

(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
2017年12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

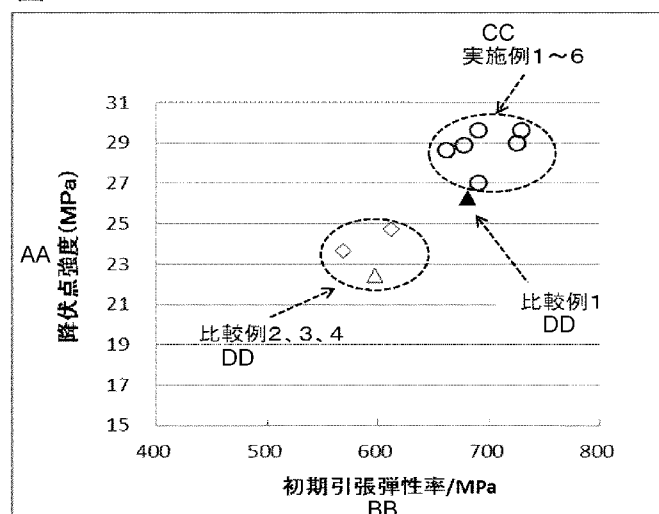
WO 2017/209232 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 25/04 (2006.01) C08L 23/04 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) C08L 51/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020412
- (22) 国際出願日: 2017年6月1日(01.06.2017)
- (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 2016-110357 2016年6月1日(01.06.2016) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 荒井 亨 (ARAI, Toru); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: S K 特許業務法人, 外 (SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾3-12-40 広尾ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

(54) Title: POLYSTYRENE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ポリスチレン系樹脂組成物およびその製造方法

図1



AA Yield point strength (MPa)
BB Initial tensile modulus of elasticity/MPa
CC Example
DD Comparative example

(57) Abstract: The present invention relates to: a polystyrene resin composition which is characterized by having excellent stiffness, impact resistance and fluidity (injection moldability); and a method for producing this polystyrene resin composition. The present invention provides: a polystyrene resin composition which contains (A) 95-60 parts by mass of a polystyrene resin, (B) 5-40 parts by mass of an ethylene elastomer and (C) 1-20 parts by mass of a cross copolymer per 100 parts by mass of the total of the component (A) and the component (B); and a method for producing this polystyrene



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, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

resin composition. Since this polystyrene resin composition is of saturated type, this polystyrene resin composition has a good balance between impact resistance (elongation) and stiffness.

(57) 要約：本発明は、剛性、耐衝撃性、流動性（射出成形加工性）に優れた特徴を有するポリスチレン系樹脂組成物及びその製造方法に関する。本発明は、（A）95～60質量部のポリスチレン系樹脂と、（B）5～40質量部のエチレン系エラストマーと、（C）前記（A）と前記（B）の合計100質量部に対して1～20質量部のクロス共重合体を含むポリスチレン系樹脂組成物及びその製造方法を提供する。飽和型であるため耐候性が良好で、かつ耐衝撃性（伸び）と剛性のバランスも良好である。

明 細 書

発明の名称：ポリスチレン系樹脂組成物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、剛性、耐衝撃性及び流動性（射出成形加工性）に優れた特徴を有するポリスチレン系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、ポリスチレン系樹脂を主体として、エラストマー成分としてエチレン- α -オレフィン共重合体及び、特定のクロス共重合体成分を含むポリスチレン系樹脂組成物およびその製造方法に関するものである。

[0002] ポリスチレン系樹脂は成形加工性が良好であり、各種家電、自動車内装用材料、雑貨として広く使用されているが、それぞれの樹脂については剛性（弾性率）と耐衝撃性のバランスの向上が常に課題である。そのため、ジエン系のエラストマー成分を添加（特許文献1）、またはグラフト（特許文献2）することが行われており、ハイインパクトポリスチレンやABS樹脂、あるいはSBS添加ポリスチレン樹脂として広く用いられている。

より高い熱安定性や耐久性が求められる場合、飽和型のスチレン-ジエン系エラストマー、すなわち水素添加したスチレン-ジエン系ブロック共重合体（いわゆるSEBS、SEPS）を添加する場合もあるが、コストアップとなってしまう。そこで安価で経済性に優れるエチレン系エラストマーの添加が考えられるが、これらはスチレン系樹脂との相溶性が低く、上記SEBSやSEPSを第三成分（相溶化材）として添加する必要がある。

