(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2006-265291
(P2006-265291A)
(43)公開日　平成18年10月5日(2006.10.5)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08J 3/20	(2006.01)	C08J 3/20	CERZ	4F070
C08K 5/00	(2006.01)	C08K 5/00		4J002
C08L 51/00	(2006.01)	C08L 51/00		
C08L 57/00	(2006.01)	C08L 57/00		

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 17 頁）

(21)出願番号　特願2005-81599(P2005-81599)
(22)出願日　平成17年3月22日(2005.3.22)

(71)出願人　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　山下　太郎
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　城戸　良太
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　平田　東介
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　高村　元
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】難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【課題】
生産効率性に優れ、色調および難燃剤分散性、耐衝撃性と剛性との物性バランスなどに優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物及びその製造方法を提供する。
【解決手段】
ビニル系単量体（ａ）を連続重合してビニル系（共）重合体（Ａ）を製造し、続いて溶融状態のビニル系（共）重合体（Ａ）に、予め脱水乾燥させたグラフト共重合体（Ｂ）をサイドフィードし、溶融混合する工程において、難燃剤を供給することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
溶融状態のビニル系（共）重合体（Ａ）に予め脱水乾燥させたグラフト共重合体（Ｂ）をサイドフィードし、両者を溶融混合する工程において、難燃剤を供給することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【請求項２】
グラフト共重合体（Ｂ）を搬送するサイドフィーダーに、難燃剤を供給することを特徴とする請求項１記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【請求項３】
ビニル系（共）重合体（Ａ）の脱モノマー機に、難燃剤を供給することを特徴とする請求項１記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【請求項４】
１種以上のビニル系単量体混合物（ａ）を連続塊状重合せしめるプロセス中の溶融状態のビニル系（共）重合体（Ａ）に、グラフト共重合体（Ｂ）をサイドフィードすることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【請求項５】
グラフト共重合体（Ｂ）が、ゴム質重合体（ｂ）の存在下に１種以上のビニル系単量体混合物（ｃ）をグラフト重合してなるグラフト共重合体であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【請求項６】
ビニル系（共）重合体（Ａ）１０～９５重量部に対して、グラフト共重合体（Ｂ）を９０～５重量部を混合することを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、生産効率性と色調および耐衝撃性と剛性との物性バランスなどに優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
ゴム強化スチレン系熱可塑性樹脂は、優れた機械的性質、成形加工性および電気絶縁性によって、家庭電気機器、ＯＡ機器および自動車などの各部品を始めとする広範な分野で使用されている。しかしながら、プラスチックスの大半は易燃性であり、難燃化効率の高いハロゲン系、リン系あるいは無機系の難燃剤を熱可塑性樹脂に添加し、安全性を改善した技術が案出されてきた。
難燃性ゴム強化スチレン系熱可塑性樹脂の製造方法としては、従来、マトリックス樹脂、難燃剤、難燃助剤およびその他の添加剤をブレンドし、一括して押出機に供給し、混練し押出す方法が採られている。この手法を用いると、マトリックス樹脂を製造する工程と難燃剤を配合する押出工程が必要となり、熱履歴を多く受けるため、色調が十分でなく、耐衝撃性と剛性との物性バランスが十分でないという欠点がある。
従来、熱履歴を受けないために難燃剤の熱安定性に応じてフィード口を分離したり、難燃剤の酸素指数の大きさに分けて、工程を区分した手法が開発されているが、この手法は生産効率が悪く、高い設備費用を要し、応用幅が狭いという欠点を有している（特許文献１および特許文献２参照）。
また、ゴム変性スチレン系樹脂の連続重合工程と難燃剤溶融混練工程の連続化することで、衝撃度を高めた手法が開発されているが、この手法は、ゴム成分を含んだ樹脂を多段式の連続重合法で製造しているためにゴム成分が熱履歴を受けやすく色調が悪化するという欠点や、未反応単量体および溶媒を除去する工程を別途必要とするため、運転効率が悪いという欠点を有している（特許文献３参照）。
また、ゴム成分を含まない樹脂を連続塊状重合法で製造し、脱モノマー工程の後半、樹脂

