

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-514245

(P2025-514245A)

(43)公表日 令和7年5月2日(2025.5.2)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 265/06 (2006.01)	C 0 8 F 265/06	4 J 0 2 6
C 0 8 F 279/00 (2006.01)	C 0 8 F 279/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全58頁)

(21)出願番号	特願2024-563445(P2024-563445)	(71)出願人	319013746 レーム・ゲーエムベーハー Roehm GmbH ドイツ・64295・ダームシュタット ・ドイチェ-テレコム-アレー・9 Deutsche Telekom - Allee 9, 64295 Darmstadt, Germany
(86)(22)出願日	令和5年4月25日(2023.4.25)	(74)代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
(85)翻訳文提出日	令和6年12月23日(2024.12.23)	(74)代理人	100098501 弁理士 森田 拓
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/060785	(74)代理人	100116403 弁理士 前川 純一
(87)国際公開番号	WO2023/208918		
(87)国際公開日	令和5年11月2日(2023.11.2)		
(31)優先権主張番号	22170493.5		
(32)優先日	令和4年4月28日(2022.4.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,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)		

最終頁に続く

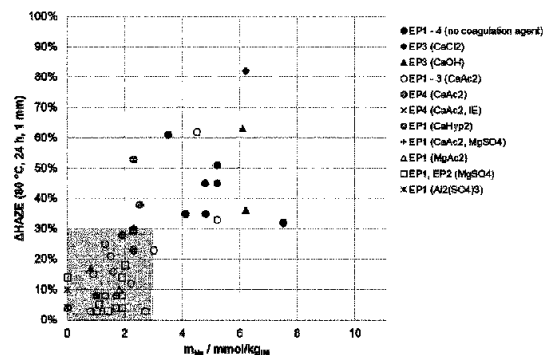
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改善された光学特性を有するポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤およびその製造方法

(57)【要約】

本発明は、例えばアルカリ土類金属、亜鉛およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の多価金属イオンと、規定量のアルカリ金属イオンを含む、少なくとも1種の多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーを含むポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤を対象とし、衝撃改質剤またはその製造された成形組成物は、改善された光学特性、特に熱水貯蔵後の高い透明性を有する。衝撃改質剤は、衝撃改質剤の固形分に対して3.0 mmol/kg以下のアルカリ金属イオンを含み、1.3以下のアルカリイオン対多価金属イオンのモル比を示す。

Fig. 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 種の多相アルキル（メタ）アクリレート乳化ポリマーを含む、ポリ（メタ）アクリレート衝撃改質剤であって、少なくとも 1 種の多価金属イオンと、前記衝撃改質剤の固形分に対して  $3.0 \text{ mmol} / \text{kg}$  以下のアルカリ金属イオンとを含み、アルカリイオン対多価金属イオンのモル比が 1.3 以下である、ポリ（メタ）アクリレート衝撃改質剤。

## 【請求項 2】

多価金属イオン対アルカリイオンのモル比が、0.8 以上、好ましくは 0.9 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリ（メタ）アクリレート衝撃改質剤。

10

## 【請求項 3】

前記衝撃改質剤の固形分に対して、 $0.5 \text{ mmol} / \text{kg}$  以上の多価金属イオンを含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポリ（メタ）アクリレート衝撃改質剤。

## 【請求項 4】

前記衝撃改質剤の固形分に対して  $0 \sim 3.0 \text{ mmol} / \text{kg}$  のアルカリ金属イオンと、前記衝撃改質剤の固形分に対して  $0.5 \sim 20.0 \text{ mmol} / \text{kg}$  の多価金属イオンとを含むことを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のポリ（メタ）アクリレート衝撃改質剤。

## 【請求項 5】

前記アルカリ金属イオンがナトリウムおよびカリウムから選択され、前記多価金属イオンが、アルカリ土類金属、亜鉛、カルシウム、マグネシウムおよびアルミニウムイオンから選択されることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のポリ（メタ）アクリレート衝撃改質剤。

20

## 【請求項 6】

前記多相アルキル（メタ）アクリレート乳化ポリマーが、乳化重合によって得られ、コアと、少なくとも 1 つ、好ましくは 1 つまたは 2 つのシェルとを含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のポリ（メタ）アクリレート衝撃改質剤。

## 【請求項 7】

前記多相アルキル（メタ）アクリレート乳化ポリマーが、  
 少なくとも 10 重量%、好ましくは少なくとも 20 重量%の少なくとも 1 種の  $C_{1 \sim C_{10}}$  アルキルメタクリレート、  
 5 ~ 80 重量%、好ましくは 20 ~ 80 重量%の少なくとも 1 種の  $C_{1 \sim C_{10}}$  アルキルアクリレートまたは少なくとも 1 種の共役ジエン、  
 0 ~ 2 重量%、好ましくは 0.1 ~ 2 重量%の少なくとも 1 種の架橋性モノマー、  
 0 ~ 15 重量%、好ましくは 0.5 ~ 10 重量%の場合によるさらなるモノマー、好ましくはビニル芳香族モノマー  
 を含むことを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のポリ（メタ）アクリレート衝撃改質剤。

30

## 【請求項 8】

前記多相アルキル（メタ）アクリレート乳化ポリマーが、  
 A 1) 前記乳化ポリマー全体に対して 10 ~ 95 重量%の、 $-10$  未満のガラス転移温度  $T_g$  を有し、  
 A 1.1) A 1 に対して 50 ~ 99.5 重量%の少なくとも 1 種の  $C_{1 \sim C_{10}}$  アルキルアクリレート、好ましくは  $n$ -ブチルアクリレート、  
 A 1.2) A 1 に対して 0.5 ~ 5 重量%の、2 つ以上のエチレン性不飽和基を有する少なくとも 1 種の架橋性モノマー、および  
 A 1.3) A 1 に対して 0 ~ 10 重量%の、少なくとも 1 種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー  
 から構築される、軟質エラストマーコア A 1 と、  
 B 1) 前記乳化ポリマー全体に対して 5 ~ 90 重量%の、 $70$  超のガラス転移温度  $T$

40

50

$T_g$ を有し、

B 1 . 1 ) B 1 に対して 8 0 ~ 1 0 0 重量%の少なくとも1種の  $C_1 \sim C_6$  アルキルメタクリレート、好ましくはメチルメタクリレート、および

B 1 . 2 ) B 1 に対して 0 ~ 2 0 重量%の少なくとも1種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー

から構築される硬質シェル B 1 と

を含む、コア-シェル乳化ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤。

【請求項 9】

前記多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーが、

A 2 ) 前記乳化ポリマー全体に対して 5 ~ 4 0 重量%の、5 0 超のガラス転移温度  $T_g$  を有し、

A 2 . 1 ) A 2 に対して 8 0 ~ 1 0 0 重量%の少なくとも1種の  $C_1 \sim C_6$  アルキルメタクリレート、好ましくはメチルメタクリレート、

A 2 . 2 ) A 2 に対して 0 ~ 2 0 重量%の少なくとも1種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー、および

A 2 . 3 ) A 1 に対して 0 ~ 5 重量%の、2つ以上のエチレン性不飽和基を有する少なくとも1種の架橋性モノマー

から構築される硬質非エラストマーコア A 2 と、

B 2 ) 前記乳化ポリマー全体に対して 2 0 ~ 7 5 重量%の、0 未満のガラス転移温度  $T_g$  を有し、

B 2 . 1 ) B 2 に対して 4 5 ~ 9 9 . 5 重量%の少なくとも1種の  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルアクリレート、好ましくは *n*-ブチルアクリレート、

B 2 . 2 ) B 2 に対して 0 . 5 ~ 5 重量%の、2つ以上のエチレン性不飽和基を有する少なくとも1種の架橋性モノマー、および

B 2 . 3 ) B 2 に対して 0 ~ 5 0 重量%の少なくとも1種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー、好ましくは芳香族基を有するモノマー

から構築される軟質エラストマー中間シェル B 2 と、

C 2 ) 前記乳化ポリマー全体に対して 1 5 ~ 6 0 重量%の、5 0 超のガラス転移温度  $T_g$  を有し、

C 2 . 1 ) C 2 に対して 8 0 ~ 1 0 0 重量%、好ましくは 9 0 ~ 1 0 0 重量%の少なくとも1種の  $C_1 \sim C_6$  アルキルメタクリレート、好ましくはメチルメタクリレート、および

C 2 . 2 ) C 2 に対して 0 ~ 2 0 重量%、好ましくは 0 ~ 1 0 重量%の少なくとも1種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー

から構築される硬質外側シェル C 2 と

を含む、コア-シェル-シェル乳化ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤。

【請求項 1 0】

( i ) 乳化重合による、少なくとも1種の多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーの調製工程であって、前記多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーがラテックスの形態で得られる、調製工程、

( i i ) 工程 ( i ) で得られる前記ラテックスの凝固および脱水、好ましくは機械的脱水工程であって、前記凝固が物理的凝固によって行われ、脱水されたアルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーが得られ、脱水された前記アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーが、前記アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーの固形分に対して、3 . 0 m m o l / k g 以下、好ましくは 2 . 5 m m o l / k g 以下のアルカリ金属イオンを含み、脱水された前記アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマー中のアルカリイオン対多価金属イオンのモル比が、1 . 3 以下、好ましくは 1 . 2 以下である、凝固および脱水、好ましくは機械的脱水工程

10

20

30

40

50

を包含し、

少なくとも1種の多価金属イオンの塩を含む凝固剤が、凝固前および/または凝固中に前記乳化ポリマーに添加される、

少なくとも1種の多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーを含む、請求項1から9のいずれか一項に記載のポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤の製造方法。

【請求項11】

工程(i i)で得られる脱水された前記アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーが、前記乳化ポリマーの固形分に対して0~3.0mmol/kgのアルカリ金属イオンと、前記乳化ポリマーの固形分に対して0.5~20.0mmol/kgの多価金属イオンとを含むことを特徴とする、請求項10に記載の方法。

10

【請求項12】

前記凝固剤が、アルカリ土類金属、亜鉛、カルシウム、マグネシウムおよびアルミニウムから選択される少なくとも1種の多価金属イオンの塩の水溶液であることを特徴とする、請求項10または11に記載の方法。

【請求項13】

工程(i i)において、前記凝固が凍結凝固によって行われ、凝固した前記乳化ポリマーの前記機械的脱水が遠心分離によって行われ、脱水された前記乳化ポリマーの含水量が、脱水された前記乳化ポリマーに対して5~40重量%、好ましくは7~30重量%の範囲内であり、

(i i i)場合により、脱水された前記アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーを洗浄すること、

20

(i v)工程(i i)または(i i i)で得られる脱水された前記アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーを乾燥させることを含み、前記ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤が、ポリマー粉末として得られることを特徴とする、請求項10から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

工程(i i)において、前記凝固および前記機械的脱水が熱剪断凝固によって行われ、工程(i)で得られる前記ラテックスが、少なくとも1つの凝固ゾーン、少なくとも1つの脱水ゾーンおよび少なくとも1つの脱気ゾーンを含む押出ラインに導入され、前記ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤が、ポリマー顆粒として得られることを特徴とする、請求項10から12のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項15】

熱可塑性成形組成物であって、

前記成形組成物全体に対して1~100重量%、好ましくは5~100重量%の、請求項1から9のいずれか一項に記載の少なくとも1種のポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤と、

前記成形組成物全体に対して0~99重量%、好ましくは0~95重量%の、少なくとも1種の熱可塑性(メタ)アクリレートポリマー、好ましくはポリ(メチルメタクリレート)と、

前記成形組成物全体に対して0~50重量%、好ましくは0~10重量%の、1種もしくは複数の添加剤および/または1種もしくは複数の追加のポリマー成分と

40

を含む、熱可塑性成形組成物。

【請求項16】

x i)前記熱可塑性成形組成物全体に対して1~100重量%、好ましくは5~100重量%の、請求項1から9のいずれか一項に記載の少なくとも1種のポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤、前記熱可塑性成形組成物全体に対して0~99重量%、好ましくは0~95重量%の少なくとも1種の熱可塑性(メタ)アクリレートポリマー、ならびに場合により0~50重量%、好ましくは0~10重量%のもう1種の添加剤および/または1種もしくは複数の追加のポリマー成分を混合することと、

x i i)工程x i)で得られる混合物の溶融混練と

50

を含む、請求項 15 に記載の熱可塑性成形組成物の製造方法。

【請求項 17】

請求項 15 に記載の熱可塑性成形組成物から製造される、成形品または半製品。

【請求項 18】

前記成形品または半製品全体に対して、最大 50 重量%、好ましくは 0.0001 重量% ~ 50 重量% の、染料、顔料、有機散乱粒子および無機散乱粒子から選択される少なくとも 1 種の添加剤

を含むことを特徴とする、請求項 17 に記載の成形品または半製品。

【請求項 19】

A S T M D 1 0 0 3 - 1 3 に従って、80 で 24 時間水貯蔵した後に決定して、1 mm の材料厚さに対して、25.0% 以下、好ましくは 20.0% 以下のヘイズ値を有することを特徴とする、請求項 17 または 18 に記載の成形品または半製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばアルカリ土類金属、亜鉛およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の多価金属イオンと、規定量のアルカリ金属イオンとを含む、少なくとも 1 種の多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーを含むポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤を対象とし、衝撃改質剤またはその製造された成形組成物は、改善された光学特性、特に熱水貯蔵後の高い透明性を有する。衝撃改質剤は、衝撃改質剤の固形分に対して 3.0 mmol/kg 以下のアルカリ金属イオンを含み、1.3 以下のアルカリイオン対多価金属イオンのモル比を示す。

【0002】

さらに、本発明は、乳化重合による少なくとも 1 種の多相アルキル(メタ)アクリレートポリマーの調製、得られたラテックスの凝固および機械的脱水を含む、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤の製造方法であって、脱水されたアルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマー中の、典型的には凝固剤および他の助剤に由来する、アルカリイオンおよび多価金属イオンの量が制御される、製造方法を対象とする。

【0003】

本発明はまた、良好な光学特性、特に熱水貯蔵後の高い透明性を含む、改善された特性のプロファイルを有する衝撃改質成形組成物、特に衝撃改質ポリ(メチルメタクリレート)(P M M A)組成物に関する。成形組成物は、好ましくは、成形品および半製品、例えばフィルムおよびシート、特に透明な物品および半製品、または良好な光学的外観を有する製品を製造するために使用される。

【0004】

背景技術

成形組成物、特にポリ(メタ)アクリレート成形組成物などの比較的脆い合成樹脂の耐衝撃性は、適切な量のいわゆる衝撃改質剤を組み込むことによって、改善できることが知られている。コア、コア-シェル、またはコア-シェル-シェル粒子として知られる、乳化重合によって製造された衝撃改質剤を使用することは、業界で確立された慣行となっている。これらは、一般に、例えばコアとして、またはコアにグラフトされた中間シェルとしてのエラストマー相と、典型的にはマトリックスポリマーへの衝撃改質剤粒子の良好な組込みを確実にする、硬質外相とを含む。そのような多相乳化ポリマーおよびそれらの調製は、例えば国際公開第 2004/056893 号パンフレットに記載されている。

【0005】

典型的には、乳化グラフト重合によって製造されるこのような衝撃改質剤は、水性ポリマー分散液(ラテックス)として得られ、乳化ポリマーの凝固および分離によって後処理される必要がある。ポリマーラテックスの凝固(沈殿とも呼ばれる)のいくつかの方法が周知であり、先行技術に記載されている。

【0006】

10

20

30

40

50

一般に、本発明のポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤などの乳化ポリマーは、剪断凝固、熱剪断凝固、噴霧乾燥、凍結凝固もしくは圧力凝固プロセスなどの公知の物理的凝固プロセスによって、または電解質、特に多価カチオン、例えばアルカリ土類金属塩、アルミニウム塩もしくは亜鉛塩、もしくは無機酸もしくは有機酸の添加を含む化学的凝固プロセスによって、凝固させることができることが記載されている。

【0007】

例えば、連続または半連続凍結凝固による水性ポリマー分散液の凝固およびその後の、例えば遠心分離工程を使用した機械的脱水が、国際公開第2015/074883号パンフレットに記載されている。押出機ラインにおける熱剪断凝固による乳化ポリマーの凝固および脱水は、例えば、国際公開第02/184539号パンフレット、欧州特許第0683028号明細書および欧州特許第0187715号明細書に記載されている。欧州特許第0467288号明細書には、アクリル系ポリマー凍結凝固材料を含むアクリル系成形製品が、噴霧乾燥によって、または塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウムもしくは硫酸などの一般的な化学凝固剤を使用して得られる凝固材料と比較して、より良好な押出安定性を示すことが記載されている。

10

【0008】

多くの場合、特に押出機系における乳化ポリマーの凝固および脱水のプロセスは、分離された水相がしばしば望ましくない高いポリマー濃度を有するという問題を抱えている。これは、廃水処理中の浄化プラントへの高い負荷(化学的酸素要求量(COD値))およびポリマー生成物の損失につながるため、特に不利になる。したがって、分離された水相および廃水中のポリマー濃度の低下をもたらす、改善された方法を提供する必要がある。

20

【0009】

乳化ポリマーを凝固させるための別の一般的な方法は、乳化ポリマー(ラテックス)を、金属塩の水溶液、特に二価もしくは三価の金属イオン、および/または硫酸、酢酸、リン酸などの酸からしばしば選択される凝固剤と混合することである。例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、亜鉛塩またはアルミニウム塩、例えば硫酸マグネシウム、塩化カルシウムおよび塩化アルミニウムの水溶液が、凝固剤として使用される。

【0010】

文献特開平03-247603号公報には、ラテックスと従来の凝固剤とが共回転二軸スクルー混練機で混合される、グラフトポリマーのラテックスを凝固させるプロセスが記載されている。凝固剤は、例えば、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、いくつかの炭酸塩、アルミニウム塩および酸から選択され得る。凝固剤は、ポリマーラテックスの固形分に対して、0.05~50重量%の量でプロセスに添加されてもよい。ラテックスポリマーは、例えば、メチルメタクリレートをグラフトされた、ブチルアクリレートのグラフトコポリマーであり得る。脱水グラフトポリマー中のアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンの量は、特開平03-247603号公報には記載されていない。

30

【0011】

文献特開2000-119476号公報には、凝固剤を使用して乳化ポリマーラテックスを凝固させて得られるアクリル系多層構造ポリマーであって、凝固剤由来のカチオンの残存量が200ppm以下である、アクリル系多層構造ポリマーが記載されている。凝固剤は、典型的には、硫酸マグネシウム、塩化カルシウムおよび硫酸アルミニウムから選択されるものである。典型的には、凝固は、乳化ポリマーラテックスを、硫酸マグネシウム、塩化カルシウムまたは硫酸アルミニウムの水溶液と混合することによって行われる。アクリル系多層構造ポリマーは、メタクリレートエステル単位を含む硬質の外層と、アクリレートエステル単位を含む軟質の内層とから構成される。アクリル系多層構造ポリマーの乳化重合には、公知のアニオン性界面活性剤、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムを使用することができる。特開2000-119476号公報には、所望の量のマグネシウムイオ

40

50

ンまたはカルシウムイオンが得られるまで、凝固したポリマーを洗浄することが記載されている。脱水グラフトポリマー中のアルカリ金属イオンの量、またはアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンとの比は、特開2000-119476号公報には記載されていない。

#### 【0012】

文献特開2005-171141号公報には、改質剤、フィルムまたは成形材料に適した多層構造ポリマーを含有する、脱水挙動が改善されたラテックスが記載されている。特開2005-171141号公報のラテックスは、35～42重量%の固形分を有し、ラテックス中の多層ポリマー粒子は、0.100～0.770 $\mu\text{m}$ の質量平均粒径を示す。さらに、特開2005-171141号公報には、ラテックスから多層ポリマーを凝固および被覆する方法であって、ラテックスを硫酸、塩酸、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、ギ酸カルシウムおよび酢酸カルシウムなどの凝固剤の水溶液と接触させることによって凝固を行う、方法が記載されている。さらに、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む緩衝剤の添加が記載されている。例えば、凝固剤として酢酸カルシウムが、多層ポリマーラテックスの固形分100質量部に対して、1.0～4.0質量%の量で添加される。スケール（すなわち、炭酸カルシウム堆積物）の形成は、多層ポリマーラテックスを150 $\mu\text{m}$ の金属メッシュに通して濾過し、重合反応器の内壁からスケールを収集することによって決定される。脱水ポリマー中または最終ポリマー生成物中のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の量は、特開2005-171141号公報に記載されていない。

