキルエステル（例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸オレイル、（メタ）アクリル酸パルミチル、（メタ）アクリル酸ステアリル）；（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルモノマー、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチルおよび（メタ）アクリル酸1-メチル-2-ヒドロキシエチル；並びに、関連するアミドおよびニトリル、例えば、（メタ）アクリルアミド、置換（メタ）アクリルアミド（例えば、ジアセトンアクリルアミド）、またはN-アルキル置換（メタ）アクリルアミド（例えば、オクチルアクリルアミド、およびマレイン酸アミド）；およびアクリ

ロニトリルもしくはメタクリロニトリル；（メタ）アクリル酸の不飽和ビニルエステル；多官能性モノマー（例えば、ペンタエリスリトールトリアクリラート）；コレステロール由来のモノマー；エチレン；界面活性剤モノマー（例えば、 $C_{18}H_{27}-$ （エチレンオキシド） $_{20}$ メタクリラート、および $C_{12}H_{25}-$ （エチレンオキシド） $_{23}$ メタクリラート）；酸官能基を含む α ， β -モノエチレン性不飽和モノマー（例えば、アクリル酸およびメタクリル酸、アクリルオキシプロピオン酸、（メタ）アクリルオキシプロピオン酸、イタコン酸、マレイン酸もしくは無水物、フマル酸、クロトン酸、マレイン酸モノアルキル、フマル酸モノアルキル、イタコン酸モノアルキル）；酸置換（メタ）アクリラート；メタアクリル酸スルホエチルおよび不飽和スルホン酸モノマー；酸置換（メタ）アクリルアミド（たとえば、2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸）；塩基置換（メタ）アクリラート（例えば、ジメチルアミノエチルメタクリラート、ターシャリーブチルアミノエチルメタクリラート）；および（メタ）アクロレインを含むことができる。

10

【0026】

複合体物質の懸濁（コ）ポリマーは、複合体物質の望まれる最終用途にしたがって好ましい特性を付与するために、共重合されている、官能性モノマー、またはその後に官能化されるモノマーをさらに含むことができる。このようなモノマーには、カルボン酸官能基を有するモノマー（例えば、エチレン性不飽和カルボン酸モノマー）、リン含有酸官能基を有するモノマー（リン含有酸モノマー）、またはヒドロキシ官能基、またはアミン官能基、またはアセトアセトキシ官能基、またはシリル官能基、またはエポキシ官能基、またはシアノ官能基、またはイソシアナート官能基を有するモノマーが挙げられうる。官能性モノマーの例としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸グリシジル、ホスホエチル（メタ）アクリラート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリラート、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリラートなどが挙げられる。アクリル系ポリマーは、様々な官能基が容易にポリマー骨格に組み込まれうるので、本発明に特に良好に適合する。

20

【0027】

ある実施形態においては、本発明の懸濁（コ）ポリマーは1種以上の共重合された多エチレン性不飽和モノマー、例えば、メタクリル酸アリル（ALMA）、アクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、1，4-ブチレングリコールジメタクリラート、1，2-エチレングリコールジメタクリラート、1，6-ヘキサンジオールジアクリラート、ブタジエン、トリメチロールプロパントリアクリラート（TMP TA）およびジビニルベンゼンを含む。多エチレン性不飽和モノマーはコポリマーの重量を基準にして、0.1重量%の低さの量で、好ましくはコポリマーの重量を基準にして0.1～10重量%、または0.1～5重量%の量で効果的に使用されうる。

30

【0028】

本発明において使用するのに好適な懸濁（コ）ポリマーには、限定されないが、アリル-アクリル系ポリマー；スチレン-アクリル系ポリマー；ビニル-アクリル系ポリマー、酢酸ビニルポリマー、酢酸ビニル-アクリル系ポリマー、エチレン-酢酸ビニルポリマー、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニルポリマー、および合成ゴム、例えば、イソプレン、ブタジエン、例えば、スチレン-ブタジエンポリマー、およびスチレン-ブタジエン-アクリロニトリルポリマー；およびこれらの組み合わせが挙げられる。このような懸濁ポリマーの分子量は鎖調整剤（chain regulator）、例えば、硫黄化合物、例えば、メルカプトエタノールおよびドデシルメルカプタンの使用によって制御されうる。鎖調整剤の量は（コ）ポリマーを製造するのに使用された全てのモノマーの合計重量を基準にして、20%以下、より一般的には7%以下の範囲であり得る。（コ）ポリマーの分子量は、好ましくは、約5,000～2,000,000、より好ましくは20,000～1,000,000である。

40

【0029】

ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は示差走査熱量測定（differential scanning calorimetry；DSC）により測定される。「 T_g 」は、

50

その温度以上でガラス状ポリマーがそのポリマー鎖のセグメント運動を受けるであろう温度である。DSCによってポリマーのガラス転移温度を測定するために、ポリマーサンプルは乾燥させられ、120℃に予備加熱され、素早く-100℃に冷却され、次いでDSCデータを集めつつ20℃/分の割合で150℃に加熱される。このサンプルのガラス転移温度は、当該技術分野で知られているように、温度およびエンタルピーのためにインジウム参照を使用したセルキャリブレーションで；半高さ法(half-height method)を用いて、変曲の midpoint で測定される。好ましくは、本発明において使用される懸濁コポリマーは、-40℃～+80℃、好ましくは、-10℃～35℃のT_gを有する。

【0030】

懸濁ポリマー粒子は、1ミクロン以上、好ましくは10ミクロン以上、より好ましくは50ミクロン以上から、10,000ミクロン以下、好ましくは1,000ミクロン以下、より好ましくは500ミクロン以下の粒子サイズの範囲であることができる。

【0031】

複合体物質に使用される懸濁(コ)ポリマーは、好ましくは複合体の全固形分の5重量%以上、または95重量%以下、または10重量%以上、または90重量%以下、好ましくは25重量%以上、または75重量%以下、または25～65重量%、より好ましくは35～65重量%または50重量%以下を構成する。

水性懸濁ポリマー分散物は架橋ゴムの粒子とブレンドされて、水性分散物中の混合物を形成する。

さらに、本発明者は固体状態ミリング技術がスラリーの湿式ミリングにおいて好適であり得ることを見いだした。ある実施形態においては、水性懸濁ポリマー分散物は架橋ゴムの粒子と混合されて、水性分散物中の混合物を形成し、この混合物は固体状態剪断粉碎(S³P)にかけられる。

