

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 10 月 5 日 (05.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/103808 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 290/04 (2006.01) C08L 55/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.); 〒
5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 号
NS ビル Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021786

(22) 国際出願日: 2005 年 11 月 28 日 (28.11.2005)

(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 2005-087494 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式
会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒
5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号
Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野口 貴三郎
(NOGUCHI, Kisaburo) [JP/JP]; 〒6500000 兵庫県神戸
市西区井吹台東町 6-8-25 Hyogo (JP). 河内 俊
人 (KAWAUCHI, Toshihito) [JP/JP]; 〒6511513 兵庫県
神戸市北区鹿の子台北町 5-16-4 Hyogo (JP). 桑
畑 光良 (KUWAHATA, Mitsuyoshi) [JP/JP]; 〒6550035
兵庫県神戸市垂水区五色山 2-1-24-104
Hyogo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: STAIN-PROOF VINYL CHLORIDE FILM

(54) 発明の名称: 塩化ビニル系防汚性フィルム

(57) Abstract: A stain-proof vinyl chloride film produced by molding a vinyl chloride copolymer resin composition comprising, as the main component, a vinyl chloride copolymer resin which is produced by copolymerizing a vinyl monomer and a macromonomer having a main chain comprising a polymer made of an ethylenically unsaturated monomer having a double bond therein, in which the vinyl monomer (A) and the macromonomer (B) are copolymerized at the (A)/(B) ratio ranging from 99 wt%/1 wt% to 60 wt%/40 wt%. The film has such an advantageous property that stains attached on the surface of the film can be removed readily.

(57) 要約: 表面に付着した汚れを容易に除去することができる塩化ビニル系防汚性フィルムを提供することを課題とする。ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂を主成分として含有する塩化ビニル系共重合樹脂組成物を、成形加工して塩化ビニル系防汚性フィルムを得る。この時、(A) ビニル系モノマーと (B) 該マクロモノマーを、(A) / (B) = 99 重量% / 1 重量% ~ 60 重量% / 40 重量% の範囲で共重合したものをを用いる。

WO 2006/103808 A1

明 細 書

塩化ビニル系防汚性フィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、塩化ビニル系防汚性フィルムに関する。さらに詳しくは、耐汚染性に優れ、表面に付着した汚れを容易に除去することが可能な、塩化ビニル系防汚性フィルムに関する。

背景技術

- [0002] 塩化ビニル樹脂は、加工が容易で経年劣化にくいという特徴があることから、種々の成形体に汎用されており、壁紙用クロスとしても多く利用されてきている。しかし、塩化ビニル系壁紙用クロスは、表面が汚れやすくしかもこれを除去することが困難であるという問題があった。この問題を解決するために、例えば、アクリル樹脂フィルムを塩化ビニル系壁紙用クロスにラミネートする方法(特開昭58-23973号公報)が開示されている。しかしこの場合、該フィルムをラミネートしていない塩化ビニル系壁紙用クロスに比べ耐汚染性は優れているものの完全であるとは言いがたく、耐薬品性や長期耐久性に劣っていた。また、エチレン-ビニルアルコール系共重合樹脂(以下、EVOH樹脂と略す)を塩化ビニル系壁紙用クロスにラミネートする方法(実開昭59-172797号公報)も開示されているが、例えばポリビニルアルコール等が一度付着するとその除去には多大な労力を要し、さらにクレヨン等が付着すると水だけでは除去が困難であった。

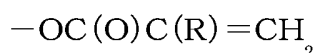
発明の開示

- [0003] 本発明は、表面に付着した汚れを容易に除去することができる塩化ビニル系防汚性フィルムを提供することを目的とする。
- [0004] 本発明者らは鋭意研究の結果、ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂を用いることにより、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成した。
- すなわち本発明は、

(1) (A)ビニル系モノマーと(B)二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを、(A)/(B)=99重量%/1重量%～60重量%/40重量%の範囲で共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂、を主成分として含有する塩化ビニル系共重合樹脂組成物から得られる、塩化ビニル系防汚性フィルム(請求の範囲第1項)、

(2) (A)ビニル系モノマーが塩化ビニルモノマーであることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の塩化ビニル系防汚性フィルム(請求の範囲第2項)、

(3) 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーが1分子あたり少なくとも1個の重合性反応基を有し、該重合性反応基が、下記一般式:



