

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年7月7日(07.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/145446 A1

- (51) 国際特許分類:
C08K 5/1515 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08L 23/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/048749
- (22) 国際出願日: 2021年12月28日(28.12.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-219196 2020年12月28日(28.12.2020) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 寒河江 一郎(SAGAE Ichiro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CHLORINATED POLYOLEFIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塩素化ポリオレフィン組成物

(57) Abstract: [Problem] The present invention relates to a chlorinated polyolefin composition, and more specifically relates to a chlorinated polyolefin composition having excellent durability properties such as acid resistance, alkali resistance, and heat resistance. [Solution] A chlorinated polyolefin composition comprising a chlorinated polyolefin and an acid acceptor, wherein the acid acceptor is at least one substance selected from among aliphatic glycidyl ether and epoxidized oil, and the molecular weight of the acid acceptor is not less than 200.

(57) 要約: [課題] 本発明は、塩素化ポリオレフィン組成物に関し、詳しくは、耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性などの耐久性に優れた塩素化ポリオレフィン組成物に関する。[解決手段] 塩素化ポリオレフィンと、受酸剤を含む塩素化ポリオレフィン組成物であって、前記受酸剤は脂肪族グリシジルエーテル、エポキシ化油から選ばれる少なくとも一つであり、前記受酸剤の分子量が200以上である、塩素化ポリオレフィン組成物。



WO 2022/145446 A1

明 細 書

発明の名称：塩素化ポリオレフィン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、塩素化ポリオレフィン組成物に関する。

背景技術

[0002] 塩素化ポリオレフィン主鎖に不飽和結合を持たない塩素含有高分子であり、耐熱老化性、耐油性、耐候性、耐薬品性、耐オゾン性、難燃性等に優れているため、ホース、電線被覆材、ローラー類、パッキンなどの各種用途に使用されている。

[0003] 一方で、塩素化ポリオレフィンはポリマー中にクロロ基を有していることから、過剰な熱劣化によりクロロ基由来の酸成分が遊離してしまうことがある。このためポリマーからの酸成分の遊離を防ぐため、受酸剤などの配合剤を添加する必要があることが一般的に知られている。そして受酸剤としては一酸化鉛、酸化マグネシウム、合成ハイドロタルサイトなどの配合剤を添加することが知られている。

[0004] しかしながら、一般に受酸剤として一酸化鉛を用いる塩素化ポリオレフィン組成物は周知の如く環境面での使用負荷がある、酸化マグネシウムや合成ハイドロタルサイトを用いた塩素化ポリオレフィン組成物は、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性が悪く、酸やアルカリの薬品や水に触れる用途では使用困難であった。

[0005] そのため、耐酸性、および耐熱性が良好かつ、耐アルカリ性、耐水性が一定の水準を保つ塩素化ポリオレフィン組成物が望まれていた。

また、塩素化ポリオレフィンにはスルホン酸を含有するクロロスルホン化ポリオレフィンがある（例えば特許文献1）。

[0006] 特許文献1には、クロロスルホン化ポリオレフィン100重量部に対し、脂肪族グリシジルエーテル、エポキシ化ポリブタジエン又はエポキシ化油3～50重量部を含有することを特徴とするクロロスルホン化ポリオレフィン

組成物が開示されている。

- [0007] 特許文献2には、エチレン単独重合体、またはエチレンと α -オレフィンの共重合体から選ばれ、その密度が0.90以上であるポリオレフィン塩素化して得られる塩素化ポリオレフィンであって、且つ、塩素含有量が25～45質量%、メルトフローレートが0.1～300g/10分、DSC法による結晶融解熱量が20～60J/gである塩素化ポリオレフィン100質量部と；エポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、エピクロルヒドリン誘導体、エポキシシクロヘキサン誘導体から選ばれるエポキシ誘導体1～15質量部と；ハイドロタルサイト石群から選ばれる安定剤0.05～3質量部とを含有する塩素化ポリオレフィン組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2017-88872号公報
特許文献2：特開2006-342343号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] ホース、電線被覆材、ローラー類、パッキンなどの各種用途では、酸性条件下、アルカリ条件下、高熱条件下などの条件に晒されることが多い。特許文献1の組成物は、耐水性や耐酸性に優れると記載されているものの、一層改善されたものが求められている。また、特許文献2では、チューブなどの製品の透明性や機械的強度、永久伸び、耐白化性という観点に着目しているに過ぎない。
- [0010] 従来の塩素化ポリオレフィン組成物からなる成型品では、このような要求を必ずしも満足させるものではなかった。
- そこで、本発明は、耐酸性や耐熱性などの耐久性に優れた塩素化ポリオレフィン組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] そして、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、

塩素化ポリオレフィンと、特定の受酸剤を組み合わせることで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は以下の〔１〕～〔１０〕の塩素化ポリオレフィン組成物に関する。

