

(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2020-526615

(P2020-526615A)

(43) 公表日 令和2年8月31日(2020.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 51/04 (2006.01)	C O 8 L 51/04	4 J O O 2
C O 8 L 33/14 (2006.01)	C O 8 L 33/14	4 J O 2 6
C O 8 L 33/12 (2006.01)	C O 8 L 33/12	
C O 8 F 285/00 (2006.01)	C O 8 F 285/00	
C O 8 F 279/02 (2006.01)	C O 8 F 279/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-500179 (P2020-500179)	(71) 出願人	505005522
(86) (22) 出願日	平成30年7月12日 (2018.7.12)		アルケマ フランス
(85) 翻訳文提出日	令和2年3月2日 (2020.3.2)		フランス国 コロンブ、92700 リュ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/068968		、デスティエンヌ、ドルブ、420
(87) 国際公開番号	W02019/012052	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成31年1月17日 (2019.1.17)		園田・小林特許業務法人
(31) 優先権主張番号	1756647	(72) 発明者	ハッジ、 フィリップ
(32) 優先日	平成29年7月12日 (2017.7.12)		フランス国 69380 シャティヨン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)		ダゼルグ、 リュー ディ ビエ
		(72) 発明者	ピリ、 ホザンジェラ
			フランス国 64121 モンタルドン、
			シュマン ロマ 7
		(72) 発明者	イノーブリ、 ラビ
			フランス国 69100 ビルールバンヌ
			、 アヴェニュー ピアトン 14
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多段階ポリマーと (メタ) アクリルポリマーを含む組成物、その調製方法及びその使用

(57) 【要約】

本発明は、多段階ポリマーと (メタ) アクリルポリマーを含む組成物、その調製方法及びその使用に関する。

特に本発明は、多段階プロセスにより作製されたポリマー粒子の形態の多段階ポリマーと (メタ) アクリルポリマーとを含む組成物に関し、(メタ) アクリルポリマーは中間の分子量を有する。

より詳細には、本発明は、少なくとも二段階を含む多段階プロセスにより作製されたポリマー粒子と中間の分子量の (メタ) アクリルポリマーとを含むポリマー組成物、その調製方法、熱硬化性樹脂又は熱可塑性ポリマーと組成物を含む複合材料のためのポリマー組成物における衝撃改質剤としての使用並びにそれを含む物品に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 10 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A1) を含む一段階 (A)
b) 少なくとも 60 のガラス転移温度を有するポリマー (B1) を含む一段階 (B)
、及び

- c) 少なくとも 30 のガラス転移温度を有するポリマー (C1)

を含むポリマー組成物 (PC1) において、

組成物 (PC1) の少なくとも成分 a) と成分 b) が多段階ポリマー (MP1) の一部であることを特徴とし、ポリマー (C1) が少なくとも 100000 g の質量平均分子量 Mw を有することと、成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の最大 40 重量%を占めることを特徴とする、ポリマー組成物。

10

【請求項 2】

ポリマー (C1) が、100000 g/mol と 1000000 g/mol の間の質量平均分子量 Mw を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

ポリマー (C1) が、700000 g/mol 未満の質量平均分子量 Mw を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

ポリマー (C1) が、140000 g/mol と 500000 g/mol の間の質量平均分子量 Mw を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

20

【請求項 5】

成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の 5 重量%と 35 重量%の間を占めることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の 7 重量%と 25 重量%未満の間を占めることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

成分 c) が有利には a)、b) 及び c) に基づいて組成物の 10 重量%より多くを占めることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の 10 重量%と 20 重量%未満の間を占めることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

30

【請求項 9】

成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の 10 重量%と 20 重量%未満の間を占め、かつポリマー (C1) が 700000 g/mol 未満の質量平均分子量 Mw を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 10】

段階 (A) が第一段階であり、ポリマー (B1) を含む段階 (B) がポリマー (A1) を含む段階 (A) にグラフトされることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

40

【請求項 11】

ポリマー (C1) が (メタ) アクリルポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 10 の何れかに記載のポリマー組成物。

【請求項 12】

ポリマー (C1) が、少なくとも 80 重量%のモノマー C1 ~ C4 アルキルメタクリレート及び/又は C1 ~ C8 アルキルアクリレートモノマーを含むことを特徴とする、請求項 1 から 11 の何れかに記載のポリマー組成物。

【請求項 13】

ポリマー (C1) が官能性モノマーを含むことを特徴とする、請求項 1 から 12 の何れかに記載のポリマー組成物。

50

【請求項 14】

官能性モノマーが、グリシジル（メタ）アクリレート、アクリル酸又はメタクリル酸、これらの酸から誘導されたアミド、例えば、ジメチルアクリルアミド、2 - メトキシエチルアクリレート又はメタクリレート、場合によっては四級化された 2 - アミノエチルアクリレート又はメタクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートから選択されることを特徴とする、請求項 13 に記載のポリマー組成物。

【請求項 15】

ポリマー（B1）が架橋されていることを特徴とする、請求項 1 から 10 の何れかに記載のポリマー組成物。

【請求項 16】

ポリマー（B1）及び（C1）がアクリル又はメタクリルポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 10 の何れかに記載のポリマー組成物。

【請求項 17】

ポリマー（A1）がモノマーとしてブタジエンを含むことを特徴とする、請求項 1 から 10 の何れかに記載のポリマー組成物。

【請求項 18】

ポリマー（A1）、（B1）及び（C1）がアクリル又はメタクリルポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 10 の何れかに記載のポリマー組成物。

【請求項 19】

ポリマー（A1）、（B1）又は（C1）のアクリル又はメタクリルモノマーの少なくとも 80 重量%が、メチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、tert - ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート及びそれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 18 に記載のポリマー組成物。

【請求項 20】

a) モノマー又はモノマー混合物（A_m）の乳化重合により重合して、10 未満のガラス転移温度を有するポリマー（A1）を含む段階（A）の一つの層を得る工程

b) モノマー又はモノマー混合物（B_m）の乳化重合により重合して、少なくとも 60 のガラス転移温度を有するポリマー（B1）を含む段階（B）の層を得る工程

c) モノマー又はモノマー混合物（C_m）の乳化重合により重合して、少なくとも 30 のガラス転移温度を有するポリマー（C1）を含む段階（C）の層を得る工程を含む、請求項 1 から 19 の何れかに記載のポリマー組成物を製造するための方法において、

ポリマー（C1）が少なくとも 100000 g/mol の質量平均分子量 M_w を有することと、成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の最大 40 重量%を占めることを特徴とする、方法。

【請求項 21】

a) モノマー又はモノマー混合物（A_m）の乳化重合により重合して、10 未満のガラス転移温度を有するポリマー（A1）を含む段階（A）の一つの層を得る工程

b) モノマー又はモノマー混合物（B_m）の乳化重合により重合して、少なくとも 60 のガラス転移温度を有するポリマー（B1）を含む段階（B）の層を得る工程で、工程 a) 及び b) が一緒に多段階ポリマー（MP1）を生成する工程

c) 少なくとも 30 のガラス転移温度を有するポリマー（C1）と多段階ポリマー（MP1）を混合する工程を含む、請求項 1 から 19 の何れかに記載のポリマー組成物（PC1）を製造するための方法において、

ポリマー（C1）が少なくとも 100000 g/mol の質量平均分子量 M_w を有することと、成分 c) が工程 a)、b) 及び c) において得られる組成物の最大 40 重量%を占めることを特徴とする、方法。

【請求項 22】

10

20

30

40

50

工程 a) が工程 b) の前に行われることを特徴とする、請求項 20 又は 21 に記載の方法。

【請求項 23】

工程 b) が、工程 a) で得られたポリマー (A 1) の存在下で実施されることを特徴とする、請求項 20 から 21 の何れかに記載の方法。

【請求項 24】

工程 a) 、 b) 及び c) がこの順で実施されることを特徴とする、請求項 20 から 21 の何れかに記載の方法。

【請求項 25】

方法が、ポリマー組成物を回収する更なる工程 d) を含むことを特徴とする、請求項 20 から 24 の何れかに記載の方法。

【請求項 26】

工程 d) が凝固又は噴霧乾燥によって行われることを特徴とする、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

