

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4657492号
(P4657492)

(45) 発行日 平成23年3月23日 (2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日 (2011.1.7)

(51) Int. Cl. F 1
C O 8 F 2/18 (2006.01) C O 8 F 2/18
C O 8 F 220/44 (2006.01) C O 8 F 220/44

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-150057 (P2001-150057)	(73) 特許権者	502163421 ユーエムジー・エービーエス株式会社 東京都中央区明石町8番1号
(22) 出願日	平成13年5月18日 (2001.5.18)		
(65) 公開番号	特開2002-338608 (P2002-338608A)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(43) 公開日	平成14年11月27日 (2002.11.27)	(72) 発明者	重光 英之 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社大竹事業所内
審査請求日	平成20年5月12日 (2008.5.12)	(72) 発明者	飾西 佳史 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社大竹事業所内
		審査官	久保田 英樹
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シアン化ビニル系単量体単位38～47質量%と、芳香族ビニル系単量体単位53～62質量%とを含むシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体を、アゾビスイソブチロニトリルからなる重合開始剤を用いる懸濁重合法によって製造するシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法であって、

前記懸濁重合法は、シアン化ビニル系単量体の全量とシアン化ビニル系単量体に対して0.1～1.5倍量の芳香族ビニル系単量体の一部とを含む単量体混合物に重合開始剤の全量を添加した後、60～85℃まで加熱して重合を開始する第一工程と、

前記単量体混合物が60～85℃に達した後から、残りの芳香族ビニル系単量体の一部を含む単量体を前記単量体混合物に重合温度60～85℃にて連続添加する第二工程と、

第二工程とは異なる平均添加速度で、残りの芳香族ビニル系単量体の全量を含む単量体を前記単量体混合物に重合温度60～85℃にて連続添加する第三工程とを有し、

前記第二工程では、前記第二工程開始時の反応液中の全未反応単量体に対する未反応シアン化ビニル系単量体の質量百分率をAとし、第二工程開始時より後の反応液中の全未反応単量体に対する未反応シアン化ビニル系単量体の質量百分率をBとしたとき、 $A - 10 \leq B \leq A + 10$ となるように添加速度を制御しながら、単量体を連続添加し、

前記第三工程では、該第三工程にわたる重合系中の重合率をCとし、第二工程終了時の重合系中の重合率をDとしたとき、 $D - 10 \leq C \leq D + 10$ となるように添加速度を制御しながら、単量体を連続添加することを特徴とするシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重

10

20

合体の製造方法。

【請求項 2】

第二工程は、重合系中の重合率が 50～75 質量%に到達したときに終了することを特徴とする請求項 1 に記載のシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記シアン化ビニル系単量体がアクリロニトリルであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記芳香族ビニル系単量体がスチレンであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法。

10

【請求項 5】

前記単量体は、シアン化ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体を含有し、前記シアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体は、シアン化ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体を 30 質量%以下含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明性、耐熱着色性に優れ、工業的に有利である、シアン化ビニル系単量体単位含量の高いシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

アクリロニトリル-スチレン共重合体（以下 AS という）に代表されるシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体は ABS 用マトリクス樹脂等、樹脂材料として広く利用されている。通常 AS はアクリロニトリル単位の含量が 25～35 質量%のものが使用されている。

ところで、樹脂材料を実際に使用する場合、塗装に含まれる溶剤や洗剤等の薬品、潤滑油等の油等に接することが多くあり、目的によっては樹脂に耐薬品性が要求される。

【0003】

30

アクリロニトリル単位含有量が 30 質量%以上の AS は耐薬品性に優れることが既に知られており、耐薬品性が要求される用途に使用されている。ところが、このようなアクリロニトリル単位含有量が 30 質量%以上の AS は、成形時等の加熱によって、透明性が低下したり、著しく着色する等の問題を有していた。

このような透明性の低下および着色は、従来の懸濁重合等の回分式重合方法では、アクリロニトリルとスチレンとの反応性が違い、重合の進行に伴って組成の異なる共重合体が生成するので、最終的に得られる AS がアクリロニトリル含有量の異なる AS の混合物となっていることが原因である。

【0004】

そこで、均一な組成の共重合体を得るための懸濁重合法が、種々提案されている。例えば、特公昭 49-37590 号公報、特開平 6-298837 号公報には、芳香族ビニル系単量体を懸濁重合中に添加し、重合後期に残存するシアン化ビニル系単量体を蒸留により除去する製造方法が提案されている。

40

また、特公平 7-5685 号公報、特公昭 57-31734 号公報では特定の重合開始剤を用いて、あるいは、特定の重合開始剤を 2 種以上併用して重合する製造方法が提案されている。

また、特公昭 46-27808 号公報、特公昭 50-33917 号公報、特公昭 54-20232 号公報、特公平 6-99529 号公報では特定の重合開始剤を用いて、あるいは、特定の重合開始剤を 2 種以上併用して、100℃以上の温度で重合する製造方法が提案されている。

