

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4383086号
(P4383086)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.	F 1
C O 8 F 2/44 (2006.01)	C O 8 F 2/44 A
C O 8 F 2/22 (2006.01)	C O 8 F 2/22
C O 8 F 6/22 (2006.01)	C O 8 F 6/22

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-123596 (P2003-123596)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成15年4月28日(2003.4.28)		三菱レイヨン株式会社
(65) 公開番号	特開2004-323775 (P2004-323775A)		東京都港区港南一丁目6番41号
(43) 公開日	平成16年11月18日(2004.11.18)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成18年4月26日(2006.4.26)		弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100088328
			弁理士 金田 暢之
		(74) 代理人	100106297
			弁理士 伊藤 克博
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(72) 発明者	長坂 俊夫
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色調に優れた樹脂組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよび芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体80質量%以上を含むビニル系単量体の乳化重合を、ビニル系単量体100質量部に対して次亜リン酸またはその塩0.01~2質量部の共存下に行う樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】

乳化重合後の重合体の回収が、酸凝固法、塩凝固法および凍結凝固法のいずれかである請求項1記載の樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、加工したとき色調に優れた成形品が得られる樹脂組成物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニル系単量体の乳化重合は、反応熱の除去が容易であることや重合反応の制御が自在であることなどから、合成ゴム、プラスチック、塗料等の分野において工業的に広く用いられている。

【0003】

乳化重合では、乳化剤、緩衝塩、開始剤などの添加物を必要とするため、重合によって得られた重合体を含む乳濁液（エマルジョン）から回収された重合体には、洗浄工程等で除去できなかったこれらの添加物が残存している。これらの残存物は、重合体を成形、加工する際に汚染物質として働き、成形品の着色を引き起こすという問題がある。この成形品の着色を防止する目的で、従来から、重合体に種々の安定剤を添加することが行われている。

【 0 0 0 4 】

乳化重合によって得られたエマルジョンから重合体を回収して色調の良好なものを得る方法として、エマルジョンにリン含有の無機又は有機還元剤を添加した後に、回収する方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。ここで回収は噴霧乾燥あるいは凍結乾燥

10

【 0 0 0 5 】

また、凝析剤としてアルカリ土類金属又は亜鉛の水溶性、非求核性、非酸化性塩の水溶液を押し出し機内でエマルジョンに添加し、脱水、乾燥する方法も提案されている（例えば、特許文献 2 および特許文献 3 参照。）。しかし、この方法も押し出し機内での脱水工程で、添加したアルカリ土類金属又は亜鉛の水溶性、非求核性、非酸化性塩が、水と共に流出するため、十分な着色の防止効果が得られないという問題があった。

【 0 0 0 6 】

また、次亜リン酸塩を添加することにより、熱可塑性樹脂組成物の色調を改良する方法が提案されている（例えば、特許文献 4 参照。）。しかし、この特許文献 4 では、次亜リン酸塩は製造工程のいずれにおいても添加することができるとされているが、着色防止効果を確認しているのは、回収された後の熱可塑性樹脂組成物に添加したのみであり、実際に重合においての使用は確認されていない。

20

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開平 4 - 2 2 6 5 5 8 号公報

【特許文献 2】

特公平 4 - 8 0 0 4 2 号公報

【特許文献 3】

特開平 4 - 3 5 6 5 0 8 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 1 - 8 1 2 7 1 号公報

30

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した従来技術の問題を解決すべくなされたものである。すなわち、本発明の課題は、成形品の色調に優れた樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく種々検討した結果、ビニル系単量体を以下の様な特殊な重合系で乳化重合することが非常に効果的であることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよび芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の単量体 8 0 質量%以上を含むビニル系単量体の乳化重合を、ビニル系単量体 1 0 0 質量部に対して次亜リン酸またはその塩 0 . 0 1 ~ 2 質量部の共存下に行う樹脂組成物の製造方法である。

