(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3970348号
(P3970348)
(45)発行日　平成19年9月5日(2007.9.5)　(24)登録日　平成19年6月15日(2007.6.15)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 27/06	(2006.01)	C08L 27/06	
C08J 5/00	(2006.01)	C08J 5/00	CEV
C08F 265/06	(2006.01)	C08F 265/06	

請求項の数 7　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平7-255613
(22)出願日　平成7年9月7日(1995.9.7)
(65)公開番号　特開平8-100095
(43)公開日　平成8年4月16日(1996.4.16)
審査請求日　平成14年9月9日(2002.9.9)
(31)優先権主張番号　300,851
(32)優先日　平成6年9月8日(1994.9.8)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590002035
ローム アンド ハース カンパニー
ROHM AND HAAS COMPANY
アメリカ合衆国 １９１０６－２３９９
ペンシルバニア州 フィラデルフィア，インディペンデンス モール ウエスト １００
(74)代理人　110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
(74)代理人　100117570
弁理士 近藤 実
(74)代理人　100101281
弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐衝撃性が改良されたポリ塩化ビニル

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）塩化ビニルから誘導される単位を少なくとも８０重量％含む１００部のポリマー；
（ｂ）２～３０部の多段重合耐衝撃性改良剤［但し、該多段重合耐衝撃性改良剤の第１ステージは、全ステージの８０～９５重量％を構成し、
該第１ステージが
（１）ブチルアクリレートから誘導される単位を５８．８～８０重量％、
（２）２－エチルヘキシルアクリレートから誘導される単位を１８．８～４０重量％、および
（３）次の構造、
【化１】

$$CH_2{=}CH{-}C(O){-}O{-}\ ,\quad CH_2{=}C(CH_3){-}C(O){-}O\ ,$$

または

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}$$

の少なくとも２つの非共役の共重合性炭素－炭素二重結合を含むモノマーから誘導される単位を０．５～１．２重量％含み、
該多段重合耐衝撃性改良剤の最終ステージがメチルメタクリレートから誘導される少なくとも８０重量％の単位を含むコポリマーであり、ここで多段重合耐衝撃性ポリマーの全てのステージは乳化重合により調製される］；を含む強化ブレンドであって、
ミルストックから機械方向に切り出された、ノッチ半径０．２５ｍｍを有する、３ｍｍ×１３ｍｍ×６３．５ｍｍのアイゾット衝撃バーについて、ＡＳＴＭ　Ｄ－２５６試験法を用いて耐衝撃性が測定される場合に、
対照ブレンドの多段重合耐衝撃性改良剤の第１ステージがブチルアクリレートから誘導される単位を９８重量％より多く１００重量％まで含むか、又は、２－エチルヘキシルアクリレートから誘導される単位を９８重量％より多く１００重量％まで含むことを除き、同一の組成及び粒子径の対照ブレンドと比較して優れた耐衝撃性を示す前記強化ブレンド。

【請求項２】
塩化ビニルのポリマーが塩化ビニルのホモポリマーである請求項１記載のブレンド。

【請求項３】
多段重合耐衝撃性改良剤の最終ステージがメチルメタクリレートのホモポリマーである請求項１記載のブレンド。

【請求項４】
前記多段重合耐衝撃性改良剤の最終ステージが、０．３～１．０重量％で存在する少なくとも２つの非共役の共重合性炭素－炭素二重結合を含むコモノマーを有するメチルメタクリレートのポリマーである請求項１記載のブレンド。

【請求項５】
前記第１ステージの粒子径が４００ｎｍ未満であり、前記第１ステージのコポリマーが全ステージの８５～９２重量％を構成する請求項１記載のブレンド。

【請求項６】
前記最終ステージが、さらに、メルカプタン連鎖移動剤から誘導される単位を０．０５～１．０重量％含む請求項１記載のブレンド。

【請求項７】
押出成形品又は射出成形品の形態である請求項１記載のブレンド。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
本発明は、特定のアクリルコポリマーゴム系コア／シェル衝撃改良剤を有し、驚くほど優れた耐衝撃性を示すポリ（塩化ビニル）の強化された耐候性ブレンドに関する。

