

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3584591号
(P3584591)

(45) 発行日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(24) 登録日 平成16年8月13日(2004.8.13)

(51) Int.C1.⁷

F 1

C08F 2/18

C08F 2/18

C08F 2/38

C08F 2/38

C08F 14/00

C08F 14/00 510

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平8-10059

(22) 出願日

平成8年1月24日(1996.1.24)

(65) 公開番号

特開平9-194507

(43) 公開日

平成9年7月29日(1997.7.29)

審査請求日

平成14年1月23日(2002.1.23)

(73) 特許権者 000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝五丁目33番8号

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

(72) 発明者 守本 正

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内

(72) 発明者 山本 良輔

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内

審査官 ▲吉▼澤 英一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体を主体とする共重合可能な単量体混合物を、重合開始剤の存在下、水性媒体中で重合反応させて塩化ビニル系重合体を製造する方法において、この重合反応系に架橋剤を単量体100重量部当たり0.01~2.0重量部と連鎖移動剤を添加し、かつ重合反応が進行する期間全体の50%以上の期間において重合温度を時間とともに2~35上昇させつつ重合反応を行わせることを特徴とする、塩化ビニル系重合体の製造方法。

【請求項2】

架橋剤を単量体100重量部当たり0.05~0.51重量部添加することを特徴とする
、請求項1記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

【請求項3】

重合転化率が40~70%の範囲において、連鎖移動剤の50%以上を添加することを特徴とする請求項1又は2記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

【請求項4】

平均重合温度を、架橋剤及び連鎖移動剤を添加せずに定温重合で同じ重合度の塩化ビニル系重合体を製造する際の重合温度よりも1.5以上でかつ10未満の範囲で高くすることを特徴とする、請求項1ないし3のいずれかに記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

【請求項5】

10

20

重合反応が進行する期間全体の50%以上の期間において重合温度を時間とともに3.5~20上昇させつつ重合反応を行わせることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は塩化ビニル系重合体の製造方法に関する。詳しくは、改良された特性を有する、特にゲル化時の溶融速度が大きく、かつゲル化時のトルクの低い、塩化ビニル系重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

10

【従来の技術】

塩化ビニル系重合体は、塩化ビニル単量体、または塩化ビニルを主体とする共重合可能な単量体の混合物（以下、これらを総称して、「塩化ビニル系単量体」といい、これらを重合して得られる重合体を「塩化ビニル系重合体」ということがある。）を、重合開始剤の存在下に、分散剤、または乳化剤を含む水性媒体中で、懸濁重合、または、乳化重合して製造されている。

一般に塩化ビニル系重合体の加工成形性は、粒子形状、集合状態、および、分子構造に強く依存するが、特に、かさ比重を大きくし、ゲル化溶融速度を速くすることが、成形加工性の向上にとって重要な要因である。

【0003】

20

【発明が解決しようとする課題】

塩化ビニル系重合体の、かさ比重、ゲル化溶融速度を増加させる方法として、塩化ビニル系単量体を水性媒体中で重合反応させて塩化ビニル系重合体を製造する際、重合反応が進行する期間全体のうちの特定の割合の期間において、重合温度を上昇させつつ重合を行う方法（特公平3-57121）が提案されている。この方法により製造された塩化ビニル系重合体は、高かさ比重のため、押出吐出量が向上し、かつ、ゲル化溶融性が良いため、成形品の表面平滑性や、光沢等に優れている。

【0004】

しかし、塩化ビニル系重合体の改良により、製品の品質を向上させながら、押出の吐出量を上げようとした場合、吐出量の増加、および、ゲル化溶融速度の増加のために、押出トルクが上昇していき、最終的には、押出機モーター負荷の限界が押出吐出量の限界を支配する現象があきてくる。このため、吐出量が多く、ゲル化溶融速度が速く、しかも加工成形時のトルクが低く維持できる塩化ビニル系重合体が求められてきている。