〔１〕 塩素化ポリオレフィンと、受酸剤を含む塩素化ポリオレフィン組成物であって、

前記受酸剤は脂肪族グリシジルエーテル、エポキシ化油から選ばれる少なくとも一つであり、

前記受酸剤の分子量が２００以上であることを特徴とする、塩素化ポリオレフィン組成物。

〔２〕 前記塩素化ポリオレフィンが、塩素化ポリエチレンである、〔１〕の塩素化ポリオレフィン組成物。

〔３〕 前記受酸剤のエポキシ当量が１００以上４００以下である、〔１〕または〔２〕の塩素化ポリオレフィン組成物。

〔４〕 前記受酸剤の分子量が２０００以下である、〔１〕～〔３〕に記載の塩素化ポリオレフィン組成物。

〔５〕 前記塩素化ポリオレフィン１００質量部に対して、前記受酸剤が１質量部以上５０質量部以下である、〔１〕～〔４〕の塩素化ポリオレフィン組成物。

〔６〕 前記エポキシ化油が、アルキル基の炭素数が１～８のエポキシ化脂肪族アルキルエステルである、〔１〕～〔５〕の塩素化ポリオレフィン組成物。

〔７〕 前記塩素化ポリオレフィンのムーニー粘度が３０以上１４０以下である、〔１〕～〔６〕の塩素化ポリオレフィン組成物。

〔８〕 前記塩素化ポリオレフィンの塩素含有量が２５質量％以上５０質量％以下である、〔１〕～〔７〕の塩素化ポリオレフィン組成物。

[9] 前記塩素化ポリオレフィン組成物がローラーゴム用である、[1] ～ [8] の塩素化ポリオレフィン組成物。

[1 0] [1] ～ [9] の塩素化ポリオレフィン組成物を成形してなる成形体。

発明の効果

[0013] 塩素化ポリオレフィン組成物は、従来公知の塩素化ポリオレフィン組成物に比べて耐酸性が良好かつ耐アルカリ性、耐水性が同等であり、またクロロスルホン化ポリオレフィン組成物に比べて耐酸性が良好である。

[0014] そのため、本発明の塩素化ポリオレフィン組成物を用いた樹脂製品は酸化合物やアルカリ化合物、水が接触しやすい用途において従来に無い高耐久性を有する。

発明を実施するための形態

[0015] 本実施形態の塩素化ポリオレフィン組成物は、(A) 塩素化ポリオレフィン、(B) 受酸剤を含む。また、(C) 補強材、(D) 可塑剤、(E) 有機過酸化物を含んでもよい。

(A) 塩素化ポリオレフィン

(A) 塩素化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンを塩素化して得られるものである。ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン（以下、PPと略記することがある）等の炭素数2～10の α -オレフィンの単体重合体、あるいは2種以上の α -オレフィン同士の共重合体、例えば、ブロック共重合PP、ランダムPP等が挙げられる。これらの中では、塩素化する際の生産性、機械的強度、柔軟性、架橋性の点でスルホン化されていないポリオレフィンがより好ましく、ポリエチレンが特に好ましい。

[0016] 本発明の(A) 塩素化ポリオレフィンは、水素原子がハロゲン原子以外に置換されたものは含まれない。

上記ポリオレフィンの塩素化は、例えばポリオレフィンの水性懸濁液中に塩素ガスを導入する方法等によって行うことができる。塩素化ポリオレフィンの塩素含有量の下限は25質量%以上が好ましく、より好ましくは30質

量%以上であり、さらに好ましくは35質量%以上である。また、塩素含有量の上限は50質量%以下が好ましく、より好ましくは45質量%以下であり、さらに好ましくは43質量%以下である。塩素含有量が25質量%以上で柔軟性が得られ好ましい。塩素含有量が50質量%以下で良好な柔軟性及び耐薬品性、耐熱性が得られ好ましい。

[0017] 塩素化ポリオレフィンは、121℃でのムーニー粘度 $ML_{(1+4)}$ の下限が、好ましくは30以上であり、より好ましくは50以上であり、さらに好ましくは55以上である。ムーニー粘度 $ML_{(1+4)}$ が30以上であれば、混練加工性が良く、機械的強度、耐薬品性、耐摩耗性が優れ好ましい。塩素化ポリオレフィンの121℃でのムーニー粘度 $ML_{(1+4)}$ の上限は、好ましくは140以下であり、より好ましくは130以下であり、さらに好ましくは120以下である。ムーニー粘度 $ML_{(1+4)}$ が140以下であれば、混練加工性に優れ、機械的強度に優れ好ましい。

[0018] 塩素化ポリオレフィンの質量平均分子量 M_w は、10万以上であることが好ましく、さらには、15万以上であることが好ましい。また、 M_w の上限は30万以下であり、さらに25万以下であることが好ましい。この範囲にあれば、前記したムーニー粘度に調整でき、所望の特性を十分に発揮できる。

[0019] 本実施形態における塩素化ポリオレフィンは非晶性であることが好ましい。ここで、非晶性とは、示差走査熱量計を用い、測定サンプルを30℃から毎分10℃の昇温速度で昇温して測定される結晶融解熱量が2.0 J/g以下であることを意味する。非晶性であれば、より柔軟性のものが得られる。

(B) 受酸剤

(B) 受酸剤は、脂肪族グリシジルエーテル、又はエポキシ化油であり、分子量が200以上のものが使用され、これらは単独で用いても良いし、2種類以上を混合しても良い。

[0020] 脂肪族グリシジルエーテルとしては、脂肪族の主鎖にグリシジル基がエーテル結合を介して連結したものであれば限定されないが、たとえばグリセリ

ソーエピクロロヒドリン付加物、エチレングリコールーエピクロロヒドリン付加物、ポリエチレングリコール#400ジグリシジルエーテルエポキシ化大豆油、等があげられる。特にいずれの末端にグリシジル基を有する脂肪族グリシジルエーテル化合物がより好ましい。

[0021] エポキシ化油は、エポキシ化された脂肪酸エステルを表し、脂肪酸のアルキル鎖がエポキシ化されていても、エステルのアルキル鎖がエポキシ化されても特に限定されないが、通常はエポキシ化された脂肪酸のエステルでありエポキシ化脂肪酸アルキルエステル（炭素数1～30のアルキル）、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化脂肪族エステル等があげられ、エポキシ化脂肪酸アルキルエステル（炭素数1～8のアルキル）が好ましい。

[0022] これらの中でも、組成物の耐水性に優れる点で、エポキシ化脂肪族グリシジルエーテルが好ましく、両末端にグリシジル基を有する脂肪族グリシジルエーテル化合物がより好ましい。

