

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3973234号

(P3973234)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 14/06 (2006.01)

C O 8 F 14/06

C O 8 F 2/20 (2006.01)

C O 8 F 2/20

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平10-543721	(73) 特許権者	新第一塩ビ株式会社
(86) (22) 出願日	平成10年4月10日(1998.4.10)		東京都港区虎ノ門1丁目14番1号 郵政
(86) 国際出願番号	PCT/JP1998/001656		福祉琴平ビル3階
(87) 国際公開番号	W01998/046654	(74) 代理人	弁理士 内山 充
(87) 国際公開日	平成10年10月22日(1998.10.22)		
審査請求日	平成16年12月1日(2004.12.1)	(72) 発明者	小瀬 智之
(31) 優先権主張番号	特願平9-110490		富山県高岡市荻布630番地 新第一塩ビ
(32) 優先日	平成9年4月11日(1997.4.11)		株式会社高岡技術開発センター内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	角野 岳志
(31) 優先権主張番号	特願平9-110491		富山県高岡市荻布630番地 新第一塩ビ
(32) 優先日	平成9年4月11日(1997.4.11)		株式会社高岡技術開発センター内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	高島 莊吉
			富山県高岡市荻布630番地 新第一塩ビ
			株式会社高岡技術開発センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペースト加工用塩化ビニル系樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

攪拌機を備えた容器に水性媒体、乳化剤、乳化補助剤、油溶性ラジカル開始剤及び塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体を仕込み、予備混合したのち、この予備混合液を均質機にて均質化处理し、重合器に移送して微細懸濁重合する方法であって、前記乳化補助剤が高級アルコール、高級脂肪酸、親油性のノニオン型界面活性剤、塩素化パラフィン、フタル酸エステル又は脂肪酸エステルである方法において、予め水性媒体の存在下、乳化補助剤の少なくとも半量を乳化剤の半量以上を用い乳化処理して乳化液を調製したのち、これに油溶性ラジカル開始剤と、残量があれば残りの乳化剤又は乳化補助剤あるいはその両方と、塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体とを加え、予備混合することを特徴とするレーザー回折法による粒径が、少なくとも0.2～6 μmの範囲に連続的に広く分布していて、頻度に二つの極大値を有し、小粒子の群の極大値を与える粒径が0.2～0.5 μm、大粒子の群の極大値を与える粒径が1.5～4.0 μmであり、かつ全体の平均粒径が1.3～4.0 μmで、粒径0.5 μm以下の粒子が5～40重量%である粒径分布を有するペースト加工用塩化ビニル系樹脂の製造方法。

【請求項2】

攪拌機を備えた容器に水性媒体、乳化剤、油溶性ラジカル開始剤及び塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体を仕込み、予備混合したのち、この予備混合液を均質機にて均質化处理し、重合器に移送して微細懸濁重合する方法において、使用する

油溶性ラジカル開始剤の少なくとも20重量%を予備混合時間の後半に添加することを特徴とするレーザー回折法による粒径が、少なくとも0.2~6 μm の範囲に連続的に広く分布していて、頻度に二つの極大値を有し、小粒子の群の極大値を与える粒径が0.2~0.5 μm 、大粒子の群の極大値を与える粒径が1.5~4.0 μm であり、かつ全体の平均粒径が1.3~4.0 μm で、粒径0.5 μm 以下の粒子が5~40重量%である粒径分布を有するペースト加工用塩化ビニル系樹脂の製造方法。

【請求項3】

攪拌機を備えた容器に水性媒体、乳化剤、油溶性ラジカル開始剤及び塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体とを仕込み、予備混合したのち、この予備混合液を均質機にて均質化处理し、重合器に移送して、微細懸濁重合する方法において、前記油溶性ラジカル開始剤を乳化状態で添加し、予備混合することを特徴とするレーザー回折法による粒径が、少なくとも0.2~6 μm の範囲に連続的に広く分布していて、頻度に二つの極大値を有し、小粒子の群の極大値を与える粒径が0.2~0.5 μm 、大粒子の群の極大値を与える粒径が1.5~4.0 μm であり、かつ全体の平均粒径が1.3~4.0 μm で、粒径0.5 μm 以下の粒子が5~40重量%である粒径分布を有するペースト加工用塩化ビニル系樹脂ペースト加工用塩化ビニル系樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂、その製造方法及び該塩化ビニル系樹脂を用いたプラスチックに関する。さらに詳しくは、本発明は、可塑剤の含有量が比較的少なくても、高剪断速度下で低粘度のプラスチックを与える特定の粒径分布を有するペースト加工用塩化ビニル系樹脂、このものを微細懸濁重合により効率よく製造する方法、及び上記ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を含有し、高剪断速度下及び低剪断速度下のいずれでも低粘度を有する塩化ビニル系樹脂プラスチックに関するものである。

背景技術

従来より、塩化ビニル系樹脂をペースト加工するに際しては、ペースト加工用に製造された塩化ビニル系樹脂を、可塑剤の他、必要に応じて安定剤、顔料、充填剤などの配合剤とともに均質に混合し液状のプラスチックとし、この液状のプラスチックを注型、コーティング、浸漬などの手段で賦型し、加熱溶融固化させることによって成形品を得ることが行われている。

このようなペースト加工は、高分子の不均一分散系加工の中で主要な地位を占めており、そして、プラスチックは、その配合範囲と加工法が広範多岐にわたり、軟質から硬質まで多種多様の成形品を得ることができるので、応用分野が広く、近年、世界的にその需要が増加している。

このような、プラスチックの流動特性はペースト加工の成形性に極めて重要な影響を及ぼす特性であるため、流動性の改善には多大な努力と工夫が施されているのが実状である。一般に、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂粒子は、一次粒子及び一次粒子が多数凝集した粒子が混在している。すなわち、通常平均粒径が0.7~1.3 μm 程度の球状の一次粒子とその集合体である粒径数十 μm 程度の二次粒子の混合物である。ペースト加工に際しては、まずこのような樹脂粒子を可塑剤中に熱安定剤、充填剤、顔料その他の配合剤と共に混合分散してプラスチックを調製する。

従来のペースト加工用塩化ビニル系樹脂の一次粒子が、通常平均粒径0.7~1.3 μm 程度の球状粒子であるのは、粒径が小さいほどプラスチック中の懸濁粒子は沈降しにくく安定であること、粒子形状が球形であるとき最も比表面積が小さくなること、粒子表面に吸着した可塑剤は不動化してプラスチックの流動性に寄与しないこと、播種乳化重合法も微細懸濁重合法も工業的に安定して製造できる粒子は平均粒径が0.7~1.3 μm 程度であることなどによる。

ペースト加工用塩化ビニル系樹脂において、通常一次粒子とその集合体の割合は任意であるが、集合体の凝集の強さは、集合体の多くがプラスチック調製時の混練操作時にほぐれる程度のものでなければならない。プラスチック中では、樹脂粒子は基本的には一次粒子

として懸濁している必要があるが、ゾルの流動性や成形品の品質上で大勢に影響しない範囲であれば集合体が存在していてもよい。

プラスチックは成形目的に応じて、注型成形、スラッシュ成形、回転成形のように $0 \sim 100 \text{ sec}^{-1}$ の低剪断速度下でなされる型成形、ナイフコーティングやロールコーティングのように $100 \sim 1,000 \text{ sec}^{-1}$ の高剪断速度下で塗工されるスプレッドコーティング成形、又は両者の中間の剪断速度下で使用されるスクリーン塗布成形などの多様な加工法により種々の最終製品に成形される。

