

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3697803号

(P3697803)

(45) 発行日 平成17年9月21日(2005.9.21)

(24) 登録日 平成17年7月15日(2005.7.15)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 8 F 2/06  
 C O 8 F 4/44  
 C O 8 F 4/48  
 C O 8 F 14/06

C O 8 F 2/06  
 C O 8 F 4/44  
 C O 8 F 4/48  
 C O 8 F 14/06

請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-326647	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成8年12月6日(1996.12.6)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開平10-168102		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成10年6月23日(1998.6.23)	(72) 発明者	圓藤 紀代司
審査請求日	平成15年3月28日(2003.3.28)		大阪府大阪市西区北堀江4丁目13番21-601号
特許法第30条第1項適用	平成8年9月17日 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集45巻7号」に発表	(72) 発明者	金田 徳康
			兵庫県神戸市垂水区塩屋北町4-17-6
		(72) 発明者	青木 修三
			和歌山県伊都郡高野口町名古曾867
		審査官	加賀 直人
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱安定性に優れた塩化ビニル重合体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機リチウム化合物 / 有機アルミニウム化合物 = 99 / 1 ~ 1 / 99 (モル比) からなる重合開始剤を用い、重合温度 0 以上で塩化ビニルモノマーを重合する事を特徴とする熱安定性に優れた塩化ビニル重合体の製造方法。

【請求項2】

有機アルミニウム化合物がメチルアルミノキサンであることを特徴とする請求項1に記載の熱安定性に優れた塩化ビニル重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱安定性に優れた塩化ビニル重合体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、塩化ビニル系重合体は、一般的にラジカル重合開始剤を用いた懸濁重合法により製造されており、安価で優れた物理的、機械的性質を有したプラスチックとして多方面の分野で幅広く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような一般的な方法により得られる塩化ビニル重合体は、そのポリ

マー構造中に炭素数 2 個、4 個又は長鎖の分岐構造を含んでおり、これらポリマー構造中の分岐構造が塩化ビニル系重合体の熱安定性を著しく低下させることが低分子化合物によるモデル実験から示唆されている。

【0004】

そして、これらポリマー構造中の分岐構造はラジカル重合過程におけるバックバイティング反応、又はポリマーへの連鎖移動反応により生成することが知られており、上記のような一般的な方法により得られる塩化ビニル重合体は 1000 塩化ビニルモノマー単位当たり 0.5 ~ 3.0 個程度の分岐構造を有していることが報告されている (Polymer、35 巻、1527 ページ、1994 年)。

【0005】

そして、これまでにポリマー構造中に分岐構造を実質的に含まない熱安定性に優れた高分子量の塩化ビニル重合体に関する知見は得られていない。

【0006】

そこで、本発明の目的は、熱安定性に優れた塩化ビニル重合体およびその製造方法を提供する事にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定の分子量を有し、ポリマー構造中の分岐数が極めて少ない塩化ビニル重合体が従来の塩化ビニル重合体にはない優れた熱安定性を有することを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、数平均分子量が 5000 以上であり、塩化ビニル重合体中の分岐数が 1000 塩化ビニルモノマー単位あたり 0.3 個以下であることを特徴とする熱安定性に優れた塩化ビニル重合体およびその製造方法に関するものである。

【0009】

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0010】

本発明の塩化ビニル重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、ポリエチレングリコール換算で測定したときの数平均分子量が 5000 以上のものであり、さらに構造材料として優れた機械的特性を有することから 10000 以上のものであるが好ましい。数平均分子量が 5000 未満である場合、得られる塩化ビニル重合体の機械的強度及び熱安定性が低下するため、本発明の目的を達成することができない。

【0011】

本発明の塩化ビニル重合体は、そのポリマー構造中の分岐数が 1000 塩化ビニルモノマー単位あたり 0.3 個以下のものであり、さらに特に優れた熱安定性を有することから 1000 塩化ビニルモノマー単位あたり 0.1 以下であることが好ましい。ポリマー構造中の分岐数が 1000 塩化ビニルモノマー単位あたり 0.3 個を越える場合、得られる塩化ビニル重合体は、従来の塩化ビニルと同程度の熱安定性しか有しないことから本発明の目的を達成することができない。

【0012】

本発明の塩化ビニル重合体は、数平均分子量が 5000 以上であり、塩化ビニル重合体中の分岐数が 1000 塩化ビニルモノマー単位あたり 0.3 個以下であることから従来の塩化ビニル系重合体では得られない熱安定性を有するものである。そして、以下に本発明の熱安定性に優れた塩化ビニル重合体の製造方法の一例を示す。

【0013】

本発明の塩化ビニル重合体は、有機リチウム / 有機アルミニウム化合物からなる重合開始剤を用い、重合温度 0 以上で塩化ビニルモノマーを重合する事により製造できる。

【0014】

有機リチウム化合物としては、有機リチウム化合物であればいかなるものも使用することができ、数平均分子量の高い塩化ビニル重合体を得られることから n - ブチルリチウム