【0032】

S³Pは、引き裂き、剪断、摩耗または摩滅によって粒子サイズの低減が行われるミリング方法であり、多くの場合周囲条件下で行われる(例えば、固体状態剪断粉碎のチャプター2および3、K. Khait および S. Carr、Technomic Publishing Company, Inc. 2001を参照)。サイズの低減に加えて、S³Pは複数成分の混合物の混合または混和、並びに炭素-炭素結合の破壊から生じるラジカルの結果としてのメカノケミストリーをもたらすことが示された。例えば、Berstorff 粉砕機、押出粉砕、回転グライディングミルおよびパンミル(ポリマーエンジニアリングアンドサイエンス、1997年6月、第37巻、第6号、1091～1101；プラスチック、ゴムおよび複合体加工および用途(Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications)1996年、第25巻、第3号、152～158)をはじめとするいくつかの種類のS³P処理技術および装置が1970年代以来開発されてきた。回転グライディングミルおよびパンミルは両方とも、固定された表面と回転する表面とを含み、そのそれぞれは異なるデザインの接触表面を有する。

【0033】

本発明のスラリー法は、クラムタイヤゴムと懸濁ポリマーとの均一な混合物を提供し、これはミルに容易に導入されることができ、かつミリングの後で、遠心分離およびろ過のような従来の方法によってさえ、懸濁ポリマーと架橋ゴムまたはGTRとの生成物混合物の単離を容易にすることができる。好適な固体状態ミリング技術には、固体粒子状物質を含むスラリーとして混合物を粉砕し、それによりゴム粒子が凝集したポリマーと緊密に接触しながらゴム粒子の粒子サイズを低減するために使用されうる技術が挙げられる。例えば、加熱ユニットを備えて設計され、通常の使用においては、熔融状態で導入物質を処理するために使用されるものであった固体状態剪断押出、SSSEのような技術は、周囲条件下で水性スラリー混合物と共に使用されうる。よって、様々なミリング技術、例えば、回転グライディングミル、高剪断固体状態ミリング、ディスクミリング、パンミリング

、ストーンミリング、プラスト（p l a s t）ミリング；並びに他の粉碎技術、例えば、B e r s t o r f f 粉碎機、押出粉碎、固体状態剪断押出およびB r u b e n d e r 押出機；および類似の技術をはじめとするが、これに限定されない多くの技術が使用されうるか、または使用のために適用されることができて、本発明のこの実施形態の方法を実施することができる。

【0034】

本発明の方法は、混合物の水分含有量を低減することをさらに含む。これは残りの固体複合体物質を脱水することおよび乾燥することの双方を含むことができる。混合物を脱水することは、例えば、過剰な水を除去するための固体のろ過、または遠心分離、並びに、絞りもしくは加圧もしくは凍結乾燥によるサンプルの水分含有量のさらなる低減のような方法を同様に含むことができる。固体の単離は、場合によって行われる処理工程、例えば、固体をすすぐかまたは洗浄する工程も容易にする。例えば、オープンまたはドライヤー、例えば、真空ドライヤー、エアドライヤー、ドラムドライヤー、ハンドドライヤーもしくは流動床ドライヤーの使用をはじめとする従来の乾燥方法も使用されうる。好ましくは、この方法は単離された固体の熱可塑性処理をさらに含み、水分含有量のさらなる低減がこのような処理中に、例えば、サンプルを室温より高い温度で圧縮することによって起こりうる。熱可塑性複合体物質の処理は、高温で行われることができ、複合体物質を混練または形成する工程を含むことができる。混練は2ロールミルを用いて、または物質の押出により、またはある場合には射出成形機への送達において達成されうる。形成プロセスはカレンダーリング、圧縮成形、射出成形または押出のような技術を含むことができる。2ロールミリングは標準的なポリマー処理操作であり、多くの場合圧縮成形と一緒に使用されて、物質を成形物品に変形する。あるいは、押出または同様の溶融加工手順が使用されうる。

【0035】

複合体物質は、加熱処理段階中にさらに架橋されることができ、屋根用膜の機械的特性および耐水性を向上させうる。架橋は上述の官能基（ヒドロキシ、グリシジル、酸、アミンなど）によって、または加熱条件下で反応部位を生じさせるであろうラジカル発生剤（ペルオキシド、ペルエステル、アゾ化合物など）の組み込みによって行われうる。

【0036】

スラリー混合物は追加的に、複合体物質の最終用途に従って望まれるもしくは必要とされる場合に、様々な添加剤、例えば、加硫剤、酸化防止剤、UV安定剤、難燃剤、着色剤、充填剤、顔料および加工助剤の1種以上を含むことができる。

【0037】

特に好ましい実施形態においては、150ミクロンシブ粒子サイズ（80メッシュ）の粉碎タイヤゴムが、等しい固形分重量ベースで、10%固形分のアクリル系懸濁コポリマー（約320ミクロンの重量平均粒子サイズ）の水性分散物に添加され、次いで、ろ過され、乾燥させられ、その後で2ロールミルにおいて処理され、圧縮成形されて、アクリル系ゴム複合体を生じさせる。柔軟なポリマー／ゴム複合体を生じさせるために、懸濁ポリマーは80℃未満の、好ましくは-40℃～+60℃のガラス転移温度、T_gを有するべきである。

【0038】

本発明の方法により製造される複合体物質は熱可塑性物質であり、これは、場合によっては、さらに配合され圧縮成形されて所望の最終生成物を提供することができ、これは当業者に対して特定の方法に限定されない。ある用途においては、複合体物質は、例えば、それぞれの分野において知られた、粉体、繊維、スライバーもしくはチップの形態の充填剤；または強化用物質、例えば、不織布もしくはスクリムなどを追加的に含むことができる。カーボンブラックは、想定される多くの最終生成物で使用される充填剤の例である。有用な最終生成物には、自動車用部品、例えば、タイヤ、バンパー、ガasket、ファンベルト、ワイパーブレード、ライナー、振動減衰マウント、アンダーボディーコーティング、断熱材およびトリム；建築用品、例えば、屋根用膜、シングル屋根板または屋根用フ

