

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5015371号
(P5015371)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 51/04 (2006.01)	CO8L 51/04
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00
CO8J 3/12 (2006.01)	CO8J 3/12 CEYZ
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20 Z

請求項の数 16 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2000-392402 (P2000-392402)	(73) 特許権者	590002035
(22) 出願日	平成12年12月25日(2000.12.25)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公開番号	特開2001-181453 (P2001-181453A)		ROHM AND HAAS COMPANY
(43) 公開日	平成13年7月3日(2001.7.3)		アメリカ合衆国 19106-2399
審査請求日	平成19年12月12日(2007.12.12)		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 ウェスト 100
(31) 優先権主張番号	60/171991	(74) 代理人	110000589
(32) 優先日	平成11年12月23日(1999.12.23)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(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】 プラスチック添加剤組成物、その製造方法およびブレンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラスチック添加剤粉末組成物であって、該組成物が

(a) 100nm ~ 500nmの光子相関スペクトロスコピーによる平均粒径を有する耐衝撃性改良剤粒子50 ~ 98重量部、

ここで前記耐衝撃性改良剤粒子は、

(i) 80 ~ 100重量部の少なくとも1種のゴム状ポリマー、および、

(ii) 0 ~ 20重量部の少なくとも1種の硬質ポリマー

を有し、前記ゴム状ポリマーおよび硬質ポリマーの全重量部は100に等しく、且つ前記硬質ポリマーが存在する場合に、前記硬質ポリマーは、前記ゴム状ポリマーに対して外側に配置されたシェル様のモルホロジーを有する；

(b) 第1の加工助剤粒子より多く48重量部まで、

ここで前記第1の加工助剤粒子は、20nm ~ 500nmの光子相関スペクトロスコピーによる平均粒径を有し、かつ前記第1の加工助剤粒子は硬質ポリマーを有し、前記第1の加工助剤粒子中の前記硬質ポリマーは少なくとも50の示差走査熱量計によるガラス転移温度を有し、前記第1の加工助剤粒子中の前記硬質ポリマーは、1,000,000 ~ 6,000,000g / モルの重量平均分子量を有する；および

(c) 第2の加工助剤粒子2 ~ 50重量部、

ここで、前記第2の加工助剤粒子は、20nm ~ 500nmの光子相関スペクトロスコピーによる平均粒径を有し、かつ前記第2の加工助剤粒子は硬質ポリマーを有し、前記第

2の加工助剤粒子中の前記硬質ポリマーは少なくとも50の示差走査熱量計によるガラス転移温度を有し、前記第2の加工助剤粒子中の前記硬質ポリマーは、1,000,000~6,000,000g/モルの重量平均分子量を有する；

を含み、

該第2の加工助剤粒子の組成は、該第1の加工助剤粒子の組成と同じかまたは異なり、
該耐衝撃性改良剤粒子、該第1の加工助剤粒子および該第2の加工助剤粒子の全重量部は100に等しい組成物であり、並びに、

該組成物が、
前記耐衝撃性改良剤粒子および第1の加工助剤粒子を含む第1の水性粒子分散物を形成すること；

10

前記第1の水性粒子分散物を凝固させて、凝固スラリーを形成させること；
前記凝固スラリーのスラリー粒子の上で、第2の水性粒子分散物の粒子を凝固すること、ここで該第2の水性粒子分散物は、前記第2の加工助剤粒子2~50重量部を含む；
を含むプロセスにより形成される、前記組成物。

【請求項2】

耐衝撃性改良剤粒子を82~93重量部含む請求項1記載の組成物。

【請求項3】

耐衝撃性改良剤粒子が、

少なくとも1種のゴム状コアポリマー80~96重量部、および
少なくとも1種の硬質シェルポリマー4~20重量部

20

を含む請求項1記載の組成物。

【請求項4】

請求項1記載のプラスチック添加剤粉末組成物であって、

(a) 前記耐衝撃性改良剤粒子82~93重量部；

(b) 前記第1の加工助剤粒子5~10重量部；および

(c) 前記第2の加工助剤粒子2~8重量部

を含む組成物。

【請求項5】

請求項1記載のプラスチック添加剤粉末を製造する方法であって、該方法が

(a) (i) 前記耐衝撃性改良剤粒子50~98重量部；および

30

(ii) 前記第1の加工助剤粒子0より多く48重量部まで

を含む前記第1の水性粒子分散物を製造し；

(b) 第1の水性粒子分散物を凝固させて、凝固スラリーを形成させ；

(c) 第2の水性粒子分散物を凝固スラリーに添加し、

該第2の水性粒子分散物は、前記第2の加工助剤粒子2~50重量部を含み；さらに

(d) 凝固スラリーを5重量%未満の水分含量まで乾燥して、自由に流動する粉末を形成する工程

を含む前記方法。

【請求項6】

第1の水性分散物が、

耐衝撃性改良剤粒子80~95重量部、および

第1の加工助剤粒子3~18重量部

を含む請求項5記載の方法。

40

【請求項7】

工程(b)の凝固スラリーを、0~45の範囲の温度で形成する請求項5記載の方法

。

【請求項8】

工程(c)の後の凝固スラリーが、150~400ミクロンの範囲の平均スラリー粒径および3.0未満の粒径分布スパンを有する請求項5記載の方法。

【請求項9】

50

(A) 熱可塑性樹脂、ならびに

(B) 請求項 1 のプラスチック添加剤粉末組成物を含む熱可塑性樹脂ブレンドであって、該(A) : (B)の重量比が1 : 99 ~ 99 : 1の範囲にある熱可塑性樹脂ブレンド。

【請求項 10】

熱可塑性樹脂を改質する方法であって、

(I) (A) 熱可塑性樹脂、ならびに

(B) 請求項 1 のプラスチック添加剤粉末組成物を熔融ブレンドすることを含み、該(A) : (B)の重量比が1 : 99 ~ 99 : 1の範囲にある方法。

【請求項 11】

前記(b)の量が3 ~ 18重量部である、請求項 1 記載の組成物。

10

【請求項 12】

前記(b)の量が3 ~ 18重量部である、請求項 5 記載の方法。

【請求項 13】

前記ゴム状ポリマーの量が88 ~ 96重量部である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 14】

前記熱可塑性樹脂がポリ(塩化ビニル)または塩素化ポリ(塩化ビニル)を含む、請求項 9 記載のブレンド。

【請求項 15】

前記熱可塑性樹脂がポリ(塩化ビニル)または塩素化ポリ(塩化ビニル)を含む、請求項 10 記載の方法。

20

【請求項 16】

前記ゴム状ポリマーの量が88 ~ 96重量部である、請求項 11 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、プラスチック添加剤粉末組成物、その製造方法、それを含む熱可塑性樹脂ブレンド、および熱可塑性樹脂の耐衝撃特性を改善し、成形加工性を向上させる方法に関する。これらの組成物および方法は、熱可塑性樹脂、特にポリ塩化ビニルに優れた衝撃強度と成形加工性の組合せを与える優れた粉末流れ特性を有するプラスチック添加剤粉末を提供する。

【0002】

熱可塑性樹脂は通常、その成形加工性および/または特性を変えるために種々の添加剤を必要とする。プラスチックのためのそのような添加剤の例としては、色を変えるための染料および顔料；加工中、高温使用中および/または長期間の屋外暴露中の分解および着色を減らすための熱安定剤および酸化防止剤；コストを下げ、および/または剛性を増加させるための充填剤；成形加工性を改善し、かつ機械表面への粘着を減らすための滑剤；プラスチック部品における静電気の蓄積を減らすための静電防止剤；可塑性および可撓性を増加させるための可塑剤；衝撃強度を改善して部分破壊を減らすための耐衝撃性改良剤(IM)；ならびに、樹脂の成形加工性を最適化し、加工効率を高めるためのレオロジー特性を調節するための高分子加工助剤(「加工助剤」、「PA」)が挙げられる。

30

【0003】

熱可塑性樹脂ブレンドの製造中およびプラスチック部品の製作中に、通常種々の添加剤が、別々の、粉末にされた成分、ペレット化された成分または液体成分として熱可塑性樹脂に添加される。熱可塑性ブレンド配合物は、一般に、1つのものが、種々の物性を有する多くの物質を取り扱うことを必要とするので、これらのブレンドの製造は、コストがかかり、複雑である(一般に、プラスチックのための種々の添加剤についての議論のためには、「プラスチック添加剤および変性剤ハンドブック(Plastics Additives and Modifiers Handbook)」、J.エデンバウム(Edenbaum)編、ファンノストランドレイン(Van Nostrand Rein)、1992年参照)。

40

【0004】

50

したがって、コストを下げるだけでなく、完全に配合された熱可塑性樹脂ブレンドを製造することの複雑さを減らすプラスチック添加剤の組成物を得ることが望ましい。完全に配合された熱可塑性樹脂ブレンドの物理的使用特性ならびに成形加工性にさらに改善を与えるプラスチック添加剤の組成物を得ることがまた望ましい。

