

(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
2020年10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/203835 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/20 (2006.01) C08K 7/14 (2006.01)
C08F 14/02 (2006.01) C08L 27/24 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/014183

(22) 国際出願日: 2020年3月27日(27.03.2020)

(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 2019-068511 2019年3月29日(29.03.2019) JP
特願 2019-204830 2019年11月12日(12.11.2019) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP). 徳山積水工業株式会社 (TOKUYAMA SEKISUI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 松村 健一 (MATSUMURA, Kenichi); 〒7460006 山口県周南市開成町4560 徳山積水工業株式会社内 Yamaguchi (JP). 増野典和 (MASHINO, Norikazu); 〒7460006 山口県周南市開成町4560 徳山積水工業株式会社内 Yamaguchi (JP). 村上 健人 (MURAKAMI, Kento); 〒7460006 山口県周南市開成町4560 徳山積水工業株式会社内 Yamaguchi (JP). 中島 奈未 (NAKAJIMA, Nami); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 日下 康成 (KUSAKA, Yasunari); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 菅谷 武久 (SUGAYA, Takehisa); 〒7460006 山口県周南市開成町4560 徳山積水工業株式会社内 Yamaguchi (JP). 山縣 昌彦 (YAMAGATA, Masahiko); 〒1058566 東京都港区虎ノ門2丁目10-4 積水化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, 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,

(54) Title: CHLORINATED VINYL CHLORIDE-BASED RESIN

(54) 発明の名称: 塩素化塩化ビニル系樹脂

(57) Abstract: The present invention provides a chlorinated vinyl chloride-based resin which is prone to virtually no thermal decomposition, has excellent continuous productivity during a molding process, and can achieve both processability and unevenness preventing properties of a molded article. The present invention relates to a chlorinated vinyl chloride-based resin in which a component ratio of component C₁₅₀ [component C₁₅₀ / (component A₁₅₀ + component B₁₅₀ + component C₁₅₀)] is less than 8.0%, as measured through the Solid Echo method at 150 °C by using pulse NMR, and as obtained by waveform-separating a free induction decay curve with respect to ¹H spin-spin relaxation into three curves derived from the three components of component A₁₅₀, component B₁₅₀, and component C₁₅₀ in order of shorter relaxation time by means of the least-squares method.

(57) 要約: 本発明は、難熱分解性を有し、成形加工時の連続生産性に優れ、成形品の加工性とムラ防止性を両立することが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂を提供する。本発明は、パルスNMRを用いて150℃でSolid Echo法で測定し、¹Hのスピン-スピン緩和の自由誘導減衰曲線を、最小二乗法により緩和時間が短い順にA₁₅₀成分、B₁₅₀成分及びC₁₅₀成分の3成分に由来する3つの曲線に波形分離して得た、C₁₅₀成分の成分比 [C₁₅₀成分 / (A₁₅₀成分 + B₁₅₀成分 + C₁₅₀成分)] が8.0%未満である塩素化塩化ビニル系樹脂である。

WO 2020/203835 A1

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)）

明 細 書

発明の名称：塩素化塩化ビニル系樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、難熱分解性を有し、成形加工時の連続生産性に優れ、成形品の加工性とムラ防止性を両立することが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂に関する。

背景技術

[0002] 塩化ビニル系樹脂は、一般に、機械的強度、耐候性及び耐薬品性に優れている。このため、塩化ビニル系樹脂は、各種の成形体に加工されており、多くの分野で使用されている。

[0003] しかしながら、塩化ビニル系樹脂は、耐熱性に劣るため、塩化ビニル系樹脂を塩素化することにより耐熱性を向上させた塩素化塩化ビニル系樹脂（CPVC）が開発されている。

例えば、特許文献1には、特定の製造方法により得られた塩素化塩化ビニル系樹脂が開示されており、このような樹脂は、加熱成形時の初期着色が少なく、また、熱安定性に優れることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014/178362号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載のような塩素化塩化ビニル系樹脂は、部分的に高塩素化されたCPVCが多く存在するため、これを成形加工すると熱分解されやすく、多くの塩化水素ガスが発生して、金型表面が汚染されるという問題がある。また、このように得られた成形品にはヤケが生じるため、成形加工時の連続生産性に劣り、成形加工性が劣るという問題がある。更に、高塩素化部分と低塩素化部分とは、溶融粘度の違いによって均一に混合す

ることが困難であり、得られる成形体の形状にムラが多く、均一な成形品を得ることができないという問題がある。

[0006] 本発明は、上記従来技術の課題に鑑み、難熱分解性を有し、成形加工時の連続生産性に優れ、成形品の加工性とムラ防止性を両立することが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂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

[0007] 本発明は、パルスNMRを用いて150℃でSolid Echo法で測定し、¹Hのスピン-スピン緩和の自由誘導減衰曲線を、最小二乗法により緩和時間が短い順にA₁₅₀成分、B₁₅₀成分及びC₁₅₀成分の3成分に由来する3つの曲線に波形分離して得た、C₁₅₀成分の成分比 [C₁₅₀成分 / (A₁₅₀成分 + B₁₅₀成分 + C₁₅₀成分)] が8.0%未満である塩素化塩化ビニル系樹脂である。

以下に本発明を詳述する。

[0008] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、パルスNMRを用いて150℃でSolid Echo法で測定し、¹Hのスピン-スピン緩和の自由誘導減衰曲線を、最小二乗法により緩和時間が短い順にA₁₅₀成分、B₁₅₀成分及びC₁₅₀成分の3成分に由来する3つの曲線に波形分離して得た、C₁₅₀成分の成分比 [C₁₅₀成分 / (A₁₅₀成分 + B₁₅₀成分 + C₁₅₀成分)] が8.0%未満である。

上記C₁₅₀成分の成分比を8.0%未満とすることで、成形加工時の熱による軟化成分が少なくなり、成形加工初期における主鎖からの塩酸脱離を防ぐ難熱分解性を示すため、成形品の加工性、ムラ防止性を向上させることができる。

上記C₁₅₀成分の成分比は、0.1%以上、7.9%以下であることが好ましい。

[0009] ここで、パルスNMRとは、パルスに対する応答信号を検出し、試料の¹H核磁気緩和時間を求める手法であり、パルスの応答として、自由誘導減衰曲線が得られる。得られる自由誘導減衰曲線は、緩和時間が異なる複数成分の自

由誘導減衰曲線を重畳したものであり、これを最小二乗法を用いて波形分離することで、緩和時間が異なる各成分の緩和時間や成分を検出することができる。このようなパルスNMRを用いて3成分に分離して解析する手法は、公知であり、文献の例としては、特開2018-2983号公報等が挙げられる。

また、上記A₁₅₀成分は、パルスNMR測定における緩和時間の短い成分であり、分子運動性が低く、硬い成分を意味する。一方、C₁₅₀成分は、パルスNMRにおける緩和時間の長い成分であり、分子運動性が高く、柔らかい成分を意味する。B₁₅₀成分は、A₁₅₀成分とC₁₅₀成分との間の緩和時間を有し、分子運動性もA₁₅₀成分とC₁₅₀成分との間となる。

[0010] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、上記A₁₅₀成分の成分比 $[A_{150}成分 / (A_{150}成分 + B_{150}成分 + C_{150}成分)]$ が60.0%以上であることが好ましく、70.0%以下であることが好ましい。

[0011] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、上記B₁₅₀成分の成分比 $[B_{150}成分 / (A_{150}成分 + B_{150}成分 + C_{150}成分)]$ が20.0%以上であることが好ましく、30.0%以下であることが好ましい。

[0012] 上記A₁₅₀成分の成分比に対する上記B₁₅₀成分の成分比（B₁₅₀成分の成分比 / A₁₅₀成分の成分比）は、0.2以上であることが好ましく、0.5以下であることが好ましい。