[0023] (B) 受酸剤の分子量は200以上であり、好ましくは300以上であり、より好ましくは350以上である。分子量の上限は、2000以下が好ましく、より好ましくは1500以下であり、更に好ましくは1000以下である。このような分子量を持つ受酸剤を使用することで、耐酸剤に優れる塩素化ポリオレフィン組成物が得られる。

[0024] (B) 受酸剤のエポキシ当量は400以下が好ましく、より好ましくは300以下で、下限は100以上であり、更に好ましくは140以上である。この範囲のエポキシ当量を有する受酸剤を使用することで、耐水性及び耐酸性が優れる塩素化ポリオレフィン組成物が得られる。

[0025] (B) 受酸剤の配合量は、(A) 塩素化ポリオレフィン100質量部に対して1質量部以上が好ましく、より好ましくは3質量部以上であり、さらに好ましくは5質量部以上である。(B) 受酸剤の配合量は、(A) 塩素化ポリオレフィン100質量部に対して50質量部以下が好ましく、より好ましくは30質量部以下であり、さらに好ましくは20質量部以下である。

[0026] 本実施形態の塩素化ポリオレフィン組成物には、目的に応じて以下の添加

剤を含むものであってもよい。

(C) 補強材

本実施形態の塩素化ポリオレフィン組成物は、(C) 補強材を含んでいてもよい。(C) 補強材は、特に限定されないが、具体例として、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、マグネシア等が挙げられ、耐摩耗性に優れることからカーボンブラックやシリカがより好ましい。これらの(C) 補強材は帯電防止等の目的で表面処理されたものであってもよい。

[0027] (D) 可塑剤

本実施形態の塩素化ポリオレフィン組成物は、(D) 可塑剤を含んでいてもよい。(D) 可塑剤としては、ポリ塩化ビニルに通常使用される可塑剤が使用可能である。具体的には、アルキルスルホン酸フェニルエステル(商品名 Mesamol (登録商標))；フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジー n - オクチル、フタル酸-2-エチルヘキシル(以下、DOPと略記することがある)、フタル酸イソノニル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル、テトラヒドロフタル酸- n - オクチル、テトラヒドロフタル酸ジー-2-エチルヘキシル、テトラヒドロフラン酸ジイソデシル等のフタル酸エステル系可塑剤；オレイン酸ブチル、クリセリンモノオレイン酸エステル等の脂肪酸一塩基酸エステル系可塑剤；アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジー n - ヘキシル、アジピン酸ジー-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジアルキル 610、ジブチルジグリコールアジペート、アゼライン酸ジー-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジー n - ヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジー-2-エチルヘキシル等の脂肪酸二塩基酸エステル系可塑剤；トリメリット酸トリアルキル(C4~11)、シクロヘキセンカルボン酸エステル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸イソノニルエステル等のトリメリット酸エステル系可塑剤；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸などの二

塩基性酸とグリコール、グリセリン類及び一塩基酸などとのポリマーからなるアジピン酸プロピレングリコール、アジピン酸-1,3-ブチレングリコール等のポリエステル系可塑剤；リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリー-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリクロロエチル、トリスジクロロプロピルホスフェート、リン酸トリブトキシエチル、トリス(β -クロロプロピル)ホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、リン酸トリス(イソプロピルフェニル)、クレジルジフェニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；塩素化パラフィン可塑剤等が使用可能である。

[0028] (D) 可塑剤の配合量は、(A) 塩素化ポリオレフィン100質量部に対して、好ましくは30質量部以下であり、より好ましくは20質量部以下であり、さらに好ましくは15質量部以下である。可塑剤の配合量は、(A) 塩素化ポリオレフィン100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上、更に好ましくは5.0質量部以上である。(A) 塩素化ポリオレフィン100質量部に対する(D) 可塑剤の配合割合が30質量部以下であれば、適正な硬度の成形体を得ることができる。

[0029] (E) 有機過酸化物

本実施形態における塩素化ポリオレフィン組成物に配合される(E) 有機過酸化物の種類は、塩素化ポリオレフィンを架橋反応させることができるものであれば特に限定されない。例えば、ステアロイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、4-メチルベンゾイルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)2-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、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-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシイ

ソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン(商品名: パーブチル(登録商標) P)、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(商品名: パーヘキシン(登録商標) 25B-40)、2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(商品名: パーヘキサ(登録商標) 25B)などが挙げられる。これらの(E)有機過酸化物は、1種を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。

[0030] これらの(E)有機過酸化物の中では、1分間半減期温度が130℃以上のものが好ましい。1分間半減期温度が130℃以上であれば、架橋成形体を容易に得ることができる。

[0031] ここで、(E)有機過酸化物の1分間半減期温度とは、(E)有機過酸化物が分解して1分間で初期の活性酸素量が半分になる温度である。その測定方法は特に限定されないが、例えばラジカルに対して比較的不活な溶媒(ベンゼンなど)中で、複数の温度で過酸化物濃度0.10mol/Lにおける有機過酸化物の半減期を求め、それらのデータをプロットする方法によって求めることができる。

[0032] (E)有機過酸化物の配合量は純度100%換算、塩素化ポリオレフィン100質量部を基準として、下限が好ましくは0.4質量部以上であり、より好ましくは0.8質量部以上であり、さらに好ましくは1.0質量部以上であり、上限が好ましくは8.0質量部以下であり、より好ましくは5.0質量部以下であり、さらに好ましくは4.0質量部以下である。(E)有機過酸化物の純度100%換算の配合量が0.4質量部以上であれば、組成物

の架橋反応が速く進行し、機械的強度及び耐摩耗性に優れる成形体を得られやすく好ましい。一方、(E)有機過酸化物の純度100%換算の配合量が8.0質量部以下であれば、組成物から成形体を容易に得ることができる。

