

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4802410号
(P4802410)

(45) 発行日 平成23年10月26日 (2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月19日 (2011.8.19)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 291/02 (2006.01) C O 8 F 291/02
C O 8 J 3/20 (2006.01) C O 8 J 3/20 C E R Z
C O 8 L 51/00 (2006.01) C O 8 L 51/00
C O 8 L 57/00 (2006.01) C O 8 L 57/00

請求項の数 10 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2001-219344 (P2001-219344)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成13年7月19日 (2001.7.19)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2002-105150 (P2002-105150A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成14年4月10日 (2002.4.10)	(72) 発明者	城戸 良太
審査請求日	平成20年6月12日 (2008.6.12)		千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
(31) 優先権主張番号	特願2000-225142 (P2000-225142)		社千葉工場内
(32) 優先日	平成12年7月26日 (2000.7.26)	(72) 発明者	高村 元
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
			社千葉工場内
		(72) 発明者	大村 昭洋
			千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
			社千葉工場内
		(72) 発明者	山本 善行
			千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
			社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビニル系単量体混合物 (a) を共重合してなる共重合体 (A) 10 ~ 95 重量部、ならびに、ゴム質重合体 (b) の存在下にビニル系単量体混合物 (c) をグラフト重合してなるゴム質含有グラフト共重合体 (B) 90 ~ 5 重量部を溶融混練することにより、アセトン可溶性樹脂成分が、芳香族ビニル系単量体 (a1) 5 ~ 70 重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a2) 30 ~ 95 重量%、シアン化ビニル系単量体 (a3) 0 ~ 50 重量% およびこれらと共重合可能な他の単量体 (a4) 0 ~ 50 重量% からなる単量体組成を有するものであり、かつ、アセトン可溶性樹脂成分の酸価が 0.01 ~ 1 mg KOH / g であることを特徴とするゴム強化スチレン系透明樹脂組成物を製造する方法において、共重合体 (A) とゴム質含有グラフト共重合体 (B) を混合し溶融混練する工程の途中で、水を、ゴム強化スチレン系透明樹脂組成物に対して 0.1 ~ 5 重量% の量添加する、ゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】

ビニル系単量体混合物 (a) および / またはビニル系単量体混合物 (c) の酸価が 0.01 mg KOH / g 未満である、請求項 1 に記載のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】

ビニル系単量体混合物 (a) およびビニル系単量体混合物 (c) が芳香族ビニル系単量体 (a1) 5 ~ 70 重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a2) 30 ~ 9

10

20

5重量%、シアン化ビニル系単量体(a3)0~50重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体(a4)0~50重量%からなる、請求項1または2に記載のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】

ビニル系単量体混合物(a)およびビニル系単量体混合物(c)が、不飽和カルボン酸系単量体(但し不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(a2)を除く)(a5)を実質的に含有しない単量体混合物である、請求項1~3のいずれかに記載のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】

ゴム質重合体(b)が5~80重量部である、請求項1~4のいずれかに記載のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法。

10

【請求項6】

共重合体(A)との混合時に、ゴム質含有グラフト共重合体(B)の水分率が0.1重量%以上、5重量%未満である、請求項1~5のいずれかに記載のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】

ビニル系単量体混合物(a)を連続塊状重合または連続溶液重合することにより共重合体(A)を製造し、続いて熔融状態の共重合体(A)に、ゴム質含有グラフト共重合体(B)を添加し、熔融混合する方法によりゴム強化スチレン系樹脂組成物を連続的に製造する、請求項1~6のいずれかに記載のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法。

20

【請求項8】

ビニル系単量体混合物(a)の重合に続いて脱モノマーを行うことにより共重合体(A)を製造する工程における脱モノマー工程の途中もしくは脱モノマー工程の後、熔融状態の共重合体(A)に、ゴム質含有グラフト共重合体(B)を添加する、請求項7に記載のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法。

【請求項9】

ゴム質含有グラフト共重合体(B)が添加される時の共重合体(A)中の残存モノマー量が10重量%以下である、請求項7または8に記載のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法。

【請求項10】

共重合体(A)に添加される時のゴム質含有グラフト共重合体(B)が半熔融もしくは熔融状態である、請求項7~9のいずれかに記載のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法。

30

【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、色調、耐衝撃性及び剛性が物性バランスよく優れているゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ジエン系ゴム等のゴム質重合体に、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル；メタクリル酸メチル等の不飽和カルボン酸エステル；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニルなどのビニル系単量体をグラフト共重合して得られるゴム質含有グラフト共重合体を用いたゴム強化スチレン系透明熱可塑性樹脂は、耐衝撃性、成形性、外観等に優れているので、OA機器、家電製品、一般雑貨等の種々の用途に幅広く利用されている。

40

【0003】

近年、これらゴム強化スチレン系透明熱可塑性樹脂の優れた透明性、色調を保持したまま耐衝撃性と剛性との物性バランスを向上させることについての要求がますます高まり、これまで数多くの試みがなされてきたが、未だ十分なレベルに達していないのが実状である

50

。

【 0 0 0 4 】

例えば、特開昭 6 0 - 1 2 0 7 3 4 号公報、特開昭 6 1 - 4 3 6 4 3 号公報、特開昭 6 2 - 1 6 4 7 4 5 号公報、特開平 0 3 - 1 1 3 7 1 5 号公報には、メタクリル酸等の酸成分をマトリックス樹脂に共重合することにより、耐衝撃性等の物性を向上させる方法が記載されているが、酸成分の量が多すぎるため、得られる樹脂組成物の透明性、色調に劣るという問題がある。

【 0 0 0 5 】

また、特開平 0 7 - 2 9 2 2 0 5 号公報および特開平 0 8 - 1 3 4 2 9 8 号公報では、連続塊状重合した熔融状態のマトリックス樹脂にグラフト共重合体を添加することにより色調および耐衝撃性と剛性の物性バランスに優れた A B S 樹脂が製造できることが提案されている。しかし、この公報には高透明性樹脂組成物への適用は開示されてなく、この公報で提案された方法を高透明性樹脂組成物に適用する場合には、色調および耐衝撃性と剛性の物性バランスという効果は未だ不十分なものであった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を解消し、透明性、色調、耐衝撃性および剛性が物性バランス良く優れているゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の効果的な製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

このような目的の達成について鋭意検討した結果、特定の条件を満たすことにより樹脂の加水分解を制御することなどが、透明性、色調および耐衝撃性と剛性の物性バランスなどが優れたゴム強化スチレン系透明樹脂組成物を得るために極めて有効であるという知見を見出し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の製造方法は、ビニル系単量体混合物 (a) を共重合してなる共重合体 (A) 1 0 ~ 9 5 重量部、ならびに、ゴム質重合体 (b) の存在下にビニル系単量体混合物 (c) をグラフト重合してなるゴム質含有グラフト共重合体 (B) 9 0 ~ 5 重量部を熔融混練することにより、アセトン可溶性樹脂成分が、芳香族ビニル系単量体 (a 1) 5 ~ 7 0 重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a 2) 3 0 ~ 9 5 重量%、シアン化ビニル系単量体 (a 3) 0 ~ 5 0 重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体 (a 4) 0 ~ 5 0 重量%からなる単量体組成を有するものであり、かつ、アセトン可溶性樹脂成分の酸価が 0 . 0 1 ~ 1 m g K O H / g であることを特徴とするゴム強化スチレン系透明樹脂組成物を製造する方法において、共重合体 (A) とゴム質含有グラフト共重合体 (B) を混合し熔融混練する工程の途中で、水を、ゴム強化スチレン系透明樹脂組成物に対して 0 . 1 ~ 5 重量%の量添加することを特徴とするものである。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明にいうゴム強化スチレン系透明樹脂組成物は、ゴム質重合体により耐衝撃性が付与されたスチレン系共重合体系の透明熱可塑性樹脂組成物であり、なかでも、ゴム質重合体に、スチレン、 - メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体；メタクリル酸メチル等の不飽和カルボン酸エステル系単量体；及び、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体を含むビニル系単量体混合物を共重合したいわゆる透明 M B S 樹脂または透明 A B S 樹脂を用いることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