50

また、特開平 8-127626 号公報には、断続的に芳香族ビニル系単量体を懸濁重合中に添加する製造方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特公昭 49-37590 号公報、特開平 6-298837 号公報記載の製造方法では、蒸留により除去されるシアン化ビニル系単量体の量だけ製造効率が低下するため、工業的に有利ではなかった。

また、特公平 7-5685 号公報、特公昭 57-31734 号公報では、特殊な重合開始剤を用いるので、その入手に費用がかかり、工業的に有利ではなかった。

【0006】

また、特公昭 46-27808 号公報、特公昭 50-33917 号公報、特公昭 54-20232 号公報、特公平 6-99529 号公報では、重合温度が高温であるため、単量体の蒸気圧が高く、重合容器に耐圧性が必要となる。また、回分式では昇温、冷却に過大なエネルギーを必要とするため、工業的に有利ではなかった。さらに、特公平 6-99529 号公報の製造方法では精密な温度制御が必要であり、工業的な実施は非常に困難であった。

【0007】

また、特開平 8-127626 号公報記載の製造方法では、重合中に生成する共重合体の組成はその瞬間によって異なり、組成が均一でない共重合体しか得られない。その結果として、最終的に得られる共重合体は透明性が不十分であり、耐熱着色性に劣っていた。

本発明は、前記事情を鑑みて行われたものであり、透明性、耐熱着色性に優れるシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体を工業的に有利に製造するシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明のシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法は、シアン化ビニル系単量体単位 38~47 質量%と、芳香族ビニル系単量体単位 53~62 質量%とを含むシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体を、アゾビスイソブチロニトリルからなる重合開始剤を用いる懸濁重合法によって製造するシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法であって、前記懸濁重合法は、シアン化ビニル系単量体の全量とシアン化ビニル系単量体に対して 0.1~1.5 倍量の芳香族ビニル系単量体の一部とを含む単量体混合物に重合開始剤の全量を添加した後、60~85℃まで加熱して重合を開始する第一工程と、前記単量体混合物が 60~85℃に達した後から、残りの芳香族ビニル系単量体の一部を含む単量体を前記単量体混合物に重合温度 60~85℃にて連続添加する第二工程と、第二工程とは異なる平均添加速度で、残りの芳香族ビニル系単量体の全量を含む単量体を前記単量体混合物に重合温度 60~85℃にて連続添加する第三工程とを有し、前記第二工程では、前記第二工程開始時の反応液中の全未反応単量体に対する未反応シアン化ビニル系単量体の質量百分率を A とし、第二工程開始時より後の反応液中の全未反応単量体に対する未反応シアン化ビニル系単量体の質量百分率を B としたとき、 $A - 10 \leq B \leq A + 10$ となるように添加速度を制御しながら、単量体を連続添加し、前記第三工程では、該第三工程にわたる重合系中の重合率を C とし、第二工程終了時の重合系中の重合率を D としたとき、 $D - 10 \leq C \leq D + 10$ となるように添加速度を制御しながら、単量体を連続添加することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法では、シアン化ビニル系単量体と、芳香族ビニル系単量体とを含む単量体混合物を懸濁重合法によってシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体を製造する。

シアン化ビニル系単量体としては特に制限はないが、例えば、アクリロニトリル、メタク

10

20

30

40

50

リロニトリル、シアン化ビニリデン等が使用され、中でもアクリロニトリルが好適に使用される。

【0010】

芳香族ビニル系単量体としては特に制限はないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン等のビニルトルエン類、 p -クロルスチレン等のハロゲン化スチレン類、 p -tert-ブチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルナフタレン類等が使用でき、中でもスチレンまたは α -メチルスチレンが好ましい。また、これら芳香族ビニル系単量体は、1種または2種以上を使用することができる。

【0011】

また、必要に応じて、シアン化ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体を使用することができる。共重合可能な他のビニル系単量体としては、不飽和カルボン酸エステル系単量体、ビニルカルボン酸系単量体、マレイミド系単量体および不飽和ジカルボン酸無水物系単量体等が挙げられる。

10

【0012】

不飽和カルボン酸エステル系単量体としては、例えば、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、アクリル酸-n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、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、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸イソボニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸トリクロロエチル、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。これらの不飽和カルボン酸エステル系単量体は、1種または2種以上を使用することができる。

20

【0013】

ビニルカルボン酸系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられ、中でもメタクリル酸が好ましい。

マレイミド系単量体としては、例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-(n-プロピル)マレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-トルイルマレイミド、N-キシリールマレイミド、N-ナフチルマレイミド等が挙げられる。これらのうち、N-シクロヘキシルマレイミドおよびN-フェニルマレイミドが好ましく、特にN-フェニルマレイミドが好ましい。これらのマレイミド系単量体は1種または2種以上を使用することができる。

30

【0014】

不飽和ジカルボン酸無水物系単量体としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の酸無水物が挙げられ、中でもマレイン酸無水物が好ましい。

これらシアン化ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体は1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0015】

