

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7221396号
(P7221396)

(45)発行日 令和5年2月13日(2023.2.13)

(24)登録日 令和5年2月3日(2023.2.3)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 F 14/06 (2006.01)	C 0 8 F 14/06
C 0 8 F 8/20 (2006.01)	C 0 8 F 8/20
C 0 8 K 5/37 (2006.01)	C 0 8 K 5/37
C 0 8 L 27/24 (2006.01)	C 0 8 L 27/24

請求項の数 5 (全17頁)

(21)出願番号	特願2021-536832(P2021-536832)	(73)特許権者	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(86)(22)出願日	令和3年3月29日(2021.3.29)	(74)代理人	110000914 弁理士法人W i s e P l u s
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/013348	(72)発明者	松村 健一 山口県周南市開成町4560 徳山積水工業株式会社内
(87)国際公開番号	WO2021/200844	(72)発明者	江口 望 山口県周南市開成町4560 徳山積水工業株式会社内
(87)国際公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)	(72)発明者	樋口 勲夫 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
審査請求日	令和4年7月8日(2022.7.8)	(72)発明者	日下 康成
(31)優先権主張番号	特願2020-64539(P2020-64539)		
(32)優先日	令和2年3月31日(2020.3.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩素化塩化ビニル系樹脂

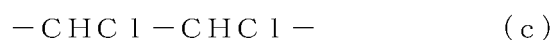
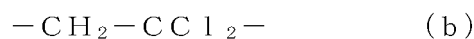
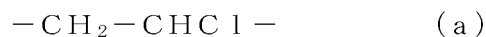
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ラマン分光法によるイメージングラマン測定において、 $1450 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度Bに対する、 $300 \sim 340 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度Aの比(A/B)の平均値が0.1以上、3.5以下であり、
 硫黄含有量が1質量ppm以上、1000質量ppm以下であり、
 下記式(a)～(c)に示す構成単位(a)、(b)及び(c)を有し、前記構成単位(a)、(b)及び(c)の合計モル数に対して、構成単位(b)の割合が40.0モル%以下である、

塩素化塩化ビニル系樹脂。

【化1】



【請求項2】

ラマン分光法によるイメージングラマン測定において、ピーク強度Bに対するピーク強度

A の比 (A / B) の標準偏差が 0 . 1 0 ~ 1 0 . 0 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】

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 3 0 . 0 モル% 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 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 5】

請求項 4 に記載の成形用樹脂組成物から成形された、成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高圧が負荷される形態で使用する場合でも高い接着強度を維持し、強度不足に起因する割れ等の不具合が生じにくい成形体を製造することが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂、並びに、該塩素化塩化ビニル系樹脂を用いた成形用樹脂組成物及び成形体に関する。

【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 (C P V C) が開発されている。例えば、特許文献 1 には、後塩素化ポリ塩化ビニルと特定の安定剤とを併用した組成物が開示されており、このような樹脂は、加工中の熱応力および機械応力に耐え得ることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開平 8 - 3 1 1 2 8 6 号公報

【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を用いて得られる成形体 (例えば、パイプ、継手等) は、特に高圧が負荷される形態で使用する場合に接着強度が不足し、抜けや水漏れが発生するという問題がある。

また、得られた成形体は、パイプで使用する場合はスパイダー部での再融着強度が低く、継手で使用する場合はウェルド部での再融着強度が低いいため、継手等に使用する場合に割れが生じるという問題がある。

【0006】

本発明は、上記従来技術の課題に鑑み、高圧が負荷される形態で使用する場合でも高い接着強度を維持し、強度不足に起因する割れ等の不具合が生じにくい成形体を製造することが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂、並びに、該塩素化塩化ビニル系樹脂を用いた成形用樹脂組成物及び成形体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、ラマン分光法によるイメージングラマン測定において、 $1450 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度 B に対する、 $300 \sim 340 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度 A の比 (A / B) の平均値が 0 . 1 以上、3 . 5 以下である、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。

10

20

30

40

50

【0008】

本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、ラマン分光法によるイメージングラマン測定において、 $1450 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度Bに対する、 $300 \sim 340 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度Aの比(A/B)の平均値が0.1以上、3.5以下である。

上記範囲内とすることで、高圧が負荷される形態で使用する場合でも高い接着強度を維持し、強度不足に起因する割れ等の不具合が生じにくい成形体を製造することが可能となる。上記A/Bの平均値は、好ましい下限が0.2、より好ましい下限が0.3、さらに好ましい下限が0.5、よりさらに好ましい下限が1.0、特に好ましい下限が2.0、とりわけ好ましい下限が3.0である。

また、上記A/Bの平均値は、3.5未満であることが好ましく、より好ましい上限が3.0、さらに好ましい上限が2.5、よりさらに好ましい上限が2.0、特に好ましい上限が1.5である。