具体的には、ビニル系単量体混合物 (a) を共重合してなる共重合体 (A) 1 0 ~ 9 5 重量部、および、ゴム質重合体 (b) の存在下にビニル系単量体混合物 (c) をグラフト重合してなるゴム質含有グラフト共重合体 (B) 9 0 ~ 5 重量部からなるゴム強化スチレ

10

20

30

40

50

ン系透明樹脂組成物であり、ここで、ビニル系単量体混合物（a）及びビニル系単量体混合物（c）は、芳香族ビニル系単量体（a1）5～70重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（a2）30～95重量%、シアン化ビニル系単量体（a3）0～50重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体（a4）0～50重量%からなり、かつ、不飽和カルボン酸系単量体（但し不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（a2）を除く）（a5）を実質的に含有しない単量体混合物であることが好ましい。

【0014】

本発明においては、このゴム強化スチレン系透明樹脂組成物中に含まれるアセトン可溶性樹脂成分が、芳香族ビニル系単量体（a1）5～70重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（a2）30～95重量%、シアン化ビニル系単量体（a3）0～50重量%及びこれらと共重合可能な他の単量体（a4）0～50重量%からなる単量体組成を有すること、かつ、そのアセトン可溶性樹脂成分の酸価が0.01～1mg KOH/gであることが重要である。

【0015】

さらに、アセトン可溶性樹脂成分を構成する単量体組成における芳香族ビニル系単量体（a1）と不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（a2）との重量比（ $\frac{ST}{MMA}$ ）の組成分布において、その重量比（ $\frac{ST}{MMA}$ ）の平均値の0.75～1.2倍の範囲内に、アセトン可溶性樹脂成分の80重量%以上の部分が含まれることが、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（a2）の加水分解等による酸成分を含有した際のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の透明性低下を抑制するために好ましい。また、平均値の0.75～1.2倍の範囲内に90重量%以上が含まれることがより好ましく、95重量%以上であることが最も好ましい。

【0016】

アセトン可溶性樹脂成分の単量体組成が、芳香族ビニル系単量体（a1）5～70重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（a2）30～95重量%、シアン化ビニル系単量体（a3）0～50重量%及びこれらと共重合可能な他の単量体（a4）0～50重量%であることは、樹脂組成物の透明性、色調、耐衝撃性などをバランス良く優れたものとするために必要である。

【0017】

アセトン可溶性樹脂成分の単量体組成における芳香族ビニル系単量体（a1）の含有量は、その単量体組成全体に対して5～70重量%である。5重量%未満では得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物が耐衝撃性に劣り、また70重量%を越えると透明性に劣る。耐衝撃性および透明性の点から好ましくは9～50重量%、特に好ましくは14～35重量%である。

【0018】

不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（a2）の量は、アセトン可溶性樹脂成分の単量体組成全体に対して30～95重量%である。30重量%未満では得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の透明性に劣り、95重量%を越えると耐衝撃性に劣る。耐衝撃性、透明性の点から好ましくは35～90重量%、特に好ましくは40～85重量%である。

【0019】

シアン化ビニル系単量体（a3）の量は、アセトン可溶性樹脂成分の単量体組成全体に対して0～50重量%である。50重量%を越えると色調が悪化する。色調および耐衝撃性の点から好ましくは0.1～45重量%、特に好ましくは1～40重量%である。

【0020】

上記アセトン可溶性樹脂成分の組成は、FT-IRチャートに現れる下記ピークにより定量して求めればよい。

- ・芳香族ビニル系単量体（a1）：ベンゼン核の振動に帰属される 1605 cm^{-1} のピーク、
- ・不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（a2）：エステルのカルボニル基のC

10

20

30

40

50

= O伸縮振動に帰属される 1730 cm^{-1} のピークの倍音ピークである 3460 cm^{-1} のピーク、

・シアン化ビニル系単量体 (a3) : -C≡N伸縮に帰属される 2240 cm^{-1} のピーク、

【0021】

アセトン可溶性樹脂成分は、主として、共重合体 (A) に由来する樹脂成分からなるが、ゴム質含有グラフト共重合体 (B) 中においてビニル系単量体混合物 (c) から重合された共重合体部分に由来する樹脂成分も一部含まれる。従って、アセトン可溶性樹脂成分の組成を上記した所定範囲内に制御するためには、その主成分をなす共重合体 (A) の組成を上記した所定範囲内に制御することが有効であり、さらに、ビニル系単量体混合物 (c) から重合された共重合体部分の組成も上記した所定範囲内に制御することが好ましい。

10

【0022】

また、アセトン可溶性樹脂成分中における (ST / MMA) の組成分布条件、即ち、アセトン可溶性樹脂成分を構成する芳香族ビニル系単量体 (a1) と不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a2) との重量比、その重量比 (ST / MMA) の平均値の $0.75 \sim 1.2$ 倍の範囲内に、アセトン可溶性樹脂成分の 80 重量%以上の部分が含まれることは、アセトン可溶性樹脂成分の組成分布が狭いことを意味するものであり、この組成分布条件は、得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の透明性を一層高めるために好ましい。

【0023】

本発明にいうゴム強化スチレン系透明樹脂組成物は、そのマトリックス樹脂中に共重合された微量の酸成分が良好な物性を与えるものであり、即ち、樹脂組成部中におけるアセトン可溶性樹脂成分の酸価が $0.01 \sim 1\text{ mg KOH} / \text{g}$ であることが重要である。この酸価が $0.01\text{ mg KOH} / \text{g}$ 未満では本発明の特徴である耐衝撃性と剛性の物性バランスの向上が見られず、 $1\text{ mg KOH} / \text{g}$ を越えると、得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の色調の悪化が著しい。色調、物性バランスの点から好ましくは $0.012 \sim 0.5\text{ mg KOH} / \text{g}$ 、特に好ましくは $0.015 \sim 0.1\text{ mg KOH} / \text{g}$ である。

20

【0024】

本発明においてアセトン可溶性樹脂成分の酸価を上記範囲内に制御する方法は特に制限はないが、得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の色調の悪化を最小限に抑えるという点から、共重合体 (A) の原料であるビニル系単量体混合物 (a) および/またはゴム質含有グラフト共重合体 (B) の原料であるビニル系単量体混合物 (c) として、酸価が $0.01\text{ mg KOH} / \text{g}$ 未満、さらに好ましくは $0.007\text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下のビニル系単量体混合物を用いること、また、工程中において不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a2) を加水分解させることにより、酸価を所定範囲内に制御することが好ましい。また、ビニル系単量体混合物 (a) および/またはビニル系単量体混合物 (c) が不飽和カルボン酸系単量体 (不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a2) を除く) (a5) 等の酸性単量体を実質的に含有しないことがさらに好ましい。なかでも、ビニル系単量体混合物 (a) およびビニル系単量体混合物 (c) がどちらも、不飽和カルボン酸系単量体 (不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a2) を除く) (a5) 等の酸性単量体を実質的に含有しないこと、かつ、酸価が $0.01\text{ mg KOH} / \text{g}$ 未満、さらには $0.007\text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下であることが特に好ましい。

30

40

【0025】

本発明におけるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物のアセトン可溶性樹脂成分の特性については、上記した必須要件を満たせばその他特に制限は無いが、ゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の透明性の点から、屈折率が実質的にゴム質重合体 (b) と同じ又は僅差であることが好ましい。具体的な範囲としては、共重合体 (A) とゴム質重合体 (b) の屈折率の差を 0.03 以下、さらには 0.01 以下に抑えることが好ましい。