ェルト；EPDM屋根用膜の改質剤；コーティング材；ネオプレンコーティング材の改質剤；タイルもしくはタイル裏打ち；カーペット裏打ち；アスファルトシーラー；アスファルト強化材およびアスファルトコンクリート道路表面用物質；アスファルトおよびセメント用クラック充填材；コンクリート改質剤；防音材；音響用下張り；床用下張りおよびマット；産業用製品、例えば、埋立地用ライナー；ホットメルト接着剤；スポーツ用、例えば、人工芝およびトラック；グラウンド表面；マットおよびパッド；ボールの芯；および消費者用製品、例えば、床用タイル；靴底；ライナー；カバー；成形製品；などが挙げられるがこれらに限定されない。

【実施例】

【0039】

10

略語

BA：アクリル酸ブチル

MMA：メタクリル酸メチル

MAA：メタクリル酸

LMA：メタクリル酸ラウリル

MHEC：メチルヒドロキシエチルセルロース（Culminal 登録商標 MHEC8000）¹

界面活性剤A：分子あたり1～40のエチレンオキシド基を有するエトキシ化C8-C18アルキルエーテルサルフェート（水中30%活性）

SLs：ラウリル硫酸ナトリウム

20

APS：過硫酸アンモニウム

t-BHP：tert-ブチルヒドロペルオキシド

IAA：イソアスコルビン酸

LPO：ジラウロイルペルオキシド

BPO：ジベンゾイルペルオキシド（水中75%活性）

EDTA：エチレンジアミン四酢酸キレート剤

1. 登録商標（Hercules Inc., Aqualon Division、ウィルミントン、デラウェア州、米国から入手可能）

【0040】

実施例1：懸濁ポリマーの製造

30

パドルスターラ、熱電対、窒素入口および還流凝縮器を備えた5リットル四つ首丸底フラスコ中で懸濁重合によりポリマー水性分散物が製造された。それぞれの場合において、懸濁重合からのケトル内容物は100メッシュスクリーン上で水ですすがれ、水中分散物として貯蔵された。

【0041】

懸濁ポリマー1（SP1）：50BA／50MMA

1600gの蒸留水、4.9gのMHECおよび0.77g亜硝酸ナトリウムをケトルに添加した。この混合物を80℃に加熱し、1時間80℃で保持した。次いで、これを室温まで冷却した。一方で、350gのBA、350gのMMA、5.25gのLPOおよび7gのBPOを混合することにより有機相溶液が製造された。ケトル内容物が室温に到達したら、攪拌を停止し、有機相をケトルに注いだ。次いで、攪拌を再開させた。混合物を室温で1/2時間攪拌し、攪拌を停止させた時点で分散物は安定性について（目視で）チェックされた。次いで攪拌が再開された。ケトル内容物の温度を1時間かけて70℃に上昇させ、次いで3時間70℃に保持した。次いで、ケトル内容物の温度を80℃に上昇させ、80℃で1時間保持し、次いで室温まで下げた。

40

概して、ケトル内容物は100メッシュスクリーン上で水ですすがれ、水中分散物として貯蔵された。SP1の場合には、バッチの一部分だけが100メッシュスクリーン上で水ですすがれ、水中分散物として貯蔵された。ポリマー／ゴム複合体の特性に対する懸濁ポリマー処理条件の影響を評価するために、バッチの残部は以下の実施例7において記載されるように処理された。

50

【0042】

懸濁ポリマー2 (SP2) : 75 BA / 25 MMA

有機相溶液が525 gのBA、175 gのMMA、5.25 gのLPOおよび7 gのBPOを混合することにより製造されたことを除いて、製造法はSP1のと同じである。

【0043】

懸濁ポリマー3 (SP3) : 35 LMA / 33 BA / 32 MMA

400 gの蒸留水、2.09 gのMHECおよび0.165 gの亜硝酸ナトリウムをケトルに添加した。この混合物を80℃に加熱し、80℃で1時間保持した。次いでこれを室温に冷却した。一方、49.5 gのBA、52.2 gのMMA、48 gのLMA、0.75 gのLPOおよび1 gのBPOを混合することにより、有機相溶液を製造した。残りの方法はSP1のと同じである。

10

【0044】

比較例2 : エマルションポリマーの製造

パドルスターラ、熱電対、窒素入口および還流凝縮器を備えた5リットル四つ首丸底フラスコ中で乳化重合によりポリマー水性分散物が製造された。

【0045】

エマルションポリマー1 (EP1A) : 50 BA / 49 MMA / 1 MAA

500 gの蒸留水および25 gの界面活性剤Aをフラスコに添加した。内容物を窒素下85℃で加熱した。次いで、20 gの蒸留水中の5.3 gの重炭酸ナトリウムの溶液を添加し、20 gの蒸留水中の5.3 gのAPSの溶液であった。

20

フラスコ内容物が85℃の安定な温度を達成してから、120 gの蒸留水中の1 gのAPSの開始剤溶液を1 g / 分の割合でケトルに供給した。開始剤供給が始まったのと同じ時点で、9.5 g / 分で20分間のモノマーエマルション (ME) 供給 (500 gの蒸留水、12.5 gの界面活性剤A、750 gのBA、735 gのMMAおよび15 gのMAAから製造された) が開始された。20分後、ME供給が19 g / 分に増大され、一方で、開始剤供給は1 g / 分のままであった。ケトル温度は85℃に維持された。約90分で、温度が85 ± 3℃に維持されうるように十分にゆっくりと、100 gの蒸留水を重合系に添加した。

開始剤供給およびME供給が完了した後、ケトル温度を85℃で20分間維持し、次いで75℃に下げた。蒸留水中の0.15%硫酸鉄の溶液5 gをケトルに添加し、蒸留水中の1%EDTAの溶液1.6 gであった。温度が75℃に安定化したときに、20 gの蒸留水中の0.8 gのt-BHPと、20 gの蒸留水中の0.42 gのIAAとのコフィードが1 g / 分でケトルに添加された。これらの供給が完了したとき、温度を65℃に下げた。温度が65℃に安定したとき、20 gの蒸留水中の0.8 gのt-BHPと、20 gの蒸留水中の0.42 gのIAAとのコフィードが1 g / 分でケトルに添加された。これらの供給が完了したとき、温度を室温に下げた。ケトル温度が40℃未満に低下したら、水中14.5%のアンモニア16 gが添加されて、pHを増加させた。4.64 gのRocima^{商標} BT25 (ロームアンドハースカンパニー、フィラデルフィア、ペンシルバニア州、米国) が5 gの蒸留水中に溶解されて、ケトルに添加され、ケトルの内容物はろ過されて、凝塊を除いた。得られた分散物、EP1Aは50.9%の固形分と9.17