が溶融状態にある時点で、ゴム成分を含有するグラフト共重合体をサイドフィードして混合することにより色調・機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることを特徴とした手法が開発されている。しかしながら、この手法は、難燃剤の安定フィード方法が難しい点や難燃剤のマトリックス樹脂への分散性が悪化する点から、本手法による難燃性熱可塑性樹脂を製造する技術については確立されていない。

【特許文献１】特開平９－１３１７７８号公報

【特許文献２】特開２００２－１４６０３７号公報

【特許文献３】特開平１０－０２５３９２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を解消し、生産効率がよく、色調および難燃剤の分散性、耐衝撃性と剛性との物性バランスなどに優れた難燃性熱可塑性樹脂の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００４】

本発明者らは、このような課題を解決する手段として、難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法について鋭意検討した結果、ビニル系単量体から得られた（共）重合体に、サイドフィードする脱水乾燥したゴム含有グラフト共重合体を溶融混合する工程において、難燃剤を供給することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法で、生産効率性、色調および物性バランスなどに優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【０００５】

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法は溶融状態のビニル系（共）重合体（Ａ）に予め脱水乾燥させたグラフト共重合体（Ｂ）をサイドフィードし、両者を溶融混合する工程において、難燃剤を供給することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法である。

【０００６】

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法の好ましい態様において、前記の難燃剤は、前記のグラフト共重合体（Ｂ）を搬送するサイドフィーダーに供給され、または、前記のビニル系（共）重合体（Ａ）の脱モノマー機に供給される。

【０００７】

また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法の好ましい態様において、前記のグラフト共重合体（Ｂ）は、１種以上のビニル系単量体混合物（ａ）を連続塊状重合せしめるプロセス中の溶融状態の前記のビニル系（共）重合体（Ａ）にサイドフィードされる。

【０００８】

また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法の好ましい態様において、前記のグラフト共重合体（Ｂ）は、ゴム質重合体（ｂ）の存在下に１種以上のビニル系単量体混合物（ｃ）をグラフト重合してなるグラフト共重合体である。

【０００９】

また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法の好ましい態様において、前記のビニル系（共）重合体（Ａ）１０～９５重量部に対して、前記のグラフト共重合体（Ｂ）は９０～５重量部を混合される。

【発明の効果】

【００１０】

本発明によると、生産効率性および色調、難燃剤の分散性、耐衝撃性および剛性が物性バランス良く優れている難燃性ゴム強化スチレン系樹脂組成物に代表される難燃性熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】
本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、溶融状態のビニル系（共）重合体（Ａ）に予め脱水乾燥させたグラフト共重合体（Ｂ）をサイドフィードし、両者を溶融混合する工程において、難燃剤を供給することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法である。本発明において、前記のビニル系（共）重合体は、ビニル系重合体とビニル系共重合体を意味する。
【００１２】
本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法の好適に態様においては、１種以上のビニル系単量体混合物（ａ）を連続塊状重合せしめるプロセス中の溶融状態のビニル系（共）重合体（Ａ）１０～９５重量部に対して、ゴム質重合体（ｂ）の存在下に１種以上のビニル系単量体混合物（ｃ）をグラフト重合してなるグラフト共重合体（Ｂ）９０～５重量部を添加、混合する。
本発明で用いられるビニル系（共）重合体（Ａ）を構成する１種以上のビニル系単量体混合物（ａ）の組成は、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（ｍａ１）５～７０重量％、シアン化ビニル系単量体（ｍａ２）０～３５重量％、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（ｍａ３）３０～９５重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体（ｍａ４）０～５０重量％からなることが好ましく、さらに好ましくは、芳香族ビニル系単量体（ｍａ１）５～５５重量％、シアン化ビニル系単量体（ｍａ２）０～２５重量％、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（ｍａ３）４５～９５重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体（ｍａ４）０～４０重量％である。
【００１３】
前記ビニル系単量体混合物（ａ）中の芳香族ビニル系単量体（ｍａ１）としては、例えば、スチレン、α－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、スチレンとα－メチルスチレンが好ましく用いられる。これらは、１種または２種以上を用いることができる。
【００１４】
シアン化ビニル系単量体（ｍａ２）としては、例えば、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く用いられる。これらは、１種または２種以上を用いることができる。
【００１５】
不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（ｍａ３）としては、例えば、（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く用いられる。これらは、１種または２種以上を用いることができる。
【００１６】
また、他の単量体（ｍａ４）としては、例えば、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、アクリル酸、メタアクリル酸等の不飽和カルボン酸、マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物およびアクリルアミド等の不飽和アミドなどが挙げられる。
本発明で用いられるビニル系（共）重合体（Ａ）の極限粘度は、耐衝撃性および成形性のバランスの点から０．０５～１．２ｄｌ／ｇが好ましく、さらに好ましくは０．１５～０．８ｄｌ／ｇである。
【００１７】
本発明において、ビニル系単量体混合物（ａ）を連続塊状重合せしめ、ビニル系（共）重合体（Ａ）を得る工程における連続塊状重合方法には特に制限はなく、どのような連続塊状重合法も採用可能である。例えば、重合槽で重合した後、脱モノマー（脱揮）する方

