

(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2010-101155

(P2010-101155A)

(43) 公開日 平成22年5月6日(2010.5.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
E O 4 D 5/10 (2006.01)	E O 4 D 5/10 F	4 F O 7 O
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E Q	4 F O 7 I
C O 8 J 3/02 (2006.01)	C O 8 J 3/02 C E Y C	4 J O O 2
C O 8 L 17/00 (2006.01)	C O 8 L 17/00	
C O 8 L 101/12 (2006.01)	C O 8 L 101/12	

審査請求 有 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-163494 (P2009-163494)	(71) 出願人	590002035
(22) 出願日	平成21年7月10日 (2009.7.10)		ローム アンド ハース カンパニー
(31) 優先権主張番号	61/134, 581		ROHM AND HAAS COMPAN Y
(32) 優先日	平成20年7月11日 (2008.7.11)		アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
(31) 優先権主張番号	61/203, 913		ンディペンデンス モール ウェスト 1
(32) 優先日	平成20年12月30日 (2008.12.30)		O O
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110000589
(31) 優先権主張番号	12/456, 487		特許業務法人センダ国際特許事務所
(32) 優先日	平成21年6月17日 (2009.6.17)	(72) 発明者	カルロス・エイ・クルス
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 8 9 6
			6, ホランド, マリオン・コート・4 6 3
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ルーフィング膜

(57) 【要約】

【課題】本発明は、架橋ゴムの粒子と水性（コ）ポリマー分散物とを含む熱可塑性ルーフィング膜を提供する。

【解決手段】熱可塑性ルーフィング膜は架橋ゴムの粒子と懸濁ポリマー分散物又は水性凝結ラテックス（コ）ポリマー分散物を混合し、水性分散物中の混合物を形成し、この水性分散物混合物が固相剪断粉碎にかけられて、物質の全固体を基準にして10重量%～95重量%の架橋ゴム濃度で熱可塑性物質として加工されうる物質を形成する。本方法は加硫生成物を混練し、続いて押し出してルーフィング膜を形成することをさらに含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) 1 種以上の水性ポリマー分散物を凝結させて、約 1 ミクロン～約 1,000 ミクロンの重量平均粒子サイズの水性凝結ポリマー分散物を生じさせ；

(b) 水性ポリマー分散物を凝結させる前または後に、1 種以上の架橋ゴムの粒子を水性ポリマー分散物と混合して、水性分散物中の水性分散物混合物を形成し；

(c) 水性分散物混合物を固相剪断粉碎にかけ、それにより粉碎混合物を生じさせ；

(d) 前記混合物の水分含有量を低減させ；および

(e) ルーフ膜を形成する；

ことを含み、

1 種以上の水性ポリマー分散物の凝結が、架橋ゴムの粒子との混合前に、または架橋ゴムの粒子の存在下で行われうる、方法により製造されたルーフ膜。

【請求項 2】

方法が、ルーフ膜を形成するために粉碎混合物を押し出すことをさらに含む、請求項 1 に記載のルーフ膜。

【請求項 3】

架橋ゴムの粒子サイズが 43 ミクロン篩い粒子サイズ(325 メッシュ)以上、または 11,100 ミクロン篩い粒子サイズ(2 メッシュ)以下である、請求項 1 に記載のルーフ膜。

【請求項 4】

架橋ゴムが少なくとも部分的に再利用タイヤから得られる、請求項 1 に記載のルーフ膜。

【請求項 5】

凝結させられる水性ポリマー分散物がエマルションポリマー分散物から得られる、請求項 1 に記載のルーフ膜。

【請求項 6】

水性凝結ポリマー分散物がエマルションポリマー製造設備の廃棄物流れから得られる、請求項 1 に記載のルーフ膜。

【請求項 7】

粉碎混合物の水分含有量を低減させることが、粉碎混合物の固体物質を分離することを含む、請求項 1 に記載のルーフ膜。

【請求項 8】

固相剪断粉碎がパンミリングまたはディスクミリングを含む、請求項 1 に記載のルーフ膜。

【請求項 9】

水性凝結ポリマー分散物が、カルボン酸官能基、リン含有酸官能基、ヒドロキシ官能基、アミン官能基、アセトアセトキシ官能基、シリル官能基、エポキシ官能基、シアノ官能基、イソシアナート官能基およびこれらの組み合わせから選択される官能基を有する 1 種以上の官能性モノマーの重合単位を有するコポリマーを含む、請求項 1 に記載のルーフ膜。

【請求項 10】

混練、または押出、または 2 - ロールミリング、または加熱成形、または圧縮成形の 1 種以上を含む加工中にルーフ膜がさらに架橋される、請求項 1 に記載のルーフ膜。

【請求項 11】

方法が、膜を白色コーティングで被覆するか、またはルーフ膜上にアクリル系シート、もしくは P V C シート、もしくはホイルシートをオーバーレイするかまたは積層することをさらに含む、請求項 1 に記載のルーフ膜。

【請求項 12】

(a) 1 種以上の架橋ゴムの粒子を水性ポリマー分散物と混合して、水性分散物中の水

10

20

30

40

50

性分散物混合物を形成し；

(c) 水性分散物混合物を固相剪断粉碎にかけ；

(d) 混合物の水分含有量を低減させ；および

(e) ルーフ膜を形成する；

ことを含み、

水性ポリマー分散物が懸濁重合によって得られる、

方法により製造されたルーフ膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は2008年12月30日に出願された米国仮出願第61/203,913号について優先権を主張する。

本発明は、再利用廃棄物質から少なくとも部分的に製造される新規のルーフィング膜 (roofing membrane) 物質に関する。より具体的には、本発明は架橋ゴムおよび水性ポリマー分散物からの熱可塑性ルーフィング膜に関する。架橋ゴムは廃棄タイヤからのような廃棄ゴム加硫物であることができる。

本発明はペンシルベニア州フィラデルフィアのロームアンドハースカンパニーと中華人民共和国、成都の四川大学における高分子材料工学国家重点実験室 (the State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering) との共同研究契約の下になされた。

【背景技術】

【0002】

本発明の目的の1つは再利用可能な廃棄物質から有用なルーフ (roof) 膜物質を開発することである。ゴム物品、特に架橋または加硫ゴムは特に魅力的な出発物質であろう。廃棄自動車タイヤについて新たな用途を見いだすことについての要求は、それらが非常に多量であり、その廃棄が問題を生じさせるので、特に急を要している。それらは埋め立て地で容易に分解せず、および焼却によるタイヤの廃棄がそれに伴って、微粒子排出および潜在的に危険な化合物による大気汚染についての懸念をもたらすからである。廃棄タイヤには、限定された用途、例えば、セメント製造操作における燃料として；新たなタイヤ、屋外競技場表面および道路アスファルトにおける充填剤として (微細に粉碎される場合)；またはマルチとしての用途が見いだされてきた。

【0003】

タイヤゴムを原料物質として再使用することには困難があり、特に所望の最終生成物が熱可塑性物質である場合に困難があるが、これはGTRが架橋した熱硬化組成物だからである。例えば、純粋な粉碎タイヤゴムから製造された押出物品は弱く柔軟でない、というのは粉碎タイヤの粒子はそれらが熱硬化組成物なので一緒に十分に融合できないからである。粉碎タイヤが充填剤として熱可塑性組成物に加えられる場合には、物理的特性が付与される以前に、粉碎タイヤ含有量の上限があり、この上限は約5 - 10%の粉碎タイヤゴムである。粉碎タイヤゴムが新たなタイヤに使用される場合にも同じことがいえる。

【0004】

廃棄加硫ゴムの加工における1つの改良は固相剪断粉碎 (solid-state shear pulverization; S³P) を含む。S³Pは、粒子サイズ低減が引き裂き、剪断、磨耗または磨砕により行われ、かつ多くの場合周囲条件下で行われる粉碎方法である (例えば、Solid-State Shear Pulverization (固相剪断粉碎)、第2および3章、K. Khait and S. Carr, Technomic Publishing Company, Inc. 2001を参照)。サイズの低減に加えて、S³Pは、複数成分混合物の混合または混和と、炭素-炭素結合の破壊から生じるラジカルの結果としての機械化学とを誘導することを示してきた。1970年代以来、ベルストルフ (Bersdorff) 粉碎機、押出粉碎、回転グライディングミル (Rotating Grinding Mill)、およびパンミル (Pa