【0009】

なお、上記ピーク強度Bに対するピーク強度Aの比(A/B)の平均値は、顕微ラマン分光分析装置を用いて、ラマンスペクトルを測定することで算出することができる。

上記ラマンスペクトル測定において、サンプルの作製方法は特に限定されないが、塩素化塩化ビニル系樹脂のみのラマンスペクトルが得られることが好ましい。

具体的には、塩素化塩化ビニル系樹脂100質量部に対して150質量部のアクリル系UV硬化樹脂を添加し、波長375nm付近の紫外線を 10 mW/cm^2 の強度で3分間照射してアクリル系UV硬化樹脂を硬化させた後、エポキシ樹脂で包埋することでサンプルを作製する。得られるサンプルを、機械研磨にて研磨し、得られた断面に対して、顕微ラマン分光分析装置を用いてイメージングラマン測定を行う方法[埋没法]や、塩素化塩化ビニル系樹脂をTHFに溶解し、遠心分離機にて不溶部を分離・濾過後、過剰量のメタノールを加えて再沈殿させて吸引濾過により分離、真空乾燥機にて80℃で乾燥させることで得られるサンプルを用いて顕微ラマン分光分析装置を用いてイメージングラマン測定を行う方法[THF沈殿法]等が挙げられる。

得られたイメージングラマンスペクトルにおいて、直線近似によるベースライン補正を行い、 $1450 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度Bと、 $300 \sim 340 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度Aとを測定し、A/Bを算出し、10000点のピーク強度についての平均を算出することで測定することができる。

なお、上記平均値は、例えば、invia Qontor(レニショー社製)を用いて測定することができる。

また、上記イメージングラマン測定は、加熱を行った後に測定を行うことが好ましい。

上記加熱の温度は、100℃以上であることが好ましい。具体的には例えば、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃等で加熱することが好ましい。

更に、上記加熱の時間は、5分以上であることが好ましい。具体的には例えば、5分、10分、15分、20分、25分、30分等の時間で行うことが好ましい。

粉末状の塩素化塩化ビニル系樹脂を測定する場合、上記埋没法やTHF沈殿法を用いて150℃10分加熱したサンプルが好ましく、成形品を測定する場合は、THF沈殿法を用いた未加熱のサンプルを測定することが好ましい。

【0010】

本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂において、ラマン分光法によるラマン測定において、 $1450 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度Bに対する、 $300 \sim 340 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度Aの比(A/B)の標準偏差は0.10~1.0であることが好ましい。塩素化塩化ビニル系樹脂の原料である塩化ビニル系樹脂(PVC)には粒度分布があり、空隙率や嵩比重等のばらつきが存在しているため、塩素化状態が不均一となり塩素化度分布にばらつきが生じる。本発明では、上記A/Bの標準偏差が上記範囲内であることで、塩素化状態が均一であるということが出来る。

そのため、上記A/Bの標準偏差が上記範囲内であることで、高圧が負荷される形態で使

10

20

30

40

50

用する場合でも高い接着強度を維持し、強度不足に起因する割れ等の不具合が生じにくい成形体を製造することが可能な成形体を提供することができる。

なお、上記ピーク強度 B に対するピーク強度 A の比 (A / B) の標準偏差は、例えば、上記イメージングラマン測定において得られたピーク強度比に基づいて算出することができる。

上記 A / B の標準偏差は、より好ましい下限が 0 . 2 0、さらに好ましい下限が 0 . 3 0、よりさらに好ましい下限が 0 . 4 0、特に好ましい下限が 0 . 5 0、とりわけ好ましい下限が 0 . 6、非常に好ましい下限が 0 . 8、特に 1 . 0 以上、とりわけ 3 . 0 以上、例えば 5 . 0 以上である。

また、上記 A / B の標準偏差は、より好ましい上限が 9 . 0、さらに好ましい上限が 8 . 0、よりさらに好ましい上限が 7 . 0、特に好ましい上限が 6 . 5、とりわけ好ましい上限が 6 . 0、非常に好ましい上限が 5 . 5、特に 5 . 0、とりわけ 4 . 0、例えば 3 . 0 である。

【 0 0 1 1 】

本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、上記 A / B の平均値と上記 A / B の標準偏差とが下記式 (1) の関係を満たすことが好ましい。

$$0 . 5 0 [A / B \text{ の平均値 }] + [A / B \text{ の標準偏差 }] ^ { 1 / 2 } \leq 5 . 0 \quad (1)$$

上記範囲内であることで、高圧が負荷される形態で使用する場合でも高い接着強度を維持し、強度不足に起因する割れ等の不具合が生じにくい成形体を製造することが可能な成形体を提供することができる。

【 0 0 1 2 】

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) を有することが好ましい。また、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 4 0 . 0 モル % 以下、構成単位 (c) の割合が 5 5 . 0 モル % 以下であることが好ましい。塩ビ系接着剤を使用した際の成形品表面への溶剤の膨潤性が良くなり接着強度を向上することができる。また熱をかけた際の溶融開始時間が早くなるため、成形時に溶融樹脂合流部を有する型での再融着強度が改善することができる。