法などが知られている。重合槽としては、各種の撹拌翼、例えばパドル翼、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、および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を使用することができる。さらにまた、多管反応器、ニーダー式反応器、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日など）。これらの重合槽類（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。

【００１８】

これらの重合槽または反応器で重合し得られたビニル系（共）重合体（Ａ）の反応混合物は、通常、次に脱モノマー工程に送られ、モノマー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、および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。

【００１９】

ビニル系（共）重合体（Ａ）の連続塊状重合は、開始剤を使用せずに熱重合することも、開始剤を用いて開始剤重合することも、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。

【００２０】

過酸化物の具体例としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、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－ブチルパーオキサイド、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、および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サイドおよび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。

【００２１】

アゾ系化合物の具体例としては、例えば、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、および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種以上を併用して使用される。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。

【００２２】

本発明で用いられるビニル系（共）重合体（Ａ）の重合度調節を目的として、メルカプタンや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、例えば、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、および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種以上を併用して使用される。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、およびｎ－ドデシルメルカプタンが好ましく用いられる。

【００２３】
本発明で用いられるビニル系（共）重合体（Ａ）は、好適には連続塊状重合法で製造されるのであるが、少量（例えば、２０％以下）の溶媒を使用して重合することも可能であり、この態様も本発明の範囲に含まれる。
【００２４】
本発明で用いられるグラフト共重合体（Ｂ）を構成することができるゴム質重合体（ｂ）としては、例えば、ジエン系ゴム、アクリル系ゴムおよび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）、ポリイソプレン、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）、およびポリ（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、耐衝撃性の点から、ポリブタジエンとスチレン－ブタジエン共重合ゴムが特に好ましく用いられる。
【００２５】
前記ゴム質重合体（ｂ）の重量平均粒子径は、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性、成形加工性、流動性、および外観の点から、０．１～１．５μｍであることが好ましく、さらに好ましくは０．１５～１．２μｍである。
【００２６】
ビニル系単量体混合物（ｃ）を構成する単量体成分は、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（ｍｃ１）５～７０重量％、シアン化ビニル系単量体（ｍｃ２）０～３５重量％、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（ｍｃ３）３０～９５重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体（ｍｃ４）０～５０重量％からなることが好ましく、さらに好ましくは芳香族ビニル系単量体（ｍｃ１）５～５５重量％、シアン化ビニル系単量体（ｍｃ２）０～２５重量％、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（ｍｃ３）４５～９５重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体（ｍｃ４）０～４０重量％である。
【００２７】
ビニル系単量体混合物（ｃ）を構成する単量体組成は、ビニル系（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。
【００２８】
前記ビニル系単量体混合物（ｃ）中の芳香族ビニル系単量体（ｍｃ１）としては、例えば、スチレン、α－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、特にスチレンとα－メチルスチレンが好ましく用いられる。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（ｍｃ２）としては、例えば、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く用いられる。これらは、１種または２種以上を用いることができる。
【００３０】
不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体（ｍｃ３）としては、例えば、（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く用いられる。これらは、１種または２種以上を用いることができる。
【００３１】

また、他の単量体（ｍｃ４）としては、例えば、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、アクリル酸、メタアクリル酸等の不飽和カルボン酸、マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物およびアクリルアミド等の不飽和アミドなどが挙げられる。

