

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6329908号
(P6329908)

(45) 発行日 平成30年5月23日 (2018. 5. 23)

(24) 登録日 平成30年4月27日 (2018. 4. 27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 27/00	(2006. 01)	C O 8 L 27/00
C O 8 F 2/22	(2006. 01)	C O 8 F 2/22
C O 8 F 212/08	(2006. 01)	C O 8 F 212/08
C O 8 F 220/12	(2006. 01)	C O 8 F 220/12
C O 8 F 220/42	(2006. 01)	C O 8 F 220/42

請求項の数 7 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-550254 (P2014-550254)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月28日 (2011. 12. 28)
 (65) 公表番号 特表2015-503654 (P2015-503654A)
 (43) 公表日 平成27年2月2日 (2015. 2. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/067655
 (87) 国際公開番号 W02013/100997
 (87) 国際公開日 平成25年7月4日 (2013. 7. 4)
 審査請求日 平成26年9月29日 (2014. 9. 29)
 審判番号 不服2016-17370 (P2016-17370/J1)
 審判請求日 平成28年11月21日 (2016. 11. 21)

(73) 特許権者 590002035
 ローム アンド ハース カンパニー
 ROHM AND HAAS COMPA
 NY
 アメリカ合衆国 19426 ペンシルバ
 ニア州 カレッジビル, アルコラ ロード
 400
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工助剤およびこれを含有するポリマー配合物およびこれを製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の単位を含む 25 ~ 75 重量% の多段ポリマー内の第 1 段ポリマー部分 ; ならびに

1 つ以上の非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の 0 ~ 99 . 6 モル% の単位および 1 つ以上の官能化エチレン性不飽和モノマー由来の 0 . 4 ~ 100 モル% の単位を含む 25 ~ 75 重量% の多段ポリマー内の第 2 段ポリマー部分を
 含む多段エマルジョンポリマーを含む、ハロゲン化ポリマー用多段エマルジョンポリマー加工助剤であって、

前記官能化エチレン性不飽和モノマーは、 - ケトエステル、 - ケトアミド、 - ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカン、 - ニトロエステル、スルホンアジド、チオール、チオール - s - トリアジンおよびアミンからなる群から選択される官能基を含み、

前記非官能性エチレン性不飽和モノマーは、スチレン、アクリロニトリル、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートおよびこれらの組み合わせから選択され、

前記多段エマルジョンポリマーは 700 , 000 以上の Mw を有し、

前記多段エマルジョンポリマー内の第 1 段ポリマー部分は前記官能化エチレン性不飽和モノマー由来の単位を含まない、

ハロゲン化ポリマー用多段エマルジョンポリマー加工助剤。

10

20

【請求項 2】

前記官能化エチレン性不飽和モノマーは、
 - ケトエステルおよびアミド、
 - ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカンおよび
 - ニトロエステルの群から選択される、請求項 1 に記載のハロゲン化ポリマー用多段エマルジョンポリマー加工助剤。

【請求項 3】

前記官能化エチレン性不飽和モノマーは、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシプロピル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシブチル(メタ)アクリレート、2, 3 - ジ(アセトアセトキシ)プロピル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリルアミド、2 - シアノアセトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - シアノアセトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N - シアノアセチル - N - メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N - (2 プロピオニルアセトキシブチル)(メタ)アクリルアミドの群から選択される、請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載のハロゲン化ポリマー用多段エマルジョンポリマー加工助剤。

10

【請求項 4】

前記官能化エチレン性不飽和モノマーはアセトアセトキシエチルメタクリレート(AAEM)であり、前記加工助剤ポリマーは10 ~ 150 の間のTgを有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のハロゲン化ポリマー用多段エマルジョンポリマー加工助剤。

【請求項 5】

前記多段エマルジョンポリマーは55 ~ 150 の間のTgを有する、請求項 4 に記載のハロゲン化ポリマー用多段エマルジョンポリマー加工助剤。

20

【請求項 6】

エマルジョン重合反応装置内に水、少なくとも1つの非官能化エチレン性不飽和モノマーおよび界面活性剤を供給し、それにより多段エマルジョンポリマー内の第1段ポリマー部分を形成する工程であって、前記非官能性エチレン性不飽和モノマーは、スチレン、アクリロニトリル、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートおよびこれらの組み合わせから選択される工程；

前記第1段ポリマー部分の存在下で、前記エマルジョン重合反応装置内に1つ以上の官能化エチレン性不飽和モノマーを供給し、多段エマルジョンポリマー内の第2段ポリマー部分を形成する工程であって、前記官能化エチレン性不飽和モノマーの官能基は、
 - ケトエステル、
 - ケトアミド、
 - ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカン、
 - ニトロエステル、スルホンアジド、チオール、チオール - s - トリアジンおよびアミンからなる群から選択され、前記官能基は、これらの官能基を含有するエチレン性不飽和モノマーを重合する工程によってポリマー内に組み込まれる工程；ならびに

30

前記多段エマルジョンポリマーを乾燥させるかまたは乾燥するに任せ、それによりハロゲン化ポリマー用多段エマルジョンポリマー加工助剤を形成する工程

を含む、方法であって、

前記第1段ポリマー部分は前記多段エマルジョンポリマーの総重量の25重量% ~ 75重量%であり、前記第2段ポリマー部分は前記多段エマルジョンポリマーの総重量の25重量% ~ 75重量%であり、

40

前記多段エマルジョンポリマー内の第1段ポリマー部分は前記官能化エチレン性不飽和モノマー由来の単位を含まない、方法。

【請求項 7】

エマルジョン重合反応装置内に水、1つ以上の官能化エチレン性不飽和モノマーおよび界面活性剤を供給し、それにより多段エマルジョンポリマー内の第1段ポリマー部分を形成する工程であって、前記官能化エチレン性不飽和モノマーの官能基は、
 - ケトエステル、
 - ケトアミド、
 - ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカン、
 - ニトロエステル、スルホンアジド、チオール、チオール - s - トリアジンおよびアミンからなる群から選択され、前記官能基は、これらの官能基を含有するエチレン性不飽和モノマーを重合する工程によってポリマー内に組み込まれる工程；

50

前記第 1 段ポリマー部分の存在下で、前記エマルジョン重合反応装置内に少なくとも 1 つの非官能化エチレン性不飽和モノマーを供給して多段エマルジョンポリマー内の第 2 段ポリマー部分を形成する工程であって、前記非官能性エチレン性不飽和モノマーは、スチレン、アクリロニトリル、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートおよびこれらの組み合わせから選択される工程；ならびに

前記多段エマルジョンポリマーを乾燥させかまたは乾燥するに任せ、それによりハロゲン化ポリマー用多段エマルジョンポリマー加工助剤を形成する工程

を含む、方法であって、

前記第 1 段ポリマー部分は前記多段エマルジョンポリマーの総重量の 25 重量%～75 重量%であり、前記第 2 段ポリマー部分は前記多段エマルジョンポリマーの総重量の 25 重量%～75 重量%であり、

前記多段エマルジョンポリマー内の第 2 段ポリマー部分は前記官能化エチレン性不飽和モノマー由来の単位を含まない、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多段エマルジョン加工助剤ポリマー、加工助剤ポリマーを含む発泡性ハロゲン化ポリマー配合物、加工助剤を製造する方法および発泡性ポリマー配合物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ハロゲン化ポリマー、例えばポリ塩化ビニル（「PVC」）は、様々な用途、例えば鼻隠し板、縁材および装飾用成形圧延製品において木材に代わる建築材料として使用される。本明細書で使用する「ハロゲン化ポリマー」は、（1）80%を超える塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンもしくは組み合わせを含有するホモポリマーまたはコポリマー、および（2）塩素化ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレンまたはこれらの組み合わせを意味する。これらのポリマーの中で工業的に最も一般的なのはポリ塩化ビニル（PVC）であるので、本明細書の一般的説明では、例としてPVCおよび発泡PVCに重点を置く。PVC発泡体は、標識、デッキボードのため、および一部のタイプのPVCパイプの芯においても使用される。

