

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-516092

(P2005-516092A)

(43) 公表日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08J 3/21  
// C08L 27:06F I  
C08J 3/21 CEV  
C08L 27:06テーマコード (参考)  
4F070

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-564118 (P2003-564118)	(71) 出願人	591001248 ソルヴェイ
(86) (22) 出願日	平成15年1月22日 (2003.1.22)		ベルギー国 ベー1050 ブリュッセル
(85) 翻訳文提出日	平成16年7月30日 (2004.7.30)		リュージュ プランス アルペール 3
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/000697		3
(87) 国際公開番号	W02003/064504	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(87) 国際公開日	平成15年8月7日 (2003.8.7)	(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(31) 優先権主張番号	0201181	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(32) 優先日	平成14年1月31日 (2002.1.31)	(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100114007 弁理士 平山 孝二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチックをベースとした混合物の製造方法

## (57) 【要約】

プラスチックと少なくとも1種の添加剤をベースとした混合物の製造方法であって、

1. 粉末又はペレット形状のプラスチックを溶剤に溶解し、
  2. 添加剤を、溶解後又は溶解中に溶液中に導入し、
  3. 非溶剤を注入して溶液中のプラスチックの沈殿を行う、
- 方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

プラスチック及び少なくとも 1 種の添加剤をベースとした混合物の製造方法であって、  
 1) 粉末又はペレット状のプラスチックを溶剤に溶解する工程、  
 2) 該溶解後又は溶解中に、該溶液中に該添加剤を導入する工程、及び  
 3) 非溶剤を注入して溶液中のプラスチックを沈殿させる工程を含み、  
 該溶剤と該非溶剤とが相溶性で、共沸混合物を形成し、該非溶剤が液体及び気体状で注入され、多量の該溶剤が、共沸蒸気の状態、蒸発によって該沈殿媒体から除去される事を特徴とする方法。

## 【請求項 2】

プラスチックが PVC である、請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

プラスチックが、該溶剤と相溶性で該非溶剤とは非相溶性の相分離剤の存在下で溶解される、請求項 1 及び 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 4】

該溶剤の溶解度パラメーターがプラスチックの溶解度パラメーターと同じで、該相分離剤の溶解度パラメーターは、該非溶剤の溶解度パラメーターがプラスチックの溶解度パラメーターよりも高い場合はプラスチックの溶解度パラメーターより低く、該非溶剤の溶解度パラメーターがプラスチックの溶解度パラメーターよりも低い場合はプラスチックの溶解度パラメーターよりも高い、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

## 【請求項 5】

該沈殿が分散剤の存在下で生起する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 6】

該非溶剤が、溶解されたプラスチックを含む該溶剤中に徐々に添加され、圧力が、該非溶剤の添加中に大気圧以下に徐々に減少させられる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

プラスチックが触媒残さを含み、溶液中のプラスチックが、これらの残さを中和することのできる反応剤で処理される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法によって得る事のできる、少なくとも 1 種のプラスチックと少なくとも 1 種の添加剤をベースとした混合物であって、 $100 \sim 800 \mu\text{m}$  の平均直径 ( $d$ ) と、粒子の少なくとも 80% が、 $d - 0.4d \sim d + 0.4d$  の直径を有する様な分布の幅を有する、実質的に球状の粒子から成る事を特徴とする混合物。

30

## 【請求項 9】

一次絶縁用コンパウンド又は多様な樹脂の顔料濃縮物の製造の為に、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、プラスチックをベースとした混合物の製造方法、及びこの方法により得る事のできる混合物に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

プラスチックは、可撓性の製品又は硬質の製品、例えば、ターポリン、被覆繊維及び自動車の内装品、パイプ、窓枠又はポリマーの絶縁性を持つ電気ケーブルの製造の為に広範囲に使用されている。

従って、プラスチックは、安定剤、可塑剤、顔料等の様々な添加剤との混合物の形態で一般的に使用される。この混合物に対して当該技術分野で使用される用語は「コンパウンド」であり、この混合物の製造操作は、一般的に、「コンパウンディング」と称される。