また、重合開始剤、連鎖移動剤、懸濁安定剤、熱安定剤等の添加剤は一般に公知のものを使用できる。

重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキシド類、パーオキシケタール類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類、パーオキシジカーボネイト類等の有機過酸化物、アゾ化合物などが挙げられる。これらの中でも、化学構造中に芳香環を含まない化合物がより好ましい。

40

連鎖移動剤としては、例えば、メルカプタン類、テルペン油類、 α -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。

懸濁安定剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、リン酸三カルシウムなどが挙げられる。

【0016】

本発明における懸濁重合法は、回分式であり、後述する第一工程と、第二工程と、第三工程とを有しており、始めに第一工程を行う。

50

第一工程では、シアン化ビニル系単量体の全量と芳香族ビニル系単量体の一部とを含む単量体混合物を重合温度になるまで加熱する。なお、この時の芳香族ビニル系単量体の量は、シアン化ビニル系単量体に対して0.1～1.5倍量である。

芳香族ビニル系単量体の量がシアン化ビニル系単量体に対して0.1倍量未満では、シアン化ビニル系単量体が過剰な状態で重合が開始し、著しくシアン化ビニル系単量体単位の過剰な共重合体が生成するため、最終的に得られるシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体は著しく透明性が低下し、熱着色を呈することがある。また、1.5倍量を超えると、シアン化ビニル系単量体が不足した状態で重合が開始し、シアン化ビニル系単量体単位の不足した共重合体が生成するため、最終的に得られるシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体は著しく透明性低下、熱着色を呈することがある。

10

また、単量体には、シアン化ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体を含有してもよい。

【0017】

重合温度は、重合開始剤を適量分解させ、ラジカルを発生させることができる温度である。このラジカルが単量体に連鎖移動するなどして重合が開始する。また、重合温度は、回分式の懸濁重合では昇温、冷却することが必要であるため、低い方が有利である。しかしながら、一般的に回分式懸濁重合で使用されている重合開始剤の分解半減期から、重合温度は60～85℃であることが好ましく、65～80℃であることがより好ましい。重合温度が60℃未満であると、低温での分解半減期が短い特殊な重合開始剤を必要とするので工業的に有利ではなくなり、80℃を超えると、単量体の蒸気圧が増加し、重合器の耐圧性を高めなければならない、そのための設備費が必要である。

20

【0018】

単量体混合物が重合温度に到達して第一工程が終了した後、第二工程を行う。

第二工程では、残りの芳香族ビニル系単量体を含む単量体を単量体混合物に連続添加する。ここで、連続添加とは、所定の時間にわたって所定量の単量体を添加することであり、間欠することなく添加してもよいし、間欠して添加してもよいが、間欠することなく添加する方法が好ましい。

第二工程で添加される単量体には、芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体を含有してもよい。

また、第二工程では、第二工程開始時の反応液中の全未反応単量体に対する未反応シアン化ビニル系単量体の質量百分率をAとし、第二工程開始時から後の反応液中の全未反応単量体に対する未反応シアン化ビニル系単量体の質量百分率をBとしたとき、 $A - 10 \leq B \leq A + 10$ となるように添加速度を制御しながら、単量体を連続添加することが好ましい。より好ましくは、 $A - 5 \leq B \leq A + 5$ となるように添加速度を制御しながら単量体を連続添加する。

30

【0019】

第二工程における単量体の連続添加が、 $B < A - 10$ となる場合、未反応シアン化ビニル系単量体が不足した状態になり、その瞬間に重合した共重合体の組成が所望の組成から大きくずれるため、最終的に得られるシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の透明性が低下することがある。また、 $B > A + 10$ となる場合、未反応シアン化ビニル系単量体が過剰の状態になり、その瞬間に重合した共重合体の組成が所望の組成から大きくずれるため、最終的に得られるシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の透明性が低下することがある。

40

【0020】

第二工程は、重合系中の重合率が50～75質量%に到達したときに終了することが好ましい。ここで、重合系中の重合率とは、単量体混合物および単量体混合物に添加された単量体に対する生成した共重合体の百分率のことである。重合系中の重合率が50質量%未満で第二工程を終了させると、第三工程後期において、未反応シアン化ビニル系単量体が過剰な状態で重合することになるので、最終的に得られるシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体は透明性が低下し、耐熱着色性が悪化することがある。また、重合系中の重合

50

率が75質量%を超えて第二工程を終了させると、第三工程において添加する単量体と、重合系中の未反応単量体との混合が困難となるため、得られる共重合体の組成は不均一となり、最終的に得られるシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体は透明性が低下し、耐熱着色性が悪化することがある。

【0021】

このような第二工程の後、第三工程を行う。

第三工程では、第二工程とは異なる平均添加速度で残りの芳香族ビニル系単量体を含む単量体を単量体混合物に連続添加する。ここで、平均添加速度とは、一定時間にわたって添加された単量体の量のことである。

