

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-126901

(P2012-126901A)

(43) 公開日 平成24年7月5日(2012.7.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 279/02 (2006.01)	CO8F 279/02	4 F 0 7 0
CO8L 51/04 (2006.01)	CO8L 51/04	4 J 0 0 2
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4 J 0 2 6
CO8J 3/02 (2006.01)	CO8J 3/02 C E Q D	
	CO8J 3/02 C E R	
審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 19 頁)		

(21) 出願番号	特願2011-274858 (P2011-274858)	(71) 出願人	505005522
(22) 出願日	平成23年12月15日 (2011.12.15)		アルケマ フランス
(31) 優先権主張番号	1060581		フランス国エフ92700コロンプ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(32) 優先日	平成22年12月15日 (2010.12.15)	(74) 代理人	100092277
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 越場 隆
		(74) 代理人	100155446
			弁理士 越場 洋
		(72) 発明者	クリストフ ナヴァロ
			フランス国 64990 ラオンス カル ティエ ドリア セーデー 257
		(72) 発明者	ステファン ジロワ
			フランス国 69530 ブリニエ アレ デュ オ ガレル 7
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 新規なコア-シェル粒子の多段ポリマー粉末と、その製造方法と、それを含む組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 新規な耐衝撃性改良剤と、この新規な耐衝撃性改良剤の製造方法であり、更に、重合後の回収方法、新規な耐衝撃性改良剤を含む熱可塑性組成物を提供する。

【解決手段】 ポリマーのコアと、各層が異なるポリマー組成物を有す少なくとも2つのポリマーの層とから成り、その少なくとも一つのポリマーの層が傾斜ポリマーであるポリマーから成るコア-シェル・コポリマーの耐衝撃性改良剤粒子。その詳しい1例として、少なくとも一つのポリマーのコア層と、少なくとも2つのポリマーのシェル層とから成り、異なる組成物を有するコア層ポリマーがポリマーのコア層およびシェル層であり、上記ポリマーのコア層が傾斜ポリマーであるポリマーから成り、各シェルが異なるポリマー組成物を有し、少なくとも一つのポリマーのシェル層が傾斜ポリマーである耐衝撃性改良剤粒子。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーのコアと、各層が異なるポリマー組成物を有す少なくとも2つのポリマーの層とから成り、その少なくとも一つのポリマーの層が傾斜ポリマーであるポリマーから成るコア-シェル・コポリマーの耐衝撃性改良剤粒子。

【請求項 2】

一つのポリマーの層がポリマーのコア層であり、異なるポリマー組成物を有する上記コア層コアが上記コアであり、上記ポリマーのコア層が傾斜ポリマーであるポリマーから成る請求項1に記載のコア-シェル・コポリマーの耐衝撃性改良剤。

【請求項 3】

10

少なくとも一つのポリマーのコア層と、少なくとも2つのポリマーのシェル層とから成り、異なる組成物を有するコア層ポリマーがポリマーのコア層およびシェル層であり、上記ポリマーのコア層が傾斜ポリマーであるポリマーから成り、各シェルが異なるポリマー組成物を有し、少なくとも一つのポリマーのシェル層が傾斜ポリマーである請求項1に記載のコア-シェル・コポリマーの耐衝撃性改良剤粒子。

【請求項 4】

ポリマーのコアのガラス遷移温度が0 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載のコア-シェル・コポリマーの耐衝撃性改良剤粒子。

【請求項 5】

20

ポリマーのコアのガラス転移温度が-40 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載のコア-シェルコポリマーの耐衝撃性改良剤粒子。

【請求項 6】

ポリマーのコアのガラス遷移温度が-80 ～ -40 の間にある請求項1～3のいずれか一項に記載のコア-シェルコポリマーの耐衝撃性改良剤粒子。

【請求項 7】

ポリマーのコアがポリブタジエンから成る請求項1～6のいずれか一項に記載コア-シェルコポリマーの耐衝撃性改良剤粒子。

【請求項 8】

ポリマーのコア層がブタジエンとスチレンとから請求項1～6のいずれか一項に記載コア-シェルコポリマーの耐衝撃性改良剤粒子。

30

【請求項 9】

ポリマーのシェル層がメタアクリル酸メチルから成る請求項1～8のいずれか一項に記載コア-シェルコポリマーの耐衝撃性改良剤粒子。

【請求項 10】

傾斜ポリマーがスチレンから成る請求項1～9のいずれか一項に記載のコア-シェル・コポリマーの耐衝撃性改良剤粒子。

【請求項 11】

下記工程から成る耐衝撃性改良剤の製造方法：

- (a) 請求項1～9のいずれか一項に記載のコアシェルコポリマーを乳化重合で合成し、
- (b) 合成段階後にコア-シェル・ポリマー粒子のpH値を制御、調整し、
- (c) 水溶性電解質溶液を添加してコアシェル・ポリマーをpH4～8で凝集させる。

40

【請求項 12】

凝集段階の前のコア-シェル・コポリマー粒子のラテックスのpHを4～7.5の間にする請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

凝集段階の前のコアシェル・コポリマー粒子のラテックスのpHを6～7の間にする請求項11または12に記載の方法。

【請求項 14】

凝集段階(c)でのpHを6～7の間にする請求項11～13のいずれか一項に記載の方法

50

【請求項 15】

段階 (b)でのpH値を水溶性緩衝液の添加で調整する請求項11～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

水溶性緩衝液が水溶性ホスフェートの緩衝液である請求項15に記載の方法。

【請求項 17】

段階 (c)での凝集に使用する電解液が硫酸マグネシウムである請求項11～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

段階 (c)の後に追加の段階 (d)を有するし、この段階 (d)で凝集段階後のコアシェル・ポリマーのpH値をpH 6～7.5の間に調整する請求項11～17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

少なくとも一種の熱可塑性ポリマーと、請求項1～10のいずれか一項に記載のコア・シェル・コポリマーの耐衝撃性改良剤粒子とを含む衝撃変成熟可塑性組成物。

【請求項 20】

少なくとも一種の熱可塑性ポリマーと、請求項11～18のいずれか一項に記載の製造方法で作られたコア・シェル・コポリマーの耐衝撃性改良剤粒子とを含む衝撃変成熟可塑性組成物。

【請求項 21】

熱可塑性ポリマーがポリ(ビニルクロライド) (PVC)、ポリエステル、例えばポリ(エチレン・テレフタレート) (PET)またはポリ(ブチレン・テレフタレート) (PBT)またはポリ乳酸(PLA)、ポリスチレン (PS)、ポリカーボネート (PC)、ポリエチレン、ポリ(メチルメタアクリレート)、(メタ)アクリルコポリマー、熱可塑性ポリ(メチルメタメタアクリレート-co-エチルアクリレート)、ポリ(アルキレンテトラフタレート)、ポリビニリデンフルオライド、ポリ(ビニリデンクロライド)、ポリオキシメチレン (POM)、半結晶ポリアミド、アモルファス・ポリアミド、半結晶コポリアミド、アモルファス・コポリアミド、ポリエーテルアミド、ポリエステルアミド、スチレンされる請求項19～20のいずれか一項に記載の衝撃変成熟可塑性組成物。

【請求項 22】

熱可塑性ポリマーはポリカーボネート (PC) および / またはポリエステル (PETまたはPBT) またはPCまたはポリエステルのアロイお中から選択される請求項19または20に記載の衝撃変成熟可塑性組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、新規な耐衝撃性改良剤 (衝撃・モディファイア) と、この新規耐衝撃性改良剤の製造方法と、そのポリマー組成物での使用とに関するものである。