50

プラスチックが粉末状である時は、コンパウンディングは、添加剤が粉末又は液体であれば、プラスチックの粉末と添加剤との簡単な物理的混合によって行う事ができる。幾つかのケースでは、得られた混合物は、次いで、押出機に通されてペレット化される。プラスチック及び/又は添加剤が粉末ではない(又はこの添加剤の場合に液体でもない)場合は、この混合は、一般的に、押出機中でゲル化及び/又は溶解を引起し、混合物は押出機出口でペレット化される。

#### 【0003】

このタイプのコンパウンディング方法は多数の欠点を有する。即ち、

1) プラスチックのマトリクス内で添加剤の良好な分散性が要求される。幾つかのタイプの可塑剤及び顔料は、従って、この方法で均質に分散できない。

2) コンパウンディング装置の掃除に骨が折れる。

3) マスターバッチ(最後の処理工程でバージンプラスチックで希釈される、顔料又はその他の添加剤の濃縮物)の製造の場合では、添加剤の為にバインダーとして使用される樹脂は特殊な品質のものであって、これは、最終用途の為に使用される樹脂の加工処理を妨げる。

4) 混合物を製造する間の機械的ストレスの使用がこの混合物を劣化させる。

ラテックス(即ち、例えば、乳化重合後の液体中のプラスチックの分散体)形態での樹脂の場合、これらの欠点の幾つかは、コンパウンディング操作をラテックスの凝固前に行う事によって除去できる事が提案されている。例えば、EP0202012号明細書は、樹脂と添加剤とを別々に水性媒体中に分散させて、得られた二つのラテックスを混合して全体の材料を凝固させるコンパウンディング方法を記載している。勿論、このタイプの方法は、ラテックス及び/又は水性媒体中に分散可能なプラスチックと添加剤にのみ適用可能である。更に、類似の安定性を持つラテックスでのみ可能であり、従って、この点について特別の調整と測定を必要とする。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0004】

これに対して、本発明は、低分散性の添加剤の混合を可能とし、或る種の用途に特に適する一定の粒径を持つ微細コンパウンドを与える、通常の市販の形態(粉末又はペレット)の樹脂に適用できる簡単な方法を提供するものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

従って、本発明は、プラスチックと少なくとも1種の添加剤とをベースとした混合物の製造方法であって、

1. 粉末又はペレット状のプラスチックが溶剤に溶解され、

2. この溶解後又は溶解中に添加剤が溶液中に導入され、

3. 非溶剤の注入によって溶液中のプラスチックの沈殿が生起する、方法が提供される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0006】

本発明方法で使用されるプラスチックは、粉末又はペレット状の通常の市販の樹脂、即ち、加工に適した粒子の形態の樹脂である。これは、溶解処理を受けていないバージン樹脂であっても良い。或いは、使用に適した粒子となっている、適当な再生工程由来の使用済樹脂であっても良い。本発明で使用される粉末は、従って、例えば、重合からの「粗製」粉末、即ち、懸濁重合或いは乳化重合反応の直接の生成物である微粉末プラスチックであっても良い。

或いは、本発明で使用される粉末は、使用に適する様に分割された材料を製造する再生処理工程由来の使用済樹脂粉末であっても良い。「ペレット」とは、プラスチック(バージン又は使用済のもの)の押出しストランドを押出機の出口でカットしたものを意味する。

本発明方法で使用されるプラスチックは非極性プラスチック、例えば、エチレンのポリマー（PE）又はプロピレンのポリマー（PP）であっても良い。又、極性プラスチック、例えば、塩化ビニルポリマー（PVC）又は塩化ビニリデンポリマー（PVDC）であっても良い。良好な結果がPVCで得られた。PVCとは、塩化ビニルを少なくとも50質量%含むホモ又はコポリマーを意味する。

#### 【0007】

このプラスチックを溶解する事のできる溶剤は、溶解されるプラスチックの溶解度パラメーターに近い溶解度パラメーター（"Properties of Polymers", D.W. Van Krevelen, 1990 Edition, pp. 200-202,及び"Polymer Handbook", J.Brandrup and E.H. Immergut, Editors, Second Edition, p. IV-337 to IV-359に記載の定義値及び実験値）を有する液体から選ばれるのが好ましい。このプラスチックの非溶剤は、溶解されるプラスチック材料の溶解度パラメーターとかなり相違する溶解度パラメーターを有する様に選択されるのが好ましい。勿論、溶剤及び非溶剤は純粋な物質及び物質の混合物を意味するものである。