【0003】

これらの様々な用途のための発泡PVCは、典型的には連続押出法で製造される。最も一般的な押出実施は、ダイから自由発泡させ、その後に実施される何らかのタイプの較正およびCeluka（セルカ）もしくは一体型スキン工程を含んでいる。これらのPVC発泡工程および典型的な配合成分は、D. Klempner and V. Sendjarevic, "PVC Foams", Chapter 9, Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, 2nd Ed., Hanser Publishers, Munich (2004) の中に見いだすことができる。

【0004】

発泡PVC配合物の重要な成分は、PVC、熱安定剤、潤滑剤、1種以上の発泡剤および（コ）ポリマー添加物、例えば衝撃改質剤および加工助剤ポリマーである。加工助剤ポリマーは、PVCと相溶性である物質であり、メチルメタクリレートが多いコポリマー、またはPVCと相溶性である他の組成物、例えばスチレンアクリロニトリルコポリマーである傾向がある。米国特許第2646417号明細書、同第3975315号明細書、同第5206296号明細書および同第6765033号明細書ならびに欧州特許第1153936号明細書は、PVC用の加工助剤として使用されるポリマー組成物のタイプについて記載している。本明細書で使用する「相溶性」は、加工助剤ポリマーが熱処理中にPVC内へ均一に混合または分散することを意味する。

【0005】

高分子量加工助剤は、加熱されたポリマーが押出機ダイから出る時点にポリマー加工処理中のポリマーの膨張またはダイスウェルを生じさせる。この膨張は、例えば、キャビティを充填するためにポリマー膨張が必要とされる工程、例えばセルカ (Celuka) 工程などにおいて、または所定のシート厚さが必要とされる自由発泡において重要である。これらの加工助剤ポリマーは、それらが高分子量でPVCとの相溶性を備えるために、熔融伸展性および強度もまた増加させる。これは、発泡セルの膨張を制御するのに役立ち、小さい一様なセルサイズを提供する。さらに、高い熔融強度は、押出發泡体シートを冷却している間の発泡体の崩壊を防止するのに役立ち、発泡体構造を固定するのに役立つ。高熔融強度は、さらに、サイジングまたは較正装置を通した高温押出材料の引き抜きを可能にする。全てのスクラップまたは縁材は、発泡物質が熱可塑性であり、架橋熱硬化物質ではないことから、挽き碎いて押出工程に再使用することができる。この物質を粉碎再生材料としてリサイクルできることは、経済的意味および廃棄物処理のために重要である。

10

【0006】

これらの加工助剤が500, 000 ~ 15, 000, 000の範囲内にある重量平均分子量を有することは珍しいことではなく、高MW (分子量) 物質ほど高い効率を示す (B. Haworth et al., Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, vol. 22, p. 159, 1994)。使用濃度は、加工助剤のMW、所望の密度およびシート厚さに依存して、配合物中のPVCが100部当たり0.5 ~ 20部の範囲内であってよい。密度が低くシート厚さが大きいほど、高い加工助剤使用濃度が必要になる。

20

【0007】

発泡工程を可能にするための高MW加工助剤の使用の代替策は、マトリックスポリマーのために架橋剤を使用することである。架橋剤は、発泡体を硬化させる化学発泡剤の分解に類似する温度および速度で硬化しなければならない。このアプローチは、工業界においてポリウレタン、エポキシ樹脂発泡体などを製造するために使用される (D. Klemperner and V. Sendjarevic, Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, 2nd Ed., Hanser Publishers, Munich (2004))。

30

【0008】

この硬化アプローチは、PVCのようなハロゲン化ポリマーのためにも使用されてきた。典型的なアプローチでは、PVC、発泡剤および架橋剤は、1つに結合され、圧力下の金型内に配置される。金型は、発泡剤が気体を生成することを誘発する温度へ加熱され、圧力が解除されると同一時間枠内で発泡および硬化の発生を引き起こす。この方法で、発泡体構造が固定され、高い耐熱性および圧縮永久歪みに対する耐性を有する熱硬化性物質が生成されるが、発泡体由来のスクラップは容易に再処理することができない。さらにこのタイプのアプローチは、押出機の内側で硬化が発生する傾向があるので、押出型の発泡工程には役立たない。

【0009】

40

このタイプのアプローチの例は、非重合性多官能性スルホンアジドがPVCのための架橋剤として使用される米国特許第3261785号明細書に含まれている。米国特許第4956222号明細書では、イソシアネート硬化剤はPVCが活性水素官能基を含有している可塑化PVCとともに使用される、または活性水素官能基を備えるアクリルポリマーがPVCとブレンドされてイソシアネートを用いて硬化させられる。European Polymer Journal, vol. 36, p. 2235 (2000) では、過酸化物およびトリメタクリレートモノマーの使用によるPVC発泡体の架橋結合が記載されている。これらのアプローチには、スクラップを再処理できないという制限がある。さらにこのタイプのアプローチは、この物質が押出機内で硬化せず、および熔融粘度問題を誘発しないように硬化速度を制御するのが困難であるので、押出型発泡工程には役立た

50

ない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は加工助剤、加工助剤を含有する発泡性ハロゲン化ポリマー配合物、ならびに加工助剤およびポリマー配合物を製造する方法である。本発明者らは、多段重合の1段における官能化エチレン性不飽和モノマーの添加を段階化することによって、本発明者らは、ポリマーの分子量を一定の官能化エチレン性不飽和モノマー濃度で増加させることによって、2007年10月5日に出願された米国仮特許出願第60/997880号明細書に対する優先権を主張した2008年9月17日に出願された米国特許出願公開第12/283934号明細書の有用性をさらに増加させられることを見いだした。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、エマルジョン重合反応装置内への非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の単位を含む25～75重量%の第1段ポリマー；ならびに1つ以上の官能化エチレン性不飽和モノマー由来の単位を含む25～75重量%の第2段ポリマーを含む多段エマルジョン加工助剤ポリマーであって、官能基は、-ケトエステル、-ケトアミド、-ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカン、-ニトロエステル、スルホンアジド、チオール、チオール-s-トリアジンおよびアミンからなる群から選択され、官能基は、これらの官能基を含有するエチレン性不飽和モノマーを重合する工程によって、または重合後に追加の反応を用いるポリマーの後官能化によってポリマー内に組み込まれ、該加工助剤ポリマーは700,000以上のMwを有する多段エマルジョン加工助剤ポリマーを提供する。当該の実施形態では、第1段は、官能化モノマー由来の単位を含有していない。

20

【0012】

また別の実施形態では、本発明は、官能基が多段ポリマーの第1段にある加工助剤ポリマー、本発明の加工助剤を含有する発泡性ハロゲン化ポリマー配合物、ならびに加工助剤および発泡性ハロゲン化ポリマー配合物を製造する方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、多段エマルジョン加工助剤ポリマー、加工助剤ポリマーを含有する発泡性ハロゲン化配合物、加工助剤を製造する方法および同一物を含有する発泡性ハロゲン化ポリマー配合物を製造する方法である。

30

【0014】

多段エマルジョン加工助剤ポリマーの第1実施形態は、エマルジョン重合反応装置内への非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の単位を含む25～75重量%の第1段ポリマー；ならびに1つ以上の非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の0～99.6モル%の単位および1つ以上の官能化エチレン性不飽和モノマー由来の0.4～100モル%の単位を含む25～75重量%の第2段ポリマーを含み、官能基は、-ケトエステル、-ケトアミド、-ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカン、-ニトロエステル、スルホンアジド、チオール、チオール-s-トリアジンおよびアミンからなる群から選択され、官能基は、これらの官能基を含有するエチレン性不飽和モノマーを重合する工程によって、または重合後に追加の反応を用いるポリマーの後官能化によってポリマー内に組み込まれ、該加工助剤ポリマーは700,000以上のMwを有する。当該の実施形態では、第1段は官能化モノマー由来の単位を含有していない。

40

【0015】

多段エマルジョン加工助剤ポリマーの第2実施形態は、エマルジョン重合反応装置内への1つ以上の非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の0～99.6モル%の単位および1つ以上の官能化エチレン性不飽和モノマー由来の0.4～100モル%の単位を含む25～75重量%の第1段ポリマーであって、官能基は、-ケトエステル、-ケトアミ