本発明は特に、多段重合プロセスで製造される少なくとも一つの傾斜ポリマーを含むコア・シェル構造を有する新規なポリマーの耐衝撃性改良剤に関するものである。

本発明はさらに、上記耐衝撃性改良剤の製造方法、特に重合後のその回収方法に関するものである。

本発明はさらに、上記の新規な耐衝撃性改良剤を含む熱可塑性組成物にも関するものである。

【背景技術】**【0002】**

耐衝撃性改良剤は、室温または零度以下の温度で起こる熱可塑性プラスチックおよび熱硬化性樹脂に固有な脆さ、脆化、ノッチ感度およびクラック伝搬を補償して、衝撃強度を改良するために広く使われている。耐衝撃性を改良したポリマーは、ゴム状材料のマイクロドメインを添加することで耐衝撃性および強靱性を増加させたポリマー物質である。これは一般に衝撃エネルギーを吸収または放散できる高分子マトリックス中にサブミクロンの

10

20

30

40

50

ゴム粒子を導入して行われる。その一つの方法はコア・シェル粒子の形をしたゴム粒子を導入することである。一般に、このコアシェル粒子は有効な強靱性を与えるのに適した粒径を有するゴムのコアに熱可塑性マトリックスに対する接着性と相容性を与えるシェルがグラフトされたゴムのコアとポリマーのシェルとを有している。

【0003】

衝撃改造性能は粒子サイズ、特にゴムの粒子の寸法と量の運数である。所与量の耐衝撃性改良剤粒子に対して最も高い衝撃強度を与える最適な平均粒径がある。

【0004】

この耐衝撃性改良剤の一次粒子は一般に粉末粒子の形で熱可塑性原料中に加えられる。この粉末粒子は凝集した耐衝撃性改良剤の一次粒子から成る。熱可塑性原料中に粉末粒子をブレンディングする間に、耐衝撃性改良剤の一次粒子が回復され、熱可塑性原料中にある程度均一に分散される。

10

【0005】

耐衝撃性改良剤粒子の粒径はnm範囲であるため、凝集粉粒子の範囲はマイクロメートルの範囲にある。

【0006】

回収時の凝集物（アグロメレーション）はいくつかの方法、例えば噴霧乾燥、凝集、凍結乾燥または噴霧乾燥と凝集法とを組み合わせ得ることができる。

【0007】

流動性能が良く、ダストを発生させない粉末にすることが重要である。ダストの生成は主として粉末の粒径分布に依存する。特に、ダストはサンプル中に存在する小さい粒子から発生する。ダストは健康上の理由と塵爆を避けるという少なくとも2つの理由で避けられなければならない。

20

【0008】

一方、粗い大きな粉末は高分子マトリックス中に均一に分散させて初期の耐衝撃性改良剤粒子を再生させるようにマトリックス中に導入するのが難しい。

【0009】

さらに、熱可塑性ポリマーにネガティブな影響を与えない耐衝撃性改良剤粉末であることも重要である。ネガティブな影響の例は、時間または温度またはこれら両方を関数とする色の安定性、熱的安定性、耐衝撃性改良剤を含む熱可塑性ポリマーの加水解離安定性である。

30

【0010】

これらの全ての影響はコ・シェルの構造、特に耐衝撃性改良剤粉末合成時の不純物と処理に使用した化合物に起因する。一般に、耐衝撃性改良剤に特殊な浄化段階はなく、液体と固体の分離だけである。従って、耐衝撃性改良剤中にはいずれにせよ多くの化合物（不純物、副産物）が含まれている。これらの化合物は熱可塑性原料に大きな影響を与えてはならず、例えば光学特性および/または機械特性および/または流動特性が時間および/または温度および/または湿度の関数で劣化してはならない。

【0011】

さらに重要なことは、耐衝撃性改良剤を最も簡単な方法で反応媒体から分離でき、できるだけ少ない資源を使用して分離できることである。この資源には使用する機器、エネルギーおよび化合物が含まれる。

40

【0012】

コア・シェル耐衝撃性改良剤の合成方法およびラテックスの凝集方法は周知である。特許文献1（米国特許第US 5,534,594号明細書）にはブタジエン・ベースのコア・シェル耐衝撃性改良剤の合成方法が記載されている。引用されている好ましい合成後の分離方法は噴霧乾燥または凝集であるが、その方法の詳細は記載がなく、粉末の特性も記載がない。

【0013】

特許文献2（米国特許第US 5,514,772号明細書）には粉末状および顆粒状ポリマーの製造方法が記載されている。この方法は2つの凝集段階を含む。最初の凝集段階で硫酸エス

50

テルおよび／またはスルホン酸のアニオン界面活性剤を含むポリマーのラテックスをポリマーの量の40～80重量%の酸で固まらせ、第2の凝集段階で酸または塩で完全に凝集させる。得られる粉末は鋭い粒径分布を有している。この特許に記載のプロセスは4つのタンクを含み、pHは常に3以下である。

【0014】

特許文献3（米国特許第US 4,897,462号明細書）には凝集時にpH 2～6の低pH範囲で低速凝集し、その後にpH < 2で高速凝集して微粉末を含まない球形粉末を得る方法が記載されている。低速凝集は希釈した塩の添加すなわち多量の水を添加して行う。

【0015】

特許文献4（欧州特許第EP098569号公報）には、凝集後にスラリー平均粒径が300ミクロン以下の小さい粉末を得るために、架橋したアクリル酸アルキルの中間シーラー段階を含むコア-シェル耐衝撃性改良剤組成物が記載されている。しかし、粒径の平均値しか記載がなく、微粉末の比に関する情報はない。さらに、組成物の特性に与える耐衝撃性改良剤の影響も不明である。

【0016】

特許文献5（国際特許第WO2006/057777号公報）には、エマルショングラフト重合によってコア-シェルMBS粒子を合成する方法が記載されている。ポリマー粒子を硫酸で固まらせ、さらに85℃まで加熱する。

【0017】

特許文献6（国際特許第WO 2009/126637号公報）には、多段乳化重合で合成した官能性MBS耐衝撃性改良剤が記載されている。最後に得られた反応物を凝固してポリマーを分離する。この凝固処理は反応物を食塩溶液（塩化カルシウムまたは塩化アルミニウム、 CaCl_2 または AlCl_3 ）または濃硫酸の酸化溶液と接触させて行う。その後、濾過で凝集した固形生成物を分離し、固形の生成物を洗浄、乾燥してグラフト共ポリマーの粉末を得る。

【0018】

特許文献7（国際特許第WO2009/118114号公報）には、色、加水分解性および熔融安定性に優れた衝撃変成ポリカーボネート組成物が記載されている。ゴムのコアはポリブタジエンがベースである。脂肪酸のグラフトポリマーゴム塩を得るために特にカルボキシル酸を使用する。組成物の206℃での黄変指数は高く、20以上である。

【0019】

特許文献8（欧州特許第EP 0900 827号公報）には熱可塑性ポリマー（この場合にはポリカーボネート）のグレードを下げる成分を含まない、エマルショングラフトされたポリマー、特にMBSコアシェル・ポリマーが記載されている。従って、これら成分は合成中に除かれる。一般に、衝撃変成されたポリカーボネートの熱的安定度を増加させるためには耐衝撃性改良剤の合成中に全ての塩基性化合物を避ける必要がある。乳化重合中に特定クラスの界面活性剤、特にサルフェート-およびスルホネート-を含む界面活性剤を使用することを主張している。