30

40

【0046】

エマルションポリマー1B (EP1B) : 50 BA / 50 MMA

MEが500 gの蒸留水、12.5 gの界面活性剤A、750 gのBAおよび750 gのMMAから製造されたことを除いて、製造法はEP1Aのと同じであった。得られた分散物、EP1Bは50.4%の固形分と9.78のpHを有していた。

【0047】

エマルションポリマー2 (EP2) : 75 BA / 24 MMA / 1 MAA

MEが500 gの蒸留水、12.5 gの界面活性剤A、1100 gのBA、350 gのMMAおよび15 gのMAAから製造されたことを除いて、製造法はEP1Aのと同じで

50

あった。得られた分散物、E P 2 は 5 0 . 8 % の固形分と 9 . 2 6 の p H を有していた。

【 0 0 4 8 】

エマルションポリマー 3 (E P 3) : 3 5 L M A / 3 2 B A / 3 1 . 4 M M A / 1 . 6 M A A

E P 3 が界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウムを使用したことを除いて、製造法は、米国特許第 5 , 5 2 1 , 2 6 6 号の実施例 4 に類似していた。

【 0 0 4 9 】

【表 1】

表 1. 懸濁ポリマー(懸濁)およびエマルションポリマー(エマル)の組成

サンプル	組成	界面活性剤	T _g , °C (DSC ¹ による)
EP1A	エマル 50 BA / 49 MMA / 1 MAA	界面活性剤 A	15
EP1B	エマル 50 BA / 50 MMA	界面活性剤 A	15
SP1	懸濁 50 BA/50 MMA	なし	38
EP2	エマル 75 BA / 24 MMA / 1 MAA	界面活性剤 A	-23
SP2	懸濁 75 BA/25 MMA	なし	-32
EP3	エマル 35 LMA/32 BA/31.4 MMA/1.6 MAA	SLS	-10
SP3	懸濁 35 LMA/33 BA/32 MMA	なし	-8

1. DSC = 示差走査熱量測定

【 0 0 5 0 】

2 つの重合方法により製造される類似のポリマー組成物は、同様の T_g を必ずしも示さないことが認められうる。実際に、S P 1 (+ 3 8 ° C の T_g) は別個の固体ビーズとして単離されうるが、エマルションポリマー同等物である E P 1 A および E P 1 B (それぞれの場合において + 1 5 ° C の T_g) は双方共に室温で膜形成物である (それぞれの粒子は融合する) 。

【 0 0 5 1 】

比較例 2 (a) : ラテックスポリマーの凝集

比較例 2 のエマルションポリマーはコロイド的に安定であり、後述のように、ラテックスの凝集によってゴムとのスラリー混合物を形成するために製造される。1 0 0 0 g のエマルションポリマー 1 (E P 1 A 、 5 0 . 9 % 固形分) は、2 ガロンの容器内で 3 5 0 0 g の水で希釈された。F e C l ₃ の 4 0 % 溶液 3 7 . 6 g をこの分散物に攪拌しつつ添加し、ラテックスの凝集を開始させた。攪拌を 1 5 分間続け、凝集したポリマー分散物を一晚平衡化させた。凝集したポリマー固体の粒子サイズは光学顕微鏡により、約 1 0 ~ 2 0 0 ミクロンであると推定された。さらに、凝集した分散物の粒子サイズおよび粒子サイズ分布は M a l v e r n M a s t e r s i z e r 2 0 0 0 商標粒子サイズ分析器を用いて測定された。結果は、8 0 % 超が 2 - 2 0 0 ミクロンであり、~ 2 5 ミクロンにピークを有する、1 ミクロンから 1 , 0 0 0 ミクロンまでの幅広い粒子分布を示した。

【 0 0 5 2 】

ラテックスポリマーの凝集は架橋ゴム粒子とは別に行われることができ、または架橋ゴム粒子の存在下で行われうる。

【 0 0 5 3 】

実施例 3 : ポリマー / ゴムスラリー混合物の製造

コロイド的に安定なポリマー分散物、例えば、比較例 2 のエマルションポリマーは、ポリマー / ゴムスラリー混合物を製造するために、追加の処理工程を必要とする。これは粒子サイズが非常に小さく固体を単離するために効果的にろ過できず、かつラテックスポリマー粒子の大部分はミリング工程においてゴムと相互作用できないからである。エマルシ

ョンポリマーについては、固体の単離およびミリング工程における効果的なポリマー／ゴム相互作用の双方は、比較例 2 (a)に記載されるようにラテックスポリマーを凝集させることにより達成されうることが見いだされた。一方、懸濁ポリマーは合成されたままで（実施例 1）使用されうる。実施例 7 でさらに論じられるように、懸濁ポリマーの追加の処理も行われうる。

凝集したラテックスもしくは懸濁ポリマービーズの分散物を粉碎タイヤゴムと単にブレンドすることによりポリマー／ゴムスラリーは最低限の処理で製造されることができ、またはそのスラリー混合物は、例えば、実施例 4 および／または実施例 5 に記載されるようにさらに処理されうる。単純なブレンドの場合には、ポリマー分散物（500 g のポリマー固形分、凝集したラテックスとして、または懸濁ポリマービーズとして）は、固体対固体で（solid on solid）、等しい重量の（または所望のポリマー／ゴム比率に応じた）粉碎タイヤゴム（203 ミクロンシープ粒子サイズ；すなわち、60 メッシュ；Lv Huan Rubber Powder Limited Company, Zhejiang, 中国）とブレンドされたが、なお、粉碎タイヤゴムはポリマー分散物に対して攪拌しつつ、10 分間にわたって徐々に添加された。