【０００２】
管、樋、羽目板(siding)、窓枠(window profiles)などの用途に用いられる耐衝撃性が改良されたポリ（塩化ビニル）（ＰＶＣ）は、日光、雨、ひょう、みぞれ、又は散水などの自然条件に暴露される屋外用途において、十分許容可能な耐衝撃及び外観の保留性を有している。耐候性ＰＶＣ用の衝撃改良剤は、２０年以上前から商業的に入手可能であり、ゴム系ポリ（アルキルアクリレート）、通常、ポリ（ｎ－ブチルアクリレート）を基材としたゴム系ステージ(rubbery stage)を有する多段重合（メタ）アクリルポリマーを基材としている。

【０００３】
ＰＶＣとブレンドされる際のこの改良剤の問題は、より低い試験温度及び使用温度、例えば、０℃未満では、ブレンドの耐衝撃性が低下すること、及び／又は許容可能な耐衝撃性を得るために比較的高価な衝撃改良剤を多量に必要とし、それにより、ブレンドのモジュラス、加熱撓み温度、又は他の望ましい物理的特性が低下するということである。高級アルキルアクリレート、例えば、ポリ（ブチルアクリレート）より低いガラス転移温度を有するポリマーとして知られている８～１２の炭素原子を含むものを基材としたゴム系ステージの使用によってこの問題を解決する試みがなされている。この試みは、ポリ（ｎ－ブ

チルアクリレート）を基材とするものよりも、ＰＶＣブレンド中での耐衝撃性能が低いポリマーをもたらした。

【０００４】

Ｇａｌｌａｇｈｅｒの米国特許３，９６９，４３１号は、５０～７０％のブチルアクリレートと３０～５０％の２－エチルヘキシルアクリレートとのエマルションコポリマーが、０．２～１０重量％の多官能価架橋剤で架橋された場合に、強化された製品に対するポリ（塩化ビニル）の懸濁重合用の基体として有用であることを示すと共に、同様の組成物中に２０％未満の２－エチルヘキシルアクリレートを使用する場合よりも耐衝撃性が優れていることを教示している。しかしながら、３，９６９，４３１号特許は、より多量の２－エチルヘキシルアクリレートでは満足度がより低くなるということについて開示も示唆もしておらず、また、非常に小さな粒子径及びC_1～C_4のアルキルメタクリレートの最終ステージ(final stage)を有する多段重合エマルションポリマーへの適用について開示も示唆もしていない。さらに、これらの改良剤は、加圧装置と徹底的な安全管理が要求される塩化ビニルの分離重合(separate polymerization)を必要とする。

【０００５】

従って、ＰＶＣ用の多段重合（メタ）アクリル衝撃改良剤の改良された衝撃強さ又はより効率的な利用を達成するという問題の解決策は、従来、具体的には示されていない。本発明者等は、今回、本明細書中に定義されているような、ブチルアクリレートと高級アルキルアクリレートの狭い組成範囲のものであって、好ましくは多官能性モノマーを含むものが、又は、好ましくは従来公知のものよりも粒子径の小さいものが、第１ステージのゴム系コポリマーとして有用であり、少量のメチルメタクリレートの最終ステージの重合を行うと、驚くべきことに、ＰＶＣの耐候性配合物に優れた耐衝撃性を付与する、容易に単離される粉末状改良剤が得られるということを見い出した。

【０００６】

本発明は、

（ａ）塩化ビニルから誘導される単位を少なくとも８０重量％含む１００部のポリマー；

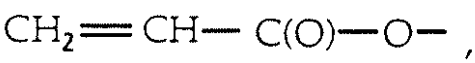
（ｂ）２～３０部の多段重合耐衝撃性改良剤［但し、該多段重合耐衝撃性改良剤の第１ステージは、全ステージの７５～９５重量％、好ましくは全ステージの８５～９２重量％を構成し、並びに、第１ステージがコポリマーで、好ましくは粒子径４００ｎｍ未満で、（１）ブチルアクリレートから誘導される単位を６０～８０重量％、（２）アルキル基が８～１２の炭素原子を含むアルキルアクリレートから誘導される単位を２０～４０重量％、（３）任意に、少なくとも２つの非共役の共重合性炭素－炭素二重結合を含むモノマーから誘導される単位を５重量％以下含み、該多段重合耐衝撃性改良剤の最終ステージがC_1～C_4アルキルメタクリレート、好ましくはメチルメタクリレートから誘導される単位を少なくとも５０重量％、好ましくは少なくとも８０重量％及びより好ましくは実質的に１００重量％含むコポリマーである］；を含む強化ブレンドに関し、