10

溶解は、一般的に、少なくとも大気圧下で、更に特定すれば少なくとも1.5 barで起こる。この圧力は、10 bar、好ましくは5 barを超えない事が好ましい。

溶解温度は、一般的に、少なくとも75、更に特定すれば100である。一般的には、125、更に特定すれば110を超えない。

更に、溶剤及び/又は非溶剤の爆発又は劣化の危険を避けるためには不活性雰囲気中で、例えば、窒素中で操作する事が有利であることが分る。

20

溶剤へのプラスチックの溶解は、一般的に、温度及び圧力を調節するのに適当な装置を備えた容器又は溶解タンク中で行われる。

#### 【0008】

プラスチックの溶解後又は溶解中であってその沈殿前に、添加剤は、溶解タンク中に存在する溶液に添加される。本発明では、「添加剤」という用語は、元のプラスチック中には存在しない、又は、必要以下の量で存在する有機又は無機化学化合物を意味する。無機添加剤の例としては、無機顔料、カーボンブラック、金属粉末、様々なタイプのナノ粒子が挙げられる。有機添加剤の例としては、有機顔料、安定剤、オリゴマーが挙げられる。本発明は、特に、非重合性有機及び/又は無機添加剤の導入に良く適合する。

本発明の添加剤は、液体又は固体であっても良い。これらの添加剤は溶液に可溶であっても不溶であっても良いが、適当な手段で、主に適当な攪拌によって均質な分散体又は溶液が得られる事が好ましい。これは、公知の装置、例えば、機械的攪拌機、ガス注入等によって用意されても良い。溶解及び/又は溶剤中の微細な懸濁の方法及び沈殿条件は、最終生成物の均質性を高める為にそれぞれの場合で適合される。

30

沈殿によって得られるコンパウンド（又はポリマーベースの混合物）の添加剤含有量は添加剤の性質に依存する。例えば、固体添加剤、特に、カーボンブラック及び顔料の場合、この含有量は、一般的に、0.1~95質量%（ポリマーコンパウンド+添加剤の合計質量当り）、更に特定すれば0.5~75質量%である。この添加剤が可塑剤である時は、その含有量は、一般的に、1~95質量%、更に特定すれば10~80質量%（ポリマーコンパウンド+添加剤の合計質量当り）である。

40

#### 【0009】

添加剤が顔料である時は、着色強度を最適にする為には、溶剤中への顔料の導入と分散を調節して、前記分散の経時的安定性を高めることが必須である。驚くべきことに、本発明者は、本発明方法において、或種の顔料（特に、有機顔料）の分散は、このタイプの添加剤が溶剤媒体中で凝集する傾向を有する事が知られているにも拘らず、経時的に理想且つ安定的である事を見出した。従って、本発明方法は、非常に高品質の濃縮顔料分散体の製造を可能とする。

一旦プラスチックが溶解され、添加剤が溶液中に存在すると、溶解されたプラスチックと添加剤は、溶解されたプラスチックの完全な沈殿を行うのに十分な非溶剤の量を溶解タンクに添加する事によって沈殿させられる。この沈殿は、プラスチックの沈殿を促進する

50

為に、非溶剤を液体及び気体状で注入する（即ち、液相と気相が一度に、同時に又は順番に注入される）事によって行われる。注入される非溶剤は、悪影響なしに、低濃度の溶剤を含んでも良い。これは、以下で説明される様に、この方法の可能な次の工程が、特別の精製無しに再使用されても良い非溶剤の関連源を特に与える事のできるその範囲にとって有利である。

本発明方法では、沈殿されたプラスチックは、公知の手段（蒸発、遠心分離、濾過等）によって溶剤 / 非溶剤混合物から分離される。

#### 【0010】

本発明方法では、使用される溶剤にとって、非溶剤と相溶性である事（少なくとも或る割合で、そして、これは、その他の割合での二相混合物の形成を排除しない）、及び非溶剤と共沸混合物を形成する事が有利である。その場合、共沸組成物の蒸気の形態で、沈殿媒体の蒸発によって多量の溶剤が除去される。溶剤は、好ましくは、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン及びテトラヒドロフランから選ばれる。非溶剤は、好ましくは水である。11質量%の水と89質量%のMEKを含む共沸混合物を形成する（大気圧で）MEK / 水の組合せを利用するのが好ましい。MEK / 水の組合せは、更に、プラスチックがPVCである時に特によく適合する。