ポリマー (C 1) が、 100000 g/mol と 1000000 g/mol の間の質量平均分子量 M_w を有することを特徴とする、請求項 20 から 24 の何れかに記載の方法。

【請求項 28】

ポリマー (C 1) が、 700000 g/mol 未満の質量平均分子量 M_w を有することを特徴とする、請求項 20 から 24 の何れかに記載の方法。

【請求項 29】

ポリマー (C 1) が、 140000 g/mol と 500000 g/mol の間の質量平均分子量 M_w を有することを特徴とする、請求項 20 から 24 の何れかに記載の方法。

【請求項 30】

成分 c) が a) 、 b) 及び c) に基づいて組成物の 10 重量%と 20 重量%未満の間を占めることを特徴とする、請求項 20 から 24 の何れかに記載の方法。

【請求項 31】

成分 c) が a) 、 b) 及び c) に基づいて組成物の 10 重量%と 20 重量%未満の間を占め、かつポリマー (C 1) が 700000 g/mol 未満の質量平均分子量 M_w を有することを特徴とする、請求項 20 から 24 の何れかに記載の方法。

【請求項 32】

請求項 1 から 19 の何れかに記載され又は請求項 20 から 31 の何れかに記載の方法により得られたポリマー組成物の衝撃改質剤としての使用。

【請求項 33】

i) ポリマー (P 2) と

ii)

a) 10 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A 1) を含む一段階 (A)

b) 少なくとも 60 のガラス転移温度を有するポリマー (B 1) を含む一段階 (B) 、及び

c) 少なくとも 30 のガラス転移温度を有するポリマー (C 1)

を含むポリマー組成物 (PC 1) と

を含むポリマー組成物 (PC 2) において、

ポリマー (C 1) が少なくとも 100000 g の質量平均分子量 M_w を有することと、成分 c) が a) 、 b) 及び c) に基づいて組成物の最大 40 重量%を占めることを特徴とする、ポリマー組成物。

【請求項 34】

ポリマー組成物 (PC 1) が請求項 20 から 31 の何れかの方法に従って作製されることを特徴とする、請求項 33 に記載のポリマー組成物。

【請求項 35】

ポリマー (P 2) が熱硬化性ポリマー又はその前駆体、又は熱可塑性ポリマー又は構造

10

20

30

40

50

用接着剤であることを特徴とする、請求項 33 又は 34 に記載のポリマー組成物。

【請求項 36】

ポリマー (C1) が、 100000 g/mol と 1000000 g/mol の間の質量平均分子量 M_w を有することを特徴とする、請求項 33 又は 34 に記載のポリマー組成物。

【請求項 37】

ポリマー (C1) が、 700000 g/mol 未満の質量平均分子量 M_w を有することを特徴とする、請求項 33 又は 34 に記載のポリマー組成物。

【請求項 38】

ポリマー (C1) が、 140000 g/mol と 500000 g/mol の間の質量平均分子量 M_w を有することを特徴とする、請求項 33 又は 34 に記載のポリマー組成物。

【請求項 39】

成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の 10 重量%と 20 重量%未満の間を占めることを特徴とする、請求項 33 又は 34 に記載のポリマー組成物。

【請求項 40】

成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の 10 重量%と 20 重量%未満の間を占め、かつポリマー (C1) が 700000 g/mol 未満の質量平均分子量 M_w を有することを特徴とする、請求項 33 又は 34 に記載のポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多段階ポリマーと (メタ) アクリルポリマーを含む組成物、その調製方法及びその使用に関する。

【0002】

特に、本発明は、多段階プロセスにより作製されたポリマー粒子の形態の多段階ポリマーと (メタ) アクリルポリマーとを含む組成物に関し、(メタ) アクリルポリマーは中間の分子量を有する。

【0003】

より詳細には、本発明は、少なくとも二段階を含む多段階プロセスにより作製されたポリマー粒子と中間の分子量の (メタ) アクリルポリマーとを含むポリマー組成物、その調製方法、熱硬化性樹脂又は熱可塑性ポリマーと組成物とを含む複合材料のためのポリマー組成物における衝撃改質剤としての使用並びにそれを含む物品に関する。

【技術的課題】

【0004】

その使用中に高い応力を吸収しなければならない機械的又は構造化部品又は物品又は構造用接着剤は、ポリマー材料から広く製造されている。機械的又は構造化部品又は物品は通常複合材料であるが、構造用接着剤は純粋にポリマーでありうる。複合材料は、二種以上の非混和性材料の巨視的な組み合わせである。複合材料は、構造の結合のための連続相を形成するマトリックス材料と、機械的特性のための様々なアーキテクチャを持つ強化材料で少なくとも構成される。

【0005】

複合材料を使用する目的は、単独で使用されれば、その個別の構成成分からは入手できない性能を複合材料から達成することである。従って、複合材料は、均質な材料とその低密度との比較で特にその機械的性能 (高引張強度、高引張弾性率、高破壊靱性) が良好なため、例えば、建築、自動車、航空宇宙、輸送、レジャー、エレクトロニクス、及びスポーツなどの幾つかの産業分野において広く使用されている。

【0006】

商業的工業規模での量の観点から最も重要なクラスは、有機マトリックスとの複合材料であり、そのマトリックス材料は一般にポリマーである。ポリマー複合材料の主要なマトリックス又は連続相は、熱可塑性ポリマー又は熱硬化性ポリマーの何れかである。

【0007】

熱硬化性ポリマーは、架橋三次元構造からなる。架橋は、いわゆるプレポリマーの内部の反応性基を硬化させることにより得られる。例えば、硬化は、材料を架橋させ永久的に硬化させるためにポリマー鎖を加熱することにより得ることができる。

【0008】

ポリマー複合材料を調製するために、プレポリマーが、ガラスビーズ又は繊維などの他の成分、又は後で湿潤又は含浸され硬化される他の成分と混合される。熱硬化性ポリマーのプレポリマー又はマトリックス材料の例は、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ又はフェノール系のものである。

【0009】

ひとたび硬化した熱硬化性樹脂は、寸法安定性、機械的強度、電気絶縁性、耐熱性、耐水性、耐薬品性の観点から優れた性質を有している。そのような熱硬化性樹脂は、例えばエポキシ樹脂又はフェノール樹脂である。しかし、そのような硬化樹脂は、破壊靱性が小さく、脆い。

【0010】

熱可塑性ポリマーは、架橋されていない直鎖又は分岐ポリマーからなる。複合材料を製造するために必要な成分（例えば、繊維質基材とマトリックス用の熱可塑性ポリマー）を混合し、硬化のために冷却するために、熱可塑性ポリマーを加熱することができる。熱可塑性ポリマーによる繊維の湿潤又は正しい含浸は、熱可塑性樹脂が十分に流動性である場合にのみ達成できる。

【0011】

繊維質基材に含浸させるための別の方法は、熱可塑性ポリマーを有機溶剤に溶解させるか、モノマー又はモノマー混合物及びポリマーに基づくシロップを使用することである。

【0012】

広い温度範囲にわたって満足 of いく機械的性能を保証し、得るためには、熱可塑性ポリマーマトリックスの衝撃性能が増大されなければならない。

【0013】

通常、コア-シェル粒子の形態の衝撃改質剤は、少なくともゴム状ポリマーを含む段階を伴う多段階プロセスによって作製される。その後、粒子が、仕上がり品の耐衝撃性を高めるために、複合材料の脆性ポリマー又は構造用接着剤の相の一つに取り込まれる。

【0014】

しかし、これらの種類の多段階ポリマーは、あらゆる種類の樹脂又はポリマーにおいて；例えば、エポキシ樹脂又はメタクリル樹脂においてだけでなく、ポリマー相の他の前駆体又は複合材料及び構造用接着剤のためのモノマーにおいても、特に均一な分布で、及び/又は重要な量で、分散させるのは容易ではない。