ところで、可塑剤は分散媒体であると同時に最終製品の柔軟さを決定する因子でもあるので、プラスチックを目的の加工法に適する低粘度にするために可塑剤を増量しようとしても、成形品が軟らかくなりすぎるため可塑剤の増量が不可能であるという事態が起きる。近年、壁紙、床材又は塩化ビニル樹脂被覆鋼板などの高剪断速度下でのスプレッドコーティングの需要が増えている。このような用途においては、製品の感触がドライタッチであること、すなわち、さらっとした手触りを有することがしばしば要求されるが、ドライタッチ感を与えるためにプラスチックの可塑剤を減量すると、成形加工が困難になるという問題が生じる。

可塑剤の配合量の増加によらないプラスチックの粘度低下方法として、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂の $20 \sim 40$ 重量%を、 $25 \sim 70 \mu\text{m}$ 程度の径を有する懸濁重合によるブレンド用レジンに置換する方法がしばしば採用される。しかしながら、この方法は、スラッシュ成形、回転成形などの成形品の表面が金型に接面して仕上がる用途の場合には適用することができるが、スプレッドコーティングにおいては、塗布厚みが数十 μm と薄いことがしばしばあり、このような場合には、塗膜表面にブレンド用レジンの突出又はスジ引きが生じ、外観を損ねるので、適用しにくいという問題がある。また、成形品の透明度が低下したり、表面の平滑性が失われるなどの不都合が生じやすい。

その他のプラスチックの低粘度化策として、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂の粒径を大きくする方法が考えられる。そのような方法として、例えば微細懸濁重合の方式でホモジナイザーの操作圧力を通常用いられているより低い $5 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の圧力で均質化する方法が提案されている（特開平 2 - 194007 号公報）。しかしながら、この方法は乳化された液滴の安定化のために、乳化剤（アニオン性界面活性剤）の他に、ポリビニルアルコール、水溶性セルロース誘導体などの分散剤を併用するものであるため、得られた樹脂粒子は吸湿性が大きく、これを用いて得られる成形品は加熱時に発泡を生じたり、湿気による白化現象を起こすので実用化は難しい。

発明の開示

このような事情に鑑み、本発明の第 1 の目的は、特にスプレッドコーティング成形などで要求される、可塑剤の含有量が比較的少なくても、高剪断速度下で低粘度のプラスチックを与えるペースト加工用塩化ビニル系樹脂を提供することである。

また、本発明の第 2 の目的は、上記ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を、微細懸濁重合により、効率よく製造する方法を提供することである。

さらに、本発明の第 3 の目的は、上記ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を用いてなる、高剪断速度下及び低剪断速度下のいずれでもより低い粘度を有する塩化ビニル系樹脂プラスチックを提供することである。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の粒径範囲と粒径分布を有するとともに、特定の流動特性を有する塩化ビニル系樹脂により、第 1 及び第 2 の目的が達成されることを見出した。

また、予め水性媒体の存在下、使用する乳化補助剤の少なくとも半量を、使用する乳化剤の半量以上を用いて乳化処理して成る乳化液に、油性ラジカル開始剤と、残量がある場合は乳化剤又は乳化補助剤あるいはその両方と、単量体を加えて予備混合したのち、均質化処理し、次いで微細懸濁重合することにより、前記の性状を有するペースト加工用塩化ビニル系樹脂が得られ、第 2 の目的が達成されることを見出した。

さらに、この第 1 及び第 2 の目的は、以下に示す方法によっても達成されることを見出した。すなわち、水性媒体中において、乳化剤及び水溶性ラジカル開始剤の存在下に行われ

10

20

30

40

50

る塩化ビニル系単量体の乳化重合においては、重合機構として、次のことが知られている。乳化重合における反応系においては、単量体は乳化剤ミセルに溶解したもの（溶解相）と周囲に乳化剤分子を吸着した単量体油滴とが存在し、重合はミセル内（溶解相）及び単量体油滴表面で起こるが、ミセル内の重合速度は、単量体油滴表面での重合速度に比べて格段に速いため、重合は実質的にミセル内で進行する。そして、ミセル内の単量体が減少すると、単量体は単量体油滴から拡散により補給され、重合がさらに進行し、重合体粒子がある程度大きくなれば、ミセルは乳化剤を吸着した分散相となる。

本発明者らは、このような乳化重合における重合機構に着目し、微細懸濁重合において、単量体液滴間にラジカル開始剤の濃度差を設ければ、ラジカル開始剤濃度が高い液滴は、濃度の低い液滴よりも重合速度が速いことから、単量体が早く消費され、単量体飢餓状態となるため、そこへラジカル開始剤濃度の低い液滴から、拡散によって単量体が補給され、重合がさらに進行し、大きな粒子の重合体が生成するであろうと考えた。

そこで、本発明者らは、微細懸濁重合による塩化ビニル系樹脂の製造において、単量体液滴間にラジカル開始剤の濃度差を設けることについて鋭意研究を重ね、均質化処理前の予備混合における後半に、使用する油性ラジカル開始剤の少なくとも20重量%を添加することにより、あるいは予備混合において、油性ラジカル開始剤を乳化状態で用いることにより、単量体液滴間にラジカル開始剤の濃度差が生じ、粒径の大きな前記の性状を有するペースト加工用塩化ビニル系樹脂が得られ、第1及び第2の目的が達成されることを見出した。

次に、特定の割合の前記ペースト加工用塩化ビニル系樹脂と粒径の小さな塩化ビニル系樹脂とからなる塩化ビニル系樹脂混合物に、可塑剤を所定の割合で含有させてなるプラスチックにより、第3の目的が達成されることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

（1）攪拌機を備えた容器に水性媒体、乳化剤、乳化補助剤、油性ラジカル開始剤及び塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体を仕込み、予備混合したのち、この予備混合液を均質機にて均質化処理し、重合器に移送して微細懸濁重合する方法であって、前記乳化補助剤が高級アルコール、高級脂肪酸、親油性のノニオン型界面活性剤、塩素化パラフィン、フタル酸エステル又は脂肪酸エステルである方法において、予め水性媒体の存在下、乳化補助剤の少なくとも半量を乳化剤の半量以上を用い乳化処理して乳化液を調製したのち、これに油性ラジカル開始剤と、残量があれば残りの乳化剤又は乳化補助剤あるいはその両方と、塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体とを加え、予備混合することを特徴とするレーザー回折法による粒径が、少なくとも0.2～6μmの範囲に連続的に広く分布していて、頻度に二つの極大値を有し、小粒子の群の極大値を与える粒径が0.2～0.5μm、大粒子の群の極大値を与える粒径が1.5～4.0μmであり、かつ全体の平均粒径が1.3～4.0μmで、粒径0.5μm以下の粒子が5～40重量%である粒径分布を有するペースト加工用塩化ビニル系樹脂の製造方法、