該強化ブレンドは、対照ブレンドの多段重合耐衝撃性改良剤の第１ステージがブチルアクリレートから誘導される単位を実質的に１００重量％含むか、又はアルキル基が８～１２の炭素原子を含むアルキルアクリレートから誘導される単位を実質的に１００重量部含むことを除き、同一の組成及び粒子径の対照ブレンドと比較して、優れた耐衝撃性を示す。”実質的に”とは、少量（好ましくは２重量％未満、例えば、０．３～１．０重量％）の他のモノマー、例えば、多官能性モノマーの存在を許容することを意味する。

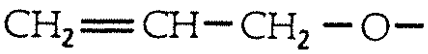
【０００７】

別の好ましい実施態様においては、塩化ビニルのポリマーが塩化ビニルのホモポリマーであるか、又はアルキル基中に８～１２の炭素原子を含むアルキルアクリレートが２－エチルヘキシルアクリレートであるか、又は少なくとも２つの非共役の共重合性炭素－炭素二重結合を含むモノマーが好ましくは０．５～５．０重量％、より好ましくは０．５～１．０重量％で存在するものであることが好ましい。他の実施態様は、最終ステージのポリマーが、さらに、メルカプタン連鎖移動剤、例えばアルキルメルカプタン、メルカプトエステルなどから誘導される単位を０．０５～１．０重量％含むというものである。

【０００８】
また、少なくとも２つの非共役の共重合性炭素－炭素二重結合を含むモノマーは、次式：
【化２】



または



のアクリル又はアリル構造の炭素－炭素二重結合を少なくとも２つ含むものであることが好ましい。
【０００９】
かかるモノマーの例としては、１，３－ブチレングリコールジアクリレート、１，４－ブチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレートなどが挙げられる。他の多官能性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、１，３－ブチレングリコールジメタクリレートなどを使用することができる。
【００１０】
高いガラス転移温度のシェルを存在させると共に、外側シェルにＰＶＣマトリックスとの相溶性を付与することにより、凝固又は噴霧乾燥による単離を促進するため、多段重合耐衝撃性改良剤の最終ステージは、メチルメタクリレートのホモポリマーであることが好ましく、上記したように、該ステージの重合中、好ましくは全てのモノマーの０．３～１．０重量％のレベルで存在する多官能性モノマーを含むこともできる。
【００１１】
他の好ましい実施態様においては、第１ステージの粒子径は１５０ｎｍ未満で、第１ステージのコポリマーは全てのステージの８５～８８重量％を構成する。かかる改良剤は、それらのエマルション調製物から凝固によって単離し、顕著な耐衝撃性を有するさらさらした粉末として得ることができる。
【００１２】
本発明の付加ポリマーは、例えば、芳香族ポリエステル、ポリカーボネートなどのエンジニアリング樹脂用の衝撃改良剤としても有用である。かかる用途のため、ヒンダードフェノール、有機硫黄化合物、有機亜燐酸塩などの熱安定剤をエマルションから単離されたポリマーに添加することができる。
【００１３】
本発明の付加ポリマーは、ポリ（塩化ビニル）ホモ－及びコポリマー、例えば８０％以上の塩化ビニルを含むコポリマーの改良に最も有用である。コモノマーとしては、酢酸ビニル、エチルアクリレート、エチレンなどが使用できる。ポリ（塩化ビニル）（ＰＶＣ）とブレンドされる際、該ブレンドもまた、ＰＶＣ用の１以上の熱安定剤、例えば、有機錫化合物、有機鉛化合物、バリウム－カドミウム有機塩、カルシウム－亜鉛有機塩などを含むことができる。熱金属表面材からの剥離を助けるため、例えば、ワックス、オレフィンポリマー、ある種のアクリルコア／シェルポリマーのような潤滑剤、及び、メチルメタクリレートの高分子量コポリマーのような溶融を促進させるための加工助剤などを含むこともできる。また、着色剤、充填剤などを含むこともできる。
【００１４】
該ブレンドは、特に低温での靱性及び耐候性が要求される不透明体への適用に有用である。該用途としては、限定されるものではないが、家屋用ビニル羽目板(vinyl siding)、建築品用ビニル異形材(vinyl profiles)、建築装飾品用ビニルフォーム、管などを挙げるこ

とができる。有用な目的物の生産は、ビニル工業においてよく知られている技術によって達成される。該ブレンドは、パウダーブレンドから直接製造することができ、又は、成形又は押出用のペレットにすることができる。ビニル羽目板又はビニル異形材などの異形材用の公知の押出装置を利用することができる。発泡剤を使用すると、高品質の発泡体を、適当なビニル用の発泡押出装置から形成することができる。