【0015】

満足 of いく衝撃性能を得るには、良好な均一分散が必要である。

【0016】

本発明の目的は、必要とされる用途に適した粘度を有しながら、反応性エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂又は（メタ）アクリル樹脂/ポリマー又は液体モノマー又は樹脂に迅速かつ容易に分散可能である多段階ポリマー組成物を提案することである。

【0017】

本発明の目的は、また、反応性エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂又は（メタ）アクリル樹脂/ポリマー又は液体モノマー又はポリマー粉末形態の樹脂に容易に分散可能な多段階ポリマー組成物を提案することである。

【0018】

本発明の更なる目的は、反応性エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂又は（メタ）アクリル樹脂/ポリマー又は液体モノマー又は樹脂に容易に分散可能な乾燥ポリマー粉末形態の多段階ポリマー組成物を提案することである。

【0019】

本発明の別の目的は、反応性エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂又は(メタ)アクリル樹脂/ポリマー又は液体モノマー又は樹脂に容易に分散可能な多段階ポリマー組成物を作製するための方法を提案することである。

【0020】

本発明の更に別の目的は、反応性エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂又は(メタ)アクリル樹脂/ポリマー又は液体モノマー又は樹脂に容易に分散可能な乾燥多段階ポリマー組成物を製造するための方法である。

【0021】

また更なる目的は、衝撃特性を満足させる、衝撃改質硬化樹脂又は接着剤組成物を提案することである。

10

【背景技術】

【0022】

文献WO2016/102666は、多段階ポリマーを含む組成物とその調製方法を開示している。組成物は、100000g/mol未満の質量平均分子量を有する(メタ)アクリルポリマーをまた含む。

【0023】

文献WO2016/102682は、多段階ポリマー組成物とその調製方法を開示している。多段階ポリマーは、100000g/mol未満の質量平均分子量を有する(メタ)アクリルポリマーを含む最終段階を含む。

20

【0024】

文献FR2934866は、親水性モノマーを含む官能性シェルを有する特定のコアシェルポリマーのポリマー調製物を開示している。コアシェルポリマーは、熱硬化性ポリマーの衝撃改質剤として使用されている。

【0025】

文献EP1632533は、変性エポキシ樹脂の製造方法を記載している。エポキシ樹脂組成物は、ゴム粒子を分散させる有機媒質と粒子を接触させる方法によって、その中にゴム状ポリマー粒子が分散されている。

【0026】

文献EP1666519は、ゴム状ポリマー粒子の製造方法とそれを含む樹脂組成物の方法を開示している。

30

【0027】

文献EP2123711は、ゴム状ポリマー粒子が中に分散された熱硬化性樹脂組成物とその製造方法を開示している。

【0028】

文献EP0066382A1は、バルク流動性の衝撃改質剤粒子を開示している。凝固した衝撃改質剤粒子は、硬質の非弾性高分子量ポリマーでコーティングされ又はこれらと共に凝集されている。硬質の非弾性高分子量ポリマーは、好ましくは80000を超え、粘度平均分子量を有し、その重量比は0.1重量%と10重量%の間である。

【0029】

従来技術文献の何れも、選択的重量比で中間の分子量を有する(メタ)アクリルポリマーと組み合わせた多段階ポリマーを開示していない。

40

【発明の概要】

【0030】

驚くべきことに、

a) 10 未満のガラス転移温度を有するポリマー(A1)を含む一段階(A)

b) 少なくとも60 のガラス転移温度を有するポリマー(B1)を含む一段階(B)

、及び

c) 少なくとも30 のガラス転移温度を有するポリマー(C1)

を含むポリマー組成物(PC1)において、組成物(PC1)の少なくとも成分a)と成分b)が多段階ポリマー(MP1)の一部であることを特徴とし、ポリマー(C1)が少

50

なくとも 100000 g の質量平均分子量 M_w を有することと、成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の最大 40 重量% を占めることを特徴とするポリマー組成物 (PC1) が、熱硬化性ポリマー又は熱可塑性ポリマー又はその前駆体のためのポリマーマトリックス材料中に容易に分散できることが見出された。

【0031】

驚くべきことに、

a) モノマー又はモノマー混合物 (A_m) の乳化重合により重合して、10 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A_1) を含む段階 (A) の一つの層を得る工程

b) モノマー又はモノマー混合物 (B_m) の乳化重合により重合して、少なくとも 60 のガラス転移温度を有するポリマー (B_1) を含む段階 (B) の層を得る工程

c) モノマー又はモノマー混合物 (C_m) の乳化重合により重合して、少なくとも 30 のガラス転移温度を有するポリマー (C_1) を含む段階 (C) の層を得る工程を含む、ポリマー組成物 (PC1) を製造するための方法において、

ポリマー (C_1) が少なくとも 100000 g/mol の質量平均分子量 M_w を有することと、成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の最大 40 重量% を占めることを特徴とする方法が、熱硬化性ポリマー又は熱可塑性ポリマー又はその前駆体のためのポリマーマトリックス材料中に容易に分散されるポリマー粒子の形態のポリマー組成物を生じることがまた見出された。

【0032】

驚くべきことに、

a) モノマー又はモノマー混合物 (A_m) の乳化重合により重合して、10 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A_1) を含む段階 (A) の一つの層を得る工程

b) モノマー又はモノマー混合物 (B_m) の乳化重合により重合して、少なくとも 60 のガラス転移温度を有するポリマー (B_1) を含む段階 (B) の層を得る工程で、工程 a) 及び b) が一緒に多段階ポリマー (MP1) を生成する工程

c) 少なくとも 30 のガラス転移温度を有するポリマー (C_1) と多段階ポリマー (MP1) を混合する工程

を含む、ポリマー組成物 (PC1) を製造するための方法において、

ポリマー (C_1) が少なくとも 100000 g/mol の質量平均分子量 M_w を有することと、成分 c) が工程 a)、b) 及び c) において得られる組成物の最大 40 重量% を占めることを特徴とする方法が、熱硬化性ポリマー又は熱可塑性ポリマー又はその前駆体のためのポリマーマトリックス材料中に容易に分散されるポリマー粒子の形態のポリマー組成物を生じることがまた見出された。

【0033】

驚くべきことに、

i) ポリマー (P_2) と

ii)

a) 10 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A_1) を含む一段階 (A)

b) 少なくとも 60 のガラス転移温度を有するポリマー (B_1) を含む一段階 (B)、及び

c) 少なくとも 30 のガラス転移温度を有するポリマー (C_1)

を含むポリマー組成物 (PC1) と

を含むポリマー組成物 (PC2) において、

組成物 (PC1) の少なくとも成分 a) と成分 b) が多段階ポリマー (MP1) の一部であることを特徴とし、かつポリマー (C_1) が少なくとも 100000 g の質量平均分子量 M_w を有することと、成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の最大 40 重量% を占めることを特徴とするポリマー組成物 (PC2) が、満足のいく衝撃特性を有していることがまた見出された。

【発明の詳細な説明】

【0034】

第一の態様によれば、本発明は、

- a) 10 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A 1) を含む一段階 (A)
- b) 少なくとも 60 のガラス転移温度を有するポリマー (B 1) を含む一段階 (B)
- 及び
- c) 少なくとも 30 のガラス転移温度を有するポリマー (C 1)

を含むポリマー組成物 (PC 1) において、

組成物 (PC 1) の少なくとも成分 a) と成分 b) が多段階ポリマー (MP 1) の一部であることを特徴とし、かつポリマー (C 1) が少なくとも 100000 g の質量平均分子量 M_w を有することと、成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の最大 40 重量%を占めることを特徴とするポリマー組成物 (PC 1) に関する。

