

(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
2003 年 1 月 30 日 (30.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/008498 A1

- (51) 国際特許分類: **C08L 27/06, 75/04** (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06929 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 齋藤 秀和
(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 9 日 (09.07.2002) (SAITO,Hidekazu) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県 倉敷市
(25) 国際出願の言語: 日本語 酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
(30) 優先権データ: (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
特願2001-219650 2001 年 7 月 19 日 (19.07.2001) JP CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
特願2001-251828 2001 年 8 月 22 日 (22.08.2001) JP PT, SE, SK, TR).
特願2001-252938 2001 年 8 月 23 日 (23.08.2001) JP 添付公開書類:
— 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622 各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
岡山県 倉敷市 酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP). のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VINYL CHLORIDE POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塩化ビニル系重合体組成物

(57) Abstract: A vinyl chloride polymer composition which comprises (i) a vinyl chloride polymer (a) and (ii) a block copolymer (b) having (α) an addition polymer block comprising either a block copolymer having an aromatic vinyl polymer block and a conjugated diene polymer block or a product of hydrogenation of the block copolymer and (β) a polyurethane block, in a specific weight ratio. It is nontacky, has excellent handleability, is satisfactory in flexibility and mechanical performance, has satisfactory fusion bondability to other materials, and is free from the migration of an ingredient functioning as a plasticizer. The vinyl chloride polymer composition is utilizable in various applications such as the production of various moldings and the production of a layered structure comprising the composition and other material(s).

[続葉有]



WO 03/008498 A1



(57) 要約:

本発明によれば、(i) 塩化ビニル系重合体 (a) および (ii) 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック (イ) とポリウレタンブロック (ロ) を有するブロック共重合体 (b) を特定の重量比で含有し、非粘着性で取扱い性に優れると共に、良好な柔軟性と力学的性能を有し、かつ他の材料に対する溶融接着性が良好であり、しかも可塑剤として機能する成分の移行性がない塩化ビニル系重合体組成物が提供される。本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、各種成形品の製造、他の材料との複合化による積層構造体の製造などの広範な用途において利用可能である。

明 細 書

塩化ビニル系重合体組成物

5 技術分野

本発明は、塩化ビニル系重合体組成物に関する。本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、非粘着性で取扱い性に優れると共に、良好な柔軟性と力学的性能を有し、かつ他の材料に対する溶融接着性が良好であり、しかも可塑剤として機能する成分の移行性がないので、それらの特性を生かして各種成形品に有効に使用される。

背景技術

塩化ビニル樹脂は安価で汎用性に富み、硬質板、硬質型物、上下水道管、バルブ、継手等の多様な用途に利用されている。また、塩化ビニル樹脂の改質法も種々知られている。

例えば、ポリ塩化ビニルにフタル酸エステル誘導体などの液状可塑剤を配合してなる軟質ポリ塩化ビニル組成物は、柔軟であり、かつ優れた強度物性を有するので多くの分野で使用されている。しかし、このような軟質ポリ塩化ビニル組成物は液状可塑剤を配合しているので、長期間使用している間に、或いは高温条件下で使用している間に、液状可塑剤が移行したり、揮発したりして柔軟性が損なわれ脆化するという問題点を有している。

そこで、かかる問題点を改良するために、移行したり、揮発したりする可能性のない高分子可塑剤、例えば、塩素化ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル系共重合体、エチレンー酸化炭素ー酢酸ビニル共重合体、熱可塑性ポリウレタン、ニトリルゴムなどをポリ塩化ビニルに配合する

ことが提案されている（特開昭59-33345号公報、特開昭63-68654号公報等を参照）。

また、優れた耐衝撃性等の諸物性を有し、成形加工性に優れたコンパ
ウンドとして、塩化ビニル樹脂に、スチレン-ブタジエンブロック共重
5 合体やスチレン-イソプレンブロック共重合体等の芳香族ビニル系プロ
ック共重合体またはその水素添加物を配合してなる組成物が提案されて
いる（特開平5-117474号公報参照）。さらに、国際特許出願公開
第94/06859号公報（WO94/06859）には、ポリオレフ
ィン類、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂に対し、該樹
10 脂の低温耐衝撃性を改良することを目的として、特定のエチレン- α -
オレフィン共重合体を熱可塑性樹脂に配合してなる組成物が開示されて
いる。ここで使用される芳香族ビニル系ブロック共重合体またはその水
素添加物や特定のエチレン- α -オレフィン共重合体も一種の高分子可
塑剤と考えることができる。

15 このように、塩化ビニル樹脂に対し、可塑剤として種々の重合体を配
合することが知られているが、上記特開平5-117474号公報にも
記載されているように、加工性をも考慮して配合する重合体を選択する
ことが重要である。

20

発明の開示

本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであって、ポリ塩化ビニル
等の塩化ビニル系重合体に対し、該重合体との相溶性が良好な重合体を
配合して、取扱い性に優れるとともに、柔軟性に優れ、かつ可塑剤成分
の移行性がない塩化ビニル系重合体組成物を新たに提供することを課題
25 とする。

本発明者は、塩化ビニル系重合体に対して特定のブロック共重合体を

配合することにより、上記課題を解決できることを見出し、さらに検討した結果、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、(i) 塩化ビニル系重合体 (a)、(ii) 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック (イ) とポリウレタンブロック (ロ) を有するブロック共重合体 (b) からなり、塩化ビニル系重合体 (a) およびブロック共重合体 (b) の重量をそれぞれ W_a および W_b としたとき、これらが以下の式 (1) を満足する塩化ビニル系重合体組成物を提供する。

$$30/70 \leq W_a/W_b \leq 98/2 \quad (1)$$

ブロック共重合体 (b) は、上記した種々の従来技術において、塩化ビニル系樹脂に対して配合される重合体のいずれとも全く異なる重合体である。

15 発明を実施するための最良の形態

本発明で使用する塩化ビニル系重合体 (a) としては、塩化ビニルに由来する構造単位を 50 重量%以上含有する重合体が好ましく、塩化ビニルに由来する構造単位を 70 重量%以上含有する重合体がより好ましく、塩化ビニルに由来する構造単位を 80 重量%以上含有する重合体がさらに好ましい。

塩化ビニル系重合体 (a) は、塩化ビニル以外のビニル系単量体に由来する構造単位の 1 種または 2 種以上を含有していてもよい。塩化ビニル以外のビニル系単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；アクリル酸またはメタクリル酸の、メチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ドデシル、オクタデシル等の炭素数 1~18 のア

ルキルエステル；アクリル酸またはメタクリル酸の、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等のジオールエステル；酢酸やプロピオン酸等の炭素数 1 ～ 6 のカルボン酸のビニルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸の無水物；アクリルアミド、メタクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド；マレイミド、N－メチルマレイミド、N－エチルマレイミド、N－フェニルマレイミド、N－シクロヘキシルマレイミド等のN－置換マレイミド；エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン；スチレン、 α －メチルスチレン、p－メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；塩化ビニリデン等の塩化ビニル以外のハロゲン化オレフィンなどが挙げられる。

塩化ビニル系重合体（a）は、平均重合度が 300 ～ 5,000 の範囲内であることが好ましい。かかる平均重合度を有する塩化ビニル系重合体（a）を使用することにより、非粘着性、力学的性能および成形加工性などの種々の特性がより優れた塩化ビニル系重合体組成物が得られる。塩化ビニル系重合体（a）の平均重合度は、400 ～ 3,000 の範囲内であることがより好ましく、500 ～ 2,000 の範囲内であることがさらに好ましく、600 ～ 1,500 の範囲内であることが特に好ましい。なお、本明細書でいう塩化ビニル系重合体（a）の平均重合度は、JIS K-6721 に準拠して測定した比粘度に基づいて算出した平均重合度である。

本発明で使用するブロック共重合体（b）は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック（イ）とポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体である。

ブロック共重合体 (b) における付加重合系ブロック (イ) とポリウレタンブロック (ロ) の結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらが組合わさった結合形態のいずれであってもよいが、直鎖状の結合形態であることが好ましい。

- 5 ブロック共重合体 (b) の構造は、上記の付加重合系ブロック (イ) を α で表し、ポリウレタンブロック (ロ) を β で表すと、式 ; $\alpha - \beta$ 、 $\alpha - \beta - \alpha$ 、 $\beta - \alpha - \beta$ 等の様々な形態を取り得るが、 $\alpha - \beta$ 型のジブロック型の構造であることが好ましい。ジブロック型のブロック共重合体 (b) を使用すると、非粘着性、柔軟性、成形加工性等がより優れた
- 10 塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。

- また、ブロック共重合体 (b) が付加重合系ブロック (イ) を 2 個以上含有する場合、付加重合系ブロック (イ) は互いに同じ内容のブロックであってもよいし、異なる内容のブロックであってもよい。また、ブロック共重合体 (b) が 2 個以上のポリウレタンブロック (ロ) を含有
- 15 する場合、ポリウレタンブロック (ロ) は互いに同じ内容のブロックであってもよいし、異なる内容のブロックであってもよい。例えば、 $\alpha - \beta - \alpha$ で表されるトリブロック構造における 2 個の α [付加重合系ブロック (イ)]、或いは $\beta - \alpha - \beta$ で表されるトリブロック構造における 2 個の β [ポリウレタンブロック (ロ)] は、それらを構成する構造単位の
- 20 種類、その結合形式、数平均分子量などが同じであってもよいし、異なってもよい。

- また、ブロック共重合体 (b) における、付加重合系ブロック (イ) とポリウレタンブロック (ロ) の重量割合は、付加重合系ブロック (イ) / ポリウレタンブロック (ロ) = $5 / 95 \sim 95 / 5$ の範囲内であるこ
- 25 とが好ましく、付加重合系ブロック (イ) / ポリウレタンブロック (ロ) = $10 / 90 \sim 90 / 10$ の範囲内であることがより好ましく、付加重

合系ブロック（イ）／ポリウレタンブロック（ロ）＝20／80～80／20の範囲内であることがさらに好ましく、付加重合系ブロック（イ）／ポリウレタンブロック（ロ）＝30／70～70／30の範囲内であることが特に好ましい。

- 5 付加重合系ブロック（イ）における芳香族ビニル化合物系重合体ブロックを構成す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、 β -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、4-プロピルスチレン、 t -ブチルスチレン、
- 10 4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、メトキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物を挙げることができる。芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、1種類の芳香族ビニル化合物から構成されていてもよいし、2種以上の芳香族ビニル化合物から構成されていてもよい。芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、スチレンおよび／または α -メチルスチレンから誘導される構造単位より主としてなるものが好ましい。
- 15 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、芳香族ビニル化合物からなる構造単位とともに、必要に応じて他の共重合性単量体からなる構造単位を少量含有していてもよい。他の共重合性単量体からなる構造単位の含有量は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックの重量に基づいて30重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましい。他の共重合性単量体としては、例えば、1-ブテン、ペンテン、
- 20 ヘキセン、ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、
- 25

メチルビニルエーテルなどを挙げることができる。

また、付加重合系ブロック（イ）における共役ジエン系重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物としては、1，3-ブタジエン、2-メチル-1，3-ブタジエン（イソプレン）、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエンなどを挙げることができる。共役ジエン系重合体ブロックは、1種類の共役ジエン系化合物から構成されていてもよいし、2種以上の共役ジエン系化合物から構成されていてもよい。共役ジエン系重合体ブロックが2種以上の共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有している場合、それらの結合形態はランダム、テーパー、一部ブロック状のいずれであってもよいし、さらにそれらが混在していてもよい。

付加重合系ブロック（イ）における共役ジエン系重合体ブロックは水素添加されていなくても、一部が水素添加されていても、または全部が水素添加されていてもよい。共役ジエン系重合体ブロックの水素添加率としては、耐熱性、耐候性および耐光性の観点から、50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましい。

特に、柔軟性、力学的性能および成形加工性などに優れた塩化ビニル系重合体組成物を得る場合には、付加重合系ブロック（イ）における共役ジエン系重合体ブロックが、水素添加されていてもよいイソプレン重合体ブロック、水素添加されていてもよいブタジエン重合体ブロックおよび水素添加されていてもよいイソプレンとブタジエンの共重合体ブロックから選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックであることが好ましい。

付加重合系ブロック（イ）における芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとの結合形態は特に制限されず、直

鎖状、分岐状、放射状、またはそれらが組合わさった結合形態のいずれであってもよいが、直鎖状の結合形態であることが好ましい。

付加重合系ブロック（イ）は、上記の芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（以下、Xで表すことがある）および共役ジエン系重合体ブロック（以下、Yで表すことがある）から構成されるが、その構造としては、
5 式： $(X-Y)_m-X$ 、 $(X-Y)_n$ 、 $Y-(X-Y)_p$ （式中、m、nおよびpはそれぞれ1以上の整数を示す）などで表されるブロック共重合体の形態を挙げることができる。これらの中でも、非粘着性、柔軟性、力学的性能および成形加工性などに優れた塩化ビニル系重合体組成物を
10 得る場合には、付加重合系ブロック（イ）が、2個以上の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと1個以上の共役ジエン系重合体ブロックが直鎖状に結合したブロック共重合体の形態であることが好ましく、式： $X-Y-X$ で表されるトリブロック共重合体の形態であることがより好ましい。