本発明方法の有利な方法によれば、溶剤と相溶性で非溶剤とは非相溶性の相分離剤が、プラスチックの溶剤への溶解中に存在しその溶解を促進する。この事の理由は、反応剤の価格と環境へのそれらの排出により生じ得る不利益を考えた場合、その構成成分のそれぞれが別々に回収できる様に溶剤 / 非溶剤混合物を処理する事が望ましいからである。溶剤 / 非溶剤混合物への或種の相分離剤の添加は、この混合物の分離を促進し、又、当該プラスチックを溶解する為の溶剤リッチ相の能力を増加させる。従って、この方法は、より融通性に富み、エネルギー集約型ではなく、然も費用が掛からない。

#### 【0011】

本発明のこの形式によれば、相分離剤とは、プラスチック用の溶剤 / 非溶剤の混合物の分離を促進する化学化合物と定義される。本発明のこの形式によれば、相分離剤は、更に、溶剤と相溶性であり非溶剤と非相溶性である。従って、この三つの化学化合物の混合物の分離由来の非溶剤リッチ相は実質的に存在せず、この事は、非溶剤が環境中に廃棄できる場合（例えば、非溶剤が水である場合）に有利であり、又、この剤を実質的に含まないプラスチックを得る事を容易にする。相分離剤は、好ましくは、溶解されるプラスチックの溶解度パラメーターと異なる溶解度パラメーターを有する。

本発明方法の一つの特に好ましい形式によれば、溶剤の溶解度パラメーターはプラスチックの溶解度パラメーターと同じで、相分離剤の溶解度パラメーターは、非溶剤の溶解度パラメーターがプラスチックの溶解度パラメーターより高い場合はプラスチックの溶解度パラメーターより低く、非溶剤の溶解度パラメーターがプラスチックの溶解度パラメーターより低い場合はプラスチックの溶解度パラメーターより高い。

使用される溶剤（又は溶剤 / 相分離剤の混合物）の量は、この方法の良好な実施（濾過、等）の妨げとなる、プラスチックの溶解によって生じる粘度増加を防ぐ様に選択されなければならない。幾つかのケースでは（そして、特に、以下に記載される様な分散剤が存在せず及び / 又は可塑剤が存在する場合）、溶解工程中に、プラスチックの量は、溶剤と相分離剤の1リットル当り250gを超えない、特に200g / l、好ましくは100g / lを超えない事が好ましい。その他のケースでは、（そして、特に、適当な分散剤が存在し、及び / 又は可塑剤が存在しない場合）、この含有量は、250g / l以上、更に特定すれば350g / l以上であっても良い。

#### 【0012】

本発明方法がPVCのコンパウンディングに適用される時は、好適に選択される溶剤はMEK（メチルエチルケトン）であり、好適に選択される非溶剤は水であり、好適に選択される相分離剤は、5～7個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素である。相分離剤としてn-ヘキサンを選択する事によって優れた結果が得られた。

沈殿によって得られる粒子の粒径を減少させる為には、分散剤の存在下でこの沈殿を行

10

20

30

40

50

う事が有利である。実際には、プラスチックの溶解中に、好ましくは溶解の開始から溶剤に添加する事が有利である。或いは、この分散剤は、沈殿の為に使用される非溶剤と一緒に同時に（同じ流れで或いは別々に）添加されても良いが、この手順は調節が難しく媒体の均質化の低下につながる。

本発明のこの形式によれば、分散剤は、ベントナイト、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロースエーテル又はエステル、水溶性（コ）ポリマー等の様な界面活性剤である。セルロースエーテルとポリビニルアルコールは良好な結果を与える。本発明のこの形式によれば、分散剤の使用量は、一般的に、プラスチックの質量当り0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、又は0.1質量%以上である。分散剤の含有量は、一般的には、5%以下、更に特定すれば2%以下、又更に好ましくは1%以下である。