【 0 0 0 5 】

熱可塑性樹脂のための耐衝撃性改良剤は、典型的には50 ~ 1000 nmの範囲の直径を有するゴム含有粒子であり、これは熱可塑性樹脂中に分散される。慣用的には、これらの耐衝撃性改良剤は、少なくとも1種の硬質ポリマーシェルに取り囲まれた少なくとも1種のゴム状ポリマー粒子を含み、乳化重合技術を用いて製造される。ゴム状ポリマー部分は、熱可塑性マトリックス樹脂が物理的衝撃を吸収し、割れの発生を防止し、かつプラスチック部分での割れの広がりを防止することを可能にし、その結果、破壊を減らし、衝撃強度を高めると思われる。高い衝撃効率のためには、耐衝撃性改良剤の平均粒径は一般に、100 nmより大きいものであるべきである。そのようなゴム状ポリマーは慣用的には、25より下のガラス転移温度(Tg)を与えるエチレン性不飽和モノマーから誘導される単位に基づく。ゴム状ポリマーを与えるモノマーの例としては、ブタジエン、イソプレン、C₁ ~ C₈アルキルアクリレート、アルファ-オレフィン、エチレン性不飽和シロキサンおよびエーテルならびにそれらの混合物のコポリマーが挙げられる。

10

【 0 0 0 6 】

ポリマー粒子は粘着性で、乾燥粉末として分離可能でない傾向があるので、容易に取り扱われる乾燥粉末として耐衝撃性改良剤を製造するために、典型的には、硬質ポリマーシェルが、それぞれのゴム状の「コア」粒子の外側に添加される。耐衝撃性改良剤の硬質ポリマーシェルは、通常は、コンパウンディング中に耐衝撃性改良剤(IM)が容易に熱可塑性樹脂中へ分散するように、熱可塑性樹脂と相溶性であるように選ばれる。硬質ポリマーシェルは、通常、ビニル芳香族(例えばスチレン)、メタクリル(例えばメチルメタクリレート)およびアクリロニトリルモノマーから誘導される。しばしば、グラフト結合剤(graft linking agent)が、ゴム状ポリマーかまたは硬質ポリマーに添加されてシェルのコアへの付着強度を増加させる。

20

【 0 0 0 7 】

一般に、IMのゴムの重量分率が増加すると、熱可塑性配合物において必要とされるIMの量が減少する。熱可塑性樹脂配合物における耐衝撃性改良剤の量は、樹脂のタイプおよび用途と共に変わるが、一般に100部の熱可塑性樹脂に基づいて(phr)3 ~ 30部である。「有効な」耐衝撃性改良剤の製造においては、したがって、IMにおけるゴム状コアの重量分率は典型的には最大にされる。しかしながら、ゴム状コアの分率が高すぎると、硬質シェルポリマーがゴム状コアを完全に覆うことができず、よって乏しい粉末特性および分散性をもたらすことが知られている。使用するモノマーに依存して、粉末にされた耐衝撃性改良剤における最大のコア：シェル重量比は慣用的には約88 : 12であった。したがって、良好な粉末特性を有し、慣用の装置を用いて容易に熱可塑性樹脂中に分散する、プラスチックのための耐衝撃性改良剤において、ゴムの重量分率を増加させることが望ましい。

30

【 0 0 0 8 】

熱可塑性樹脂のための加工助剤は典型的には、エチレン性不飽和モノマー、例えばビニル芳香族、(メタ)アクリロニトリルおよび/またはC₁ ~ C₄アルキルメタクリレートモノマーから重合される単位を含むポリマーおよびコポリマーである。加工助剤は典型的には乳化重合技術を用いて製造されて、少なくとも50,000 ~ 5,000,000 g/molより大きい範囲の分子量および25より上のTgを有する、20 ~ 500 nmの平均粒径の硬質ポリマー粒子の分散物を生じる。加工助剤粒子分散物は典型的には乾燥され、分離されて、自由に流動する(free-flowing)粉末を形成し、粉末粒子は50 ~ 500ミクロンの平均粒径を有する。このPA粉末は次に、熱可塑性樹脂配合物に添加される。

40

【 0 0 0 9 】

50

熱可塑性樹脂配合物において使用されるPAの量は、樹脂のタイプおよび用途と共に変化するが、一般に1~15phrである。加工助剤は通常、熱可塑性樹脂と相溶性である。例えば、メチルメタクリレート(MMA)モノマーを用いて製造され、1,000,000g/molより大きい分子量を有するポリマーおよびコポリマーに基づく加工助剤は通常PVC樹脂配合物に添加されて、PVC樹脂の素早い溶解(溶融)を促進し、よって加工効率を増加させる。加工助剤はまた、熱可塑性樹脂の溶融強度を増加させるのに有用であり、これは、あるタイプのプロセスの適用中、例えば溶融熱可塑性樹脂ブレンド配合物の発泡中および熱成形中に重要である。

【0010】

米国特許第5,442,012号は、カプセルに包まれたプラスチック添加剤を開示し、これは、PVCおよび熱可塑性マトリックスポリマーの耐衝撃特性および加工特性を改良するための、耐衝撃性改良剤および流動性改良(加工助剤)粒子の両方を含む。耐衝撃性改良剤および加工助剤粒子の両方が、乳化重合により100nm未満の粒径で別々に製造され、70より上の温度で共ミクロ塊状化され(c o - m i c r o - a g g l o m e r a t e d)、次いで最終的シェルポリマーによりカプセルで包まれる。カプセルで包むシェルポリマーは、容認できる流れ特性を有する耐衝撃性改良剤の分離を可能にするが、その存在は、カプセルに包まれたプラスチック添加剤中の耐衝撃性改良剤および加工助剤成分の濃度および有効性を低下させる。さらに、耐衝撃性改良剤粒子が100nmより下の粒径を有していなければならないので、これらのプラスチック添加剤によって与えられる衝撃性改良効率は制限される。その結果、PVCにおいてこれらのカプセルに包まれたプラスチック添加剤粉末を使用すると、同じ量の、別々になった耐衝撃性改良剤および加工助剤を用いた場合と比べて同様の、しかし改善されていない衝撃強度および加工特性を与える。

【0011】

本発明者らは、米国特許第5,442,012号の欠点を克服する新しいプラスチック添加剤粉末およびこれらの粉末を製造する方法を見出した。本発明者らは、カプセルで包むシェルを必要とせず、IMおよびPAの平均粒径が100nm未満の直径であることを必要とせずに、高ゴム分率のIMの機能とPAの機能とを合わせた新しいプラスチック添加剤粉末組成物を見出した。本発明のプラスチック添加剤はさらに、PVC配合物において、同じ量の、別々になった耐衝撃性改良剤および加工助剤を用いた場合に比べて改善された衝撃強度および加工特性を提供する。向上した衝撃強度は、IMの88重量%を超えるゴム含量を有するIM粒子を含むプラスチック添加剤粉末を提供することにより得られ、一方、優れた粉末特性および加工助剤の機能は、これらの高ゴム含量IM粒子をPA粒子と共に凝固させる方法によって提供される。その結果、本発明のプラスチック添加剤は、熱可塑性樹脂配合者に、(1)2つ(IMとPAの両方)ではなく1つの粉末状添加剤を取り扱うことにおける使用の容易さ；(2)使用されるべき全プラスチック添加剤の量を少なくすることによる削減されたコスト；および(3)粉末状耐衝撃性改良剤が88%より多いゴムを含むので、改良された耐衝撃性を提供する。

【0012】

本発明のプラスチック添加剤粉末組成物は、IM粒子ならびに第1および第2のPAポリマー粒子を有する粉末粒子として提供される。熱可塑性樹脂、例えばPVC中にブレンドされるときには、IMポリマー粒子が衝撃強度を増加させ、PAポリマー粒子が加工効率および溶融強度を改善する。予期しないことには、本発明者らは、本発明の特定の組成物によって達成される耐衝撃特性および成形加工特性が、別々になったIMおよびPA粉末を用いた場合より有効であり、および/または性能の改善を与えることを見出した。PA粒子はまた、自由に流動する粉末として88%より大きいゴム重量分率を有する高ゴム含量IMポリマー粒子の製造に影響を及ぼすように機能する。さらに、PA粒子はまた、そのような高ゴム含量の柔軟なポリマー粒子の熱可塑性樹脂中への分散能を増大させるように機能する。

【0013】

本発明の第1の態様においては、熱可塑性樹脂において耐衝撃性改良特性と加工特性の組合せを与えるプラスチック添加剤粉末組成物が提供され、該組成物は、

- (a) 100 nmより大きい平均粒径を有する耐衝撃性改良剤粒子50～98重量部；
- (b) 第1の加工助剤粒子0～48重量部；および
- (c) 第2の加工助剤粒子2～50重量部

を含み、

該第2の加工助剤粒子の組成は、該第1の加工助剤粒子の組成と同じかまたは異なり、該耐衝撃性改良剤粒子、該第1の加工助剤粒子および該第2の加工助剤粒子の全重量部は100に等しい。

【0014】

本発明の第2の態様においては、熱可塑性樹脂において耐衝撃性改良特性と加工特性の組合せを与えるプラスチック添加剤粉末組成物が提供され、この組成物は、

(a) 100 nmより大きい平均粒径を有する耐衝撃性改良剤粒子であって、少なくとも1種のゴム状ポリマー89～94重量部、および少なくとも1種の硬質ポリマー6～11重量部を含む耐衝撃性改良剤粒子82～93重量部；

(b) 100 nmより大きい平均粒径を有する第1の加工助剤粒子であって、1,000,000 g / モルより大きい分子量を有する第1の加工助剤粒子5～10重量部；ならびに

(c) 100 nmより大きい平均粒径を有する第2の加工助剤粒子であって、1,000,000 g / モルより大きい分子量を有する第2の加工助剤粒子2～8重量部

を含み、

該第2の加工助剤粒子の組成は、第1の加工助剤粒子の組成と同じかまたは異なり、該耐衝撃性改良剤粒子、該第1の加工助剤粒子および該第2の加工助剤粒子の全重量部は100に等しい。

