

(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2004-508445

(P2004-508445A)

(43) 公表日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08 J 9/10	C08 J 9/10 C E V	4 F O 7 4
C08 K 5/41	C08 K 5/41	4 J O O 2
C08 K 5/42	C08 K 5/42	
C08 L 27/06	C08 L 27/06	
C08 L 101/00	C08 L 101/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁)		

(21) 出願番号	特願2002-525274 (P2002-525274)	(71) 出願人	500194979
(86) (22) 出願日	平成13年9月7日 (2001.9.7)		オキシデンタル ケミカル コーポレイション
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月28日 (2003.2.28)		アメリカ合衆国 テキサス州 75380
(86) 国際出願番号	PCT/GB2001/004025		-9050 ダラス エルピージェイ フ
(87) 国際公開番号	W02002/020660		リーウェイ 5005 オキシデンタル
(87) 国際公開日	平成14年3月14日 (2002.3.14)		タワー (番地なし)
(31) 優先権主張番号	60/230, 659	(74) 代理人	100059959
(32) 優先日	平成12年9月7日 (2000.9.7)		弁理士 中村 稔
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100065189
			弁理士 穴戸 嘉一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリ塩化ビニル樹脂及び調製方法及び白化したポリ塩化ビニルフォームの製造におけるその使用

(57) 【要約】

ポリ塩化ビニル樹脂配合物及び調製方法及び最終ポリ塩化ビニルフォームの白色度を増大させるためのその使用。樹脂配合物は、スルホン酸誘導体、スルフィン酸誘導体、及びメルカプト酢酸ナトリウムから選択される硫黄化合物、及び任意に水溶性塩及び/又はｔ-ブチルヒドロペルオキシドを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白化したポリ塩化ビニルフォームの製造方法であって、以下の工程、

A) 乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂を含むプラスチック中に、

a) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂 100 質量部当たり約 0.01 乃至約 5 質量部の、以下の群から選択された 1 種以上の第一の添加剤、

i) 式 $R-SO_3M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のような 1 種以上のその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルホン酸誘導体、

10

ii) 式 $R-SO_2M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルフィン酸誘導体、及び

iii) メルカプト酢酸ナトリウム、

b) 任意に以下の群から選択された 1 種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された 1 種以上の水溶性金属塩、及び

ii) t-ブチルヒドロペルオキシド、

を混合する工程、及び

20

B) 前記プラスチックを加熱して膨張させ、白化したポリ塩化ビニルフォームとする工程、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記プラスチックが、前記プラスチックの約 15 乃至約 75 質量%の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂が、平均粒子直径が約 0.1 乃至約 10 μm の樹脂粒子からなる請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

30

前記 1 種以上の第一の添加剤が、メタンスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、トルエンスルホキシル酸ナトリウム、アセトン亜硫酸水素ナトリウム、メタン亜硫酸水素ナトリウム、及びメルカプト酢酸ナトリウムからなる群から選択される請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記プラスチックが、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂 100 質量部当たり約 0.001 質量部以上の前記 1 種以上の第二の添加剤を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記第二の添加剤が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された 1 種以上の水溶性金属塩である請求項 5 記載の方法。

40

【請求項 7】

前記 1 種以上の水溶性金属塩が、ナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、錫、ニッケル又はコバルトの水溶性塩である請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記 1 種以上の水溶性金属塩が、塩化物、塩素酸塩、水酸化物、硝酸塩、ホウ酸塩、ヨウ化物、チオ硫酸塩又は硫酸塩である請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

前記 1 種以上の第二の添加剤が、t-ブチルヒドロペルオキシドである請求項 5 記載の方法。

【請求項 10】

50

前記第一及び第二の添加剤の一方又は両方が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂の製造のための重合配合物に添加される請求項1記載の方法。

【請求項11】

前記第一及び第二の添加剤の一方又は両方が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂の製造のためのポリ塩化ビニルラテックスに添加される請求項1記載の方法。

【請求項12】

白化したポリ塩化ビニルフォームの製造方法であって、以下の工程、

A) 乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂及び乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂を含むプラスチック中に、

a) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂100質量部当たり約0.01乃至約5質量部の、以下の群から選択された1種以上の第一の添加剤、

i) 式 $R-SO_3M$ (式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のような1種以上のその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。)を有するスルホン酸誘導体、

ii) 式 $R-SO_2M$ (式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。)を有するスルフィン酸誘導体、及び

iii) メルカプト酢酸ナトリウム、

b) 任意に以下の群から選択された1種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された1種以上の水溶性金属塩、及び

ii) t-ブチルヒドロペルオキシド、

を混合する工程、及び

B) 前記プラスチックゾルを加熱して膨張させ、白化したポリ塩化ビニルフォームとする工程、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項13】

前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂が、平均粒子直径が約20乃至約40 μm の樹脂粒子からなる請求項12記載の方法。

【請求項14】

前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂が、前記プラスチックゾル中に、多くてもプラスチックゾル中の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル樹脂の約50質量%存在する請求項12記載の方法。

【請求項15】

前記プラスチックゾルが、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂100質量部当たり約0.001質量部以上の前記第二の添加剤を含む請求項12記載の方法。

【請求項16】

前記第一及び第二の添加剤の一方又は両方が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂の製造のための重合配合物に添加される請求項12記載の方法。

【請求項17】

前記第一及び第二の添加剤の一方又は両方が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂の製造のためのポリ塩化ビニルスラリに添加される請求項1記載の方法。

【請求項18】

前記プラスチックゾルを約180乃至約210の温度に加熱して膨張させ、白化したポリ塩化ビニルフォームとする請求項1乃至12のいずれかに記載の方法。

【請求項19】

白化したポリ塩化ビニルフォームの製造において使用するための乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂であって、塩化ビニルポリマー及び、

A) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂 100 質量部当たり約 0.01 乃至約 5 質量部の、以下の群から選択された 1 種以上の第一の添加剤、

i) 式 $R-SO_3M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のような 1 種以上のその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルホン酸誘導体、

ii) 式 $R-SO_2M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルフィン酸誘導体、及び

10

iii) メルカプト酢酸ナトリウム、

B) 任意に以下の群から選択された 1 種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された水溶性金属塩、及び

ii) t-ブチルヒドロペルオキシド、
を含む乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 20】

前記樹脂が、平均粒子直径が約 0.1 乃至約 10 μm の樹脂粒子からなる請求項 19 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 21】

20

前記 1 種以上の第一の添加剤が、メタンスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、トルエンスルホキシル酸ナトリウム、アセトン亜硫酸水素ナトリウム、メタン亜硫酸水素ナトリウム、及びメルカプト酢酸ナトリウムからなる群から選択される請求項 19 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 22】

前記樹脂が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂 100 質量部当たり約 0.001 質量部以上の前記 1 種以上の第二の添加剤を含む請求項 19 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 23】

30

前記 1 種以上の第二の添加剤が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された 1 種以上の水溶性金属塩である請求項 22 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 24】

前記 1 種以上の水溶性金属塩が、ナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、錫、ニッケル又はコバルトの水溶性塩である請求項 23 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 25】

前記 1 種以上の水溶性金属塩が、塩化物、塩素酸塩、水酸化物、硝酸塩、ホウ酸塩、ヨウ化物、チオ硫酸塩又は硫酸塩である請求項 23 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

40

【請求項 26】

前記 1 種以上の第二の添加剤が、t-ブチルヒドロペルオキシドである請求項 22 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 27】

白化したポリ塩化ビニルフォームの製造のための乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂を含むプラスチックに使用するための乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂であって、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂が塩化ビニルポリマー及び、

A) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂 100 質量部当たり約 0.01 乃至約 5 質量部の、以下の群から選択された 1 種以上の第一の添加剤、

50

i) 式 $R-SO_3M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のような 1 種以上のその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルホン酸誘導体、

ii) 式 $R-SO_2M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルフィン酸誘導体、及び

iii) メルカプト酢酸ナトリウム、

B) 任意に以下の群から選択された 1 種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された水溶性金属塩、及び

ii) t-ブチルヒドロペルオキシド、

を含むことを特徴とする、乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 28】

前記樹脂が、平均粒子直径が約 20 乃至約 40 μm の樹脂粒子からなる請求項 27 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 29】

前記 1 種以上の第一の添加剤が、メタンスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、トルエンスルホキシル酸ナトリウム、アセトン亜硫酸水素ナトリウム、メタン亜硫酸水素ナトリウム、及びメルカプト酢酸ナトリウムからなる群から選択される請求項 27 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 30】

前記樹脂が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂 100 質量部当たり約 0.001 質量部以上の前記第二の添加剤を含む請求項 27 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 31】

前記第二の添加剤が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された 1 種以上の水溶性金属塩である請求項 30 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 32】

前記 1 種以上の水溶性金属塩が、ナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、錫、ニッケル又はコバルトの水溶性塩である請求項 31 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 33】

前記水溶性金属塩が、塩化物、塩素酸塩、水酸化物、硝酸塩、ホウ酸塩、ヨウ化物、チオ硫酸塩又は硫酸塩である請求項 31 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 34】

前記 1 種以上の第二の添加剤が、t-ブチルヒドロペルオキシドである請求項 30 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 35】

白化したポリ塩化ビニルフォームの製造に使用するためのプラスチゾルであって、乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂及び、

A) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂 100 質量部当たり約 0.01 乃至約 5 質量部の、以下の群から選択された 1 種以上の第一の添加剤、

i) 式 $R-SO_3M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のような 1 種以上のその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有する

10

20

30

40

50

スルホン酸誘導体、

i i) 式 $R - SO_2 M$ (式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。)を有するスルフィン酸誘導体、及び

i i i) メルカプト酢酸ナトリウム、

B) 任意に以下の群から選択された1種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された水溶性金属塩、及び

i i) t - ブチルヒドロペルオキシド、

を含むことを特徴とするプラスチック。

10

【請求項36】

白化したポリ塩化ビニルフォームであって、乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂及び、

A) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂100質量部当たり約0.01乃至約5質量部の以下の群から選択された1種以上の第一の添加剤、

i) 式 $R - SO_3 M$ (式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のような1種以上のその他の官能基も含みうる1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。)を有するスルホン酸誘導体、

20

i i) 式 $R - SO_2 M$ (式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基も含みうる1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。)を有するスルフィン酸誘導体、及び

i i i) メルカプト酢酸ナトリウム、

B) 及び任意に以下の群から選択された1種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された水溶性金属塩、及び

i i) t - ブチルヒドロペルオキシド、

を含むプラスチックを加熱することにより製造される白化したポリ塩化ビニルフォーム。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