【0026】

樹脂組成物中のアセトン可溶性樹脂成分を構成する単量体組成の特定において、また、共

50

重合体 (A) や、ゴム質含有グラフト共重合体 (B) のグラフト成分 (b) を構成する好ましい単量体組成の特定において用いた、芳香族ビニル系単量体 (a 1)、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a 2)、シアン化ビニル系単量体 (a 3)、及び、これらと共重合可能な他の単量体 (a 4) は、それぞれ、次のとおりの化合物である。

【0027】

芳香族ビニル系単量体 (a 1) としては、スチレン、*i*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*o*-クロロスチレンおよび *o*, *p*-ジクロロスチレン等が挙げられるが、特にスチレン、*i*-メチルスチレンが好ましい。これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0028】

不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a 2) としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ)アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ)アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ)アクリル酸 *n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸クロロメチルおよび(メタ)アクリル酸2-クロロエチルなどが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0029】

シアン化ビニル系単量体 (a 3) としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルおよびエタクリロニトリル等が挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0030】

また、これらと共重合可能な他の単量体 (a 4) としては、*N*-メチルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド等のマレイミド化合物、アクリルアミド等の不飽和アミドなどが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0031】

共重合体 (A) の重合原料となるビニル系単量体混合物 (a) の組成は特に制限はないが、芳香族ビニル系単量体 (a 1) 5 ~ 70 重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a 2) 30 ~ 95 重量%、シアン化ビニル系単量体 (a 3) 0 ~ 50 重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体 (a 4) 0 ~ 50 重量%からなる単量体組成が好ましく、耐衝撃性の点から、より好ましくは芳香族ビニル系単量体 (a 1) 9 ~ 50 重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a 2) 35 ~ 90 重量%、シアン化ビニル系単量体 (a 3) 0.1 ~ 45 重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体 (a 4) 0 ~ 50 重量%からなる単量体組成であり、最も好ましくは、芳香族ビニル系単量体 (a 1) 14 ~ 35 重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a 2) 40 ~ 85 重量%、シアン化ビニル系単量体 (a 3) 1 ~ 40 重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体 (a 4) 0 ~ 50 重量%からなる単量体組成である。

【0032】

ビニル系単量体混合物 (a) は、不飽和カルボン酸系単量体 (但し不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a 2) を除く) (a 5) 等の酸性単量体を実質的に含有しないことが、ゴム強化スチレン系透明樹脂組成物におけるアセトン可溶性樹脂成分の酸価を所望水準とするため、また、色調を向上させるために特に好ましい。ここでいう、「実質的に含有しない」とは、これら酸性単量体を意図的に単量体混合物として添加しないことであり、たとえば単量体混合物 (a) に対し0.01%以上の添加は意図的な添加とみなすことができる。なお、単量体混合物 (a) の各単量体中の不純物に由来する不飽和カルボン酸、例えば、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a 2) 中に不純物として含有される0.01%未満の不飽和カルボン酸は、意図的に添加したものではない。不飽和カルボン酸系単量体 (a 5) としては、アクリル酸、メタクリル酸等が例示される。

【0033】

10

20

30

40

50

共重合体 (A) の極限粘度は特に制限はないが、 $0.05 \sim 1.2 \text{ dl/g}$ が耐衝撃性および成形性のバランスの点から好ましく、さらには $0.15 \sim 0.8 \text{ dl/g}$ がより好ましい。

また、共重合体 (A) 中における芳香族ビニル系単量体 (a1) と不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a2) との重量比 (ST / MMA) の組成分布において、その重量比 (ST / MMA) の平均値の $0.75 \sim 1.2$ 倍の範囲内に、共重合体 (A) の 80 重量% 以上の部分が含まれることが好ましい。

【0034】

共重合体 (A) の屈折率は特に制限はないが、得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の透明性のために、ゴム質重合体 (b) の屈折率との差が 0.03 以内とすること、特にゴム質重合体 (b) の屈折率と実質的に同じであることが好ましく、そのためにはビニル系単量体混合物 (a) の組成を調整すればよい。

【0035】

この共重合体 (A) は 1 種または 2 種以上を用いることができるが、2 種以上のブレンド物で用いる場合は、各成分が光学的に均一に分散しており、かつ、共重合体 (A) 全体としての屈折率が上記した条件となるように調製されることが、得られる樹脂組成物の透明性の点から好ましい。

【0036】

共重合体 (A) は、公知の乳化重合法、懸濁重合法、連続塊状重合法、連続溶液重合法等の任意の方法により製造されるが、(ST / MMA) の組成分布において、その重量比 (ST / MMA) の平均値の $0.75 \sim 1.2$ 倍の範囲内に、共重合体 (A) の 80 重量% 以上の部分が含まれるように組成分布を狭くするためには、水系懸濁重合法、連続塊状重合法、連続溶液重合が好ましい。また、連続塊状重合法または連続溶液重合法が、定常反応状態において系内の残存単量体組成が一定に保たれ、本発明のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の特性を所定値に制御し易くなるので特に好ましい。

【0037】

本発明においてビニル系単量体混合物 (a) を共重合させて共重合体 (A) を製造する工程において連続塊状重合または連続溶液重合を行う方法は特に制限はなく、任意の方法が採用可能であり、例えば、重合槽で重合した後、脱モノマー (脱溶媒・脱揮) する方法をとることができる。

【0038】

重合槽としては、各種の攪拌翼、たとえばパドル翼、タービン翼、プロペラ翼、ブルマージン翼、多段翼、アンカー翼、マックスブレンド翼、ダブルヘリカル翼、などを有する混合タイプの重合槽、または各種の塔式の反応器などが使用できる。また、多管反応器、ニードラー式反応器、二軸押出機などを重合反応器として使用することもできる (例えば、高分子製造プロセスのアセスメント 10 「耐衝撃性ポリスチレンのアセスメント」高分子学会、1989 年 1 月 26 日発行などを参照)。これら重合槽類 (反応器) は、1 基 (槽) または、2 基 (槽) 以上で使用され、また必要に応じて 2 種類以上の反応器を組み合わせても使用される。なかでも、得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物のアセトン可溶性樹脂成分の組成分布を狭くするという点からは、1 槽式の完全混合型重合槽が好ましく選択される。

【0039】

これらの重合槽または反応器で重合して得られた反応混合物は、通常、次に脱モノマー工程に供され、モノマ、溶媒その他の揮発成分が除去される。脱モノマーの方法としては、ベントを有する一軸または二軸の押出機で加熱下、常圧または減圧下でベント穴より揮発成分を除去する方法、遠心型などのプレートフィン型加熱器をドラムに内蔵する蒸発器で揮発成分を除去する方法、遠心型などの薄膜蒸発器で揮発成分を除去する方法、多管式熱交換器を用いて余熱、発泡して真空槽へフラッシュして揮発成分を除去する方法などがあり、いずれの方法も使用できるが、特にベントを有する一軸または二軸の押出機が好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

図 1 は、連続塊状重合し樹脂混合する方法により本発明法を実施するための装置の一実施態様を示す装置縦断面概略図であり、順に、ビニル系単量体 (a) を連続塊状重合して共重合体 (A) を製造するための反応槽 (1)、重合して得られた共重合体 (A) を所定温度に昇温させるための予熱機 (2)、及び、脱モノマーのためのベント口 (3 1) を有する二軸押出機型脱モノマー機 (3) が連結されており、さらに、脱モノマー機に対してタンデムに、ゴム質含有グラフト共重合体 (B) 添加用の二軸押出機型フィーダー (5) が接続されている。