15 付加重合系ブロック（イ）が、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックXを2個以上含有する場合、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは互いに同じ内容の重合体ブロックであってもよいし、異なる内容の重合体ブロックであってもよい。また、付加重合系ブロック（イ）が、2個以上の共役ジエン系重合体ブロックYを含有する場合、共役ジエン系重合
20 体ブロックは互いに同じ内容の重合体ブロックであってもよいし、異なる内容の重合体ブロックであってもよい。例えば、 $X-Y-X$ で表されるトリブロック構造における2個の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックX、或いは $Y-X-Y$ で表されるトリブロック構造における2個の共役ジエン系重合体ブロックYは、それらを構成する芳香族ビニル化合物
25 または共役ジエン化合物の種類、その結合形式、重合体ブロックの数平均分子量などが同じであってもよいし、異なってもよい。

付加重合系ブロック（イ）における芳香族ビニル化合物から誘導される構造単位の含有量は、付加重合系ブロック（イ）を構成する全構造単位に対して5～90重量%であることが好ましい。芳香族ビニル化合物から誘導される構造単位の含有量が上記の範囲内にある付加重合系ブロック（イ）を含有するブロック共重合体（b）を使用すると、非粘着性、柔軟性、力学的性能および成形加工性などが優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。付加重合系ブロック（イ）における芳香族ビニル化合物から誘導される構造単位の含有量は、付加重合系ブロック（イ）を構成する全構造単位に対して10～90重量%であることがより好ましく、20～80重量%であることがさらに好ましい。

付加重合系ブロック（イ）における、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックおよび共役ジエン系重合体ブロックの数平均分子量は特に制限されるものではないが、水素添加前の状態で、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックの数平均分子量が2,500～75,000の範囲内であり、共役ジエン系重合体ブロックの数平均分子量が10,000～150,000の範囲内であることが好ましい。数平均分子量が上記の範囲内にある芳香族ビニル化合物系重合体ブロックまたは共役ジエン系重合体ブロックから構成される付加重合系ブロック（イ）を含有するブロック共重合体（b）を使用すると、非粘着性、柔軟性、力学的性能および成形加工性などがより優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。

また、付加重合系ブロック（イ）の全体の数平均分子量は、水素添加前の状態で、15,000～300,000の範囲内であることが好ましい。かかる数平均分子量の付加重合系ブロック（イ）を含有するブロック共重合体（b）を使用すると、非粘着性、柔軟性、力学的性能および成形加工性などの種々の特性に優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。付加重合系ブロック（イ）の数平均分子量は、20,

0 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 の範囲内であることがより好ましい。

ブロック共重合体 (b) におけるポリウレタンブロック (ロ) は、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物から構成されるブロックである。

- 5 ポリウレタンブロック (ロ) を構成する高分子ポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、共役ジエン重合体系ポリオール、ひまし油系ポリオール、シリコーン系ポリオール、ビニル重合体系ポリオールなど
- 10 を挙げることができる。これらの高分子ポリオールは 1 種類のものを使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。高分子ポリオールとしては、これらのうちでも、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィン系ポリオールのうちの 1 種または 2 種以上が好ましく、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオール
- 15 がより好ましい。

上記のポリエステルポリオールは、例えば、ポリオール成分とポリカルボン酸成分を直接エステル化反応またはエステル交換反応に供するか、あるいはポリオール成分を開始剤としてラク톤を開環重合させることによって製造することができる。

- 20 ポリエステルポリオールの製造に用いるポリオール成分としては、ポリエステルの製造において一般的に使用されているもの、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、
- 25 1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオ

- ール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の炭素数2~15の脂肪族ジオール；1, 4-シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、シクロオクタンジメタノール等の脂環式ジオール；1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン等の芳香族ジオール；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン等の1分子当たりの水酸基数が3以上である多価アルコールなどが挙げられる。ポリエステルポリオールの製造に当たっては、これらのポリオール成分は、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。
- 15 これらのうちでも、ポリエステルポリオールの製造に当たっては、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオールなどのメチル基を側鎖として有する炭素数5~12の脂肪族ジオールをポリオール成分として使用することが好ましい。特に、これらのメチル基を側鎖として有する炭素数5~12の脂肪族ジオールをポリエステルポリオールの製造に用いる全ポリオール成分の30モル%以上の割合で使用することが好ましく、全ポリオール成分の50モル%以上の割合で使用することがより好ましい。
- 25 また、ポリエステルポリオールの製造に用いるポリカルボン酸成分としては、ポリエステルの製造において一般的に使用されているポリカル

- ボン酸成分、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、メチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、トリメチルアジピン酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸等の炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の3官能以上の多価カルボン酸；それらのエステルまたはそれらの酸無水物等のエステル形成性誘導体などを挙げることができる。これらのポリカルボン酸成分は、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらのうちでも、炭素数6~12の脂肪族ジカルボン酸、特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸の1種または2種以上がポリカルボン酸成分として好ましい。
- 15 また、ポリエステルポリオール製造に用いる前記のラクトンとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトンなどを挙げることができる。
- 20 上記したポリエーテルポリオールとしては、例えば、環状エーテルを開環重合して得られるポリ（エチレングリコール）、ポリ（プロピレングリコール）、ポリ（テトラメチレングリコール）、ポリ（メチルテトラメチレングリコール）などを挙げることができる。ポリエーテルポリオールとしては1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらのうちでも、ポリ（テトラメチレングリコール）および／またはポリ（メチルテトラメチレン）グリコールが好ましい。
- 25 上記したポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリオール成分とジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジアリール

カーボネート等のカーボネート化合物との反応によって得られるものを挙げる事ができる。

ポリカーボネートポリオールを構成するポリオール成分としては、ポリエステルポリオールの構成成分として例示したポリオール成分を使用
5 することができる。また、ジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどを挙げる事ができ、アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネートなどを挙げる事ができ、ジアリールカーボネートとしては、例えば、ジフェニルカーボネートなどを挙げる事ができる。

10 上記したポリエステルポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリオール成分、ポリカルボン酸成分およびカーボネート化合物を同時に反応させて得られたもの、あるいは予め合成したポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールをカーボネート化合物と反応させて得られたもの、または予め合成したポリエステルポリオールおよび
15 ポリカーボネートポリオールをポリオール成分およびポリカルボン酸成分と反応させて得られたものなどを挙げる事ができる。

上記した共役ジエン重合体系ポリオールまたはポリオレフィン系ポリオールとしては、重合開始剤の存在下に、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン、または共役ジエンと他のモノマーをリビング重合法などにより重合した後に、重合活性末端にエポキシ化合物を反応させて得られる、ポリイソプレンポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリ（ブタジエン／イソプレン）ポリオール、ポリ（ブタジエン／アクリロニトリル）ポリオール、ポリ（ブタジエン／スチレン）ポリオール、あるいはそれらの水素添加物などを挙げる事ができる。共役ジエン重合体系
20 ポリオールまたはポリオレフィン系ポリオールは、1種類のもを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの高分子ポリオールの数平均分子量は、500～10,000の範囲内であることが好ましい。かかる数平均分子量を有する高分子ポリオールからなるポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体（b）を使用することにより、上記した非粘着性、柔軟性、力学的性能および成形加工性などの種々の特性に優れた塩化ビニル系重合体組成物を確実に得ることができる。高分子ポリオールの数平均分子量は、700～8,000の範囲内であることがより好ましく、800～5,000の範囲内であることがさらに好ましい。

なお、本明細書でいう高分子ポリオールの数平均分子量は、JIS K-1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

ポリウレタンブロック（ロ）を構成する鎖伸長剤としては、ポリウレタンの製造に従来から使用されている鎖伸長剤が挙げられるが、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個以上有する分子量400以下の低分子化合物が好ましい。

鎖伸長剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、2,7-ジメチル-1,8-オクタンジオール、2-メチル-1,9-ノナンジオール、2,8-ジメチル-1,9-ノナンジオール、1,4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、ビス（ β -ヒドロキシエチル）テレフタ

レート、キシリレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、
1, 4 (または5)-シクロオクタンジメタノール、3 (または4), 8
(または9)-ジヒドロキシメチルトリシクロ (5, 2, 1, 0^{2, 6})
デカン等のジオール類; ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジ
5 アミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよび
その誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、アジピン酸ジヒ
ドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のジアミン類; アミノエチルア
ルコール、アミノプロピルアルコール等のアミノアルコール類などが挙
げられる。これらの鎖伸長剤は1種類のものを使用してもよいし、2種
10 類以上を併用してもよい。鎖伸長剤としては、これらのうちでも、炭素
数2~12の脂肪族ジオールが好ましく、1, 4-ブタンジオール、3
-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタン
ジオール、1, 9-ノナンジオールがより好ましい。

また、ポリウレタンブロック (ロ) を構成する有機ジイソシアネート
15 化合物としては、ポリウレタンの製造に従来から使用されている有機ジ
イソシアネート化合物、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシ
アネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、
キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、
3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等
20 の芳香族ジイソシアネート; ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホ
ロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシア
ネート、水素化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジ
イソシアネートなどが挙げられる。有機ジイソシアネート化合物は1種
類のものを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。有機ジイ
25 ソシアネート化合物としては、これらのうちでも、4, 4'-ジフェニ
ルメタンジイソシアネートが好ましい。

ポリウレタンブロック（ロ）における、上記高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の割合については、有機ジイソシアネート化合物由来の窒素原子含有量が、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量に基づいて1～6.5重量%の範囲内であることが好ましい。窒素原子含有量がかかる範囲内であるポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体（b）を使用することにより、非粘着性、柔軟性、力学的性能および成形加工性などの種々の特性がより優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。有機ジイソシアネート化合物由来の窒素原子含有量は、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量に基づいて1～6重量%の範囲内であることがより好ましく、1.3～5.5重量%の範囲内であることがさらに好ましく、1.6～5重量%の範囲内であることが特に好ましい。

ポリウレタンブロック（ロ）の数平均分子量は200～300,000の範囲内であることが好ましい。数平均分子量がかかる範囲内であるポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体（b）を使用することにより、非粘着性、柔軟性、力学的性能および成形加工性などの種々の特性がより優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。ポリウレタンブロック（ロ）の数平均分子量は、500～150,000の範囲内であることがより好ましく、1,000～100,000の範囲内であることがさらに好ましい。

また、ポリウレタンブロック（ロ）の硬度は、同ブロックに対応するポリウレタンのJIS A硬度で表現した場合、30～99の範囲内であることが好ましい。かかる硬度のポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体（b）を使用することにより、非粘着性、柔軟性、力学的性能および成形加工性などの種々の特性がより優れた塩化ビニル

系重合体組成物を得ることができる。ポリウレタンブロック（ロ）に対応するポリウレタンの J I S A 硬度は、45～97 の範囲内であることがより好ましく、60～95 の範囲内であることがさらに好ましい。

ブロック共重合体（b）は、例えば、付加重合系ブロック（イ）に対応する構造を有し、かつポリウレタンブロック（ロ）を形成する成分（有機ジイソシアネート化合物、鎖伸長剤、高分子ポリオールなど）と反応し得る官能基を有するブロック共重合体、すなわち、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを含有し、ポリウレタンブロック（ロ）を形成する成分と反応し得る官能基を有するブロック共重合体またはその水素添加物（以下、官能基含有ブロック共重合体と略称することがある）の存在下にポリウレタン形成反応を行い、官能基含有ブロック共重合体の主鎖上にポリウレタンブロック（ロ）を形成することによって製造することができる。また、ブロック共重合体（b）は、官能基含有ブロック共重合体とポリウレタンブロック（ロ）に対応するポリウレタンを反応させることによって製造することもできる。

官能基含有ブロック共重合体が有する、ポリウレタンブロック（ロ）を形成する成分と反応し得る官能基としては、例えば、高分子ポリオールおよび／または鎖伸長剤と反応し得る基として、カルボキシル基、酸無水物基、チオカルボキシル基、イソシアネート基などが、また、有機ジイソシアネート化合物と反応し得る基として、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、酸無水物基、チオカルボキシル基、イソシアネート基などが挙げられる。官能基含有ブロック共重合体は、これらの官能基を2種類以上含有していてもよい。

官能基含有ブロック共重合体が有する官能基としては、有機ジイソシアネート化合物と反応し得る官能基が好ましく、ブロック共重合体（b）の製造に際し、均一なポリウレタン形成反応が行えることから、水酸基

がより好ましい。

- また、官能基含有ブロック共重合体において、ポリウレタンブロック（ロ）を形成する成分と反応し得る官能基は、該官能基含有ブロック共重合体の末端に位置していることが好ましい。かかる官能基を末端に有する官能基含有ブロック共重合体を使用すると、ブロック共重合体（b）を製造する際に、ポリウレタン形成反応による主鎖延長に該官能基が関与する。こうして得られたブロック共重合体（b）を用いると、非粘着性、柔軟性、力学的性能および成形加工性などの種々の特性に優れた塩化ビニル系重合体組成物を確実に得ることができる。
- 10 官能基含有ブロック共重合体における、ポリウレタンブロック（ロ）を形成する成分と反応し得る官能基の数は、官能基含有ブロック共重合体1分子当たりの平均で0.6以上であることが好ましく、0.7以上であることがより好ましく、0.7～1の範囲内にあることがさらに好ましい。
- 15 官能基含有ブロック共重合体の製造方法は、何ら限定されるものではないが、例えば、アニオン重合やカチオン重合などのイオン重合法、シングルサイト重合法、ラジカル重合法などにより製造することができる。アニオン重合法による場合は、例えば、アルキルリチウム化合物などを重合開始剤として用いて、*n*-ヘキサンやシクロヘキサンなどの不活性有機溶媒中で、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物を逐次重合させ、所望の分子構造および分子量に達した時点で、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド等のオキシラン骨格を有する化合物； ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン（ピバロラクトン）、メチルバレロラクトン等のラクトン化合物など
- 20 物などを付加させ、次いで、アルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素含有化合物を添加して重合を停止させることにより製造すること
- 25