第三工程で添加される単量体には、芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体を含有してもよい。

この時、第三工程にわたる重合系中の重合率をCとし、第二工程終了時の重合系中の重合率をDとしたとき、 $D-10 \leq C \leq D+10$ となるように添加速度を制御しながら、単量体を連続添加することが好ましい。より好ましくは、 $D-5 \leq C \leq D+5$ となるように添加速度を制御しながら、単量体を連続添加する。C<D-10となると、第三工程後期において未反応シアン化ビニル系単量体が過剰な状態になり、その瞬間に重合した共重合体の組成は大きくずれるため、最終的に得られるシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体は透明性が低下し、耐熱着色性が悪化することがある。また、C>D+10となると、第三工程において添加する単量体と、重合系中の未反応単量体との混合が困難となるため、得られる共重合体の組成は不均一となり、最終的に得られるシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体は透明性が低下し、耐熱着色性が悪化することがある。

【0022】

第三工程終了後は、重合を継続させ、重合率90質量%以上になるまで重合することが好ましい。重合率を向上させるためには、重合温度を昇温してもよい。重合率90質量%未満では、未反応単量体量が多くなるために、賦形、成形時に未反応単量体のガスが発生したり、シルバーストリークと呼ばれる成形品表面の外観不良を生じることがある。

【0023】

未反応単量体を減らすためには、重合終了時に従来公知のスチームストリッピングを行ない、未反応単量体を除去することもできる。スチームストリッピングは重合した容器中で行ってもよいし、重合した容器とは別の容器に重合終了後の反応液を移して行ってもよい。

賦形、成形時の未反応単量体のガス発生や、シルバーストリークなど成形品表面の外観不良を防止するためには、重合率90質量%以上まで重合を継続し、かつ、スチームストリッピングを行なって未反応単量体を除去することが特に好ましい。

【0024】

このように重合して得られたシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体中には、シアン化ビニル系単量体単位が30~60質量%、芳香族ビニル系単量体単位が40~70質量%含まれる。好ましくは、シアン化ビニル系単量体単位が35~55質量%、芳香族ビニル系単量体単位が45~65質量%含まれる。シアン化ビニル系単量体単位の含有量が30質量%未満であると、シアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の耐薬品性が低下することがある。また、60質量%を超えると、シアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の透明性が低下することがある。

【0025】

また、得られたシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体中には、シアン化ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体単位を30質量%以下含まれていてもよく、好ましくは、25質量%以下である。シアン化ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体が30質量部を超えると、シアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の耐薬品性、透明性が低下し、耐熱着色性が悪化することがある。

【0026】

本発明におけるシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体は、メタクリル酸メチル系重合体、塩化ビニル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリカーボネート系重合体、グラフトゴム共重合体等の他の熱可塑性樹脂と混合して使用できる。

また、本発明のシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体は単独または熱可塑性樹脂との混合物として、射出成形、押出成形、真空成形等の各種成形加工することが可能である。また、成形品にメッキ処理や真空蒸着処理、スパッタリング処理等の光輝処理を施すことも可能である。

そして、本発明におけるシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体は単独、または熱可塑性樹脂と混合して成形した成形品は、耐薬品性が要求される用途に特に好ましく使用できる。

10

【0027】

上述した本発明のシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体の製造方法にあつては、シアン化ビニル系単量体含有量が一般的なものより高いシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体を懸濁重合法によって製造する際に、第一工程においては、芳香族ビニル系単量体の量をシアン化ビニル系単量体量に対して0.1～1.5倍量とし、これらを含む単量体混合物を重合温度まで加熱する。そして、第二工程においては残りの芳香族ビニル系単量体の一部を含む単量体を連続添加し、第三工程においては第二工程と異なる平均添加速度で残りの芳香族ビニル系単量体の全量を連続添加する。このように単量体を添加することによって、重合後期においても、添加する単量体と重合系中の未反応単量体との混合が困難となることなく、反応液中の単量体組成を均一に近い状態で重合を進行させることができるので、重合によって得られるシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体の組成を均一に近い状態で得られる。従つて、最終的に得られるシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体は、組成分布が小さくなるため、透明性、耐熱着色性が向上する。

20

また、このような製造方法は、特殊な重合開始剤を用いたり、特殊な重合装置を用いることがない上に、従来の重合装置で実施可能であり、工業的に有利である。

また、本発明のシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体の製造方法で得られるシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体は、シアン化ビニル系単量体単位30～60質量%と、芳香族ビニル系単量体単位40～70質量%とを含み、凝集力の大きいシアン化ビニル系単量体単位を多く含むので、耐薬品性に優れている。

【0028】

30

前記第二工程では、第二工程開始時の反応液中の全未反応単量体に対する未反応シアン化ビニル系単量体の質量百分率をAとし、第二工程開始時より後の反応液中の全未反応単量体に対する未反応シアン化ビニル系単量体の質量百分率をBとしたとき、 $A - 10 \leq B \leq A + 10$ となるように添加速度を制御しながら、単量体を連続添加すると、反応液中の単量体組成がさらに均一になるので、最終的に得られるシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体の組成分布はさらに均一となり、透明性、耐熱着色性がさらに向上する。