上記A₁₅₀成分の成分比に対する上記C₁₅₀成分の成分比（C₁₅₀成分の成分比 / A₁₅₀成分の成分比）は、0.001以上であることが好ましく、0.2以下であることが好ましい。

[0013] 上記A₁₅₀成分の緩和時間は、通常0.020ミリ秒（以下msと示す）未満であり、上記B₁₅₀成分の緩和時間は、通常0.020ms以上0.090ms未満であり、上記C₁₅₀成分の緩和時間は、通常0.090ms以上である。

上記A₁₅₀成分の緩和時間は、0.001ms以上、0.020ms未満であることが好ましい。

上記C₁₅₀成分の緩和時間は、0.090ms以上、1.000ms以下であることが好ましい。

[0014] 上記A₁₅₀成分の緩和時間に対する上記B₁₅₀成分の緩和時間の比（B₁₅₀成分の緩和時間／A₁₅₀成分の緩和時間）は、1以上であることが好ましく、90以下であることが好ましい。

上記A₁₅₀成分の緩和時間に対する上記C₁₅₀成分の緩和時間の比（C₁₅₀成分の緩和時間／A₁₅₀成分の緩和時間）は、4.5以上であることが好ましく、1000以下であることが好ましい。

[0015] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、パルスNMRを用いて100℃でSolid Echo法で測定し、¹Hのスピン-スピン緩和の自由誘導減衰曲線を、緩和時間が短い順にA₁₀₀成分及びB₁₀₀成分の2成分に由来する2つの曲線に波形分離して得た、B₁₀₀成分の成分比〔B₁₀₀成分／（A₁₀₀成分＋B₁₀₀成分）〕が9.0%未満であることが好ましい。

上記B₁₀₀成分の成分比を9.0%未満とすることにより、成形加工性及びムラ防止性をより向上させることができる。

上記B₁₀₀成分の成分比は、0.1%以上であることが好ましく、8.9%以下であることがより好ましい。

[0016] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、上記A₁₀₀成分の成分比〔A₁₀₀成分／（A₁₀₀成分＋B₁₀₀成分）〕が91.0%以上であることが好ましく、99.9%以下であることが好ましい。

[0017] 上記A₁₀₀成分の緩和時間は、通常0.020ms未満であり、上記B₁₀₀成分の緩和時間は、通常0.020ms以上である。

上記A₁₀₀成分の緩和時間は、0.001ms以上であることが好ましく、0.020ms未満であることが好ましい。

上記B₁₀₀成分の緩和時間は、0.020ms以上であることが好ましく、1.000ms以下であることが好ましい。

[0018] 上記A₁₀₀成分の緩和時間に対する上記B₁₀₀成分の緩和時間の比（B₁₀₀成分の緩和時間／A₁₀₀成分の緩和時間）は、1以上であることが好ましく、1

0.00以下であることが好ましい。

[0019] 上記 A_{100} 成分の緩和時間と上記 B_{100} 成分の成分比との積〔 A_{100} 成分の緩和時間 (ms) \times B_{100} 成分の成分比 (%)〕は、0.2 (ms \cdot %) 以下であることが好ましく、0.18 (ms \cdot %) 以下であることがより好ましく、0.12 (ms \cdot %) 以下であることがさらに好ましく、0.005 (ms \cdot %) 以上であることが好ましい。

[0020] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、パルスNMRを用いて30℃でSolid Echo法で測定し、 ^1H のスピン-スピン緩和の自由誘導減衰曲線を、緩和時間が短い順に A_{30} 成分及び B_{30} 成分の2成分に由来する2つの曲線に波形分離して得た、 B_{30} 成分の成分比〔 B_{30} 成分 / (A_{30} 成分 + B_{30} 成分)〕が2.0%未満であることが好ましい。

上記 B_{30} 成分の成分比を2.0%未満とすることにより、成形加工性及びムラ防止性をより向上させることができる。

上記 B_{30} 成分の成分比は、0.1%以上であることが好ましく、1.9%以下であることがより好ましい。

[0021] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、上記 A_{30} 成分の成分比〔 A_{30} 成分 / (A_{30} 成分 + B_{30} 成分)〕が91.0%以上であることが好ましく、99.9%以下であることが好ましい。

[0022] 上記 A_{30} 成分の緩和時間は、通常0.020ms未満である。

上記 A_{30} 成分の緩和時間は、0.001ms以上であることが好ましく、0.020ms未満であることが好ましい。

[0023] 上記 A_{30} 成分の緩和時間と上記 B_{30} 成分の成分比との積〔 A_{30} 成分の緩和時間 (ms) \times B_{30} 成分の成分比 (%)〕は、0.12 (ms / %) 以下であることが好ましい。

[0024] なお、30℃、100℃、150℃での測定結果について、横軸を測定温度、縦軸を各成分の割合としてグラフ化した際に、その線形近似曲線の傾きが緩やかであるものが難熱分解性に優れるため好ましい。

[0025] 上記 A_{150} 成分の成分比に対する上記 A_{100} 成分の成分比 (A_{100} 成分の成分

比／ A_{150} 成分の成分比)は、1.3以上であることが好ましく、1.7以下であることが好ましい。

上記 C_{150} 成分の成分比に対する上記 B_{100} 成分の成分比 (B_{100} 成分の成分比／ C_{150} 成分の成分比)は、0.01以上であることが好ましく、90以下であることが好ましい。

[0026] 上記 A_{150} 成分の緩和時間に対する上記 A_{100} 成分の緩和時間の比 (A_{100} 成分の緩和時間／ A_{150} 成分の緩和時間)は、0.05以上であることが好ましく、20以下であることが好ましい。

上記 C_{150} 成分の緩和時間に対する上記 B_{100} 成分の緩和時間の比 (B_{100} 成分の緩和時間／ C_{150} 成分の緩和時間)は、0.002以上であることが好ましく、11以下であることが好ましい。

[0027] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、下記式 (a) ~ (c) に示す構成単位 (a) ~ (c) を有し、下記構成単位 (a)、(b) 及び (c) の合計モル数に対して、構成単位 (a) の割合が5.0モル%以上、構成単位 (b) の割合が40.0モル%以下、構成単位 (c) の割合が55.0モル%以下であることが好ましい。このような塩素化塩化ビニル系樹脂は、溶融混練時に均一なゲル化特性を示し、表面にムラの少ない成形品を得ることができる。

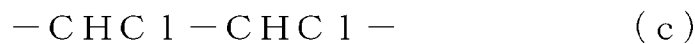
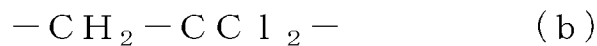
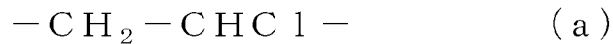
[0028] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、上記構成単位 (a)、(b) 及び (c) の合計モル数に対して、構成単位 (a) の割合が5.0モル%以上であることが好ましく、30.0モル%以上であることがより好ましく、35.0モル%以上であることが更に好ましく、90.0モル%以下であることが好ましく、60.0モル%以下であることがより好ましい。

また、上記構成単位 (a)、(b) 及び (c) の合計モル数に対して、構成単位 (b) の割合が5.0モル%以上であることが好ましく、15.0モル%以上であることがより好ましく、40.0モル%以下であることが好ましく、30.0モル%以下であることがより好ましく、25.0モル%以下であることが更に好ましい。

更に、上記構成単位 (a)、(b) 及び (c) の合計モル数に対して、構成

単位 (c) の割合が 5.0 モル%以上であることが好ましく、25.0 モル%以上であることがより好ましく、55.0 モル%以下であることが好ましく、40.0 モル%以下であることがより好ましい。

[0029] [化1]