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

を含む構造であることを特徴とする、請求の範囲第1項～第2項のいずれかに記載の塩化ビニル系防汚性フィルム(請求の範囲第3項)、
に関する。

発明を実施するための最良の形態

[0005] 本発明の塩化ビニル系防汚性フィルムは、ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂を主成分として含有する塩化ビニル系共重合樹脂組成物から得られる塩化ビニル系防汚性フィルムである。ここで、主成分とは、重量換算での添加量が最も多い第一成分のことを言う。この第一成分の好ましい添加量としては、組成物を構成する全成分の50重量%以上であり、さらに好ましくは70重量%以上である。

[0006] 該組成物を成形加工して該フィルムを得る方法としては特に限定されず、例えば、押出成形法、インフレーション成形法、カレンダー成形法等の、通常の塩化ビニル系樹脂の成形加工法が挙げられる。

[0007] 本発明における、塩化ビニル系共重合樹脂を用いたカレンダー成形加工により成形加工された塩化ビニル系フィルムとは、加熱ロールに塩化ビニル系共重合樹脂組

成物等を投入して熔融混練および圧延し、シート状で冷却固化させて得た塩化ビニル系フィルムのことであり、該フィルムを得る際には、冷却固化させつつ引き取り機や延伸機等で延伸して薄肉化することも可能である。この際、用いる塩化ビニル系樹脂としては、JIS K 7367-2に従って測定したK値が55～68の範囲の平均重合度を有することが好適である。また平均粒径としては特に限定されないが、通常50～300 μm の範囲である。

[0008] また、本発明における、塩化ビニル系共重合樹脂を用いた押出成形加工により成形加工された塩化ビニル系フィルムとは、塩化ビニル系共重合樹脂組成物等をスクリーにより加熱シリンダー内へ送り込み、シリンダーの熱とスクリーによる剪断で該組成物等を加熱熔融して流動化させ、先端のシート成形用ダイを通過させてシート状に賦形し、これを水や空気あるいは冷却用ロール等で冷却固化させて得た塩化ビニル系フィルムのことであり、該フィルムを得る際には、冷却固化させつつ引き取り機や延伸機等で延伸して薄肉化することも可能である。この際、用いる塩化ビニル系共重合樹脂としては、JIS K 7367-2に従って測定したK値が55～80の範囲の平均重合度を有することが好適である。また平均粒径としては特に限定されないが、通常50～300 μm の範囲である。

[0009] さらに、本発明における、塩化ビニル系共重合樹脂を用いたインフレーション成形加工により成形加工された塩化ビニル系フィルムとは、塩化ビニル系共重合樹脂組成物等をスクリーにより加熱シリンダー内へ送り込み、シリンダーの熱とスクリーによる剪断で該組成物等を加熱熔融して流動化させ、先端の筒状ダイを通過させると同時に空気等を吹き込んで筒状に賦形し、これをエアリングで冷却したのちピンチロールで引き上げ、筒状のものをつぶして折り畳んだ形状で巻き取って得た塩化ビニル系フィルムのことである。この際、用いる塩化ビニル系共重合樹脂としては、JIS K 7367-2に従って測定したK値が55～80の範囲の平均重合度を有することが好適である。また平均粒径としては特に限定されないが、通常50～300 μm の範囲である。

[0010] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂組成物は、成形加工して各種成形体を得た場合に耐汚染性が良好で、該組成物を各種成形加工法に適用して塩化ビ

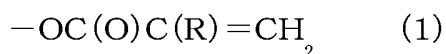
ニル系フィルムを成形した場合には、付着した汚れが容易に除去できる塩化ビニル系防汚性フィルムが得られる。このフィルムを塩化ビニル系壁紙用クロス用の防汚性フィルムとして使用すれば、該壁紙用クロス表面の汚染を防止することができ、美観を保ち続けることができる。

[0011] ここで、「塩化ビニル系共重合樹脂を主成分とする塩化ビニル系共重合樹脂組成物」とは、該塩化ビニル系共重合樹脂組成物の主要な構成成分が塩化ビニル系共重合樹脂成分であり、塩化ビニル系共重合樹脂以外の構成成分は、要すれば使用される各種添加剤等であることを指す。

[0012] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するビニル系モノマーとしては特に限定はなく、例えば塩化ビニルモノマー、塩化ビニリデンモノマー、酢酸ビニルモノマーまたはこれらの混合物、または、この他にこれらと共重合可能で、好ましくは重合後の重合体主鎖に反応性官能基を有しないモノマー、例えばエチレン、プロピレンなどの α -オレフィン類から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用しても良い。2種以上の混合物を使用する場合は、ビニル系モノマー全体に占める塩化ビニルモノマーの含有率を50重量%以上、特に70重量%以上とすることが好ましい。中でも得られる共重合樹脂の物性等から、塩化ビニルモノマーあるいは塩化ビニリデンモノマーのいずれか1種のみを使用することが好ましく、塩化ビニルモノマーを使用することがさらに好ましい。