【００１５】

本発明のブレンドはまた、射出成形品製造用の出発原料として有用であることができ、該ブレンドは良好な耐候性と良好な熱老化特性を示す。

以下において、本発明の改良剤の製法及び使用法の例を示す。

【００１６】

実施例

実施例１～１０

これらの実施例では、粒子径２５０～３００ｎｍで、ポリ（メチルメタクリレート）のシェル分が２０重量％の改良剤中で、第１ステージのエラストマーとしてブチルアクリレート／２－エチルヘキシルアクリレートのコポリマー組成物を使用した際の驚くべき効果を示す。

【００１７】

以下の表中の、実施例２の製法を説明する。多段重合ポリマーを、次のような配合によってエマルション中で調製する。（ＴＭＰＴＡはトリメチロールプロパントリアクリレートであり、ＢＤＡは１，３－ブチレングリコールジアクリレートである。）窒素スイープ手段、還流コンデンサー、及びモノマーと開始剤の添加手段が装着された適当な攪拌された反応器に、１５８６ｇの脱イオン水、及び０．４ｍｌの４５℃に加熱されている氷酢酸を充填し、窒素を１時間スパージする。該窒素を、今度は、反応混合物上の大気をスイープするように調節し、１．６ｇのホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム（ＳＳＦ）（ＢＯＭ（モノマー基準で）０．１％）を、４８ｇの水に溶解したものを添加し、３分間攪拌する。１５分間にわたる開始剤供給物の添加を開始する。供給物は、５４ｇの水中で乳化された０．２４ｍｌのクメンヒドロペルオキシド（ＣＨＰ）とラウリル硫酸ナトリウムの２８％溶液１．１ｇである。同時に又はほとんど同時に、３０．７ｇのラウリル硫酸ナトリウムの２８％溶液、４６０ｇの水、１１０７．６ｇのブチルアクリレート（ＢＡ）、４７８．４ｇの２－エチルヘキシルアクリレート（２－ＥＨＡ）、１９．３ｇのＢＤＡ、及び６０ｇのリンス水を含む乳化されたモノマー混合物（ＥＭＭ）２１０ｇを１５分にわたって添加する。

【００１８】

３分保持した後、約５２℃で、反応物に、０．４８ｇのＣＨＰと４２０ｇのＥＭＭを１２分間にわたり、次に、０．９６ｇのＣＨＰと８３８ｇのＥＭＭを１１分間にわたり、次に、０．４８ｇのＣＨＰと４２０ｇのＥＭＭを４分間にわたり、次に、０．２４ｇのＣＨＰと２１０ｇのＥＭＭを５分間にわたり加えた。この時点で、反応温度は約９２℃である。反応混合物を１時間保持し、次に、１０ｇの水中の０．３２ｇのＳＳＦと０．３６ｇのＣＨＰでチェイスした。さらに３０分後、転化率は、計算固形分を基準として、９７．８％である。反応混合物を冷却する。最終的な転化率は９９．３％であり、粒子径は２８１ｎｍである。

【００１９】

架橋されたゴム系ラテックス”コア”又は第１ステージ（９７０ｇ）を、同様の反応器に充填し、４５分間窒素を僅かにスパージしながら４８℃に加熱する。窒素をスイープに調節し、４．０ｇのラウリル硫酸ナトリウムの２８％溶液、１０２ｇのメチルメタクリレート、及び０．００４ｍｌ（０．００４％ＢＯＭ）のｔ－ドデシルメルカプタンの乳化された混合物を一度に添加し、５分間攪拌する。次に、３０ｍｌの水中、ＳＳＦ（０．０９ｇ）と１０ｍｌのリンス水を添加し、攪拌を３４分間続け、３０ｍｌの水中、過硫酸ナトリウム（ＮａＰＳ）（０．０９ｇ）と１０ｍｌのリンス水を添加する。２５分後、温度がピークに達し、混合物が６０℃に加熱され、その温度で１時間保持する。５ｍｌの水中、０

．０２ｇのＳＳＦのチェイス、及び５ｍｌの水中、０．０２ｇのＮａＰＳを添加し、反応を６０℃でさらに１時間保持する。次に、ポリマーエマルションをろ過し、冷却する。粒子径は２７４ｎｍである（実験的には、出発ゴム系ラテックスよりも小さいけれども、実験誤差内であるかほぼ同じといえる評価であり、大量のアクリルポリマーのコア上に少量のメチルメタクリレートが積層されたと考えられる）。

