

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5128736号
(P5128736)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012. 11. 9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 27/06 (2006.01)

C O 8 L 27/06

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-209638 (P2001-209638)
 (22) 出願日 平成13年7月10日 (2001. 7. 10)
 (65) 公開番号 特開2003-20376 (P2003-20376A)
 (43) 公開日 平成15年1月24日 (2003. 1. 24)
 審査請求日 平成20年5月26日 (2008. 5. 26)

(73) 特許権者 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (74) 代理人 100098464
 弁理士 河村 洸
 (74) 代理人 100110984
 弁理士 加藤 敬子
 (74) 代理人 100111279
 弁理士 三嶋 真弘
 (72) 発明者 佐藤 充毅
 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-1
 7三青荘
 (72) 発明者 砂川 武宣
 大阪府豊中市寺内2丁目2-6-133号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工性改良剤およびそれを含む塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) メタクリル酸メチル50～99重量%、芳香族ビニル化合物1～50重量%及びこれらと共重合可能なその他単量体0～30重量%からなる単量体混合物を重合させて得られ、且つ100ccのトルエンに0.4gを溶解して30℃で測定した比粘度が0.3～1.8である共重合体70～99重量部及び(B) メタクリル酸メチル0～60重量%、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル40～100重量%および/またはアクリル酸エステル40～99重量%、及びこれらと共重合可能なその他単量体0～50重量%からなる単量体混合物を重合させて得られる共重合体1～30重量部[(A)と(B)合わせて100重量部]からなる共重合体組成物であって、且つ100ccのトルエンに該共重合体組成物0.4gを溶解して30℃で測定した比粘度が0.3～2.0である共重合体組成物からなる塩化ビニル系樹脂用加工性改良剤。

【請求項2】

共重合体組成物を100ccのトルエンに0.4g溶解して30℃で測定した比粘度が0.3～1.5である請求項1記載の塩化ビニル系樹脂用加工性改良剤。

【請求項3】

塩化ビニル系樹脂100重量部と請求項1又は2に記載の塩化ビニル系樹脂用加工性改良剤0.1～20重量部からなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

【発明の属する技術分野】

本発明は高分子加工性改良剤およびこれを含有する塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

塩化ビニル樹脂はその特性をいかして成形材料等に広く用いられているが、熱分解温度が加工温度に近い、流動性に乏しいなど種々の加工に関する問題を有している。これらの欠点を克服しようとする多くの技術が知られている。その大要は塩化ビニルに他の単量体を共重合する、あるいは塩化ビニル樹脂に可塑剤、他の樹脂様物を混合する方法などである。しかし、これらの方法は塩化ビニル樹脂固有の優れた物理的、化学的性質を維持したまま加工に関する問題を解決できないという欠点を有している。たとえば、可塑剤の添加または塩化ビニルに他の単量体を共重合した場合には得られた成形体の機械的強度が劣る。また他の樹脂様物を混合するものの多くは、樹脂の熔融粘度を低下させて見かけ上加工性を向上させるものであるが、塩化ビニル樹脂との相溶性が優れないためにゲル化が不充分で得られた成形体の機械的性質、透明性が劣る。

10

【0003】

一方、塩化ビニル樹脂の成形加工時におけるゲル化を促進したり、成形体の外観を向上させることを目的としてメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体を加工性改良剤として配合する方法が提案されている。この方法によればゲル化の程度の高い塩化ビニル樹脂成形体得られ、成形体の機械的性質、透明性を保持したまま、加工性を改良することが可能である。さらに、高温での破断伸びが向上することにより、深絞り成形が可能になるばかりでなく、真空成形や異型押出にも適用可能となる。これら従来の加工性改良剤を配合した塩化ビニル系樹脂組成物は、カレンダー成形等によってシート状に成形する際、エアーマークを減少させることができる。しかし、同時にシート表面にフローマークが発生し、成形品の商品価値を落とすという欠点も持ち合わせている。

20

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

近年、成形技術や配合技術の向上に伴いシートの品質がよくなっていることから、シート表面に発生するフローマークの問題が重要視されるようになり、フローマークを減少させる技術の開発に対する要求が高まってきている。従来の加工性改良剤の欠点として挙げられるのがフローマークの発生であり、フローマークの発生を抑制しつつ、塩化ビニルのゲル化を促進し、エアーマークを減少させることが可能な加工性改良剤は、産業上、非常に有用である。

30

【0005】

成形体の機械的特性や透明性を低下させることなく塩化ビニル樹脂の成形加工時におけるゲル化を促進したり、流動性や二次成形性を向上させる方法としてメタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系高分子加工性改良剤はいくつか提案されている。