50

ド、 α -ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカン、 α -ニトロエステル、スルホンアジド、チオール、チオール-s-トリアジンおよびアミンからなる群から選択され、官能基がこれらの官能基を含有するエチレン性不飽和モノマーを重合する工程によって、または重合後に追加の反応を用いるポリマーの後官能化によってポリマー内に組み込まれる第1段ポリマー；ならびに非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の単位を含む25～75重量%の第2段ポリマーを含み、該加工助剤ポリマーは700,000以上のMWを有する。当該の実施形態では、第2段は官能化モノマー由来の単位を含有していない。

【0016】

25～75重量%の第1段の全ての個別値および部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書に開示されている。例えば、多段ポリマー内の第1段は、25、30、35、40、45、50、55、60、65もしくは70重量%の下限から30、35、40、45、50、55、60、65、70もしくは75重量%の上限までであってよい。例えば、第1段の重量%は、25～75重量%、または別の例では25～50重量%、または別の例では40～70重量%の範囲内であってよい。

【0017】

25～75重量%の第2段(percent second stage by)の全ての個別値および部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書に開示されている。例えば、多段ポリマー内の第2段の重量%は、25、30、35、40、45、50、55、60、65もしくは70重量%の下限から30、35、40、45、50、55、60、65、70もしくは75重量%の上限までであってよい。例えば、第2段の重量%(the weight percent of weight of)は、25～75重量%、または別の例では50～75重量%、または別の例では30～60重量%の範囲内であってよい。

【0018】

加工助剤ポリマーは、700,000以上の重量平均分子量(Mw)を有してよい。700,000以上の全ての個別値および部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書に開示されている。例えば、加工助剤ポリマーのMwは、700,000；800,000；900,000；1,000,000；1,200,000；1,400,000；1,600,000；または1,800,000の下限以上であってよい。

【0019】

本発明は、官能化エチレン性不飽和モノマーが、 α -ケトエステルおよびアミド、 α -ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカンおよび α -ニトロエステルの群から選択される、上記の実施形態のいずれか1つによる多段エマルジョン加工助剤ポリマーをさらに提供する。

【0020】

本発明は、官能化エチレン性不飽和モノマーが、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート(AAEM)、アセトアセトキシプロピル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシブチル(メタ)アクリレート、2,3-ジ(アセトアセトキシ)プロピル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリルアミド、2-シアノアセトキシエチル(メタ)アクリレート、2-シアノアセトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-シアノアセチル-N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-(2プロピオニルアセトキシブチル)(メタ)アクリルアミドの群から選択される、上記の実施形態のいずれか1つによる多段エマルジョン加工助剤ポリマーをさらに提供する。

【0021】

本発明は、官能化エチレン性不飽和モノマーがAAEMである、上記の実施形態のいずれか1つによる多段エマルジョン加工助剤ポリマーをさらに提供する。

【0022】

加工助剤ポリマー内の非官能性コモノマー(上述した官能化モノマーを備える)として使用するために適合するのは、モノエチレン性不飽和モノマー、例えばアルキル基が18

10

20

30

40

50

個未満の炭素原子、好ましくは8個未満の炭素原子を含有するアルキルアクリレート；アルキル部分が18個以下の炭素原子、好ましくは8個以下の炭素原子を含有するアルキルメタクリレート；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；アクリル酸；メタクリル酸；スチレン；および置換スチレン、特にアルキル基が14個以下の炭素原子を含有するアルキル置換スチレン、ならびにその他のビニルモノマー、例えば塩化ビニル、エチレン、酢酸ビニルおよびビニルパーサテート(vinyl versitate)である。適切なモノマーの典型は、エチルアクリレート、ブチルアクリレート(BA)、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート(MMA)、ブチルメタクリレート(BMA)、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、o-クロロスチレンおよびp-メチルスチレンである。スチレン、アクリロニトリル、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートおよびこれらの組み合わせは、好ましいモノマーである。同様に、官能基は、ポリエチレンのコポリマー内に重合することができ、その後加工助剤ポリマーをPVCもしくは他のハロゲン化ポリマーと相溶性にさせるために塩素化される。

【0023】

別の実施形態では、本発明は、エマルジョン重合反応装置内に水、少なくとも1つの非官能化エチレン性不飽和モノマーおよび界面活性剤を供給し、それにより多段エマルジョンポリマーの第1段ポリマーを形成する工程であって、第1段ポリマーは該多段エマルジョンポリマーの総重量の25重量%~75重量%を含む工程；該第1段ポリマーの存在下で、該エマルジョン重合反応装置内に1つ以上の官能化エチレン性不飽和モノマーを供給して第2段ポリマーを形成する工程であって、その官能基は、
- ケトエステル、
- ケトアミド、
- ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカン、
- ニトロエステル、スルホンアジド、チオール、チオール-s-トリアジンおよびアミンからなる群から選択され、その官能基は、これらの官能基を含有するエチレン性不飽和モノマーを重合するか、または重合後の追加の反応を用いたポリマーの後官能化によってポリマー内に組み込まれ、該第2段ポリマーは該多段エマルジョンポリマーの総重量の25重量%~75重量%を含む工程；ならびに該多段エマルジョンポリマーを乾燥させるか、または乾燥するに任せる、それにより多段エマルジョンポリマー加工助剤を形成する工程を含む多段エマルジョン重合方法をさらに提供する。

【0024】

別の実施形態では、本発明は、エマルジョン重合反応装置内に水、1つ以上の官能化エチレン性不飽和モノマーおよび界面活性剤を供給して多段エマルジョンポリマーの第1段ポリマーを形成する工程であって、その官能基は、
- ケトエステル、
- ケトアミド、
- ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカン、
- ニトロエステル、スルホンアジド、チオール、チオール-s-トリアジンおよびアミンからなる群から選択され、その官能基は、これらの官能基を含有するエチレン性不飽和モノマーを重合するか、または重合後の追加の反応を用いたポリマーの後官能化によってポリマー内に組み込まれ、それにより第1段ポリマーが該多段エマルジョンポリマーの総重量の25重量%~75重量%を含む工程；該第1段ポリマーの存在下で該エマルジョン重合反応装置内に少なくとも1つの非官能化エチレン性不飽和モノマーを供給して第2段ポリマーを形成する工程であって、該第2段ポリマーは該多段エマルジョンポリマーの総重量の25~75重量%を含む工程；ならびに該多段エマルジョンポリマーを乾燥させるか、または乾燥するに任せる、それにより多段エマルジョンポリマー加工助剤を形成する工程を含む多段エマルジョン重合方法をさらに提供する。

【0025】

また別の実施形態では、本発明は、(a)塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンならびに塩素化ポリ塩化ビニルおよび塩素化ポリエチレンから選択される1つ以上のモノマーの少なくとも80重量%のハロゲン化ポリマーを含むホモポリマーもしくはコポリマーから選択された20~99重量%の1つ以上のハロゲン化ポリ

10

20

30

40

50

マーを本発明の方法の一実施形態にしたがって製造された 0.5 ~ 20 重量%の 1 つ以上の多段エマルジョン加工助剤とブレンドする工程を含む、発泡性ハロゲン化ポリマー配合物を製造するための方法をさらに提供する。

【0026】

また別の実施形態では、本発明は、官能化エチレン性不飽和モノマーが、
- ケトエステルおよびアミド、
- ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカンおよび
- ニトロエステルの群から選択される、上記の実施形態のいずれか 1 つによる方法をさらに提供する。また別の実施形態では、本発明は、置換エチレン性不飽和モノマーが、
- アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシプロピル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシブチル(メタ)アクリレート、2,3-ジ(アセトアセトキシ)プロピル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリルアミド、
2-シアノアセトキシエチル(メタ)アクリレート、2-シアノアセトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-シアノアセチル-N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-(2プロピオニルアセトキシブチル)(メタ)アクリルアミドの群から選択される、上記の実施形態のいずれか 1 つによる方法をさらに提供する。

10

【0027】

また別の実施形態では、本発明は、該官能化エチレン性不飽和モノマーが、アセトアセトキシエチルメタクリレート(AAEM)である、上記の実施形態のいずれか 1 つによる方法をさらに提供する。

【0028】

20

官能基は、これらの官能基を含有するエチレン性不飽和モノマーと当該の加工助剤ポリマーを製造するために使用される他のエチレン性不飽和モノマーとの共重合によって加工助剤ポリマー内に組み込むことができる。重合は、重合がランダムコポリマーを生じさせることを前提に、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合もしくはバルク重合によるものでよい。当該の官能基は、マイケル(Michael)付加反応に参与することができる活性化メチレン基もしくはメチン基である。当該の官能基には、
- ケトエステルおよびアミド、
- ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカンおよび
- ニトロエステルが含まれる。