30

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、塩化ビニル系単量体を、重合開始剤の存在下、水性媒体中で重合反応させて塩化ビニル系重合体を製造する方法において、この重合反応系に架橋剤を塩化ビニル系単量体100重量部当たり0.01~2.0重量部と連鎖移動剤を添加し、かつ重合反応が進行する期間全体の50%以上の期間において重合温度を時間とともに2~35上昇させつつ、重合反応を行わせることにより、ゲル化溶融性が良く、かつ加工成形時のトルクを低く維持できる塩化ビニル系重合体を製造することができる。

40

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明について詳細に説明すると、

本発明方法において重合に供される塩化ビニル系単量体とは、塩化ビニル単量体単独及び塩化ビニル単量体を主体とする共重合可能な単量体の混合物である。塩化ビニル単量体と共に重合可能な他の単量体としては、塩化ビニル系単量体の懸濁重合法で従来一般的に用いられているものをいずれも使用することができ、例えば、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、セチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、エチレン、プロピレンなどの-オレフィン類、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル

50

酸アルキルエステル類、塩化ビニリデンなどのビニリデン化合物等が挙げられる。これらの単量体は、塩化ビニル単量体に対し、通常、20重量%以下の割合で使用される。

【0007】

塩化ビニル系単量体を水性媒体中に分散させる分散剤としては、塩化ビニル系単量体の懸濁重合法で従来一般的に使用されているものを用いることができ、例えば、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（いわゆるポリビニルアルコール）、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ゼラチンなどの水溶性ポリマーが挙げられる。また、分散助剤として、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤、ソルビタン脂肪酸エステル類やグリセリン脂肪酸エステル類などの非イオン性界面活性剤等を併用しても差し支えない。これらの分散剤や分散助剤は、単独で又は2種類以上を組合せて用いることができる。また、これらの分散剤などの使用量には特に制限はなく、その種類、攪拌強度、重合温度、反応に供する塩化ビニル系単量体の組成、生成する塩化ビニル系重合体に所望の粒径等によって多少異なるが、一般には塩化ビニル系単量体に対して0.001~2重量%、好ましくは0.03~1重量%の範囲内で用いられる。

【0008】

重合開始剤も、塩化ビニル単量体の懸濁重合法で従来一般的に使用されているものでよく、例えば、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、-クミルペルオキシネオデカノエートなどのペルエステル化合物、ジラウロイルペルオキシドなどのペルオキシド化合物、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートなどのペルカーボネート化合物、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独でも2種以上の組合せでも使用することができる。重合開始剤の使用量は、開始剤の種類や重合温度、所望の反応時間等によっても異なるが、一般に塩化ビニル系単量体に対して0.01~1重量%の範囲である。

【0009】

本発明で重合反応系に添加する架橋剤としては、塩化ビニル系単量体の懸濁重合法で従来一般的に使用されているものを用いることができ、例えば、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ポリエチレンジコールジアクリレート、ポリエチレンジコールジメタクリレート、ビスフェノールA変性ジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルサクシネート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート等があげられる。

【0010】

これらの架橋剤は、単独でも又は2種類以上の組合せでも用いることができる。また、これらの架橋剤の添加量は、架橋剤の架橋効率、重合度で多少変化するが、塩化ビニル系単量体に対して0.01~2.0重量%、好ましくは0.05~0.51重量%の範囲で用いる。

また本発明においては、重合反応系に連鎖移動剤を添加することにより、得られる塩化ビニル系重合体のゲル化溶融速度をさらに速め、かつトルクを下げることが可能である。

【0011】

連鎖移動剤としては、一般に知られているもの、例えば、トリクロロエチレン、2-メルカプトエタノール、2-ペンテン、イソプロピルアルコール等が使用される。連鎖移動剤は、任意の時点で添加することができるが、反応が或る程度進行してから添加するのが好ましい。通常は重合転化率が40~70%の範囲において、連鎖移動剤の50%以上、特に80%以上を添加するのが好ましい。連鎖移動剤の添加方法は任意であり、一時に添加しても、断続的に添加しても、または連続的に添加してもよい。