10

#### 【0013】

文献欧州特許第0187715号明細書には、水性ポリマーラテックスを、水溶性、非求核性、非酸化性アルカリ土類金属および/または亜鉛塩の水溶液と接触させ、凝固したポリマーを回収することによる、水性ポリマーラテックスを凝固させる方法が記載されている。凝固剤は、ラテックスポリマー固体の重量に対して、5重量%という0.05の有効量で使用される。凝固剤としては、例えば、酢酸カルシウム、次亜リン酸カルシウムが使用される。例えば、ポリマーラテックスを、凝固ゾーン、脱水ゾーンおよび揮発分除去ゾーンを包含する押出機内で、凝固剤と接触させる。欧州特許第0187715号明細書のプロセスによって、水ヘイズ値、黄色度指数および光透過率が改善されるはずであることが記載されている。脱水ポリマー中または最終ポリマー生成物中のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の量は、欧州特許第0187715号明細書に記載されていない。

20

30

#### 【0014】

文献欧州特許第0465049号明細書には、ポリ（メチルメタクリレート）と、アルキルアクリレートポリマーステージおよびアルキルメタクリレートポリマーシェルを有する不均一コア/シェルポリマーとのブレンドが記載されており、ここで、ポリマーブレンドの色は、コア/シェルポリマーがリン含有還元剤で処理される場合に改善されるはずである。特に、欧州特許第0465049号明細書は、凍結乾燥または噴霧乾燥による凝固前の乳化ポリマーへの、次亜リン酸ナトリウムまたは次亜リン酸カルシウムの添加を開示している。例えば、次亜リン酸塩還元剤は、固体/固体基準で計算して0.025～0.10%の量で添加される。しかしながら、脱水ポリマー中または最終的な衝撃改質剤中のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の量は、これらの例に記載されていない。さらに、欧州特許第0465049号明細書には、PMMAマトリックスポリマー、衝撃改質剤粉末、および次亜リン酸ナトリウムの乾燥ブレンドが記載されており、ここで、次亜リン酸ナトリウム（ $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ）の量は、ポリマーブレンド（マトリックスポリマー/衝撃改質剤 = 1 : 1）に対して50～200ppmである。

40

#### 【0015】

文献欧州特許出願公開第2189497（A1）号明細書は、多段コポリマーと、特に多段コポリマーラテックスの凝固のために添加された多価カチオンのリン酸塩と、乾燥多段コポリマーに対するリンとして計算して、100ppm以上のアルカリ性リン酸塩とを含むポリマー組成物に関する。特に、欧州特許出願公開第2189497（A1）号明細書には、架橋ブタジエン/スチレンコアを有する多段グラフトコポリマーの調製および凝

50

固が記載されており、凝固し、洗浄された多段グラフトコポリマーは、リン酸水素二ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) で処理され、リン酸水素二ナトリウムがカルシウムイオンに対して過剰に添加されているため、塩化カルシウムが残存せず、すべてのカルシウムイオンがリン酸カルシウムの形態で存在する。前記処理の後、多段グラフトコポリマーを乾燥させ、衝撃改質剤としてポリカーボネート成形組成物中に5重量%の量で組み込む。結果として、前記多段コポリマーは大量のナトリウムイオンを含む。

#### 【0016】

文献欧州特許出願公開第3747914(A1)号明細書には、そのバルク密度、粒径を特徴とし、アルカリおよびアルカリ土類金属の量  $N$  ( $\text{mmol/kg}$ ) が、凝固物のアセトン可溶分のガラス転移温度  $T_g$  ( )、ならびにアルカリおよびアルカリ土類金属の原子価  $a$  に基づいて、式  $(N/a) * (120 - T_g) / 100$  によって定義される、多層アクリル系ポリマー凝固物が記載されている。D1の多層アクリル系ポリマー凝固物は、優れた透明性、熱水白化および応力白化に対する耐性を示すであろう。

10

#### 【0017】

文献欧州特許第2942360号明細書には、乳化剤としてリン酸エステルを使用した乳化重合によって生成するポリマーラテックスを凝固させることによって得られる熱可塑性樹脂粉末であって、樹脂中の遊離酸の含有量が500ppm以下である、熱可塑性樹脂粉末が記載されている。欧州特許第2942360号明細書には、熱可塑性樹脂粉末中に多価金属イオンが存在すると、熱可塑性樹脂粉末の流動性が低下するため、凝固剤の量は可能な限り少なくすべきであることが記載されている。熱可塑性樹脂粉末は、50ppm未満のカルシウム、好ましくは合計で50ppm未満のカルシウムおよびマグネシウム、ならびに60~300ppmのアルミニウム、ならびに50ppm超のリンを含むと記載されている。例えば、硫酸アルミニウムまたは硫酸が凝固剤として使用される。アルカリ金属イオンの量は、欧州特許第2942360号明細書では論じられていない。

20

#### 【0018】

文献英国特許出願公開第2226324(A)号明細書には、メチルメタクリレートで作製された10~90%の硬質相と、硬質相中に分布しており、例えば架橋ブチルアクリレートポリマーで作製された1~90%の粘性相とを含む、透明な粘性成形組成物であって、0.05重量%以下の水溶性成分を含む、成形組成物が記載されている。水相は、特に水分の影響下で、永久的な透明性を確保するために、0.05重量%以下の水溶性成分が組成物中に残存する程度まで、凝固物から液体形態で分離されることが記載されている。

30

#### 【0019】

文献国際公開第2013/160029号パンフレットには、少なくとも、乳化重合によって生成したグラフトポリマーB1、ならびに場合により、熱可塑性ポリマーA、ゴムを含まないビニル(コ)ポリマー、および他のポリマーまたはポリマー添加剤を含有するポリマー組成物が記載されている。乳化グラフトコポリマーは、塩基性媒体中で少なくとも1種のアルカリ土類金属塩によって沈殿し、少なくとも0.10かつ最大1.0のモル比  $\text{Na}/(\text{Mg} + \text{Ca})$  で、少なくとも1種のナトリウム塩および少なくとも1種のアルカリ土類金属塩を含む。前記乳化グラフトコポリマーB1から調製された成形体は、高温多湿条件下での貯蔵後に、改善された表面品質を有するはずであると記載されている。国際公開第2013/160029号パンフレットは、凝固剤に由来するアルカリ土類金属塩の量を減少させ、必要に応じて、乳化重合および/または凝固プロセス中にナトリウム塩、例えばリン酸ナトリウムを添加することによって、ナトリウムの量を増加させることを教示している。国際公開第2013/160029号パンフレットの実施例は、50重量%のアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン(ABS)乳化グラフトコポリマー、および熱可塑性スチレン/アクリロニトリルコポリマー(SAN)のプレコンパウンドを開示しており、ABS乳化グラフトコポリマーは、130または100ppmの量のカリウムイオンおよび35または110ppmの量のナトリウムイオンを含む。国際公開第2013/160029号パンフレットには、3mmol/kg未満のアルカリ金属イオン含

40

50

有量を有する乳化グラフトコポリマーは記載されていない。

#### 【0020】

衝撃改質P M M A成形組成物の特に重要な特性は、高靱性（耐衝撃性、ノッチ付き耐衝撃性）、高弾性（弾性率）、ならびに良好な加工性（熱可塑性流動性、M V R）、ならびに良好な耐候性および耐熱性などの有利な機械的特性である。さらに、P M M A成形組成物および物品に課せられる基本的な要件は、高温または熱水への曝露後でさえ、工学的に透明であることである。一般に、光学的に透明であると考えられる製品は、標準A S T M D 1 0 0 3（2 0 1 3）に従って1 m mの厚さを有する試験片に対して2 3 で測定される、B Y K Gardner Hazegard-plusヘイズメーターによって測定して、ヘイズ値が1 5 . 0 %以下、特に1 0 . 0 %未満、非常に特定のには6 . 0 %未満の製品である。

10

#### 【0021】

多くの場合、衝撃改質P M M A成形組成物およびそれから作製された物品は、熱水中での貯蔵後、特に8 0 の水中で1 0 ~ 2 4時間後に、透明性の低下を示し、乳白色になることが問題である。したがって、熱水貯蔵後に、ヘイズの低減および高い光透過率を示す衝撃改質P M M A成形組成物を提供することが、大いに必要とされている。

#### 【0022】

##### 発明の概要

本発明の1つの目的は、光学特性が改善された、特に高い透明性および高い透過率を有する、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤、ならびにポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤を含む成形組成物、成形品および半製品、例えばフィルムおよびシートを提供することである。特に、衝撃改質剤は、標準A S T M D 1 0 0 3（2 0 1 3）に従って1 m mの厚さを有する試験片に対して2 3 で測定して、特に7 0 および8 0 での熱水貯蔵後に、先行技術の改質剤と比較してより低いヘイズ値を生じるべきである。さらに、衝撃改質剤は、7 0 ~ 8 0 で、例えば4 ~ 2 4時間の熱水貯蔵後であっても、高い光透過率値を示すべきである。特に、例えば4 ~ 2 4時間にわたる、7 0 での熱水貯蔵後、好ましくは8 0 での熱水貯蔵後に、3 0 %未満、好ましくは2 0 %未満のA S T M 1 0 0 3 - 1 3ヘイズを有する半製品、好ましくは透明半製品を得ることが、本発明の目的である。

20

#### 【0023】

本発明の別の目的は、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤および/または衝撃改質ポリマー組成物を製造するための、費用効果が高く容易なプロセスを提供することである。特に、本発明の目的は、水相からのポリマーの分離を促進および最適化することであり、脱水からの廃水中のポリマー含有量が減少する。

30

#### 【0024】

##### 課題を解決するための手段

驚くべきことに、衝撃改質剤中のアルカリイオンの量を、特に凝固および脱水後に、乾燥衝撃改質剤に対して、約3 . 0 m m o l / k gという臨界値以下、好ましくは2 . 5 m m o l / k g以下、より好ましくは2 . 0 m m o l / k g未満に減少させ、同時に、アルカリイオン対多価金属イオン、好ましくはアルカリ土類金属、亜鉛およびアルミニウムから選択される多価金属イオンのモル比が、1 . 3以下、好ましくは1 . 2以下に調整される場合、衝撃改質剤またはそれから作製された透明物品の熱水貯蔵後のヘイズが減少することが見出された。さらに、典型的には、本発明の衝撃改質剤またはそれを含む試験片は、熱水貯蔵後であっても高い光透過率値を示す。

40

#### 【0025】

典型的には、前記アルカリ金属イオンは、乳化重合に使用される乳化剤、開始剤および緩衝剤などの添加剤から生じる。一般に、凝固したポリマー中の塩含有量は、洗浄および/またはより高度の脱水によって減少させることができる。これに関連して、驚くべきことに、凝固後ではなく、凝固前または凝固中に、アルカリ土類金属塩（例えば、酢酸カルシウムもしくは水酸化カルシウム）またはアルミニウム塩などの多価金属イオン塩を添加

50

することによって、そのような所望の少量のアルカリ金属イオンを得ることができることを見出された。特に、規定の最大量のアルカリ金属イオンと、典型的には乳化ポリマーの凝固前に添加される最小量の多価金属イオン、例えばアルカリ土類金属イオンまたはアルミニウムイオンとの組合せが、衝撃改質剤の熱水貯蔵安定性を改善することが見出された。さらに、 $0.5 \text{ mmol/kg}$ 以上、好ましくは $2.0 \text{ mmol/kg}$ という好ましい最小量の多価金属イオンが有利である。

【0026】

さらに、脱水されたポリマー中のアルカリ金属イオンの特定の値、およびアルカリイオン対多価金属イオンのモル比が満たされると、分離された水相によって形成される廃水中のポリマーの量が、著しく減少することが見出された。

10

【0027】

発明を実施するための形態

本発明は、少なくとも1種の多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマー(以下、乳化ポリマーとも呼ばれる)を含む(好ましくは本質的にそれらからなる)ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤(以下、衝撃改質剤とも呼ばれる)であって、少なくとも1種の多価金属イオンと、衝撃改質剤の固形分に対して、 $3.0 \text{ mmol/kg}$ 以下、好ましくは $2.5 \text{ mmol/kg}$ 以下、より好ましくは $2.0 \text{ mmol/kg}$ 以下のアルカリ金属イオンとを含み、アルカリイオン対多価金属イオン、好ましくはアルカリ土類金属、亜鉛およびアルミニウムから選択される多価金属イオンの(ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤中の)モル比が、 $1.3$ 以下、好ましくは $1.2$ 以下である、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤を対象とする。

20

【0028】

典型的には、本発明の衝撃改質剤に含まれる金属イオンは、多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーの乳化重合プロセスにおいて使用される助剤、例えば、開始剤、界面活性剤および緩衝塩から生じる。典型的には、衝撃改質剤中の金属イオンのかなりの量は、水性ラテックス分散液からの乳化ポリマーの単離に使用される、凝固剤から生じる。さらに、金属イオンは、衝撃改質剤に添加される安定剤などの添加剤から生じ得る。特に、本発明の衝撃改質剤に含まれるアルカリ金属イオンは、乳化重合に使用される開始剤および/または界面活性剤から生じる。特に、本発明の衝撃改質剤に含まれる多価イオン、例えばアルカリ土類金属イオンは、凝固前に添加される少なくとも1種の多価金属イオンの塩、例えばアルカリ土類金属塩を含む凝固剤から生じる。

30

【0029】

「多価金属」または「多価金属イオン」という用語は、2つ以上、好ましくは2つまたは3つのイオン電荷を有する金属イオンを対象とする。好ましくは、多価金属イオンは、IUPAC第2族(アルカリ土類金属)およびIUPAC第8~14族の金属から選択することができ、より好ましくは、IUPAC第2族(アルカリ土類金属)、IUPAC第12族(亜鉛族)およびIUPAC第13族(ホウ素族)の金属から選択することができる。

【0030】

「アルカリ金属」または「アルカリ金属イオン」という用語は、元素周期表のIUPAC第1族の元素、特にリチウム(Li)、ナトリウム(Na)およびカリウム(K)を含む。「アルカリ土類金属」または「アルカリ土類金属イオン」という用語は、元素周期表のIUPAC第2族の元素、特にマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)を含む。

40

【0031】

本明細書で使用される「(メタ)アクリレート」という用語は、メタクリレート、アクリレートおよびそれらの混合物を包含することを意味する。

【0032】

「アルキル(メタ)アクリレートポリマー」という用語は、少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも50重量%のアルキル(メタ

50

) アクリレートモノマー単位を含むポリマーを意味し、アルキル(メタ)アクリレートモノマーと、1種または複数の他の共重合性モノマーとのコポリマーを含む。

【0033】

「アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマー」という用語は、少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも50重量%のアルキル(メタ)アクリレートモノマー単位を外側シェルに含む多相乳化ポリマーを意味し、外側シェルは、アルキル(メタ)アクリレートモノマーと、1種または複数の他の共重合性モノマー、例えばスチレンとのコポリマーを含み得る。

【0034】

「水性」または「水溶液」という用語は、媒体または溶媒が水からなるか、または水を主成分として含むことを意味する。例えば、極性水混和性共溶媒、例えばアルコールが、媒体または溶媒に含まれ得る。 10

【0035】

本発明に関連して使用される「ラテックス」という用語は、水相に分散し、好ましくは1種または複数の界面活性剤によって安定化され、従来の重合技術、好ましくは乳化重合によって調製される水不溶性ポリマーを意味する。

【0036】

別途定義されない場合、ppmという用語は、本発明によればmg/kgを意味する。例えば、ppmという用語は、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤の固形分に対するmg/kgを意味する。 20

【0037】

乳化ポリマー中または衝撃改質剤中の金属イオン、例えばアルカリ金属および多価金属イオン、例えばアルカリ土類金属の含有量は、典型的には、ポリマー試料の化学的消化後、例えば硝酸中でのポリマー試料のマイクロ波支援消化後に、原子発光分光法によって決定される。アルカリ金属および多価金属、例えばアルカリ土類金属またはアルミニウムの量は、典型的には、それぞれの分析方法の検出限界を考慮して与えられる。例えば、0重量%または0mmol/kgで与えられる量は、それぞれの分析方法の検出限界未満であると理解される。

【0038】

好ましくは、少なくとも1種の高価金属イオンは、IUPAC第2族(アルカリ土類金属)、IUPAC第12族(亜鉛族)およびIUPAC第13族(ホウ素族)からの金属イオンから選択される。より好ましくは、高価金属イオンは、アルカリ土類金属、好ましくはマグネシウム(Mg)および/またはカルシウム(Ca)、ならびにIUPAC第13族の金属、好ましくはアルミニウムから選択される。最も好ましくは、高価金属イオンは、アルカリ土類金属、亜鉛(Zn)およびアルミニウム(Al)から選択される。さらに好ましい実施形態では、少なくとも1種の高価は、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)およびアルミニウム(Al)から、より好ましくはマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)およびアルミニウム(Al)から選択される。 30

【0039】

好ましい実施形態では、アルカリ金属イオンはナトリウムイオンおよびカリウムイオンから選択され、少なくとも1種の高価イオンはアルカリ土類金属、アルミニウムおよび亜鉛から選択され、より好ましくはカルシウム、マグネシウムおよびアルミニウムから選択される。 40

【0040】

特に、アルカリ金属イオンの量は、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤中に存在するすべてのアルカリ金属イオンの合計を対象とする。特に、高価金属イオン、例えばアルカリ土類金属イオンおよび/またはアルミニウムイオンの量は、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤中に存在するすべての高価金属イオン、例えばアルカリ土類金属イオンおよび/またはアルミニウムイオンの合計を対象とする。好ましくは、アルカリ金属イオンはナトリウムイオンおよび/またはカリウムイオンであり、アルカリ金属イオンの量はナトリ 50

ウムイオンおよびカリウムイオンの合計を対象とする。好ましくは、多価金属イオンは、マグネシウムイオン、カルシウムイオンおよび/またはアルミニウムイオンであり、多価金属イオンの量は、マグネシウムイオン、カルシウムイオンおよびアルミニウムイオンの合計を対象とする。

【0041】

少なくとも1種のアルカリ金属イオンおよび少なくとも1種の多価金属イオン、例えばアルカリ土類金属イオンまたはアルミニウムイオンは、固体塩、または水相に溶解し、乳化ポリマーの他の成分もしくは基、例えばアニオン性基に結合もしくは吸着した塩含有物の形態など、任意の形態で衝撃改質剤中に存在してもよい。

【0042】

好ましくは、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤は、衝撃改質剤の固形分に対して、 $0 \sim 3.0 \text{ mmol/kg}$ 、好ましくは $0 \sim 2.5 \text{ mmol/kg}$ 、より好ましくは $0 \sim 2 \text{ mmol/kg}$ 、やはり好ましくは $0.01 \sim 3.0 \text{ mmol/kg}$ 、やはり好ましくは $0.01 \sim 2.0 \text{ mmol/kg}$ のアルカリ金属イオンを含む。

10

【0043】

好ましくは、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤は、衝撃改質剤の固形分に対して、 $0.5 \sim 20.0 \text{ mmol/kg}$ 、好ましくは $1.0 \sim 10.0 \text{ mmol/kg}$ 、より好ましくは $2.0 \sim 8.0 \text{ mmol/kg}$ の多価金属イオン、例えばアルカリ土類金属イオンおよび/またはアルミニウムイオンを含む。

【0044】

好ましくは、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤は、衝撃改質剤の固形分に対して、 $3.0 \text{ mmol/kg}$ 以下、好ましくは $2.5 \text{ mmol/kg}$ 以下のアルカリ金属イオンを含み、衝撃改質剤の固形分に対して、 $0.5 \text{ mmol/kg}$ 以上、好ましくは $1.0 \text{ mmol/kg}$ 以上、より好ましくは $2.0 \text{ mmol/kg}$ 以上、やはり好ましくは $3.0 \text{ mmol/kg}$ 以上の少なくとも1種の多価金属イオンを含む。

20

【0045】

特定の好ましい実施形態では、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤は、衝撃改質剤の固形分に対して、 $0 \sim 3.0 \text{ mmol/kg}$ 、好ましくは $0 \sim 2.5 \text{ mmol/kg}$ 、やはり好ましくは $0.01 \sim 3.0 \text{ mmol/kg}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 2.0 \text{ mmol/kg}$ のアルカリ金属イオンと、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤の固形分に対して、 $0.5 \sim 20.0 \text{ mmol/kg}$ 、好ましくは $1.0 \sim 10.0 \text{ mmol/kg}$ 、より好ましくは $2.0 \sim 8.0 \text{ mmol/kg}$ の多価金属イオン、例えばアルカリ土類金属イオンおよび/またはアルミニウムイオンとを含む。