ができる。そして、得られたブロック共重合体を、好ましくは、 n -ヘキサン、シクロヘキサンなどの不活性有機溶媒中でアルキルアルミニウム化合物とコバルト、ニッケル等からなるチーグラ触媒などの水素添加反応触媒の存在下に、反応温度 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 $1 \sim 150$ 5 kg/cm^2 の条件下で水素添加することによって、水素添加物としてもよい。また、所望により、水素添加前または水素添加後のブロック共重合体を、無水マレイン酸等によって変性してもよい。官能基含有ブロック共重合体および／またはその水素添加物は、その製造工程にもよるが、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロック 10 を有し、上記した官能基を有していないブロック共重合体を包含し得る。

官能基含有ブロック共重合体としては、市販されているものを使用することも可能である。

官能基含有ブロック共重合体の数平均分子量は、 $15,000 \sim 30$ 15 $0,000$ の範囲内であることが好ましく、 $20,000 \sim 100,000$ の範囲内であることがより好ましい。なお、官能基含有ブロック共重合体の数平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) により標準ポリスチレン換算で測定した値である。

また、官能基含有ブロック共重合体の 230°C 、 2.16 kg 荷重下 20 で測定したメルトフローレート (MFR) は、 $0.01 \sim 100 \text{ g}/10$ 分の範囲内であることが好ましい。かかるメルトフローレートを有する官能基含有ブロック共重合体を使用することにより、非粘着性、熔融成形性、熔融接着性などの物性が優れる熱可塑性重合体組成物を得ることができる。官能基含有ブロック共重合体の 230°C 、 2.16 kg 荷 25 重下で測定したメルトフローレート (MFR) は、 $0.05 \sim 80 \text{ g}/10$ 分の範囲内であることがより好ましい。なお、官能基含有ブロック

共重合体のメルトフローレートは、ASTM D-1238に準拠して測定した値である。

ポリウレタンブロック（ロ）または該ポリウレタンブロックに対応するポリウレタンは、通常のポリウレタン形成反応を利用し、構成単位で
5 ある高分子ポリオール単位、鎖伸長剤単位および有機ジイソシアネート化合物単位に対応する高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物から形成される。

ポリウレタンブロック（ロ）または該ポリウレタンブロックに対応するポリウレタンを形成するに当たっては、高分子ポリオールおよび鎖伸
10 長剤が有している活性水素原子1モルに対し、有機ジイソシアネート化合物が有しているイソシアネート基が0.9～1.3モルとなるような割合で各成分を使用することが好ましい。上記の割合で高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を使用して得られるポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体（b）を使用する
15 と、非粘着性、柔軟性、力学的性能および成形加工性などの種々の特性がより優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。

また、ポリウレタンブロック（ロ）または該ポリウレタンブロックに対応するポリウレタンを形成するに当たっては、有機ジイソシアネート化合物単位由来の窒素原子含有量が、高分子ポリオール、鎖伸長剤およ
20 び有機ジイソシアネート化合物の合計重量に基づいて1～6.5重量%の範囲内となる割合で各成分を使用することが好ましい。上記の割合で高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を使用して得られるポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体（b）を使用すると、非粘着性、柔軟性、力学的性能および成形加工性などの
25 種々の特性がより優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。有機ジイソシアネート化合物由来の窒素原子含有量は、高分子ポリオー

ル、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量に基づいて、1～6重量%の範囲内であることがより好ましく、1.3～5.5重量%の範囲内であることがさらに好ましく、1.6～5重量%の範囲内であることが特に好ましい。

- 5 ブロック共重合体（b）の製造方法としては、①官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を反応させる方法、または②高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物と官能基含有ブロック共重合体を反応させる方法、のいずれかの方法が簡便であり好ましい。
- 10 ②の方法における反応物としては、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応混合物であってもよいし、該反応混合物を常法に従って後処理したものであってもよい。また、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物から形成されるものであれば、市販品として入手可能なポリウレタンを上記の反応物として使用することもできる。高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物は、これらから形成されるポリウレタン以外に、各成分の使用量、反応率、その他の反応条件等に応じて未反応の高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を含有することがあるが、その場合には、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物から形成されるポリウレタンと官能基含有ブロック共重合体の官能基との反応、および高分子ポリオール、鎖伸長剤、有機ジイソシアネート化合物と官能基含有ブロック共重合体の官能基の反応が進行する。
- 15 20

- 25 上記①の方法によってブロック共重合体（b）を製造する場合、官能基含有ブロック共重合体と、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の割合は、

[官能基含有ブロック共重合体の重量]:[高分子ポリオール₅の重量+鎖伸長剤の重量+有機ジイソシアネート化合物の重量]=5:95~95:5の範囲内であることが好ましく、同重量比が10:90~90:10の範囲内であることがより好ましく、20:80~80:20の範囲内であることがさらに好ましく、30:70~70:30の範囲内であることが特に好ましい。

また、上記②の方法によってブロック共重合体(b)を製造する場合、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物と官能基含有ブロック共重合体の割合は、

10 [官能基含有ブロック共重合体の重量]:[高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物の重量]=5:95~95:5の範囲内であることが好ましく、同重量比が10:90~90:10の範囲内であることがより好ましく、20:80~80:20の範囲内であることがさらに好ましく、30:70~70:30の範囲内である
15 ことが特に好ましい。

ブロック共重合体(b)の製造に際しては、ウレタン化反応触媒を使用してもよい。かかるウレタン化反応触媒としては、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズビス(3-メルカプトプロピオン酸エトキシブチルエステル)塩等の有機スズ系化合物；
20 チタン酸；テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンアセチルアセトネート等の有機チタン系化合物；トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエチルアミン、N,
25 N-ジメチルアミノエタノール等の3級アミン系化合物などが挙げられる。

ウレタン化反応触媒の使用量は、官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量、または高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物と官能基含有ブロック共重合体の合計重量に基づいて 0.1 ppm ~ 0.2 重量% の範囲内であることが好ましく、0.5 ppm ~ 0.02 重量% の範囲内であることがより好ましく、1 ppm ~ 0.01 重量% の範囲内であることがさらに好ましい。

ブロック共重合体 (b) の製造に際し、ウレタン化反応触媒は、官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤、有機ジイソシアネート化合物、あるいは高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物のうち 1 者または 2 者以上に含有させておくことができるが、高分子ポリオールに含有させておくことが好ましい。

また、ブロック共重合体 (b) の製造に際してウレタン化反応触媒を使用する場合、得られたブロック共重合体 (b) に対し、ウレタン化反応触媒失活剤を添加することが好ましい。ウレタン化反応触媒失活剤としては、例えば、ラウリルホスフェート、オレイルホスフェート、ステアリルホスフェート、ジラウリルホスフェート、ジオレイルホスフェート、ジステアリルホスフェート、トリス (2-エチルヘキシル) ホスフェート、ビス (オクタデシル) ペンタエリスリトールジホスフェート、フェニルホスホン酸ジエチル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチル等のリン系化合物；2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2- (2'-ヒドロキシ-3', 5'-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- [2-ヒドロキシ-3, 5-ビス (α , α -ジメチルベンジル) フェニル] -2H-ベンゾトリ

アゾール、4, 4'-オクチル-2, 2'-ビフェノール等のフェノール系化合物が挙げられるが、リン系化合物が好ましい。

ウレタン化反応触媒失活剤の使用量は、官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量、または高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物と官能基含有ブロック共重合体の合計重量に基づいて1 ppm~2重量%の範囲内であることが好ましく、5 ppm~0.2重量%の範囲内であることがより好ましく、10 ppm~0.1重量%の範囲内であることがさらに好ましい。

- 10 ブロック共重合体（b）の製造は、公知のポリウレタン形成反応技術を利用して行うことができ、プレポリマー法およびワンショット法のいずれの方法で行なってもよい。

- 15 ブロック共重合体（b）は、実質的に溶剤の不存在下に製造することが好ましく、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの熔融混練装置を用いた熔融混練によって製造することが好ましい。混練条件は、使用する原料の種類、装置の種類などに応じて適宜選択することができるが、一般に、180~260℃の温度で1~15分間程度行うとよい。

- 20 採用し得るポリウレタン形成反応の具体例としては、以下の〔1〕~〔6〕の方法を挙げることができる。

- 〔1〕官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオールおよび鎖伸長剤を混合して、例えば、40~100℃に加熱し、得られた混合物に、該混合物における活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1:0.9~1.3となる量で有機ジイソシアネート化合物を添加して
25 短時間攪拌した後、例えば、80~200℃に加熱する方法。

〔2〕多軸スクリー型押出機などの押出機に、高分子ポリオール、鎖

伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を連続的に供給して、例えば、
90～260℃に加熱し、反応系における活性水素原子とイソシアネート
基のモル比が好ましくは1：0.9～1.3となる量で官能基含有ブ
ロック共重合体を連続的に供給して、例えば、180～260℃で連続

5 溶解重合する方法。

〔3〕多軸スクリー型押出機などの押出機に、官能基含有ブロック共
重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合
物を、活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1：0.

9～1.3となる量で連続的に供給して、例えば、180～260℃で

10 連続溶解重合する方法。

〔4〕多軸スクリー型押出機などの押出機に、高分子ポリオール、鎖
伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を連続的に供給して、例えば、
90～260℃に加熱してポリウレタンを形成した後に、官能基含有ブ
ロック共重合体を混合して、例えば、180～260℃で連続溶解重合

15 する方法。

〔5〕多軸スクリー型押出機などの押出機に、官能基含有ブロック共
重合体およびポリウレタン（市販品等）を連続的に供給して、例えば、
180～260℃で反応させる方法。

〔6〕官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤およ
び有機ジイソシアネート化合物を、活性水素原子とイソシアネート基の
モル比が好ましくは1：0.9～1.3となる量で、有機溶媒中に加え
て有機溶媒中でウレタン化反応を行う方法。

上記の手法により、官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、
鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物、または高分子ポリオール、
鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物と官能基含有ブ
ロック共重合体を反応させて得られた重合体組成物（以下、ブロック共重

合体組成物と略称する)は、ブロック共重合体(b)以外に、未反応の高分子ポリオール、未反応の鎖伸長剤並びに未反応の有機ジイソシアネート化合物を含有することがある。これらの含有量は、反応に使用した原料の割合、反応温度等の反応条件によって変化する。

- 5 このようにして製造されるブロック共重合体(b)は、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物から形成されるポリウレタンを含有する場合がある。また、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを有し、かつ末端に官能基を有する付加重合系ブロック共重合体またはその水素添加物を含有する場合も
- 10 ある。さらには、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを有し、官能基を有しないブロック共重合体を含み得る。

- ブロック共重合体(b)は、例えば、ペレット等の形状とした上記のブロック共重合体組成物を、必要に応じて適当な大きさに粉碎した後、ジメチルホルムアミドなどのポリウレタンの良溶媒で処理して高分子ポリ
- 15 オール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネートから形成され、官能基含有ブロック共重合体とは反応しなかったポリウレタン(ブロック共重合体組成物中に存在している場合)を除去し、次いで、シクロヘキサンなどの官能基含有ブロック共重合体の良溶媒で処理して未反応の官能基含有ブロック共重合体および付加重合系ブロック(i)に相当する重合
- 20 体(ブロック共重合体組成物中に存在している場合)を抽出・除去し、残った固形物を乾燥することにより、取得することができる。

なお、本発明では、発明の趣旨を損なわない限り、上記のブロック共重合体組成物をそのまま、塩化ビニル系重合体組成物の製造に使用してもよい。

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、上記した塩化ビニル系重合体

(a) およびブロック共重合体 (b) の重量をそれぞれ W_a および W_b とするとき、これらの成分を

$$30/70 \leq W_a/W_b \leq 98/2 \quad (1)$$

となる割合で含有する。

- 5 塩化ビニル系重合体 (a) の割合が上記の式 (1) で示される範囲より少ない場合には、塩化ビニル系重合体組成物の非粘着性、力学的性能および成形加工性などの特性が損なわれる。一方、塩化ビニル系重合体 (a) の割合が上記の式 (1) で示される範囲より多い場合には、柔軟性が良好な塩化ビニル系重合体組成物を得ることが困難となる。また、
- 10 塩化ビニル系重合体組成物の成形加工性も損なわれる。

