

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5048194号  
(P5048194)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年7月27日(2012.7.27)

|                                |                    |
|--------------------------------|--------------------|
| (51) Int.Cl.                   | F I                |
| <b>C O 8 L</b> 27/06 (2006.01) | C O 8 L 27/06      |
| <b>C O 8 J</b> 5/00 (2006.01)  | C O 8 J 5/00 C E V |
| <b>C O 8 K</b> 3/26 (2006.01)  | C O 8 K 3/26       |
| <b>E O 6 B</b> 1/26 (2006.01)  | E O 6 B 1/26       |

請求項の数 5 (全 21 頁)

|               |                              |           |                     |
|---------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2001-571819 (P2001-571819) | (73) 特許権者 | 000000941           |
| (86) (22) 出願日 | 平成13年3月30日 (2001.3.30)       |           | 株式会社カネカ             |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2001/002757            |           | 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  |
| (87) 国際公開番号   | W02001/072896                | (74) 代理人  | 100105647           |
| (87) 国際公開日    | 平成13年10月4日 (2001.10.4)       |           | 弁理士 小栗 昌平           |
| 審査請求日         | 平成20年1月29日 (2008.1.29)       | (74) 代理人  | 100105474           |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2000-98519 (P2000-98519)   |           | 弁理士 本多 弘徳           |
| (32) 優先日      | 平成12年3月31日 (2000.3.31)       | (74) 代理人  | 100108589           |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     |           | 弁理士 市川 利光           |
|               |                              | (72) 発明者  | 井口 裕一               |
|               |                              |           | 兵庫県加古川市別府町新野辺1374-2 |
|               |                              |           | 7                   |
|               |                              | (72) 発明者  | 中嶋 伸匡               |
|               |                              |           | 兵庫県明石市山下町1-21       |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 塩化ビニル系樹脂 100重量部、  
 (B) アクリル系架橋ゴム状重合体 (b-1) 70~95重量部の存在下にビニル系単量体 (b-2) 5~30重量部 (ここで、(b-1)と(b-2)とを合わせて100重量部である)、をグラフト重合させて得られたグラフト共重合体 1~30重量部、  
 (C) メタクリル酸メチル 50~100重量%と、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる単量体 0~50重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体 0~20重量%、合わせて100重量%、からなる単量体又は単量体混合物 (c-1) 50~100重量部を乳化重合して得られる重合体であって、該重合体 0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30における比粘度が0.7以上である重合体の存在下で、メタクリル酸メチル 0~50重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体 50~100重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体 0~20重量%、合わせて100重量%、とからなる単量体又は単量体混合物 (c-2) 0~50重量部 (ここで、(c-1)と(c-2)との合計量は100重量部である)、を添加し、乳化重合して得られる重合体で、該重合体 0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30における比粘度が0.5以上であるメタクリル酸メチル系2段重合体 0.1~3重量部、及び  
 (D) 炭酸カルシウム 1~20重量部

10

20

を含有する塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項 2】

メタクリル酸メチル系 2 段重合体 (C) が、該重合体 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解した溶液の 30 における比粘度が 0.7 以上であるメタクリル酸メチル系重合体である請求の範囲第 1 項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項 3】

グラフト共重合体 (B) が、アルキル基の炭素数が 2 ~ 8 であるアクリル酸アルキルエステル 70 ~ 99.99 重量%、多官能性単量体 0.01 ~ 5 重量%およびこれらと共重合可能な単量体 0 ~ 30 重量%、合わせて 100 重量%、を重合して得られるアクリル系架橋ゴム重合体 70 ~ 95 重量部の存在下に、メタクリル酸メチル 60 ~ 100 重量%、ならびにメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、不飽和ニトリルおよび芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた 1 種以上の単量体 0 ~ 40 重量%からなるグラフト単量体成分 5 ~ 30 重量部、合わせて 100 重量部、を重合して得られるグラフト共重合体である請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

10

【請求項 4】

請求の範囲第 1 項 ~ 第 3 項のいずれかに記載の組成物を成形して得られる成形体。

【請求項 5】

成形体が窓枠またはドアフレームである請求の範囲第 4 項記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、高度に耐候性、耐衝撃性、光沢及び押出成形性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル系樹脂からなる成形品は、安価で、良好な機械的性質、化学的性質を有しており、種々の分野で広く使用されているが、耐衝撃性が充分でなく、また加工温度が熱分解温度に近いため成形可能な温度領域が狭く、しかも熔融状態になるまでの時間が長いなどの欠点を有している。

30

【0003】

前記耐衝撃性が充分でない問題を改良するため多くの方法が提案されているが、なかでもブタジエン系ゴム重合体にメチルメタクリレートやスチレンあるいはアクリロニトリルをグラフト共重合させた MBS 樹脂、ABS 樹脂が、現在広く使用されている。

【0004】

しかし、MBS 樹脂や ABS 樹脂を塩化ビニル系樹脂と混合して用いると、耐衝撃性は改良されるが、耐候性に劣り、製造された成形品を屋外で使用すると、耐衝撃性が著しく低下するという欠点がある。そこで、MBS 樹脂の耐候性を改良し、かつ耐衝撃性を付与するため、二重結合を全く含有しないアクリル酸アルキルゴム状重合体に、メチルメタクリレート、芳香族ビニル化合物、不飽和ニトリルをグラフト重合させる方法が提案されている (特公昭 51 - 28117 号公報、特公昭 57 - 8827 号公報)。

40

【0005】

前記方法によるグラフト共重合体を用いると、製造される塩化ビニル系樹脂成形品の耐候性は優れており、とくに窓枠、サイジング材など、長期の耐候性を必要とする建築物用分野に使用することができる。

【0006】

前記塩化ビニル系樹脂の加工性を改善させる技術として、メタクリル酸メチルから導かれる繰り返し単位を主成分とする共重合体を加工性改良剤として 0.5 ~ 5 % 程度配合する方法がある (特公昭 52 - 49020 号公報)。一般に、鋳型押出などの手段を用いて窓枠、サイジング材を製造する際に、前記加工性改良剤を用いると、塩化ビニル系樹脂の

50

ゲル化が促進され良好な成形体を得ることができる。

【 0 0 0 7 】

前記建築物分野向けの塩化ビニル系樹脂組成物には、充填剤として炭酸カルシウムや酸化チタンなどが含まれている。中でも、炭酸カルシウムは安価であるためコスト節減効果が大きいだけでなく、熱変形温度の向上、絶縁抵抗の向上、寸法安定性の向上などの効果を有しており、広く使用されている。しかし、窓枠などの用途では表面が平滑で光沢が高い成形体を製造することが要求されているが、この要求に対して光沢を向上させる有効な方法は見出されていない。すなわち、前記加工性改良剤を多量に使用することにより光沢は向上するが、その光沢向上効果は十分なものではなく、さらに耐衝撃性が低下する問題がある。また、炭酸カルシウムを減らすことにより光沢は向上するが、コスト増加につながり好ましくない。また、成形温度を上げることによっても光沢は向上するが、押出トルクの上昇により吐出量が低下したり、塩化ビニルの熱分解が発生するなどの問題がある。したがって、高光沢と耐衝撃性・高生産性・低コストを両立させることは困難である。

10

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、耐衝撃性を損なうことなく表面性が良好で高光沢の成形体を得られる塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

20

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、アクリル酸エステルゴム系グラフト共重合体と非常に高分子量のメタクリル酸メチルから導かれる繰返し単位を主成分とする硬質重合体を使用することにより、耐衝撃性を損なうことなく高光沢な成形体を得られることを見出すことによつてなされたものである。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明によれば、下記構成の塩化ビニル系樹脂組成物および成形体が提供されて、上記目的が達成される。