【００３２】

本発明で用いられるグラフト共重合体（Ｂ）を構成するグラフト成分（ｄ）の極限粘度は、耐衝撃性および成形性のバランスの点から、０．０５～１．２ｄｌ／ｇが好ましく、さらに好ましくは０．１～０．７ｄｌ／ｇである。

【００３３】

本発明で用いられるグラフト共重合体（Ｂ）は、好ましくはゴム質重合体（ｂ）の存在下に１種以上の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ことができる。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％であり、より好ましくは１０～１００重量％のものが使用される。

【００３４】

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

【００３５】

グラフト共重合体（Ｂ）の製造方法には制限ないが、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態様である。通常、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、各種の界面活性剤を使用することができるが、カルボン酸塩型、硫酸エステル塩型、および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。

【００３６】

このような乳化剤の具体例としては、例えば、カプリル酸塩、カプリン酸塩、ラウリル酸塩、ミスチリン酸塩、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、およびポリオキシエチレンアルキルフェニルエ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、ナトリウム塩およびリチウム塩などが挙げられる。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。

【００３７】

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、前記のビニル系（共）重合体（Ａ）の製造で挙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の開始剤も使用される。

【００３８】

乳化グラフト重合で製造されたグラフト共重合体（Ｂ）は、次に凝固剤を添加してラテックスを凝固してグラフト共重合体（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、例えば、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、および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。
凝固したグラフト共重合体（Ｂ）は、工程における取り扱い性の点から、あらかじめ脱水・乾燥して、溶融状態にあるビニル系（共）重合体（Ａ）に添加することが好ましい。
【００３９】
また上述のとおり、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。塊状重合法で製造する場合は、脱モノマー機から出た溶融状態にあるグラフト共重合体（Ｂ）を直接ビニル系（共）重合体（Ａ）に添加することも可能であり、また、予め単離したグラフト共重合体（Ｂ）をビニル系（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溶融状態にあるグラフト共重合体（Ｂ）を直接添加することがより好ましい態様である。
【００４０】
本発明では塊状重合プロセス中の溶融状態にあるビニル系（共）重合体（Ａ）にグラフト共重合体（Ｂ）を添加した後、混合することが好ましく、それによって色調、耐衝撃性などの優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。またその際、溶融状態にあるビニル系（共）重合体（Ａ）１０～９５重量部に、グラフト共重合体（Ｂ）を９０～５重量部を添加することが好ましく、より好ましくはビニル系（共）重合体（Ａ）３０～９５重量部にグラフト共重合体（Ｂ）を７０～５重量部を添加した後混合する。このグラフト共重合体（Ｂ）の添加は、連続的に行うことが好ましい。
この際のグラフト共重合体（Ｂ）の添加は、ビニル系（共）重合体（Ａ）の塊状重合プロセスの脱モノマー工程中もしくは脱モノマー工程以降で残存モノマー量が好ましくは１０％以下、さらに好ましくは５％以下になった点で行うと、その後の脱モノマー操作中にゴム成分が熱履歴により劣化せず、本発明の特徴である色調、耐衝撃性などがさらに良好。
また、本発明においては、ビニル系（共）重合体（Ａ）にグラフト共重合体（Ｂ）を添加した後の混合は、耐衝撃性などの物性を十分に発現させるためにも、溶融混合することが好ましい。この溶融混合は、添加混合時に行っても、あるいは混合物単離後、例えば溶融成形時に行ってもよい。
ビニル系（共）重合体（Ａ）にグラフト共重合体（Ｂ）の添加する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、スクリュー式フィーダー、単軸押出機、および二軸押出機などを用い連続的に添加されるが、ビニル系（共）重合体（Ａ）の脱モノマー押出機に接続し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は、定量できるものが好ましい。また、連続添加装置は加熱装置を有していてグラフト共重合体（Ｂ）を半溶融もしくは溶融状態で添加すると混合状態が良くなり好ましい。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。
【００４１】
本発明で得られる熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、塩化ビニル、ポリエチレンおよびポリプロピレン等のポリオレフィン、ナイロン６やナイロン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およびポリシクロヘキサン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、および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ができる。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および含リン有機化合物系等の酸化防止剤、フェノール系やアクリレート系等の熱安定剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系およびサリシレート系等の紫外線吸収剤、有機ニッケル系や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や高級脂肪酸アミド類等の滑剤、フタル酸エステル類やリン酸エステル類等の可塑剤、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、本発明で得られる熱可塑性樹脂組成物には、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭素繊維および金属繊維等の補強剤や充填剤を添加することもできる。
【００４２】
これら添加物の熱可塑性樹脂組成物への添加方法については特に制限はなく、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、またビニル系（共）重合体（Ａ）とグラフト共重合体（Ｂ）の混合物単離後に、後工程として添加する等種々の方法を用いることができる。