[0030] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂の構成単位 (a)、(b) 及び (c) のモル比は、塩化ビニル系樹脂 (PVC) が塩素化される際の塩素が導入される部位を反映したものである。塩素化前の PVC は、構成単位 (a) が 100 モル%、構成単位 (b) 及び (c) が 0 モル%の状態にあるが、塩素化に伴って構成単位 (a) が減少し、構成単位 (b) 及び (c) が増加する。この際、不安定な構成単位 (b) が増えすぎたり、塩素化塩化ビニル系樹脂の同一粒子内で塩素化されている部位とされていない部位が偏ったりすると、塩素化状態の不均一性が大きくなる。この不均一性が大きくなると、塩素化塩化ビニル系樹脂を溶融混練する際にゲル化特性にバラつきが生じ、成形品表面の平滑性が大きく損なわれる。

一方で、本発明では、構成単位 (a)、(b) 及び (c) のモル比を上述の範囲内とすることで、塩素化塩化ビニル系樹脂の均一性が高くなり、溶融混練時に良好なゲル化特性を発揮することができる。

[0031] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂の構成単位 (a)、(b) 及び (c) のモル比は、NMR を用いた分子構造解析により測定することができる。NMR 分析は、R. A. Komoroski, R. G. Parker, J. P. Schocker, *Macromolecules*, 1985, 18, 1257-1265 に記載の方法に準拠して行うことができる。

[0032] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂において、上記構成単位 (b) の割合と上

記構成単位（c）の割合とは以下の関係を満たすことが好ましい。

$$0.3 \leq [\text{構成単位 (b) の割合} / \text{構成単位 (c) の割合}] \leq 3.0$$

[0033] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂において、上記構成単位（a）の割合と上記C₁₅₀成分の成分比は以下の関係を満たすことが好ましい。

$$0.6 \leq [\text{構成単位 (a) の割合} / \text{C}_{150} \text{成分の成分比}] \leq 900$$

上記範囲のより好ましい下限は0.7、より好ましい上限は10である。

[0034] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂において、上記構成単位（a）の割合と上記B₁₀₀成分の成分比は以下の関係を満たすことが好ましい。

$$0.5 \leq [\text{構成単位 (a) の割合} / \text{B}_{100} \text{成分の成分比}] \leq 900$$

上記範囲のより好ましい上限は50である。

[0035] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、付加塩素化量が1.0質量%以上であることが好ましく、16.0質量%以下であることが好ましい。

上記付加塩素化量を1.0質量%以上とすることで、成形品としての耐熱性が充分なものとなり、16.0質量%以下とすることで、成形性が向上する。

上記付加塩素化量は、3.2質量%以上であることがより好ましく、6.2質量%以上であることが更に好ましく、15.2質量%以下であることがより好ましく、12.2質量%以下であることが更に好ましい。

なお、塩化ビニル系樹脂の塩素含有量は通常56.8質量%であるが、上記付加塩素化量は、塩化ビニル系樹脂に対する塩素の導入割合を意味するものであり、JIS K 7229に記載の方法により測定することができる。

[0036] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂において、上記付加塩素化量と上記C₁₅₀成分の成分比は以下の関係を満たすことが好ましい。

$$0.4 \leq (\text{付加塩素化量} / \text{C}_{150} \text{成分の成分比}) \leq 152$$

上記範囲のより好ましい下限は0.5、より好ましい上限は10である。

[0037] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂において、上記付加塩素化量と上記B₁₅₀成分の成分比は以下の関係を満たすことが好ましい。

$$0.1 \leq (\text{付加塩素化量} / \text{B}_{150} \text{成分の成分比}) \leq 0.8$$

上記範囲のより好ましい下限は0.3、より好ましい上限は0.55である。

[0038] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂において、上記付加塩素化量と上記構成単位(b)の割合とは以下の関係を満たすことが好ましい。

$$0.25 \leq [\text{付加塩素化量} / \text{構成単位 (b) の割合}] \leq 0.60$$

[0039] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂において、上記付加塩素化量と上記構成単位(c)の割合とは以下の関係を満たすことが好ましい。

$$0.20 \leq [\text{付加塩素化量} / \text{構成単位 (c) の割合}] \leq 0.40$$

[0040] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂の重合度は、100以上であることが好ましく、400以上であることがより好ましく、500以上であることが更に好ましく、2000以下であることが好ましく、1500以下であることがより好ましい。

上記重合度を上述の範囲内とすることで、成形時の流動性と成型品の強度を両立することができる。

[0041] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する方法としては、例えば、反応容器中において、塩化ビニル系樹脂を水性媒体に懸濁して懸濁液を調製し、前記反応容器内に塩素を導入し、前記懸濁液を加熱することによって前記塩化ビニル系樹脂を塩素化する方法が挙げられる。

また、上記C₁₅₀成分の成分比、上記B₁₀₀成分の成分比は、塩化ビニル系樹脂を塩素化する際の圧力、温度、塩素濃度、過酸化水素濃度、塩素消費速度、攪拌条件等の条件を変更することで調整することができる。

[0042] 上記反応容器としては、例えば、グラスライニングが施されたステンレス製反応容器、チタン製反応容器等の一般に使用されている容器を使用することができる。

[0043] 上記塩化ビニル系樹脂を水性媒体に懸濁して懸濁液を調製する方法は、特に限定されず、重合後のPVCを脱モノマー処理したケーキ状のPVCを用いてもよいし、乾燥させたものを再度、水性媒体で懸濁化してもよい。また、重合系中より、塩素化反応に好ましくない物質を除去した懸濁液を使用して

もよいが、重合後のPVCを脱モノマー処理したケーキ状の樹脂を用いることが好ましい。

[0044] 上記水性媒体としては、例えば、イオン交換処理された純水を用いることができる。水性媒体の量は、特に限定されないが、一般にPVCの100質量部に対して150～400質量部が好ましい。

[0045] 上記反応容器内に導入する塩素は、液体塩素及び気体塩素のいずれであってもよい。短時間に多量の塩素を仕込めるため、液体塩素を用いることが効率的である。圧力を調整するためや塩素を補給するために、反応途中に塩素を追加してもよい。このとき、液体塩素の他に気体塩素を適宜吹き込むこともできる。ボンベ塩素の5～10質量%をパージした後の塩素を用いるのが好ましい。

[0046] 上記反応容器内のゲージ圧力は、特に限定されないが、塩素圧力が高いほど塩素がPVC粒子の内部に浸透し易いため、0～2MPaの範囲が好ましい。

[0047] 上記懸濁した状態でPVCを塩素化する方法は、特に限定されず、例えば、熱エネルギーによりPVCの結合や塩素を励起させて塩素化を促進する方法（以下、熱塩素化という）等が挙げられる。熱エネルギーにより塩素化する際の加熱方法は、特に限定されず、例えば、反応器壁からの外部ジャケット方式による加熱が効果的である。

熱により塩素化する方法では、より均一な塩素化反応が可能となり、均一性の高いCPVCを得ることができる。

[0048] 上記熱塩素化における加熱温度は、40～120℃の範囲であることが好ましい。温度が低すぎると、塩素化速度が低下する。温度が高すぎると、塩素化反応と並行して脱HCl反応が起こり、得られたCPVCが着色する。加熱温度は、50～110℃の範囲であることがより好ましい。加熱方法は、特に限定されず、例えば、外部ジャケット方式で反応容器壁から加熱することができる。

[0049] 上記塩素化において、懸濁液にさらに過酸化水素を添加することが好ましい

。過酸化水素を添加することにより、塩素化の速度を向上させることができる。過酸化水素は、反応時間1時間毎に、PVCに対して5～500ppmの量を添加することが好ましい。添加量が少なすぎると、塩素化の速度を向上させる効果が得られない。添加量が多すぎると、CPVCの熱安定性が低下する。