例えば、特公昭52-1745号公報に開示されているものは(1)55～90重量%のメチルメタクリレート10～45重量%のアクリル酸エステルおよび0～20重量%の共重合可能な他の単量体からなる共重合体成分(A)51～99重量%とポリメチルメタクリレート成分(B)1～49重量%からなり、(A)の単量体成分を重合後その重合系に(B)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(B)の単量体成分を重合後その重合系に(A)の単量体成分を重合してえられる二段重合物、または(2)55～90重量%のメチルメタクリレート10～45重量%のアクリル酸エステルおよび0～20重量%の共重合可能な他の単量体からなる共重合体成分(A)51～99重量%とポリメチルメタクリレート成分(B)1～49重量%からなり、(A)と(B)とを個別に乳化重合後、ラテックス状でブレンドした後、凝固して得られる重合体混合物が硬質塩化ビニルのみならず軟質塩化ビニルに対しても優れた分散性を示す加工性改良剤であるとの記載がある。

40

【0006】

同様に特公昭53-2898号公報に開示されているものは(1)55～90重量%のメ

50

チルメタクリレート 10 ~ 45 重量%のアクリル酸エステルおよび 0 ~ 20 重量%の共重合可能な他の単量体からなる共重合体成分 (A) 51 ~ 99 重量%と、90 重量%以上のメタクリル酸メチルと 10 重量%以下の他の共重合可能な他の単量体 (B) 1 ~ 49 重量%からなり、(A)の単量体成分を重合後その重合系に(B)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(B)の単量体成分を重合後その重合系に(A)の単量体成分を重合してえられる二段重合物、または(2)55 ~ 90 重量%のメチルメタクリレート 10 ~ 45 重量%のアクリル酸エステルおよび 0 ~ 20 重量%の共重合可能な他の単量体からなる共重合体成分 (A) 51 ~ 99 重量%と、90 重量%以上のメタクリル酸メチルと 10 重量%以下の他の共重合可能な他の単量体 (B) 1 ~ 49 重量%からなり、(A)と(B)とを個別に乳化重合後、ラテックス状でブレンドした後、凝固して得られる重合体混合物が硬質塩化ビニルのみならず軟質塩化ビニルに対しても優れた分散性を示す加工性改良剤であるとの記載がある。

10

【0007】

前記公報記載の樹脂組成物は塩化ビニル樹脂が有する特性を低下させず、塩化ビニル樹脂のゲル化を促進する加工性の優れた樹脂組成物であり、得られる成形品の表面状態、透明性および2次加工性、エアーマークに優れたものとすることができるが、カレンダー成形加工時にはカレンダーシート表面にフローマークが発生し、成形品の商品価値を落とすという欠点も同時に持ち合わせている。

本発明は成形時のエアーマーク発生を防ぎ、同時にフローマークを抑制することができる加工性改良剤、および塩化ビニル系樹脂組成物に関するものであり、これらの技術とは異なる。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは塩化ビニル系樹脂をシート状に成形する際のフローマーク発生の問題を解決し、且つ、エアーマークの減少に効果のある加工性改良剤について鋭意検討を行った結果、(A)メタクリル酸メチル 50 ~ 99 重量%と、芳香族ビニル化合物 1 ~ 50 重量%とこれらと共重合可能な他種の単量体 0 ~ 30 重量%からなる単量体混合物を重合させることにより得られ、且つ 100 cc のトルエンに 0.4 g を溶解して 30 で測定した比粘度が 0.3 ~ 1.8 である共重合体 70 ~ 99 重量部及び (B)メタクリル酸メチル 0 ~ 60 重量%、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル 40 ~ 100 重量%および / またはアクリル酸エステル 40 ~ 99 重量%、及びこれらと共重合可能なその他単量体 0 ~ 50 重量%からなる単量体混合物を重合してなる共重合体 1 ~ 30 重量部からなる共重合体混合物で、且つ 100 cc のトルエンに該共重合体混合物 0.4 g を溶解して 30 で測定した比粘度が 0.3 ~ 2.0 である共重合体混合物が、この問題を解決する上で特異的に効果を発揮すること、すなわち、かかる共重合体混合物を加工性改良剤として塩化ビニル系樹脂に特定量配合することにより、シート成形においてエアーマーク減少の加工性改良効果が得られるとともに、フローマーク発生を大幅に抑制できることを見出し、本発明に到達した。

30

【0009】

すなわち本発明は、

40

(A)メタクリル酸メチル 50 ~ 99 重量%、芳香族ビニル化合物 1 ~ 50 重量%及びこれらと共重合可能なその他単量体 0 ~ 30 重量%からなる単量体混合物を重合させることにより得られ、且つ 100 cc のトルエンに 0.4 g を溶解して 30 で測定した比粘度が 0.3 ~ 1.8 である共重合体 70 ~ 99 重量部及び (B)メタクリル酸メチル 0 ~ 60 重量%、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル 40 ~ 100 重量%および / またはアクリル酸エステル 40 ~ 99 重量%、及びこれらと共重合可能なその他単量体 0 ~ 50 重量%からなる単量体混合物を重合してなる共重合体 1 ~ 30 重量部 [(A)と(B)合わせて 100 重量部] からなる共重合体組成物であって、且つ 100 cc のトルエンに該共重合体組成物 0.4 g を溶解して 30 で測定した比粘度が 0.3 ~ 2.0 である共重合体組成物からなる塩化ビニル系樹脂用加工性改良剤 (請求項 1)、

