

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-524498

(P2014-524498A)

(43) 公表日 平成26年9月22日(2014.9.22)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C08F 2/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 2/18		4 J 0 0 2
<b>C08F 12/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 12/00	5 1 0	4 J 0 1 1
<b>C08L 25/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C08L 25/04		
<b>C08K 3/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C08K 3/34		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2014-526416 (P2014-526416)	(71) 出願人	502132128
(86) (22) 出願日	平成24年8月21日 (2012.8.21)		サウディ ペーシック インダストリーズ
(85) 翻訳文提出日	平成26年4月25日 (2014.4.25)		コーポレーション
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/003537		サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤ
(87) 国際公開番号	W02013/029757		ド ビーオー ボックス 5 1 0 1
(87) 国際公開日	平成25年3月7日 (2013.3.7)	(74) 代理人	100073184
(31) 優先権主張番号	11006977.0		弁理士 柳田 征史
(32) 優先日	平成23年8月26日 (2011.8.26)	(74) 代理人	100090468
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 佐久間 剛
		(72) 発明者	ガンディ, グルマラー
			サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤ
			ド ビーオー ボックス 5 1 0 1 ケア
			オブ サビック ヘッドクォーターズ パ
			テント セクション
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水膨張性ポリマービーズ

## (57) 【要約】

本発明は、乳化剤を使用しない、水膨張性ポリマービーズの調製プロセスに関する。このプロセスは、a) スチレンと、炭素 - 炭素二重結合を含有する極性モノマーとを含む、乳化剤を含まないモノマー組成物を提供する工程、b) このモノマー組成物を半重合させて、スチレンと、極性モノマーと、それらのコポリマーとを含むプレポリマー組成物を得る工程、c) このプレポリマー組成物にナノクレイの水性ディスパージョンを添加して、逆相エマルジョンを得る工程、d) 工程c) により得られた逆相エマルジョンを水性媒質中に懸濁させて、懸濁された液滴の水性懸濁液を生成する工程、およびe) 工程d) により得られた懸濁液の液滴中のモノマーを重合させる工程を有してなる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

乳化剤を使用しない、水膨張性ポリマービーズの調製プロセスであって、

a) スチレンと、炭素 - 炭素二重結合を含有する極性モノマーとを含む、乳化剤を含まないモノマー組成物を提供する工程、

b) 前記モノマー組成物を半重合させて、前記スチレンと、前記極性モノマーと、それらのコポリマーとを含むプレポリマー組成物を得る工程、

c) 前記プレポリマー組成物に、改質剤を含まないナノクレイの水性ディスパーションを添加して、逆相エマルジョンを得る工程、

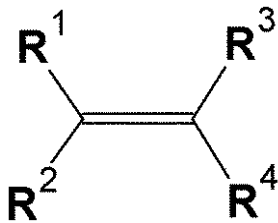
d) 工程 c) により得られた前記逆相エマルジョンを水性媒質中に懸濁させて、懸濁された液滴の水性懸濁液を生成する工程、および

e) 工程 d) により得られた前記懸濁液の前記液滴中のモノマーを重合させる工程、を有してなるプロセス。

10

## 【請求項 2】

前記極性モノマーが、式 (1)



20

(1)

のモノマーにより表され、式中、

$R^1$  は、H または 1 から 3 の C 原子を有するアルキルを表し、

$R^2$  は、H またはカルボン酸を表し、

$R^3$  は、H または 1 から 6 の C 原子を有する必要に応じて置換されたアルキルを表し、

$R^4$  は、カルボン酸基 ( $\text{COOH}$ )、C 原子を通じて結合されるカルボン酸アミド基 ( $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ )、N 原子を通じて結合されるカルボン酸アミド ( $\text{NHC}(\text{O})\text{H}$ )、N - ピロリジノン基 (構造)、ピリジン基 (構造)、極性基  $R^7$  により置換された 2 から 4 の C 原子を有するカルボン酸アルキルエステル基 (式中、 $R^7$  は、ヒドロキシル基 ( $\text{OH}$ )、アミン基 ( $\text{NH}_2$ ) またはカルボン酸基 ( $\text{COOH}$ ) を表す)、および極性基  $R^8$  により置換された 1 から 3 の C 原子を有するエーテル基 (式中、 $R^8$  は、ヒドロキシル基 ( $\text{OH}$ )、第一級、第二級または第三級アミン基 ( $\text{NR}^5\text{R}^6$ 、式中、 $R^5$  および  $R^6$ ) またはカルボン酸基 ( $\text{COOH}$ ) を表す) からなる群より選択される極性基を表し、

30

$R^2$  および  $R^4$  は、それらが結合する C 原子と共に環を形成してもよく、 $R^3$  および  $R^4$  は、それらが結合する C 原子と共に環を形成してもよい、

請求項 1 記載のプロセス。

## 【請求項 3】

40

前記極性モノマーが、アクリル酸 ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^4$  はカルボン酸基を表す)、メタクリル酸 ( $R^1$  および  $R^2$  は H を表し、 $R^3$  はメチルを表し、 $R^4$  はカルボン酸基を表す)、プロピルアクリル酸 ( $R^1$  および  $R^2$  は H を表し、 $R^3$  はイソプロピルを表し、 $R^4$  はカルボン酸基を表す)、マレイン酸またはシトラコン酸 ( $R^1$  および  $R^3$  はカルボン酸基を表し、 $R^2$  および  $R^4$  は H を表す)、イタコン酸 ( $R^1$  および  $R^2$  は H を表し、 $R^3$  はカルボン酸基で置換されたメチルを表し、 $R^4$  はカルボン酸基を表す)、メサコン酸 ( $R^1$  はメチルを表し、 $R^2$  はカルボン酸基を表し、 $R^3$  は H を表し、 $R^4$  はカルボン酸基を表す)、アクリルアミド ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^4$  は C 原子を通じて結合されるアミド基を表す)、メタクリルアミド ( $R^1$  および  $R^2$  は H を表し、 $R^3$  はメチルを表し、 $R^4$  は C 原子を通じてされるアミド基を表す)、ビニルピロリジノン ( $R^1$ 、 $R^2$  および

50

$R^3$ はHを表し、 $R^4$ はピロリジノンを表す)、N-ビニルホルムアミド( $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はHを表し、 $R^4$ はN原子を通じて結合されるアミド基を表す)、ビニルピリジン( $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はHを表し、 $R^4$ はピリジンを表す)、2-ヒドロキシエチルアクリレート( $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はHを表し、 $R^4$ はヒドロキシル基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート( $R^1$ および $R^2$ はHを表し、 $R^3$ はメチルを表し、 $R^4$ はヒドロキシル基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル( $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はHを表し、 $R^4$ はヒドロキシル基で置換されたエチルエーテルを表す)、2-アミノエチルアクリレート( $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はHを表し、 $R^4$ はアミン基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2-アミノエチルビニルエーテル( $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はHを表し、 $R^4$ はアミン基で置換されたエチルエーテルを表す)、無水シトラコン酸( $R^1$ はメチルを表し、 $R^2$ および $R^4$ は、それらが結合する炭素原子と共に環を形成し、その環はO原子を含有し、 $R^3$ はHを表す)、無水イタコン酸および無水マレイン酸( $R^1$ および $R^3$ はHを表し、 $R^2$ および $R^4$ は、それらが結合する炭素原子と共に環を形成し、その環はO原子を含有する)からなる群より選択される、請求項2記載のプロセス。

#### 【請求項4】

前記極性モノマーが2-ヒドロキシエチルメタクリレートであり、前記モノマー組成物中のスチレンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの質量比が99:1から70:30、好ましくは95:5から85:15である、請求項1記載のプロセス。

#### 【請求項5】

前記極性モノマーがメタクリル酸であり、前記モノマー組成物中のスチレンとメタクリル酸の質量比が99:1から90:10、好ましくは98:2から94:6である、請求項1記載のプロセス。

#### 【請求項6】

前記極性モノマーがアクリル酸であり、前記モノマー組成物中のスチレンとアクリル酸の質量比が99:1から90:10、好ましくは98:2から94:6である、請求項1記載のプロセス。

#### 【請求項7】

前記改質剤を含まないナノクレイが、未改質のナトリウム・モンモリロナイト・ナノクレイであり、該ナノクレイの量が、前記モノマー組成物中のモノマーの総質量に対して0.1~10質量%、好ましくは0.1~1.5質量%、より好ましくは0.1~1.0質量%、より好ましくは0.3~1.0質量%、さらにより好ましくは0.5~1.0質量%である、請求項1から6いずれか1項記載のプロセス。

#### 【請求項8】

前記モノマー組成物が、ジビニルベンゼン、  
、  
-アルカジエン、例えば、イソブレン、ブタンジオール、ペンタンジオールまたはヘキサジオールなどのジオールとのアクリル酸またはメタクリル酸のジエステルから好ましくは選択される架橋剤をさらに含む、請求項1から7いずれか1項記載のプロセス。

#### 【請求項9】

工程b)が、30~120分の期間に亘り80~90℃の温度で、好ましくは75~90分の期間に亘り85~90℃の温度で、前記モノマー組成物を加熱する工程を含む、請求項1から8いずれか1項記載のプロセス。

#### 【請求項10】

工程b)により得られる前記プレポリマー組成物が、前記モノマーに基づいて、20から55%の、該モノマーからコポリマーへの転化率を有する、請求項1から9いずれか1項記載のプロセス。

#### 【請求項11】

工程e)が、大気圧において、180~360分間、好ましくは225~250分間の期間に亘り85~90℃の温度で、工程d)により得られた前記懸濁液を加熱する工程を含む、請求項1から10いずれか1項記載のプロセス。