[0013] 一般にマクロモノマーとは、重合体の末端に反応性の官能基を有するオリゴマー分子である。本発明で使用される二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーは、反応性官能基として、アリル基、ビニルシリル基、ビニルエーテル基、ジシクロペンタジエニル基、下記一般式(1)から選ばれる重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、少なくとも1分子あたり1個、分子末端に有する、ラジカル重合によって製造されたものである。

特に、ビニル系モノマーとの反応性が良好なことから、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基が、下記一般式(1)：



で表される基が好ましい。

- [0014] 式中、Rの具体例としては特に限定されず、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ の中から選ばれる基が好ましく、さらに好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。
- [0015] 本発明で使用されるマクロモノマーの主鎖である、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体は、ラジカル重合によって製造される。ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを使用して、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。
- [0016] 「一般的なラジカル重合法」は、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使用する必要がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。
- [0017] 「制御ラジカル重合法」は、さらに、特定の官能基を有する連鎖移動剤を使用して重合を行うことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。
- [0018] 「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対して特定の官能基を有する連鎖移動剤を必要とする。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。
- [0019] これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、本件出願人自身の発明に係る国際公開WO99/65963号公報に記載されるように、重合速度が大きく、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い、例えば、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 (M_w/M_n) が1.1～1.5程度の重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

- [0020] 従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、本発明において、上記の如き特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい重合法である。
- [0021] 「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁等が挙げられる。
- [0022] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーの製法として、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、通常、制御ラジカル重合法が利用され、さらに制御の容易さなどからリビングラジカル重合法が好ましく用いられ、特に原子移動ラジカル重合法が最も好ましい。
- [0023] また本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーの主鎖が有する、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体としては特に制約はなく、該重合体を構成する二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーとしては、各種のものを使用することができる。例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシ

エチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸およびその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニルモノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を共重合させても構わない。中でも生成物の物性等から、スチレン系モノマーあるいは(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくはアクリル酸エステルモノマーあるいはメタクリル酸エステルモノマーであり、さらに好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、最も好ましくはアクリル酸ブチルである。本

発明においてはこれらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させたものを用いても良く、その際はこれらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。ここで、例えば「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸あるいはメタクリル酸を意味するものである。

[0024] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーは、これら二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有し、さらに反応性官能基を、少なくとも1分子あたり1個、分子末端に有することを特徴としている。

[0025] さらに、本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成する、ビニル系モノマーと共重合可能なマクロモノマーは1種のみを用いてもよく、構成するエチレン性不飽和モノマーが異なるマクロモノマーを2種以上併用してもよい。

[0026] 本発明に使用される二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの重量平均分子量(以下、Mwと略す)は、特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す)で測定したMwが、500～100,000の範囲が好ましく、1,000～40,000の範囲がより好ましく、3,000～20,000の範囲がさらに好ましい。この範囲のマクロモノマーを用いると、塩化ビニルモノマーと均一混合が可能で、重合終了後も安定な水性重合体が得られることができる。Mwが500以上であると、重合終了後も未反応のマクロモノマーが残存することが少ないという観点から好ましく、また、Mwが100,000以下であると、マクロモノマーの粘度は高くなるものの、塩化ビニル系モノマーにも充分溶解し共重合体の進行を妨げることが少ないという観点から好ましい。本発明におけるGPC測定の際には、Waters社製GPCシステム(製品名510)を用い、クロロホルムを移動相として、昭和電工(株)製Shodex K-802.5及びK-804(ポリスチレンゲルカラム)を使用し、室温環境下で測定した。

[0027] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂は、(A)ビニル系モノマーと(B)二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを、(A)/(B)=99重量%/1重量%～60重量%/40重量%の範囲で共重合して得られるものであることが好ましい。(A)/(B)=99重量%/1重量%～

60重量%/40重量%の範囲であれば、共重合反応が安定である上に、得られる塩化ビニル系共重合樹脂が粉粒体になり取り扱いが容易になると同時に、加工方法の自由度を増すという効果が期待でき、さらに防汚性に優れた素材を提供することができる。