[0033] (F)他の受酸剤

本実施態様の塩素化ポリオレフィン組成物には、(F)他の受酸剤を含んでも良い。(F)他の受酸剤は、前記(B)以外の受酸剤である。(F)他の受酸剤としては、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

[0034] (F)他の受酸剤の配合量は、(A)塩素化ポリオレフィン100質量部に対して0質量部以上が好ましく、より好ましくは0.5質量部以上であり、さらに好ましくは1質量部以上である。(F)他の受酸剤の配合量は、(A)塩素化ポリオレフィン100質量部に対して10質量部以下が好ましく、より好ましくは5質量部以下であり、さらに好ましくは3質量部以下である。

[0035] 本実施形態の塩素化ポリオレフィン組成物には、当該技術分野における各種添加剤、例えば架橋助剤、安定剤、老化防止剤、加工助剤、粘性付与剤、難燃剤、顔料等を本発明の特性を損なわない範囲で添加することができる。

[0036] 本実施形態の塩素化ポリオレフィン組成物は、各種成形法、例えば圧縮成形、射出成形、トランスファー成形、押出し成形等により成形することで成形体を得ることができる。有機過酸化物を含む場合、架橋をおこなってもよく、架橋方法としては、熱空気架橋、マイクロ波架橋、電子線架橋等各種の方法を用いることができる。

[0037] 本実施形態の成形体の架橋温度は用いる有機過酸化物の熱分解温度に依存するが、その下限は、好ましくは130℃以上であり、より好ましくは140℃以上である。本実施形態の成形体の架橋温度の上限は、好ましくは200℃以下であり、より好ましくは190℃以下、さらに好ましくは180℃以下である。温度が140℃以上であれば、適切に架橋することができる。また温度が190℃以下であれば、酸の発生を受酸剤にてトラップすること

ができ、適切に架橋することができる。

[0038] 本実施形態の成形体の架橋時間条件は用いる有機過酸化物の熱分解温度に依存するが、その下限は、好ましくは10分以上であり、より好ましくは15分以上であり、さらに好ましくは20分以上である。本実施形態の成形体の架橋時間条件の上限は、好ましくは300分以下であり、より好ましくは200分以下であり、さらに好ましくは150分以下である。架橋時間が10分以上であれば、適切に架橋することができる。また、架橋時間が300分以下であれば、適切に架橋することができる。

[0039] このような方法で製造された成形体は耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、耐熱性などの耐久性に優れており、例えば電線被覆材、モノポンプステーター材、産業用ゴムローラー、自動車用ダストブーツ、自動車用ホースなどの各種用途に使用可能である。

[0040] 特に本実施形態の組成物は、ゴムローラー用に好ましく使用される。ゴムローラーとしては、特開2006-207660号公報にあるように、円筒状の基材から成り、前記基材は本実施形態に係る塩素化ポリオレフィン組成物からなる。基材はシャフトの外周面に設けられ、シャフトは、金属製で、円筒状に形成されている。

実施例

[0041] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

実施例及び比較例で用いた試験法は以下の通りである。

・受酸剤（B）の分子量

分子量はAgilent Technologies社製7200B型を用い、イオン化法EI（電子衝撃法）により、質量分離管は前段を四重極型、後段を飛行時間型、を用いた質量分析法によって測定される値である。

[0042] ・受酸剤のエポキシ当量

本願において、エポキシ当量は、JIS K7236（2001）に従って測定される値である。

・塩素化ポリオレフィン、塩素化ポリオレフィン組成物のムーニー粘度

測定装置としてムーニー粘度計（株式会社島津製作所製SMV-300RT）を用い、JIS K6300-2:2001に規定された方法にて、ローターを使用し、121℃における（予熱1分、4分回転後の）ムーニー粘度 ML_{1+4} （121℃）を測定した。

[0043] ・塩素化ポリオレフィンの塩素含有量

塩素含有量は、試料をガラス管内にてガスバーナーの炎で加熱、燃焼させ脱塩酸分解し発生した塩酸ガスを蒸留水に吸収させ、0.1mol/1苛性ソーダ規定液で中和滴定し、定量した。

[0044] [実施例1～6、比較例1～19]

組成物の作製

以下の材料を実施例および比較例で使用した。

(A) 塩素化ポリオレフィンなど

・塩素化ポリエチレン（1）；昭和電工（株）製 エラスレン 402NA-X5 塩素含有量40質量%、ムーニー粘度 121℃ $ML_{(1+4)}$ 70

・塩素化ポリエチレン（2）；昭和電工（株）製 エラスレン 401A 塩素含有量40質量%、ムーニー粘度 121℃ $ML_{(1+4)}$ 115

・塩素化ポリエチレン（3）；昭和電工（株）製 エラスレン 301A 塩素含有量40質量%、ムーニー粘度 121℃ $ML_{(1+4)}$ 85

・クロロスルホン化ポリエチレン；東ソー（株）製 TOSO-CSMTS-530 塩素含有量35%、硫黄含有量1.0質量%、ムーニー粘度 100℃ $ML_{(1+4)}$ 56

[0045] (B) 受酸剤

・エポキシ化脂肪酸オクチルエステル；ADEKA製 アデカサイザー D-32 分子量 409 エポキシ当量 372

・エポキシ化脂肪酸アルキルエステル；ADEKA製 アデカサイザー D-55 分子量 356、エポキシ当量 333

・グリセリン-エピクロロヒドリン-0～1モル付加物の-ポリグリシジ

ルエーテル；日油(株)製 エピオール(登録商標) G-100 分子量 204-352 エポキシ当量 160

・エチレングリコール-エピクロルヒドリン-0~2モル付加物の-ポリグリシジルエーテル；日油(株)製 エピオール E-100LC 分子量 174-350 エポキシ当量 145