## 【請求項 1 2】

工程 a) ~ e) が同じ反応装置内で行われる、請求項 1 から 1 1 いずれか 1 項記載のプロセス。

## 【請求項 1 3】

請求項 1 から 1 0 いずれか 1 項記載のプロセスにより得られる水膨張性ポリマービーズ。

## 【請求項 1 4】

スチレンと、炭素 - 炭素二重結合を含有する極性モノマーとのコポリマー、および改質剤を含まないナノクレイを含む、水膨張性ポリマービーズ。

## 【請求項 1 5】

請求項 1 3 または 1 4 記載の水膨張性ポリマービーズを膨張させることによって得られる膨張したポリマービーズ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、水膨張性ポリマービーズ (WEP S) の調製プロセスに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

市販の水膨張性ポリマービーズ (EPS) は一般に、膨張剤としてペンタンを使用している。ペンタンとその異性体を適用することにより、低密度の均質な EPS 発泡体を得られる。しかしながら、ペンタンとその異性体を使用することの主な欠点は、環境に有害なことである。研究により、ペンタンとその異性体の両方が下層大気におけるオゾンの形成に寄与することが示された。また、温室効果に寄与する二酸化炭素も、ペンタンの光酸化中に形成されている。

## 【0003】

1997 年に遡る非特許文献 1 には、WEP S の製造プロセスが記載されており、このプロセスにおいて、スチレン中に微細に分布した水を界面活性物質によって最初に乳化させ、その後、スチレンを 50% の転化率まで重合させ、その混合物を転相で水中に懸濁させ、スチレンを過酸化水素開始剤により最終的に完全に重合させている。使用される界面活性物質は、両親媒性乳化剤、例えば、ビス (2 - エチルヘキシル) スルホコハク酸ナトリウムまたはスチレンスルホン酸ナトリウムまたはスチレンブロックとポリ (スチレンスルホン酸) ブロックを含むブロックコポリマーである。これらの物質の全ては、親水性部分と疎水性部分の両方を示し、それゆえ、スチレン中で水を乳化させることができる。

## 【0004】

特許文献 1 には、ポリスチレンホモポリマーからなるビーズの調製が記載されている。ポリスチレン / スチレンブレポリマー混合物中で水滴を乳化させるために、半重合工程において、追加の乳化剤 (好ましくは、ビス (2 - エチルヘキシル) スルホコハク酸ナトリウム : AOT) が使用される。長い直鎖アルキル鎖を有する乳化剤を使用することの問題は、これらの脂肪族乳化剤テールの芳香族スチレン / ポリスチレン相との混和性が、スチレン / ポリスチレン混合物の転化率が増加するにつれて、減少することである。特定の高い粘度を示す転化率の特定の度合いで、界面活性剤の多い領域が形成され、この領域は、その後、水滴のサイズと形状に悪影響を及ぼす。その結果、分散した水滴の凝集が最終的に生じる。最終的な結果は、水相とスチレン / ポリスチレン相との間の相分離である。さらに、AOT などの乳化剤は、懸濁液の安定性に悪影響があるかもしれない。乳化した水を含むスチレン / ポリスチレン粘性液滴は、その結果、形状とサイズを変えて、非球形ビーズを形成するかもしれない。特別な場合、スチレン / ポリスチレン液滴を分散させるための媒質として使用されるこの懸濁水は、連続スチレン / ポリスチレン相中の小さい水滴として完全に乳化されるであろう (逆相乳化)。

## 【0005】

非特許文献 2 および特許文献 2 には、WEP S ビーズを調製するための Crevecœur 等に

10

20

30

40

50

より開発された方法と類似の方法が記載されている。しかしながら、ナトリウム・モンモリロナイト・ナノクレイが、吸水材 / 水担体として乳化された水に添加された。これらの理由のために、乳化剤のビス ( 2 - エチルヘキシル ) スルホコハク酸ナトリウム塩が乳化剤として使用された。モンモリロナイト・ナノクレイが存在するために、貯蔵中の水の損失が減少し、水の取込みが改善されたことが記載されている。  $50 \text{ kg} / \text{m}^3$  未満の密度を有する W E P S 発泡体を得られた。これらの刊行物によれば、モンモリロナイト・ナノクレイは、W E P S ビーズの発泡中に気泡壁の周りに層を形成する。この層が、膨張のためにより多くの水が利用でき、それゆえ、より大きい膨張比が得られるように、発泡工程の最中にビーズから水が自由拡散するのを減少させる。A O T などの乳化剤は、懸濁液の安定性に悪影響があるかもしれない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第6160027号明細書

【特許文献2】国際公開第2007/030719号パンフレット

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】アイントホーフェン工科大学の論文 "Water Expandable Polystyrene" by J. J. Crevecoeur

20

【非特許文献2】Polymer, 2006, 47, 6303-6310

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

水膨張性ポリマービーズを調製するための新規のプロセスが、この業界で必要とされている。

【0009】

本発明の課題は、上述した問題および / または他の問題が低減した、水膨張性ポリマービーズを調製するための新規のプロセスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によれば、乳化剤を使用しない、水膨張性ポリマービーズの調製プロセスであって、

30

a) スチレンと、炭素 - 炭素二重結合を含有する極性モノマーとを含む、乳化剤を含まないモノマー組成物を提供する工程、

b) このモノマー組成物を半重合 (prepolymerizing) させて、スチレンと、極性モノマーと、それらのコポリマーとを含むプレポリマー組成物を得る工程、

c) このプレポリマー組成物に、改質剤を含まないナノクレイの水性ディスパージョンを添加して、逆相エマルジョンを得る工程、

d) 工程 c) により得られた逆相エマルジョンを水性媒質中に懸濁させて、懸濁された液滴の水性懸濁液を生成する工程、および

40

e) 工程 d) により得られた懸濁液の液滴中のモノマーを重合させる工程、を有してなるプロセスが提供される。

【0011】

意外なことに、極性モノマーとナノクレイとの組合せにより、膨張性が良好なポリマービーズを生じる非常に安定な懸濁重合系が可能になることが分かった。

【0012】

従来技術において水膨張性ポリマービーズの調製に使用された公知の乳化剤は、ソルビタンカルボキシレート、ソルビトールまたはマンニトールカルボキシレート、グリコールまたはグリセロールカルボキシレート、アルカノールアミド、アルキルフェノールおよびジアルキルエーテル ( 乳化剤のいずれも、1 から 20 のオキシアルキレン基を有するポリ

50

アルコキシ鎖を含有してもしなくてもよい)である。水膨張性ポリマービーズの調製に使用される他の公知の乳化剤は、長鎖(C8~C30)カルボン酸、長鎖(C8~30)アルキルスルホン酸の塩である。水膨張性ポリマービーズの調製に使用される他の公知の乳化剤は、アルキルアリアルスルホン酸、スルホコハク酸、高分子量脂肪族アミン、長鎖カルボン酸のアンモニウムまたは他の窒素誘導体である。

#### 【0013】

「乳化剤を使用しないプロセス」という用語は、ここでは、モノマー組成物が、先の段落で述べた乳化剤を全く含まないか、わずかな量、例えば、0.01質量%未満(モノマー組成物中のモノマーに対して)しか含まないプロセスを意味する。

#### 【0014】

本発明によるプロセスにおいて、スチレンおよび極性モノマーが共重合される。この極性モノマーにより、コポリマー/スチレン/極性モノマーのブレポリマー組成物中に水滴を乳化させることができ、それゆえ、乳化剤を使用しない、水膨張性ポリマービーズの調製プロセスの可能性を提供する。極性モノマーの存在は、懸濁重合工程が施される懸濁液の安定性に影響しないことが都合よく分かった。比較として、乳化剤の添加は、完全な逆相乳化をもたらすことが分かった。それゆえ、ビーズはもはや存在しなかった。

#### 【0015】

極性モノマーまたはナノクレイのどちらが欠けても、ポリマービーズは不満足なものとなる。ナノクレイを添加すると、水の取込みが増加するが、スチレンのみをモノマーとして使用し、ナノクレイを添加した場合、WEPSビーズ内部の水滴がかなり大きくなり、不均一に分布する。同様に、ナノクレイを含まずに、極性モノマーのみを用いる場合、WEPSビーズ内部の水滴が大きくなり、不均一に分布する。極性モノマーとナノクレイを組み合わせると、水の取込みが多く、ナノクレイ/水ディスページョンの均一な分布が達成されるポリマービーズが得られた。

#### 【0016】

ナノクレイディスページョンの添加は、モノマーのいくらかがコポリマーに転化された後に行うべきであることが分かった。理論により拘束することを意図するものではないが、ブレポリマー混合物の粘度は、ナノクレイのディスページョンの添加前に十分に高いべきであると考えられる。ナノクレイディスページョンが低粘性反応混合物に加えられた場合、水滴の凝集と不均一な水滴分布が生じるであろう。ナノクレイディスページョンが添加されるときに、モノマーからコポリマーへの転化度合いは、モノマーに基づいて20から55%であることが好ましい。転化速度は、公知の質量の反応混合物のサンプルから揮発性モノマーを蒸発させ、不揮発性コポリマーの残留質量を測定することによって決定できる。そのサンプルは、蒸発のために、真空下で少なくとも24時間に亘り、例えば、60で乾燥させてもよい。