[0028] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂の平均重合度または平均分子量は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に限定されず、カレンダー成形加工用途、押出成形加工用途、インフレーション成形加工用途等に通常使用される塩化ビニル系樹脂と同様に、JIS K 7367-2に従って測定したK値が55～80の範囲が好ましく、55～68の範囲がより好ましい。K値が55以上であると、得られるフィルムの強度、成形加工時の延伸性等の観点から好ましい。一方、K値が68以下であると、成形加工時の熔融流動性、得られるフィルムの表面性や透明性等の観点から好ましい。また、平均粒径としては特に限定されないが、通常0.01～500 μm の範囲であり、好ましくは0.1～300 μm の範囲であり、さらに好ましくは、50～300 μm の範囲である。平均粒径が50～300 μm の範囲であれば、通常のカレンダー成形加工法、押出成形加工法、インフレーション成形加工法等に適用でき、防汚性に優れた素材を提供することができる。

[0029] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法については、特に制約はないが、重合制御の簡便性から水性媒体中での共重合が好ましく、そのような重合方法としては、例えば、懸濁重合法、微細懸濁重合法、乳化重合法等の製造方法が挙げられる。中でも、平均粒径が50～300 μm の範囲の塩化ビニル系共重合樹脂を得るために懸濁重合法が好ましい。このような製造方法によれば、該共重合樹脂はラテックス状あるいはスラリー状で得られるが、これを乾燥して粉粒体の共重合樹脂を得る方法としては特に制約はなく、例えば、ラテックスをスプレー乾燥法により乾燥する方法や、スラリーを脱水したのち流動乾燥法により乾燥する方法、あるいはラテックスまたはスラリーを脱水したのち熱風乾燥機等で静置乾燥法により乾燥する方法、等が挙げられる。

[0030] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂組成物中には、ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマク

ロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂を必須成分とし、必要に応じ熱安定剤、滑剤、安定化助剤、加工助剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、顔料等を、本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができ、また可塑性も、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じ適宜使用することができる。

[0031] 熱安定剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような熱安定剤としては、例えばジメチル錫メルカプト、ジブチル錫メルカプト、ジオクチル錫メルカプト、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の有機錫系熱安定剤；ステアリン酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、三塩基性硫酸鉛等の鉛系熱安定剤；カルシウム－亜鉛系熱安定剤；バリウム－亜鉛系熱安定剤；カドミウム－バリウム系熱安定剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系共重合樹脂100重量部に対し、5重量部以下の範囲である。

[0032] また滑剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような滑剤としては、例えばパラフィンワックス系滑剤、ポリオレフィンワックス系滑剤、ステアリン酸系滑剤、アルコール系滑剤、エステル系滑剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系共重合樹脂100重量部に対し、3重量部以下の範囲である。

[0033] さらに安定化助剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような安定化助剤としては、例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化テトラヒドロフタレート、エポキシ化ポリブタジエン、リン酸エステル等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系共重合樹脂100重量部に対し、3重量部以下の範囲である。

- [0034] また加工助剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを
用いることができる。そのような加工助剤としては、例えばアクリル酸－*n*－ブチル／メ
タクリル酸メチル共重合体、アクリル酸－2－エチルヘキシル／メタクリル酸メチル共
重合体、アクリル酸－2－エチルヘキシル／メタクリル酸メチル／メタクリル酸－*n*－ブ
チル共重合体等のアクリル系加工助剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種
以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわ
ない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系共重合樹脂
100重量部に対し、10重量部以下の範囲である。
- [0035] さらに充填剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを
用いることができる。そのような充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネ
シウム、炭酸リチウム、カオリングレー、石膏、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、珪
酸カルシウム、硼砂等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良
い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良
いが、使用する場合には、塩化ビニル系共重合樹脂100重量部に対し、1000重量
部以下の範囲が好ましい。
- [0036] また酸化防止剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のもの
を用いることができる。そのような酸化防止剤としては、例えばフェノール系抗酸化剤
等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量
も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合
には、好ましくは塩化ビニル系共重合樹脂100重量部に対し、5重量部以下の範囲
である。
- [0037] さらに光安定剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のもの
を用いることができる。そのような光安定剤としては、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；ヒ
ンダードアミン系の光安定剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用
しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲で
あれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系共重合樹脂100重量部
に対し、5重量部以下の範囲である。

