(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3666104号
(P3666104)
(45)発行日　平成17年6月29日(2005.6.29)　(24)登録日　平成17年4月15日(2005.4.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08F 2/44	C08F 2/44	C
C08F 2/18	C08F 2/18	
C08J 3/22	C08J 3/22	CEY
C08K 7/16	C08K 7/16	
C08L 101/00	C08L 101/00	

請求項の数 5　(全 5 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-37807
(22)出願日　平成8年2月26日(1996.2.26)
(65)公開番号　特開平9-227609
(43)公開日　平成9年9月2日(1997.9.2)
審査請求日　平成15年1月24日(2003.1.24)

(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100093285
弁理士　久保山　隆
(72)発明者　山本　正志
愛媛県新居浜市惣開町５番１号　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　橋本　剛
愛媛県新居浜市惣開町５番１号　住友化学工業株式会社内

審査官　▲吉▼澤　英一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】微小ポリマー粒子が分散している重合体粒子からなるマスターバッチの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＭＦＲが１～５０（ｇ／１０分）である、微小ポリマー粒子が分散している重合体粒子からなるマスターバッチの製造方法であり、
重合性ビニルモノマー及び該モノマーに不溶な微小ポリマー粒子を水系に分散し、連鎖移動剤の存在下に懸濁重合することを特徴とする前記マスターバッチの製造方法。
【請求項２】
重合体粒子中の微小ポリマー粒子が０．０１～１重量％である請求項１記載の製造方法。
【請求項３】
微小ポリマー粒子の平均粒子径が０．１～５０μｍである請求項１記載の製造方法。
【請求項４】
連鎖移動剤がメルカプタン類である請求項１記載の製造方法。
【請求項５】
連鎖移動剤の使用量が重合性ビニルモノマー１００重量部に対して０．０１～３重量部である請求項１記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、微小ポリマー粒子が分散している重合体粒子に関する。詳しくは微小ポリマー粒子を成形体に均一に分散させるための重合体粒子、いわゆる微小ポリマー粒子のマスタ

ーバッチとなる重合体粒子に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、樹脂の光拡散剤として無機粉末に代わり微小ポリマー粒子を用いることが多くなってきている。無機粉末を基材樹脂に添加した場合には一般に充分な光拡散性は得られていても光線透過率の低下が大きいという欠点があり、しかも衝撃強度等の基材樹脂の物性を低下させるという欠点をも有していた。
【０００３】
また、基材樹脂に屈折率の異なる樹脂粉末、例えばポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル等を添加した場合には、光拡散効果はある程度限定されてしまう。これを改良する目的で、特開平４－３３７３０４号には、重合性ビニルモノマーおよび該モノマーに不溶な微小ポリマー粒子を水系に分散し、懸濁重合して得られ、微小ポリマー粒子が分散している重合体粒子が開示されている。
【０００４】
一方、微小ポリマー粒子を光拡散剤として用いる場合に、成形体中の微小ポリマー粒子の量は０．０１～０．０５重量％程度であり、非常に少なく、したがって成形体樹脂中に微小ポリマー粒子を均一に分散させるのに多大な労力を必要とする。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、成形体樹脂中に微小ポリマー粒子を均一に分散させ易くするために、微小ポリマー粒子のマスターバッチとなる微小ポリマー粒子が分散している重合体粒子を提供することにある。
従来の特開平４－３３７３０４号に記載の微小ポリマー粒子が分散している重合体粒子は、分子量が数１０万～１００万程度のものであり、溶融し難く、成形体樹脂との相溶性が良くない。
【０００６】
本発明者はかかる事情に鑑み、成形体樹脂中に微小ポリマー粒子を均一に分散させ易い、微小ポリマー粒子が分散している重合体粒子について鋭意検討した結果、重合性ビニルモノマーと微小ポリマー粒子を水系に分散させた後、連鎖移動剤の存在下に懸濁重合することによって、得られる重合体粒子が溶融し易く、容易に微小ポリマー粒子を成形体樹脂中に均一に分散できることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
すなわち本発明は次のとおりである。
（１）ＭＦＲが１～５０（ｇ／１０分）である微小ポリマー粒子が分散している重合体粒子からなるマスターバッチの製造方法であり、
重合性ビニルモノマー及び該モノマーに不溶な微小ポリマー粒子を水系に分散し、
連鎖移動剤の存在下に懸濁重合することを特徴とする前記マスターバッチの製造方法。
以下、本発明を詳細に説明する。
【０００８】
【発明の実施の形態】
本発明における重合性ビニル系モノマーとしては、ラジカル重合可能なものであればよく、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルエステル系モノマー、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸アルキルエステル系モノマー、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、スチレン、α－メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系モノマー等が代表的である。
ラジカル重合性基を２以上有する多官能性モノマーを用いてもよく、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等が挙げられる。
上記重合性ビニル系モノマーは、１種または２種以上混合して用いられる。