【 0 0 1 2 】

さらに、乳化重合後の重合体の回収が、酸凝固法、塩凝固法あるいは凍結凝固法によることが好ましい。

50

【 0 0 1 3 】

【 発明の実施の形態 】

本発明では、ビニル系単量体の重合を、次亜リン酸またはその塩を共存させた乳化重合系中で行う。

【 0 0 1 4 】

本発明に使用するビニル系単量体は、乳化重合が可能な単量体であればよく、特に限定されないが、例えば、メタクリル樹脂を製造する場合には、ビニル系単量体は、少なくとも 1 種のアルキル基の炭素数が 1 ~ 4 であるアルキルメタクリレート単量体を 8 0 ~ 1 0 0 質量%含み、アルキル基の炭素数が 1 ~ 8 であるアルキルアクリレート単量体、及びこれらと共重合可能なその他のビニル化合物から選ばれる少なくとも 1 種以上のビニル系単量体 0 ~ 2 0 質量%であることが好ましい。

10

【 0 0 1 5 】

上記、アルキル基の炭素数が 1 ~ 4 であるアルキルメタクリレート単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が挙げられる。アルキル基の炭素数が 1 ~ 8 であるアルキルアクリレート単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル等が挙げられる。また、共重合可能なその他のビニル化合物としては、スチレン、 α - メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物やアクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

また、メタクリル樹脂に添加して耐衝撃性を改善する改質剤を製造する場合には、ビニル系単量体は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよび芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の単量体を 8 0 質量%以上、特に 9 0 質量%以上含むことが好ましい。アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル等が挙げられる。メタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α - メチルスチレン等が挙げられる。

20

【 0 0 1 7 】

上述した好ましいビニル系単量体と、その他のビニル系単量体または重合体を併用して重合することもできる。この場合、その他のビニル系単量体または重合体は、共重合可能なビニル系単量体または複合可能な重合体であればよく、特に制限されない。その具体例としては、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。さらに、ブタジエン、エチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブタンジオールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、フマル酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル等の多官能性単量体や、ポリテトラフルオロエチレンエマルジョン、ポリオルガノシロキサンエマルジョン等の重合体エマルジョンを用いることもできる。

30

【 0 0 1 8 】

耐衝撃性を改善する改質剤としては、多層構造グラフト共重合体、例えば、▲ 1 ▼ 内層が軟質、外層が硬質である 2 層構造のグラフト共重合体、▲ 2 ▼ 最内層が硬質、中間層が軟質、最外層が硬質である 3 層構造のグラフト共重合体あるいは▲ 3 ▼ 最内層が半硬質、中間層が軟質、最外層が硬質である 3 層構造のグラフト共重合体等も知られている。

40

【 0 0 1 9 】

これらビニル系単量体の重合は、次亜リン酸またはその塩の共存下に行う他は公知の乳化重合法に従えばよい。重合を開始する方法も特に限定されないが、ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、クメ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、過酸化水素等の過氧化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸化合物、過塩素酸化合物、

50

過ホウ酸化合物、過酸化物と還元性スルホキシ化合物との組み合わせからなるレドックス系開始剤などが挙げられる。ラジカル重合開始剤の使用量は、ラジカル重合開始剤や単体の種類によって異なるが、通常、単体 100 質量部に対して 0.01 ~ 10 質量部程度である。

【0020】

本発明において使用される乳化剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系のいずれの乳化剤も使用できるが、特にアニオン系の乳化剤が好ましい。アニオン系の乳化剤としてはオレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム等のカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩等があげられる。

10

【0021】

ビニル系単量体および重合開始剤等の各成分は、従来より知られる各種の方法で添加することができる。例えば、一括添加法、分割添加法、連続添加法、あるいはモノマー添加法、エマルジョン添加法などを用いることができる。