エマルションポリマー／ゴム複合体は、懸濁ポリマー／ゴム複合体と下記の実施例 6 において比較される。

【0054】

実施例 4：ポリマー／ゴムスラリー混合物の固体状態剪断粉碎（S³P）

実施例 3 からのスラリーは、場合によっては、湿潤条件下で、例えば、ディスクミル法（米国特許第 6, 394, 372 号に記載されるような）またはパンミル法（プラスチック、ゴムおよび複合体加工および用途（Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications）1996 年、第 25 巻、第 3 号、152～158；ポリマーエンジニアリングアンドサイエンス、1997、第 37 巻、第 6 号、1091～1101 に記載されるような）を用いて、固体状態剪断粉碎にかけられうる。それぞれの場合において、ポリマー／ゴムスラリーは 10% 全固形分に希釈され、ディスクミルまたはパンミルの取り込み口に供給される。ミリングは周囲条件下で行われる。パンミルの場合には、移動パンを 60 rpm で回転させつつスラリーは粉碎されたスラリーの排出物をミルに再導入することにより 5 回粉碎される。パンの間の隙間は流体駆動装置によって制御され、ポリマー／ゴム混合物の効果的な粉碎を達成する。ディスクミルはより速い速度で回転し、一回だけしかミルの通過を必要としない。

【0055】

実施例 5：ポリマー／ゴム複合体物品の製造：5 (a) 2-ロールミリングおよび圧縮成形

ミリング後、またはミリングなしの場合でさえ、ポリマー／ゴムスラリー混合物は典型的には、10 ミクロンフィルターバッグを用いてろ過され、固体混合物はさらに絞られてフリーの水を低減させた。固体複合体生成物を単離する処理工程は変化することができ、いくつかの方法が以下（実施例 7）に記載され、比較される。好ましい手順においては、得られる湿潤固体（～50～60% 水分含有量）は真空オーブン中 70℃（～75 cmHg）で 2 日間乾燥させられた。乾燥した混合物固体（5% 未満の水分含有量）は、場合によっては、2-ロールミルにおいて 190℃ で 5 分間処理された後、圧縮成形された。圧縮成形は、厚み 0.102、0.127 または 0.203 cm（厚み 40、50 または 80 mil）で、25.4 cm × 25.4 cm（10 インチ × 10 インチ）のフレームを取り付けたスチールプラーク（steel plaques）間で、190℃ で全部で 5 分間；3 分間は低圧（10～15 トン）および 2 分間は高圧（75 トン）で達成された。追加の冷却も加圧下（75 トン）、室温で 5 分間、循環水を備え付けた冷却加圧器において行われた。他に示されない限りは（例えば、実施例 8 において）、以下の実施例において製造されたサンプルの全ては 2-ロールミルで処理され、次いで圧縮成形された。

【0056】

5 (b) : ポリマー／ゴム複合体物品の押出製造

ポリマー／ゴム複合体物品を製造する別の手順においては、乾燥した混合物固体が、2-ロールミリング工程を経ることなく、直接に押出によっても処理されうる。乾燥したポリマー／ゴム複合体は、40 rpmで回転する2つの先細の1.9 cm (3/4インチ) 直径のスクリーを用いた、Haake逆方向回転円錐ツインスクリーを用いて押し出されうる。この主要ユニットは3つの加熱領域(185-190-195℃)、並びに、温度制御のための様々な熱電対および冷却ホースを含む。この物質は5 cm (2インチ) 幅で、0.102 cm (40ミル) のギャップサイズのリップダイを通して押し出されうる。

【0057】

実施例6：ポリマー／ゴム複合体物品の特性：6 (a) 機械的特性

実施例5 (a) からの複合体サンプルは成形されたプラークからドッグボーン状に切り出され、約0.35 cm (0.14インチ) の幅および0.102 cm (40ミル) の厚みが得られた。機械的試験はTinius Olsen H50KS引張試験器(Tinius Olsen Inc., ホーシャム、ペンシルベニア州)で、ゴムのためのタイプ5セッティングを用いて、ASTM D-628プロトコルに従って行われた。クロスヘッド速度は0.76 cm/分(0.3インチ/分)であって、0.76 cm (0.3インチ) のゲージ長さが使用された。この試験は23℃の制御された温度および50%の制御された相対湿度で行われた。この試験から、サンプルの破断点伸び、最大応力(引張強さ)および引裂抵抗が決定された。以下の表2は、それぞれ、実施例1および比較例2の懸濁ポリマーおよびエマルジョンポリマーを用いて製造された50/50 ポリマー／ゴム複合体の機械的特性を比較する。有用な水準の安定性のために、エマルジョンポリマーは、多くの場合、追加のコロイド安定剤または少量のアニオン性モノマー(例えば、塩基性pHでの酸モノマー)のいずれかを必要とする。この理由のために、エマルジョンポリマー組成物における1%酸モノマーの存在は、酸モノマーを使用しない不十分な安定性のエマルジョンポリマーよりも、組成物のより現実的な代表となる安定性の水準を提供するように働く。

【0058】

【表2】

表2. 50/50ポリマー／ゴム複合体物質の機械的特性

サンプル ¹	最大引張強さ (psi)	破断点伸び (%)	引裂抵抗 (lbf/in)
EP1	523	419	138
EP2	381	677	107
SP1	472	455	168
EP3	126	415	88
SP2	79	464	42
EP4	207	287	72
SP3	118	481	63

1. サンプルは2-ロールミリング、続いて圧縮成形により製造された(実施例5a)

【0059】

このデータは、機械的特性が、重合を行う方法ではなく、構成ポリマーの特性に従って変動することを示す。すなわち、ポリマー／ゴム複合体製造において、懸濁ポリマーに対してエマルジョンポリマーを使用することの有意な利点、またはその逆の有意な利点は認められない。いずれのポリマーの種類も所望の特性バランスを得るために使用されることができた。