上記過酸化水素を添加する場合、塩素化速度が向上するため、加熱温度を比較的低くすることができる。例えば、65～110℃の範囲であってよい。

[0050] 上記塩素化の際に、最終付加塩素化量から5質量%手前に達した時点以降の塩素化を、塩素消費速度が0.010～0.015kg/PVC-kg・5minの範囲で行い、さらに、最終付加塩素化量から3質量%手前に達した時点以降の塩素化を、塩素消費速度が0.005～0.010kg/PVC-kg・5minの範囲で行うことが好ましい。ここで、塩素消費速度とは、原料PVC1kgあたりの5分間の塩素消費量を指す。

上記方法で塩素化を行うことにより、塩素化状態の不均一性が少なく、熱安定性の優れたCPVCを得ることができる。

[0051] 上記塩素化方法では、懸濁液を攪拌しながら塩素化することが好ましい。また、懸濁液を攪拌する際の攪拌条件としては、ボルテックス体積（単位：L）と原料PVC及び水の合計質量（kg）との比（ボルテックス体積/原料PVC及び水の合計質量）が0.009～0.143（L/kg）となる条件とすることが好ましい。

上記比が0.009（L/kg）以上であることにより、反応器内の気相部の塩素を液相部に充分に取り込むことができ、上記比が0.143（L/kg）以下であると液相部に取り込んだ塩素が気相部に再放出されにくくなるため、均一に塩素化することが可能となる。

なお、上記ボルテックス体積は、攪拌の際に気液界面に発生する渦の体積を意味する。

上記ボルテックス体積は、例えば、熱流体・粉体解析ソフト「R-FLOW」（アールフロー社製）を用いて算出することができる。

具体的には、攪拌翼の中心と攪拌時の気相部と液相部との界面との距離に基づいて算出することができる。なお、攪拌時には、攪拌動力である攪拌翼により液中には圧力が生じ、液相部はプラス圧、気相部はマイナス圧となる。このため、気相部と液相部との界面は、プラス圧とマイナス圧との境界部分として確認することができる。

なお、攪拌時の攪拌翼の回転数は、10～500rpmであることが好ましく、容器の容量は0.01m³～100m³であることが好ましい。

[0052] 上記塩素化方法において、反応容器に導入される塩素の濃度は、99.5%以上であることが好ましい。

[0053] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂を含有する成形用樹脂組成物を成形することで、成形体を作製することができる。

本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂を含有する成形用樹脂組成物もまた本発明の1つである。

[0054] 本発明の成形用樹脂組成物における本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂の含有量は、好ましい下限が65質量%、より好ましい下限が70質量%、好ましい上限が96質量%、より好ましい上限が93質量%である。

[0055] 本発明の成形用樹脂組成物は、必要に応じて、安定剤、滑剤、加工助剤、耐衝撃改質剤、耐熱向上剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、熱可塑性エラストマー、顔料、強化材等の添加剤が添加されていてもよい。

[0056] 上記安定剤としては、特に限定されず、例えば、熱安定剤、熱安定化助剤等が挙げられる。上記熱安定剤としては、特に限定されず、例えば、有機錫系安定剤、鉛系安定剤、カルシウム-亜鉛系安定剤；バリウム-亜鉛系安定剤；バリウム-カドミウム系安定剤等が挙げられる。

上記有機錫系安定剤としては、例えば、ジブチル錫メルカプト、ジオクチル錫メルカプト、ジメチル錫メルカプト、ジブチル錫メルカプト、ジブチル錫マレート、ジブチル錫マレートポリマー、ジオクチル錫マレート、ジオクチル錫マレートポリマー、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫ラウレートポリマー等が挙げられる。

上記鉛系安定剤としては、ステアリン酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、三塩基性硫酸鉛等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0057] 上記熱安定化助剤としては、特に限定されず、例えば、エポキシ化大豆油、リン酸エステル、ポリオール、ヒドロタルサイト、ゼオライト等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0058] 上記滑剤としては、内部滑剤、外部滑剤が挙げられる。

内部滑剤は、成形加工時の溶融樹脂の流動粘度を下げ、摩擦発熱を防止する目的で使用される。上記内部滑剤としては特に限定されず、例えば、ブチルステアレート、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、エポキシ大豆油、グリセリンモノステアレート、ステアリン酸、ビスアミド等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0059] 上記外部滑剤は、成形加工時の溶融樹脂と金属面との滑り効果を上げる目的で使用される。外部滑剤としては特に限定されず、例えば、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、エステルワックス、モンタン酸ワックス等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0060] 上記加工助剤としては、特に限定されず、例えば、質量平均分子量10万～200万のアルキルアクリレート-アルキルメタクリレート共重合体等のアクリル系加工助剤等が挙げられる。上記アクリル系加工助剤としては特に限定されず、例えば、n-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体、2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-ブチルメタクリレート共重合体等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0061] 上記耐衝撃改質剤としては特に限定されず、例えばメタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン共重合体(MBS)、塩素化ポリエチレン、アクリルゴム等が挙げられる。

上記耐熱向上剤としては特に限定されず、例えば α -メチルスチレン系、N

ーフェニルマレイミド系樹脂等が挙げられる。

[0062] 本発明の成形用樹脂組成物における上記耐衝撃改質剤の含有量は、好ましい下限が1質量%、より好ましい下限が2質量%、好ましい上限が30質量%、より好ましい上限が15質量%である。

上記範囲とすることで、得られる成形体の強度を十分に高めることができる。

[0063] 上記酸化防止剤としては特に限定されず、例えば、フェノール系抗酸化剤等が挙げられる。

上記光安定剤としては特に限定されず、例えば、ヒンダードアミン系等の光安定剤等が挙げられる。

[0064] 上記紫外線吸収剤としては特に限定されず、例えば、サリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤等が挙げられる。

上記充填剤としては特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

[0065] 上記顔料としては特に限定されず、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、スレン系、染料レーキ系等の有機顔料；酸化物系、クロム酸モリブデン系、硫化物・セレン化物系、フェロシアニン化物系等の無機顔料等が挙げられる。

上記強化材としては特に限定されず、繊維系強化材および非繊維系強化材が挙げられる。繊維系強化材としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、セルロースナノファイバー（CNF）、ケナフ等が挙げられる。非繊維系強化材としては、黒鉛、グラフェン等が挙げられる。

[0066] 更に、本発明の成形用樹脂組成物から成形された成形体が提供される。このような成形体もまた本発明の1つである。

上記成形体は、ガラス繊維、炭素繊維等の強化材を含んでいてもよい。

特に本発明の成形体は、熱プレス等によって任意の形状に成形することができ、加熱成形性に優れたものとなる。

[0067] 上記成形の方法としては、従来公知の任意の成形方法が採用されてよく、例えば、押出成形法、射出成形法等が挙げられる。

[0068] 本発明の成形体は、優れた熱安定性を有し、且つ、外観の状態が良好であるため、建築部材、管工機材、住宅資材等の用途に好適に用いることができる。

[0069] また、従来の輸送機用部材、電池装置用部材は、製造時の不具合や相応しくない方法で使用するにより、電池セルが発火することが知られており、航続距離延長等の利便性向上の要求に対応して電池セルの高容量化が進んできたことで、発火の危険性が增大している。更に、輸送機用の電池装置は、車室内等、搭乗員の近くに搭載されることが増えてきており、そのため、従来の安全対策では、発火した際に搭乗員の避難に必要な時間（5分程度）を十分に確保し難く、新たな安全対策が必要である。

また、電池パックカバーの材料については、軽量化の要求に対応して、従来の鉄からアルミや樹脂への変更が提案されているが、アルミ製や樹脂製のカバーでは電池装置の電池セルが発火した際に火炎や発煙を防ぐことができず、これらへの対策も必要になっている。