【0022】

重合温度は、単体の種類や組成等に応じて適宜決定すればよい。通常は 0 ~ 150 °C であり、20 ~ 100 °C が好ましい。

【0023】

重合反応を円滑に進めるために、反応系を窒素置換してもよい。また、残存単量を除去するために、反応終了後さらにラジカル重合開始剤を添加してもよい。また、重合の際には、所望に応じてメルカプタン類等の重合度調整剤を添加してもよい。さらに、可塑剤、安定剤、着色剤等の各種の添加剤も使用できる。

20

【0024】

本発明の製造方法においては、ビニル系単体 100 質量部に対して次亜リン酸またはその塩 0.01 ~ 2 質量部を添加する。本発明において、次亜リン酸またはその塩を添加する方法が重要である。次亜リン酸またはその塩は、乳化重合を開始する前あるいは途中に添加する必要がある。重合が終了した後のエマルジョンに添加しても、目的とする着色防止効果は得られない。なお、多層構造グラフト共重合体の製造では、少なくとも最外層の重合途中までに添加が完了している必要がある。

30

【0025】

本発明における次亜リン酸またはその塩は、水溶性のものであればよく、次亜リン酸塩の具体例としては、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウムなどのアルカリ金属塩、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸カルシウム等のアルカリ土類金属塩、次亜リン酸アンモニウム等が挙げられる。中でも、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウムが好ましい。

【0026】

重合終了後にエマルジョンから重合体を回収する方法としては、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法、凍結乾燥法等の各種の方法を用いることができる。重合工程で添加した添加物の残存量を少なくするためには、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法が好ましい。

40

【0027】

塩凝固法で用いる回収剤としては、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、酢酸カルシウムなどの無機塩が挙げられるが、回収される重合体の着色性を抑えるためには酢酸カルシウムが特に好ましい。

【0028】

回収剤水溶液における回収剤の濃度は 0.1 ~ 20 質量% が好ましく、1 ~ 15 質量% がより好ましい。濃度が低すぎると安定して重合体を回収できない場合があり、濃度が高すぎると回収した重合体に多量の回収剤が残存して、着色性などの成形物の性能を低下させ

50

ることがあり望ましくない。ラテックスを回収剤水溶液に接触させるときの温度は30～100が好ましい。析出した重合体は各種の方法で洗浄、脱水、乾燥される。

【0029】

析出した重合体を洗浄、脱水する方法としては、例えば、脱イオン水で希釈してから、加圧脱水、真空脱水あるいは遠心脱水する方法、あるいは脱イオン水を吹きつけながら、真空脱水あるいは遠心脱水する方法がある。脱水した湿潤状の重合体の乾燥方法としては、例えば、圧搾脱水機や熱風乾燥機を用いる方法がある。

【0030】

重合体は公知の方法で、成形品に加工できる。2以上の重合体をブレンドして成形品に加工する場合は、少なくとも1つの重合体が、本発明の重合体であることが必要である。

10

【0031】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」をそれぞれ表す。実施例においては本発明の樹脂組成物を、便宜的に「樹脂」または「共重合体」と称することがあり、「樹脂」と「共重合体」との混合物を便宜的に「樹脂組成物」と称する。

【0032】

成形品のイエローインデックス(YI)は、ASTM-D1925に準拠して測定した。

【0033】

<実施例1>メタクリル樹脂(PM1)の製造

20

(a)メタクリル樹脂(PM1)のエマルジョンの製造

攪拌機、還流冷却器、窒素吹き込み口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに脱イオン水200部、炭酸ナトリウム0.1部およびほう酸1.0部を入れた。次にフラスコ内を窒素置換しながら80に昇温し、まず、下記の混合物(1)の1/25を加え、次いで、重合開始剤として過硫酸カリウム(KPS)0.075部を添加して30分保持した後に、次亜リン酸ナトリウム0.5部を添加した。その後、混合物(1)の残りを2時間かけて投入し、80に保ったまま1時間保持して重合を完結させ、メタクリル樹脂(PM1)のエマルジョンを得た(樹脂分33%)。