[0003] ところで、スチレン-ジエン系ブロック共重合体の原料のブタジエンやイソプレンは高値基調にある。東アジアのモータリゼーション進行に伴うタイヤ用溶液重合SBRの需要増の一方で、これらジエンの供給源はナフサクラッカーであり、中東への生産シフトとエタンクラッカーへの移行により、東アジアのナフサクラッカー設備は縮小傾向にある。米国でもクラッカー原料はナフサからシェールガス由来のエタンにシフトしている。シェールガスの供給が世界規模で開始されれば、エチレン供給はエタンクラッカーにシフトしていく可能性がある。このような状況（エタンクラッカーからのエチレン

供給増加とナフサクラッカー減少）下において、プロピレンは、エチレンとブテン（エチレンの二量化で合成）からメタセシスにより工業的製造が可能である。一方、ブタジエンは、エチレンの二量化による1-ブテン合成と引き続き脱水素反応で製造するプロセスが提案されているが、脱水素工程が難しく、ナフサクラッカーからのブタジエンと比較するとかなり高価になってしまう。また、イソプレンは供給会社が限定され、ブタジエン以上に高価である。さらにポリブタジエン鎖やポリイソプレン鎖には主鎖二重結合が含まれ、そのままでは耐久性、耐熱性が不足するので、水素化する必要があるが本工程もコストアップの原因である。また水素化を行っても、二重結合の完全な水素化は困難である。以上のような観点から、非ジエン（ブタジエン、イソプレン）型の完全飽和型のブロック共重合体を用いた耐衝撃性ポリスチレン系樹脂材料が求められている。

- [0004] 一方、エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体からなるソフトセグメントとポリスチレンからなるハードセグメントを有する分岐型共重合体であるクロス共重合体、及びその製造法、用途に関する技術が開示されている（特許文献3、4）。本文献にはスチレン系樹脂とクロス共重合体からなる樹脂組成物に関する記述はあるが、クロス共重合体のソフトセグメントのガラス転移温度が比較的高いためこのような樹脂組成物は低温での衝撃強度が低下してしまうという難点があった。また、優れた熱安定性や低温特性、耐久性と経済性をあわせ有するポリスチレン系樹脂とエチレン系エラストマーの樹脂組成物の相溶化材としての記載や最適構造に関する記述はない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特公平06-092469号公報
特許文献2：特公平07-008894号公報
特許文献3：WO00/37517号公報
特許文献4：WO2007/139116号公報

発明の概要

[0006] 本発明は、(A) ポリスチレン系樹脂と、(B) エチレン系エラストマーと、(C) クロス共重合体を含むポリスチレン系樹脂組成物及びその製造方法である。

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、従来用いられているポリスチレン系樹脂組成物と比較し、飽和型であり耐候性が良好かつ耐衝撃性（伸び）と剛性のバランスの良好なポリスチレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、(A) 95～60質量部のポリスチレン系樹脂と、(B) 5～40質量部のエチレン系エラストマーと、(C) 前記(A)と前記(B)の合計100質量部に対して1～20質量部のクロス共重合体を含むポリスチレン系樹脂組成物及びその製造方法を提供する。飽和型であるため耐候性が良好で、かつ耐衝撃性（伸び）と剛性のバランスも良好である。

発明の効果

[0009] 本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、飽和型であり耐候性が良好かつ耐衝撃性（伸び）と剛性のバランスに優れ、各種成型体、特に射出成型体として有用である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例、比較例で得られたポリスチレン系樹脂組成物の、初期引張弾性率と降伏点強度の関係を示す図である。

[図2]実施例、比較例で得られたポリスチレン系樹脂組成物の、初期引張弾性率と耐変形指数 {降伏点伸び(%)と降伏点強度(MPa)の積} の関係を示す図である。

[図3]実施例、比較例で得られたポリスチレン系樹脂組成物の、初期引張弾性率と破断点伸び(%)の関係を示す図である。

[図4]実施例、比較例で得られたポリスチレン系樹脂組成物の、初期引張弾性率と衝撃吸収指数 {破断点伸び(%)と破断点強度(MPa)の積} の関係

を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本明細書において、 $XX \sim OO$ と記載した場合、特に断りがない限り、 XX 以上 OO 以下、あるいは XX 以下 OO 以上を意味する。

[0012] 本発明は、(A) 95～60質量部のポリスチレン系樹脂と、(B) 5～40質量部のエチレン系エラストマーと、(C) 前記(A)と前記(B)の合計100質量部に対して1～20質量部のクロス共重合体を含むポリスチレン系樹脂組成物及びその製造方法を提供する。