10

20

30

40

50

n Mill)をはじめとするいくつかの種類の S^3P 加工技術および装置が開発されてきた(Polymer Engineering and Science, June 1997, Vol. 37, No. 6, 1091-1101; Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications 1996, Vol. 25, No. 3, 152-158)。回転グラインディングミルおよびパンミルの双方は、固定された表面と回転する表面とを含み、それぞれは異なるデザインの接触面を有する。しかし、熔融物質を生じさせる高温の使用がなければ、異なる固体物質の緊密な混合はこれら固相粉碎技術を用いて容易に達成されない。

【0005】

固体の熱可塑性物質、例えば、ポリエチレンと混合することによって廃棄タイヤを再利用するかまたは回収して、ゴムタイヤを加工可能な物質に変換する実質的な努力が存在してきた。 S^3P はそのような混合物に適用されてきた。しかし、この手法は、高温で、多くの加工用添加剤と共に熱可塑性物質/ゴム混合物を熔融処理するのを必要とする。このような技術はルーフ膜の製造には实际的でなく、使用されない。他の公知の方法は、機械化学方法によるポリオレフィン-グラフト性-極性モノマーコポリマーの製造、および廃棄タイヤゴムから高い表面活性を有するゴム粉体を製造することを含み、これがポリマー/ゴム粉体組成物を形成するのに使用されうる。また、これらの手法はルーフ膜における有用性を見いださない。

【0006】

さらに、コールドブレンドでコポリマー樹脂をGTRと混合することが試みられてきた。Choeらへの韓国特許出願公開第2001-0065946号および第2001-0099223号は、GTRとアルキル-エポキシ-アミノコポリマーとから耐水耐久防水ゴムシートを製造する方法を開示する。しかし、この方法は、再利用熱硬化ゴムおよび熱可塑性ポリマーから、10%を超える再利用ゴムを含み、構成ポリマーの特性の利点を十分に有する有用な熱可塑性ルーフ膜物質を製造する方法についての要求を満たさない。

廃棄ゴムタイヤは多くの注目を集めてきたが、ゴムを再利用する問題は廃棄タイヤよりもはるかに広範囲に残っている。構成成分ポリマーの機械的特性を損なわずに、新たな複合物質が熱可塑性組成物として効果的に再利用されうるように、架橋ゴムのような熱硬化ポリマーを熱可塑性ポリマーと混合する方法についての必要性がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】韓国特許出願公開第2001-0065946号

【特許文献2】韓国特許出願公開第2001-0099223号

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Solid-State Shear Pulverization(固相剪断粉碎)、第2および3章、K. Khait and S. Carr, Technomic Publishing Company, Inc. 2001

【非特許文献2】Polymer Engineering and Science, June 1997, Vol. 37, No. 6, 1091-1101

【非特許文献3】Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications 1996, Vol. 25, No. 3, 152-158

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、熱硬化ゴムの割合が複合体の10重量%を超える場合であっても、再利用熱硬化ゴムと熱可塑性ポリマーとから、構成成分ポリマーの機械的特性を保持している、商業的に有用な熱可塑性ルーフ膜を製造する課題に対する解決策を見いだそうと試みてきた

10

20

30

40

50

。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、

(a) 1種以上の水性ポリマー分散物を凝結させて、約1ミクロン～約1,000ミクロンの重量平均粒子サイズの凝結ポリマー分散物を生じさせ；

(b) 水性ポリマー分散物を凝結させる前または後に、1種以上の架橋ゴムの粒子と水性ポリマー分散物とを混合して、水性分散物中の混合物を形成し；

(c) 水性分散物混合物を固相剪断粉碎にかけ、それにより架橋ゴムの粒子サイズを低減させ、粉碎混合物を生じさせ；並びに

(d) 粉碎混合物の水分含有量を低減させ；

(e) ルーフ膜を形成すること；

を含み、1種以上の水性ポリマー分散物の凝結が、架橋ゴムの粒子との混合前に、または架橋ゴムの粒子の存在下で行われうる方法により製造されたルーフ膜 (r o o f m e m b r a n e s) を提供する。

【0011】

本発明のある実施形態においては、ルーフ膜を製造する方法は粉碎混合物を押し出してルーフ膜を形成することをさらに含む。

別の実施形態においては、架橋ゴムは、43ミクロン篩い粒子サイズ (3 2 5 メッシュ) 以上、または11,100ミクロン篩い粒子サイズ (2 メッシュ) 以下、または203ミクロン篩い粒子サイズ (6 0 メッシュ) 以上、または3,350ミクロン篩い粒子サイズ (6 メッシュ) 以下の粒子サイズ範囲の再利用タイヤから少なくとも部分的に得られる。

さらに別の実施形態においては、凝結させられる水性ポリマー分散物は、エマルションポリマー分散物、好ましくは、アクリル系またはスチレン - アクリル系エマルションポリマーから得られる。

別の実施形態においては、水性凝結ポリマー分散物は、エマルションポリマー製造設備の廃棄物流れから得られる。

本発明のさらに別の実施形態においては、粉碎混合物の水分含有量を低減させることは、粉碎混合物の固体物質を分離することを含む。

本発明のさらなる実施形態においては、固相剪断粉碎はパンミリングまたはディスクミリングを含む。

本発明のなおさらに別の実施形態においては、水性凝結ポリマー分散物は、カルボン酸官能基、リン含有酸官能基、ヒドロキシ官能基、アミン官能基、アセトアセトキシ官能基、シリル官能基、エポキシ官能基、シアノ官能基、イソシアナート官能基およびこれらの組み合わせから選択される官能基を有する1種以上の官能性モノマーの重合単位を有する (コ) ポリマーを含む。

別の異なる実施形態においては、ルーフ膜は、混練、または押出、または2 - ロールミリング、または加熱成形、または圧縮成形の1種以上を含む加工中にさらに架橋される。

さらに別の異なる実施形態においては、熱可塑性物質の加工はシートまたは膜を形成し、方法は当該シートまたは膜を他のシート、膜または薄板 (l a m i n a) と積層させることをさらに含む。よって、成形可能なルーフ膜は、1以上の層として当該成形可能なルーフ膜を有する、複数層物品、複数層ルーフィング物質、または複数層ルーフィング膜を含むことができる。よって、方法は、1以上の層として当該ルーフ膜を有する、複数層物品、積層物、またはルーフィング物質を提供する。

さらに別の異なる実施形態においては、ルーフ膜を製造する方法は膜を白色コーティングで被覆するか、またはルーフ膜上にアクリルシートもしくはPVCシートもしくはホイールシートをオーバーレイする (o v e r l a y i n g) かまたは積層することをさらに含む。

【0012】

本発明の別の態様においては、ルーフ膜は

(a) 1種以上の架橋ゴムの粒子を水性ポリマー分散物と混合して、水性分散物中の水性分散物混合物を形成し；

(c) 水性分散物混合物を固相剪断粉碎にかけ；

(d) 粉碎混合物の水分含有量を低減させ；および

(e) ルーフ膜を形成する；

ことを含み、

水性ポリマー分散物が懸濁重合によって得られる方法により製造される。

【発明を実施するための形態】

【0013】

10

本発明の熱可塑性ルーフ膜は、熱可塑性ポリマーを含む凝結ラテックスまたは懸濁ポリマーの水性スラリーが周囲条件下で熱硬化架橋ゴムと共粉碎され(c o - m i l l e d)、その結果生成物が容易に単離され、ルーフ膜に加工されうる方法によって、再利用熱硬化ゴムおよび熱可塑性ポリマーから得られる。