1. (A) 塩化ビニル系樹脂 100 重量部、

(B) アクリル系架橋ゴム状重合体 (b - 1) 70 ~ 95 重量部の存在下にビニル系単量体 (b - 2) 5 ~ 30 重量部 (ここで、(b - 1) と (b - 2) とを合わせて 100 重量部である)、をグラフト重合させて得られたグラフト共重合体 1 ~ 30 重量部、

30

(C) メタクリル酸メチル 50 ~ 100 重量%と、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる単量体 0 ~ 50 重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体 0 ~ 20 重量%、合わせて 100 重量%、からなる単量体又は単量体混合物 (c - 1) 50 ~ 100 重量部を乳化重合して得られる重合体であつて、該重合体 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解した溶液の 30 における比粘度が 0.7 以上である重合体の存在下で、メタクリル酸メチル 0 ~ 50 重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも 1 種の単量体 50 ~ 100 重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体 0 ~ 20 重量%、合わせて 100 重量%、とからなる単量体又は単量体混合物 (c - 2) 0 ~ 50 重量部 (ここで、(c - 1) と (c - 2) との合計量は 100 重量部である)、を添加し、乳化重合して得られる重合体で、該重合体 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解した溶液の 30 における比粘度が 0.5 以上であるメタクリル酸メチル系 2 段重合体 0.1 ~ 3 重量部、及び

40

(D) 炭酸カルシウム 1 ~ 20 重量部

を含有する塩化ビニル系樹脂組成物。

2. メタクリル酸メチル系 2 段重合体 (C) が、該重合体 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解した溶液の 30 における比粘度が 0.7 以上であるメタクリル酸メチル系 2 段重合体である上記 1 記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

50

3. グラフト共重合体 (B) が、アルキル基の炭素数が 2 ~ 8 であるアクリル酸アルキルエステル 70 ~ 99.99 重量%、多官能性単量体 0.01 ~ 5 重量%およびこれらと共重合可能な単量体 0 ~ 30 重量%、合わせて 100 重量%、を重合して得られるアクリル系架橋ゴム重合体 70 ~ 95 重量部の存在下に、メタクリル酸メチル 60 ~ 100 重量%、ならびにメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、不飽和ニトリルおよび芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた 1 種以上の単量体 0 ~ 40 重量%からなるグラフト単量体成分 5 ~ 30 重量部、合わせて 100 重量部、を重合して得られるグラフト共重合体である上記 1 または 2 記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

4. 上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物を成形して得られる成形体。

10

5. 成形体が窓枠またはドアフレームである上記 4 記載の成形体。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明に用いられる塩化ビニル系樹脂 (A) は、塩化ビニルの単独重合体の他、塩化ビニルから導かれる繰返し単位を 70 重量%以上含む共重合体が含まれる。残り 30 重量%以下を構成する繰返し単位を形成するための塩化ビニルと共重合する単量体としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリルアミド、その他の共重合可能なモノオレフィン系単量体があげられる。これら共重合成分は単独で、または 2 種以上を組み合わせ使用したものでよい。

20

【0012】

本発明に用いられるグラフト共重合体 (B) は、アクリル系架橋ゴム状重合体 (b - 1) の存在下にビニル基含有モノマー (b - 2) を重合して得られる。

【0013】

アクリル系架橋ゴム状重合体 (b - 1) は、主としてアクリル酸アルキルエステルと多官能性単量体により製造され、アルキル基の炭素数が 2 ~ 8 であるアクリル酸アルキルエステルを好ましくは 70 ~ 99.99 重量%さらに好ましくは 80 ~ 99.9 重量%、多官能性単量体を好ましくは 0.01 ~ 5 重量%、さらに好ましくは 0.1 ~ 3 重量%、およびこれらと共重合可能な単量体を好ましくは 0 ~ 30 重量%、さらに好ましくは 0 ~ 20 重量%を用いて製造される。前記アルキル基の炭素数が 2 ~ 8 であるアクリル酸アルキルエステルの割合が 70 重量%未満になると、耐衝撃性または耐候変色性が問題となり、99.99 重量%をこえると、多官能性単量体の割合が少なくなりすぎ、これを用いる効果が充分得られなくなる。また、前記多官能性単量体の割合が 5 重量%をこえると、耐衝撃性が低下し、好ましくない。

30

【0014】

前記アルキル基の炭素数が 2 ~ 8 であるアクリル酸アルキルエステルは、耐候性に優れ、かつ、耐衝撃性を向上させたゴム成分の形成のために使用される成分であり、その具体例としては、たとえばアクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシルなどが代表的なものとして例示される。これらは単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらのうちでは、ゴム成分の Tg が低いため、耐衝撃性が発現しやすい点から、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシルなどが好ましい。

40

【0015】

前記多官能性単量体は、架橋剤として使用される成分であり、その具体例としては、たとえばジビニルベンゼンなどの芳香族多官能性ビニル化合物、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3 - ブタンジオールジメタクリレートなどの多価アルコールのジメタクリル酸エステルや、メタクリル酸アリルエステル、アクリル酸アリルエステルなどの不飽和カルボン酸のアリルエステル、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのジアリル化合物やトリアリル化合物などが代表的なものとして例示し得る。これら多官

50

能性単量体のうちでは、官能基の少なくとも 1 個の反応性が他の官能基の反応性と異なるものが、少量の多官能性単量体で架橋ゴム重合体を得ることができ、好ましい。好ましい具体例としては、たとえばメタクリル酸アリル、ジアリルフタレートなどがあげられる。

【 0 0 1 6 】

前記これらと共重合可能な単量体としては、他の共重合可能な単一のビニル基を有する単量体、共役ジオレフィン系化合物などがあげられる。

【 0 0 1 7 】

前記他の共重合可能な単一のビニル基を有する単量体の具体例としては、たとえばアルキル基の炭素数が 2 ~ 8 以外のアクリル酸アルキルエステル、その他のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリル酸、アクリル酸の金属塩、アクリルアミド、芳香族ビニル化合物およびその誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルエーテル系化合物、ビニルエステル系化合物、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデンなどがあげられる。これらの単量体を 30 重量%を越えて使用すると、耐衝撃性が低下し好ましくない。

【 0 0 1 8 】

また、前記共役ジオレフィン系化合物の具体例としては、たとえば 1, 3 - ブタジエン、イソプレンなどがあげられる。これらの単量体を 30 重量%を越えて使用すると、耐候性が悪くなり好ましくない。

【 0 0 1 9 】

さらに、前記これらと共重合可能な単量体としてオルガノシロキサンを使用することができる。すなわち、オルガノシロキサンから得られるシリコーンゴム成分とアクリル酸エステル系ゴム成分からなる複合ゴムが好適に用いられる。前記オルガノシロキサンの具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ドデカメチルシクロテトラシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサンなどの環状シロキサン、トリメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのアルコキシシラン、 $\beta$  - メタクリロイルオキシエチルジメトキシシラン、 $\gamma$  - メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシランなどのメタクリロキシシロキサンなどがあげられる。シリコーンゴム成分とアクリル酸エステル系ゴム成分からなる複合ゴムとしては、シリコーンゴムとアクリル酸エステル系ゴムとの間に化学結合を有する複合ゴム、シリコーンゴムとアクリル酸エステル系ゴムとの間に絡み合いを有する複合ゴム、シリコーンゴムとアクリル酸エステル系ゴムとが絡み合いなどなく単に共存している複合ゴムなどをいう。オルガノシロキサン単量体を 30 重量%を越えて使用すると、塩化ビニル系樹脂の加工性が悪くなることがあり好ましくない。