【００４３】

本発明において、難燃剤の添加方法は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、スクリュー式フィーダー、単軸押出機および二軸押出機などを用い連続的に添加されるが、ビニル系（共）重合体（Ａ）の脱モノマー押出機、もしくはグラフト共重合体（Ｂ）のサイドフィーダー押出機に接続し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。また、難燃剤は、グラフト共重合体（Ｂ）と同時にサイドフィーダーから添加することもできる。特に、ビニル系（共）重合体（Ａ）の脱モノマー押出機およびグラフト共重合体（Ｂ）をサイドフィードする押出機に難燃剤供給フィーダーを接続する方法が、難燃剤の押出機内滞留時間が短くなり、色調が改善される。

【００４４】

ここで言う難燃剤には、例えば、ポリブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノール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、および酸化アンチモン等の難燃剤・難燃助剤が含まれ、マスターバッチもしくはバラ原料として添加することができる。また、難燃剤とともに、目的を損なわない範囲で各種添加剤および樹脂を添加することができる。特に、難燃剤供給フィーダーから難燃剤と同時にグラフト共重合体（Ｂ）の一部を添加すると、供給安定性が向上する。難燃剤の割合は、得られる熱可塑性樹脂組成物の難燃性と機械的強度の観点から好ましくは５～４０重量部であり、より好ましくは５～３０重量部である。

【００４５】

次に、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法について、図面に基づいて説明する。図１は、本発明を実施するための装置の一実施態様を示す概略平面図である。図１において、脱モノマ機１は、連続重合工程の後工程に設置されている。共重合体（A）は共重合体（A）フィード口２からモノマーポリマー溶液として供給される。ベント口３、４から、共重合体（Ａ）溶液中のモノマー分が脱揮される。グラフト共重合体（Ｂ）は、サイドフィーダー６のグラフト共重合体（Ｂ）フィード口７から供給され、脱モノマ機１に連続供給される。難燃剤は、難燃剤供給口８、９、１０と各所から供給することが可能であり、必要に応じて押出機をタンデムに接続することも可能である。溶融ポリマーは、吐出口５からストランド状に吐出される。

本発明をさらに具体的に説明するため、以下に実施例を挙げて説明するが、これらの実施例は、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％を示し、「部」は重量部を示す。

【００４６】

次に、熱可塑性樹脂組成物の樹脂特性の分析方法を下記する。耐衝撃性および引張強度等の一般的な特性については、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測定した。

【００４７】

（１）グラフト共重合体（Ｂ）のグラフト率

８０℃の温度で４時間真空乾燥を行ったグラフト共重合体（Ｂ）の所定量（ｍ；約１ｇ）にアセトン１００ｍｌを加え、７０℃の温度の湯浴中で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℃の温度で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量である。

グラフト率（％）＝｛［（ｎ）－（ｍ）×Ｌ］／［（ｍ）×Ｌ］｝×１００

（２）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。

【００４８】

（３）ビニル系（共）重合体（Ａ）の還元粘度ηｓｐ／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、ウベローデ粘度計を用い、３０℃の温度で還元粘度ηｓｐ／ｃを測定した。