更に、強度を向上させるため、電池パック下面には金属が使われるが、金属を用いた場合、輸送機の路面側からの接炎により電池パック内の温度が上昇し、セルが熱暴走して発火するおそれがあり、電池パック内への火炎の侵入阻止及び電池パック内温度の上昇を防ぐ必要がある。また、燃料電池車には爆発の危険性がある水素タンクが搭載されており、外部火炎に対する対策が必要である。一方、車室内の空間拡大やレイアウトの自由設計のため、水素タンクの小型化や軽量化が進み、水素タンクの配置箇所が増えると、接炎の可能性のある部位が特定できなくなるおそれがある。そこで、電池パックや水素タンク全体を覆うカバーについても、加熱、発火への対策が必要となっている。

[0070] 本発明によれば、高い耐熱性、難燃性を有し、耐衝撃性、耐薬品性、透明性にも優れる成形体を提供できることから、上記成形体は、輸送機用の部材、

電池装置用の部材として好適に用いることができる。

[0071] 上記輸送機としては、ガソリン車、ハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車等の自動車、ガソリンバイク、ハイブリッドバイク、電動バイク等のバイク、電動アシスト自転車等の自転車、鉄道車両、船舶、航空機等が挙げられる。

また、上記輸送機用の部材としては、機構部材、内装部材、外装部材、ガラス、ライトカバー等が挙げられる。

上記機構部材としては、冷却パイプ、エアバッグカバー、エアダクト、ヒーターユニット等が挙げられる。

上記内装部材としては、天井、インストルメンタルパネル、コンソールボックス、アームレスト、シートベルトバックル、スイッチ類、ドアトリム等が挙げられる。

上記外装部材としては、エンブレム、ナンバープレートハウジング、バンパー芯材、アンダーカバー等が挙げられる。

[0072] 電池装置としては、ニッケルマンガン電池、リチウム電池、空気亜鉛電池等の一次電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池、鉛蓄電池等の二次電池、シリコン系太陽電池、色素増感太陽電池、ペロブスカイト型太陽電池等の太陽電池、固体高分子型燃料電池、アルカリ型燃料電池、リン酸型燃料電池、固体酸化物型燃料電池等の燃料電池等が挙げられる。

電池装置用部材としては、バッテリーケース、バッテリー冷却用ウォータージャケット、水素タンクカバー、コネクタ、絶縁用シート等が挙げられる。

[0073] 本発明の成形体は、界面の展開面積比 ($S d r$) の好ましい下限が0.0001、好ましい上限が0.003である。これにより表面が均一な成形体とすることができる。

上記 $S d r$ は、例えば、3D形状測定機（キーエンス社製、VR-3100）を用いて測定することができる。

[0074] 本発明の成形体は、表面粗さ ($R m a x$) が、 $1.0 \mu m$ 以下であることが好ましい。

また、本発明の成形体は、外表面のろ波うねり中心線平均（ $W_c A$ ）が、 $5.0 \mu m$ 以下であることが好ましい。これにより、表面のムラが少なく、肉厚変動の小さい成形体となる。本発明では、表面粗さに加えて、ろ波うねり中心線平均が小さいことで、パイプ等に使用する場合、流水との摩擦が減少し流速を上げることができる。

なお、表面粗さ（ R_{max} ）は、JIS B 0601に準拠した方法、ろ波うねり中心線平均（ $W_c A$ ）は、JIS B 0610に準拠した方法で測定することができる。

発明の効果

[0075] 本発明によれば、難熱分解性を有し、成形加工時の連続生産性に優れ、成形品の加工性とムラ防止性を両立することが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂を提供できる。

図面の簡単な説明

[0076] [図1]成形加工性評価に用いる凹凸金型及び評価シートを示す斜視図である。
[図2]成形加工性評価の様子を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0077] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。本発明は以下の実施例のみに限定されない。

[0078] （実施例1）

内容積300Lのグラスライニング製反応容器に、イオン交換水130kgと平均重合度1000の塩化ビニル樹脂50kgを投入し、攪拌して塩化ビニル樹脂を水中に分散させ水懸濁状態にした後、反応容器内を加熱して水懸濁液を100℃に昇温した。次いで、反応容器中を減圧して酸素を除去（酸素量100ppm）した後、攪拌によって気液界面に発生するボルテックス体積が8.2Lとなるように攪拌しながら塩素分圧が0.40MPaになるように塩素（酸素含有量50ppm）を導入して熱塩素化を開始した。

その後、塩素化温度を100℃、塩素分圧を0.40MPaに保ち、付加塩素化量が4.0質量%に到達した後、200ppmの過酸化水素水を、塩化

ビニル樹脂に対して過酸化水素として15 ppm/Hrとなるように添加開始し、平均塩素消費速度が0.02 kg/PVC-kg・5minになるように調整した。その後、付加塩素化量が10.4質量%に達した時点で、過酸化水素水と塩素ガスの供給を停止し、塩素化を終了した。

次いで、窒素ガスを通気して、未反応塩素を除去し、得られた塩素化塩化ビニル系樹脂スラリーを水酸化ナトリウムで中和し、水で洗浄し、脱水した後、乾燥して、熱塩素化された粉末状の塩素化塩化ビニル系樹脂（付加塩素化量が10.4質量%）を得た。

[0079]（実施例2～8、比較例1～6）

原料PVCの平均重合度、反応温度、攪拌時のボルテックス体積、平均塩素消費速度及び付加塩素化量を表1及び2の通りとしたこと以外は、実施例1と同様にして塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0080]（評価）

実施例、比較例で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂について、以下の評価を行った。結果を表1及び2に示した。

[0081]（1）パルスNMR測定

得られた粉末状の塩素化塩化ビニル系樹脂を、パルスNMR装置の測定範囲内に入るように直径10mmのガラス製のサンプル管（BRUKER社製、品番1824511、10mm径、長さ180mm、フラットボトム）に導入した。サンプル管をパルスNMR装置（BRUKER社製「the minispec mq20」）に設置し、30℃（10分保持）、100℃（30分保持）、150℃（30分保持）と段階的に昇温させた。

30℃、100℃及び150℃において、以下の条件でSolid Echo法での測定を行い、¹Hのスピン-スピン緩和の自由誘導減衰曲線を得た。

<Solid Echo法>

Scans:128times

Recycle Delay:1sec

Acquisition scale:0.5ms

[0082] (150℃での測定)

150℃で得られた自由誘導減衰曲線を、 A_{150} 成分、 B_{150} 成分及び C_{150} 成分の3成分に由来する3つの曲線に波形分離した。波形分離は、ガウシアン型とエクスポネンシャル型の両方を用いて、フィッティングさせることで行った。それぞれの測定で得られた3成分に由来する曲線から、各成分の比率を求めた。

なお、BRUKER社製の解析ソフトウェア「TD-NMRA (Version 4.3 Rev 0.8)」を用い製品マニュアルに従って、 A_{150} 成分及び B_{150} 成分はガウシアン型、 C_{150} 成分はエクスポネンシャル型でフィッティングを行った。

[0083] また、フィッティングには以下の式を用いた。

[0084] [数1]

$$Y = A \times \exp\left(-\frac{1}{2} \times \left(\frac{t}{T_A}\right)^2\right) + B \times \exp\left(-\frac{1}{2} \times \left(\frac{t}{T_B}\right)^2\right) + C \times \exp\left(-\frac{t}{T_C}\right)$$

[0085] 式中、 A は A_{150} 成分の成分比、 B は B_{150} 成分の成分比、 C は C_{150} 成分の成分比、 T_A は A_{150} 成分の緩和時間、 T_B は B_{150} 成分の緩和時間、 T_C は C_{150} 成分の緩和時間を示す。 t は時間である。