50

共重合体組成物を 100 cc のトルエンに 0.4 g 溶解して 30 で測定した比粘度が 0.3 ~ 1.5 である請求項 1 記載の塩化ビニル系樹脂用加工性改良剤（請求項 2）及び塩化ビニル系樹脂 100 重量部と請求項 1 又は 2 に記載の塩化ビニル系樹脂用加工性改良剤 0.1 ~ 20 重量部からなる塩化ビニル系樹脂組成物（請求項 3）からなる。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の特徴は、前記のごとく塩化ビニル樹脂がもつ優れた物理的特性を損なうことなく溶解加工時のゲル化を促進し、シート成形時のエアマークの減少という本来の加工性改良剤がもつ特性を保持しながら、フローマーク発生の問題を解決するという観点から、メタクリル酸メチル 50 ~ 99 重量%と、芳香族ビニル化合物 1 ~ 50 重量%とこれらと共重合可能な他種の単量体 0 ~ 30 重量%からなる単量体混合物を重合させることにより得られ、且つ 100 cc のトルエンに 0.4 g を溶解して 30 で測定した比粘度が 0.3 ~ 1.8 である共重合体（A）70 ~ 99 重量部及びメタクリル酸メチル 0 ~ 60 重量%、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル 40 ~ 100 重量%および/またはアクリル酸エステル 40 ~ 99 重量%、及びこれらと共重合可能な他種の単量体 0 ~ 50 重量%からなる単量体混合物を重合してなる共重合体（B）1 ~ 30 重量部〔（A）と（B）合わせて 100 重量部〕からなる共重合体混合物で、且つ 100 cc のトルエンに該共重合体混合物 0.4 g を溶解して 30 で測定した比粘度が 0.3 ~ 2.0 である共重合体混合物がこの問題を解決する上で特異的に効果を発揮することを見出した点にある。

【0011】

本発明に用いる加工性改良剤は、メタクリル酸メチル 50 ~ 99 重量%と、芳香族ビニル化合物 1 ~ 50 重量%とこれらと共重合可能な他種の単量体 0 ~ 30 重量%からなる単量体混合物を重合させることにより得られ、且つ 100 cc のトルエンに 0.4 g を溶解して 30 で測定した比粘度が 0.3 ~ 1.8 である共重合体（A）70 ~ 99 重量部及びメタクリル酸メチル 0 ~ 60 重量%、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル 40 ~ 100 重量%および/またはアクリル酸エステル 40 ~ 99 重量%、及びこれらと共重合可能なその他単量体 0 ~ 50 重量%からなる単量体混合物を重合してなる共重合体（B）1 ~ 30 重量部〔（A）と（B）合わせて 100 重量部〕からなる共重合体混合物で、且つ 100 cc のトルエンに該共重合体混合物 0.4 g を溶解して 30 で測定した比粘度が 0.3 ~ 2.0 である共重合体混合物である。

【0012】

本発明で用いる共重合体（A）中のメタクリル酸メチルの割合は 50 ~ 99 %で、好ましくは 70 ~ 95 %、より好ましくは 75 ~ 90 %であり、この範囲を逸脱すると塩化ビニル系樹脂に配合した場合のゲル化促進効果が十分得られなくなり、また塩化ビニル系樹脂が本来有している透明性が損われる傾向がある。

【0013】

共重合体（A）中の芳香族ビニル化合物の割合は 1 ~ 50 %で、好ましくは 5 ~ 30 %、より好ましくは 10 ~ 25 %であり、この範囲を逸脱すると塩化ビニル系樹脂に配合した場合のゲル化促進効果が十分得られなくなり、また塩化ビニル系樹脂が本来有している透明性が損われる傾向がある。

【0014】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルスチレン、および核置換スチレン等であって、それらは単独で、あるいは 2 種以上合わせて用いられる。工業的に入手しやすいという点からスチレン特に好ましい。

【0015】

本発明で用いる共重合体（A）中のその他共重合可能な単量体の割合は 0 ~ 30 %で、好ましくは 0 ~ 20 %、より好ましくは 0 ~ 10 %であり、この範囲を逸脱すると塩化ビニル系樹脂に配合した場合のゲル化促進効果が十分得られず、塩化ビニル系樹脂が本来有している透明性が損われる傾向がある。