【0014】

アクリル系ポリマーおよびクラム(c r u m b)ゴムタイヤが、それぞれ熱可塑性ポリマーおよび熱硬化ポリマーとして使用される場合に、特に好適なルーフ膜が得られる。それらから製造されたルーフ膜は10%超で95%までの熱硬化ゴムを含むことができる。湿式粉碎方法は低コストで、効果的で、かつ良好な熱散逸能力と装置の低汚染性とを伴って機能する。ラテックス粒子は粗粒度G T Rよりも小さいので(約3桁の違い: 150nm対150ミクロン)、従来のラテックスを用いてG T Rを分散させることにより製造されるスラリーは、それぞれの粒子が変化せずに相分離する傾向がある。エマルジョンポリマーのようなラテックスポリマーは、ラテックスポリマーを熱硬化ゴム粒子と混合する前または後に凝結させることによって使用されうる。ラテックスポリマー粒子の凝結は、約1ミクロン~約1,000ミクロンの範囲の平均粒子サイズのポリマー粒子を生じさせ、これは出発ゴム粒子の一般的なサイズ範囲内にあり、成分の緊密な混合を可能にし、スラリーを形成するのを可能にする。また、好適なことには、懸濁重合から製造されたポリマーは、上述のような好適な粒子サイズ範囲で容易に合成されるので、懸濁重合から製造されたポリマーが使用されうる。

20

【0015】

30

スラリーは、通常固相粉碎に関連する装置内で成分が湿式粉碎されるミルに容易に導入されうるクラムタイヤゴムとアクリル系ポリマーとの均一な混合物を提供する。この技術はスラリー成分を、それらの間の化学的および/または機械的相互作用を調節する高剪断下での緊密な混合にかける。さらに、市販のラテックスは一般的にコロイドで安定であり、かつ遠心分離および/または過によって容易に分離できない粒子サイズ範囲なので、一般的に機能しない遠心分離および/または過のような従来の方法によってさえも、この湿式粉碎はラテックスポリマーと架橋ゴムまたはG T Rとの生成物混合物の分離を容易にする。

【0016】

本発明のルーフ膜は全体的にまたは部分的に廃棄製品または再利用物質から製造されうる。例えば、熱硬化ゴムは廃棄自動車タイヤ由来の粉碎タイヤゴム(G T R)であることができ、熱可塑性ポリマーはエマルジョンポリマー製造設備からのような廃棄物流れから得られるラテックス(コ)ポリマーに由来することができる。

40

【0017】

本明細書において使用される場合、用語、「粉碎タイヤゴム」(G T R)とは、再使用の目的のために、クラム(c r u m b)ゴムのような、微粉碎形態の熱硬化ゴム物質をいう。この物質は主として廃棄タイヤからの架橋ゴムを含んでなるが、他のソースからの他の廃棄ゴムを含んでいてもよい。G T Rは多くの粒子サイズ範囲で商業的に供給され、最も広い種類のG T Rは「粉碎ゴム」(1,520ミクロン篩い粒子サイズ、すなわち10メッシュ、またはそれより小さいクラムゴム)および「粗(c o a r s e)ゴム」(1/4インチ以上の粒子を含み、最大寸法で13,000メッシュ篩い粒子サイズ(1/2イ

50

ンチ)の最大サイズを有する)と一般的に称される。

【0018】

本明細書において使用される場合、用語「水性ポリマー分散物」はポリマー粒子の水中での分散物を意味し、この粒子は架橋ゴム粒子ではない。

本明細書において使用される場合、用語「ラテックスポリマー」はポリーマイクロ粒子(粒子サイズ1ミクロン未満)の水中での分散物をいう。

本明細書において使用される場合、用語「エマルションポリマー」は乳化重合方法によって、水中または実質的に水性の溶液中で製造されたポリマーを意味する。

本明細書において使用される場合、用語「懸濁重合」は懸濁重合方法によるポリマーを意味する。

10

本明細書において使用される場合、用語「粉碎」は、引き裂き、剪断、磨耗、または磨砕によって達成される、固体粒子状物質の粒子サイズを結果として低減させるあらゆる方法をいう。

本明細書において使用される場合、用語「固相剪断粉碎(solid state shear pulverization)」または「S³P」は、激しい剪断応力を固体粒子に与える、固相の物質の非溶融粉碎をいい、これは周囲温度でまたは冷却してその物質を用いて行われうる。

本明細書において使用される場合、用語「形成」は、成形された物品をもたらすように熱可塑性物質を扱う操作をいう。

【0019】

20

他に示されない限りは、丸括弧による挿入語句を含む用語は、択一的に、丸括弧が存在しなかった様な全体の用語、および挿入語句なしでの用語(すなわち、丸括弧内の内容を除く)、およびそれぞれの選択肢の組み合わせを意味する。よって、用語(コ)ポリマーはホモポリマーまたはコポリマーをいう。さらに、(メタ)アクリルはアクリル、メタクリルおよびそれらの混合物のいずれかを意味する。

本明細書において使用される場合、他に示されない限りは、用語「コポリマー」は独立して、コポリマー、ターポリマー、ブロックコポリマー、セグメント化コポリマー、グラフトコポリマーおよびそのいずれかの混合物または組み合わせを含む。

本明細書において使用される場合、「アルキル」の語句は、1以上の炭素原子を有するあらゆる脂肪族アルキル基を意味し、アルキル基にはn-アルキル、s-アルキル、i-アルキル、t-アルキル基または5、6もしくは7員環構造を1以上有する環式脂肪族が挙げられる。

30

本明細書において使用される場合、「(C₃-C₁₂)-」または「(C₃-C₆)-」などの語句は、それぞれ、3~12の炭素原子および3~6の炭素原子を含む化合物を意味する。

【0020】

用語「不飽和カルボン酸モノマー」または「カルボン酸モノマー」には、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-メチルイタコン酸、α,β-メチレングルタル酸、フマル酸モノアルキル、マレイン系モノマー;それらの無水物およびそれらの混合物が挙げられる。マレイン系モノマーには、例えば、マレイン酸、2-メチルマレイン酸、マレイン酸モノアルキル、およびマレイン酸無水物およびそれらの置換体が挙げられる。

40

用語「不飽和スルホン酸モノマー」には、例えば、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびパラ-スチレンスルホン酸が挙げられる。

本明細書において使用される場合、語句「水性」または「水性溶液」には、水、並びに水と水混和性溶媒とから実質的になる混合物が挙げられる。

本明細書において使用される場合、「重量%」、「wt.%」または「重量パーセント」は重量パーセントを意味する。本明細書において使用される場合、語句「ポリマー複合体固体の全重量を基準にして」とは、ポリマー複合体(例えば、ラテックスコポリマーおよび粉碎タイヤゴム)中の水でない全ての成分の全重量に対する所定の成分の重量をいう

50

。

同じ成分または特性に関する全ての範囲の端点は、その端点の境界値を含み、かつ独立して組み合わせ可能である。

【0021】

本明細書において使用される場合、他に示されない限りは、用語「篩い粒子サイズ (sieve particle size)」は、所定の粒子サイズの篩を通過したサンプルから得られる、物質の粒子サイズをいう。例えば、203ミクロンサイズの篩 (60メッシュ) を通過する様に粉砕された粉砕タイヤゴムは、203ミクロンサイズの篩い粒子サイズ、または単に203ミクロン篩い粒子サイズを有すると称される。与えられた物質について、メッシュ篩い粒子サイズは重量平均粒子サイズより大きいであろう。

10

【0022】

本明細書において記載される、水性凝結ポリマー分散物の粒子サイズおよび粒子サイズ分布はマルバーンマスターサイザー (Malvern Mastersizer) 2000 商標 粒子サイズ分析器 (Malvern Instruments Ltd., マルバーン、ウースターシャー、英国) を用いて測定された。この装置は光散乱技術を使用し、得られる粒子サイズは重量平均粒子サイズである。

【0023】

架橋ゴムは架橋されたあらゆるゴムであることができ、廃棄タイヤを粉砕することにより得られるゴムに限定されない。例えば、架橋ゴムは、天然ゴム、合成ゴムおよびこれらの誘導体から選択されるゴムの1種以上に由来しうる。合成ゴムの例としては、ジエンベースポリマー、例えば、イソプレン、シス-1,4-ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン、シス-1,4-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン-モノマーゴム (EPDM)、クロロプレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、シリコーンゴムなどが挙げられる。