関連出願

本出願は、Michael T. Moran、Thomas E. Moses及びSherry Rohn Clancyにより2000年9月7日に出願された“METHOD FOR PRODUCING A PVC RESIN THAT PROVIDES ENHANCED PERFORMANCE CHARACTERISTICS FOAM APPLICATIONS”と題する仮出願第60/230,659号の出願日の権利があり、したがってその出願日を主張する。

【0002】

40

発明の分野

本発明は、ポリ塩化ビニル(PVC)分散型樹脂及びブレンド用樹脂配合物及び調製及び白化したPVCフォームの製造におけるそのような配合物の使用に関する。

【0003】

発明の背景

ポリ塩化ビニル(PVC)フォームは、しばしば活性化度、セル構造、過発泡保護等のような工程性能を犠牲にすることなく、最終フォーム製品において高い白色度を必要とする。工程において使用されるPVC樹脂は、主としてこれらの性能特性を引き起こす成分の一である。発泡剤、活性化剤、二酸化チタンのような顔料等のような添加剤を使用することにより所望の特性を制御することはすでに試みられている。

50

これらの添加剤を少量使用してあるいは用いずに白色度を改良することが明らかに望ましい。

【0004】

発明の要約

本発明によれば、乾燥した粒子状PVC分散型樹脂を含むプラスチック中に、

- i) 乾燥した粒子状PVC分散型樹脂100質量部当たり約0.01乃至約5質量部の、以下の群から選択された1種以上の添加剤、
 - a) 式 $R-SO_3M$ （式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のような1種以上のその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。）を有するスルホン酸誘導体、
 - b) 式 $R-SO_2M$ （式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のような1種以上のその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。）を有するスルフィン酸誘導体、及び
 - c) メルカプト酢酸ナトリウム、
 - ii) 任意に以下の群から選択された1種以上の第二の添加剤、
 - a) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された1種以上の水溶性金属塩、及び
 - b) t-ブチルヒドロペルオキシド、
- を混合し、前記プラスチックを加熱して膨張させ、白化したPVCフォームとすることにより白化したPVCフォームが製造される。

【0005】

本発明は更に、乾燥した粒子状PVC分散型樹脂及び乾燥した粒子状PVCブレンド用樹脂を含むプラスチック中に、

- i) 乾燥した粒子状PVCブレンド用樹脂100質量部当たり約0.01乃至約5質量部の、以下の群から選択された1種以上の添加剤、
 - a) 式 $R-SO_3M$ （式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のような1種以上のその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。）を有するスルホン酸誘導体、
 - b) 式 $R-SO_2M$ （式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のような1種以上のその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。）を有するスルフィン酸誘導体、及び
 - c) メルカプト酢酸ナトリウム、
 - ii) 任意に以下の群から選択された1種以上の第二の添加剤、
 - a) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された1種以上の水溶性金属塩、及び
 - b) t-ブチルヒドロペルオキシド、
- を混合し、前記プラスチックを加熱して膨張させ、白化したPVCフォームとすることにより白化したPVCフォームを製造する方法を含む。

【0006】

本発明は更に、塩化ビニルポリマー及び、

- i) 乾燥した粒子状PVC分散型樹脂100質量部当たり約0.01乃至約5質量部の、以下の群から選択された1種以上の添加剤、
 - a) 式 $R-SO_3M$ （式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のような1種以上のその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。）を有するスルホン酸誘導体、

b) 式 $R-SO_2M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルフィン酸誘導体、及び

c) メルカプト酢酸ナトリウム、

ii) 任意に以下の群から選択された 1 種以上の第二の添加剤、

a) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された水溶性金属塩、及び

b) t-ブチルヒドロペルオキシド、

を含む白化した PVC フォームの製造において使用するための乾燥した粒子状 PVC 分散型樹脂を含む。 10

【0007】

本発明は更に、白化した PVC フォームの製造のための、乾燥した粒子状 PVC 分散型樹脂及び乾燥した粒子状 PVC ブレンド用樹脂を含むプラスチックに使用するための乾燥した粒子状 PVC ブレンド用樹脂を含み、前記乾燥した粒子状 PVC ブレンド用樹脂は、塩化ビニルポリマー及び、

i) 乾燥した粒子状 PVC ブレンド用樹脂 100 質量部当たり約 0.01 乃至約 5 質量部の、以下の群から選択された 1 種以上の添加剤、

a) 式 $R-SO_3M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のような 1 種以上のその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルホン酸誘導体、 20

b) 式 $R-SO_2M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルフィン酸誘導体、及び

c) メルカプト酢酸ナトリウム、

ii) 任意に以下の群から選択された 1 種以上の第二の添加剤、

a) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された 1 種以上の水溶性金属塩、及び 30

b) t-ブチルヒドロペルオキシド、

を含む。

【0008】

本発明は更に、乾燥した粒子状 PVC 分散型樹脂及び、

i) 乾燥した粒子状 PVC 分散型樹脂 100 質量部当たり約 0.01 乃至約 5 質量部の、以下の群から選択された 1 種以上の添加剤、

a) 式 $R-SO_3M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のような 1 種以上のその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルホン酸誘導体、 40

b) 式 $R-SO_2M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルフィン酸誘導体、及び

c) メルカプト酢酸ナトリウム、

ii) 任意に以下の群から選択された 1 種以上の第二の添加剤、

a) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された 1 種以上の水溶性金属塩、及び

b) t-ブチルヒドロペルオキシド、

を含む、白化した PVC フォームの製造に使用するための PVC プラスチックを含む。 50

【 0 0 0 9 】

本発明は更に、乾燥した粒子状PVC分散型樹脂及び、

i) 乾燥した粒子状PVC分散型樹脂100質量部当たり約0.01乃至約5質量部の、以下の群から選択された1種以上の添加剤、

a) 式 $R-SO_3M$ (式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のような1種以上のその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリーール又はアリーールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。)を有するスルホン酸誘導体、

b) 式 $R-SO_2M$ (式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリーール又はアリーールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。)を有するスルフィン酸誘導体、及び

c) メルカプト酢酸ナトリウム、

ii) 任意に以下の群から選択された1種以上の第二の添加剤、

a) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された1種以上の水溶性金属塩、及び

b) t-ブチルヒドロペルオキシド、

を含むプラスチックを加熱することにより製造される白化したPVCフォームを含む。

【 0 0 1 0 】

好ましい実施態様の詳細な説明

本発明によれば、スルホン酸誘導体、スルフィン酸誘導体、及びメルカプト酢酸ナトリウムから選択された1種以上の硫黄化合物、及び任意に1種以上の水溶性金属塩及びt-ブチルヒドロペルオキシドを、直接又は間接的にPVC分散型樹脂の重合配合物又はラテックス、又はPVCブレンド用樹脂の重合配合物又はスラリー、又はPVC分散型樹脂及び任意にPVCブレンド用樹脂を含むPVCプラスチックの少なくとも一に添加し、プラスチックを加熱して白化したフォームを製造することにより、PVCフォームの改良されたフォーム特性が得られる。“分散型樹脂”という用語は、主としてPVCプラスチックの製造において使用するための、乳濁液、マイクロ懸濁液、HYBRIDプロセスにより製造されたいずれかのPVC樹脂を記載するのに使用される。HYBRIDは、その分散型樹脂重合方法に関して登録されたOccidental Chemical Corporationの登録商標である。典型的には、プラスチックは約180乃至約210の温度に約0.75乃至約1.75分加熱される。

【 0 0 1 1 】

典型的には、プラスチックはプラスチック構成成分の総質量に対して約15乃至約75質量%のPVC分散型樹脂を含む。PVC分散型樹脂は、平均粒子直径が約0.1乃至約10 μm のPVC樹脂粒子からなる。プラスチックはまたPVCブレンド用樹脂も含みうる。典型的にはPVCブレンド用樹脂は平均粒子直径が約20乃至約40 μm のPVC樹脂粒子からなり、プラスチック中にプラスチック中の乾燥したPVC樹脂の約50質量%まで存在する。

本発明によれば、硫黄化合物は単独又は水溶性金属塩及び/又はt-ブチルヒドロペルオキシドと組み合わせて使用される。硫黄化合物は、スルホン酸誘導体、スルフィン酸誘導体、及びメルカプト酢酸ナトリウムからなる群から選択される。スルホン酸誘導体は、一般的には式 $R-SO_3M$ (式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のような1種以上のその他の官能基も含みうる1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリーール又はアリーールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。)を有する。好ましくは、Mは水素、ナトリウム及びカリウムから選択される。

【 0 0 1 2 】

スルフィン酸誘導体は、一般的には式 $R-SO_2M$ (式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のような1種以上のその他の官能基も含みうる1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリーール又はアリーールアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選

10

20

30

40

50

択される。)を有する。好ましくは、Mは水素、ナトリウム及びカリウムから選択される。

メルカプト酢酸ナトリウムもまた効果的である。

これらの硫黄化合物は、本発明よれば単独で使用する場合には効果的な白化剤である。これらの硫黄化合物はPVC分散型樹脂又はPVCブレンド用樹脂の製造のための重合配合物に添加してもよいし、PVC分散型樹脂の製造における重合されたラテックス又はPVCブレンド用樹脂の製造におけるスラリに後添加剤として添加してもよい。いずれの場合にも、硫黄化合物は比較的一様に物質中に分散していることが必要である。硫黄化合物は、PVCフォームの製造に使用されるプラスチック中に、乾燥したPVC分散型樹脂100質量部当たり約0.01乃至約5質量部に等しい量が添加される。乾燥したPVC分散型樹脂100質量部当たり約0.05乃至約0.5質量部の場合に最良の結果が得られる。これは、プラスチック中に使用されるPVC分散型樹脂の量に依存する。これらの量のこれらの硫黄化合物の添加により、プラスチックから製造されるPVCフォームの白色度が増大する。

10

【0013】

好ましい硫黄化合物は、メタンスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、トルエンスルホキシル酸ナトリウム、アセトン亜硫酸水素ナトリウム、メタン亜硫酸水素ナトリウム、及びメルカプト酢酸ナトリウムである。

これらのうち、メタンスルホン酸ナトリウム及びホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムが好ましい。