【 0 0 1 3 】

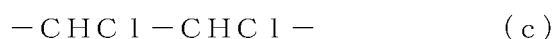
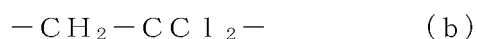
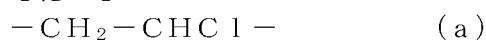
本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、上記構成単位 (a)、(b) 及び (c) の合計モル数に対して、構成単位 (a) の割合は 3 0 . 0 モル % 以上であることがより好ましく、3 5 . 0 モル % 以上であることが更に好ましく、9 0 . 0 モル % 以下であることが好ましく、6 0 . 0 モル % 以下であることがより好ましい。

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) の割合は 5 . 0 モル % 以上であることが好ましく、1 5 . 0 モル % 以上であることがより好ましく、3 0 . 0 モル % 以下がより好ましく、2 5 . 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) の割合は 5 . 0 モル % 以上であることが好ましく、2 5 . 0 モル % 以上であることがより好ましく、5 5 . 0 モル % 以下であることがより好ましく、4 0 . 0 モル % 以下であることが更に好ましい。

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】



10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

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 (P V C) 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 P V C は、構成単位 (a) が 1 0 0 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。塩ビ系接着剤を使用した際の成形品表面への溶剤の膨潤性が良くなり接着強度を向上することができる。また熱をかけた際の溶融開始時間が早くなるため、成形時に溶融樹脂合流部を有する型での再融着強度が改善することができる。

10

【 0 0 1 6 】

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、N M R を用いた分子構造解析により測定することができる。N M R 分析は、R . A . K o m o r o s k i , R . G . P a r k e r , J . P . S h o c k e r , M a c r o m o l e c u l e s , 1 9 8 5 , 1 8 , 1 2 5 7 - 1 2 6 5 に記載の方法に準拠して行うことができる。

【 0 0 1 7 】

本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 (a)、(b) 及び (c) 以外の他の構成単位を含んでいてもよい。上記他の構成単位の含有量は、塩素化塩化ビニル系樹脂中、0 質量 % 以上であることが好ましく、1 0 質量 % 未満であることが好ましい。

20

【 0 0 1 8 】

上記他の構成単位としては、硫黄を含有する置換基を有する構成単位が挙げられる。なかでも、硫黄を含有する置換基を有する構成単位を含むことが好ましい。

本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂において、下記に示す塩素化塩化ビニル系樹脂中の硫黄含有量が 0 質量 p p m 以上である場合は、樹脂中に硫黄が存在し、上記硫黄が樹脂と結合しているといえるため、本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂は、硫黄を含有する置換基を有することが分かる。

上記硫黄を含有する置換基としては、硫黄化合物に由来する置換基等が挙げられる。上記硫黄化合物としては、後述する化合物が挙げられる。なかでも、チオグリコール酸及びチオグリコール酸のエステルからなる群から選択される少なくとも 1 種のチオグリコール酸系化合物が好ましい。

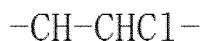
30

上記硫黄を含有する置換基を有する構成単位としては、例えば、下記式 (d) に示す構成単位 (d) 等が挙げられる。

上記構成単位 (d) 中の R としては、アルキレン基、エステル基、アルキル基及びチオール基からなる群より選択される少なくとも 1 種が結合した基が好ましく、アルキレン基、エステル基及びアルキル基からなる群より選択される少なくとも 1 種が結合した基であることがより好ましい。

【 0 0 1 9 】

【 化 2 】



|

SR

(d)

40

【 0 0 2 0 】

本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂中の硫黄含有量は、1 質量 p p m 以上、1 0 0 0 質量 p p m 以下であることが好ましい。より好ましくは 5 質量 p p m 以上、5 0 0 質量 p p m 以下である。さらに好ましくは 1 0 質量 p p m 以上、2 0 0 質量 p p m 以下である。

上記塩素化塩化ビニル系樹脂中の硫黄含有量は、I C (イオンクロマトグラフィー) を用いた定量分析によって検出できる。具体的には、塩素化塩化ビニル系樹脂を T H F に溶解

50

し、遠心分離機にて不溶部を分離・濾過後、過剰量のメタノールを加えて再沈殿させて吸引濾過により分離、真空乾燥機にて80で乾燥させることで得られる試料をセラミックボートに入れて秤量後、自動資料燃焼装置を用いて燃焼させ、発生したガスを吸収液10mLに捕集する。この吸収液を超純水で15mLに調整した液についてICによる定量分析を行う。例えば、自動燃焼装置（三菱ケミカルアナリテック社製、AQF-2100H）、IC（Thermo Fisher Scientific社製、ICS-5000）を用いて測定することで、塩素化塩化ビニル系樹脂中の硫黄含有量（質量ppm）を定量することが出来る。