【 0 0 2 0 】

前記架橋ゴム重合体の製造方法としては、とくに制限はないが、たとえば通常の乳化重合法により製造することができる。

【 0 0 2 1 】

重合に用いる重合開始剤としては、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンまたはアルデヒドの過酸化物、アセチルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、*t* - ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類、ジ - *t* - ブチルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類、*t* - ブチルパーイソブチレートなどのアルキルパーエステル類、*t* - ブチルパーオキシイソプロピルカルボネートなどのパーカルボネート類などの有機過酸化物、過酸化水素、過硫酸カリウムなどの無機過酸化物、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち有機過酸化物および/または無機過酸化物を用いる場合には、これらを熱分解型重合開始剤として用いてよく、またアスコルビン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウムなどの還元剤や必要に応じ硫酸第 1 鉄などの助触媒、エチレンジアミンテトラアセテートなどのキレート剤を併用してレドックス型重合開始剤として用いてもよい。

【 0 0 2 2 】

前記乳化重合において用いる界面活性剤の種類はとくに限定されるものではなく、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、あるいは陰イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の組み合わせ、陽イオン性界面活性剤と非イオン系界面活性剤の組み合わせのいずれであってもよい。陰イオン性界面活性剤としては、とくに限定されるものではないが、たとえばパルミチン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウムなどの脂肪酸のアルカリ金属塩類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸トリエタノールアミン、ドデシル硫酸アンモニウムなどに代表される高級アルコール硫酸エステルアルカリ金属塩類もしくはアミンまたはアンモニウム塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウムに代表されるアルキルベンゼンスルホン酸またはアルキルナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩類、  
10 ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩などのアルカリ金属塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸のナトリウム塩などのアルカリ金属塩類、アルキルリン酸塩などのアルキルフォスフェート塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンサルフェート塩類があげられる。非イオン性界面活性剤としては、とくに限定されるものではないが、たとえばポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンセスキオレートなどのソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートに代表されるポリ  
20 オキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレートなどのポリオキシエチレンアシルエステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー（分子量約2000～約10000）、グリセリルモノオレートなどの脂肪酸モノグリセライドがあげられる。また、陽イオン性界面活性剤としては、とくに限定されるものではないが、たとえばドデシルアミンアセテートなどのアルキルアミン塩、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどがあげられる。これらのほかに、高分子界面活性剤を用いることも可能である。

#### 【0023】

本発明に用いられるグラフト共重合体（B）は、前記アクリル酸エステル系架橋ゴム状重合体（b-1）70～95重量部、好ましくは75～92重量部の存在下に、ビニル系単量体（b-2）5～30重量部、好ましくは8～25重量部、（b-1）と（b-2）合わせて100重量部、を重合させて得られる。前記アクリル酸エステル系ゴム状重合体（b-1）の量が70重量部未満になると、または95重量部をこえると、塩化ビニル系樹脂組成物を調製して成形品を製造した場合に、耐衝撃改良効果が劣るものとなり好ましくない。

#### 【0024】

グラフト重合に使用するビニル系単量体（b-2）は、前記架橋ゴム状重合体の説明で例示した単量体を使用することができるが、耐衝撃性改良効果をより高めるため、充分選択する必要がある。中でも、メタクリル酸メチル単量体あるいはメタクリル酸メチルを主成分とする単量体混合物が好ましい。即ち、（b-2）のメタクリル酸メチルの含有量は好ましくは60～100重量%、さらに好ましくは70～100重量%であり、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、不飽和ニトリルおよび芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた1種または2種以上の単量体（以下、メタクリル酸メチルと共に重合される単量体成分ともいう）0～40重量%、さらに好ましくは0～30重量%からなる。グラフト単量体成分（b-2）中にしめるメタクリル酸メチルの割合が60重量%未満になると、即ちメタクリル酸メチルと共に重合される単量体成分の割合が40重量%をこえると、耐衝撃性改良効果の低下がみられ、好ましくない。

#### 【0025】

前記グラフト重合を行なうに際しては、たとえば前記グラフト単量体成分の全量を一度に、あるいはその一部または全量を連続的または間欠的に加えて重合させてもよい。また、前記グラフト単量体成分は、すべてを混合して用いてもよく、2段またはそれ以上の多段で、それぞれの段が前記グラフト単量体成分の組成の範囲内で異なる組成になるように調整するなどして重合させてもよい。

【0026】

このようにして得られたグラフト共重合体(B)は、通常ラテックス状であり、これを噴霧乾燥して、あるいは塩析または酸析、濾過洗浄後、乾燥して、固体粒子として得られる。凝固時に通常加得られる老化防止剤あるいは紫外線吸収剤などを加えてもよい。

【0027】

本発明に用いるメタクリル酸メチル系2段重合体(C)は、主としてメタクリル酸メチルからなる単量体又は単量体混合物(c-1)を重合して得られる重合体の存在下に、単量体又は単量体混合物(c-2)を重合して得られる。前記単量体又は単量体混合物(c-1)は、メタクリル酸メチル50~100重量%、好ましくは60~90重量%、さらに好ましくは70~85重量%と、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルの中から選ばれた単量体0~50重量%、好ましくは10~40重量%、さらに好ましくは15~30重量%と、これらと共重合可能なビニル系単量体0~20重量%、好ましくは0~10重量%、さらに好ましくは0~5重量%とからなる単量体又は単量体混合物である。また、前記単量体又は単量体混合物(c-2)は、メタクリル酸メチル0~50重量%、好ましくは20~49重量%、さらに好ましくは30~45重量%と、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルの中から選ばれた少なくとも1種の単量体50~100重量%、好ましくは51~80重量%、さらに好ましくは55~70重量%と、これらと共重合可能なビニル系単量体0~20重量%、好ましくは0~10重量%、さらに好ましくは0~5重量%とからなる混合物である。1段目重合体の外層に単量体又は単量体混合物(c-2)からの重合体部分を設けることにより、塩化ビニル系樹脂に添加されたとき、ゲル化を促進し、未ゲル化物の発生を防ぎ、結果として本発明の光沢改良効果を飛躍的に高めることができる。

【0028】

単量体又は単量体混合物(c-1)中のメタクリル酸メチルの割合が50重量%未満の場合には、光沢が低下し好ましくない。また、前記メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルの中から選ばれた単量体が50重量%をこえると塩化ビニル系樹脂のゲル化を促進する能力が低下する。さらにこれらと共重合可能なビニル系単量体が20重量%をこえると、塩化ビニル系樹脂のゲル化を促進する能力が低下する。

【0029】

単量体又は単量体混合物(c-1)中のメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルの具体例としては、たとえばメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が2~8のメタクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。また、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が1~8のアクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。これらのメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0030】

単量体又は単量体混合物(c-1)中の、これらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 1 】

単量体混合物 ( c - 1 ) を乳化重合して得られた重合体 0 . 1 g を 1 0 0 m l のクロロホルムに溶解させ、 3 0 で測定した比粘度は 0 . 7 以上であり、好ましくは 0 . 8 ~ 1 . 9、より好ましくは 0 . 9 ~ 1 . 8 である。前記比粘度が 0 . 7 未満では光沢改良効果が不十分であり、 1 . 9 をこえるとゲル化が促進されず加工性が低下する傾向がある。

## 【 0 0 3 2 】

単量体又は単量体混合物 ( c - 2 ) 中のメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルの具体例としては、たとえばメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 - 2 - エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が 2 ~ 8 のメタクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。また、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が 1 ~ 8 のアクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。これらのメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルは、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中ではアクリル酸ブチルがガラス転移温度の低い重合体を得られる点から好ましい。

10

## 【 0 0 3 3 】

単量体又は単量体混合物 ( c - 2 ) 中のこれらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえば、スチレン、 $\alpha$  - メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