【0029】

または、官能基は、ポリマーを製造して次に該ポリマーをその後の反応を用いて後官能化する工程によって加工助剤ポリマー内に組み込むことができる。例えば、
- ケトエステル官能基を含有するポリマーは、ジケテンを用いてヒドロキシル含有ポリマーを後官能化する工程によって製造できる。

30

【0030】

重合のためにモノマー内に組み込むことのできるまた別の有用な追加の官能基は、スルホンアジド(別名、スルフォンアジド)である。これらのスルホンアジド含有モノマーを製造する方法の例は、英国特許第 1138929 号明細書に提示されている。スルホンアジド基を含有するビニル、ビニリデンおよびスチリル化合物は、当該の適切なモノマーである。英国特許第 1138929 号明細書に記載の当該のモノマーの特に興味深い例は、
m- および p- メタクリロイルアミノフェニルスルホンアジド、m- および p- アクリロイルアミノフェニルスルホンアジド、ならびに 1 モルの 3- もしくは 4- スルホンアジドフェニルイソシアネートとヒドロキシル基を含有する 1 モルのビニルもしくはビニリデンモノマー、例えばヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートもしくはヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物である。

40

【0031】

適切なモノマーまたは重合後のポリマーの後官能化によって加工助剤ポリマー内へ組み込むための他の反応性官能基は、チオール、チオール-s- トリアジンおよびアミノ官能基である。

【0032】

官能性モノマーは、官能性モノマーを含有するポリマー段内における 0.4 ~ 100 モ

50

ル%の濃度で使用される。0.4～100モル%の全ての個別値および部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書に開示されている。例えば、官能性モノマー由来の単位の量は、0.4、10、20、30、40、50、60、70、80もしくは90モル%の下限から10、20、30、40、50、60、70、80、90もしくは100モル%の上限までであってよい。例えば、官能性モノマー由来の単位の量は、0.4～100モル%、または別の例では10～90モル%、または別の例では0.5～20モル%の範囲内であってよい。

【0033】

1つ以上の官能性モノマーを含有する段では、1つ以上の非官能性モノマーは、0～99.6モル%の濃度で使用される。1つ以上の非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の0～99.6モル%の単位の全ての個別値および部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書に開示されている。例えば、1つ以上の非官能性不飽和モノマー由来の単位の量は、0、10、20、30、40、50、60、70、80もしくは90モル%の下限から10、20、30、40、50、60、70、80、90もしくは99.6モル%の上限までであってよい。例えば、非官能性エチレン性不飽和モノマーの量は、0～99.6モル%、または別の例では20～90モル%、または別の例では30～80モル%、または別の例では0～75モル%の範囲内であってよい。

【0034】

架橋もしくは硬化反応は、溶融粘度を制御するために該系を軽度に変性させる手段として、加工助剤の官能基とハロゲン化ポリマーとの間で発生すると考えられるので、ハロゲン化ポリマー100g当たりの加工助剤によって提供される官能基のモル数に関して官能基の所望範囲が存在する。

【0035】

官能基の濃度が低すぎると、溶融粘度における所望の増加は発生しない。官能基の濃度が高くなりすぎ、過度に多い不溶性ゲルが発生し、ハロゲン化ポリマーはもはや熱可塑性樹脂として加工可能ではなくなる。所望の範囲は、ハロゲン化ポリマー100g当たり1つ以上の列挙した官能基のモノマー繰り返し単位0.00040～0.0056モルである。官能基を送達するためには、ハロゲン化ポリマーに基づいて100部当たり0.5～20部という該加工助剤の装填濃度を使用でき、使用パーセンテージは加工助剤内の官能基の濃度に依存する。

【0036】

一部の実施形態では、加工助剤ポリマーは、700,000、～13,000,000、または別の例では1,000,000～13,000,000、または別の例では、1,600,000～13,000,000の重量平均分子量を備える物質である。重量平均分子量の定義は、The Elements of Polymer Science and Engineering, Alfred Rudin, Academic Press, p. 42, 1982に見いだされる。分子量の測定方法は、下記の実験方法の項に提示した。

【0037】

加工助剤ポリマーは、好ましくは10より高く150より低いT_gを有する。いっそうより望ましい範囲は、55～150であるが、これはこの温度範囲がポリマーを粉末もしくはペレットとして単離するのを容易にするからである。「T_g」は、ポリマー相の「ガラス転移温度」である。ポリマーのガラス転移温度は、ポリマーがそのT_gより低い温度での剛性のガラス状態からT_gより高い温度での流体もしくはゴム状態へ転移する温度である。ポリマーのT_gは、示差走査熱量測定(DSC)法によってT_g値としての温度転移に対する熱流における中点を使用して測定する。本測定のためには、DSC測定のための加熱速度は20/分である。

【0038】

加工助剤ポリマーは、発泡しているベースハロゲン化ポリマーと相溶性でなければならない。「相溶性」は、加工助剤ポリマーが熱処理の間に基本ポリマー内に均一に混合また

10

20

30

40

50

は分散することを意味する。混合物は光学的に透明でなくてもよいが、一般にはブレンドされたポリマーについて単一ガラス転移温度 T_g が観察される。最低限でも、ブレンドされたポリマーについて別個の T_g が見いだされる場合は、それらの T_g は、他のポリマーの存在によって変化する。

【0039】

加工助剤ポリマーは、典型的には自由流動粉末もしくはペレットを形成するために単離され、粉末粒子は $50 \sim 500 \mu m$ の平均径を有する。この加工助剤ポリマーは、引き続いて熱可塑性発泡配合物に加えられる。

【0040】

本発明の発泡性ポリマー配合物は、場合により $0.1 \sim 6$ 重量%の発泡剤をさらに含んでいる。 $0.1 \sim 6$ 重量%の全ての個別値および部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書に開示されている。例えば、配合物中の発泡剤の量は、 0.1 、 1.5 、 2 、 2.5 、 3 、 3.8 、 4 、 4.5 、 5 もしくは 5.8 重量%の下限から 0.5 、 1.2 、 2.6 、 3.9 、 4 、 5.3 もしくは 6 重量%の上限までであってよい。例えば、ポリマー配合物中の発泡剤の量は、 $0.1 \sim 6$ 重量%、また別の例では、 $1 \sim 5$ 重量%の範囲内であってよい。

【0041】

また別の実施形態では、本発明は、(a) 塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンならびに塩素化ポリ塩化ビニルおよび塩素化ポリエチレンから選択される1つ以上のモノマーの少なくとも 80 重量%のハロゲン化ポリマーを含むホモポリマーもしくはコポリマー(A)から選択された $20 \sim 99$ 重量%の1つ以上のハロゲン化ポリマーを；(b) 第2段に組み込まれた1つの官能基モノマーを有する1つ以上の多段エマルジョン加工助剤ポリマーとブレンドする工程を含み、該1つ以上の加工助剤ポリマーは、該配合物中でハロゲン化ポリマー $100 g$ 当たり1つ以上の官能基のモノマー繰返し単位 $0.00040 \sim 0.0056$ モルを提供する濃度で使用される、発泡性ハロゲン化ポリマー配合物を製造するための方法を提供する。

【0042】

また別の実施形態では、本発明は、(a) 塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンならびに塩素化ポリ塩化ビニルおよび塩素化ポリエチレンから選択される1つ以上のモノマーの少なくとも 80 重量%のハロゲン化ポリマーを含むホモポリマーもしくはコポリマー(A)から選択された $20 \sim 99$ 重量%の1つ以上のハロゲン化ポリマーを；(b) 第1段に組み込まれた1つの官能基モノマーを有する1つ以上の多段エマルジョン加工助剤ポリマーとブレンドする工程を含み、該1つ以上の加工助剤ポリマーは、該配合物中でハロゲン化ポリマー $100 g$ 当たり1つ以上の官能基のモノマー繰返し単位 $0.00040 \sim 0.0056$ モルを提供する濃度で使用される、発泡性ハロゲン化ポリマー配合物を製造するための方法を提供する。

