

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号  
特表2025-509992  
(P2025-509992A)

(43)公表日 令和7年4月11日(2025.4.11)

(51)国際特許分類  
C 0 8 F 214/06 (2006.01)

F I  
C 0 8 F 214/06

テーマコード (参考)  
4 J 1 0 0

| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全22頁) |                                                                                                                                                                  |         |                      |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------|
| (21)出願番号                   | 特願2024-556194(P2024-556194)                                                                                                                                      | (71)出願人 | 523176129            |
| (86)(22)出願日                | 令和5年3月21日(2023.3.21)                                                                                                                                             |         | イノヴィン ユーロップ リミテッド    |
| (85)翻訳文提出日                 | 令和6年9月20日(2024.9.20)                                                                                                                                             |         | イギリス ダブリューエイ7 4ジェイイ  |
| (86)国際出願番号                 | PCT/EP2023/057210                                                                                                                                                |         | ー チェシャー ランコーン バンクス レ |
| (87)国際公開番号                 | WO2023/180317                                                                                                                                                    |         | ーン バンクス レーン オフィス ピーオ |
| (87)国際公開日                  | 令和5年9月28日(2023.9.28)                                                                                                                                             |         | ーボックス 9              |
| (31)優先権主張番号                | 22163327.4                                                                                                                                                       | (74)代理人 | 100103610            |
| (32)優先日                    | 令和4年3月21日(2022.3.21)                                                                                                                                             |         | 弁理士 ▲吉▼田 和彦          |
| (33)優先権主張国・地域又は機関          | 欧州特許庁(EP)                                                                                                                                                        | (74)代理人 | 100109070            |
|                            |                                                                                                                                                                  |         | 弁理士 須田 洋之            |
| (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 | (74)代理人 | 100119013            |
|                            | 最終頁に続く                                                                                                                                                           |         | 弁理士 山崎 一夫            |
|                            |                                                                                                                                                                  | (74)代理人 | 100111796            |
|                            |                                                                                                                                                                  |         | 弁理士 服部 博信            |
|                            |                                                                                                                                                                  | (74)代理人 | 100123766            |
|                            |                                                                                                                                                                  |         | 最終頁に続く               |

(54)【発明の名称】 P V C及びP V C生成物の製造方法

(57)【要約】

本発明は、乳化重合による塩化ビニル含有コポリマーを製造する方法に関し、特に、塩化ビニル含有コポリマーを製造する方法であって、a．塩化ビニルモノマー（A）及びコモノマー（B）を含む混合物を乳化重合プロセスでバッチ共重合させる工程であって、i．重合プロセスに添加されるA：Bの質量比は、10：1よりも高く、対応するコポリマーが10質量%未満のコモノマーを含む程度であり、ii．コモノマー（B）は、1．反応時間の少なくとも50%にわたって連続的に、又は2．最初の添加及び最後の添加の間の間隔が反応時間の少なくとも50%開いている、複数回の添加により、又は3．上記の組み合わせで添加される、前記工程と、b．反応時間の後、i．反応混合物の温度を上昇させる工程と、ii．少なくとも10分間にわたって未反応の塩化ビニルを取り除く工程と、c．塩化ビニル含有コポリマーを回収する工程とを含む方法を提供する。本発明はまた、塩化ビニルー n－ブチルアクリレートコポリマー、P V C生成物における前記コポリマーの使用、及び塩化ビニルー n－ブチルアクリレートコポリマーを含むP V C生成物を提供する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

塩化ビニル含有コポリマーを製造する方法であって、

a. 塩化ビニルモノマー (A) 及びコモノマー (B) を含む混合物を乳化重合プロセスでバッチ共重合させる工程であって、

i. 重合プロセスに添加される A : B の質量比は、10 : 1 よりも高く、対応するコポリマーが 10 質量 % 未満のコモノマーを含む程度であり、

ii. コモノマー (B) は、

1. 反応時間の少なくとも 50 % にわたって連続的に、又は

2. 最初の添加及び最後の添加の間の間隔が反応時間の少なくとも 50 % 開いている、複数回の添加により、又は

3. 上記の組み合わせで

添加される、前記工程と、

b. 反応時間の後、

i. 反応混合物の温度を上昇させる工程と、

ii. 少なくとも 10 分間にわたって未反応の塩化ビニルを取り除く工程と、

c. 塩化ビニル含有コポリマーを回収する工程と

を含む、方法。

## 【請求項 2】

コモノマー (B) の添加が、反応時間の開始後 1 時間以内及び／又は反応時間の 25 % が経過するまでに開始される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

コモノマー (B) がアルキル (メタ) アクリレートである、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

コモノマー (B) が n-ブチルアクリレートである、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

コポリマーが 3 ~ 10 質量 % のコモノマー (B) を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 6】

コモノマー (B) が反応時間の少なくとも 50 % にわたってプロセスに連続的に添加される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

A) ISO 3219 及び ISO / TC 61 / N 4710 にしたがって 23 °C 1.4 s<sup>-1</sup> で測定されるプラスチゾルレオロジーが 24 Pa · s 以下であり、

B) 粘度が 10,000 Pa · s に到達する温度として測定されるゲル化温度が 76 °C 以下である

塩化ビニル-n-ブチルアクリレートコポリマーであって、

プラスチゾルレオロジー及びゲル化温度は、コポリマーを 55 パーセントのジイソノニルフタレートと混合することにより形成されるプラスチゾルで測定される、

塩化ビニル-n-ブチルアクリレートコポリマー。

## 【請求項 8】

ISO 3219 及び ISO / TC 61 / N 4710 にしたがって 23 °C 1.4 s<sup>-1</sup> で測定されるプラスチゾルレオロジーが、23 Pa · s 以下、例えば 22 Pa · s 以下、又は 21 Pa · s 以下である、請求項 7 に記載のコポリマー。

## 【請求項 9】

粘度が 10,000 Pa · s に到達する温度として測定されるゲル化温度が、74 °C 以下、例えば 72 °C 以下である、請求項 7 又は請求項 8 に記載のコポリマー。

## 【請求項 10】

A) ISO 3219 及び ISO / TC 61 / N 4710 にしたがって 23 °C 1.4 s

$\cdot^{-1}$ で測定されるプラスチックレオロジーが  $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上であり、  
B) 粘度が  $10,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  に到達する温度として測定されるゲル化温度が  $76^\circ\text{C}$  以下である

塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマーであって、  
プラスチックレオロジー及びゲル化温度は、コポリマーを  $100$  パーセントのジイソノニルフタレートと混合することにより形成されるプラスチックで測定される、  
塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマー。

【請求項 11】

ISO 3219 及び ISO/TC 61/N 4710 にしたがって  $23^\circ\text{C}$   $1.4 \text{ s}^{-1}$  で測定されるプラスチックレオロジーが、 $25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上、例えば  $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上、 $40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上又はさらには  $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上である、請求項 10 に記載のコポリマー。

10

【請求項 12】

粘度が  $10,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  に到達する温度として測定されるゲル化温度が、 $74^\circ\text{C}$  以下、例えば  $72^\circ\text{C}$  以下である、請求項 10 又は請求項 11 に記載のコポリマー。

【請求項 13】

コポリマーが、ISO 2813 にしたがって測定される少なくとも  $75 \text{ GU}$  (グロスユニット)、好ましくは少なくとも  $80 \text{ GU}$  の光沢を有する、請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 14】

コポリマーが、示差走査型熱量計 (DSC) により測定した場合、 $80^\circ\text{C}$  以下、例えば  $78^\circ\text{C}$  以下、又は  $75^\circ\text{C}$  以下の  $T_g$  (ガラス転移温度) ガラス転移温度を有する、請求項 7～13 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

20

【請求項 15】

コポリマーが少なくとも  $3$  質量%であるが  $15$  質量%未満の *n*-ブチルアクリレートを含む、請求項 7～14 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 16】

コポリマーが少なくとも  $3$  質量%であるが  $15$  質量%未満の *n*-ブチルアクリレートを含む、請求項 15 に記載のコポリマー。

【請求項 17】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法にしたがって製造される塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマー、好ましくは請求項 7～16 のいずれか 1 項に記載の塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマーの、フローリング材、自動車のアンダーボディーコーティング材料、接着剤及び封止材又は人工皮革材料としての使用。

30

【請求項 18】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法にしたがって製造される塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマー、好ましくは請求項 7～16 のいずれか 1 項に記載の塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマーを含む PVC 生成物であって、フローリング材、自動車のアンダーボディーコーティング、接着剤及び封止材又は人工皮革材料である、PVC 生成物。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳化重合による塩化ビニル含有コポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ塩化ビニル (PVC) は、現在、市場で最も重要な熱可塑性材料の 1 つである。その非常に良好な機械特性及び物理特性により、多くの用途に利用されている。

PVC の調製には複数のプロセスが知られている。例えば、PVC は、懸濁液中及び懸濁剤の存在下での塩化ビニルの懸濁重合により調製することができる。これは通常、粒子径が  $30 \sim 200 \mu\text{m}$  のオーダーである PVC 粒子のスラリー (又は懸濁液) を生成する

50

。その後、得られたPVCのスラリーは、通常は遠心分離に続いて流動床乾燥により乾燥されて、多孔質（すなわち吸着物質）PVCを与える。懸濁法により生成するPVCは「S-PVC」と呼称される。S-PVCは、熱可塑剤を吸収して乾燥した配合物を与えることができる。