【0034】

混合物(1)

30

メタクリル酸メチル	94.0部
アクリル酸メチル	6.0部
オクチルメルカプタン	0.3部
乳化剤A*	0.9部

*ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩(商品名:フォスファノールRS-610NA、東邦化学(株)製)

【0035】

(b)メタクリル樹脂(PM1)の回収

ステンレス製の容器に、回収剤として1.6%酢酸カルシウム水溶液300部を入れ、攪拌下90に昇温し、その中に上記で得たメタクリル樹脂(PM1)のエマルジョン300部を10分間にわたって連続的に添加した。その後5分間保持して重合体を凝固した。室温まで冷却し、脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水(1300G、3分間)で別して湿潤状の重合体を得、その後、75で48時間乾燥してメタクリル樹脂(PM1)を得た。

40

【0036】

<比較例1>メタクリル樹脂(PM2)の製造

次亜リン酸ナトリウムを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてメタクリル樹脂(PM2)のエマルジョンを製造し、さらにメタクリル樹脂(PM2)を回収した。

【0037】

<実施例2>多層構造グラフト共重合体(TG1)の製造

50

(a) 多層構造グラフト共重合体 (TG1) のエマルジョンの製造

攪拌機、還流冷却器、窒素吹き込み口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに脱イオン水300部、炭酸ナトリウム0.1部およびほう酸1.0部を入れた。次にフラスコ内を窒素置換しながら80に昇温し、下記の混合物(a)の1/10を加え、重合開始剤として過硫酸カリウム(KPS)0.075部を添加して15分保持した後、混合物(a)の残りを2時間かけて投入し、80に保ったまま1時間保持して重合を完結させた。

【0038】

混合物(a)

メタクリル酸メチル	32.0部	10
スチレン	4.0部	
アクリル酸ブチル	24.0部	
1,3-ブタンジオールジメタクリレート	1.0部	
メタクリル酸アリル	0.2部	
乳化剤A	0.9部	

【0039】

引き続き、上記反応系に重合開始剤KPS0.2部を追加し、下記の混合物(b)を3時間かけて滴下し、3時間保持して重合を完結させた。

【0040】

混合物(b)

スチレン	17.0部	20
アクリル酸ブチル	73.0部	
1,3-ブタンジオールジメタクリレート	0.2部	
メタクリル酸アリル	1.0部	
乳化剤A	0.9部	

【0041】

引き続き、上記反応系に次亜リン酸ナトリウム1.2部と重合開始剤KPS0.1部を加え、下記の混合物(c)を2時間かけて滴下し、1時間保持して重合を完結させて、多層構造グラフト共重合体(TG1)のエマルジョンを得た(樹脂分45%)。

【0042】

混合物(c)

メタクリル酸メチル	85.5部	30
アクリル酸メチル	4.5部	
n-オクチルメルカプタン	0.3部	

【0043】

(b) 多層構造グラフト共重合体(TG1)の回収

ステンレス製の容器に回収剤として1.6%酢酸カルシウム水溶液300部を入れ、攪拌下90に昇温し、上記で得た多層構造グラフト共重合体(TG1)のエマルジョン300部を10分間にわたって連続的に添加し、その後5分間保持して凝固した。室温まで冷却し、脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水(1300G、3分間)でろ別して湿潤状の重合体を得、その後75で48時間乾燥させて多層構造グラフト共重合体(TG1)を得た。

【0044】

<比較例2> 多層構造グラフト共重合体(TG2)の製造

次亜リン酸ナトリウムを添加しなかったこと以外は、実施例2と同様にして多層構造グラフト共重合体(TG2)のエマルジョンを製造し、さらに多層構造グラフト共重合体(TG2)を回収した。