#### 【0017】

本発明に使用されるナノクレイは、改質剤を含まないナノクレイである。改質されたナノクレイでは、懸濁液の安定性が減少することが分かった。得られるビーズは非球状の「卵形」ビーズであったか、ある場合には、そのプロセスにより、AOTを使用した場合に匹敵する懸濁の完全な失敗にさえなる。比較すると、改質剤を含まないナノクレイは、懸濁液の安定性を低下させないことが分かり、したがって、適している。本発明に使用される改質剤を含まないナノクレイは、特に限定されず、ナトリウム・モンモリロナイト( $\text{Na}^+\text{MMT}$ )、およびカルシウム・モンモリロナイト( $\text{Ca}^{2+}\text{MMT}$ )などの、改質剤を含まないナノクレイを含み、これらは合成であっても天然であっても差し支えない。カルシウム・モンモリロナイトは、典型的に、層状構造から形成された凝集体として存在するが、その凝集体は、水溶液中で剥離され得る。層状タルク鉱物が、改質剤を含まないナノクレイに加えて、またはその代わりに、含まれてもよく、そのような実施の形態は、本発明の範囲に含まれることが認識されよう。好ましい実施の形態において、ナノクレイは $\text{Na}^+\text{MMT}$ である。これは、例えば、Southern Clay Products, IncまたはNanocor Companyから市販されている。Southern Clay Products, Incからのナノクレイは、Nanofi

10

20

30

40

50

1116の名称で販売されている。Nanocorから入手できるナトリウム・モンモリロナイトは、NanocorPGVの名称で販売されている。NanocorPGVは、150～200のアスペクト比および18質量%の最大水分取込み率を有する。

【0018】

炭素 - 炭素二重結合を含有する極性モノマーは、スチレンと共重合され得る限り、幅広いモノマーから選択してよい。

【0019】

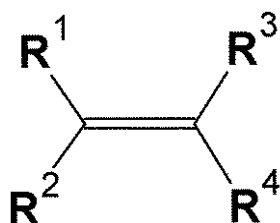
ここで称されている「極性」という用語は、当業者によく知られている。例えば、極性分子は、当該技術分野において、永久的な双極子モーメントを有する分子として定義され、または極性は、当該技術分野において、双極子モーメントまたは多極モーメントを有する分子またはその化学基をもたらし電荷の分離を称し、分子の極性は、典型的に、化合物内の原子間の電気陰性度の差およびその化合物の構造の非対称性に依存する；極性分子は、双極子 - 双極子分子間力および水素結合により相互作用する（例えば、[http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_polarity](http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_polarity)およびR. T. Morrison and R. N. Boyd, Organic chemistry, 5<sup>th</sup> edition, Chapter 1を参照のこと）。G. Solomons, Fundamentals of Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> edition, Chapter 1, page 38において、極性結合という用語も、異なる電気陰性度の2つの原子が共有結合を形成する場合、この電気陰性度の差のために、電子はそれらの原子の間で等しく共有されないとして記載されている。電気陰性度がより大きい原子は、電子対をより近くに引き付け、極性共有結合が生じる。それゆえ、本発明において称される極性モノマーは、互いと共有結合を形成する異なる電気陰性度の少なくとも2つの原子と共に、少なくとも1つの炭素 - 炭素二重結合を含む分子として定義できる。

10

20

【0020】

炭素 - 炭素二重結合を含有する極性モノマーの例は、式(1)



30

(1)

【0021】

のモノマーにより表してよく、式中、

R<sup>1</sup>は、Hまたは1から3のC原子を有するアルキルを表し、

R<sup>2</sup>は、Hまたはカルボン酸を表し、

R<sup>3</sup>は、Hまたは1から6のC原子を有する必要に応じて置換されたアルキルを表し、

R<sup>4</sup>は、カルボン酸基(COOH)、C原子を通じて結合されるカルボン酸アミド基(C(O)NH<sub>2</sub>)、N原子を通じて結合されるカルボン酸アミド(NHC(O)H)、N-ピロリジノン基(構造)、ピリジン基(構造)、極性基R<sup>7</sup>により置換された2から4のC原子を有するカルボン酸アルキルエステル基(式中、R<sup>7</sup>は、ヒドロキシル基(OH)、アミン基(NH<sub>2</sub>)またはカルボン酸基(COOH)を表す)、および極性基R<sup>8</sup>により置換された1から3のC原子を有するエーテル基(式中、R<sup>8</sup>は、ヒドロキシル基(OH)、第一級、第二級または第三級アミン基(NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>、式中、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>)またはカルボン酸基(COOH)を表す)からなる群より選択される極性基を表し、

40

R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>は、それらが結合するC原子と共に環を形成してもよく、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それらが結合するC原子と共に環を形成してもよい。

【0022】

R<sup>1</sup>がHまたはメチルを表すことが好ましい。

50

## 【 0 0 2 3 】

$R^2$ がHを表すことが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

$R^3$ は、1 から 6 の C 原子を有する必要に応じて置換されたアルキル、好ましくは、H、メチル、エチルまたはイソプロピルを表してもよい。置換基としては、例えば、カルボン酸基 (COOH)、アミン基 (NH<sub>2</sub>)、アミド基 (C(O)NH<sub>2</sub>) およびヒドロキシル基 (OH) などの極性基が挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

$R^4$ は、極性基  $R^7$  (式中、 $R^7$ は、ヒドロキシル基 (OH)、アミン基 (NH<sub>2</sub>)、カルボン酸基 (COOH) を表す) により置換された 2 から 4 の C 原子を有するカルボン酸アルキルエステル基、例えば、カルボン酸メチルエステルまたはカルボン酸エチルエステルを表してよい。

10

## 【 0 0 2 6 】

$R^2$ および $R^4$ は、それらが結合するC原子と共に環を形成してもよく、例えば、NまたはOなどのヘテロ原子を含有する環を形成してもよい。

## 【 0 0 2 7 】

$R^3$ および $R^4$ は、それらが結合するC原子と共に環を形成してもよく、例えば、NまたはOなどのヘテロ原子を含有する環を形成してもよい。

## 【 0 0 2 8 】

式 (1) の極性モノマーの例としては、以下に限られないが、アクリル酸 ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^4$  はカルボン酸基を表す)、メタクリル酸 ( $R^1$  および  $R^2$  は H を表し、 $R^3$  はメチルを表し、 $R^4$  はカルボン酸基を表す)、プロピルアクリル酸 ( $R^1$  および  $R^2$  は H を表し、 $R^3$  はイソプロピルを表し、 $R^4$  はカルボン酸基を表す)、マレイン酸またはシトラコン酸 ( $R^1$  および  $R^3$  はカルボン酸基を表し、 $R^2$  および  $R^4$  は H を表す)、イタコン酸 ( $R^1$  および  $R^2$  は H を表し、 $R^3$  はカルボン酸基で置換されたメチルを表し、 $R^4$  はカルボン酸基を表す)、メサコン酸 ( $R^1$  はメチルを表し、 $R^2$  はカルボン酸基を表し、 $R^3$  は H を表し、 $R^4$  はカルボン酸基を表す)、アクリルアミド ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^4$  は C 原子を通じて結合されるアミド基を表す)、メタクリルアミド ( $R^1$  および  $R^2$  は H を表し、 $R^3$  はメチルを表し、 $R^4$  は C 原子を通じて結合されるアミド基を表す)、ビニルピロリジノン ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^4$  はピロリジノンを表す)、N - ビニルホルムアミド ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^4$  は N 原子を通じて結合されるアミド基を表す)、ビニルピリジン ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^4$  はピリジンを表す)、2 - ヒドロキシエチルアクリレート ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^4$  はヒドロキシル基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート ( $R^1$  および  $R^2$  は H を表し、 $R^3$  はメチルを表し、 $R^4$  はヒドロキシル基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^4$  はヒドロキシル基で置換されたエチルエーテルを表す)、2 - アミノエチルアクリレート ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^4$  はアミン基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2 - アミノエチルビニルエーテル ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^4$  はアミン基で置換されたエチルエーテルを表す)、無水シトラコン酸 ( $R^1$  はメチルを表し、 $R^2$  および  $R^4$  は、それらが結合する炭素原子と共に環を形成し、その環は O 原子を含有し、 $R^3$  は H を表す)、無水イタコン酸および無水マレイン酸 ( $R^1$  および  $R^3$  は H を表し、 $R^2$  および  $R^4$  は、それらが結合する炭素原子と共に環を形成し、その環は O 原子を含有する) が挙げられる。

20

30

40

## 【 0 0 2 9 】

極性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸および 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) からなる群より選択されることが特に好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

スチレンに対する極性モノマーの量は、プレポリマー組成物中の水の乳化度合いと同様に、水滴分布に影響を与える。

50



## 【0031】

極性モノマーが2-ヒドロキシエチルメタクリレートである場合、モノマー組成物中のスチレンと極性モノマーの質量比は、99:1から70:30であることが好ましい。

## 【0032】

スチレン、HEMAおよびナノクレイの組合せは、ナノクレイを含まないスチレンとHEMAの組合せと比べて、水の取込みにおいて特に大きい増加を示した。ビーズ中に存在する水滴を含有する細孔は小さい。モノマー組成物中のスチレンとHEMAの質量比は95:5から85:15であることが好ましい。この範囲により、WEPsビーズ内の水滴の分布が極めて均一になることが分かった。これにより、膨張比が大きくなるであろう。15質量%までのHEMAを含むそのようなPSPHEMAコポリマーのさらに別の利点は、それらが単一のガラス転移温度 $T_g$ を有することである。これにより、加熱の際の均一な膨張が改善される。

10

## 【0033】

極性モノマーがメタクリル酸である場合、モノマー組成物中のスチレンとメタクリル酸の質量比は、好ましくは99:1から90:10、好ましくは98:2から94:6である。PSPMAAビーズ中の水を含有する細孔は、ビーズにおいて均一な分布を示した。すなわち、細孔は、ビーズの中心と表面に近い場所で均一に存在した。