【 0 0 4 1 】

図 1 においては、反応槽 (1) から連続的に供給される反応生成物は、予熱機 (2) で昇温され、次いで、二軸押出機型脱モノマー機 (3) に供給され、150 ~ 300 程度、常圧または減圧下で、ベント口 (3 1) から単量体などの揮発成分が系外に除去される。この揮発成分の除去は、未反応単量体量が所定量、例えば 10 重量 % 以下、より好ましくは 5 重量 % 以下になるまで行なわれる。

【 0 0 4 2 】

図 1 においては、脱モノマー機 (3) の途中の下流側に近い位置に、フィーダー (5) からの添加口が開口していて、所定温度 (例えば 100 ~ 220 程度) のゴム質含有グラフト共重合体 (B) が系内に添加される。このフィーダー (5) には加熱装置が配設されていて、添加されるゴム質含有グラフト共重合体 (B) を半溶融もしくは溶融状態の所定温度に加熱しておくことが、混合状態を良くするために好ましい。例えば、スクリー、シリンダー、スクリー駆動部からなり、シリンダーは加熱・冷却機能を有する装置構造をとることが好ましい。また、このフィーダーとして、加熱装置を有する一軸又は二軸の押出機型のフィーダーを使用することができる。

【 0 0 4 3 】

このゴム質含有グラフト共重合体 (B) の供給口が接続された位置においては、未反応単量体の含有量が 10 重量 % 以下、より好ましくは 5 重量 % 以下まで低減していることが、その後の未反応単量体を除去する操作中におけるゴム成分の熱劣化を防止するために好ましい。

【 0 0 4 4 】

二軸押出機型脱モノマー機 (3) の溶融混練域 (4) 内で共重合体 (A) とゴム質含有グラフト共重合体 (B) とが溶融混合された後に、吐出口 (6) から樹脂組成物が系外に吐出される。

さらに上記溶融混練域 (4) に水注入口 (4 1) を設け、所定量の水を添加することが好ましく、注入された水および残存モノマーはさらに下流に設けられたベント口 (4 2) から脱揮される。

【 0 0 4 5 】

共重合体 (A) の連続塊状重合または溶液重合では、開始剤を使用せずに熱重合すること、開始剤を用いて開始剤重合すること、さらに熱重合と開始剤重合を併用することも可能である。開始剤としては、過酸化物またはアゾ系化合物などが用いられる。

【 0 0 4 6 】

過酸化物の具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、t - ブチルハイドロパーオキシド、t - ブチルクミルパーオキシド、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、t - ブチルパーオキシイソプロピルカルボネート、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルパーオクテート、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエートなどが挙げられる。なかでもクメンハイドロパーオキシドおよび 1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサンが特に好ましく用いられる。アゾ系化合物の具体例として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス (2, 4 ジメチルバレ

10

20

30

40

50

ロニトリル)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1,1-アゾビスシクロヘキサン-1-カーボニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2-アゾビスイソブチレート、1-t-ブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、2-t-ブチルアゾ-2-シアノブタン、2-t-ブチルアゾ-2-シアノ-4-メトキシ-4-メチルペンタンなどが挙げられる。これらの開始剤を使用する場合、1種または2種以上併用で使用される。なかでも1,1-アゾビスシクロヘキサン-1-カーボニトリルが特に好ましく用いられる。

【0047】

共重合体(A)の重合度調節を目的として、メルカプタン、テルペンなどの連鎖移動剤を使用することも可能であり、その具体例として、n-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン、テルピノレンなどが挙げられる。これらの連鎖移動剤を使用する場合、1種または2種以上併用で使用される。なかでも特にn-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンが好ましく用いられる。

【0048】

共重合体(A)を連続溶液重合法により製造する場合には、溶媒の量に特に限定はないが、生産性の点から、好ましくは重合溶液に対して30重量%以下、より好ましくは20重量%以下の溶媒量が使用される。用いる溶媒としては特に制限はないが、重合安定性の点からエチルベンゼンまたはメチルエチルケトンが好ましく、エチルベンゼンが特に好ましい。

【0049】

本発明におけるゴム質含有グラフト共重合体(B)を構成するゴム質重合体(b)としては特に制限はないが、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン系ゴムなどが例示され、具体的には、ポリブタジエン、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリイソブレン、ポリ(ブタジエン-アクリル酸ブチル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸メチル)、ポリ(ブタジエン-メタクリル酸メチル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸エチル)、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンラバー、ポリ(エチレン-イソブチレン)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル)などが挙げられる。これらのゴム質重合体は、1種または2種以上の混合物で使用される。なかでもポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合ゴムが耐衝撃性改善効果の点から特に好ましく用いられる。

【0050】

このゴム質重合体(b)の重量平均粒子径は、得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の耐衝撃性、成形加工性、流動性、外観の点から0.1~1.5 μ mであることが好ましく、さらに好ましくは0.15~1.2 μ mである。

【0051】

ゴム質含有グラフト共重合体(B)のグラフト成分(d)の重合原料となるビニル系単量体混合物(c)の組成は特に制限は無いが、得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の色調および耐衝撃性と剛性との物性バランスの点から、芳香族ビニル系単量体(a1)5~70重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(a2)30~95重量%、シアニ化ビニル系単量体(a3)0~50重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体(a4)0~50重量%を含有してなることが好ましい。このビニル系単量体混合物(c)を構成する単量体組成は、共重合体(A)を構成するビニル系単量体混合物(a)と同一であっても異なってもよい。

【0052】

また、このビニル系単量体混合物(c)も、共重合体(A)の重合原料のビニル系単量体混合物(a)の場合と同様、酸価が0.01mg KOH/g未満、さらには0.007mg KOH/g以下であり、不飽和カルボン酸系単量体(但し不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(a2)を除く)(a5)等の酸性単量体を実質的に含有しないことが、

10

20

30

40

50

ゴム強化スチレン系透明樹脂組成物におけるアセトン可溶性樹脂成分の酸価を所望水準とするため、また、色調を向上させるために特に好ましい。ここでいう、「実質的に含有しない」とは、スチレン系共重合体の重合原料のビニル系単量体混合物（a）の場合と同様である。

【0053】

得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物の透明性の点から、ゴム質含有グラフト共重合体（B）のグラフト成分（d）の屈折率がゴム質重合体（b）の屈折率と実質的に同じ又は僅差となるようにビニル系単量体混合物（c）の組成を調整することが好ましい。具体的な範囲としては、グラフト成分（d）とゴム質重合体（b）の屈折率の差を0.03以下、より好ましくは0.01以下に抑えることが好ましい。

10

【0054】

ゴム質含有グラフト共重合体（B）は1種または2種以上を用いることができるが、2種以上のブレンド物を用いる場合は、各成分に含有されるゴム質重合体（b）およびグラフト成分（d）の屈折率が実質的に合致するように調製されることが得られる熱可塑性樹脂の透明性の点から好ましい。

ゴム質含有グラフト共重合体（B）を構成するグラフト成分（d）の極限粘度は特に制限はないが、0.05～1.2 dl/gが耐衝撃性および成形性のバランスの点から好ましく、さらには0.1～0.7 dl/gがより好ましい。

【0055】

このゴム質含有グラフト共重合体（B）は、ゴム質重合体（b）の存在下に、ビニル系単量体混合物（c）をグラフト重合してなるものであるが、ビニル系単量体混合物（c）全量がグラフトしている必要はなく、通常はグラフトしていない共重合体との混合物として得られたものを使用する。ゴム質含有グラフト共重合体（B）のグラフト率に制限はないが、耐衝撃性の点から好ましくは5～150重量%、より好ましくは10～100重量%のものが使用される。