20

1種以上の水溶性金属塩は、一般的には1価又は2価のアルカリ金属、アルカリ土類金属又は遷移金属の水溶性塩である。好ましくは、金属はナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、錫、ニッケル又はコバルトである。所望の溶解性を有するという条件でその他の塩も使用しうるが、典型的には塩は塩化物、塩素酸塩、水酸化物、硝酸塩、硼酸塩、ヨウ化物、チオ硫酸塩又は硫酸塩である。“水溶性塩”という用語は、使用する水性PVC分散系に溶解する塩の能力を言及する。

【0014】

金属塩及び/又はt-ブチルヒドロペルオキシドは、PVC分散型樹脂又はPVCブレンド用樹脂を製造するための重合配合物に添加してもよいし、PVC分散型樹脂の製造における重合されたラテックス又はPVCブレンド用樹脂の製造におけるスラリに後添加剤として添加してもよい。金属イオンはまた油溶性のプラスチックに添加することもできる。いずれの場合も、塩は比較的一様に物質中に分布されていることが必要である。典型的には、金属塩及び/又はt-ブチルヒドロペルオキシドは、プラスチック中の乾燥したPVC分散型樹脂100質量部当たり約0.001質量部以上添加しうる。好ましくは、金属塩及び/又はt-ブチルヒドロペルオキシドは、プラスチック中の乾燥したPVC分散型樹脂100質量部当たり約0.01乃至0.1質量部添加しうる。

30

単独で使用する場合には、金属塩の使用はフォームの硬化工程中において活性化温度を低下させるのに効果的である。1種以上の金属塩及び硫黄化合物を組み合わせる場合には、PVCフォームの製造において必要とされる色の改良及び活性化温度の低下に相乗的に作用して効果的である。

40

【0015】

金属塩を単独で使用するとフォームの活性化温度に顕著な改良を示し、硫黄化合物を単独で使用するとフォームの白色度に顕著な改良を示す。色及び活性化温度におけるこの改良は、発泡剤、活性化剤及び酸化チタンのような公知の添加剤の使用をより少量にするであろう。そのような公知の添加剤の使用は公知であるとされており、更に論ずる必要はないであろう。

最良の結果を得るためには、硫黄化合物及び金属塩及び/又はt-ブチルヒドロペルオキシドを組み合わせる使用するのが望ましい。これらの添加剤を組み合わせると、PVCフォームの製造において白色度及び活性化温度の低下に有意かつ相乗的な改良が得

50

られる。種々のPVCフォーム配合物の試験において、本発明の組成物及び方法があらゆる場合に活性化温度及び白色度の改良に効果的であることが観察された。種々の本発明のPVC配合物について評価したが、結果は全ての配合物について改良は実質的に同じであることを示した。これらの結果はまた以下のような標準的なフォーム配合物を用いても容易に観察された。

質量部

PVC分散型樹脂	70	
PVCブレンド用樹脂	30	
DOP（ジオクチルフタレート）	55	
TiO ₂ （白化剤）	5	10
CaCO ₃	25	
アゾジカーボンアミド（N ₂ 剥離剤、発泡剤）	2	
酸化亜鉛（活性化剤）	0.05	

texanol isobutyrate* 5

* KODAFLEX TXIBとして供給。KODAFLEX TXIBは、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレート可塑剤に関するEastman Chemicalsの登録商標名である。

【0016】

一般的なフォーム配合物においては、PVC分散型樹脂及びPVCブレンド用樹脂の両方がプラスチックに含まれていることが注目されるであろう。オイル（可塑剤）であるジオクチルフタレートも含まれていることも注目されるであろう。この配合物は、PVCフォームの製造に使用されるプラスチックの製造に使用する標準的な配合物の代表である。プラスチックに添加された物質、すなわち硫黄化合物及び水溶性金属塩又はt-ブチルヒドロペルオキシドが前述の範囲内でプラスチックに存在するように、所望の量の硫黄化合物及び水溶性金属塩及び/又はt-ブチルヒドロペルオキシドを含むPVC分散型樹脂又はPVCブレンド用樹脂を製造することが望ましい。

プラスチックを製造するのに、本発明の添加物質を含むPVC分散型樹脂又はPVCブレンド用樹脂を使用すると、明らかにプラスチック中に所望量の添加物質が存在する。以下の実施例において記載するように、PVC分散型樹脂及びPVCブレンド用樹脂は、噴霧乾燥又はそれと等価な方法を用いて乾燥させる。次いで得られた樹脂を混合するとプラスチックフォーム配合物が得られる。

次いでこれらのプラスチックを使用するとフォームが得られ、それは、本発明の添加剤を含まない対応する配合物より白化され、より低い活性化温度で製造されうる。

本発明の有効性は以下に示す実施例1の試験において示される。

【0017】

実施例1

本発明の配合物及び一般的なフォーム製法を用いた試験において、本発明の配合物を用いてPVC分散系ラテックスを重合させた。本発明の添加剤は、重合工程で添加してもよいし、重合後にラテックスに添加してもよい。次いでラテックスを噴霧乾燥法で乾燥させた。次いで得られた樹脂を混合するとプラスチックフォーム配合物が得られた。プラスチックを0.254mm（10ミル）のBird barを用いて有機フェルト支持体上にキャストした。次いで構築物（付着したプラスチック）を200において10秒間でゲル化させた。冷却後、PVCプラスチックのトップコートを0.254mm（10ミル）のBird barを用いてフォーム層の上部にキャストした。次いで構築物全てを1分乃至約1分45秒間で溶融させた。

表1のデータは、比較のために作成し、1分30秒の硬化時間を使用した。硬化後、試料を冷却させ、得られたフォームの色をバージニア州RestonのHunter Associates製のDP-9000比色計を具備するHunter Color Quest Sphere IIを用いて測定した。比較は、本発明による添加物質を用いずに同一の配合物を製造した。試験の多くは本発明の配合物を使用した。本発明の添加剤による色

の改良は、前述の一般的なフォーム配合物を含む試験した全ての配合物において明らかであった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 1 8 】

【 表 1 】 表 1

対 照 と の 比 較

物質	(1)	硫黄化合物	(1)	Δb	ΔY_{id}	
KCl	0.05	SMS	0.10	-3.5	-7.8	ave.
KCl	0.02	SMS	0.10	-3.2	-7.2	
n/a	n/a	SMS	0.10	-3.1	-6.9	
CoCl ₂	0.09	SFS	0.10	-3.0	-6.3	
NiCl ₂	0.05	SFS	0.10	-2.4	-5.3	
CoCl ₂	0.05	SFS	0.10	-2.4	-5.2	
NaBO ₃	0.02	SFS	0.10	-2.4	-5.0	
NiCl ₂	0.03	SFS	0.10	-2.3	-5.1	
KCl	0.05	SFBS	0.10	-2.1	-4.8	ave.
TBHP	0.02	SFS	0.20	-2.1	-4.6	ave.
KIO ₃	0.02	SFS	0.10	-2.1	-4.4	
TBHP	0.04	SFS	0.10	-2.0	-4.5	
KOH	0.05	SFS	0.10	-2.0	-4.3	ave.
KCl	0.05	SFS	0.10	-2.0	-4.3	ave.
KCl	0.05	SFS	0.10	-2.0	-4.2	
NaClO ₃	0.02	SFS	0.10	-2.0	-4.1	
KCl	0.05	SABS	0.10	-1.9	-4.1	
TBHP	0.04	SFS	0.20	-1.9	-4.0	
BaCl ₂	0.14	SFS	0.10	-1.7	-3.8	
n/a	n/a	SFS	0.20	-1.7	-3.8	
NaCl	0.05	SFS	0.10	-1.7	-3.6	
TBHP	0.02	SFS	0.10	-1.6	-3.5	ave.
TBHP	0.01	SFS	0.10	-1.6	-3.3	
n/a	n/a	SFS	0.20	-1.5	-3.3	ave.
H ₂ O ₂	0.02	SFS	0.10	-1.2	-2.7	
KOC(O)CH ₃	0.05	SF	0.10	-1.2	-2.6	
ZnCl ₂	0.05	SFS	0.10	-1.2	-2.4	
BaCl ₂	0.05	SFS	0.10	-1.1	-2.4	
CaCl ₂	0.05	SF	0.10	-1.1	-2.4	
K ₂ S ₂ O ₈	0.02	SFS	0.10	-1.0	-2.3	
SnCl ₂	0.05	SFS	0.10	-1.0	-2.2	
KCl	0.02	SMBS	0.10	-0.9	-1.9	
KCl	0.05	n/a	0.10	-0.7	-1.6	
KCl	0.05	NaO ₂ CCH ₂ SH	0.10	-0.6	-1.4	
KCl	0.05	Na ₂ SO ₃	0.10	-0.1	-0.4	

10

20

30

40

a v e . - 数回の試験の平均

S M S - メタンスルホキシル酸ナトリウム

50

S F S - ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム

S T S - トルエンスルホキシル酸ナトリウム

S F B S - ホルムアルデヒド亜硫酸水素ナトリウム

T B H P - t - ブチルヒドロペルオキシド

S A B S - アセトン亜硫酸水素ナトリウム

S M B S - メタン亜硫酸水素ナトリウム

N a O₂ C C H₂ S H - メルカプト酢酸ナトリウム

(1) - 乾燥した P V C 樹脂 1 0 0 質量部当たりの質量部

【 0 0 1 9 】

表 1 はフォームの色に及ぼす種々の添加剤の効果を要約する。各添加剤の量が示され、基本となる樹脂と比較した色の改良が Δ 値として表されている。b 値及び黄色度指数 (Y i d) は、フォームの黄色度 / 白色度の指標である。値が低ければ低いほどフォームの黄色度は低い。一般的には、b スケールに関しては 0 . 5 より少ない差、Y i d スケールに関しては 0 . 8 より少ない差は有意ではないとされている。

金属塩を使用する代わりに、t - ブチルヒドロペルオキシドを単独又はその他の金属塩と組み合わせて使用しうる。

【 0 0 2 0 】

実施例 2

フォームの硬化中の活性化速度も観察された。表 2 は代表的な処理された樹脂におけるガスの分解を示し、それは未処理の樹脂と比較して取り扱われている。表 2 は、ガス分解が起こる温度としてガス分解ピークを示す。活性化は、処理樹脂のほうが低温であることが観察されるであろう。