塩化ビニル系重合体 (a) とブロック共重合体 (b) の重量比は、

$$35/65 \leq W_a/W_b \leq 90/10 \quad \text{の範囲内であることが好ましく、}$$

- 15 $40/60 \leq W_a/W_b \leq 85/15$ の範囲内であることがより好ましい。

- 本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、熱可塑性ポリウレタン (c) を含有することができる。熱可塑性ポリウレタン (c) としては、ブロック共重合体 (b) の製造時に生成するポリウレタンに限定されるものではなく、上記した高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物から形成されるものであれば使用することができる。熱可塑性ポリウレタン (c) は、ブロック共重合体 (b) におけるポリウレタンブロック (ロ) と同様の構造を有していることが好ましい。熱可塑性ポリウレタン (c) における、有機ジイソシアネート化合物由来の窒素原子含有量は、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量に基づいて 1 ~ 6.5 重量% の範囲内であることが好ましく、1 ~ 6 重量% の範囲内であることがより好ましく、1.3
- 20
- 25

～5.5重量%の範囲内であることがさらに好ましく、1.6～5重量%の範囲内であることが特に好ましい。

また、熱可塑性ポリウレタン(c)の数平均分子量は200～300, 000の範囲内であることが好ましく、500～150, 000の範囲
5 内であることがより好ましく、1, 000～100, 000の範囲内であることがさらに好ましい。さらに、熱可塑性ポリウレタン(c)の硬度は、JIS A硬度で表現した場合、30～99の範囲内であることが好ましく、45～97の範囲内であることがより好ましく、60～95の範囲内であることがさらに好ましい。

10 熱可塑性ポリウレタン(c)の含有量は、ブロック共重合体(b)の100重量部に対して1000重量部以下であることが好ましく、0～500重量部であることがより好ましく、0～300重量部であることがさらに好ましい。

また、本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、芳香族ビニル化合物系
15 重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物(d)〔以下、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体(d)と略称する〕を含有することができる。芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体(d)としては、ブロック共重合体(b)の製造時に使用する官能基含有ブロック共重合体に由来するものに限定される
20 わけではなく、上記した芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物、他の共重合性単量体からなるものを使用することができる。芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体(d)は、ブロック共重合体(b)における付加重合系ブロック(i)と同様の構造を有していることが好ましい。

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体(d)において、芳香族ビニ
25 ル化合物から誘導される構造単位の含有量は、全構造単位に対して5～90重量%であることが好ましく、10～90重量%であることがより

好ましく、20～80重量%であることがさらに好ましい。また、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体(d)において、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックおよび共役ジエン系重合体ブロックの数平均分子量は特に制限されるものではないが、水素添加前の状態で、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックの数平均分子量が2,500～100,000の範囲内であり、共役ジエン系重合体ブロックの数平均分子量が10,000～250,000の範囲内であることが好ましい。芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体(d)の全体の数平均分子量は、水素添加前の状態で、15,000～500,000の範囲内であることが好ましく、20,000～400,000の範囲内であることがより好ましい。なお、上記の数平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)により標準ポリスチレン換算で測定した値である。

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体(d)において、共役ジエン系重合体ブロックは水素添加されていなくても、一部が水素添加されていても、または全部が水素添加されていてもよい。共役ジエン系重合体ブロックの水素添加率としては、耐熱性、耐候性および耐光性の観点から、50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましい。また、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体(d)における共役ジエン系重合体ブロックは、水素添加されていてもよいイソプレン重合体ブロック、水素添加されていてもよいブタジエン重合体ブロックおよび水素添加されていてもよいイソプレンとブタジエンの共重合体ブロックから選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックであることが好ましい。

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体(d)における芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとの結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらが組合わさった

結合形態のいずれであってもよいが、直鎖状の結合形態であることが好ましい。また、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）は、2個以上の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと1個以上の共役ジエン系重合体ブロックが直鎖状に結合したブロック共重合体の形態であることが好ましく、2個の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと1個の共役ジエン系重合体ブロックが直鎖状に結合したトリブロック共重合体の形態であることがより好ましい。

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）は、分子鎖の末端または分子鎖中に、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、メルカプト基などの官能基を有していてもよい。

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）は、230℃、2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレート（MFR）が100 g/10分以下であることが好ましく、50 g/10分以下であることがより好ましく、30 g/10分以下であることがさらに好ましい。なお、上記したメルトフローレート（MFR）は、ASTM D-1238に準拠して測定した値である。また、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）のJIS A硬度は、30～95の範囲内にあることが好ましく、40～90の範囲内にあることがより好ましく、50～85の範囲内にあることがさらに好ましい。上記したJIS A硬度は、JIS K-6253に準拠して測定した値である。

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）の含有量は、ブロック共重合体（b）の100重量部に対して500重量部以下であることが好ましく、0～300重量部であることがより好ましい。

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、エチレン- α -オレフィン共重合体（e）を含有することができる。エチレン- α -オレフィン共重合体（e）は、国際特許出願公開第94/06859号公報（WO 94

／06859)に記載されており、低温耐衝撃性を改良することを目的としてポリオレフィン類、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂に配合できることが知られている。本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、エチレン- α -オレフィン共重合体(e)を配合することにより、より柔軟性に優れた塩化ビニル系重合体組成物とすることができる。

エチレン- α -オレフィン共重合体(e)を構成する α -オレフィン単位としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-オクタデセン等の α -オレフィンから誘導される構造単位が挙げられる。エチレン- α -オレフィン共重合体(e)中の α -オレフィン単位は1種類であってもよいし、2種以上であってもよい。

柔軟性に優れた塩化ビニル系重合体組成物が得られることから、 α -オレフィン単位としては、炭素数が4以上の α -オレフィンから誘導される単位が好ましく、炭素数が6~12の α -オレフィンから誘導される構造単位がより好ましく、炭素数が6~10の α -オレフィンから誘導される構造単位がさらに好ましく、1-ヘキセンまたは1-オクテンから誘導される構造単位が特に好ましい。

エチレン- α -オレフィン共重合体(e)は、必要に応じて、非共役ジエンから誘導される構造単位を少量含有していてもよい。非共役ジエンから誘導される構造単位としては、例えば、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネンなどから誘導される構造単位が挙げられる。

エチレン- α -オレフィン共重合体(e)を構成するエチレン単位と α -オレフィン単位のモル比は、エチレン単位/ α -オレフィン単位＝

5 5 / 4 5 ~ 9 9 / 1 の範囲内であることが好ましい。エチレン単位の含有量が上記の範囲より少ない場合には、エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) の軟化温度が低くなり、これを使用して得られる塩化ビニル系重合体組成物は膠着し易くなる傾向がある。一方、エチレン単位の含有量が上記の範囲より多くなると、柔軟性に優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることが困難となる傾向がある。エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) を構成するエチレン単位と α -オレフィン単位のモル比は、エチレン単位 / α -オレフィン単位 = 7 5 / 2 5 ~ 9 5 / 5 の範囲内であることがより好ましく、8 0 / 2 0 ~ 9 5 / 5 の範囲内であることがさらに好ましい。

エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) は、1 9 0 °C、2 . 1 6 k g 荷重下で測定したメルトフローレート (M F R) が 0 . 1 ~ 1 0 0 g / 1 0 分 の範囲内にあることが好ましい。かかるメルトフローレート (M F R) を有するエチレン- α -オレフィン共重合体 (e) を使用することにより、非粘着性、柔軟性、力学的特性、成形加工性などの種々の特性がより優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) の、1 9 0 °C、2 . 1 6 k g 荷重下で測定したメルトフローレート (M F R) は、0 . 2 ~ 7 0 g / 1 0 分 の範囲内にあることがより好ましく、0 . 3 ~ 5 0 g / 1 0 分 の範囲内にあることがさらに好ましい。なお、本明細書でいうエチレン- α -オレフィン共重合体 (e) のメルトフローレート (M F R) は、A S T M D - 1 2 3 8 に準拠して測定した値である。

エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) のショアー A 硬度は、3 0 ~ 9 0 の範囲内にあることが好ましい。かかるショアー A 硬度を有するエチレン- α -オレフィン共重合体 (e) を使用することにより、非粘着性、柔軟性、力学的特性、成形加工性などの種々の特性がより優れた

塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) のショアーA硬度は、40～85の範囲内にあることがより好ましく、45～80の範囲内にあることがさらに好ましい。なお、本明細書でいうエチレン- α -オレフィン共重合体 (e) のショアーA硬度は、ASTM D-2240に準拠して測定した値である。

エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) の密度は、0.80～0.95 g/cm³の範囲内にあることが好ましい。かかる密度を有するエチレン- α -オレフィン共重合体 (e) を使用することにより、非粘着性、柔軟性、力学的特性、成形加工性などの種々の特性がより優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) の密度は、0.82～0.93 g/cm³の範囲内にあることがより好ましく、0.85～0.90 g/cm³の範囲内にあることがさらに好ましい。なお、本明細書でいう密度は、ASTM D-792に準拠して測定した値である。

エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) は、L形ローターを使用して100℃で測定したムーニー粘度が5～100 ML₁₊₄ (100℃)の範囲内にあることが好ましい。かかるムーニー粘度を有するエチレン- α -オレフィン共重合体 (e) を使用することにより、非粘着性、柔軟性、力学的特性、成形加工性などの種々の特性がより優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) のムーニー粘度は、10～70 ML₁₊₄ (100℃)の範囲内にあることがより好ましい。なお、本明細書でいうムーニー粘度は、ASTM D-1646に準拠して測定した値である。

エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) は、その重量をWeとするとき、塩化ビニル系重合体 (a) の重量Waおよびブロック共重合体 (b) の重量Wbとの間に以下の関係式 (2) および (3) を満足するような

割合で使用する事が好ましい。

$$1/100 \leq Wb / (Wa + We) \leq 100/100 \quad (2)$$

$$30/70 \leq Wa / We \leq 95/5 \quad (3)$$

上記の割合でエチレン- α -オレフィン共重合体(e)を使用すると
5 非粘着性、力学的性能、成形加工性、柔軟性等に優れた塩化ビニル系重合
体組成物を得ることができる。

エチレン- α -オレフィン共重合体(e)と塩化ビニル系重合体(a)
の重量比は、

40/60 $\leq$ Wa / We $\leq$ 90/10 の範囲内であることが好まし
10 く、

50/50 $\leq$ Wa / We $\leq$ 85/15 の範囲内であることがより好
ましい。

また、エチレン- α -オレフィン共重合体(e)とブロック共重合体
(b)の重量比は、塩化ビニル系重合体(a)も含めて、

15 2/100 $\leq$ Wb / (Wa + We) $\leq$ 60/100 の範囲内である
ことが好ましく、

3/100 $\leq$ Wb / (Wa + We) $\leq$ 40/100 の範囲内である
ことがより好ましく、

3/100 $\leq$ Wb / (Wa + We) $\leq$ 25/100 の範囲内である
20 ことがさらに好ましい。

また、本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、パラフィン系オイル(f)
を含有することができる。

本発明で使用するパラフィン系オイル(f)としては、パラフィン成
分(鎖状炭化水素)を60重量%以上含むものが使用されるが、パラフ
25 イン成分(鎖状炭化水素)を80重量%以上含むものが好ましい。パラ
フィン系オイル(f)は、その他の成分として、ベンゼン環やナフテン

環などの芳香族環を有する成分を含有していてもよい。

パラフィン系オイル (f) は、40℃で測定した動粘度が20～800センチストークス〔cSt (mm²/s)〕の範囲内にあることが好ましく、50～600センチストークス〔cSt (mm²/s)〕の範囲内
5 にあることがより好ましい。なお、上記したパラフィン系オイル (f) の動粘度は、JIS K-2283に準拠して測定した値である。

また、パラフィン系オイル (f) の流動点は、-40～0℃の範囲内にあることが好ましく、-30～0℃の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書でいうパラフィン系オイル (f) の流動点は、JIS
10 S K-2269に準拠して測定した値である。

パラフィン系オイル (f) の引火点は、200～400℃の範囲内にあることが好ましく、250～350℃の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書でいうパラフィン系オイル (f) の引火点は、JIS
I S K-2265に準拠して測定した値である。

15 本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、パラフィン系オイル (f) を配合することにより、柔軟性に優れた塩化ビニル系重合体組成物とすることができるが、上記した芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) と併用することにより、パラフィン系オイル (f) の移行性がない、柔軟性が非常に優れた組成物とすることができる。

20 パラフィン系オイル (f) は、単独で使用する場合、ブロック共重合体 (b) 100重量部に対して100重量部以下とすることが好ましい。

また、パラフィン系オイル (f) と芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) を併用する場合、パラフィン系オイル (f) の重量をW_f、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) の重量をW_dとするとき、
25 塩化ビニル系重合体 (a) の重量W_a、ブロック共重合体 (b) の重量W_bも含めて、以下の関係式 (4) ～ (6) を満足するような割合で使

用することが好ましい。

$$1/100 \leq W_b / (W_a + W_d + W_f) \leq 100/100 \quad (4)$$

$$25/75 \leq W_d / W_f \leq 95/5 \quad (5)$$

$$30/70 \leq W_a / (W_d + W_f) \leq 95/5 \quad (6)$$

- 5 上記の割合でパラフィン系オイル (f) と芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) を使用すると非粘着性、成形加工性に優れるとともに、柔軟性が非常に優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。

- 10 塩化ビニル系重合体 (a)、パラフィン系オイル (f) と芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) の重量比は、

$$40/60 \leq W_a / (W_d + W_f) \leq 90/10 \quad \text{の範囲内であることが好ましく、}$$

$$50/50 \leq W_a / (W_d + W_f) \leq 85/15 \quad \text{の範囲内であることがより好ましい。}$$

- 15 また、パラフィン系オイル (f) と芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) の重量比は、

$$30/70 \leq W_d / W_f \leq 85/15 \quad \text{の範囲内であることが好ましく、}$$

- 20 $35/65 \leq W_d / W_f \leq 75/25$ の範囲内であることがより好ましい。

さらに、塩化ビニル系重合体 (a)、ブロック共重合体 (b)、パラフィン系オイル (f) と芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) の重量比は、