【0015】

本発明の第3の態様においては、熱可塑性樹脂において耐衝撃性改良特性と加工特性の組合せを与えるプラスチック添加剤粉末を製造する方法が提供され、この方法は、

(a) (i) 100 nmより大きい平均粒径を有する耐衝撃性改良剤粒子50～98重量部、および

(ii) 第1の加工助剤粒子0～48重量部

を含む第1の水性粒子分散物を製造すること；

(b) 第1の水性粒子分散物を凝固させて、凝固スラリー (coagulated slurry) を形成すること；

(c) 第2の水性粒子分散物を該凝固スラリーに添加し、

該第2の水性粒子分散物は2～50重量部の第2の加工助剤粒子を含み、

該第2の加工助剤粒子の組成は、該第1の加工助剤粒子の組成と同じかまたは異なり、

該耐衝撃性改良剤粒子、該第1の加工助剤粒子および該第2の加工助剤粒子の全重量部は100に等しく；ならびに

(d) 凝固スラリーを5重量%未満の水分含量まで乾燥して、自由に流動する粉末を形成する工程を含む。

【0016】

本発明の第4の態様においては、熱可塑性樹脂において耐衝撃性改良特性と加工特性の組合せを与えるプラスチック添加剤粉末を製造する方法が提供され、この方法は、

(a) (i) 100 nmより大きい平均粒径を有する耐衝撃性改良剤粒子50～98重量部、および

(ii) 第1の加工助剤粒子0～48重量部

を含む第1の水性粒子分散物を製造すること；

(b) 該第1の水性粒子分散物を凝固させて、凝固スラリーを形成すること；

(c) 該凝固スラリーを乾燥させて、湿潤ケーキ (wet cake) を形成すること；

(d) 第2の水性粒子分散物を該湿潤ケーキに添加し、該第2の水性粒子分散物は、第2

10

20

30

40

50

の加工助剤粒子 2 ~ 50 重量部を含み、該第 2 の加工助剤粒子の組成は、第 1 の加工助剤粒子の組成と同じかまたは異なり、さらに耐衝撃性改良剤粒子、該第 1 の加工助剤粒子および該第 2 の加工助剤粒子の全重量部は 100 に等しいこと；ならびに

(e) 該湿潤ケーキを 5 重量%未満の水分含量まで乾燥して、自由に流動する粉末を形成すること

からなる工程を含む。

【0017】

本発明の第 5 の態様においては、(A) 熱可塑性樹脂および (B) 本発明の第 1 の態様に従うプラスチック添加剤粉末組成物を含み、(A) : (B) の重量比が 1 : 99 ~ 99 : 1 の範囲にある熱可塑性樹脂ブレンドが提供される。

10

本発明の第 6 の態様においては、(I) 本発明の第 4 の態様の熱可塑性樹脂ブレンドを溶融ブレンドすることを含む、熱可塑性樹脂の改質方法が提供される。

本明細書においては、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル(メタ)アクリレートという語は、アルキルエステルが 1 ~ 12 個の炭素原子を有する、メタクリル酸またはアクリル酸のアルキルエステルを含む化合物の種類をいう。

【0018】

本明細書においては、(メタ)アクリロニトリルという語は、アクリロニトリルおよびメタアクリロニトリル化合物をいう。

本明細書においては、「部」という語は、重量部をいう。

20

本明細書においては、「平均粒径」という語は、ポリマー粒子の平均直径をいう。

本明細書に開示されたすべての範囲は、上限値および下限値を含み、組み合わせることができる。

【0019】

本明細書においては、以下の略語を使用する：ALMA = アリルメタクリレート；BA = ブチルアクリレート；BMA = ブチルメタクリレート；EA = エチルアクリレート；IM = 耐衝撃性改良剤；MMA = メチルメタクリレート； N_2 = 窒素；PA = 加工助剤；PD = 粒子分散物；p.s. = 粒径；SFS = ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート；SLS = ナトリウムラウリルサルフェート；SPS = ナトリウムパーサルフェート；tBHP = t-ブチルヒドロパーオキシド；DALMA = ジアリルマレエート；DIW = 脱イオン水；DSC = 示差走査熱量計；GPC = ゲルパーミエーションクロマトグラフィー；Mw = 重量平均分子量。

30

【0020】

本発明のプラスチック添加剤粉末組成物は、熱可塑性樹脂において耐衝撃性の改良と加工特性の組合せを提供する。本発明の組成物は、50 ~ 98 重量部、好ましくは 75 ~ 96 重量部、最も好ましくは 82 ~ 93 重量部の IM 粒子；0 ~ 48 重量部、好ましくは 3 ~ 18 重量部、最も好ましくは 5 ~ 10 重量部の第 1 の PA 粒子；および 2 ~ 50 重量部、好ましくは 2 ~ 18 重量部、最も好ましくは 2 ~ 8 重量部の第 2 の PA 粒子を含む。本発明においては、第 2 の PA 粒子は、第 1 の PA 粒子と同じであるか、または異なる。本発明のプラスチック添加剤においては、IM 粒子、第 1 の PA 粒子および第 2 の PA 粒子の全重量部は 100 に等しい。

40

【0021】

本発明の IM 粒子は、80 ~ 100 重量部、好ましくは 88 ~ 96 重量部、最も好ましくは 89 ~ 94 重量部の少なくとも 1 種のゴム状ポリマー、および 0 ~ 20 重量部、好ましくは 4 ~ 12 重量部、最も好ましくは 6 ~ 11 重量部の少なくとも 1 種の硬質ポリマーを含む。ゴム状ポリマーおよび硬質ポリマーの全重量部は 100 に等しい。

IM 粒子は、コア/シェル乳化重合の技術に従って容易に製造されて、100 nm 以上、好ましくは 100 ~ 500 nm の範囲、より好ましくは 100 ~ 300 nm の範囲の平均粒径を有する 1 種以上の IM 粒子を提供する。アクリル系のコア/シェル耐衝撃性改良剤は、米国特許第 3,859,389 号および第 5,612,413 号の教示に従って容易

50

に製造される。

【0022】

IM粒子のゴム状ポリマーは好ましくは、球状コア粒子の形態であるが、IMがゴム状領域を有することが可能である。ゴム状ポリマーは、1種以上のエチレン性不飽和モノマーから誘導される重合単位を含み、少なくとも1種のゴム状ポリマーのガラス転移温度は25未満、好ましくは0未満、最も好ましくは-40未満である。そのようなゴム状ポリマーは、耐衝撃性改良剤において公知の1種以上のエチレン性不飽和モノマー（例えばアルキルアクリレート、1,3-ジエン、酢酸ビニル、シロキサン、アルファ-オレフィンおよびそれらの混合物）から誘導される重合単位から製造することができる。

【0023】

IM粒子においては、費用および効力の理由のために、コアポリマーにおける $C_1 \sim C_{12}$ アルキル(メタ)アクリレートはBAであるのが好ましい。そのようなコアポリマーとしては、BAのホモポリマー、BAと他のアクリレート、例えばエチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等とのコポリマー、BAと高屈折率を有するモノマー、例えばスチレン等とのコポリマー、BAと(メタ)アクリロニトリル等とのコポリマーが挙げられる。IM粒子のコアポリマーの分子量は、連鎖移動剤、例えばアルキルメルカプタンの使用によって調節できる。

【0024】

最良の耐衝撃特性のためには、ゴム状ポリマー、特にアクリレートモノマー、例えばBAまたは2-エチルヘキシルアクリレートから形成される場合には、硬質ポリマーに対してゴム状架橋剤および/またはグラフト結合剤として機能するために、少なくとも1種の多不飽和モノマー、例えばALMA、アリルアクリレート、DALMA、ジアリルフマレート、ジビニルベンゼン、ポリオールジ-もしくはトリアクリレートエステルまたはポリオールジ-もしくはトリメタクリレートエステル等の少なくとも1種から誘導された単位0.1~5重量部をさらに含む。

IMの硬質ポリマーの少なくとも1種は、好ましくはシェル様のモルホロジーを有し、最も好ましくはゴム状ポリマーに対して外側に配置され、かつグラフトしたシェル様のモルホロジーを有する少なくとも1つの領域からなる。IM粒子が、0.01~5重量%の1種以上の多エチレン性不飽和単位をさらに含み、それで少なくとも1種の硬質ポリマーの少なくとも80重量%がゴム状ポリマーにグラフトするのが好ましい。

【0025】

IMは、ゴム状ポリマーと硬質ポリマー領域との間、またはその外側に追加のシェルを含むことができる。そのような追加のシェルが存在する場合には、それは、第1のコア/シェルポリマーの他の必要条件が合う限り、屈折率の改善のために、特定のモノマー、例えばスチレンからさらに誘導されることができる。

第1および第2のPA粒子は、乳化重合の技術（例えば米国特許第3,833,686号）に従って製造されて、20~500nmの範囲、好ましくは70~300nmの範囲、最も好ましくは100~300nmの範囲の平均粒径を有する1種以上のPA粒子を提供することができる。第1のPA粒子および第2のPA粒子としてはそれぞれ、1段、2段および/または多段のポリマー粒子ならびにコア/シェルポリマー粒子を挙げることができる。

【0026】

第1および第2のPA粒子はそれぞれ、1種以上のエチレン性不飽和モノマーから誘導される重合単位からなる。好ましいモノマーとしては、ビニル芳香族、ブタジエン、 $C_1 \sim C_8$ アルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリルおよびそれらの混合物から選択されるものを含む。加工助剤が、50重量部まで、好ましくは25重量部までの、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル(メタ)アクリレートの1種以上、スチレン、(メタ)アクリロニトリルおよびそれらの混合物と共重合された、少なくとも50重量部、好ましくは75重量部のメチルメタクリレートを含むのが特に好ましい。