【００２０】

ポリマーを、流入口１４０℃、流出口６０℃で、噴霧乾燥により、エマルションから単離する。

【００２１】

同様の手段で、ゴム系コアの組成を変化させた衝撃改良剤を調製する：実施例２は比率７０／３０であり、実施例３は比率５０／５０であり、実施例４は比率３０／７０であり、実施例５は２－ＥＨＡホモポリマーである（ブチレングリコールジアクリレートを除く）。実施例１（ＢＡホモポリマー）は、少量のブチルアクリレートの種が粒子径を調節するために第１ステージに存在し、ＢＤＡに代えてＴＭＰＴＡが濃度１．１％で使用されることを除いて、同様の方法で調製される。

【００２２】

同様の方法で、乳化剤のＳＬＳがアルカリルスルホネート又はジフェニルエーテルスルホネートによって置換されているコア／シェルポリマーを調製することができる。

【００２３】

衝撃改良剤試料を表１に示す。ゴム系第１ステージのガラス転移温度（Ｔｇ）は、少量の架橋モノマーを無視し、フォックス式 [式中、w_1はブチルアクリレートの重量％であり、w_2は２－エチルヘキシルアクリレートの重量％であり、Tg_1は－５５℃であり、Tg_2は－８５℃である]から計算する。全ての場合において、第１ステージは、２段重合の改良剤の８０％であり、第２ステージはメチルメタクリレートホモポリマーである。

【００２４】

$1/Tg = w_1/Tg_1 + w_2/Tg_2$

【００２５】

【表１】

改良剤	ＢＡ／２－ＥＨＡ（重量比）	Ｔｇ	架橋剤,	重量％	粒子径（ｎｍ）
実施例１	１００／０	－５５	TMPTA,	１．１	２５２
実施例２	７０／３０	－６４	BDA,	１．２	２７４
実施例３	５０／５０	－７０	BDA,	１．２	３０４
実施例４	３０／７０	－７６	BDA,	１．２	２９０
実施例５	０／１００	－８５	BDA,	１．２	２９５

【００２６】

改良剤は、二軸スクリュー用サイディング配合物を混練し、ノッチ付アイゾット衝撃試験用の圧縮成形試料として評価した。該配合物は、１００部のＫ－６５ＰＶＣ（市販用サイディング配合物中で使用される中程度の分子量のホモポリマー）、１．６部のジメチルチン２－エチルヘキシルチオグリコレート安定剤、１．３部のステアリン酸カルシウム、１．０部のワックス、１０部の二酸化チタン、０．５部の高分子量（約１，０００，０００ダルトン）メチルメタクリレート／エチルアクリレートの９０／１０の加工助剤、１部のブチルアクリレート／スチレン／メチルメタクリレート潤滑加工助剤、及びＸ部の衝撃改良剤（但し、Ｘは６、７、又は８である）を含む。

【００２７】

ノッチ付アイゾット試験を使用し、脆性及び延性破壊間の値を平均化するのではなく、表

示された試験温度での１０個のバーの測定から延性破壊の数を測定する。

【００２８】

【表２】

試験温度，ｐｈｒ	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
２３℃，　６ｐｈｒ	８	１０	３	３	０
２３℃，　７ｐｈｒ	１０	１０	６	４	０
２３℃，　８ｐｈｒ	１０	１０	９	１０	０
１９℃，　６ｐｈｒ	４	１０	０	１	０
１９℃，　７ｐｈｒ	７	１０	２	４	０
１９℃，　８ｐｈｒ	１０	１０	５	４	０
１５℃，　６ｐｈｒ	０	１	０	０	０
１５℃，　７ｐｈｒ	０	５	０	０	０
１５℃，　８ｐｈｒ	５	１０	０	１	０
延性（％）の合計	６０	８４	２８	３０	０

【００２９】

実施例１１

本実施例では、ＢＡ／２－ＥＨＡコポリマーゴムをベースとした同様のコア／シェルポリマーであって、粒子径がより小さく、外側ステージ又はシェルが１２％のものを調製する方法を説明する。窒素スイープ手段、還流コンデンサー、及びモノマーと開始剤の添加手段が装着された２０リットルの攪拌された反応器に、５８８８．７ｇの水を添加し、窒素をスパージしながら５５℃に加熱する。スパージをスイープに調節し、８７．４ｇのｐ－ニトロソフェノールの０．１２５％溶液を、３７．３ｇのリンス水と共に添加し、次に、７５．９ｇの酒石酸の１．４４％溶液及び１７．３ｇのリンス水を添加し、次に、７．８ｇのラウリル硫酸ナトリウムの２８％溶液、８６．６ｇの水、及び２５．１ｇのリンス水を添加する。