PVCはまた、ペースト重合プロセス又は乳化重合プロセスとして公知である方法により製造することができる。乳化重合プロセスは、重合がS-PVCプロセスよりもサイズが相対的に小さい、通常、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ のポリマー粒子のラテックスを生成するという特徴を有する。ラテックスは、例えばスプレードライにより乾燥させて凝集体の形態でPVC粒を生成する。乾燥したPVCポリマー粒は通常、懸濁PVCプロセスにより生成した乾燥粒子よりもずっと小さい。

様々な用途に適合させるために、PVCに添加剤を添加することが知られている。また、向上した特性を与えるコモノマーの存在下で塩化ビニルモノマーを重合することも知られている。PVCの最も典型的なコモノマーは酢酸ビニルである。PVCへの適用が見出されたコモノマーの他の具体的な種類は、アルキルアクリレート又はメタクリレートである。

#### 【0003】

国際特許出願第2014/188971号には、例えば、 $30 \sim 98$ 質量%（端点を含む）のアクリルコポリマーを、 $2 \sim 70$ 質量%（端点を含む）の塩化ビニルモノマーと共重合することにより製造される塩化ビニル含有コポリマーであって、上記アクリルコポリマーは、 $100$ 質量部のアルキル（メタ）アクリレートモノマーを $0.1 \sim 10$ 質量部（端点を含む）の多官能モノマーと共重合させることにより製造される、塩化ビニル含有コポリマーが記載されている。

国際特許出願第2015/090657号には例えば、ハロゲン化ビニルモノマーと少なくとも1種の他のモノマーBとのコポリマーの調製方法であって、モノマーBは、そのポリマーのTgが、少なくとも1種のハロゲン化ビニルモノマーを重合することにより生成するポリマーのTgよりも低い、モノマーである場合の調製方法が記載されている。上記方法は、それぞれのモノマーが異なる量で重合プロセス中に導入される一連のプロセス工程を含む。

アルキルアクリレートの添加は、ゲル化温度が低いという点で向上した特性を有するポリマー、すなわちゲル化温度が低いポリマーを与えることができ、それは多くの用途に有利である。しかし、これは、その他の有利な特性又は所望の特性、特に粘度を犠牲にしてしまうおそれがある。

#### 【発明の概要】

#### 【0004】

本発明は、塩化ビニルのコモノマーとのコポリマーであって、上記コモノマーが最終生成物中に相対的に低いレベルで存在するコポリマーに関する。

本発明の目的は、特性の組み合わせが改良された、特にゲル化温度が相対的に低いPVCコポリマーを提供することである。

特に、本発明の発明者は、改良された塩化ビニル含有コポリマーが、乳化重合プロセスにおけるプロセス中のコモノマーの導入の特定の制御を用いて塩化ビニルをコモノマーと重合することにより得ることができることを発見した。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0005】

このように、第1の態様では、本発明は、塩化ビニル含有コポリマーの製造方法であって、

a. 塩化ビニルモノマー（A）及びコモノマー（B）を含む混合物を乳化重合プロセスでバッチ共重合させる工程であって、

i. 上記重合プロセスに添加されるA：Bの質量比は、 $10 : 1$ よりも高く、対応するコポリマーが $10$ 質量%未満のコモノマーを含む程度であり、

ii. コモノマー（B）は、

10

20

30

40

50

1. 反応時間の少なくとも50%にわたって連続的に、又は
  2. 最初の添加及び最後の添加の間の間隔が反応時間の少なくとも50%開いている、複数回の分割添加により、又は
  3. 上記の組み合わせで
- 添加される、前記工程と、
- b. 反応時間の後、
  - i. 反応混合物の温度を上昇させる工程と、
  - ii. 少なくとも10分間にわたって未反応の塩化ビニルを取り除く工程と、
- c. 塩化ビニル含有コポリマーを回収する工程と
- を含む方法を提供する。

10

#### 【0006】

本発明は、乳化重合プロセスに関する。本明細書中で用いられている用語「乳化重合」は、IUPAC規定「モノマー、開始剤、分散媒、及び場合によってはコロイド安定剤が不均一系中で最初に構成され、形成されたポリマーを含有するコロイド次元の粒子をもたらし重合」を採用する。

上記規定によれば、そして本明細書中で用いられるとおり、乳化重合は、「ミニエマルション」及び「マイクロ懸濁」重合プロセスを含み、これらについてもいずれもIUPACにより規定されるとおりである。

一部の実施形態では、重合は「シード重合」であってもよく、これは事前に調製されたポリマー粒子（「シード」）がプロセスに添加され、重合がその場で実施されてより大きな粒子を形成する重合である。これは例えば、単一ステップの重合プロセスから得ることができるものよりも大きな粒子の調整、及び／又は向上した特性、例えば機械安定性を有する二峰性粒子の製造を可能に示う。

20

コポリマーは、塩化ビニルモノマー（A）及びコモノマー（B）を含む。コモノマー（B）は、好ましくは、PVCホモポリマーと比べてコポリマーのガラス転移温度を低下させるコモノマーである。具体的には、好ましくは、塩化ビニル含有コポリマーのガラス転移温度である $T_g$ は82℃未満である。そのようなコモノマーは当技術において既知であり、ガラス転移温度を低下させることから実際には一般に「ソフトモノマー」と呼称されている。実施例、及びそれ故に本発明の方法のコモノマー（B）に特に好ましいコモノマーは、カルボン酸ビニル、ビニルエーテル、オレフィン及びアルキル（メタ）アクリレートを含む。特に好ましいコモノマー（B）は、カルボン酸ビニル、特に酢酸ビニル、及びアルキル（メタ）アクリレートである。

30

#### 【0007】

追加のコモノマーは、上述の種類の追加の「ソフトモノマー」、又は別のコモノマーのいずれであっても重合中に存在していてもよい。しかし、本発明の第1の態様の全ての実施形態では、対応するコポリマーが10質量%未満のコモノマーを含むことが要求される。このように、複数種のコモノマーが存在する場合、生成したコポリマー中のコモノマーの合計量は、依然10質量%未満でなくてはならない。

好ましい実施形態では、コモノマー（B）はアルキル（メタ）アクリレートである。用語「アルキル（メタ）アクリレート」は、アルキルアクリレート及びアルキルメタクリレートを指すために短縮形で本明細書中で用いられる。例えばブチル（メタ）アクリレートは、ブチルメタクリレート及びブチルアクリレートを指す。

40

好ましい実施形態では、コモノマー（B）はアルキルアクリレートである。しかしながら、下記に記載されるように、本発明の実施形態は、アクリレートのみについて言及する場合であっても、文脈において別途明確に示さない限り、同等のメタクリレート及びさらにはあらゆる別のコモノマーにも等しく適用されうると考えられるべきである。

#### 【0008】

好ましいアルキル（メタ）アクリレートは、C1-C10のアルキル基を含む。好ましいアルキル基はC2-C8のアルキルを含む。本発明による特に好ましいアルキル（メタ）アクリレートは、アルキルメタクリレートよりもむしろアルキルアクリレートである。

50

本発明によるコモノマーとしての使用に特に好ましいアルキルアクリレートは、エチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレート及びn-ブチルアクリレートであり、そしてn-ブチルアクリレートが最も好ましい。

本発明の第1の態様の特定の特徴は、生成した塩化ビニル含有コポリマーが10質量%未満のコモノマーを含むことである。

本明細書中で用いられる用語「コポリマー」は、単一のコモノマー（例えば塩化ビニルとn-ブチルアクリレート）を有する生成物だけでなく、2種類以上のコモノマー（例えば塩化ビニルとn-ブチルアクリレート及び追加のコモノマー）を有する生成物も包含する。塩化ビニル及び2種類のコモノマーを含む生成物はまた、例えばターポリマーとも呼称されうるが、それは本明細書中で用いられるコポリマーの定義の中に含まれる。

唯一のコモノマー、例えばn-ブチルアクリレートが存在する場合、これは上記コポリマーがこのコモノマーを10質量%未満（モノマーの合計に対して）含むことを意味する。追加のコモノマーが存在する場合、これは全コモノマーの合計の10質量%未満を意味する。

#### 【0009】

一般に、生成物のコモノマーの含有量は、任意の好適な方法により測定することができる。1つの好適な方法であり、本発明の目的に好ましいのは、<sup>1</sup>H核磁気共鳴法（NMR）の使用である。

好ましくは、コポリマーは少なくとも1質量%のコモノマー、例えば少なくとも2質量%のコモノマー、最も好ましくは少なくとも3質量%のコモノマーを含む。好ましくは、上記コポリマーは9質量%未満のコモノマー、例えば8質量%未満のコモノマー、より好ましくは7質量%未満のコモノマーを含む。

コモノマー（B）がアルキル（メタ）アクリレートである好ましい実施形態では、好ましくは、コポリマーは少なくとも1質量%のアルキル（メタ）アクリレート、例えば少なくとも2質量%のアルキル（メタ）アクリレート、最も好ましくは少なくとも3質量%のアルキル（メタ）アクリレートを含む。好ましくは、コポリマーは9質量%未満のアルキル（メタ）アクリレート、例えば8質量%未満のアルキル（メタ）アクリレート、より好ましくは7質量%未満のアルキル（メタ）アクリレートを含む。