【００４９】
（４）樹脂組成物の色調（ＹＩ値）
ＪＩＳ　Ｋ７１０３（１９７１年８月制定、１９７７年改訂）に準拠して測定した。

【００５０】
（５）樹脂組成物のアイゾット衝撃強度
ＡＳＴＭ　Ｄ２５６（１９８８年版、２３℃，Ｖノッチ付き）により測定した。

【００５１】
（６）樹脂組成物の引張強度
ＡＳＴＭ　６３８（１９８９年版）に準拠して測定した。

【００５２】
（７）難燃性
射出成形により得た１．５ｍｍ厚みの難燃性評価用試験片について、ＵＬ９４に定められている評価基準に従い難燃性を評価した。難燃性レベルは、Ｖ－０＞Ｖ－１＞Ｖ－２＞ＨＢの順に低下する。

【００５３】
［参考例］
グラフト共重合体（Ｂ）の製造
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２００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℃の温度に温調し、撹拌下スチレン７０部、アクリロニトリル３０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、クメンハイドロパーオキサイド０．２５部、乳化剤であるラウリン酸ナトリウム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。

【００５４】
重合を終了したラテックスを１．５％硫酸で凝固し、次いで水酸化ナトリウムで中和、洗浄、遠心分離、乾燥して、パウダー状のグラフト共重合体（Ｂ）を調整した。得られたグラフト共重合体（Ｂ）のグラフト特性は、表１に示したとおりであった。

【００５５】

【表１】

表1 グラフト共重合体(B)

ゴム質重合体(B)			グラフト成分			グラフト率 (重量%)	水分率 (重量%)
ゴム種	ゴム含有量 (wt%)	ビニル系単量体の組成(wt%)			還元粘度 η_{sp}/c (dl/g)		
		スチレン	アクリロニトリル				
PBD	60	29.2	10.8		0.35	35	0.3

注） PBD＝ポリブタジエンラテックス

【実施例】

【００５６】

［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２ｍ^{3}の完全混合型重合槽と、単軸押出機型予熱機と、図１に示した５８ｍｍφ２軸押出機型脱モノマー機１およびその脱モノマー機１のバレルにタンデムに接続した加熱装置を有する図１に示した４８ｍｍφ２軸押出機型サイドフィーダー６、５８ｍｍφフィーダーの図１中の難燃剤供給口１０に接続した４０ｍｍφ２軸フィーダーとからなる連続式塊状重合装置を用いて、重合および樹脂混合を実施した。脱モノマー機１のバレル温度は１８０℃であり、サイドフィーダー６のバレル温度は１８０℃に設定した。

【００５７】
まず、スチレン７０部、アクリロニトリル３０部、ｎ－オクチルメルカプタン０．１５部およびジ－ｔ－ブチルパーオキサイド０．０１部からなる単量体混合物を、液量１０００ｋｇの重合槽に２５０kg／時で連続的に供給し、重合温度を１３０℃に、槽内圧を０．０８ＭＰａにそれぞれ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。
【００５８】
重合反応混合物は、単軸押出機型予熱機で予熱された後、共重合体（Ａ）フィード口２から２軸押出機型脱モノマー機１に供給され、未反応の単量体をベント口　３、４から減圧蒸発回収し、回収した未反応単量体は連続的に重合槽へ還流させた。サイドフィーダー６接続部での脱モノマー機１見掛け上の重合率が９９％以上に上昇したスチレン／アクリロニトリル共重合体に、加熱装置を有した４８ｍｍφの２軸押出機型サイドフィーダー６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、および、参考例で製造したグラフト共重合体（Ｂ）１０５kg／時と水を５０ｇ／時を供給した。また、図１中の難燃剤供給口１０に接続した４０ｍｍφの２軸フィーダーから、臭素化エポキシオリゴマー系難燃剤・難燃助剤のマスターペレットを１０６．５ｋｇ／時で供給した。水およびその他の揮発分は、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、溶融ポリマーをストランド状に吐出させカッターにより熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。熱可塑性樹脂組成物の組成を表２に、そして得られた熱可塑性樹脂組成物の特性評価結果を表３にそれぞれ示す。
【００５９】
［実施例２］
グラフト共重合体（B）を、図１のグラフト共重合体（B）フィード口７から６０ｋｇ／ｈ、図１の難燃剤供給口１０から４０．５ｋｇ／ｈと分離して添加したこと以外は、実施例１と同様にして熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。熱可塑性樹脂組成物の組成を表２に、そして得られた熱可塑性樹脂組成物の特性評価結果を表３にそれぞれ示す。
【００６０】
［実施例３］
図１中の難燃剤供給口９に４０ｍｍφの難燃剤押出フィーダーに接続して、難燃剤を添加したこと以外は、実施例１と同様にして熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。熱可塑性樹脂組成物の組成を表２に、そして得られた熱可塑性樹脂組成物の特性評価結果を表３にそれぞれ示す。
【００６１】
［実施例４］
図１中の難燃剤供給口８からグラフト共重合体（Ｂ）とともに難燃剤をフィードしたこと以外は、実施例１と同様にして熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。熱可塑性樹脂組成物の組成を表２に、そして得られた熱可塑性樹脂組成物の特性評価結果を表３にそれぞれ示す。
【００６２】
［実施例５］
実施例１において、難燃剤をテトラブロモビスフェノールＡとしたこと以外は、実施例１と同様にして熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。熱可塑性樹脂組成物の組成を表２に、そして得られた熱可塑性樹脂組成物の特性評価結果を表３にそれぞれ示す。
【００６３】
［実施例６］
実施例２において、難燃剤をテトラブロモビスフェノールＡとしたこと以外は、実施例２と同様にして熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。熱可塑性樹脂組成物の組成を表２に、そして得られた熱可塑性樹脂組成物の特性評価結果を表３にそれぞれ示す。
【００６４】