## 【0034】

極性モノマーがアクリル酸である場合、モノマー組成物中のスチレンとアクリル酸の質量比は、好ましくは99:1から90:10、好ましくは98:2から94:6である。

20

## 【0035】

ナノクレイの量は、モノマー組成物中のモノマーの総質量に対して、好ましくは0.1~10質量%、より好ましくは0.1~1.5質量%、より好ましくは0.1~1.0質量%、より好ましくは0.3~1.0質量%である。ナノクレイの量が0.5~1.0質量%であることがさらに好ましい。この範囲のナノクレイにより、水の取込みが特に改善される。工程c)に使用される水性ディスパージョン中のナノクレイの量は1~10質量%であることが好ましい。この範囲により、ナノクレイの均一なディスパージョンを製造することができる。

30

## 【0036】

工程a)

本発明のプロセスに使用される、乳化剤を含まないモノマー組成物が工程a)において提供される。このモノマー組成物はスチレンおよび極性モノマーを含み、これにより、スチレンと極性モノマーとのコポリマーが生成される。このモノマー組成物は、重合開始剤および架橋剤をさらに含んでもよい。複数の開始剤の組合せまたは複数の架橋剤の組合せを使用してもよいことに留意されたい。このモノマー組成物は乳化剤を含有しない、すなわち、モノマー組成物は乳化剤を含まない組成物である。

## 【0037】

架橋剤が、少なくとも2つのオレフィン二重結合を有する化合物の群から選択されることが適している。そのような化合物の例としては、ジビニルベンゼン（またはその異性体の混合物）、 $\alpha$ -アルカジエン、例えば、イソプレン、エチレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオールまたはヘキサジオールなどのジオールとのアクリル酸またはメタクリル酸のジエステルが挙げられる。スチレンとの相溶性について、ジビニルベンゼン（またはその異性体の混合物）が好ましい。

40

## 【0038】

著しい架橋効果を得るために、架橋剤の量は少なすぎるべきではない。他方で、架橋剤の量が多すぎると、最終的な粒子の膨張性が低下してしまうであろう。適切な範囲は、モノマーの量に基づいて、0.01から5質量%、好ましくは0.01から1.5質量%、より好ましくは0.01から0.5質量%である。0.01から0.1質量%の架橋剤を

50

使用することが最も好ましい。

【0039】

意外なことに、架橋剤は、本発明のWEP Sから生じる膨張したビーズの機械的性質を改善することが分かった。ビーズが圧縮され、圧力が解放された後、厚さの増加が、架橋剤が使用されなかったビーズよりも大きいことが分かった。

【0040】

重合開始剤は、フリーラジカルスチレン重合のための従来の開始剤から選択することができる。それらの開始剤は、特に、過酸化物、ペルオキシカーボネートおよびパーエステルなどの有機ペルオキシ化合物を含む。ペルオキシ化合物の組合せも使用して差し支えない。適切なペルオキシ化合物の典型的な例は、過酸化デカノイル、過酸化ベンゾイル、オクタノイルペルオキシ、過酸化ステアシル、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシドなどのC6~C20アシルペルオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、t-ブチルパーアセテート、t-ブチルパーピバレート、t-ブチルパーイソブチレートおよびt-ブチルペルオキシラウレートなどの、C2~C18酸とC1~C5アルキル基のパーエステル、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、過酸化ジクミルなどのヒドロペルオキシドおよびジヒドロカルビル(C3~C10)ペルオキシド、またはそれらの組合せである。懸濁重合に100超の温度が使用される場合、典型的に、過酸化ベンゾイルおよびt-ブチルパーベンゾエートまたはジ-t-ブチルペルオキシドの組合せが使用される。

10

【0041】

ペルオキシ化合物と異なるラジカル開始剤は除外されない。そのような化合物の適切な例は、'-アゾビスイソブチロニトリルである。ラジカル開始剤の量は、モノマーの質量に基づいて、0.01から1質量%であることが適している。

20

【0042】

モノマー組成物は、効果的な量で他の添加剤をさらに含有してもよい。そのような添加剤としては、染料、充填剤、難燃化合物、核生成剤、帯電防止化合物および滑剤が挙げられる。

【0043】

工程b)

モノマー組成物に半重合工程を行って、スチレン、極性モノマーおよびそれらのコポリマーの混合物を得る。このモノマー組成物は、反応装置、例えば、電動式攪拌機、還流冷却器、温度センサおよび窒素の入口を備えた二重壁反応装置に加えてよい。

30

【0044】

その反応装置を、全反応中、例えば、0.5L/分の窒素流でパージしてもよい。攪拌速度は、適切な速度、例えば、300rpmに設定される。

【0045】

このモノマー組成物を反応温度に加熱して、プレポリマー組成物を得る。この反応温度は、例えば、開始剤のタイプに依存する。例えば、開始剤として過酸化ベンゾイルを使用する場合、反応温度は、80から90の範囲に入るように選択されることが好ましい。反応温度が85から90の範囲に入るように選択されることがより好ましい。アゾ系開始剤を使用する場合、反応温度は、80未満、例えば、70~80となるように選択してよい。反応温度は、反応速度を適切なレベルに制御するように選択される。温度が低すぎると、全体の反応速度が遅すぎてしまう。同様に、温度が高すぎると、全体の反応速度が速すぎてしまう。特に、極性モノマーがアクリル酸である場合、上昇した反応速度が観察され、これは、制御するのがより難しくなる。

40

【0046】

温度が反応温度に到達したときに、その後、反応混合物は反応温度に、例えば、30~120分間に亘り保持される。反応時間が45~90分間であることが好ましく、75~90分間がより好ましい。

【0047】

50

75～90分間に亘る85～90の温度での加熱が特に好ましい。

【0048】

ナノクレイディスパーションが添加されるプレポリマー組成物の転化率は、モノマーに基づいて、20から55%であることが好ましい。この転化率は、公知の質量の反応混合物のサンプルから揮発性モノマーを蒸発させ、不揮発性コポリマーの残留質量を測定することによって、決定することができる。サンプルから揮発性モノマーを蒸発させる前に、数mgのヒドロキノン添加して、反応を抑える。サンプルは、蒸発のために、例えば、真空下で少なくとも24時間に亘り60で乾燥してもよい。

【0049】

工程c)

ナノクレイは、水性ディスパーションとしてプレポリマー組成物と混合する。ナノクレイの水性ディスパーションは、高剪断混合および超音波処理により得てもよい。例えば、ナノクレイを含有する水性媒質に、30分間に亘り15000～20000rpmの高剪断混合を施し、その後、30分間に亘り750Wの超音波処理を行う。適切な速度および時間は、かなり、高剪断ミキサのタイプとサイズに依存することが認識されるであろう。これらの工程は、室温で行ってもよい。これらの工程は、ナノクレイの安定した均質なディスパーションが得られるまで繰り返してもよい。

【0050】

ナノクレイの水性ディスパーションをプレポリマー組成物に添加することによって、プレポリマー組成物においてナノクレイ/水の逆相エマルジョンが得られる；すなわち、ナノクレイと水の混合物の液滴が、プレポリマー組成物中に分散される。この逆相エマルジョンは、反応温度またはそれに近い温度で、例えば、90で、ある期間に亘り、例えば、20～40分間に亘り、等温に維持される。

【0051】

工程d)

工程c)により得られた逆相エマルジョンは水性媒質中に懸濁される。この水性媒質は、攪拌しながら、逆相エマルジョンに添加してもよい。水性媒質は懸濁安定剤を含有する。当業者により認識されるように、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドだけでなく、ポリ(メタ)アクリル酸、リン酸または(ピロ)リン酸、マレイン酸、エチレンジアミン四酢酸等の塩などのどのような従来の懸濁安定剤を使用してもよい。適切な塩としては、アンモニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩が挙げられる。そのような塩の都合のよい塩は、リン酸三カルシウムである。安定剤がポリビニルアルコール系であることが好ましい。安定剤の量は、水の質量に基づいて、0.05から1.2質量%、好ましくは0.15から0.8質量%で様々であることが適しているであろう。水性媒質およびプレポリマー組成物の間の体積比は、幅広い範囲で様々であってよいことが、当業者により認識されよう。適切な体積比としては、1:1から1:10(プレポリマー組成物:水性懸濁液)が挙げられる。最適な比は、経済的な検討事項によって決定される。

【0052】

水性媒質が、逆相エマルジョンに近い温度を有することが好ましい。これにより、添加後に、逆相エマルジョンの温度が減少することが回避される。

【0053】

工程e)

この懸濁液に懸濁重合が行われる。この重合工程の温度は、この重合工程が行われる圧力に依存するであろう。この工程が大気圧で行われる場合、温度は85～90であることが好ましい。その温度は、少なくとも、半重合工程b)と同じほど高いことが好ましい。重合は、180～360分間の期間に亘り行われることが好ましく、200～270分間がより好ましい。この工程がより高い圧力で行われる場合、温度が高くてもよい。例えば、4パール(400kPa)の圧力では、この工程は、125～130までの温度で

10

20

30

40

50

行ってよい。この場合、重合は410分間までの期間に亘り行われることが好ましい。

【0054】

都合よいことに、工程a)~e)を同じ反応装置内で行えることが分かった。このことにより、例えば、半重合工程と重合工程が異なる反応装置内で行われるプロセスと比べて、単純なプロセスが提供される。その反応装置は、中をのぞけるガラス製反応装置、または例えば、ステンレス鋼製の加圧型反応装置であってよい。

【0055】

膨張性ポリマービーズは、さらに、水がビーズから拡散するのを抑制するために、被覆組成物により被覆されてもよい。そのような被覆組成物の例は、グリセロールまたは金属のカルボキシレートを含む組成物である。そのような化合物により、粒子が凝集する傾向が減少する。適切なカルボキシレートは、グリセロールモノ-、ジ-および/またはトリステアレートおよびステアリン酸亜鉛である。そのような添加剤組成物の例が、英国特許出願公開第1409285号明細書に開示されている。特に有用な被覆組成物は、蠟、特に、パラフィン蠟を含む。被覆組成物は、公知の方法により、例えば、リボンブレンダー内でのドライコーティングにより、または揮発しやすい液体中のスラリーまたは溶液により、粒子上に堆積させられる。