A_{150} 成分、 B_{150} 成分、 C_{150} 成分は、パルスNMR測定における緩和時間の短い順に定義された成分であり、個々の緩和時間の値は特に限定されるものではないが、通常の緩和時間は A_{150} 成分が0.020ms未満、 B_{150} 成分が0.020ms以上～0.090ms未満、 C_{150} 成分が0.090ms以上の範囲となる。

[0086] (30℃及び100℃での測定)

30℃及び100℃で得られた自由誘導減衰曲線を、 A_{30} 成分及び B_{30} 成分、 A_{100} 成分及び B_{100} 成分の2成分に由来する2つの曲線に波形分離した。波形分離は、ガウシアン型とエクスポネンシャル型の両方を用いて、フィッティングさせることで行った。それぞれの測定で得られた2成分に由来する曲線から、各成分の比率を求めた。

なお、BRUKER社製の解析ソフトウェア「TD-NMRA (Version 4.3 Rev 0.8)」を用い製品マニュアルに従って、 A_{30} 成分及び A_{100} 成分はガウシアン型、 B_{30} 成分及び B_{100} 成分はエクスポネンシャル型でフィッティングを行った。

[0087] また、フィッティングには以下の式を用いた。

[0088] [数2]

$$Y = A \times \exp\left(-\frac{1}{2} \times \left(\frac{t}{T_A}\right)^2\right) + B \times \exp\left(-\frac{t}{T_B}\right)$$

[0089] 式中、 A は A_{30} 成分又は A_{100} 成分の成分比、 B は B_{30} 成分又は B_{100} 成分の成分比、 T_A は A_{30} 成分又は A_{100} 成分の緩和時間、 T_B は B_{30} 成分又は B_{100} 成分の緩和時間を示す。 t は時間である。

A_{30} 成分及び B_{30} 成分、 A_{100} 成分及び B_{100} 成分は、パルスNMR測定における緩和時間の短い順に定義された成分であり、個々の緩和時間の値は特に限定されるものではないが、通常の緩和時間は A 成分が0.020ms未満、 B 成分が0.020ms以上の範囲となる。

[0090] (2) 付加塩素化量の測定

得られた塩素化塩化ビニル系樹脂について、JIS K 7229に準拠して付加塩素化量を測定した。

[0091] (3) 分子構造解析

得られた塩素化塩化ビニル系樹脂について、R. A. Komoroski, R. G. Parker, J. P. Shocker, *Macromolecules*, 1985, 18, 1257-1265に記載のNMR測定方法に準拠して分子構造解析を行い、構成単位(a)～(c)の含有量を測定した。NMR測定条件は以下の通りである。

装置：FT-NMR JEOL JNM-AL-300

測定核： ^{13}C (プロトン完全デカップリング)

パルス幅：90°

P D : 2 . 4 s e c

溶媒 : o - ジクロロベンゼン : 重水素化ベンゼン (C 5 D 5) = 3 : 1

試料濃度 : 約 2 0 %

温度 : 1 1 0 ° C

基準物質 : ベンゼンの中央のシグナルを 1 2 8 p p m とした

積算回数 : 2 0 0 0 0 回

[0092] (4) 界面の展開面積比 (S d r)

(塩素化塩化ビニル系樹脂組成物の作製)

得られた塩素化塩化ビニル系樹脂 1 0 0 質量部に対して、耐衝撃改質剤 6 . 0 質量部を添加した。更に、熱安定剤 0 . 5 質量部を添加して混合した。なお、耐衝撃改質剤としては、カネエース B - 5 6 4 (カネカ社製、メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体) を用いた。また、熱安定剤としては、T V S # 1 3 8 0 (日東化成社製、有機錫系安定剤) を用いた。更に、ポリエチレン系滑剤 (三井化学社製、H i w a x 2 2 0 M P) 2 . 0 質量部、脂肪酸エステル系滑剤 (エメリーオレオケミカルズジャパン社製、L O X I O L G - 3 2) 0 . 2 質量部を添加した。その後、スーパーミキサーで均一に混合して、塩素化塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

[0093] (押出成形体の作製)

得られた塩素化塩化ビニル系樹脂組成物を、直径 5 0 m m の 2 軸異方向コンカル押出機 (長田製作所社製、S L M - 5 0) に供給し、樹脂温度 2 0 5 ° C 、背圧 1 2 0 ~ 1 4 0 k g / c m ²、押出量 3 8 k g / h r で厚さ 2 m m 、幅 8 0 m m のシート状成形体を作製した。

[0094] (S d r の測定)

得られた成形体の表面について、3 D 形状測定機 (キーエンス社製、V R - 3 1 0 0) を用いて S d r 値を測定した。表 1 及び 2 に示す各 S d r 値は、5 点の測定領域に関する平均値である。

なお、S d r は、測定領域の面積に対して、測定領域の表面積がどの程度増大しているかを割合で表したものであり、完全に平坦な面の S d r は 0 とな

る。S d r が低い成形体は平面性に優れたものとなり、例えば、配管等のパイプ状成形体として用いた場合、流水時の静音性に優れたものとなる。

[0095] (5) 表面形状 (ムラ)

得られた成形体の表面形状を目視及び触診することにより確認し、以下の基準で評価した。

○：目視及び触診により表面の凹凸が確認できなかった。

△：目視により表面の凹凸は確認できないが、触診により表面の凹凸を確認できた。

×：目視により表面の凹凸を確認できた。

[0096] (6) 連続生産性

得られた塩素化塩化ビニル系樹脂組成物を、直径50mmの2軸異方向コンカル押出機(長田製作所社製、SLM-50)に供給し、樹脂温度205℃、背圧120~140kg/cm²、押出量38kg/hrで厚さ2mm、幅80mmのシート状成形体を作製した。成形開始から得られた成形体にヤケ(変色)が発生するまでの時間を測定し、連続生産性を評価した。

なお、成形体にヤケ(変色)が発生するまでの時間が長い場合、難熱分解性に優れるといえる。また、金型表面の汚染が生じにくく、長時間に渡って同様の作業を繰り返して製品を生産する連続生産性に優れたものであるといえる。

[0097] (7) 加熱成形性

得られた塩素化塩化ビニル系樹脂20質量%、THF(テトラヒドロフラン、富士フィルム和光純薬社製)79質量%、熱安定剤(有機錫系熱安定剤、TVS#1380、日東化成社製)1質量%の割合として溶液を調製した。得られた溶液をガラス繊維にハンドレイアップ法を用いて含浸させた。これを5回繰り返し、5層の溶液含浸ガラス繊維を作製した。

上記溶液含浸ガラス繊維を15cm×15cm×厚さ2.5mmに成形し、THFを乾燥させて樹脂含浸ガラス繊維シートを作製した。得られたシートをテフロン(登録商標)シートで挟み、熱プレス機を用いて200℃、加圧

0. 2 MP a で3分間、加圧10 MP a で3分間熱プレスして厚さ2 mm の評価用シートを作製した。

次いで、図1に示す凹凸金型（電子用カバーを想定）を予め熱プレス機にて200℃に加熱し、評価用シートを金型で挟み、図2に示す通り、200℃、2 MP a で5分間保持した。更に、10 MP a で5分間保持した。その後、冷却プレスにて金型を冷却し、金型から評価用シートを取り出し、シートのエッジ部を目視で確認し、以下の基準で評価した。

○：裂け目が生じなかった。

△：僅かに裂け目が確認できた。

×：裂け目が見られた。

[0098]

[表1]