（2）攪拌機を備えた容器に水性媒体、乳化剤、油性ラジカル開始剤及び塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体を仕込み、予備混合したのち、この予備混合液を均質機にて均質化処理し、重合器に移送して微細懸濁重合する方法において、使用する油性ラジカル開始剤の少なくとも20重量%を予備混合時間の後半に添加することを特徴とするレーザー回折法による粒径が、少なくとも0.2～6μmの範囲に連続的に広く分布していて、頻度に二つの極大値を有し、小粒子の群の極大値を与える粒径が0.2～0.5μm、大粒子の群の極大値を与える粒径が1.5～4.0μmであり、かつ全体の平均粒径が1.3～4.0μmで、粒径0.5μm以下の粒子が5～40重量%である粒径分布を有するペースト加工用塩化ビニル系樹脂の製造方法、

（3）攪拌機を備えた容器に水性媒体、乳化剤、油性ラジカル開始剤及び塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体とを仕込み、予備混合したのち、この予備混合液を均質機にて均質化処理し、重合器に移送して、微細懸濁重合する方法において

、前記油溶性ラジカル開始剤を乳化状態で添加し、予備混合することを特徴とするレーザー回折法による粒径が、少なくとも $0.2 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲に連続的に広く分布していて、頻度に二つの極大値を有し、小粒子の群の極大値を与える粒径が $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、大粒子の群の極大値を与える粒径が $1.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であり、かつ全体の平均粒径が $1.3 \sim 4.0 \mu\text{m}$ で、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子が $5 \sim 40$ 重量%である粒径分布を有するペースト加工用塩化ビニル系樹脂ペースト加工用塩化ビニル系樹脂の製造方法、を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、下記の性状を有することが必要である。

まず、レーザー回折法による粒径が、少なくとも $0.2 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲に連続的に広く分布していて、頻度に二つの極大値を有し、小粒子の群の極大値を与える粒径が $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、大粒子の群の極大値を与える粒径が $1.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であり、かつ全体の平均粒径が $1.3 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲にあって、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子が $5 \sim 40$ 重量%、好ましくは $10 \sim 35$ 重量%の範囲である粒径分布を有することが必要である。粒径分布及び平均粒径が上記で規定する範囲を逸脱するものでは、所望の性状を有する塩化ビニル系樹脂が得られない。

なお、本発明における粒径分布及び平均粒径は、以下に示すレーザー回折法により、測定したものである。すなわち、塩化ビニル系樹脂の 0.5 重量%水性分散液を調製したのち、これを(株)堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒度分布測定器「LA-910」にかけて粒径分布を測定し、頻度粒径分布曲線より、 50 重量%に相当する粒径 d_{50} を求め、一次粒子の平均粒径とする。

次に、本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、該樹脂 100 重量部とジ-2-エチルヘキシルフタレート 45 重量部とを混合して得られるペーストのセーバーズ流出量が $3 \text{ g} / 100$ 秒以上であることが必要である。このセーバーズ流出量が $3 \text{ g} / 100$ 秒未満では、プラスチックにした際の高剪断速度下での粘度が低く、スプレッドコーティング成形などにおける加工性が悪く、本発明の目的が達せられない。このセーバーズ流出量は $3 \text{ g} / 100$ 秒以上が好ましく、特に $10 \text{ g} / 100$ 秒以上が好適である。

なお、上記ペーストのセーバーズ流出量は、下記の測定法により測定した値である。すなわち、 23°C 、相対湿度 60% の雰囲気中、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂 100 重量部及びジ-2-エチルヘキシルフタレート 45 重量部を擂潰機にて混練して得られたプラスチックを真空脱泡し、 23°C にて 1 時間放置したのち、セーバーズ流量計(カスター社製、Model A-100)を用い、長さ 50 mm 、径 1.56 mm のノズルから、 95 psi の圧力下で流出させ、 100 秒間のゾル流出量(g)を測定する。流出量が多いほど、高剪断速度下でのゾル粘度が低いことを示す。

このような性状を有する本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、特にスプレッドコーティング成形などで要求される、可塑剤の含有量が比較的少なくても、高剪断速度下で低粘度のプラスチックを与えることができる。

このような優れた性状を有する本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、以下に示す本発明の製造方法により、極めて効率よく製造することができる。

次に本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂の製造方法について説明する。

本発明方法においては、水性媒体中での微細懸濁重合により、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を製造する。この際、原料単量体として、塩化ビニル単独、又は塩化ビニルを主体とし、このものとそれと共重合可能な不飽和単量体との混合物が用いられる。ここで、塩化ビニルと共重合可能な不飽和単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸などの不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸及びその酸無水物；フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステルなどの不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル類；アクリル酸又はメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、シクロヘキシル、ベンジルエステルなどの不飽和モノカルボン酸エステル類；マレイン酸やフマル酸のジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジブチル、ジオクチル、

10

20

30

40

50

ジシクロヘキシル、ジベンジルエステルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；エチレン、プロピレン、ブテン - 1、ペンテン - 1 などのオレフィン類；スチレンや α - メチルスチレンなどの芳香族モノビニル化合物；アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；アクリルアミドやメタクリルアミドなどの不飽和アミド化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類；さらには塩化ビニリデンなどが挙げられる。これらの共重合可能な単量体は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、原料単量体として、塩化ビニルと上記の共重合可能な不飽和単量体との混合物を用いる場合には、単量体混合物中の塩化ビニルの含有量は 50 重量% 以上が好ましく、特に 75 重量% 以上が好適である。

10

本発明の製造方法においては、3 つの態様があり、製造方法 [1] においては、重合する際の必須成分として、前記原料単量体と共に、乳化剤、乳化補助剤及び油溶性ラジカル開始剤が用いられ、一方、製造方法 [2] 及び [3] においては、必須成分として、前記原料単量体と共に、乳化剤及び油溶性ラジカル開始剤が用いられ、また所望により乳化補助剤が用いられる。

本発明の製造方法 [1]、[2] 及び [3] において、必須成分として用いられる乳化剤としては特に制限はなく、従来塩化ビニル系樹脂を微細懸濁重合により製造する際に慣用されているものの中から任意のものを選択して用いることができる。この乳化剤としては、例えばラウリル硫酸エステルナトリウム、ミリスチル硫酸エステルナトリウムなどのアルキル硫酸エステル塩類；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウムなどのアルキルアリールスルホン酸塩類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホコハク酸エステル塩類；ラウリン酸アンモニウム、半硬化牛脂脂肪酸カリウム、ステアリン酸カリウムなどの脂肪酸塩類；ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類；ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸エステル塩類；アルキルエーテルリン酸エステル塩類；アルカンスルホン酸塩類などのアニオン性界面活性剤類；ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートなどのソルビタンエステル類；ポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンアルキルエステル類などのノニオン性界面活性剤類、セチルピリジニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムブロミドなどのカチオン性界面活性剤などが挙げられ、これらは 1 種用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよく、その使用量は、通常使用単量体 100 重量部当たり、0.3 ~ 2.5 重量部、好ましくは 0.5 ~ 2.0 重量部の範囲で適宜選択することができる。