【0021】

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。

10

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十分なものとなり、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。

【0022】

20

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A/Bの平均値は以下の関係を満たすことが好ましい。

$$0.1 \leq \frac{[\text{付加塩素化量 (質量\%)}]}{[A/B \text{の平均値}]} \leq 160 \quad (2)$$

上記関係を満たすことで、塩素化塩化ビニル系樹脂の均一性が高くなり、高圧が負荷される形態で使用する場合でも高い接着強度を維持し、強度不足に起因する割れ等の不具合が生じにくい成形体を製造することが可能な成形体を得ることができる。同様の観点から、上記式(2)のより好ましい下限は1.0、さらに好ましい下限は2.0、さらにより好ましい下限は2.5であり、より好ましい上限は100、さらに好ましい上限は80、さらにより好ましい上限は65である。

【0023】

30

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A/Bの平均値は下記式(3)の関係を満たすことが好ましい。

$$2 \times 10^{-4} \leq \frac{[A/B \text{の平均値}]}{([\text{付加塩素化量}] \times [\text{構成単位 b の割合 (\%)}])} \leq 2 \quad (3)$$

上記関係を満たすことで、塩素化塩化ビニル系樹脂の均一性が高くなり、高圧が負荷される形態で使用する場合でも高い接着強度を維持し、強度不足に起因する割れ等の不具合が生じにくい成形体を製造することが可能な成形体を得ることができる。

同様の観点から、上記式(3)のより好ましい下限は0.0003、さらに好ましい下限は0.0004、さらにより好ましい下限は0.001であり、より好ましい上限は1.0、さらに好ましい上限は0.1、さらにより好ましい上限は0.05である。

40

【0024】

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。

【0025】

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工程（塩素化

50

工程)を行う方法が挙げられる。

特に、上記イメージングラマン測定において、 $1450 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度Bに対する、 $300 \sim 340 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるピーク強度Aの比(A/B)の平均値が0.1以上、3.5以下の塩素化塩化ビニル系樹脂は、塩素化工程の方法、反応温度、反応圧力、平均塩素消費速度を調整すること、上記塩素化工程を行った後に、硫黄化合物を添加することで製造することができる。また、上記硫黄化合物の添加量を調整すること、乾燥工程における乾燥温度、乾燥時間を制御すること、塩素化塩化ビニル系樹脂の付加塩素化量、構成単位(a)、(b)、(c)の合計モル数に対する構成単位(b)の割合を調整すること、によっても製造することができる。

【0026】

上記反応容器としては、例えば、ガ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。

【0027】

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。

【0028】

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。

【0029】

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むため、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。ポンベ塩素の5～10質量%をパージした後の塩素を用いるのが好ましい。

【0030】

上記塩素化工程において、反応圧力(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の範囲が好ましく、0.01～1.5MPaの範囲がより好ましい。

【0031】

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、紫外光線等の光エネルギーを照射して光反応的に塩素化を促進する方法(以下、光塩素化という)等が挙げられる。紫外光線等の光エネルギーを使用する場合、高温、高圧の条件下での紫外線照射等の光エネルギー照射が可能な装置が必要である。光塩素化の場合の塩素化反応温度は、40～80が好ましい。また、光塩素化の場合の光エネルギーの照射強度(W)と原料PVC及び水の合計量(kg)との比は、0.001～6(W/kg)とすることが好ましく、照射する光の波長は280～420nmであることが好ましい。

【0032】

上記光塩素化することで、得られる塩素化塩化ビニル系樹脂は、高い耐熱性、及び、機械的強度を有しながら、更に、光沢性に優れた成形品を製造することができる。

【0033】

上記塩素化において、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、平均塩素消費速度が $0.010 \sim 0.015 \text{ kg/PVC-Kg} \cdot 5 \text{ min}$ 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、平均塩素消費速度が $0.005 \sim 0.010 \text{ kg/PVC-Kg} \cdot 5 \text{ min}$ の範囲で行うことが好ましい。ここで、平均塩素消費速度とは、原料PVC1kgあたりの5分間の塩素消費量を指す。

10

20

30

40

50

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。

【0034】

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。

【0035】

本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する場合は、上記塩素化工程を行った後に、硫黄化合物を添加することが好ましい。

上記塩素化工程を行った後、一般的には、中和工程、洗浄工程、脱水工程及び乾燥工程が順に行われる。上記硫黄化合物を添加する工程は、脱水工程中、又は、脱水工程の後に行うことが好ましい。なお、上記硫黄化合物は、1回で全量を添加してもよく、複数回に分けて添加してもよい。また、そのまま添加してもよく、水等の溶媒に希釈して添加してもよい。

上記硫黄化合物を添加した場合、後の乾燥工程にて塩素化塩化ビニル系樹脂の主鎖から脱離した塩素の代わりに硫黄化合物が付加されることから、成形時の脱塩酸量が低減し、熱安定性が向上する。