## 【 0 0 3 4 】

単量体又は単量体混合物 ( c - 1 ) を重合させて得られた重合体の存在下に単量体又は単量体混合物 ( c - 2 ) を重合して得られたメタクリル酸メチル系 2 段重合体は該重合体 0 . 1 g を 1 0 0 m l のクロロホルムに溶解させ、 3 0 で測定した比粘度が 0 . 5 以上であり、好ましくは 0 . 6 ~ 1 . 9、より好ましくは 0 . 7 ~ 1 . 8、さらに好ましくは 0 . 8 ~ 1 . 8 である。前記比粘度が 0 . 5 未満では光沢改良効果が不十分であり、 1 . 9 をこえるとゲル化が促進されず加工性が低下する傾向がある。

## 【 0 0 3 5 】

本発明において加工性改良剤となるメタクリル酸メチル系 2 段重合体 ( C ) を製造するのに使用する単量体又は単量体混合物 ( c - 1 ) と単量体又は単量体混合物 ( c - 2 ) との割合は、合計量が 1 0 0 重量部になるように、単量体又は単量体混合物 ( c - 1 ) 5 0 ~ 1 0 0 重量部、好ましくは 6 0 ~ 9 5 重量部、さらに好ましくは 6 5 ~ 9 0 重量部、単量体又は単量体混合物 ( c - 2 ) 0 ~ 5 0 重量部、好ましくは 5 ~ 4 0 重量部、さらに好ましくは 1 0 ~ 3 5 重量部である。なお、本発明において、「メタクリル酸メチル系 2 段重合体 ( C )」は、1 段重合体を含んだ概念として用いられる。

30

## 【 0 0 3 6 】

単量体又は単量体混合物 ( c - 1 ) から得られる重合体、すなわち 1 段目重合体の量が 5 0 重量部未満では塩化ビニル系樹脂のゲル化が十分に促進されなくなる。また、単量体又は単量体混合物 ( c - 2 ) からできる重合体、すなわち 2 段目重合体の量が 5 0 重量部をこえると、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に含有される塩化ビニル系樹脂のゲル化が十分に促進されなくなる。

40

## 【 0 0 3 7 】

前記メタクリル酸メチル系 2 段重合体 ( C ) の製造方法としては、通常の乳化重合法により製造することができる。

## 【 0 0 3 8 】

前記単量体または単量体混合物 ( c - 1 ) の重合に際しては、例えば前記単量体 ( 混合物 ) ( c - 1 ) の全量を一度に、あるいはその一部または全量を連続的または間欠的に添加し重合させてもよい。また、前記単量体 ( 混合物 ) ( c - 1 ) は、すべてを混合して用いてもよく、2 段またはそれ以上の多段で、それぞれの段が前記単量体 ( 混合物 ) ( c -

50

1) の組成の範囲内で異なる組成になるように調整するなどして、重合させてもよい。

【0039】

前記単量体混合物(c-1)を乳化重合して得られる重合体の存在下、前記単量体または単量体混合物(c-2)を重合する際には、例えば前記単量体(混合物)(c-2)の全量を一度に、あるいはその一部をまたは全部を連続的または間欠的に添加し重合させてもよい。また、前記単量体(混合物)(c-2)は、すべてを混合して用いてもよく、2段またはそれ以上の多段で、それぞれの段が前記単量体(混合物)(c-2)の組成の範囲内で異なる組成になるように調製するなどして添加し重合させてもよい。

このようにして得られたラテックス状のメタクリル酸メチル系2段重合体(C)は、噴霧乾燥して又は塩析あるいは酸析により凝固し、濾過洗浄後、乾燥して、固体状の粒子として得る。凝固時に通常加えられる老化防止剤あるいは紫外線吸収剤などを加えてもよい。

10

【0040】

さらに、本発明の前記グラフト共重合体(B)のラテックスと本発明の前記メタクリル酸メチル系2段重合体(C)のラテックスをラテックス状態のまま混合した後、噴霧乾燥、あるいは塩析または酸析を行ない、濾過洗浄後、乾燥して混合樹脂を得ることができる。

【0041】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、グラフト共重合体(B)1~30重量部、好ましくは3~20重量部、メタクリル酸メチル系2段重合体(C)0.1~5重量部、好ましくは0.2~3重量部、および炭酸カルシウム(D)1~20重量部、好ましくは3~15重量部を配合することにより調製される。前記グラフト共重合体(B)の配合量が、1重量部未満になると耐衝撃性改良効果がえられず、30重量部を越えると成形体の耐熱性が低下し好ましくない。前記メタクリル酸メチル系2段重合体(C)の配合量が0.1重量部未満になると、光沢改良効果がえられず、5重量部を越えると耐衝撃性が低下し好ましくない。前記炭酸カルシウム(D)が1重量部未満になると剛性が低下し、20重量部を越えると光沢及び耐衝撃性が低下し好ましくない。

20

【0042】

炭酸カルシウムとしては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウムなどを用いることができる。さらに、塩化ビニル系樹脂(A)に対する親和性や分散性を向上させるために、炭酸カルシウムを表面処理剤で処理してもよい。この場合、処理剤としてはステアリン酸、オレイン酸、リノレン酸などの脂肪酸、樹脂酸、珪酸などの有機酸、イソプロピルトリイソステアロイルチタネートなどの有機チタネート、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、リン酸モノオクチルエステルなどシラン系あるいはリン酸系カップリング剤などがあげられる。炭酸カルシウムの粒子径は特に制限はないが、平均粒子径が0.2~5 $\mu$ mの炭酸カルシウムが好ましく用いられる。

30

【0043】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には更に塩素化ポリエチレンやブタジエン系耐衝撃性改質剤を配合することができる。また高温金属面との剥離性を良好にする加工性改良剤を配合してもよく、さらに本発明のメタクリル酸メチル系2段重合体(C)よりも分子量の低いメタクリル酸メチル系重合体を必要に応じて配合してもよい。

40

【0044】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、前記原料を一般的な塩化ビニル系樹脂組成物と同じようにブレンドして製造すればよく、製造方法にとくに限定はない。また、原料をブレンドするときに、安定剤、滑剤、可塑剤、着色剤、充填剤、紫外線吸収剤、耐光性安定剤、難燃剤など、従来から塩化ビニル樹脂組成物に用いられている一般的な添加剤を必要に応じて配合してもよい。

【0045】

安定剤としては、例えば、三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、二

50

塩基性フタル酸鉛、鉛白、ケイ酸鉛、等の鉛系安定剤；ブチル錫マレート、オクチル錫マレート、ジブチル錫ジマレート、ジ - n - アルキル錫メルカプチド、ジブチル錫ラウリルメルカプチド、ジオクチル錫 S , S ' - ビス - ( イソオクチル - メルカプトアセテート ) 等の錫系安定剤；カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、鉛等の金属と 2 - エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、ペヘニン酸等の脂肪酸から誘導される金属石けん系安定剤；Ba - Ca 系、Ca - Zn 系、Ba - Ca 系、Ca - Mg - Sn 系、Ca - Zn - Sn 系、Pb - Sn 系、Pb - Ba - Ca 系等の複合金属石けん系安定剤；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ化油安定剤などが挙げられ、これらは 1 種または 2 種以上の組み合わせで使用される。

10

#### 【 0 0 4 6 】

本発明のポリ塩化ビニル系樹脂組成物は、種々の用途、例えば押出成形、カレンダー成形、ブロー成形、射出成形等により成形することができるが、特に異型押出成形が好ましい。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 4 7 】

つぎに、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれらに限定されるものではない。以下特にことわらない限り、% は重量 % を、部は重量部を表す。また、実施例、比較例、および表中に示した各略号は、次のことを意味する。