20

30

また、製造方法 [1] において、必須成分として、あるいは製造方法 [2]、[3] において、所望成分として、前記乳化剤と併用される乳化補助剤としては特に制限はなく、従来塩化ビニル系樹脂を微細懸濁重合により製造する際に慣用されているもの、例えば高級アルコール、高級脂肪酸、親油性のノニオン型界面活性剤、塩素化パラフィン、フタル酸エステル、脂肪酸エステルなどの中から、適宜選択して用いることができる。ここで、高級アルコールとしては、例えば炭素数 8 ~ 24 のアルキル基を有するアルコールが好ましく挙げられ、高級脂肪酸としては、例えば炭素数 10 ~ 20 のアルキル基を有する脂肪酸が好ましく挙げられる。また、親油性のノニオン型界面活性剤としては、例えば、HLB が 1 ~ 10 のノニオン型界面活性剤が好ましく、その具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (5 ~ 10)、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル (5 ~ 10)、ソルビタンモノパルミテート (6.7)、ソルビタンモノラウレート (8.6)、ソルビタンモノステアレート (4.7)、ソルビタントリステアレート (2.1)、ジ(グリセリン)ポラートモノステアレート (7.6)、ジ(グリセリン)ポラートセスキステアレート (5.7) などが挙げられる。なお () 内の数値は HLB 値である。

40

これらの乳化補助剤は 1 種用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよく、その使用量は、通常使用単量体 100 重量部当たり、0.1 ~ 2.5 重量部、好ましくは 0.5

50

3 ~ 1 . 5 重量部の範囲で適宜選択することができる。

一方、製造方法 [1]、[2] 及び [3] において、必須成分として用いられる油溶性ラジカル開始剤としては、例えばジベンゾイルペルオキシド、ジ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ - sec - ブチルペルオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルペルオキシジカーボネートなどのペルオキシジカーボネート類；t - ブチルペルオキシピバレート、t - ブチルペルオキシネオデカノエートなどのペルオキシエステル類；あるいはアセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシド、ジサクシニックアシッドペルオキシドなどの有機過酸化物；さらには 2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル、2 , 2 ' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル、2 , 2 ' - アゾビスジメチルパレロニトリルなどのアゾ化合物などを使用することができる。これらの触媒の 1 種または 2 種以上を組み合わせ使用することができ、その使用量は、単量体の種類と量及び仕込方式などによって適宜選ばれるが、通常使用単量体 1 0 0 重量部当たり、0 . 0 0 1 ~ 5 . 0 重量部の範囲で選択することができる。

次に、本発明の実施態様について説明する。

まず、製造方法 [1] においては、予備混合工程、均質化処理工程及び微細懸濁重合工程を順次施すことにより、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を製造する。上記予備混合工程は、水性媒体中に乳化剤、乳化補助剤、油溶性ラジカル開始剤及び塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体とを加え、混合する工程である。

この製造方法 [1] では、該予備混合工程において、予め水性媒体の存在下、使用する乳化補助剤の少なくとも半量を、使用する乳化剤の半量以上を用い、乳化処理して乳化液を調製したのち、これに前記各成分を加えて予備混合を行う。上記乳化液の調製及び予備混合は、例えば下記の手順で行うことができる。

まず、攪拌機を備えた容器に、水性媒体を加え、次いで使用する乳化補助剤の半量以上、好ましくは全量を仕込み、液温を、乳化補助剤が液状になるようにその融点以上に保持しながら、攪拌を行う。次いで、攪拌しながら、これに使用する乳化剤の半量以上、好ましくは全量を加え乳化処理し、乳化液を調製する。次に、この乳化処理を予備混合器とは別の容器で行った場合には、得られた乳化液を予備混合器に移送したのちこの乳化液に、あるいは乳化処理を予備混合器で行った場合には、得られた乳化液に、油溶性ラジカル開始剤と、残量がある場合は残りの乳化剤又は乳化補助剤あるいはその両方を添加して攪拌を続け、さらに単量体、すなわち塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体とを加え、予備混合を開始する。

予備混合時間は、単位容積当たりの正味攪拌所要動力が 0 . 3 ~ 3 k W / m³ の攪拌下で、3 ~ 4 0 分間が好ましい。この予備混合時間が 3 分未満では予備混合不足で、均質化処理しても液滴が不安定であって、凝集物やスケールが多く発生し、ひどい場合は重合器の中で固まることがある。一方、予備混合時間が 4 0 分を超えると予備混合が十二分に行われたことにより、本発明の効果が発揮されないおそれがある。液滴の安定性及び効果の点から、特に好ましい予備混合時間は、単位容積当たりの正味攪拌所要動力が 0 . 3 ~ 3 k W / m³ の攪拌下で、5 ~ 3 0 分間である。

本発明の製造方法 [1] においては、このように予備混合工程において、乳化補助剤を乳化剤で乳化処理して成る乳化液を用いるが、この乳化液を用いることにより、予備混合で均一になるのに長時間を要するので、予備混合時間を 1 0 ~ 4 0 分程度とすることにより、不均一な予備混合液を均質化処理することになる。その結果、乳化単量体液滴間で乳化補助剤の濃度差が生じ、これが乳化単量体液滴間の保護力の強弱差となり、液滴の凝集、合体頻度が高くなって、粒径の大きな重合体が多く生成するものと推定される。

なお、上記単位当たりの正味攪拌所要動力とは、総攪拌動力から変速機又は減速機及び攪拌機自体の回転駆動の負荷を除いた攪拌動力を内容積で除した値のことであり、次式によって算出することができる。

$$P_v = \frac{P}{V} = \frac{NP \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5}{g_c \cdot V}$$

10

20

30

40

50

ここに、

P_v : 単位内容積当たりの攪拌所要動力 (kW / m^3)

P : 攪拌動力 (kW)

V : 液容量 (m^3)

NP : 動力数、攪拌翼固定値であり、経験値を採用する。

例、ファウドラ翼 : 1 . 5、

マックスブレンド翼・フルゾーン翼 : 2 . 5、

ループ翼・アンカー翼 : 1 . 0

ρ : 液密度 (kg / m^3)

n : 回転数 ($1 / \text{sec}$)

d : 攪拌翼径 (m)

g_c : 重力換算係数 [($\text{kg} \cdot \text{m}$) / ($\text{kg} \cdot \text{sec}_2$)]

また単位内容積当たりの正味攪拌所要動力の別の求め方として、容器の攪拌機の電動機の電流計による方法がある。予め容器が空の段階で攪拌機を回し、変速機又は減速機及び攪拌機自体の回転駆動の負荷を電流計で知り、これを予備混合時の電流計の読みから差引いた値に実効電圧を乗じ、液容量で除すことにより求められる。

このようにして、調製された予備混合液は、均質機にて均質化処理されたのち、重合器に移送して、微細懸濁重合を行う。この均質化処理及び重合については、後で説明する。

次に製造方法 [2] においては、攪拌機を備えた容器に、まず水性媒体、乳化剤、所望により用いられる乳化補助剤及び塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体を仕込むか、あるいはこれらと共に、使用する油溶性ラジカル開始剤の 80 重量 % 未満を仕込み、予備混合を行う。この際、予備混合時間の後半に、残りの油溶性ラジカル開始剤、すなわち、使用する油溶性ラジカル開始剤の 20 重量 % 以上を上記混合液に添加する。

この後添加の油溶性ラジカル開始剤の量が、使用量の 20 重量 % 未満であると、単量体液滴間にラジカル開始剤の濃度差が十分に付与されず、本発明の目的が達せられない。単量体液滴間に、十分なラジカル開始剤の濃度差を設けるには、使用する油溶性ラジカル開始剤の好ましくは 50 重量 % 以上、より好ましくは 90 重量 % 以上を、予備混合を開始してから、全予備混合時間の 50 ~ 75 % が経過した時点で添加するのが有利である。