【 0 0 2 1 】

【 表 2 】 表 2

樹脂	ガス分解ピーク、無制約 (°C)
未処理	194.03
処理	189.03

【 0 0 2 2 】

表 2 における試験結果は、処理及び未処理樹脂を用い、フォーム配合物の示差走査熱量測定により決定した。処理樹脂は、未処理樹脂より低温でガス分解を示す。このことは、より速い活性化を示す。より速い活性化は、主として金属イオン又は t - ブチルヒドロペルオキシドによる。改良された白色度は、より完全に発泡剤が分解することにより生じるより速い活性化の影響を受けうるけれども、このことが本発明における改良された白色度の主要な機構であるとは本出願人は考えていない。試験した系は、通常プラスチックの粘度を低下させるのに使用される P V C ブレンド用樹脂を含む。ブレンド用樹脂は、プラスチック中の乾燥した P V C 樹脂の約 5 0 質量%まで添加しうる。典型的には、ブレンド用樹脂は平均粒子直径が約 2 0 乃至約 4 0 μ m の樹脂からなる。試験は、添加剤系をブレンド配合物と混合することにより実施した。この結果も、対応する未処理ブレンド用樹脂と比較して白色度が改良され、活性化温度が低下した。改良は、分散型樹脂に添加した時ほど大きくはなかったが、白色度及び活性化効果は顕著であった。このことは、ある程度の白色度及び活性化の改良を得るためには、添加剤系をいずれの P V C 樹脂にも添加しうることを示唆した。更に、2 種類の添加剤を組み合わせると系の白化度が高くなることが強調される。

【 0 0 2 3 】

10

20

30

40

50

実施例 3

表 3 は、添加剤を用いて製造したフォーム及び添加剤を用いずに製造したフォーム間の白色度の差（その他の配合物の変数を少し変えた）を示す。示された試験においては、PVC の重合工程において水酸化カリウム / S F S (0 . 0 5 / 0 . 1 0) を添加剤した。本発明の添加剤を用いないフォームの製造には標準的な配合物を使用し、本発明の添加剤を用いて製造したフォームは同一であるが酸化チタン、アゾジカーボンアミド及び酸化亜鉛の量を 3 3 % 減らした配合物を用いて試験した。本発明の添加剤を用いるが、酸化チタン、アゾジカーボンアミド及び酸化亜鉛の量を減らした樹脂は、これらの成分の減少にもかかわらず、標準的な配合物より優れたフォームの色を示した。2 種類のフォームの発泡比は類似していた。ある種の高価な添加剤成分の使用量を減少させて価格の低下した優れた色のフォーム製品が製造されるとすれば、この現象は配合者には特に興味深いであろう。

【 0 0 2 4 】

【表 3】表 3

	b色	Yid
フォーム配合物中に添加剤を用いずに製造した樹脂	5.79	10.6
TiO ₂ 、活性化剤及び発泡剤の量を低下させ、フォーム配合物中に添加剤を用いて製造した樹脂	4.62	8.56

10

20

【 0 0 2 5 】

比較のために、フォームの色の改良に効果的ではない多くの物質について試験した。これらの物質を表 4 に示す。

【 0 0 2 6 】

【表 4】表 4

AlCl ₃ /SFS
CuSO ₄ /SFS
KCl/HOCH ₂ CO ₂ H(グリコール酸)
KCl/Na ₂ SO ₄
KCl/(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ (チオジエタノール)
KSCN
NaCl
NaClO ₃ (塩素酸ナトリウム)/SFS
TBHP/CuSO ₄
TBHP/NaBH ₄ (水素化ホウ素ナトリウム)
TBHP/Zn金属w/CuSO ₄
ZnCl ₂
ZnSO ₄

10

20

【 0 0 2 7 】

表 5 には、フォームの色を悪化させた物質を示す。

【 0 0 2 8 】

【 表 5 】 表 5

CuSO ₄
MnCl ₂ /SFS
NaHCO ₃
Na ₂ S ₂ O ₅ (メタ重亜硫酸又はピロ亜硫酸ナトリウム)w又はw/oTBHP/SFS
TBHP/Na ₂ S ₂ O ₄ (ヒドロ亜硫酸ナトリウム)
TBHP/(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (モリブデン酸アンモニウム)
TBHP/Zn金属
ZnCl ₂

30

40

【 0 0 2 9 】

本発明の添加剤の使用が白色度を改良しプラスチックの活性化温度を低下させるのに効果的であることは明らかに信じられる。得られたPVCフォームは改良された白色度を有し、改良された製品を意味し、このことがより低価格で入手できるとされている。

50

以上のように本発明を記載したが、前述の実施態様は本質的に限定というよりむしろ実例であり、多くの変化及び修正が本発明の範囲内で可能であることが指摘される。多くのそのような変化及び修正は、前述の好ましい実施態様の記載に基づいて当業者には明らかであり望ましい。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 March 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/20660 A2

(51) International Patent Classification: C08L 27/00

(74) Agent: FRANKLAND, Nigel, H., Forrester Ketley & Co.,
Forrester House, 52 Bounds Green Road, London N11 2EY
(GB).

(21) International Application Number: PCT/GB01/04025

(22) International Filing Date:
7 September 2001 (07.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/230,659 7 September 2000 (07.09.2000) US(71) Applicant: OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION
[US/US]; Occidental Tower, 5005 LBJ Freeway,
Suite 1500, Dallas, TX 75244 (US).(71) Applicant (*for IS only*): STEPHENS, Dinah, H.
[GB/US]; Intellectual Property Department, Occidental
Tower, 5005 LBJ Freeway, Suite 1500, Dallas, TX 75244
(US).(72) Inventors: MORAN, Michael, T.; 209 Nicol Drive, Read-
ing, PA 19606 (US). MOSES, Thomas, E.; 176 N. Lim-
erick Road, Schwenksville, PA 19473 (US). CLANCY,
Sherry, Rohu; 1296 Vale Circle, Pottstown, PA 19464
(US).(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).**Published:**
— *without international search report and to be republished
upon receipt of that report**For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 02/20660 A2

(54) Title: POLYVINYL CHLORIDE RESINS AND METHOD OF PREPARATION AND USE IN THE PRODUCTION OF
WHITENED POLYVINYL CHLORIDE FOAM(57) Abstract: Polyvinyl chloride resin compositions and methods of preparation and use thereof for increasing the degree of white-
ness in finished polyvinyl chloride foam. The resin compositions contain sulfur compounds selected from sulfonic acid derivatives,
sulfonic acid derivatives, and mercapto acetic acid sodium salt, and optionally contain water soluble salts and/or t-butyl hydroperox-
ide.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

POLYVINYL CHLORIDE RESINS AND METHOD OF PREPARATION AND USE IN
THE PRODUCTION OF WHITENED POLYVINYL CHLORIDE FOAM

RELATED APPLICATIONS

[0001] This application is entitled to and hereby claims the filing date of provisional application no. 60/230,659, "METHOD FOR PRODUCING A PVC RESIN THAT PROVIDES ENHANCED PERFORMANCE CHARACTERISTICS FOAM APPLICATIONS" Filed September 7, 2000 by Michael T. Moran, Thomas E. Moses and Sherry Rohn Clancy.

FIELD OF THE INVENTION

[0002] This invention relates to polyvinyl chloride (PVC) dispersion and blending resin compositions and to preparation and use of such compositions in the production of whitened PVC foam.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0003] Polyvinyl chloride (PVC) foam processes often require a high degree of whiteness in the finished foam product without sacrificing process performance properties such as activation levels, cell structure, overblow protection and the like. The PVC resin used in the process is one of the ingredients primarily responsible for these performance characteristics. Previously, it has been attempted to control the desired characteristics by the use of additives, such as blowing agents, activators, pigments such as titanium dioxide and the like.

[0004] It is clearly desirable to achieve the improved whiteness without the use of or with the use of reduced quantities of these added materials.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

SUMMARY OF THE INVENTION

[0005] According to the present invention a whitened PVC chloride foam is produced by incorporating in a plastisol containing dry, particulate PVC dispersion resin;

(i) from about 0.01 to about 5 parts by weight per 100 parts by weight of dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin of at least one additive selected from the group consisting of:

- a) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;
- b) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals; and
- c) mercapto acetic acid sodium salt; and,

(ii) optionally incorporating, at least one second additive selected from the group consisting of

- a) at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and
- b) t-butyl hydroperoxide;

and heating the plastisol to effect expansion into whitened PVC foam.

[0006] The invention further comprises a method of producing whitened PVC chloride foam by incorporating in a plastisol containing dry, particulate PVC dispersion resin and dry, particulate PVC blending resin;

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

(i) from about 0.01 to about 5 parts by weight per 100 parts by weight of dry, particulate polyvinyl chloride blending resin of at least one additive selected from the group consisting of:

a) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;

b) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals; and

c) mercapto acetic acid sodium salt; and,

(ii) optionally incorporating at least one second additive selected from the group consisting of

a) at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and

b) t-butyl hydroperoxide;

and heating the plastisol to effect expansion into whitened PVC foam.

[0007] The invention further comprises a dry, particulate PVC dispersion resin for use in the production of whitened PVC foam comprising vinyl chloride polymer and;

(i) from about 0.01 to about 5 parts by weight per 100 parts by weight of dry, particulate PVC dispersion resin of at least one additive selected from the group consisting of:

a) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

- b) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group consisting from 1 to 12 carbon atoms which may also contain other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from the group consisting of hydrogen and monovalent metals;
 - c) mercapto acetic acid sodium salt; and,
- (ii) optionally containing at least one second additive selected from the group consisting of:
- a) a water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of mono- and divalent alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and
 - b) t-butyl hydroperoxide.

[0008] The invention further comprises a dry, particulate PVC blending resin for use in a plastisol containing dry, particulate PVC dispersion resin and dry particulate PVC blending resin for the production of whitened PVC foam, said dry, particulate PVC blending resin comprising vinyl chloride polymer and;

- (i) from about 0.01 to about 5 parts by weight per 100 parts by weight of dry, particulate PVC blending resin of at least one additive selected from the group consisting of:
- a) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;
 - b) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group consisting from 1 to 12 carbon atoms which may also contain other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from the group consisting of hydrogen and monovalent metals;
 - c) mercapto acetic acid sodium salt; and,

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

(ii) optionally comprising at least one second additive selected from the group consisting of:

- a) at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and
- b) t-butyl hydroperoxide.