その他共重合可能な単量体として、例えば、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-ブチ

10

20

30

40

50

ル、メタクリル酸 *i* - ブチル、メタクリル酸 *t* - ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル等の炭素数 1 から 18 のアルキル基を有するメタクリル酸エステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n* - ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル等の炭素数 1 から 18 のアルキル基を有するアクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルスチレン、および核置換スチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル；メタクリル酸グリシジル、ジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル等の多官能性単量体があげられる。これらは単独で、あるいは 2 種以上合わせて用いられる。

10

【0016】

本発明で用いる共重合体 (B) 中のメタクリル酸メチルの割合は 0 ~ 60 重量%で、好ましくは 5 ~ 50 重量%、より好ましくは 10 ~ 40 重量%であり、この範囲を逸脱すると塩化ビニル系樹脂に配合した場合のゲル化促進効果が十分得られなかったり、塩化ビニル系樹脂が本来有している透明性が損われる。

【0017】

本発明で用いる共重合体 (B) 中のメタクリル酸メチル以外のメタアクリル酸エステルの割合は 40 ~ 100 重量%で、好ましくは 50 ~ 95 重量%、より好ましくは 60 ~ 90 重量%であり、この範囲を逸脱すると塩化ビニル系樹脂に配合した場合のゲル化促進効果が十分得られずシートに未ゲル化物が残ったり、塩化ビニル系樹脂が本来有している透明性が損われる。

20

メタアクリル酸エステルとして、例えば、炭素数 2 から 18 のアルキル基を有するものであり、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n* - ブチル、メタクリル酸 *i* - ブチル、メタクリル酸 *t* - ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。これらは単独で、または 2 種以上を併せ用いられる。特に好ましいのはメタクリル酸ブチルである。

本発明で用いる共重合体 (B) 中のアクリル酸エステルの割合は 40 ~ 99 重量%で、好ましくは 50 ~ 95 重量%、より好ましくは 60 ~ 90 重量%であり、この範囲を逸脱すると塩化ビニル系樹脂に配合した場合のゲル化促進効果が十分得られずシートに未ゲル化物が残ったり、塩化ビニル系樹脂が本来有している透明性が損われる傾向がある。

30

【0018】

アクリル酸エステルは、例えば、炭素数 1 から 18 のアルキル基を有するものであり、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n* - ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシルなどがあげられる。これらは単独で、または二種以上を併せ用いられる。特に好ましいのはアクリル酸ブチルである。

メチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルはいずれか一方でも又両方を合わせて用いてもよい。

40

【0019】

本発明で用いる共重合体 (B) 中の他の共重合可能な単量体の割合は 0 ~ 50 重量%で、好ましくは 0 ~ 40 重量%、より好ましくは 0 ~ 30 重量%であり、この範囲を逸脱すると塩化ビニル系樹脂に配合した場合のゲル化促進効果が十分得られずシートに未ゲル化物が残ったり、塩化ビニル系樹脂が本来有している透明性が損われる傾向がある。

【0020】

その他共重合可能な単量体として、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルスチレン、および核置換スチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル；メタクリル酸グリシジル、ジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル等の多官能性単量体があげられる。これらは単独で、あるいは 2

50

種以上合わせて用いられる。その他共重合可能な単量体は、本発明の加工性改良剤の特性であるエアーマーク、フローマークに関して、実用的な問題を発生しない程度に１種以上を用いることができる。

【００２１】

本発明における共重合体（Ａ）の比粘度（１００ｃｃのトルエン中に０．４ｇのポリマーを溶解して３０で測定）は０．３～１．８で、好ましくは０．４～１．５、さらに好ましくは０．５～１．５でありこの範囲外では本発明の目的を十分に達成することができにくくなる。

【００２２】

本発明における共重合体混合物の比粘度（１００ｃｃのトルエン中に０．４ｇのポリマーを溶解して３０で測定）は０．３～２．０、好ましくは０．４～１．５、さらに好ましくは０．５～１．２であり、この範囲外では本発明の目的を十分に達成することができにくくなる。

10

【００２３】

共重合体（Ａ）の比粘度が０．３未満であると本発明の特徴であるシート成形時におけるエアーマーク改良効果が不十分になるとともに、塩ビ系樹脂のゲル化促進能力が低下する。一方、比粘度が１．８を超えると実用上問題となる程度のフローマークが発生してしまう。

共重合体混合物の比粘度が０．３未満であると本発明の特徴であるシート成形時におけるエアーマーク改良効果が不十分になるとともに、塩化ビニル系樹脂のゲル化促進能力が低下する。一方、比粘度が２．０を超えると実用上問題となる程度のフローマークが発生してしまう。

20

【００２４】

比粘度は重合条件によって調整することができる。例えば、触媒量を減量したり重合温度を下げることにより比粘度を上げることが可能であり、逆に触媒量を増量したり重合温度を上げることで比粘度を下げることも可能である。共重合体（Ａ）と共重合体（Ｂ）は別々に重合して得ることができるが、共重合体（Ａ）を重合し、その共重合体（Ａ）の存在下に共重合体（Ｂ）の単量体混合物を加えて重合してもよい。後者のほうが簡便で、加工性改良効果の点で優れている。