10

#### 【0013】

得られる生成物の粒径の低減を可能にするその他の手段は、非溶剤を、溶解したプラスチックを含む溶剤に徐々に添加し、非溶剤の添加中に圧力を徐々に大気圧以下に減少する事である。一般的に、ここで相転換が起こる、即ち、沈殿媒体が、溶剤中の非溶剤の分散体から非溶剤中の溶剤の分散体に変換する。この現象は、溶解されたプラスチックが段段に緻密な粒子の形態になって沈殿するその瞬間からの粘度の急激な低下に伴って起こる。この転換が低下した圧力で起こる様に、この相転換前に生起させることが、上で推奨される（及び、一般的に温度の低下に伴って起こる）圧力低下にとって特に有利である。

本発明のこの有利な形式によれば、相転換中の圧力は、一般的に、0.9 bar以下、更に特定すれば0.8 bar以下、好ましくは0.7 bar以下である。この圧力は、一般的に、0.2 bar以上、更に特定すれば0.4 bar以上である。非溶剤を徐々に添加する間の圧力の低減のその他の利点は、これが、プラスチックの臨界濃度の閾値（それ以上では、媒体は固化する事が観察される）の低減を可能にする点である。従って、同じ量の溶剤でプラスチックの目標量を処理する事が可能であるかも知れない。

20

最後に、粒径の低減を最大にし、塊のない生成物を得る為には、分散剤を使用する事、及び非溶剤を徐々に添加する間に圧力を大気圧以下に減少させる事が有利である。

本発明の一つの好ましい形式によれば、相分離剤と溶剤は、非溶剤の沸点以下の温度で、蒸発により沈殿媒体から実質的に除去される。この除去は、特に、沸点が非溶剤の沸点未満で、及び/又は非溶剤との共沸混合物を与える物質を選択する事によって可能となる。

30

#### 【0014】

或る場合では、溶剤と相分離剤を含む蒸気は、又、非溶剤のかなりの画分を含む。従って、この蒸気は、プラスチックの溶解の為に再使用前に、凝縮と分離と、次いで非溶剤リッチ相の除去を受ける。この再使用は、プラスチックのリサイクル方法が非連続（又はバッチ）方法である場合は、その後の工程中に、或いは、方法が連続的であればその方法自身の不可分の一部で行われても良い。この分離から得られる非溶剤リッチ相は、又、上述の様に、プラスチックの沈殿中に再使用されても良い。

本発明方法の顕著な利点は、従って、廃棄物を発生させる事無しに閉回路で操作する事ができ、溶剤と相分離剤を含む相と非溶剤を含む相の両方が、この方法において再循環でき且つ再使用できる点である。

40

本発明方法のその他の有利な形式によれば、溶剤と相分離剤とを含む蒸気は、簡単に凝縮されて、前以っての分離無しに、プラスチックの溶解の為に再使用される。これは、これらの蒸気が僅かな非溶剤を含む場合、及び/又は二相（相分離剤の全てを実質的に含む溶剤リッチの相（相分離剤は溶剤と相溶性であり非溶剤とは非相溶性であるので）と、非溶剤リッチ相）を含む二相平衡で機能する事が可能である場合に有利である。相分離剤の濃度の正確な選択（良好な溶解度パラメータを得るのに必要とされる）は、溶剤リッチ相に、プラスチックの選択的溶解を確実にする可能性を与える。非溶剤リッチ相はこの溶解を妨害しない。これは、エネルギー集約型で費用の掛かる分離工程を省くので、この方法における顕著なコスト削減である。

#### 【0015】

50

溶剤（時に、相分離剤）を含む蒸気の回収、凝縮、次の工程での溶解の為のこれらの画分又はその全体の画分の再循環の回路で進行するバッチ方法を選択する事が有利である。良好な結果は、MEKと溶剤と相分離剤としてのn-ヘキサンで得られた。最適な相分離剤は、溶解工程或いは蒸気の凝縮後の最初のバッチの間に添加される。二番目のアプローチが良好な結果を与えた。凝縮された蒸気の（画分の）再循環前に、必要であれば相分離剤を使用してこれらを分離し、非溶剤リッチ相を除去する事が有利である。或いは、適当な量の相分離剤が使用されるのであれば、凝縮された蒸気の全体を再循環する事が可能である。何故ならば、ここでの溶解媒体は非溶剤のかなりの量を含み、相分離剤の量は、プラスチック材料の溶解に当って非溶剤の悪影響を相殺するのに充分でなければならないからである。或種の化学化合物、例えば、MEK（溶剤としての）、水（非溶剤としての）及びn-ヘキサン（相分離剤としての）では、二相の形成が溶解中に観察される。この場合、媒体の全水分含有量は、一般的に、少なくとも5質量%であるから、受容可能な温度範囲でPVCを溶解する事のできるMEKリッチ相を得る為には、ヘキサン含有量も少なくとも5質量%（媒体の残部がMEKから成ると考えて）を選択する事が望ましい。水の含有量は15%を超えない事が好ましく、ヘキサン含有量は30%の限度まで許される。