30

【0046】

本発明の衝撃改質剤において、アルカリイオン対多価イオン(例えば、アルカリ土類金属イオンおよび/またはアルミニウムイオン)のモル比は、 $1.3$ 以下、好ましくは $1.2$ 以下、好ましくは $1.0$ 以下、より好ましくは $0.8$ 以下、より好ましくは $0.7$ 以下である。特に好ましくは、アルカリイオン対多価イオン(例えば、アルカリ土類金属イオンおよび/またはアルミニウムイオン)のモル比は、 $0 \sim 1.3$ の範囲内、やはり好ましくは $0.01 \sim 1.3$ の範囲内、より好ましくは $0.1 \sim 1.3$ の範囲内である。

40

【0047】

特に、本発明の衝撃改質剤において、多価イオン(例えば、アルカリ土類金属イオンおよび/またはアルミニウムイオン)対アルカリイオンのモル比は、 $0.8$ 以上、好ましくは $0.9$ 以上、やはり好ましくは $1.0$ 以上、より好ましくは $2.0$ 以上である。特に好ましくは、多価イオン(例えば、アルカリ土類金属イオンおよび/またはアルミニウムイオン)対アルカリイオンのモル比は、 $0.8 \sim 20$ の範囲内、好ましくは $0.9 \sim 10$ の範囲内である。

【0048】

好ましい実施形態では、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤は、衝撃改質剤の固形分に対して、 $3.0 \text{ mmol/kg}$ 以下、好ましくは $2.5 \text{ mmol/kg}$ 以下、やはり好

50

ましくは  $2.0 \text{ mmol/kg}$  以下のナトリウムイオンおよび/またはカリウムイオンと、衝撃改質剤の固形分に対して、 $1.0 \text{ mmol/kg}$  以上、好ましくは  $2.0 \text{ mmol/kg}$  以上、やはり好ましくは  $3.0 \text{ mmol/kg}$  以上のマグネシウムイオン、カルシウムイオンおよび/またはアルミニウムイオンを含む。典型的には、量は、衝撃改質剤中に存在するアルカリ金属イオンの合計、またはマグネシウムイオン、カルシウムイオンおよび/もしくはアルミニウムイオンの合計をそれぞれ指す。

【0049】

典型的には、衝撃改質剤は、乳化重合によって調製されるポリマー粒子を含むか、またはそれらから本質的になる。乳化重合後、前記衝撃改質剤は、合成工程の最後における水性ポリマー分散液の形態である。この水性ポリマー分散液はラテックスとも呼ばれ、ポリマー画分だけでなく、重合工程を実施するために必要な界面活性剤、緩衝物質、開始剤および他のレドックス成分などの極性の水溶性補助材料も含む。

10

【0050】

多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマー

好ましくは、多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、アルキル(メタ)アクリレートモノマー、および場合により他の共重合性モノマーの乳化重合によって、好ましくは逐次乳化重合によって得られる乳化ポリマーであり、乳化ポリマーは、少なくとも1つのコアと、少なくとも1つ、好ましくは1つまたは2つのシェルとを含む多相構造を有する。

【0051】

例えば、多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、コア-シェル構造またはコア-シェル-シェル構造を有する架橋粒子によって形成され得る。典型的には、粒子は、 $20 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、好ましくは  $50 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$ 、より好ましくは  $100 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ 、最も好ましくは  $150 \text{ nm} \sim 350 \text{ nm}$  の平均粒径を有する。平均粒径は、当業者に公知の方法によって、例えばレーザー回折測定または DIN ISO 13321:1996 による光子相関分光法などの静的または動的光散乱によって決定することができる。典型的には、体積平均粒径は、光散乱測定から得ることができる。

20

【0052】

好ましい一実施形態では、多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、軟質のエラストマーコアと、コアの存在下で、典型的にはグラフト乳化重合によって生成される、硬質の非エラストマー外相とを含む。前記多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、以下ではコア-シェル乳化ポリマーと呼ばれる。例えば、軟質エラストマーコアは、ポリブタジエン、または架橋ポリブチルアクリレートなどの架橋  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルアクリレートポリマーをベースとし得る。

30

【0053】

別の好ましい実施形態では、多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、硬質の非エラストマーコアと、コアの存在下で、典型的にはグラフト乳化重合によって生成する軟質のエラストマー中間シェルと、中間コア-シェル粒子の存在下で、典型的にはグラフト乳化重合によって生成する硬質の非エラストマー外側シェルとを含む。前記多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、以下ではコア-シェル-シェル乳化ポリマーと呼ばれる。

40

【0054】

好ましくは、多相乳化ポリマーの外側シェルは、外側シェルに対して、少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも80重量%の少なくとも1種の  $C_1 \sim C_6$  アルキルメタクリレート、好ましくは外側シェルに対して、少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも80重量%のメチルメタクリレートを含む硬質相である。

【0055】

好ましくは、乳化ポリマーの総重量に対して、少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも55重量%、より好ましくは少なくとも80重量%の外層が、軟質相、すなわち、コア-シェル乳化ポリマーの軟質コアまたはコア-シェル-シェル乳化ポリマーの中

50

間シェルに共有結合している。典型的には、共有結合した外層（グラフトポリマー）の量（またはグラフト化度とも呼ばれる）は、アセトンに不溶性の量として決定される。

【0056】

グラフト化度を決定するために、乳化ポリマー分散液の水を乾燥キャビネット中で除去し、純粋な改質剤の固体を得る。1.5gの多相乳化ポリマーを40gのアセトンと混合し、濁った溶液が得られるまで（2～3時間）40で攪拌する。不溶性のグラフトポリマーを遠心分離（例えば、9000rpm、2～5時間）によって分離し、透明な上清を一定重量まで乾燥させて、可溶性画分の量を得る。これにより、式（1）を適用してグラフト化度を算出する。

グラフト化度 = 100% - アセトン可溶分（1）

10

【0057】

好ましくは、乳化ポリマーのグラフト化度は、乳化ポリマーの固形分に対して、50～100重量%、好ましくは52～99重量%の範囲内である。

【0058】

好ましくは、アルキル（メタ）アクリレート乳化ポリマーは、乳化ポリマー全体に対して、少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも75重量%の少なくとも1種のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル（メタ）アクリレート、より好ましくはメチルメタクリレートおよび/またはn-ブチルアクリレートを含む。

【0059】

一般に、（メタ）アクリレートとしては、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキル（メタ）アクリレート、C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>-アルケニル（メタ）アクリレート、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール（メタ）アクリレート、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アラルキル（メタ）アクリレート、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、グリコールジ（メタ）アクリレート、および多官能性（メタ）アクリレートが挙げられる。

20

【0060】

好ましくは、乳化ポリマーは、少なくとも1種のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルメタクリレート、好ましくはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレートおよびエチルヘキシルメタクリレートから選択される少なくとも1種のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルメタクリレート、ならびにまたシクロヘキシルメタクリレートなどのシクロアルキルメタクリレートを含む。

30

【0061】

好ましくは、乳化ポリマーは、少なくとも1種のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルアクリレート、好ましくはメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレートおよびエチルヘキシルアクリレートから選択される少なくとも1種のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルアクリレート、ならびにまたシクロヘキシルアクリレートなどのシクロアルキルアクリレートを含む。

40

【0062】

特に、多相アルキル（メタ）アクリレート乳化ポリマーは、

少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも20重量%、好ましくは10～70重量%の少なくとも1種のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルメタクリレート、好ましくはメチルメタクリレートと、

5～80重量%、好ましくは20～80重量%の少なくとも1種のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルアクリレート（好ましくはn-ブチルアクリレート）または少なくとも1種の共役ジエン（好ましくはブタジエン）と、

0～2重量%、好ましくは0.1～2重量%、より好ましくは0.5～1重量%の少な

50

くとも1種の架橋性モノマー、好ましくは多官能性(メタ)アクリレートおよび/またはアリル(メタ)アクリレートと、

0~15重量%、好ましくは0.5~10重量%、より好ましくは0.5~5重量%の場合によりさらなる、好ましくは上記モノマーとは異なるモノマー、例えばビニル芳香族モノマー、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンまたはベンジルメタクリレート、好ましくはスチレンと

を含む(好ましくはそれらからなる)。

【0063】

量は、モノマーの総質量に対して与えられる。

【0064】

より特定的には、多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、

少なくとも40重量%、好ましくは40~70重量%の少なくとも1種の $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキルメタクリレート、好ましくはメチルメタクリレートと、

5~45重量%、好ましくは20~45重量%、好ましくは25~42重量%の少なくとも1種の $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアクリレート、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキルアクリレート、好ましくはエチルアクリレート、メチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびブチルメタクリレートから選択される $C_1 \sim C_6$ アルキルアクリレート(より好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアクリレートはn-ブチルアクリレートを含む)と、

0~2重量%、好ましくは0.1~2重量%、より好ましくは0.5~1重量%の少なくとも1種の架橋性モノマー、好ましくは多官能性(メタ)アクリレートおよび/またはアリル(メタ)アクリレートと、

0~15重量%、好ましくは0~12重量%、より好ましくは0.5~10重量%の場合によりさらなる、好ましくは上記モノマーとは異なるモノマー、例えばビニル芳香族モノマー、例えばスチレン、ベンジルメタクリレートと

を含む(好ましくはそれらからなる)。

【0065】

量は、モノマーの総質量に対して与えられる。

【0066】

多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、硬質相と軟質相との屈折率の差を調整するために、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレンおよび/または $C_7 \sim C_{20}$ アルキル(メタ)アクリレート、例えばベンジルメタクリレートを含むことが好ましい。使用され得るスチレンは、スチレン、側鎖にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば $\alpha$ -メチルスチレンおよび $\beta$ -エチルスチレン、環上にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えばビニルトルエンおよびp-メチルスチレン、ならびにハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリブロモスチレンおよびテトラブロモスチレンである。

【0067】

典型的には、架橋性モノマーは、分子内に2つ以上の重合性二重結合を有する。架橋性モノマーは、二官能性(メタ)アクリレート、三官能性または多官能性(メタ)アクリレート、ならびにアリルメタクリレート、アリルアクリレート、およびジビニルベンゼンなどの他の公知の架橋剤から選択されてもよい。

【0068】

例えば、二官能性(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリル酸と多官能性アルコールとのジエステル、例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、ノナンジオール、デカンジオール、エイコサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ドデカエチレングリコール、テトラデカエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピルグリコール、テトラデカプロピレングリコールのジ(メタ)アクリレートである。例えば、三官能性または多官能性(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリル酸と多官能性アルコールとのトリまたはマルチエステル、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)

10

20

30

40

50

アクリレートおよびペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートである。

【0069】

適切な架橋モノマーは、例えば、国際公開第02/20634号パンフレットおよび欧州特許第0522351号明細書に記載されている。

【0070】

好ましくは、アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、およびアリル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1つの架橋性モノマーを含む。より好ましくは、架橋性モノマーはアリルメタクリレートである。

【0071】

アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、乳化ポリマーの固形分に対して、0~15重量%、好ましくは0~10重量%、より好ましくは0.5~5重量%のさらなる成分、例えば重合および/またはその後の加工中に添加される助剤または助剤の残基、例えば後述する乳化剤、開始剤、緩衝剤または分子量調節剤を含み得る。特に、アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、例えば以下に記載されているように、乳化ポリマーの固形分に対して、0~15重量%、好ましくは0.001~10重量%、より好ましくは0.01~5重量%の分子量調節剤を含み得る。

【0072】

コア-シェル乳化ポリマー

例えば、衝撃改質剤は、例えば欧州特許第0528196号明細書、独国特許第3842796号明細書、独国特許出願公開第102005062687号明細書に記載されている、軟質エラストマーコアと硬質シェルとから構成される二相乳化ポリマーをベースとする。特に、前記コア-シェル乳化ポリマーは、例えば独国特許出願公開第3842796(A)号明細書に記載されているように、水中での2工程乳化重合によって得ることができる。第1の工程における乳化重合によってコア粒子が調製され、コア粒子の存在下でのモノマー混合物の乳化重合によってシェルが調製される。

【0073】

典型的には、硬質相は、70を超えガラス転移温度 $T_g$ を有し、硬質相に対して80~100重量%のメチルメタクリレートを含む。典型的には、軟質コアは、-10未満のガラス転移温度 $T_g$ を有し、軟質コアに対して、50~99.5重量%の $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアクリレートおよび0.5~5重量%の架橋性モノマーを含む。さらに、軟質コアは、-10未満のガラス転移温度 $T_g$ を有してもよく、軟質コアに対して、50~100重量%の少なくとも1種の共役ジエン、例えばブタジエンを含み得る。

【0074】

好ましい実施形態では、多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーは、

A1) 乳化ポリマー全体に対して10~95重量%の、-10未満のガラス転移温度 $T_g$ を有し、

A1.1) A1に対して50~99.5重量%の少なくとも1種の $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアクリレート、好ましくはn-ブチルアクリレート、

A1.2) A1に対して0.5~5重量%の、2つ以上のエチレン性不飽和基を有する少なくとも1種の架橋性モノマー、および

A1.3) A1に対して0~10重量%の、少なくとも1種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー

から構築される、軟質エラストマーコアA1と、

B1) 乳化ポリマー全体に対して5~90重量%の、70超のガラス転移温度 $T_g$ を有し、

B1.1) B1に対して80~100重量%の少なくとも1種の $C_1 \sim C_6$ アルキルメタクリレート、好ましくはメチルメタクリレート、および

B1.2) B1に対して0~20重量%の少なくとも1種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー、例えば、ブチルアクリレートまたはエチルアクリレート

10

20

30

40

50

などの  $C_1 \sim C_6$  アルキルアクリレートから選択されるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー

から構築される硬質シェル B 1 と

を含む（好ましくはそれらからなる）、コア - シェル乳化ポリマーである。

【0075】

別の好ましい実施形態では、多相アルキル（メタ）アクリレート乳化ポリマーは、

A 1 ) 乳化ポリマー全体に対して 50 ~ 90 重量%の、-10 未満のガラス転移温度  $T_g$  を有し、

A 1 . 1 ) A 1 に対して 90 ~ 100 重量%の少なくとも1種の共役ジエン、好ましくはブタジエン、

A 1 . 2 ) A 1 に対して 0 ~ 5 重量%の、2つ以上のエチレン性不飽和基を有する少なくとも1種の架橋性モノマー、ならびに

A 1 . 3 ) A 1 に対して 0 ~ 10 重量%の、少なくとも1種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー、例えば少なくとも1種のビニル芳香族モノマー、好ましくはスチレンおよび/または -メチルスチレン

から構築される、軟質エラストマーコア A 1 と、

B 1 ) 乳化ポリマー全体に対して 10 ~ 50 重量%の、70 超のガラス転移温度  $T_g$  を有し、

B 1 . 1 ) B 1 に対して 70 ~ 90 重量%の少なくとも1種の  $C_1 \sim C_6$  アルキルメタクリレート、好ましくはメチルメタクリレート、ならびに

B 1 . 2 ) B 1 に対して 10 ~ 30 重量%の少なくとも1種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー、例えば、ビニル芳香族モノマーから選択されるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー、好ましくはスチレンおよび/または -メチルスチレン

から構築される硬質シェル B 1 と

を含む（好ましくはそれらからなる）、コア - シェル乳化ポリマーである。

【0076】

好ましくは、コア - シェル乳化ポリマーのグラフト化度は、乳化ポリマーの全固形分に対して、少なくとも50重量%、好ましくは50 ~ 60重量%である。

【0077】

一般に、ポリマーまたは多相乳化ポリマーの相のガラス転移温度  $T_g$  は、示差走査熱量測定 (DSC) によって公知の方法で決定することができる。ガラス転移温度  $T_g$  は、Fox 式による近似として計算することもできる。

【0078】

コア - シェル - シェル乳化ポリマー

例えば、衝撃改質剤は、例えば架橋メチルメタクリレートから構築される硬質コアと、例えば架橋  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルアクリレート、好ましくは  $n$  - ブチルアクリレートから構築される軟質中間シェルと、例えば非架橋メチルメタクリレートから構築される硬質外側シェルとから構成される、三相乳化ポリマーをベースとする。典型的には、前記コア - シェル - シェル乳化ポリマーは、欧州特許第 1332166 (B1) 号明細書、国際公開第 02/20634 号パンフレットおよび欧州特許第 0522351 号明細書に記載されているように製造される。

【0079】

特に、ポリ（アルキル）メタクリレート衝撃改質剤は、メタクリレート/ブタジエン/スチレンコポリマーまたはアクリレート/メタクリレートコポリマーを含んでもよい。

【0080】

好ましい実施形態では、多相アルキル（メタ）アクリレート乳化ポリマーは、

A 2 ) 乳化ポリマー全体に対して 5 ~ 40 重量%の、50 超のガラス転移温度  $T_g$  を有し、

A 2 . 1 ) A 2 に対して 80 ~ 100 重量%の少なくとも1種の  $C_1 \sim C_6$  アルキルメ

10

20

30

40

50

タクリレート、好ましくはメチルメタクリレート、

A 2 . 2 ) A 2 に対して 0 ~ 2 0 重量%の少なくとも 1 種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー、および

A 2 . 3 ) A 1 に対して 0 ~ 5 重量%の、2 つ以上のエチレン性不飽和基を有する少なくとも 1 種の架橋性モノマー

から構築される硬質非エラストマーコア A 2 と、

B 2 ) 乳化ポリマー全体に対して 2 0 ~ 7 5 重量%の、0 未満のガラス転移温度  $T_g$  を有し、

B 2 . 1 ) B 2 に対して 4 5 ~ 9 9 . 5 重量%の少なくとも 1 種の  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルアクリレート、好ましくは  $n$  - ブチルアクリレート、

B 2 . 2 ) B 2 に対して 0 . 5 ~ 5 重量%の、2 つ以上のエチレン性不飽和基を有する少なくとも 1 種の架橋性モノマー、および

B 2 . 3 ) B 2 に対して 0 ~ 5 0 重量%の少なくとも 1 種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー、好ましくは芳香族基を有するモノマー

から構築される軟質エラストマー中間シェル B 2 と、

C 2 ) 乳化ポリマー全体に対して 1 5 ~ 6 0 重量%の、5 0 超のガラス転移温度  $T_g$  を有し、

C 2 . 1 ) C 2 に対して 8 0 ~ 1 0 0 重量%、好ましくは 9 0 ~ 1 0 0 重量%の少なくとも 1 種の  $C_1 \sim C_6$  アルキルメタクリレート、好ましくはメチルメタクリレート、および

C 2 . 2 ) C 2 に対して 0 ~ 2 0 重量%、好ましくは 0 ~ 1 0 重量%の少なくとも 1 種のさらなるエチレン性不飽和フリーラジカル重合性モノマー

から構築される硬質外側シェル C 2 と

を含む (好ましくはそれらからなる)、コア - シェル - シェル乳化ポリマーである。

【 0 0 8 1 】

好ましくは、硬質外側シェル C 2 の少なくとも 1 5 重量%、より好ましくは少なくとも 2 5 重量%が、軟質エラストマー中間シェル B 2 に共有結合している。

【 0 0 8 2 】

好ましくは、コア - シェル - シェル乳化ポリマーのグラフト化度は、乳化ポリマーの全固形分に対して、少なくとも 5 0 重量%、好ましくは 7 0 ~ 9 9 重量%である。

【 0 0 8 3 】

ポリ (メタ) アクリレート衝撃改質剤の製造方法

さらに、本発明は、

( i ) 乳化重合による、特に逐次乳化重合による、少なくとも 1 種の多相アルキル (メタ) アクリレート乳化ポリマーの調製工程であって、多相アルキル (メタ) アクリレート乳化ポリマーがラテックスの形態で得られる、調製工程、

( i i ) 工程 ( i ) で得られるラテックスの凝固および脱水、好ましくは機械的脱水工程であって、凝固が物理的凝固によって行われ、脱水されたアルキル (メタ) アクリレート乳化ポリマーが得られ、脱水されたアルキル (メタ) アクリレート乳化ポリマーが、アルキル (メタ) アクリレート乳化ポリマーの固形分に対して、 $3 . 0 \text{ mmol} / \text{kg}$  以下、好ましくは  $2 . 5 \text{ mmol} / \text{kg}$  以下のアルカリ金属イオンを含み、脱水されたアルキル (メタ) アクリレート乳化ポリマー中のアルカリイオン対多価金属イオンのモル比が、 $1 . 3$  以下、好ましくは  $1 . 2$  以下である、凝固および脱水、好ましくは機械的脱水工程を包含し、