【0027】

10

20

30

40

50

本発明においては、第1および第2の加工助剤は、少なくとも25、好ましくは少なくとも50の、DSCにより測定したガラス転移温度を有する「硬質」ポリマーを有する。各PAの「硬質」ポリマーのMwは、好ましくは100,000g/molより大きく、より好ましくは1,000,000g/molより大きい。ある種の熱可塑性配合物用途、例えばPVCフォームにおいては、PAの分子量は4,000,000g/molより大きいのが望ましい。2段または多段のコア/シェルポリマー粒子の場合には、外側またはシェルポリマーがそのような「硬質」ポリマーであるのが好ましい。

【0028】

第1および第2の加工助剤の「硬質」ポリマーはまた、特に粒子が1段のポリマー粒子として製造されるときには、スチレン、メチルメタクリレート、BA、エチルアクリレート等のようなモノマーのホモポリマーまたはコポリマーから形成することができる。加工助剤ポリマーが架橋剤を含まないのが好ましいが、ポリマーは、2個以上の二重結合を含む多官能性モノマー、例えばALMA、アリルアクリレート、DALMA、ジアリルフマレート、ジビニルベンゼン、ポリオールジ-もしくはトリアクリレートエステルまたはポリオールのジ-もしくはトリメタクリレートエステル等の少なくとも1つの約0.1~約5%から誘導された1つ以上の単位を含むことができる。

【0029】

プラスチック添加剤が多くの熱可塑性マトリックス樹脂、例えばPVCと良好な相溶性を有するためには、IMと第1および第2の加工助剤との両方の硬質ポリマー領域(例えばシェル)が、多数の、MMAから誘導された単位を含むのが好ましい。IMの硬質ポリマー領域が90重量%より多いMMA単位を含み、第1および第2の加工助剤の硬質ポリマー領域が90重量%未満のMMA単位を含むのがさらに好ましい。たとえば、IMの硬質ポリマー領域は、メチルメタクリレートのホモポリマーまたは、メチルメタクリレートと、約50%まで、好ましくは約20%までの少なくとも1種のコモノマー例えばエチルアクリレート、BA、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリル等とのコポリマーを含むことができる。

【0030】

乳化重合技術で公知の種々の界面活性剤を、本発明で使用する粒子分散物を製造するのに使用できる。界面活性剤としては、長鎖アルキルスルホン酸のアルカリ金属またはアンモニウム塩、長鎖アルキルサルフェート、芳香族スルホネートの誘導體、エトキシ化アリール(allyaryl)ホスフェート、脂肪酸が挙げられるが、これらに限定されない。例としては、ナトリウムラウリルサルフェート、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ラウリル(エトキシ)サルフェートおよびスルホネート、ラウリル(ポリエトキシ)サルフェートおよびスルホネート、アルカール(ポリエトキシ)サルフェートおよびスルホネート等が挙げられる。

【0031】

IM粒子ならびに第1および第2のPA粒子はそれぞれ、粒子分散物として提供される。本発明の方法のためにそのような粒子分散物を製造する方法は、乳化重合技術で公知の、ラテックス乳化重合技術によって最良に得られる。好ましいIM分散物ならびに第1および第2のPAの分散物は、先に記載した。

本発明のプラスチック添加剤粉末を製造する方法においては、第1工程は、第1の水性粒子分散物を製造することを含む。第1の水性粒子分散物は、50~98重量部、好ましくは80~95重量部、最も好ましくは85~90重量部のIM粒子および0~48重量部、好ましくは3~18重量部、最も好ましくは5~10重量部の第1のPA粒子を合わせるか、混合するか、またはブレンドすることによって製造される。

【0032】

第1の水性粒子分散物は、2~70%、好ましくは5~60%、最も好ましくは10~50%の範囲のパーセント固形分重量分率を有する。これらのパーセント固形分重量分率範囲は、それぞれ所望の固形分重量分率を有するか、または合わせたときに所望の重量分率を有する、IMおよび第1のPA粒子分散物をブレンドすることによって達成することが

10

20

30

40

50

できる。したがって、各IMおよびPA粒子分散物の固形分重量分率は2～70%、好ましくは5～60%、最も好ましくは10～50%の範囲にある。さらに、IMおよび第1のPAポリマー分散物は、特に高いパーセント固形分重量分率で製造され、次いで希釈されて、好ましい、より低いパーセント固形分重量分率を達成することができる。第1の水性粒子分散物を希釈して、次の凝固工程のために好ましいより低いパーセント固形分重量分率を達成することがまた可能である。第1の水性粒子分散物はまた、5重量部までの、流動助剤(flow aid)ポリマー粒子の分散物、例えば米国特許第4,463,131号に記載されたものを含むことができる。

【0033】

第1の水性粒子分散物は次に凝固されて、凝固スラリーを形成する。凝固工程は、当分野で公知の種々の凝固方法、例えば無機酸の塩、例えば塩化ナトリウム、酢酸マグネシウム、次亜リン酸カルシウムの水性溶液を用いた水性電解質(塩)凝固によって行うことができる。電解質溶液が2価カチオンを含む塩、例えば塩化カルシウム(CaCl_2)を用いて製造されるのが好ましい。水溶性または部分的に水溶性の溶媒、例えばメタノール等を用いる凝固(「メタノール凝固」)がまた可能である。水性電解質溶液が、0.1～2.0重量%、好ましくは0.2～1.0重量%の濃度を有する、該水性電解質凝固を用いて、第1の水性粒子分散物を凝固させるのが好ましい。凝固温度が高すぎると、乏しい分散を引き起こすことになる、過剰に大きい粒子をもたらすので、凝固温度を調節することがまた重要である。それに対して、温度が低すぎると、広い粒径範囲および過剰の粉塵をもたらす過剰に小さい粒子が得られる。凝固温度は、ラテックス組成、粒径、乳化剤のタイプおよびpHと共に変化する。例えば、第1の水性粒子分散物が、88%より多いゴムを有するアクリルベースのIMポリマー粒子を含むときには、凝固温度は0～45の範囲、好ましくは0～20の範囲である。それに対して、第1の水性粒子分散物が88%未満のゴムを有するアクリルベースのIMポリマー粒子を含むときには、凝固温度は85の高さであることができるが、好ましくは70未満である。得られる凝固スラリーは、1～60%、好ましくは5～40%、最も好ましくは5～20%の範囲のパーセント固形分重量分率を有するべきである。

【0034】

第2の水性粒子分散物を次に、凝固スラリーに加える。第2のPA粒子の組成は、先に記載してあり、第1のPA粒子の組成とは異なる組成であることができるが、組成が同じであるのが好ましい。第2の水性粒子分散物は、2～50重量部、好ましくは2～18重量部、最も好ましくは2～8重量部の第2のPA粒子を凝固スラリーに添加する。凝固スラリーに添加される第2の水性粒子分散物の量は、IM粒子、第1のPA粒子および第2のPA粒子の全重量部が100に等しいことを与えることによって決定される。

第2の水性粒子分散物は、2～70%、好ましくは5～60%、最も好ましくは10～50%の範囲のパーセント固形分重量分率を有するべきである。これらのパーセント固形分重量分率範囲は、乳化重合により所望のパーセント固形分重量分率を有する第2のPA粒子分散物を製造することによって達成することができる。第2の水性粒子分散物を希釈して、好ましい、より低いパーセント固形分濃度を達成することがまた可能である。

【0035】

本発明においては、第2のPA粒子が凝固スラリーに添加されたときに、続いて、凝固スラリー粒子の上で凝固するのが望ましい。幾らかの第2のPA粒子はまた、凝固スラリー粒子の間で、別々に、凝固することができるが、これは、最終的なプラスチック添加剤粉末における粉塵を避けるために最小にされるべきである。IMおよび第1のPA粒子の凝固スラリー上でのこの第2のPA粒子の次の凝固は、凝固スラリーの温度および電解質濃度によって調節される。電解質濃度は、0.1～2.0%、好ましくは0.2～1.0%、最も好ましくは0.4～0.6%の範囲であるべきである。IMのゴム含量が88%を越えるときには、第2の水性粒子分散物の温度は、凝固スラリーに添加されたとき、得られる混合物が0～45の範囲、好ましくは0～20の範囲の温度を有するように調節されなければならない。IMゴム含量が88%以下のときには、より高い凝固温度を使用

10

20

30

40

50

することができる。

【0036】

第2のPA粒子添加後、第2のPA粒子が、得られる凝固スラリーにおいて完全に凝固したことを確実にするのが望ましい。これは、次に、5～40%、好ましくは10～40%、最も好ましくは20～40%の範囲の濃度を有する追加の電解質を添加することによって行うことができる。乾燥工程の直前のプロセスにおいて加えられる過剰量の水を最小にするのが望ましいので、より高い濃度の電解質溶液が好ましい。

第2のPA粒子添加後、得られる凝固スラリーが、乾燥された後に良好な圧縮特性を有する自由に流れる粉末を形成することを確実にするのが望ましい。これは、得られる凝固スラリーを、乾燥前に、少なくとも85℃、好ましくは少なくとも95℃の温度に加熱することによって行うことができる。

10

【0037】

記載された方法に従って第2の水性粒子分散物を添加する工程後、得られる凝固スラリーは、1～60%、好ましくは5～40%、最も好ましくは5～20%の範囲のパーセント固形分重量分率を有するべきである。得られる凝固スラリーは、150～400ミクロン、好ましくは200～300ミクロン、最も好ましくは200～250ミクロンの範囲の平均スラリー粒径を有する。非常に小さい粒子からの粉塵の存在、および熱可塑性樹脂中に不十分に分散する望ましくない大きいスラリー粒子の存在を避けるために、スラリーの粒径分布が狭いのがまた望ましい。粒径分布範囲(「スパン(span)」)は、次のように定義される：