20

MMA : メタクリル酸メチル

BMA : メタクリル酸ブチル

BA : アクリル酸 n - ブチル

AMA : メタクリル酸アリル

2 - EHA : アクリル酸 2 - エチルヘキシル

#### 【 0 0 4 8 】

実施例および比較例における評価は下記 ( 3 ) 評価の項に示す方法によった。

#### 【 0 0 4 9 】

##### 実施例 1

#### ( 1 ) グラフト共重合体の調整

30

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体と乳化剤の添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 200 部、ステアリン酸カリウム 0.5 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.01 部、硫酸第一鉄・7 水塩 0.005 部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 50 に昇温した。つぎに BA 79.2 部、AMA 0.8 部およびクメンハイドロパーオキシド 0.1 部からなる単量体混合物を、4 時間を要して滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、2 部のステアリン酸カリウムを 5 重量 % 水溶液にしたものを 4 時間にわたり連続的に追加した。単量体混合物添加終了後 1.5 時間攪拌を続けた後、グラフト単量体成分として、MMA 17 部および BA 3 部、ならびにクメンハイドロパーオキシド 0.01 部を 1 時間にわたって連続的に添加した。添加終了後クメンハイドロパーオキシド 0.01 部を添加し、さらに 2 時間攪拌を続けて重合を完結させた。転化率は 99.8 % であった。得られたグラフト共重合体ラテックスは塩化カルシウム水溶液で塩析凝固し、熱処理したのち脱水乾燥することにより、白色粉末樹脂を得た。

40

#### 【 0 0 5 0 】

#### ( 2 ) メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調整

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 200 部、ジオクチルコハク酸ソーダ 0.7 部を入れ、前記反応器内の液相部に窒素を流通させることにより空間部および水中の酸素を除去した後、攪拌しながら内容物を 70 に昇温した。つぎに、前記反応器に MMA 70 部、BA 10 部よりなる単量体混合物を一括追加し、ついで過硫酸カリウム 0.01 部を添加した後、1 時間攪拌をつづ

50

け、重合を実質的に完結させた。この段階のラテックスから白色粉末樹脂を得て、その樹脂の比粘度を測定した結果を表 1 に示す。前記 1 段目の重合に引き続き、MMA 6 部および BA 14 部からなる 2 段目単量体混合物を 40 分間連続的に滴下した。滴下終了後、内容物を 90 分間、70 に保ち、重合を完結させた。重合転化率は 99.4% であった。得られたメタクリル酸メチル系 2 段重合体ラテックスは塩化カルシウム水溶液で塩析凝固し、熱処理したのち脱水乾燥することにより、白色粉末樹脂を得た。

えられたメタクリル酸メチル系 2 段重合体 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解させ、30 で比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0051】

##### (3) 評価

10

##### (3-1) 耐衝撃性評価

塩化ビニル樹脂 (鐘淵化学工業 (株) 製 カネビニル S-1001、平均重合度 1000) 100 部、鉛系ワンパック安定剤 (ACROS 社製 LGC3203) 4.5 部、酸化チタン 4.5 部、炭酸カルシウム 8 部、およびグラフト共重合体 7 部とメタクリル酸メチル系 2 段重合体 0.5 部とをヘンシェルミキサーにてブレンドしてパウダーコンパウンドをえた。下記の成形条件にしたがい、異型窓枠成形体を調製した。

成形機：バテンフェルド社製 65 mm パラレル 2 軸押出機

成形温度条件：

C1 / C2 / C3 / C4 / AD / D1 / D2 / D3 / D4 / D5：

175 / 180 / 180 / 175 / 185 / 202 / 202 / 206 / 202 / 20

20

0 ( )

スクリー回転数：24 rpm

吐出量：110 kg / 時間

えられた異型窓枠成形体から耐衝撃性試験片を作製し、JIS K 7111 に準じてシャルピー強度を測定した。

#### 【0052】

##### (3-2) 光沢の評価

えられた異型窓枠成形体の光沢 (60 度鏡面光沢) を、JIS K 7105 に準じて測定した。

結果を表 1 に示す。

30

#### 【0053】

##### 実施例 2

##### (1) グラフト共重合体の調整

実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体を調整した。

#### 【0054】

##### (2) メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調整

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入装置、単量体添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 200 部、ジオクチルコハク酸ソーダ 0.7 部を入れ、前記反応器内の液相部に窒素を流通させることにより空間部および水中の酸素を除去した後、攪拌しながら内容物を 70 に昇温した。つぎに、前記反応器に MMA 70 部、BA 10 部よりなる単量体混合物を一括追加し、ついで過硫酸カリウム 0.01 部を添加した後、1 時間攪拌をつづけ、重合を実質的に完結させた。この段階のラテックスから白色粉末樹脂を得て、その樹脂の比粘度を測定した結果を表 1 に示す。前記 1 段目の重合に引き続き、過硫酸カリウム 0.01 部を添加した後、MMA 6 部および BA 14 部からなる 2 段目単量体混合物を 40 分間連続的に滴下した。滴下終了後、内容物を 90 分間、70 に保ち、重合を完結させた。重合転化率は 99.4% であった。得られたメタクリル酸メチル系 2 段重合体ラテックスは塩化カルシウム水溶液で塩析凝固し、熱処理したのち脱水乾燥することにより、白色粉末樹脂を得た。

40

得られたメタクリル酸メチル系 2 段重合体 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解させ、30 で比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) を測定した。結果を表 1 に示す。また、えられたグラフ

50

ト共重合体とメタクリル酸メチル系 2 段重合体を用いて、実施例 1 と同様にしてシャルピー強度・光沢を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

#### 実施例 3

メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調整において、添加する過硫酸カリウムを 0 . 0 0 5 部とした以外は、実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体及びメタクリル酸メチル系 2 段重合体を調整して同様の評価を行なった。結果を表 1 示す。

【 0 0 5 6 】

#### 実施例 4

メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調整において、添加する過硫酸カリウムを 0 . 0 0 1 部とした以外は、実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体及びメタクリル酸メチル系 2 段重合体を調整して同様の評価を行なった。結果を表 1 示す。

【 0 0 5 7 】

#### 実施例 5

メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調整において、最初に添加する過硫酸カリウムを 0 . 0 0 1 部とし、2 段目重合前に添加する過硫酸カリウムを 0 . 0 0 1 部とした以外は、実施例 2 と同様にしてグラフト共重合体及びメタクリル酸メチル系 2 段重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 示す。

【 0 0 5 8 】

#### 実施例 6

##### ( 1 ) グラフト共重合体の調製

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体と乳化剤の添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 2 0 0 部、ドデシル硫酸ナトリウム 0 . 0 5 部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 5 0 に昇温した。つぎに B A 7 . 1 5 部、2 - E H A 1 . 3 部、A M A 0 . 0 5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0 . 0 1 部の混合物を仕込み、その 1 0 分後にホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0 . 2 部を蒸留水 5 部に溶解した混合液、およびエチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2 N a 塩 0 . 0 1 部と硫酸第一鉄・7 水塩 0 . 0 0 5 部を蒸留水 5 部に溶解した混合液を仕込んだ。1 時間攪拌後、そこに B A 6 4 . 3 5 部、2 - E H A 1 1 . 7 部、A M A 0 . 4 5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0 . 1 部からなる単量体混合物を、4 時間を要して滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、1 部のドデシル硫酸ナトリウムを 5 重量 % 水溶液にしたものを 4 時間にわたり連続的に追加した。単量体混合物添加終了後 1 . 5 時間攪拌を続け、転化率 9 9 . 7 %、平均粒子径 0 . 1 7  $\mu$ m のゴム状共重合体ラテックスをえた。また、このゴム状重合体ラテックスを少量採取し、塩化カルシウム水溶液で塩析凝固、乾燥し、得られた固形物をトルエンで 2 3 、4 0 時間抽出し、ゲル含量を測定したところ 9 7 . 7 %であった。このゴム状重合体ラテックスに、グラフト単量体成分として、M M A 1 3 部および B A 2 部、ならびにクメンハイドロパーオキサイド 0 . 0 1 部を 5 0 で 1 時間にわたって連続的に添加した。添加終了後クメンハイドロパーオキサイド 0 . 0 1 部を添加し、さらに 2 時間攪拌を続けて重合を完結させた。グラフト単量体成分の転化率は 9 8 . 0 %であった。得られたグラフト共重合体ラテックスは塩化カルシウム水溶液で塩析凝固し、熱処理したのち脱水乾燥することにより、白色粉末樹脂を得た。