20

【0056】

ゴム質含有グラフト共重合体（B）中のゴム状重合体の割合は、得られる樹脂組成物の機械的強度、色調および成形性の観点から5～80重量部であり、より好ましくは20～70重量部である。

【0057】

ゴム質含有グラフト共重合体（B）製造時のグラフト重合の方法としては制限ないが、公知の乳化重合法、懸濁重合法、連続塊状重合法、連続溶液重合法等の任意の方法により製造でき、好ましくは乳化重合法または塊状重合法で製造される。なかでも、過度の熱履歴によるゴム成分の劣化および着色を抑制するため、また、共重合体（A）との熔融混練工程における不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（a2）の加水分解を制御するために、ゴム質含有グラフト共重合体（B）中の乳化剤含有量、水分量を調整しやすいという点から、乳化重合法で製造されることが最も好ましい。

30

【0058】

通常の乳化重合はゴム状重合体ラテックスの存在化に単量体混合物を乳化グラフト重合する。この乳化グラフト重合に用いられる乳化剤に特に制限はなく、各種の界面活性剤が使用できるが、カルボン酸塩型、硫酸エステル塩型、スルホン酸塩型などのアニオン系界面活性剤が特に好ましく使用される。

40

【0059】

このような乳化剤の具体例としては、カプリル酸塩、カプリン酸塩、ラウリン酸塩、ミステリン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、リノール酸塩、リノレン酸塩、ロジン酸塩、ベヘン酸塩、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、その他高級アルコール硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニールエーテルジスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩縮合物、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンラウリル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエ

50

ーテル硫酸塩などが挙げられる。ここでいう塩とはアルカリ金属塩、アンモニウム塩などであり、アルカリ金属塩の具体例としてはカリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩、などが挙げられる。なかでも加水分解の制御のためには、パルチミン酸、ステアリン酸、オレイン酸、のカリウム塩、ナトリウム塩が好ましく用いられる。これらの乳化剤は、1種または2種以上を併用して使用される。

【0060】

また、これら乳化グラフト重合で使用可能な開始剤および連鎖移動剤としては、前記共重合体(A)の製造であげた開始剤および連鎖移動剤が挙げられ、開始剤はレドックス系でも使用される。

【0061】

乳化グラフト重合で製造されたゴム質含有グラフト共重合体(B)は、次に凝固剤を添加してラテックス分を凝固させた後、ゴム質含有グラフト共重合体(B)を回収する。凝固剤としては酸または水溶性塩が用いられ、その具体例として、硫酸、塩酸、リン酸、酢酸、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化バリウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムナトリウムなどが挙げられる。これらの凝固剤は1種または2種以上の混合物で使用される。凝固剤として酸を用いた場合は、その後アルカリで中和する。ラテックス分を凝固させて得られたゴム質含有グラフト共重合体(B)スラリーは、そのままもしくは脱水・洗浄工程を経てスラリーや含水ケーキの形状で用いることも可能であるが、脱水・洗浄・再脱水・乾燥工程を経てパウダー形状とし、このパウダー形状で熔融状態にある共重合体(A)に添加することが工程における取り扱い性の点から好ましい。

【0062】

共重合体(A)に添加する際に、ゴム質含有グラフト共重合体(B)側の材料に含まれる乳化剤の量は、工程中における不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(a2)の加水分解反応を制御し、得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物のアセトン可溶性樹脂成分の酸価を本発明の所定範囲内とするために、0.1~5重量%が好ましく、特に0.15~2重量%が好ましい。従来は、乳化剤をポリマーの加水分解制御のために使用できるとの知見は得られていなかったもので、通常は乳化剤はできるだけ樹脂製品から除外すべきと考えられていた。しかし、本発明においては、ゴム強化スチレン系透明樹脂組成物のアセトン可溶性樹脂成分の酸価を所定範囲内に制御するための有効な手段として、乳化剤を上記範囲内で積極的に含有させるものである。

【0063】

ゴム質含有グラフト共重合体(B)中の乳化剤含有率を所定範囲内に調整する方法には特に制限はないが、例えば凝固後のスラリー状のゴム質含有グラフト共重合体(B)の脱水・洗浄の回数、洗浄水の温度・水量を制御することで目的の乳化剤含有量に調整することが可能である。また、その他例えばゴム質含有グラフト共重合体(B)に別途乳化剤を添加して調整することも可能である。

【0064】

共重合体(A)に添加する際のゴム質含有グラフト共重合体(B)中に含有される水分の量(水分率)は、工程中における不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(a2)の加水分解反応を制御し、得られるゴム強化スチレン系透明樹脂組成物のアセトン可溶性樹脂成分の酸価を本発明の所定範囲内とするために、0.1重量%以上、5重量%未満が好ましく、特に0.15~2重量%が好ましい。

【0065】

ゴム質含有グラフト共重合体(B)中の水分率を所定範囲内に調整する方法に特に制限はないが、例えばゴム質含有グラフト共重合体(B)の脱水時間や乾燥温度・風量等を制御することで所望の水分率値に調整することが可能である。また、その他例えばゴム質含有グラフト共重合体(B)に水を別途加えて水分率を調整することも可能である。

【0066】

また、ゴム質含有グラフト共重合体(B)は塊状重合法で製造することも可能である。塊

10

20

30

40

50

状重合法で製造する場合は、脱モノマー機から出た熔融状態にあるゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）を直接共重合体（Ａ）に添加することも可能であるし、また、予め単離したゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）を共重合体（Ａ）に添加することも可能であるが、通常熱劣化防止および工程の連続化の点から脱モノマー機から出た熔融状態にあるゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）を直接添加することがより好ましい。

【００６７】

共重合体（Ａ）とゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）の混合方法は特に制限はないが、色調、耐衝撃性等の点から、連続塊状重合プロセス途中又は連続溶液重合プロセス途中の熔融状態にある共重合体（Ａ）に、ゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）を添加した後、熔融混合する方法が好ましく選択される。またその際、熔融状態にある共重合体（Ａ）１０～９５重量部にゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）９０～５重量部を添加することが好ましく、より好ましくは共重合体（Ａ）３０～９５重量部にゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）７０～５重量部を添加した後に熔融混合する。このゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）の添加は連続的に行うことが好ましい。この際のゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）の添加は、共重合体（Ａ）の連続塊状重合プロセスの脱モノマー工程の途中もしくは脱モノマー工程の後で、残存モノマー量が１０重量％以下、さらに好ましくは５重量％以下になった時点で行うことが、その後の脱モノマー操作中におけるゴム成分の熱履歴による劣化を抑制し、色調や耐衝撃性などをさらに良好とするために特に好ましい。

10

【００６８】

なお、共重合体（Ａ）とゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）を混合した以降の熔融混練する工程中に、水を、ゴム強化スチレン系透明樹脂組成物に対して０．１～５重量％の量、添加することが、工程中における不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（ａ２）の加水分解反応を制御するために必要である。

20

【００６９】

共重合体（Ａ）にゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）を添加した後の混合は、熔融混合することが耐衝撃性などの物性を十分に発現させるためにも好ましい。この熔融混合は添加混合時に行ってもあるいは混合物単離後、例えば熔融成形時に行ってもよい。

【００７０】

ゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）の添加方法には特に制限はなく、任意の方法で添加することが可能である。通常、各種のフィーダー類、例えばベルト式フィーダー、スクリー式フィーダー、単軸押出機、二軸押出機などを用い連続的に添加されるが、共重合体（Ａ）の脱モノマー押出機の部分に、その吐出端が接続された単軸押出機および二軸押出機が特に好ましく用いられる。これら連続添加装置には樹脂定量供給構造を有することが好ましい。また、連続添加装置は加熱装置を有していてゴム質含有グラフト共重合体（Ｂ）を半熔融もしくは熔融状態で添加することが、混合状態の向上のために好ましい。この目的には加熱装置を有している押出機などを使用することができる。