10

本発明方法は、又、適当な反応剤で溶液を処理する事によってプラスチック中の或種の不純物（例えば、触媒残さ）の中和を可能とする（例えば、PVCの場合では消石灰で、イオン性種の中和が可能）。

#### 【0016】

本発明方法は、更に、微細で粒の揃った粒径を持つ生成物を用意する利点を有する。PVCの特殊なケースでは、或種の用途、例えば、回転成形又はスラッシュ成形で使用できる微細で丸い粒子を与える事ができる。従って、本発明は、又、800 $\mu$ m未満、好ましくは500 $\mu$ m未満、更に特定すれば400 $\mu$ m未満であって一般的には100 $\mu$ m、更に特定すれば150 $\mu$ mを超える平均直径（d）を有し、粒子の少なくとも80%が、 $d - 0.4d \sim d + 0.4d$ 、更に特定すれば、 $d - 0.3d \sim d + 0.3d$ の直径を有する様な粒度分布を持つ、上述の方法で得る事のできる、実質的に球形の粒子から成る、プラスチック、特にPVCをベースとした混合物を用意する。驚くべきことに、更に、PVCの場合、この生成物は、加工処理中に、何らの加熱老化（例えば、押出機を通じた結果として）に掛けられること無しに、予めゲル化された生成物と同様の挙動を示す事が分かった。従って、粉末から始める用途（例えば、スラッシュ成形）に使用する事ができ、従来のコンパウンディング（押出機での）由来のペレットでの場合の様に、適当な方法（例えば、微分化）によって粉末に変換する必要がない。

20

30

本発明を使用して得る事のできる、特に高水準の分散体を考えれば、それは、顔料濃縮物の製造の為に特に十分適合される。例えば、PVCの場合、押出機での従来のコンパウンディングで得られる最大含有量をベースとして、3以上のファクターによって顔料の含有量を増加する事が可能であり、これは、少量の顔料濃縮物を使用して着色される組成物のコストの顕著な削減を可能とする。本発明方法は、更に、最終製品の熱安定性及びその色の変化の原因でもある加熱処理に生成物及び顔料を掛けること無しに極めて均質な顔料濃縮物を与えることができる。

#### 【0017】

又、本発明は、改善された誘電性機能特性を有する一次絶縁用コンパウンドの製造に良く適合される。プラスチック中のカーボンブラックの分散は非常に均質で、同じ含有量のカーボンブラックに対しては、押出機での従来のコンパウンディングのそれよりも10倍大きい体積抵抗率のPVCコンパウンドを可能とする。

40

最後に、本発明は、多様な樹脂、即ち、同じタイプであって異なる性質（分子量、モノマー含有量、等）の樹脂混合物の製造に良く適合される。以下の実施例は、本発明の非限定的例示を用意するものである。

#### 【実施例】

#### 【0018】

実施例1及び比較例2：顔料濃縮物の製造

50

**実施例 1 : 本発明によるコンパウンディング**

S O L V I N S 271 S P P V C ( K 値 71 ) をベースとしたコンパウンド 200 g を、約 5 リットルの有効容量を持つジャケット付き反応器に、攪拌しながら ( 250 r p m で回転する螺旋状攪拌機で )、75 で 300 g の M E K 中に導入した。使用された組成は、C a / Z n 安定剤 ( ステアリン酸カルシウム 1 質量 % とステアリン酸亜鉛 0.5 質量 % ) と D O P ( ジオクチルフタレート、可塑剤、31 質量 % ) をベースとしている。