20

【0038】

$$\text{スパン} = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

式中、 d_x は、粒径分布における粒子の直径であって、該直径以下の直径の粒子が、体積に基づいて、すべての粒子のX%以下である場合の粒径を言う。本発明のプラスチック添加剤の、得られた凝固スラリーは、3.0未満、好ましくは2.0未満、最も好ましくは1.5未満のスパンを有する。当分野で公知の種々の方法、例えばふるいを介して望ましくない大きいスラリー粒子を分別することがまた可能である。

【0039】

得られた凝固スラリーは5重量%未満の水分含量に乾燥されて、自由に流動する粉末を形成する。粒子スラリーを乾燥する種々の方法は、当業者には公知であり、ケミカルエンジニアーズハンドブック(Chemical Engineer's Handbook)、第5版、ペリーアンドチルトン(Perry and Chilton)編、1973(固液粒子分散物の乾燥に関する)に記載されている。好ましい乾燥方法としては、流動床乾燥機、ロータリー乾燥機、スプレー乾燥機、連続式またはバッチ式トレード乾燥機、フラッシュ乾燥機および空気輸送(pneumatic conveying)乾燥機が挙げられる。乾燥工程中、例えばスラリー粒子の温度を、個々のIMならびに/または第1および第2のPAポリマー粒子の硬質ポリマー成分(例えば外側のシェル)のTgより下に保持することによって、スラリー粒子が粒子間で融合しないように、乾燥温度を調節するのが重要である。乾燥温度が高すぎると、個々のポリマー粒子が、粉末粒子中で互いに融合することがあり、これは、熱可塑性マトリックスへの次の分散を妨害し得る。自由に流動する低粉塵のプラスチック添加剤粉末は、水分含量が5%未満、好ましくは3%未満、最も好ましくは1%未満のときに達成される。

30

40

【0040】

得られる凝固スラリーの形成後に、乾燥工程を行うのが好ましいが、第2の水性粒子分散物を凝固スラリーへ添加する工程と、得られた凝固スラリーを乾燥する工程とを同時に行うことがまた可能である。これは、全体的に効率的なプロセス経済を提供するという目的のためには望ましい。

乾燥工程は、1工程または多工程で進めることができる。多工程の乾燥は、得られる凝固スラリーから十分な量の水を除去して湿潤ケーキを形成する(湿潤ケーキは好ましくは60重量%未満の水分含量を有する)ために使用することができる。この場合、次の乾燥の

50

前にまず湿潤ケーキを形成することができ、ここでは、粉末生成物へと最終的に乾燥する前に、追加のプラスチック添加剤成分が湿潤ケーキに添加される。湿潤ケーキは、当分野で公知の方法に従い、例えば減圧ろ過ベルト、遠心機、ブフナーロート等を用いたスラリーのろ過によって製造することができる。

【0041】

本発明の方法の幾つかの他の実施態様がまた可能である。1つの変形は、凝固スラリーを50重量%未満の水分含量まで乾燥して湿潤ケーキを形成し、その次に、またはそれと同時に第2の水性粒子分散物を湿潤ケーキに添加した後、上記したようにして、自由に流動する低粉塵のプラスチック添加剤粉末へと乾燥することを含む。

本発明の別の変形は、粉末または水性形態で1種以上の他の公知のプラスチック添加剤組成物を添加することを含む。これらの添加剤は、最終的な凝固工程または湿潤ケーキの形成後に、標準の装置（例えば高速ミキサー、ブレンダー、ニーダー、押出機、流動乾燥床等）を用いて組成物にブレンドすることができる。熱可塑性配合物に典型的にブレンドされる他の成分、例えば滑剤、熱安定剤、蠟、染料、顔料、充填剤等はそれぞれ、水性溶液、液体、粉末またはペレットの形態を有することができ、またこの混合装置を用いて、本発明に含まれることができる。

【0042】

本発明のプラスチック添加剤粉末は、熱可塑性樹脂ブレンドの製造を含む種々の方法において使用されることができる。本発明の熱可塑性樹脂ブレンドは、熱可塑性樹脂および本発明のプラスチック添加剤粉末を含み、ここで添加剤対樹脂の重量比は1：99～99：1の範囲にある。これらのブレンドは、プラスチック加工技術において公知の溶融ブレンド法によって容易に製造される。例えば、本発明のプラスチック添加剤粉末は、熱可塑性樹脂粉末またはペレットとブレンドされ、そして押出機を用いて溶融加工処理されることができる。

本発明の熱可塑性樹脂ブレンドは、添加剤対樹脂の重量比が3：97～30：70の範囲にあるときに、耐衝撃性改良熱可塑性樹脂として特に有用である。本発明の熱可塑性樹脂ブレンドはまた、本発明のプラスチック添加剤粉末の濃縮されたペレットを製造するために、より多量の本発明のプラスチック添加剤粉末とブレンドすることができる。

【0043】

本発明の熱可塑性樹脂ブレンドはまた、慣用のプラスチック加工装置を用いて、ブレンド、押し出しおよびペレット化の工程によってペレットへと形成されることができる。そのようなペレットは、本発明のプラスチック添加剤粉末および1種以上の熱可塑性樹脂を、添加剤対樹脂の重量比10：90～80：20の範囲で、容易に含むことができる。

本発明の熱可塑性樹脂ブレンドは多くの用途を有し、そのような用途としては、圧延シート、熱成形シート、射出成形品、ブロー成形品、押出成形品等が挙げられる。プラスチック添加剤の成分モノマーが、屈折率を熱可塑性樹脂に注意深く合わせるようなやり方で添加されるときには、得られるポリマーは透明性を必要とする用途において有用である。

【0044】

本発明のプラスチック添加剤は好ましくは、ポリ（塩化ビニル）（PVC）および塩素化PVC（CPVC）にブレンドされて、衝撃強度および加工性を改善する。本発明のプラスチック添加剤は、PVCのサイディング（siding）、窓用型材および、PVC製品の効率的な加工処理、衝撃強度および耐候性が必要とされる他の屋外建築用製品（building product）の製造のために特に有用である。プラスチック添加剤は、第1および第2の加工助剤が5～20重量部の範囲でプラスチック添加剤中に存在するときにPVCのサイディングを製造するのに有用であり、プラスチック添加剤は、PVC配合物中に4～20phrの範囲で存在する。

本発明のプラスチック添加剤粉末はまた、第1および第2の加工助剤が25～50重量部の範囲でプラスチック添加剤粉末中に存在するときにPVCフォームを製造するのに有用であると思われる。

【0045】

10

20

30

40

50

プラスチック添加剤は、PVC以外の多くの熱可塑性樹脂中にブレンドすることができ、そのような熱可塑性樹脂としては、アルキル(メタ)アクリレート、ビニル芳香族(例えばスチレン)および/または(メタ)アクリロニトリルのポリマーおよびコポリマー、芳香族ポリエステル、例えばポリ(エチレンテレフタレート)またはポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタールならびにポリオレフィンに基づく熱可塑性樹脂が挙げられる。プラスチック添加剤は、これらの熱可塑性樹脂の1種以上の種々のブレンドおよびアロイと混合することができる。そのようなブレンドの有用性は種々多様であるが、例えばアプライアンスまたはコンピュータのための装置パネル(equipment panel)およびハウジング、ならびに自動車部品、例えばドアパネルおよびバンパーが挙げられる。

10

【0046】

【実施例】

以下に記載される粒子分散物の製造においては、平均粒径(直径)は、ブルックハイブインストゥルメンツ BI-90(Brookhaven Instruments BI-90)を用いた光子相関分光鏡(photo correlation spectroscopy)にて測定した。

【0047】

粒子分散物A(PD-A)

94%ゴムコアの耐衝撃性改良剤ポリマー分散物の製造

以下の成分を反応器に加え、不活性なN₂環境下で55℃に加熱した：1346.42gの水、パラニトロソフェノール0.25%溶液19.56g、酒石酸1.44%溶液16.99g、およびSLS28%溶液2.19g。55℃で、134.99gのBA、28%SLS0.85g、0.95gのALMAおよび34.85gの水を含むモノマー混合物を反応器に添加した後、直ちに0.22gのtBHP、1.31gのSFSおよび24.99gの水を添加した。反応器中の最初のモノマー混合物を反応させ、ピーク温度に15分間保持し、次いで53℃に冷却した。32.65gの水、20%SLS4.06g、107.90gのBAおよび0.76gのALMAを含む第2のモノマー混合物を反応器に加えた後、0.17gのtBHPを加えた。反応後、混合物を15分間ピーク温度に保持し、次いで53℃に冷却した。146.92gの水、28%SLS18.29g、485.59gのBAおよび3.42gのALMAを含む第3のモノマー混合物を反応器に加えた後、0.78gのtBHPを加えた。混合物を反応させ、15分間ピーク温度に保持し、次いで57℃に冷却した。146.92gの水、18.29gのSLS、485.59gのBA、3.42gのALMA、13.08gのDALMAおよび10gの水を含む第4のモノマー混合物を反応器に加えた後、0.78gのtBHPを加えた。混合物を反応させ、3分間ピーク温度に保持した後、0.2gのtBHP、0.14gのSFSおよび8.33gの水を加えた。混合物を一定温度に1時間保持した後、53℃に冷却した。2.97gの28%SFS、20gの水、83.36gのMMAおよび0.25gのnDDMの混合物を調製した後、150gの追加の水と一緒に反応器に添加した。混合物を10分間攪拌した後、0.18gのSFSおよび15gの水を添加し、次いでさらに3分間攪拌した。0.18gのSPSおよび15gの水を反応器に加え、混合物を反応させた。混合物がピーク温度に達した後、0.08gのSFSを10gの水と一緒に添加し、次いで0.08gのSPSおよび10gの追加の水を加えた。混合物を一定温度に1時間保持した後、室温に冷却した。得られた混合物は、平均粒径130nmを有し、94%のゴムコアおよび6%の外側硬質相を有するコアシェルIMポリマー粒子のPDであった。