【0029】

また、第二工程は、重合系中の重合率が50～75質量%に到達して終了させ、反応液中にシアン化ビニル系単量体を適当量で残存させる。そのため、第三工程においても単量体組成を大きく変化させることなく、重合を進行させることができるので、最終的に得られるシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体の組成分布はさらに均一となり、透明性、耐熱着色性がさらに向上する。

40

【0030】

また、第三工程では、第三工程にわたる重合系中の重合率をCとし、第二工程終了時の重合系中の重合率をDとしたとき、 $D - 10 \leq C \leq D + 10$ となるように添加速度を制御しながら、単量体を連続添加すると、第三工程において反応液中の単量体組成を大きく変化させることなく、重合を進行させることができる。その結果、最終的に得られるシアン化ビニルー芳香族ビニル系共重合体の組成分布はさらに均一となり、透明性、耐熱着色性がさらに向上する。

【0031】

50

前記シアン化ビニル系単量体がアクリロニトリルであると、安価で入手可能であり、工業的に有利である。

前記芳香族ビニル系単量体がスチレンであると、安価で入手可能であり、工業的に有利である。

【0032】

また、単量体はシアン化ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体を含有し、シアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体は、シアン化ビニル系単量体または芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体を30質量%以下含有すると、最終的に得られるシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の特性が変化し、目的に応じた共重合体を合成することができる。

10

【0033】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

なお、下記の記載中「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を表している。

また、アクリロニトリル-スチレン共重合体の各単量体単位の組成比は元素分析により求めた。

また、アクリロニトリル-スチレン共重合体の重合率および未反応単量体組成は、反応液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィで未反応単量体量を定量することにより求めた。

【0034】

20

[参考例1] ジエン系重合体ラテックス(R-1)の合成

攪拌機付耐圧反応容器にブタジエン95部、スチレン5部、t-ドデシルメルカプタン0.2部、オレイン酸ナトリウム0.6部、デヒドロアピチエン酸カリウム1.4部、過硫酸カリウム0.3部、無水硫酸ナトリウム0.2部、イオン交換水145部を加え、攪拌しながら70℃で10時間反応させ、重合を完了させてブタジエン-スチレン共重合体であるジエン系重合体ラテックス(R-1)を得た。

【0035】

[参考例2] 肥大化用酸基含有共重合体ラテックス(R-2)の合成

攪拌機付反応容器にメタクリル酸15部、n-ブチルアクリレート85部、t-ブチルハイドロパーオキサイド0.5部、硫酸第一鉄0.003部、エチレンジアミン四酢酸ジナトリウム0.009部、オレイン酸カリウム1.8部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム3.6部、イオン交換水145部を仕込み、63℃で4時間重合させて肥大化用酸基含有共重合体ラテックス(R-2)を得た。

30

【0036】

[参考例3] 肥大化用酸基含有共重合体ラテックス(R-3)の合成

攪拌機付反応容器にメタクリル酸25部、n-ブチルアクリレート75部、クメンヒドロパーオキサイド0.4部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸ジナトリウム0.003部、オレイン酸カリウム2部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1部、ロンガリッドC0.3部、イオン交換水200部を仕込み、70℃で4時間重合させて肥大化用酸基含有共重合体ラテックス(R-3)を得た。

40

【0037】

[参考例4] ビニル重合性官能基含有ポリオルガノシロキサンラテックス(R-4)の合成

オクタメチルシクロテトラシロキサン98部と、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン2部とを混合してシロキサン系混合物100部を得た。このシロキサン系混合物に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.67部を溶解した蒸留水300部を添加し、ホモミキサにて10000回転/分で2分間攪拌した。次いで、ホモジナイザに圧力30MPaで1回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。

一方、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、ド

50

デシルベンゼンスルホン酸 10 部と蒸留水 90 部とを注入し、10% のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。

このドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を 85℃ に加熱した状態で、予備混合オルガノシロキサンラテックスを 4 時間にわたって滴下し、滴下終了後 1 時間温度を維持し、冷却した。次いで、この反応物を水酸化ナトリウム水溶液中で中和し、ビニル重合性官能基含有ポリオルガノシロキサンラテックス (R-4) を得た。

このビニル重合性官能基含有ポリオルガノシロキサンラテックス (R-4) 中のポリオルガノシロキサンの重量平均粒子径は 0.05 μm であった。

【0038】

[参考例 5] グラフト共重合体 (B-1) の製造

参考例 1 で得たジエン系重合体ラテックス (R-1) 60 部 (固形分として) に参考例 2 で得た肥大化用酸基含有共重合体ラテックス (R-2) 1.3 部 (固形分として) を加え、30 分間低速撹拌を行った。次いで、これに 1% 水酸化ナトリウム水溶液を固形分換算で 0.09 部添加し、さらに 30 分低速撹拌保持して、重量平均粒径が 0.3 μm の肥大化ゴム状重合体ラテックスを得た。