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
製造方法	原料PVC	平均重合度	1000	1000	1000	1000	350	450	1000	
	水	投入量	kg	50	50	50	50	50	50	50
		イオン交換水	kg	130	130	130	130	130	130	130
	塩素化条件	反応温度	℃	100	100	100	100	100	100	100
		反応圧力	Mpa	0.40	0.40	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		PVC+水	kg	180	180	180	180	180	180	180
		攪拌時のポリテックス体積	L	8.2	2.0	7.6	7.5	7.4	7.5	7.5
		ポリテックス体積/ (PVC+水)	L/kg	0.0456	0.0111	0.0422	0.0417	0.0411	0.0417	0.0417
		平均塩素消費速度	kg/pvc·kg·5min	0.020	0.010	0.010	0.006	0.008	0.009	0.008
	構造	付加塩素化量	200ppm過酸化水素	ppm/hr	15	15	15	15	15	15
質量%			質量%	10.4	10.4	6.7	15	10.3	10.5	12
構成単位(a) -CH ₂ -CHCl-		モル%	モル%	36.0	36.2	58.9	5.2	36.9	35.8	27
		構成単位(b) -CH ₂ -CCl ₂ -	モル%	25.6	32.3	17.3	39.9	33	24	24.2
		構成単位(c) -CHCl-CHCl-	モル%	38.4	31.5	23.8	54.9	30.1	40.2	48.8
ハリス NMR		30℃	成分比	%	99.2	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1
			緩和時間	ms	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
		100℃	成分比	%	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
			緩和時間	ms	—	—	—	—	—	—
		150℃	成分比	%	91.2	90.1	91.6	90.7	85.4	86.3
	緩和時間		ms	8.8	9.9	8.4	9.3	14.7	13.8	
成形体	塩素化	成分比	%	0.0120	0.0120	0.0111	0.0128	0.0118	0.0123	
		緩和時間	ms	0.0262	0.0244	0.0236	0.0286	0.0204	0.0213	
	塩化ビニル系樹脂	成分比	%	65.5	65.5	64.3	63.7	65.9	66.4	
		緩和時間	ms	28.0	26.8	27.8	29.5	26.4	26.2	
		緩和時間	ms	6.5	7.7	7.9	6.8	7.7	7.4	
	Sdr	表面形状 (Δ _r)	ms	0.0125	0.0127	0.0128	0.0124	0.0124	0.0124	
		連続生産性 (hr)	ms	0.0274	0.0277	0.0324	0.0208	0.0290	0.0288	
	加熱成形性	加熱成形性	ms	0.1127	0.1346	0.1182	0.1057	0.1022	0.1032	
		加熱成形性	ms	0.0011	0.0080	0.0015	0.0028	0.0019	0.002	
	成形体		運送生産性 (hr)	8.1	5.3	4.8	5.1	4	4.4	
		加熱成形性	○	○	○	○	○	○		

[0099] [表2]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	
製造方法	原料PVC	平均重合度	1000	1000	1000	2100	1000	1000
	水	投入量	50	50	50	50	50	50
	塩素化条件	イオン交換水	kg	130	130	130	130	130
		反応温度	℃	140	100	100	100	100
		反応圧力	Mpa	0.40	0.40	0.4	0.4	0.4
		PVC+水	kg	180	180	180	180	180
		攪拌時のポルテックス体積	L	30	1.0	30.6	28.8	1.5
		ポルテックス体積/(PVC+水)	L/kg	0.1667	0.0056	0.1700	0.1600	0.0083
	塩素化ニル系樹脂	平均塩素消費速度	kg/pvc·kg·5min	0.050	0.010	0.025	0.020	0.004
		200ppm過酸化水素	ppm/hr	15	15	15	15	15
		付加塩素化量	質量%	10.4	10.4	6.3	12.2	10.6
		構成単位(a) -CH ₂ -CHCl-	モル%	35.9	36.0	58.2	25.4	35.4
構成単位(b) -CH ₂ -CCl ₂ -		モル%	41.7	44.8	17.1	35	44	
構成単位(c) -CHCl-CHCl-		モル%	22.4	19.2	24.7	39.6	20.6	
成形体	30℃	成分比	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	
		緩和時間	ms	0.9	0.9	0.9	0.9	
		100℃	A ₃₀	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
			B ₃₀	-	-	-	-	-
		150℃	A ₁₀₀	88.6	86.9	91.7	99.4	90.8
			B ₁₀₀	11.4	13.1	8.3	0.6	9.2
	Sdr	成分比	A ₁₀₀	0.0119	0.0120	0.0103	0.0128	0.1200
			B ₁₀₀	0.0254	0.0259	0.0223	0.0352	0.0283
		緩和時間	A ₁₅₀	64.7	63.1	65.8	64.7	64.6
			B ₁₅₀	25.3	25.1	25.9	27.1	27.2
		成分比	C ₁₅₀	10.0	11.8	8.3	8.2	8.2
			A ₁₅₀	0.0128	0.0125	0.0128	0.0126	0.0127
連続生産性 (hr)	B ₁₅₀	0.0294	0.0281	0.0330	0.0251	0.0289		
	C ₁₅₀	0.1515	0.1671	0.1188	0.1151	0.1482		
表面形状 (Δ)	Sdr	0.083	0.069	0.004	0.005	0.003		
加熱成形性	加熱成形性	×	×	○	×	○		
	加熱成形性	1.2	1.1	2.1	2	2		
	加熱成形性	△	△	△	×	△		

産業上の利用可能性

[0100] 本発明によれば、難熱分解性を有し、成形加工時の連続生産性に優れ、成形品の加工性とムラ防止性を両立することが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂を提供できる。