【００３０】

開始剤、活性剤、乳化されたモノマー混合物（ＥＭＭ）のショット供給を開始する。開始剤はｔ－ブチルヒドロペルオキシドであり、活性剤はホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム（８６．６ｇの水中の５．７ｇと２５．１ｇのリンス水）であり、ＥＭＭは、３７９９ｇのブチルアクリレート、１６２８ｇの２－エチルヘキシルアクリレート、３８．３ｇのＡＬＭＡ（第１ステージのモノマーの全てを基準として０．７％）、３．４ｇのラウリル硫酸ナトリウム（２８％溶液として添加される）及び１４００ｇの水である。ＥＭＭは開始剤の前に添加する。

【００３１】

ショット番号	ＥＭＭ	ｔ－ＢＨＰ	添加時間
１	767.2	0.98	開始；開始剤の後活性剤溶液を添加。１５３．４２ｇのラウリル硫酸ナトリウム、７１．８ｇの水、及びＥＭＭの残留物に１４２．４ｇのリンス水を添加。
２	649.8	0.76	発熱ピーク後１５分、５３℃に冷却、ショット番号２を添加
３	2924.5	3.47	発熱ピーク後１５分、５３℃に冷却、ショット番号３を添加
４	2088	3.1	発熱ピーク後１５分、５７℃に冷却、ショット番号４を添加（ＥＭＭ用の９１ｇのリンス水と共に）

【００３２】
ショット番号４の添加後の発熱後、反応を３分間維持する。０．９１ｇのｔ－ブチルヒドロペルオキシド、０．６ｇのホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム及び３７．２ｇの水を添加し、反応を１時間維持して温度を５３℃に調節する。
【００３３】
この架橋されたゴム系ラテックス”コア”又は第１ステージ（１３８１７ｇ，固形分４３％）を反応器中で保持する。メチルメタクリレート７４５．３ｇ、ラウリル硫酸ナトリウム２６．６ｇ及びリンス水９４１ｇの予備乳化された混合物を調製する。このＥＭＭを反応ケトルに添加して１０分間攪拌し、次に、３７．２５ｇの水中のホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム１．１３ｇと３７．２５ｇのリンス水を添加して３分間攪拌し、次に、３７．２５ｇの水中の過硫酸ナトリウム（１．１３ｇ）と３７．２５ｇのリンス水を添加する。発熱するまで反応させる。発熱温度で、１２．２ｇの水中の０．３８ｇのホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムと１２．２ｇのリンス水を添加し、直ちに、１２．２ｇの水中の０．３８ｇの過硫酸ナトリウムと１２．２ｇのリンス水を添加する。反応を１時間保持し、冷却し、所望の場合はゲル物をろ過する。最終粒子径は１４０ｎｍである。
【００３４】
実施例１２～１８
複数の試料を、５リットルの反応器中で同様の方法により調製する。このシリーズでは、大抵の系ではラウリル硫酸ナトリウムの量が開始時で０．０５％であり、より多いＥＨＡ量では僅かに調整され、シリーズ全体にわたって粒子径１４０ｎｍと一定したものにされる。さらに、アリルメタクリレートのレベルは、ゴム系コアステージ中、ブチルアクリレートとアリルメタクリレートの重量を基準として０．７％であり、第２ステージ用の乳化されたモノマー混合物と共に添加される０．３％のｎ－ドデシルメルカプタンが存在している。
【００３５】
実施例１９
本実施例は単離法及び試験法を説明する。例えば、実施例１１～１８のポリマーは、次のような方法によってエマルションから単離される。
塩化カルシウムの０．５７５％水溶液（１２００ｇ）を調製し、４０℃に加熱する。迅速な攪拌のための準備を行う。また、エマルションを、脱イオン水で固形分３０％に希釈し、６００ｇを別々に４０℃に加熱する。加熱されたエマルションを、迅速に攪拌された$CaCl_2$溶液に６０秒間かけて添加する。混合物を８０℃に加熱し、その温度で１５分間保持する。次に、混合物を冷却し、凝固したポリマーをろ過によって回収し、該ポリマーをさらに水で洗浄する。ポリマーを、ＰＶＣでの評価前に、流動層乾燥器中、約２時間８０℃で乾燥する。
【００３６】
実施例１１～１８のポリマーを、二軸スクリュー用サイディング配合物として、次のような手段で、ＰＶＣ中で評価するが、これは、屋外羽目板用のシート及び異形材への、二軸スクリュー押出機における押し出しにとって適当な配合物である。高分子量（フィッケンチャー　Ｋ＝６７）ＰＶＣホモポリマーを使用する。材料の全ての重量は、ＰＨＲ（ＰＶＣ樹脂の１００部あたりの部）である。ノッチ付アイゾット衝撃試験用の圧縮成形試料を以下のようにして調製する。有機錫安定剤（ＯＴＳ）は、大部分がジメチルチンビス（２－エチルヘキシルチオグリコレート）である。ワックスはポリエチレンワックスである。アクリル加工助剤（ＡＰＡ）は、ＰＶＣ用の加工助剤として広く使用される高分子量（約１，０００，０００）の９０／１０ＭＭＡ／ＥＡコポリマーである。ＰＶＣ用の潤滑加工助剤（ＬＰＡ）は、低分子量（＜４００，０００）のブチルアクリレート／スチレンのコアと高分子量（＞５００，０００）のＭＭＡポリマーのほぼ同重量のシェルからなるコア／シェルポリマーである。
【００３７】