- [0038] また顔料としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものをを用いることができる。そのような顔料としては、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、フェロシアン化物系等の無機顔料等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系共重合樹脂100重量部に対し、5重量部以下の範囲である。
- [0039] さらに可塑剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものをを用いることができる。そのような可塑剤としては、例えばジ-2-エチルヘキシルフタレート(以下DOPと略す)、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；トリクレジルフォスフェート、トリキシリルホスフェート、トリフェニルフォスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等の脂肪酸エステル系可塑剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系共重合樹脂100重量部に対し、100重量部以下の範囲である。
- [0040] その他、本発明の目的を損なわない範囲の難燃剤、帯電防止剤、強化剤、改質剤等も必要に応じて適宜配合することができ、その使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。
- [0041] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂組成物の製造方法には特に限定はなく、塩化ビニル系共重合樹脂を所定量配合し、要すれば使用される各種添加剤(熱安定剤、滑剤、安定化助剤、加工助剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、顔料、可塑剤、さらには難燃剤、帯電防止剤、強化剤、改質剤等)を配合したものを、例えばリボンブレンダー、スーパーミキサー、タンブラーミキサー、バンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、ミキシングロール等の混合機および／または混合混練機等を用いて、ホットブレンドまたはコールドブレンド等の常法によって均一に混合または混合混練するなどの方法で製造すれば良い。その際の配合順序等に特に限定はなく、本発

明の目的を損なわない範囲の技術を任意に用いることができる。例えば塩化ビニル系共重合樹脂および各種添加剤を一括して配合する方法、液状の添加剤を均一に配合する目的で先に塩化ビニル系共重合樹脂、粉粒体の各種添加剤を配合したのち液状添加剤を配合する方法または先に塩化ビニル系共重合樹脂を配合したのち液状添加剤を配合し、最後に粉粒体の各種添加剤を配合する方法、等を用いることができる。

[0042] このようにして製造された塩化ビニル系共重合樹脂組成物を本発明の塩化ビニル系防汚性フィルムに成形加工する際には、そのままカレンダー成形加工、押出成形加工、インフレーション成形加工等にも供しても良いし、さらにコニーダー、押出機、ペレタイザー等の混練機および／または混練造粒機等を用いて混練または混練造粒したのち、カレンダー成形加工、押出成形加工、インフレーション成形加工等にも供しても良い。

[0043] 塩化ビニル系防汚性フィルムの具体的な用途としては、特に限定されるものではないが、例えば、壁紙用クロス、テーブルクロス、ビニールカーテン、床材等の表面保護フィルム、家具、調度品、建装材等の化粧板表面保護フィルム等が挙げられる。

実施例

[0044] 次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。ここで、特に断りのない限り、実施例中の「部」は「重量部」を、「％」は「重量％」を意味する。なお耐汚染性の評価方法は下記の通りである。

[0045] <耐汚染性の評価方法>

「汚れ防止壁紙性能規定」(2004年9月1日制定、壁装問屋協議会／壁紙製品規格協議会 編)に規定の方法に準じ、JIS Z 8703に規定する常温常湿状態(温度 $20^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ および湿度 $65 \pm 20\%$)の条件下で、汚染物として該規定に指定された銘柄および濃度のコーヒー、醤油、水性サインペン、クレヨンを使用し、これを該規定に指定された方法で試験片に付着させた。これを24時間放置した後、該規定に指定の方法で汚染物を拭き取り、汚れ残りの状態を目視観察して、以下の基準に従い○、△、×の3段階で評価した。

○:汚れが全く残らない

△:汚れがやや残る

×:汚れが濃く残る

[0046] <二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの製造>

二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの製造は、下記の製造例に示す手順に従って行った。

[0047] (製造例1)

還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr (5.54g)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (73.8ml)を加え、オイルバス中70℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸-n-ブチル (132g)、2-ブロモプロピオン酸メチル (7.2ml)、ペンタメチルジエチレントリアミン (4.69ml)を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸-n-ブチル (528g)を90分かけて連続的に滴下し、さらに80分間加熱攪拌した。

[0048] 反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通したのち、揮発分を減圧留去することにより、片末端Br基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。

[0049] フラスコに、メタノール (800ml)を仕込み、0℃に冷却した。そこへ、t-ブトキシカリウム (130g)を数回に分けて加えた。この反応溶液を0℃に保持して、アクリル酸 (100g)のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反応液の温度を0℃から室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより、アクリル酸カリウム ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{K}$)を得た。

[0050] 還流管付き500mLフラスコに、得られた片末端Br基ポリ(アクリル酸-n-ブチル) (150g)、アクリル酸カリウム (7.45g)、ジメチルアセトアミド (150ml)を仕込み、70℃で3時間加熱攪拌した。反応混合物よりジメチルアセトアミドを留去し、トルエンに溶解させ、活性アルミナカラムを通したのち、トルエンを留去することにより片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを得た。

[0051] <ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂の製造>

ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂の製造は、下記の製造例に示す手順に従って行った。

- [0052] (製造例A) (A)ビニル系モノマーと(B)マクロモノマーの比率が(A)/(B)=99%/1%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造