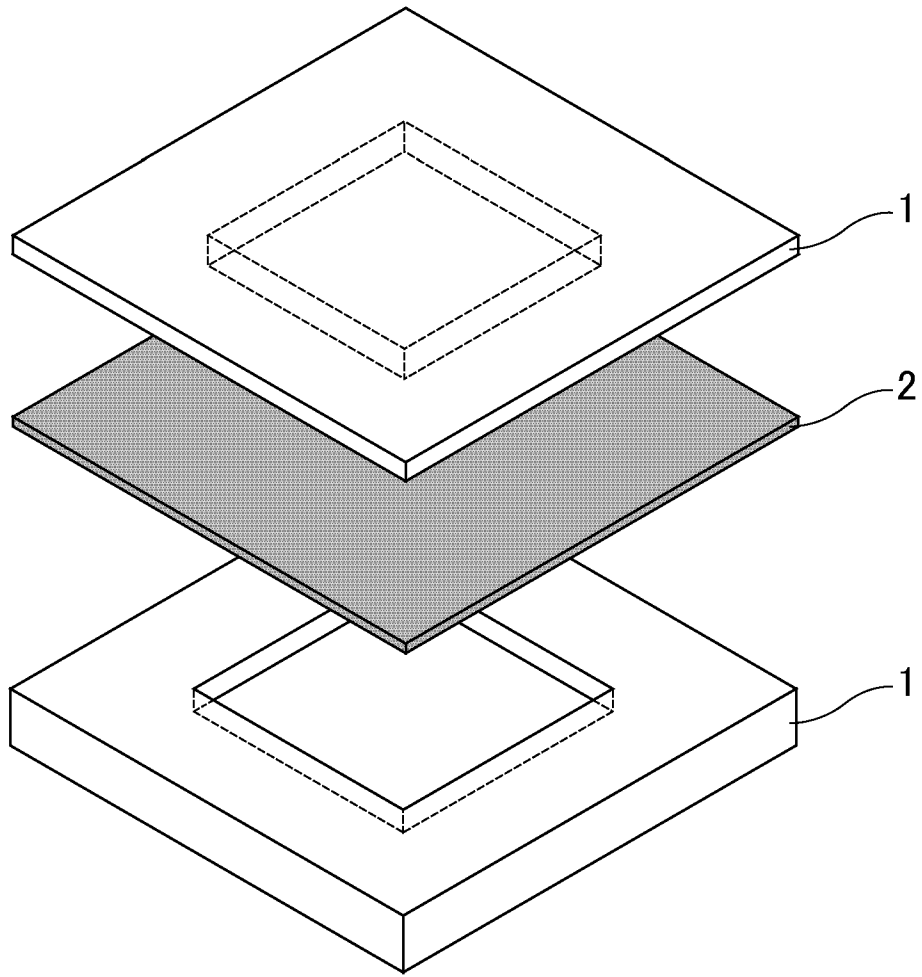
符号の説明

- [0101] 1 凹凸金型
2 評価用シート

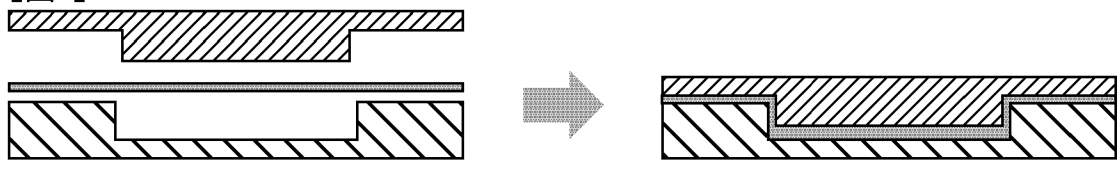
請求の範囲

- [請求項1] パルスNMRを用いて150℃でSolid Echo法で測定し、¹Hのスピン-スピン緩和の自由誘導減衰曲線を、最小二乗法により緩和時間が短い順にA₁₅₀成分、B₁₅₀成分及びC₁₅₀成分の3成分に由来する3つの曲線に波形分離して得た、C₁₅₀成分の成分比 [C₁₅₀成分 / (A₁₅₀成分 + B₁₅₀成分 + C₁₅₀成分)] が8.0%未満である、塩素化塩化ビニル系樹脂。
- [請求項2] パルスNMRを用いて100℃でSolid Echo法で測定し、¹Hのスピン-スピン緩和の自由誘導減衰曲線を、緩和時間が短い順にA₁₀₀成分及びB₁₀₀成分の2成分に由来する2つの曲線に波形分離して得た、B₁₀₀成分の成分比 [B₁₀₀成分 / (A₁₀₀成分 + B₁₀₀成分)] が9.0%未満である、請求項1記載の塩素化塩化ビニル系樹脂。
- [請求項3] A₁₀₀成分の緩和時間とB₁₀₀成分の成分比との積 [A₁₀₀成分の緩和時間 (ms) × B₁₀₀成分の成分比 (%)] が0.12 (ms / %) 以下である、請求項2記載の塩素化塩化ビニル系樹脂。
- [請求項4] 重合度が100～2000である、請求項1～3のいずれかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂。
- [請求項5] 付加塩素化量が1.0～16.0質量%である、請求項1～4のいずれかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂を含有する、成形用樹脂組成物。
- [請求項7] 耐衝撃改質剤の含有量が1～30質量%である、請求項6記載の成形用樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項6又は7記載の成形用樹脂組成物から成形された、成形体。
- [請求項9] 更に、ガラス繊維又は炭素繊維を含む、請求項8記載の成形体。
- [請求項10] 輸送機用部材である、請求項8又は9記載の成形体。
- [請求項11] 電池装置用部材である、請求項8又は9記載の成形体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/014183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C08F 8/20(2006.01)i; C08F 14/02(2006.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08L 27/24(2006.01)i
 FI: C08F8/20; C08L27/24; C08K7/06; C08K7/14; C08F14/02
 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)
 C08F8/20; C08F14/02; C08K7/06; C08K7/14; C08L27/24

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2016/013638 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 28.01.2016 (2016-01-28) claims, paragraphs [0015], [0021], [0025], [0050], [0072], examples	1-8, 10-11 9-11
Y	JP 2001-261910 A. (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 26.09.2001 (2001-09-26) claims, examples	9-11
A	WO 2015/046456 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 02.04.2015 (2015-04-02) claims, examples	1-11
A	WO 2015/046454 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 02.04.2015 (2015-04-02) claims, examples	1-11
A	JP 08-311286 A (CIBA GEIGY AG.) 26.11.1996 (1996-11-26) claims, examples	1-11
A	JP 52-148546 A (TOKUYAMA SEKISUI CO., LTD.) 09.12.1977 (1977-12-09) claims, examples	1-11

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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 application or patent 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 10 June 2020 (10.06.2020)	Date of mailing of the international search report 23 June 2020 (23.06.2020)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/014183

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2016/013638 A1	28 Jan. 2016	US 2017/0183491 A1 claims, paragraphs [0025]-[0026], [0034], [0045]- [0046], [0091], [0121], examples EP 3173444 A1 CN 106232713 A KR 10-2017-0033261 A	
JP 2001-261910 A	26 Sep. 2001	(Family: none)	
WO 2015/046456 A1	02 Apr. 2015	US 2016/0200893 A1 claims, examples EP 3050925 A1 CN 105555859 A KR 10-2016-0065819 A	
WO 2015/046454 A1	02 Apr. 2015	US 2016/0208072 A1 claims, examples EP 3050926 A1 CN 105579523 A KR 10-2016-0061325 A	
JP 08-311286 A	26 Nov. 1996	EP 743339 A1	
JP 52-148546 A	09 Dec. 1977	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/20(2006.01)i; C08F 14/02(2006.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08L 27/24(2006.01)i FI: C08F8/20; C08L27/24; C08K7/06; C08K7/14; C08F14/02</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F8/20; C08F14/02; C08K7/06; C08K7/14; C08L27/24</p>										
<p>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</p> <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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020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 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	WO 2016/013638 A1（積水化学工業株式会社）28.01.2016（2016 - 01 - 28） 請求の範囲，段落[0015]， [0021]， [0025]， [0050]， [0072]， 実施例	1-8, 10-11								
Y		9-11								
Y	JP 2001-261910 A（積水化学工業株式会社）26.09.2001（2001 - 09 - 26） 特許請求の範囲， 実施例	9-11								
A	WO 2015/046456 A1（積水化学工業株式会社）02.04.2015（2015 - 04 - 02） 請求の範囲， 実施例	1-11								
A	WO 2015/046454 A1（積水化学工業株式会社）02.04.2015（2015 - 04 - 02） 請求の範囲， 実施例	1-11								
A	JP 08-311286 A（チバー・ガイギー アクチエンゲゼルシャフト）26.11.1996（1996 - 11 - 26） 特許請求の範囲， 実施例	1-11								
A	JP 52-148546 A（徳山積水工業株式会社）09.12.1977（1977 - 12 - 09） 特許請求の範囲， 実施例	1-11								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 “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</p>										
<p>国際調査を完了した日 10.06.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日 23.06.2020</p>									
<p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 貴浩 4J 5811 電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>									

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/JP2020/014183

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/013638	A1	28.01.2016	US	2017/0183491	A1	
				請求の範囲, 段落[0025]- [0026], [0034], [0045]- [0046], [0091], [0121], 実施例			
				EP	3173444	A1	
				CN	106232713	A	
				KR	10-2017-0033261	A	
JP	2001-261910	A	26.09.2001	(ファミリーなし)			
WO	2015/046456	A1	02.04.2015	US	2016/0200893	A1	
				請求の範囲, 実施例			
				EP	3050925	A1	
				CN	105555859	A	
				KR	10-2016-0065819	A	
WO	2015/046454	A1	02.04.2015	US	2016/0208072	A1	
				請求の範囲, 実施例			
				EP	3050926	A1	
				CN	105579523	A	
				KR	10-2016-0061325	A	
JP	08-311286	A	26.11.1996	EP	743339	A1	
JP	52-148546	A	09.12.1977	(ファミリーなし)			