【 0 0 5 9 】

##### ( 2 ) メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調製

実施例 4 と同様にしてメタクリル酸メチル系 2 段重合体を調製した。

また、得られたグラフト共重合体とメタクリル酸メチル系 2 段重合体を用いて、実施例 1 と同様にしてシャルピー強度・光沢を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

#### 実施例 7

##### ( 1 ) グラフト共重合体の調製

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体と乳化剤の添加装置を有するガ

ラス反応器に、蒸留水 200 部、ドデシル硫酸ナトリウム 0.1 部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 50 に昇温した。つぎに 2-EHA 13 部、AMA 0.1 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.02 部の混合物を仕込み、その 10 分後にホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部を蒸留水 5 部に溶解した混合液および、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.01 部と硫酸第一鉄・7 水塩 0.005 部を蒸留水 5 部に溶解した混合液を仕込んだ。1 時間攪拌後、そこに BA 71.4 部、AMA 0.5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.09 部からなる単量体混合物を、4 時間を要して滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、1 部のドデシル硫酸ナトリウムを 5 重量% 水溶液にしたものを 4 時間にわたり連続的に追加した。単量体混合物添加終了後 1.5 時間攪拌を続け、転化率 99.5%、平均粒子径 0.17  $\mu\text{m}$  のゴム状共重合体ラテックスをえた。また、このゴム状重合体ラテックスを少量採取し、塩化カルシウム水溶液で塩析凝固、乾燥し、えられた固形物をトルエンで 23、40 時間抽出し、ゲル含量を測定したところ 97.3% であった。このゴム状重合体ラテックスに、グラフト単量体成分として、MMA 13 部および BA 2 部、ならびにクメンハイドロパーオキサイド 0.01 部を 50 で 1 時間にわたって連続的に添加した。添加終了後クメンハイドロパーオキサイド 0.01 部を添加し、さらに 2 時間攪拌を続けて重合を完結させた。グラフト単量体成分の転化率は 98.2% であった。得られたグラフト共重合体ラテックスは塩化カルシウム水溶液で塩析凝固し、熱処理したのち脱水乾燥することにより、白色粉末樹脂を得た。

10

## 【0061】

20

## (2) メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調整

実施例(4)と同様にしてメタクリル酸メチル系 2 段重合体を調製した。

また、えられたグラフト共重合体とメタクリル酸メチル系 2 段重合体を用いて、実施例 1 と同様にしてシャルピー強度・光沢を測定した。結果を表 2 に示す。

## 【0062】

## 実施例 8

## (1) グラフト共重合体の調製

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体と乳化剤の添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 200 部、ドデシル硫酸ナトリウム 0.2 部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 50 に昇温した。つぎに 2-EHA 25 部、AMA 0.2 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.04 部の混合物を仕込み、その 10 分後にホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部を蒸留水 5 部に溶解した混合液および、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.01 部と硫酸第一鉄・7 水塩 0.005 部を蒸留水 5 部に溶解した混合液を仕込んだ。1 時間攪拌後、そこに BA 59.5 部、AMA 0.3 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.08 部からなる単量体混合物を、4 時間を要して滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、1 部のドデシル硫酸ナトリウムを 5 重量% 水溶液にしたものを 4 時間にわたり連続的に追加した。単量体混合物添加終了後 1.5 時間攪拌を続け、転化率 99.8%、平均粒子径 0.17  $\mu\text{m}$  のゴム状共重合体ラテックスをえた。また、このゴム状重合体ラテックスを少量採取し、塩化カルシウム水溶液で塩析凝固、乾燥し、えられた固形物をトルエンで 23、40 時間抽出し、ゲル含量を測定したところ 97.4% であった。このゴム状重合体ラテックスに、グラフト単量体成分として、MMA 13 部および BA 2 部、ならびにクメンハイドロパーオキサイド 0.01 部を 50 で 1 時間にわたって連続的に添加した。添加終了後クメンハイドロパーオキサイド 0.01 部を添加し、さらに 2 時間攪拌を続けて重合を完結させた。グラフト単量体成分の転化率は 98.0% であった。得られたグラフト共重合体ラテックスは塩化カルシウム水溶液で塩析凝固し、熱処理したのち脱水乾燥することにより、白色粉末樹脂を得た。

30

40

## 【0063】

## (2) メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調製

実施例(4)と同様にしてメタクリル酸メチル系 2 段重合体を調製した。

50

また、えられたグラフト共重合体とメタクリル酸メチル系 2 段重合体を用いて、実施例 1 と同様にしてシャルピー強度・光沢を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 4 】

比較例 1

メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調整において、添加する過硫酸カリウムを 0 . 1 2 部とした以外は、実施例 1 同様にしてグラフト共重合体及びメタクリル酸メチル系 2 段重合体を調整して同様の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

比較例 2

メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調整において、添加する過硫酸カリウムを 0 . 0 8 部とした以外は、実施例 1 同様にしてグラフト共重合体及びメタクリル酸メチル系 2 段重合体を調整して同様の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

10

【 0 0 6 6 】

比較例 3

メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調製において、添加する過硫酸カリウムを 0 . 0 3 部とした以外は、実施例 1 同様にしてグラフト共重合体及びメタクリル酸メチル系 2 段重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 7 】

比較例 4

メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調製において、MMA 3 5 部、BA 5 部よりなる単量体混合物を一括添加し重合を完結させた後、MMA 1 8 部、BA 4 2 部よりなる単量体混合物を連続的に滴下した以外は、実施例 1 同様にしてグラフト共重合体及びメタクリル酸メチル系 2 段重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 6 8 】

【表 1】

| 番号    | 組成 (部)                               |                    |                     |                    | 評価結果              |               |                              |        |
|-------|--------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|-------------------|---------------|------------------------------|--------|
|       | グラフト共重合体 (B)                         |                    | MMA系2段重合体 (C)       |                    | 1段目 (c-1) 重合体の比粘度 | MMA系2段重合体の比粘度 | シャルピー強度 (KJ/m <sup>2</sup> ) | 光沢 (%) |
|       | ゴム状重合体 (b-1)                         | ビニル系単量体 (b-2)      | 1段目の組成 (c-1)        | 2段目の組成 (c-2)       |                   |               |                              |        |
| 実施例 1 | BA (79.2)<br>AMA (0.8)               | MMA (17)<br>BA (3) | MMA (70)<br>BA (10) | MMA (6)<br>BA (14) | 0.80              | 0.76          | 99                           | 63     |
| 実施例 2 | BA (79.2)<br>AMA (0.8)               | MMA (17)<br>BA (3) | MMA (70)<br>BA (10) | MMA (6)<br>BA (14) | 0.79              | 0.54          | 104                          | 64     |
| 実施例 3 | BA (79.2)<br>AMA (0.8)               | MMA (17)<br>BA (3) | MMA (70)<br>BA (10) | MMA (6)<br>BA (14) | 0.95              | 0.93          | 89                           | 66     |
| 実施例 4 | BA (79.2)<br>AMA (0.8)               | MMA (17)<br>BA (8) | MMA (70)<br>BA (10) | MMA (6)<br>BA (14) | 1.10              | 1.06          | 96                           | 61     |
| 実施例 5 | BA (79.2)<br>AMA (0.8)               | MMA (17)<br>BA (3) | MMA (70)<br>BA (10) | MMA (6)<br>BA (14) | 1.08              | 0.88          | 99                           | 62     |
| 実施例 6 | BA (71.5)<br>2-EHA (13)<br>AMA (0.5) | MMA (13)<br>BA (2) | MMA (70)<br>BA (10) | MMA (6)<br>BA (14) | 1.10              | 1.06          | 110                          | 60     |