【0045】

<実施例3>

実施例1で得たメタクリル樹脂(PM1)240部と実施例2で得た多層構造グラフト共

10

20

30

40

50

重合体（ＴＧ１）１６０部を、外形３０mmφの２軸スクルー型押し機（（株）池貝製PCM-30型、L/D=25）を使用し、シリンダー温度２６０、ダイ温度２６０で熔融混練してペレットを作製した。このペレットを用いて射出成型機（日精樹脂（株）製PS-60E型）を使用し、シリンダー温度：２６０、金型温度：７０で、試験片サイズ：１００mm×５０mm×２mmの成型体を作製し、イエローインデックス（ＹＩ）を評価した。その結果を表１に示す。

【００４６】

<実施例４、５、比較例３>

メタクリル樹脂（PM１）、多層構造グラフト共重合体（ＴＧ１）に代えて、それぞれ比較例１で得たメタクリル樹脂（PM２）、比較例２で得た多層構造グラフト共重合体（ＴＧ２）を下記表１に示すように使用したこと以外は、実施例３と同様にして成型体を作製し、イエローインデックス（ＹＩ）を評価した。その結果を表１に示す。

【００４７】

<比較例４>

比較例１のメタクリル樹脂（PM２）のエマルジョン２４０部（樹脂分）と比較例２の多層構造グラフト共重合体（ＴＧ２）のエマルジョン１６０部（樹脂分）をブレンドし、次亜リン酸ナトリウム２部を添加して次亜リン酸ナトリウム含有混合エマルジョンを得た。この混合エマルジョンを凍結乾燥した後、実施例３と同様にペレットの作製及び成型体を作製し、イエローインデックス（ＹＩ）を評価した。その結果を表１に示す

【００４８】

<比較例５>

ステンレス製の容器に回収剤として１．６％酢酸カルシウム水溶液３００部を仕込み、攪拌下９０に昇温し、比較例４の混合エマルジョン３００部（樹脂分計１０９部）を１０分間にわたって連続的に添加し、その後５分間保持して凝固した。室温まで冷却し、脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水（１３００G、３分間）でろ別して湿潤状の重合体を得た後、７５で４８時間乾燥し、以下、実施例３と同様にペレット化して、次いで成型体を作製し、イエローインデックス（ＹＩ）を評価した。その結果を表１に示す。

【００４９】

<比較例６>

メタクリル樹脂（PM２）２４０部、多層構造グラフト共重合体（ＴＧ２）１６０部および次亜リン酸ナトリウム２部をヘンシェルミキサーで混合した後、実施例３と同様にペレット化し、次いで成型体を作製し、イエローインデックス（ＹＩ）を評価した。その結果を表１に示す。

【００５０】

【表１】

	メタクリル樹脂	多層構造グラフト共重合体	ＹＩ
実施例３	PM１	ＴＧ１	０．５
実施例４	PM１	ＴＧ２	０．８
実施例５	PM２	ＴＧ１	０．９
比較例３	PM２	ＴＧ２	１．８
比較例４	PM２のエマルジョンとＴＧ２のエマルジョンのブレンドに次亜リン酸ナトリウムを添加後凍結乾燥		１．５
比較例５	PM２のエマルジョンとＴＧ２のエマルジョンのブレンドに次亜リン酸ナトリウムを添加後凝固し乾燥		１．５
比較例６	PM２、ＴＧ２および次亜リン酸ナトリウムを混合		１．２

【００５１】

表１に見られるように、乳化重合を次亜リン酸またはその塩の共存下に行って得た樹脂組成物では、色調が良好である。一方、重合終了後に次亜リン酸またはその塩を添加したも

のでは色調の改良効果は十分でない。

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、成形品の色調に優れた樹脂組成物を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 揚井 寿美

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

(72)発明者 畠山 宏毅

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 松元 洋

(56)参考文献 特開平08-165305(JP,A)

特開2002-241428(JP,A)

特開平02-034694(JP,A)

特開平04-226558(JP,A)

特開2004-217899(JP,A)

特開昭61-108629(JP,A)

特開2003-040915(JP,A)

特開昭62-256805(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00-2/60

C08F 6/00-6/28