実施形態では、コポリマーは、好ましくは3～7質量%のアルキル（メタ）アクリレートを含むものであってもよい。

#### 【0010】

特にコポリマーがマイクロ懸濁重合により生成するその他の実施形態では、コポリマーは、好ましくは4～8質量%のアルキル（メタ）アクリレートを含むものであってもよい。この範囲では、ゲル化温度が低く、粘度の低いポリマーが生成することが見出された。

アルキル（メタ）アクリレート含有量の範囲は、アルキル（メタ）アクリレートが唯一のコモノマーであるか、又は別のコモノマーが存在する場合に適用される。（そして2種類以上のアルキル（メタ）アクリレートが存在する場合には、範囲は、存在するアルキル（メタ）アクリレートの合計に適用される。）

コモノマー（B）がアルキル（メタ）アクリレートである場合、通常の追加のコモノマーは、それが存在する場合、第2のアルキル（メタ）アクリレート又は別の好適なコモノマーを含むものであってもよい。使用することができる別のコモノマーの例は、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、酢酸ビニル、カルボキシレート基（例えば後述のジアリルフタレート、アリルメタクリレート及びマレイン酸ジアリル）を含有する別のモノマー、アクリルアミド及び誘導体、塩化ビニリデン、及びアリル及びビニルエーテルを含む。

#### 【0011】

一部の好ましい実施形態では、重合において2種類のアルキル（メタ）アクリレート、特に2種類のアルキルアクリレートが存在していてもよい。例えば、重合は、塩化ビニルモノマー（A）と少なくとも2種類のアルキル（メタ）アクリレートコモノマー、好ましくは2種類のアルキルアクリレートコモノマーとの混合物を含んでいてもよい。

特に好ましい組み合わせは、コモノマーとしてn-ブチルアクリレート及びエチルヘキ

10

20

30

40

50

シルアクリレートの両方の使用を含む。

モノマー（Ｂ）に加えて１種又は複数種の追加のモノマーが存在する全ての実施形態では、存在していてもよい特に好ましい部類の追加のモノマーは、架橋剤又は鎖延長モノマーを含む。上記モノマーは、塩化ビニルと共に使用するモノマーとして、当技術において公知である。好ましい例としては、なかでも、ジアリルフタレート、アリルメタクリレート、マレイン酸ジアリル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル及びトリエチレングリコールジビニルエーテル又はジエチレングリコールジビニルエーテルが挙げられる。

重合プロセスに添加されるＡ：Ｂの質量比は、１０：１よりも高く、対応するコポリマーが１０質量％未満のモノマーを含む程度である。疑義を避けるために、この「質量比」は、添加された時点を問わず重合中に添加されたＢの合計量に対するＡの合計量を指す。

10

#### 【００１２】

本発明の肝要な特徴は、モノマー（Ｂ）が重合全体を通して異なる時間に添加されることである。このように、モノマーは、

- １．反応時間の少なくとも５０％にわたって連続的に、又は
- ２．最初の添加及び最後の添加の間の間隔が反応時間の少なくとも５０％開いている、複数回の分割添加により、又は
- ３．上記の組み合わせで

添加される。

20

モノマーとしてのアルキル（メタ）アクリレートの使用との関連において、例えば、アルキル（メタ）アクリレートは、塩化ビニルよりも速く反応する傾向にある。モノマー（Ｂ）としての使用に好適な別のモノマーの多くについても同様である。少なくともこの理由のためだけでなく、全ての実施形態ではモノマー（Ｂ）が相対的に低いレベルでのみ最終コポリマーに存在するため、複数の段階でそれを添加することは、コポリマーの組成物が重合プロセスの全体を通してより均一に生成して生成物をより均一な構造とすることを確実にする。理論に拘束されるわけではないが、これについてもまた、得られる向上した特性と関連があると考えられている。

#### 【００１３】

（本発明により得られる生成物は、いつモノマーが添加されたかの要件に起因する、ポリマー粒子のバルク全体により均一に分散したモノマーを含むと考えられている。これは、モノマーが最初に存在するが重合において「後で」添加されない場合であって、モノマーの大部分が粒子のコアで見出される場合に得られる生成物、又はモノマーが最初でなく重合の後半の段階でのみ添加される場合であって、上記モノマーが生成物の外層で見出される場合に得られる生成物と対比させることができる。）

30

ここで用いられているとおり、「反応時間」は、重合の開始から（ｉ）反応を停止させるステップがとられる、及び／又は（ｉｉ）塩化ビニルの放出に起因して反応圧が下がるまでのいずれかまで測定される合計時間である。

特に、通常のバッチ乳化重合プロセスでは、攪拌され、温度が制御された耐圧反応容器、オートクレーブとも呼称されるが、それにはモノマー、分散媒（通常、水）及び安定化剤が充填される。オートクレーブ及び反応媒体から酸素（これはラジカル捕捉剤であるため）を除去することが重要である。塩化ビニルモノマーは水中では混和せず、反応媒体に分散した塩化ビニルの液滴の形状をとり、また、乳濁液上に気相として存在する。重合反応温度は通常、４０～８０℃、特に４５～５５℃の範囲内である（反応は発熱性であり、温度はそれが生成する速度で反応熱を除去することにより制御される。）。圧力は塩化ビニルの蒸気圧に起因して上昇する。

40

#### 【００１４】

通常、上記プロセスは、塩化ビニルモノマー及び別のモノマーの転化量が増大する時間である数時間、例えば４～８時間反応する。反応圧は、反応の大部分では通常ほとんど均一であるが、モノマー又は別の成分は、それらがプロセス中に添加される場合に、一

50

般的に圧力の「スパイク (spikes)」が小さく変動することがある。一部の段階では、塩化ビニルモノマーは液相中で放出され始め、気相中の塩化ビニルの量は飽和蒸気圧を維持することが不十分になる。これは反応プロファイルにおいて反応器圧力が安定的に低下する様子から観測される。

本発明によれば、当技術で通常使用されるとおり、この圧力降下は「反応時間」（例えば停止剤又は「キラー (killer)」剤の添加により、これより前に反応が停止しない限り）の終点を示す。

通常、反応時間は、プロセス条件に依存するが、それらの特定のシステム／条件の過去の経験から当業者にとって公知でありうる。通常、反応時間は4～8時間の間である。

特筆すべきは、この時間の後にも、特に、後述されるとおり本発明のステップ (b) 中に、(塩化ビニル及びコモノマーの) 追加の共重合を続行できることである。しかしながら、本発明の目的においては、あらゆる上記の後続の時間は、「反応時間」の一部ではない。

10

#### 【0015】

本発明の第1のオプションでは、それが好ましいが、コモノマーが反応時間の少なくとも50%にわたって連続的に添加される。

疑義を避けるため、この要件による添加は、反応時間の合計の少なくとも50%にわたって連続的に添加される限り、停止することができ、又は一時的に中断することができる。例えば、4時間の反応時間で、コモノマー (B) を反応時間の最初の60分間で連続的に添加し、15分間停止させた後、次の60分間で連続的に添加することができ、さらに15分間停止させた後、最後の30分間停止させる前に(圧力降下が観測される前に) さらに60分間連続的に添加することができる。この例における連続的な添加の合計時間は、この場合は3時間であり、それは反応時間である4時間の75%である。最も好ましくは、コモノマー (B) は、反応時間の少なくとも75%にわたってプロセスに連続的に添加される。

20

#### 【0016】

本発明の第2のオプションでは、コモノマー (B) は、最初の添加と最後の添加の間隔を反応時間の少なくとも50%開けて複数回添加される。最初の添加と最後の添加の間隔が反応時間の少なくとも75%開いていることが好ましい。このオプションでは、コモノマーを少なくとも2回に分けて添加してもよく、好ましくは少なくとも3回、より好ましくは少なくとも4回に分けて添加してもよい。それぞれの添加は単一回の(すなわち「1回限り」又は「即時の」) 注入を含むものであってもよく、又は長時間にわたる添加、例えば5～10分又はそれ以上の時間を含むものであってもよい。(これが最初の添加及び最後の添加の片方又は両方のケースである場合、それらの間隔が反応時間の一定のパーセンテージ開いている最初の添加及び最後の添加は、最初の添加の開始及び／又は最後の添加の終了を指す。)

30

好ましい実施形態では、コモノマー (B) の添加は、反応時間の開始後1時間以内及び／又は反応時間の25%が経過するまでに開始される。

(反応時間の25%が経過するまでにコモノマー (B) の添加を開始するオプションに関連し、特筆すべきは、この要件は、オプションにおいて

40

(i) コモノマー (B) は、反応時間の少なくとも75%にわたってプロセスに連続的に添加されること、及び

(ii) コモノマー (B) は、最初の添加と最後の添加の間隔を反応時間の少なくとも75%開けて複数回添加されることを本質的に満足することである。)