この予備混合時間は、攪拌機の形式にもよるが、一般に、単位容積当たりの正味攪拌所要動力が 0 . 3 ~ 3 kW / m^3 の攪拌下で、3 ~ 60 分間の範囲が好ましく、特に 5 ~ 40 分間の範囲が好適である。

このようにして、単量体液滴間に、十分なラジカル開始剤の濃度差が付与された予備混合液が調製される。この予備混合液は、前記製造方法 [1] の場合と同様に均質機にて均質化処理されたのち、重合器に移送して、微細懸濁重合を行う。この均質化処理及び重合については、後で説明する。

一方、製造方法 [3] においては、攪拌機を備えた容器に、まず水性媒体、乳化剤、所望により用いられる乳化補助剤、乳化状態の油溶性ラジカル開始剤及び塩化ビニル又は塩化ビニルとそれと共重合可能な不飽和単量体とを仕込み、予備混合を行う。

この製造方法 [3] においては、予備混合に用いられる油溶性ラジカル開始剤として、乳化状態のものが使用される。この乳化状態の油溶性ラジカル開始剤は、例えばラジカル開始剤 100 重量部と、水 50 ~ 400 重量部と、乳化剤 0 . 5 ~ 2 重量部とを混合し、高速攪拌、ディスパー、攪拌式ホモジナイザーなどにより均質化処理することにより、調製することができる。この際使用する乳化剤としては、先に、微細懸濁重合における乳化剤として例示したものと同一ものを挙げるができる。また、油溶性ラジカル開始剤は、10 ~ 80 重量 % 程度の濃度で有機液体に溶解した溶液として用いることができる。特に活性の高いものは、このような溶液として用いるのが、取り扱い性の面で有利である。この有機液体としては、例えば n - ヘキサン、ミネラルスピリット、トルエン、さらにはジオクチルフタレートなどの可塑剤などを挙げるができる。

このようにして調製された乳化状態の油溶性ラジカル開始剤は、その中のイオンの反発力

10

20

30

40

50

により、単量体への溶解に時間を要し、したがって、このものを添加して得られた予備混合液は、単量体液滴間に、十分なラジカル開始剤の濃度差が付与されると考えられる。

この予備混合液は、前記製造方法〔１〕、〔２〕の場合と同様に、均質機にて均質化処理されたのち、重合器に移送して、微細懸濁重合を行う。

次に、本発明の製造方法〔１〕、〔２〕及び〔３〕における均質化処理は、均質機（ホモジナイザー）を用いて行われる。この均質化処理により、油滴の粒径調節が行われる。該ホモジナイザーとしては、縦えばコロイドミル、振動攪拌機、二段式高圧ポンプ、ノズルやオリフィスからの高圧噴出、超音波攪拌などが挙げられる。さらに、油滴の粒径の調節は、均質化処理時の剪断力の制御、重合中の攪拌条件、反応装置の形式、乳化剤や乳化補助剤の量などにより影響されるが、これらは簡単な予備実験により、適当な条件を選択することができる。

10

次に、このようにして均質化処理された液は重合器に送られ、ゆっくりと攪拌しながら昇温し、通常 $30 \sim 80$ の範囲の温度において重合が行われる。

本発明の製造方法〔１〕、〔２〕及び〔３〕に使用する重合器の形状には特に制限はなく、例えば、外部ジャケット又は内部ジャケットを有する重合器を用いることができる。また、還流凝縮器を設置することも可能である。これらの中で、内部ジャケットを有する重合器は、伝熱損失が小さく、重合器内の発熱量を正確に測定し、重合率を正確に求めることができるので、特に好適に使用することができる。重合器内の攪拌方法には特に制限はなく、例えば、ファウドラ翼、多段ファウドラ翼、パドル翼、多段パドル翼、ブルーマージン翼、アンカー翼、ループ翼、マックスブレンド翼、フルゾーン翼等を使用する

20

本発明の製造方法〔１〕、〔２〕及び〔３〕においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、時間当たりの単量体重合転化率を平準化させ、反応熱除去の負荷を均一化させるなどの目的で、所望により、重合反応の途中で、重合禁止剤や重合遅延剤を適宜添加することができる。この重合禁止剤や重合遅延剤としては特に制限はなく、従来塩化ビニル系樹脂の製造において慣用されているものの中から適宜選択して用いることができる。重合禁止剤の例としては、ハイドロキノン、*p*-*t*-ブチルカテコールなどのフェノール化合物；*N,N*-ジエチルヒドロキシルアミン、*N*-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩（クペロン）などのヒドロキシルアミン化合物；ジチオベンゾイルジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどの有機イオウ化合物などが挙げられる。これらは１種用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

一方、重合遅延剤の例としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンなどの炭素数 $5 \sim 8$ のシクロアルケン化合物などが挙げられ、これらは１種用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、所望により、連鎖移動剤、架橋剤、スケール防止剤、消泡剤などの公知の添加剤を重合系に添加することができる。

重合圧力は、通常 $3.4 \sim 13.7 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、好ましくは $5.2 \sim 10.0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の範囲であり、重合時間は、原料単量体の種類、触媒の種類や量、重合温度、重合圧力、得られる重合体の所望重合度など、様々な条件により左右され、一概に定めることはできないが、通常は $2 \sim 20$ 時間程度である。

40

製造方法〔２〕及び〔３〕においては、前記の重合方法により、単量体液滴間に、ラジカル開始剤の濃度差が生じ、そのため、ラジカル開始剤の濃度の高い液滴は、濃度の低い液滴よりも重合速度が速くて単量体が早く消費され飢餓状態となるので、これにラジカル開始剤の濃度が低い液滴から、拡散により単量体が補給され、重合がさらに進行し、粒子の大きな重合体を得られるものと考えられる。

このようにして、製造方法〔１〕、〔２〕及び〔３〕においては、塩化ビニル系樹脂粒子の水性分散液が得られる。重合終了後、例えば噴霧乾燥など、通常用いられている公知の手段によって、塩化ビニル系樹脂は粉体として回収される。必要があれば、さらに粉碎処理して、乾燥時に生じた凝集をほぐして、一次粒子主体の粉体としてもよい。

このような本発明の製造方法によれば、平均粒径が $1.3 \sim 4.0 \mu\text{m}$ の範囲にあり、か

50

つ前記した粒径分布を有する本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂が極めて効率よく得られる。

本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂を用いてプラスチックを調製するには、従来塩化ビニル系樹脂プラスチックの調製において慣用されている方法を採用することができる。例えば、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂に、可塑剤及び所望により用いられる各種添加成分、具体的には熱安定剤、充填剤、発泡剤、発泡促進剤、界面活性剤、粘度調節剤、接着性付与剤、着色剤、希釈剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、補強剤、その他樹脂などを配合し、プラネタリーミキサー、ニーダー、ロール、擂潰機などを用いて、均質になるように十分に混練することにより、プラスチックを調製することができる。