・エチレングリコールジグリシジルエーテル；共栄社化学(株)製 エポライト 40E 分子量 174 エポキシ当量 125-140

[0046] (F) 他の受酸剤

・エポキシ化ポリブタジエン(1)；日本曹達(株)製 NISSO-PB-JP-100 分子量 1300 エポキシ当量 190-210

・エポキシ化ポリブタジエン(2)；日本曹達(株)製 NISSO-PB-JP-200 分子量 2200 エポキシ当量 210-240

・エポキシ樹脂；三菱ケミカル(株)製 JER828 分子量 370 エポキシ当量 184-194

・酸化鉛；ラインケミー製 レノグラン PbO-80

・酸化マグネシウム；協和化学工業(株)製 キョーフマグ 150

・合成ハイドロタルサイト；協和化学工業(株)製 DHT-4A

・合成ハイドロカルマイト；勝田化工(株)製 E-1300

・エポキシ樹脂；三菱化学(株)製 JER828 分子量 370 エポキシ当量 184-194

・珪酸カルシウム；白石工業(株)製 シルモスC

・水酸化マグネシウム；協和化学工業(株)製 キスマ 5J

・水酸化カルシウム；勝田化工(株)製 CA-100T

・カルシウム置換ゼオライト；勝田化工(株)製 CS100K

・過塩素酸処理ハイドロタルサイト；勝田化工(株)製 KA-100

・ナトリウムA型ゼオライト；勝田化工(株)製 NA-100

[0047] (C) 補強材

・カーボンブラック；ファーネス法カーボンブラック キャボットジャパ

ン製 ショブラック N 5 5 0 G

(D) 可塑剤

；トリメリット酸イソノニルエステル (株) A D E K A 製 アデカサイザ
ー C - 9 N

(E) 有機過酸化物

； α, α' -ジ (t - ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン 日油(株)
) 製 パーブチル P

[0048] (その他) 架橋助剤

トリアリルイソシアヌレート 日本化成(株) 製 タイク

表 1 に示す組成となるように配合量で秤量し、水冷下、1. 8 L バンバリ
ー (登録商標) ミキサーを用いて、6 0 r p m で 3 分間混練し、A 練り組成
物として排出後、1 0 インチ (2 5 . 4 c m) ロールでシート状に取り出し
た。

[0049] [表1]

	配合量(質量部)
塩素化ポリエチレン	100
カーボンブラック	50
可塑剤	10
架橋助剤	3

つぎに、得られた A 練り組成物と有機過酸化物とを、表 2 の配合量となる
ように、水冷下、1 0 インチ (2 5 . 4 c m) ロールを用いて、5 分間混練
し、B 練り組成物としてシートに取り出した。

[0050] [表2]

	配合量(質量部)
A 練り組成物	163
有機過酸化物	2

つぎに、表 3 に示す各受酸剤を、表 3 に示す配合量で配合し、塩素化ポリ

オレフィン組成物とした。塩素化ポリオレフィン組成物を、水冷下、10インチ（25.4 cm）ロールを用いて、B練り組成物に添加し、5分間混練し、塩素化ポリオレフィン組成物として2.3 mm厚シートに取り出し、成形体を得た。

[0051] 試験片作製

金型温度150℃のプレス成形機にて、120分間架橋し、厚さ2 mmの架橋シートを得た。JIS-K6251-2017に準じ、3号ダンベルにて打ち抜き引張試験の試験片を得た。また各薬品への浸漬試験での体積変化率測定には、20 mm角に打ち抜き試験片とした。

[0052] 試験方法

上記の試験片の作製方法に沿って作製したシートを用いて測定を行った。JIS-K6253-3:2012のタイプAに準じデュロメータ硬さ（H）、JIS-K6251-2017に準じ500 mm/minで23℃における100%伸張時モデュラス（M100）、破断強度（TB）、及び切断時引張伸び（EB）を測定した。得られた結果を表3に示す。

[0053] さらに、架橋処理後作製した試験片を以下の各薬品に浸漬、80℃に保って168時間経過させた後取り出し、体積変化量（ ΔV ）、デュロメータ硬さ変化量（ ΔHS ）、破断強度変化量（ ΔTB ）、及び切断時引張伸び変化量（ ΔEB ）を測定した結果も併せて表3に示す。