【0039】

得られた肥大化ゴム状重合体ラテックス 60 部 (固形分として) にデキストローズ 0.45 部、硫酸第一鉄・七水塩 0.005 部、ピロリン酸ナトリウム 0.01 部を添加後、65℃ に昇温した。これに、アクリロニトリル 13 部、スチレン 27 部、トードデシルメルカプタン 0.3 部、クメンヒドロパーオキシド 0.2 部を 140 分かけて滴下して重合を行った。さらに、滴下終了時にクメンヒドロパーオキシド 0.05 部、滴下終了から 30 分後にクメンヒドロパーオキシド 0.05 部を添加した後、30 分保持して冷却した。

このようにして得られたラテックスを、65℃ に昇温した当該ラテックスの 2 倍量の 0.4% 硫酸水溶液中に投入し、その後 90℃ に昇温して凝固した。得られた凝固物を繰り返し水洗、脱水した後、最後に乾燥し、乳白色粉末のグラフト共重合体 (B-1) を得た。

【0040】

[参考例 6] グラフト共重合体 (B-2) の製造

参考例 1 で調製したジエン系重合体ラテックス (R-1) 100 部 (固形分として) に、参考例 3 で調製した肥大化用酸基含有共重合体ラテックス (R-3) 2 部 (固形分として) を撹拌しながら添加し、さらに 30 分間撹拌を続け肥大化ゴム状重合体ラテックスを得た。肥大化ゴム状重合体ラテックスの平均粒子径は 0.38 μm であった。

次いで、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および撹拌装置を備えた反応器に、この肥大化ゴム状重合体ラテックス 10 部 (固形分として)、N-ラウロイルサルコシンソーダ 0.2 部、イオン交換水 150 部およびブチルアクリレート 40 部、アリルメタクリレート 0.3 部、1,3-ブチレンジリコールジメタクリレート 0.1 部およびクメンヒドロパーオキシド 0.14 部の混合物を仕込んだ。

【0041】

この反応器に窒素気流を通じて雰囲気窒素を置換しながら、60℃ まで昇温した。反応器内部の液温が 60℃ となった時点で、反応器内に、硫酸第一鉄 0.0001 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.0003 部およびロンガリット 0.24 部を蒸留水 10 部に溶解させた水溶液を添加し、ラジカル重合を開始させた。そして、この状態を 1 時間維持し、アクリレート成分の重合を完結させて肥大化ポリブタジエンゴムとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムのラテックスを得た。

【0042】

この複合ゴムラテックスが入った反応器内部の液温を 60℃ に低下させた後、複合ゴムラテックスに、ロンガリット 0.4 部を蒸留水 10 部に溶解した水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル 6.3 部、スチレン 18.7 部およびクメンヒドロパーオキシド 0.23 部の混合液を 2 時間にわたって滴下して重合した。滴下終了後、温度 60℃ の状態を 1 時間保持した後、硫酸第一鉄 0.0002 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0

10

20

30

40

50

． 0 0 0 6 部およびロンガリット 0 ． 2 3 部を蒸留水 1 0 部に溶解させた水溶液を添加した。次いでアクリロニトリル 6 ． 3 部、スチレン 1 8 ． 7 部およびクメンヒドロパーオキサイド 0 ． 2 3 部の混合液を 2 時間にわたって滴下して重合した。滴下終了後、温度 6 0 ℃の状態を 1 時間保持した後冷却して、肥大化ポリブタジエンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムに、アクリロニトリルとスチレンとをグラフト重合させたグラフト共重合体ラテックスを得た。

得られたグラフと共重合体ラテックス中の重合体の平均粒子径は、0 ． 3 9 μmであった。

【0 0 4 3】

次いで、上記重合ラテックスを全ラテックスの 3 倍量の 9 0 ℃に加熱した硫酸 0 ． 1 5 % 水溶液中に攪拌しながら投入し、重合体を凝析させた。次いで析出物を分離し、洗浄した後乾燥し、グラフ共重合体 (B-2) を得た。

【0 0 4 4】

[参考例 7] グラフト共重合体 (B-3) の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、参考例 4 で調製したポリオルガノシロキサンラテックス (R-4) 5 3 ． 3 部、N-ラウロイルザルコシナトリウム 0 ． 3 部を仕込み、これに蒸留水 2 5 8 ． 5 部を添加混合した。その後、ブチルアクリレート 5 7 部、アリルメタクリレート 0 ． 3 部、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート 0 ． 1 部およびクメンヒドロパーオキサイド 0 ． 1 4 部の混合物を添加した。

この反応器に窒素気流を通じ雰囲気窒素置換しながら、6 0 ℃まで昇温した。反応器内部の液温が 6 0 ℃となった時点で、反応器内に、硫酸第一鉄 0 ． 0 0 0 1 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0 ． 0 0 0 3 部およびロンガリット 0 ． 2 4 部を蒸留水 1 0 部に溶解させた水溶液を添加して、ラジカル重合を開始させた。アクリレート成分が重合し、その重合熱によって液温は 7 8 ℃まで上昇した。この状態を 1 時間維持し、アクリレート成分の重合を完結させて、ポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムのラテックスを得た。