#### 【0017】

絶対的には、コモノマー (B) の添加は、反応時間の開始後30分以内(すなわち反応の初期)、より好ましくは反応時間の開始後10分以内に開始されることが好ましい。

さらに、又は或いは、コモノマー (B) の添加は、反応時間の10%が経過するまでに、より好ましくは反応時間の5%が経過するまでに開始されることが好ましい。

50

最も好ましくは、反応の初期において、（連続的に添加するか、又は最初の添加によるかに関わらず）モノマーBが存在することである。

モノマー（B）を複数回添加する場合、反応時間の全体を通して比較的均一に分散させることができる個別添加により添加することが好ましい。例えば、反応時間が4時間であり添加が4回のプロセスでは、添加は、反応の開始時点で、そしておよそ1時間、2時間及び3時間の時点で実施することができる。

第3のオプションでは、オプション1及びオプション2の組み合わせを用いることができる。例えば、第2のオプションに該当する1つのオプションは、1回又は複数回の添加が連続的である複数回の添加でモノマーを添加することができるものである。もし1回又は複数回の連続的な添加の合計が反応時間の合計の50%超である場合、オプション1及びオプション2の両方を満足することができる。

10

【0018】

全てのオプションでは、モノマー（B）も、好ましくは別のモノマーも反応時間の最終15分の間に添加されないことが好ましい。特に、この時間の間、反応は、反応媒体中に残留するあらゆるモノマー（B）を消費する。

塩化ビニルとの関連において、これもまた、重合プロセスの間に連続的に添加するか、又は分けて添加することができる。ただし、通常、好ましくは、添加される塩化ビニルの大部分、好ましくは塩化ビニルの少なくとも70%は、反応の開始時点において存在する。例として、塩化ビニルの合計量の80%は反応の開始時点において存在していてもよく、それぞれ合計量の約10%である2回の添加は反応時間中に実施される。

20

上記の添加は、モノマー（B）及び塩化ビニルの添加に関連する。追加のモノマーが添加される場合、これは任意の好適な手法／任意の好適な時間スケールにわたって添加することができる。任意の追加のモノマーは、例えば、単独で、又は反応の開始時点において、塩化ビニルモノマーと同様の手法により大部分を添加してもよい（開始前も含む）。或いは、モノマー（B）と同様の手法で、それらを連続的に添加するか、又は反応時間の全体を通して間隔を開けて数回に分けて添加することができる。

【0019】

本発明の方法は、反応時間の後、

i. 反応混合物の温度を上昇させる工程と、

ii. 未反応の塩化ビニルを少なくとも10分の時間にわたって取り除く工程とを含むステップ（b）を含む。

30

ステップ（b）は、「反応時間」の後に実施される。特に、本発明のステップ（b）は反応時間の終了直後に開始される（すなわち反応時間の終了はステップ（b）の開始を構成する）と考えられているが、ステップ（i）又はステップ（ii）それら自体がステップ（b）の開始直後に開始されることは重要ではない。通常は、及び非常に好ましくは、モノマーはステップ（b）の間に反応混合物に添加されない。

ステップ（i）では、反応混合物の温度が上昇する。通常、これは、適用される冷却を減らすこと、及び、実施されている残りの重合からの熱を用いてプロセスを加熱させることにより達成することができる。しかし、追加の加熱は、もし所望する場合に適用することができる。温度は、反応時間の終了時点での温度よりも少なくとも10℃、例えば少なくとも20℃上昇しうる。通常、このステップでは、温度が70～85℃の温度に、好ましくは75～80℃の温度に上昇しうる。これは、40～70℃、特に45～55℃の通常の重合温度と比較することができる。

40

【0020】

温度は通常、少なくとも10分、例えば15分～1時間の時間にわたって上昇する。

温度の上昇は、未反応のモノマー、特に塩化ビニルの転化量が増大するように作用する。通常、このステップの後の転化量は、塩化ビニルモノマーについては90%を上回る。

ステップ（ii）では、少なくとも10分にわたって、あらゆる未反応の塩化ビニルが混合物から取り除かれる。このステップは、通常はステップ（i）の後に実施され、本発明の好ましい実施形態では、上昇した温度、特に乳濁液からの未反応の塩化ビニルの蒸発

50

及び除去を生じさせるステップ (i i) の温度で維持する間に、反応器内のあらゆる残圧を開放して内容物を排出することにより達成されうる。このステップでは、除去を補助し、特に連続媒体 (水) の沸点に到達するように真空を適用することができる。

排出された成分は、再利用のために収集することができる。

しかし、その他の実施形態では、反応器の内容物を反応器から取り出し、取り除くステップのために別の容器に移すことができる。その場合、外的な取り除くプロセスは、バッチ式又は連続式のどちらであってもよい。

取り除く工程は、好ましくは少なくとも 20 分、例えば 20 分～1 時間実施される。

#### 【0021】

好ましい実施形態では、ステップ (b) はさらに、アルカリ金属水酸化物を重合反応媒体に添加するステップを含む。水酸化ナトリウムが最も好ましい。

アルカリ金属水酸化物は、ステップ (b) の開始時点において、例えば反応時間の終了直後に添加することができる。或いは、ステップ (i) における温度の上昇は、最初に開始される場合もあり、アルカリ金属水酸化物又はその他の化合物は、温度上昇中、又はさらには温度上昇の終点において添加することができる。

(その他の実施形態では、アルカリ金属水酸化物は、ステップ (b) の後、例えば排出前又は反応器から取り出す前の任意の時点で添加することができる。)

ステップ (b) は、通常、合計で 30 分から 2 時間要する。一般に、追加のバッチ反応がすぐに実施できるようにステップ (b) の時間を最小限にすることが望ましいが、これは、残留モノマーを除去する要望と両立させなければならない。

取り除かれた塩化ビニルコポリマーは、その後プロセスから回収される。通常、生成物は、コポリマーのラテックスとして反応器から回収され、例えば従来技術のとおり to スプレードライにより乾燥される。ラテックスはまた、ラテックスを乾燥させる (凝集を含む) ために当技術において既知のあらゆる利用可能な技術を用いることにより乾燥させることもできる。最終生成物は、乾燥後、通常、1 ppm 未満の塩化ビニルモノマー及び 100 ppm 未満のコモノマーを含有する。

#### 【0022】

より一般的には、本発明は、乳化重合プロセスにおけるバッチ共重合である、塩化ビニル含有コポリマーの製造方法を提供する。上記のプロセスは公知であり、一部の通常の詳細は既に説明されている。一般的に、本発明及び上記で説明した要件以外、特に反応中におけるコモノマーの添加に関するものを含むが、例えば重合プロセスは、上記の重合に好適なあらゆるタイプの反応器を含む、任意の上記の既知のバッチ乳化重合プロセス条件により操作することができる。また、既述のとおり、上記の条件は「従来の」乳化重合プロセス条件を含みうるものであり、また、それらはより一般的には「ミニエマルション」及び「マイクロ懸濁」重合プロセスと呼称され、いずれも当技術において公知である。重合は例えば、通常、上記の反応に添加される開始剤、安定化剤、緩衝剤及びその他の成分を用いるものであってもよい。好適な条件及び成分の例は、例えば、国際特許出願第 2013092730 号、国際特許出願第 2015090657 号及び欧州特許出願公開第 2960271 号において見つけることができる。

#### 【0023】

既に記載したとおり、本発明の第 1 の態様の方法に特に好ましいコモノマー (B) は、 $n$ -ブチルアクリレートである。

第 2 の態様では、塩化ビニル- $n$ -ブチルアクリレートコポリマー、好ましくは本発明の第 1 の態様の方法にしたがって製造される塩化ビニル- $n$ -ブチルアクリレートコポリマーが提供される。

この第 2 の態様では、好ましいコポリマーは、第 1 の態様のコポリマーとして好ましいとおりの、例えばコモノマーの含有量、存在しうる別のコモノマーの観点で好ましいものである。

例えば、コポリマーは、好ましくは 10 質量% 未満の  $n$ -ブチルアクリレート、好ましくは 9 質量% 未満の  $n$ -ブチルアクリレート、例えば 8 質量% 未満の  $n$ -ブチルアクリレ

10

20

30

40

50

ート、より好ましくは7質量%未満のn-ブチルアクリレートを含む。好ましくは、コポリマーは、少なくとも1質量%のn-ブチルアクリレート、例えば少なくとも2質量%のn-ブチルアクリレート、最も好ましくは少なくとも3質量%のn-ブチルアクリレート、例えば少なくとも4質量%のn-ブチルアクリレートを含む。

実施形態では、コポリマーは、好ましくは3~7質量%のn-ブチルを含んでいてもよい。その他の実施形態では、特にコポリマーがマイクロ懸濁重合により製造される場合、コポリマーは、好ましくは4~8質量%のn-ブチルアクリレートを含むものであってもよい。この範囲は、ゲル化温度が低く、粘度が低いポリマーを生成することが分かっている。

#### 【0024】

本発明のこの第2の態様の第1の実施形態では、塩化ビニル-n-ブチルアクリレートコポリマーは、

A) ISO 3219及びISO/TC 61/N 4710にしたがって23℃ 1.4 s<sup>-1</sup>で測定されるプラスチゾルレオロジが24 Pa・s以下であり、

B) 粘度が10,000 Pa・sに到達する温度として測定されるゲル化温度が76℃以下であり、

上記プラスチゾルレオロジ及びゲル化温度は、コポリマーを55パーセントのジイソニルフタレートと混合することにより形成されるプラスチゾルで測定される、塩化ビニル-n-ブチルアクリレートコポリマーである。