少なくとも 1 種の多価金属イオンの塩、好ましくはアルカリ土類金属、亜鉛およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の多価金属イオンの塩を含む凝固剤が、凝固前および / または凝固中に乳化ポリマーに添加される、

少なくとも 1 種の多相アルキル (メタ) アクリレート乳化ポリマーを含む、本発明のポリ (メタ) アクリレート衝撃改質剤の製造方法を対象とする。

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

50

本発明の衝撃改質剤に関連して上述した好ましい実施形態は、しかるべく本発明のプロセスに適用される。

【0085】

特に、多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーを含むか、または好ましくは多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーから本質的になるポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤は、特に脱水および乾燥後に、乾燥ポリマー粉末として得ることができる。

【0086】

特に、多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーを含むか、または好ましくは多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーから本質的になるポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤は、ポリマー顆粒の形態で得ることができる。例えば、乾燥後に得られるポリマー粉末は、場合により1種もしくは複数の添加剤、および/または1種もしくは複数の追加のポリマー成分の添加下で、例えば一般に知られている溶融押出プロセスによって造粒されてもよい。さらに、衝撃改質剤がポリマー顆粒の形態で得られ、工程(i i)における凝固および脱水が、押出機内での熱剪断凝固によって行われてもよい。

10

【0087】

好ましい実施形態では、凝固が凍結凝固によって行われ、凝固した乳化ポリマーの水相は、例えば遠心分離工程において、機械的脱水によって少なくとも部分的に除去される。典型的には、脱水された前記乳化ポリマーの含水量は、脱水された乳化ポリマーに対して、5~40重量%、好ましくは7~30重量%の範囲内である。好ましい実施形態では、工程(i i)における凝固および脱水は、国際公開第2015/074883号パンフレットに記載されているように行われる。

20

【0088】

好ましくは、工程(i i)は、以下に記載されるような焼結工程を包含し得る。さらに、本発明の方法は、以下に記載されるような1つもしくは複数の洗浄工程(i i i)、および/または1つもしくは複数の乾燥工程(i v)を包含し得る。

【0089】

好ましい実施形態では、工程(i i)における凝固および脱水は、押出によって行われる。典型的には、乳化重合によって得られるラテックスは、典型的には凝固ゾーン、脱水ゾーンおよび揮発除去ゾーンを含む押出機に導入される。好ましくは、押出による凝固および脱水は、国際公開第02/18453号パンフレット、欧州特許第0683028号明細書または欧州特許第0187715号明細書に記載されているように行うことができる。

30

【0090】

別の好ましい実施形態では、工程(i i)における凝固および脱水は、凍結凝固によって行われる。好ましくは、凍結凝固による凝固および脱水は、国際公開第2015/074883号パンフレットに記載されているように行うことができる。

【0091】

乳化重合(工程(i))

本発明の方法は、少なくとも1種の多相アルキル(メタ)アクリレートポリマーが、乳化重合によって、特に逐次乳化重合によって調製され、多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーがラテックスの形態で得られる、乳化重合工程(i)を包含する。

40

【0092】

多相乳化ポリマーは、2段、3段または多段乳化重合によって、通常の方法で水相中で調製される。典型的には、乳化重合の段階は、20~100、好ましくは60~90の範囲内の温度で行われる。

【0093】

一般に、コアは、第1段階で乳化重合によって作製される。典型的には、コアは、コア-シェル乳化ポリマーについては50~150ナノメートル(nm)、コア-シェル-シェル乳化ポリマーについては100~300ナノメートル(nm)の平均粒径を有する。所望の粒径を調整する方法は、当業者に公知である。有利には、粒径の制御は、例えば、

50

米国特許出願公開第2007/0123610(A1)号明細書および国際公開第2004/056893号パンフレットに記載されている、種ラテックス法に従って行われる。

【0094】

コア-シェル乳化ポリマーの場合、硬質の外相が、第1の重合段階の終了後に、軟質コアの存在下、第2の重合段階で調製される。

【0095】

コア-シェル-シェル乳化ポリマーの場合、エラストマー中間相が、第1の重合段階の終了後に、コアの存在下、第2の重合段階で調製される。最後に、第3段階において、第2の重合段階が終了した後、第2段階の乳化ポリマーの存在下、同様に最終的な剛性相が作製される。

【0096】

乳化重合は、アニオン系乳化剤の存在下で行うことが好適である。一般に知られているアニオン性乳化剤は、例えば、アルキルサルフェート、アルキルスルホネート、アルキルスルホン酸、アラキルスルホネート、飽和または不飽和脂肪酸の石鹸である。好ましくは、スルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ならびにアルコキシ化および硫酸化パラフィン、ならびにそれらの混合物から選択されるアニオン性乳化剤が使用される。

【0097】

好ましくは、乳化ポリマーラテックスは、水性フリーラジカル乳化重合によって重合される。反応は、典型的には、水溶性または油溶性のフリーラジカル重合開始剤を介して開始する。

【0098】

例えば、適切な重合開始剤は、ジラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオクトエート、tert-ブチルペルイソノノエート、ジシクロヘキシルペルオキシジカルボネート、ジベンゾイルペルオキシドおよび2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタンなどの無機または有機過酸化物；アゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ならびにレドックス開始剤系から選択される。適切なレドックス系の例は、第三級アミンと過酸化物との組合せ、または二亜硫酸ナトリウムとカリウム、ナトリウムもしくはアンモニウムの過硫酸塩、もしくは好ましくは過酸化物との組合せである。

【0099】

重合の過程で、またはさまざまな重合温度で、フリーラジカルの流れを一定に保つために、半減期時間が異なるさまざまな重合開始剤、例えばジラウロイルペルオキシドおよび2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタンの混合物を用いて重合を行うことも好ましい。

【0100】

重合開始剤は、典型的には、モノマー混合物に対して0.01~2重量%の量で使用される。典型的には、重合開始剤は、水性乳化重合混合物に対して0.01~0.5重量%の範囲内で使用される。

【0101】

好ましくは、アルカリ金属過酸化二硫酸塩またはアンモニウム過酸化二硫酸塩は、重合混合物の水相に対して、例えば0.01~0.5重量%の重合開始剤として使用され、重合は、好ましくは20~100の温度で開始される。

【0102】

好ましくは、重合開始剤としてレドックス系が、例えば、それぞれ重合混合物の水相に対して、0.01~0.05重量%の有機ヒドロペルオキシドおよび0.05重量%~0.15重量%のヒドロキシメチルスルフィン酸ナトリウム(例えば、Rongalite登録商標)が使用され、重合は、好ましくは20~80の範囲内の温度で開始される。

【0103】

特に外側硬質相中のポリマーの鎖長は、分子量調節剤の存在下でモノマー混合物を重合

10

20

30

40

50

させることによって調整することができる。特に、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、または2-エチルヘキシルチオグリコレート、もしくはペンタエリスリトールテトラチオグリコレートなどの公知のメルカプタンをこの目的のために使用することができる。典型的には、分子量調節剤の量は、モノマー混合物に対して0.05~5重量%、モノマー混合物に対して好ましくは0.1~2重量%、特に好ましくは0.2~1重量%である。好ましくは、*n*-ドデシルメルカプタンが分子量調節剤として使用される。

**【0104】**

さらに、乳化重合において塩、酸および塩基を使用すること、特にpHを調整すること、または反応混合物を緩衝することが可能である。例えば、硫酸、リン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸、重炭酸、硫酸および/またはリン酸のナトリウム塩およびカリウム塩（例えば、ピロリン酸四ナトリウム）の溶液を使用することができる。典型的には、工程(i)で得られる乳化ポリマーラテックスは、2~7、好ましくは2.5~6の範囲内のpH値を有する。

10

**【0105】**

典型的には、工程(i)で得られる乳化ポリマーラテックスは、乳化ポリマーラテックスの総重量に対して、20~60重量%の範囲内の固形分を有する。必要に応じて、固形分を調整することができる。

**【0106】**

凝固および機械的脱水(工程(ii))

20

本発明の方法は、工程(ii)における凝固および脱水、好ましくは機械的脱水を包含し、工程(i)で得られるラテックスは、物理的凝固、好ましくは剪断凝固、熱剪断凝固、噴霧乾燥、凍結凝固および圧力凝固から選択される物理的凝固によって、より好ましくは凍結凝固、剪断凝固または熱剪断凝固によって凝固させ、アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーの固形分に対して、3.0mmol/kg以下、好ましくは2.5mmol/kg以下のアルカリ金属イオンを含む、脱水されたアルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーが得られ、脱水されたアルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマー中のアルカリイオン対多価金属イオンのモル比は、1.3以下、好ましくは1.2以下である。

**【0107】**

本発明によれば、「物理的手段による凝固」または「物理的凝固」は、物理的プロセスを適用することによる乳化ポリマーラテックス中のポリマー粒子の凝集および沈殿を意味し、典型的には、ラテックス中のポリマー粒子の分離および安定化をもたらすポリマー粒子間の反発力が低減する。典型的には、「化学的凝固」は、典型的には、ポリマー粒子に位置する安定化電荷の一部または全部を中和する化学剤(凝固剤)の添加による、乳化ポリマーラテックス中のポリマー粒子の凝集および沈殿を意味する。

30

**【0108】**

本発明のポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤の製造方法によれば、凝固は、凝固前および/または凝固中の凝固剤の添加と組み合わせた、物理的凝固によって行われる(すなわち、物理的凝固と化学的凝固との組合せによって行われる)。

**【0109】**

乳化ポリマーラテックスの物理的凝固は、噴霧乾燥、凍結による凝固(例えば、国際公開第2015/07488号パンフレットに記載されている)、または特に脱気押出機(例えば、国際公開第2002/18453号パンフレット、欧州特許出願公開第0979162(A)号明細書、欧州特許出願公開第0683028(A)号明細書に記載されている)を使用して、機械的および/もしくは熱的ストレスによって行うことができる。

40

**【0110】**

本発明によれば、少なくとも1種の多価金属イオンの塩、好ましくはアルカリ土類金属、亜鉛およびアルミニウムから選択され、より好ましくはマグネシウム、カルシウムおよびアルミニウムから選択される少なくとも1種の多価金属イオンの塩を含む凝固剤が、凝固の前および/または凝固中に乳化ポリマーに添加される。好ましい実施形態では、少な

50

くとも1種のカルシウム塩が凝固剤として添加される。好ましくは、凝固剤は、少なくとも1種の多価金属イオンの塩、好ましくはアルカリ土類金属、亜鉛およびアルミニウムから選択され、より好ましくはマグネシウム、カルシウムおよびアルミニウムから選択される少なくとも1種の多価金属イオンの塩の水溶液である。典型的には、前記水溶液は、2～30重量%、好ましくは5～25重量%の前記少なくとも1種の多価金属イオンの塩を含む。好ましくは、少なくとも1種の多価金属イオンの塩の水溶液は、多価金属イオンの全量が溶媒和形態である、真の透明な溶液である。

【0111】

典型的には、凝固剤は、水への良好な溶解性を有する少なくとも1種の多価金属イオンの塩の水溶液である。好ましくは、多価金属イオンの塩は、0.1 mol/l以上、好ましくは0.5 mol/l以上、より好ましくは1.0 mol/l以上、やはり好ましくは3.0 mol/l以上の、水への溶解度（例えば、20～25の温度、好ましくは室温、23で）を有するべきである。特に、多価金属イオンの塩は、水溶性の酢酸塩、塩化物、水酸化物および/または硫酸塩から選択され、水溶性とは、室温、23で少なくとも0.1 mol/l、好ましくは少なくとも1.0 mol/lの水への溶解度を指す。例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウムまたはそれらの混合物の水溶液を、凝固剤として使用することができる。

10

【0112】

特に、凝固剤は、凝固混合物中で、水溶性の低い金属塩または水不溶性塩の形成が回避されるように選択される。

20

【0113】

典型的には、凝固工程中の凝固混合物のpH値は、2～7、好ましくは2.5～6の範囲内である。

【0114】

典型的には、少なくとも1種の多価金属イオンの塩、好ましくはアルカリ土類金属、亜鉛およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の多価金属イオンの塩は、ポリマー分散液の固形分に対して、0.01～10重量%、好ましくは0.02～5重量%、より好ましくは0.03～3重量%の範囲内で添加される。特に、少なくとも1種の多価金属イオンの塩は、工程(i)で得られる乳化ポリマーラテックス中のアルカリ金属イオンの合計のモル量に対して、0.01～2モル濃度の範囲内で添加される。例えば、1 molのアルカリ金属イオンに対して0.01～2 molのアルカリ土類金属イオンが、乳化ポリマーラテックスに添加される。

30

【0115】

特に、少なくとも1種の多価金属イオンの塩は、金属ハロゲン化物、例えば塩化物、金属硫酸塩、金属リン酸塩、例えばオルトリン酸塩またはピロリン酸塩、金属水酸化物、有機酸金属塩、例えば金属酢酸塩、金属シュウ酸塩、金属クエン酸塩および金属フォーマットから選択される。好ましくは、少なくとも1種の多価金属イオンの塩は、塩化物、硫酸塩および酢酸塩から選択される。さらに、前記塩の典型的に公知の水和物を利用することができる。

40

【0116】

例えば、ここで適切なアルカリ土類金属塩は、硫酸マグネシウム（例えば、キーゼライト(Mg[SO<sub>4</sub>]・H<sub>2</sub>O)、ペンタハイドライト(Mg[SO<sub>4</sub>]・5H<sub>2</sub>O)、ヘキサハイドライト(Mg[SO<sub>4</sub>]・6H<sub>2</sub>O)およびエプソマイト(Mg[SO<sub>4</sub>]・7H<sub>2</sub>O、エプソム塩)、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、水酸化カルシウム、酢酸カルシウム、ギ酸カルシウム、ギ酸マグネシウムまたはそれらの混合物である。酢酸カルシウムの使用が特に好ましい。

【0117】

例えば、適切なアルミニウム塩は、硫酸アルミニウム(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、硫酸アルミニウム水和物、塩化アルミニウム(AlCl<sub>3</sub>)、塩化アルミニウム水和物、アルミ

50

ニウムクロルハイドレート、およびポリ塩化アルミニウムである。

【0118】

例えば、適切な亜鉛塩は、塩化亜鉛 ( $ZnCl_2$ )、硫酸亜鉛 ( $ZnSO_4$ )、硫酸亜鉛水和物 (例えば、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) およびシュウ酸亜鉛である。

【0119】

2種以上の上記の多価金属イオンの塩の混合物を使用することも可能である。例えば、少なくともアルカリ土類金属塩と、少なくとも1種のアルミニウム塩との組合せを使用することが可能である。

【0120】

典型的には、凝固は、20~100、好ましくは30~80の温度範囲内で行うことができる。 10

【0121】

凝固したラテックスの脱水は、機械的脱水 (例えば、遠心分離および/もしくは濾過) によって、ならびに/または熱脱水によって (例えば、噴霧乾燥等による乳化ポリマーの水相の蒸発によって) 行うことができる。さらに、乳化ポリマーラテックスの凝固と脱水とは、例えば噴霧乾燥の場合、または脱気押出機内での凝固および脱水の場合、1工程で行うことが可能である。

【0122】

好ましくは、凝固した乳化ポリマーの脱水は、機械的脱水によって、例えば遠心分離、デカンテーションまたは濾過によって行われる。好ましくは、凝固した乳化ポリマーは、バッチ式または連続の遠心分離によって脱水される。凝固した乳化ポリマーは、典型的には、90秒~10分間遠心分離される。 20

【0123】

本発明の別の実施形態によれば、凝固した乳化ポリマーの脱水は、脱気押出機によって、特に乳化ポリマーの剪断凝固または熱剪断凝固に使用される押出機の少なくとも1つの脱水ゾーンで行われる。

【0124】

典型的には、工程 (ii) で得られる脱水された乳化ポリマーは、40重量%以下、好ましくは2~35重量%、より好ましくは5~20重量%の範囲内の含水量を有する。

【0125】

脱水後の多段乳化ポリマーの含水量 (残留水分含有量とも呼ばれる) は、脱水後に得られる湿潤ポリマーに対する重量パーセントでの含水量である。含水量は、特に、適切な分析装置 (例えば乾燥および計量装置) を用いて決定され、試料は、規定の期間にわたって試料の一定重量が達成されるまで乾燥させる。一例として、乳化ポリマーの含水量は、水分分析器で決定することができ、試料は80~180の範囲内の温度で乾燥させる。特に、含水量は、一定重量が30秒間達成されるまで、160でMettler Toledo製のHalogen Moisture Analyzerを使用して決定することができる。 30

【0126】

好ましくは、脱水工程 (ii) において、または場合による洗浄工程 (iii) の後に得られる脱水されたアルキル (メタ) アクリレート乳化ポリマーは、乳化ポリマーの固形分に対して、0~3.0 mmol/kg、好ましくは0~2.5 mmol/kg、やはり好ましくは0.0~2.0 mmol/kg、特に好ましくは0.01~3 mmol/kgのアルカリ金属イオン (例えばナトリウムおよび/またはカリウム) と、乳化ポリマーの固形分に対して、0.5~20.0 mmol/kg、好ましくは2.0~10.0 mmol/kg、より好ましくは2.0~8.0 mmol/kgの多価金属イオン、好ましくは、アルカリ土類金属 (例えばマグネシウムおよび/またはカルシウム)、亜鉛ならびにアルミニウムから選択される多価金属イオンとを含む。 40

【0127】

場合による焼結

特に、本発明のプロセスの工程 ( i i ) は、乳化ポリマーの凝固後かつ脱水前の焼結工程を包含する。

【 0 1 2 8 】

好ましくは、工程 ( i i ) は焼結工程を包含してもよく、凝固した多段アルキル ( メタ ) アクリレート乳化ポリマーは、多段アルキル ( メタ ) アクリレート乳化ポリマーの外相 / 外側シェルのガラス転移温度  $T_g$  付近またはそれ未満の焼結温度 (  $T_s$  ) に維持することができる。好ましくは、場合による焼結工程は、凝固後かつ脱水前に行われる。特に、場合による焼結工程は、 $T_s = T_g - 50 \text{ K}$ 、好ましくは  $T_s = T_g - 30 \text{ K}$ 、より好ましくは  $T_g - 15 \text{ K} \leq T_s \leq T_g + 5 \text{ K}$  の温度で行われる。

【 0 1 2 9 】

好ましくは、凝固混合物は、乳化ポリマーの凝固後、 $60 \sim 140$ 、好ましくは  $70 \sim 135$ 、より好ましくは  $75 \sim 130$  の範囲内の温度 ( 焼結温度 ) に保たれる。特に、凝固した乳化ポリマーは、前記焼結温度  $T_2$  に、2分～24時間、好ましくは2～15分、好ましくは3～10分、より好ましくは5～10分の期間維持される。

【 0 1 3 0 】

好ましい実施形態では、凝固した乳化ポリマーは、焼結工程中の凝固後に、蒸気で処理することができる。

【 0 1 3 1 】

ポリ ( メタ ) アクリレート衝撃改質剤の製造方法は、以下の場合による工程の一方または両方を含み得る：

( i i i ) 場合により、脱水されたアルキル ( メタ ) アクリレート乳化ポリマーの洗浄

( i v ) 場合により、工程 ( i i ) または ( i i i ) で得られる脱水されたアルキル ( メタ ) アクリレート乳化ポリマーの乾燥。

【 0 1 3 2 】

場合による洗浄工程 ( i i i )

好ましい実施形態では、工程 ( i i ) における乳化ポリマーの機械的脱水の後に洗浄工程 ( i i i ) が行われ、脱水された乳化ポリマーは、好ましくは、水でまたは水と極性水混和性有機溶媒との混合物で処理される。水または混合物は、好ましくは、処理後に濾過または遠心分離によって除去される。好ましくは、下流の洗浄工程 ( i i i ) において、40重量%以下、好ましくは2～35重量%、より好ましくは5～20重量%の範囲内の含水量を有する乳化ポリマーが得られる。

【 0 1 3 3 】

例えば、洗浄工程 ( i i i ) は、遠心分離中、特に連続遠心分離プロセス中に水、または水と極性水混和性有機溶媒との混合物を添加することによって行うことができる。

【 0 1 3 4 】

好ましくは、場合による洗浄工程 ( i i i ) の後に得られる脱水された乳化ポリマーは、工程 ( i i ) の後に得られる脱水された乳化ポリマーについて上述したような、アルカリ金属イオンおよび多価金属イオン、例えばアルカリ土類金属イオン、亜鉛イオンまたはアルミニウムイオンの量を示す。