30

【００７１】

本発明は、全光線透過率が５０％以上と透明性に優れることを要するゴム強化スチレン系透明樹脂組成物に適用することにより、特に顕著な効果が発揮できる。

【００７２】

本発明のゴム強化スチレン系透明樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲内で、塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ナイロン６、ナイロン６６等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチルテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、各種エラストマー類を加えて成形用樹脂としての性能を改良することもできる。また、必要に応じてヒンダードフェノール系、含硫黄有機化合物系、含リン有機化合物系等の酸化防止剤、フェノール系、アクリレート系等の熱安定剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系等の紫外線吸収剤、有機ニッケル系、ヒンダードアミン系等の光安定剤等の各種安定剤、高級脂肪酸の金属塩類、高級脂肪酸アミド類等の滑剤、フタル酸エステル類、リン酸エステル類等の可塑剤、ポリプロモジフェニルエーテル、テトラプロモビス

40

50

フェノール - A、臭素化エポキシオリゴマー、臭素化ポリカーボネートオリゴマー等の含ハロゲン系化合物、リン系化合物、三酸化アンチモン等の難燃剤・難燃助剤、帯電防止剤、カーボンブラック、酸化チタン、顔料および染料等を添加することもできる。更に、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭素繊維、金属繊維等の補強剤や充填剤を添加することもできる。これら添加物の添加方法については特に制限はなく、ゴム質含有グラフト共重合体 (B) とともに連続的に添加することも可能であり、また共重合体 (A) とゴム質含有グラフト共重合体 (B) との混合ペレットを作成した後に後工程として添加する等の種々の方法を用いることができる。

【0073】

本発明をさらに具体的に説明するため、以下に実施例および比較例を挙げて説明するが、これら実施例は本発明を何ら制限するものではない。なお、ここで特に断りのない限り「%」は重量%、「部」は重量部を意味する。

【0074】

また、本発明における樹脂組成物の特性や各樹脂成分の物性等の分析方法を下記する。耐衝撃性、引張強度等の一般的な樹脂特性については、射出成形によりテストピースを成形し、下記試験法に準拠して測定した。

(1) ゴム質重合体の重量平均ゴム粒子径

「Rubber Age Vol.88 p.484-490 (1960), by E.Schmidt, P.H.Biddison」記載のアルギン酸ナトリウム法、即ち、アルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求める方法、による。

【0075】

(2) ゴム質含有グラフト共重合体 (B) のグラフト率

80 で4時間真空乾燥を行ったゴム質含有グラフト共重合体 (B) の所定量 (m; 約1g) にアセトン100mlを加え、70 の湯浴中で3時間還流し、この溶液を8800r.p.m. (10000G) で40分間遠心分離した後、不溶分を濾過し、この不溶分を80 で4時間真空乾燥し、重量 (n) を測定した。グラフト率は下記式より算出した。ここでLはグラフト共重合体のゴム含有率である。

$$\text{グラフト率 (\%)} = \{ [(n) - (m) \times L] / [(m) \times L] \} \times 100$$

【0076】

(3) ゴム質含有グラフト共重合体 (B) の乳化剤含有量

80 で4時間真空乾燥を行ったゴム質含有グラフト共重合体 (B) を約20g精秤し、10倍量の10%硫酸を加え、500mlビーカー中で30分間煮沸した。これを100メッシュの金網で濾別し、残留固形分をとり、200mlのイオン交換水中で1分間の洗浄、濾別を2回繰り返した。さらにこの固形分を2つに分けて丸底フラスコに入れ、それぞれ100mlのメタノールを加え、70 に設定した湯浴中3時間還流を行った。さらにこの溶液および固形分を8800r.p.m. (10000G) で40分間遠心分離し、上澄み液を濾過して得られた濾液を蒸発乾固し、さらに80 で4時間真空乾燥して固形分を得た。この固形分をゴム質含有グラフト共重合体 (B) に含有されていた乳化剤として精秤し、乳化剤含有量を算出した。

【0077】

(4) ゴム質含有グラフト共重合体 (B) の水分率

測定サンプルを精秤し、カールフィッシャー水分計を用いて測定した。

(5) 共重合体 (A) の還元粘度 sp/c

測定サンプルをメチルエチルケトンに溶解し、0.4g/100mlメチルエチルケトン溶液として、ウペローデ粘度計を用い、30 で還元粘度 sp/cを測定した。

(6) グラフト成分 (d) の還元粘度 sp/c

80 で4時間真空乾燥を行ったゴム質含有グラフト共重合体 (B) の1gにアセトン200mlを加え、70 の湯浴中で3時間還流し、この溶液を8800r.p.m. (10000G) で40分間遠心分離した後、不溶分を濾過する。濾液をロータリーエバポレーター

で濃縮し、析出物を 80 で 4 時間真空乾燥したものを、上記 (5) と同様の方法で、0.4 g / 100 ml メチルエチルケトン溶液として、ウペローデ粘度計を用い、30 で還元粘度 η_{sp} / c を測定した。

【0078】

(7) アセトン可溶性樹脂成分の単量体組成

樹脂組成物のサンプル 1 g にアセトン 100 ml を加え、70 の湯浴中で 3 時間還流し、この溶液を 8800 r.p.m. (10000 G) で 40 分間遠心分離した後、不溶分を濾過する。濾液をロータリーエバポレーターで濃縮し、析出物を 80 で 4 時間真空乾燥したもの (アセトン可溶分) を用いて 220 に設定した加熱プレスで作成した厚み $30 \pm 5 \mu\text{m}$ のフィルムを作成した。このフィルムを試料として FT-IR で分析して得られたチャートに現れた各ピークの面積から単量体組成を求めた。各単量体とピークとの対応関係は次の通りである。

【0079】

メタクリル酸メチル単量体単位： エステルのカルボニル基の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に帰属される 1730 cm^{-1} のピークの倍音ピークである 3460 cm^{-1} のピーク、

メタクリル酸単量体単位： カルボン酸のカルボニル基の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に帰属される 1690 cm^{-1} のピーク、

スチレン単量体単位： ベンゼン核の振動に帰属される 1605 cm^{-1} のピーク、

アクリロニトリル単量体単位： $-\text{C}-\text{N}$ 伸縮に帰属される 2240 cm^{-1} のピーク、

【0080】

(8) アセトン可溶性樹脂成分の ST / MMA 分布

上記 (7) と同様にして得たアセトン可溶分のサンプル 2 g に、80 ml のメチルエチルケトンを加え、室温で 24 時間静置して溶解し、そこへシクロヘキサンを少量ずつ添加し、順次、沈殿したビニル系共重合体の重量を測定し、その沈殿物を試料として、上記 (7) と同様の操作で FT-IR により単量体組成を求めた。そして、サンプルとして用いたアセトン可溶分に対する沈殿物の累積重量分率と、芳香族ビニル系単量体 (a1) 含有量と不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (a2) 含有量との重量比 (ST / MMA) をプロットし、アセトン可溶分全体の平均値の 0.75 ~ 1.2 倍の範囲に含まれるアセトン可溶分の割合 (重量%) を求めた。