20

【0024】

好ましくは、複合物質の架橋ゴムは再利用ゴムであり、最も好ましくは粉砕された自動車タイヤポリマーからの再利用ゴムから少なくとも部分的に得られる。よって、ゴムは加硫 (架橋) または超酸化 (hyperoxidized) ゴムであることができ、そして廃棄ゴム製品に多くの場合存在するような、架橋剤、硫黄、加硫促進剤、酸化防止剤、オゾン分解抑制剤、保存剤、プロセス油、酸化亜鉛 (ZnO)、カーボンブラック、ワックス、ステアリン酸などのような1種以上を含むことができる。好ましくは、導入ゴムは、廃棄自動車タイヤにおいて多くの場合存在するような非ゴム成分、例えば、スチールベルトまたは布などをあらかじめ除いている。GTRの商業的なソースは概してこのように提供される。

30

【0025】

本発明は、当初の架橋ゴム粒子の形状によって限定されない。S³Pプロセスにおいて使用するためのゴムは、例えば、細断形態、ゴムペレット、ゴムストランド、または粒子、例えば、クラムゴム、またはゴム粉体であることができ、この粒子形態は市販されており、当業者に知られた方法により製造される。S³Pプロセスに導入される場合の、11,100ミクロン篩い粒子サイズ (2メッシュ) を超えるゴム粒子サイズは、使用可能であるが、実用性に劣る。概して、ゴム粒子サイズは7,000ミクロン篩い粒子サイズ (3メッシュ) 以下の範囲である。より大きな粒子サイズは湿式粉砕のさらなる相互作用を必要とする場合がある。さらに、回転の速度および接触面のデザインも湿式粉砕の有効性に影響しうる。好ましくは、架橋ゴムは3,350ミクロン篩い粒子サイズ (6メッシュ) 以下、または150ミクロン篩い粒子サイズ (80メッシュ) 以上、またはより好ましくは203ミクロン篩い粒子サイズ (60メッシュ) 以上の粒子サイズを有する。S³P粉砕ゴムの結果的に得られる粒子サイズは、概して凝結ラテックスのサイズと同じサイズであり、より大きな当初ゴム粒子サイズについては2000ミクロン篩い粒子サイズ以下の範囲であり得る。好ましくは、S³P粉砕ゴムの結果的に得られる粒子サイズは、100ミクロン篩い粒子サイズ以下、または46ミクロン篩い粒子サイズ (300メッシュ)

40

50

以上、または 35 ミクロン篩い粒子サイズ (400 メッシュ) 以上である。

【0026】

複合物質において使用されるラテックス (コ) ポリマーまたは懸濁 (コ) ポリマーは重合単位として、エチレン性不飽和モノマー、例えば、 α , β -エチレン性不飽和モノマー (例えば、第 1 級アルカン) ; ビニル芳香族化合物、例えば、スチレンもしくは置換スチレン (例えば、 α -メチルスチレン) ; エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルキシレン、ビニルトルエンなど ; ブタジエン ; 酢酸ビニル、酪酸ビニルおよび他のビニルエステル ; ビニルモノマー、例えば、ビニルアルコール、ビニルエーテル、塩化ビニル、ビニルベンゾフェノン、塩化ビニリデン、など ; アリルエーテル ; N-ビニルピロリジノン ; ビニルイミダゾール ; オレフィン ; $C_3 - C_{30}$ アルキル基を有するビニルアルキルエーテル (例えば、ステアリルビニルエーテル) ; $C_3 - C_{30}$ アルキル基を有するアリールエーテル ; (メタ) アクリル酸の $C_1 - C_{30}$ アルキルエステル (例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸オレイル、(メタ) アクリル酸パルミチル、(メタ) アクリル酸ステアリル) ; (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルモノマー、例えば、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシブチル、および (メタ) アクリル酸 1-メチル-2-ヒドロキシエチル ; 並びに関連するアミドおよびニトリル、例えば、(メタ) アクリルアミド、置換 (メタ) アクリルアミド (例えば、ジアセトンアクリルアミド)、もしくは N-アルキル置換 (メタ) アクリルアミド (例えば、オクチルアクリルアミドおよびマレイン酸アミド) ; およびアクリロニトリルもしくはメタクリロニトリル ; (メタ) アクリル酸の不飽和ビニルエステル ; 多官能性モノマー (例えば、トリアクリル酸ペンタエリスリトール) ; コレステロールから誘導されたモノマー ; エチレン ; 界面活性剤モノマー (例えば、メタクリル酸 $C_{18}H_{27} - (エチレンオキシド)_20$ 、およびメタクリル酸 $C_{12}H_{25} - (エチレンオキシド)_23$) ; 酸官能基を含む α , β -モノエチレン性不飽和モノマー (例えば、アクリル酸およびメタクリル酸、アクリルオキシプロピオン酸、(メタ) アクリルオキシプロピオン酸、イタコン酸、マレイン酸もしくは無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、マレイン酸モノアルキル、フマル酸モノアルキル、イタコン酸モノアルキル) ; 酸置換 (メタ) アクリラート ; メタクリル酸スルホエチルおよび不飽和スルホン酸モノマー ; 酸置換 (メタ) アクリルアミド (例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸) ; 塩基置換 (メタ) アクリラート (例えば、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ターシャリーブチルアミノエチル) ; 並びに (メタ) アクロレインを含むことができる。

【0027】

複合物質の所望の最終用途に従って好ましい特性を付与するために、複合物質のラテックス (コ) ポリマーまたは懸濁 (コ) ポリマーは、共重合された官能性モノマーまたは後に官能化されるモノマーをさらに含むことができる。このようなモノマーには、カルボン酸官能基を有するモノマー (例えば、エチレン性不飽和カルボン酸モノマー)、またはリン含有酸 (phosphorus acid) 官能基を有するモノマー (リン含有酸モノマー) またはヒドロキシ官能基、もしくはアミン官能基、もしくはアセトアセトキシ官能基、もしくはシリル官能基、もしくはエポキシ官能基、もしくはシアノ官能基、もしくはイソシアナート官能基を有するモノマーが挙げられうる。官能性モノマーの例としては、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸ホスホエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸アセトアセトキシエチルなどが挙げられる。ポリマー骨格に容易に組み入れられうる様々な官能基のために、アクリル系ラテックスポリマーは本発明に特に良好に適合される。

【0028】

ある実施形態においては、本発明のラテックス (コ) ポリマーまたは懸濁 (コ) ポリマーは 1 種以上の共重合された多エチレン性不飽和モノマー、例えば、メタクリル酸アリル

10

20

30

40

50

(A L M A)、アクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、ジメタクリル酸 1, 4 - ブチレングリコール、ジメタクリル酸 1, 2 - エチレングリコール、ジアクリル酸 1, 6 - ヘキサジオール、ブタジエン、トリアクリル酸トリメチロールプロパン (T M P T A) およびジビニルベンゼンなどを含む。多エチレン性不飽和モノマーは、コポリマーの重量を基準にして 0.1 重量%、好ましくはコポリマーの重量を基準にして 0.1 ~ 10 重量%、または 0.1 ~ 5 重量%の量で効果的に使用されうる。

【 0 0 2 9 】

本発明における使用に好適な (コ) ポリマーには、これに限定されないが、全てアクリル系の (a l l - a c r y l i c) ポリマー；スチレン - アクリル系ポリマー；ビニル - アクリル系ポリマー；酢酸ビニル - エチレンポリマー；天然ゴムラテックスおよび誘導体天然ゴムラテックス、例えばエポキシ化天然ゴムラテックス；合成ゴムポリマー、例えば、イソブレン、ブタジエン、例えば、スチレン - ブタジエンもしくはスチレン - アクリロニトリル - ブタジエン；シリコーンゴム；並びにそれらの組み合わせが挙げられる。(コ) ポリマーは、当該技術分野において知られているように、あらゆる重合方法、例えば、溶液重合、塊状重合、不均一相重合 (例えば、乳化重合、ミニエマルジョン重合、マイクロエマルジョン重合、懸濁重合、分散重合および逆エマルジョン重合)、およびそれらの組み合わせ；によって製造されることができる。そのようなポリマー種類の分子量は、連鎖調整剤 (c h a i n r e g u l a t o r)、例えば、メルカプトエタノールおよびドデシルメルカブタンのような硫黄化合物の使用によって制御されうる。連鎖調整剤の量は、(コ) ポリマーを製造するのに使用される全モノマーの全重量を基準にして、20 % 以下、より一般的には 7 % 以下の範囲であり得る。(コ) ポリマーの分子量は好ましくは、約 5,000 ~ 2,000,000 またはより好ましくは 20,000 ~ 1,000,000 である。