該ブレンドを、指定された順で成分を混合し、適当なタンブル又は攪拌装置中で１１０℃に加熱し、ゆっくりした速度で冷却することによって調製する。衝撃改良剤の添加がサイクルの終わり近くになったら、衝撃改良剤なしでマスターバッチを調製し、次に、同じ衝撃改良剤を異なる量で含ませるか、異なる改良剤を同じ量で含ませて、種々のブレンドを製造することが適当である。各混練実験で使用される粉末の総量は約２４０ｇである。

【００３８】

ＴＳＳＦマスターバッチ

成分	ｐｈｒ	添加温度（℃）	添加順
ＰＶＣ，Ｋ＝６７	１００	２３	１
ＯＴＳ	１．６	５５	２
ステアリン酸カルシウム	１．３	６５	３
ワックス	１	６５	４
ＡＰＡ	０．５	８２	５
ＬＰＡ	１	８２	６
衝撃改良剤	変数	８２	７
TiO_2	１０	９３	８

【００３９】

ブレンドを、加熱された二本ロールミル（ロールは直径約１５ｃｍ、幅約３３ｃｍ）上、個別に混練する。ニップの幅は開始時で約０．３ｍｍ、４分の工程で約０．６４ｍｍに開く。フロントロールは２６ｒｐｍ、バックロールは２０ｒｐｍで回転する。温度は１８０℃である。ブレンドは、溶融のため約１分、カッティング及び再混練のため３分要する。

【００４０】

加熱ＰＶＣを、剪断又は混練方向が全ての層において一定となるように、ミルから切りだし、折り畳み、加圧する。折り畳んだ後、シートを金属モールド（３ｍｍ×１６５ｍｍ×２５４ｍｍ）中に入れ、以下の表の手順に従って、加熱されたＣａｒｖｅｒ成形機又は同等の装置で加圧する。

【００４１】

Ｃａｒｖｅｒ加圧条件

時間（分）	圧力（ｋｇ）	温度（℃）
３	９０９０	１８０
２	６３６４０	１８０
５	６３６４０	プラテン中冷却水で１８０℃から冷却

【００４２】

ミルストックから、アイゾット衝撃バー（３ｍｍ×１３ｍｍ×６３．５ｍｍ、ノッチ半径０．２５ｍｍ）を、機械方向に切り出す（シートが圧延された方向であり、圧延方向に直交する方向ではない）。試料を種々の温度でＡＳＴＭ　Ｄ－２５６によって試験する。吸収されたエネルギーの合計と、破壊性状（ヒンジ若しくは延性又はクリーン）の両者を記録する。表中、アイゾットの結果を示す欄の数値は、延性破壊の％を示し、（）内の数値は破壊エネルギーを示す。