[0009] The invention further comprises a PVC plastisol for use in the production of a whitened PVC foam comprising dry, particulate PVC dispersion resin and from;

(i) about 0.01 to about 5 parts by weight per 100 parts by weight of dry, particulate PVC dispersion resin of at least one additive selected from the group consisting of:

- a) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;
- b) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group consisting from 1 to 12 carbon atoms which may also contain other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from the group consisting of hydrogen and monovalent metals;
- c) mercapto acetic acid sodium salt; and,

(ii) optionally comprising at least one second additive selected from the group consisting of:

- a) at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and
- b) t-butyl hydroperoxide.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

[0010] The invention further comprises a whitened PVC foam produced by heating a plastisol comprising a dry, particulate PVC dispersion resin and;

- (i) from about 0.01 to about 5 parts by weight per 100 parts by weight of dry, particulate PVC dispersion resin of at least one additive selected from the group consisting of:
 - a) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;
 - b) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group consisting from 1 to 12 carbon atoms which may also contain other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from the group consisting of hydrogen and monovalent metals;
 - c) mercapto acetic acid sodium salt; and,
- (ii) optionally comprising at least one second additive selected from the group consisting of:
 - a) at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and
 - b) t-butyl hydroperoxide.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

[0011] According to the present invention, improved foam characteristics of a PVC foam can be achieved by adding at least one sulfur compound selected from sulfonic acid derivatives, sulfinic acid derivatives, and mercapto acetic acid sodium salt, and optionally adding at least one of a water soluble metal salt and t-butyl hydroperoxide, directly or indirectly, to at least one of a PVC dispersion resin polymerization recipe or latex, or to a PVC blending resin polymerization recipe or slurry, or to a PVC plastisol containing a PVC dispersion resin and optionally containing a PVC blending resin and heating the plastisol to produce a whitened foam. The term "dispersion resin" is used to describe any PVC resin that is made by an emulsion, microsuspension or HYBRID process primarily for use in the production of PVC plastisols. HYBRID is a registered trademark of Occidental Chemical Corporation for its PVC dispersion resin polymerization process. Typically the plastisol is heated to a temperature from about 180 to about 210°C for a time from about 0.75 to about 1.75 minutes.

[0012] Typically the plastisol contains from about 15 to about 75 weight percent of the PVC dispersion resin based upon the total weight of the plastisol constituents. The PVC dispersion resin comprises PVC resin particles having an average particle diameter from about 0.1 to about 10 microns. The plastisol may also contain PVC blending resin. Typically the PVC blending resin comprises PVC resin particles having an average particle diameter from about 20 to about 40 microns and is present in the plastisol in an amount up to about 50 weight percent of the dry PVC resin in the plastisol.

[0013] According to the present invention, the sulfur compounds are used alone or in combination with water soluble metal salts and/or t-butyl hydroperoxide. The sulfur compounds are selected from the group consisting of sulfonic acid derivatives, sulfinic acid derivatives, and mercapto acetic acid sodium salt. The sulfonic acid derivatives generally have the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

functional groups such as hydroxyl, carboxyl, or the like and hydrogen and monovalent metals. Preferably M is selected from hydrogen, sodium and potassium.

[0014] The sulfinic acid derivatives generally have the formula $R-SO_2M$, wherein R is an alkyl, alkylaryl or arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl, or the like and wherein M is selected from the group consisting of hydrogen and monovalent metals. Preferably M is selected from hydrogen, sodium, and potassium.

[0015] Mercapto acetic acid sodium salts are also effective.

[0016] These sulfur compounds are effective whiteners when used alone according to the present invention. These sulfur compounds may be added to a polymerization recipe for the production of a PVC dispersion resin or a PVC blending resin, or they may be added as a post additive to polymerized latex in the production of the PVC dispersion resin or slurry in the production of the PVC blending resin. The sulfur compounds may also be added to the plastisol. In each instance, it is necessary that the sulfur compounds be relatively uniformly distributed throughout the material. The sulfur compounds are added in an amount equal to from about 0.01 to about 5 parts by weight per hundred parts by weight of dry PVC dispersion resin in the plastisol used for the production of the PVC foam. The best results are obtained in the 0.05 to 0.5 parts per hundred parts of dry PVC dispersion resin range. This is dependent on the amount of PVC dispersion resin used in the plastisol. Addition of these sulfur compounds at this level increases the whiteness of the PVC foam produced from the plastisol.

[0017] The preferred sulfur compounds are sodium methane sulfoxylate, sodium formaldehyde sulfoxylate, sodium formaldehyde bisulfite, sodium toluene sulfoxylate, sodium acetone bisulfite, sodium methane bisulfite, and mercapto acetic acid sodium salt.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

[0018] Of these, sodium methane sulfonate and sodium formaldehyde sulfoxylate are preferred.

[0019] The at least one water soluble metal salt is generally a water soluble salt of a mono- or divalent alkali metal, alkaline-earth metal or transition metal. Preferably the metal is sodium, potassium, calcium, zinc, tin, nickel or cobalt. Typically, the salt is a chloride, chlorate, hydroxide, nitrate, borate, iodate, thiosulfate or sulfate, although other salts may be used as well, provided they have the desired solubility. The term "water soluble salts" refers to the ability of the salt to dissolve in the aqueous PVC dispersion in which it is used.

[0020] The metal salts and/or t-butyl hydroperoxide may be added to a polymerization recipe for the production of a PVC dispersion resin or a PVC blending resin, or they may be added as a post additive to polymerized latex in the production of the PVC dispersion resin or slurry in the production of the PVC blending resin. The metal ions may also be added to the plastisol in an oil soluble form. In each instance, it is necessary that the salts be relatively uniformly distributed throughout the material. Typically, the metal salts and/or the t-butyl hydroperoxide are added in an amount at least about 0.001 parts by weight per 100 parts by weight of dry PVC dispersion resin in the plastisol. Preferably, the metal salts and/or the t-butyl hydroperoxide are added in an amount of from about 0.01 to about 0.1 parts by weight of dry PVC dispersion resin in the plastisol.

[0021] The use of metal salts, when used alone, is effective to reduce the activation temperature during the foam curing process. The use of at least one of the metal salts and the sulfur compounds in combination is effective to synergistically improve the color and reduce the activation temperature required in the production of the PVC foam.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

[0022] Use of metal salts alone shows noticeable improvement in foam activation temperature and use of the sulfur compounds alone shows noticeable improvement in foam whiteness. This improvement in the color and activation temperature will allow formulators to use lower levels of known additives, such as blowing agent, activator and titanium oxide. The use of such known additives is considered to be well known and need not be discussed further.

[0023] Desirably, the sulfur compounds and the metal salts or and/or t-butyl hydroperoxide are used in combination for best results. The use of these additives in combination results in a significant and synergistic improvement in the whiteness level and a reduction in the activation temperature, which is achievable in the production of a PVC foam. In tests of various PVC foam formulations, it was observed that the compositions and method of the present invention are effective to result in improvements in activation temperatures and in whiteness in all instances. While a variety of proprietary PVC formulations were evaluated, the results indicated that the improvement with all formulations was substantially the same. These results were also readily observed using a standard generic foam formula such as:

	<u>Parts by weight</u>
PVC dispersion resin	70
PVC blending resin	30
DOP (dioctyl phthalate)	55
TiO ₂ (whitener)	5
CaCO ₃	25
Azodicarbonamide (N ₂ release agent, blowing agent)	2
Zinc oxide (activator)	.05
Texanol isobutyrate*.	5

*supplied as KODAFLEX TXIB. KODAFLEX TXIB is a trademark of Eastman Chemicals for 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate plasticizer

[0024] It will be noted that in the general foam formula, both a PVC dispersion resin and a PVC blending resin are included in the plastisol. It will also be noted that an oil (plasticizer), dioctyl phthalate, is also included. This formulation is representative of

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

standard formulations used to produce the plastisols used for the production of PVC foam.

[0025] It is desirable to produce either the PVC dispersion resin or the PVC blending resin to include the desired quantity of the sulfur compounds and water soluble metal salts and/or t-butyl hydroperoxide so that in the plastisol the added materials, i.e., the sulfur compounds and the metal salt or t-butyl hydroperoxide, are present in the plastisol in the ranges discussed above.

[0026] The use of the PVC dispersion resin or the PVC blending resin containing the added materials of the present invention to produce a plastisol clearly results in the presence of the desired quantities of added materials in the plastisol. As described below in the examples, the PVC dispersion resin and the PVC blending resin are dried using a spray drying or an equivalent process. The resulting resins may then be mixed into the plastisol foam formulations.

[0027] The use of these plastisols then results in the production of a foam, which is whiter and which can be produced at a lower activation temperature than comparable formulations, which do not include the additives of the present invention.

[0028] The effectiveness of the present invention is demonstrated in the tests shown below in Example I.

Example I

[0029] In tests using the proprietary formulations and the generic foam formula, PVC dispersion lattices were polymerized using proprietary recipes. Additives of the present invention were either incorporated into the polymerization process or added to the latex after polymerization. The latex was then dried using a spray drying process. The resulting resins were then mixed into plastisol foam formulations. The plastisols were

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

cast onto an organic felt substrate using a 10 mil Bird bar. The construction (the deposited plastisol) was then gelled for 10 seconds at 200°C. After cooling, a PVC plastisol topcoat was cast on top of the foam layer using a 10 mil Bird bar. The entire construction was then fused for times ranging from 1 minute to about 1 minute 45 seconds.

[0030] The data in Table I was prepared for comparison purposes and used a 1 minute 30 second curing time. After curing, the samples were allowed to cool and the color of the resulting foam was measured using a Hunter Color Quest Sphere II with DP-9000 colorimeter supplied by Hunter Associates, Reston, Virginia. Comparisons were made to the same recipes without the added materials according to the present invention. Proprietary formulations were used for much of the testing. The color improvement due to the additives of the present invention was evident in all the formulations tested, including the generic foam formulation above. The test results are shown in Table 1.