【0036】

上記硫黄化合物としては、有機硫黄化合物が好ましく、具体的には例えば、チオグリコール酸系化合物、チオ尿素、チオグリセリン、チオ酢酸、チオ酢酸カリウム、チオ二酢酸、チオセミカルバジド、チオアセトアミド等が挙げられる。

なかでも、チオグリコール酸及びチオグリコール酸のエステルからなる群から選択される少なくとも1種のチオグリコール酸系化合物がより好ましい。

【0037】

上記チオグリコール酸としては、チオグリコール酸のほか、チオグリコール酸の金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等のチオグリコール酸塩も含まれる。

上記チオグリコール酸塩としては、チオグリコール酸ナトリウム、チオグリコール酸カルシウム、チオグリコール酸アンモニウム、チオグリコール酸メチルアミン、チオグリコール酸エチルアミン、チオグリコール酸モノエタノールアミン、チオグリコール酸ジエタノールアミン、チオグリコール酸トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0038】

上記チオグリコール酸のエステルとしては、例えば、チオグリコール酸メチル、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸n-ブチル、チオグリコール酸t-ブチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸イソオクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル等のチオグリコール酸のアルキルエステルが挙げられる。また、チオグリコール酸メトキシブチル等のアルコキシ基を有する炭化水素とのエステルを用いてもよい。なかでも、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸イソオクチルが好ましい。

【0039】

更に、上記チオグリコール酸のエステルとしては、アルカンジオールのチオグリコール酸エステルであるアルカンジオールジチオグリコレート、アルカンポリオールのチオグリコール酸エステルであるアルカンポリオールポリチオグリコレート、ポリアルキレングリコールのチオグリコール酸エステルであるポリアルキレングリコールジチオグリコレート等を用いてもよい。

上記アルカンジオールジチオグリコレートとしては、エチレングリコールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ネオペンチルグリコールビスチオグリコレート、ヘキサジオールビスチオグリコレート等が挙げられる。なかでも、ブタンジオールビスチオグリコレートが好ましい。

上記アルカンポリオールポリチオグリコレートとしては、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールトリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ジペンタエリスリトールヘキサチオグリコレート等が挙

10

20

30

40

50

げられる。

上記ポリアルキレングリコールジチオグリコレートとしては、ジエチレングリコールジチオグリコレート等が挙げられる。

また、上記チオグリコール酸系化合物は、 $\text{HSC H}_2\text{COOR}$ （RはH又はアルキル基を示す）で表される化合物であることが好ましい。更に、上記アルキル基の炭素数は1～8であることが好ましい。

【0040】

上記製造方法において、上記硫黄化合物の添加量は、塩素化塩化ビニル系樹脂100質量部に対して、好ましい下限が0.001質量部、好ましい上限が10質量部である。この範囲で硫黄化合物を添加することにより、本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂を得ることができる。より好ましい下限が0.002質量部、更に好ましい下限が0.005質量部である。より好ましい上限が5質量部、更に好ましい上限が1.5質量部、より更に好ましい上限が1質量部、特に好ましい上限が0.5質量部である。

なお、上記硫黄化合物の添加方法は特に限定されないが、添加速度20～500g/minで添加することが好ましい。

また、上記硫黄化合物の添加後の乾燥温度は、60～120であることが好ましい。更に、乾燥時間は6～48時間が好ましい。乾燥温度、乾燥時間が上記範囲内であることで、上記硫黄化合物の付加反応が促進される。上記乾燥方法としては、例えば、静置乾燥、熱風乾燥、送風乾燥、遠赤外線加熱乾燥、真空減圧乾燥等が挙げられる。

【0041】

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。

【0042】

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。

【0043】

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、強化材などの添加剤が添加されていてもよい。

【0044】

上記安定剤としては、特に限定されず、例えば、熱安定剤、熱安定化助剤などが挙げられる。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、二塩基性亜りん酸鉛、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。

【0045】

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、りん酸エステル、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。

【0046】

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、成形加工時の熔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

10

20

30

40

50

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。

【0047】

上記外部滑剤は、成形加工時の熔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などが挙げられる。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。

【0048】

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などが挙げられる。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。

10

【0049】

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、アクリルゴムなどが挙げられる。

上記耐熱向上剤としては特に限定されず、例えば、-メチルスチレン系、N-フェニルマレイミド系樹脂等が挙げられる。

20

【0050】

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、得られる成形体に強度を十分に高めることができる。

【0051】

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。

【0052】

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。

30

【0053】

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などの無機顔料などが挙げられる。

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。

40

【0054】

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。

なお、本発明が成形体である場合、成形体中の塩素化塩化ビニル系樹脂を有機溶剤等で抽出することで、上記イメージングラマン測定にて1450～1550 cm^{-1} のピーク強度Bに対する、300～340 cm^{-1} のピーク強度Aの比(A/B)の平均値が0.1以上、3.5以下の塩素化塩化ビニル系樹脂を測定することができる。