【０００９】
この重合性ビニル系モノマーを懸濁重合して得られる重合体粒子は、そのＭＦＲ（ＪＩＳ　Ｋ７２１０　条件１５にて測定）が１～５０（ｇ／１０分）である。１ｇ／１０分より小さいと成形体樹脂との相溶性が劣り、５０ｇ／１０分より大きいと機械的強度、耐熱性が劣り好ましくない。
【００１０】
本発明で用いられる微小ポリマー粒子は、上記重合性ビニル系モノマーに不溶なものであって、通常、平均粒子径が０．１～５０μｍのものが用いられる。
この微小ポリマー粒子としては、例えば、シリコーン樹脂微粒子、ポリスチレン架橋微粒子、ポリメタクリル酸メチル架橋微粒子、無機粉末含有ポリメタクリル酸メチル架橋微粒子等が挙げられる。
微小ポリマー粒子は重合性ビニル系モノマーに対して、通常、約０．０１～１．０重量％用いられ、全量重合体粒子中に分散される。この量は微小ポリマー粒子のマスターバッチとして適した量に適宜変えることができる。
【００１１】
微小ポリマー粒子が分散されている重合体粒子は、微小ポリマー粒子および重合性系ビニルモノマーを水系に分散させた後、連鎖移動剤の存在下に懸濁重合することにより製造される。微小ポリマー粒子は、重合性ビニル系モノマーを水系に分散させる前に予め重合性ビニル系モノマーに分散させる方が好ましい。
【００１２】
懸濁重合の際に、重合体の凝集、合一を防ぐために粒状化助剤を使用するが、この粒状化助剤は懸濁重合技術において公知の種々の分散剤、例えば、ポリビニルアルコール、ヒドロキシセルロース等の有機分散剤や、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機塩が用いられ、さらに懸濁助剤としてドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤も併用される。
【００１３】
重合開始剤としては、通常、重合は５０～１２０℃で行われるため、この温度でラジカルが発生する重合開始剤であればよい。重合開始剤の種類には特に制限がなく、例えば、２，２’－アゾビス（２．４－ジメチルバレロニトリル）、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル２，２’－アゾビスイソブチレート等のアゾ系化合物、ターシャリブチルパーオキシピバレート、ターシャリブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、クミルパーオキシ２－エチルヘキサノエートなどのパーオキシエステル類、ジ－３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類などが挙げられる。
これらの一種類または二種類以上が用いられる。
重合開始剤の使用量は、前記重合性ビニル系モノマー１００重量部に対して約０．０２～２重量部の範囲が好ましい。
【００１４】
連鎖移動剤としては、周知の単官能、多官能の連鎖移動剤が使用できる。
例えば、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、２－エチルヘキシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン：フェニルメルカプタン、チオクレゾール等の芳香族メルカプタン：エチレンチオグリコール等の炭素数１８以下のメルカプタン類：エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール水酸基をチオグリコール酸または３－メルカプトプロピオン酸でエステル化したものが挙げられる。
その他、１，４－ジヒドロナフタレン、１，４，５，８－テトラヒドロナフタレン、β－テルピネン、テルピノーレン、１，４－シクロヘキサジエン、硫化水素等も使用できる。
これらは単体または２種以上を組み合わせて用いることができる。
【００１５】