［実施例７］
実施例３において、難燃剤をテトラブロモビスフェノールＡとしたこと以外は、実施例３と同様にして熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。熱可塑性樹脂組成物の組成を表２に、そして得られた熱可塑性樹脂組成物の特性評価結果を表３にそれぞれ示す。
【００６５】
［実施例８］
実施例４において、難燃剤をテトラブロモビスフェノールＡとしたこと以外は、実施例４と同様にして熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。熱可塑性樹脂組成物の組成を表２に、そして得られた熱可塑性樹脂組成物の特性評価結果を表３にそれぞれ示す。
【００６６】
［比較例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２ｍ^{3}の完全混合型重合槽と、単軸押出機型予熱機と、５８ｍｍφ２軸押出機型脱モノマー機からなる連続式塊状重合装置を用いて、重合樹脂を得た。
【００６７】
まず、スチレン７０部、アクリロニトリル３０部、ｎ－オクチルメルカプタン０．１５部およびジ－ｔ－ブチルパーオキサイド０．０１部からなる単量体混合物を、液量１０００ｋｇの重合槽に２５０kg／時で連続的に供給し、重合温度を１３０℃に、また槽内圧を０．０８ＭＰａにそれぞれ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。
【００６８】
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。脱モノマー機出で見掛け上の重合率を９９％以上にして、スチレン／アクリロニトリル共重合体をストランド状に吐出してカッターよりペレット化した。
【００６９】
得られたスチレン／アクリロニトリル共重合体ペレットと参考例１で製造したグラフト共重合体Ｂ、臭素化エポキシオリゴマー系難燃剤をドライブレンドした後、溶融混練／押出しペレタイズしてスチレン系熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。熱可塑性樹脂組成物の組成を表２に、そして得られた熱可塑性樹脂組成物の特性評価結果を表３にそれぞれ示す。
【００７０】
［比較例２］
比較例１において、難燃剤をテトラブロモビスフェノールＡとしたこと以外は、比較例１と同様にして熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。熱可塑性樹脂組成物の組成を表２に、そして得られた熱可塑性樹脂組成物の特性評価結果を表３にそれぞれ示す。
【００７１】

【表２】

表2 樹脂組成物の組成

	スチレン系共重合体(A)						難燃剤			グラフト共重合体(B)	
	ビニル系単量体の組成(wt%)		還元粘度	部数	供給量	配合方法	種類	部数	供給量	部数	供給量
	スチレン	アクリロニトリル	η_{sp}/c(dl/g)	(部)	(kg/時)			(部)	(kg/時)	(部)	(kg/時)
実施例1～4	72.0	28.0	0.53	70.5	250	CAP法	臭素化ｴﾎﾟｷｼｵﾘｺﾞﾏｰ	30	106.5	29.5	105
実施例5～8	72.0	28.0	0.53	70.5	250	CAP法	ﾃﾄﾗﾌﾞﾛﾓﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ	25	88.8	29.5	105
比較例1	72.0	28.0	0.53	70.5	250	配合押出	臭素化ｴﾎﾟｷｼｵﾘｺﾞﾏｰ	30	106.5	29.5	105
比較例2	72.0	28.0	0.53	73.0	250	配合押出	ﾃﾄﾗﾌﾞﾛﾓﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ	25	88.8	29.5	105