【００２５】

本発明に用いる加工性改良剤は、単量体混合物を乳化剤、連鎖移動剤、および重合開始剤などの存在下に乳化重合して得ることができる。

30

【００２６】

前記乳化剤としては公知のものを用いることができ、たとえば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩などのアニオン性界面活性剤、またポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルなどのノニオン性界面活性剤、さらにアルキルアミン塩などのカチオン性界面活性剤を使用することができる。

【００２７】

前記重合開始剤としては、水溶性や油溶性の重合開始剤、レドックス系の重合開始剤を使用することができ、たとえば通常の過硫酸塩などの無機開始剤、もしくは有機過酸化物、アゾ化合物などを単独で用いるか、または前記化合物と亜硫酸塩、亜硫酸水素、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどを組み合わせ、レドックス系重合開始剤として用いることもできる。開始剤として特に好ましいものは、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどであり、好ましい有機過酸化物としてはｔ-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどである。

40

【００２８】

前記連鎖移動剤としては公知のものを用いることができ、たとえば主鎖の炭素数が４～１２のアルキルメルカプタンが好ましい。具体的には、ｎ-オクチルメルカプタン、ｔ-オク

50

チルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンなどをあげることができる。

【0029】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に用いられる塩化ビニル系樹脂には特に限定はなく、従来から使用されている塩化ビニル系樹脂であれば使用しうる。具体的には、ポリ塩化ビニル、好ましくは80%以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体、例えば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなど20%以下の単量体との共重合体や後塩素化ポリ塩化ビニルなどがあげられる。

これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0030】

本発明の組成物における塩化ビニル系樹脂に対する加工性改良剤の配合割合は、塩化ビニル系樹脂重量100部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部、さらに好ましくは0.3~5重量部である。該添加量が、0.1重量部未満の場合にはエアマークや塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果に問題が生じ、20重量部をこえた場合にはフローマークの問題が生じ、さらに熔融粘度が著しく増加することで加工機のモーターに大きな負荷を与えるため好ましくない。

10

【0031】

共重合体混合物の共重合体混合物ラテックスからの回収方法としては、例えば硫酸、塩酸、りん酸等の酸、または塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム等の塩の電解質により酸凝固もしくは塩析させた後、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の各処理を行い粉末状の共重合体混合物を回収する。また、噴霧乾燥法、凍結乾燥法等の回収法も採用可能である。

20

【0032】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない限り、安定剤、滑剤、衝撃改良剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤などを加えてもよい。

前記のごとき本発明の組成物は、エアマークを減少させ、同時にフローマークの発生を抑制させて、光沢を持つシート状の成形品を製造することができる。

【0033】

【実施例】

以下に本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【0034】

30

(実施例1)

水190重量部、パルミチン酸カリウム0.3重量部、過硫酸カリウム0.1重量部を混合し、これに62でメタクリル酸メチル75重量部、スチレン15重量部の単量体混合液(1)を5時間で連続添加した後、更に1時間攪拌重合を行い共重合体(A)を得た。続いて共重合体(B)としてメタクリル酸メチル5重量部、アクリル酸ブチル5重量部の単量体混合液(2)を1時間で連続添加した後更に3時間攪拌重合を行い反応終了させ、共重合体混合物ラテックスを得た。共重合体混合物ラテックスを塩酸水溶液で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の各処理を行い粉末状の共重合体混合物を経て、以下の試験に供した。得られた結果を表1に示した。

【0035】

40

(i) 比粘度測定

得られた共重合体又は共重合体混合物0.4gを精秤し、100ccのトルエンに溶解させ、30の水浴中で一定温度に保ったユーベロード型粘度計を用いて比粘度を測定した。

【0036】

(ii) フローマーク試験

フローマークの評価はシートを目視によって行った。評価用の試料は8インチラポテストロールを用い、ロール温度200、回転数が前ロール17rpm、後ロール16rpmで3分間樹脂組成物を混練して得たロールシート(シート厚0.5mm、巾35cm)を用いた。このロールシートを観察し、フローマークがほとんど見られないものを5、フロ

50

ーマークが若干見られるものを4、フローマークは見られるが実用上問題ないものを3、フローマークが発生して実用上問題のあるものを2、フローマークが著しく劣っているものを1として、5段階で評価した。フローマークの評価には、平均重合度800のポリ塩化ビニル樹脂(カネビニールS-1008、鐘淵化学工業製)100重量部にオクチルスズ系安定剤(FD-90、昭島化学製)1.3重量部、複合高分子エステル(Loxiol G-78、コグニスジャパン製)0.6重量部、ポリオールエステル(Loxiol GH-4、コグニスジャパン製)0.6重量部、衝撃強化剤(カネエースB-51、鐘淵化学工業製)12重量部を、ヘンシェルミキサーを用いて樹脂温度が110になるまで混合し、その後室温まで冷却したものに、得られた粉末状共重合体混合物を2重量部配合して塩化ビニル系樹脂組成物とし評価に用いた。