【 0 0 3 0 】

ポリマーのガラス転移温度 (T g) は示差走査熱量計 (D S C) によって測定される。「T g」は、それ以上の温度でガラス状ポリマーがポリマー鎖のセグメント運動を受けるであろう温度である。D S C によってポリマーのガラス転移温度を測定するために、ポリマーサンプルは乾燥させられ、120 まで予備加熱され、素早く - 100 まで冷却され、次いで D S C データが集められつつ 150 まで、20 / 分の割合で加熱される。サンプルについてのガラス転移温度は半高法 (h a l f - h e i g h t m e t h o d) を用いた変曲の midpoint で；温度およびエンタルピーのためにインジウム参照を用いるセル校正で；当該技術分野において知られるように測定される。好ましくは、本発明において使用されるコポリマーは - 40 ~ + 80、より好ましくは - 10 ~ + 35 の T g を有するが、本発明において使用されるコポリマーの T g は特に限定されない。

【 0 0 3 1 】

ある実施形態において、ラテックス (コ) ポリマーまたは懸濁ポリマーはエマルジョンポリマーまたは懸濁ポリマー製造設備の廃棄物流れから得られる。有利なことには、このことは、廃棄物製品または再利用物質から、全体的にまたは部分的に製造される複合物質の製造を可能にする。

【 0 0 3 2 】

複合物質において使用される (コ) ポリマーは、好ましくは、複合体の全固体の 5 重量%以上、または 95 重量%以下、または 10 重量%以上、または 90 重量%以下を構成し、好ましくは、25 重量%以上、または 75 重量%以下、または 25 - 65 %、より好ましくは、35 - 65 %、または 50 重量%までである。

【 0 0 3 3 】

複合物質において使用されるコロイド安定 (コ) ポリマーは、凝結させられ、または凝集させられて、粒子が当初のゴム粒子の一般的なサイズ範囲にある、好ましくはゴム粒子の粒子サイズに対して一桁の範囲内にある、水性凝結ポリマー分散物を生じさせる。ゴム粒子とラテックスポリマーとのより良好な混合をもたらすことに加えて、ラテックスポリマーの凝結は固相剪断粉碎中のプレートの汚染を妨げるのも助ける。ラテックス (コ) ポ

リマーはゴム粒子と混合する前または後に凝結させられうる。水性ポリマー分散物を凝結させる方法は当該技術分野において知られており、ここでは限定されない。凝結の好適な方法は酸、例えば、ギ酸もしくは硫酸、または塩、例えば、塩化ナトリウムもしくは塩化（第二鉄）鉄の添加を含みうる。他の化学凝結剤には、ミョウバン、アルミナ、アルミニウムクロロハイドレート、硫酸アルミニウム、酸化カルシウム、硫酸（第一鉄）鉄、硫酸マグネシウム、ポリアクリルアミド、アルミン酸ナトリウム、およびケイ酸ナトリウムなどを挙げる事ができ；天然物凝結剤には、特に、キトサン、モリンガオレイフェラ（*moringa oleifera*）種子、パパイン、ストリコノス（*strychnos*）種子、およびアイシングラス（*icing glass*）を挙げる事ができる。好ましくは、水性凝結ポリマー分散物は、1ミクロン～5,000ミクロン、より好ましくは、5ミクロン～250ミクロン、さらにより好ましくは10ミクロン～100ミクロンの範囲の平均粒子サイズを有する。好ましくは、凝結水性（コ）ポリマー分散物はポンプ輸送可能（*pumpable*）である。

【0034】

水性凝結分散または懸濁ポリマーペースは架橋ゴムの粒子と混合されて、水性分散物中の混合物を形成し、その混合物は S^3P にかけられる。好適な技術は、固体粒子状物質を含むスラリーとしての混合物を粉碎し、それにより、凝結されたポリマーまたは懸濁ポリマーとゴム粒子が緊密に接触しつつ、ゴム粒子の粒子サイズを低減させるために使用される技術を含む。例えば、加熱ユニットを伴って設計され、通常の使用で溶融状態で導入物質を加工するために使用された固相剪断押出、すなわちSSSEの様な技術は、周囲条件下で水性スラリー混合物と共に使用されることができ。よって、これらに限定されないが、様々な粉碎技術、例えば、回転グライディングミル、高剪断固相粉碎、ディスクミリング、パンミリング（*pan milling*）、ストーンミリング、プラストミリング（*plast milling*）；並びに、他の粉碎技術、例えば、ベルストルフ（*Berstorf*）粉碎機、押出粉碎、固相剪断押出、およびブルベンダー（*Brubender*）押し出し機；並びに類似の技術をはじめとする多くの技術が、本発明の方法を実施するのに使用されることができ、使用されるのに適合されることができ。

【0035】

本発明の方法は、粉碎スラリーの水分含有量を低減することをさらに含む。これは、スラリーを脱水することおよび残った固体複合物質を乾燥することの双方を含みうる。スラリーを脱水することは、さらに、例えば、過剰な水を除くための固体のろ過、または遠心分離のような方法、並びに絞るもしくは加圧するもしくは凍結乾燥することによるサンプルの水分含有量のさらなる低減を含みうる。乾燥の従来法、例えば、真空乾燥機、空気乾燥機、ドラム型乾燥機、携帯型乾燥機または流動床乾燥機のようなオープンまたは乾燥機の使用なども使用されることができ。好ましくは、本方法は、粉碎水性分散物の熱可塑性加工をさらに含み、水分含有量のさらなる低減はこのような加工中に、例えば、サンプルを室温より高い温度で圧縮することにより起こりうる。高温で行われうる熱可塑性物質の加工は、成形可能な複合物質を混練または成形する工程を含むことができる。混練は2-ロールミルを用いてまたは物質の押出によって、またはある場合には射出成形機への送達において達成されることができ。成形方法は、カレンダー加工、圧縮成形、射出成形または押出の様な技術を含むことができる。2-ロールミリングは、物質を成形物品に変えるために多くの場合圧縮成形と組み合わせて使用される標準的なポリマー加工操作である。ルーフ膜の製造は、物質を好適な厚みのシートに押し出すことによって簡便に達成されうる。

【0036】

スラリー混合物は、ルーフィング膜複合物質に望まれるまたは必要とされる場合には、例えば、加硫剤、酸化防止剤、UV-安定化剤、起泡剤、発泡剤、難燃剤、着色剤、充填剤、顔料および加工助剤の1種以上のような様々な添加剤をさらに含むことができる。ある実施形態においては、複合物質は、当該技術分野で知られているように、充填剤を、例えば、カーボンブラックのような粉体、もしくは繊維、スライバーもしくはチップの形態

で；または不織布もしくはスクライムのような強化用物質などをさらに含むことができる。例えば、アンチモン化合物、リン化合物、膨張性黒鉛、パーミキュライト、ガラス繊維、セラミック繊維、塩素化合物、三水和アルミナ（*aluminum trihydrate*）、酸化マグネシウム、セメント系化合物のような難燃改質剤または添加剤、および金属ホイルのような非燃焼性物質の膜は、ポリマー-ゴムルーフ膜の中またはその上に使用されうる。

【0037】

加熱加工段階中に複合物質はさらに架橋され、ルーフ膜の機械的特性および耐水性を向上させうる。架橋は上記のような官能基（ヒドロキシ、グリシジル、酸、アミンなど）によって、または加熱条件下で反応性部位を生じさせるラジカル発生剤（ペルオキシド、ペルエステル、アゾ化合物など）の導入によってもたらされうる。