このプラスチックの調製に用いられる可塑剤については特に制限はなく、従来塩化ビニル系樹脂プラスチックの可塑剤として慣用されているもの、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ - (2 - エチルヘキシル) フタレート、ジ - n - オクチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジフェニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジ (ヘプチル、ノニル、ウンデシル) フタレート、ベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジノニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレートなどのフタル酸誘導体；ジメチルイソフタレート、ジ - (2 - エチルヘキシル) イソフタレート、ジイソオクチルイソフタレートなどのイソフタル酸誘導体；ジ - (2 - エチルヘキシル) テトラヒドロフタレート、ジ - n - オクチルテトラヒドロフタレート、ジイソデシルテトラヒドロフタレートなどのテトラヒドロフタル酸誘導体；ジ - n - ブチルアジペート、ジ - (2 - エチルヘキシル) アジペート、ジイソデシルアジペート、ジイソノニルアジペートなどのアジピン酸誘導体；ジ - (2 - エチルヘキシル) アゼレート、ジイソオクチルアゼレート、ジ - n - ヘキシルアゼレートなどのアゼライン酸誘導体；ジ - n - ブチルセバケート、ジ - (2 - エチルヘキシル) セバケートなどのセバシン酸誘導体；ジ - n - ブチルマレエート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジ - (2 - エチルヘキシル) マレエートなどのマレイン酸誘導体；ジ - n - ブチルフマレート、ジ - (2 - エチルヘキシル) フマレートなどのフマル酸誘導体；トリ - (2 - エチルヘキシル) トリメリテート、トリ - n - オクチルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート、トリ - n - ヘキシルトリメリテート、トリイソノニルトリメリテートなどのトリメリット酸誘導体；テトラ - (2 - エチルヘキシル) ピロメリテート、テトラ - n - オクチルピロメリテートなどのピロメリット酸誘導体；トリエチルシトレート、トリ - n - ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ - (2 - エチルヘキシル) シトレートなどのクニン酸誘導体；モノメチルイタコネート、モノブチルイタコネート、ジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジブチルイタコネート、ジ - (2 - エチルヘキシル) イタコネートなどのイタコン酸誘導体；ブチルオレエート、グリセリルモノオレエート、ジエチレングリコールモノオレエートなどのオレイン酸誘導体；メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート、グリセリルモノリシノレート、ジエチレングリコールモノリシノレートなどのリシノール酸誘導体；n - ブチルステアレート、グリセリンモノステアレート、ジエチレングリコールジステアレートなどのステアリン酸誘導体；ジエチレングリコールモノラウレート、ジエチレングリコールジペラルゴネート、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルなどのその他の脂肪酸誘導体；トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ - (2 - エチルヘキシル) ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス (クロロエチル) ホスフェートなどのリン酸誘導体；ジエチレングリコールジベンゾエート、ジプロピレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ - (2 - エチルブチレート)、トリエチレングリコールジ - (2 - エチルヘキサノエート)、ジブチルメチレンビスチオグリコレートなどのグリコール誘導体；グリセロールモノアセテート、グリセロールトリアセテート、グリセロールトリブチレートなどのグリセリン誘導体；エポキシ化大豆油、エポキシブチルステアレート、エポキシヘ

10

20

30

40

50

キサヒドロフタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジイソデシル、エポキシトリグリセライド、エポキシ化オレイン酸オクチル、エポキシ化オレイン酸デシルなどのエポキシ誘導体；アジピン酸系ポリエステル、セバシン酸系ポリエステル、フタル酸系ポリエステルなどのポリエステル系可塑剤；あるいは部分水添ターフェニル、接着性可塑剤、さらにはジアリルフタレート、アクリル系モノマーやオリゴマーなどの重合性可塑剤などが挙げられるが、これらの中でフタル酸エステル系のものが好適である。これらの可塑剤は１種用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよく、また可塑剤にゴム、樹脂などの高分子化合物を溶解させたものも任意に使用することができる。可塑剤の配合量は、塩化ビニル系樹脂１００重量部当たり、通常４０～２５０重量部の範囲で選ばれる。

10

本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂を用いて調製したプラスチゾルは、従来のプラスチゾルに比して粒径の大きな樹脂粒子が用いられるので低粘度にすることができ、その分可塑剤部数を減量してより硬い成形品を得ることができ、例えば、床材、壁装材、玩具、自動車内装材、塗装鋼板、制振鋼板、合わせガラス、シーリング材、発泡体などの素材として好適に用いることができる。特に、高剪断速度下で低粘度となるので、プラスチゾルを高速塗布用途、例えば壁紙、帆布、塩ビ鋼板などに用いる場合に有利である。

本発明は、また、前記ペースト加工用塩化ビニル系樹脂６０～１００重量％と平均粒径０．１～０．４μmの塩化ビニル系樹脂０～４０重量％とからなる塩化ビニル系樹脂混合物、好ましくは前者の樹脂７０～９５重量％と後者の樹脂５～３０重量％とからなる塩化ビニル系樹脂混合物１００重量部と、可塑剤２０～２５０重量部、好ましくは２０～８０重量部とを含有するプラスチゾルをも提供する。尚、ここで２種類の樹脂の混合は粉体状態で行ってもよいし、重合終了後のラテックスの状態で行ってもよい。

20

このようなプラスチゾルは、高剪断速度下及び低剪断速度下のいずれにおいても低粘度であって、加工性に優れるものである。

プラスチゾルが高剪断速度下で用いられる成形法としては、例えばナイフコーティングやロールコーティングのような $100 \sim 1,000 \text{ sec}^{-1}$ の高剪断速度下で塗工されるスプレッドコーティング成形などがあり、このような成形においては、粘度特性として、セーバーズ流出量が重要となり、セーバーズ流出量が多いほどゾル粘度が低いことを示す。

また、プラスチゾルが低剪断速度下で用いられる成形法としては、例えば注型成形、スラッシュ成形、回転成形のような $0 \sim 100 \text{ sec}^{-1}$ の低剪断速度下でなされる型成形、あるいはディッピング塗布成形などがあり、このような成形においては、粘度特性として、B型粘度が重要となる。

30

本発明のプラスチゾルは、上記のいずれにおいても低粘度であり、優れた加工性を有している。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各特性は下記の方法に従って評価した。

(１) 粒径分布及び一次粒子の平均粒径

重合終了後のラテックスを水で希釈し、超音波分散機により、０．５重量％の分散液を調製したのち、明細書本文に記載された方法に従って、粒径分布及び一次粒子の平均粒径を測定した。

40

(２) ペースト粘度

２３℃、相対湿度６０％の雰囲気中、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂１００重量部及びジ - 2 - エチルヘキシルフタレート４５重量部を擂潰機にて混練して得られたプラスチゾルを真空脱泡し、２３℃にて１時間放置したのち、ブルックフィールド型粘度計（東京計器製ＢＭ型）により、ローター番号４、回転数６rpmにて測定した。これにより、低剪断速度下でのゾル粘度が分かる。

(３) セーバーズ流出量

上記(２)で得られた２３℃、１時間放置後のプラスチゾルを明細書本文に記載された方法に従って、セーバーズ流出量を測定した。

50

参考例 1

10 リットルのステンレス製の攪拌機及びジャケット付き耐圧反応器に、脱イオン水 167 重量部、ステアリン酸 0.2 重量部、過硫酸カリウム 0.02 重量部及びラウリル硫酸ナトリウム 0.01 重量部を仕込み、窒素置換、減圧脱気を各 2 回繰り返した。その後、塩化ビニル 100 重量部を仕込み、攪拌しながら昇温し、60 にて乳化重合を開始した。重合転化率 5 ~ 85 重量%の期間にラウリル硫酸ナトリウム 3 重量%水溶液を一定速度で計 16 重量部注入した。