- 25 $2/100 \leq W_b / (W_a + W_d + W_f) \leq 60/100$ の範囲内であることが好ましく、

$$3/100 \leq W_b / (W_a + W_d + W_f) \leq 40/100 \quad \text{の範囲内}$$

であることがより好ましく、

$3 / 100 \leq Wb / (Wa + Wb + Wf) \leq 25 / 100$ の範囲内
であることがさらに好ましい。

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、発明の効果を損なわない範囲
5 内で、必要に応じて、ブロック共重合体 (b) および芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) とは異なるスチレン系重合体 (g)、あるいはエチレン- α -オレフィン共重合体 (e) とは異なるオレフィン系重合体 (h) を含有していてもよい。

スチレン系重合体 (g) またはオレフィン系重合体 (h) の含有量は、
10 通常、塩化ビニル系重合体 (a) およびブロック共重合体 (b) の合計 100 重量部に対して、1 ~ 100 重量部の範囲内であることが好ましい。スチレン系重合体 (g) またはオレフィン系重合体 (h) を配合することにより、得られる塩化ビニル重合体組成物の非粘着性および成形加工性をより一層向上させることができる場合がある。

15 スチレン系重合体 (g) としては、スチレン系単量体に由来する構造単位を 10 重量%以上含有する重合体が好ましく用いられ、スチレン系単量体に由来する構造単位を 50 重量%以上含有する重合体がより好ましく用いられる。スチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレンなどが挙げられる。スチレン系重合体 (g) は、かかるスチレン系単量体の 1 種または 2 種以上に由来する構造単位を有している。

また、スチレン系重合体 (g) は、上記したスチレン系単量体に由来する構造単位とともに、他のビニル系単量体に由来する構造単位を有していてもよい。他のビニル系単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；アクリル酸または
25 メタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、i-ブチル、

ヘキシル、2-エチルヘキシル、ドデシル、オクタデシル等の炭素数1～18のアルキルエステル；アクリル酸またはメタクリル酸のエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等のジオールエステル；酢酸やプロピオン酸等の炭素数1～6のカルボン酸のビニルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；
5 無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸の無水物；アクリルアミド、メタクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-
10 置換マレイミド類；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンなどが挙げられる。スチレン系重合体（g）は、これら他のビニル系単量体の1種または2種以上に由来する構造単位を有していてもよい。

また、オレフィン系重合体（h）としては、エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィンの単独重合体、前記したオレフィンの2種以上
15 からなるオレフィン共重合体、または前記したオレフィンの1種または2種以上と上記した他のビニル系単量体の1種または2種以上との共重合体などが上げられる。オレフィン系重合体（h）の具体例としては、
低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリ
プロピレン、ポリブチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン
20 -アクリル酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、プロピレン-アクリル酸共重合体、プロピレン-無水マレイン酸共重合体、イソ
ブチレン-無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。オレフィン系重合体（h）として、前記したオレフィン単独重合体およびオレフィン共
重合体の1種または2種以上を使用することができる。

25 なお、所望により、スチレン系重合体（g）およびオレフィン系重合体（h）を併用することも可能である。

また、本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、本発明の効果を損なわない範囲内で必要に応じて、熱硬化性ポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂；ポリ塩化ビニリデン樹脂；ポリカーボネート樹脂；アクリル樹脂；ポリオキシメチレン樹脂等の樹脂を含有していてもよい。

さらに、本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、必要に応じ、塩化ビニル系重合体（a）用の安定剤として使用されているステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸鉛等の金属石けん；二塩基性硫酸塩、二塩基性ステアリン酸鉛、水酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム等の無機安定剤；滑剤、顔料、耐衝撃改良剤、加工助剤、結晶核剤、補強剤、着色剤、難燃剤、耐候性改良剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐加水分解性向上剤、防かび剤、抗菌剤、光安定剤、耐電防止剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、離型剤、発泡剤、香料などの各種添加剤；ガラス繊維、ポリエステル繊維等の各種繊維；タルク、シリカ、木粉等の充填剤；各種カップリング剤などの任意成分を必要に応じて配合することができる。

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、上記した構成成分を均一に混合し得る方法であればいずれの方法で製造してもよいが、熔融混練法が簡便であり好ましい。

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、例えば、各構成成分を、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの熔融混練装置を用いて、通常、120～220℃の温度で約30秒～5分間程度熔融混練することによって製造することができる。熔融混練に際し、各構成成分の配合順序には特に制限はない。

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、例えば、以下のようにして製造することができる。

〔I〕塩化ビニル系重合体（a）およびブロック共重合体（b）を含有する組成物の製造

（I-1） 塩化ビニル系重合体（a）およびブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕を同時に溶融混練装置に供給して混練する。

（I-2） ブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕を溶融混練によって製造しているところに塩化ビニル系重合体（a）を添加し、溶融混練する。

（I-3） ブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕の製造を、塩化ビニル系重合体（a）の存在下に行なう。

〔II〕塩化ビニル系重合体（a）、ブロック共重合体（b）およびエチレン- α -オレフィン共重合体（e）を含有する組成物の製造

（II-1） 塩化ビニル系重合体（a）、エチレン- α -オレフィン共重合体（e）およびブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕を同時に溶融混練装置に供給して混練する。

（II-2） エチレン- α -オレフィン共重合体（e）とブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕を溶融混練して組成物を調製し、次いで得られた組成物と塩化ビニル系重合体（a）を溶融混練する。

（II-3） ブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕の製造を、塩化ビニル系重合体（a）およびエチレン- α -オレフィン共重合体（e）の存在下に行なう。

（II-4） ブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕の製造を、エチレン- α -オレフィン共重合体（e）の存在下に行ない、得られた組成物と塩化ビニル系重合体（a）を溶融混練する。

〔3〕塩化ビニル系重合体（a）、ブロック共重合体（b）、パラフィン

系オイル（f）および芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）を含有する組成物の製造

（III-1） 塩化ビニル系重合体（a）、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）、パラフィン系オイル（f）およびブロック共重合体（b）

- 5 〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕を同時に熔融混練装置に供給して混練する。

（III-2） 芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）、パラフィン系オイル（f）およびブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕を熔融混練して組成物を調製し、得られた組成物と

- 10 塩化ビニル系重合体（a）を熔融混練する。

（III-3） ブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕の製造を芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）の存在下に行い、得られた組成物に対し、パラフィン系オイル（f）を配合し、次いで塩化ビニル系重合体（a）を熔融混練する。

- 15 （III-4） 塩化ビニル系重合体（a）、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）およびブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕を熔融混練して組成物を調製し、得られた組成物にパラフィン系オイル（f）を配合する。

- 20 （III-5） ブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕の製造を塩化ビニル系重合体（a）および芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）の存在下に行ない、得られた組成物にパラフィン系オイル（f）を配合する。

- 25 （III-6） 塩化ビニル系重合体（a）、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体（d）およびパラフィン系オイル（f）を熔融混練して組成物を調製し、得られた組成物とブロック共重合体（b）〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕を熔融混練する。

(III-7) 塩化ビニル系重合体 (a) およびブロック共重合体 (b) [あるいは上記のブロック共重合体組成物] を熔融混練して組成物を調製し、得られた組成物に芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) とパラフィン系オイル (f) を供給して熔融混練する。

- 5 (III-8) ブロック共重合体 (b) [あるいは上記のブロック共重合体組成物] の製造を塩化ビニル系重合体 (a) の存在下に行ない、得られた組成物に芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) とパラフィン系オイル (f) を供給して熔融混練する。

- 10 (III-9) 塩化ビニル系重合体 (a) および芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) を熔融混練して組成物を調製し、得られた組成物にパラフィン系オイル (f) とブロック共重合体 (b) [あるいは上記のブロック共重合体組成物] を供給して熔融混練する。

- 15 (III-10) パラフィン系オイル (f) をブロック共重合体 (b) [あるいは上記のブロック共重合体組成物] に配合して組成物を調製し、得られた組成物に塩化ビニル系重合体 (a) と芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) を供給して熔融混練する。

- 20 (III-11) 芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) にパラフィン系オイル (f) を配合して組成物を調製し、得られた組成物に塩化ビニル系重合体 (a) とブロック共重合体 (b) [あるいは上記のブロック共重合体組成物] を供給して熔融混練する。

- 25 (III-12) 塩化ビニル系重合体 (a) およびブロック共重合体 (b) [あるいは上記のブロック共重合体組成物] を含有する組成物と芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) およびパラフィン系オイル (f) を含有する組成物をそれぞれ調製し、この2種類の組成物を熔融混練する。

- (III-13) 塩化ビニル系重合体 (a) および芳香族ビニル化合物系

ブロック共重合体 (d) を含有する組成物とブロック共重合体 (b) [あるいは上記のブロック共重合体組成物] およびパラフィン系オイル (f) を含有する組成物をそれぞれ調製し、この2種類の組成物を熔融混練する。

5

熱可塑性ポリウレタン (c)、スチレン系重合体 (g)、オレフィン系重合体 (h)、さらには上記の任意成分は、上記した塩化ビニル系重合体組成物の調整時、または調整後のいずれの段階で配合してもよい。塩化ビニル系重合体組成物の調整時に配合する場合、熱可塑性ポリウレタン (c)、スチレン系重合体 (g)、オレフィン系重合体 (h)、あるいは上記の任意成分は、塩化ビニル系重合体 (a)、ブロック共重合体 (b) [あるいは上記のブロック共重合体組成物]、エチレン- α -オレフィン共重合体 (e)、パラフィン系オイル (f) および芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d) とは別個に熔融混練装置に供給して混練してもよいし、上記した塩化ビニル系重合体 (a)、ブロック共重合体 (b) [あるいは上記のブロック共重合体組成物]、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (d)、エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) およびパラフィン系オイル (f) の少なくとも1種に含有させた上で熔融混練装置に供給して混練してもよいが、ブロック共重合体 (b) [あるいは上記のブロック共重合体組成物] に含有させた上で熔融混練装置に供給して混練することが好ましい。

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、熔融成形、加熱加工が可能であり、押出成形、射出成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形などの任意の成形方法によって種々の成形品を円滑に製造することができる。本発明の塩化ビニル系重合体組成物を使用すると、非粘

25

着性、柔軟性、力学的性能などの各種の特性に優れた成形品を得ることができる。

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、上記の特性を活かして、例えば、レインコート、洋傘、雨ズボン、雨靴、帽子等の各種家庭用品；各種キーボード；ラミネート品；各種容器用のフィルムやシート；ビニールハウスなどの農業用品；ハンドバック、札入れ、文房具等のシート加工用品；サンダルバンド、スリッパ等の履き物用品；ベルト類；壁装材、クッションフロアー等の室内装飾用品；人形、浮き袋などの玩具；車両用、家具用、鞆用、衣料用などのレザー製品；電線被覆材；ガス管、ホース、チューブ等の押出製品；ハンドル等の自動車部品；機械部品；時計バンド；パッキング材等の各種用途に使用することができる。

さらに、本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、前記した特性と併せて、各種素材に対して高い溶融接着性を有し、各種の他の材料（例えば、合成樹脂、ゴム、金属、木材、セラミック、紙、布帛など）と溶融下に強固に接着することができるので、これら他の材料からなる部材との複合成形体の製造に特に有効に使用することができる。

上記の他の材料としては、本発明の塩化ビニル系重合体組成物以外の各種熱可塑性樹脂またはその組成物（合成樹脂）、熱硬化性樹脂、紙、布帛、金属、木材、セラミックスなどを挙げるることができる。

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、他の材料の中でも、特に極性を有する材料との溶融接着性に優れている。極性を有する他の材料の具体例としては、ポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂；ポリ塩化ビニリデン系樹脂；ポリ塩化ビニル系樹脂；塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体；エポキシ樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリフェニレンスルフィド樹脂；（メタ）アクリル樹脂；ポリオキシメチレン樹脂；ポリスルホン樹脂；エチレン－酢酸ビニル共重合体のケン化物；芳香族

ビニル化合物とシアン化ビニル化合物の共重合体などの樹脂またはそれらを含む組成物（合成樹脂類）；ブタジエン-アクリロニトリルゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、アクリロニトリルゴムなどの各種合成ゴム；鉄、アルミニウム、銅などの各種金属類などが挙げられる。

複合成形体は、フィルム、シート等の積層体が代表的なものであるが、チューブ、異形品、その他の任意の立体形状をとり得る。

本発明の塩化ビニル系重合体組成物を使用して得られる積層体では、層の数、各層の厚さ、形状、構造などには特に制限はなく、積層体の用途などに応じて適宜調整することができる。

何ら限定されるものではないが、本発明の塩化ビニル系重合体組成物を使用して得られる積層体としては、例えば、本発明の塩化ビニル系重合体組成物よりなる1つの層と他の材料よりなる1つの層が積層した2層構造体、他の材料よりなる2つの表面層（表裏面層）の間に本発明の塩化ビニル系重合体組成物よりなる層が中間層として存在する3層構造体、他の材料よりなる1つの層の表裏面に本発明の塩化ビニル系重合体組成物よりなる層が積層した3層構造体、本発明の塩化ビニル系重合体組成物よりなる層と他の1種または2種以上の材料よりなる層が交互に4層以上に積層した多層構造体などを挙げるることができる。