イルガライトレッド 4 B P 顔料 ( チバガイギー社製 ) ( カルシウムモノアゾ塩 ) 16 g を溶液に添加し、液を、1 時間攪拌しながら ( 上記と同じ条件で ) 75 に保持した。

可溶性の化学化合物の完全な溶解後に、攪拌速度を 1000 r p m まで増加し、2.5 k g の蒸気を 40 分間導入して溶剤を蒸発させ、P V C コンパウンドを沈殿させた。溶剤は再使用の為に凝縮によって回収された。P V C コンパウンド生成物を水中に懸濁させ、125  $\mu$  m の金属フィルターで濾過し、次いで、真空下で ( 0.2 b a r )、80 で 5 時間オープン乾燥した。沈殿した P V C コンパウンド粉末は、次いで、使用前に 1 m m 篩で篩分けられた。その粒径は次の通りであった：平均直径 ( d ) が 290  $\mu$  m、10 % ( 百分率 ) が 218  $\mu$  m、そして 90 % ( 百分率 ) が 346  $\mu$  m、従って、粒子の 80 % が d - 0.24 d と d + 0.19 d の直径を有する。

**【0019】**

0.05 質量 % の最終顔料濃度を得る為に ( 即ち、マスターバッチ 1 部を 160 部の樹脂に利用する )、顔料化されていないコンパウンドと混合して使用されるこの生成物は、圧縮比 2.5、加工温度 160 及び吐出量 5 k g / h で行われた T H O R E T 押出機 ( 単軸スクリュウ直径 ( D ) 30 m m、L / D = 20 の長さ ( L ) ) でのテストの間、顔料分散に対して良好な結果を与えた。

**比較例 2 : 従来コンパウンディング**

同じ成分を使用した従来コンパウンディング方法 ( 混合、押出し、ペレット化及び微分化 ) では、沈着と顔料の凝集の問題で、イルガライトレッド顔料の 5 % 濃度を超えることが不可能であった。T H O R E T テストでは、従って、実施例 1 のものと同じ結果を得る為には、樹脂 99 部に対してマスターバッチ 1 部に戻る事が必要であった。

**【0020】****実施例 3 : 別の顔料での本発明のコンパウンディングと従来コンパウンディング****別の顔料でのコンパウンディング**

テストは実施例 1 と同じで、イルガライトイエロー N 6 P ( チバガイギー社製 ) ( カルシウムモノアゾ塩 ) の 40 質量 % の含有量で繰返し行った ( 即ち、実施例 1 と同じ組成の P V C コンパウンド 200 g に対して出発材料 130 g )。

得られた生成物は、0.05 質量 % の最終顔料濃度 ( 即ち、800 部の樹脂に対して 1 部のマスターバッチ ) を与える為の T H O R E T テストで、顔料化されていない P V C コンパウンドとの混合物で使用される時に良好な結果を与えた。

従来方法では、同じ顔料含有量のコンパウンドを得る事は不可能であり ( 顔料が 25 質量 % を超える時の分散及び顔料分布に関して得られる生成物の質の悪さ )、従って、T H O R E T テストで同じ生成物を得る為には、500 部の樹脂に対して 1 部のマスターバッチを使用する事が必要であった。

**【0021】****実施例 4 及び比較例 5 : 一次絶縁用コンパウンドの製造****実施例 4 : 本発明のコンパウンディング**

バージン P V C ( K 値 70 )	150 g
D O P	60 g
三塩基性硫酸鉛	6 g
C a C O <sub>3</sub>	65 g
ステアリン酸カルシウム	2 g
カーボンブラック	4.2 g

10

20

30

40

50

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  10 g  
を、攪拌しながら（実施例 1 と同じ条件：250 rpmでの螺旋回転）、75 で3000 gのMEKに添加した。

液は、1時間攪拌しながら（常に同じ条件で）この温度で保持された。

可溶性化学的化合物の完全な溶解後に、攪拌を1000 rpmまで増加し、2.5 kgの蒸気を40分間導入して溶剤を蒸発させ、PVCコンパウンドを沈殿させた。溶剤は再使用の為に凝縮によって回収された。PVCコンパウンド生成物を水中に懸濁させ、125  $\mu\text{m}$ の金属フィルターで濾過し、次いで、真空下で（200 g）、80 で5時間オープン乾燥した。沈殿したPVCコンパウンド粉末は、次いで、使用前に1 mm篩で篩分けられた。