表 1

【表 2】

| 番号    | 組成 (部)                                                         |                  |                   |                   | 評価結果                         |                       |                                     |           |
|-------|----------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------|
|       | グラフト共重合体<br>(B)                                                | MMA系2段重合体<br>(C) |                   |                   | 1 段目<br>(c-1)<br>重合体の<br>比粘度 | MMA系<br>2段重合<br>体の比粘度 | シャルピー<br>強度<br>(KJ/m <sup>2</sup> ) | 光沢<br>(%) |
|       | ゴム状重合体<br>(b-1)                                                | ビニル系単量体<br>(b-2) | 1 段目の組成<br>(c-1)  | 2 段目の組成<br>(c-2)  | トータル組成                       |                       |                                     |           |
| 実施例 7 | 1 段目<br>2-EHA(13)<br>AMA(0.1)<br>2 段目<br>BA (71.4)<br>AMA(0.5) | MMA(13)<br>BA(2) | MMA(70)<br>BA(10) | MMA(6)<br>BA(14)  | MMA(76)<br>BA(24)            | 1.10                  | 115                                 | 59        |
| 実施例 8 | 1 段目<br>2-EHA(25)<br>AMA(0.2)<br>2 段目<br>BA (59.5)<br>AMA(0.3) | MMA(13)<br>BA(2) | MMA(70)<br>BA(10) | MMA(6)<br>BA(14)  | MMA(76)<br>BA(24)            | 1.10                  | 117                                 | 60        |
| 比較例 1 | BA (79.2)<br>AMA(0.8)                                          | MMA(17)<br>BA(3) | MMA(70)<br>BA(10) | MMA(6)<br>BA(14)  | MMA(76)<br>BA(24)            | 0.35                  | 95                                  | 38        |
| 比較例 2 | BA (79.2)<br>AMA(0.8)                                          | MMA(17)<br>BA(3) | MMA(70)<br>BA(10) | MMA(6)<br>BA(14)  | MMA(76)<br>BA(24)            | 0.48                  | 94                                  | 33        |
| 比較例 3 | BA (79.2)<br>AMA(0.8)                                          | MMA(17)<br>BA(3) | MMA(70)<br>BA(10) | MMA(6)<br>BA(14)  | MMA(76)<br>BA(24)            | 0.66                  | 78                                  | 35        |
| 比較例 4 | BA (79.2)<br>AMA(0.8)                                          | MMA(17)<br>BA(3) | MMA(35)<br>BA(5)  | MMA(18)<br>BA(42) | MMA(53)<br>BA(47)            | 0.59                  | 35                                  | 28        |

## 実施例 9

## (1) グラフト共重合体の調製

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体と乳化剤の添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 200 重量部（以下、部という）、ステアリン酸カリウム 0.5 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.01 部、硫酸第一鉄・7 水塩 0.005 部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 50 に昇温した。つぎに BA 89 部、AMA 1 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部からなる単量体混合物を、5 時間を要して滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、2 部のステアリン酸カリウムを 5 重量% 水溶液にしたものを 5 時間にわたり連続的に追加した。単量体混合物添加終了後 1.5 時間攪拌を続けた後、グラフト単量体成分として、MMA 10 部、ならびにクメンハイドロパーオキサイド 0.01 部を 1 時間にわたって連続的に添加した。添加終了後クメンハイドロパーオキサイド 0.01 部を添加し、さらに 2 時間攪拌を続けて重合を完結させた。重合転化率は 99.9% であった。

【0071】

## (2) メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調製

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 200 部、ジオクチルコハク酸ソーダ 0.7 部を入れ、前記反応器内の液相部に窒素を流通させることにより空間部および水中の酸素を除去した後、攪拌しながら内容物を 70 に昇温した。つぎに、前記反応器に MMA 70 部、BA 10 部よりなる単量体混合物を一括追加し、ついで過硫酸カリウム 0.001 部を添加した後、1 時間攪拌をつづけ、重合を実質的に完結させた。この段階のラテックスから白色粉末樹脂を得て、その樹脂の比粘度を測定した結果を表 2 に示す。前記 1 段目の重合に引き続き、MMA 6 部および BA 14 部からなる 2 段目単量体混合物を 40 分間連続的に滴下した。滴下終了後、内容物を 90 分間、70 に保ち、重合を完結させた。重合転化率は 99.4% であった。

このメタクリル酸メチル系 2 段重合体ラテックスの一部を採取し、白色粉末樹脂を得て、その樹脂の比粘度を測定した結果を表 3 に示す。

得られたグラフト共重合体ラテックスとメタクリル酸メチル系 2 段重合体ラテックスを固形分重量比 14 : 1 で混合したのち、塩化カルシウム水溶液で塩析凝固し、熱処理したのち脱水乾燥することにより、白色粉末樹脂を得た。この樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてシャルピー強度・光沢を測定した。結果を表 3 に示す。

【0072】

## 実施例 10

メタクリル酸メチル系 2 段重合体の調製において、MMA 60 部、BMA 20 部よりなる単量体混合物を一括追加し重合を完結させた後、MMA 6 部、BA 14 部よりなる単量体混合物を連続的に滴下した以外は、実施例 9 と同様にしてグラフト共重合体及びメタクリル酸メチル系 2 段重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 3 に示す。

【0073】

## 実施例 11

## (1) グラフト共重合体の調製

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体と乳化剤の添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 200 部、ドデシル硫酸ナトリウム 0.05 部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 50 に昇温した。つぎに BA 7.65 部、2-EHA 1.3 部、AMA 0.05 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.01 部の混合物を仕込み、その 10 分後にホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部を蒸留水 5 部に溶解した混合液および、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.01 部と硫酸第一鉄・7 水塩 0.005 部を蒸留水 5 部に溶解した混合液を仕込んだ。1 時間攪拌後、そこに BA 68.85 部、2-EHA 11.7 部、AMA 0.45 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部からなる単量体混合物を、4 時間を要して滴下した。また、

単量体混合物の添加とともに、１部のドデシル硫酸ナトリウムを５重量％水溶液にしたものを４時間にわたり連続的に追加した。単量体混合物添加終了後１．５時間撹拌を続け、転化率９９．７％、平均粒子径０．１７μmのゴム状共重合体ラテックスをえた。また、このゴム状重合体ラテックスを少量採取し、塩化カルシウム水溶液で塩析凝固、乾燥し、得られた固形物をトルエンで２３、４０時間抽出し、ゲル含量を測定したところ９７．４％であった。このゴム状重合体ラテックスに、グラフト単量体成分として、ＭＭＡ１０部およびクメンハイドロパーオキサイド０．０１部を５０で１時間にわたって連続的に添加した。添加終了後クメンハイドロパーオキサイド０．０１部を添加し、さらに２時間撹拌を続けて重合を完結させた。グラフト単量体成分の転化率は９７．０％であった。

また、得られたグラフト共重合体を用いる以外は、実施例（９）と同様にしてメタクリル酸メチル系２段重合体ラテックスと混合し、白色粉末を得て、同様の評価を行った。結果を表３に示す。