10

【0038】

特に好ましい実施形態においては、203ミクロン篩い粒子サイズ（60メッシュ）の粉砕タイヤゴムが、*Rhoplex* 商標 AC261（ロームアンドハースカンパニー、フィラデルフィア、ペンシルバニア州から入手可能）のようなアクリル系ラテックスコポリマーの10%固体の水性分散物に、等しい固体基準で添加され、そのラテックスは実施例1（a）において後述されるように、塩化第二鉄の40%溶液の添加によってその場で凝結させられる。そのスラリーは、実施例2に記載されるように固相剪断粉砕にかけられ、次いで、実施例3（a）および3（b）に後述されるように、ろ過され乾燥させられた後で、押出によって、あるいは2-ロールミリングおよび圧縮成形によって加工されて、アクリル系ゴム複合体シートを生じさせる。

20

【0039】

本発明の成形可能な複合物質はシートおよび膜のようなあらゆる形状の物品に造られることができ、または成形用または形成用物質として使用されうる。熱可塑性物質の場合には、成形可能な複合物質はヒートシール膜に、または本発明の成形可能な複合物質から形成される1以上の層またはセグメントを有し、異なる特性、例えば剛性を有する複数の層またはセグメントを含んでなるハイブリッド製品のような物品に形成されうる。

【0040】

本発明に従って製造される膜は多くの用途のための複数層物品および積層物を形成するのに使用されうる。アクリル系またはビニルポリマーは、固有の用途のためのそのガラス転移温度（*T_g*）に従って選択されうる。本発明のある実施形態においては、熱可塑性加工はシートまたは膜を形成し、その方法はさらにそのシートまたは膜を他のシート、膜またはラミナと積層することを含む。よって、成形可能な複合体には、1以上の層として成形可能な複合体を有する、複数層物品、積層物、ルーフィング物質またはルーフィング膜が含まれることができる。

30

【0041】

ルーフィング物質の場合、ルーフ膜に加えて、本発明はEPDMルーフィング膜のための改質剤としての、またはネオプレンコーティングのための改質剤としての、またはルーフィング板（*roofing shingles*）またはルーフィングフェルトにおける用途をさらに見いだすことができる。

40

【実施例】

【0042】

実施例1：ポリマー/ゴムスラリー混合物の製造：1（a）その場での凝結

市販のアクリル系ラテックスポリマー*Rhoplex* 商標 AC261ラテックス（アクリル酸ブチルとメタクリル酸メチルとのエマルションコポリマー、50%固体；ロームアンドハースカンパニー、フィラデルフィア、ペンシルバニア州）および粉砕タイヤゴム（203ミクロン篩い粒子サイズ；すなわち、60メッシュ；*Lv Huan Rubber Powder Limited Company*、浙江、中国）がスラリー混合物中で次のように使用された：2ガロンの容器中で、1000gの*Rhoplex* 商標 AC261ラテックスが3500gの水で希釈された。攪拌しつつ、その希釈ラテックスに50

50

0 g の粉砕タイヤゴムが、10 分間にわたって徐々に添加された。クラムタイヤゴムがラテックス分散物中に分散された後、塩化鉄 (III)、すなわち FeCl_3 、の 40 % 溶液 37.6 g が分散物に添加され、ラテックスの凝結を開始させた。攪拌は 15 分間続けられ、そのスラリー混合物を一晩放置して平衡化させた。凝結した混合物は沈降して固体ケーキになったが、攪拌によって流動可能なスラリーに容易に再分散されうる。凝結ポリマー固体の粒子サイズは、光学顕微鏡によって約 10 - 200 ミクロンであると推定された。さらに、凝結混合物の粒子サイズおよび粒子サイズ分布はマルバーンマスターサイザー (Malvern Mastersizer) 2000 商標 粒子サイズ分析機 (Malvern Instruments Ltd., マルバーン, ウースターシャー、英国) を用いて測定された。結果は、低い粒子サイズ分布が 1 ミクロン ~ 1,000 ミクロンの粒子の広い分布を示し、80 % 超が 2 - 200 ミクロンであり、および ~ 25 ミクロンでピークを有する、重なった二峰性の分布を示した。後者の分布は、凝結ラテックスポリマーのものであると決定された (下記の 1 (b) 参照)。

【0043】

ポリマー / ゴムスラリー混合物の製造 : 1 (b) ラテックスの予備凝結

別の手順において、実施例 1 a) に記載されるようなスラリーは、次のように、ラテックスの凝結とそれに続く粉砕タイヤゴムの添加によっても製造された : 2 ガロンの容器中で 1000 g の Rhoplex 商標 AC261 ラテックス (50 % 固体) が 3500 g の水で希釈された。その分散物に、 FeCl_3 の 40 % 溶液 37.6 g が添加され、ラテックスの凝結を開始させた。攪拌は 15 分間続けられ、凝結ポリマー分散物は一晩放置され平衡化させられた。攪拌しつつ、500 g の粉砕タイヤゴム (203 ミクロン篩い粒子サイズ ; すなわち 60 メッシュ) が、凝結ポリマー分散物に 10 分間にわたって徐々に添加された。凝結ポリマー固体の粒子サイズは光学顕微鏡で約 10 - 200 ミクロンであると推定された。さらに、凝結分散物の粒子サイズおよび粒子サイズ分布はマルバーンマスターサイザー 2000 商標 粒子サイズ分析機を用いて測定された。結果は、80 % 超が 2 - 200 ミクロンであり、および ~ 25 ミクロンでピークを有する、1 ミクロン ~ 1,000 ミクロンの粒子の広い分布を示した。

【0044】

実施例 2 : ポリマー / ゴムスラリー混合物の固相剪断粉砕 (S^3P)

ラテックスの凝結が粉砕タイヤゴムの存在下でその場で (in situ) おこなわれた実施例 1 (a) からのスラリーが後述のようにさらに加工され、表 1 にまとめられた。

サンプル 2 は、Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 1996 Vol. 25, No. 3, 152 - 158 ; Polymer Engineering and Science, 1997, Vol. 37, No. 6, 1091 - 1101 に記載されるように、パンミル法を用いて湿潤条件下で固相剪断粉砕にかけられた。この場合において、ポリマー / ゴムスラリーは 10 % の合計固形分に希釈され、パンミルの取り込み口に供給された。ミリングは、周囲条件下、60 rpm で回転する移動パンを用いて行われた。パンの間の隙間は、流体駆動装置によって制御され、ポリマー / ゴム混合物の効果的な粉砕を達成した。粉砕されたスラリーの排出物をミルに再導入することによって、スラリーは 5 回粉砕された。

サンプル 3 は、ディスクミル法を用いたことを除いて、同様に、湿式条件下で固相剪断粉砕にかけられた。ディスクミルは米国特許第 4,614,310 号に記載され、スラリーはミルを一回だけ通る。ミリングは周囲条件下で行われた。

比較の目的で、表 1 は固相剪断粉砕を使用しないサンプルを含む。サンプル 1 においては、スラリーはコールドブレンダー (周囲温度) される。サンプル 4 は市販の 40 ミル乾燥厚の EPDM (エチレン - プロピレン - ジエンモノマー) ゴムルーフ膜である。サンプル 1 - 3 はさらに加工され (後述)、40 ミル乾燥厚の膜を生じさせた。

【0045】

実施例 3 : ポリマー / ゴム複合体ルーフ膜の製造 : 3 (a) 2 - ロールミリングおよび

圧縮成形

サンプル 1 - 3 の粉碎されたまたは混合されたポリマー / ゴムスラリー混合物は 10 ミクロンフィルターバッグを用いてろ過され、固体混合物はさらに絞られてフリーの水を低減させた。得られる湿潤固体（～50 - 60 % 水分含有量）が真空オープン中、70 で 2 日間乾燥させられた。乾燥した混合物固体（5 % 未満の水分含有量）が場合によっては 190 、5 分間 2 - ロールミルで加工されることができ、そして、例えば、0.102、0.127 または 0.203 cm の厚み（40、50 または 80 mil の厚み）で、25.4 cm × 25.4 cm（10 インチ × 10 インチ）のフレームに取り付けられたスチールプラーク間で、190 で、全部で 5 分間、すなわち 3 分間は低圧（10 - 15 トン）で 2 分間は高圧（75 トン）で圧縮成形されることができる。加圧下（75 トン）、室温で 5 分間、循環水を取り付けた冷却プレスにおいてさらなる冷却も行われうる。