10

【0035】

第二の態様によれば、本発明は、

- a) モノマー又はモノマー混合物 (A_m) の乳化重合により重合して、10 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A 1) を含む段階 (A) の一つの層を得る工程
 - b) モノマー又はモノマー混合物 (B_m) の乳化重合により重合して、少なくとも 60 のガラス転移温度を有するポリマー (B 1) を含む段階 (B) の層を得る工程
 - c) モノマー又はモノマー混合物 (C_m) の乳化重合により重合して、少なくとも 30 のガラス転移温度を有するポリマー (C 1) を含む段階 (C) の層を得る工程
- を含む、ポリマー組成物 (PC 1) を製造するための方法において、

ポリマー (C 1) が少なくとも 100000 g/mol の質量平均分子量 M_w を有することと、成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の最大 40 重量%を占めることを特徴とする方法に関する。

20

【0036】

第三の態様では、本発明は、

- a) モノマー又はモノマー混合物 (A_m) の乳化重合により重合して、10 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A 1) を含む段階 (A) の一つの層を得る工程
- b) モノマー又はモノマー混合物 (B_m) の乳化重合により重合して、少なくとも 60 のガラス転移温度を有するポリマー (B 1) を含む段階 (B) の層を得る工程で、工程 a) 及び b) が一緒に多段階ポリマー (MP 1) を生成する工程及び
- c) 少なくとも 30 のガラス転移温度を有するポリマー (C 1) と多段階ポリマー (MP 1) を混合する工程

30

を含む、ポリマー組成物 (PC 1) を製造するための方法において、

ポリマー (C 1) が少なくとも 100000 g/mol の質量平均分子量 M_w を有することと、成分 c) が工程 a)、b) 及び c) において得られる組成物の最大 40 重量%を占めることを特徴とする方法に関する。

【0037】

第四の態様では、本発明は、

- i) ポリマー (P 2) と
- ii)

- a) 10 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A 1) を含む一段階 (A)
- b) 少なくとも 60 のガラス転移温度を有するポリマー (B 1) を含む一段階 (B)
- 及び
- c) 少なくとも 30 のガラス転移温度を有するポリマー (C 1)

40

を含むポリマー組成物 (PC 1) と

を含むポリマー組成物 (PC 2) において、

ポリマー (C 1) が少なくとも 100000 g の質量平均分子量 M_w を有することと、成分 c) が a)、b) 及び c) に基づいて組成物の最大 40 重量%を占めることを特徴とするポリマー組成物 (PC 2) に関する。

【0038】

使用される「ポリマー粉末」という用語は、ナノメートル範囲の粒子を含む一次ポリマ

50

一の凝集によって得られる少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粉末粒を含むポリマーを意味する。

【0039】

使用される「一次粒子」という用語は、ナノメートル範囲の粒子を含む球状ポリマー粒子を意味する。好ましくは、一次粒子は、 20 nm と 800 nm の間の重量平均粒径を有する。

【0040】

使用される「粒径」という用語は、球状とみなされる粒子の体積平均直径を意味する。

【0041】

使用される「熱可塑性ポリマー」という用語は、加熱されると液体に変わるか、より液状になり、又は粘性が低くなり、熱と圧力を加えることで新しい形状をとりうるポリマーを意味する。

10

【0042】

使用される「中間の分子量」という用語は、 100000 g/mol から 1000000 g/mol の範囲の質量平均分子量 M_w を意味する。

【0043】

使用される「熱硬化性ポリマー」という用語は、硬化により不可逆的に不溶解性、不溶性ポリマー網目構造に変化する、柔らかい、固体又は粘性の状態のプレポリマーを意味する。

【0044】

使用される「ポリマー複合材料」という用語は、少なくとも一つのタイプの相ドメインが連続相であり、少なくとも一つの成分がポリマーである複数の異なる相ドメインを含む多成分材料を意味する。

20

【0045】

使用される「コポリマー」という用語は、ポリマーが少なくとも二種の異なるモノマーからなることを意味する。

【0046】

使用される「多段階ポリマー」とは、多段階重合プロセスによって連続的な形で形成されるポリマーを意味する。好ましいものは、第一のポリマーが第一段階ポリマーであり、第二のポリマーが第二段階ポリマーである多段階乳化重合プロセスであり、すなわち、第二のポリマーは第一のエマルジョンポリマーの存在下で乳化重合により形成され、組成が異なる少なくとも二つの段階がある。

30

【0047】

使用される「(メタ)アクリル」という用語は、あらゆる種類のアクリル及びメタクリルモノマーを意味する。

【0048】

使用される「(メタ)アクリルポリマー」という用語は、(メタ)アクリルポリマーが、(メタ)アクリルポリマーの50重量%以上を構成する(メタ)アクリルモノマーを含むポリマーを本質的に含むことを意味する。

【0049】

使用される「乾燥」という用語は、残留水の割合が1.5重量%未満、好ましくは1重量%未満であることを意味する。

40

【0050】

本発明において x から y の範囲であると言うのは、この範囲の上限と下限が含まれることを意味し、少なくとも x から y までと同等である。

【0051】

本発明において範囲が x と y の間であると言うのは、この範囲の上限と下限が除外されることを意味し、 x より大きく y より小さいと同等である。

【0052】

本発明に係るポリマー組成物(PC1)に関し、これは、a) 10 未満のガラス転移温度を有するポリマー(A1)、b) 少なくとも60 のガラス転移温度を有するポリマ

50

ー (B 1)、及び c) 少なくとも 3 0 のガラス転移温度を有するポリマー (C 1) を含む。

【 0 0 5 3 】

成分 c) は、 a)、 b) 及び c) に基づいて、組成物の最大 4 0 重量 % を占める。好ましくは、成分 c) は、 a)、 b) 及び c) に基づいて、組成物の最大 3 5 重量 % ; より好ましくは最大 3 0 重量 %、更により好ましくは 3 0 重量 % 未満、有利には 2 5 重量 % 未満、より有利には 2 0 重量 % 未満を占める。

【 0 0 5 4 】

成分 c) は、 a)、 b)、及び c) に基づいて、組成物の 4 重量 % より多くを占める。好ましくは、成分 c) は、 a)、 b) 及び c) に基づいて、組成物の 5 重量 % より多く ; より好ましくは 6 重量 % より多く、更により好ましくは 7 重量 % より多く、有利には 8 重量 % より多く、より有利には 1 0 重量 % より多くを占める。

10

【 0 0 5 5 】

成分 c) は、 a)、 b) 及び c) に基づいて、組成物の 4 重量 % と 4 0 重量 % の間を占める。好ましくは、成分 c) は、 a)、 b) 及び c) に基づいて、組成物の 5 重量 % と 3 5 重量 % の間 ; より好ましくは 6 重量 % と 3 0 重量 % の間、更により好ましくは 7 重量 % と 3 0 重量 % 未満の間、有利には 7 重量 % と 2 5 重量 % 未満の間、より有利には 1 0 重量 % と 2 0 重量 % 未満の間を占める。

【 0 0 5 6 】

成分 (P C 1) の少なくとも成分 a) と成分 b) は、多段階ポリマー (M P 1) の一部である。

20

【 0 0 5 7 】

少なくとも成分 a) と成分 b) は、少なくとも二つの段階を含む多段階プロセスによって得られ ; これら二種のポリマー (A 1) とポリマー (B 1) が多段階ポリマーを形成する。

【 0 0 5 8 】

本発明に係る組成物 (P C 1) の多段階ポリマー (M P 1) は、そのポリマー組成が異なる少なくとも二つの段階を有する。

【 0 0 5 9 】

多段階ポリマー (M P 1) は、好ましくは、球状粒子と考えられるポリマー粒子の形態である。これらの粒子は、コアシェル粒子とも呼ばれる。最初の段階がコアを形成し、第二又は続く全ての段階がそれぞれのシェルを形成する。コア / シェル粒子とも呼ばれるこのような多段階ポリマーが好ましい。