TABLE I

Meta)	(I)	Sulfur cpd	(I)	Improvement over control		
				Δb	ΔYid	
KCl	0.05	SMS	0.10	-3.5	-7.8	ave.
KCl	0.02	SMS	0.10	-3.2	-7.2	
n/a	n/a	SMS	0.10	-3.1	-6.9	
CoCl ₂	0.09	SFS	0.10	-5.0	-6.3	
NiCl ₂	0.05	SFS	0.10	-2.4	-5.3	
CoCl ₂	0.05	SFS	0.10	-2.4	-5.2	
NaBO ₃	0.02	SFS	0.10	-2.4	-5.0	
NiCl ₂	0.03	SFS	0.10	-2.3	-5.1	
KCl	0.05	SFB5	0.10	-2.1	-4.8	ave.
TBHP	0.02	SFS	0.20	-2.1	-4.6	ave.
KIO ₃	0.02	SFS	0.10	-2.1	-4.4	
TBHP	0.04	SFS	0.10	-2.0	-4.5	
KOH	0.05	SFS	0.10	-2.0	-4.3	ave.
KCl	0.05	SFS	0.10	-2.0	-4.3	ave.
KCl	0.05	SFS	0.10	-2.0	-4.2	
NaClO ₃	01.02	SFS	0.10	-2.0	-4.1	

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

KCl	0.05	SABS	0.10	-1.9	-4.1	
TBHP	0.04	SFS	0.20	-1.9	-4.0	
BaCl ₂	0.14	SFS	0.10	-1.7	-3.8	
n/a	n/a	SFS	0.20	-1.7	-3.8	
NaCl	0.05	SFS	0.10	-1.7	-3.6	
TBHP	0.02	SFS	0.10	-1.6	-3.5	ave.
TBHP	0.01	SFS	0.10	-1.6	-3.3	
n/a	n/a	SFS	0.20	-1.5	-3.3	ave.
H ₂ O ₂	0.02	SFS	0.10	-1.2	-2.7	
KOC(O)CH ₃	0.05	SF	0.10	-1.2	-2.6	
ZnCl ₂	0.05	SFS	0.10	-1.2	-2.4	
BaCl ₂	0.05	SFS	0.10	-1.1	-2.4	
CaCl ₂	0.05	SF	0.10	-1.1	-2.4	
K ₂ S ₂ O ₈	0.02	SFS	0.10	-1.0	-2.3	
SnCl ₂	0.05	SFS	0.10	-1.0	-2.2	
KCl	0.02	SMBS	0.10	-0.9	-1.9	
KCl	0.05	n/a	0.10	-0.7	-1.6	
KCl	0.05	NaO ₂ CCH ₂ SH	0.10	-0.6	-1.4	
KCl	0.05	Na ₂ SO ₃	0.10	-0.1	-0.4	

ave. - average of several tests

SMS - sodium methane sulfoxylate

SFS - sodium formaldehyde sulfoxylate

STS - sodium toluene sulfoxylate

SFBS - sodium formaldehyde bisulfite

(1) - parts per 100 parts of dry PVC resin by weight

TBHP - t-butyl hydroperoxide

SABS - sodium acetone bisulfite

SMBS - sodium methane bisulfite

NaO₂CCH₂SH - mercapto acetic acid, sodium salt

[0031] Table I summarizes the effects of the various additives on foam color. The levels of each additive are shown and the improvements in color over the base resin are expressed as delta values. The b value and Yellowness Index (Yid) are indications of the yellowness/whiteness of the foam. The lower the value, the less yellow the foam. It is generally accepted that differences of less than 0.5 on the b scale and less than 0.8 on the Yid scale are not significant.

[0032] As an alternative to the use of the metal salts, t-butyl hydroperoxide may be used alone or in combination with the other metal salts.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

Example II

[0033] Activation rates were also observed during the curing of the foam. Table II shows the gas decomposition in a representative treated resin, which has been treated by comparison to an untreated resin. Table II shows the gas decomposition peak as the temperature at which the gas decomposition occurs. It will be observed that the activation is at a lower temperature with the treated resin.

TABLE II

Resin	Gas Decomposition Peak, uninhibited (deg. C.)
Untreated	194.03
Treated	189.03

[0034] The test results in Table II were determined by differential scanning calorimetry of foam formulas using a treated and an untreated resin. The treated resin shows gas decomposition at a lower temperature than the untreated resin. This demonstrates a faster activation. The faster activation is primarily due to the metal ion or the t-butyl hydroperoxide. Although the improved whiteness can be influenced by faster activation resulting in more complete blowing agent decomposition, this is not considered by applicants to be the primary mechanism for the improved whiteness in this invention. The systems tested included a PVC blending resin, which is commonly used to reduce viscosity in plastisols. The blending resin may be added in amounts up to about 50 weight percent of the dry PVC resin in the plastisol. Typically the blending resin particles comprises resin having an average particle size from about 20 to about 40 microns. Tests were performed by incorporating the additive system into a blending recipe. This also resulted in improved whiteness and activation temperature reduction over the corresponding untreated blending resin. The improvement was not of the magnitude as when making the addition to the dispersion resin but the whitening and activation effects were noticeable. This suggested that the additive system could be added to any PVC resin to obtain some degree of whitening and improved activation.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

Again, it is emphasized that the combination effect of the two additives together provides the highest degree of whitening to the system.

Example III

[0035] Table III shows the whiteness difference between a foam made with additives and a foam made without additives with other formulation variables being modified. In the test shown, a potassium hydroxide/SFS(0.05/0.10) addition was made during the PVC polymerization process. The standard formulation was used for producing a foam with no additives of the present invention while foam produced with additives of the present invention was tested using the same formula but with the titanium oxide, azodicarbonamide and zinc oxide levels being reduced by 33%. The resin with the additives of the invention and reduced titanium oxide, azodicarbonamide and zinc oxide gave a foam color that was superior to the standard formulation foam despite the reduction of these ingredients. Blow ratios of the two foams were comparable. This phenomenon could be of particular interest to the formulator if it would allow a superior color foam product to be made with cost reductions realized from the reduced use of some costly additive ingredients.

TABLE III

	b color	Yid
Resin made with no additives in foam formula	5.79	10.6
Resin made with additives in foam formula with reduced TiO ₂ , activator and blowing agent	4.62	8.56

[0036] For comparison, a number of materials were tested which were not effective to improve the foam color. These materials are shown in Table IV.

TABLE IV

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

AlCl ₃ /SFS
CuSO ₄ /SFS
KCl/HOCH ₂ CO ₂ H (glycolic acid)
KCl/Na ₂ SO ₄
KCl/S (CH ₂ CH ₂ OH) ₂ (thiodiethanol)
KSCN
NaCl
NaClO ₃ (Na chlorate)/SFS
TBHP/CuSO ₄
TBHP/NaBH ₄ (Na borohydride)
TBHP/Zn metal w/CuSO ₄
ZnCl ₂
ZnSO ₄

[0037] In Table V, materials are shown which actually worsened the foam color.

TABLE V

CuSO ₄
MnCl ₂ /SFS
NaHCO ₂
Na ₂ S ₂ O ₅ (Na meta-bisulfite or pyrosulfite) w or w/o TBHP/SFS
TBHP/Na ₂ S ₂ O ₄ (sodium hydrosulfite)
TBHP.(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (NH ₄ molybdate)
TBHP/Zn metal
ZnCl ₂

[0038] It is believed clear that, the use of the additives of the present invention are effective to improve the whiteness and reduce the activation temperatures for the

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

MnCl ₂ /SFS
NaHCO ₃
Na ₂ S ₂ O ₅ (Na meta-bisulfite or pyrosulfite) w or w/o TBHP/SFS
TBHP/Na ₂ S ₂ O ₄ (sodium hydrosulfite)
TBHP (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (NH ₄ molybdate)
TBHP/Zn metal
ZnCl ₂

[0038] It is believed clear that, the use of the additives of the present invention are effective to improve the whiteness and reduce the activation temperatures for the plastisol. The resulting PVC foam has improved whiteness and represents an improved product, which is believed to be producible at a lower cost.

[0039] Having thus described the invention, it is pointed out that the embodiments discussed above are illustrative rather than limiting in nature and that many variations and modifications are possible within the scope of the present invention. Many such variations and modifications may appear obvious and desirable to those skilled in the art based upon the foregoing description of preferred embodiments. Having thus described the invention, we claim:

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

CLAIMS

1. A method for producing a whitened polyvinyl chloride foam, the method comprising the steps of:
 - (A) incorporating in a plastisol containing dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin;
 - (a) from about 0.01 to about 5 parts by weight per hundred parts by weight of said dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin of at least one first additive selected from the group consisting of:
 - i) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;
 - ii) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group consisting from 1 to 12 carbon atoms which may also contain other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from the group consisting of hydrogen and monovalent metals; and
 - iii) mercapto acetic acid sodium salt;
 - (b) and optionally incorporating at least one second additive selected from the group consisting of
 - i) at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and
 - ii) t-butyl hydroperoxide; and
 - (B) heating the plastisol to effect expansion into whitened polyvinyl chloride foam.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

2. The method of Claim 1 wherein the plastisol contains from about 15 to about 75 weight percent dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin based on the weight of the plastisol.
3. The method of Claim 1 wherein the dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin comprises resin particles having an average particle diameter from about 0.1 to about 10 microns.
4. The method of Claim 1 wherein said at least one first additive is selected from the group consisting of sodium methane sulfoxylate, sodium formaldehyde sulfoxylate, sodium formaldehyde bisulfite, sodium toluene sulfoxylate, sodium acetone bisulfite, sodium methane bisulfite, and mercapto acetic acid sodium salt.
5. The method of Claim 1 wherein the plastisol contains at least about 0.001 parts by weight per 100 parts by weight of said dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin of said at least one second additive.
6. The method of Claim 5 wherein said second additive is at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals.
7. The method of Claim 6 wherein said at least one water soluble metal salt is a water soluble salt of sodium, potassium, calcium, zinc, tin, nickel or cobalt.
8. The method of Claim 6 wherein the at least one water soluble metal salt is a chloride, chlorate, hydroxide, nitrate, borate, iodate, thiosulfate or sulfate.
9. The method of Claim 5 wherein said at least one second additive is t-butyl hydroperoxide.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

10. The method of Claim 1 wherein one or both of said first and second additives is added to a polymerization recipe for production of the dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin.
11. The method of Claim 1 wherein one or both of said first and second additives is added to a polyvinyl chloride latex for production of the dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin.
12. A method for producing a whitened polyvinyl chloride foam, the method comprising the steps of:
- (A) incorporating in a plastisol containing dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin and dry, particulate polyvinyl chloride blending resin;
 - (a) from about 0.01 to about 5 parts by weight per hundred parts by weight of said dry, particulate polyvinyl chloride blending resin of at least one first additive selected from the group consisting of:
 - i) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;
 - ii) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group consisting from 1 to 12 carbon atoms which may also contain other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from the group consisting of hydrogen and monovalent metals; and
 - iii) mercapto acetic acid sodium salt;
 - (b) and optionally incorporating at least one second additive selected from the group consisting of