・ 浸漬する各薬品

10%塩酸；関東化学（株） 塩酸 特級 濃度35質量%を純水で10質量%に希釈

10%硫酸；関東化学（株） 硫酸 特級 濃度96質量%を純水で10質量%に希釈

10%硝酸；関東化学（株） 硝酸 特級 濃度70質量%を純水で10質量%に希釈

20%硝酸；関東化学（株） 硝酸 特級 濃度70質量%を純水で20質量%に希釈

10%水酸化ナトリウム；関東化学（株）水酸化ナトリウム 特級 濃度97質量%を純水で10質量%に希釈

純水；工場純水

[0054] [表3-1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
組成物		(A)塩素化ポリオレフィンなど					
		402NA-X5					
		(B)受酸剤	エポキシ化脂肪族オキシルエステル	エポキシ化脂肪族アルキルエステル	エポキシ化ポリブタジエン(MW:1300)/エポキシ化脂肪族アルキルエステル	グリセリン-エビクロールトリニドリン付加物	エチレングリコール-エビクロールトリニドリン付加物
		受酸剤添加量(phr)	10	10	5/5	10	10
耐久試験前		硬度[Duro-A]	70	70	80	75	72
		100%伸長時モジュラス[MPa]	3.4	3.3	6.3	5.4	6.6
		破断強度[MPa]	17.3	17.6	17.5	19.9	20.9
		切断時引張伸び[%]	385	395	350	290	295
		テーパー摩耗 cc/1000回	0.039	0.041	0.038	0.05	0.024
耐久試験後	10質量%塩酸(80°C*168h)	△体積	1.7	1.3	0.4	2.9	1.5
		△硬度	-4	-4	0	-4	0
		△破断強度	-5	-5	-2	-4	-6
		△切断時引張伸び	4	4	-1	33	-7
		ブリード、粘着	無	無	無	無	無
	10質量%硫酸(80°C*168h)	△体積	0.4	0.1	0.7	2.5	1.6
		△硬度	0	-1	-1	-5	-1
		△破断強度	-2	-2	-6	-2	-7
		△切断時引張伸び	1	1	-6	0	-12
		ブリード、粘着	無	無	無	無	無
	10質量%硝酸(80°C*168h)	△体積	6.4	5.3	3.7	11.4	11.2
		△硬度	-6	-6	-1	-7	-3
		△破断強度	-27	-26	-12	-29	-24
		△切断時引張伸び	-3	-3	-17	2	-12
		ブリード、粘着	無	無	無	無	無
	20質量%硝酸(80°C*168h)	△体積	7.7	5.1	10.4	12.3	11.3
		△硬度	-16	-20	-10	-15	-12
		△破断強度	-74	-84	-37	-52	-48
		△切断時引張伸び	-8	-30	-29	3	2
		ブリード、粘着	粘着若干有	粘着若干有	無	粘着若干有	粘着若干有
	10質量%NaOH水溶液(80°C*168h)	△体積	-4.2	-5.7	-3.4	7.9	4.9
		△硬度	0	2	-1	-5	0
		△破断強度	-7	-4	-3	-11	-22
		△切断時引張伸び	-16	-18	-33	-47	-49
		ブリード、粘着	無	無	無	無	無
	純水(80°C*268h)	△体積	5.2	2.6	1.7	25.8	22.9
		△硬度	-1	-2	-1	-10	-8
		△破断強度	2	0	2	-9	-10
		△切断時引張伸び	0	1	-1	-14	-15
		ブリード、粘着	無	無	無	無	無

[0055]

[表3-2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
組成物	(A)塩素化ポリオレフィンなど	401A	402NA-X5								
	(F)他の受酸剤	PbO	PbO		ハイドロタルサイト DHT-4A			珪酸カルシウム		水酸化マグネシウム	
	受酸剤添加量(phr)	20	20	10	20	10	5	20	10	20	10
耐久試験前	硬度[Duro-A]	78	81	81	83	84	80	83	80	83	82
	100%伸長時モジュラス[MPa]	11.2	10.7	11.2	10.9	11.4	10.1	4.9	4.6	9.3	9.4
	破断強度[MPa]	26.2	24.3	24.9	21.1	23.4	23.1	13.7	15.1	20.5	22.4
	切断時引張伸び[%]	200	215	220	195	200	210	365	375	240	240
耐久試験後	テーパー摩耗 cc/1000回	0.033	0.051	0.025	0.063	0.028	0.022	0.038	0.033	0.072	0.038
	△体積	-0.5	-0.5	-0.8	39.9	11.5	5.8	19.7	8.3	49.8	20
	△硬度	1	2	1	-16	-12	-6	-10	-4	-21	-17
	△破断強度	-2	-2	2	-17	-3	-13	4	5	-23	-18
	△切断時引張伸び	0	-5	-5	-36	-12	-19	-25	-17	-40	-42
	ブリード、粘着	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	10質量%塩酸 (80°C*168h)	△体積	-1.3	-1.1	-0.8	-1.1	-1.3	0	0.7	0.2	0.3
		△硬度	-1	0	1	0	-2	-1	-2	0	-1
		△破断強度	-2	-2	0	2	-15	-4	4	3	2
		△切断時引張伸び	0	-5	-5	-5	-5	-3	-3	-10	0
	10質量%硫酸 (80°C*168h)	ブリード、粘着	無	無	無	無	無	無	無	無	無
		△体積	20.8	28.5	18.3	92.3	60.7	39	45.8	39.2	123.2
		△硬度	-7	-9	-8	-31	-20	-13	-12	-16	-30
		△破断強度	-23	-27	-33	-76	-47	-32	-47	-21	-64
	10質量%硝酸 (80°C*168h)	△切断時引張伸び	0	0	0	-13	-12	-5	-18	-13	-25
		ブリード、粘着	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	20質量%硝酸 (80°C*168h)	△体積	-	-	-	108.1	75.5	-	-	-	-
		△硬度	-	-	-	-41	-30	-	-	-	-
		△破断強度	-	-	-	-82	-66	-	-	-	-
		△切断時引張伸び	-	-	-	-11	-25	-	-	-	-
	10質量% NaOH水溶液 (80°C*168h)	ブリード、粘着	-	-	-	無	無	-	-	-	-
		△体積	0.4	0.5	1	3.3	-0.1	0.8	24.4	13.5	3.9
		△硬度	0	-2	-2	-1	-2	-3	-11	-9	-6
		△破断強度	-15	-18	-12	-23	-19	-16	9	2	-15
	純水 (80°C*268h)	△切断時引張伸び	-12	-21	-20	-28	-25	-17	-32	-27	-21
		ブリード、粘着	無	無	無	無	無	無	無	無	無
		△体積	-	-	-	-	-	5.2	-	-	-
		△硬度	-	-	-	-	-	-4	-	-	-
	純水 (80°C*268h)	△破断強度	-	-	-	-	-	3	-	-	-
		△切断時引張伸び	-	-	-	-	-	-2	-	-	-
		ブリード、粘着	-	-	-	-	-	無	-	-	-
		△体積	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0056]