そして、積層体が他の材料からなる層を2つ以上有する場合は、それぞれの層を構成する他の材料は同じであってもよいし、互いに異なってもよい。また、積層体が本発明の塩化ビニル系重合体組成物よりなる層を2つ以上有する場合は、それぞれの層を構成する塩化ビニル系重合体組成物は同じであってもよいし、互いに異なってもよい。

複合成形体の製造方法は、溶融接着により複合成形体を製造する方法であればいずれの方法であってもよいが、例えば、インサート射出成形

法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法、インジェクションプレス成形法等の射出成形方法；T-ダイラミネート成形法、共押出成形法、押出被覆法、異型押出法等の押出成形方法；ブロー成形方法；カレンダー成形方法；プレス成形方法；熔融注型方法などの熔融を伴う成形方法が挙げられる。

上記の成形方法のうち、インサート射出成形法によって複合成形体を製造する場合、予め所定の形状および寸法に成形しておいた他の材料を金型内に配置（インサート）しておき、そこに本発明の塩化ビニル系重合体組成物を射出成形して、本発明の塩化ビニル系重合体組成物よりなる部材と他の材料よりなる部材を有する複合成形体を製造する方法が一般的に採用される。この場合に、金型内に配置（インサート）しておく他の材料の成形方法は特に制限されない。配置（インサート）しておく他の材料が合成樹脂やゴムからなる材料である場合には、例えば、射出成形、押出成形、プレス成形、注型などの各種の成形方法を利用することができる。また、配置（インサート）しておく他の材料が金属からなる材料である場合には、例えば、金属製品を製造する従来汎用の方法（ casting、圧延、切断、工作加工、研削加工など）を利用することができる。

また、上記した二色射出成形法によって複合成形体を製造する場合、二台以上の射出装置を用いて、金型内に他の材料を射出成形した後に、金型の回転や移動などによって金型キャビティを交換し、最初の射出成形によって成形した他の材料からなる部材と第2の金型壁との間に形成された空隙部に本発明の塩化ビニル系重合体組成物を射出成形して複合成形体を製造する方法が一般的に採用される。

上記したコアバック射出成形法によって複合成形体を製造する場合、1台の射出成形機と1個の金型を用いて、金型内に他の材料を最初に射出成形して成形品（部材）を形成した後、その金型のキャビティを拡

大させ、そこに本発明の塩化ビニル系重合体組成物を射出成形して複合成形体を製造する方法が一般的に採用される。

また、前記した射出成形方法において、材料の射出順序を逆にして、金型に最初に本発明の塩化ビニル系重合体組成物を射出して第1の成形品（部材）を作り、次いで他の材料（熱可塑性樹脂など）を射出成形して複合成形体を製造してもよい。

上記した押出成形方法によって複合成形体を製造する場合、内側と外側、上側と下側、または左側と右側とに2つ以上に分割された金型（押出ダイ部など）を通じて、本発明の塩化ビニル系重合体組成物と他の材料（熱可塑性樹脂など）を同時に熔融押出して接合させる方法などが採用できる。また、他の材料が熱可塑性の材料でない場合は、他の材料の上部や周囲に、本発明の塩化ビニル系重合体組成物を熔融下に押出被覆することによって複合成形体を製造することができる。

さらに、例えば、カレンダー成形方法によって複合成形体を製造する場合、熔融可塑化状態にあるか、または固形状態にある他の材料の上に、本発明の塩化ビニル系重合体組成物を熔融下にカレンダー加工して被覆させることにより、目的とする複合成形体を製造することができる。

さらに、例えば、プレス成形方法によって複合成形体を製造する場合、他の材料の配置下に本発明の塩化ビニル系重合体組成物を用いて熔融プレスを行うことによって複合成形体を製造することができる。

本発明の塩化ビニル系重合体組成物を使用して得られる複合成形体は、複合成形体を構成している塩化ビニル系重合体組成物からなる部材の性質、更には他の材料からなる部材の材質や性質などに応じて、各種工業製品や部品などの種々の用途に使用することができる。その具体例としては、例えば、インストルメントパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップ、ハンドル、

エアバックカバー等の自動車用内装部品；モール、バンパー等の自動車外装部品；掃除機バンパー、冷蔵庫戸当たり、カメラグリップ、電動工具グリップ、リモコンスイッチ、OA機器の各種キートップ等の家電部品；水中眼鏡等のスポーツ用品；各種カバー；密閉性、防音性、防振性
5 などを目的とした各種パッキン付き工業部品；カールコード電線被覆；食品用、医療用、農業用包装用等の各種フィルム；戸当たり、窓枠材、壁紙、化粧板等の建材；ベルト、ホース、チューブ、マット、シート、消音ギア等の電気・電子部品；各種継ぎ手；バルブ部品などに使用することができる。

10

実 施 例

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よって何ら限定されるものではない。

なお、実施例および比較例において、塩化ビニル系重合体組成物から
15 得られた成形品の硬度、非粘着性、屈曲性および力学的性能（降伏点強さ、降伏点伸び）、並びに塩化ビニル系重合体組成物から得られた積層体における接着強度は、以下の方法により測定または評価した。

（１）硬度

実施例または比較例で得られた塩化ビニル系重合体組成物を、プレス
20 成形機〔神藤金属工業所（株）社製、「圧縮成形機AYS-10」（商品名）〕を使用して、150℃で2分間熔融させた後、150℃、50kgf荷重の条件下に30秒間保持して、厚さ約2mmの成形品（試験片）を製造した。

得られた成形品（試験片）を2枚重ね合わせたものを用い、JIS K
25 -6301に準じて、成形品（試験片）のショアA硬度を測定した。

（２）非粘着性

上記（１）で製造した成形品（試験片）の５０枚を、離型紙を用いずに１つに重ねて室温で１週間放置した後、１枚ずつ手で取ったときの成形品間の粘着度合いを観察し、下記の判定基準で非粘着性を評価した。

非粘着性の判定基準

- ５ ○：何ら粘着（膠着）が生じておらず、容易にかつ円滑に取出しが可能。

△：粘着（膠着）が生じているが、力を加えれば取出しが可能。

×：粘着（膠着）が大きく、力を加えても取出しが不可能。

（３）屈曲性

- １０ 上記（１）で製造した成形品（試験片）を２５℃で２日間放置した後、１８０度折り曲げて、その折り曲げ部分を肉眼で観察し、そのときの状態を下記の判定基準に従って評価した。なお、白化現象は、界面剥離が生じていることに対応している。

屈曲性の判定基準

- １５ ◎：変化がなく、屈曲性が良好。
○：屈曲部に若干白化現象が見られる。
×：屈曲部にかなりの白化現象が見られる。

（４）力学的性能（降伏点強さおよび降伏点伸び）

- ２０ 上記（１）で製造した成形品（試験片）を２５℃で２日間放置した後、ダンベル３号形に打ち抜き、ＪＩＳ Ｋ－７３１１に準じて、島津製作所（株）社製、「オートグラフ測定装置 ＩＳ－５００Ｄ」（商品名）を使用して、室温下、引張速度３００ｍｍ／分で降伏点強さおよび降伏点伸びを測定した。

（５）積層体における接着強度

- ２５ 実施例または比較例で得られた塩化ビニル系重合体組成物を下記に示す硬質ポリ塩化ビニル系樹脂組成物（ＰＶＣ－Ｃ）の成形品（厚さ：２

mm) と重ね合わせた状態で、プレス成形機〔神藤金属工業所(株) 社製、「圧縮成形機 A Y S - 1 0」(商品名)〕を使用して、170℃で2分間熔融させた後、170℃、50kgf 荷重の条件下に30秒間圧着して、積層体を製造した。

- 5 上記で得られた積層体から試験片(サイズ: 1cm×8cm)を切り出し、実施例または比較例で得られた塩化ビニル系重合体組成物からなる層と硬質ポリ塩化ビニル系樹脂組成物からなる層との界面接着強度を、島津製作所(株) 社製、「オートグラフ測定装置 I S - 5 0 0 D」(商品名)を使用して、室温下、引張速度300mm/分の条件で180度剥離試験により求めた。

なお、2層間の界面接着強度を測定する際に、層間の接着が極めて強固であり、各層の剥離ができず、そのため接着強度の測定が行えない場合には、「剥離不能」と評価した。また、上記の層間の接着が非常に弱く、手で容易に剥離できる場合は、「剥離」と評価した。

15 (6) 非移行性

- 上記(1)で製造した成形品(試験片)を硬質ポリ塩化ビニル系樹脂組成物の成形品(厚さ: 2mm)と重ね合わせた状態で、70℃、0.5kgf 荷重の条件下に24時間放置した。両者を分離した後、硬質ポリ塩化ビニル系樹脂組成物の成形品表面への移行物の有無を目視により
20 観察した。移行の痕跡がないものを「○」と評価し、移行の痕跡があるものを「×」と評価した。

実施例および比較例で使用した重合体および化合物に関する略号を以下に示す。

25 〔塩化ビニル系重合体〕

PVC: 重合度1000のポリ塩化ビニル〔信越化学工業(株) 製、

TK1000 (商品名)]

〔硬質ポリ塩化ビニル系樹脂組成物〕

- PVC-C: 重合度1000のポリ塩化ビニル100重量部、メタクリル酸メチル-ブタジエーン-スチレン共重合体〔MBS樹脂、三菱レイ
5 ヨン(株)社製「メタブレンC-303A」(商品名)]15部、有機スズ系安定剤〔共同薬品(株)社製、「KS-1000」(商品名)]2部および滑剤〔クラリアントジャパン(株)社製、「ワックスOP」(商品名)]1.5部からなる硬質ポリ塩化ビニル系樹脂組成物。

〔エチレン- α -オレフィン共重合体〕

- 10 POE-A: エチレン-1-オクテン共重合体〔デュポンドウエラストマー(株)社製、「ENGAGE EG8200」(商品名);エチレン単位/1-オクテン単位=92/8(モル比)、メルトフローレート(MFR;190℃、2.16kg荷重):4.2g/10分、ショアーA硬度:75、密度:0.870g/cm³、ムーニー粘度:12.1ML₁
15 +₄(100℃)]

- POE-B: エチレン-1-オクテン共重合体〔デュポンドウエラストマー(株)社製、「ENGAGE EG8842」(商品名)、エチレン単位/1-オクテン単位=83/17(モル比)、メルトフローレート(MFR;190℃、2.16kg荷重):1.0g/10分、ショアーA硬
20 度:51、密度:0.857g/cm³、ムーニー粘度:37.2ML₁
+₄(100℃)]

- POE-C: エチレン-1-オクテン共重合体〔デュポンドウエラストマー(株)社製、「ENGAGE EG8100」(商品名)、エチレン単位/1-オクテン単位=93/7(モル比)、メルトフローレート(M
25 FR;190℃、2.16kg荷重):1.0g/10分、ショアーA硬度:75、密度:0.870g/cm³、ムーニー粘度:35.6ML₁

+₄ (100℃)]

〔官能基含有ブロック共重合体〕

F-SEEPS:

- ポリスチレンブロッカーポリ（イソプレン／ブタジエン）ブロッカー
- 5 ポリスチレンブロック型の構造を有し、分子の片末端に水酸基を有する
トリブロック共重合体の水素添加物〔数平均分子量：50,000、ス
チレン含有量：30%、ポリ（イソプレン／ブタジエン）ブロックにお
ける水素添加率：98%、イソプレンとブタジエンの比率：50／50
（モル比）、ポリ（イソプレン／ブタジエン）ブロックにおける1, 2-
- 10 結合および3, 4-結合の合計量：8モル%、1分子当たりの平均水酸
基数：0.9個；特開平10-139963号公報の参考例1に記載さ
れた方法に準じ、スチレン、イソプレンおよびブタジエンを原料として
製造した。〕

- F-SEEPSは、分子の片末端に水酸基を有するブロック共重合体
- 15 [SEEPS-OH〔ポリスチレンブロッカーポリ（イソプレン／ブタ
ジエン）ブロッカーポリスチレンブロック型の構造を有するトリブロッ
ク共重合体の水素添加物、数平均分子量：50,000、スチレン含有
量：30%、ポリ（イソプレン／ブタジエン）ブロックにおける水素添
加率：98%、イソプレンとブタジエンの比率：50／50（モル比）、
- 20 ポリ（イソプレン／ブタジエン）ブロックにおける1, 2-結合および
3, 4-結合の合計量：8モル%〕と分子内に水酸基を有しないブロッ
ク共重合体 [SEEPS-1〔ポリスチレンブロッカーポリ（イソプレ
ン／ブタジエン）ブロッカーポリスチレンブロック型の構造を有するト
リブロック共重合体の水素添加物、数平均分子量：50,000、スチ
- 25 レン含有量：30%、ポリ（イソプレン／ブタジエン）ブロックにおけ
る水素添加率：98%、イソプレンとブタジエンの比率：50／50（モ

ル比)、ポリ(イソプレン/ブタジエン)ブロックにおける1, 2-結合および3, 4-結合の合計量: 8モル%]]を含有する[SEEPS-OH/SEEPS-1=9/1(モル比)]。