【0020】

上記の全ての従来技術には、耐衝撃性改良剤に傾斜ポリマーを使用することは記載がなく、凝集された耐衝撃性改良剤粒子の粒径分布、特に細粒子の含有量に関する記載はなく、合成後の粉末の回収または単離方法、そのpH、電解液の選択方法、熱可塑性組成物中での耐衝撃性改良剤の性能は記載がない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0021】

【特許文献1】米国特許第US 5,534,594号明細書

【特許文献2】米国特許第US 5,514,772号明細書

【特許文献3】米国特許第US 4,897,462号明細書

【特許文献4】欧州特許第EP098569号公報

【特許文献5】国際特許第WO2006/057777号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 6】国際特許第WO 2009/126637号公報

【特許文献 7】国際特許第WO2009/118114号公報

【特許文献 8】欧州特許第EP 0900 827号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

本発明の一つの目的は、微粉末の比率が小さく、粗い粒子の比率が小さい、平均値粒径がマイクロメートル範囲にある凝集した耐衝撃性改良剤粉末を得ることにある。

本発明の他の目的は、微粉末の比率が小さく、粗い粒子の比率が小さい、平均値粒径がマイクロメートル範囲にある、凝集した耐衝撃性改良剤粉末の製造方法を提供することにある。

10

本発明のさらに他の目的は、容積平均粒径が500 μm 以下で、小さい粒子（平均粒径が20 μm 以下）の比率が5%以下で、好ましくは小さい粒子の量が2%以下である凝集した耐衝撃性改良剤粉末を製造することにある。

【0023】

粒径分布について情報を含まない容積平均粒径値だけでは充分でない。従って、分布に関する情報を得るには累積百分比の値のような他の値が必要である。

【0024】

本発明のさらに他の目的は、耐衝撃性改良剤を迅速、簡単、経済的かつ効率的に合成し、それを反応媒体から分離しただけで、それ以上の精製および洗浄段階を必要としない方法を提供することにある。

20

本発明の他の目的は排水の量を減らし、装置類、特に分離に必要なエネルギーコストと設備投資とを減らすことにある。

本発明のさらに他の目的は、優れた耐衝撃性を有する熱可塑性ポリマーの全ての特性をバランスさせ、ポリマー組成物の粘性を低下させずに、高温での変色が無く、耐衝撃性改良剤の製造中の不純物または副精製物の影響を受けない耐衝撃性改良剤を含む衝撃変成した熱可塑性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0025】

本発明者は、驚くことに、コア-シェル耐衝撃性改良剤の構造、特に傾斜ポリマーを含む中間シェルを有することが重要であるということを見出した。

30

【0026】

さらに、驚くことに、沈殿凝集段階でのpH値が熱可塑性樹脂中の生成物の凝集および性能に重要であるということも発見された。これは最終生産物が所定pHを有するだけでは十分でなく、回収段階でもし予定のpHにしなければならないことを意味する。さらに、pHを制御するのに用いる化学種の種類（酸性か塩基性か）も熱可塑性樹脂中での生成物の性能にとって重要である。

【0027】

さらに、合成中および凝集中の条件をバランスさせて選択することで衝撃編成した熱可塑性樹脂の性能が良くなり、特に衝撃強度、黄変性、加水分解性および溶融安定性を良く

40

バランスさせることができる。本発明は以下の実施例の詳細な説明からより明確に理解できよう。しかし、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】コア-シェルから成るコア-シェル粒子の図。

【図2a】一つのコアと3つのシェルから成るコア-シェル粒子。傾斜シェルはシェル1またはシェル2にすることができる。

【図2b】一つのコアと、3層コア2と、シェル1と、シェル2とから成るコアシェル粒子。傾斜シェルはコア1とシェル2である。

50

【図 3】一つのコアと、2つのシェルから成るコア・シェル粒子。傾斜シェルはシェル 1 である。

【図 4 a】粒度分布を示すグラフ。

【図 4 b】粒度分布を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0029】

本発明の第 1 の観点から、本発明はポリマーのコアと、各層が異なるポリマー組成物を有する少なくとも 2 つのポリマーの層とから成り、その少なくとも一つのポリマーの層が傾斜ポリマーであるポリマーから成るコア・シェル・コポリマーの耐衝撃性改良剤粒子の形をした耐衝撃性改良剤に関するものである。

10

【0030】

本発明の第 2 の観点から、本発明はポリマーのコアと、各層が異なるポリマー組成物を有する少なくとも 2 つのポリマーの層とから成り、一つのポリマー層はポリマーのコアであり、異なるポリマー組成物を有するコア層がコアであり、ポリマーのコア層は傾斜ポリマーであるポリマーから成るコア・シェル・コポリマーの耐衝撃性改良剤に関するものである。

【0031】

本発明の第 3 の観点から、本発明はポリマーのコアと、少なくとも 1 つのポリマーのコアと、少なくとも 2 つのポリマーのシェル層とを有し、異なるポリマー組成物を有するコア層が傾斜ポリマーであるポリマーから成り、各シェル層は異なるポリマー組成物を有し、少なくとも一つのポリマーの層が傾斜ポリマーであるポリマーから成るコア・シェル・コポリマーの耐衝撃性改良剤に関するものである。

20

【0032】

本発明のさらに別の態様は、コアシェル・耐衝撃性改良剤の回収方法と、最終生産物の回収段階での pH 値とにある。

【0033】

本発明の更なる態様は、ポリマー組成物の粘度を大きく下げず、合成中の不純物や副産物の影響に起因する高温での変色がない、衝撃変成された熱可塑性ポリマーの全ての特性を良くバランスさせた高い衝撃強度を有する耐衝撃性改良剤を含む衝撃変成された熱可塑性樹脂組成物にある。

30

【0034】

「ゴム」という用語はガラス転移点以上でのポリマーの熱力学状態を示す。

「アルキル（メタ）アクリレート」という用語はアクリル酸アルキルおよびアルキルメタクリレートを表す。

「コポリマー」という用語は少なくとも 2 つの異なるモノマーから成るポリマーを表す。

「傾斜（gradient）ポリマー」という用語はコポリマー鎖の一部または全体に沿って大部分がモノマー A であるものから大部分がモノマー B になる繰返し単位が傾斜したコポリマーを表すのに使用する。

40

【0035】

「多段ポリマー」とは組成が異なる少なくとも 2 つの段階をシーケンシャルに有する多段エマルジョン重合プロセスであられるポリマーを表す。この多段エマルジョン重合プロセスでは最初の重合段階で最初のポリマーを重合し、第 2 の重合段階で第 2 のポリマーを重合する、すなわち、第 1 の乳化ポリマーの存在下で第 2 ポリマーを重合するのが好ましい。

「コア・シェル・ポリマー」という用語は [図 1] ~ [図 3] に示すような構造を有するポリマーを示すのに使用する。しかし、これらの例に限定されるものではない。