10

【0056】

本発明は、本発明により得られる水膨張性ポリマービーズにも関する。

【0057】

本発明は、スチレンと、炭素-炭素二重結合を含む極性モノマーとのコポリマーおよび改質剤を含まないナノクレイを含む水膨張性ポリマービーズにも関する。極性モノマーは、上述した極性モノマーのいずれであってもよい。例えば、極性モノマーは2-ヒドロキシメタクリレートであってよく、モノマー組成物中のスチレンと2-ヒドロキシメタクリレートの質量比は、99:1から70:30で、好ましくは95:5から85:15であってよい。極性モノマーはメタクリル酸であってよく、モノマー組成物中のスチレンとメタクリル酸の質量比は、99:1から90:10、好ましくは98:2から94:6であってよい。極性モノマーはアクリル酸であってよく、モノマー組成物中のスチレンとアクリル酸の質量比は、99:1から90:10、好ましくは98:2から94:6であってよい。

20

【0058】

本発明による水膨張性ポリマービーズは、0.1から3mm、好ましくは0.4から3mmの平均直径を有することが好ましい。この膨張性粒子は、膨張したまたは半膨張した粒子を生成するために、熱風により、または(過熱)蒸気を使用することにより、予め発泡させることができる。そのような粒子は、例えば、800から30kg/m<sup>3</sup>の減少した密度を有する。粒子に含まれる水を気化させて、発泡を行うために、温度は、水より沸点が低いC3~C6炭化水素発泡剤に使用されるよりも、高くなければならない。発泡は、油中での加熱により、またはマイクロ波を使用することにより、行っても差し支えない。

30

【0059】

したがって、本発明は、本発明による水膨張性ポリマービーズを膨張させることによって得られる膨張したポリマービーズにも関する。

40

【0060】

「含む(comprising)」という用語は、他の要素の存在を排除するものではないことに留意されたい。しかしながら、ある成分を含む生成物についての記載は、これらの成分からなる生成物も開示していることも理解すべきである。一例として、スチレン、極性モノマーおよびナノクレイを含む、乳化剤を含まないモノマー組成物が挙げられている場合、スチレン、極性モノマーおよびナノクレイからなる組成物、並びにスチレン、極性モノマー、ナノクレイおよび重合開始剤や架橋剤などの随意的な成分(しかし、乳化剤は含まない)からなる組成物の両方が挙げられていることが理解されよう。

【0061】

50

本発明を以下の実施例によりさらに説明する。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1(a)】本発明の実施例4により調製したPSPHEMAのDSC加熱実験のグラフ

【図1(b)】本発明の実施例6により調製したPSPMAAの一例のDSC加熱実験のグラフ

【図2(a)】比較例Cによる膨張性PSビーズの一例のSEM画像

【図2(b)】本発明の実施例6により調製した膨張性PSPMAAビーズの一例のSEM画像

10

【図2(c)】本発明により調製した膨張性PSPHEMAビーズの一例のSEM画像

【図2(d)】本発明の実施例4により調製した膨張性PSPHEMAビーズの別の例のSEM画像

【図2(e)】ナノクレイを使用せずに調製した膨張性PSPMAAビーズの一例のSEM画像

【図2(f)】ナノクレイを使用せずに調製した膨張性PSPHEMAビーズの一例のSEM画像

【図3(a)】本発明の実施例6により調製した膨張性PSPMAAビーズの一例のSEM画像

【図3(b)】本発明により調製した膨張性PSPHEMAビーズの一例のSEM画像

20

【図3(c)】本発明の実施例4により調製した膨張性PSPHEMAビーズの一例のSEM画像

【実施例】

【0063】

実験

モノマーのスチレン(Sty)、メタクリル酸(MAA)および2-ヒドロキシメタクリレート(HEMA)は、Aldrich社から得て、受け取ったまま使用した。懸濁安定剤Mowiol 40-88(平均Mw=127kg/モル)はAldrich社により提供された。開始剤の過酸化ベンゾイルは25質量%の水を含有し、これもAldrich社により提供された。ナノクレイは、Nanocor社からのNanocor PGVであった。Nanocor PGVは、150~200のアスペクト比および18質量%の最大水分取込み率を有する。

30

【0064】

表1は、実験に使用した組成物の供給の概要を示している。

【0065】

合成されたポリマービーズ(時折ここでWEPsビーズと称されている)は、Sty/HEMA混合物から調製されたコモノマーについてはPSPHEMAと、Sty/MAA混合物から調製されたコモノマーについてはPSPMAAと省略されている。PGVの質量の百分率が省略形で含まれている。例えば、PSPHEMA 95/05\_0.42%PGVコポリマーは、95質量%のStyおよび5質量%のHEMAからなるモノマー供給物から調製される。50mlの水中のPGV(2.5g)の0.42質量%(モノマーの総量に対して)のディスパーションが、反応中にプレポリマー組成物に加えられる。

40

【0066】

PGVナノクレイの量は、モノマーの総質量に基づいて、0.375~0.63質量%で様々であった。半重合工程について、モノマーのStyおよびHEMAは、それぞれ、95~5および90~10質量%の質量百分率を使用して混合した。モノマーのStyおよびMAAは、それぞれ、97.5~2.5および95~5質量%の質量百分率を使用して混合した。架橋剤のジビニルベンゼン(DVB)の量は、モノマーの総量に対して0.05~0.08質量%で様々であった。

【0067】

## 【表 1 - 1】

表 1. 1 発明による実施例の概要

実施例	省略形	半重合のための組成物の供給				ナノクレイの 添加 tR (分)
		Sty [wt%]	HEMA 又 は MAA [wt%]	PGV ナノクレイ [wt%] <sup>1</sup>	DVB [wt%] <sup>1</sup>	
1	PSPHEMA95/05_0.42%PGV	95	5	0.42	0.08	90
2	PSPHEMA95/05_0.42%PGV_no DVB	95	5	0.42	0	90
3	PSPHEMA95/05_0.6%PGV	95	5	0.63	0.08	90
4	PSPHEMA90/10_0.42%PGV	90	10	0.42	0.08	90
5	PSPMAA95/05_0.375%PGV	95	5	0.375	0.05	90
6	PSPMAA97.5/2.5_0.42%PGV	97.5	2.5	0.42	0.08	90
7	PSPMAA97.5/2.5_0.5%PGV	97.5	2.5	0.50	0.05	90

1: モノマー組成物中のモノマーの総量に対する

## 【 0 0 6 8 】

## 【表 1 - 2】

表 1. 2. 比較例の概要

比較例	省略形	半重合のための組成物の供給				ナノクレイの 添加 tR (分)
		Sty [wt%]	HEMA [wt%]	PGV ナノクレイ [wt%] <sup>1</sup>	DVB [wt%] <sup>1</sup>	
A	PS100_0.42%PGV_AOT	100	0	0.42	0	90
B	PS100_0.375%PGV_AOT	100	0	0.375	0	90
C	PS100_0.42%PGV-1	100	0	0.42	0.08	90
D	PS100_0.42%PGV-2	100	0	0.42	0.08	90
E	PSPHEMA90/10_0.375%PGV_tR =70_no DVB	90	10	0.375	0	70
F	PSPHEMA90/10_0.42%PGV_tR= 0	90	10	0.42	0.08	0

1: モノマー組成物中のモノマーの総量に対する

## 【 0 0 6 9 】

PGVナノクレイを含有するWEP S ビーズに関する一般的な配合

PGVナノクレイを含有するWEP S ビーズに関する一般的な配合が表 2 に要約されている。PSPHEMA95/05\_0.42%PGV バッチ（実施例 1）について、計算量が表 2 の第 3 列に列挙されている。文字「x」は、モノマー供給物中に使用された Sty モノマーの質量百分率を示す。表 3 は、PGVナノクレイを含有するWEP S ビーズを調製するために使用した様々な合成工程を示している。表 4 は、水中に PGV ナノクレイを分散させるために使用した手順を要約している。

## 【 0 0 7 0 】

## 【表 2】

表 2. ナノクレイを含有する WEPS ビーズの合成のための配合

反応体	一般的な量	具体的な量 実施例: PSPHEMA95/05_0.42%PGV( 実施例 1) x = 95 wt% (600 g 総モノマー)
1) スチレン (Sty)	x wt%	570 g
2) 2-ヒドロキシethylメタクリレート (HEMA)	(100-x) wt%	30 g
3) 開始剤: 過酸化ジベンゾイル(DBPO)	0.45 wt% (モノマーの 総質量の)	2.7 g (0.45 wt%)
4) 架橋剤: ジビニルベンゼン (DVB)	0.05-0.08 wt% (Sty モ ノマーの質量の)	0.48 g (0.08 wt%)
5) モンモリロナイトナノクレイ (Nanocor PGV ナノクレイ) <sup>1</sup>	0.375-0.63 wt% (モノ マーの総質量の)	2.50 g (0.42 wt%)
6) 水 (逆相エマルジョン)	5-10 wt% (モノマーの 総質量の)	50.0 g (8.3 wt%)
7) 水 (懸濁液)	モノマーの総質量の 2 倍	1200 g
8) 懸濁安定剤 ホリ(ビニルアルコール): Mowiol 40-88	0.4 wt% (懸濁水中の総 質量の)	4.8 g (0.4 wt%)

1) PGV ナノクレイは、高剪断混合(IKA Ultra-Turrax T8) および超音波処理(Sonics Vibra Cell)の組合せを使用して、水中で均質化させた(表 4 の手順を参照)。