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。

【0055】

50

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。

【0056】

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。

【0057】

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ことにより、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、発火の危険性が増大している。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。

10

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災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災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、外部火災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。

20

【0058】

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。

【0059】

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。

30

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、エアーダクト、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。

【0060】

40

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。

【発明の効果】

【0061】

本発明によれば、高圧が負荷される形態で使用する場合でも高い接着強度を維持し、強度

50

不足に起因する割れ等の不具合が生じにくい成形体を製造することが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂、並びに、該塩素化塩化ビニル系樹脂を用いた成形用樹脂組成物及び成形体を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0062】

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。

【0063】

(実施例1)

内容積300Lのガラスライニング製反応容器に、脱イオン水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70℃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、攪拌しながら塩素分圧が0.04MPaになるように塩素(酸素含有量50ppm)を導入して、高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を照射強度160Wで照射し塩素化反応を開始した。

10

その後、塩素化温度を70℃、塩素分圧を0.04MPaに保ち、平均塩素消費速度が0.02kg/PVC・kg・5minになるように調整し、付加塩素化量が9.5質量%に到達した時点で、高圧水銀灯での紫外線の照射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、遠心分離機(株式会社田辺鐵工所製、O-15型)に投入し、3分間脱水をした。

20

脱水を行った後、塩素化塩化ビニル系樹脂100質量部(50kg)に対して硫黄化合物として0.1質量部(0.05kg)のチオグリコール酸2-エチルヘキシル(富士フィルム和光純薬社製)を200g/minで添加した。その後90℃で12時間静置乾燥をして、光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9.5質量%)を得た。

【0064】

(比較例1)

内容積300Lのガラスライニング製反応容器に、脱イオン水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140℃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、攪拌しながら塩素分圧が0.04MPa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140℃、塩素分圧を0.40MPaに保ち、付加塩素化量が4.4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15ppm/Hrとなるように添加開始し、平均塩素消費速度が0.05kg/PVC・kg・5minになるように調整した。その後、付加塩素化量が9.5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。

30

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樹脂スラリーを水酸化ナトリウムで中和し、水で洗浄し、遠心分離機(株式会社田辺鐵工所製、O-15型)に投入し、3分間脱水した。その後、90℃で12時間静置乾燥して、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9.5質量%)を得た。

40

【0065】

(実施例2~15、比較例2~3)

表1に示す反応温度、反応圧力、平均塩素消費速度(表の上段:最終付加塩素化量から5質量%以降、下段:最終付加塩素化量から3質量%以降)で塩素化を行った後、硫黄化合物を記載の添加量で添加し、記載の乾燥温度、乾燥時間で乾燥した以外は実施例1と同様にして、粉末状の塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

【0066】

50

(比較例4)表1に示す平均塩素消費速度で塩素化を行った後、記載の乾燥温度、乾燥時間で乾燥した以外は比較例1と同様にして、粉末状の塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

【0067】

(実施例16)

表1に示す添加量で硫黄化合物を添加し、振動流動乾燥機(中央化工機社製、VU-75型)を用いて、100で45時間乾燥したこと以外は、実施例3と同様にして塩素化塩化ビニル系樹脂(付加塩素化量10.7質量%)を得た。

【0068】

(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に示した。

10

【0069】

(1)イメージングラマン測定

実施例1~16、比較例1~4で得られた粉末状の塩素化塩化ビニル系樹脂10質量部に対してTHF300質量部を添加し、24時間攪拌して溶解させ、さらに遠心分離機(コクサン社製、H-200NR)で14000rpm、1時間攪拌させることで不溶部を析出させた。これを濾過して、濾液にメタノール1000質量部を添加し、再度樹脂を析出させた。メタノールで樹脂を洗浄しながらアスピレーター(アズワン社製、GAS-1N)により吸引濾過を行い、樹脂を濾液から分離した。得られた樹脂を真空乾燥機(東京理化学器械社製、VOS-451SD)に入れ80で24時間乾燥することでサンプルを作製した。その後、ギャオープン(東洋精機製作所社製、CO-O2)にて150で10分間加熱したサンプルを顕微ラマン分光装置(inVia Qontor、レニショー社製)を用いてラマンスペクトルを測定した。