30

【 0 0 6 0 】

一次粒子である本発明に係る粒子は、 1 5 n m と 9 0 0 n m の間の重量平均粒径を有する。好ましくは、ポリマーの重量平均粒径は、 2 0 n m と 8 0 0 n m の間、より好ましくは 2 5 n m と 6 0 0 n m の間、更により好ましくは 3 0 n m と 5 5 0 n m の間、また更により好ましくは 3 5 n m と 5 0 0 n m の間、有利には 4 0 n m と 4 0 0 n m の間、更により有利には 7 5 n m と 3 5 0 n m の間、有利には 8 0 n m と 3 0 0 n m の間である。一次ポリマー粒子が凝集して、本発明のポリマー粉末を生じる場合がある。

40

【 0 0 6 1 】

本発明に係る一次ポリマー粒子は、 1 0 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A 1) を含む少なくとも一つの段階 (A)、 6 0 を超えるガラス転移温度を有するポリマー (B 1) を含む少なくとも一つの段階 (B)、及び 3 0 を超えるガラス転移温度を有するポリマー (C 1) を含む少なくとも一つの段階 (C) を含む多層構造を有する。

【 0 0 6 2 】

好ましくは、段階 (A) は、少なくとも二つの段階の第一の段階であり、ポリマー (B 1) を含む段階 (B) は、ポリマー (A 1) 又は別の中間層を含む段階 (A) にグラフトされる。

【 0 0 6 3 】

50

また、段階（Ａ）がまたシェルになるように、段階（Ａ）の前に別の段階が存在する場合もある。

【００６４】

第一の実施態様では、１０未満のガラス転移温度を有するポリマー（Ａ１）は、一又は複数のアルキルアクリレートに由来する少なくとも５０重量％のポリマー単位を含み、段階（Ａ）は、多層構造を有するポリマー粒子の最も内側の層である。言い換えれば、ポリマー（Ａ１）を含む段階（Ａ）は、ポリマー粒子のコアである。

【００６５】

第一の好ましい実施態様のポリマー（Ａ１）に関し、これは、アクリルモノマーに由来する少なくとも５０重量％のポリマー単位を含む（メタ）アクリルポリマーである。好ましくは、ポリマー（Ａ１）の６０重量％、より好ましくは７０重量％がアクリルモノマーである。

10

【００６６】

ポリマー（Ａ１）中のアクリルモノマーは、Ｃ１～Ｃ１８アルキルアクリレート又はそれらの混合物から選択されるモノマーを含む。より好ましくは、ポリマー（Ａ１）中のアクリルモノマーは、Ｃ２～Ｃ１２アルキルアクリルモノマーのモノマー又はそれらの混合物を含む。更により好ましくは、ポリマー（Ａ１）中のアクリルモノマーは、Ｃ２～Ｃ８アルキルアクリルモノマー又はそれらの混合物のモノマーを含む。

【００６７】

ポリマー（Ａ１）は、ポリマー（Ａ１）が１０未満のガラス転移温度を有している限り、アクリルモノマーと共重合可能な一又は複数のコモノマーを含みうる。

20

【００６８】

ポリマー（Ａ１）中の一又は複数のコモノマーは、好ましくは、（メタ）アクリルモノマー及び／又はビニルモノマーから選択される。

【００６９】

最も好ましくは、ポリマー（Ａ１）のアクリル又はメタクリルコモノマーは、ポリマー（Ａ１）が１０未満のガラス転移温度を有している限り、メチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート及びそれらの混合物から選択される。

30

【００７０】

特定の実施態様では、ポリマー（Ａ１）はブチルアクリレートのホモポリマーである。

【００７１】

より好ましくは、Ｃ２～Ｃ８アルキルアクリレートに由来する少なくとも７０重量％のポリマー単位を含むポリマー（Ａ１）のガラス転移温度 T_g は、 -100 と 10 の間、更により好ましくは -80 と 0 の間、有利には -80 と -20 の間、より有利には -70 と -20 の間である。

【００７２】

第二の好ましい実施態様では、１０未満のガラス転移温度を有するポリマー（Ａ１）は、イソブレン又はブタジエンに由来する少なくとも５０重量％のポリマー単位を含み、段階（Ａ）は、多層構造を有するポリマー粒子の最も内側の層である。言い換えれば、ポリマー（Ａ１）を含む段階（Ａ）は、ポリマー粒子のコアである。

40

【００７３】

例を挙げると、第二の実施態様のコアのポリマー（Ａ１）は、イソブレンホモポリマー又はブタジエンホモポリマー、イソブレン-ブタジエンコポリマー、イソブレンと最大９８重量％のビニルモノマーのコポリマー及びブタジエンと最大９８重量％のビニルモノマーのコポリマーを挙げることができる。ビニルモノマーは、スチレン、アルキルスチレン、アクリロニトリル、アルキル（メタ）アクリレート、又はブタジエン又はイソブレンでありうる。好ましい実施態様では、コアはブタジエンホモポリマーである。

【００７４】

50

より好ましくは、イソブレン又はブタジエンに由来する少なくとも50重量%のポリマー単位を含むポリマー(A1)のガラス転移温度 T_g は、-100と10の間、更により好ましくは-90と0の間、有利には-80と0の間、最も有利には-70と-20の間である。

【0075】

第三の好ましい実施態様では、ポリマー(A1)はシリコンゴム系ポリマーである。例えば、シリコンゴムはポリジメチルシロキサンである。より好ましくは、第二の実施態様のポリマー(A1)のガラス転移温度 T_g は、-150と0の間、更により好ましくは-145と-5の間、有利には-140と-15の間、より有利には-135と-25の間である。

【0076】

ポリマー(B1)に関して、二重結合を有するモノマー及び/又はビニルモノマーを含むホモポリマー及びコポリマーを挙げることができる。好ましくは、ポリマー(B1)は(メタ)アクリルポリマーである。

【0077】

好ましくは、ポリマー(B1)は、C1~C12アルキル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも70重量%のモノマーを含む。更により好ましくは、ポリマー(B1)は、少なくとも80重量%のモノマーC1~C4アルキルメタクリレート及び/又はC1~C8アルキルアクリレートモノマーを含む。

【0078】

最も好ましくは、ポリマー(B1)のアクリル又はメタクリルモノマーは、ポリマー(B1)が少なくとも60のガラス転移温度を有している限り、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート及びそれらの混合物から選択される。

【0079】

有利には、ポリマー(B1)は、メチルメタクリレートに由来する少なくとも70重量%のモノマー単位を含む。

【0080】

好ましくは、ポリマー(B1)のガラス転移温度 T_g は、60と150の間である。ポリマー(B1)のガラス転移温度は、より好ましくは80と150の間、有利には90と150の間、より有利には100と150の間である。

【0081】

好ましくは、ポリマー(B1)は、前の段階で作製されたポリマー上にグラフトされる。

【0082】

所定の実施態様では、ポリマー(B1)は架橋される。

一実施態様では、ポリマー(B1)は官能性コモノマーを含む。官能性コポリマーは、アクリル酸又はメタクリル酸、この酸から誘導されたアミド、例えば、ジメチルアクリルアミド、2-メトキシ-エチルアクリレート又はメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート又はメタクリレートで場合によっては四級化されたもの、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドンなどの水溶性ビニルモノマー又はそれらの混合物から選択される。好ましくは、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートのポリエチレングリコール基は、400g/molから10000g/molまでの範囲の分子量を有する。

【0083】

ポリマー(C1)に関し、これは、少なくとも100000g/mol、好ましくは100000g/molを超え、より好ましくは105000g/molを超え、更により好ましくは110000g/molを超え、有利には120000g/molを超え、より有利には130000g/molを超え、更により有利には140000g/molを超える質量平均分子量 M_w を有する。

【 0 0 9 4 】

第一の好ましい実施態様では、ポリマー（C 1）は、80重量%から100重量%のメチルメタクリレート、好ましくは80重量%から99.8重量%のメチルメタクリレート及び0.2重量%から20重量%のC 1～C 8アルキルアクリレートモノマーを含む。有利には、C 1～C 8アルキルアクリレートモノマーは、メチルアクリレート、エチルアクリレート又はブチルアクリレートから選択される。