連鎖移動剤の使用量はその種類によって相違するが、通常、重合性ビニル系モノマー１００重量部に対して０．０１～３重量部、好ましくは０．０５～１重量部であり、この範囲の使用量が重合体の機械的強度を損なわず、熱安定性を良好に保つので好ましい。

【００１６】

懸濁重合は分散剤、懸濁助剤等を溶解した水に、重合性ビニルモノマー、微小ポリマー粒子、重合開始剤および連鎖移動剤を加え、通常、５０～１２０℃の反応条件下、所定時間行われる。

重合条件は上記のＭＦＲや所望する重合体粒子の粒径に応じて種々選定することができ、上記記載の条件の範囲で重合性ビニル系モノマー濃度、懸濁剤の量、撹拌条件などを調整することにより本願発明の重合体粒子が得られる。

上記懸濁重合して得られた重合体粒子を、洗浄し乾燥することにより本発明の微小ポリマー粒子が分散されている重合体粒子が得られる。

【００１７】

【発明の効果】

本発明の重合体粒子は溶融し易く、容易に微小ポリマー粒子を成形体樹脂中に均一に分散できる。

【００１８】

【実施例】

以下に、実施例に基づき本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

なお、ＭＦＲはＪＩＳ　Ｋ７２１０　条件１５にて測定した。

【００１９】

実施例１

５Ｌオートクレーブ中に、水２４６０ｇ、第一リン酸ソーダ５．９ｇ、１．２％のポリメタクリル酸ナトリウム５１ｇを入れた。次にメタクリル酸メチル１９２０ｇ、アクリル酸メチル１１３ｇ、過酸化ラウロイル６．１ｇ、ラウリルメルカプタン８ｇ、微小ポリマー粒子としてシリコーン樹脂粒子１５．５ｇ（東芝シリコーン（株）製：トスパール１４５）を２Ｌビーカー中で１５分間分散させ後、５Ｌオートクレーブに入れ、窒素置換後、８３℃で９０分間、さらに１００℃で６０分間重合した。重合後、洗浄、脱水、乾燥してビーズ状重合体を得た。

得られた重合体粒子は、平均粒子径２５０μｍで、粒子内にはシリコーン樹脂粒子が均一に分散されていた。ＭＦＲは５．２（ｇ／１０分）であった。

【００２０】

実施例２

微小ポリマー粒子としてシリコーン樹脂粒子の代わりにポリスチレン架橋粒子（住友化学工業（株）製：ファインパール、平均粒子径６．０μｍ）を使用した以外は実施例１と同様にして重合体粒子を得た。

得られた重合体粒子は、平均粒子径２６０μｍで、粒子内にはポリスチレン架橋粒子が均一に分散されていた。ＭＦＲは５．１（ｇ／１０分）であった。

【００２１】

比較例１

連鎖移動剤としてラウリルメルカプタンを用いなかった以外は実施例１と同様に行った。

得られた重合体粒子は、平均粒子径２５０μｍで、粒子内にはシリコーン樹脂粒子が均一に分散されていた。しかし、重合体のＭＦＲは所定条件で溶融樹脂が流出せず、測定不能であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
// C08F 20/10	C08F 20/10
C08F 257/02	C08F 257/02
C08F 283/12	C08F 283/12
C08L 101:00	C08L 101:00

(56)参考文献 特開平03－244637（JP，A）
特開昭52－130885（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，DB名)
C08F 2/00-2/60
C08L 1/00-101/16
C08J 3/00-3/28