【0036】

「粒径」という用語は粒子を球面とみなしたときの容積平均直径を意味し、レーザー・スペクトロメトリを使用した光拡散によって測定する。

50

「微粒子、細かい粒子」とい用語は20 μm 以下の粒子の個体群を示す。

「粗い粒子 (coarse particles)」という用語は700 μm 以上の粒子の個体群を示す。

「粉末」という用語は容積平均直径が1 μm 以上のポリマー粒子を示すのに使用する。

「部」という用語はここでは重量部を意味する。

特に断らない限り「全重量部」は必ずしも100に足す必要はない。

「中性pH」という用語は、ここではpH 6.0~7.5を表すのに使用する。

【0037】

Pb = ポリブタジエン

PS = ポリスチレン

PMMA = ポリメチルメタクリレー

10

【0038】

コア・シェルコポリマーはゴムのコアと、少なくとも一つの熱可塑性のシェルとを有する微粉末の形をしており、一般に1 μm 以下の粒径、好ましくは50 nm~500 nm、より好ましくは100 nm~400 nm、さらに好ましくは150 nm~350 nm、有利には170 nm~350 nmの粒径を有する。

【0039】

コア・シェル粒子は複数のシェルを有するのが好ましい。熱可塑性のマトリックスと接触する少なくとも外側のシェルのガラス遷移温度 (T_g) は25 以上、好ましくは50 以上である。

【0040】

20

コア・シェルの耐衝撃性改良剤は乳化重合で製造される。それに適した方法は例えばコアとシェルを2つのシーケンシャルな乳化重合段階で製造される二段重合法である。より多くのシェルがある場合にはさらに他の乳化重合段階を続ける。

【0041】

コア・シェルの重量比は特に制限されないが、10/90~90/10の間が好ましく、好ましくは40/60~90/10、さらに好ましくは60/40~90/10、最も有利には70/30~85/15の間である。

【0042】

本発明のコアはゴムのポリマーである。このゴムのコアのガラス遷移温度 (T_g) は0 以下、好ましくは-10 以下、有利には-20 以下、さらに有利には-25 以下である。

30

【0043】

ゴムのコアのガラス遷移温度は-120 ~ -10 の間が好ましく、特に-90 ~ -40 の間、より好ましくは-80 ~ -50 の間であるのが好ましい。

【0044】

ゴムのコアのポリマーの例としてはイソプレンのホモポリマーまたはブタジエンのホモポリマー、イソプレン・ブタジエンコポリマー、イソプレンと98重量%以下のビニルモノマーとのコポリマー、ブタジエンと98重量%以下のビニルモノマーとのコポリマーが挙げられる。ビニルモノマーはスチレン、アルキルスチレン、アクリロニトリル、アルキル(メタ)アクリレートまたはブタジエンまたはイソプレンにすることができる。好ましい実施例のコアはブタジエンのホモポリマーである。

40

【0045】

コアシェル・コポリマーのコアは完全または部分的に架橋できる。必要なことはコアの製造時に少なくとも二官能性モノマーを加えることだけであり、そのモノマーはポリオール、ポリ(メタ)アクリ酸エステル、例えばブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレートの中から選択できる。他の多官能性モノマーの例はジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアヌレーである。重合中にモノマーとして不飽和カルボン酸、無水不飽和カルボン酸および不飽和エポキシドのような官能性不飽和モノマーを導入するか、グラフトによってコアを架橋することができる。例としては無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸およびメタクリル酸グリシジルを挙げ

50

ることができる。また、モノマー、例えばジエンモノマーの固有の反応性を用いて架橋することもできる。

【0046】

また、コアをコア層で被覆することもできる。これはコアが0以下、好ましくは-10以下、有利には-20以下、より有利には-25以下のガラス遷移温度(T_g)を有するポリマー組成物のコア層を有することを意味する。

【0047】

このコア層は傾斜ポリマーであるのが好ましい。

【0048】

直径が50nmであるコア-シェル粒子のゴムのコアは種々の方法：グローアウト(grow-out)法、シードグローアウト(seed grow-out)法および凝集(agglomeration)法で製造できる。微粉末を避け、粒径分布の狭い均一粒子を製造するにはグローアウト(grow-out)法が好ましい。コアポリマーの形成には連鎖移動剤も有効である。有用な連鎖移動剤はter-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンおよび連鎖移動剤の混合物であるが、これらに限定されるものではない。連鎖移動剤はコア・モノマーの全含有量に対して0~2重量%のレベルで使用される。好ましい実施例ではコアポリマーを形成する際に0.1~1%の連鎖移動剤を使用する。

10

【0049】

本発明のシェルはスチレンのホモポリマー、アルキルスチレンのホモポリマーまたはメチルメタクリレートのホモポリマーか、これらのモノマーの少なくとも一つの70重量%以上含む少なくとも一つのコモノマーとのコポリマーである。コモノマーは他のアルキル(メタ)アクリレート、酢酸ビニールおよびアクリロニトリルから選択される。重合中にコモノマーとして不飽和カルボン酸、無水不飽和カルボン酸および不飽和エポキシドのような官能性不飽和モノマーを導入するか、グラフトしてシェルを官能化することもできる。例としては無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸、メタクリル酸グリシジル、ヒドロキシエチルメタクリレートおよびアルキル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。例としてポリスチレンのシェルを有するコアシェル・コポリマー、PMMAのシェルを有するコア-シェルコポリマーが挙げられる。マレイミドを共重合するか、第一アミンでPMMAを化学的に修飾してイミド官能基を含むシェルにすることもできる。イミド官能基のモル濃度はシェル全体に対して30~60%にするのが有利である。

20

30

【0050】

また、2つのシェルを有するコア-シェルコポリマー、例えば一方をポリスチレンにし、他方(外側)をPMMAにすることもできる。コポリマーとその製造方法の例は下記特許文献に記載されている：

【特許文献9】米国特許第US 4 180 494号明細書

【特許文献10】米国特許第US 3 808 180号明細書

【特許文献11】米国特許第US 4 096 202号明細書

【特許文献12】米国特許第US 4 260 693号明細書

【特許文献13】米国特許第US 3 287 443号明細書

【特許文献14】米国特許第US 3 657 391号明細書

40

【特許文献15】米国特許第US 4 299 928号明細書

【特許文献16】米国特許第US 3 985 704号明細書

【特許文献17】米国特許第US 5 773 320号明細書

【0051】

シェルはシェルの製造中に少なくとも一つの多官能性モノマーを加えることによって架橋できる。

【0052】

本発明の傾斜コポリマーについて述べると、コア-シェル粒子の少なくとも一つの層が2つの層の間の組成が変化するコポリマーであり、すなわち傾斜を有する。傾斜帯域の最初のポリマー組成は近隣する層よりモノマー/ポリマーがリッチで、傾斜帯域の終わりでは

50

はコポリマーは次の層を形成する第2のモノマー/ポリマーがよりリッチである。コアとシェルとの間または2つのポリマーシェルの間の傾斜帯域は異なる共重合パラメータを有するモノマーを用いるか、反応速度よりモノマーの添加速度を低速にした不足供給条件下で半連続的に反応を実行して製造できる。後者のモードは各瞬間のコポリマーの組成はモノマーの供給組成で決まるためである。

【0053】

コア-シェル粒子の最外側層は傾斜ポリマーではない。傾斜ポリマーのモノマーは上記コアおよび各シェルについて述べたモノマーの中から隣接する層の関数で選択される。本発明の好ましい実施例では、傾斜ポリマーはモノマーとしてブタジエンとスチレンから成るか、メチルメタクリレートとスチレンから成る。

10

【0054】

製造方法について述べると、本発明のコア-シェル耐衝撃性改良剤はブタジエンベースのコア・ポリマーと、一種以上のシェル・ポリマーとを有するエマルション・グラフト共ポリマーである。このグラフト共ポリマーはブタジエンベースのゴム・ポリマーを含むラテックス粒子の存在下で、少なくとも芳香族ビニル、アルキルメタクリレートまたはアクリル酸アルキルを含むモノマーまたはモノマー混合物をグラフト重合することで得られる。