20

30

40

【0048】

PD-B

88%ゴムコアの耐衝撃性改良剤ポリマー分散物の製造

この粒子分散物は、MMAモノマー混合物が28%SFS5.94g、40gの水、166.72gのMMAおよび0.50gのnDDMを含み、150gの追加の水と一緒に

50

次に反応器に添加され、かつ10分間攪拌後、0.24gのSFSおよび15gの水を添加し、次いでさらに3分間攪拌した後、0.24gのSPSおよび15gの水を反応器に添加し、混合物を反応させたこと以外は、PD-Aについての手順に従って作られた。残りの工程は、PD-Aについての工程と同じであった。得られた混合物は、平均粒径130nmを有し、88%のゴムのコアおよび12%の外側硬質相を有するコアシェルポリマー粒子の分散物であった。分散物の一部を、分離したIMとして使用できる粉末まで乾燥した。

【0049】

加工助剤分散物：PD-C

2段ポリマーPA粒子の分散物を、米国特許第3,833,686号の実施例1に記載された方法に従って製造したが、以下の変更があった：第1段の組成は60% MMAおよび40% EAであり；第2段の組成はMMAであり；第1段：第2段の重量比は1：3であり；平均粒径は250nmであり；粒子分散物の固形分重量分率は54%であった。GPCにより測定したMwは1.2ミリオンg/モルであった。DSCにより測定したポリマー全体のTgは97であった。分散物の一部を粉末まで乾燥し、分離したPAとして使用した。

10

【0050】

流動助剤分散物：PD-D

エラストマーでない(non-elastomeric)硬質の流動助剤(flow aid)ポリマー粒子の分散物を、米国特許第4,463,131号の実施例2に記載された方法に従って製造し、これは以下の特徴を有していた：全体的に均質な組成は、90% MMAおよび10% EAであり；平均粒径は102nmであり；かつ粒子分散物の固形分重量分率は40%であった。

20

【0051】

加工助剤分散物：PD-E

2段ポリマーPA粒子の分散物を、米国特許第3,833,686号に記載された方法に従って製造したが、以下の変更があった：第1段の組成は55% MMA、35% EAおよび10% BMAであり；第2段の組成は88% MMA、6% EAおよび6% BMAであり；第1段：第2段の重量比は1：3であり；平均粒径は170nmであり；かつ粒子分散物の固形分重量分率は48%であった。GPCにより測定したMwは3.2ミリオンg/モルであった。DSCにより測定したポリマー全体のTgは90であった。分散物の一部を粉末まで乾燥し、分離したPAとして使用した。

30

【0052】

加工助剤分散物：PD-F

1段ポリマー加工助剤粒子の分散物を、米国特許第3,833,686号に記載された方法に従って製造したが、以下の変更があった：全体的に均質な組成は、84% MMA、4% BMAおよび12% BAであり；平均粒径は194nmであり；かつ粒子分散物の固形分重量分率は54%であった。GPCにより測定したMwは6.0ミリオンg/モルであった。DSCにより測定したポリマー全体のTgは91であった。分散物の一部を粉末まで乾燥し、分離したPAとして使用した。

40

【0053】

加工助剤分散物：PD-G

1段ポリマー加工助剤粒子の分散物を、米国特許第3,833,686号に記載された方法に従って製造したが、以下の変更があった：全体的に均質な組成は、88% MMAおよび12% BAであり；平均粒径は130nmであり；かつ粒子分散物の固形分重量分率は38%であった。GPCにより測定したMwは4.5ミリオンg/モルであった。DSCにより測定したポリマー全体のTgは93であった。分散物の一部を粉末まで乾燥し、分離したPAとして使用した。

【0054】

実施例1

50

80.6部のIM(94%ゴム)、7.5部の第1のPA、11.9部の第2のPA
30%固形分量まで希釈した後、4333.33gのPD-A IM分散物を30%固形分
分のPD-C PA分散物405gと混合して、第1の水性粒子分散物を製造した。分散
物の混合物を7 に冷却した。別の容器中で、CaCl₂の0.405%溶液9476.
67gを連続的に攪拌し、7 に冷却した。一様の攪拌を維持しながら、第1の水性分散
物をゆっくりと電解質溶液中に注いで、第1の水性分散物を凝固させて凝固スラリーを形
成した。数分後、さらに30%固形分PD-C(第2の水性分散物)639.68gを凝
固スラリーに添加した。1分遅れた後、次いで631.78gのCaCl₂20%溶液を
、この得られた凝固スラリーに添加した。得られた凝固スラリーを85 に加熱し、この
温度に5分間保持し、そして室温に冷却した。スラリーをろ過し、さらに8000gの水
で洗浄した後、流動床乾燥機を用いて粉末まで乾燥した。

10

【0055】

実施例2

77.1部のIM(88%ゴム)、7.5部の第1のPA、3.5部の流動助剤および1
1.9部の第2のPA
30%固形分量まで希釈した後、4000gのPD-B IM分散物を、30%固形分P
D-C PA分散物391.67g、および30%固形分PD-D 流動助剤分散物18
0gと混合した。分散物の混合物を42 に加熱した。別の容器中で、CaCl₂の0.
405%溶液9143.33gを連続的に攪拌し、42 に加熱した。一様の攪拌を維持
しながら、混合物をゆっくりと電解質溶液を含む容器中に注いだ。数分後、さらに30%
固形分PD-Cを617.18g添加した。1分遅れた後、CaCl₂の20%溶液60
9.56gを混合物に添加した。得られた凝固スラリーを85 に加熱し、この温度に5
分間保持した。実施例1と同様にして、スラリーを冷却し、ろ過し、洗浄し、乾燥した。

20

【0056】

比較例3

88.1部のIM(88%ゴム)、11.9部の流動助剤、第1または第2のPAは有し
ない
30%固形分量まで希釈した後、4492gのPD-B IM分散物を40 に加熱した
。別の容器中で、CaCl₂の0.405%溶液8984gを連続的に攪拌し、40 に
加熱した。一様の攪拌を維持しながら、分散物をゆっくりと電解質溶液を含む容器中に注
いだ。数分後、30%固形分のPD-D流動助剤分散物606.42gを容器に添加して
混合物を作った。1分遅れた後、CaCl₂の20%溶液6598.93gを混合物に添
加した。得られた凝固スラリーを85 に加熱し、この温度に5分間保持した。実施例1
と同様にして、スラリーを冷却し、ろ過し、洗浄し、乾燥した。

30

【0057】

実施例4

実施例1、2および比較例3からの3種の粉末を、圧縮、かさ密度および粉末粒度分布(
powder particle distribution)について評価した。かさ
密度は、100ccのカップ中の粉末のグラム重量を100で割って算出し、密度をg/
ccで与えた。粉末流動性は、ASTM D 1895-96における、ろうと流動試験
(funnel flow test)によって測定した。粉末圧縮は、27ccのバラ
バラの粉末をカップに入れ、3.5kgの重りで3分間タッピングした(tapping
)後、20メッシュのふるい上に置き、30秒間振動させることによって測定した。圧縮
値(パーセント)は、ふるい上に残っている重量を初期重量で割って100%をかけた値
に等しい。平均粒径およびスパンは、コールター LS-130粒子サイジング器具(C
oulter LS-130 particle sizing instrument
) (ベックマン コールター社(Beckman Coulter, Inc.))、ヒュラ
ートン(Fullerton)、カリフォルニア)を用いて測定した。結果を表1に示す
。

40

【0058】

50

【表 1】

表 1：凝固ブレンドの粉末特性

粉末	密度 (g/c c)	ろうと流動 (秒)	圧縮	平均粒径 (ミクロン)	粒径スパン
実施例 1	0.495	12.7	12%	309	1.7
実施例 2	0.575	10.0	14%	306	1.8
比較例 3	0.595	9.6	14%	302	1.8

表 1 の結果は、本発明の 2 種のプラスチック添加剤（実施例 1 および 2）が、IM および流動助剤粒子だけを含む比較例 3 と同様の粉末密度、流動および圧縮特性を有することを示す。

10

【0059】

実施例 5

実施例 1、2 および比較例 3 からの 3 種の粉末試料を、PVC 中での耐衝撃特性について評価した。実施例 1 および 2 の場合には、IM が加工助剤と共に凝固されており、さらに追加の PA 粉末を PVC 配合物に添加しなかった。比較例 3 の場合には、さらに 1 部の乾燥 PD-C PA 粉末（別々に凍結乾燥した後、真空オープン中で乾燥した）を配合物に添加し、それによって、すべての 3 つの PVC 配合物が等量の加工助剤を含んだ。各粉末を PVC マスターバッチ配合物にブレンドして、変性配合物を製造した（表 2）。200 g の各変性配合物を、所定の温度で 2 - ロールミルにて 8 分間加工処理した後、2 分間、高温で、1 MPa の圧力で、次いで 3 分間、高温で、7 MPa の圧力で、次いで冷却しながら 5 分間、7 MPa の圧力をかけることによって 3 mm 厚さのプレートにプレスした。各プレートから、シャルピー試料片（Charpy specimen）を切り出し、0.1 mm 半径でノッチを付けた後、0.1 mm v - ノッチ シャルピー衝撃法（v - notch Charpy Impact method）、ISO R 179 に従って耐衝撃性について試験した。耐衝撃性の結果を表 3 に示す。