【0 0 4 5】

この複合ゴムラテックスが入った反応器内部の液温が 6 0 ℃に低下した後、複合ゴムラテックスに、ロンガリット 0 ． 4 部を蒸留水 1 0 部に溶解した水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル 1 2 ． 9 部、スチレン 3 8 ． 8 部およびクメンヒドロパーオキサイド 0 ． 2 3 部の混合液を 2 時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度 6 0 ℃の状態を 1 時間保持した後、硫酸第一鉄 0 ． 0 0 0 2 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0 ． 0 0 0 6 部およびロンガリット 0 ． 2 3 部を蒸留水 1 0 部に溶解させた水溶液を添加した。次いでアクリロニトリル 7 ． 4 部、スチレン 2 2 ． 2 部およびクメンヒドロパーオキサイド 0 ． 1 3 部の混合液を 2 時間にわたって滴下して重合した。滴下終了後、温度 6 0 ℃の状態を 1 時間保持した後冷却して、ポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとからなる複合ゴムに、アクリロニトリルとスチレンとをグラフト重合させたグラフト共重合体ラテックスを得た。

ラテックス中のグラフ共重合体の重量平均粒子径は、0 ． 1 3 μmであった。

【0 0 4 6】

次いで硫酸アルミニウム 7 ． 5 %を溶解した水溶液 1 5 0 部を 6 0 ℃に加熱し攪拌した。この水溶液中にグラフ共重合体ラテックス 1 0 0 部を徐々に滴下し凝固した。得られた凝固物を分離し、洗浄した後に乾燥してグラフ共重合体 (B-4) を得た。

【0 0 4 7】

[実施例 1] アクリロニトリル-スチレン共重合体 (A-1) の製造

(第一工程) 冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた耐圧反応器内に、水 1 2 0 部、アクリロニトリル 4 0 部、スチレン 2 0 部、アゾビスイソブチロニトリル 0 ． 1 部、ターシャリードデシルメルカプタン 0 ． 5 部およびリン酸三カルシウム 0 ． 5 部を仕込み、碇型攪拌棒を用いて 4 0 0 回転毎分の条件で攪拌した。次いで、加熱ジャケットによ

り内温を重合温度である 75℃まで加熱して重合を開始した。

【0048】

(第二工程) 75℃に達した後、スチレン 20部を3時間かけて連続添加した。スチレンの連続添加終了後の重合系中の重合率は69質量%であった。また、反応液中の全未反応単量体中に対する未反応アクリロニトリルの質量百分率は70質量%であり、第二工程開始時の反応液中の全未反応単量体中に対するアクリロニトリル百分率は67質量%に対し+3質量%であった。

【0049】

(第三工程) 第二工程の後、さらにスチレン 20部を30分かけて連続添加しながら重合反応を継続した。スチレンの連続添加終了後における重合系中の重合率は67質量%であり、第二工程終了時の重合系中の重合率69質量%に対し-2質量%であった。

そして、スチレンの連続添加終了後、75℃で30分間重合を継続し、次いで、再び加熱ジャケットにより内温を90℃まで昇温し、2時間保持して反応を完結させた。

反応器内容物を冷却後、遠心脱水機を用いて繰り返し洗浄、脱水し、さらに得られた固形物を乾燥して白色粒状のアクリロニトリル-スチレン共重合体(A-1)を得た。

【0050】

[比較例1] アクリロニトリル-スチレン共重合体(A-2)の製造

実施例1での第一工程におけるスチレン初期仕込み量を60部とし、さらに第二工程および第三工程を行わなかった以外は、実施例1と同様に重合してアクリロニトリル-スチレン共重合体(A-2)を得た。

【0051】

[比較例2] アクリロニトリル-スチレン共重合体(A-3)の製造

実施例1での第二工程におけるスチレン 20部の3時間連続添加を、スチレン 40部の3時間連続添加に変更し、さらに第三工程を行わなかった以外は、実施例1と同様に重合してアクリロニトリル-スチレン共重合体(A-3)を得た。

この場合における第二工程終了後の重合系中の重合率は54質量%であり、全未反応単量体中に対する未反応アクリロニトリルの質量百分率は45質量%であった。

【0052】

[比較例3] アクリロニトリル-スチレン共重合体(A-4)の製造

実施例1での第二工程におけるスチレン 20部の3時間連続添加を、スチレン 40部の6時間連続添加に変更し、さらにスチレン添加開始から4時間経過した時点で加熱ジャケットにより内温を90℃まで昇温し、第三工程を行わずにスチレン添加終了後直ちに冷却して重合を停止した以外は実施例1と同様に重合してアクリロニトリル-スチレン共重合体(A-4)を得た。

【0053】

[実施例2] アクリロニトリル-スチレン共重合体(A-5)の製造

実施例1での第一工程におけるスチレン初期仕込み量を10部、アクリロニトリルの仕込量を50部とした。第二工程においては、3時間にわたってスチレン 23.5部を連続添加した。スチレン連続添加終了後の重合系中の重合率は68質量%であった。また、反応液中の全未反応単量体中に対するアクリロニトリルの質量百分率は81質量%であり、第二工程開始時の反応液中の全未反応単量体中に対するアクリロニトリルの質量百分率83質量%に対し-2質量%であった。