【0055】

グラフト共ポリマーを製造するのに有用な重合開始剤にはペルオキシ硫酸塩、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸ナトリウム、有機過酸化物、例えばtert-ブチル・ヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、ラウロイル・パーオキシド、p-メンタン・ヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼン・ヒドロペルオキシド、アゾ化合物、例えばアゾビスイソブチロニトリルおよびアゾビスイソバレロニトリル、またはレドックス開始剤が含まれるが、これらに限定されるものではない。しかし、パーオキシド化合物、例えば上記のものと、還元剤、特にアルカリ金属サルファイト、アルカリ金属ビスサルファイト、ナトリウムホルムアルデヒド・スルホキシレート ($\text{NaHSO}_2\text{HCHO}$)、アスコルビン酸、グルコースとを組み合わせたレドックス型の触媒系、特に、水溶性の過硫酸カリウム/メタ亜硫酸ナトリウムまたはジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド/ナトリウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレートまたは硫酸第一鉄/デキストロース/ピロリン酸ナトリウムのような触媒系を使用するのが好ましい。

20

30

【0056】

乳化剤としてはアニオン、ノニオンまたはカチオンの公知の任意の面活性剤を使用することができる。特に、乳化剤はアニオン乳化剤、例えば脂肪酸ナトリウムまたはカリウム塩、特にラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、脂肪アルコールの硫酸エステルナトリウムまたはカリウム混合物、特にドデシル硫酸ナトリウム、コハク酸ナトリウムまたはカリウム、アルキルアールスルホン酸ナトリウムまたはカリウム、特に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、脂肪酸モノグリセリドモノスルホネートのナトリウムまたはカリウム塩、さらには、非イオン性界面活性剤、例えば、エチレンオキシド、アルキルフェノールまたは脂肪族アルコール、アルキルフェノールの反応生成物から選択できる。必要に応じて、これら界面活性剤の混合物を使用することもできる。

40

【0057】

一般に、ワーキングアップ (working up) または回収 (エマルションからコア-シェル・ポリマーを単離することを意味する) は噴霧乾燥、沈殿、凝集また分散水の分離で実施される。

【0058】

本発明では、ワーキングアップは凝集と分散水の分離とによって実施される。凝集沈殿は電解液の添加で行われる。本発明では、腐食の問題のある塩素アニオンを含む塩基電解液の使用は避けるのが好ましい。

50

【0059】

無機凝集塩のカチオンは元素周期律表の第Ia、IIaおよびIIIIa族の中から選択するのが好ましい。特にナトリウム、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムが好ましい。

【0060】

本発明で凝集薬剤として使われる電解液は、無機塩、例えば硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、二水素燐酸ナトリウム、燐酸水素ジナトリウム、二水素燐酸カリウム、燐酸水素ジカリウム、次亜リン酸カルシウムおよび有機酸塩、例えば酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、ギ酸カリウム、カルシウムアセチルアセトネートである。無機塩は無水または水和物の形で使用でき（それが存在する場合）、例えば、無水硫酸マグネシウムまたはマグネシウム七水和物にすることができる。電解液は無機塩、好ましくはホスファートおよびサルフェートアニオン、特にナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウムカチオン、例えば硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、燐酸水素ジナトリウム、二水素燐酸カリウムから選択するのが有利である。電解液はこれらの一種以上の水溶液の形で使用する。

10

【0061】

凝集段階でのpH値は重要である。多くの場合、粉末のpHは例えば凝集によって回収した後の最終生産物に適用されるが、本発明の場合にはpHの制御は凝集段階の前および凝集段階中に実施される。

【0062】

凝集段階の前および凝集段階中のpH値は4～8の間になければならない。凝集前のpHは5～7.5、好ましくは6～7の間、より好ましくは6.7～7の間にする。凝集はpHが4～8、好ましくは5～7.5、より好ましくは6～7.2、有利には6～7で行う。

20

【0063】

グラフトされたコア-シェル・ポリマー分散物を凝集によって回収する間のpH値は当業者に公知の方法、例えばpH値が高い場合には有機酸または無機酸の溶液の添加によって調整でき、また、pHが低い場合には、有機または無機のアルカリ溶液の添加によって調節でき、また、多量の酸性またはアルカリ性化合物を溶液に加えた時に、所定変動内に納まるように、緩衝液の添加によってほぼ一定のpH値に保つことができる。

【0064】

上記アルカリ性溶液からNaOH、KOH、LiOH、Ca(OH)₂のような強い無機塩基は除かれ、より一般的にはアムモニアおよび解離ではない加水分解でOH⁻イオンを放出する大部分の有機塩基は除かれるのが好ましい。

30

【0065】

緩衝液は弱酸とその共役塩基または弱塩基とその共役酸との混合物から成る水溶液である。緩衝液の例としては血漿中に存在するpHを7.35～7.45の間に維持する炭酸(H₂CO₃)と重炭酸塩(HCO₃⁻)の緩衝液、クエン酸とクエン酸ナトリウム、ジナトリウムとリン酸ナトリウム、ジカリウムとリン酸カリウム、クエン酸とリン酸二ナトリウムとをベースにした緩衝液がある。

【0066】

本発明ではリン酸緩衝液を用いるのが好ましく、特にpH値を6～7の間に保つことができるリン酸緩衝液を用いるのが好ましい。

40

【0067】

凝集は5～100の温度、好ましくは10～100、特に15～100、有利には20～90の温度で実行する。凝集に使う合成から来るラテックス粒子の固形分は15～60重量%、好ましくは25～50重量%の間である。

【0068】

電解液の水溶液は25での水に対する溶解度定数を考慮して、化学種の溶解性を保証するのに十分な少量の塩濃度を含む。

【0069】

凝固および沈澱したポリマーと水との分離は従来法、例えば篩分け、濾過、デカンター

50

ションまたは遠心分離またはこれらの組合せによって行うことができる。分散水の分離後、湿ったグラフトポリマーが得られる。その残差含水率は通常75重量%以下である。

【0070】

本発明方法では、補助物質、例えば乳化剤、ラジカル形成剤の分解物、緩衝剤は一部しか分離されないで、補助物質のかなりの部分（ほぼ100%）がグラフトポリマー（最終産物すなわち湿ったグラフトポリマー）中に残る。

【0071】

これ以上の精製段階は無いので、水から分離しなかった全ての副産物と不純物はコアシェル・ポリマー粉末中に残る。

【0072】

凝集粒子の粒度分布は化学産業では重要である。D(v, 0.5)は500 μm以下であるのが好ましく、容積平均値粒径は50~400 μmの間にあるのが好ましい。

【0073】

本発明の追加の態様は、下記工程から成る耐衝撃性改良剤の製造方法：

- (a) 傾斜ポリマー層を含むコアシェルコポリマーを乳化重合で合成し、
- (b) 合成段階後にコア・シェル・ポリマー粒子のpH値を制御、調整し、
- (c) 水溶性電解質溶液を添加してコアシェル・ポリマーをpH4~8で凝集させる。