【0046】

実施例 3：ポリマー / ゴム複合体ルーフ膜の製造：3 (b) 押出

2 - ロールミリングを使用することなく、40 rpm で回転する 2 つの先細の 1.9 cm（3 / 4 インチ）直径のスクリーを用いる Haake 逆向き回転円錐ツインスクリーを用いて複合体が直接押し出された。メインユニットは 3 つの加熱領域（185 - 190 - 195）並びに温度制御のための様々な熱電対および冷却ホースを有していた。物質は、0.102 cm（40 mil）のギャップサイズを有する 5 cm（2 インチ）幅のリップダイを通して押し出された。他の押し出し機が使用されてよく、例えば、その物質は 6 インチダイを通して押し出されることができ、その他のダイサイズの選択も可能である。

【0047】

実施例 4：ポリマー / ゴム複合物品の特性：4 (a) 機械的特性

実施例 1 - 3 の方法により製造された複合体ルーフィング膜サンプルはドッグボーン状に切り出され、0.35 cm（0.14 インチ）の幅および 0.102 cm（40 mil）の厚みが得られた。Tinius Olsen H50KS 引張り試験機（Tinius Olsen Inc.、ホーシャム、ペンシルベニア州）で、ゴムについてのタイプ 5 のセッティングを用いて ASTM D-628 プロトコルに従って機械的試験が行われた。クロスヘッド速度は 0.76 cm / 分（0.3 インチ / 分）であり、0.76 cm（0.3 インチ）のゲージ長さが使用された。試験は 23 の制御された温度、および 50 % の制御された相対湿度のもとで行われた。この試験から、サンプルについての最大引張り強さ（応力）、破断点引張り強さ、引き裂き強さ、および最大伸びが決定された（表 1）。

【0048】

【表 1】

表 1: AC-261 および GTR からの¹複合体ルーフ膜の機械的特性

サンプル	組成 / 調製法	最大引張り強さ (psi)	破断点引張り強さ (psi)	引き裂き抵抗	最大伸び (%)
1	GTR / AC-261 コールドブレンド	613	539	177	288
2	GTR / AC-261 パンミル ²	1182	1177	194	424
3	GTR / AC-261 ディスクミル ³	922	893	221	403
4	EPDM ゴム ⁴	1158	1151	240	838

【0049】

1. サンプル 1 - 3 は、複合体ルーフ膜において固体の重量 % で 50 / 50 の比率の AC - 261 ポリマー対 GTR を使用する。
2. 固体を分離し水分含有量を低減させる前に、サンプルは 5 回パンミルにかけられた。
3. 固体を分離し水分含有量を低減させる前に、サンプルはディスクミルに 1 回かけられた。
4. ファイアストーン (Firestone) 40 ミル EPDM ルーフィング膜。

【0050】

データは、固相剪断粉碎技術を使用することなく架橋ゴムおよび凝結ラテックスがコールドブレンド（周囲温度）される場合には（サンプル 1）、複合体ルーフ膜は引張り強さおよび引き裂き抵抗について、双方共に固相剪断粉碎技術を有利に使用するものであるパンミリングおよびディスクミリング技術をそれぞれ使用して調製される本発明のルーフ膜（サンプル 2 および 3）よりも弱いことを示す。10 / 90、25 / 75、75 / 25 および 90 / 10 などのポリマー / ゴム比率の範囲について同様の傾向が認められる。

【0051】

実施例 5：異なるポリマー組成のラテックスから製造される複合体ルーフ膜

複合体ルーフ膜は様々な他のラテックスポリマー、例えば、Rovace 商標 661（酢酸ビニル / アクリル酸ブチル、55 % 固体；ロームアンドハースカンパニー、フィラデルフィア、ペンシルバニア州）；Airflex 商標 500（エチレン / 酢酸ビニル、55 % 固体；エアプロダクツアンドケミカルズインク、アレントウン、ペンシルバニア州）；UCAR 商標 DM171（スチレン / ブタジエンゴム、50 % 固体；ダウケミカルカンパニー、ミッドランド、ミシガン州）および Rhoplex 商標 2200（スチレン / アクリル系、50 % 固体；ロームアンドハースカンパニー）を用いて製造されうる。表 2 に示された量および実施例 1（a）に記載されるような方法に従って、それぞれのラテックスポリマーについて、ポリマー / ゴムスラリー混合物が製造される。

【0052】

【表 2】

表 2: 様々なポリマーラテックスについてのスラリー組成（グラムでの量）

	水	ラテックス	GTR	FeCl ₃ 溶液
Rovace ^{商標} 661	3591	909	500	37.5
Airflex ^{商標} 500	3591	909	500	37.5
UCAR ^{商標} DM171	3500	1000	500	37.5
Rhoplex ^{商標} 2200	3500	1000	500	37.5

【0053】

表 5 に示されるポリマー / ゴムスラリーは、実施例 2 および 3 に記載される方法によってさらに加工され、複合体ルーフ膜を生じさせる。

【0054】

実施例 6：ポリマー - ゴム複合体ルーフ膜の太陽光反射性

ポリマー - ゴムルーフ膜は最初に加工されたとき黒色である。より高い温度の気候においては、建築物が熱をあまり吸収しないようにルーフコーティングが太陽光を反射できることが望まれる。表 1 のサンプル 1 - 3 は、これら黒色ルーフ膜を用いて太陽光反射が可能かどうかを検討するために様々な処理にかけられた。下記の表 3 は ARM 91 - 1 配合物を与え、表 4 において太陽光反射性コーティングとして使用した。

【0055】

【表 3】

表 3. ARM 91-1 配合物

材料	種類	供給元	量 (重量, g)
粉碎			
水			152.50
Tamol ^{商標} 850 (30%)	分散剤	Rohm and Haas ¹	4.80
KTPP ⁹	分散剤	FMC Corp. ²	1.40
Nopco ^{商標} NXZ	消泡剤	Henkel Corp. ³	1.90
Duramite ^{商標}	CaCO ₃ 充填剤	ECC America, Inc. ⁴	422.20
TI-Pure ^{商標} R-960	TiO ₂ 顔料	E.I. DuPont ⁵	70.40
Kadox ^{商標} -915	ZnO 顔料／充填剤	ZINC Corp. ⁶	46.90
レットダウン			
Rhoplex ^{商標} EC-1791 (55%)	アクリル系ポリマー	Rohm and Haas ¹	470.60
Nopco ^{商標} NXZ	消泡剤	Henkel Corp. ³	1.90
Texanol ^{商標}	造膜助剤	Eastman Chemical ⁷	7.00
Skane ^{商標} M-8	殺カビ剤	Rohm and Haas ¹	2.10
アンモニア (28%)			1.00
プロピレングリコール			24.40
Natrosol ^{商標} 250 MXR	増粘剤	Aqualon, Inc. ⁸	4.20
合計			1211.30

【 0 0 5 6 】

1. ロームアンドハースカンパニー、フィラデルフィア、ペンシルベニア州、米国

2. FMC Corp.、フィラデルフィア、ペンシルベニア州、米国

3. ヘンケル Corp.、アムブラー、ペンシルベニア州、米国

4. ECC アメリカ, Inc.、アトランタ、ジョージア州、米国

5. E. I. デュポン de Nemours & Co., Inc., ウイルミントン、デラウェア州、米国

6. ZINC Corp. オブアメリカ、モナカ、ペンシルベニア州、米国

7. イーストマンケミカルカンパニー、キングスポート、テネシー州、米国

8. アクアロン、ハーキュレス (Hercules) Inc., ウイルミントン、デラウェア州、米国

9. KTPP: トリポリリン酸カリウム

【 0 0 5 7 】

【表 4】

表 4: AC-261 および GTR からの複合体ルーフ膜の太陽光反射性

サンプル	組成 / 調製法	処理なし	白色配合物 コーティング (ARM 91-1) ³ での処理	TiO ₂ 表面堆積	ホイル被覆
1	GTR / AC-261 コールドブレンド	5.5	84.9	49.7	86.6
2	GTR / AC-261 パンミル ¹	5.4	84.2	47.8	86.7
3	GTR / AC-261 ディスクミル ²	6.1	85.6	53.5	86.6
4	EPDM ゴム	5.4	-	-	-