F-HVSI S:

- 5 ポリスチレンブロック-ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロックからなり、水酸基を末端に有するトリブロック共重合体の水素添加物[1分子当たりの平均官能基数: 0.8、スチレン含有量: 25重量%、数平均分子量: 80,000、ポリイソプレンブロックにおける水素添加率: 85%、ポリイソプレンブロックにおける1, 4-結合量: 45
- 10 モル%、1, 2-結合および3, 4-結合の合計量: 55モル%、メルトフローレート(230℃、2.16kg荷重): 6g/10分]

- F-HVSI Sは、分子の片末端に水酸基を有するブロック共重合体[HVSI S-OH(ポリスチレンブロック-ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有するトリブロック共重合体の水素
- 15 添加物、数平均分子量: 80,000、スチレン含有量: 25重量%、ポリイソプレンブロックにおける水素添加率: 85%、ポリイソプレンブロックにおける1, 4-結合量: 45モル%、1, 2-結合および3, 4-結合の合計量: 55モル%)]と分子内に水酸基を有しないブロック共重合体[HVSI S(ポリスチレンブロック-ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有するトリブロック共重合体の水
- 20 素添加物、数平均分子量: 80,000、スチレン含有量: 25重量%、ポリイソプレンブロックにおける水素添加率: 85%、ポリイソプレンブロックにおける1, 4-結合量: 45モル%、1, 2-結合および3, 4-結合の合計量: 55モル%)]を含有する[HVSI S-OH/HV
- 25 SI S=8/2(モル比)]。

F-HVSI Sは、特開平7-118492号公報の参考例2に記載

された方法に準じ、スチレンおよびイソプレンを、テトラメチルエチレンジアミンが存在するシクロヘキサン中で *sec*-ブチルリチウムを用いて重合し、エチレンオキサイドを添加することにより分子鎖の末端に水酸基を有する重合体を製造し、該重合体をチーグラール系触媒を用いて

5 水素添加することによって製造した

〔芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体〕

SEPS : ポリスチレンブロック-ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有するトリブロック共重合体の水素添加物
〔(株)クラレ製、「セプトン2002」(商品名)〕

- 10 SEEPS-2 : ポリスチレンブロック-ポリ(イソプレン/ブタジエン)ブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有するトリブロック共重合体の水素添加物〔(株)クラレ製、「セプトン4033」(商品名)〕
〔パラフィン系オイル〕

- PL : パラフィン系プロセスオイル〔出光興産(株)社製、「ダイアナプロセスオイルPW-380」(商品名)、動粘度: 381.6 cSt (40℃)、流動点: -15℃、引火点: 300℃〕
〔熱可塑性ポリウレタン〕

- TPU : 3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸からなるポリエステルジオール(数平均分子量: 3500)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび1, 4-ブタンジオールから構成されるポリウレタン(窒素原子含有率: 1.9重量%; 特開昭47-34494号公報の実施例2に記載された方法に準拠して製造した。)

〔高分子ポリオール〕

- POH-1 : 3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸を反応させて製造した、1分子当たりの水酸基数が2.00で、数平均分子量が3,500であるポリエステルジオール〔株式会社クラレ製、「クラ

レポリオール P-3500」(商品名)]。

〔鎖伸長剤〕

BD : 1, 4-ブタンジオール

〔有機ジイソシアネート化合物〕

5 MDI : 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

〔ウレタン化反応触媒〕

CAT : ジブチルスズジアセテート

また、ブロック共重合体 (b) として、以下の参考例で得られたもの

10 (PU/SEEPS) を使用した。

参考例 1

上記の TPU の 100 重量部と F-SEEPS の 100 重量部を予備混合し、得られた混合物を同軸方向に回転する二軸スクリュウ型押出機

〔30 mm ϕ 、L/D = 36 ; プラスチック工業研究所製、「BT-30」

15 (商品名)] を用いて、シリンダー温度 220℃ およびスクリュウ回転数

150 rpm の条件下に熔融混練し、得られた反応混合物 (熔融物) を

ストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、

ペレットを得た。得られたペレットを 80℃ で 4 時間除湿乾燥すること

によりブロック共重合体組成物 A (PU-SEEPS Compound A) を得た。

20 ブロック共重合体組成物 A (PU-SEEPS Compound A) から、ジメ

チルホルムアミドを用いて組成物中のポリウレタンを抽出除去し、次い

でシクロヘキサンを用いて未反応の SEEPS-OH と SEEPS-1

を抽出除去し、残留した固形物を乾燥することによりブロック共重合体

を得た。¹H-NMR で分析した結果、得られたブロック共重合体は、

25 ポリスチレンブロック-水素添加ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロ

ック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重

合系ブロック (イ)) とポリ (3-メチル-1, 5-ペンタンジオールアジペート) 単位、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および1, 4-ブタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック (ロ)〕からなるブロック共重合体であることが
5 分かった (以下、このブロック共重合体をPU/SEEPSと略記する)。

ジメチルホルムアミドを用いて抽出されたポリウレタンおよびシクロヘキサンを用いて抽出された未反応のSEEPS-OHとSEEPS-1の重量は、PU/SEEPSを100重量部としたとき、ポリウレタンは82.5重量部であり、SEEPS-OHは55重量部、SEEPS-1は12.5重量部であった。
10

なお、PU/SEEPSにおける付加重合系ブロック (イ) は、SEEPS-1と同様の構造を有していた。

実施例 1

15 PU/SEEPSを小型混練機〔東洋精機製作所 (株) 社製、「ラボプラストミル20R200」(商品名)〕に供給して、窒素雰囲気下、140℃で熔融させた後、PVCを表1に示す割合で添加し、窒素雰囲気下、140℃、攪拌機の回転数40rpmの条件下で5分間熔融混練して、塩化ビニル系重合体組成物を製造した。

20 得られた塩化ビニル系重合体組成物を用いて、上記した方法で成形品 (試験片) および積層体を製造し、各種物性並びに積層体における接着強度を上記した方法で測定した。結果を表1に示す。

比較例 1 および 2

25 下記の表1に示した配合割合に従って、F-SEEPSまたはSEEPSを小型混練機〔東洋精機製作所 (株) 社製、「ラボプラストミル20R

200」(商品名))に供給して、窒素雰囲気下、140℃で熔融させた後、PVCを表1に示す割合で添加し、窒素雰囲気下、140℃、攪拌機の回転数40rpmの条件下で5分間熔融混練して、塩化ビニル系重合体組成物を製造した。

- 5 得られた塩化ビニル系重合体組成物を用いて、上記した方法で成形品(試験片)および積層体を製造し、各種物性並びに積層体における接着強度を上記した方法で測定した。結果を表1に示す。

実施例 2

- 10 参考例1で得られたブロック共重合体組成物A(PU-SEEPS Compound A)を小型混練機〔東洋精機製作所(株)社製、「ラボプラストミル20R200」(商品名))に供給して、窒素雰囲気下、140℃で熔融させた後、PVCを表1に示す割合で添加し、窒素雰囲気下、140℃、攪拌機の回転数40rpmの条件下で5分間熔融混練して、塩
- 15 化ビニル系重合体組成物を製造した。

得られた塩化ビニル系重合体組成物を用いて、上記した方法で成形品(試験片)および積層体を製造し、各種物性並びに積層体における接着強度を上記した方法で測定した。結果を表1に示す。

表 1

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
組 成 (重量部)				
P V C	6 0	5 0	5 0	5 0
P U / S E E P S	4 0			
PU-SEEPS Compound A		5 0		
F - S E E P S			5 0	
S E P S				5 0
成形品の物性				
硬度 (ショア A)	9 4	9 3	9 3	9 4
非粘着性	○	○	○	○
屈曲性	◎	◎	○	○
力学的性能				
降伏点強さ (kgf/cm ²)	1 5 0 ¹⁾	1 2 5 ¹⁾	7 0	6 4
降伏点伸び (%)	1 5 0 ¹⁾	1 5 0 ¹⁾	6 7	7 0
非移行性	○	○	○	○
積層構造体における接着強度				
接着強度 (kgf/cm)	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能

注：

1) 降伏点に到達する以前に試験片が破断したため、

破断時の強度 (破断強度) および伸び (破断伸び) を示す。

実施例 3 ～ 5

下記の表 2 に示した配合割合に従って、P O E - A または P O E - B と P U / S E E P S を予備混合し、得られた混合物を小型混練機〔東洋精機製作所（株）社製、「ラボプラストミル 2 0 R 2 0 0」（商品名）〕に供給して、窒素雰囲気下、1 4 0 ℃で熔融させた後、P V C を表 2 に示す割合で添加し、窒素雰囲気下、1 4 0 ℃、攪拌機の回転数 4 0 r p m の条件下で 5 分間熔融混練して、塩化ビニル系重合体組成物を製造した。

得られた塩化ビニル系重合体組成物を用いて、上記した方法で成形品（試験片）および積層体を製造し、各種物性並びに積層体における接着強度を上記した方法で測定した。結果を表 2 に示す。

比較例 3 および 4

P O E - A または P O E - B を小型混練機〔東洋精機製作所（株）社製、「ラボプラストミル 2 0 R 2 0 0」（商品名）〕に供給して、窒素雰囲気下、1 4 0 ℃で熔融させた後、P V C を表 2 に示す割合で添加し、窒素雰囲気下、1 4 0 ℃、攪拌機の回転数 4 0 r p m の条件下で 5 分間熔融混練して、塩化ビニル系重合体組成物を製造した。

得られた塩化ビニル系重合体組成物を用いて、上記した方法で成形品（試験片）および積層体を製造し、各種物性並びに積層体における接着強度を上記した方法で測定した。結果を表 2 に示す。

実施例 6 および 7

参考例 1 で得られたブロック共重合体組成物 A（PU-SEEPS Compound A）と P O E - A または P O E - C を表 2 に示す割合で予備混合し、得られた混合物を小型混練機〔東洋精機製作所（株）社製、「ラボプラストミル 2 0 R 2 0 0」（商品名）〕に供給して、窒素雰囲気下、

140℃で熔融させた後、PVCを表2に示す割合で添加し、窒素雰囲気下、140℃、攪拌機の回転数40rpmの条件下で5分間熔融混練して、塩化ビニル系重合体組成物を製造した。

- 得られた塩化ビニル系重合体組成物を用いて、上記した方法で成形品
- 5 (試験片) および積層体を製造し、各種物性並びに積層体における接着強度を上記した方法で測定した。結果を表2に示す。

表 2

	実施例							比較例	
	3	4	5	6	7			3	4
組成（重量部）									
PVC	100	100	100	100	100			100	100
POE-A	100			100				100	100
POE-B		100	45						
POE-C					100				
PU/SSEEPS	20	35	20	50	50				
PU-SSEPS Compound A									
成形品の物性									
硬度（シヨアA）	89	85	92	88	90			90	78
非粘着性	○	○	○	○	○			△	△
屈曲性	◎	◎	◎	◎	◎			×	×
力学的性能									
降伏点強さ（kgf/cm ² ）	47	42	80	48	60			37	21
降伏点伸び（%）	150	100	100	125	150			33	33
非移行性	○	○	○	, ○	○			○	○
積層体における接着強度 接着強度（kgf/cm）	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能			剥離	剥離

実施例 8 および 9

下記の表 3 に示した配合割合に従って、S E E P S - 2、P L および P U / S E E P S を予備混合し、得られた混合物を小型混練機〔東洋精機製作所（株）社製、「ラボプラスミル 2 0 R 2 0 0」（商品名）〕に供給して、窒素雰囲気下、1 4 0 ℃で熔融させた後、P V C を表 3 に示す割合で添加し、窒素雰囲気下、1 4 0 ℃、攪拌機の回転数 4 0 r p m の条件下で 5 分間熔融混練して、塩化ビニル系重合体組成物を製造した。

得られた塩化ビニル系重合体組成物を用いて、上記した方法で成形品（試験片）および積層体を製造し、各種物性および積層体における接着強度を上記した方法で測定した。結果を表 3 に示す。

比較例 5

下記の表 3 に示した配合割合に従って、S E E P S - 2 および P L を予備混合し、得られた混合物を小型混練機〔東洋精機製作所（株）社製、「ラボプラスミル 2 0 R 2 0 0」（商品名）〕に供給して、窒素雰囲気下、1 4 0 ℃で熔融させた後、P V C を表 3 に示す割合で添加し、窒素雰囲気下、1 4 0 ℃、攪拌機の回転数 4 0 r p m の条件下で 5 分間熔融混練して、塩化ビニル系重合体組成物を製造した。

得られた塩化ビニル系重合体組成物を用いて、上記した方法で成形品（試験片）および積層体を製造し、各種物性並びに積層体における接着強度を上記した方法で測定した。結果を表 3 に示す。

実施例 1 0

参考例 1 で得られたブロック共重合体組成物 A（PU-SEEPS Compound A）、S E E P S - 2 および P L を表 3 に示す割合で予備混合し、得られた混合物を小型混練機〔東洋精機製作所（株）社製、「ラボ

プラストミル 20R200」(商品名)) に供給して、窒素雰囲気下、140℃で熔融させた後、PVCを表3に示す割合で添加し、窒素雰囲気下、140℃、攪拌機の回転数40rpmの条件下で5分間熔融混練して、塩化ビニル系重合体組成物を製造した。