特にこの実施形態のコポリマーは、低いプラスチゾルレオロジ及び低いゲル化温度の好ましい組み合わせを示す。それらはまた、低いT<sub>g</sub>（ガラス転移温度）及び良好な熱安定性を示しうる。この実施形態は、特に、低いゲル化温度及び低いプラスチゾルレオロジの両方が望ましい、マイクロ懸濁重合プロセスにより製造されるコポリマーに関する。

（特筆すべきは、塩化ビニルコポリマーのマイクロ懸濁及び乳化グレードは、通常は異なる特性を有し、通常は異なる用途に用いられることである。この実施形態は、粘度に関する要件に起因する（プラスチゾルレオロジ）マイクロ懸濁グレードに関し、一方で乳化グレードは、この実施形態（55 phrのジイソニルフタレート）に記載された測定方法の下で、24 Pa・sよりも高い粘度を有しうる。）

#### 【0025】

n-ブチルアクリレートの添加は、対応する塩化ビニルホモポリマーと比べて、ゲル化温度を低下させることが知られている。しかし、n-ブチルアクリレートの添加は、プラスチゾルレオロジも上昇させるが、それは望ましくない。本発明の方法によるn-ブチルアクリレートの添加は、重合の開始時点におけるn-ブチルアクリレートの添加よりもゲル化温度をよりさらに低下させるが、プラスチゾルレオロジについてはホモポリマーと比べて上昇度が低く、ある場合には、さらに低下することが分かった。

この第1の実施形態では、コポリマーは、少なくとも3質量%であるが15質量%未満のn-ブチルアクリレート、例えば少なくとも3質量%であるが10質量%未満のn-ブチルアクリレートを含むものであってもよい。好ましくは、この第1の実施形態では、コポリマーは、4~8質量%のn-ブチルアクリレートを含むものであってもよい。

#### 【0026】

好ましくは、この第1の実施形態では、ISO 3219及びISO/TC 61/N 4710にしたがって23℃ 1.4 s<sup>-1</sup>で測定されるプラスチゾルレオロジは、23 Pa・s以下、例えば22 Pa・s以下、又は21 Pa・s以下である。一部の実施形態では、ISO 3219及びISO/TC 61/N 4710にしたがって23℃ 1.4 s<sup>-1</sup>で測定されるプラスチゾルレオロジは、20 Pa・s以下、例えば15 Pa・s以下、又はさらには10 Pa・s以下である。通常、プラスチゾルレオロジは、少なくとも2、例えば少なくとも3 Pa・sである。

好ましくは、粘度が10,000 Pa・sに到達する温度として測定されるゲル化温度は、75℃以下、例えば74℃以下又は73℃以下である。一部の実施形態では、ゲル化温度は72℃以下、例えば70℃以下、例えば65℃以下又は60℃以下である。通常、

10

20

30

40

50

ゲル化温度は少なくとも  $50^{\circ}\text{C}$  である。

(疑義を避けるため、既に定義されたとおり、上記のいずれも、コポリマーを 55 パーセントのジイソノニルフタレートと混合することにより形成されるプラスチックで依然測定される。)

【0027】

当業者にとって既知でありうるとおり、プラスチックレオロジーは、結果へのエージング作用を最小限とするために、可塑剤と混合した直後に測定するべきである。本発明では、レオロジーは、コポリマーをジイソノニルフタレートと混合した後 1 時間以内に測定される。好ましくは、ゲル化温度はまた、コポリマーをイソノニルフタレートと混合した後 1 時間以内に測定される。

本発明のこの第 2 の態様の第 2 の実施形態では、塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマーは、

A) ISO 3219 及び ISO/TC 61/N 4710 にしたがって  $23^{\circ}\text{C}$   $1.4\text{ s}^{-1}$  で測定されるプラスチックレオロジーが  $20\text{ Pa}\cdot\text{s}$  以上であり、

B) 粘度が 10,000  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  に到達する温度として測定されるゲル化温度が  $76^{\circ}\text{C}$  以下であり、

上記プラスチックレオロジー及びゲル化温度は、コポリマーを 100 パーセントのジイソノニルフタレートと混合することにより形成されるプラスチックで測定される、塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマーである。

【0028】

特にこの実施形態のコポリマーは、高いプラスチックレオロジー及び低いゲル化温度の好ましい組み合わせを示す。この実施形態は、特に、低いゲル化温度及び高いプラスチックレオロジーの両方が望ましい、乳化重合プロセスにより製造されるコポリマーに関する。(特筆すべきは、粘度の高い PVC 樹脂がマイクロ懸濁よりもむしろ乳化共重合により製造されること、及び、それ故に上記の測定が、当技術において通常であるとおりに、第 1 の実施形態のマイクロ懸濁グレードでの同等の測定よりも高いレベルの可塑剤を用いて実施されることである。可塑剤のレベルが高いにも関わらず、プラスチックレオロジー値は第 1 の実施形態の値よりも高い。)

マイクロ懸濁グレードの場合のように、*n*-ブチルアクリレートの添加は対応する塩化ビニルホモポリマーと比べてゲル化温度を低下させることが乳化グレードで知られている。しかし、乳化グレードで製造する際の重合の開始時点における *n*-ブチルアクリレートの添加は、プラスチックレオロジーの顕著な低下を生じさせるが、そのようなグレードでは望ましくない。本発明の方法による *n*-ブチルアクリレートの添加は、依然ゲル化温度を望ましく低下させるが、ゲル化温度が特に低下する場合にはプラスチックレオロジーがあまり低下しないことが分かった。これは、ゲル化温度が同等であり、プラスチックレオロジーの高いコポリマーを可能とする(或いは *n*-ブチルアクリレートの添加は、ゲル化温度とプラスチックレオロジーとのバランスを最適とするために調節することができる。)

【0029】

この第 2 の実施形態では、コポリマーは、少なくとも 3 質量%であるが 15 質量%未満の *n*-ブチルアクリレート、例えば少なくとも 3 質量%であるが 10 質量%未満の *n*-ブチルアクリレートを含むものであってもよい。好ましくは、この第 2 の実施形態では、コポリマーは少なくとも 4 質量%の *n*-ブチルアクリレート、例えば 4~8 質量%の *n*-ブチルアクリレートを含む。

好ましくは、この第 2 の実施形態では、ISO 3219 及び ISO/TC 61/N 4710 にしたがって  $23^{\circ}\text{C}$   $1.4\text{ s}^{-1}$  で測定されるプラスチックレオロジーは  $25\text{ Pa}\cdot\text{s}$  以上、例えば  $30\text{ Pa}\cdot\text{s}$  以上、 $40\text{ Pa}\cdot\text{s}$  以上又はさらには  $50\text{ Pa}\cdot\text{s}$  以上である。ISO 3219 及び ISO/TC 61/N 4710 にしたがって  $23^{\circ}\text{C}$   $1.4\text{ s}^{-1}$  で測定されるプラスチックレオロジーは通常、 $140\text{ Pa}\cdot\text{s}$  以下、例えば  $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$  以下である。

好ましくは、粘度が  $10,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  に到達する温度として測定されるこの第2の実施形態のゲル化温度は、 $75^\circ\text{C}$  以下、例えば  $74^\circ\text{C}$  以下又は  $73^\circ\text{C}$  以下である。一部の実施形態では、ゲル化温度は  $72^\circ\text{C}$  以下である。通常、ゲル化温度は少なくとも  $50^\circ\text{C}$  である。より好ましくは、ゲル化温度は少なくとも  $64^\circ\text{C}$ 、例えば少なくとも  $68^\circ\text{C}$  である。

#### 【0030】

（疑義を避けるため、既に定義されたとおり、上記のいずれも、コポリマーを100パーセントのジイソノニルフタレートと混合することにより形成されるプラスチックで依然測定され、第1の実施形態について既述のとおり、レオロジー、及び好ましくはゲル化温度は、コポリマーをジイソノニルフタレートと混合した後1時間以内に測定される。）

第2の実施形態のコポリマーは、乳化グレードには通常であるとおおり、サイズ  $1.5 \mu\text{m}$  以下においてピークを有し、半値幅がピークの粒子径の50%未満である粒度分布を有する一次粒子で形成されるものであってもよい。通常、粒度分布のピークは、サイズ  $1 \mu\text{m}$  以下に、例えば  $0.5 \mu\text{m}$  以下、 $0.4 \mu\text{m}$  以下に、さらには  $0.2 \mu\text{m}$  以下に存在しうる。通常、粒度分布のピークはサイズ  $0.01 \mu\text{m}$  以上、例えば  $0.05 \mu\text{m}$  以上に存在しうる。

（これに対して、第1の実施形態／マイクロ懸濁コポリマーによるコポリマーは、最大でサイズ  $5 \mu\text{m}$  に粒度分布のピークを有しうる。それらは通常、ピーク幅の広い粒度分布を有する、すなわち、ピークの粒子径の50%超である半値幅を有する。）

第2の実施形態のコポリマーは、向上した光沢を有することも分かった。特に、この第2の実施形態のコポリマーは、ISO2813にしたがって測定される少なくとも75GU（グロスユニット）の光沢を有しうる。好ましくは、光沢は少なくとも80GUである。一部の実施形態では、光沢は少なくとも85GUであってもよい。通常、光沢は最大97GUであってもよい。