【 0 0 7 1 】

## 【表 3】

表 3. PGV ナノクレイを含有する WEPS ビーズの調製に使用した合成工程

工程	温度	攪拌速度 [rpm] <sup>1</sup>	時間 [分]
A: 6 に 5 を分散させる B: 7 に 8 を溶解させる	室温 80-90 °C	(表 4 参照)	水中に PGV ナノクレイを分散させる ために 100-120 分間 Mowiol 40-88 を溶解するため に 45-60 分間
C: 1+2+3+4 を反応装置 に添加	20 °C	250	-
D: 反応混合物を加熱	まで 88-89 °C	250-300	20-30
E: 等温期間	88-89 °C	250-300	70-90 (tR = 0) <sup>2</sup>
F: (5+6) を添加	88-89 °C (温度がわず かに低下)	450-600	< 1 (tR = 70-90)
G: 等温期間	88-89 °C	450-600	20-40 (tR = 90-110)
H: 反応装置に (7+8) を 添加	88-89 °C (slight drop in temp.)	500-550	< 5
I: 反応混合物を加熱	to 90 °C	450-500	15-20
J: 等温期間	90 °C	450-500	225-250 (tR = 360)
K: 冷却	50 °C	350-400	20-30

1) 攪拌は、30° のピッチで 4 枚翼のプロペラを備えた棒からなる攪拌機で行った。

2) tR は、工程 E (tR = 0) で始まる累積反応時間である。総反応時間(工程 E-J)は常に 360 分間であった。

## 【 0 0 7 2 】

## 【表 4】

表 4. 水中に PGV ナノクレイを分散させるための一般手順

工程	時間 [分]	設定
1) 高剪断混合	30	15000-20000 rpm
2) 超音波処理	30	750 W
3) 高剪断混合	20	15000-20000 rpm
4) 超音波処理	30	750 W
5) 高剪断混合	10	15000-20000 rpm

## 【 0 0 7 3 】

実施例 1 ( P S P H E M A 9 5 / 0 5 \_ 0 . 4 2 % P G V )

P S P H E M A 9 5 / 0 5 \_ 0 . 4 2 % P G V は、以下の方法で調製した。最初に、2 . 5 0 g のナノクレイ ( Nanocor 社からの N a n o c o r P G V ) を、高剪断ミキサ ( I K A U l t r a - T u r r a x T 8 ) および超音波プローブ ( S o n i c s V i b r a C e l l ) を使用して、5 0 g の水中に分散させた ( 工程 A ) 。分散手法が表 4 に要約されている。



## 【0074】

その上、4.8 g (0.4 質量%) のポリ(ビニルアルコール) (Mowiol 40-88) を含有する1200 g の水をビーカーに入れ、その後、90 まで徐々に加熱した(工程B)。モノマーのStyおよびHEMAを開始剤のDPBOおよび架橋剤のDVBと共に、電動式攪拌機、還流冷却器、温度センサおよび窒素の入口を備えた二重壁反応装置に加えた(工程C)。

## 【0075】

この反応装置を、全反応中、例えば、0.5 L / 分の窒素流でパージした。攪拌速度は300 rpmに設定し、反応温度は89 に設定した(工程D)。反応混合物の温度が89 に到達したときに、反応時間tRが始まった(工程E)。その後、tR = 90 分になるまで、反応混合物を89 に維持した。tR = 90 分で、攪拌速度を600 rpmに設定し、周囲温度の水(50 g)中に分散されたPGVナノクレイ(2.50 g)を粘性のモノマー/ポリマー反応混合物にゆっくりと加えた(工程F)。水を添加したために、反応混合物のバルク温度が81 に低下したが、10分以内に89 に上昇した。攪拌は20分間継続した(工程G)。tR = 110 分で、攪拌速度を500 rpmに低下させた。その後、4.8 g のポリ(ビニルアルコール) (Mowiol 40-88) を含有する1200 g の水(T = 88 ) を、激しく攪拌しながら(500 rpm)、粘性の反応混合物にゆっくりと加えた(工程H)。懸濁水を添加したために、反応混合物の温度は85 に低下した。次いで、反応温度を90 に設定し、攪拌速度を470 rpmに低下させた(工程I)。約15分後に、90 の所望の反応温度に到達した。その後、反応を4時間 10  
20  
に亘りこの温度に維持した(工程J)(tR = 0 から出発して、総反応時間は6時間、工程E参照)。反応混合物を50 に冷却し(工程K)、反応生成物を80 μmのポリエステル篩で濾過することによって、ビーズを収集した。ポリエステル篩の外側を、ティッシュペーパーで拭いた。その後、ビーズをポリエステル篩から取り、3.5時間に亘り、真空を使用せずに、50 の乾燥器に入れて、水をビーズの外部にできるだけ除去した。

## 【0076】

## 実施例2~7

パラメータを表1に要約したように変えたことを除いて、実施例1と同じ様式で、実施例2~7を行った。

## 【0077】

## 比較例A~F

比較例A~Bは、Lee等(Shen, J.; Cao, X.; Lee, J. Polymer 2006, 47, 6303-6310)により行われたのと同じ様式で行った。これらのバッチについて、半重合の開始時に、反応混合物に乳化剤のビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(AOT)を加えた。しかしながら、懸濁重合工程中に、2.5~4時間の反応時間後、ビーズの塊が生じた。

## 【0078】

パラメータを表1~2に要約したように変えたことを除いて、実施例1と同じ様式で比較例C~Fを行った。比較例C~Dにおいて、極性モノマーは使用しなかった。比較例Eにおいて、本発明による実施例におけるような90分間に代わりに、tR = 70分まで 40  
反応混合物を89 に維持し、その時点でナノクレイディスパージョンを加えた。さらに、DVBは加えなかった。比較例Fにおいて、反応混合物の温度が89 に到達した直後(tR = 0分)に、ナノクレイディスパージョンを加えた。

## 【0079】

## 結果

## 示差走査熱量測定(DSC)

サンプルを60 で真空下において乾燥器内で24時間に亘り乾燥させて、ビーズの内部に捕捉された水を除去した。DSC測定について、10 / 分の加熱速度と冷却速度およびそれぞれ、-50 と150 の2分間の等温期間を使用して、-50 と150 の間で温度を変動させた。2回目のDSC加熱実験のみを評価した。PSPHEMA9 50

0 / 1 0 \_\_ 0 . 4 2 % P G V ( 実施例 4 ) および P S P M A A 9 7 . 5 / 2 . 5 \_\_ 0 . 4 2 % P G V ( 実施例 6 ) の 2 回目の D S C 加熱実験が、それぞれ、図 1 ( a ) および 1 ( b ) に示されている。

【 0 0 8 0 】

P S P H E M A 9 0 / 1 0 \_\_ 0 . 4 2 % P G V ( 実施例 4 ) について、図 1 ( a ) の熱流の微分は、9 3 で極大の 1 つのピークのみを示している。過熱蒸気による発泡プロセス中の均一な発泡に、1 つの T g が寄与するはずである。

【 0 0 8 1 】

図 1 ( b ) に示された P S P M A A 9 7 . 5 / 2 . 5 \_\_ 0 . 4 2 % P G V ( 実施例 6 ) について、8 8 で極大の急なピークが、1 2 1 の終了温度を有するテールと共に観察できる。

10

【 0 0 8 2 】

結果が表 5 に要約されている。T<sub>end</sub> は、転移が終了する温度として定義される。

【 0 0 8 3 】

【 表 5 】

表 5. 合成した WEPS バッチの DSC 結果

実施例 比較例	サンプルの名称	DSC加熱実験2	
		Tg [°C]	T <sub>end</sub> [°C]
1	PSPHEMA95/05_0.42%PGV	93	
2 ok	PSPHEMA95/05_0.42%PGV_noDVB	94	
3 ok	PSPHEMA95/05_0.6%PGV	92	
4 ok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV	93	
5 ok	PSPMAA95/05_0.375%PGV	94	138
6 ok	PSPMAA97.5/2.5_0.42%PGV	88	121
7 ok	PSPMAA97.5/2.5_0.5%PGV	95	119
C ok	PS100_0.42%PGV-1	90	
E ok	PSPHEMA90/10_0.375%PGV_tR=70_noDVB	94	
F ok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV_tR=0	91	

20

30

【 0 0 8 4 】

サンプル P S P H E M A 9 0 / 1 0 \_\_ 0 . 6 % P G V ( スチレン対 H E M A の質量比 = 9 0 : 1 0 、全モノマーに対して 0 . 6 質量 % の P G V ) も、4 バール ( 4 0 0 k P a ) の圧力で加圧反応装置内で調製した。このサンプルは 1 0 3 の T g を有すると、D S C により決定された。同様に、サンプル P S P H E M A 9 0 / 1 0 \_\_ 0 . 4 2 % P G V ( スチレン対 H E M A の質量比 = 9 0 : 1 0 、全モノマーに対して 0 . 4 2 質量 % の P G V ) も、4 バール ( 4 0 0 k P a ) の圧力で加圧反応装置内で調製した。このサンプルは、1 0 4 の T g を有する。

40

【 0 0 8 5 】

カール・フィッシャー ( K F ) 滴定

合成したビーズの内部の水の量をカール・フィッシャー滴定により決定した。表 1 に列挙されたほとんどのバッチについて、8 . 3 質量 % の水 ( モノマーの総量に基づく ) をブレポリマー混合物に加えた。ビーズの内部に全ての添加水が捕捉されたら、ポリマー、水およびナノクレイの総質量に対して、7 . 7 質量 % の水が理論的に存在することになる。