【0081】

(9) アセトン可溶性樹脂成分の酸価

樹脂組成物のサンプル 10 g にアセトン 100 ml を加え、70 の湯浴中で 3 時間還流し、この溶液を 8800 r.p.m. (10000 G) で 40 分間遠心分離した後、不溶分を濾過する。この濾液を室温で 2 L のメタノール中に攪拌しながら静かに注いで再沈し、上澄み液を捨てて沈殿物を得た。これをさらに 200 ml アセトンに溶解し、2 L メタノールでもう一度再沈し、得られた沈殿物を 80 で 4 時間真空乾燥し、固形分 (アセトン可溶性樹脂成分) を得た。この操作を数サンプル行って得たアセトン可溶性樹脂成分の約 10 g を精秤して 100 ml の共栓付き三角フラスコにとり、これにアセトン 40 ml を加えて 2 時間攪拌し、均一に溶解させた。この溶液にフェノールフタレイン溶液を 3 滴加え、1 / 10 N の KOH で中和滴定をおこなった。この滴定量を用いて、下記式に従って酸価を算出した。また、測定試料と同様に 2 時間攪拌したアセトンについても中和滴定を行い、これをブランクとして滴定量を補正した。

【0082】

【数 1】

$$\text{酸価} = \frac{(X - X_0) \times 5.61 \times 0.1}{W} \quad (\text{mg KOH} / \text{g}) \quad (\text{式 1})$$

10

20

30

40

但し、式中の値は以下の通り。

X ：滴定量 (m l)、 X_0 ：ブランク滴定量 (m l)、 W ：サンプル量 (g)

【0083】

(10) ビニル系単量体混合物の酸価

試料として、アセトン可溶性樹脂成分の代わりにビニル系単量体混合物を用いた他は(9)と同様の方法で酸価を測定した。

(11) 共重合体(A)、グラフト成分(d)又はアセトン可溶性樹脂成分の屈折率
測定サンプルに1-プロモナフタレンを少量滴下し、アッペ屈折計を用いて以下の条件で屈折率を測定した。

光源：ナトリウムランプD線、測定温度：20

10

なお、グラフト成分(d)のサンプルとしては上記(6)と同様にして得た析出物の真空乾燥物を用いた。

また、アセトン可溶性樹脂成分の測定サンプルとしては、上記(7)と同様にして得たアセトン可溶分を用いた。

【0084】

(12) ゴム質重合体(b)の屈折率

文献から、以下の値を用いた。共重合ゴムに関しては、FT-IR、粘弾性測定等による同定を行い、各共重合成分から下式により求めることができる。

ポリブタジエンの屈折率：1.516

$$n_D = 1.516 M_{PB} + 1.594 M_{PS} + 1.516 M_{PA} \cdots (\text{式2})$$

20

但し、式中の値は以下の通り。

n_D ：共重合ゴムの屈折率、 M_B ：ブタジエン含量(wt%)、 M_S ：スチレン含量(wt%)、 M_A ：アクリロニトリル含量(wt%)

(13) 樹脂組成物の色調(YI値)

JIS K7103に準拠して測定した。

【0085】

(14) 樹脂組成物の透明性(全光線透過率、ヘイズ値)

80 熱風乾燥機中で3時間乾燥した樹脂組成物のペレットを、シリンダー温度250に設定した東芝(株)製IS50A成形機内に充填し、即時に成形した角板成形品(厚さ3mm)の全光線透過率、ヘイズ値[%]を東洋精機(株)製直読ヘイズメーターを使用して測定した。

30

(15) 樹脂組成物のアイゾット衝撃強度

ASTM D256(23℃, Vノッチ付き)により測定した。

(16) 樹脂組成物の引張強度

ASTM 638に準拠して測定した。

【0086】

(参考例)

(B) グラフト共重合体

B-1：ポリブタジエンラテックス(ゴム粒子径0.3μm、ゲル含率85%)50部(固形分換算)、純水180部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.4部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第一鉄0.01部およびリン酸ナトリウム0.1部を反応容器に仕込み、窒素置換後65℃に温調し、攪拌下、スチレン11.5部、アクリロニトリル4.0部、メタクリル酸メチル34.5部およびn-ドデシルメルカプタン0.3部の混合物を4時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンヒドロパーオキシド0.25部、乳化剤であるオレイン酸ナトリウム2.5部および純水25部の混合物を5時間かけて連続滴下し、滴下終了後さらに1時間保持して重合を終了させた。

40

【0087】

重合を終了して得られたラテックス状生成物を、硫酸1.0部を加えた95℃の水2000部中に、攪拌しながら注いで凝固させ、次いで水酸化ナトリウム0.8部で中和して凝

50

固スラリーを得た。これを遠心分離した後、40 の水2000部中で5分間洗浄し遠心分離し、60 の熱風乾燥機中で12時間乾燥して、パウダー状のグラフト共重合体を調製した。得られたグラフト共重合体(B-1)のグラフト特性、グラフト成分の屈折率、乳化剤含有量及び水分率は表1に示すとおりであった。

【0088】

B-2: 表1に示す組成のビニル系単量体混合物およびポリブタジエンラテックスを用いた以外はB-1と同様の方法で重合・凝固・中和・洗浄・乾燥・分離して、表1に示すグラフト共重合体(B-2)を調製した。得られたグラフト共重合体のグラフト特性、グラフト成分の屈折率、乳化剤含有量及び水分率は表1に示したとおりであった。

【0089】

B-3: B-1と同様の方法で重合・凝固・中和した後の凝固スラリーを遠心分離した後、60 の水2000部中で10分間の洗浄し遠心分離する作業を3回繰り返し、60 の熱風乾燥機中で48時間乾燥を行って、パウダー状のグラフト共重合体(B-3)を調製した。得られたグラフト共重合体のグラフト特性、グラフト成分の屈折率、乳化剤含有量及び水分率は表1に示したとおりであった。

【0090】

【実施例】

[実施例1]

単量体蒸気の蒸発還流用コンデンサーおよびヘリカルリボン翼を有する2m³の完全混合型重合槽と、単軸押出機型予熱機と、2軸押出機型脱モノマー機および脱モノマー機の先端から1/3長のパレル部にタンデムに接続した加熱装置を有する2軸押出機型フィーダーとからなる連続式塊状重合装置を用いて、重合及び樹脂混合を実施した。

【0091】

まず、スチレン23.0部、アクリロニトリル8.0部、メタクリル酸メチル69.0部、n-オクチルメルカプタン0.15部およびジ-t-ブチルパーオキシド0.01部からなる単量体混合物を、150kg/時で重合槽に連続的に供給し、重合温度130、槽内圧0.08MPaに保って連続塊状重合させた。重合槽出における重合反応混合物の重合率は74~76%の間に制御した。

【0092】

重合反応混合物は単軸押出機型予熱機で予熱された後、2軸押出機型脱モノマー機により未反応の単量体をベント口より減圧蒸発回収し、回収した未反応単量体は連続的に重合槽へ還流させた。脱モノマー機の出口端より1/3の所で見掛け上の重合率が99%以上に上昇したスチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル共重合体に、2軸押出機型フィーダーにより、フェノール系安定剤であるt-ブチルヒドロキシトルエン0.225kg/時、リン系の安定剤であるトリ(ノニルフェニル)ホスファイト0.225kg/時、及び、参考例で製造したグラフト共重合体(B-1)の半熔融状態物60kg/時を供給し、脱モノマー機中でスチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル共重合体と熔融混練した。その熔融混練工程中、脱モノマー機の出口端より1/6の所で水を2kg/時で供給した。この水およびその他の揮発分は、さらに脱モノマー機の下流に設置したベント口より減圧蒸発させて除去した。その後熔融ポリマーをストランド状に吐出させカッターにより樹脂組成物ペレットを得た。樹脂特性評価結果を表3に示す。

【0093】

[実施例2]

加熱した2軸押出機型フィーダーより、参考例で製造したグラフト共重合体(B-2)を半熔融状態で表2に示す速度で供給した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットを得た。樹脂特性評価結果を表3に示す。

【0094】

[実施例3]

容量が20Lで、バッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブ中で、メタクリル酸メチル20重量%、アクリルアミド80重量%からなる共重合体0