ジャケットおよび攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱気したのち塩化ビニルモノマー99部を仕込み、次いで製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー1部を仕込んだのち、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を30℃まで昇温し、1分間当たり900回転の回転速度で5分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20℃以下まで冷却したのち、鹼化度約80モル%、平均重合度約2000の部分鹼化ポリ酢酸ビニル0.1部、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト0.03部、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート0.01部を仕込んだのち60℃の温水150部を仕込み、重合温度57℃で約6時間重合した。重合機内の未反応モノマーを回収したのち重合機を冷却し、スラリーを払い出した。得られたスラリーを脱水して熱風乾燥機にて55℃で24時間乾燥し、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Aを白色粉末として得た。

- [0053] (製造例B) (A)ビニル系モノマーと(B)マクロモノマーの比率が(A)/(B)=95%/5%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造

製造例Aにおいて、塩化ビニルモノマー95部および製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー5部を仕込んだこと以外は、製造例Aと同様にして、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを白色粉末として得た。

- [0054] (製造例C) (A)ビニル系モノマーと(B)マクロモノマーの比率が(A)/(B)=80%/20%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造

製造例Aにおいて、塩化ビニルモノマー80部および製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー20部を仕込んだこと以外は、製造例Aと同様にして、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを

白色粉末として得た。

- [0055] (製造例D) (A)ビニル系モノマーと(B)マクロモノマーの比率が(A)/(B)=60%
/40%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造

製造例Aにおいて、塩化ビニルモノマー60部および製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー40部を仕込んだこと以外は、製造例Aと同様にして、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを白色粉末として得た。

- [0056] (製造例E) (A)ビニル系モノマーと(B)マクロモノマーの比率が(A)/(B)=50%
/50%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造

製造例Aにおいて、塩化ビニルモノマー50部および製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー50部を仕込んだこと以外は、製造例Aと同様にして、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Eを白色粉末として得た。

- [0057] (実施例1)

製造例Bで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂B100部に対し、カルシウム-亜鉛系熱安定剤(OW-3200R:堺化学工業株式会社製)3.0部、モンタン系滑剤(WAX-OP:クラリアントジャパン株式会社製)0.2部、アクリレート/メタクリレート系加工助剤(カネエースPA-20:株式会社カネカ製)2.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて樹脂温度が110℃になるまで混合し、その後50℃以下まで冷却して塩化ビニル系共重合樹脂組成物を得た。該組成物を単軸押出機(田辺プラスチック機械株式会社製VS50m/m押出機FH50-239)に供給し、吐出ストランドをペレタイザー(いすゞ化工機株式会社製プラスチック用加工機械SCF-100)にてペレット化した。該ペレットを再度該単軸押出機に供給し、クリアランス0.3mmのTダイを用いて厚み15μmのフィルムを成形した。得られたフィルムの耐汚染性を評価した。結果を表1に示す。

- [0058] なお、ペレット化およびフィルム成形時の諸条件は以下のように設定した。

- [0059] <ペレット化条件>

スクリー回転数 : 30rpm

シリンダー温度

シリンダー1 : 150°C

シリンダー2 : 160°C

シリンダー3 : 170°C

注:シリンダー番号は、原料供給側(ホッパー側)から押出方向に向かって、即ちスクリュウ先端に向かって、1、2、3の順で番号を付した。

ヘッド温度

ダイ1 : 180°C

ダイ2 : 180°C

注:ダイ番号は、スクリュウ先端から押出方向に向かって1、2の順で番号を付した。

[0060] <フィルム成形条件>

スクリュウ回転数 : 20rpm

シリンダー温度

シリンダー1 : 160°C

シリンダー2 : 180°C

シリンダー3 : 190°C

注:シリンダー番号は、原料供給側(ホッパー側)から押出方向に向かって、即ちスクリュウ先端に向かって、1、2、3、4の順で番号を付した。

ヘッド温度 : 200°C

ダイ温度 : 200°C

冷却ロール

回転数 : 7.8rpm

温度 : 120°C

引取ロール

回転数 : 7.9rpm

[0061] (実施例2)

製造例Cで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂C100部に対し、カルシウム-亜鉛系熱安定剤(OW-3200R:堺化学工業株式会社

製) 3. 0部、アクリレート／メタクリレート系加工助剤(カネエースPA-20:株式会社カネカ製) 2. 0部を、ヘンシェルミキサーを用いて樹脂温度が70℃になるまで混合し、その後50℃以下まで冷却して塩化ビニル系共重合樹脂組成物を得た。該組成物から実施例1と同様の方法を用いてフィルムを成形し、実施例1と同様の方法で耐汚染性を評価した。結果を表1に示す。