20

【0060】

【表 2】

表 2：PVC マスターバッチ配合物

成分、供給源	Phr
PVC K-68	100
2 塩基性亜リン酸鉛	3
中性ステアリン酸鉛	0.3
2 塩基性ステアリン酸鉛	0.7
ステアリン酸カルシウム	0.3
ジカルボン酸エステル	0.4
中性エステル蠟	0.5
AC-307A 高 Mw ポリエチレン蠟（アライド-シグナル（Allied-Signal））	0.05
加工助剤、PARALOID K-175（ローム アンド ハース（Rohm and Haas）、フィラデルフィア、PA）	0.5
CaCO ₃	5
TiO ₂	4
プラスチック添加剤粉末（IM+PA）	変化する

30

40

【0061】

【表 3】

表3：0.1mm v-ノッチ シャルピー耐衝撃性

プラスチック添加剤		追加の加工助剤粉末		ミル/プレス温度でのシャルピー衝撃エネルギー (kJ/m ²)		
例	phr	供給源	phr	185℃	190℃	195℃
実施例1	8	—	—	16.7	13.3	12.1
実施例2	8	—	—	15.4	12.0	10.7
比較例3	6	PD-C	1	13.7	11.0	9.9
比較例3	7	PD-C	1	12.5	11.5	9.3
比較例3	8	PD-C	1	15.9	13.7	12.0

10

表3の結果は、実施例1のプラスチック添加剤を用いて最良の衝撃特性が観察されることを示す。これらの結果はまた、PVCの耐衝撃特性が、実施例2のプラスチック添加剤粉末8phrをPVC配合物にブレンドしたときに、比較例3の耐衝撃性改良剤/流動助剤プラスチック添加剤の7phrをPD-CからのPA粉末1phrと共に別にブレンドするのに比べて改善されることを示す。

【0062】

実施例6

実施例1、2および比較例3のプラスチック添加剤粉末を、2つのパドル (paddle) を備えたブラベンダータイプの混合ボウル (Brabender-type mixing bowl) を用いてPVC加工特性について評価した。62gのPVC配合物 (表2) を110でミキサーに加え、1分間平衡させた後、60rpmの一定のパドル速度で混合しながら、毎分8の速度にて最終温度190まで加熱した。混合物が、PVC溶解に相当するピークトルクに達したときに、トルク値、経過時間および溶解温度を記録した。平衡トルク値は、混合物が、最終設定温度190で10分混合された後に記録された。結果を表4に示す。

20

【0063】

【表4】

表4：混合ボウルでのPVC加工処理の評価

プラスチック添加剤		追加の加工助剤粉末		溶解時間	溶解トルク	溶解温度	平衡トルク
例	phr	供給源	phr	秒	(m-g)	℃	(m-g)
実施例1	8	—	—	500	2228	174	1588
実施例2	8	—	—	467	2383	170	1598
比較例3	6	PD-C	1	478	2364	172	1572
比較例3	7	PD-C	1	475	2370	170	1580
比較例3	8	PD-C	1	445	2511	169	1598

30

表4の結果は、実施例1および2のプラスチック添加剤は、別々にIM粉末 (比較例3) およびPA粉末 (PD-C) を添加した場合に比べて、PVC配合物における同様の加工特性を与えることを示す。

【0064】

実施例7

実施例1、2および比較例3からのプラスチック添加剤粉末を、PVC押し物を製造するときのダイスウェル (die swell) 特性へのそれらの影響について評価した。PVC配合物 (表2) を、45rpmで回転する1段スクリュウおよび0.635cmの直径の垂直キャピラリーダイを備えた実験室規模の1軸押し機を用いて押し出した。3つのバレル帯域およびダイは、170/180/185および190の設定温度にそれぞれ

40

50

プログラムされた。一定状態の出力速度および約180の溶融温度に達した後、押し出し試料を集めた。正確に50.8cm長さの押し出し物を繰り返し集めるように、高温の押し出し物をダイ出口のすぐ下で切断した。等しい長さの棒材間の重量の差は、溶融弾性およびダイ出口での膨張の相対的程度の間接的測定として役立った。各例を2回繰り返し、棒材の重量を平均した。結果を表5に示す。

【0065】

【表5】

表5：PVCにおける凝固ブレンドのダイスエール測定

プラスチック添加剤		追加の加工助剤粉末		押し出した棒材重量、平均値 グラム
供給源	phr	供給源	phr	
実施例1	8	—	—	28.2
実施例1	8	PD-C	1	29.5
実施例1	7.2	—	—	28.2
実施例1	7.2	PD-C	0.1	28.2
実施例2	8	—	—	28.4
比較例3	7	—	—	27.5
比較例3	7	PD-C	1	28.8
比較例3	7	PD-C	2	29.6

表5の結果は、実施例1および2のプラスチック添加剤は、別々にIM粉末（比較例3）およびPA粉末（PD-C）を添加した場合に比べて、同様の低いダイスエールをPVC配合物において与えることを示す。

したがって、表3～5の結果は、8phrの実施例1および2のプラスチック添加剤は、7phrの粉末IMを1phrの従来の粉末加工助剤と共に別々に添加する従来のアプローチに比べて、PVCにおける加工性能を低下させることなく耐衝撃性能を改善したことを示す。この場合、PVCにおけるIMの全PHR重量を増加させずに耐衝撃性能が改善された。

【0066】

表3～5の結果はまた、実施例1および2のプラスチック添加剤が、IMおよびPA粉末の従来のブレンドより、PVC耐衝撃特性および加工性能の改善に有効であることを示す。この場合、PVC配合物におけるプラスチック添加剤の有効性は、10%より多く改善される。

【0067】

実施例8～10：凝固実験

比較例8

87.5部のIM（94%ゴム）、12.5部の第1のPA、第2のPAはなし30%固形分量まで希釈した後、600gのPD-Aを10%固形分のPD-C 257gと混合した。得られた第1の水性分散物を10に冷却した。別の容器中で、CaCl₂の0.405%溶液1200gを連続的に攪拌し、10に冷却した。一様の攪拌を維持しながら、第1の水性分散物をゆっくりと電解質溶液中に注いだ。1分遅れた後、CaCl₂の20%溶液80gを混合物に添加した。得られた凝固スラリーを95に加熱し、この温度に5分間保持した。室温に冷却後、試料をろ過し、さらに500gの水で洗浄し、次いで流動床乾燥機で乾燥した。得られた粉末の特性は表6に示される。

【0068】

実施例9

87.5部のIM（94%ゴム）、第1のPAなし、12.5部の第2のPA PD-CをPD-Aとプレミックスせず、最終的な20%CaCl₂溶液の添加の直前に凝固分散物に添加したこと以外は実施例8に記載したのと同様にして、凝固ブレンドを製造した。得られた粉末の特性は表6に示される。

【0069】

10

20

30

40

50

実施例 10

87.5部のIM(94%ゴム)、第1のPAなし、12.5部の第2のPA PD-CをPD-Aとプレミックスせず、20%CaCl₂溶液を添加した後に凝固分散物に添加したこと以外は実施例9に記載したのと同様にして、凝固ブレンドを製造した。得られた粉末の特性は表6に示される。

実施例 11

実施例8~10で製造した粉末について、圧縮、粉末粒径および分布、ならびにかさ密度を、実施例4に記載したようにして測定した。結果を表6に示す。

【0070】

【表6】

表6：1工程で添加した加工助剤を有するプラスチック添加剤の粉末特性

例	方法	圧縮	密度 (g/cc)	平均粒径 (ミクロン)	粒径スパン
比較例8	両分散物を混合した後凝固	100%	0.38	331	0.9
実施例9	第1の分散物を凝固し、第2の分散物を添加後、凝固	0%	0.45	395	1.7
実施例10	第1の分散物を凝固後第2の分散物を添加	0%	0.52	207	1.8

表6の結果は、第2の水性粒子分散物を、第1の水性粒子分散物の凝固後に混合物に添加したときに、最良の粉末圧縮特性(0%圧縮)が得られることを示す。

【0071】

実施例 12~14

87.5部のIM(94%ゴム)、8.5部の第1のPA、4部の第2のPA：種々のPA

実施例8に記載された方法に従って、94%ゴムのIM分散物(PD-A)を、PA分散物PD-E、PD-FおよびPD-Gと共に5で凝固させた。各実施例において、IMの重量分率は87.5部であり、加工助剤の全重量分率は12.5部であった(表7)。最初の凝固で使用されたCaCl₂濃度は0.6%であり、最初の凝固工程の前に全PAの68%(第1のPAとして8.5部の量)がIM分散物とまず混合されるように、各PA分散物の量を分けた。残りの32%の各PA分散物(第2のPAとして4.0部の量)を、最初の凝固工程後でかつ20%CaCl₂溶液の添加前に加えた。実施例8の記載に従って、スラリーを加熱し、乾燥した。実施例12~14の粉末を、実施例4に記載したようにして粉末特性について分析した。結果を表8に示す。

【0072】

【表7】

表7：実施例12~14の組成

実施例	凝固スラリー				凝固スラリーに添加された第2のPA分散物	
	IM分散物		IMと混合された第1のPA分散物			
	供給源	部	供給源	部	供給源	部
12	PD-A	87.5	PD-E	8.5	PD-E	4.0
13	PD-A	87.5	PD-F	8.5	PD-F	4.0
14	PD-A	87.5	PD-G	8.5	PD-G	4.0