【0060】

実施例6：ポリマー／ゴム複合体物品の特性：

6（b）低温柔軟性および水吸収試験

熱可塑性複合体の柔軟性は多くの最終用途、例えば、複合体が、屋根の尖ったところの上で柔軟であることを必要とするシートの形態であり得る、シングル屋根板で重要である。ポリマー／ゴム複合体は、低温柔軟性について、ゴムタイプの物質のクラッキングに対する抵抗性を測定するマンドレル曲げ試験（ASTM試験D552）に従って試験された。ポリマー／ゴム膜（0.102cm厚、すなわち、40mil）が、特定の直径（1.3cm、すなわち1/2インチ）の円筒形マンドレル上で、特定の低い温度（-25℃および-45℃）で1秒間曲げられ、クラッキングを評価した。クラッキングが観察されな
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000
1001
1002
1003
1004
1005
1006
1007
1008
1009
1010
1011
1012
1013
1014
1015
1016
1017
1018
1019
1020
1021
1022
1023
1024
1025
1026
1027
1028
1029
1030
1031
1032
1033
1034
1035
1036
1037
1038
1039
1040
1041
1042
1043
1044
1045
1046
1047
1048
1049
1050
1051
1052
1053
1054
1055
1056
1057
1058
1059
1060
1061
1062
1063
1064
1065
1066
1067
1068
1069
1070
1071
1072
1073
1074
1075
1076
1077
1078
1079
1080
1081
1082
1083
1084
1085
1086
1087
1088
1089
1090
1091
1092
1093
1094
1095
1096
1097
1098
1099
1100
1101
1102
1103
1104
1105
1106
1107
1108
1109
1110
1111
1112
1113
1114
1115
1116
1117
1118
1119
1120
1121
1122
1123
1124
1125
1126
1127
1128
1129
1130
1131
1132
1133
1134
1135
1136
1137
1138
1139
1140
1141
1142
1143
1144
1145
1146
1147
1148
1149
1150
1151
1152
1153
1154
1155
1156
1157
1158
1159
1160
1161
1162
1163
1164
1165
1166
1167
1168
1169
1170
1171
1172
1173
1174
1175
1176
1177
1178
1179
1180
1181
1182
1183
1184
1185
1186
1187
1188
1189
1190
1191
1192
1193
1194
1195
1196
1197
1198
1199
1200
1201
1202
1203
1204
1205
1206
1207
1208
1209
1210
1211
1212
1213
1214
1215
1216
1217
1218
1219
1220
1221
1222
1223
1224
1225
1226
1227
1228
1229
1230
1231
1232
1233
1234
1235
1236
1237
1238
1239
1240
1241
1242
1243
1244
1245
1246
1247
1248
1249
1250
1251
1252
1253
1254
1255
1256
1257
1258
1259
1260
1261
1262
1263
1264
1265
1266
1267
1268
1269
1270
1271
1272
1273
1274
1275
1276
1277
1278
1279
1280
1281
1282
1283
1284
1285
1286
1287
1288
1289
1290
1291
1292
1293
1294
1295
1296
1297
1298
1299
1300
1301
1302
1303
1304
1305
1306
1307
1308
1309
1310
1311
1312
1313
1314
1315
1316
1317
1318
1319
1320
1321
1322
1323
1324
1325
1326
1327
1328
1329
1330
1331
1332
1333
1334
1335
1336
1337
1338
1339
1340
1341
1342
1343
1344
1345
1346
1347
1348
1349
1350
1351
1352
1353
1354
1355
1356
1357
1358
1359
1360
1361
1362
1363
1364
1365
1366
1367
1368
1369
1370
1371
1372
1373
1374
1375
1376
1377
1378
1379
1380
1381
1382
1383
1384
1385
1386
1387
1388
1389
1390
1391
1392
1393
1394
1395
1396
1397
1398
1399
1400
1401
1402
1403
1404
1405
1406
1407
1408
1409
1410
1411
1412
1413
1414
1415
1416
1417
1418
1419
1420
1421
1422
1423
1424
1425
1426
1427
1428
1429
1430
1431
1432
1433
1434
1435
1436
1437
1438
1439
1440
1441
1442
1443
1444
1445
1446
1447
1448
1449
1450
1451
1452
1453
1454
1455
1456
1457
1458
1459
1460
1461
1462
1463
1464
1465
1466
1467
1468
1469
1470
1471
1472
1473
1474
1475
1476
1477
1478
1479
1480
1481
1482
1483
1484
1485
1486
1487
1488
1489
1490
1491
1492
1493
1494
1495
1496
1497
1498
1499
1500
1501
1502
1503
1504
1505
1506
1507
1508
1509
1510
1511
1512
1513
1514
1515
1516
1517
1518
1519
1520
1521
1522
1523
1524
1525
1526
1527
1528
1529
1530
1531
1532
1533
1534
1535
1536
1537
1538
1539
1540
1541
1542
1543
1544
1545
1546
1547
1548
1549
1550
1551
1552
1553
1554
1555
1556
1557
1558
1559
1560
1561
1562
1563
1564
1565
1566
1567
1568
1569
1570
1571
1572
1573
1574
1575
1576
1577
1578
1579
1580
1581
1582
1583
1584
1585
1586
1587
1588
1589
1590
1591
1592
1593
1594
1595
1596
1597
1598
1599
1600
1601
1602
1603
1604
1605
1606
1607
1608
1609
1610
1611
1612
1613
1614
1615
1616
1617
1618
1619
1620
1621
1622
1623
1624
1625
1626
1627
1628
1629
1630
1631
1632
1633
1634
1635
1636
1637
1638
1639
1640
1641
1642
1643
1644
1645
1646
1647
1648
1649
1650
1651
1652
1653
1654
1655
1656
1657
1658
1659
1660
1661
1662
1663
1664
1665
1666
1667
1668
1669
1670
1671
1672
1673
1674
1675
1676
1677
1678
1679
1680
1681
1682
1683
1684
1685
1686
1687
1688
1689
1690
1691
1692
1693
1694
1695
1696
1697
1698
1699
1700
1701
1702
1703
1704
1705
1706
1707
1708
1709
1710
1711
1712
1713
1714
1715
1716
1717
1718
1719
1720
1721
1722
1723
1724
1725
1726
1727
1728
1729
1730
1731
1732
1733
1734
1735
1736
1737
1738
1739
1740
1741
1742
1743
1744
1745
1746
1747
1748
1749
1750
1751
1752
1753
1754
1755
1756
1757
1758
1759
1760
1761
1762
1763
1764
1765
1766
1767
1768
1769
1770
1771
1772
1773
1774
1775
1776
1777
1778
1779
1780
1781
1782
1783
1784
1785
1786
1787
1788
1789
1790
1791
1792
1793
1794
1795
1796
1797
1798
1799
1800
1801
1802
1803
1804
1805
1806
1807
1808
1809
1810
1811
1812
1813
1814
1815
1816
1817
1818
1819
1820
1821
1822
1823
1824
1825
1826
1827
1828
1829
1830
1831
1832
1833
1834
1835
1836
1837
1838
1839
1840
1841
1842
1843
1844
1845
1846
1847
1848
1849
1850
1851
1852
1853
1854
1855
1856
1857
1858
1859
1860
1861
1862
1863
1864
1865
1866
1867
1868
1869
1870
1871
1872
1873
1874
1875
1876
1877
1878
1879
1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899
1900
1901
1902
1903
1904
1905
1906
1907
1908
1909
1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025
2026
2027
2028
2029
2030
2031
2032
2033
2034
2035
2036
2037
2038
2039
2040
2041
2042
2043
2044
2045
2046
2047
2048
2049
2050
2051
2052
2053
2054
2055
2056
2057
2058
2059
2060
2061
2062
2063
2064
2065
2066
2067
2068
2069
2070
2071
2072
2073
2074
2075
2076
2077
2078
2079
2080
2081
2082
2083
2084
2085
2086
2087
2088
2089
2090
2091
2092
2093
2094
2095
2096
2097
2098
2099
2100
2101
2102
2103
2104
2105
2106
2107
2108
2109
2110
2111
2112
2113
2114
2115
2116
2117
2118
2119
2120
2121
2122
2123
2124
2125
2126
2127
2128
2129
2130
2131
2132
2133
2134
2135
2136
2137
2138
2139
2140
2141
2142
2143
2144
2145
2146
2147
2148
2149
2150
2151
2152
2153
2154
2155
2156
2157
2158
2159
2160
2161
2162
2163
2164
2165
2166
2167
2168
2169
2170
2171
2172
2173
2174
2175
2176
2177
2178
2179
2180
2181
2182
2183
2184