10

20

30

40

50

、s - ブチルリチウム、t - ブチルリチウムが好ましい。そして、重合開始剤としては、特に熱安定性の向上した塩化ビニル重合体を得られることから有機リチウム化合物 / 有機アルミニウム化合物 = 99 / 1 ~ 1 / 99 (モル比) を用いるものであり、50 / 50 ~ 1 / 99 であることが特に好ましい。有機アルミニウム化合物としては、有機アルミニウム化合物であればいかなるものも用いることが可能であり、例えばトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、メチルアルミノキサン等が挙げられ、取扱性の容易さからメチルアルミノキサンが特に好ましい。

【0015】

重合温度は0 以上であり、重合温度が0 未満の場合には、塩化ビニルモノマーの重合が進行しない、又は、極めて重合速度が遅く生産性に劣ると言った問題がある。

10

【0016】

また、重合反応は、ヘキサン、ヘプタン等の非極性溶媒中又は塊状で、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下又は真空条件下で行うことが好ましい。

【0017】

本発明の塩化ビニル重合体は、本発明の目的を逸脱しない限りにおいて塩化ビニルモノマーと共重合可能なビニル系単量体を共重合したものであってもよい。塩化ビニルモノマーと共重合可能なビニル系単量体としては、例えばエチレン、プロピレン等のオレフィン化合物、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸、 $\alpha$ -アルキルアクリル酸等の不飽和モノカルボン酸又はそのアルキルエステル類若しくはアミド類、アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸類又はそのアルキルエステル類、無水物若しくはN - 置換マレイミド類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルアルキルエーテル類、各種ビニリデン化合物等が挙げられる。

20

【0018】

本発明の塩化ビニル重合体は、熱安定性の優れたものであることから各種成形材料、パイプ、フィルム、シート、コーティング材料など幅広い用途に用いることができる。

【0019】

また、本発明の塩化ビニル重合体は、必要に応じて公知の帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、可塑剤などを添加する事ができる。

【0020】

30

【実施例】

以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0021】

~ 塩化ビニルモノマー ~

塩化ビニルモノマーは、市販品を  $C a H_2$  上で精製を行った。

【0022】

~ 重合開始剤 ~

重合開始剤は市販品をそのまま使用した。

【0023】

~ 重合溶媒 ~

重合溶媒は、常法により精製した後使用した。

40

【0024】

~ 塩化ビニル重合体の収率 ~

得られた塩化ビニル重合体の乾燥重量より算出した。

【0025】

~ 塩化ビニル重合体の数平均分子量 ~

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (東ソー株式会社製、商品名 H L C - 802) を用いジメチルホルムアミドを溶媒とし、ポリエチレングリコール換算により求めた。

【0026】

~ 塩化ビニル重合体の熱分解温度 ~

50

熱天秤（（株）セイコー電子製、商品名TG/DTA200）を用い、窒素気流中（200 ml/min）、20 /minで測定した10%重量減少温度を塩化ビニル重合体の熱分解温度とした。

【0027】

～塩化ビニル重合体の分岐数～

得られた塩化ビニル重合体を $Bu_3SnH$ を用い文献記載（Polymer、35巻、1527ページ、1994年）の手法により、ポリエチレン構造に還元処理した後のサンプルを用いて $^{13}C$ -NMRスペクトルを測定することにより定量した。

【0034】

実施例1

n-ヘキサンを溶媒とし、塩化ビニルモノマー3.52mol/リットル、重合開始剤としてメチルアルミノキサン/t-ブチルリチウム=50/50(mol比)を0.168mol/リットル、窒素雰囲気下、0、48時間の重合条件下で重合を行った。

【0035】

得られた塩化ビニル重合体の収率は8.6%であった。

【0036】

得られた塩化ビニル重合体の数平均分子量は10000であり、熱分解温度は328度であった。また、得られた塩化ビニル重合体を還元処理したサンプルの分岐数は、1000塩化ビニルモノマー単位当たり0.1個以下であった。

【0037】

比較例1

n-ヘキサンを溶媒とし、塩化ビニルモノマー3.52mol/リットル、n-ブチルリチウム0.168mol/リットル、窒素雰囲気下、-78とし、塩化ビニルモノマーの重合をおこなったが塩化ビニル重合体は得られなかった。

【0038】

比較例2

重合開始剤を一般的なラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルとし、重合温度を70、重合時間を6時間とした以外は、実施例1と同様の方法により塩化ビニルの重合を行った。

【0039】

得られた塩化ビニル重合体の収率は95%であった。

【0040】

得られた塩化ビニル重合体の熱分解温度は256であった。また、得られた塩化ビニル重合体を還元処理したサンプルの分岐数は、1000塩化ビニルモノマー単位当たり1.8個であった。

【0041】

比較例3

重合温度を50、重合時間を2時間とした以外は、比較例2と同様の方法により塩化ビニルの重合を行った。

【0042】

得られた塩化ビニル重合体の収率は30%であった。

【0043】

得られた塩化ビニル重合体の熱分解温度は265であった。また、得られた塩化ビニル重合体を還元処理したサンプルの分岐数は、1000塩化ビニルモノマー単位当たり0.5個であった。

【0044】

【発明の効果】

本発明の塩化ビニル重合体は、極めて熱安定性に優れるものであることからその工業的価値は非常に高いものである。

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特公昭49-031748(JP, B1)  
特表平05-507308(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C08F 2/00-2/60

C08F 4/00-4/82

C08F 14/00-14/28