- 5 得られた塩化ビニル系重合体組成物を用いて、上記した方法で成形品(試験片)および積層体を製造し、各種物性並びに積層体における接着強度を上記した方法で測定した。結果を表3に示す。

表 3

	実施例			比較例
	8	9	10	5
組 成 (重量部)				
PVC	100	100	100	100
SEEPS-2	33	50	33	50
PL	33	50	33	50
PU/SEEPS PU-SEEPS Compound A	17	50	17	
成形品の物性				
硬度 (ショアA)	82	71	81	71
非粘着性	○	○	○	△
屈曲性	◎	◎	◎	×
力学的性能				
降伏点強さ (kgf/cm ²)	37	32 ¹⁾	38	18 ¹⁾
降伏点伸び (%)	150	200 ¹⁾	150	250 ¹⁾
非移行性	○	○	○	○
積層体における接着強度				
接着強度 (kgf/cm)	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離

注：

- 1) 降伏点に到達する以前に試験片が破断したため、
破断時の強度(破断強度)および伸び(破断伸び)を示す。

実施例 1 1

- ジブチルスズジアセテート（ウレタン化反応触媒）を 15 p p m 含有する高分子ポリオール（P O H - 1）、鎖伸長剤（B D）および有機ジイソシアネート化合物（M D I）を、P O H - 1 : B D : M D I のモル比
- 5 が 1 . 0 : 2 . 0 : 3 . 0（窒素原子含有率は 1 . 9 重量%）で、かつこれらの合計供給量が 1 0 0 g / 分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリュウ型押出機（3 0 mm ϕ 、L / D = 3 6；加熱ゾーンは前部、中央部、後部の 3 つの帯域に分けた）の加熱ゾーンの前部に連続供給して、2 6 0 $^{\circ}$ C の連続熔融重合でポリウレタン形成反応を実施した。
- 10 官能基含有ブロック共重合体（F - S E E P S）を 1 0 0 g / 分となるようにして上記の二軸スクリュウ型押出機の加熱ゾーンの中央部に連続供給し、上記のポリウレタン形成反応による反応混合物と反応させた。得られた溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを 8 0 $^{\circ}$ C で 4 時
- 15 間除湿乾燥することによりブロック共重合体組成物 B（PU-SEEPS Compound B）を得た。

- ブロック共重合体組成物 B（PU-SEEPS Compound B）の一部を取り、ジメチルホルムアミドを用いて組成物中のポリウレタンを抽出除去した。次いでシクロヘキサンを用いて未反応の S E E P S - O H と S E
- 20 E P S - 1 を抽出除去し、残留した固形物を乾燥することにより、ブロック共重合体 B を得た。 ^1H -NMR で分析した結果、ブロック共重合体 B は、ポリスチレンブロック-水素添加ポリ（イソプレン/ブタジエン）ブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック（イ）〕とポリ（3-メチル-1, 5-ペンタンジ
- 25 オールアジペート）単位、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および 1, 4-ブタンジオール単位から構成されるポリウレタン

- ブロック〔ポリウレタンブロック (ロ)〕からなるジブロック共重合体であることが分かった。なお、シクロヘキサンによる抽出物は、GPC分析の結果、ポリスチレンブロック-水素添加ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック
- 5 ク〔付加重合系ブロック (イ)〕を2個、ポリ (3-メチル-1, 5-ペンタンジオールアジペート) 単位、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および1, 4-ブタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック (ロ)〕を1個有するトリブロック共重合体を含むことが分かった。
- 10 ジメチルホルムアミドを用いて抽出されたポリウレタンおよびシクロヘキサンを用いて抽出された未反応のSEEPS-OHとSEEPS-1の重量は、上記したジブロック共重合体を100重量部としたとき、ポリウレタンは183重量部、SEEPS-OHは0重量部、SEEPS-1は22重量部であり、上記したトリブロック共重合体は130重
- 15 量部であった。
- 上記のジブロック共重合体およびトリブロック共重合体における付加重合系ブロック (イ) は、SEEPS-1と同様の構造を有していた。また、上記したジブロック共重合体の数平均分子量は85,000であり、トリブロック共重合体の数平均分子量は102,000であった。
- 20 PVC100重量部と上記で得られたブロック共重合体組成物B (PU-SEEPS Compound B) の100重量部を小型混練機〔東洋精機製作所(株)社製、「ラボプラストミル20R200」(商品名)〕に供給して、窒素雰囲気下、140℃、攪拌機の回転数40rpmの条件下で5分間溶融混練して、塩化ビニル系重合体組成物を製造した。
- 25 得られた塩化ビニル系重合体組成物を用いて、上記した方法で成形品 (試験片) および積層体を製造し、各種物性並びに積層体における接着

強度を上記した方法で測定した。結果を表4に示す。

実施例 12

- ジブチルスズジアセテート（ウレタン化反応触媒）を15 ppm含有する高分子ポリオール（POH-1）、鎖伸長剤（BD）および有機ジイソシアネート化合物（MDI）を、POH-1：BD：MDIのモル比が1.0：2.0：3.0（窒素原子含有率は1.9重量%）で、かつこれらの合計供給量が100 g/分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリュウ型押出機（30 mmφ、L/D=36；加熱ゾーンは前部、中央部、後部の3つの帯域に分けた）の加熱ゾーンの前部に連続供給して、260℃の連続熔融重合でポリウレタン形成反応を実施した。官能基含有ブロック共重合体（F-HVSI S）を100 g/分となるようにして上記の二軸スクリュウ型押出機の加熱ゾーンの中央部に連続供給し、上記のポリウレタン形成反応による反応混合物と反応させた。
- 得られた熔融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを80℃で4時間除湿乾燥することによりブロック共重合体組成物C（PU-HVSIS Compound C）を得た。

- ブロック共重合体組成物C（PU-HVSIS Compound C）の一部を取り、ジメチルホルムアミドを用いて組成物中のポリウレタンを抽出除去した。次いでシクロヘキサンを用いて未反応のHVSI S-OHとHVSI Sを抽出除去し、残留した固形物を乾燥することにより、ブロック共重合体Cを得た。¹H-NMRで分析した結果、ブロック共重合体Cは、ポリスチレンブロック-水素添加ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック（イ）〕とポリ（3-メチル-1,5-ペンタンジオールアジペート）単

位、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および1, 4-ブタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック(ロ)〕からなるジブロック共重合体であることが分かった。

なお、シクロヘキサンによる抽出物は、GPC分析の結果、ポリスチレンブロック-水素添加ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック(イ)〕を2個、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンタンジオールアジペート)単位、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および1, 4-ブタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック(ロ)〕を1個有するトリブロック共重合体を含有していることが分かった。

ジメチルホルムアミドを用いて抽出されたポリウレタンおよびシクロヘキサンを用いて抽出された未反応のHVSIS-OHとHVSISの重量は、上記したジブロック共重合体を100重量部としたとき、ポリウレタンは182重量部、HVSIS-OHは0重量部、HVSISは45重量部であり、上記したトリブロック共重合体は127重量部であった。

上記のジブロック共重合体およびトリブロック共重合体における付加重合系ブロック(イ)は、HVSISと同様の構造を有していた。また、上記したジブロック共重合体の数平均分子量は155,000であり、トリブロック共重合体の数平均分子量は165,000であった。

PVC100重量部と上記で得られたブロック共重合体組成物C(PU-HVSIS Compound C)の100重量部を小型混練機〔東洋精機製作所(株)社製、「ラボプラスミル20R200」(商品名)〕に供給して、窒素雰囲気下、140℃、攪拌機の回転数40rpmの条件下で5分間熔融混練して、塩化ビニル系重合体組成物を製造した。

得られた塩化ビニル系重合体組成物を用いて、上記した方法で成形品（試験片）および積層体を製造し、各種物性並びに積層体における接着強度を上記した方法で測定した。結果を表4に示す。

表 4

	実施例	
	1 1	1 2
組 成（重量部）		
P V C	1 0 0	1 0 0
PU-SEEPS Compound B	1 0 0	
PU-HVSIS Compound C		1 0 0
成形品の物性		
硬度（ショア A）	9 3	9 3
非粘着性	○	○
屈曲性	◎	◎
力学的性能		
降伏点強さ（kgf/cm ² ）	1 2 3 ¹⁾	9 6
降伏点伸び（%）	1 5 0 ¹⁾	1 8 0
非移行性	○	○
積層体における接着強度		
接着強度（kgf/cm）	剥離不能	剥離不能

注：

- 1) 降伏点に到達する以前に試験片が破断したため、破断時の強度（破断強度）および伸び（破断伸び）を示す。

上記の表 1 ～ 4 の結果から、本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、非粘着性で取扱いに優れていることが分かる。また、本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、力学的性能に優れた成形品を与えるばかりでなく、他の材料との接着強度も極めて高いことが分かる。

5

産業上の利用可能性

本発明によれば、非粘着性で取扱い性に優れると共に、良好な柔軟性と力学的性能を有し、かつ他の材料に対する溶融接着性が良好であり、しかも可塑剤として機能する成分の移行性がない塩化ビニル系重合体組成物が提供される。

10

本発明の塩化ビニル系熱可塑性重合体組成物は、各種成形品の製造、他の材料との複合化による積層構造体の製造などの広範な用途において利用可能である。

請求の範囲

1. (i) 塩化ビニル系重合体 (a)、(ii) 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを有するブロック共重合体
 5 またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック (イ) とポリウレタンブロック (ロ) を有するブロック共重合体 (b) からなり、塩化ビニル系重合体 (a) およびブロック共重合体 (b) の重量をそれぞれ W_a および W_b としたとき、これらが以下の式 (1) を満足する塩化ビニル系重合体組成物。
- 10
$$30/70 \leq W_a/W_b \leq 98/2 \quad (1)$$
2. さらに熱可塑性ポリウレタン (c) を、ブロック共重合体 (b) の 100 重量部に対して 1000 重量部以内となる割合で含有する請求項 1 記載の塩化ビニル系重合体組成物。
3. さらに芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合
 15 体ブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物 (d) を、ブロック共重合体 (b) の 100 重量部に対して 500 重量部以内となる割合で含有する請求項 1 または 2 に記載の塩化ビニル系重合体組成物。
4. さらに、エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の塩化ビニル系重合体組成物であって、
 20 エチレン- α -オレフィン共重合体 (e) の重量を W_e としたとき、以下の式 (2) および (3) を満足する塩化ビニル系重合体組成物。
- $$1/100 \leq W_b/(W_a + W_e) \leq 100/100 \quad (2)$$
- $$30/70 \leq W_a/W_e \leq 95/5 \quad (3)$$
5. さらにパラフィン系オイル (f) を含有する請求項 3 または 4 に
 25 記載の塩化ビニル系重合体組成物であって、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを有するブロック共重合体ま

たはその水素添加物（d）およびパラフィン系オイル（f）の重量をそれぞれWd、Wfとしたとき、以下の式（4）～（6）を満足する塩化ビニル系重合体組成物。

$$1 / 100 \leq Wb / (Wa + Wd + Wf) \leq 100 / 100 \quad (4)$$

5 $25 / 75 \leq Wd / Wf \leq 95 / 5 \quad (5)$

$$30 / 70 \leq Wa / (Wd + Wf) \leq 95 / 5 \quad (6)$$

6. 請求項1～5に記載の塩化ビニル系重合体組成物からなる成形品。

7. 請求項1～5に記載の塩化ビニル系重合体組成物と他の材料とからなる複合成形体。

10 8. 他の材料が極性を有する材料である請求項7の複合成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L27/06, 75/04

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)

Int.Cl⁷ C08L27/06, 75/04-75/16

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

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

WPIL Derwent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-87998 A (Kuraray Co., Ltd.), 29 March, 1994 (29.03.94), Full text (Family: none)	1-8
P,A	JP 2002-178455 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 7-118492 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 May, 1995 (09.05.95), Full text (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
02 September, 2002 (02.09.02)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2002 (17.09.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06929

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-139963 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 May, 1998 (26.05.98), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 8-501343 A (The Dow Chemical Co.), 13 February, 1996 (13.02.96), Full text & WO 94/06859 A1 & EP 660859 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 IntCl⁷ C08L27/06, 75/04

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))
 IntCl⁷ C08L27/06, 75/04-75/16

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

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)
 WPI L Derwent

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 請求の範囲の番号
A	JP 6-87998 A (株式会社クラレ) 1994. 03. 29 , 全文 (ファミリー無し)	1-8
P, A	JP 2002-178455 A (株式会社クラレ) 2002. 06. 26, 全文 (ファミリー無し)	1-8
A	JP 7-118492 A (株式会社クラレ) 1995. 05. 09, 全文 (ファミリー無し)	1-8

☒ 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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「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

「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)

「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「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

「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

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 02. 09. 02

国際調査報告の発送日
 17.09.02

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 加賀 直人



4 J 9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 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 請求の範囲の番号
A	J P 1 0 - 1 3 9 9 6 3 A (株式会社クラレ) 1 9 9 8 . 0 5 . 2 6 , 全文 (ファミリー無し)	1 - 8
A	J P 8 - 5 0 1 3 4 3 A (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー) 1 9 9 6 . 0 2 . 1 3 , 全文 & WO 9 4 / 0 6 8 5 9 A 1 & EP 6 6 0 8 5 9 A 1	1 - 8