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

- i) at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and
 - ii) t-butyl hydroperoxide; and
- (B) heating the plastisol to effect expansion into whitened polyvinyl chloride foam.
13. The method of Claim 12 wherein said dry, particulate polyvinyl chloride blending resin comprises resin particles having an average particle diameter from about 20 to about 40 microns.
14. The method of Claim 12 wherein said dry, particulate polyvinyl chloride blending resin is present in the plastisol in an amount of up to about 50 weight percent of the dry, particulate polyvinyl chloride resin in the plastisol.
15. The method of Claim 12 wherein the said plastisol contains at least about 0.001 parts by weight per 100 parts by weight of said dry, particulate polyvinyl chloride blending resin of said second additive.
16. The method of Claim 12 wherein one or both of said first and second additives is added to a polymerization recipe for production of the dry, particulate polyvinyl chloride blending resin.
17. The method of Claim 12 wherein one or both of said first and second additives is added to a polyvinyl chloride slurry for production of the dry, particulate polyvinyl chloride blending resin.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

18. The method of Claim 1 or Claim 12 wherein the plastisol is heated to a temperature of from about 180 to about 210°C to effect expansion of the plastisol into whitened polyvinyl chloride foam.
19. A dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin for use in the production of whitened polyvinyl chloride foam comprising vinyl chloride polymer and
- (A) from about 0.01 to about 5 parts by weight per hundred parts by weight of said dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin of at least one first additive selected from the group consisting of:
- i) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;
 - ii) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group consisting from 1 to 12 carbon atoms which may also contain other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from the group consisting of hydrogen and monovalent metals; and
 - iii) mercapto acetic acid sodium salt;
- (B) and optionally containing at least one second additive selected from the group consisting of:
- i) at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and
 - ii) t-butyl hydroperoxide.
20. A dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin according to Claim 19 wherein said resin comprises resin particles having an average particle diameter from about 0.1 to about 10 microns.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

21. A dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin according to Claim 19 wherein said at least one first additive is selected from the group consisting of sodium methane sulfoxylate, sodium formaldehyde sulfoxylate, sodium formaldehyde bisulfite, sodium toluene sulfoxylate, sodium acetone bisulfite, sodium methane bisulfite, and mercapto acetic acid sodium salt.
22. A dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin according to Claim 19 wherein said resin contains at least about 0.001 parts by weight per 100 parts by weight of said dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin of said at least one second additive.
23. A dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin according to Claim 22 wherein said at least one second additive is at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals.
24. A dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin according to Claim 23 wherein said at least one water soluble metal salt is a water soluble salt of sodium, potassium, calcium, zinc, tin, nickel or cobalt.
25. A dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin according to Claim 23 wherein said at least one water soluble metal salt is a chloride, chlorate, hydroxide, nitrate, borate, iodate, thiosulfate or sulfate.
26. A dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin according to Claim 22 wherein said at least one second additive is t-butyl hydroperoxide.
27. A dry, particulate polyvinyl chloride blending resin for use in a plastisol containing dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin for the production of whitened

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

polyvinyl chloride foam, said dry, particulate polyvinyl chloride blending resin comprising vinyl chloride polymer and

(A) from about 0.01 to about 5 parts by weight per hundred parts by weight of said dry, particulate polyvinyl chloride blending resin of at least one first additive selected from the group consisting of:

- i) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;
- ii) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group consisting from 1 to 12 carbon atoms which may also contain other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from the group consisting of hydrogen and monovalent metals; and
- iii) mercapto acetic acid sodium salt;

(B) and optionally comprising at least one second additive selected from the group consisting of:

- i) at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and
- ii) t-butyl hydroperoxide.

28. A dry, particulate polyvinyl chloride blending resin according to Claim 27 wherein said resin comprises resin particles having an average particle diameter from about 20 to about 40 microns.

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

29. A dry, particulate polyvinyl chloride blending resin according to Claim 27 wherein said at least one first additive is selected from the group consisting of sodium methane sulfoxylate, sodium formaldehyde sulfoxylate, sodium formaldehyde bisulfite, sodium toluene sulfoxylate, sodium acetone bisulfite, sodium methane bisulfite, and mercapto acetic acid sodium salt.
30. A dry, particulate polyvinyl chloride blending resin according to Claim 27 wherein said resin contains at least about 0.001 parts by weight per 100 parts by weight of said dry, particulate polyvinyl chloride blending resin of said second additive.
31. A dry, particulate polyvinyl chloride blending resin according to Claim 30 wherein said second additive is at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals.
32. A dry, particulate polyvinyl chloride blending resin according to Claim 31 wherein said at least one water soluble metal salt is a water soluble salt of sodium, potassium, calcium, zinc, tin, nickel or cobalt.
33. A dry, particulate polyvinyl chloride blending resin according to Claim 31 wherein said water soluble metal salt is a chloride, chlorate, hydroxide, nitrate, borate, iodate, thiosulfate or sulfate.
34. A dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin according to Claim 30 wherein said at least one second additive is t-butyl hydroperoxide.
35. A plastisol for use in the production of whitened polyvinyl chloride foam comprising a dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin and

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

(A) from about 0.01 to about 5 parts by weight per hundred parts by weight of the dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin of at least one first additive selected from the group consisting of:

- i) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;
- ii) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group consisting from 1 to 12 carbon atoms which may also contain other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from the group consisting of hydrogen and monovalent metals; and
- iii) mercapto acetic acid sodium salt;

(B) and optionally containing at least one second additive selected from the group consisting of:

- i) at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and
- ii) t-butyl hydroperoxide.

36. A whitened polyvinyl chloride foam produced by heating a plastisol comprising a dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin and

(A) from about 0.01 to about 5 parts by weight per hundred parts by weight of the dry, particulate polyvinyl chloride dispersion resin of at least one first additive selected from the group consisting of:

- i) a sulfonic acid derivative having the formula $R-SO_3M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group containing from 1 to 12 carbon atoms which may also contain one or more other functional

WO 02/20660

PCT/GB01/04025

- groups such as hydroxyl, carboxyl or the like and wherein M is selected from hydrogen and monovalent metals;
- ii) a sulfinic acid derivative having the formula $R-SO_2M$ wherein R is an alkyl, alkylaryl or an arylalkyl group consisting from 1 to 12 carbon atoms which may also contain other functional groups such as hydroxyl, carboxyl and the like and wherein M is selected from the group consisting of hydrogen and monovalent metals; and
- iii) mercapto acetic acid sodium salt;
- (B) and optionally containing at least one second additive selected from the group consisting of :
- i) at least one water soluble metal salt selected from the group consisting of water soluble salts of alkali metals, alkaline-earth metals and transition metals; and
- ii) t-butyl hydroperoxide.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 March 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/020660 A3

(51) International Patent Classification: C08L 9/00, 27/06

(74) Agent: FRANKLAND, Nigel, H.: Forrester Ketley & Co.,
Forrester House, 52 Bounds Green Road, London N11 2BY
(GB).

(21) International Application Number: PCT/GB01/04025

(22) International Filing Date:
7 September 2001 (07.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/230,659 7 September 2000 (07.09.2000) US(71) Applicant: OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION
[US/US]; Occidental Tower, 5005 LBJ Freeway,
Suite 1500, Dallas, TX 75244 (US).(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).Published:
— with international search report(71) Applicant (for JS only): STEPHENS, Dinah, H.
[GB/US]; Intellectual Property Department, Occidental
Tower, 5005 LBJ Freeway, Suite 1500, Dallas, TX 75244
(US).(88) Date of publication of the international search report:
25 July 2002(72) Inventors: MORAN, Michael, T.; 209 Nicol Drive, Read-
ing, PA 19606 (US); MOSES, Thomas, E.; 176 N. Lin-
erick Road, Schwenksville, PA 19473 (US); CLANCY,
Sherry, Rohn; 1296 Vale Circle, Pottstown, PA 19464
(US).For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/020660 A3

(54) Title: POLYVINYL CHLORIDE RESINS AND METHOD OF PREPARATION AND USE IN THE PRODUCTION OF
WHITENED POLYVINYL CHLORIDE FOAM(57) Abstract: Polyvinyl chloride resin compositions and methods of preparation and use thereof for increasing the degree of white-
ness in finished polyvinyl chloride foam. The resin compositions contain sulfur compounds selected from sulfonic acid derivatives,
sulfonic acid derivatives, and mercapto acetic acid sodium salt, and optionally contain water soluble salts and/or t-butyl hydroperox-
ide.

【手続補正書】

【提出日】平成14年7月1日(2002.7.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

白化したポリ塩化ビニルフォームの製造方法であって、以下の工程、

A) 乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂を含むプラスチック中に、

a) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂100質量部当たり約0.01乃至約5質量部の、以下の群から選択された1種以上の第一の添加剤、

i) 式 $R-SO_3M$ (式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のような1種以上のその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリアル又はアリアルアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。)を有するスルホン酸誘導体、

ii) 式 $R-SO_2M$ (式中、Rはヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1乃至12個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリアル又はアリアルアルキル基であり、Mは水素及び1価の金属から選択される。)を有するスルフィン酸誘導体、及び

iii) メルカプト酢酸ナトリウム、

b) 任意に以下の群から選択された1種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された1種以上の水溶性金属塩、及び

ii) t-ブチルヒドロペルオキシド、

を混合する工程、及び

B) 前記プラスチックを加熱して膨張させ、白化したポリ塩化ビニルフォームとする工程、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

前記プラスチックが、前記プラスチックの約15乃至約75質量%の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂を含む請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂が、平均粒子直径が約0.1乃至約10 μ mの樹脂粒子からなる請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

前記1種以上の第一の添加剤が、メタンスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、トルエンスルホキシル酸ナトリウム、アセトン亜硫酸水素ナトリウム、メタン亜硫酸水素ナトリウム、及びメルカプト酢酸ナトリウムからなる群から選択される請求項1記載の方法。

【請求項5】

前記第二の添加剤が存在する請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

前記プラスチックが、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂100質量部当たり約0.001質量部以上の前記1種以上の第二の添加剤を含む請求項5記載の方法。

【請求項7】

前記第二の添加剤が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された1種以上の水溶性金属塩である請求項5又は6記載の方法。

【請求項8】

前記 1 種以上の水溶性金属塩が、ナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、錫、ニッケル又はコバルトの水溶性塩である請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記 1 種以上の水溶性金属塩が、塩化物、塩素酸塩、水酸化物、硝酸塩、ホウ酸塩、ヨウ化物、チオ硫酸塩又は硫酸塩である請求項 7 又は 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記 1 種以上の第二の添加剤が、t - ブチルヒドロペルオキシドである請求項 5 記載の方法。

【請求項 11】

前記第一及び第二の添加剤の一方又は両方が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂の製造のための重合配合物に添加される請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