【 0 0 8 6 】

50

表面に存在する水ができるだけ除去されるが、ビーズの内部の水は維持されるような様式で、ビーズを乾燥させた。したがって、全てのサンプルは、50 で乾燥器内において3.5時間に亘り乾燥させた（真空を使用せず）。ビーズは、乾燥器から取り出されているときに、もはやべたべたしていなかった。しかしながら、ある貯蔵期間後、ビーズが再びべたべたになるように、ビーズの内部の水と表面上の水の間には常に平衡がある。表面上に存在する水のこの薄い膜は、同様であると考えられ、それゆえ、異なるサンプル間で比較を行うことができる。

【0087】

表6は、合成したバッチおよび対応する測定した含水率の概要を与えている。乾燥器内での乾燥後、ビーズを3つの画分：400～600  $\mu\text{m}$ 、600～800  $\mu\text{m}$ 、800～1180  $\mu\text{m}$ に篩い分けした。各画分について、捕捉された水の量を決定した。表6から、捕捉された水の量はビーズのサイズに依存することが分かる。より小さいビーズは、大きいビーズと比べて、乾燥器内での滞在時間中に比較的多くの水が蒸発するように、高い表面積/体積比を有する。その結果、小さいビーズは、通常、同じバッチからの大きいビーズよりも、乾燥後に少ない水を含有する。ほとんどのバッチについて、捕捉された水の量は、理論的に存在し得る水の量（7.7質量%）より少ない。

10

【0088】

【表 6】

表 6. PGV ナノクレイを含有する合成した WEPS バッチの含水率.

実施例 比較例	サンプルの名称	質量百分率で表した含水率		
		400-600 μm	600-800 μm	800-1180 μm
1 ok	PSPHEMA95/05_0.42%PGV	-	-	5.5
2 ok	PSPHEMA95/05_0.42%PGV_ no DVB	8.9	8.4	11.1
3 ok	PSPHEMA95/05_0.6%PGV	7.5	7.6	8.0
4 ok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV	4.1	4.1	6.3
5 ok	PSPMAA95/05_0.375%PGV	4.5	5.7	6.6
6 ok	PSPMAA97.5/2.5_0.42%PGV	8.4	8.5	8.4
7 ok	PSPMAA97.5/2.5_0.5%PGV	-	-	6.5
C ok	PS100_0.42%PGV-1	2.5	3.8	4.7
E ok	PSPHEMA90/10_0.375%PGV _tR=70_no DVB	3.1	3.3	3.5
F ok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV_t R=0	2.0	2.8	5.1
G	PSPHEMA90/10	0.6	0.8	1.1

## 【 0 0 8 9 】

比較例 G は、ナノクレイを使用せず、半重合工程を、88 ~ 89 の代わりに、85 の温度で行ったことを除いて、実施例 4 と同じ様式で調製した。

## 【 0 0 9 0 】

本発明によるビーズ中の含水率は、比較例によるビーズにおけるよりも、一般に高いことが分かる。

## 【 0 0 9 1 】

発泡の前後の形態

未発泡ビーズ

S E M を使用して、合成したビーズの形態を研究した。したがって、ビーズの断面を、回転ミクロトームでスライスに切断することによって調製し、その後、その表面を金でスパッタリングした。様々なバッチからの未発泡ビーズの断面が、図 2 ( a ) ~ ( f ) に示されている。図 2 ( a ) は、比較例 C ( P S \_ 0 . 4 % P G V ) バッチからのビーズを示している。断面の全面に亘り、大きい孔が見られる。これらの孔は、ビーズの内部に捕捉

された水滴から生じるものである。これらの孔は、表面に亘り無作為に分布しているのが分かる。この結果はたぶん、半重合工程中に P S / S t y 混合物に添加された P G V ナノクレイ / 水混合物の不均一な分布によるものである。この形態により、以下に記載されるような圧縮性試験により確認されたように、不十分な起泡度がもたらされる。この結果から、A O T などの追加の乳化剤は、P S / S t y 混合物における P G V / 水混合物の分布を改善するのに必要であると結論付けられる。しかしながら、A O T などの乳化剤は、懸濁液の安定性を不安定にしてしまう。

#### 【 0 0 9 2 】

図 2 ( b ) は、P S P M A A 9 7 . 5 / 2 . 5 \_ 0 . 4 2 % P G V ビーズ ( 実施例 6 ) の断面を示している。P G V ナノクレイと組み合わせられた M A A により、ホモポリマーの P S \_ 0 . 4 % P G V ( 比較例 C ) バッチと比べて、水滴の分布がより無作為になるのが分かる。

10

#### 【 0 0 9 3 】

図 2 ( c ) は、P S P H E M A 9 5 / 0 5 \_ 0 . 4 2 % P G V バッチの断面を示している。孔の平均サイズが、P S P M A A 9 7 . 5 / 2 . 5 \_ 0 . 4 2 % P G V ( 実施例 6 ) ビーズ ( 図 2 ( b ) ) の孔のサイズと比べて小さいのが観察できる。したがって、モノマーの H E M A は、モノマーの M A A よりもさらに、孔のサイズを減少させる。しかしながら、より多くの孔が、ビーズの中心よりも、縁の近くに存在し、このことは、これらのビーズの均一な発泡に悪影響を及ぼすかもしれない。

20

#### 【 0 0 9 4 】

図 2 ( d ) は、P S P H E M A 9 0 / 1 0 \_ 0 . 4 2 % P G V ( 実施例 4 ) バッチの断面を示している。この場合もやはり、小さな孔が存在する。図 2 ( c ) と比べると、H E M A の画分が増加したことにより、断面の表面に亘り孔の分布がさらに均一になる。

#### 【 0 0 9 5 】

図 2 ( e ) は、ナノクレイを使用せずに調製した W E P S ビーズの断面を示している。ビーズの製造に使用したモノマーは、9 5 : 5 ( P S P M A A 9 5 / 0 5 ) の質量比のスチレンと M A A であった。W E P S ビーズの内部の水滴は、大きく、不均一に分布しているのが分かる。図 2 ( f ) は、ナノクレイを使用せずに調製した W E P S ビーズの断面を示している。ビーズの製造に使用したモノマーは、8 5 : 1 5 ( P S P H E M A 8 5 / 1 5 ) の質量比のスチレンと H E M A であった。表面の孔の数が限られているのが分かる。これらの孔は、図 2 ( d ) の P S P M A A 9 5 / 0 5 サンプルよりも無作為に分布しているが、いくつかの孔は、かなり大きく、したがって、膨張後に均一な発泡とはならないであろう。

30

#### 【 0 0 9 6 】

過熱蒸気を使用した発泡

合成した W E P S バッチの膨張性試験のために、過熱蒸気を使用した。W E P S ビーズの発泡に使用した発泡温度は約 1 2 0 ~ 1 3 0 であった。

#### 【 0 0 9 7 】

比較試験

膨張した W E P S ビーズの圧縮性を、親指とそれ以外の指との間でビーズを圧縮することによって、調査した。膨張したビーズの厚さを、圧縮の前 ( L o ) と後 ( L 圧 縮 ) で測定した。

40

#### 【 0 0 9 8 】

【表 7】

表 7. 「指－親指」法を使用した圧縮性試験の結果

実施例 比較例	サンプルの名称	直径サイズ	$L_0$ (mm)	$L_{\text{圧縮}}$	圧 縮 (%)
1ok	PSPHEMA95/05_0.42%PGV-2	$1.18 \text{ mm} < f < 1.7 \text{ mm}$	3.0	2.0	33
2ok	PSPHEMA95/05_0.42%PGV_ no DVB	$1.18 \text{ mm} < f < 1.7 \text{ mm}$	2.8	1.9	33
3ok	PSPHEMA95/05_0.6%PGV	$1.18 \text{ mm} < f < 1.7 \text{ mm}$	3.3	2.1	38
4ok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV	$1.18 \text{ mm} < f < 1.7 \text{ mm}$	3.5	2.3	36
6ok	PSPMAA97.5/2.5_0.42%PGV	$1.18 \text{ mm} < f < 1.7 \text{ mm}$	3.2	2.1	34
Dok	PS100_0.42%PGV-2	$800 \mu\text{m} < f < 1.18 \text{ mm}$	2.4	2.1	13
Eok	PSPHEMA90/10_0.375%PGV _tR=70_no DVB	$1.18 \text{ mm} < f < 1.7 \text{ mm}$	2.5	2.2	12
Fok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV_t R=0	$1.18 \text{ mm} < f < 1.7 \text{ mm}$	2.0	2.0	0
ok	通常のEPS	$800 \mu\text{m} < f < 1.18 \text{ mm}$	2.9	1.4	52

## 【 0 0 9 9 】

水膨張されていない従来の膨張ポリスチレン（通常のEPS）の圧縮性が、比較のためにこの表に含まれている。

## 【 0 1 0 0 】

PS100\_0.42%PGV-2（比較例D）および通常のEPSについて、 $1.18 \text{ mm} < f < 1.7 \text{ mm}$ を有する大きいビーズが利用できなかったため、 $800 \mu\text{m}$ と $1.18 \text{ mm}$ の間の直径を有するビーズを、「指－親指」法による圧縮性試験に使用した。

## 【 0 1 0 1 】

本発明により調製されたビーズが大きい圧縮を示すのが、表7から分かる。表7の結果は、極性モノマーを使用せずに調製したビーズ（比較例D）は、4.7質量%の水（上述したKF滴定の測定値による）の存在にもかかわらず、圧縮するのが難しいことをさらに示している。本発明により調製されたビーズについて、HEMAおよびMAAの両方について、良好な圧縮が得られた。