[表3-3]

		比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	
組成物		(A)塩素化ポリオレフィンなど	402NA-X5						CSM		
		(F)他の受酸剤	水酸化カルシウム	Ca置換ゼオライト	ハイドラロミイト	過塩素酸処理ハイドロタルサイト	NaA型ゼオライト	MgO	エポキシ樹脂 JER828	エポキシ化ポリブタジエン MW:1300	エポキシ化ポリブタジエン MW:2200
		受酸剤添加量(phr)	20	20	20	20	20	10	10	10	10
耐久試験前		硬度[Duro-A]	83	80	84	83	82	82	77	79	81
		100%伸長時モジュラス[MPa]	12.3	7.9	12	10.5	8.9	12	5.3	9.3	9.7
		破断強度[MPa]	23.3	20	22.7	21.4	21.3	23.9	19.4	20.4	19.7
		切断時引張伸び[%]	190	220	195	195	220	200	350	230	200
		テーパー摩耗 cc/1000回	0.057	0.032	0.073	0.041	0.036	0.034	0.03	0.016	0.016
耐久試験後	10質量%塩酸 (80℃*168h)	△体積	39.2	21.8	18.4	38.9	26.3	43	2	0.2	0.7
		△硬度	-20	-10	-11	-16	-14	-19	-3	-1	-1
		△破断強度	-18	-2	-7	-20	-5	-21	-3	1	3
		△切断時引張伸び	-34	-20	-23	-36	-43	-35	4	-11	0
		ブリード、粘着	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	10質量%硫酸 (80℃*168h)	△体積	1.2	1.3	-1.4	-0.6	1.6	6.6	2.5	0.7	0.6
		△硬度	2	0	0	-1	-2	1	-4	-1	-1
		△破断強度	1	4	-1	5	0	0	-7	0	2
		△切断時引張伸び	-11	0	-5	-3	0	-12	-9	-9	5
		ブリード、粘着	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	10質量%硝酸 (80℃*168h)	△体積	110.4	70.4	63	73.9	85.5	63.1	3.8	1.3	0.9
		△硬度	-27	-16	-19	-25	-26	-18	-4	1	0
		△破断強度	-60	-25	-33	-60	-42	-50	-12	-14	-15
		△切断時引張伸び	-21	-29	-15	-21	-32	-25	1	-28	-18
		ブリード、粘着	無	無	無	無	無	無	液黄色抽出	表面肌荒れ	表面肌荒れ
	20質量%硝酸 (80℃*168h)	△体積	-	-	-	-	-	117.9	5.2	11.2	13.2
		△硬度	-	-	-	-	-	-42	-9	-12	-13
		△破断強度	-	-	-	-	-	-88	-46	-42	-37
		△切断時引張伸び	-	-	-	-	-	3	-7	-17	-5
		ブリード、粘着	-	-	-	-	-	粘着若干有	粘着若干有	粘着有	粘着有
	10質量% NaOH水溶液 (80℃*168h)	△体積	5.6	5.2	2.9	2.8	6	8	2.3	-0.7	-0.5
		△硬度	0	-4	-1	-3	-6	-2	-3	-2	-1
		△破断強度	-11	-13	-14	-15	-21	-7	-8	-4	2
		△切断時引張伸び	-18	-15	-21	-26	-25	-12	-23	-11	5
		ブリード、粘着	無	無	無	無	無	無	黄色、白色析出物	無	無
	純水 (80℃*268h)	△体積	-	-	-	-	-	14.2	11	2.4	2.4
		△硬度	-	-	-	-	-	-6	-8	0	0
		△破断強度	-	-	-	-	-	0	-4	-1	2
		△切断時引張伸び	-	-	-	-	-	-12	-11	-13	0
		ブリード、粘着	-	-	-	-	-	無	無	無	無

実施例の塩素化ポリオレフィン組成物は、20質量%硝酸以外の薬液の耐久試験後において、ブリードが発生しなかった。一方で受酸剤として有機物を用いた比較例17～19の塩素化ポリオレフィン組成物は、20質量%硝酸以外のいずれかの薬液の耐久試験後において、ブリードが発生した。また実施例の塩素化ポリオレフィン組成物は、10質量%硝酸の耐久試験後の△体積が12%以内であり、比較例1～16より小さい。上記より、10質量%硝酸の耐久試験後において、△体積およびブリードの双方が発生しないの

は、実施例の塩素化ポリオレフィン組成物のみである。実施例の塩素化ポリオレフィン組成物は、いずれの薬品浸漬後にも体積、硬度等の変化が一定範囲に収まり、薬品に浸漬されることのあるホース、電線被覆材、ローラー類、パッキン等に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 塩素化ポリオレフィンと、受酸剤を含む塩素化ポリオレフィン組成物であって、
- 前記受酸剤は脂肪族グリシジルエーテル、エポキシ化油から選ばれる少なくとも一つであり、前記受酸剤の分子量が200以上であることを特徴とする、塩素化ポリオレフィン組成物。
- [請求項2] 前記塩素化ポリオレフィンが、塩素化ポリエチレンである、請求項1に記載の塩素化ポリオレフィン組成物。
- [請求項3] 前記受酸剤のエポキシ当量が100以上400以下である、請求項1または2に記載の塩素化ポリオレフィン組成物。
- [請求項4] 前記受酸剤の分子量が2000以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の塩素化ポリオレフィン組成物。
- [請求項5] 前記塩素化ポリオレフィン100質量部に対して、前記受酸剤が1質量部以上50質量部以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の塩素化ポリオレフィン組成物。
- [請求項6] 前記エポキシ化油が、アルキル基の炭素数が1～8のエポキシ化脂肪酸アルキルエステルである、請求項1～5のいずれか1項に記載の塩素化ポリオレフィン組成物。
- [請求項7] 前記塩素化ポリオレフィンのムーニー粘度が30以上140以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の塩素化ポリオレフィン組成物。
- [請求項8] 前記塩素化ポリオレフィンの塩素含有量が25質量%以上50質量%以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の塩素化ポリオレフィン組成物。
- [請求項9] 前記塩素化ポリオレフィン組成物がローラーゴム用である、請求項1～8のいずれか1項に記載の塩素化ポリオレフィン組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の塩素化ポリオレフィン組成物を成形してなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/048749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08K 5/1515**(2006.01)i; **C08L 23/28**(2006.01)i; **C08L 63/00**(2006.01)i