[0013] ここで、(A)のポリスチレン系樹脂は、スチレンを主体とする重合体であり、具体的にはスチレンモノマーから誘導されるユニットの含量が樹脂全体に対し30質量%以上、好ましくは50質量%以上である樹脂であり、かつJIS K-7171による曲げ弾性率が1000MPa以上である樹脂である。好ましい例としてはホモポリスチレン、ジエン系ゴムを配合あるいはグラフトしたハイインパクトポリスチレン(HIPS)、ABS樹脂、AS樹脂、MS樹脂を含み、単独の樹脂または複数の樹脂からなる樹脂組成物を含む概念である。(A)と(B)の合計100質量部のうち(A)が60質量部未満では、ポリスチレン系樹脂組成物の剛性が低下してしまい、95質量部を超過すると耐衝撃性や伸びが低下してしまい、低温特性（低温での力学物性や耐衝撃性）も低下してしまう。

[0014] (B)のエチレン系エラストマーとは、エチレンを主体とするエラストマーであり、具体的にはエチレンを50質量%以上含むエラストマーであり、例えばエチレン- α オレフィン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、アイオノマー、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-環状オレフィン共重合体が例示できる。好ましいエチレン系エラストマーはエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンからなるエチレン- α -オレフィン共重合体であり、その α -オレフィン含

量は10～50質量%の範囲である。エチレン- α -オレフィン共重合体は190℃、荷重21.2NでのMFRが0.2～20g/10分の範囲が好ましい。本エチレン- α -オレフィン共重合体は密度が0.850～0.900g/cm³の範囲が好ましい。

[0015] (C)のクロス共重合体は、配位重合工程とこれに続くアニオン重合工程からなる重合工程からなる製造方法により得られ、配位重合工程として、シングルサイト配位重合触媒を用いてエチレンモノマー、芳香族ビニル化合物モノマーおよび芳香族ポリエンの共重合を行い、エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を合成し、次にアニオン重合工程として、このエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物モノマーの共存下、アニオン重合開始剤を用いて重合することで得られる共重合体であり、さらに以下の(1)～(3)の条件をすべて満足する共重合体である。

[0016] (1) 配位重合工程で得られるエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の芳香族ビニル化合物ユニットの含量が5モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量0.01モル%以上0.2モル%以下、残部がエチレンユニット含量である。

(2) 配位重合工程で得られるエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の重量平均分子量が5万以上30万以下、分子量分布(M_w/M_n)が1.8以上6以下好ましくは1.8以上3以下である。

(3) クロス共重合体中に含まれるエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の含量が30質量%以上90質量%以下の範囲にある。

[0017] 本製造方法で得られるクロス共重合体は、エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖を有する共重合体であり、エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖が芳香族ポリエンユニットを介して結合していることを特徴としている。エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖が芳香族ポリエンユニットを介して

結合していることは、以下の観察可能な現象で証明できる。ここでは代表的なエチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖がジビニルベンゼンユニットを介して結合している例について示す。すなわち配位重合工程で得られたエチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体と、本共重合体とスチレンモノマーの存在下でのアニオン重合を経て得られるクロス共重合体の $^1\text{H-NMR}$ （プロトンNMR）を測定し、両者のジビニルベンゼンユニットのビニル基水素（プロトン）ピーク強度を適当な内部標準ピーク（エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体に由来する適当なピーク）を用いて比較する。ここで、クロス共重合体のジビニルベンゼンユニットのビニル基水素（プロトン）ピーク強度（面積）が、エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体のジビニルベンゼンユニットの同ピーク強度（面積）と比較して50%未満、好ましくは20%未満である。アニオン重合（クロス化工程）の際にスチレンモノマーの重合と同時にジビニルベンゼンユニットも共重合し、エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖がジビニルベンゼンユニットを介して結合されるために、アニオン重合後のクロス共重合体ではジビニルベンゼンユニットのビニル基の水素（プロトン）ピーク強度は大きく減少する。実際にはジビニルベンゼンユニットのビニル基の水素（プロトン）ピークはアニオン重合後のクロス共重合体では実質的に消失している。詳細は公知文献「ジビニルベンゼンユニットを含有するオレフィン系共重合体を用いた分岐型共重合体の合成」、荒井亨、長谷川勝、日本ゴム協会誌、p382、vol. 82（2009）に記載されている。

別な観点から、本クロス共重合体において、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖が芳香族ポリエンユニットを介して結合している（一例としてエチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖がジビニルベンゼンユニットを介して結合している）ことは、以下の観察可能な現象で証明できる。すなわち本クロス共重合体に対し、適当な溶媒を用いソックスレー抽出を十分な回

数行った後においても、含まれるエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖を分別することができない。通常、本クロス共重合体に含まれるエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体鎖と同一組成のエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体とポリスチレンは、沸騰アセトンによるソックスレー抽出を行うことで、アセトン不溶部としてエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体に、アセトン可溶部としてポリスチレンに分別できる。しかし、本クロス共重合体に同様のソックスレー抽出を行った場合、アセトン可溶部としてクロス共重合体に含まれる比較的少量のポリスチレンホモポリマーが得られるが、大部分の量を占めるアセトン不溶部には、NMR測定を行うことでエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖が共に含まれていることが示され、これらはソックスレー抽出で分別することができないことがわかる。