[0062] (実施例3)

実施例2において、製造例Cで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cの代わりに、製造例Dで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを用いたこと以外は、実施例2と同様にして塩化ビニル系共重合樹脂組成物を得た。該組成物を単軸押出機(田辺プラスチック機械株式会社製VS50m/m押出機FH50-239)に供給し、吐出ストランドをペレタイザー(いすゞ化工機株式会社製プラスチック用加工機械SCF-100)にてペレット化した。該ペレットを再度該単軸押出機に供給し、クリアランス0.3mmのTダイを用いて厚み15μmのフィルムを成形した。得られたフィルムの耐汚染性を評価した。結果を表1に示す。

[0063] なお、ペレット化およびフィルム成形時の諸条件は以下のように設定した。

[0064] <ペレット化条件>

スクリー回転数 : 30rpm

シリンダー温度

シリンダー1 : 130℃

シリンダー2 : 140℃

シリンダー3 : 150℃

注:シリンダー番号は、原料供給側(ホッパー側)から押出方向に向かって、即ちスクリー先端に向かって、1、2、3の順で番号を付した。

ヘッド温度

ダイ1 : 160℃

ダイ2 : 160℃

注:ダイ番号は、スクリー先端から押出方向に向かって1、2の順で番号を付した。

[0065] <フィルム成形条件>

スクリー回転数 : 20rpm

シリンダー温度

シリンダー1 : 120℃

シリンダー2 : 130℃

シリンダー3 : 140℃

注:シリンダー番号は、原料供給側(ホッパー側)から押出方向に向かって、即ちスクリー先端に向かって、1、2、3、4の順で番号を付した。

ヘッド温度 : 150℃

ダイ温度 : 160℃

冷却ロール

回転数 : 0.90rpm

温度 : 70℃

引取ロール

回転数 : 1.0rpm

[0066] (実施例4)

実施例1において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸－n－ブチル)グラフト共重合樹脂Bの代わりに製造例Aで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸－n－ブチル)グラフト共重合樹脂Aを用いたこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニル系共重合樹脂組成物を得、該組成物から実施例1と同様の方法を用いてフィルムを成形し、実施例1と同様の方法で耐汚染性を評価した。結果を表1に示す。

[0067] (比較例1)

実施例1において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸－n－ブチル)グラフト共重合樹脂Bの代わりに一般用ポリ塩化ビニル樹脂(カネビニールS1001:株式会社カネカ製、塩化ビニル単独重合樹脂、K値66.5)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物から実施例1と同様の方法を用いてフィルムを成形し、実施例1と同様の方法で耐汚染性を評価した。結果を表1に示す。全ての実施例以下であり、好ましくない。

[0068] (比較例2)

比較例1において、さらに可塑剤としてDOP(株式会社ジェイプラス製、商品名DOP)を20部配合したこと以外は比較例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物から比較例1と同様の方法を用いてフィルムを成形し、耐汚染性を評価した。結果を表1に示す。全ての実施例以下であり、好ましくない。

[0069] (比較例3)

EVOH樹脂フィルム(エバーレEF-XL:株式会社クラレ製、厚み12 μ m)の耐汚染性を、実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。汚染物が水性ペンおよびクレヨンの場合に全ての実施例より劣り、向上効果は不十分である。

[0070] [表1]

表 1

	塩化ビニル系共重合樹脂を構成する (A) 塩化ビニル系モノマーと (B) マクロモノマーの仕込比率： (A) / (B) (重量%/重量%)	塩化ビニル系共重合樹脂 または塩化ビニル樹脂、 熱安定剤、滑剤 以外の 添加剤の種類と部数	耐汚染性*2)							
			コーヒー		醤油		水性ペン		クレヨン	
			水拭き	洗剤拭き	水拭き	洗剤拭き	水拭き	洗剤拭き	水拭き	洗剤拭き
1	95/5	加工助剤*1) 2重量部	○	○	○	○	○	○	○	○
2	80/20	加工助剤*1) 2重量部	○	○	○	○	○	○	○	○
3	60/40	加工助剤*1) 2重量部	○	○	○	○	○	○	○	○
4	99/1	加工助剤*1) 2重量部	○	○	○	○	○	○	△	○
1	— (一般用ポリ塩化ビニル樹脂を使用)	加工助剤*1) 2重量部	△	△	△	△	△	△	△	△
2	— (一般用ポリ塩化ビニル樹脂を使用)	加工助剤*1) 2重量部 DOP 20重量部	△	△	△	△	△	△	△	△
3	EVOH樹脂フィルム		○	○	○	○	△	○	×	△