【 0 1 3 5 】

場合による乾燥工程 ( i v )

本発明のポリ ( メタ ) アクリレート衝撃改質剤の製造方法は、1つまたは複数の場合による乾燥工程 ( i v ) を包含し得る。

【 0 1 3 6 】

例えば、脱水された乳化ポリマーは、熱乾燥性ガス、例えば空気によって、または空気式乾燥機によって乾燥させることができる。乾燥は、例えば、キャビネット乾燥機、またはフラッシュ乾燥機もしくは流動床乾燥機などの他の一般に知られている乾燥装置で行うことができる。典型的には、場合による乾燥工程 ( i v ) は、 $50 \sim 160$ 、好ましくは  $55 \sim 155$ 、特に好ましくは  $60 \sim 150$  の範囲内の温度で行われる。

10

20

30

40

50

## 【0137】

別の実施形態では、凝固し、脱水された乳化ポリマーは、脱気押出機内、特に、凝固および脱水に使用される押出機の追加の脱気セクション内で乾燥させる。

## 【0138】

典型的には、得られる乾燥乳化ポリマーは、5%未満、好ましくは2%未満、好ましくは0.05~2重量%、好ましくは0.1~1.5重量%、特に好ましくは0.1~1重量%の範囲内の含水量を有する。

## 【0139】

好ましくは、例えば粉末または顆粒として得られる乾燥乳化ポリマーは、工程(ii)または(iii)の後に得られる、脱水され、場合により洗浄された乳化ポリマーと同じ、アルカリ金属イオンならびに多価金属イオン、例えばアルカリ土類金属イオン、亜鉛イオンおよびアルミニウムイオンの量を示す。

10

## 【0140】

本発明の好ましい実施形態では、工程(ii)において、凝固が凍結凝固によって行われ、凝固した乳化ポリマーの機械的脱水が遠心分離によって行われ、脱水された乳化ポリマーの含水量が、脱水された乳化ポリマーに対して40重量%以下であり、方法が、

(iii)場合により、脱水されたアルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーを洗浄すること、

(iv)工程(ii)または(iii)で得られる脱水されたアルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーを乾燥させることを含み、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤は、ポリマー粉末として得られる。

20

## 【0141】

本発明の別の好ましい実施形態では、工程(ii)において、凝固および機械的脱水が熱剪断凝固によって行われ、工程(i)で得られるラテックスが、少なくとも1つの凝固ゾーン、少なくとも1つの脱水ゾーンおよび少なくとも1つの脱気ゾーンを含む押出ラインに導入され、ポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤は、ポリマー顆粒として得られる。

## 【0142】

場合によるイオン交換工程

本発明の衝撃改質剤の製造方法は、好ましくは、工程(i)で得られるラテックスをイオン交換材料と接触させる、少なくとも1つのイオン交換工程を含むことができる。好ましくは、ラテックスは、場合によるイオン交換工程において凝固を示さず、場合によるイオン交換工程において得られるラテックスは、後続の凝固工程(ii)において、上述したように加工される。

30

## 【0143】

一般に、イオン交換材料は、少なくとも1種のカチオン交換材料(すなわち、プロトン $H^+$ を装填することができるアニオン性基を包含する材料)、および/または少なくとも1種のアニオン交換材料(すなわち、カチオン性塩基性基を包含する材料)であり得る。乳化ポリマーラテックスとの1回の接触工程において、および/または乳化ポリマーラテックスとの2回以上の接触工程において連続的に、異なるイオン交換材料を混合物として使用してもよい。例えば、工程(i)で得られるラテックスを、第1の工程でアニオン交換材料と接触させ、その後の第2の工程で、このラテックスをカチオン交換材料と接触させることが可能である。さらに、アニオン交換基とカチオン交換基とを含む、混合イオン交換材料の使用が可能である。

40

## 【0144】

好ましくは、工程(ii)における凝固前にアルカリ金属イオンの量を減少させるために、少なくとも1種のカチオン交換材料が使用される。好ましい実施形態では、工程(i)で得られるラテックスを、工程(ii)において、少なくとも1種のカチオン交換材料、より好ましくは強酸カチオン交換材料と、特にプロトン化型(H型)で接触させる。適切なカチオン交換材料は、カルボン酸基( $-COOH$ )またはスルホン酸基( $-S(=O)_2OH$ )などの少なくとも1種の酸性基、好ましくはスルホン酸基などの強酸基を含む

50

。カチオン交換材料がプロトン化型、例えばNa型でない場合、カチオン交換材料は、交換材料のプロトン化H型を得るために、塩酸または硫酸などの酸水溶液で処理することができる。市販のカチオン交換材料の適切な例は、商品名/商標DOWEX登録商標 MARATHON C、DOWEX登録商標 MONOSPHERE C-350、DOWEX登録商標 HCR-S/S、DOWEX登録商標 MARATHON MSC、DOWEX登録商標 MONOSPHERE 650C、DOWEX登録商標 HCR-W2、DOWEX登録商標 MSC-1、DOWEX登録商標 HGR NG(H)、DOWEX登録商標 DR-G8、DOWEX登録商標 88、DOWEX登録商標 MONOSPHERE 88、DOWEX登録商標 MONOSPHERE C-600 B、DOWEX登録商標 MONOSPHERE M-31、DOWEX登録商標 MONOSPHERE DR-2030、DOWEX登録商標 M-31、DOWEX登録商標 G-26(H)、DOWEX登録商標 50W-X4、DOWEX登録商標 50W-X8、DOWEX登録商標 66でDow Chemical Co.によって製造されるイオン交換樹脂；商品名/商標Amberlyst登録商標 131、Amberlyst登録商標 15、Amberlyst登録商標 16、Amberlyst登録商標 31、Amberlyst登録商標 33、Amberlyst登録商標 35、Amberlyst登録商標 36、Amberlyst登録商標 39、Amberlyst登録商標 40 Amberlyst登録商標 70、Amberlite登録商標 FPC11、Amberlite登録商標 FPC22、Amberlite登録商標 FPC23でRohm and Haasによって製造されるイオン交換樹脂；商品名/商標 Purofine登録商標 PFC150、Purolite登録商標 C145、Purolite登録商標 C150、Purolite登録商標 C160、Purofine登録商標 PFC100、Purolite登録商標 C100でBrotech Corp.によって製造されるイオン交換樹脂；ならびに商品名/商標Monoplus商標 S100およびTulsion登録商標 T42でThermax Limited Corp.によって製造されるイオン交換樹脂である。当業者に公知の他の酸性カチオン交換樹脂も使用され得る。好ましくは、Dow Chemical製のDowex登録商標 Marathon Cが使用される。

#### 【0145】

工程(i)で得られるラテックスは、任意の適切な方法で少なくとも1種のイオン交換材料と接触させることができる。例えば、イオン交換工程は、ラテックス中にイオン交換材料を分散させることにより、またはカラムイオン交換工程で行うことができる。

#### 【0146】

さらに、本発明の方法は、

(v)多相アルキル(メタ)アクリレート乳化ポリマーに1種または複数の添加剤を添加すること

という場合による工程を含み得る。

#### 【0147】

本発明のポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤の製造方法の各段階において、例えば、凝固した乳化ポリマーの脱水前または脱水中に、適切な従来の添加剤を混合することができる。これらの中には、染料、顔料、安定剤、潤滑剤、UV保護剤などがある。

#### 【0148】

場合による添加剤は、一般に知られている添加剤および/またはプラスチック材料用の助剤から選択されてもよい。従来の助剤および添加剤に関しては、例として「Plastics Additives Handbook」、Hans Zweifel、第6版、Hanser Publ.、Munich、2009を参照されたい。例えば、少なくとも1種の添加剤は、充填剤、補強剤、染料、顔料、潤滑剤または離型剤、安定剤、特に光および熱安定剤、酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、衝撃改質剤、帯電防止剤、難燃剤、殺菌剤、殺真菌剤、蛍光増白剤、ならびに発泡剤から選択されてもよい。

#### 【0149】

例えば、衝撃改質剤は、衝撃改質剤の固形分に対して、0～15重量%、好ましくは0～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%の、上述の少なくとも1種の添加剤を含んでもよい。

【0150】

熱可塑性成形組成物およびその製造方法

別の態様では、本発明は、本発明のポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤と、場合により熱可塑性(メタ)アクリレートポリマーをベースとする少なくとも1種の樹脂とを含む、熱可塑性成形組成物(以下では成形組成物とも呼ばれる)を対象とする。例えば、そのような衝撃改質ポリ(メタ)アクリレート成形組成物は、国際公開第2004/056893号パンフレットに記載されている。

【0151】

特に、熱可塑性成形組成物は、

成形組成物全体に対して1～100重量%、好ましくは5～100重量%の、上記の少なくとも1種のポリ(メタ)アクリレート衝撃改質剤と、

成形組成物全体に対して0～99重量%、好ましくは0～95重量%の、少なくとも1種の熱可塑性(メタ)アクリレートポリマー、好ましくはポリ(メチルメタクリレート)と、

成形組成物全体に対して0～50重量%、好ましくは0～10重量%、成形組成物全体に対して0～10重量%の、例えばUV吸収剤、UV安定剤、熱安定剤、酸化防止剤、潤滑剤、染料および加工剤から選択される1種もしくは複数の添加剤、好ましくは2種以上の添加剤、ならびに/または1種もしくは複数の追加のポリマー成分と

を含む(好ましくはそれらからなる)。

【0152】

典型的には、ここでの熱可塑性(メタ)アクリレートポリマーは、好ましくは、各場合にその総重量に対して、

50.0～100.0重量%、好ましくは60.0～100.0重量%、特に好ましくは75.0～100.0重量%、特に85.0～99.5重量%の、アルキル基に1～20個、好ましくは1～12個、より好ましくは1～8個、特に1～4個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートモノマー(それぞれ繰り返し単位)と、

0.0～40.0重量%、好ましくは0.0～25.0重量%、特に0.1～15.0重量%の、アルキル基に1～20個、好ましくは1～12個、有利には1～8個、特に1～4個の炭素原子を有するアルキルアクリレートモノマー(それぞれ繰り返し単位)と、

0.0～30重量%、好ましくは0.0～8.0重量%のスチレン系モノマー(それぞれ繰り返し単位)と

を含む(好ましくはそれらからなる)。

【0153】

特に、熱可塑性(メタ)アクリレートポリマーは、その総重量に対して、少なくとも50.0重量%、有利には少なくとも60.0重量%、好ましくは少なくとも75.0重量%、特に少なくとも85.0重量%のメチルメタクリレートを含む。

【0154】

例えば、成形組成物は、染料、顔料および架橋ポリマービーズから選択される、1種もしくは複数の添加剤および/または1種もしくは複数の追加のポリマー成分を含んでもよい。

【0155】

好ましい実施形態では、上記の本発明の熱可塑性成形組成物は、熱可塑性成形組成物全体に対して、最大50重量%、好ましくは0.0001重量%～50重量%の、例えばベリノン染料、キノフタロン染料、アントラキノン染料、アゾ染料、無機顔料、フタロシアン顔料およびカーボンブラックから選択される、少なくとも1種の染料および/または顔料を含む。

【0156】

10

20

30

40

50

さらに、上記の本発明の熱可塑性成形組成物は、熱可塑性成形組成物全体に対して0.01重量%～50重量%の、少なくとも1種の架橋ポリマービーズ、好ましくは熱可塑性成形組成物によって形成されるポリマーマトリックスの屈折率と比較して異なる屈折率を有する架橋ポリマービーズ（散乱ビーズ）から選択される、少なくとも1種の架橋ポリマービーズを含んでもよい。適切な架橋ポリマービーズは以下に記載する。

【0157】

典型的には、熱可塑性（メタ）アクリレートポリマーは、1000～100000000g/molの範囲内、好ましくは10000～10000000g/molの範囲内、特に50000～500000g/molの範囲内の数平均モル質量を有する。このモル質量は、例えば、ポリメチルメタクリレートに基づく較正を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定することができる。

10

【0158】

さらに、本発明は、典型的には溶融物の形態、または粉末もしくはペレットの形態の成分が、例えば単軸スクリーもしくは多軸スクリー押出機またはロールミルで混合および均質化される、熱可塑性成形組成物の製造方法を対象とする。

【0159】

特に、熱可塑性成形組成物の製造方法は、

x i) 成形組成物全体に対して5～100重量%の上記の少なくとも1種の本発明のポリ（メタ）アクリレート衝撃改質剤、成形組成物全体に対して0～95重量%の少なくとも1種の熱可塑性（メタ）アクリレートポリマー、ならびに場合により0～10重量%の

20

もう1種の添加剤および/または1種もしくは複数の追加のポリマー成分を混合することと、

x i i) 好ましくは200～280 の範囲内の温度における、工程x i) で得られる混合物の溶融混練と、

を含む。

【0160】

従来の添加剤は、この目的に適した任意の加工段階で混合され得る。これらの添加剤としては、染料、顔料、充填剤、強化繊維、潤滑剤、UV安定剤、有機または無機散乱粒子などが挙げられる。

【0161】

さらに、本発明は、上記の熱可塑性成形組成物から製造される成形品、または箔、フィルムまたはシートなどの半製品を対象とする。

30

【0162】

熱可塑性成形組成物は、任意の種類 of 成形品、およびシート、フィルム、繊維発泡体などの半製品の製造に使用することができる。加工は、熱可塑性加工のための公知の方法を使用して行われてもよく、特に製造は、熱成形、（共）押出、射出成形、カレンダー加工、ブロー成形、圧縮成形、プレス焼結、深絞り加工または焼結によって、好ましくは射出成形によって行われてもよい。

【0163】

成形品または半製品

40

本発明はまた、上記の本発明の熱可塑性成形組成物から製造される成形品または半製品を対象とする。

【0164】

例えば、成形品または半製品は、上記の本発明の熱可塑性成形組成物と、さらに上記の1種もしくは複数の添加剤および/または1種もしくは複数の追加のポリマー成分とを含んでもよく、例えば添加剤は、染料、顔料および架橋ポリマービーズから選択されてもよい。

【0165】

好ましくは、成形品または半製品は、成形品または半製品全体に対して、最大50重量%、好ましくは0.0001重量%～50重量%の少なくとも1種の添加剤、好ましくは

50

染料、顔料、有機散乱粒子（特に以下に記載される架橋ポリマービーズ）および無機散乱粒子から選択される、少なくとも1種の添加剤を含む。

【0166】

好ましくは、成形品または半製品は、成形品または半製品全体に対して、最大50重量%、好ましくは0.0001重量%～50重量%の少なくとも1種の染料および/または顔料、好ましくはペリノン染料、キノフタロン染料、アントラキノン染料、アゾ染料、無機顔料、フタロシアニン顔料およびカーボンブラックから選択される、少なくとも1種の染料および/または顔料を含む。

【0167】

好ましくは、成形品または半製品は、成形品または半製品全体に対して0.01重量%～50重量%の、好ましくは架橋ポリマービーズから選択される、より好ましくは、熱可塑性成形組成物によって形成されるポリマーマトリックスの屈折率と比較して異なる屈折率を有する架橋ポリマービーズ（散乱ビーズ）から選択される、少なくとも1種の有機または無機散乱粒子を含む。 10

【0168】

好ましい実施形態では、半製品はフィルムまたはシートである。

【0169】

好ましい実施形態では、成形品または半製品は透明である。特に、成形品または半製品は、80で4時間～24時間の水貯蔵した後に決定される、40 $\mu\text{m}$ ～1000 $\mu\text{m}$ の材料厚さについて、ASTM D1003-13に準拠して、BYK Gardner Haze Gard-plusヘイズメーターによって測定して、30.0%以下、好ましくは20.0%以下、より好ましくは10%以下、特に6.0%以下のヘイズ値を有する。特に、成形品または半製品は、ASTM D1003-13に従って、80で24時間水貯蔵した後に決定して、1mmの材料厚さに対して、30%以下、好ましくは25.0%以下、より好ましくは20.0%以下のヘイズ値を有する。 20

【0170】

特に、成形品または半製品は、上記の熱可塑性成形組成物を準備し、少なくとも1種の添加剤、特に、上記の染料、顔料および架橋ポリマービーズから選択される少なくとも1種の添加剤を添加し、好ましくは溶融混練を介して、例えばフィルム形成プロセスまたは射出成形プロセス中に、熱可塑性成形組成物および少なくとも1種の添加剤を混合することによって製造される。 30

【0171】

典型的には、前記染料および/または顔料は、着色調製物、前記着色調製物を含む液体組成物またはマスターバッチの形態で、上記の本発明の熱可塑性成形組成物に添加することができる。

【0172】

本発明のいくつかの実施形態では、成形組成物は、ポリマーのマトリックス中に分散した有機または無機散乱粒子を含んでもよい。本発明の衝撃改質熱可塑性成形組成物の熱水貯蔵後の低いヘイズ値では、熱水貯蔵後でさえ、より均一な不透明で艶消しの外観を得ることができるので、散乱粒子と組み合わせても有利であり得る。散乱粒子の選択は特に限定されないが、典型的には、散乱粒子の屈折率が、コポリマーマトリックスの屈折率と少なくとも0.01だけ異なるように選択される。屈折率は、標準ISO 489(1999)に規定されているように、23で589nmのNa D線で測定することができる。 40

【0173】

散乱粒子は、通常、0.01 $\mu\text{m}$ ～100.0 $\mu\text{m}$ の平均粒径を有する。散乱粒子の平均粒径は、いわゆる体積平均d50値（すなわち、粒子の50体積パーセントが、規定の平均粒径未満の粒径を有する）として示され、レーザー回折測定のための標準ISO 13320-1(2009)に準拠して測定することができる。典型的には、散乱粒子のサイズは、Beckman Coulter LS 13320レーザー回折粒径分析器を使用して、例えば室温、23でレーザー光散乱によって決定される。 50

## 【0174】

無機散乱粒子は、従来の無機乳白剤、例えば硫酸バリウム、炭酸カルシウム、二酸化チタンまたは酸化亜鉛を含み得る。

## 【0175】

有機散乱粒子は、典型的には、ポリアルキル(メタ)アクリレート、シリコン、ポリスチレンなどの架橋ポリマー材料からなる球状散乱ビーズである。好ましくは、散乱ビーズの数に対して、散乱ビーズの少なくとも70%、特に少なくとも90%が球形である。

## 【0176】

架橋ポリスチレンから構成される好ましい散乱ビーズは、Techpolymer登録商標SBX-4、Techpolymer登録商標SBX-6、Techpolymer登録商標SBX-8およびTechpolymer登録商標SBX-12の商標で、Sekisui Plastics Co., Ltd. から市販されている。

10

## 【0177】

散乱剤として使用される他の特に好ましい球状プラスチック粒子は、架橋シリコンを含む。本発明で特に好ましく使用されるシリコン散乱剤は、Momentive Performance Materials Inc. から、TOSPEARL登録商標120およびTOSPEARL登録商標3120として入手可能である。

## 【0178】

図1~図7では、使用される凝固剤および補助材料が括弧内に指定されており、CaAc2は酢酸カルシウムであり、CaCl2は塩化カルシウムであり、CaOH2は水酸化カルシウムであり、MgAc2は酢酸マグネシウムであり、MgSO4は硫酸マグネシウムである。Na2CO3およびNH3は炭酸ナトリウムおよびアンモニアを示し、CaHyp2は次亜リン酸カルシウムCa(H2PO2)2である。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0179】

【図1】mmol/kg(衝撃改質剤)で与えられるナトリウムの量 $m_{Na}$ に応じた、凍結凝固(EP1~3)または熱剪断凝固(EP4)によって加工し、脱水させたコア-シェル乳化ポリマー(EP1~4)から作製された1mmプレスプレートについて、80で24時間の熱水貯蔵前後のヘイズの差(ヘイズ)を示す図である。

【図2】mmol/kg(衝撃改質剤)で与えられるナトリウムの量 $m_{Na}$ に応じた、凍結凝固によって加工した後、ブレンド成分としてのPMMAとブレンドする工程( $w_{IM}=36$ 重量%、 $w_{PMMA}=64$ 重量%)を続けた、コア-シェル-シェル乳化ポリマー(EP5)から作製された1mmプレスプレートについて、80で24時間の熱水貯蔵前後のヘイズの差(ヘイズ)を示す図である。

30

【図3】mmol/kg(衝撃改質剤)で与えられるナトリウムの量 $m_{Na}$ に応じた、凍結凝固によって加工した後、ブレンド成分としてのPMMAとブレンドする工程( $w_{IM}=33$ 重量%、 $w_{PMMA}=67$ 重量%)を続けた、コア-シェル-シェル乳化ポリマー(EP6)から作製された1mmプレスプレートについて、80で24時間の熱水貯蔵前後のヘイズの差(ヘイズ)を示す図である。