第三工程においてはスチレン 16.5部を30分にわたって連続添加した。スチレン連続添加終了後の重合系中の重合率は70質量%であり、第二工程終了時の重合系中の重合率68質量%に対し+2質量%であった。これら以外は実施例1と同様に重合してアクリロニトリル-スチレン共重合体(A-5)を得た。

【0054】

[比較例4] アクリロニトリル/スチレン共重合体(A-6)の製造

実施例1における第一工程の初期仕込みをスチレン 50部、アクリロニトリル 50部とした以外は、比較例2と同様に重合してアクリロニトリル-スチレン共重合体(A-6)を得た。

得た。

【0055】

上記実施例1、2および比較例1～4で得られたアクリロニトリルースチレン共重合体を、シリンダー温度290℃に設定された1オンスの射出成形機によって厚さ3mmの板状試験片を成形した。そして、この試験片をASTM D-1925に準拠してイエローインデックス(YI)を測定した。

また、同じ試験片を使用し、JIS-K7105に準拠して曇価の測定をした。

これらの評価結果を表1に示す。本発明の方法に従った実施例1および実施例2のアクリロニトリルースチレン共重合体は、YI、曇価ともに低く、耐熱着色性、透明性に優れていた。一方、スチレンを連続添加しなかった比較例1、同じ添加速度でスチレンを連続添加した比較例2および比較例3は、YI、曇価ともに高く、耐熱着色性、透明性が劣っていた。

【0056】

【表1】

	共重合体中のアクリロ ニトリル単位含有量 (質量%)	YI	曇価 (%)
実施例1	38	45	16
比較例1	35	97	61
比較例2	36	70	25
比較例3	40	55	20
実施例2	47	140	68
比較例4	45	272	98

【0057】

[実施例3]

実施例1で得たアクリロニトリルースチレン共重合体(A-1)67部と参考例5で得たグラフト共重合体(B-1)33部とを、シリンダー温度220℃、ベント圧力2.67kPa(abs)に設定されたベント付き二軸押出機でペレット化して熱可塑性樹脂を得た。

【0058】

[比較例5]

比較例1で得たアクリロニトリルースチレン共重合体(A-2)67部と参考例5で得たグラフト共重合体(B-1)33部とを用い、実施例3と同様にペレット化して熱可塑性樹脂を得た。

【0059】

[実施例4]

実施例1で得たアクリロニトリルースチレン共重合体(A-1)60部と参考例6で得たグラフト共重合体(B-2)40部とを用い、実施例3と同様にペレット化して熱可塑性樹脂を得た。

【0060】

[比較例6]

比較例1で得たアクリロニトリルースチレン共重合体(A-2)60部と参考例6で得たグラフト共重合体(B-2)40部とを用い、実施例3と同様にペレット化して熱可塑性

樹脂を得た。

【0061】

〔実施例5〕

実施例1で得たアクリロニトリルースチレン共重合体（A-1）60部と参考例7で得たグラフト共重合体（B-3）40部とを用い、実施例3と同様にペレット化して熱可塑性樹脂を得た。

【0062】

〔比較例7〕

比較例1で得たアクリロニトリルースチレン共重合体（A-2）60部と参考例7で得たグラフト共重合体（B-3）40部を用い、実施例3と同様にペレット化し、熱可塑性樹脂を得た。

10

【0063】

上記実施例3～5および比較例5～7で得られたアクリロニトリルースチレン共重合体を、シリンダー温度290℃に設定された1オンスの射出成形機によって厚さ3mmの板状試験片を成形した。そして、この試験片をASTM D-1925に準拠してイエローインデックス（YI）を測定した。

これらの評価結果を表2に示す。本発明の方法に従い、スチレンの添加を制御して合成した実施例1のアクリロニトリルースチレン共重合体を用いた実施例3～5は、YIが低く、耐熱着色性に優れていた。一方、比較例1のアクリロニトリルースチレン共重合体を用いた比較例5～7は、YIが高く、耐熱着色性が劣っていた。

20

【0064】

【表2】

	アクリロニトリルースチレン共重合体		グラフト共重合体		YI
実施例3	(A-1)	67部	(B-1)	33部	31
比較例5	(A-2)	67部	(B-1)	33部	44
実施例4	(A-1)	60部	(B-2)	40部	17
比較例6	(A-2)	60部	(B-2)	40部	26
実施例5	(A-1)	60部	(B-3)	40部	22
比較例7	(A-2)	60部	(B-3)	40部	36

30

【0065】

【発明の効果】

本発明のシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体の製造方法によれば、特殊な重合開始剤や重合装置を用いることなく、組成分布が均一になるように懸濁重合できるので、透明性、耐熱着色性に優れたシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体を工業的に有利に製造できる。

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特公昭46-027808 (JP, B1)
特開平09-087306 (JP, A)
特開平03-258804 (JP, A)
特開昭62-001710 (JP, A)
特公昭49-037590 (JP, B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00- 2/60
C08F 20/00-20/70
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)