10

【0037】

(iii) エアーマーク試験

エアーマークの評価はシートを目視によって行った。評価用の試料は8インチラボテストロールを用い、ロール温度180、回転数が前ロール15rpm、後ロール16rpmで3分間樹脂組成物を混練して得たロールシート(シート厚1.0mm、巾30cm)を用いた。このロールシートを観察し、エアーマークの見られないものを5、エアーマークがほとんど見られないものを4、エアーマークは見られるが実用上問題ないものを3、エアーマークが発生して実用上問題のあるものを2、エアーマークが著しく劣っているものを1として、5段階で評価した。

【0038】

20

エアーマークの評価には、平均重合度800のポリ塩化ビニル樹脂(カネビニールS-1008、鐘淵化学工業製)100重量部にオクチルスズ系安定剤(T-17MOK、共同薬品製)1.2重量部、高分子複合エステル(Loxiol G-74、コグニスジャパン製)1.6重量部、ポリオールエステル(Loxiol G-16、コグニスジャパン製)0.9重量部、衝撃強化剤(カネエースB-51、鐘淵化学工業製)10重量部を、ヘンシェルミキサーを用いて樹脂温度が110になるまで混合し、その後室温まで冷却したものに、得られた粉末状共重合体混合物を2重量部配合してなる樹脂組成物を用いた。

【0039】

(iv) 光沢評価試験

光沢の評価は、60#の光沢計を使用し測定を行った。評価用の試料は8インチラボテストロールを用い、ロール温度197、回転数が前ロール17rpm、後ロール16rpmで2分間樹脂組成物を混練して得たロールシート(シート厚0.4mm、巾33cm)を用いた。このシートの光沢を測定し、5段階で評価を行った。光沢の評価には、平均重合度800のポリ塩化ビニル樹脂(カネビニールS-1008、鐘淵化学工業製)100重量部にブチルスズ系安定剤(17M、チバガイギー社製)1重量部、高分子複合エステル(Loxiol G-78、コグニスジャパン製)0.4重量部、ポリオール脂肪酸エステル(Loxiol G-16、コグニスジャパン製)0.6重量部、衝撃強化剤(カネエースB-521、鐘淵化学工業製)6重量部を、ヘンシェルミキサーを用いて樹脂温度が110になるまで混合し、その後室温まで冷却したものに、得られた粉末状共重合体混合物を2重量部配合して塩化ビニル系樹脂組成物とし評価に供した。

30

40

【0040】

(v) F・E・評価試験

F・E・(フィッシュアイ)の評価は、フローマークの評価に使用した厚さ0.5mmのロールシートを用い、シート表面の一定面積中におけるF・E・の個数を目視で判断し、F・E・が見られず実用上問題ないものを、F・E・が目立ち実用上問題あるものを、F・E・が非常に多く実用的ではないものをxとし3段階で評価した。

【0041】

(実施例2)

水190重量部、パルミチン酸カリウム0.3重量部、過硫酸カリウム0.1重量部を混合し、これに62でメタクリル酸メチル67重量部、スチレン13重量部の単量体混合

50

液(1)を4.5時間で連続添加した後、更に1時間攪拌重合を行い共重合体(A)を得た。続いて共重合体(B)としてメタクリル酸メチル10重量部、アクリル酸ブチル10重量部の単量体混合液(2)を2時間で連続添加した後更に3時間攪拌重合を行い反応終了させ、共重合体混合物ラテックスを得た。

【0042】

共重合体混合物ラテックスを塩酸水溶液で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の各処理を行い粉末状の共重合体混合物を得て実施例1と同様の物性評価に供した。結果を表1に示した。

【0043】

(実施例3)

水190重量部、パルミチン酸カリウム0.3重量部、過硫酸カリウム0.1重量部を混合し、これに62でメタクリル酸メチル72重量部、スチレン9重量部、アクリル酸ブチル9重量部の単量体混合液(1)を5時間で連続添加した後、更に1時間攪拌重合を行い共重合体(A)を得た。続いて共重合体(B)としてメタクリル酸メチル5重量部、アクリル酸ブチル5重量部の単量体混合液(2)を1時間で連続添加した後更に3時間攪拌重合を行い反応終了させ、共重合体混合物ラテックスを得た。共重合体混合物ラテックスを塩酸水溶液で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の各処理を行い粉末状の共重合体混合物を得て実施例1と同様の物性評価に供した。結果を表1に示した。

【0044】

(実施例4)