#### 【0022】

比較例 5：従来のコンパウンディング

バージンPVC（K値 70）	150 g
DOP	60 g
三塩基性硫酸鉛	6 g
$\text{CaCO}_3$	65 g
ステアリン酸カルシウム	2 g
カーボンブラック	4.2 g
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	10 g

を、ジャケット付き高速ミキサーに導入した。

添加剤とPVCの混合は、粉末の温度上昇を観察しながら高速（1500 rpm）で行った。粉末の温度が115 に達したら、ミキサーを低速度（750 rpm）に落とし、ジャケット冷却を開始した。粉末の温度が30 に達したら、攪拌を停止し、生成物を開放型ニーダー（そのシリンダーは170 の温度に調節されている）に移した。シリンダーの回転速度は30 rpmに保持され、使用された摩擦率は1.1であった。

均質な混合物が得られたら、クロノメーターを作動させ、生成物を再度5分間混練した。その間、材料は、良好な均質化を確実にする為にシリンダーから定期的に引き剥がされた。

得られた生成物は、金属板の助けを借りて周囲温度まで冷却され、次いで、ダイに掛けて、数mmの寸法のペレットとした。

#### 【0023】

試験片の製造

実施例 4 と 5（比較例）で得られた生成物の誘電特性を評価する為に、次の手順で、厚さ2 mmのブランクの形状に生成物を加圧した。

1. 材料を、金型との接触を単に維持しながら3分間180 に加熱し、
2. 3分間、高圧（15 bar）で操作し（圧力水準は、生成物の流動の関数として調節され、必要であれば、7 barまで低減される）、
3. 6分間冷却する。

得られたコンパウンドの誘電特性

上述の様にして製造されたブランクについての体積抵抗率を、CENELEC HD 2 1（11-1997）で測定した。

試験片を調製する前に、それらを石油エーテルで脱脂した。

電極はアルミニウムシートで構成され、接着剤はワセリンであった。

テストは、24 で電圧100 Vを使用して行われた。

得られた結果は、

本発明のPVCコンパウンド	2100 Mohm · km
従来の方法で得られたコンパウンド	240 Mohm · km

であった。

10

20

30

40

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. EP 03/00697
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08J3/21		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 504 341 A (GROW CHEMICAL CORP) 22 March 1978 (1978-03-22) claims 1,4,9 examples 1-3	1-6,9
Y	WO 01 70865 A (VANDENHENDE BERNARD ; SOLVAY (BE); DUMONT JEAN PHILIPPE (BE)) 27 September 2001 (2001-09-27) claims 1-12 page 4, line 26 - line 34 page 7, line 2 - line 6 -/--	1-6,9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
17 April 2003		06/05/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Hallemesch, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/00697

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 6800 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1968-95427P XP002215409 &amp; JP 42 022698 B (NIPPON ZEON KK), 1968 abstract</p> <p>-----</p>	7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int national Application No PCT/EP 03/00697
---

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1504341	A	22-03-1978	AU 7991475 A	14-10-1976
			CA 1053086 A1	24-04-1979
			DE 2515768 A1	20-11-1975
			IT 1035260 B	20-10-1979
			JP 50143855 A	19-11-1975
			US 4112214 A	05-09-1978
WO 0170865	A	27-09-2001	FR 2806731 A1	28-09-2001
			AU 6209901 A	03-10-2001
			WO 0170865 A1	27-09-2001
			EP 1268628 A1	02-01-2003
JP 42022698	B		NONE	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN, GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ファシオー エリック

ベルギー ベー1120 ブリュッセル アヴニュー ド ヴェルサイユ 236

(72)発明者 デュモン ジャン フィリップ

ベルギー ベー1120 ブリュッセル アヴニュー デ クロワ ド ギューレ 319/6

(72)発明者 ルセティック ルカ

イタリア イ-44100 フェラーレ ヴィア エ ファロルフィ 4

Fターム(参考) 4F070 AA22 AC42 AC43 AE02 AE03 AE04 AE28 CA11 CB05 CB11

DA24 DB01 DC11 FA04 FB06