20

【0070】

得られたラマンスペクトルにおいて、 245 cm^{-1} ~ 420 cm^{-1} の範囲に観測される 307 cm^{-1} 、 357 cm^{-1} 付近の2つのピークに対して、この範囲をベースラインとしてピーク分離処理を行った。 300 ~ 340 cm^{-1} 付近に観察されるピークのベースラインに対するピーク高さをピーク強度A、 1400 ~ 1600 cm^{-1} の範囲に観測される 1495 cm^{-1} 、 1427 cm^{-1} 付近の2つのピークに対して、この範囲をベースラインとしてピーク分離処理を行った。 1450 ~ 1550 cm^{-1} 付近に観察されるピークのベースラインに対するピーク高さをピーク強度Bとしてそれぞれ測定した。その後、ピーク強度Bに対するピーク強度Aの比(A/B)を算出し、A/Bの平均値および標準偏差を算出した。なお、A/Bの平均値および標準偏差を算出する際は、アクリル系樹脂の領域を除外し、塩素化塩化ビニル系樹脂の領域のみを採用した。

30

【0071】

(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。

【0072】

(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。

40

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°

PD: 2.4 sec

溶媒: o-ジクロロベンゼン: 重水素化ベンゼン(C_5D_5) = 3:1

50

試料濃度：約 20 %

温度：110

基準物質：ベンゼンの中央のシグナルを 128 ppm とした

積算回数：20000 回

【0073】

(4) 塩素化塩化ビニル系樹脂中の硫黄含有量の測定

得られた塩素化塩化ビニル系樹脂 10 質量部に対して THF 300 質量部を添加し、24 時間攪拌して溶解させ、さらに遠心分離機（コクサン社製、H-200NR）で 1400 rpm、1 時間攪拌させることで不溶部を析出させる。これを濾過して、濾液にメタノール 1000 質量部を添加し、再度樹脂を析出させる。メタノールで樹脂を洗浄しながら

10

アスピレーター（アズワン社製、GAS-1N）により吸引濾過を行い、樹脂を濾液から分離する。これにより、硫黄が結合した樹脂を得られることが出来るため、これを真空乾燥機（東京理化工機社製、VOS-451SD）に入れ 80 で 24 時間乾燥し、燃焼 IC の測定により、CS 結合の検出を行った。試料をセラミックポートに入れて秤量後、自動資料燃焼装置を用いて燃焼させ、発生したガスを吸収液 10 mL に捕集する。この吸収液を超純水で 15 mL に調整した液について IC による定量分析を行う。SO₄²⁻アニオンの検量線を標準物質の測定により直線近似した後、サンプルを測定することで、塩素化塩化ビニル系樹脂中の硫黄含有量（重量%）を定量することが出来る。

自動燃焼装置の測定条件は以下の通りである。

装置：三菱ケミカルアナリテック社製、AQF-2100H

20

Inlet 温度：1000

Outlet 温度：1100

ガス流量 O₂：400 mL/min

ガス流量 Ar：200 mL/min

Ar 送水ユニット：100 mL/min

また、IC の測定条件は以下の通りである。

装置：Thermo Fisher Scientific 社製、ICS-5000

分離カラム：Dionex IonPac AS18-4 μm (2mm × 150mm)

ガードカラム：Dionex IonPac AG18-4 μm (2mm × 30mm)

除外システム：Dionex AERS-500 (エクスターナルモード)

30

検出器：電気伝導度検出器

溶離液：KOH 水溶液 (溶離液ジェネレーター EGC500)

溶離液流量：0.25 mL/min

試料注入量：100 μL

【0074】

(5) 接着性評価

(パイプの作製)

得られた塩素化塩化ビニル系樹脂 100 質量部に対して、耐衝撃改質剤 4.0 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-564 (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、TVS # 1380 (日東化成社製、有機錫系安定性) を用いた。

40

更に、ポリエチレン系滑剤 (三井化学社製、Hiwax 220MP) 1.5 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、LOXIOL G-32) 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。

得られた塩素化塩化ビニル系樹脂組成物を、直径 50 mm の 2 軸異方向コニカル押出機 (長田製作所社製、SLM-50) に供給し樹脂温度 200 にて外径 26.7 mm、肉厚 2.4 mm のパイプを作製した。

【0075】

50

(継手の作製)

塩素化塩化ビニル系樹脂 (積水化学工業社製、H A - 2 4 K L) 1 0 0 質量部に対して、耐衝撃改質剤 5 . 0 質量部を添加した。更に、熱安定剤 3 . 0 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 M - 5 1 1 (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、有機錫系安定性) 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 . 3 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。

得られた塩素化塩化ビニル系樹脂組成物を、直径 3 0 m m の 2 軸異方向コニカル押出機 (長田製作所、O S C - 3 0) に供給し、樹脂温度 1 9 0 でペレットを作製した。得られたペレットを射出成型機 (J S W 社製、J 3 5 0 A D S) に供給し、外径 3 4 . 7 m m 、内径 2 6 . 9 m m のソケットを作製した。

【 0 0 7 6 】

(アッセンブルサンプルの作製)

得られたパイプ 2 本を長さ 2 0 c m にカットし、得られた継手の両側に接着剤 (I P S 社製、W E L D O N 7 2 4) を使用し接着した。その後、2 3 で 1 4 日間養生し、8 2 のオープン (東洋精機製作所社製、C O - O 2) にて 2 日間養生することでアッセンブルサンプルを得た。