【００４３】

アイゾット試験条件

表示	温度（℃）	ｐｈｒ添加剤
A	１３	6
B	１１	7
C	１３	7
D	－５	１６
E	－１０	１６
F	１５	6
G	１５	7
H	１９	6

【００４４】

【表３】

実施例	ｺｱ中のEHA(%)	第1ｽﾃｰｼﾞ中のSLS	ｱｲｿﾞｯﾄA延性(%)	ｱｲｿﾞｯﾄB延性(%)	ｱｲｿﾞｯﾄC延性(%)	ｱｲｿﾞｯﾄD延性(%)	ｱｲｿﾞｯﾄE延性(%)(ｴﾈﾙｷﾞｰ, J/m)
11	30	0.05	75		95		
12	0	0.05	0	7	82		
13	20	0.05	38	44	93	86	0(4.9)
14	30	0.05	19	38	86		
15	40	0.05	7	75	93	100	0(6.1)
16	50	0.05	0	32	93		
17	70	0.07	0	0	25		
18	100	0.12			0	14	0(4.5)

【００４５】

異なる改良剤の量又は試験温度で多少の不一致が存在するが、２－ＥＨＡのホモポリマー又はブチルアクリレートのホモポリマーよりも、コポリマーがより優れた性能を示している。アクリレートコアの供給物において２０～４０重量の範囲での２－エチルヘキシルアクリレートは明らかに効果的である。ＰＶＣブレンドの良好な衝撃値及び加工性は、市販用羽目板及び異形材用途の性能が良好であることを示唆する。

【００４６】

実施例２０～２２

実施例１２～１８の方法の変形によって、さらに異なる組成（ＢＡ／ＥＨＡ比）の、コア及びシェルＡＬＭＡを調製した。粒子径は、開始工程において少数の粒子を形成するグローアウト方法(grow-out process)によって制御した。ｎ－ドデシルメルカプタンを０．４％添加し、生材料（乳化されてない）として充填されているモノマーに添加した。第２ステージにおいて多官能性モノマーは存在しなかった。２－エチルヘキシルアクリレートのホモポリマーに対するコポリマーコア組成物の効果を再度明らかにする。

【００４７】

【表４】

実施例	ｺｱ中のEHA(%)	第1ｽﾃｰｼﾞ中のALMA(%)	粒子径(nm)	ｱｲｿﾞｯﾄF 延性(%)(ｴﾈﾙｷﾞｰ, J/m)	ｱｲｿﾞｯﾄG 延性(%)(ｴﾈﾙｷﾞｰ, J/m)	ｱｲｿﾞｯﾄH 延性(%)(ｴﾈﾙｷﾞｰ, J/m)
20	100	0.7	140	0(3.9)	100(23.8)	100(26.9)
21	40	0.7	140	85(4.1)	100(26.9)	100(29.2)
22	100	0.7	300	0	0	0
23	40	0.7	300	0	30	80
24	100	1.1	300	0	0	15
25	70	0.9	270	0	20	60

【００４８】

実施例２６～３５

これらの実施例では、さらに、実施例２０～２５と同様の方法で製造されたポリマーの変形態様を有するコポリマー材料の改良された衝撃強さの動向を説明する。ここで再び、第１ステージ（コア）中のＡＬＭＡのパーセンテージを、粒子径と同様に変化させる。２つのケースでは、８８％ではなく、８０％のゴム分を有する添加剤を使用した。

【００４９】

【表５】

実施例	ｺｱ中のEHA(%) #=80%ｺｱ	第1ｽﾃｰｼﾞ中のALMA(%)	粒子径(nm)	ｱｲｿﾞｯﾄF 延性(%)	ｱｲｿﾞｯﾄG 延性(%)	ｱｲｿﾞｯﾄA 延性(%)
26	40	0.3	140	45	65	
27	100	0.3	140	10	20	
28	40	1.1	90	100		70
29	100	1.1	90	55	50	
30	40	0.3	90	0	20	
31	70	0.7	115	83	35	
32(#)	40	1.1	150	20	80	
33(#)	40	1.1	90	75		45
34	40	1.1	140	100		60
35	100	1.1	140	50	55	

フロントページの続き

(72)発明者　ケネス・ポール・ロズクズカ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１９０２７、メルローズ・パーク、メルローズ・アベニュー　９１２
(72)発明者　ジェーン・エリザベス・ウィーア
アメリカ合衆国ニュージャージー州０８５２５、ホープウェル、フェザーベッド・レーン　１１０

審査官　藤本　保

(56)参考文献　特開昭５９－２０２２４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２６８３５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３４５６４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L1/00-101/16
C08K3/00-13/08