【0074】

回収での凝集段階前のコア・シェル・コポリマー粒子のラテックス粒子のpHは4~7.5の間、好ましくは6~7の間にある。凝集段階(c)のpHは6~7の間にあるのが好ましい。段階(b)のpH値は水溶性緩衝液、好ましくは磷酸塩緩衝液の添加により調整される。段階(c)の凝集で使用する電解液は硫酸マグネシウムであるのが好ましい。好ましい実施例では凝集後に凝集段階後のコアシェル・ポリマーのpH値を6~7.5の間に調整する追加の段階を有するのが好ましい。

【0075】

抗酸化剤を加えられることもできる。抗酸化剤としてはチバ(Ciba)社、クラリアン(Clariant)社またはソングノー(Songnox)社のポリマーを安定させる製品が周知である。

【0076】

ブロック防止(antiblocking)剤を加えることもできる。炭酸カルシウムのような無機塩またはシリカを使用できる。シリカが好ましい。

【0077】

本発明の更に別の態様は、少なくとも一種の熱可塑性ポリマーと、上記方法で得られるコア・シェル・コポリマー・耐衝撃性改良剤粒子とを含む衝撃変成された熱可塑性組成物にある。

【0078】

熱可塑性ポリマーは本発明の熱可塑性組成物の一部で、特に制限されないが、下記の中から選択できる：ポリ(ビニルクロライド)(PVC)、ポリエステル、例えばポリ(エチレン・テレフタレート)(PET)またはポリ(ブチレンテレフタレート)(PBT)またはポリ乳酸(PLA)、ポリスチレン(PS)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレン、ポリ(メチルメタクリレート)、(メタ)アクリル酸コポリマー、熱可塑性ポリ(メチルメタクリレート-co エチルアクリレート)、ポリ(アルキレン・テレフタレート)、ポリビニリデンフルオライド、ポリ(ビニリデンクロライド)、ポリオキシメチレン(POM)、半結晶ポリアミド、アモルファスポリアミド、半結晶コポリアミド、アモルファス・コポリアミド、ポリエーテルアミド、ポリエステルアミド、スチレンとアクリロニトリルのコポリマー(SAN)およびこれらの混合物。

【0079】

本発明の好ましい実施例では、熱可塑性樹脂組成物はポリカーボネート(PC)および/またはポリエステル(PETまたはPBT)またはPCまたはポリエステルのアロイから成る。アロイは例えばPC/ABS(ポリ(アクリロニトリル-co-ブタジエン-co-スチレン、PC/ポリ

10

20

30

40

50

エステルまたはPC/PLAが挙げられる。

【0080】

組成物の成分に関して、本発明のコアシェル・ポリマーと熱可塑性ポリマーとの間の比率は0.5 / 99.5 ~ 20/80の間、好ましくは2/98 ~ 15/75の間にある。

【0081】

方法

乳化重合の終わりの初期耐衝撃性改良剤の粒径は毛細管流体力学分画（CHDF）で実行される。重量平均粉末粒径、粒径分布および微粉末の比は300mmレンズを有するマルヴァーマスターサイザー（Malvern Mastersizer）Sを使用して0.5-880 μmの範囲で測定する。

D(v, 0.5) はサンプルの50%がその粒径より小さく、サンプルの50%がその粒径より大きい粒径すなわち50%累積容積での等価容積直径を言う。このサイズはメディアン径ともよばれ、粒子に寸法独立濃度とみなした粒子濃度でマスメディアン直径に関連する。

D(v, 0.1) はサンプルの10%がそれより小さい粒径である粒径すなわち10%累積容積での等価容積を言う。

D(v, 0.9) はサンプルの90%がそのサイズより少ない粒径である。

D[43]は容積平均直径である。

【0082】

スパン（Span）は粒径分布の幅を表す。このパラメータが小さいほど粒径分布はより小さい。

規格9276-1「粒度分析のパート1：グラフ表示」および規格9276-2「粒度分析結果の表示、パート2：平均値粒径/直径の計算と粒径分布からのモーメント」を使用。

【0083】

最終粉末のpHを得る手順：

乾燥した5gの粉末を20mLの脱イオン水に分散させ、45℃で10分間の攪拌する。得られたスラリーをWattmanフィルタ紙で濾過し、濾過水のpHを室温で測定する。このpH値は予め標準緩衝液で校正したpHメータ（Eutech Instrument pH 200シリーズ）に接続したガラス・プローブ（Fisher Scientific）を使用して得た。

【0084】

衝撃変成組成物の製造

各耐衝撃性改良剤粉末をSABICからの熱可塑性樹脂ポリカーボネートLexan ML5221と混合した（5重量%、押出機Clextral（ダブル直径25mm、長さ700mm）を用い、押出機全体の帯域に応じて100 ~ 320℃の温度を使用）。

熱可塑性組成物の衝撃強度はISO規格180-2000で測定した。テストサンプルはタイプ1Aである。

【0085】

以下の実施例では、ポリマー組成物のメルトフローインデックス（MFI）はISO規格1333-2005で、2.16kgの荷重下で、300℃で測定した。サンプルは調製した。

【0086】

MFIの変化は300℃で製造サンプルを25分後に6分後のものと比較した変化の百分比である。ポリマー組成物が劣化すると、25分後のMFI値は6分後の値より大きくなる。本発明の場合には、MFI値の相対変化が20%以下であれば許容範囲内であるとみなされる。すなわち、ポリマー組成物の粘度が大きく添加しないことが重要である。

【0087】

変色はパラメータb*を測定して観測される。b*値はサンプルの主たる黄変度を特徴づけるのに用いる。b*値では青色および黄色を測定する。黄色への変色はポジのb*値を有し、青色への変色はネガティブのb*値を有する。b*値は色彩計を使用して測定する（特にASTM規格E 308）。

【0088】

初期の色がゼロに近い場合、本発明の耐衝撃性改良剤を含む熱可塑性組成物は許容範囲

10

20

30

40

50

内であるとみなされる。b * は4以上であってはならない。色の変化を時間の関数で異なる条件下に観測する。サンプルを120 に保ちかつサンプルを90 かつ95% 湿分値に維持する。

【実施例】

【0089】

商用製品として下記製品をテストした：「ParaloidTM EXL2691A」はローム (ROHM HAAS) 社から市販のMBS耐衝撃性改良剤である。

【0090】

比較例 1 ([図 1] のラテックス粒子)

第 1 段階 (コアの重合)

20リットルの高圧反応装置に、116.5部の脱イオン水、0.1部の牛脂脂肪酸の乳化カリウム塩、21.9部の1,3-ブタジエン、0.1部のt-ドデシルメルカプタン、0.1部のp-メンタンヒドロペルオキシドとを初期釜チャージとして導入した。概略を以下に記載する。溶液を加熱し、攪拌した。43 でレドックス-ベースの触媒液を添加し (4.5部の水、0.3部のテトラピロリン酸ナトリウム、0.004部の硫酸第一鉄、0.3部のデキストロース)、重合を効果的に開始する。それから溶液を56 にさらに加熱、3時間この温度を保持した。

【0091】

重合開始後から3時間、第2のモノマーを導入する (77.8部のBD、0.2部のt-ドデシルメルカプタン)、追加の乳化剤の半分およびリダクタントの導入 (30.4部の脱イオン水、2.8部の牛脂脂肪酸の乳化カリウム塩、0.5部のデキストロース) および追加の開始剤 (0.8部のp-メタンヒドロペルオキシド) を8時間以上連続的に加える。第2のモノマーの添加の完了後、残りの乳化剤およびリダクタントチャージに開始剤を加えたものを追加の5時間にわたって連続的に加えた。重合開始から13時間後に溶液を68 まで加熱し、重合開始から少なくとも20時間が経過するまで反応させて、ポリブタジエンゴム・ラテックス粒子、R1を製造した。得られたポリブタジエンゴム・ラテックス粒子 (R1) は38%の固形物を含み、約170nmの平均値粒径を有する