【 0 0 7 7 】

(接着性評価)

得られたアッセンブルサンプルの内部に水を満たし、オープンで 6 5 の雰囲気とした状態で耐静水圧試験機 (I P T 社製、1 6 6 2 - 0 0 2 1) を用いて、パイプにフープ応力 1 5 . 9 3 M P a になるように加圧して試験を開始し、接着剤を塗布したパイプ - 継手間に抜けが発生するまでの時間を測定した。

なお、試験開始後 1 0 0 0 時間後に抜けが無い場合を○、1 0 0 0 時間までに抜けが発生した場合を×として判定した。なお、1 0 0 0 時間までに抜けが発生した場合については、抜けが発生した時間を記載した。

【 0 0 7 8 】

(6) 成形体強度評価

「 (5) 接着性評価」を行った後に、パイプ、継手に割れや亀裂が無いか確認し、以下の基準で評価した。

○ : 1 0 0 0 時間後に割れや亀裂無し

○ : 1 0 0 0 時間後にわずかに白化有り、割れや亀裂による水漏れは無し。

× : 1 0 0 0 時間までに割れや亀裂有り

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

50

【表 1】

試験項目	実施例																比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4		
原料PVC	平均重合度	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	
	投入量	kg	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
水	イソ交換水	kg	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
	反応温度	℃	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
攪拌方法	反応圧力	Mpa	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	PVC/水	kg	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
塩素化条件	平均塩素消費速度	kg (w-c)/kg (w-m)	0.02	0.012/0.007	0.012/0.007	0.012/0.007	0.012/0.007	0.012/0.007	0.012/0.007	0.012/0.007	0.012/0.007	0.012/0.007	0.012/0.007	0.012/0.007	0.012/0.007	0.012/0.007	0.05	0.020/0.015	0.008/0.004	0.004	0.030	
	紫外線波長	nm	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	-	365	365	365	365	-
乾燥条件	200ppm過酸化水素	ppm/hr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
	チオカトール酸/チオカトール添加量	質量部	0.1	0.1	9.2	0.004	4.8	1.5	1.5	0.04	0.002	0.04	0.003	0.04	0.005	-	-	-	-	-	-	0.0001
乾燥条件	アタック剤/チオカトール添加量	質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	乾燥温度	℃	90	80	100	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	100	100	100	80
構造	付加塩素化量	質量%	12	12	40	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	構造単位(D) -CH ₂ -Cl ₂ -	モル%	24.2	29.4	22.5	23.1	24.3	9.2	25.1	23.8	24.7	22.2	21.9	22.5	24.1	23.6	19.4	20.2	30.6	24.9	25.3	25.3
塩素化樹脂の含有率	平均値	質量%	2.81	0.2	3.3	1.8	2.4	1.2	3.4	2.3	0.8	3.1	0.2	0.3	1.3	1.0	0.8	3.4	7.05	0.02	4.6	6.2
	標準偏差	質量%	0.58	3.9	5.2	0.3	0.4	0.3	0.6	0.2	5.3	0.3	6.9	1.1	7.1	0.4	0.6	4.1	0.08	11.2	0.4	0.2
分析	(A/B)の平均値 + (標準偏差) / (A/B)の平均値		3.57	2.2	5.6	2.3	3.0	1.7	4.2	2.7	3.1	3.6	2.8	1.3	4.0	1.6	1.6	5.4	7.3	3.4	5.2	6.6
	(A/B)の平均値 / (付加塩素化量) × (構造単位(b))		3.4	63.5	3.2	5.9	4.5	8.8	1.7	4.7	13.4	3.5	53.5	35.7	8.2	10.7	13.4	3.1	1.3	535	2.3	1.7
評価	樹脂中の塩素含有率 (質量ppm)		0.0122	0.0005	0.0137	0.0073	0.0091	0.0047	0.0648	0.0086	0.0031	0.0117	0.0008	0.0013	0.0054	0.0039	0.0164	0.0367	0.0001	0.02	0.02	0
	接着力	hr	14	21	182	13	47	35	18	11	6	12	7	11	8	30	24	842	0	105	0	0
成形体強度	引裂発生	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	判定	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0080】

本発明によれば、高圧が負荷される形態で使用する場合でも高い接着強度を維持し、強度不足に起因する割れ等の不具合が生じにくい成形体を製造することが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂、並びに、該塩素化塩化ビニル系樹脂を用いた成形用樹脂組成物及び成形体を提供できる。

フロントページの続き

大阪府三島郡島本町百山2 - 1 積水化学工業株式会社内

審査官 北田 祐介

(56)参考文献 特開2015 - 013952 (JP, A)

特開平04 - 198349 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F 8/00 - 8/50, 14/00 - 14/28

C08L 27/00 - 27/24

C08K 5/00 - 5/59

CAplus/REGISTRY (STN)