更に、本発明においては、必要に応じて、塩化ビニル系単量体の重合に使用されている酸化防止剤、pH調整剤、スケール付着防止剤等の各種重合助剤を適宜使用することができ、これらの各成分の仕込み量等は、従来塩化ビニル系単量体の重合で実施されている一般的な条件で差し支えない。

10

20

30

40

50

【0012】

本発明においては、重合反応の少なくとも一部を、反応温度を経時に上昇させつつ行うことが必要である。通常は、全重合反応期間の50%以上の期間において反応温度を上昇させる。

周知の如く、塩化ビニル系単量体の懸濁重合反応は、通常は、反応系を所定の反応温度まで急速に加熱し、以後は冷却によりこの反応温度を維持しつつ反応させる所謂、定温反応により行われる。そして得られる塩化ビニル系重合体の重合度は、専らこの反応温度により決定される。従って、塩化ビニル系重合体の製造に際しては、製品に要求される重合度に応じて反応温度を決定している。

【0013】

10

これに対し、本発明では、反応系を所定の反応温度、すなわち実質的に重合を開始させる温度まで急速に加熱することは、従来の定温反応と同様であるが、この反応温度を最後まで維持せずに、途中から逐次昇温させて行くのである。そして本発明においては、全反応期間（即ち、所定の反応温度に達して重合反応が実質的に開始してから、目的とする重合率に達して重合反応を終了させるまでの期間）の50%以上の期間に亘って、反応温度を上昇させる。所望ならば全期間に亘って反応温度を上昇させててもよい。

【0014】

20

本発明においても、塩化ビニル系重合体の重合度が、基本的に反応温度により決定されることとは、従来の定温反応の場合と同じである。しかし、本発明においては、この反応温度自体が逐次上昇して行くので、最終的に得られる製品は、それぞれの時点における反応温度により決定された重合度を有する塩化ビニル系重合体の集合となる。従って本発明によれば、定温反応に比し、平均重合度は同じであっても分子レベルにおいてはるかに複雑な組成の製品が得られ、このことが本発明により得られる製品に、ゲル化溶融速度が速く、かつゲル化時のトルクが小さいという特性を付与しているものと考えられる。

【0015】

30

従って本発明により得られる製品の物性は、反応温度を逐次昇温させる期間のみならず、その間における昇温の程度にも依存する。本発明者らの知見によれば、昇温の効果を発現させるには、少なくとも2度は昇温させることが必要である。通常は3.5度以上昇温させるのが好ましい。昇温の程度が小さいと、得られる製品のゲル化溶融速度の上昇が少なく、かつ成形加工により得られる成形品の表面平滑性や光沢の向上の程度も小さい。

【0016】

昇温の上限は、重合開始剤や設備上の制約により規制される。すなわち昇温の幅が大きくなると、この広い反応温度の全範囲に亘って安定な重合開始剤を見出すのが困難となる。その結果、反応の末期において反応速度が低下したり、反応が不安定となったりするという問題が生ずる。また、昇温の幅が大きくなると、低温側では温度制御に冷凍設備が必要となったり、高温側では塩化ビニル系単量体の蒸気圧が高くなり耐圧の高い反応容器が必要となるなどの問題がある。これらの点よりして、昇温の上限は35度とすべきである。通常は30度以下、特に20度以下の昇温に止めるのが好ましい。

【0017】

40

昇温のパターンは任意である。通常は全昇温期間に亘って一様に昇温させる、すなわち昇温期間をH時間、昇温の幅をT度とするとき、T/Hなる一定速度で昇温させるのが、操作上有利である。所望ならば昇温速度を途中で変更することもできるが、反応器の加熱・冷却設備の容量を大きくする必要がある。反応制御の観点から、昇温速度は10度/h以下とするのが好ましい。なお、本発明において昇温期間とは、重合反応系を急速に加熱して所定の反応温度(T₁)に到達させて実質的に重合を開始したのち、所定反応温度T₁度から昇温して最高反応温度T₂度に到達するまでの期間を意味する。