#### 【0031】

好ましい実施形態では、上記の第1の実施形態及び第2の実施形態の両方にあてはまるが、コポリマーは、示差走査型熱量計（DSC）により測定した場合、 $80^\circ\text{C}$  以下、例えば  $79^\circ\text{C}$  以下又は  $78^\circ\text{C}$  以下のガラス転移温度（Tg）を有するものであってもよい。一部の実施形態では、Tgは  $75^\circ\text{C}$  以下である。通常、Tgは少なくとも  $64^\circ\text{C}$ 、例えば少なくとも  $68^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは少なくとも  $70^\circ\text{C}$  である。

それらの特性の組み合わせのため、本発明の第1の態様により製造されたコポリマー又は本発明の第2の態様によるコポリマーは、特に多くの一般的なPVC用途に有用である。これは、フローリング材、例えば床仕上げ材及びタイル、自動車のアンダーボディーコーティング、接着剤及び封止材、並びに人工皮革材料としての使用を含む。

このように、第3の態様では、第1の態様の方法にしたがって製造される塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマー、及び／又は第2の態様の塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマーの、フローリング材、自動車のアンダーボディーコーティング、接着剤及び封止材又は人工皮革材料としての使用が提供される。

#### 【0032】

第4の態様では、PVC生成物がフローリング材、自動車のアンダーボディーコーティング、接着剤及び封止材又は人工皮革材料である、第1の態様の方法にしたがって製造される塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマーを含むPVC生成物、及び／又は第2の態様の塩化ビニル-*n*-ブチルアクリレートコポリマーであるPVC生成物が提供される。

これらの第3の態様及び第4の態様の好ましい実施形態では、本発明の第2の態様の第1の実施形態によるコポリマーは、フローリング材／その一部として使用することができる。

これらの第3の態様及び第4の態様の別の好ましい実施形態では、本発明の第2の態様の第2の実施形態によるコポリマーは、自動車のアンダーボディーコーティング材料／その一部として使用することができる。

本発明は、下記実施例により説明することができる。

【実施例】

【0033】

測定方法

下記方法は、現在の実施例で使用されている。特に指定のない限り、対応するパラメーターが本発明の請求項の範囲又は明細書全体にある場合、上記パラメーターの値は、これらの方法を用いて測定されうる値である。

・CPS Instruments Inc.製の装置を使用してポリマーラテックスの一次粒子径の粒度分布を光沈降分析により測定した。結果を各ピークの頂点の大きさ( $\mu\text{m}$ )及び各ピークの割合(%)として表す。

・溶媒として重クロロホルム( $\text{CDCl}_3$ )又は重テトラヒドロフラン( $\text{THF-d}_8$ )を用いてBrucker 500MHz装置で得られた $^1\text{H}$ 核磁気共鳴法(NMR)のスペクトルからポリマー中のモノマーのパーセンテージ及びアクリレートのパーセンテージを算出した。

・180℃で発生した塩化水素及びあらゆる酸性の生成物の検出に基づき、ISO182-3に記載された手順を用いて熱安定性を評価した。使用した装置はMetrohm製の763 PVC Thermomatであった。0.5gのPVC樹脂で測定を実施した。窒素の流量は7L/時間である。(分で表された)熱安定性時間は、180℃の温度で脱塩化水素反応させて超純水を含む測定セル中の電気伝導率を50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ にするのに要する時間として定義される。

・示差走査型熱量計(DSC)によりガラス転移温度を測定した。使用した装置はPerkin Elmer製のPyris 1であり、窒素の流量は常時30mL/分である。サンプル(20mg)を-5℃で5分間安定化させた後、20℃/分で170℃に加熱し、20℃/分で-5℃に冷却し、-5℃で15分間保持した後、20℃/分で170℃に加熱した。この第2の加熱の間、規格の方法にしたがってガラス転移を測定する。

・55phr又は100phrのDINP(ジイソノニルフタレート)のいずれかと混合してプラスチックを形成した後1時間以内に、そしてISO3219及びISO/TC61/N4710にしたがって23℃で1.4から1000 $\text{s}^{-1}$ の間でHaake Rheostress 1回転式レオメーターを使用してプラスチックレオロジーを測定した(比較例A~C及び実施例1~6では55phr使用し、比較例D及び比較例E、並びに実施例7~8では100phr使用した。)

・TA instrument製のARES回転式レオメーターを用いてプラスチックのゲル化曲線を得た。実験は、3℃/分で25~150℃の1ラジアン/秒の一定の角周波数における発振温度傾斜からなる。得られる曲線は、温度に対する複素粘度を示している。ゲル化の指標として報告される値は、粘度が10,000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ に到達する温度である。

・ISO2813にしたがってPVCフィルムの光沢を測定した。剥離紙基材と接触していないフィルム側の光沢を測定した。校正規格がLZM151(60°測定光沢が94.5GUである)であり、透明なフィルムの下にマットブラックの板を使用したDRLange REF03を装置として使用した。

【0034】

比較例A~C及び実施例1~6

これらの実施例はマイクロ懸濁条件下での重合を説明している。

(比較例A)

この実施例では、モノマーの不存在下で、マイクロ懸濁条件下で塩化ビニルを重合する。

具体的には、攪拌装置及びダブルジャケットを備えた容量15Lのプレミキサーオートクレーブ内に、2.7kgの水、298g/kgのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液を79.9g、4.15gのジラウロイルパーオキシド(dilauryl peroxide)(99.4%)、5.2gのジミリスチルパーオキシジカーボネート(95.4%)、

10

20

30

40

50

8.9 gのアジピン酸ジオクチル（100%）及び0.03 gのブチル化されたヒドロキシアニソール（100%）を添加し、50 rpmで混ぜ合わせた。

同じく攪拌装置及びダブルジャケットを備えた容量15 Lの重合反応器内に、2.7 kgの水、1.8 gの炭酸ナトリウム（100%）、298 g/kgドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液を119.9 g、及び384.1 g/kgの130 nmサイズの小粒PVCシードの水溶液を645.8 g添加し、50 rpmで混ぜ合わせた。

【0035】

両方の反応器を連結させて大気雰囲気に対して閉鎖させ、真空に続いて窒素パージのサイクルを適用し、最終的に真空を適用し、プレミキサーオートクレーブ及び重合反応器の攪拌速度をそれぞれ250 rpm及び110 rpmに上昇させた。その後、1985 g及び2977 gの塩化ビニルをそれぞれプレミキサーオートクレーブ及び重合反応器に投入した。

全ての原材料の混合を確実にするために、30分の攪拌ステップを維持した。その後、プレミキサーオートクレーブの攪拌速度を50 rpmに減速し、プレミキサーを事前に真空下にした2段階高圧ホモジナイザーに接続し、混合物を重合オートクレーブに移す前に120 バール及び40 バールの2段階圧力で5分間再循環させた。

そして、プレミキサーオートクレーブをすすぎ、全ての試薬の移送を確実にするために、1 Lの水をプレミキサーオートクレーブに添加し、3分攪拌し、重合オートクレーブに移した。

プレミキサーオートクレーブからの移送を完了させた直後、49℃の重合温度（ $T_{pol}$ ）に到達するように反応器温度を上昇させた。一度 $T_{pol}$ に到達した後、これを重合（ $t_0$ ）の開始と定義した。

【0036】

重合中、 $t_0 + 2h00$ 及び $t_0 + 3h00$ において、オートクレーブ内に496 gの塩化ビニルの2回の追加注入量が導入された。

反応は、圧力降下が検知されるまで進行する（-1 バール）。この特定の比較例では、圧力降下が観測された時間／反応時間は7時間48分であった。

（特筆すべきは、これらの条件下では、圧力降下が通常観測される時間／反応時間は7時間超であり、通常、7時間から約8時間の間である。これは本発明のマイクロ懸濁条件下で実施された実施例では一般的であったが、 $n$ -ブチルアクリレートを連続的に添加した複数の実施例では8時間よりも若干長い反応時間が観測された。理論に拘束されるわけではないが、これは、保存安定性を維持するために $n$ -ブチルアクリレートに添加されるが、使用時に反応速度を低下させる少量の重合禁止剤の存在に起因すると考えられている。しかし、以下に報告されている実施例1～6の全てでは、反応時間は7時間を超え、 $n$ -ブチルアクリレートは反応時間の75%にわたって添加された。）

圧力降下が検知された後、重合媒体の温度を80℃にまで上昇させた。その後、オートクレーブから残留塩化ビニルを（3.0 gの市販の消泡剤の注入により）抜き出し、取り除くことが可能となった。取り除く工程の後（25分）オートクレーブを室温に冷却し、流した。

【0037】

ラテックスの固形分濃度（又はラテックス密度）及びpHを測定した。メッシュサイズが1 mmのふるいを通してラテックスを濾過した。スプレードライヤーでラテックスを乾燥させ、得られた樹脂をふるいにかけて、規格の手順にしたがって粉碎した。スプレードライヤーに関し、入口温度は160℃であり、出口温度は60℃である。その後、最大の強度（14000 rpm）でKollonplex 160 Z（ピンミル）内で得られた樹脂を粉碎した。

得られたラテックスのpHは9.1であり、固形分濃度は48%であり、 $0.75\text{ }\mu\text{m}$ （87.3%）及び $0.17\text{ }\mu\text{m}$ （12.7%）の粒子で構成されていた。