【図4】それぞれ[mmol/kg(衝撃改質剤)]/[mmol/kg(衝撃改質剤)]で与えられる、ナトリウム対カルシウム、マグネシウム、(カルシウム+マグネシウム)およびアルミニウムのモル比に応じた、凍結凝固(EP1~3)または熱剪断凝固(EP4)によって加工し、脱水させた、コア-シェル乳化ポリマー(EP1~4)から作製された1mmプレスプレートについて、80で24時間の熱水貯蔵前後のヘイズの差(ヘイズ)を示す図である。

40

【図5】[mmol/kg(衝撃改質剤)]/[mmol/kg(衝撃改質剤)]で与えられる、それぞれナトリウム対カルシウムおよびマグネシウムのモル比に応じた、凍結凝固および脱水によって加工した後、ブレンド成分としてのPMMAとブレンドする工程( $w_{IM}=36$ 重量%、 $w_{PMMA}=64$ 重量%)を続けた、コア-シェル-シェル乳化ポリマー(EP5)から作製された1mmプレスプレートについて、80で24時間の熱

50

水貯蔵前後のヘイズの差（ヘイズ）を示す図である。

【図6】[mmol/kg（衝撃改質剤）]/[mmol/kg（衝撃改質剤）]で与えられる、それぞれナトリウム対カルシウムおよびマグネシウムのモル比に応じた、凍結凝固および脱水によって加工した後、ブレンド成分としてのPMMAとブレンドする工程（ $w_{IM} = 33$ 重量%、 $w_{PMMA} = 67$ 重量%）を続けた、コア-シェル-シェル乳化ポリマー（EP6）から作製された1mmプレスプレートについて、80℃で24時間の熱水貯蔵前後のヘイズの差（ヘイズ）を示す図である。

【図7】[mmol/kg（衝撃改質剤）]/[mmol/kg（衝撃改質剤）]で与えられる、それぞれナトリウム対カルシウムおよびマグネシウムのモル比に応じた、熱剪断凝固（例67～73）によってコア-シェル乳化ポリマーEP4を加工しながら押出脱水する間の廃水による、ポリマー損失の減少を示す図である。

【0180】

ポリマー損失の減少（重量%）は、 $1 - w_P / w_{P,0}$ として計算したが、式中、 $w_P$ 、 $w_{P,0}$ は、参考例67（CaAc2の添加なし）の廃水中のポリマーの量であり、 $w_P$ は、それぞれの例の廃水中のポリマーの量である。

【0181】

本発明は、以下の実施例および特許請求の範囲によって、より詳細に説明される。

【0182】

実施例

概要

コア-シェル構造を有する乳化ポリマーEP1、EP2およびEP3を調製し、凍結凝固させた（例1～40）。コア-シェル-シェル構造を有する乳化ポリマーEP5およびEP6を調製し、凍結凝固させた（例41～61）。さらに、コア-シェル乳化ポリマーEP1を、熱および凍結凝固ならびに機械的脱水（遠心分離）によって加工した（例62～66）。コア-シェル乳化ポリマーEP4（例67～73）およびコア-シェル-シェル乳化ポリマーEP5（例74～79）を、連続的な熱剪断凝固および機械的脱水押出によって加工した。一般に、その後、コア-シェル-シェル乳化ポリマーをPMMAとブレンドした。

【0183】

特に明記しない限り、凝固の前または後、特に凝固の前に、述べたように、カルシウム塩、マグネシウム塩またはアルミニウム塩などの異なる凝固剤（凝固薬剤）を添加した。

【0184】

金属イオンの量は、乳化ポリマーにおいて、以下に記載されるように決定した。さらに、試験片を調製し、下記のようにヘイズ値を決定した。結果を以下の表にまとめる。

【0185】

・表2（例1～40）は、凍結凝固および機械的脱水（遠心分離）によって加工した、コア-シェル乳化ポリマーEP1、EP2、EP3の結果を含む。特に明記しない限り、凝固剤（凝固薬剤）は凍結前に添加した。

・表4（例41～56）は、凍結凝固および機械的脱水（遠心分離）によって加工し、続いてPMMA（ポリメチルメタクリレート）とブレンドした、コア-シェル-シェル乳化ポリマーEP5の結果を含む。特に明記しない限り、凝固剤（凝固薬剤）は凍結前に添加した。

・表5（例57～61）は、凍結凝固および機械的脱水（遠心分離）によって加工し、続いてPMMAとブレンドした、コア-シェル-シェル乳化ポリマーEP6の結果を含む。特に明記しない限り、凝固剤（凝固薬剤）は凍結前に添加した。

・表6（例62～66）は、熱および凍結凝固、ならびに機械的脱水（遠心分離）によって加工した、コア-シェル乳化ポリマーEP4の結果を含む。特に明記しない限り、凝固剤（凝固薬剤）は凍結前に添加した。

・表7（例67～73）は、連続的な熱剪断凝固および機械的脱水押出によって加工した、コア-シェル乳化ポリマーEP4の結果を含む。例を、実施した試験の時系列順に列

10

20

30

40

50

挙する。

・表 8 (例 74 ~ 79) は、連続的な熱剪断凝固および機械的脱水押出によって加工し、続いて PMMA とブレンドした、コア - シェル - シェル乳化ポリマー EP5 の結果を含む。例を、実施した試験の時系列順に列挙する。

【0186】

I . 例 1 ~ 40 / 乳化ポリマー EP1、EP2 および EP3 (コア - シェルポリマー) の凍結凝固

I a . PMMA ラテックス乳化ポリマー EP1、EP2 および EP3 の調製

攪拌機、供給容器および外部冷却を備えた重合容器中に、ヒドロキシメチル硫酸ナトリウム、酢酸、硫酸鉄 (II) ( $\text{FeSO}_4$ )、および 5 重量% の固形分を有する種ラテックス水溶液を含有する水相を入れた。

10

【0187】

55 の温度 (容器外温度) で、表 1 に記載の乳濁液 I を 20 分間かけて連続的に添加した。10 分後、表 1 に記載の乳濁液 II を 2 時間以内に逐次的に添加した。反応混合物を 60 分間攪拌し、45 に冷却し、VA 鋼 (メッシュサイズ  $90 \mu\text{m}$ ) で濾過した。乳濁液 I および II はそれぞれ、表 1 に示すモノマーおよび成分を乳化させることによって得た。

【0188】

量を以下の表 1 にまとめる。

【0189】

20

30

40

50

## 【表 1】

表 1. 例 1 ~ 40 のラテックス乳化ポリマー EP 1、EP 2 および EP 3 の乳化重合 (量はすべて重量部で与える)

	EP1	EP2	EP3
水相			
水	1564.80	1549.90	1665.71
酢酸	0.20	0.20	0.19
FeSO <sub>4</sub>	0.004	0.004	0.048
ヒドロキシメタンスルフィン酸 Na	2.73 (40g の水中)	2.70 (19.8g の水中)	2.89
種	250.00	247.60	203.83
乳濁液 I			
水	732.95	745.80	639.32
Tert-ブチルヒドロキシペルオキシド	0.92	0.90	0.67
Hostapur 登録商標 SAS 30	2.67	2.60	2.62
Irganox 登録商標 1076	0.93	-	0.91
ブチルアクリレート	911.48	902.80	911.33
アリメタクリレート	18.60	18.40	18.78
乳濁液 II			
水	1459.90	1446.00	1205.96
Tert-ブチルヒドロキシペルオキシド	1.83	1.80	1.35
Hostapur 登録商標 SAS 30	4.02	4.00	4.14
Irganox 登録商標 1076	1.86	-	1.83
1-ドデカンチオール	14.68	14.50	14.88
ブチルアクリレート	148.63	147.20	148.76
メチルメタクリレート	1709.29	1693.00	1708.56

10

20

30

Hostapur 登録商標 SAS 30 (Clariant): C14~17アルキル第二級スルホン酸ナトリウム

Irganox 登録商標 1076 (BASF): 立体障害フェノール系酸化防止剤

## 【0190】

得られた水性ポリマー分散液は、40~42重量%の固形分を有していた。

## 【0191】

## イオン交換

例 22 によれば、乳化ポリマー EP 1 をイオン交換工程に供した。内径 16 mm のガラスカラムに、25 mL のプロトン化型 (H 型) の強酸性イオン交換体 (Dowex Marathon C) を充填した。イオン交換体床の上の自由体積に、水性乳化重合体 EP 1 を手作業で充填した。その後、乳濁液を 2.5 g / 分の質量流量でポンプ輸送して、上から下にカラムを通した。試料をカラム出口で採取し、AAS によって分析した。分散液のナトリウム含有量は 10 ppm 未満であった。下記のセクション Ib . に記載されるように、すべての例を凍結させ、焼結させ、脱水した。

40

## 【0192】

## Ib . 凝固、焼結および脱水

上記の乳化ポリマー EP 1、EP 2、EP 3 を凝固させるために、金属塩 (凝固剤) の水溶液を、攪拌しながら室温で 1 ~ 2 分以内に添加した (凝固剤を添加する例では)。ラテックスが完全に凝固した後、分散液を -18 で 24 時間凍結させた。比較例 (凝固剤

50

を添加しない)によれば、金属塩溶液を添加せずに乳化ポリマーを凍結させた。比較例 18 および 19 では、凍結凝固後に異なる量の  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  を添加した。

【0193】

その後、混合物を 80 で 24 時間焼結させた。ラテックスを室温に冷却し、1800 rpm での遠心分離によって、粒子を水から分離した。遠心分離時間を 1.5 ~ 10 分の間で変化させ、凝固し、脱水された乳化ポリマー中の異なる残留含水量 ( $w(\text{H}_2\text{O})$ ) を得た。

【0194】

遠心分離後の含水量 ( $w(\text{H}_2\text{O})$ ) は、電子水分分析器 (Sartorius MA 45) を使用して決定した。結果を以下の表 2 にまとめる。

10

【0195】

遠心分離後、ポリマーを脱イオン水 (1 L) で洗浄し、再び遠心分離した。この手順を 3 回行い、得られたポリマー粉末を 50 で約 16 ~ 48 時間乾燥させて、1% 未満の最終含水量を得た。厚さ 1 mm の試験片を、以下に記載されるように前記乾燥材料から調製した。

【0196】

例 1 ~ 40 の脱水および乾燥させた衝撃改質剤 (乳化ポリマー) の金属イオンの含有量 (例えば、ナトリウム含有量、カルシウム含有量およびマグネシウム含有量) を、以下のようにして求めた。結果を表 2 にまとめる。

【0197】

酢酸カルシウム  $\text{CaAc}_2$ 、水酸化カルシウム  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、塩化カルシウム  $\text{CaCl}_2$ 、硫酸マグネシウム  $\text{MgSO}_4$ 、酢酸マグネシウム  $\text{MgAc}_2$ 、硫酸アルミニウム  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、次亜リン酸カルシウム  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  およびアンモニア  $\text{NH}_3$  の水溶液を、凝固剤として使用した。例えば、 $\text{CaAc}_2$  は、1 重量%、10 重量% または 15 重量% の  $\text{CaAc}_2$  を含む水溶液として使用した。凝固前または凝固後の乳化ポリマーラテックスに添加する凝固剤の量を以下の表にまとめ、水性ポリマー分散液中のナトリウムのモル量に対するモル金属イオン (例えば、 $\text{Ca}$  または  $\text{Mg}$ ) として与える。水性ポリマー分散液中のナトリウム含有量は、水性ポリマー分散液全体に対して 0.012 ~ 0.05 重量% の範囲内であった。ナトリウム含有量は、乳化重合中に添加した助剤、例えば、乳化剤、還元剤、開始剤または pH 調整に使用した緩衝剤から生じ、重合中に添加した前記助剤の量に基づいて計算した。

20

30

【0198】

Ic. 成形組成物および試験片の調製

例 1 ~ 40 による、脱水および乾燥させた衝撃改質剤 (乳化ポリマー) (乳化ポリマー EP1、EP2、EP3 をベースとする) を配合して、ポリマー顆粒を得た。直径 30 mm の単軸スクリー押出機を使用して、ポリマーを溶融および混合した。溶融温度は 235 であった。押出機ダイから出てくる押出物を水浴中で冷却し、ペレット化した。

【0199】

上述したように得た顆粒をホットプレスすることにより、厚さ 1 mm、直径 5 cm の試験片を調製した。試験片のヘイズ値および透過率を、下記のように決定した。結果を以下の表 2 および 2a (透過率) にまとめる。

40

【0200】

【表 2】

表 2：凍結凝固および機械的脱水（遠心分離）によって加工した、コア-シェル乳化ポリマー（EP 1～EP 3）の結果

例	EP	Ca <sub>added</sub> mol <sub>Ca</sub> /mol <sub>Ca</sub>	H <sub>2</sub> O kg/kg	M <sub>Na</sub> mmol/kg <sub>DM</sub>	M <sub>Ca</sub> mmol/kg <sub>DM</sub>	M <sub>Na</sub> /Ca mol/mol	ヘイズ(80°C, 1mm). w <sub>DM</sub> =100 重量%			凝固剤/ 添加剤
							0	24h	Δ	
1a	1	-	6%	5.2	0.0	-	2%	53%	51%	-
1b <sup>i</sup>	3	-	12%	7.5	0.0	-	4%	36%	32%	-
2	1	-	19%	5.2	0.0	-	4%	49%	45%	-
3	1	-	16%	4.8	0.0	-	3%	38%	35%	-
4	1	-	6%	4.1	0.0	-	3%	38%	35%	-
5	2	-	7%	4.8	0.0	-	3%	48%	45%	-
6*	2	0.5	7%	2.2	3.2	0.7	3%	15%	12%	CaAc <sub>2</sub>
7*	1	1.0	31%	1.3	3.5	0.4	5%	13%	8%	CaAc <sub>2</sub>
8*	2	1.0	7%	1.7	4.0	0.4	3%	11%	8%	CaAc <sub>2</sub>
9*	3	1.0	21%	0.8	4.2	0.2	3%	6%	3%	CaAc <sub>2</sub>

\*本発明の実施例/1 洗浄工程なし

【 0 2 0 1 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 2 (続き)

例	EP	Ca <sub>added</sub>		W <sub>H2O</sub>	m <sub>Na</sub>	m <sub>Ca</sub>	Na/Ca	ヘイズ(80℃, 1mm)・w <sub>100</sub> =100重量%			凝固剤/ 添加剤
		mol <sub>Ca</sub> /mol <sub>Na</sub>	kg/kg					mmol/kg <sub>TM</sub>	mmol/kg <sub>TM</sub>	mol/mol	
10 <sup>1</sup>	3	1.0	20%	4.5	5.2	0.9	3%	65%	62%	CaAl <sub>2</sub>	
11 <sup>1*</sup>	1	1.0	14%	0.0	3.7	0.0	2%	6%	4%	CaAl <sub>2</sub>	
12*	1	2.0	5%	1.3	5.2	0.3	2%	27%	25%	CaAl <sub>2</sub>	
13*	1	1.5	5%	1.5	5.0	0.3	2%	23%	21%	CaAl <sub>2</sub>	
14*	1	0.25	7%	3.0	2.5	1.2	2%	25%	23%	CaAl <sub>2</sub>	
15*	1	1.0	8%	1.6	4.2	0.4	2%	18%	16%	CaAl <sub>2</sub>	
16*	1	2.0	8%	0.9	4.7	0.2	2%	17%	15%	CaAl <sub>2</sub>	
17*	1	0.75	6%	1.7	3.7	0.5	2%	10%	8%	CaAl <sub>2</sub>	
18 <sup>1</sup>	1	0.5	6%	5.2	0.0	-	4%	55%	51%	CaAl <sub>2</sub>	
19 <sup>2</sup>	1	1.0	5%	5.2	0.0	-	3%	35%	33%	CaAl <sub>2</sub>	

\*本発明の実施例

<sup>1</sup>洗浄工程なし / <sup>2</sup>凍結後に凝固剤添加

【 0 2 0 2 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 2 (続き)

例	EP	Ca <sub>added</sub>		W <sub>H2O</sub>	m <sub>Na</sub>	m <sub>Ca</sub>	Na/Ca	へイズ (80°C, 1mm), w <sub>iw</sub> =100 重量%		凝固剤/ 添加剤
		mol <sub>Ca</sub> /mol <sub>Na</sub>	kg/kg					mmol/kg <sub>iw</sub>	mol/kg <sub>iw</sub>	
20*	3	0.25	27%	2.7	2.1	1.3	2%	5%	3%	CaAc <sub>2</sub>
21*	1	1.0	9%	1.7	4.5	0.4	2%	10%	8%	CaAc <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
22*	1	1.0	17%	< 0.9	8.0	< 0.11	2%	4%	2%	CaAc <sub>2</sub> , IE
23	3	1.0	25%	6.1	8.2	0.7	10%	74%	63%	CaOH <sub>2</sub>
24	3	1.0	21%	6.2	8.5	0.7	10%	47%	36%	CaOH <sub>2</sub>
25*	3	1.0	18%	0.8	7.7	0.1	9%	26%	17%	CaOH <sub>2</sub>
26	3	1.0	30%	6.2	5.2	1.2	4%	85%	82%	CaCl <sub>2</sub>
27*	1	1.0	n.a.	1.0	3.0	0.3	2%	10%	8%	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>

\*本発明の実施例  
IE:イオン交換工程

【 0 2 0 3 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 2 (続き)

例	EP	Mg <sub>added</sub>		W <sub>H2O</sub>	m <sub>Na</sub>	m <sub>Mg</sub>	Na <sub>2</sub> /Mg		へイズ(80℃.1mm).w <sub>IV</sub> =100 重量%			凝固剤/ 添加剤
		mol <sub>Mg</sub> /mol <sub>Na</sub>	kg/kg				mmol/kg <sub>IV</sub>	mmol/kg <sub>IV</sub>	mol/mol	0	24h	
28*	1	1.0	6%	1.8	4.1	0.4	2%	12%	10%	MgAc <sub>2</sub>		
29*	1	1.0	8%	1.9	3.1	0.6	2%	10%	8%	MgSO <sub>4</sub>		
30*	1	1.0	37%	< 0.9	3.2	< 0.3	3%	17%	14%	MgSO <sub>4</sub>		
31*	1	1.0	36%	1.0	3.0	0.3	2%	5%	3%	MgSO <sub>4</sub>		
32*	1	2.0	39%	1.7	2.1	0.8	2%	7%	4%	MgSO <sub>4</sub>		
33*	1	1.0	2%	1.9	3.5	0.5	2%	17%	14%	MgSO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>		
34*	1	1.0	8%	1.9	3.4	0.6	3%	11%	8%	MgSO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>		
35*	1	1.0	4%	2.0	3.5	0.6	2%	19%	18%	MgSO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>		
36*	1	0.5	40%	1.9	2.2	0.8	3%	6%	4%	MgSO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>		
37*	1	1.0	39%	1.4	3.0	0.5	3%	6%	3%	MgSO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>		
38*	1	1.0	38%	1.1	3.2	0.3	2%	7%	5%	MgSO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>		

\*本発明の実施例

【 0 2 0 4 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 2 (続き)

例	EP	Al <sub>added</sub>		W <sub>H2O</sub>		m <sub>Na</sub>		m <sub>Al</sub>		Na/Al		へイズ (80°C, 1mm), w <sub>10</sub> -100 重量%		凝固剤/添加剤
		mol <sub>Al</sub> /mol <sub>Na</sub>	mol/kg	kg/kg	mmol/kg <sub>10</sub>	mmol/kg <sub>10</sub>	mol/mol	mol/mol	0	24h	Δ	1%	12%	
39*	1	1.0	15%	15%	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	0	1%	12%	10%	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

【 0 2 0 5 】

10

20

30

40

50

【表 7】

例	EP	Ca <sub>added</sub>		Mg <sub>added</sub>		W <sub>120</sub>	m <sub>Na</sub>	m <sub>Ca</sub>	m <sub>Mg</sub>	Na/(Mg+Ca)	へイズ (80°C, 1mm), w <sub>120</sub> =100 重量%		凝固剤/ 添加剤
		mol <sub>Ca</sub> /mol <sub>Na</sub>	0, 25	mol <sub>Mg</sub> /mol <sub>Na</sub>	0, 45						kg/kg	mmol/kg <sub>120</sub>	
40*	3	0, 25	0, 45	32%	1.7	1.2	1.9	0.6	2%	10%	8%	CaAc <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub>	