たことが認められた。

【0063】

1. 融合：物質が加工中に粘性塊を形成する。粉体粒子は完全に一体に融合する。良好な融合の物質は、劣った融合の物質より最寄り素早くこれを行う。
2. バンディング：物質はロールの周りの粘性リボンに融合し、これはミルに固着することなく容易に取り除かれうる。このリボンは容易に除去されかつ操作されるのに十分な機械的一体性を有する。
3. バンクロール形成：円筒状物質が2つのロールの間の2-ロールミルの上部に形成する。ロールが回転するにつれてこの物質は回転する。バンクロール形成は重要である、というのは、異なる成分がミルを通る前に完全に混合するのを可能にするという観点、並びにミルを通るリボンの厚みが均一であることを確実にするという観点の双方において、バンクロール形成は生成物に均一性を付与するからである。
4. 溶融強度：2-ロールミルを出るシートにおける引張によって溶融強度が定性的に測定されうるような、溶融物の引張特性。より高い溶融強度を有するサンプルは伸びて、次いで跳ね返る。非常に低い要求強度を有するサンプルは単純に流れる。
5. クロスカットおよびフォールド：2-ロールミルを出るシートが切断されることができ、折りたたまれることができ、このミルを通して再び供給されうる。

10

【0064】

実施例7：ポリマー／ゴム複合体特性に対する懸濁ポリマー処理の影響

50／50懸濁ポリマー／ゴムスラリー混合物のサンプル（実施例3より）が使用され、懸濁ポリマー（SP1）を処理する4つの異なる方法でポリマー複合体を製造した。この方法は以下からなる：

20

i) 対照：洗浄されたSP1：懸濁ポリマーを製造する手順はSP1について上述したのと同じである。100メッシュスクリーン上でそのバッチの一部分が水ですすがれ、水中分散物として貯蔵された。すすがれた懸濁ポリマーおよびGTRが所望のポリマー／ゴム比率（固形分重量比率）で混合され、フィルターバッグ内で絞られた。すすぎおよび絞りのサイクルはフィルターバッグ内で3回行われた。湿潤ケーキが真空オーブン中（60℃、～75cmHg）で一晩乾燥させられた。これは対照の（洗浄された）手順である。

バッチの残部（洗浄されていない）は次の通り処理された：

ii) 洗浄されていないSP1：この部分は重合の最後にケトルから取り出され、洗浄することなく貯蔵された。懸濁ポリマーおよびGTRは所望のポリマー／ゴム比率（固形分重量比率）で混合され、何ら追加のすすぎをすることなく、一度フィルターバッグ内で絞られた。湿潤ケーキが真空オーブン中（60℃、～75cmHg）で一晩乾燥させられた。

30

iii) 混合前に洗浄され乾燥されたSP1：この部分は100メッシュスクリーン上で水で洗浄された。ポリマー粒子は、次いで周囲条件下で乾燥させられて、砂状の粉体を生じさせた。乾燥した懸濁ポリマーおよびGTRは所望のポリマー／ゴム比率で混合された。混合物はさらに真空オーブン中（60℃、～75cmHg）で一晩乾燥させられた。

iv) セルロースで処理されたSP1：SP1バッチの一部分（水ですすいだ後）がセルロース（ポリマー固形分の重量基準で1.5%）と3時間混合された。これは次いで100メッシュスクリーン上で水ですすがれ、水中分散物として貯蔵された。すすがれた懸濁ポリマーおよびGTRは所望のポリマー／ゴム比率（固形分重量比率）で混合され、フィルターバッグ内で絞られた。すすぎおよび絞りのサイクルはフィルターバッグ内で3回行われた。湿潤ケーキが真空オーブン中（60℃、～75cmHg）で一晩乾燥させられた。

40

ポリマー／ゴム複合体はそのほかの点では同じに製造された。それぞれのサンプルは2-ロールミルで処理され、次いで実施例5（a）に記載されたように圧縮成形された。4つの異なる方法で形成されたポリマー複合体について機械的特性が試験された（以下、表4）。

【0065】

50

【表 4】

表4. 50/50ポリマー／ゴム複合体物質¹の機械的特性に対する懸濁ポリマー処理の影響

処理方法	引張強さ (psi)	破断点伸び (%)	引裂抵抗 (lbf/in.)
対照（洗浄）	508	377	190
非洗浄	481	350	188
洗浄および乾燥	474	333	177
セルローズ処理	444	313	182

10

1. 使用された50/50ポリマー／ゴム複合体の全ては、懸濁ポリマー、SP1に由来する。

【0066】

このデータは、懸濁ポリマーから製造された複合体について、様々な懸濁ポリマー処理条件がポリマー／ゴム複合体の機械的特性に大きな影響を与えないことを示す。

さらに、この4つの異なる方法で得られたポリマー／ゴム複合体について、7日後および28日後の水吸収特性は互いにほとんど同じであった。所定の複合体組成物について、懸濁ポリマーの処理方法の詳細が、複合体の特性に対する有意な影響を有するとは認められず、このシステムは製造の容易性の観点で非常に堅調であることを示す。