【 0 0 9 5 】

第二の好ましい実施態様では、ポリマー（C 1）は、0重量%と50重量%の間の官能性モノマーを含む。好ましくは、（メタ）アクリルポリマー（C 1）は、0重量%と30重量%の間、より好ましくは1重量%と30重量%の間、更により好ましくは2重量%と30重量%の間、有利には3重量%と30重量%の間、より有利には5重量%と30重量%の間、最も有利には5重量%と30重量%の間の官能性モノマーを含む。

10

【 0 0 9 6 】

好ましくは、第二の好ましい実施態様の官能性モノマーは、（メタ）アクリルモノマーである。官能性モノマーは、式（2）又は（3）を有する。



20



【 0 0 9 7 】

上式中、式（2）及び（3）の双方において、R₁はH又はCH₃から選択され；式（2）において、YはOであり、R₅はH、又はC又はHではない少なくとも1個の原子を有する脂肪族もしくは芳香族の基であり；式（3）において、YはNであり、R₄及び／又はR₃はH又は脂肪族もしくは芳香族の基である。

30

【 0 0 9 8 】

好ましくは、官能性モノマー（2）又は（3）は、グリシジル（メタ）アクリレート、アクリル酸又はメタクリル酸、これらの酸から誘導されるアミド、例えば、ジメチルアクリルアミド、2-メトキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート又はメタクリレートで場合によっては四級化されたもの、ホスホネート又はホスフェート基を含むアクリレート又はメタクリレートモノマー、アルキルイミダゾリジノン（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートから選択される。好ましくは、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートのポリエチレングリコール基は、400 g/molから10000 g/molの範囲の分子量を有する。

40

【 0 0 9 9 】

本発明に係る一次ポリマー粒子は、少なくとも二つの段階を含む多段階プロセスによって得られる。組成物（PC 1）の少なくとも成分a）と成分b）は、多段階ポリマー（MP 1）の一部である。

【 0 1 0 0 】

好ましくは、段階（A）の間に作製される10未満のガラス転移温度を有するポリマー（A 1）は、段階（B）の前に作製されるか、又は多段階プロセスの第一段階である。

【 0 1 0 1 】

好ましくは、段階（B）の間に作製される60を超えるガラス転移温度を有するポリマー（B 1）は、多段階プロセスの段階（A）の後に作製される。

【 0 1 0 2 】

50

第一の好ましい実施態様では、少なくとも30 のガラス転移温度を有するポリマー (B1) は、多層構造を有するポリマー粒子の中間層である。

【0103】

好ましくは、段階 (C) の間に作製された30 を超えるガラス転移温度を有するポリマー (C1) は、多段階プロセスの段階 (B) の後に作製される。

【0104】

より好ましくは、段階 (C) の間に作製される30 を超えるガラス転移温度を有するポリマー (C1) は、多層構造を有する一次ポリマー粒子の外層である。

【0105】

段階 (A) と段階 (B) の間、及び / 又は段階 (B) と段階 (C) の間に、更なる中間段階が存在する場合がある。

【0106】

ポリマー (C1) とポリマー (B1) は、それらの組成が非常に近く、それらの特性の一部が重複している場合でも、同じポリマーではない。本質的な差異は、ポリマー (B1) が常に多段階ポリマー (MP1) の一部であることである。

【0107】

このことは、ポリマー (C1) 及び多段階ポリマーを含む本発明に係る組成物を調製する方法において更に説明される。

【0108】

完全なポリマー粒子に関して、段階 (C) に含まれる外層のポリマー (C1) の重量比 r は、少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも7重量%、更により好ましくは少なくとも10重量%である。

【0109】

本発明によれば、完全なポリマー粒子に関して、ポリマー (C1) を含む外部段階 (C) の比率 r は、最大で30重量%である。

【0110】

好ましくは、一次ポリマー粒子に鑑みたポリマー (C1) の比率は、5重量%と30重量%の間、好ましくは5重量%と20重量%の間である。

【0111】

第二の好ましい実施態様では、少なくとも30 のガラス転移温度を有するポリマー (B1) は、多層構造を有する一次ポリマー粒子、言い換えれば多段階ポリマー (MP1) の外層である。

【0112】

好ましくは、層 (B) のポリマー (B1) の少なくとも一部は、前の層で作製されたポリマー上にグラフトされる。ポリマー (A1) 及び (B1) をそれぞれ含む二つの段階 (A) 及び (B) のみがある場合、ポリマー (B1) の一部がポリマー (A1) にグラフトされる。より好ましくは、ポリマー (B1) の少なくとも50重量%がグラフトされる。グラフト化の比率は、ポリマー (B1) の溶剤による抽出と、抽出前後の重量測定により、非グラフト化量を決定することにより決定されうる。

【0113】

それぞれのポリマーのガラス転移温度 T_g は、例えば熱機械分析として動的方法によって推定することができる。

【0114】

それぞれのポリマー (A1) 及び (B1) のサンプルを得るために、それらは、それぞれの段階のそれぞれのポリマーのガラス転移温度 T_g をより簡単に推定し測定するために、多段階プロセスではなく単独で調製されうる。ガラス転移温度 T_g を推定し測定するために、ポリマー (C1) が抽出されうる。

【0115】

好ましくは、本発明のポリマー組成物は溶剤を含まない。溶剤がないとは、最終的に存在する溶剤が組成物の1重量%未満を構成していることを意味する。それぞれのポリマー

10

20

30

40

50

の合成のモノマーは、溶剤とはみなされない。組成物中の残留モノマーは、組成物の2重量%未満しか存在しない。

【0116】

好ましくは、本発明に係るポリマー組成物は乾燥している。乾燥とは、本発明に係るポリマー組成物が3重量%未満の湿度、好ましくは1.5重量%未満の湿度、より好ましくは1.2重量%未満の湿度を含むことを意味する。

【0117】

湿度は、ポリマー組成物を加熱して重量損失を測定する熱天秤によって測定されうる。

【0118】

本発明に係る組成物は、自由意志で添加された溶剤を含まない。最終的に、それぞれのモノマーの重合からの残留モノマーと水は、溶剤とはみなされない。

10

【0119】

本発明に係るポリマー組成物(PC1)を製造するための第一の好ましい方法に関し、これは、

a)モノマー又はモノマー混合物(A_m)の乳化重合により重合して、ガラス転移温度が10未満のポリマー(A1)を含む段階(A)の一つの層を得る工程

b)モノマー又はモノマー混合物(B_m)の乳化重合により重合して、少なくとも60のガラス転移温度を有するポリマー(B1)を含む段階(B)の層を得る工程

c)モノマー又はモノマー混合物(C_m)の乳化重合により重合して、少なくとも30のガラス転移温度を有するポリマー(C1)を含む段階(C)の層を得る工程

20

を含み、

ポリマー(C1)が少なくとも100000g/molの質量平均分子量M_wを有することと、成分c)がa)、b)及びc)に基づいて組成物の最大30重量%を占めることを特徴とする。

【0120】

好ましくは、工程a)は工程b)の前に行われる。

【0121】

より好ましくは、工程b)は、工程a)で得られたポリマー(A1)の存在下で実施される。

【0122】

有利には、本発明に係るポリマー組成物(PC1)を製造するための第一の好ましい方法は、

30

a)モノマー又はモノマー混合物(A_m)の乳化重合によって重合して、ガラス転移温度が10未満のポリマー(A1)を含む段階(A)の一つの層を得る工程

b)モノマー又はモノマー混合物(B_m)の乳化重合により重合して、少なくとも60のガラス転移温度を有するポリマー(B1)を含む段階(B)の層を得る工程

c)モノマー又はモノマー混合物(C_m)の乳化重合により重合して、少なくとも30のガラス転移温度を有するポリマー(C1)を含む段階(C)の層を得る工程

を順次含み、

ポリマー(C1)が少なくとも100000g/molの質量平均分子量M_wを有することを特徴とする多段階プロセスである。

40

【0123】

好ましくは、工程a)、b)及びc)はその順で実施される。

【0124】

ポリマー(A1)、(B1)及び(C1)をそれぞれ含む層(A)、(B)及び(C)をそれぞれ形成するためのそれぞれのモノマー又はモノマー混合物(A_m)、(B_m)及び(C_m)は、前に定義されたものと同じである。ポリマー(A1)、(B1)、及び(C1)の特性は、それぞれ前に定義されたものと同じである。