\*本発明の実施例

【 0 2 0 6 】

10

20

30

40

50

## 【表 8】

表 2 a : 透過率試験結果

例	EP	W(IM) 重量%	透過率 (80°C, 1mm)			凝固剤/ 添加剤
			0h	24h	Δ	
11*	EP1	100	93%	91%	2%	CaAc <sub>2</sub>
25*	EP1	100	93%	85%	8%	MgSO <sub>4</sub>
26*	EP1	100	93%	85%	8%	MgAc <sub>2</sub>
27*	EP1	100	93%	86%	7%	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
28*	EP3	100	93%	91%	2%	CaAc <sub>2</sub>

10

\*本発明の実施例

## 【0207】

ナトリウムの量を 3 mmol / kg 以下、好ましくは 2 mmol / kg 未満に減少させ、同時にアルカリ金属イオン対多価イオン（凝固剤に起因する）のモル比が 1.3 mol / mol 以下である場合、ヘイズ値および透過率の観点で改善された熱水貯蔵安定性が得られることが示されている。これは、例 1 ~ 40 による結果がまとめられている、図 1 および図 4 にも示されている。

20

## 【0208】

II. 例 41 ~ 61 - 乳化ポリマー EP5 および EP6（コア-シェル-シェル乳化ポリマー）の凍結凝固

IIa. PMMAラテックス乳化ポリマーの調製

乳化ポリマー EP5 を以下のように調製した。

## 【0209】

攪拌機、供給容器および外部冷却を備えた重合容器中に、酢酸、硫酸鉄 (II) (FeSO<sub>4</sub>) および種を含有し、10重量パーセントのPMMAを含有する水相を入れた。52の温度（容器外温度）で、表3に記載の乳濁液Iを1時間かけて添加した。並行して、20gの水中の0.69gのメタ重亜硫酸ナトリウムを添加した（最初の10分間）。15分後、表3に記載の乳濁液IIの添加の開始と並行して、100gの水中の1.94gのメタ重亜硫酸ナトリウムを、10分以内に添加した。乳濁液II（表3）を2時間以内に添加し、続いて50分間休止した。表3に記載の乳濁液IIIを、50gの水中の0.62gのメタ重亜硫酸ナトリウムと同時に添加した。メタ重亜硫酸ナトリウムの添加は10分以内に終了し、乳濁液IIIは1時間後に終了した。その後、反応混合物を30分間攪拌し、35に冷却し、VA鋼（メッシュサイズ100μm）で濾過した。

30

## 【0210】

乳化ポリマー EP6 を以下のように調製した。

## 【0211】

攪拌機、供給容器および外部冷却を備えた重合容器中に、10重量パーセントのPMMAを含有する、水、炭酸ナトリウムおよび種を入れた。83の温度（容器内温度）で、表3に記載の乳濁液Iを90分間かけて添加した（10分間の添加、10分間の休止、80分間の添加）。10分間の休止後、表3に記載の乳濁液IIの添加を開始した。乳濁液IIを2時間以内に添加し、続いて30~45分間休止した。乳濁液IIIを1時間以内に添加した。その後、反応混合物を30分間攪拌し、室温に冷却し（約30分）、VA鋼（メッシュサイズ100μm）で濾過した。

40

## 【0212】

乳濁液I、IIおよびIIIはそれぞれ、表3に示すモノマーおよび成分を乳化させることによって得た。

## 【0213】

50

## 【表 9】

表 3. 例 4 1 ~ 6 1 のラテックス乳化ポリマー EP 5 および EP 6 の乳化重合（量はすべて g で与える）

	EP5	EP6
水相		
水	1691.00	1711.00
酢酸	0.10	-
FeSO <sub>4</sub>	0.0034	-
種	5.30	20.00
炭酸ナトリウム	-	1.37
乳濁液 I		
水	732.69	785.92
ペルオキシ二硫酸ナトリウム	0.51	0.70
エアロゾル OT 75	4.67	5.60
エチルアクリレート	29.40	47.60
メチルメタクリレート	703.47	1140.02
アリメタクリレート	2.21	2.38
乳濁液 II		
水	628.65	542.39
ペルオキシ二硫酸ナトリウム	1.44	1.58
エアロゾル OT 75	7.46	7.20
ブチルアクリレート	1218.72	1234.71
アリメタクリレート	19.53	22.95
スチレン	262.87	272.34
乳濁液 III		
水	381.56	361.32
ペルオキシ二硫酸ナトリウム	0.44	0.70
エアロゾル OT 75	1.34	1.08
エチルアクリレート	38.35	26.52
メチルメタクリレート	920.45	653.48
1-ドデカンチオール	3.36	-

10

20

30

エアロゾル OT 75 : ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの水溶液（75%）

## 【0214】

40

得られた水性ポリマー分散液は、46 ~ 48 重量%（EP5）および49 ~ 51 重量%（EP6）の固形分を有していた。

## 【0215】

II b . 凝固、焼結および脱水

乳化ポリマー EP 5 および EP 6 を、I b で上述したように加工した。

## 【0216】

II c . 成形組成物および試験片の調製

例 4 1 ~ 6 1 による、脱水および乾燥させた衝撃改質剤（乳化ポリマー）（乳化ポリマー EP 5、EP 6 をベースとする）を配合するために、Haake Rheomix 5000 測定ミキサー 30 を使用した。ポリメチルメタクリレート PMMA \_ 1（約 Mw =

50

110,000の重量平均分子量を有する、約96重量%のメチルメタクリレート(MMA)と、4重量%のメチルアクリレートとのコポリマー)と、衝撃改質剤(量は以下の表を参照)とからなるポリマー混合物42~45gを、混合チャンバにゆっくりと添加した。衝撃改質剤の量(w(IM))を表4および5に示す。ポリマーブレンドを、220~230の温度で10分間混合した(30rpm)。得られた溶融物をチャンバから取り出し、ブライヤで粉砕した。

【0217】

上述したように得た顆粒をホットプレスすることにより、厚さ1mm、直径5cmの試験片を調製した。試験片のヘイズ値および透過率を、下記のように決定した。結果を以下の表4、4aおよび5にまとめる。

10

【0218】

表4(例41~56)および表5(例57~61)は、凍結凝固および機械的脱水(遠心分離)によって加工し、続いてポリメチルメタクリレートPMMA\_1とブレンドした、コア-シェル-シェル乳化ポリマーEP5およびEP6に関する結果を含む。特に明記しない限り、凝固剤は凍結前に添加した。

【0219】

凝固および脱水後に得られる乳化ポリマーの含水量を、w(H<sub>2</sub>O)と示す。添加する凝固剤の量は、水性乳化ポリマー組成物中のナトリウムの量に対する多価金属カチオンの量(例えばCa(add))として、例えばmol<sub>Ca</sub>/mol<sub>Na</sub>として与えられる。ヘイズおよび透過率に使用される試験片における、それぞれの成形組成物中の衝撃改質剤(乳化ポリマー)の量は、重量%で与えられるw(IM)として示される。衝撃改質剤(乾燥乳化ポリマー)中の金属イオンの量は、mmol/kg(衝撃改質剤)として与えられる。

20

【0220】

30

40

50

【表 10】

表 4：凍結凝固および機械的脱水（遠心分離）によって加工し、続いてPMMA\_1とブレンドした、コアシェルエマルジョン乳化ポリマー（EP5）の結果

例	EP	Ca <sub>added</sub>		W <sub>H2O</sub>	m <sub>Na</sub>	m <sub>Ca</sub>	Na/Ca	ヘイズ(80°C, 1mm), w <sub>TM</sub> =36 重量%		凝固剤/ 添加剤	
		mol <sub>Ca</sub> /mol <sub>Na</sub>	kg/kg					mmol/kg <sub>TM</sub>	mmol/kg <sub>TM</sub>		mol/mol
41 <sup>4</sup>	5	-	24%	8.3	0	-	-	3%	94%	91%	-
42 <sup>4</sup>	5	-	15%	7.0	0	-	-	2%	83%	81%	-
43 <sup>4</sup>	5	-	10%	6.1	0	-	-	3%	75%	72%	-
44	5	-	9%	5.7	0	-	-	3%	56%	53%	-
45*	5	0.1	10%	3.0	3.0	1.0	1.0	2%	27%	25%	CaAc <sub>2</sub>
46*	5	0.5	17%	0.0	4.0	0.0	0.0	2%	13%	11%	CaAc <sub>2</sub>
47*	5	1.0	13%	0.0	5.0	0.0	0.0	2%	9%	7%	CaAc <sub>2</sub>
48*	5	0.75	20%	0.0	3.5	0.0	0.0	2%	6%	4%	CaAc <sub>2</sub>
49*	5	2.0	19%	0.0	4.5	0.0	0.0	2%	6%	4%	CaAc <sub>2</sub>
50*	5	1.0	33%	0.6	4.7	0.1	0.1	1%	4%	3%	CaAc <sub>2</sub>
51*	5	1.0	19%	1.0	4.2	0.2	0.2	1%	9%	8%	CaAc <sub>2</sub>
51.1*	5	0.25	11%	3.0	3.5	0.9	0.9	3%	10%	7%	CaAc <sub>2</sub>

\*本発明の実施例

<sup>3</sup> W<sub>PMMA\_1</sub> = 6.4 重量% / <sup>4</sup> 洗浄工程なし

【 0 2 2 1 】

10

20

30

40

50

【表 1 1】

表 4 (続き)

例	EP	Ca <sub>added</sub>		W <sub>H2O</sub> kg/kg	m <sub>Na</sub> mmol/kg <sub>IN</sub>	m <sub>Ca</sub> mmol/kg <sub>IV</sub>	Na/Ca mol/mol	へイズ (80°C, 1mm), w <sub>IV</sub> =36 重量% <sup>5</sup>			凝固剤/添加剤
		mol <sub>Ca</sub> /mol <sub>Na</sub>	kg/kg					0	24h	Δ	
52*	5	1.0	25%	-	1.3	4.5	0.3	1%	12%	11%	CaAc <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
53*	5#	1.0	31%	-	2.0	4.2	0.5	2%	32%	30%	CaAc <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
54*	5	1.0	-	-	1.1	4.5	0.3	1%	12%	11%	CaAc <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>
例	EP	Mg <sub>added</sub>		W <sub>H2O</sub> kg/kg	m <sub>Na</sub> mmol/kg <sub>IV</sub>	m <sub>Mg</sub> mmol/kg <sub>IV</sub>	Na/Mg mol/mol	へイズ (80°C, 1mm), w <sub>IV</sub> =36 重量% <sup>5</sup>			凝固剤/ 添加剤
		mol <sub>Ca</sub> /mol <sub>Na</sub>	kg/kg					0	24h	Δ	
55*	5#	1	32%	-	1.8	5.8	0.3	2%	11%	9%	MgAc <sub>2</sub> ; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
56*	5#	1	30%	-	2.3	7.0	0.3	2%	11%	9%	MgAc <sub>2</sub> ; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

\*本発明の実施例

<sup>5</sup> W<sub>FPMMA-1</sub> = 64 重量%

#重合後に炭酸ナトリウムを添加して pH を 7 ~ 8 に調整

【 0 2 2 2】

10

20

30

40

50

【表 1 2】

表 5：凍結凝固および機械的脱水（遠心分離）によって加工し、続いて PMMA\_1 とブレンドした、コア-シェル乳化ポリマー (EP6) の結果

例	EP	Ca <sub>add</sub>		W <sub>120</sub> kg/kg	m <sub>Na</sub> mmol/kg <sub>DM</sub>	m <sub>Ca</sub> mmol/kg <sub>DM</sub>	Na/Ca mol/mol	ヘイズ (80°C, 1mm), W <sub>120</sub> =33 重量%		凝固剤/添加剤
		mol/L <sub>Na</sub>	mol/L <sub>Ca</sub>					0	24h	
57	6	-	-	8%	10.4	0	-	2% <sup>7</sup>	41% <sup>7</sup>	-
58*	6	1.0	1.0	22%	0.9	6.2	0.1	1%	16%	CaAc <sub>2</sub>
59	6	0.1	0.1	10%	6.5	2.2	2.9	2%	28%	CaAc <sub>2</sub>
60*	6	1.0	1.0	22%	1.0	6.5	0.2	1%	18%	CaAc <sub>2</sub>
61*	6	1.5	1.5	24%	1.0	6.7	0.1	1%	9%	CaAc <sub>2</sub>

\*本発明の実施例

<sup>6</sup> W<sub>PMMA\_1</sub> = 67 重量%

<sup>7</sup> 推定、すなわち同様の試料の典型的な値

10

20

30

40

## 【0 2 2 3】

例 4 1 では、凝固した乳化ポリマーを、洗浄工程なしかつ遠心分離なしで分離した。すなわち、ポリマーを濾過のみによって水から分離した。

## 【0 2 2 4】

例 4 2 では、凝固した乳化ポリマーを洗浄工程なしで、15 秒間遠心分離して分離した。例 4 3 では、凝固した乳化ポリマーを洗浄工程なしで、10 分間遠心分離して分離した。

## 【0 2 2 5】

例 5 2 ~ 5 4 は、EP 5 の記載に従って調製した。凝固前に、炭酸ナトリウムおよび必

50

要に応じてアンモニア溶液を使用して、分散液のpHをpH6.5~7に調整した。凝固、焼結および脱水を記載の手順に従って行った。

【0226】

【表13】

表4a：透過率試験結果

例	EP	w(IM)	透過率(80℃, 1mm)			凝固剤
		重量%	0h	24h	Δ	
48*	5	36	93%	89%	4%	CaAc <sub>2</sub>
49*	5	36	92%	91%	1%	CaAc <sub>2</sub>
52*	5	36	93%	86%	7%	CaAc <sub>2</sub>
54*	5	36	93%	85%	8%	CaAc <sub>2</sub>

10

【0227】

ナトリウムの量を3mmol/kg以下、好ましくは2mmol/kg未満に減少させ、同時にアルカリ金属イオン対多価イオン(凝固剤に起因する)のモル比が1.3mol/mol以下である場合、ヘイズ値および透過率の観点で改善された熱水貯蔵安定性が得られることが示されている。これは、例41~61による結果がまとめられている、図2、図3および図5、図6にも示されている。

20

【0228】

III. 例62~66(熱凝固および凍結凝固によって加工されたPMMA衝撃改質剤の調製)

IIIa. PMMAラテックス乳化ポリマーの調製

EP1~EP3について上述したように2段階で形成したコア-シェル乳化ポリマーEP4(PMMA成形化合物用の衝撃改質剤)であって、以下の組成物を加工した：

段階I：98：2の比のブチルアクリレート/アリルメタクリレート

段階II：92：8：0.8の比のメチルメタクリレート/ブチルアクリレート/ドデシルメルカプタン

【0229】

I/IIの質量比=33.4/66.6

ポリマー相/水相の質量比=41/59

平均粒径：約124nm

30

【0230】

IIIb. 凝固、焼結および脱水

凝固を以下に記載されるように行った：

例62

25Lのステンレス鋼攪拌容器に、15kgの水性乳化重合体EP4を充填し、ブレード攪拌機で97rpmで攪拌しながら加熱した。加熱フェーズの間、ステンレス鋼製の耐圧シリンダを、ボールバルブを介して攪拌容器に接続した。シリンダは、62.6gの15重量%MgSO<sub>4</sub>水溶液および62.6gの1重量%アンモニア水溶液を含有していた。シリンダを窒素で、攪拌容器の内圧よりも高い圧力に加圧した。容器内が106の内部温度に達したとき、ボールバルブを開き、圧力差によってシリンダ内容物が分散液中に迅速に導入された。次いで、分散液を、加熱を継続しながらさらに57分間攪拌し、その間に内部温度は133に上昇した。その後、容器の内容物を冷却し、容器を開けた。容器は、凝固した分散液および乳白色の水相を含んでいた。

40

【0231】

例63

25Lのステンレス鋼攪拌容器に、15kgの水性乳化重合体EP4を充填し、ブレード攪拌機で111rpmで攪拌しながら加熱した。加熱フェーズの間、ステンレス鋼製の

50

耐圧シリンダを、ボールバルブを介して攪拌容器に接続した。シリンダは、62.8 gの15重量% MgSO<sub>4</sub>水溶液および62.7 gの1重量%アンモニア水溶液を含有していた。シリンダを窒素で、攪拌容器の内圧よりも高い圧力に加圧した。容器内が152の内部温度に達したとき、ボールバルブを開き、圧力差によってシリンダ内容物が分散液中に迅速に導入された。次いで、分散液を、加熱を継続しながらさらに82分間攪拌し、その間に内部温度は153に上昇した。その後、容器の内容物を冷却し、容器を開けた。容器は、凝固した分散液および乳白色の水相を含んでいた。

【0232】

例64

2.4 Lのステンレス鋼攪拌容器に、2004 gの水性乳化重合体EP4を充填し、3段階INTERMIG攪拌機で150 rpmで攪拌しながら加熱した。加熱フェーズの間、ステンレス鋼製の耐圧シリンダを、ボールバルブを介して攪拌容器に接続した。シリンダは、8.4 gの15重量% MgSO<sub>4</sub>水溶液および8.4 gの1重量%アンモニア水溶液を含有していた。シリンダを窒素で、攪拌容器の内圧よりも高い圧力に加圧した。容器内が195の内部温度に達したとき、ボールバルブを開き、圧力差によってシリンダ内容物が分散液中に迅速に導入された。次いで、分散液を、加熱を継続しながらさらに10分間攪拌し、その間に内部温度は209に上昇した。その後、容器の内容物を冷却し、容器を開けた。容器は、凝固した分散液および乳白色の水相を含んでいた。

【0233】

例65

2.4 Lのステンレス鋼攪拌容器に、2008 gの水性乳化重合体EP4を充填し、ブレード攪拌機で150 rpmで攪拌しながら加熱した。加熱フェーズの間、ステンレス鋼製の耐圧シリンダを、ボールバルブを介して攪拌容器に接続した。シリンダは、8.5 gの15重量% MgSO<sub>4</sub>水溶液および8.7 gの1重量%アンモニア水溶液を含有していた。シリンダを窒素で、攪拌容器の内圧よりも高い圧力に加圧した。容器内が223の内部温度に達したとき、ボールバルブを開き、圧力差によってシリンダ内容物が分散液中に迅速に導入された。次いで、分散液を、加熱を継続しながらさらに10分間攪拌し、その間に内部温度は224に上昇した。その後、容器の内容物を冷却し、容器を開けた。容器は、凝固した分散液および乳白色の水相を含んでいた。

【0234】

例66

2.4 Lのステンレス鋼攪拌容器に、2000 gの水性乳化重合体EP4を充填し、ブレード攪拌機で150 rpmで攪拌しながら加熱した。加熱フェーズの間、ステンレス鋼製の耐圧シリンダを、ボールバルブを介して攪拌容器に接続した。シリンダは、8.95 gの15重量% MgSO<sub>4</sub>水溶液を含有していた。シリンダを窒素で、攪拌容器の内圧よりも高い圧力に加圧した。容器内が195の内部温度に達したとき、ボールバルブを開き、圧力差によってシリンダ内容物が分散液中に迅速に導入された。次いで、分散液を、加熱を継続しながらさらに10分間攪拌し、その間に内部温度は210に上昇した。その後、容器の内容物を冷却し、容器を開けた。容器は、凝固した分散液および乳白色の水相を含んでいた。

【0235】

セクションI b. に記載されるように、すべての例を凍結させ、焼結させ、脱水した。

【0236】

III c. 成形組成物および試験片の調製

セクションI c に記載されるように、例62～66による、脱水および乾燥させた衝撃改質剤（乳化ポリマー）（乳化ポリマーEP4をベースとする）を配合した。セクションI c に記載されるように顆粒をホットプレスすることにより、厚さ1 mm、直径5 cmの試験片を調製した。結果を以下の表6にまとめる。

【0237】

10

20

30

40

50

【表 1 4】

表 6 : 熱凝固および凍結凝固、ならびに機械的脱水 (遠心分離) によって加工した、コア-シェル乳化ポリマーEP 4 の結果

	EP	M <sub>G</sub> added		W <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	mNa	m <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Na/Mg	ヘイズ (80°C, 1mm), w <sub>IV</sub> =100 重量%		凝固剤/ 添加剤
		mol/kg	molNa					mmol/kg <sub>TM</sub>	mmol/kg <sub>TM</sub>	
62*	4	1.0	n.a.	< 0.9	3.0	< 0.3	0	3%	1%	MgSO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>
63*	4	1.0	8%	1.7	3.6	0.5	2%	7%	5%	MgSO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>
64*	4	1.0	13%	< 0.9	3.5	< 0.3	2%	4%	1%	MgSO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>
65*	4	1.0	14%	< 0.9	3.5	< 0.3	2%	17%	15%	MgSO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>
66*	4	1.0	11%	1.2	3.4	0.3	2%	17%	15%	MgSO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>

\*本発明の実施例

10

20

30

40

## 【 0 2 3 8】

IV . 例 6 7 ~ 7 3 ( 熱剪断凝固を使用した P M M A 衝撃改質剤の調製 )

IV a . P M M A ラテックス乳化ポリマーの調製

上記のコア-シェル乳化ポリマーEP 4 ( セクション I I I a . ) を使用した。

## 【 0 2 3 9】

IV b . 凝固、焼結および脱水

異なる量の酢酸カルシウム ( C a A c <sub>2</sub> ) を、水溶液 ( 1 重量 % 、 1 0 重量 % または 1 5 重量 % ) の形態で乳化ポリマーラテックスEP 4 に添加した後、剪断凝固した。酢酸カルシウム ( C a A c <sub>2</sub> ) を、水性ポリマー分散液中のナトリウムのモル量に対して、 0 .