20

【0067】

実施例8：ポリマー／ゴム複合体特性に対するポリマー／ゴム処理の影響

【表 5】

表5. 35/65ポリマー／ゴム複合体物質¹の機械的特性に対するポリマー／ゴム処理の影響

サンプル	処理方法	引張強さ (psi)	破断点伸び (%)	引裂抵抗 (lbf/in.)
SP1	2-ロールミルのみ	248	87	88
SP1	成形 ²	347	129	118
SP2	2-ロールミルのみ	49	415	34
SP2	成形 ²	58	357	40

30

1. 使用された35/65割合のポリマー／ゴム複合体の全ては、懸濁ポリマーSP1に由来する。

2. 2-ロールミル処理され、次いで圧縮成形された。

【0068】

一般的にいうと、圧縮成形はポリマー／ゴム複合体の機械的特性を最適化するのに有効であり得ることがわかる。

40

【0069】

【表 6】

表6. 35/65ポリマー／ゴム複合体物質²の低温柔軟性と水吸収特性¹に対する
ポリマー／ゴム処理の影響

サンプル	処理方法	低温柔軟性 (-25°C)	低温柔軟性 (-45°C)	水吸収 (7日間)	水吸収 (28日間)
SP1	2-ロールミル	P 1/2	F 1/2	15	39
SP1	成形 ³	P 1/2	P 1/2	7	12
SP2	2-ロールミル	P 1/2	P 1/2	16	36
SP2	成形 ³	P 1/2	P 1/2	9	18

1. ASTM D471、浸せき時間＝7日間、120°Fでの水膨潤。

2. 使用された35/65割合のポリマー／ゴム複合体の全ては、懸濁ポリマーSP1に由来する。

3. 2-ロールミル処理され、次いで圧縮成形された。

【0070】

このデータは、追加の圧縮成形プロセス工程が結果的に改善された低温柔軟性および顕著に改善された水吸収特性をもたらしたことを示す。

【0071】

実施例 9：ポリマー／ゴム複合体特性に対するポリマー／ゴム比率の影響

【表 7】

表7. エマルションポリマー¹を使用するポリマー／ゴム複合体物質の機械的特性
に対するポリマー／ゴム比率の影響

ポリマー／ゴム 比率	最大引張強さ (psi)	破断点伸び (%)	引裂抵抗 (lbf/in)
10/90	306	168	95
25/75	415	199	99
34/66	470	200	116
50/50	681	377	172
66/34	712	294	230
75/25	1027	477	259

1. それぞれのサンプルについて、ポリマー／ゴム複合体は、52.9BA／46.1MMA／1.0MAAの組成のエマルションポリマー（Rhoplex^{商標} AC-261、ロームアンドハースカンパニー、フィラデルフィア、ペンシルバニア州）、および60メッシュ粒子サイズの粉碎タイヤゴムとして提供されるゴムを含む。このサンプルは2-ロールミル処理および圧縮成形により製造された（実施例 5（a））。

【0072】

この複合体の機械的特性は、ポリマー／ゴム比率に強く依存し、エマルションポリマー含有量が増大するにつれて、増大した強さおよび伸びの双方を示した。

【0073】

【表 8】

表8. 懸濁ポリマー¹を使用するポリマー／ゴム複合体物質の機械的特性に対する
ポリマー／ゴム比率の影響

ポリマー／ゴム 比率	最大引張強さ (psi)	破断点伸び (%)	引裂抵抗 (lbf/in)
10/90	181	116	55
20/80	241	162	75
35/65	248	87	88
50/50	508	377	190
65/35	745	487	238

10

1. それぞれのサンプルについて、ポリマー／ゴム複合体は50BA／50MMAの組成の懸濁ポリマー（SP1）および60メッシュ粒子サイズの粉碎タイヤゴムとして提供されるゴムを含む。このサンプルは2-ロールミル処理および圧縮成形により製造された（実施例5（a））。

20

【0074】

この複合体の機械的特性はポリマー／ゴム比率に強く依存し、懸濁ポリマー含有量が増大するにつれて、増大した強さおよび伸びの双方を示した。

【0075】

実施例10：懸濁ポリマーから製造される複合体物質のポリマー組成の変更

複合体物質は、アクリル系ポリマー；スチレンーアクリル系ポリマー；ビニルーアクリル系ポリマー、酢酸ビニルポリマー、酢酸ビニルーアクリル系ポリマー、エチレンー酢酸ビニルポリマー、エチレンー酢酸ビニルー塩化ビニルポリマー、およびスチレン系ゴム、例えば、イソプレン、ブタジエン、例えば、スチレンーブタジエンポリマー、およびスチレンーブタジエンーアクリロニトリルポリマーをはじめとする様々な他の懸濁ポリマーを用いて製造されうる。それぞれの懸濁ポリマーについて、ポリマー／ゴムスラリー混合物は実施例3に記載された方法に従って製造される。これらのポリマー／ゴムスラリーは実施例4および5に記載された方法によってさらに処理され、複合体物質を製造する。

30

【0076】

実施例11：工業的懸濁ポリマー製造施設からの廃棄物質から製造された複合体物質

ポリマー／ゴムスラリー混合物は、懸濁ポリマー製造施設由来の廃棄物質を用いて、実施例3の方法によって製造されうる。この廃棄物質は、類似の固形分量で添加されるGTR（例えば、203ミクロンシブ粒子サイズ；すなわち60メッシュ）とブレンドし、次いでミリングし、上述のようにポリマー／ゴム混合物を処理することにより、ポリマー／ゴムスラリーを製造するために使用されうる。廃棄懸濁ポリマーおよびGTRに由来し、圧縮成形後の、得られた複合体シートは実施例6におけるのと類似の一体性を有するものと期待される。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 レイチェル・ゼット・ピテル
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19002, アンブラー, サウス・スプリング・ガーデン・スト
リート・19
- (72)発明者 ジョセフ・エム・ロコウスキ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18077, リーゲルスビル, パーソンビル・ロード・3440

審査官 岩田 行剛

- (56)参考文献 特開2010-018783 (JP, A)
特開平10-202658 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------------|
| C08L | 1/00-101/16 |
| C08J | 3/205 |