【0125】

好ましくは、本発明に係るポリマー組成物を製造するための第一の好ましい方法は、ポ

50

リマー組成物を回収する更なる工程 d) を含む。

【 0 1 2 6 】

回収とは、水性相と固相の間の分割又は分離を意味し、後者はポリマー組成物を含む。

【 0 1 2 7 】

より好ましくは、本発明によれば、ポリマー組成物の回収は、凝固又は噴霧乾燥によって行われる。

【 0 1 2 8 】

10 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A 1) がアルキルアクリレートに由来する少なくとも 50 重量 % のポリマー単位を含み、段階 (A) が、多層構造を有するポリマー粒子の最も内側の層である場合、噴霧乾燥が、本発明に係るポリマー粉末組成物の製造方法に対する好ましい回収及び / 又は乾燥方法である。

【 0 1 2 9 】

10 未満のガラス転移温度を有するポリマー (A 1) がイソブレン又はブタジエンに由来する少なくとも 50 重量 % のポリマー単位を含み、段階 (A) が、多層構造を有するポリマー粒子の最も内側の層である場合、凝固が、本発明に係るポリマー粉末組成物の製造方法に対する好ましい回収及び / 又は乾燥方法である。

【 0 1 3 0 】

本発明に係るポリマー組成物の製造方法は、ポリマー組成物の乾燥の更なる工程 e) を場合によっては含みうる。

【 0 1 3 1 】

好ましくは、ポリマー組成物の回収の工程 d) が凝固により行われる場合、乾燥工程 e) が行われる。

【 0 1 3 2 】

好ましくは、乾燥工程 e) の後、ポリマー組成物は、3 重量 % 未満、より好ましくは 1 . 5 重量 % 未満、有利には 1 % 未満の湿度又は水を含む。

【 0 1 3 3 】

ポリマー組成物の湿度は、熱天秤で測定できる。

【 0 1 3 4 】

ポリマーの乾燥は、50 において 48 時間、組成物を加熱しながらオープン又は真空オープンで行うことができる。

【 0 1 3 5 】

ポリマー (C 1) と多段階ポリマー (M P 1) を含むポリマー組成物 (P C 1) を製造するための第二の好ましい方法に関し、これは、

a) ポリマー (C 1) と多段階ポリマー (M P 1) の混合工程、

b) 場合によっては、前工程の得られた混合物をポリマー粉末の形で回収する工程を含み、

工程 (a) におけるポリマー (C 1) 及び多段階ポリマー (M P 1) が、水性相中の分散液の形態にある。

【 0 1 3 6 】

40 ポリマー組成物 (P C 1) を製造するための第二の好ましい方法の多段階ポリマー (M P 1) は、前記第一の好ましい方法の工程 c) を実施することなく第一の好ましい方法に従って作製される。

【 0 1 3 7 】

ポリマー (C 1) の水性分散液及び多段階ポリマー (M P 1) の水性分散液の量は、得られた混合物中の固体部分のみに基づく多段階ポリマーの重量比が少なくとも 5 重量 % 、好ましくは少なくとも 10 重量 % 、より好ましくは少なくとも 20 重量 % 、有利には少なくとも 50 重量 % であるように選択される。

【 0 1 3 8 】

50 ポリマー (C 1) の水性分散液と多段階ポリマー (M P 1) の水性分散液の量は、得られた混合物中の固体部分のみに基づく多段階ポリマーの重量比が最大 99 重量 % 、好まし

くは最大 95 重量%、より好ましくは最大 90 重量%であるように選択される。

【0139】

ポリマー (C1) の水性分散液と多段階ポリマーの水性分散液の量は、得られた混合物中の固体部分のみに基づく多段階ポリマーの重量比が 5 重量%と 99 重量%の間、好ましくは 10 重量%と 95 重量%の間、より好ましくは 20 重量%と 90 重量%の間になるように選択される。

【0140】

回収工程 b) が行われない場合、ポリマー組成物 (PC1) はポリマー粒子の水性分散液として得られる。分散液の固体含有量は 10 重量%と 65 重量%の間である。

【0141】

一実施態様では、ポリマー (C1) 及び多段階ポリマー (MP1) を含むポリマー組成物を製造する方法の回収工程 b) は、任意選択的ではなく、好ましくは凝固又は噴霧乾燥によりなされる。

【0142】

ポリマー (C1) と多段階ポリマーを含むポリマー組成物 (PC1) を製造するための第二の好ましい方法のプロセスは、ポリマー組成物を乾燥させるための更なる工程 c) を任意選択的に含む。

【0143】

乾燥とは、本発明に係るポリマー組成物が 3 重量%未満の湿度、好ましくは 1.5 重量%未満の湿度、より好ましくは 1.2 重量%未満の湿度を含むことを意味する。

【0144】

湿度は、ポリマー組成物を加熱して重量損失を測定する熱天秤によって測定できる。

【0145】

ポリマー (C1) と多段階ポリマーを含むポリマー組成物を製造するための第二の好ましい方法は、好ましくはポリマー粉末を生じる。本発明のポリマー粉末は粒子の形態である。ポリマー粉末粒子は、多段階プロセスによって作製された凝集した一次ポリマー粒子とポリマー (C1) を含む。

【0146】

既に述べたように、本発明に係るポリマー組成物 (PC1) はまた、より大きなポリマー粒子：ポリマー粉末の形態でありうる。ポリマー粉末粒子は、第一の好ましい方法による多段階プロセスによって作製された凝集一次ポリマー粒子、又は第二の好ましい方法によってポリマー (C1) からなるポリマー粒子と多段階プロセスで得られた多段階ポリマー (MP1) を混合することによって作製された凝集一次ポリマー粒子を含む。

【0147】

本発明のポリマー粉末に関し、これは、 $1\mu\text{m}$ と $500\mu\text{m}$ の間の体積中央粒径 D_{50} を有する。好ましくは、ポリマー粉末の体積中央粒径は、 $10\mu\text{m}$ と $400\mu\text{m}$ の間、より好ましくは $15\mu\text{m}$ と $350\mu\text{m}$ の間、有利には $20\mu\text{m}$ と $300\mu\text{m}$ の間である。

【0148】

体積粒度分布 D_{10} は少なくとも $7\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}$ である。

【0149】

体積粒度分布 D_{90} は、最大 $500\mu\text{m}$ 、好ましくは $400\mu\text{m}$ 、より好ましくは最大 $350\mu\text{m}$ 、更により好ましくは最大 $250\mu\text{m}$ である。

【0150】

本発明は、また、衝撃改質ポリマー組成物を得るための、ポリマー中の衝撃改質剤としての本発明に係るポリマー粉末形態のポリマー組成物 (PC1) の使用に関する。好ましくは、ポリマーは、熱硬化性ポリマー又は熱可塑性ポリマー又はその前駆体である。

【0151】

本発明は、また、構造用接着剤の衝撃改質剤としての本発明に係るポリマー粉末形態のポリマー組成物 (PC1) の使用に関する。好ましくは、接着剤は、エポキシ型又は (メタ) アクリル型の熱硬化性ポリマーである。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 2 】