【0043】

ハロゲン化ポリマー $100 g$ 当たり1つ以上の官能基のモノマー繰返し単位 $0.00040 \sim 0.0056$ モルの全ての数値および部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書に開示されている。例えば、発泡性ハロゲン化加工助剤を形成する際に使用される加工助剤の濃度は、ハロゲン化ポリマー $100 g$ 当たり1つ以上の官能基のモノマー繰返し単位 0.00040 、 0.00095 、 0.0015 、 0.0025 、 0.0035 、 0.0045 もしくは 0.005 モルの下限からハロゲン化ポリマー $100 g$ 当たり1つ以上の官能基のモノマー繰返し単位 0.00095 、 0.0015 、 0.0025 、 0.0035 、 0.0045 、 0.005 もしくは 0.0056 モルの上限までであってよい。例えば、発泡性ハロゲン化ポリマー配合物中に使用される加工助剤ポリマーの量は、ハロゲン化ポリマー $100 g$ 当たり1つ以上の官能基のモノマー繰返し単位 $0.00040 \sim 0.0056$ モル、または別の例では $0.00065 \sim 0.0015$ モル、または別の例では $0.00095 \sim 0.005$ モルであってよい。

【0044】

化学発泡剤は、熱分解後に気体を放出する様々な化学発泡剤のいずれかであってよい。発泡剤もしくは発泡剤の混合物は、分解性基、例えばアゾ基、N - ニトロソ基、カルボキシレート基、カーボネート基、複素環式窒素含有基およびスルホニルヒドラジド基を含有する化学物質から選択することができる。一般に、それらは化学反応によって加熱されると、または分解すると気体を遊離させる固体物質である。代表的な化合物には、Plastic Additives Handbook, Ch. 16, eds. R. Gachter, H. Muller, and P. P. Klemchuk, Hanser Gardner Publishers, Cincinnati (1996) に概説されているアゾジカルボンアミドおよび誘導体、重炭酸塩、ヒドラジン誘導体、セミカルバジド、テトラゾール、ベンゾキサジンおよびボロヒドレートが含まれる。これらの化学発泡剤の例は、アゾジカルボンアミド、4, 4 - オキシビス(ベンゼンスルホヒドラジド)、ジフェニルスルホン - 3, 3 - ジスルホヒドラジド、トリヒドラジノトリアジン、p - トルイレンスルホニルセミカルバジド、5 - フェニルテトラゾール、イサト酸無水物、重炭酸ナトリウムおよび水素化ホウ素ナトリウムである。化学発泡剤に加えて、物理発泡剤、例えば気体および揮発性液体もまた使用できる。発泡は、押出機内に注入されるCO₂のような超臨界気体によって生成できる。

【0045】

発泡剤は、当業者には公知である数種の方法でポリマーに、例えば、押出機内の樹脂に、溶融プラスチック内への発泡剤の均一な分散を得るために該樹脂が溶融状態にある間に直接的に固体粉末状、液体状もしくは気体状発泡剤を加える工程によって加えることができる。好ましくは、発泡剤は、押出工程の前に加えられ、固形である。本発明の発泡性組成物が発泡組成物を提供するために受ける温度および圧力は、使用される起発剤の量およびタイプに依存して、広範囲内で変動する。

【0046】

マトリックスハロゲン化ポリマー、官能性ポリマー加工助剤および発泡剤に加えて、配合物は熱安定剤、光線安定剤、酸化防止剤、衝撃改質剤、潤滑剤、ワックス、可塑剤、充填剤、繊維、顔料、従来型もしくは非官能性加工助剤ポリマーおよび他の一般的添加物を含むことができる。

【実施例】

【0047】

以下の実施例は、本発明を具体的に示すが、本発明の範囲を限定することは意図していない。

【0048】

本発明の実施例1および3は、多段エマルジョン重合の第1段において加えられたAAEMを有する加工助剤ポリマーを合成する工程によって配合した。多段エマルジョン重合は、以下のように実施した。

【0049】

実施例1：加工助剤ポリマー1.0g当たり0.000224モルのAAEM

5Lの丸底フラスコに攪拌棒、温度調節器、窒素ラインおよび凝縮器を取り付けた。1, 245gの脱イオン(DI)水、0.1gの水酸化ナトリウム(50%水溶液)および9.84gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に装填した。この混合液を窒素拡散下で40℃へ加温した。拡散を掃引へ切り換えた。27.05gのBMA、81.16gのBA、569.54gのMMAおよび77.66gのAAEMのモノマー混合液を配合し、その後に反応容器に加えた。次に0.30gのSequestrene(5%活性)、0.11gのEDTA二ナトリウムおよび10gのDI水の溶液を反応装置に加えた。次に10gのDI水中の0.83gの過硫酸ナトリウムを加えた。次に10gのDI水中の0.10gのLykopenおよび0.09gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの混合液を加えた。この反応を63分間にわたり41.2℃まで温度が上昇するのを観察した。ピーク発熱に達した後に、反応液を40℃へ冷却させた。次に20gのDI水中の39.38gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に加え

た。次に34.43 gのBMA、103.29 gのBA、および724.86 gのMMAのモノマー混合液を配合し、反応容器に加えた。次に10 gのDI水中の0.08 gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート反応容器に加えた。次に10 gのDI水中の0.13 gのt-ブチルヒドロペルオキシド(70%活性)を反応容器に加えた。この反応を33分間にわたり45.3まで温度が上昇するのを観察した。この反応液を75へ冷却し、10 gのDI水中の10.82 gのDOWFAX 2A1(46%活性)を加えた。この反応液を60へ冷却し、10 gのDI水中の0.70 gの過硫酸ナトリウムを加え、この反応液を30分間にわたり60で保持した。この反応液を50へ冷却し、10 gのDI水中の0.63 gの硫酸ナトリウムを加えた。この反応液を40へ冷却し、メッシュクロスに通してろ過した(52.5%固体)。

10

【0050】

実施例3：加工助剤ポリマー1.0 g当たり0.000112モルのAAEM

5 Lの丸底フラスコに攪拌棒、温度調節器、窒素ラインおよび凝縮器を取り付けた。1,245 gの脱イオン(DI)水、0.1 gの水酸化ナトリウム(50%水溶液)および9.84 gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に装填した。この混合液を窒素拡散下で40へ加温した。拡散を掃引へ切り換えた。27.05 gのBMA、92.55 gのBA、575.23 gのMMAおよび38.83 gのAAEMのモノマー混合液を配合し、その後反応容器に加えた。次に0.30 gのSequestrene(5%活性)、0.11 gのEDTA二ナトリウムおよび10 gのDI水の溶液を反応装置に加えた。次に10 gのDI水中の0.83 gの過硫酸ナトリウムを加えた。次に10 gのDI水中の0.10 gのLykopenおよび0.09 gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの混合液を加えた。この反応を61分間にわたり39.3まで温度が上昇するのを観察した。ピーク発熱に達した後に、反応液を40へ冷却させた。次に20 gのDI水中の39.38 gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に加えた。次に34.43 gのBMA、117.79 gのBA、および732.11 gのMMAのモノマー混合液を配合し、反応容器に加えた。次に10 gのDI水中の0.08 gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート反応容器に加えた。次に10 gのDI水中の0.13 gのt-ブチルヒドロペルオキシド(70%活性)を反応容器に加えた。この反応を39分間にわたり49.0まで温度が上昇するのを観察した。この反応液を75へ冷却し、10 gのDI水中の10.82 gのDOWFAX 2A1(46%活性)を加えた。この反応液を60へ冷却し、10 gのDI水中の0.70 gの過硫酸ナトリウムを加え、この反応液を30分間にわたり60で保持した。この反応液を50へ冷却し、10 gのDI水中の0.63 gの硫酸ナトリウムを加えた。この反応液を40へ冷却し、メッシュクロスに通してろ過した(52.8%固体)。

20

30

【0051】

本発明の実施例2および4は、多段エマルジョン重合の第2段において加えられたAAEMを有する加工助剤ポリマーを合成する工程によって配合した。多段エマルジョン重合は以下のように実施した。