樹脂の熱安定性は28.2分である。プラスチックレオロジーのイータ1.4は7.62 Pa·sを示した。ゲル化曲線から、84.3℃で粘度が10 kPa·sに到達した一

10

20

30

40

50

方で、DSCは85.9℃のT<sub>g</sub>を示した。

【0038】

(比較例B)

さらに、プロセスの開始時に（最初のステップの間、重合反応器に接続する前に）300.7gのn-ブチルアクリレートをプレミキサーに添加したこと以外は、比較例Aの手順を繰り返した。（比較例Aで説明したとおりの段階的な手法で塩化ビニルを添加し続けた。）

得られたラテックスのpHは8.9であり、固形分濃度は46.6%であり、0.71μm（88.5%）及び0.16μm（11.5%）の粒子で構成されていた。

樹脂のn-ブチルアクリレート含有量は3.8質量%であった。

樹脂の熱安定性は16.8分である。プラスチゾルレオロジーのイータ1.4は24.5Pa・sを示した。ゲル化曲線から、76℃で粘度が10kPa・sに到達した一方で、DSCは79.6℃のT<sub>g</sub>を示した。

【0039】

(実施例1)

300.7gのn-ブチルアクリレートをプレミキサーに導入する代わりに、重合反応器にt0からt0+7h00の間に連続的に導入したこと以外は、比較例Bの手順を繰り返した。

得られたラテックスのpHは8.4であり、固形分濃度は46.4%であり、0.70μm（88.1%）及び0.16（11.9%）の粒子で構成されていた。

樹脂の熱安定性は22.2分である。プラスチゾルレオロジーのイータ1.4は14.6Pa・sを示した。ゲル化曲線から、71℃で粘度が10kPa・sに到達した一方で、DSCは77.9℃のT<sub>g</sub>を示した。

これらの実施例は、n-ブチルアクリレートの添加が、プレミキサー内（比較例B）で又は連続的に（実施例1）（粘度が10kPa・sに到達するのに必要な温度の低下及びT<sub>g</sub>の低下による両方により示される）のどちらであってもPVCホモポリマーに比べてゲル化温度の低い生成物をもたらすことを示している。しかし、これは粘度の上昇を犠牲にする。

しかし、実施例1の比較は、本発明による連続的なn-ブチルアクリレートの添加が、最初の重合開始時又は重合開始前における添加に比べ、さらに向上した（さらに低下した）ゲル化温度をもたらし、さらに粘度を下げることを示している。

【0040】

(比較例C)

i) 330.8gのn-ブチルアクリレートをプロセス（最初のステップ中に、重合反応器と接続する前に）の開始時にプレミキサーに添加したこと、

ii) PVCシードを重合反応器に添加しなかったこと、及び

iii) 異なるホモジナイザーを使用したこと以外は、比較例Bの手順を繰り返した。具体的には、コロイドミルホモジナイザーを用いて、これを操作して混合物を最大速度で5回再循環させたこと以外は、比較例Bの手順を繰り返した。

反応時間は、この比較例Cでは予測していたよりも若干短く、約6時間半であった。（ただし、既述のとおり、下記実施例2～6では予測していたとおり7時間超であった。）理論に拘束されるわけではないが、この比較例のt0よりも前の重合温度に到達するための加熱時間の間に禁止剤の消費及びn-ブチルアクリレートの反応が起きていた可能性があると考えられている。

得られたラテックスのpHは9であり、固形分濃度は49.8%であり、1.50μmの粒子で構成されていた。

樹脂のn-ブチルアクリレート含有量は4.3質量%であった。

プラスチゾルレオロジーのイータ1.4は16.2Pa・sを示した。ゲル化曲線から、77.4℃で粘度が10kPa・sに到達した。

【0041】

(実施例 2)

330.8 g の n-ブチルアクリレート をプレミキサーに導入する代わりに、重合反応器に t0 から t0 + 7 h 0 0 の間に連続的に導入したこと以外は比較例 C の手順を繰り返した。

得られたラテックスの pH は 8.6 であり、固形分濃度は 46.2 % であり、1.57 μm の粒子で構成されていた。

プラスチックレオロジーのイータ 1.4 は 4.7 Pa・s を示した。ゲル化曲線から、71 °C で粘度が 10 kPa・s に到達した一方で、DSC は 75.1 °C の Tg を示した。

実施例 2 の比較例 C との比較は、本発明による連続的な n-ブチルアクリレートの添加が、最初の重合開始時又は重合開始前における添加に比べ、これについても向上した（低下した）ゲル化温度をもたらし、さらに粘度（イータ 1.4）を下げることを示している。

10

【0042】

(実施例 3 ~ 6)

n-ブチルアクリレート（それぞれのケースにおいて t0 から t0 + 7 h 0 0 の間で連続的に添加した）の量を増加させたこと以外は実施例 2 の手順を繰り返した。

粘度に対する効果を下記に示す。

【表 1】

| 実施例 | ポリマー中のn-ブチルアクリレートの質量% | イータ 1.4 (Pa.s) | ゲル化温度(°C) | Tg (°C) |
|-----|-----------------------|----------------|-----------|---------|
| 3   | 6.4                   | 4.0            | 71        | 75      |
| 4   | 7.2                   | 6.7            | 66        | 73.4    |
| 5   | 8.6                   | 14.4           | 54        | 未検出     |
| 6   | 9.8                   | 23.4           | 58        | 69.8    |

20

これらの実施例は、n-ブチルアクリレートの含有量が増加するほどゲル化温度及び Tg がさらに低減することを示している。

これらの結果はまた、本発明による操作により低い粘度（イータ 1.4）を示し続けるにも関わらず、n-ブチルアクリレートの含有量が増加するほど粘度が再び上昇する。

30

比較例 D 及び比較例 E、並びに実施例 7 及び実施例 8

これらの実施例では乳化条件下での重合を説明する。

【0043】

(比較例 D)

この実施例では、モノマーの不存在下で、乳化条件下で塩化ビニルを重合する。

攪拌装置及びダブルジャケットを備えた容量 25 L の重合反応器内で重合を実施した。

11.99 kg の水、2 g / L 硫酸銅五水和物水溶液を 28.4 mL、110 g / L ミリスチン酸溶液（NaOH / NH4OH 比）を 79.3 g 反応器に添加し、その後閉鎖して攪拌装置の攪拌速度を 50 rpm に設定した。反応器内の空気を、最終的に真空を適用する前に、真空及び窒素パージのサイクルによりパージした。攪拌速度を 160 rpm に上昇させて 7.9 kg の塩化ビニルを投入した。

40

ダブルジャケットを使用して、温度を上昇させて重合温度（Tp ol）である 52 °C に到達させた。一度 Tp ol に到達した後、223 g / L のアンモニアを 45.1 mL、その 5 分後に 100 g / L の過硫酸アンモニウム塩を 42.6 mL 導入して重合を開始した。これはこの実施例の t0 を構成する。

t0 + 0 h 20 において、110 g / L ミリスチン酸溶液の連続的な供給（開始時に使用したものと同一）を開始した。それを開始後、合計量で 1257.9 g ミリスチン酸溶液に対応する t0 + 2 h 45 分まで連続的に添加した。その後、これを停止させた後、48 g / kg ラウリル硫酸ナトリウム水溶液の連続的な導入を開始し、t0 + 4 h 0 0 まで

50

添加した。添加したラウリル硫酸ナトリウム水溶液の合計量は1056.3gであった。

さらに、2回の注入、それぞれ789gの塩化ビニルをt0+1h30及びt0+2h30において注入した。

【0044】

一度圧力降下が検知された後（およそ1バール）、40g/L水酸化ナトリウム溶液を75.8mL添加し、反応器の温度を80℃に上昇させた。

圧力降下を観測した／反応時間は4時間を超えたところであり、それはこれらの条件下の反応では通常である。

25分間にわたって、反応器から未反応の塩化ビニルを（4.7gの市販の消泡剤の注入により）抜き出し、取り除いた（2.5mLの223g/Lアンモニア溶液の添加後）。取り除く工程の後、反応器を室温に冷却し、50g/kgの炭酸ナトリウム溶液を417mL添加した。

ラテックスを流し、反応器を洗浄した。

ラテックスの固形分濃度及びpHはそれぞれ40.8%及び10.5であった。メッシュサイズが1mmのふるいを通してラテックスを濾過した。スプレードライヤーでラテックスを乾燥させ、得られた樹脂をふるいにかけて、規格の手順にしたがって粉碎した。スプレードライヤーに関し、入口温度は160℃であり、出口温度は70℃である。

DSCは79.9℃のTgを示し、樹脂は69GUの光沢を有していた。

プラスチゾルレオロジーのイータ1.4は92Pa・sを示したが、ゲル化温度は79℃であった。

【0045】

（比較例E）

さらに、プロセスの開始時に最初の量の塩化ビニルと共に489.2gのn-ブチルアクリレートを添加したこと以外は、比較例Dのプロセスを繰り返した（比較例Dで説明したとおりの段階的な手法で塩化ビニルを添加し続けた。）反応時間は4時間であった。