水190重量部、パルミチン酸カリウム0.3重量部、過硫酸カリウム0.1重量部を混合し、これに62でメタクリル酸メチル72重量部、スチレン9重量部、メタクリル酸ブチル9重量部の単量体混合液(1)を5時間で連続添加した後、更に1時間攪拌重合を行い共重合体(A)を得た。続いて共重合体(B)としてメタクリル酸メチル5重量部、アクリル酸ブチル5重量部の単量体混合液(2)を1時間で連続添加した後更に3時間攪拌重合を行い反応終了させ、共重合体混合物ラテックスを得た。共重合体混合物ラテックスを塩酸水溶液で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の各処理を行い粉末状の共重合体混合物を得て実施例1と同様の物性評価に供した。結果を表1に示した。

【0045】

(実施例5)

水190重量部、パルミチン酸カリウム0.3重量部、過硫酸カリウム0.1重量部を混合し、これに62でメタクリル酸メチル72重量部、スチレン9重量部、アクリル酸ブチル9重量部の単量体混合液(1)を5時間で連続添加した後、更に1時間攪拌重合を行い共重合体(A)を得た。続いて共重合体(B)としてアクリル酸ブチル5重量部、スチレン5重量部の単量体混合液(2)を1時間で連続添加した後更に3時間攪拌重合を行い反応終了させ、共重合体混合物ラテックスを得た。共重合体混合物ラテックスを塩酸水溶液で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の各処理を行い粉末状の共重合体混合物を得て実施例1と同様の物性評価に供した。結果を表1に示した。

【0046】

(実施例6)

水190重量部、パルミチン酸カリウム0.3重量部、過硫酸カリウム0.1重量部を混合し、これに62でメタクリル酸メチル70重量部、スチレン10重量部、アクリル酸ブチル10重量部の単量体混合液(1)を5時間で連続添加した後、更に1時間攪拌重合を行い共重合体(A)を得た。続いて共重合体(B)としてメタクリル酸メチル5重量部、アクリル酸ブチル5重量部、t-ドデシルメルカプタン0.4重量部の単量体混合液(2)を1時間で連続添加した後更に3時間攪拌重合を行い反応終了させ、共重合体混合物ラテックスを得た。共重合体混合物ラテックスを塩酸水溶液で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の各処理を行い粉末状の共重合体混合物を得て実施例1と同様の物性評価に供した。

結果を表1に示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

(実施例 7)

水 1 9 0 重量部、パルミチン酸カリウム 0 . 3 重量部、過硫酸カリウム 0 . 1 重量部を混合し、これに 6 2 でメタクリル酸メチル 8 重量部、スチレン 2 重量部の単量体混合液 (1) を 0 . 5 時間で連続添加した後、更に 1 時間攪拌重合を行い、更にメタクリル酸メチル 5 6 重量部、スチレン 2 4 重量部の単量体混合液 (2) を 4 . 5 時間で連続添加した後、更に 1 時間攪拌重合を行い共重合体 (A) を得た。続いて共重合体 (B) としてメタクリル酸メチル 5 重量部、アクリル酸ブチル 5 重量部の単量体混合液 (3) を 1 時間で連続添加した後更に 3 時間攪拌重合を行い反応終了させ、共重合体混合物ラテックスを得た。共重合体混合物ラテックスを塩酸水溶液で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の各処理を行い粉末状の共重合体混合物を得て実施例 1 と同様の物性評価に供した。結果を表 1 に示した。

10

【 0 0 4 8 】

(比較例 1)

実施例 1 における単量体混合液 (1) をメタクリル酸メチル 9 0 重量部とした以外は実施例 1 と同様に粉末状共重合体混合物を得て、実施例 1 と同様の試験に供した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 4 9 】

(比較例 2)

実施例 1 における単量体混合液 (1) をメタクリル酸メチル 2 7 重量部、スチレン 6 3 重量部とした以外は実施例 1 と同様に粉末状共重合体混合物を得て、実施例 1 と同様の試験に供した。結果を表 1 に示した。

20

【 0 0 5 0 】

(比較例 3)

実施例 1 における単量体混合液 (1) をメタクリル酸メチル 5 0 重量部、スチレン 5 重量部、アクリル酸ブチル 3 5 重量部とした以外は実施例 1 と同様に粉末状共重合体混合物を得て、実施例 1 と同様の試験に供した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 1 】

(比較例 4)

実施例 1 における単量体混合液 (2) をメタクリル酸メチル 1 0 重量部とし、アクリル酸ブチルを用いなかった以外は実施例 1 と同様に粉末状共重合体混合物を得て、実施例 1 と同様の試験に供した。結果を表 1 に示した。

30

【 0 0 5 2 】

(比較例 5)

実施例 1 における単量体混合液 (1) をメタクリル酸メチル 6 0 重量部、スチレン 4 0 重量部とし、共重合単量体混合液 (2) を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様に重合し粉末状共重合体を得て、実施例 1 と同様の試験に供した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 3 】

(比較例 6)