【0052】

実施例2：加工助剤ポリマー1.0 g当たり0.000224モルのAAEM

5 Lの丸底フラスコに攪拌棒、温度調節器、窒素ラインおよび凝縮器を取り付けた。1,245 gの脱イオン(DI)水、0.1 gの水酸化ナトリウム(50%水溶液)および9.84 gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に装填した。この混合液を窒素拡散下で40へ加温した。拡散を掃引へ切り換えた。27.05 gのBMA、81.16 gのBA、および569.54 gのMMAのモノマー混合液を配合し、反応容器に加えた。次に0.30 gのSequestrene(5%活性)、0.11 gのEDTA二ナトリウムおよび10 gのDI水の溶液を反応装置に加えた。次に10 gのDI水中の0.83 gの過硫酸ナトリウムを加えた。次に10 gのDI水中の0.10 gのLykopenおよび0.09 gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの混合液を加えた。この反応を88分間にわたり37.9まで温度が上昇するのを観察した。ピーク発

40

50

熱に達した後に、反応液を40℃へ冷却させた。次に20gのDI水中の39.38gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に加えた。次に34.43gのBMA、103.29gのBA、724.86gのMMAおよび77.66gのAAEMのモノマー混合液を配合し、反応容器に加えた。次に10gのDI水中の0.08gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(70%活性)を反応容器に加えた。次に10gのDI水中の0.13gのt-ブチルヒドロペルオキシド(70%活性)を反応容器に加えた。この反応を42分間にわたり49.6℃まで温度が上昇するのを観察した。この反応液を75℃へ冷却し、10gのDI水中の10.82gのDOWFAX 2A1(46%活性)を加えた。この反応液を60℃へ冷却し、10gのDI水中の0.70gの過硫酸ナトリウムを加え、この反応液を30分間にわたり60℃で保持した。この反応液を50℃へ冷却し、10gのDI水中の0.63gの硫酸ナトリウムを加えた。この反応液を40℃へ冷却し、メッシュクロスに通してろ過した(52.2%固体)。

10

【0053】

実施例4：加工助剤ポリマー1.0g当たり0.000112モルのAAEM

5Lの丸底フラスコに攪拌棒、温度調節器、窒素ラインおよび凝縮器を取り付けた。1,245gの脱イオン(DI)水、0.1gの水酸化ナトリウム(50%水溶液)および9.84gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に装填した。この混合液を窒素拡散下で40℃へ加温した。拡散を掃引へ切り換えた。27.05gのBMA、92.55gのBA、および575.23gのMMAのモノマー混合液を配合し、反応容器に加えた。次に0.30gのSequestrene(5%活性)、0.11gのEDTA二ナトリウムおよび10gのDI水の溶液を反応装置に加えた。次に10gのDI水中の0.83gの過硫酸ナトリウムを加えた。次に10gのDI水中の0.10gのLykopenおよび0.09gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの混合液を加えた。この反応を82分間にわたり38.6℃まで温度が上昇するのを観察した。ピーク発熱に達した後に、反応液を40℃へ冷却させた。次に20gのDI水中の39.38gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に加えた。次に34.43gのBMA、117.79gのBA、732.11gのMMAおよび38.83gのAAEMのモノマー混合液を配合し、反応容器に加えた。次に10gのDI水中の0.08gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(70%活性)を反応容器に加えた。次に10gのDI水中の0.13gのt-ブチルヒドロペルオキシド(70%活性)を反応容器に加えた。この反応を35分間にわたり49.2℃まで温度が上昇するのを観察した。この反応液を75℃へ冷却し、10gのDI水中の10.82gのDOWFAX 2A1(46%活性)を加えた。この反応液を60℃へ冷却し、10gのDI水中の0.70gの過硫酸ナトリウムを加え、この反応液を30分間にわたり60℃で保持した。この反応液を50℃へ冷却し、10gのDI水中の0.63gの硫酸ナトリウムを加えた。この反応液を40℃へ冷却し、メッシュクロスに通してろ過した(52.8%固体)。

20

30

【0054】

比較例1および2は、多段エマルジョン重合の第1段および第2段の両方において加えられたAAEMを有する加工助剤ポリマーを合成する工程によって配合した。該多段エマルジョン重合は以下のように実施した

40

【0055】

比較例1：加工助剤ポリマー1.0g当たり0.000224モルのAAEM

5Lの丸底フラスコに攪拌棒、温度調節器、窒素ラインおよび凝縮器を取り付けた。1,245gの脱イオン(DI)水、0.1gの水酸化ナトリウム(50%水溶液)および9.84gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に装填した。この混合液を窒素拡散下で40℃へ加温した。拡散を掃引へ切り換えた。27.05gのBMA、81.16gのBA、569.54gのMMAおよび34.17gのAAEMのモノマー混合液を配合し、その後反応容器に加えた。次に0.30gのSequestrene(5%活性)、0.11gのEDTA二ナトリウムおよび10gのDI水の溶液を反応装置に加えた。次に10gのDI水中の0.83gの過硫酸ナトリウムを加えた。次に10gの

50

DI水中の0.10gのLykopenおよび0.09gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの混合液を加えた。この反応を75分間にわたり42.4℃まで温度が上昇するのを観察した。ピーク発熱に達した後に、反応液を40℃へ冷却させた。次に20gのDI水中の39.38gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に加えた。次に34.43gのBMA、103.29gのBA、724.86gのMMAおよび43.49gのAAEMのモノマー混合液を配合し、反応容器に加えた。次に10gのDI水中の0.08gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを反応容器に加えた。次に10gのDI水中の0.13gのt-ブチルヒドロペルオキシド(70%活性)を反応容器に加えた。この反応を34分間にわたり47.4℃まで温度が上昇するのを観察した。この反応液を75℃へ冷却し、10gのDI水中の10.82gのDOWFAX 2A1(46%活性)を加えた。この反応液を60℃へ冷却し、10gのDI水中の0.70gの過硫酸ナトリウムを加え、この反応液を30分間にわたり60℃で保持した。この反応液を50℃へ冷却し、10gのDI水中の0.63gの硫酸ナトリウムを加えた。この反応液を40℃へ冷却し、メッシュクロスに通してろ過した(52.5%固体)。

10

【0056】

比較例2：加工助剤ポリマー1.0g当たり0.000112モルのAAEM

5Lの丸底フラスコに攪拌棒、温度調節器、窒素ラインおよび凝縮器を取り付けた。1,245gの脱イオン(DI)水、0.1gの水酸化ナトリウム(50%水溶液)および9.84gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に装填した。この混合液を窒素拡散下で40℃へ加温した。拡散を掃引へ切り換えた。27.05gのBMA、92.55gのBA、575.23gのMMAおよび17.09gのAAEMのモノマー混合液を配合し、その後に反応容器に加えた。次に0.30gのSequestrene(5%活性)、0.11gのEDTA二ナトリウムおよび10gのDI水の溶液を反応装置に加えた。次に10gのDI水中の0.83gの過硫酸ナトリウムを加えた。次に10gのDI水中の0.10gのLykopenおよび0.09gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの混合液を加えた。この反応を80分間にわたり40.3℃まで温度が上昇するのを観察した。ピーク発熱に達した後に、反応液を40℃へ冷却させた。次に20gのDI水中の39.38gのDOWFAX 2A1(46%活性)を反応容器に加えた。次に34.43gのBMA、117.79gのBA、732.11gのMMAおよび21.75gのAAEMのモノマー混合液を配合し、反応容器に加えた。次に10gのDI水中の0.08gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを反応容器に加えた。次に10gのDI水中の0.13gのt-ブチルヒドロペルオキシド(70%活性)を反応容器に加えた。この反応を42分間にわたり49.2℃まで温度が上昇するのを観察した。この反応液を75℃へ冷却し、10gのDI水中の10.82gのDOWFAX 2A1(46%活性)を加えた。この反応液を60℃へ冷却し、10gのDI水中の0.70gの過硫酸ナトリウムを加え、この反応液を30分間にわたり60℃で保持した。この反応液を50℃へ冷却し、10gのDI水中の0.63gの硫酸ナトリウムを加えた。この反応液を40℃へ冷却し、メッシュクロスに通してろ過した(52.6%固体)。

20

30

【0057】

エマルジョンは、60℃でのオープン乾燥によって粉末に変換させた。同様に、エマルジョンは当分野において公知のいずれかの方法、例えばスプレー乾燥、流動床乾燥、凝固とそれに続く乾燥によって乾燥することができる。