【0092】

第 2 段階 : (シェル1 (外部シェル) の重合)

3.9リットルの反応装置に75.0部 (固形物基準) のポリブタジエンゴム・ラテックス粒子R1と、37.6部の脱イオン水と、0.1部のホルムアルデヒド・スルホキシ酸ナトリウムとを導入した。溶液を攪拌し、窒素パージし、77 に加熱した。溶液を77 に達した時に22.6部のメチルメタクリレートと、1.1部のアクリル酸エチルと、1.4部のジビニールベンゼンと、0.1部のt-ブチルヒドロペルオキシド開始剤との混合物を70分かけて連続的に加え、80分間その状態を保持した。この保持時間の開始から30分後に0.1部のホルムアルデヒド・スルホキシ酸ナトリウムと、0.1部のt-ブチル・ヒドロペルオキシドとを反応装置に加えた。

【0093】

80分の保持時間後、グラフト共ポリマーラテックス粒子に安定化エマルジョンを加えた。この安定化エマルジョンは5.4部 (グラフト共重合ポリマーベース) の脱イオン水と、0.1部のオレイン酸と、0.02部の水酸化カリウムと、0.1部のチオジプロピオン酸ジラウリルと、0.24部のトリエチレングリコール-ビス [3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) - プロピオネート] とを混合して調製した。得られたコアシェルラテックス粒子 (E2) は約180nmの平均値粒径を有した。

【0094】

実施例 2 (本発明) ([図 2b] のラテックス粒子)

最初の段階 (コア 1 およびコア 2 のの重合)

20リットルの高圧反応装置に初期投入物として116.5部の脱イオン水と、0.1部のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムエマルジョンと、20部の1,3-ブタジエンと、0.1部のt-ドデシルメルカプタンと、0.1部のp-メンタン・ヒドロペルオキシドとを入れ、溶液を攪拌下に43 まで加熱し、その温度でレドックス-ベースの触媒 (4.5部の水、0.3部のテ

10

20

30

40

50

ラピロホスフェートと、0.004部の硫酸第一鉄と、0.3部のデキストロース)を加えて重合を有効に開始した。それから溶液をさらに56 まで加熱し、3時間この温度を保持した。

【0095】

重合開始から3時間後に、第2のモノマー材料(71部のBD、0.2部のt-ドデシルメルカブタン)と、追加の乳化剤と、リダクタント(30.4部の脱イオン水と、0.9部のドデシルベンゼンスルホン酸の乳化剤ソーダ塩と、0.5部のデキストロース)と、追加の開始剤(0.8部のp-メンタンヒドロペルオキシド)とを8時間かけて連続的に加えた。第2のモノマーの添加完了後、追加の5時間かけて残りの開始剤、乳化剤およびリダクタントを連続的に加えた。重合開始から13時間後に、溶液を68 まで加熱し、追加の開始剤(0.09部のp-メンタンヒドロペルオキシド)と、スチレン(0.9部)とを追加の3時間かけて連続的に加え、反応させた。重合開始から少なくとも20時間経過後にブタジエンコア1-BD/ST傾斜コア2ラテックス粒子(R2)を得た。得られたポリブタジエンゴムラテックス粒子(R2)は40.3重量%の固形物を含み、約180nmの平均値粒径を有する。

10

【0096】

第2段階(シェル1とシェル2の重合)

3.9リットルの反応装置に80.75部(固形物基準)のポリブタジエンゴムラテックス粒子R2と、1.3部の脱イオン水と、0.004部のホルムアルデヒド・スルホキシ酸ナトリウムとを入れた。溶液を攪拌したに窒素パージし、55 に加熱した。溶液が62 に達した時に60分かけて7.1部のスチレンと、0.09部のジビニールベンゼンと、0.03部のt-ブチル・ヒドロペルオキシドとを連続的に加えた。その後、温度を40分間かけて75 に上げる。バッチで、1.4部の脱イオン水と、0.003部のホルムアルデヒド・スルホキシ酸ナトリウムとの混合物を加え、それから10.5部のメチルメタクリレートと、0.13部のジビニールベンゼンと、0.04部のt-ブチル・ヒドロペルオキシド開始剤とを30分以上かけて連続的に加える。この添加の30分後に0.1部のt-ブチル・ヒドロペルオキシドを反応装置に一度に加え、60分間維持する。この60分の保持時間後、安定化エマルジョンを上記グラフト共重合ポリマーラテックス粒子に加えた。安定化エマルジョンは5.4部(グラフト共重合ポリマーの質量ベース)の脱イオン水と、0.1部のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムと、0.1部のチオジプロピオン酸ジラウリルと、0.24部のトリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオネート]とを混合して調製した。得られたコアシェル・ラテックス粒子(E2)は約190nmの平均値粒径を有する。

20

30

【0097】

凝集前のpHを調整するための緩衝液

2リットルの校正済みフラスコに9.45gのNa₂HPO₄(ジナトリウム水素ホスフェート)と、9.06gのKH₂PO₄(カリウム二水素ホスフェート)を入れ、全体を脱塩水で2リットルにした。測定されたpHは6.8(0.066mol/l)である。

【0098】

凝集の実施例

攪拌機を備えた3Lのジャケット付き容器に、500gの比較例1または実施例例2のそれぞれのコアシェル粒子のラテックス粒子を連続的に入れ、pH=6.8での緩衝液を入れて、14.1%の固形分にする。300r/分での攪拌下に溶液を30 に加熱し、塩の溶液(300mLの脱イオン水中に16.1gの硫酸マグネシウム)を噴射した。迅速に凝集が起こる。15分間、30の温度で攪拌した後、80 まで上げ、さらに30分間この温度を維持する。その後、40 まで冷却する。pHを測定し、必要に応じて0.066mol/lのNa₂HPO₄の水溶液で調整した。スラリーをブフナー紙濾過器で濾過し、粉末を回収した。粉末は換気式乾燥器に入、50 で48時間乾燥した後、回収した。

40

実施例2は上記凝集沈降法ではなく凍結乾燥でも乾燥した。

粒径を分析した。詳細は[表1]と[図4]に示す。

比較例3は最後にpH調整しなかった。

実施例2は硫酸マグネシウムで凝集し、凝集後に、Na₂HPO₄の水溶液で中和点までpH調整しなかった。

50

比較例 4 はNaOHでpH調整した。実施例 2 は硫酸マグネシウムで凝集し、凝集の後にpHを Na_2HPO_4 でなくて水酸化ナトリウム (NaOH) の水溶液で調整した。

【 0 0 9 9 】

【 表 1 】

実施例2から凝集した粉末の粒径の比較

	D (v, 0.1) [μm]	D (v, 0.5) [μm]	D (v, 0.9) [μm]	D [4, 3] [μm]
実施例 2	71.51	286.12	626.82	320.28
実施例 2 (凍結乾燥)	318.18	577.13	794.95	563.59

10

【 0 1 0 0 】

[図 4a] および [図 4 b] は分布グラフである。実施例 2 からの粒子は $20\mu\text{m}$ 以下の微粉末は0.9容積%しか存在しないことを意味する。実施例 2 の凍結乾燥試料は多数の粗い粒子を含み、容積平均値粒径が $500\mu\text{m}$ 以上のものが存在し、 $700\mu\text{m}$ を超える個体群は約25容積%存在する。