ラテックスの固形分濃度及びpHはそれぞれ36.2%及び12.3であった。比較例Dのとおりラテックスを濾過し、乾燥させて粉碎した。

樹脂のn-ブチルアクリレート含有量は4.6質量%であった。

DSCは75.9℃のTgを示し、樹脂は85GUの光沢を有していた。

ゲル化温度は64℃であったが、プラスチゾルレオロジーのイータ1.4はたったの6.7Pa・sを示した。

【0046】

（実施例7）

295.5gのn-ブチルアクリレートをt0+0h30からt0+4h00の間で（すなわち最初に第1のミリスチン酸溶液を導入する間、及び次にラウリル硫酸水溶液を導入する間）重合反応器に連続的に導入したこと以外は、比較例Dの手順を繰り返した。反応時間は4時間35分であった。

ラテックスの固形分濃度及びpHはそれぞれ40.9%及び10.4であった。

樹脂のn-ブチルアクリレート含有量は3.8質量%であった。

DSCは72.1℃のTgを示し、樹脂は89GUの光沢を有していた。

ゲル化温度は67℃であり、プラスチゾルレオロジーのイータ1.4は20Pa・sを示した。

それ故に、比較例Dと比較すると、はるかに高いプラスチゾルレオロジーにおいてではあるが、同等のゲル化温度が得られる。また、低いTgも得られる。

【0047】

（実施例8）

492.9gのn-ブチルアクリレートを重合反応器にt0+0h30からt0+4h00の間で連続的に導入したこと以外は、実施例7の手順を繰り返した。反応時間は5時間19分であった。

ラテックスの固形分濃度及びpHは、それぞれ39.0%及び10.3であった。

樹脂の  $n$ -ブチルアクリレート含有量は 4.9 質量%であった。

DSC は 70.5 °C の  $T_g$  を示し、樹脂は 92 GU の光沢を有していた。

ゲル化温度は 63 °C であり、プラスチックレオロジーのイータ 1.4 は 52 Pa · s を示した。

それ故に、比較例 D と比較すると、これについても本発明の方法は、はるかに高いプラスチックレオロジーにおいてではあるが、同等のゲル化温度をもたらす。また、これについても低い  $T_g$  が得られる。

【0048】

(比較例 F)

この比較例は、重合の後半の段階のみにおいて  $n$ -ブチルアクリレートを添加する場合の効果を説明するために供された添加の比較例である。重合をマイクロ懸濁条件下で実施した。

具体的には、攪拌装置及びダブルジャケットを備えた容量 15 L のプレミキサーオートクレープ内に、1.5 kg の水、199.7 g / kg ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液を 112.3 g、3.9 g のジラウロイルパーオキシド (dilauryl peroxide)、5.88 g のジミリスチルパーオキシジカーボネート、8.4 g のアジピン酸ジオクチル及び 0.03 g のブチル化されたヒドロキシアニソールを添加して 50 rpm で混ぜ合わせた。

攪拌装置及びダブルジャケットを備えた容量 15 L の重合反応器内に、3.5 kg の水、1.7 g の炭酸ナトリウム、及び 199.7 g / kg ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液を 168.4 g、及び 407.8 g / kg 微粒 PVC シードの水性分散液を 572.7 g 添加して 50 rpm で混ぜ合わせた。

【0049】

両方の反応器を連結させて大気雰囲気に対して閉鎖させ、真空に続いて窒素パージのサイクルを適用し、最終的に真空を適用し、プレミキサーオートクレープ及び重合反応器の攪拌速度をそれぞれ 250 rpm 及び 110 rpm に上昇させた。その後、2043.5 g 及び 3065.2 g の塩化ビニルをプレミキサーオートクレープ及び重合反応器のそれぞれに投入した。

全ての原材料の混合を確実にするために、30 分の攪拌ステップを維持した。その後、プレミキサーオートクレープの攪拌速度を 50 rpm に減速し、プレミキサーを事前に真空下にした 2 段階高圧ホモジナイザーに接続し、混合物を 120 バール及び 40 バールの 2 段階圧力で 5 分間再循環させた後に重合オートクレープに移した。

そして、プレミキサーオートクレープをすすぎ、全ての試薬の移送を確実にするために、1 L の水をプレミキサーオートクレープに添加し、3 分攪拌し、重合オートクレープに移した。

【0050】

プレミキサーオートクレープからの移送を完了させた直後、49 °C の重合温度 ( $T_{pol}$ ) に到達するように、ダブルジャケットのおかげで重合オートクレープ温度が上昇した。一度  $T_{pol}$  に到達した後、これを重合の開始 ( $t_0$ ) と定義した。

これらの条件下での事前の実験から、約 5 時間で塩化ビニルの 50 % 転化が起きたと推測された。このように、この実験では  $n$ -ブチルアクリレートの添加を、開始後 5 時間に開始した。より具体的には、312.5 g の  $n$ -ブチルアクリレート (純度が 997.5 g / kg である) を  $t_0 + 5 h 00$  から  $t_0 + 7 h 00$  の間で連続的に導入した。 $t_0 + 2 h 00$  及び  $t_0 + 3 h 00$  においてオートクレープ内に 2 回の 465 g の塩化ビニルの注入を導入した。

8 時間後、重合媒体の温度を 80 °C にまで上昇させた。その後、オートクレープから残留塩化ビニルを (2.8 g の市販の消泡剤の注入により) 抜き出し、取り除くことが可能となった。取り除く工程の後 (25 分) オートクレープを室温に冷却し、流した。

ラテックスの固形分濃度 (又はラテックス密度) 及び pH を測定した。メッシュサイズが 1 mm のふるいを通してラテックスを濾過した。スプレードライヤーでラテックスを乾

10

20

30

40

50

燥させ、得られた樹脂をふるいにかけて、規格の手順にしたがって粉碎した。スプレードライヤーに関し、入口温度は160℃であり、出口温度は60℃である。その後、14000rpmでKollplex 160Z（ピンミル）内で得られた樹脂を粉碎した。

【0051】

ラテックスは、pHが11.1であり、機械安定性が10分超であり、固形分濃度が43.2%であり、0.54μm（75.2%）及び0.18（24.8%）の粒子で構成されていた。

樹脂の熱安定性は26.4分であり、55phrのDINPプラスチックレオロジーのイータ1.4は367Pa・sを示した。ゲル化曲線から、76.0℃で粘度が10kPa・sに到達した一方で、DSCは82.6℃のT<sub>g</sub>を示した。

10

樹脂のn-ブチルアクリレート含有量は3.9質量%であった。

上記から分かるように、n-ブチルアクリレートの「後添加」は、非常に高い粘度（イータ1.4）、及びさらに全体的に高いゲル化温度及びT<sub>g</sub>（℃）を有する生成物をもたらした。

20

30

40

50

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2023/057210

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>INV.</b> C08F14/06 C08F214/06 C08F2/22 C08K5/12 C09D127/16<br>C09J127/16<br><b>ADD.</b><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br><b>C08F</b><br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br><b>EPO-Internal, CHEM ABS Data</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Relevant to claim No.                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>X</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | <b>DATABASE CA [Online]</b><br><b>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,</b><br><b>OHIO, US;</b><br><b>MURASE, YASUO ET AL: "Copolymerization of</b><br><b>vinyl chloride",</b><br><b>XP002806652,</b><br><b>retrieved from STN</b><br><b>Database accession no. 1991:537014</b><br><b>abstract</b><br><b>&amp; JP H03 91512 A (MITSUBISHI KASEI VINYL)</b><br><b>17 April 1991 (1991-04-17)</b><br><b>examples</b><br><br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>1-18</b>                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| * Special categories of cited documents :<br><br><table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <b>"A"</b> document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br/> <b>"E"</b> earlier application or patent but published on or after the international filing date<br/> <b>"L"</b> 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)<br/> <b>"O"</b> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br/> <b>"P"</b> document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="vertical-align: top;"> <b>"T"</b> 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<br/> <b>"X"</b> 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<br/> <b>"Y"</b> 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<br/> <b>"&amp;"</b> document member of the same patent family </td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                    | <b>"A"</b> document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br><b>"E"</b> earlier application or patent but published on or after the international filing date<br><b>"L"</b> 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)<br><b>"O"</b> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br><b>"P"</b> document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | <b>"T"</b> 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<br><b>"X"</b> 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<br><b>"Y"</b> 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<br><b>"&amp;"</b> document member of the same patent family |
| <b>"A"</b> document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br><b>"E"</b> earlier application or patent but published on or after the international filing date<br><b>"L"</b> 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)<br><b>"O"</b> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br><b>"P"</b> document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>"T"</b> 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<br><b>"X"</b> 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<br><b>"Y"</b> 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<br><b>"&amp;"</b> document member of the same patent family |                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Date of the actual completion of the international search                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Date of mailing of the international search report |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>30 May 2023</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>07/06/2023</b>                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Authorized officer<br><br><b>Parry, Julian</b>     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

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

## 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,C  
O,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,I  
R,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

弁理士 松田 七重

(74)代理人 100232781

弁理士 鄭 盈瑜

(72)発明者 ボダール ヴァンサン ピエール フランソワ マリー

ベルギー 5001 ベルグラード ナミュール リュー ドヌムスティエ 27

(72)発明者 ボシェ フレデリック

ベルギー 5190 ジュンプ シュル サンプル リュー ド ラ タイユ 19

Fターム(参考) 4J100 AC03P AG04Q AL02Q AL03Q CA04 DA09 DA25 FA20 GB01 GB12

JA01 JA03 JA11