40

【0058】

本実施例および比較例の各々は、表1に規定したように配合したマスターバッチとブレンドした。

【0059】

【表 1】

表 1

物質	入手先	PHR
PVC (FORMOLON F614 (K=59))	Formosa Plastics 社	100
安定剤 (ADVASTAB TM-181)	The Dow Chemical Company 社	2.5
ステアリン酸カルシウム	Compton 社	1.3
パラフィンワックス (AMERILUBE XL 165)	American Synthol 社	0.8
酸化 PE ワックス (AC-629)	Honeywell 社	0.20
潤滑剤 (ADVALUBE B3310)	The Dow Chemical Company 社	0.60
PARALOID K175 (加工助剤)	The Dow Chemical Company 社	2
発泡剤 (FICEL ES55 HVC)*	Lanxess Co.社	0.7
二酸化チタン (TIONA RCL-4)	Millennium Chemicals 社	2.5
炭酸カルシウム (OMYACARB UFT)	Omya Inc.社	10

* 発泡剤はアゾジカルボンアミドと重炭酸ナトリウムのブレンドである。

【 0 0 6 0 】

マスターバッチを作成するために、構成成分を H e n s c h e l 社製ブレンダー内でブレンドした。P V C を装填してブレードが回転し始めた後、ブレンダーの温度は摩擦熱からおよそ 3 ～ 5 / 分で上昇した。P V C を装填した後、温度が下記に列挙した温度に達した時点で添加ポートを通して残りの成分を加えた。

【 0 0 6 1 】

2 5 でブレンダーに P V C を装填し、蓋を閉めた。約 1 , 0 0 0 r p m で混合ブレードのスイッチを入れる。温度を監視する。冷却はしない。A D V A S T A B T M - 1 8 1 安定剤を 5 2 で加える。A D V A L U B E B 3 3 1 0、パラフィンワックス、X L - 1 6 5、A C - 6 2 9 A およびステアリン酸カルシウムを 6 6 で加える。潤滑用加工助剤 P A R A L O I D K - 1 7 5 および発泡剤 F i c e l E S 5 5 H V C を 7 7 で加える。二酸化チタンおよび炭酸カルシウムを 9 0 で加える。1 0 0 で冷却水の流動を開始する。ブレードの速度を最低値 (約 2 0 0 r p m) 近くまで低下させる。4 5 へ冷却し、ブレードのスイッチを切り、ブレンダーからマスターバッチの粉末を取り出す。

【 0 0 6 2 】

配合された P V C を H a a k e、P o l y l a b 二軸スクリー二重反転押出機上で押し出した。ゾーン 1 は 1 , 5 5 0 に設定した。ゾーン 2 は 1 7 5 に設定した。ゾーン 3 は 1 8 0 に設定した。ダイは、幅 5 0 m m の開口部およびリップ間の 1 m m のギャップを備えるコートハンガー型ダイであった。ダイ温度は 1 5 0 に設定した。押出機を 4 5 r p m でランさせ、P V C 粉末は重力送りによって押出機のスロート内に供給した。押出機を出た発泡 P V C は、2 0 に設定した 3 ロール型積層冷却装置に通してランさせた。冷却ロール間のギャップは、2 . 7 9 m m であった。

【 0 0 6 3 】

実施例の加工助剤は P V C 上の 1 0 0 部当たり 1 0 部 (P H R) の濃度でマスターバッチへ後添加し、実施例配合物を製造するためにバッグ内の振とうによって混合した。

【 0 0 6 4 】

【表 2】

表 2 *

サンプル	AAEM (重 量%)	AAEM の 配置	M _w	溶液粘度 (cps)	PVC100 g 当た りの AAEM のモル 数	密度 (g/mL)	光沢 (75°)
比較例 1	4.8%	第 1&2 段	1,370,000	122	0.00224	0.53	27
実施例 1	4.8%	第 1 段	2,234,250	186	0.00224	0.54	36
実施例 2	4.8%	第 2 段	4,050,150	434	0.00224	0.52	44
比較例 2	2.4%	第 1&2 段	1,571,050	202	0.00112	0.57	40
実施例 3	2.4%	第 1 段	2,318,800	278	0.00112	0.57	41
実施例 4	2.4%	第 2 段	3,987,150	1362	0.00112	0.57	47

*全データは 10 phr の加工助剤で収集した。

【 0 0 6 5 】

定義：

AAEM の濃度：ポリマー加工助剤の重量 % として表示した、ポリマー組成物中の AAEM の総量。

AAEM の配置：AAEM が重合に加えられる場所、第 1 段、第 2 段またはその両方（これは 2 段ポリマー実施例である）。

【 0 0 6 6 】

試験方法：

試験方法は以下を含んでいる：

サイズ排除クロマトグラフィ（SEC）による分子量測定は、以下の通りに実施した。サンプルをテトラヒドロフラン中において約 1 . 0 mg / mL の濃度で配合した。サンプルを室温で少なくとも一晩にわたりシェーカー上で振とうした。サンプル溶液は、SEC 分析の前に 0 . 4 5 μm の PTFE フィルタを使用してろ過した。

【 0 0 6 7 】

分離は、Agilent（カリフォルニア州サンタクララ）1100 シリーズのポンプ、オートサンプラおよび屈折率（RI）検出器からなる液体クロマトグラフ上の 40 で実施した。システム制御、データ収集およびデータ処理は、Chemstation ソフトウェア（Agilent 社）を用いて実施した。

【 0 0 6 8 】

SEC 分離は、テトラヒドロフラン中で 1 . 0 mL / 分の流量で、Polymer Laboratories 社（Agilent 社の 1 事業部門）から購入したポリスチレン - ジビニルベンゼンゲルを充填した 2 本の PL Gel Mixed A カラム（300 倍、内径 7 . 5 mm）を使用して実施した。濃度が約 1 . 0 mg / mL の 100 μL のサンプル溶液を SEC 分離にかけた。各実施例について重量平均および数平均分子量を記録した。

【 0 0 6 9 】

校正：テトラヒドロフラン中の約 0.5 mg/mL の濃度を備える 580 ~ 7,500,000 g/mol の範囲内にある M_p を有するポリスチレン (PS) 標準物質を使用して 10 ポイント検量線 (一次) を構築し、これを使用して分析したサンプルの相対分子量 (M) を評価した。

【0070】

アセトン中の溶液粘度：24 g の 40.5 % 固体エマルジョンは、混合しながら 156 g のアセトンを含む 8 オンスの広口瓶に加えた。2 時間混合した後、粘土は、室温で 60 rpm に設定した 3 番スピンドルを使用して Brookfield DV-II 粘度計上で測定した。溶液粘度は、高分子量に対応する高粘度を備える分子量のまた別の指標である。

【0071】

密度は、ストリップから 0.75 インチ × 1.25 インチ (1.905 cm × 3.175 cm) の発泡体片を切断することによって押出發泡ストリップ上で測定した。密度は、ASTM D792 法を用いて決定した。フォームストリップの厚さは、デジタルカリパスを使用してストリップの最大厚さを測定することによって決定した。光沢は、Gardner 社製の 75 度マイクログロスメータを用いて測定した。

【0072】

本発明は、本発明の精神および本発明の本質的特性から逸脱することなく他の形態で具体化することができ、したがって、上記の明細書ではなく、むしろ本発明の範囲を示している添付の特許請求項を参照すべきである。

上記の開示によって提供される本願発明の具体例として、以下の発明が挙げられる。

[1] エマルジョン重合反応装置内への非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の単位を含む 25 ~ 75 重量% の第 1 段ポリマー；ならびに

1 つ以上の非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の 0 ~ 99.6 モル% の単位および 1 つ以上の官能化エチレン性不飽和モノマー由来の 0.4 ~ 100 モル% の単位を含む 25 ~ 75 重量% の第 2 段ポリマーを含む多段エマルジョン加工助剤ポリマーであって、

前記官能基は、- ケトエステル、 - ケトアミド、 - ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカン、 - ニトロエステル、スルホンアジド、チオール、チオール - s - トリアジンおよびアミンからなる群から選択され、前記官能基は、これらの官能基を含むエチレン性不飽和モノマーを重合する工程によって、または重合後に追加の反応を用いるポリマーの後官能化によってポリマー内に組み込まれ；および