【 0 1 0 1 】

【 表 2 】

凝集による回収条件

	凝集剤	中性 pH を得るための 最後の pH 調整
W02006/057777 の実施例 6	希硫酸	なし
比較例 3	硫酸マグネシウム	なし
比較例 4	硫酸マグネシウム	あり (希 NaOH)
実施例 2	硫酸マグネシウム	あり (Na_2HPO_4 溶液)

20

【 0 1 0 2 】

【 表 3 】

衝撃改良 PC 組成物の b^* で表される光学特性

	初期 b^*	120°C で 4 日以後の b^*
W02006/057777 の実施例 6	-1.9	5.7
比較例 3	-1.2	18.7
比較例 4	-0.5	29.0
実施例 2	-2.4	2.3

30

【 0 1 0 3 】

上記実施例から、本発明方法を用いることで初期 b^* に優れ、120 でエージングした後の時間を関数とする b^* 値が低い変成された PC が得られるということが分かる。

40

比較例 3 から、最終pH値を制御せず、中性pHに調整した場合には、初期 b^* は許容範囲内にあるが、本発明の条件に従って製造したものと比較して時間の経過とともに変色が進化することが分かる。

比較例 4 から、最終pH値を制御し、中性pHに調整するが、十分な電解液を用いない場合には、初期 b^* は許容範囲内にあるが、本発明の条件に従って製造したものと比較して時間の経過とともに変色が進化することが分かる。

【 0 1 0 4 】

【表 4】

衝撃改良したポリカーボネート組成物のアイゾットアイゾット

	衝撃強度 [kJ/m ²]	
	23℃	-20℃
W02006/057777 の実施例 6	43.8	23.9
5 重量%の EXL2691A を含む PC	36.2	8.2
実施例 2	35.3	17.4

【0105】

10

【表 4】の例から分かるように、本発明方法では室温および低温で優れた衝撃抵抗を有する変成された PC を得ることができる。

【0106】

【表 5】

衝撃改良したポリカーボネート組成物のデルタ MVI

	デルタ MVI (%)
PC (コアシェル耐衝撃性改良剤なし)	18.2
W02006/057777 の実施例 6	14.2
比較例 3	14.8
比較例 4	34.6
実施例 2	0.3

20

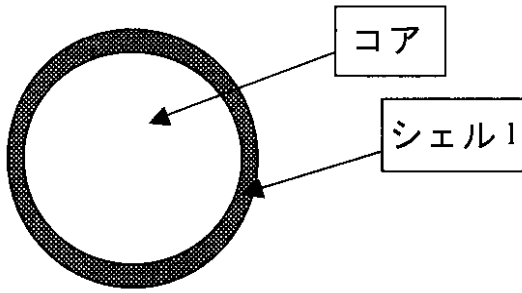
【0107】

【表 5】の実施例から分かるように、本発明方法の構造および方法を用いることで良好な衝撃抵抗を有する変性した PC を得ることができる。これに対して、本発明ではない操作条件で回収した、または、本発明の構造（傾斜）を有しない変成 PC は時間の経過とともにその MVI が劣化する。

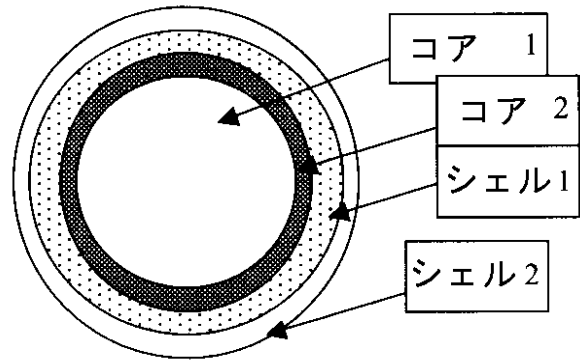
添付の図はコア-シェル構造の例であり、【図 1】は比較例 1、【図 2a】、【図 2b】および【図 3】は本発明の実施例である。

30

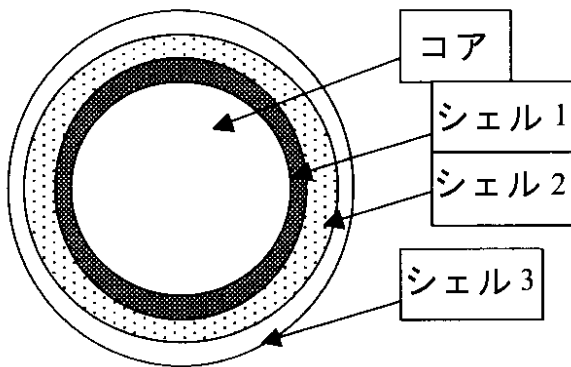
【図 1】



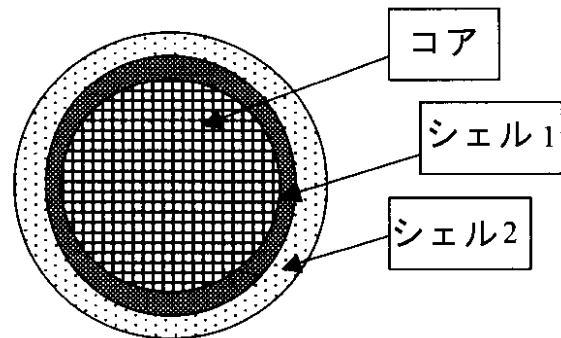
【図 2 b】



【図 2 a】

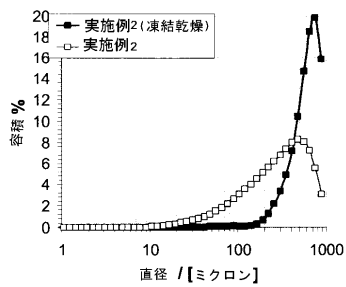


【図 3】



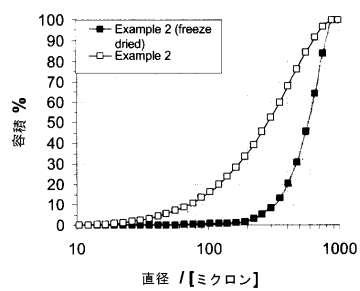
【図 4 a】

粒径寸法を関数とする塩凝集(白い四角)の実施例2
および凍結乾燥(黒い四角)の実施例2の
容積%分布(絶対値)



【図 4 b】

粒径寸法を関数とする
塩凝集(白い四角)の実施例2 および
凍結乾燥(黒い四角)の実施例2の
累積容積%分布(絶対値)



フロントページの続き

(72)発明者 エリザベス ベ

フランス国 4 0 7 0 0 アジェモ リュ サン - ジロン 3 8 3

(72)発明者 ジャン - クロード サン - マルタン

フランス国 6 5 1 4 0 エスコンド リュ 4 シュマン 1 5

F ターム(参考) 4F070 AA06 AA08 AA18 AA32 AB08 AC20 AC40 AE30 CA20 CB13

4J002 AA011 BB031 BC031 BD041 BD101 BD141 BG041 BG051 BG061 BN142

BN162 CB001 CF031 CF061 CF071 CF181 CG001 CL001 CL071 CL081

FD202

4J026 AA17 AA68 AC10 AC11 AC32 AC34 BA05 BA06 BA07 BA27

BB01 BB03 BB04 DA04 DA07 DA16 DB04 DB08 DB16 DB24

EA04 FA07 GA01 GA08 GA09