【0018】

50

本発明においては得られる製品の重合度は、基本的に平均反応温度により決定される。従って製品に要求される重合度に応じて平均反応温度を決定すればよい。なお、平均反応温度は、反応温度を反応時間で積分したものを全反応時間で除した値として定義される。従

って全反応期間に亘って一様に昇温させた場合には、平均反応温度は反応開始時と反応終了時の温度の算術平均となるが、反応の途中から一様に昇温を開始して最高温度に到達させ、次いでこの温度で所望の重合率に達するまで重合させた場合には、平均反応温度は反応開始時と反応終了時の温度の算術平均となるとは限らない。また、反応の各時点において生成する重量体の量は必ずしも一定ではない。更に本発明においては、重合反応系に架橋剤及び場合によっては連鎖移動剤が存在し、前者は重合度を大きくする方向に、後者は重合度を小さくする方向に、それぞれ作用する。従ってこれらの添加剤による重合度の増減を考慮した上で、製品に所望の重合度に応じて周知の定温反応における重合温度・重合度の関係から仮の平均重合温度を求め、次いで前記で定義される平均重合温度がこの仮の平均重合温度と一致するように昇温パターンから重合開始温度を決定し、さらにこの重合開始温度を実験により修正して実際の重合開始温度を決定するのが好ましい。

【0019】

本発明においては、架橋剤により重合度を上昇させることが、得られる製品が優れた物性を有していることと密接に関連していると考えられる。そして架橋剤の物性に及ぼす効果を十分に発現させるためには、架橋剤による重合度の上昇が、反応温度として少なくとも 1.5 に相当する値であるのが好ましい。即ち、平均重合温度を、架橋剤を添加せずに定温重合で同じ重合度の塩化ビニル系重合体を製造する際の重合温度よりも、1.5 以上高くするのが好ましい。なお、架橋剤に加えて連鎖移動剤を併用する場合には、架橋剤の重合度に及ぼす効果が連鎖移動剤により相当程度相殺されるようにするのが好ましい。即ち両者併用の場合には、平均重合温度を、架橋剤も連鎖移動剤も添加せずに定温重合して同じ重合度の塩化ビニル系重合体を製造する際の重合温度よりも高くて 10 を超えない温度とするのが好ましい。

【0020】

本発明を実施するに際しての、重合反応器への水性媒体、塩化ビニル系单量体、分散剤、重合開始剤および各種重合助剤の仕込み割合、仕込み方法などは、従来実施されている一般的な条件で差支えない。また重合反応器の付帯機器である攪拌翼やバッフルなども、従来、一般的に採用されている形状のものを使用することができる。

【0021】

重合を停止させる方法としては、いわゆる重合禁止剤や重合停止剤を添加したり、重合反応器から未反応单量体を回収する方法等が挙げられる。生成した塩化ビニル系重合体スラリーの脱水・乾燥等は、従来から行われている、遠心脱水・流動乾燥等の脱水・乾燥手段を用いることができる。

得られた塩化ビニル系重合体からの残留塩化ビニルの除去は、公知の方法を使用して行えばよく、残留した单量体の除去は容易である。

【0022】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

なお、得られた塩化ビニル系重合体の物性評価は、下記の物性測定方法により行った。

1 平均重合度

JIS K 6721 に記載の方法に準じて求めた。

2 ゲル化時間、トルク

塩化ビニル系重合体 100 重量部、鉛系粉末安定剤 3 重量部、バリウム系粉末安定剤 0.5 重量部をブレンドした試料 70 g を、ラボプラスミル ローラー型ミキサー (170 rpm) で混練し、最大トルク、及び、最大トルクを示すまでの時間を測定した。

【0023】

比較例 1

内容積 400 L の攪拌機及びジャケット付のステンレス製重合缶に、脱イオン水 150 kg、ポリ酢酸ビニル部分ケン化物 55 g 及び架橋剤 (ジアリルフタレート) 100 g を仕込み、脱気した。これに塩化ビニル单量体 100 kg 及び重合開始剤 (ジオクチルペルオ