FI: C08L23/28; C08L63/00 A; C08K5/1515

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K5/1515; C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-236473 A (MITSUBISHI CHEM MKV CO) 31 August 1999 (1999-08-31) claims, paragraphs [0001], [0019], examples	1-5, 7-8, 10
Y		9
X	JP 9-3282 A (SHOWA DENKO KK) 07 January 1997 (1997-01-07) claims, paragraphs [0001], [0005], [0009], examples	1-5, 7-8, 10
Y		9
X	JP 8-176375 A (SHOWA DENKO KK) 09 July 1996 (1996-07-09) claims, paragraphs [0001], [0006], [0009], examples	1-5, 7-8, 10
Y		9
X	JP 49-33940 A (OSAKA SODA CO., LTD.) 28 March 1974 (1974-03-28) claims, p. 2, lower right column, example 12	1-5, 7-8, 10
Y		9
Y	JP 2019-218499 A (SHOWA DENKO KK) 26 December 2019 (2019-12-26) claims, paragraph [0002]	9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 March 2022

Date of mailing of the international search report

22 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/048749

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-247288 A (HITACHI CABLE LTD) 24 September 1993 (1993-09-24) claims	9
X	JP 52-29846 A (ADEKA ARGUS CHEMICAL CO LTD) 07 March 1977 (1977-03-07) claims, p. 3, p. 6, upper left column, examples	1-8, 10
Y		9
X	JP 51-74042 A (ADEKA ARGUS CHEMICAL CO LTD) 26 June 1976 (1976-06-26) claims, p. 3, p. 4, lower left column, p. 6, upper left column to upper right column, examples	1-8, 10
Y		9
X	JP 62-185263 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 13 August 1987 (1987-08-13) claims, p. 4, upper left column, p. 4, lower left column, p. 5, upper left column to upper right column	1-5, 7, 8, 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/048749

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	11-236473	A	31 August 1999	(Family: none)	
JP	9-3282	A	07 January 1997	(Family: none)	
JP	8-176375	A	09 July 1996	(Family: none)	
JP	49-33940	A	28 March 1974	(Family: none)	
JP	2019-218499	A	26 December 2019	(Family: none)	
JP	5-247288	A	24 September 1993	(Family: none)	
JP	52-29846	A	07 March 1977	(Family: none)	
JP	51-74042	A	26 June 1976	(Family: none)	
JP	62-185263	A	13 August 1987	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08K 5/1515(2006.01)i; C08L 23/28(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i FI: C08L23/28; C08L63/00 A; C08K5/1515														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08K5/1515; C08L														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 11-236473 A（三菱化学エムケーブイ株式会社）31.08.1999（1999-08-31） 特許請求の範囲、[0001][0019]、実施例	1-5, 7-8, 10												
Y		9												
X	JP 9-3282 A（昭和電工株式会社）07.01.1997（1997-01-07） 特許請求の範囲、[0001][0005][0009]、実施例	1-5, 7-8, 10												
Y		9												
X	JP 8-176375 A（昭和電工株式会社）09.07.1996（1996-07-09） 特許請求の範囲、[0001][0006][0009]、実施例	1-5, 7-8, 10												
Y		9												
X	JP 49-33940 A（大阪曹達株式会社）28.03.1974（1974-03-28） 特許請求の範囲、2頁右下欄、実施例12	1-5, 7-8, 10												
Y		9												
Y	JP 2019-218499 A（昭和電工株式会社）26.12.2019（2019-12-26） 特許請求の範囲、[0002]	9												
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 01.03.2022	国際調査報告の発送日 22.03.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 5-247288 A (日立電線株式会社) 24.09.1993 (1993 - 09 - 24) 特許請求の範囲	9
X	JP 52-29846 A (アデカ・アーガス化学株式会社) 07.03.1977 (1977 - 03 - 07) 特許請求の範囲、3 頁、6 頁左上欄、実施例	1-8, 10
Y		9
X	JP 51-74042 A (アデカ・アーガス化学株式会社) 26.06.1976 (1976 - 06 - 26) 特許請求の範囲、3 頁、4 頁左下欄、6 頁左上欄－右上欄、実施例	1-8, 10
Y		9
X	JP 62-185263 A (富士写真フイルム株式会社) 13.08.1987 (1987 - 08 - 13) 特許請求の範囲、4 頁左上欄、4 頁左下欄、5 頁左上欄－右上欄	1-5, 7, 8, 10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/048749

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	11-236473	A	31.08.1999	(ファミリーなし)	
JP	9-3282	A	07.01.1997	(ファミリーなし)	
JP	8-176375	A	09.07.1996	(ファミリーなし)	
JP	49-33940	A	28.03.1974	(ファミリーなし)	
JP	2019-218499	A	26.12.2019	(ファミリーなし)	
JP	5-247288	A	24.09.1993	(ファミリーなし)	
JP	52-29846	A	07.03.1977	(ファミリーなし)	
JP	51-74042	A	26.06.1976	(ファミリーなし)	
JP	62-185263	A	13.08.1987	(ファミリーなし)	