重合転化率が 90 重量%になった時点で冷却し、未反応単量体を除去したのち、ラウリル硫酸ナトリウム 5 重量%水溶液 4 重量部を添加することにより、スケールがほとんどない状態で安定な重合体粒子水性分散液を得た。

一次粒子の粒径分布は、0.3 μm にピークを有し、0.1 ~ 0.5 μm に分布しており、また d_{50} は 0.3 μm であった。

次に、上記の重合体粒子水性分散液を噴霧乾燥機で乾燥したのち、ハンマーミルで粉碎して、小粒子塩化ビニル樹脂を得た。

比較例 1

10 リットルのステンレス製の攪拌機及びジャケット付き耐圧反応器に、脱イオン水 120 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.8 重量部、ラウリルアルコール（融点 25 ）0.5 重量部、ジ - イソプロピルペルオキシジカーボネートの 50 重量% n - ヘキサン溶液 0.07 重量部を仕込み、窒素置換、減圧脱気を各 2 回繰り返した。その後、塩化ビニル 100 重量部を仕込み、28 にて正味攪拌所要動力 0.95 kW / m³ の攪拌下で 30 分間攪拌して予備混合を行った。

この予備混合液を二段式高圧ホモジナイザーで均質化処理したのち、別の脱気された 10 リットルの上記と同様の耐圧反応器に移し、熱移動を目的とした緩やかな条件で攪拌しながら、昇温し、47 にて微細懸濁重合を行った。

重合転化率が 90 重量%になった時点で冷却し、未反応単量体を除去することにより、スケールがほとんどない状態で安定な重合体粒子水性分散液を得た。

次いで、この重合体粒子水性分散液を噴霧乾燥機にて乾燥後、ハンマーミルで粉碎して、ペースト加工用塩化ビニル樹脂（A）を得た。

上記塩化ビニル樹脂（A）の評価結果、及びこの樹脂（A）85 重量部と参考例 1 で得られた小粒子塩化ビニル樹脂 15 重量部との混合物の評価結果を第 1 表に示す。

実施例 1

予備混合器に水 120 重量部を仕込み、28 として攪拌しながら、ラウリルアルコールを主成分とする炭素数 10 ~ 18 の混合アルコール（融点 25 ）0.5 重量部を添加し、次いでドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.8 重量部を加えて乳化液を調製した。次に、これに、ジ - イソプロピルペルオキシジカーボネートの 50 重量% n - ヘキサン溶液 0.07 重量部を添加し、窒素置換、減圧脱気を各 2 回繰り返した。続いて、塩化ビニル 100 重量部を仕込み、正味攪拌所要動力 0.95 kW / m³ で 30 分間攪拌して予備混合を行ったのち、二段式高圧ホモジナイザーで均質化処理し、以下、比較例 1 と同様にして重合を行い、ペースト加工用塩化ビニル樹脂（B）を得た。

上記塩化ビニル樹脂（B）の評価結果、及びこの樹脂（B）85 重量部と参考例 1 で得られた小粒子塩化ビニル樹脂 15 重量部との混合物の評価結果を第 1 表に示す。

実施例 2

予備混合器に水 120 重量部を仕込み、28 として攪拌しながら、ラウリルアルコール（融点 25 ）0.3 重量部を添加し、次いでドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.6 重量部を加えて乳化液を調製した。次に、これに、ジ - イソプロピルペルオキシジカーボネートの 50 重量% n - ヘキサン溶液 0.07 重量部、ラウリルアルコール 0.2 重量部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 重量部を添加して、窒素置換、減圧脱気を各 2 回繰り返した。続いて、塩化ビニル 100 重量部を仕込み、以下、実施例 1 と同様にして、ペースト加工用塩化ビニル樹脂（C）を得た。

上記塩化ビニル樹脂（C）の評価結果、及びこの樹脂（C）85 重量部と参考例 1 で得ら

10

20

30

40

50

れた小粒子塩化ビニル樹脂 15 重量部との混合物の評価結果を第 1 表に示す。

第 1 表

			実施例 1	実施例 2	比較例 1
粒径及び分布	一次粒子平均粒径[d_{50}](μm)		1.71	1.38	0.98
	粒径の分布領域	上限(μm)	10	10	5
		下限(μm)	0.15	0.10	0.20
		連続・断続	連続	連続	連続
	頻度極大の数		2	2	1
小粒子の配合なし	小さい粒子径の極大値を与える粒径(μm)		0.37	0.32	—
	大きい粒子径の極大値を与える粒径(μm)		2.24	1.52	0.95
	粒径 0.5 μm 以下の粒子比率(重量%)		18	25	4
	プラスチックの粘度	B 型粘度(cps)	11×10^3	12×10^3	16×10^3
		セーバース流出量($\text{g}/100$ 秒)	5.0	3.0	1.0
小粒子 15 重量%配合 ¹⁾	小さい粒子径の極大値を与える粒径(μm)		0.32	0.31	0.30
	大きい粒子径の極大値を与える粒径(μm)		2.24	1.52	0.95
	粒径 0.5 μm 以下の粒子比率(重量%)		30	36	18
	プラスチックの粘度	B 型粘度(cps)	7.6×10^3	8.5×10^3	12×10^3
		セーバース流出量($\text{g}/100$ 秒)	20.0	15.0	4.0

注 1) 小粒子 15 重量%配合：塩化ビニル樹脂全重量に基づき、参考例 1 で得られた

小粒子塩化ビニル樹脂を 15 重量%の割合で配合

なお、比較例 1 のものに参考例 1 で得られた小粒子を、樹脂全重量に基づき 30 重量%配合した場合、大きい粒子径の極大値を与える粒径 0.95 μm 、小さい粒子径の極大値を与える粒径 0.3 μm 、平均粒径 0.5 μm 以下の粒子比率 33 重量%となるが、ゾルのセーバース流出量は 3 $\text{g}/100$ 秒で変わらない。

第 1 表から明らかなように、本発明の塩化ビニル樹脂は、高いセーバース流出量の低粘度ゾルを与え、小粒子の配合によりセーバース流出量、B 型粘度の両観点で、即ち高剪断速度下及び低剪断速度下のいずれでもさらに低粘度化できるが、通常の微細懸濁重合品に、小粒子を本発明のものと同一割合で配合しても、本発明の塩化ビニル樹脂のような低粘度ゾルは得られない。

比較例 2

10 リットルのステンレス製の攪拌機及びジャケット付き耐圧反応器に、脱イオン水 120 重量部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.8 重量部、ラウリルアルコール(融点 25) 0.5 重量部、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートの 70 重量%トルエン溶液 0.06 重量部を仕込み、窒素置換、減圧脱気を各 2 回繰り返した。その後、塩化ビニル 100 重量部を仕込み、28 にて正味攪拌所要動力 0.95 kW/m^3 の攪拌下で 30 分間攪拌して予備混合を行った。

この予備混合液を二段式ホモジナイザーで均質化処理したのち、別の脱気された 10 リットルの上記と同様の耐圧反応器に移し、熱移動を目的とした緩やかな条件で攪拌しながら、昇温し、47 にて微細懸濁重合を行った。