50

1 ~ 2 m o l C a の量で添加した（表 7 の C a ( a d d ) を参照されたい）。水性分散液中のナトリウムの量は、水性分散液に対して約 0 . 0 1 3 重量%であった。ナトリウム含有量は、乳化重合中に添加した助剤、例えば、乳化剤、還元剤、開始剤または pH 調整に使用した緩衝剤から生じ、重合中に添加した前記助剤の量に基づいて計算した。

【 0 2 4 0 】

ラテックスを、逆回転二軸スクリュウ押出機のシリンダ（ゾーン 1）にポンプ輸送した。凝固ゾーンを、分散液が押出機に供給される第 1 のゾーンから始まる、いくつかの主要ゾーンに分割した。押出機内の凝固ゾーンのヒートジャケットの指定温度は、1 5 0 ~ 2 1 0 の範囲内であった。最後のゾーンの後に、ポリマー溶融物を分離する脱水ゾーンが続いた。

10

【 0 2 4 1 】

ラインを介して、分離水の収集タンクを少なくとも 2 8 b a r の圧力下に維持した。典型的には 8 ~ 1 0 % のポリマーを含有する水流を、バルブを介して抜き取った。脱気押出機への供給流は、溶融物の圧力が 4 0 ~ 6 0 b a r に維持されるように、バルブによって調節した。

【 0 2 4 2 】

脱気押出機では、残留量の揮発性成分がポリマーから分離される。造粒ノズルで吐出される押出または顆粒材料は、5 重量%未満の残留水分含有量を有する。

【 0 2 4 3 】

脱水ゾーンで収集した水中のポリマー濃度を、1 6 0 まで加熱した M e t t l e r T o l e d o 製の電子水分分析器 H E 5 3 で分析した。結果（以下の表 7 参照）は、参考例 E x 6 7 ( C a A c 2 の添加なし) に対する、ポリマー損失の減少%に基づいて与える。重量%で与えるポリマー損失の減少 ( R e d . L o s s ) は、

20

$$R e d . L o s s ( 重量 \% ) = 1 - W P , A / W P , A , 0$$

で計算され、式中、 $W P , A , 0$  は、参考例 4 3 ( C a A c 2 の添加なし) の廃水中のポリマーの量であり、 $W P , A$  は、それぞれの例の廃水中のポリマーの量である。

【 0 2 4 4 】

I V c . 成形組成物および試験片の調製

押出プロセス後に得られる顆粒をホットプレスすることにより、厚さ 1 m m 、直径 5 c m の試験片を調製した。熱水貯蔵前後の試験片のヘイズ、ならびに乾燥乳化ポリマー中のナトリウムおよびカルシウムの量を、以下のように決定した。

30

【 0 2 4 5 】

結果を表 7 にまとめ、例を時系列順に示す。最初に、C a A c 2 を添加していない乳化ポリマーラテックス E P 4 を押出機に供給し、続いて、1 0 重量%および 1 5 重量%を有する C a A c 2 溶液（この順）を添加した乳化ポリマーラテックス A 4 を供給した。その後、C a A c 2 を添加していない乳化ポリマーラテックス E P 4 を供給した。安定したプロセスに達した後、試料を採取した。

【 0 2 4 6 】

ナトリウムの量を 3 m m o l / k g 以下に減少させ、同時にアルカリ金属イオン対多価イオン（凝固剤に起因する）のモル比が 1 . 3 m o l / m o l 以下である場合、改善された熱水貯蔵安定性が得られることが示されている。これは、例 6 7 ~ 7 3 による結果がまとめられている、図 7 にも示されている。

40

【 0 2 4 7 】

ポリマー損失 ( R e d . L o s s ( 重量 \% ) 、上記参照) の減少は、ナトリウム対カルシウムのモル比が 1 . 3 未満の場合、約 9 0 % で有意に向上することが示されている。特に、これらの有利な結果は、乳化ポリマー中のナトリウムの量が 3 m m o l / k g 未満であり、カルシウムの量が 2 m m o l / k g を超える場合に得られる。

【 0 2 4 8 】

50

【表 15】

表 7：時系列順に、連続的な熱剪断凝固および機械的脱水押出によって加工した、コア-シェル乳化ポリマーEP4の結果。

例	EP	Ca <sub>add</sub>		W <sub>H2O</sub> kg/kg	m <sub>Na</sub> mmol/kg <sub>DM</sub>	m <sub>Ca</sub> mmol/kg <sub>DM</sub>	Na/Ca mol/mol	ヘイズ (80℃, 1mm), w <sub>DM</sub> =100重 量%			凝固剤/ 添加剤	
		mol <sub>Ca</sub> /mol <sub>Na</sub>	kg/kg					0	24h	Δ		
67	4	-	< 1%	3.5	0.0	-	0	3%	64%	61%	0%	-
68	4	0.5	< 1%	2.5	1.8	1.4	3%	3%	41%	38%	63%	CaAc <sub>2</sub>
69*	4	1.0	< 1%	2.3	2.3	1.0	3%	3%	33%	30%	95%	CaAc <sub>2</sub>
70*	4	1.0	< 1%	2.3	2.3	1.0	3%	3%	32%	29%	95%	CaAc <sub>2</sub>
71*	4	1.0	< 1%	1.9	2.7	0.7	3%	3%	31%	28%	97%	CaAc <sub>2</sub>
72*	4	0.76	< 1%	2.3	2.1	1.1	3%	3%	26%	23%	89%	CaAc <sub>2</sub>
73	4	-	< 1%	2.3	1.2**	1.9	4%	4%	57%	53%	22%	CaAc <sub>2</sub>

\*本発明の実施例

\*\*前の状態の時点(例72)からの残留物

10

20

30

40

【0249】

V. 例74~79(熱剪断凝固を使用したPMMA衝撃改質剤の調製)

Va. PMMAラテックス乳化ポリマーの調製

上述したように(セクションIIa.)、コア-シェル乳化ポリマーEP5を調製した

【0250】

Vb. 凝固、焼結および脱水

例67~73について上述したように(セクションIVb.)、乳化ポリマーEP5の凝固および脱水を調製した。乳化ポリマーEP5を熱剪断凝固および機械的脱水押出によ

50

って加工し、続いてポリメチルメタクリレートPMMA\_1とブレンドした。

【0251】

Vc. 成形組成物および試験片の調製

例67~73について上述したように(セクションIVc.)、押出プロセス後に得られる顆粒をホットプレスすることにより、厚さ1mm、直径5cmの試験片を調製した。熱水貯蔵前後の試験片のヘイズ、ならびに乾燥乳化ポリマー中のナトリウムおよびカルシウムの量を、以下のように決定した。結果を表8にまとめ、例を時系列順に示す。

【0252】

【表16】

表8：時系列順に、連続的な熱剪断凝固および機械的脱水押出によって加工し、続いてPMMA\_1とブレンドした、ローションエマル乳化ポリマーE.P.5の結果。

例	EP	M <sub>g,add</sub>		W <sub>H2O</sub>	m <sub>Na</sub>	m <sub>Mg</sub>	Na/Mg	ヘイズ(80°C, 1mm), W <sub>TM</sub> =48 重量%		凝固剤/添加剤	
		mol <sub>Mg</sub> /mol <sub>Na</sub>	kg/kg					mmol/kg <sub>TM</sub>	mmol/kg <sub>TM</sub>		mol/mol
74	5#	~ 0	< 1%	5.7	-	-	-	1%	86%	85%	-
75	5#	0.2	< 1%	5.7	1.7	3.4	3.4	2%	77%	75%	MgAc <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
76	5#	0.8	< 1%	5.2	3.0	1.7	1.7	1%	79%	78%	MgAc <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
77	5#	1.4	< 1%	5.7	3.8	1.5	1.5	1%	85%	84%	MgAc <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
78	5#	1.1	< 1%	5.7	3.2	1.8	1.8	1%	84%	83%	MgAc <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
79	5#	~ 0	< 1%	6.5	-	-	-	1%	86%	85%	-

<sup>8</sup> W PMMA\_1 = 5.2 重量%

# 重合後に炭酸ナトリウムを添加してpHを7~8に調整

【0253】

10

20

30

40

50

V I . 試験方法

V I a . 熱水ヘイズ

試験片(ホットプレスにより得られ、厚さ1mm、直径5cm)を、80の脱イオン水中に24時間保存した。ヘイズ値は、ヘイズメーターBYK Gardner haze-gardiを使用して、ASTM D1003-13に従って熱水貯蔵の前後に決定した。

【0254】

上述のように調製したこれらの試験片を、当初の状態(「事前ヘイズ」)および80の脱イオン水中で24時間熱水貯蔵した後、ASTM D1003-13に従って、BYK Gardner haze-gardiヘイズメーターを用いて23で試験した。(ASTM D1003-13によれば)30%を超えるヘイズ値を有する材料は「拡散性」と見なされ、ゴニオメトリック光学散乱測定の実施(E2387)に従って試験されるべきであることに留意されたい。本研究の焦点は、30%未満のヘイズ値を有する透明材料にあるため、30%を超えるヘイズ値は、傾向を説明するために報告されている。

10

【0255】

これらのヘイズ値および熱水貯蔵前後のヘイズ値の差(ヘイズ/ )(ヘイズ/24h -ヘイズ/0h)を、上記表にまとめる。

【0256】

温水貯蔵前後の透過率(%で与えられる)は、ASTM D1003-13に従ってしかるべく決定した。

20

【0257】

V I b . 金属イオンの含有量

金属イオン含有量(例えば、NaおよびCa)を決定するために、硝酸を用いた乾燥乳化ポリマーのマイクロ波支援消化を行った。その後、原子吸光分光法によって、関連イオンの含有量を決定した。

【0258】

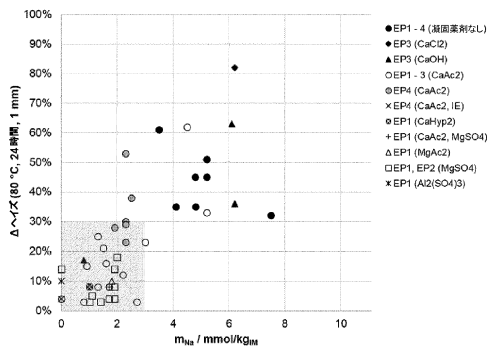
V I c . 含水量

別途規定しない限り、含水量(残留水)は、85まで加熱した電子水分分析器(Sartorius MA45)を使用して決定した。ポリマー損失の減少は、上記セクションIVb.凝固、焼結および脱水のように決定した。

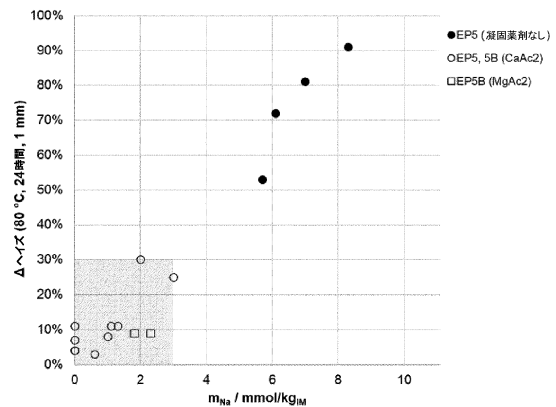
30

【図面】

【図1】



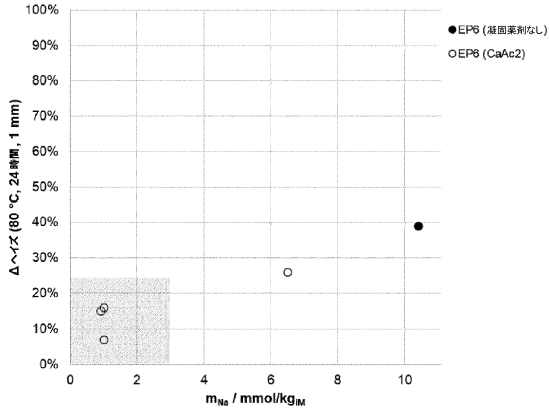
【図2】



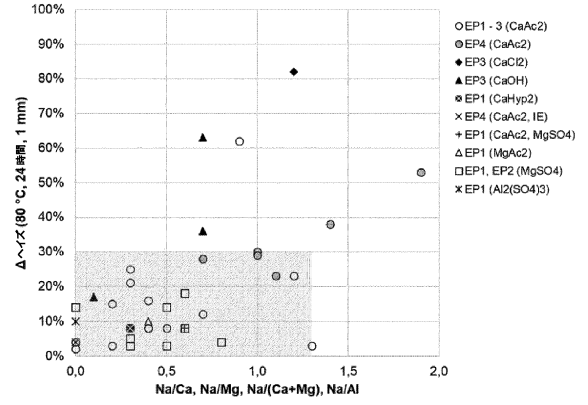
40

50

【 図 3 】

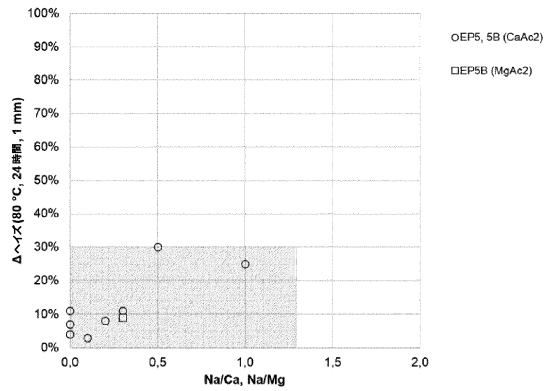


【 図 4 】

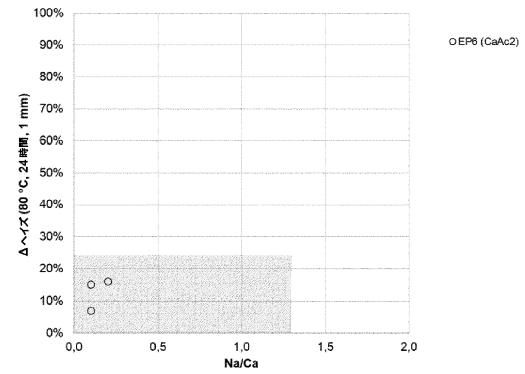


10

【 図 5 】

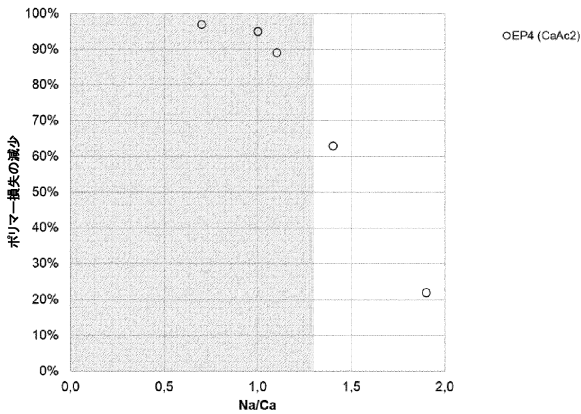


【 図 6 】



20

【 図 7 】



30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2023/060785

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV.	C08F6/22	C08F6/00 C08F265/06 C08L33/12
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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)		
EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 189 497 A1 (ROHM & HAAS [US]) 26 May 2010 (2010-05-26) paragraphs [0001], [0005], [0007], [0042], [0047] - [0057], [0088], [0089], [0092], [0105] - [0109]; claims; examples 1-3; tables	1-19
X	EP 3 747 914 A1 (KURARAY CO [JP]) 9 December 2020 (2020-12-09) paragraphs [0001], [0002], [0005], [0027] - [0030], [0088]; claims; examples 1-10; tables 2,3	1-14
	----- -/--	
<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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
26 June 2023	03/07/2023	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Iraegui Retolaza, E	

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2023/060785

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 2013/160029 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 31 October 2013 (2013-10-31)  cited in the application  page 1, line 3 - line 9  page 3, line 5 - line 17  page 4, line 14 - line 28  page 7, line 5 - line 10; claims; examples B1-1, B1-2; table 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19
A	<p>US 2015/065623 A1 (SEIDEL ANDREAS [DE] ET AL) 5 March 2015 (2015-03-05)  paragraphs [0022] - [0033], [0035], [0038], [0127], [0129], [0130]; claims 1, 13; table 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19

10

20

30

40

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2023/060785

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2189497	A1	26-05-2010	AT 541888 T 15-02-2012
			CN 101735403 A 16-06-2010
			EP 2189497 A1 26-05-2010
			ES 2381732 T3 31-05-2012
			US 2010130643 A1 27-05-2010
-----			
EP 3747914	A1	09-12-2020	CN 111655742 A 11-09-2020
			EP 3747914 A1 09-12-2020
			JP 7202318 B2 11-01-2023
			JP WO2019146782 A1 07-01-2021
			KR 20200108073 A 16-09-2020
			US 2021054113 A1 25-02-2021
WO 2019146782 A1 01-08-2019			
-----			
WO 2013160029	A1	31-10-2013	BR 112014026121 A2 27-06-2017
			BR 112014026123 A2 27-06-2017
			CA 2870997 A1 31-10-2013
			CA 2871013 A1 31-10-2013
			CN 104245747 A 24-12-2014
			CN 104271610 A 07-01-2015
			EP 2657259 A1 30-10-2013
			EP 2841464 A1 04-03-2015
			EP 2841465 A1 04-03-2015
			ES 2553056 T3 03-12-2015
			ES 2653245 T3 06-02-2018
			KR 20140147108 A 29-12-2014
			KR 20150005550 A 14-01-2015
			MX 339738 B 07-06-2016
			MX 344464 B 14-12-2016
			RU 2014146904 A 10-06-2016
			TW 201404826 A 01-02-2014
			US 2013281595 A1 24-10-2013
			US 2015065623 A1 05-03-2015
			WO 2013160029 A1 31-10-2013
WO 2013160249 A1 31-10-2013			
-----			
US 2015065623	A1	05-03-2015	BR 112014026121 A2 27-06-2017
			BR 112014026123 A2 27-06-2017
			CA 2870997 A1 31-10-2013
			CA 2871013 A1 31-10-2013
			CN 104245747 A 24-12-2014
			CN 104271610 A 07-01-2015
			EP 2657259 A1 30-10-2013
			EP 2841464 A1 04-03-2015
			EP 2841465 A1 04-03-2015
			ES 2553056 T3 03-12-2015
			ES 2653245 T3 06-02-2018
			KR 20140147108 A 29-12-2014
			KR 20150005550 A 14-01-2015
			MX 339738 B 07-06-2016
			MX 344464 B 14-12-2016
			RU 2014146904 A 10-06-2016
			TW 201404826 A 01-02-2014
			US 2013281595 A1 24-10-2013
			US 2015065623 A1 05-03-2015
			WO 2013160029 A1 31-10-2013
WO 2013160249 A1 31-10-2013			

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100134315

弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100210099

弁理士 遠藤 太介

(72)発明者 ヨハネス フォアホルツ

ドイツ連邦共和国 アルツェナウ アム パヴィロン 5

(72)発明者 アン - カトリン ダナー

ドイツ連邦共和国 マインツ アム グローセン ザント 10アー

(72)発明者 ミハエル シュナーベル

ドイツ連邦共和国 ビーベスハイム ダンツィガー シュトラッセ 2

(72)発明者 ラルフ リヒター

ドイツ連邦共和国 ハナウ アルテ ラングガッセ 24

F ターム (参考) 4J002 AA01 BG061 BN031 BN052 BN142 DB006 FD206 GT00

4J026 AA45 AA68 AC09 AC10 BA05 BA27 DB04 DB13 FA07