10

20

30

40

50

． 0 5 部をイオン交換水 1 6 5 部に溶解した溶液を 4 0 0 r p m で攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に、スチレン 2 3 ． 0 部、アクリロニトリル 8 ． 0 部、メタクリル酸メチル 6 9 ． 0 部、*t* - ドデシルメルカプタン 0 ． 1 5 部及び 2 , 2 ' - アゾビスイソブチルニトリル 0 ． 4 5 部の混合溶液を、反応系を攪拌しながら添加し、5 8 に昇温し重合を開始した。重合開始後 1 2 5 分かけて反応温度を 6 5 まで昇温した。その後さらに 5 0 分かけて 1 0 0 まで昇温した。以降は、通常の方法に従って、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、ビーズ状の共重合体 (A) を得た。

【 0 0 9 5 】

得られたビーズ状共重合体 (A) と参考例で製造したグラフト共重合体 (B - 1) を表 2 に示す割合で配合し、さらにフェノール系安定剤である *t* - ブチルヒドロキシトルエン 0 ． 1 部およびリン系の安定剤であるトリ (ノニルフェニル) ホスファイト 0 ． 1 部を加えてドライブレンドした後、出口端より 1 / 3 のところに水注入設備が、出口端より 1 / 6 のところにベントが付いた 4 0 m m 押出機を用いて、水を樹脂組成物に対して 1 重量 % の割合で注入しながら 2 3 0 で熔融混練し、押し出しペレタイズして樹脂組成物ペレットを得た。樹脂特性評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 6 】

[比較例 1]

加熱した 2 軸押出機型フィーダーより参考例で製造したグラフト共重合体 (B - 3) を半熔融状態で表 2 に示す速度で供給したことから、脱モノマー機への水供給を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレットを得た。樹脂特性評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 7 】

[比較例 2]

単量体混合物として、スチレン 2 3 ． 0 部、アクリロニトリル 8 ． 0 部、メタクリル酸メチル 6 6 ． 0 部、メタクリル酸 3 ． 0 部、*n* - オクチルメルカプタン 0 ． 1 5 部およびジ - *t* - ブチルパーオキサイド 0 ． 0 1 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレットを得た。樹脂特性評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 8 】

実施例 1 ~ 3 のとおり、本発明で特定したゴム強化スチレン系透明樹脂組成物は、透明性、色調、耐衝撃性及び剛性において物性バランスが良く、優れたものであった。

しかし、比較例 1、2 で得られた樹脂組成物は、アセトン可溶性樹脂成分の酸価が本発明で特定した範囲外であったため、透明性、色調、耐衝撃性及び剛性の物性バランスが悪く、いずれかが劣るものであった。

【 0 0 9 9 】

【表 1】

10

20

30

表1 グラフト共重合体 (B)

共重合体 No.	ゴム質重合体			グラフト成分						グラフト 率 (重量%)	乳化剤 含有量 (重量%)	水分率 (重量%)
	ゴム種	屈折率	ゴム 含有量 (wt%)	ビニル系単量体の組成 (wt%)			単量体 混合物 (c) の酸価 (mgKOH/g)	屈折率	還元粘度 η_{sp}/c (dl/g)			
				スチレン	アクリロ ニトリル	メタクリル 酸メチル						
B-1	PBD	1.52	50	11.5	4.0	34.5	0.004	1.52	0.24	45	0.8	0.3
B-2	PBD	1.52	45	12.6	4.4	38.0	0.004	1.52	0.32	51	0.6	0.3
B-3	PBD	1.52	50	11.5	4.0	34.5	0.004	1.52	0.24	45	0.05	0.06

注) PBD=ポリブタジエンラテックス

【表 2】

表 2 樹脂組成物の組成

	スチレン系共重合体 (A)										グラフト共重合体 (B)			混合方法	水添加量 (重量%)
	ビニル系単量体の組成 (wt%)				単量体 混合物 (a) の酸価 (mgKOH/g)	還元 粘度 η_{sp}/c (dl/g)	屈折率	供給量 (kg/時)	部数 (部)	種類	供給量 (kg/時)	部数 (部)			
	スチレン	アクリロ ニトリル	メタクリル 酸メチル	メタクリ ル酸											
実施例 1	23.0	8.0	69.0	—	0.004	0.47	1.52	150	71.4	B-1	60	28.6	(共)重合体(A)の 脱モノマー直後	0.95	
実施例 2	23.0	8.0	69.0	—	0.004	0.47	1.52	150	71.4	B-2	60	28.6	同上	0.95	
実施例 3	23.0	8.0	69.0	—	0.004	0.40	1.52	—	71.4	B-1	—	28.6	ドライブレンド	1	
比較例 1	23.0	8.0	69.0	—	0.004	0.47	1.52	150	71.4	B-3	60	28.6	(共)重合体(A)の 脱モノマー直後	—	
比較例 2	23.0	8.0	66.0	3.0	1.92	0.45	1.52	150	71.4	B-1	60	28.6	同上	0.95	

10

20

30

40

50

【 0 1 0 1 】

【 表 3 】

表 3 樹脂特性

	アセトン可溶性樹脂成分						樹脂組成物の特性					
	単量体の組成 (wt%)				酸価 (mgKOH/g)	(φ _{ST} /φ _{MMA}) の 平均値の 0.75 ～ 1.2 倍の範囲内に 含まれる割合 (%)	屈折率	全光線 透過率 (%)	ヘイズ (%)	ペレット YI	Izod衝撃 強度 (J/m)	引張強度 (MPa)
	スチレン	メタクリル 酸メチル	メタクリ ル酸	アクリロ ニトリル								
実施例 1	23	69	<1	8	0.032	97	1.52	84	7	10	160	45
実施例 2	23	69	<1	8	0.045	96	1.52	85	7	12	145	47
実施例 3	23	69	<1	8	0.024	61	1.52	80	9	15	150	45
比較例 1	23	69	<1	8	0.004	98	1.52	83	7	11	100	38
比較例 2	23	66	3	8	2.03	97	1.52	75	13	26	140	46

【発明の効果】

本発明によると、透明性、色調、耐衝撃性および剛性が物性バランス良く優れているゴム強化スチレン系透明樹脂組成物とすることができ、また、この透明樹脂組成物を効果的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

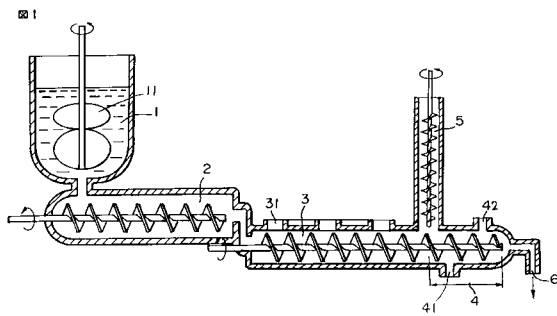
【図 1】 本発明法を実施するための装置の一実施態様を示す装置縦断面概略図である。

【符号の説明】

- | | | |
|----------|-------------|---------|
| 1：反応槽 | 11：ヘリカルリボン翼 | 2：予熱機 |
| 3：脱モノマー機 | 31：ベント口 | |
| 4：溶融混練域 | 41：水注入口 | 42：ベント口 |
| 5：フィーダー | 6：吐出口 | |

10

【図 1】



フロントページの続き

審査官 和田 勇生

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 2 9 2 2 0 5 (J P , A)
英国特許第 0 2 1 0 6 1 2 0 (G B , B)
米国特許第 0 3 8 4 3 7 5 3 (U S , A)
米国特許第 0 3 3 5 4 2 3 8 (U S , A)
国際公開第 9 5 / 0 1 8 8 3 7 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 291/02
C08J 3/20
C08L 51/00
C08L 57/00