## 【 0 1 0 2 】

PGVナノクレイ/水ディスパージョンを半重合混合物に添加する時間が、圧縮性に大きく影響する。PGVナノクレイ/水ディスパージョンがtR=0分（反応温度に到達した直後）に添加される比較例Fについて、ビーズは圧縮できないことが分かった。このビーズの表面は粗かった。

## 【 0 1 0 3 】

少ないDVB画分の添加により、圧縮中の弾性変形が増加することが分かった。DVBを添加しなかった実施例2について、圧力の解放後に、厚さの増加が観察されなかった。

## 【 0 1 0 4 】

PGVナノクレイ/水ディスパージョンがtR=70分で添加され、DVBを添加しなかった比較例Eにおいて、ビーズは圧縮するのが難しく、圧力の解放後に、厚さの増加が観察されなかった。

## 【 0 1 0 5 】

実施例1～2により、実施例3と比べて、ビーズの表面がより滑らかになった。

## 【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

50

## 発泡ビーズ

図3(a)は、M A Aをコモノマーとして使用した実施例6の膨張したW E P S ビーズの断面を示している。このビーズはうまく膨張されている。しかしながら、ビーズの中心に大きい気泡が見えるのに対し、縁の近くには、小さい気泡が観察できる。

【0107】

D S C 測定値により、これらのP S P M A A コポリマーは、コポリマー鎖におけるS t y / M A A 比が低いところと高いところの、P S ホモポリマーおよび小画分のコポリマーから主になることが既に示された。T g 値のこの分布により、発泡プロセスが均一ではなくなり、その結果、小さい気泡と大きい気泡からなる不均一な発泡が得られた。

【0108】

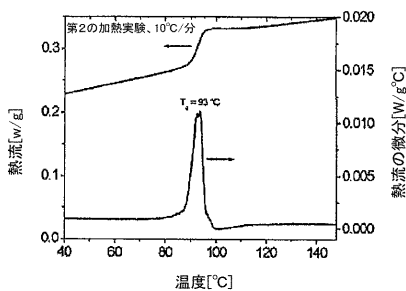
図3(b)は、5質量%のH E M A がコモノマーとして使用された、膨張したW E P S ビーズの断面を示している。このビーズはうまく膨張されている。いくつかの大きい気泡が見えるが、気泡の大半は潰れている。

【0109】

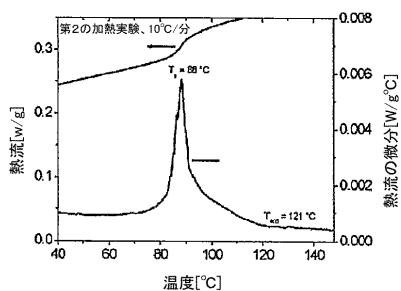
図3(c)は、10質量%のH E M A がコモノマーとして使用された、実施例4のW E P S ビーズの断面積を示している。このビーズはうまく膨張されている。断面の全面に亘り、小さい気泡が存在している。その結果、図2(d)に示されたような元の形態は、均一な気泡構造を有する発泡体を得るための基準は、ビーズ全体に亘り小さい水滴が均一に分布したW E P S ビーズを有することであることを示している。

10

【図1(a)】



【図1(b)】



【図2(a)】

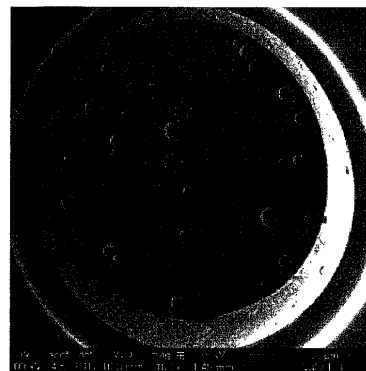


Fig.2(a)

【図 2 ( b )】



Fig.2(b)

【図 2 ( d )】

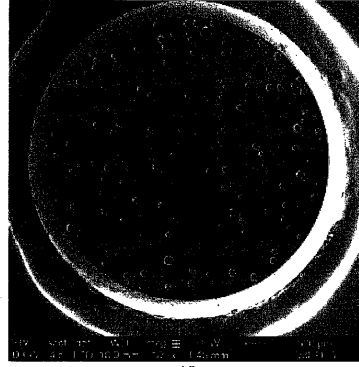


Fig.2(d)

【図 2 ( c )】

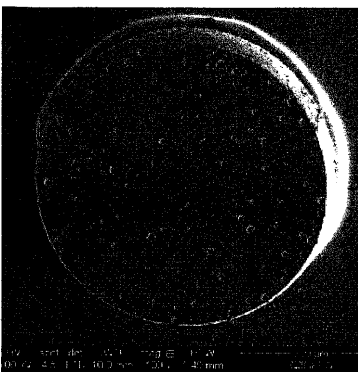


Fig.2(c)

【図 2 ( e )】

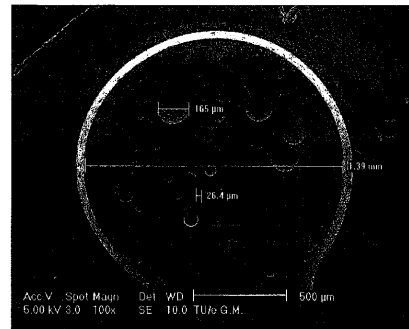


Fig.2(e)

【図 2 ( f )】

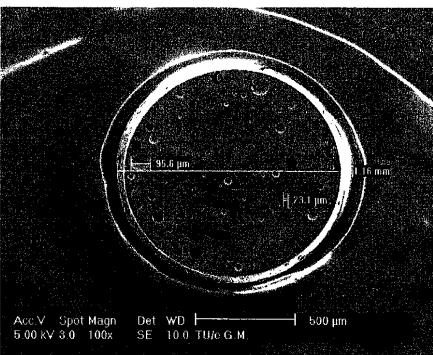


Fig.2(f)

【図 3 ( b )】

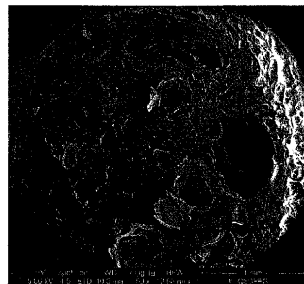


Fig.3(b)

【図 3 ( a )】

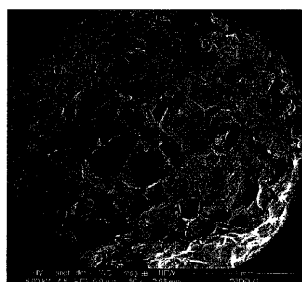


Fig.3(a)

【図 3 ( c )】

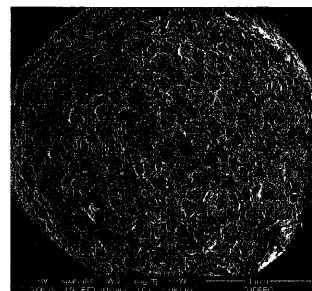


Fig.3(c)



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/003537

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J9/12 C08J9/20 C08L25/08  
ADD. C08K3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L C08J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SHEN J ET AL: "Synthesis and foaming of water expandable polystyrene-clay nanocomposites", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 47, no. 18, 23 August 2006 (2006-08-23), pages 6303-6310, XP028060646, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2006.06.068 [retrieved on 2006-08-23] cited in the application Experimental</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 2012

Date of mailing of the international search report

11/10/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friebe, Lars

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/003537

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W0 2007/030719 A2 (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP [US]; LOH ROLAND R [US]; POLASKY MARK E) 15 March 2007 (2007-03-15) cited in the application claims; examples -----	1-15
A	CA 844 652 A (KOPPERS CO INC) 16 June 1970 (1970-06-16) example I page 3, line 18 -----	1-15
A	US 6 160 027 A (CREVECOEUR JEROEN JOOST [NL] ET AL) 12 December 2000 (2000-12-12) cited in the application example 5 -----	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/003537

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007030719	A2	15-03-2007	US 2007179205 A1
		WO 2007030719 A2	02-08-2007
			15-03-2007
CA 844652	A	16-06-1970	NONE
US 6160027	A	12-12-2000	AT 198211 T
			15-01-2001
			AU 709202 B2
			26-08-1999
			AU 3693197 A
			02-02-1998
			BR 9710104 A
			10-08-1999
			CN 1223669 A
			21-07-1999
			DE 69703742 D1
			25-01-2001
			DE 69703742 T2
			23-05-2001
			EP 0912620 A1
			06-05-1999
			ES 2154051 T3
			16-03-2001
			HU 9903337 A2
			28-02-2000
			JP 3766105 B2
			12-04-2006
			JP 2000514127 A
			24-10-2000
			KR 20000022421 A
			25-04-2000
			MY 117649 A
			31-07-2004
			NO 986215 A
			30-12-1998
			PL 331000 A1
			21-06-1999
			TW 513454 B
			11-12-2002
			US 6160027 A
			12-12-2000
			WO 9801489 A1
			15-01-1998

## フロントページの続き

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

(72)発明者 ハムダン, モハッメド

サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤド ピーオー ボックス 5 1 0 1 ケアオブ サビック  
ク ヘッドクォーターズ パテント セクション

(72)発明者 ヤンセン, マルティナス アドリアヌス ヘルトラダス

オランダ国 NL - 5 6 0 0 ハーヘー アインドホーフェン ピーオー ボックス 6 2 8 4  
ヘト クラネンフェルド ポリマー テクノロジー グループ アインドホーフェン

(72)発明者 ネリッセン, ローレンティアス ニコラース イーダ フーベルタス

オランダ国 NL - 5 6 0 0 ハーヘー アインドホーフェン ピーオー ボックス 6 2 8 4  
ヘト クラネンフェルド ポリマー テクノロジー グループ アインドホーフェン

Fターム(参考) 4J002 BC041 DJ036

4J011 AA05 AA08 JA02 JA07