重合転化率が90重量%になった時点で冷却し、未反応単量体を除去することにより、スケールがほとんどない状態で安定な重合体粒子水性分散液を得た。

次いで、この重合体粒子水性分散液を噴霧乾燥機にて乾燥後、ハンマーミルで粉碎して、ペースト加工用塩化ビニル樹脂(D)を得た。

上記塩化ビニル樹脂(D)の評価結果、及びこの樹脂(D)85重量部と参考例1で得られた小粒子塩化ビニル樹脂15重量部との混合物の評価結果を第2表に示す。

実施例3

比較例2において、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートの70重量%のトルエン溶液0.06重量部全量を、予備混合時間30分間のうちの20分経過した時点で添加した以外は、比較例2と同様にして、ペースト加工用塩化ビニル樹脂(E)を得た。

10

上記塩化ビニル樹脂(E)の評価結果、及びこの樹脂(E)85重量部と参考例1で得られた小粒子塩化ビニル樹脂15重量部との混合物の評価結果を第2表に示す。

実施例4

比較例1において、ジ-イソプロピルペルオキシジカーボネートの50重量% n-ヘキサン溶液0.07重量部全量を、予備混合時間30分間のうちの20分経過した時点で添加した以外は、比較例1と同様にして、ペースト加工用塩化ビニル樹脂(F)を得た。

上記塩化ビニル樹脂(F)の評価結果、及びこの樹脂(F)85重量部と参考例1で得られた小粒子塩化ビニル樹脂15重量部との混合物の評価結果を第2表に示す。

実施例5

比較例2において、ラジカル開始剤として、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートの70重量%トルエン溶液0.06重量部の代わりに、このトルエン溶液0.06重量部と水0.06重量部とラウリル硫酸ナトリウム0.0012重量部を1000rpmの高速撹拌機で1分間処理して成る乳化状態のラジカル開始剤を用いた以外は、比較例2と同様にして、ペースト加工用塩化ビニル樹脂(G)を得た。

20

上記塩化ビニル樹脂(G)の評価結果、及びこの樹脂(G)85重量部と参考例1で得られた小粒子塩化ビニル樹脂15重量部との混合物の評価結果を第2表に示す。

実施例6

比較例1において、ラジカル開始剤として、ジ-イソプロピルペルオキシジカーボネートの50重量% n-ヘキサン溶液0.07重量部の代わりに、このn-ヘキサン溶液0.07重量部と水0.07重量部とラウリル硫酸ナトリウム0.0014重量部を1000rpmの高速撹拌機で1分間処理して成る乳化状態のラジカル開始剤を用いた以外は、比較例1と同様にして、ペースト加工用塩化ビニル樹脂(H)を得た。

30

上記塩化ビニル樹脂(H)の評価結果、及びこの樹脂(H)85重量部と参考例1で得られた小粒子塩化ビニル樹脂15重量部との混合物の評価結果を第2表に示す。

比較例3

比較例2において、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートの70重量%トルエン溶液0.06重量部を0.05重量部と0.01重量部とに分け、前者は初期に添加し、後者を予備混合時間30分間のうちの20分経過した時点で添加した以外は、比較例2と同様にして、ペースト加工用塩化ビニル樹脂(I)を得た。

上記塩化ビニル樹脂(I)の評価結果、及びこの樹脂(I)85重量部と参考例1で得られた小粒子塩化ビニル樹脂15重量部との混合物の評価結果を第2表に示す。

40

第2表-1

--			実施例3	実施例4	実施例5
粒径及び 分布	一次粒子平均粒径[d_{50}](μm)		1.59	2.06	1.32
	粒径の分布領域	上限(μm)	10	12	8
		下限(μm)	0.15	0.15	0.10
		連続・断続	連続	連続	連続
	頻度極大の数		2	2	2
小粒子の 配合なし	小さい粒子径の極大値を与える 粒径(μm)		0.3	0.4	0.25
	大きい粒子径の極大値を与える 粒径(μm)		1.6	2.7	1.6
	粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子 比率(重量%)		26	15	28
	プラスチゾ ルの粘度	B型粘度(cps)	11×10^3	10×10^3	12×10^3
		セーバーズ流出量 ($\text{g}/100\text{秒}$)	4.5	6.0	3.0
小粒子 15重量 %配合 ¹⁾	小さい粒子径の極大値を与える 粒径(μm)		0.3	0.34	0.27
	大きい粒子径の極大値を与える 粒径(μm)		1.6	2.7	1.6
	粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子 比率(重量%)		37	28	39
	プラスチゾ ルの粘度	B型粘度(cps)	8×10^3	7.5×10^3	8.5×10^3
		セーバーズ流出量 ($\text{g}/100\text{秒}$)	18.0	25.0	15.0

注 1) 小粒子15重量%配合：塩化ビニル樹脂全重量に基づき、参考例1で得られた
小粒子塩化ビニル樹脂を15重量%の割合で配合

第2表-2

--			実施例6	比較例2	比較例3
粒径及び 分布	一次粒子平均粒径[d_{50}](μm)		1.74	0.98	1.13
	粒径の分布領域	上限(μm)	10	4	5
		下限(μm)	0.15	0.2	0.3
		連続・断続	連続	連続	連続
	頻度極大の数		2	1	1
小粒子の 配合なし	小さい粒子径の極大値を与える 粒径(μm)		0.4	—	0.2
	大きい粒子径の極大値を与える 粒径(μm)		2.0	1.05	1.2
	粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子 比率(重量%)		17	3	30
	プラスチゾ ルの粘度	B型粘度(cps)	11×10^3	16×10^3	13×10^3
		セーバーズ流出量 ($\text{g}/100\text{秒}$)	5.0	1.0	2.0
小粒子 15重量 %配合 ¹⁾	小さい粒子径の極大値を与える 粒径(μm)		0.37	0.30	0.27
	大きい粒子径の極大値を与える 粒径(μm)		2.0	1.05	1.2
	粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子 比率(重量%)		29	17	41
	プラスチゾ ルの粘度	B型粘度(cps)	7.7×10^3	12×10^3	8.5×10^3
		セーバーズ流出量 ($\text{g}/100\text{秒}$)	20.0	4.0	13.0

注 1) 小粒子15重量%配合：塩化ビニル樹脂全重量に基づき、参考例1で得られた
小粒子塩化ビニル樹脂を15重量%の割合で配合

産業上の利用可能性

本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、可塑剤の含有量が比較的少なくても、高剪断速度下で低粘度のプラスチゾルを与えることができ、例えばスプレッドコーティング成形加工用などとして好適である。

また、本発明の方法によれば、上記の優れた性能を有するペースト加工用塩化ビニル系樹脂を極めて効率よく製造することができる。

さらに、上記ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を含有する本発明のプラスチゾルは、高剪断速度下及び低剪断速度下のいずれでも低粘度を有し、加工性に優れるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 横山 泰三

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 新第一塩ビ株式会社技術サービスセンター内

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開平07-076602(JP,A)

特開平02-149202(JP,A)

特開平08-225748(JP,A)

特開平03-153712(JP,A)

特開平02-194007(JP,A)

特開昭62-246908(JP,A)

特開昭62-086005(JP,A)

特開昭58-206609(JP,A)

特開昭58-145748(JP,A)

特開昭56-026942(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C 19/00 - 19/44

C08F 6/00 - 246/00