【００７２】

【表３】

表3 操業安定性、樹脂特性

	グラフト共重合体(B)供給箇所	難燃剤供給箇所	生産効率性	樹脂組成物の特性			
				ペレットYI	Izod衝撃強度（J/m）	引張強度(MPa)	難燃性試験1.5mmt
実施例1	7	10	○	10	155	45	V-0
実施例2	7+10	10	○	9	145	47	V-0
実施例3	7	9	○	10	155	45	V-0
実施例4	7	8	○	12	150	47	V-0
比較例1	AS、ABS、難燃剤全量元込め		×	15	140	42	V-0
実施例5	7	10	○	13	175	48	V-0
実施例6	7+10	10	○	11	165	49	V-0
実施例7	7	9	○	15	175	46	V-0
実施例8	7	8	○	17	175	48	V-0
比較例2	AS、ABS、難燃剤全量元込め		×	18	160	43	V-0

【００７３】

実施例と比べて明らかに比較例で製造したスチレン系樹脂組成物は色調（ペレットＹＩ）は劣るものであった。実施例１～８のとおり、本発明で特定したゴム強化スチレン系熱可塑性樹脂組成物は、難燃性を保持したまま、色調と物性バランスが良く、生産効率に優れたものであった。

【産業上の利用可能性】

【００７４】

本発明で得られる難燃性熱可塑性樹脂組成物は、生産効率性および色調、難燃剤の分散性、耐衝撃性および剛性が物性バランス良く優れており、家庭電気機器、ＯＡ機器および自動車などの各部品を始めとする広範な分野で有用である。

【図面の簡単な説明】

【００７５】

【図１】図１は、本発明を実施するための装置の一実施態様を示す概略平面図である。

【符号の説明】

【００７６】

1：脱モノマー機
2：ビニル系（共）重合体（Ａ）フィード口
3：ベント口
4：ベント口
5：吐出口
6：サイドフィーダー
7：グラフト共重合体（Ｂ）フィード口
8：難燃剤供給口
9：難燃剤供給口
10：難燃剤供給口

【図１】

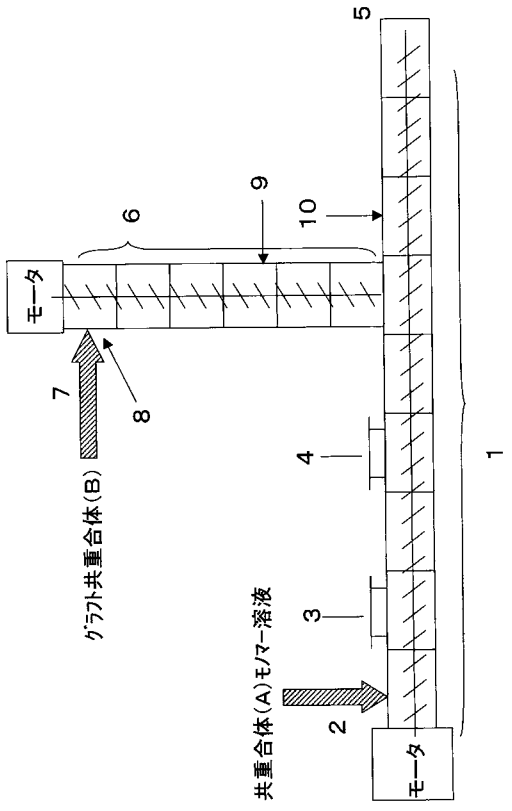

図1

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4F070 AA06 AA18 AA32 AA33 AC33 AC55 AC74 AC87 AE07 FA01
FB07 FC05
4J002 BC071 BC081 BG041 BG051 BG101 BN032 BN122 BN152 BN162 CD123
EB096 ED076 FD136