実施例 1 における単量体混合液 (1) をメタクリル酸メチル 3 0 重量部、スチレン 2 0 重量部、単量体混合液 (2) をメタクリル酸メチル 2 5 重量部、アクリル酸ブチル 2 5 重量部、*t* - ドデシルメルカプタン 2 重量部とした以外は実施例 1 と同様に粉末状共重合体混合物を得て、実施例 1 と同様の試験に供した。結果を表 1 に示した。

40

【 0 0 5 4 】

(比較例 7)

実施例 1 における単量体混合液 (1) をメタクリル酸メチル 5 5 重量部、スチレン 1 0 重量部、アクリル酸ブチル 5 重量部及びメタクリル酸ブチル 2 0 重量部とし、単量体混合液 (2) をメタクリル酸メチル 5 重量部、アクリル酸ブチル 5 重量部及び *t* - ドデシルメルカプタン 0 . 5 重量部とした以外は実施例 1 と同様に粉末状共重合体混合物を得て、実施例 1 と同様の試験に供した。結果は表 1 に示した。

50

【 0 0 5 5 】

(比較例 8)

実施例 1 における過硫酸カリウムを 0 . 0 7 重量部、単量体混合液 (1) をメタクリル酸メチル 6 2 重量部、スチレン 9 重量部、アクリル酸ブチル 9 重量部、単量体混合液 (2) をメタクリル酸メチル 4 重量部、アクリル酸ブチル 1 6 重量部としたとした以外は実施例 1 と同様に粉末状共重合体混合物を得て、実施例 1 と同様の試験に供した。結果は表 1 に示した。

【 0 0 5 6 】

(参考 1)

実施例 1 に記載の塩化ビニル樹脂配合に実施例 1 で得られた粉末状共重合体混合物を 0 . 10 0 5 重量部添加し、実施例 1 と同様の物性評価を行った。結果は表 1 に示した。

(参考例 2)

実施例 1 に記載の塩化ビニル樹脂配合に実施例 1 で得られた粉末状共重合体混合物を 2 5 重量部添加し、実施例 1 と同様の物性評価を行った。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 7 】

【 表 1 】

	共重合体 A		共重合体 B MMA/St/BA /t-DM(部)	共重合体 混合物量 (部)	共重合体 A の比粘度 η sp	共重合体混 合物の比粘 度 η sp	光沢	フロー マーク	エア マーク	F.E.
	一段目	二段目								
実施例 1	75/15/0/0	—	5/0/5/0	2	0.74	0.79	5	5	5	○
実施例 2	67/13/0/0	—	10/0/10/0	2	0.73	0.83	5	5	4	○
実施例 3	72/9/9/0	—	5/0/5/0	2	0.93	1.03	5	4	5	○
実施例 4	72/9/0/9	—	5/0/5/0	2	1.04	1.10	5	4	5	○
実施例 5	72/9/9/0	—	0/5/5/0	2	0.91	0.98	5	5	5	○
実施例 6	70/10/10/0	—	5/0/5/0.4	2	0.86	0.83	5	5	5	○
実施例 7	8/2/0/0	56/24/0/0	5/0/5/0	2	0.73	0.76	5	5	5	○
比較例 1	90/0/0/0	—	5/0/5/0	2	1.08	1.15	5	2	5	○
比較例 2	27/63/0/0	—	5/0/5/0	2	0.57	0.65	2	5	3	○
比較例 3	50/5/35/0	—	5/0/5/0	2	1.54	1.67	2	3	4	○
比較例 4	75/15/0/0	—	10/0/0/0	2	0.80	0.84	4	3	4	×
比較例 5	60/40/0/0	—	—	2	0.58	0.63	4	3	4	×
比較例 6	30/20/0/0	—	25/0/25/2	2	1.28	1.46	2	3	2	△
比較例 7	55/10/5/20	—	5/0/5/0.5	2	2.05	1.82	4	1	4	○
比較例 8	62/9/9/0	—	4/0/16/0	2	1.58	2.21	5	1	4	○
参考例 1	75/15/0/0	—	5/0/5/0	0. 0 5	0.74	0.79	2	5	1	△
参考例 2	75/15/0/0	—	5/0/5/0	2 5	0.74	0.79	5	1	3	△

MMA：メタクリル酸メチル St：スチレン BA：アクリル酸ブチル BMA：メタクリル酸ブチル

t-DM：ターシャリードデシルメルカプタン

【 0 0 5 8 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の加工性改良剤を用いた塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂が本来有する優れた物理的特性を保持しており、成形加工時のゲル化特性が良好であり、かつ、シー

10

20

30

40

50

ト成形時にエアーマークを減少させ、同時にフローマークの発生を抑制することができ、その工業的価値はきわめて大きいものである。

フロントページの続き

(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 2 0 0 1 - 0 3 1 8 2 6 (J P , A)

国際公開第 0 0 / 0 1 2 6 2 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

IPC C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14