前記加工助剤ポリマーは 700,000 以上の M_w を有する、

多段エマルジョン加工助剤ポリマー。

[2] 前記官能化エチレン性不飽和モノマーは、- ケトエステルおよびアミド、 - ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカンおよび - ニトロエステルの群から選択される、[1] に記載の多段エマルジョン加工助剤ポリマー。

[3] 前記官能化エチレン性不飽和モノマーは、アセトアセトキシエチル (メタ) アクリレート、アセトアセトキシプロピル (メタ) アクリレート、アセトアセトキシブチル (メタ) アクリレート、2,3 - ジ (アセトアセトキシ) プロピル (メタ) アクリレート、アセトアセトキシエチル (メタ) アクリルアミド、2 - シアノアセトキシエチル (メタ) アクリレート、2 - シアノアセトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - シアノアセチル - N - メチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N - (2 プロピオニルアセトキシブチル) (メタ) アクリルアミドの群から選択される、[1] ~ [2] のいずれか一項に記載の多段エマルジョン加工助剤ポリマー。

[4] 前記官能化エチレン性不飽和モノマーは A A E M であり、前記加工助剤ポリマーは 10 ~ 150 の間の T_g を有する、[1] ~ [3] のいずれか一項に記載の多段エマルジョン加工助剤ポリマー。

[5] 前記官能化エチレン性不飽和モノマーは A A E M であり、前記加工助剤ポリマーは 55 ~ 150 の間の T_g を有する、[4] に記載の多段エマルジョン加工助剤ポリマー。

[6] 前記官能化エチレン性不飽和モノマーは A A E M であり、前記加工助剤ポリマーは 1 , 6 0 0 , 0 0 0 以上の M w を有する、[1] に記載の多段エマルジョン加工助剤ポリマー。

[7] エマルジョン重合反応装置内への 1 つ以上の非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の 0 ~ 9 9 . 6 モル % の単位および 1 つ以上の官能化エチレン性不飽和モノマー由来の 0 . 4 ~ 1 0 0 モル % の単位を含む 2 5 ~ 7 5 重量 % の第 1 段ポリマーであって、前記官能基は、 - ケトエステル、 - ケトアミド、 - ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカン、 - ニトロエステル、スルホンアジド、チオール、チオール - s - トリアジンおよびアミンからなる群から選択され、前記官能基は、これらの官能基を含有するエチレン性不飽和モノマーを重合する工程によって、または重合後に追加の反応を用いるポリマーの後官能化によってポリマー内に組み込まれる、第 1 段ポリマー；ならびに

非官能性エチレン性不飽和モノマー由来の単位を含む 2 5 ~ 7 5 重量 % の第 2 段ポリマーを含む多段エマルジョン加工助剤ポリマーであって、

前記加工助剤ポリマーは 7 0 0 , 0 0 0 以上の M w を有する多段エマルジョン加工助剤ポリマー。

[8] 前記官能化エチレン性不飽和モノマーは A A E M であり、前記加工助剤ポリマーは 1 0 ~ 1 5 0 の間の T g を有する、[7] に記載の多段エマルジョン加工助剤ポリマー。

[9] 前記官能化エチレン性不飽和モノマーは A A E M であり、前記加工助剤ポリマーは 5 5 ~ 1 5 0 の間の T g を有する、[7] ~ [8] のいずれか一項に記載の多段エマルジョン加工助剤ポリマー。

[1 0] 前記官能化エチレン性不飽和モノマーは A A E M であり、前記加工助剤ポリマーは 1 , 6 0 0 , 0 0 0 以上の M w を有する、[7] ~ [9] のいずれか一項に記載の多段エマルジョン加工助剤ポリマー。

[1 1] (a) 塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンならびに塩素化ポリ塩化ビニルおよび塩素化ポリエチレンから選択される 1 つ以上のモノマーの少なくとも 8 0 重量 % のハロゲン化ポリマーを含むホモポリマーもしくはコポリマー (A) から選択された 2 0 ~ 9 9 重量 % の 1 つ以上のハロゲン化ポリマー；および (b) 請求項 1 に記載の 0 . 5 ~ 2 0 重量 % の 1 つ以上の多段加工助剤ポリマーを含む配合物であって、前記 1 つ以上の加工助剤ポリマーは、前記配合物中でハロゲン化ポリマー 1 0 0 g 当たり官能化モノマー繰り返し単位 0 . 0 0 0 4 0 ~ 0 . 0 0 5 6 モルを提供する濃度で使用される配合物。

[1 2] 前記官能化エチレン性不飽和モノマーは、 - ケトエステルおよびアミド、 - ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカンおよび - ニトロエステルの群から選択される、[1 1] に記載の配合物。

[1 3] 前記官能化エチレン性不飽和モノマーは、アセトアセトキシエチル (メタ) アクリレート、アセトアセトキシプロピル (メタ) アクリレート、アセトアセトキシブチル (メタ) アクリレート、2 , 3 - ジ (アセトアセトキシ) プロピル (メタ) アクリレート、アセトアセトキシエチル (メタ) アクリルアミド、2 - シアノアセトキシエチル (メタ) アクリレート、2 - シアノアセトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - シアノアセチル - N - メチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N - (2 プロピオニルアセトキシブチル) (メタ) アクリルアミドの群から選択される、[1 1] に記載の配合物。

[1 4] (a) 塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンならびに塩素化ポリ塩化ビニルおよび塩素化ポリエチレンから選択される 1 つ以上のモノマーの少なくとも 8 0 重量 % のハロゲン化ポリマーを含むホモポリマーもしくはコポリマー (A) から選択された 2 0 ~ 9 9 重量 % の 1 つ以上のハロゲン化ポリマー；および (b) 請求項 7 に記載の 0 . 5 ~ 2 0 重量 % の 1 つ以上の多段加工助剤ポリマーを含む配合物であって、前記 1 つ以上の加工助剤ポリマーは、前記配合物中でハロゲン化ポリマー 1 0 0 g 当たり官能化モノマー繰り返し単位 0 . 0 0 0 4 0 ~ 0 . 0 0 5 6 モルを提供する濃度で

10

20

30

40

50

使用される配合物。

[1 5] エマルジョン重合反応装置内に水、少なくとも 1 つの非官能化エチレン性不飽和モノマーおよび界面活性剤を供給し、それにより多段エマルジョンポリマーの第 1 段ポリマーを形成する工程であって、前記第 1 段ポリマーは前記多段エマルジョンポリマーの総重量の 2 5 重量 % ~ 7 5 重量 % を含む工程；

前記第 1 段ポリマーの存在下で、前記エマルジョン重合反応装置内に 1 つ以上の官能化エチレン性不飽和モノマーを供給して第 2 段ポリマーを形成する工程であって、前記官能化エチレン性不飽和モノマーの官能基は、 - ケトエステル、 - ケトアミド、 - ジケトン、シアノ酢酸エステル、マロネート、ニトロアルカン、 - ニトロエステル、スルホンアジド、チオール、チオール - s - トリアジンおよびアミンからなる群から選択され、前記官能基は、これらの官能基を含有するエチレン性不飽和モノマーを重合するか、または重合後の追加の反応を用いたポリマーの後官能化によってポリマー内に組み込まれ、前記第 2 段ポリマーは前記多段エマルジョンポリマーの総重量の 2 5 重量 % ~ 7 5 重量 % を含む工程；ならびに

前記多段エマルジョンポリマーを乾燥させるか、または乾燥するに任せ、それにより多段エマルジョンポリマー加工助剤を形成する工程、を含む多段エマルジョン重合法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 23/28 (2006.01) C 0 8 L 23/28

(72)発明者 ポール・ヴァン・リーナン
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 8 9 7 4 ワーミンスター タリー・ハウ・ドライブ 1
9 0

(72)発明者 スティーブン・ブロードウォーター
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 8 9 7 4 ワーミンスター ポプラー・ロード 2 3 7

合議体

審判長 大島 祥吾

審判官 小野寺 務

審判官 淵野 留香

(56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 9 1 5 5 2 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 6 9 6 3 0 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 7 4 2 6 6 (J P , A)
特開平 8 - 7 6 3 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08F 6/00-246/00