10

20

20

30

40

50

キシジカーボネット) 27 g を仕込み、57.5 まで急速に加熱して重合を開始した。1時間重合を行ったのち昇温を開始し、一様な昇温速度で9時間かけて63.5まで昇温し、以後はこの温度を維持した。12.6時間で目標の重合転化率に達したので反応を終了し、重合缶内の塩化ビニル単量体を大気圧まで除去した後、缶内を真空引を行った。次いでスラリーを取り出し脱水したのち、乾燥した。

得られた塩化ビニル重合体の物性評価の結果を表2に示した。

【0024】

実施例1

重合開始剤の使用量を31 g とし、重合開始温度を55.5、昇温終了温度を61.5とした以外は、比較例1と同様にして重合を行った。但し反応転化率60%に達した時点で2メルカプトエタノール15 g を添加した。12.3時間で目標の重合転化率に達したので反応を終了した。

比較例1と同様に後処理を行い、得られた塩化ビニル重合体の物性評価を行った。結果を表2に示す。

【0025】

比較例2

架橋剤としてトリアリルイソシアヌレート80 g を使用し、重合開始温度を58.5、昇温終了温度を62.5とした以外は、比較例1と同様にして重合を行った。重合時間は13.1時間であった。

比較例1と同様に後処理を行い、得られた塩化ビニル重合体の物性評価を行った。結果を表2に示す。

【0026】

比較例3

架橋剤を使用せず、且つ、重合開始剤の使用量を26 g とし、更に反応温度を58.0で一定とした以外は、比較例1と同様にして重合を行った。重合時間は11時間であった。

比較例1と同様に後処理を行い、得られた塩化ビニル重合体の物性評価を行った。結果を表2に示す。

【0027】

比較例4

架橋剤を使用せず、重合開始剤の使用量を30 g 、重合開始温度を55.0、昇温終了温度を61.0とした以外は、比較例1と同様にして重合を行った。重合時間は12.5時間であった。

比較例1と同様に後処理を行い、得られた塩化ビニル重合体の物性評価を行った。結果を表2に示す。

【0028】

比較例5

架橋剤の使用量を80 g とし、重合開始剤の使用量を23 g とし、さらに反応温度を61.0で一定とした以外は、比較例1と同様にして重合を行った。重合時間は13.1時間であった。

比較例1と同様に後処理を行い、得られた塩化ビニル重合体の物性評価を行った。結果を表2に示す。

【0029】

【表1】

表 1

	重合開始剤 (g)	重合開始温 度 (°C)	重合終了温 度 (°C)	昇温時間 (hr)	反応時間 (hr)	架橋剤 (g)	連鎖 移動剤 (g)
実施例 1	<u>31</u>	<u>55.5</u>	<u>61.5</u>	9.0	<u>12.3</u>	100	<u>15</u>
比較例 1	<u>27</u>	<u>57.5</u>	<u>63.5</u>	9.0	<u>12.6</u>	100	<u>0</u>
比較例 2	27	58.5	62.5	9.0	13.1	80	0
比較例 3	26	58.0		定温	11.0	0	0
比較例 4	30	55.0	61.0	9.0	12.5	0	0
比較例 5	23	61.0		定温	13.1	80	<u>0</u>

【0030】

【表2】

表 2

	平均重合度 \bar{P}	ゲル化時間 (分)	ゲル化最大トルク (m-kg)
実施例 1	<u>1030</u>	<u>3.6</u>	<u>3.5</u>
比較例 1	<u>1020</u>	<u>3.9</u>	<u>3.6</u>
比較例 2	1040	3.8	3.5
比較例 3	1030	4.8	3.7
比較例 4	1025	4.0	4.2
比較例 5	1015	4.8	3.5

【0031】

【発明の効果】

本発明によれば、ゲル化溶融が速く、かつ、ゲル化時のトルクが低い塩化ビニル系重合体を得ることができる。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-292006(JP, A)
特開昭57-100153(JP, A)
特開平07-188315(JP, A)
特公平03-057121(JP, B2)
特開平07-278207(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F 2/00-2/60