*1) 加工助剤：アクリレート/メタクリレート系加工助剤

*2) 耐汚染性の判定基準

○：汚れが全く残らない

△：汚れがやや残る

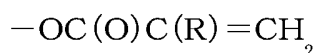
×：汚れが濃く残る

産業上の利用可能性

[0071] 本発明によれば、表面に付着した汚れを容易に除去することができる塩化ビニル系防汚性フィルムが得られる。

請求の範囲

- [1] (A)ビニル系モノマーと(B)二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを、(A)/(B)=99重量%/1重量%~60重量%/40重量%の範囲で共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂、を主成分として含有する塩化ビニル系共重合樹脂組成物から得られる、塩化ビニル系防汚性フィルム。
- [2] (A)ビニル系モノマーが塩化ビニルモノマーであることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の塩化ビニル系防汚性フィルム。
- [3] 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーが1分子あたり少なくとも1個の重合性反応基を有し、該重合性反応基が、下記一般式：



(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。)

を含む構造であることを特徴とする、請求の範囲第1項~第2項のいずれかに記載の塩化ビニル系防汚性フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F290/04 (2006.01), C08J5/18 (2006.01), C08L55/00 (2006.01)				
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) C08F290/00-290/14, C08J5/18				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006				
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	JP 2004-83854 A (KANEKA Corp.), 18 March, 2004 (18.03.04), Claims; examples & WO 2004/3042 A1 & EP 1553116 A	1-3		
Y	JP 7-238160 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 12 September, 1995 (12.09.95), Claims; examples (Family: none)	1-3		
P, X	JP 2005-206815 A (Kaneka Corp.), 04 August, 2005 (04.08.05), Claims; Par. No. [0003] (Family: none)	1-3		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 17 February, 2006 (17.02.06)		Date of mailing of the international search report 28 February, 2006 (28.02.06)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021786

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2006-45253 A (Kaneka Corp.), 16 February, 2006 (16.02.06), Claims (Family: none)	1-3
A	JP 4-173818 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 22 June, 1992 (22.06.92), Claims; examples (Family: none)	1-3
A	JP 2-263810 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 October, 1990 (26.10.90), Claims; examples (Family: none)	1-3
P, A	JP 2005-206793 A (Kaneka Corp.), 04 August, 2005 (04.08.05), Claims (Family: none)	1-3
P, A	JP 2005-281569 A (Kaneka Corp.), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims (Family: none)	1-3
P, A	JP 2005-281570 A (Kaneka Corp.), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims (Family: none)	1-3
P, A	JP 2005-281571 A (Kaneka Corp.), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims (Family: none)	1-3
P, A	JP 2005-281567 A (Kaneka Corp.), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims (Family: none)	1-3
P, A	JP 2005-179599 A (Kaneka Corp.), 07 July, 2005 (07.07.05), Claims & WO 2005/61569 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F290/04 (2006.01), C08J5/18 (2006.01), C08L55/00 (2006.01)

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))

Int.Cl. C08F 290/00-290/14, C08J 5/18

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

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
X	J P 2004-83854 A (鐘淵化学工業株式会社) 2004.03.18, 特許請求の範囲及び実施例 &WO 2004/3042 A1 &EP 1553116 A	1-3
Y	J P 7-238160 A (第一工業製薬株式会社) 1995.09.12, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-3

☒ 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

17.02.2006

国際調査報告の発送日

28.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

小野 寺 務

4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
P, X	J P 2005-206815 A (株式会社カネカ) 2005.08.04, 特許請求の範囲及び段落【0003】 (ファミリーなし)	1-3
P, X	J P 2006-45253 A (株式会社カネカ) 2006.02.16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
A	J P 4-173818 A (東亜合成化学工業株式会社) 1992.06.22, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-3
A	J P 2-263810 A (電気化学工業株式会社) 1990.10.26, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-3
P, A	J P 2005-206793 A (株式会社カネカ) 2005.08.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
P, A	J P 2005-281569 A (株式会社カネカ) 2005.10.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
P, A	J P 2005-281570 A (株式会社カネカ) 2005.10.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
P, A	J P 2005-281571 A (株式会社カネカ) 2005.10.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
P, A	J P 2005-281567 A (株式会社カネカ) 2005.10.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
P, A	J P 2005-179599 A (株式会社カネカ) 2005.07.07, 特許請求の範囲 &WO 2005/61569 A	1-3