【００７４】

#### 実施例１２

##### （１）グラフト共重合体の調製

温度計、撹拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体と乳化剤の添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水２００部、ドデシル硫酸ナトリウム０．１部を仕込み、窒素気流中で撹拌しながら５０に昇温した。つぎに２－ＥＨＡ１３部、ＡＭＡ０．１部およびクメンハイドロパーオキサイド０．０２部の混合物を仕込み、その１０分後にホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．２部を蒸留水５部に溶解した混合液および、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・２Ｎａ塩０．０１部と硫酸第一鉄・７水塩０．００５部を蒸留水５部に溶解した混合液を仕込んだ。１時間撹拌後、そこにＢＡ７６．４部、ＡＭＡ０．５部およびクメンハイドロパーオキサイド０．０９部からなる単量体混合物を、４時間を要して滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、１部のドデシル硫酸ナトリウムを５重量％水溶液にしたものを４時間にわたり連続的に追加した。単量体混合物添加終了後１．５時間撹拌を続け、転化率９９．７％、平均粒子径０．１７μmのゴム状共重合体ラテックスをえた。また、このゴム状重合体ラテックスを少量採取し、塩化カルシウム水溶液で塩析凝固、乾燥し、得られた固形物をトルエンで２３、４０時間抽出し、ゲル含量を測定したところ９７．５％であった。このゴム状重合体ラテックスに、グラフト単量体成分として、ＭＭＡ１０部およびクメンハイドロパーオキサイド０．０１部を５０で１時間にわたって連続的に添加した。添加終了後クメンハイドロパーオキサイド０．０１部を添加し、さらに２時間撹拌を続けて重合を完結させた。グラフト単量体成分の転化率は９７．１％であった。

また、得られたグラフト共重合体を用いる以外は、実施例９と同様にしてメタクリル酸メチル系２段重合体ラテックスと混合し、白色粉末を得て、同様の評価を行った。結果を表３に示す。

【００７５】

#### 実施例１３

##### （１）グラフト共重合体の調製

温度計、撹拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体と乳化剤の添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水２００部、ドデシル硫酸ナトリウム０．２部を仕込み、窒素気流中で撹拌しながら５０に昇温した。つぎに２－ＥＨＡ２５部、ＡＭＡ０．２部およびクメンハイドロパーオキサイド０．０４部の混合物を仕込み、その１０分後にホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．２部を蒸留水５部に溶解した混合液および、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・２Ｎａ塩０．０１部と硫酸第一鉄・７水塩０．００５部を蒸留水５部に溶解した混合液を仕込んだ。１時間撹拌後、そこにＢＡ６４．４部、ＡＭＡ０．４部およびクメンハイドロパーオキサイド０．０８部からなる単量体混合物を、４時間を要して滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、１部のドデシル硫酸ナトリウムを５重量％水溶液にしたものを４時間にわたり連続的に追加した。単量体混合物添加終了後１．５時間撹拌を続け、転化率９９．６％、平均粒子径０．１７μmのゴム状

共重合体ラテックスを得た。また、このゴム状重合体ラテックスを少量採取し、塩化カルシウム水溶液で塩析凝固、乾燥し、得られた固形物をトルエンで23、40時間抽出し、ゲル含量を測定したところ97.2%であった。このゴム状重合体ラテックスに、グラフト単量体成分として、MMA 10部およびクメンハイドロパーオキシド0.01部を50で1時間にわたって連続的に添加した。添加終了後クメンハイドロパーオキシド0.01部を添加し、さらに2時間攪拌を続けて重合を完結させた。グラフト単量体成分の転化率は97.5%であった。

また、得られたグラフト共重合体を用いる以外は、実施例9と同様にしてメタクリル酸メチル系2段重合体ラテックスと混合し、白色粉末を得て、同様の評価を行った。結果を表3に示す。

10

【0076】

比較例5

メタクリル酸メチル系2段重合体の調製において、添加する過硫酸カリウムを0.12部とした以外は、実施例9同様にしてグラフト共重合体及びメタクリル酸メチル系2段重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表3に示す。

【0077】

比較例6

メタクリル酸メチル系2段重合体の調製において、添加する過硫酸カリウムを0.12部とした以外は、実施例10と同様にしてグラフト共重合体及びメタクリル酸メチル系2段重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表3に示す。

20

【0078】

【表 3】

| 番号     | 組成 (部)                                                            |                |                      |                    | 評価結果                            |                 |                              |        |
|--------|-------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------|------------------------------|--------|
|        | グラフト共重合体 (B)                                                      |                | 硬質共重合体 (C)           |                    | 1 段目 (c-1) 重合体の比粘度              | 硬質共重合体 (C) の比粘度 | シャルピー強度 (KJ/m <sup>2</sup> ) | 光沢 (%) |
|        | ゴム状重合体 (b-1)                                                      | ビニル系単重合体 (b-2) | 1 段目の組成 (c-1)        | 2 段目の組成 (c-2)      |                                 |                 |                              |        |
| 実施例 9  | BA (89)<br>AMA (1)                                                | MMA (10)       | MMA (70)<br>BA (10)  | MMA (6)<br>BA (14) | MMA (76)<br>BA (24)             | 1.09            | 108                          | 63     |
| 実施例 10 | BA (89)<br>AMA (1)                                                | MMA (10)       | MMA (60)<br>BMA (20) | MMA (6)<br>BA (14) | MMA (66)<br>BMA (20)<br>BA (14) | 0.80            | 110                          | 66     |
| 実施例 11 | BA (76.5)<br>2-EHA (13)<br>AMA (0.5)                              | MMA (10)       | MMA (70)<br>BA (10)  | MMA (6)<br>BA (14) | MMA (76)<br>BA (24)             | 1.09            | 120                          | 63     |
| 実施例 12 | 1 段目<br>2-EHA (13)<br>AMA (0.1)<br>2 段目<br>BA (76.4)<br>AMA (0.5) | MMA (10)       | MMA (70)<br>BA (10)  | MMA (6)<br>BA (14) | MMA (76)<br>BA (24)             | 1.09            | 129                          | 62     |
| 実施例 13 | 1 段目<br>2-EHA (25)<br>AMA (0.2)<br>2 段目<br>BA (64.4)<br>AMA (0.4) | MMA (10)       | MMA (70)<br>BA (10)  | MMA (6)<br>BA (14) | MMA (76)<br>BA (24)             | 1.09            | 128                          | 60     |
| 比較例 5  | BA (89)<br>AMA (1)                                                | MMA (10)       | MMA (70)<br>BA (10)  | MMA (6)<br>BA (14) | MMA (76)<br>BA (24)             | 0.35            | 95                           | 38     |
| 比較例 6  | BA (89)<br>AMA (1)                                                | MMA (10)       | MMA (60)<br>BMA (20) | MMA (6)<br>BA (14) | MMA (66)<br>BMA (20)<br>BA (14) | 0.47            | 78                           | 35     |

表 3

【産業上の利用可能性】

【0079】

アクリルゴム系グラフト共重合体、メタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル酸メチル系 2 段重合体および炭酸カルシウムを配合した本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を使用することにより、成形性良好に、光沢が良好で、耐候性及び耐衝撃性に優れた成形品が得られる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

- (72)発明者 由井 孝治  
兵庫県神戸市西区伊川谷町有瀬 3 4 4 - 3 0 9  
(72)発明者 角倉 護  
兵庫県姫路市網干区浜田 1 0 0 4 - 3 3

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 1 9 2 5 3 4 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 0 3 6 6 0 6 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 7 9 3 5 3 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
IPC C08K 3/00-13/08  
C08L 1/00-101/14