前記第一及び第二の添加剤の一方又は両方が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂の製造のためのポリ塩化ビニルラテックスに添加される請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

白化したポリ塩化ビニルフォームの製造方法であって、以下の工程、

A) 乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂及び乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂を含むプラスチック中に、

a) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂 100 質量部当たり約 0.01 乃至約 5 質量部の、以下の群から選択された 1 種以上の第一の添加剤、

i) 式 $R-SO_3M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のような 1 種以上のその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルホン酸誘導体、

ii) 式 $R-SO_2M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルフィン酸誘導体、及び

iii) メルカプト酢酸ナトリウム、

b) 任意に以下の群から選択された 1 種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された 1 種以上の水溶性金属塩、及び

ii) t - ブチルヒドロペルオキシド、

を混合する工程、及び

B) 前記プラスチックを加熱して膨張させ、白化したポリ塩化ビニルフォームとする工程、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 14】

前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂が、平均粒子直径が約 20 乃至約 40 μm の樹脂粒子からなる請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂が、前記プラスチック中に、多くてもプラスチック中の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル樹脂の約 50 質量% 存在する請求項 13 又は 14 記載の方法。

【請求項 16】

前記少なくとも一種の第二の添加剤が存在する請求項 13 ~ 15 のいずれかに記載の方法

。

【請求項 17】

前記プラスチックが、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂 100 質量部当

たり約 0.001 質量部以上の前記第二の添加剤を含む請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】

前記第一及び第二の添加剤の一方又は両方が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂の製造のための重合配合物に添加される請求項 13 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

前記第一及び第二の添加剤の一方又は両方が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂の製造のためのポリ塩化ビニルスラリに添加される請求項 13 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】

前記プラスチックを約 180 乃至約 210 の温度に加熱して膨張させ、白化したポリ塩化ビニルフォームとする請求項 1 乃至 19 のいずれかに記載の方法。

【請求項 21】

白化したポリ塩化ビニルフォームの製造において使用するための乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂であって、塩化ビニルポリマー及び、

A) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂 100 質量部当たり約 0.01 乃至約 5 質量部の、以下の群から選択された 1 種以上の第一の添加剤、

i) 式 $R-SO_3M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のような 1 種以上のその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルホン酸誘導体、

ii) 式 $R-SO_2M$ (式中、R はヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、M は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルフィン酸誘導体、及び

iii) メルカプト酢酸ナトリウム、

B) 任意に以下の群から選択された 1 種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された水溶性金属塩、及び

ii) t-ブチルヒドロペルオキシド、

を含む乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 22】

前記樹脂が、平均粒子直径が約 0.1 乃至約 10 μm の樹脂粒子からなる請求項 21 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 23】

前記 1 種以上の第一の添加剤が、メタンスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、トルエンスルホキシル酸ナトリウム、アセトン亜硫酸水素ナトリウム、メタン亜硫酸水素ナトリウム、及びメルカプト酢酸ナトリウムからなる群から選択される請求項 21 又は 22 に記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 24】

前記少なくとも一種の第二の添加剤が存在する請求項 21 ~ 23 のいずれかに記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 25】

前記樹脂が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂 100 質量部当たり約 0.001 質量部以上の前記 1 種以上の第二の添加剤を含む請求項 24 に記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 26】

前記 1 種以上の第二の添加剤が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された 1 種以上の水溶性金属塩である請求項 24 又は 25 に記載の

乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 27】

前記 1 種以上の水溶性金属塩が、ナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、錫、ニッケル又はコバルトの水溶性塩である請求項 26 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 28】

前記 1 種以上の水溶性金属塩が、塩化物、塩素酸塩、水酸化物、硝酸塩、ホウ酸塩、ヨウ化物、チオ硫酸塩又は硫酸塩である請求項 26 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 29】

前記 1 種以上の第二の添加剤が、*t*-ブチルヒドロペルオキシドである請求項 24 又は 25 に記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂。

【請求項 30】

白化したポリ塩化ビニルフォームの製造のための乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂を含むプラスチックに使用するための乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂であって、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂が塩化ビニルポリマー及び、

A) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂 100 質量部当たり約 0.01 乃至約 5 質量部の、以下の群から選択された 1 種以上の第一の添加剤、

i) 式 $R-SO_3M$ (式中、*R* はヒドロキシル、カルボキシル等のような 1 種以上のその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、*M* は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルホン酸誘導体、

ii) 式 $R-SO_2M$ (式中、*R* はヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、*M* は水素及び 1 価の金属から選択される。) を有するスルフィン酸誘導体、及び

iii) メルカプト酢酸ナトリウム、

B) 任意に以下の群から選択された 1 種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された水溶性金属塩、及び

ii) *t*-ブチルヒドロペルオキシド、

を含むことを特徴とする、乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 31】

前記樹脂が、平均粒子直径が約 20 乃至約 40 μm の樹脂粒子からなる請求項 30 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 32】

前記 1 種以上の第一の添加剤が、メタンスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、ホルムアルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、トルエンスルホキシル酸ナトリウム、アセトン亜硫酸水素ナトリウム、メタン亜硫酸水素ナトリウム、及びメルカプト酢酸ナトリウムからなる群から選択される請求項 30 又は 31 に記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 33】

前記少なくとも一種の第二の添加剤が存在する請求項 30 ~ 32 のいずれかに記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 34】

前記樹脂が、前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂 100 質量部当たり約 0.001 質量部以上の前記第二の添加剤を含む請求項 33 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 35】

前記第二の添加剤が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる

群から選択された 1 種以上の水溶性金属塩である請求項 3 4 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 3 6】

前記 1 種以上の水溶性金属塩が、ナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、錫、ニッケル又はコバルトの水溶性塩である請求項 3 5 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 3 7】

前記水溶性金属塩が、塩化物、塩素酸塩、水酸化物、硝酸塩、ホウ酸塩、ヨウ化物、チオ硫酸塩又は硫酸塩である請求項 3 5 記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 3 8】

前記 1 種以上の第二の添加剤が、*t*-ブチルヒドロペルオキシドである請求項 3 3 又は 3 4 に記載の乾燥した粒子状ポリ塩化ビニルブレンド用樹脂。

【請求項 3 9】

白化したポリ塩化ビニルフォームの製造に使用するためのプラスチックゾルであって、乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂及び、

A) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂 100 質量部当たり約 0.01 乃至約 5 質量部の、以下の群から選択された 1 種以上の第一の添加剤、

i) 式 $R-SO_3M$ (式中、*R* はヒドロキシル、カルボキシル等のような 1 種以上のその他の官能基を含んでもよい、1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリアル又はアリアルアルキル基であり、*M* は水素及び 1 価の金属から選択される。)を有するスルホン酸誘導体、及び

ii) メルカプト酢酸ナトリウム、

B) 任意に以下の群から選択された 1 種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された水溶性金属塩、及び

ii) *t*-ブチルヒドロペルオキシド、
を含むことを特徴とするプラスチックゾル。

【請求項 4 0】

白化したポリ塩化ビニルフォームであって、乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂及び、

A) 前記乾燥した粒子状ポリ塩化ビニル分散型樹脂 100 質量部当たり約 0.01 乃至約 5 質量部の以下の群から選択された 1 種以上の第一の添加剤、

i) 式 $R-SO_3M$ (式中、*R* はヒドロキシル、カルボキシル等のような 1 種以上のその他の官能基も含みうる 1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリアル又はアリアルアルキル基であり、*M* は水素及び 1 価の金属から選択される。)を有するスルホン酸誘導体、

ii) 式 $R-SO_2M$ (式中、*R* はヒドロキシル、カルボキシル等のようなその他の官能基も含みうる 1 乃至 12 個の炭素原子を含むアルキル、アルキルアリアル又はアリアルアルキル基であり、*M* は水素及び 1 価の金属から選択される。)を有するスルフィン酸誘導体、及び

iii) メルカプト酢酸ナトリウム、

B) 及び任意に以下の群から選択された 1 種以上の第二の添加剤、

i) アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の水溶性塩からなる群から選択された水溶性金属塩、及び

ii) *t*-ブチルヒドロペルオキシド、

を含むプラスチックゾルを加熱することにより製造される白化したポリ塩化ビニルフォーム。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 01/04025
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J9/00 C08L27/06		
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) IPC 7 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 practical, search terms used) WPI Data, EPO-internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 61517 A (BOEHME CHEM FAB KG) 2 December 1999 (1999-12-02) page 2, line 22 - line 31 page 4, paragraph 4 -page 5, paragraph 2; claims 1,5,20,21,26,27; examples	1,2,5, 11,12, 14,19, 22,27, 30,35,36
A	GB 1 385 752 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 26 February 1975 (1975-02-26) the whole document ----- -/-	1,19,35, 36
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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 claim 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 ** 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 *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 April 2002		Date of mailing of the international search report 29/04/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 540-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 540-3016		Authorized officer Engel, H

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/GB 01/04025

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197547 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14; AN 1975-77532w XP002195599 & JP 49 081469 A (IPPOSHA OIL IND KK), 6 August 1974 (1974-08-06) abstract -----	1, 5, 18, 22, 35, 36

3

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/GB 01/04025

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9961517	A	02-12-1999	DE WO	19823491 A1 9961517 A1	02-12-1999 02-12-1999
GB 1385752	A	26-02-1975	DE CH DK FR IT NL SE US	2126951 A1 569754 A5 132034 B 2139885 A1 958101 B 7207158 A 375107 B 3770670 A	30-11-1972 28-11-1975 13-10-1975 12-01-1973 20-10-1973 01-12-1972 07-04-1975 06-11-1973
JP 49081469	A	06-08-1974	JP JP	865180 C 51035225 B	13-06-1977 01-10-1976

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100074228

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(72)発明者 モラン マイケル ティー

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 6 0 6 リーディング ニコル ドライヴ 2 0 9

(72)発明者 モセズ トーマス イー

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 4 7 3 シュウェンクスヴィル ノース ライムリック
ロード 1 7 6

(72)発明者 クランシー シェリー ローン

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 4 6 4 ポッツダウン ヴェイル サークル 1 2 9 6

F ターム(参考) 4F074 AA35 AA97 AA98 AD08 AD14 AD15 AH04 BA13 BB03 CA21

CC04Y CC06Y CC22X CC25X DA24

4J002 AA002 BD041 DD057 DD067 DD077 DD087 DE057 DE067 DE097 DE107

DE197 DE237 DF037 DG047 EV236 EV256 HA08