【 0 0 5 8 】

- 1 . 固体を分離し水分含有量を低減させる前に、サンプルは 5 回パンミルにかけられた。
- 2 . 固体を分離し水分含有量を低減させる前に、サンプルはディスクミルに 1 回かけられた。
- 3 . A R M 9 1 - 1 配合物；上記表 3 参照。

【 0 0 5 9 】

黒色膜サンプルは次のものを用いて処理された：

- a) 1 0 湿潤ミルのエラストマー性ルーフコーティング配合物 A R M 9 1 - 1 (表 3) として乾燥させた、
- b) 押し出し機において膜上に T i O 2 粉体を振りかけた、
- c) 接着剤を用いて黒色膜に被覆ホイルを接着させた。

太陽光反射性の値は A S T M C 1 5 4 9 を用いて測定され、より高い数値がより良い反射性を示す 0 ~ 1 0 0 のスケールで、冷却高太陽光反射性ルーフ表面 (c o o l , h i g h - s o l a r - r e f l e c t i v e r o o f s u r f a c e) としての性能を評価した。表 4 におけるデータは、黒色ポリマー - ゴムルーフ膜が処理され、太陽光反射性ルーフ膜を生じさせることを示す。白色アクリル系プラスチックシートの使用も黒色膜上に使用されることができ、太陽光反射性を向上させることが予想される。

【 0 0 6 0 】

実施例 7：ポリマー / ゴム複合体膜の低温柔軟性

熱可塑性複合体の柔軟性は、ルーフ膜をはじめとする多くの最終用途において重要である。ポリマー / ゴム複合体は、ゴムタイプの物質の耐クラッキング性を測定するマンドレル曲げ試験 (M a n d r e l B e n d T e s t ; A S T M 試験 D 5 5 2) に従って、低温柔軟性について試験された。ポリマー / ゴム膜 (0 . 1 0 2 c m 厚み、すなわち 4 0 ミル) が特定の直径の円筒形マンドレル上で、特定の低い温度で (0 . 3 2 c m すなわち 1 / 8 インチ、3 2 ° F ; 1 . 5 9 c m すなわち 5 / 8 インチ、1 5 ° F ; および 2 . 5 4 c m すなわち 1 インチ、5 ° F)、1 秒間曲げられ、クラッキングを評価した。試験は、所定のマンドレル直径および所定の温度でクラッキングが起こるかどうかに従って、「合格」(P) / 「不合格」(F) で評価される (下記の表 3)。

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

【表 5】

表 5: 複合体 ルーフ膜の低温柔軟性

サンプル	組成 / 調製法	低温柔軟性 (32°F)	低温柔軟性 (15°F)	低温柔軟性 (5°F)
		1/8 インチマンドレル	5/8 インチマンドレル	1 インチマンドレル
1	GTR / AC-261 コールドブレンド	不合格	不合格	不合格
2	GTR / AC-261 パンミル ¹	合格	合格	合格
3	GTR / AC-261 ディスクミル ²	合格	合格	不合格
4	APP ³ 膜	合格	合格	不合格
	SBS ⁴ 膜	合格	合格	合格

10

【 0 0 6 2 】

1. 固体を分離し水分含有量を低減させる前に、サンプルは 5 回パンミルにかけられた。
2. 固体を分離し水分含有量を低減させる前に、サンプルはディスクミルに 1 回かけられた。
3. A P P = アタクチックポリプロピレン改質ビチューメンルーフ膜
4. S B S = スチレン - ブタジエン - スチレン改質ビチューメンルーフ膜

20

【 0 0 6 3 】

データは、単純なコールドブレンド手法は検討された全ての条件下で低温柔軟性試験に不合格であり、そしてパンミリングまたはディスクミリング法からはより良好な柔軟性が得られることを示す。

【 0 0 6 4 】

実施例 8 : 洗浄されたおよび未洗浄のポリマー / ゴムから製造されたポリマー / ゴム膜の水膨潤性

本発明のルーフ膜を製造する方法において、コポリマーは凝結ラテックスポリマーとしてまたは懸濁ポリマーとして提供される。このことは、固体の剪断中の緊密な接触を助けるためにゴム粒子の粒子サイズに類似する粒子サイズを提供するだけでなく、固相剪断粉碎の後の混合物からの固体の容易な分離を可能にすることにも重要である。

30

凝結または懸濁ポリマーを使用しなければ、粉碎プロセスから得られるラテックスポリマー固体は本質的にフィルターを通過し、ろ過固体はラテックスポリマーに関してはほとんど変化していない。

粉碎後にスラリー中の固体を分離する能力は複合体混合物が洗浄されるのを可能にする。スラリー中に残る親水性成分、例えば、凝結剤および界面活性剤は最終製品に悪影響を及ぼしうる。下記の表 6 において、ミリング方法から得られた凝結複合体混合物は 10 ミクロンのろ過バッグでろ過され、次いで固体は、2 回、水中に再分散されそして再ろ過され、効果的にサンプルを洗浄し、残留する親水性物質を除去する。複合体混合物は実施例 3 (a) および 3 (b) に記載されるように加工された。押出後の最終固体複合物質の水感受性は、膜の片を水中に浸漬し、次いで、表面水を乾燥除去した後、時間の経過による水の吸収を測定することにより決定された。水の吸収は複合体の重量に対する吸収された水の重量 % として計算された。

40

【 0 0 6 5 】

【表 6】

表 6: ポリマー・ゴム ルーフ膜の水吸収におけるスラリー成分洗浄の影響

	水吸収 (重量%) ¹ 7日間浸漬
ルーフ膜 ² 洗浄なし	13.4
ルーフ膜 ² 2回洗浄	6.6

10

【 0 0 6 6 】

1 . A S T M D 4 7 1 による水膨潤、浸漬時間 = 7 日間、1 2 0 ° F。

2 . ルーフ膜は、ディスクミリングにより得られた上記 (表 1) のサンプル 3。

【 0 0 6 7 】

ろ過され水中に再分散させられた (そしてそれにより洗浄された) 固体から製造されたルーフ膜はより長い浸漬の際により少ない水の吸収を示した。本願が明確に示るように、多くのルーフィング用途は水の吸収を最小限にすること、例えば、7 日間にわたる、または 2 0 日間、またはそれを超える期間での水中浸漬の際に、1 0 % 未満の水吸収、または 5 % 未満の水吸収を必要とする。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 L 21/00 (2006.01) C 0 8 L 21/00

(72)発明者 ウィリー・ロー
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 0 0 2 , ローワー・グウィネズ, ウォーレン・ロード・ 8 3
 7

(72)発明者 ジョセフ・エム・ロコウスキ
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 8 0 7 7 , リーゲルスビル, パーソンビル・ロード・ 3 4 4 0

F ターム(参考) 4F070 AA32 AB01 AB13 AB16 AB26 AC73 BA07 BB05 CA02 CA20
 CB03 CB12
 4F071 AA10 AA33 AF10 AF15 AF21 AF26 AG21 AG32 AG34 AH03
 BA06 BB03 BB06 BC01
 4J002 AA00W AC01X AC03W AC05X AC06X AC07X AC08X AC09X AC11X BB00W
 BB15X BB24X BC01W BC04W BC08W BC09W BC12W BD05W BD10W BE02W
 BE04W BF01W BF02W BG00W BG04W BG05W BG06W BG07W BG10W BG12W
 BG13W BH02W BJ00W CP03X FD010 GL00 HA06

【 外国語明細書 】

2010101155000001.pdf

2010101155000002.pdf

2010101155000003.pdf