本発明に係る衝撃改質ポリマー組成物（ P C 2 ）に関し、これは、

i) ポリマー（ P 2 ）と

i i)

a) 1 0 未満のガラス転移温度を有するポリマー（ A 1 ）を含む一段階（ A ）

b) 少なくとも 6 0 のガラス転移温度を有するポリマー（ B 1 ）を含む一段階（ B ）

c) 少なくとも 3 0 のガラス転移温度を有するポリマー（ C 1 ）

を含むポリマー組成物（ P C 1 ）と

を含み、

ポリマー（ C 1 ）が少なくとも 1 0 0 0 0 0 g の質量平均分子量 M w を有することを特徴とする。

【 0 1 5 3 】

多段階プロセスにより又は混合することにより得られたポリマー組成物（ P C 1 ）を製造するための方法の好ましく有利な変形態様は、先に記載したものと同一である。

【 0 1 5 4 】

それぞれの段階（ A ）及び（ B ）とポリマー（ A 1 ）、（ B 1 ）及び（ C 1 ）はそれぞれ、先に記載したものと同一である。

【 0 1 5 5 】

本発明に係る衝撃改質ポリマー組成物（ P C 2 ）は、 1 重量 % と 5 0 重量 % の間のポリマー組成物（ P C 1 ）を含む。

【 0 1 5 6 】

ポリマー（ P 2 ）は、熱硬化性ポリマー又はその前駆体、又は熱可塑性ポリマーでありうる。ポリマー（ P 2 ）はまた接着剤、より好ましくは構造用接着剤でありうる。

【 0 1 5 7 】

熱硬化性ポリマーに関し、例として、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアクリル、ポリウレタン、シアノアクリレート、ビスマレイミド及びエポキシ樹脂で硬化剤により架橋されたものを挙げることができる。

【 0 1 5 8 】

熱可塑性ポリマーに関しては、（メタ）アクリルポリマー又はポリエステルを例として挙げることができる。

【 0 1 5 9 】

エポキシ樹脂ポリマーに関しては、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、トリグリシジル - p - アミノフェノール、プロモビスフェノール F ジグリシジルエーテル、 m - アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、テトラグリシジルメチレンジアニリン、（トリヒドロキシ - フェニル）メタンのトリグリシジルエーテル、フェノール - ホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジルエーテル、オルト - クレゾールノボラックのポリグリシジルエーテル、テトラフェニル - エタンのテトラグリシジルエーテルを挙げることができる。これらの樹脂の少なくとも二種の混合物もまた使用できる。

【 0 1 6 0 】

本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、 1 重量 % と 5 0 重量 % の間、好ましくは 2 重量 % と 3 0 重量 % の間、より好ましくは 5 と 2 0 % の間の、多段階プロセスにより得られるポリマーを含む。

【 0 1 6 1 】

[評価方法]

[ガラス転移温度]

ポリマーのガラス転移（ T g ）は、熱機械分析を実現できる装置で測定される。 R h e o m e t r i c s 社によって提案された R D A I I 「 R H E O M E T R I C S D Y N A M I C A N A L Y S E R 」が使用された。熱機械分析は、温度、ひずみ、又は加えられ

10

20

30

40

50

た変形に応じて、サンプルの粘弾性変化を正確に測定する。装置は、温度変化の制御されたプログラムの間、ひずみを固定して維持しながらサンプルの変形を連続的に記録する。

結果は、温度の関数として、弾性率 (G')、損失弾性率、及び $\tan \delta$ を描画することによって得られる。 T_g は、 $\tan \delta$ の導出値がゼロに等しい場合に、 $\tan \delta$ 曲線で読み取られるより高い温度値である。

【0162】

[分子量]

ポリマーの質量平均分子量 (M_w) は、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で測定される。

【0163】

10

[粒径分析]

多段階重合後の一次粒子の粒径は、Malvern製のZetasizerで測定される。

回収後のポリマー粉末の粒径は、MALVERN製のMalvern Mastersizer 3000で測定される。

重量平均粉末粒径、粒度分布、及び微粒子の比率の推定には、 $0.5 \sim 880 \mu m$ の範囲を測定する300mmレンズを備えたMalvern Mastersizer 3000装置が使用される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/068968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08F265/06	C08F279/02 C08F283/12 C08L33/08 C08L51/00
ADD.	C08L51/04	C08L51/08
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)		
C08F C08L		
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)		
EP0-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.
X	EP 0 066 382 A1 (ROHM & HAAS [US]) 8 December 1982 (1982-12-08) page 3, lines 3-12, 15-32; claim 1	1-12, 16, 17, 19-40
Y	page 4, lines 23-25 example 1; table 1	1-40
Y	----- WO 2016/102682 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 June 2016 (2016-06-30) cited in the application paragraphs [0003], [0029], [0030]	1-20, 22-40
Y	----- EP 2 465 881 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 20 June 2012 (2012-06-20) paragraphs [0004], [0008], [0029], [0030], [0080], [0083], [0096]	1-40
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
22 November 2018		04/12/2018
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 Plehiars, Mark

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/068968

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/102666 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 June 2016 (2016-06-30) cited in the application paragraphs [0019], [0022] - [2426], [0042], [0043]; example 1 -----	1-16, 18-20, 22-26
A	EP 0 265 907 A2 (MITSUBISHI RAYON CO [JP]) 4 May 1988 (1988-05-04) page 2, lines 22-26,36-49; example 1; table 1 -----	1-19, 22-40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2018/068968

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ EP2018/ 068968

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 20(completely); 1-19, 22-40(partially)

A polymer composition PC1 comprising a multistage polymer (MP1) and a polymer C1, a method of manufacturing comprising the steps of polymerisation of the layers in stages A, B and C, a polymer composition (PC2) comprising polymer P2 and a composition comprising the layers A, B and a polymer C1.

2. claims: 21(completely); 1-19, 22-40(partially)

A polymer composition PC1 comprising a multistage polymer (MP1) and a polymer C1, a method of manufacturing comprising the steps of polymerisation of the layers in stages A, B and blending the polymer MP1 with polymer C1, and a composition comprising the layers A, B and a polymer C1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/068968

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0066382	A1	08-12-1982	AT 18570 T 15-03-1986
			BR 8203207 A 17-05-1983
			CA 1167710 A 22-05-1984
			DE 3269786 D1 17-04-1986
			EP 0066382 A1 08-12-1982
			JP S581742 A 07-01-1983
			MX 161677 A 11-12-1990
			ZA 8203686 B 27-07-1983

WO 2016102682	A1	30-06-2016	BR 112017013709 A2 13-03-2018
			CN 107250185 A 13-10-2017
			EP 3237472 A1 01-11-2017
			FR 3031106 A1 01-07-2016
			JP 2018500440 A 11-01-2018
			KR 20170100601 A 04-09-2017
			SG 11201705148X A 28-07-2017
			US 2017369696 A1 28-12-2017
			WO 2016102682 A1 30-06-2016

EP 2465881	A1	20-06-2012	CN 102585102 A 18-07-2012
			EP 2465881 A1 20-06-2012
			FR 2969159 A1 22-06-2012
			JP 2012126904 A 05-07-2012
			KR 20120067316 A 25-06-2012
			MY 160558 A 15-03-2017
			SG 182098 A1 30-07-2012
			US 2012157628 A1 21-06-2012

WO 2016102666	A1	30-06-2016	BR 112017013691 A2 13-03-2018
			CN 107250260 A 13-10-2017
			EP 3237500 A1 01-11-2017
			FR 3031108 A1 01-07-2016
			JP 2018500441 A 11-01-2018
			KR 20170098913 A 30-08-2017
			SG 112017050400 A 28-07-2017
			US 2018002520 A1 04-01-2018
			WO 2016102666 A1 30-06-2016

EP 0265907	A2	04-05-1988	AU 603141 B2 08-11-1990
			CA 1309787 C 03-11-1992
			DE 3782137 D1 12-11-1992
			DE 3782137 T2 18-03-1993
			EP 0265907 A2 04-05-1988
			JP H0346497 B2 16-07-1991
			JP S63112654 A 17-05-1988
			US 4764555 A 16-08-1988

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 F 265/06 (2006.01) C 0 8 F 265/06

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 クーファン, アリーヌ

フランス国 1 2 5 1 0 バルサック, ル ブール

F ターム(参考) 4J002 AA01Y AA02Y BG06X BG07X BN12W BN16W BN21X GC00 GJ01 GL00
 GN00 GQ00 HA09
 4J026 AA45 AA67 AA68 AC15 AC32 AC34 BA27 BB07 DA04 DA16
 DB04 DB13 FA03 FA04 FA07 GA09