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

【 表 8 】

表 8 : 実施例 1 2 ~ 1 4 の粉末特性

実施例	密度	圧縮	ろうと流動時間	スラリーの平均粒径	スラリーの 粒径スパン
	(g/cc)	%	秒	ミクロン	
1 2	0. 5 4	0	1 1	2 5 0	1. 7
1 3	0. 5 4	0	1 1	2 4 7	2. 1
1 4	0. 5 5	0	1 0	2 6 4	1. 6

10

表 8 の結果は、種々の加工助剤が 9 4 % ゴムの IM と共に凝固されて優れた粉末特性を有するプラスチック添加剤を与えることができることを示す。2 4 0 ~ 2 7 0 ミクロンの範囲のスラリーの平均粒径は、速いろうと流動時間を与える。スラリーの粒径 (p . s .) スパンは、1 . 6 ~ 2 . 1 の範囲であり、これはスラリーの粒径分布が平均 p . s . 付近で狭いことを示す。したがって、これらの粉末は容易に取り扱われ、粉塵がない。

【 0 0 7 4 】

実施例 1 5

実施例 1 2 ~ 1 4 および比較例 3 の粉末を、実施例 6 に記載したようにして、PVC 加工特性への影響について評価した。結果を表 9 に示す。

【 0 0 7 5 】

20

【 表 9 】

表 9 : 変性熱可塑性樹脂の PVC 加工特性 : 従来の粉末ブレンドと比べたプラスチック添加剤

例	配合量	溶融時間	溶融トルク	平衡トルク
	p h r	秒	m-g	m-g
比較例 3	7 p h r を 0. 9 p h r の PD-E 粉末とブレンドした	4 4 8	2 5 7 2	1 5 9 5
実施例 1 2	7. 2	4 4 3	2 5 2 6	1 5 9 7
実施例 1 3	7. 2	4 4 4	2 5 2 7	1 5 7 9
実施例 1 4	7. 2	4 5 4	2 4 3 0	1 5 7 1

30

表 9 の結果は、実施例 1 2、1 3 および 1 4 のプラスチック添加剤が、7 p h r の IM / 流動助剤粉末および 0 . 9 p h r の PA 粉末を含む従来のプラスチック添加剤粉末ブレンドと同様の加工特性を、PVC 中 7 . 2 p h r の濃度で与えることを示す。

【 0 0 7 6 】

実施例 1 6

実施例 1 3 および 1 4 の粉末を、実施例 5 に記載した方法に従って、PVC の耐衝撃特性への影響について評価した。結果を表 1 0 に示す。

【 0 0 7 7 】

40

【 表 1 0 】

表10：凝固プラスチック添加剤を用いて製造したPVC配合物の衝撃特性

凝固プラスチック添加剤		追加の加工助剤粉末		ミル/プレス温度での15℃のシャルピー衝撃エネルギー (kJ/m ²)		
供給源	phr	供給源	phr	180℃	185℃	190℃
比較例3	7	—	—	13.2	10.3	11.1
比較例3	7	PD-F	0.9	13.7	13.9	10.3
比較例3	7	PD-G	0.9	14.1	12.6	10.6
実施例13	7.2	—	—	13.7	12.4	10.9
実施例14	7.2	—	—	13.5	12.8	9.5

10

表10の結果は、実施例13および14のプラスチック添加剤が、7phrのIM/流動助剤粉末および0.9phrのPA粉末を含む従来のプラスチック添加剤粉末ブレンドと同様の加工特性を、PVC中7.2phrの濃度で与えることを示す。

【0078】

実施例17

実施例12～14および比較例3の粉末を、実施例7に記載されているようにして、ダイスエルト特性について評価した。押出機のバレル温度は175/185/190に設定し、ダイ温度は195であった。結果を表11に示す。

【0079】

20

【表11】

表11：凝固プラスチック添加剤によって変性されたPVCのダイスエルト特性

凝固プラスチック添加剤		追加の加工助剤粉末		20インチの押出した棒材の重量
供給源	phr	供給源	phr	グラム
比較例3	7.0	—	—	29.8
比較例3	7.0	PD-E	0.9	33.5
実施例12	7.2	—	—	33.3
実施例13	7.2	—	—	33.9
実施例14	7.2	—	—	33.3

30

表11の結果は、実施例12～14のプラスチック添加剤は、別々に7.0phrのIM粉末(比較例3)およびPD-Eから製造されたPA粉末0.9phrを用いる場合に比べて同様の低いダイスエルトをPVC配合物において与えることを示す。

したがって表7～11の結果は、8phrの実施例12～14のプラスチック添加剤は、0.9～1.0phrの従来の粉末加工助剤と共に7～7.2phrの粉末IMを別々に添加する従来のアプローチに比べて、PVCにおける加工性能を低下させることなく耐衝撃性能を改善することを示す。この場合、PVCにおいて変性剤の全重量を増加せずに(故に、費用を増大させずに)、耐衝撃性能が改善される。

【0080】

40

実施例18

実施例12～14のプラスチック添加剤粉末を、PVCの熔融強度および熔融伸びへの影響について評価した。粉末を実施例5のPVCマスターバッチとブレンドし、バレル設定温度175/185/195およびダイ設定温度195で、50rpmで回転する1軸の実験室規模の押出機を用いて押出した。PVC配合物を、小さい2mm直径のキャピラリー垂直ダイを通して毎分約14gの速度で押出した。ダイを出るポリマー熔融ストランドをレオテンスタイプ(Rheotens-type)の測定装置に供給し、ホットメルトの引張り特性を記録した。結果を表12に示す。

【0081】

【表12】

50

表12：PVCブレンドの溶融引張り特性

凝固プラスチック添加剤		追加の加工助剤粉末		溶融引張り強度	溶融ドロワー比
供給源	phr	供給源	phr	kPA	
比較例3	7.0	—	—	763	13.2
比較例3	7.0	PD-E	0.9	1390	20.0
実施例12	7.2	—	—	1376	19.7
実施例13	7.2	—	—	1792	22.4
実施例14	7.2	—	—	1316	18.7

表12の結果は、比較例3のプラスチック添加剤（IMおよび流動助剤で、加工助剤なし）を含むPVCの溶融特性（溶融引張り強度および溶融ドロワー比）が、比較例3のIMおよびPD-E加工助剤の分離した組合せに比べて低下することを示す。さらに、7.2phrの実施例12、13および14のプラスチック添加剤は、全部で7.9phrの分離したIMおよびPA粉末の場合に比べて同様のPVC溶融特性を与える。

したがって表7～12の結果は、7.2phrの実施例12～14のプラスチック添加剤は、7phrのIMおよび0.9phrのPAを別々に添加する従来のアプローチに比べて同様のPVCにおける耐衝撃特性ならびに加工性能を与えることを示す。したがって本発明のプラスチック添加剤粉末は驚くべきことに、分離したIMおよびPA粉末を用いる従来のアプローチよりも有効である。

【0082】

比較例19

77.1部のIM（96%ゴム）、7.5部の第1のPA、3.5部の流動助剤および11.9部の第2のPA

ゴムのコア比を耐衝撃性改良剤全体の96%まで増やしたこと以外は、PD-Aにおけるようにして、IM分散物を製造した。実施例2の方法により得られた分散物を5～23の種々の温度で凝固させる試みの結果、大量のゴム状粘着性の非流動物質が得られた。

比較例20

77.1部のIM（74nm、94%ゴム）、7.5部の第1のPA、3.5部の流動助剤および11.9部の第2のPA

平均粒径を130nmから74nmに減らしたこと以外は、PD-Aにおけるようにして、IM分散物を製造した。実施例2の方法により得られた分散物を5～23の種々の温度で凝固させる試みの結果、大量のゴム状粘着性の非流動物質が得られた。

【0083】

実施例21

77.1部のIM（245nm、88%ゴム）、7.5部の第1のPA、3.5部の流動助剤および11.9部の第2のPA

平均粒径を130nmから245nmに増やしたこと以外はPD-Bにおけるようにして、IM分散物を製造した。23にて実施例2の方法によってPD-C PA分散物およびPD-D流動助剤分散物を用いて得られた分散物を凝固すると、その結果、自由に流動する粉末が得られた。

実施例22

77.1部のIM（80%ゴム）、7.5部の第1のPA、3.5部の流動助剤および11.9部の第2のPA

ゴムのコアの量を全ポリマーの80%に減らしたこと以外はPD-Bにおけるようにして、コポリマー分散物を製造した。63にて実施例2の方法によって得られた分散物を凝固すると、その結果、自由に流動する粉末が得られた。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100112586
弁理士 橋本 幸治
- (72)発明者 ジェイン・エリザベス・ウェイアー
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 5 2 5 , ホープウェル, フェザーベッド・レーン・1 1 0
- (72)発明者 モリス・クリストファー・ウィルス
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 1 5 2 , フィラデルフィア, ランドン・ストリート・8 3 9
8
- (72)発明者 ロバート・ウィリアム・コイル
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 8 9 7 6 , ウォーリントン, フォーン・レーン・2 6 4 0

審査官 川上 智昭

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 2 4 7 3 1 3 (J P , A)
米国特許第 0 3 8 3 3 6 8 6 (U S , A)
特開平 0 9 - 3 1 6 2 7 9 (J P , A)
特開平 0 7 - 3 0 0 5 4 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L9/00-21/00, C08L27/00, C08L33/00,
C08L51/04, C08L55/00