これについてもその詳細は公知文献「ジビニルベンゼンユニットを含有するオレフィン系共重合体を用いた分岐型共重合体の合成」、荒井亨、長谷川勝、日本ゴム協会誌、p 382、vol. 82 (2009)に記載されている。

以上から本発明に用いられるクロス共重合体を規定する表現としては、(C)のクロス共重合体は、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖を有する共重合体であり、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖が芳香族ポリエンユニットを介して結合しており、さらに以下の(1)～(3)の条件をすべて満たす共重合体である。

(1) エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の芳香族ビニル化合物ユニットの含量が5モル%以上40モル%未満、芳香族ポリエンユニット含量0.01モル%以上0.2モル%以下、残部がエチレンユニット含量である。

(2) エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の重量平均分子量が5万以上30万以下、分子量分布(M_w/M_n)が1.8以上6

以下好ましくは1、8以上3以下である。

(3) クロス共重合体中に含まれるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の含量が30質量%以上90質量%以下の範囲にある。

[0018] ここで芳香族ビニル化合物モノマーとしては、スチレンおよび各種の置換スチレン、例えばp-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、o-t-ブチルスチレン、m-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-クロロスチレン、o-クロロスチレン等が挙げられる。工業的には好ましくはスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、特に好ましくはスチレンが用いられる。

[0019] ここで、芳香族ポリエンは、特に限定されずに、任意の従来公知の芳香族ポリエンを使用可能であるが、重合反応促進の面および得られる重合体の種々の物性面からは、10以上30以下の炭素数を持ち、複数の二重結合（ビニル基）と単数または複数の芳香族基を有し配位重合可能な芳香族ポリエンであり、二重結合（ビニル基）の1つが配位重合に用いられて重合した状態において残された二重結合がアニオン重合またはラジカル重合可能な芳香族ポリエンであることが好ましい。とりわけ好ましくは、ジビニルベンゼンであり、オルトジビニルベンゼン、パラジビニルベンゼン及びメタジビニルベンゼンのいずれか1種または2種以上の混合物が好適に用いられる。

(A)と(B)の合計100質量部に対し、(C)が1質量部未満では、ポリスチレン系樹脂組成物の耐衝撃性や伸びが低下してしまい、20質量部を超過すると剛性が低下してしまい、低温特性（低温での力学物性や耐衝撃性）も低下してしまう。

[0020] 一般的なクロス共重合体の製造方法は、再表WO00/037517号公報および国際公開WO2007/139116号パンフレットに記載の通りである。本発明の配位重合工程で得られるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の芳香族ビニル化合物ユニットの含量が5モル%以上40モル%以下である。本範囲を満たすことで本願のポリスチレン系樹脂組成物は、高い初期引張弾性率を維持しつつ高い降伏点強度を示すことが

できる。また高い初期引張弾性率を維持しつつ高い耐変形指数を与えることができる。具体的には（C）を用いない場合と比較し同等レベルの初期引張弾性率を維持しつつ、高い耐変形指数を与えることができる。さらに（C）に代えて水素添加したスチレンージエン系ブロック共重合体（SEBS、SEPS）を使用した場合と比較し高い初期引張弾性率を維持しつつ高い降伏点強度を示すことができ、また高い初期引張弾性率を維持しつつ高い耐変形指数を与えることができる。

ここで、耐変形指数とは本樹脂組成物成型体の降伏点伸び（％）と降伏点強度（MPa）の積である。本耐変形指数が高い場合はより変形しにくい材料であるといえる。

[0021] 本発明において、配位重合工程で得られるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の芳香族ビニル化合物ユニットの含量が5モル％以上40モル％以下であり、好ましくは、5モル％以上25モル％以下である。範囲を満たすことで本願のポリスチレン系樹脂組成物は、高い初期引張弾性率を維持しつつ高い降伏点強度と高い破断点強度を示すことができる。また、高い初期引張弾性率を維持しつつ高い耐変形指数、そして高い衝撃吸収指数を共に満足することができる。具体的には（C）を用いない場合と比較し同等レベルの高い初期引張弾性率を維持しつつ、高い耐変形指数と高い衝撃吸収指数を与えることができる。さらに（C）に代えて水素添加したスチレンージエン系ブロック共重合体（SEBS、SEPS）を使用した場合と比較し、高い降伏点強度と高い破断点強度を示すことができ、高い耐変形指数、そして高い衝撃吸収指数を共に満足することができる。芳香族ビニル化合物ユニットの含量が5モル％以下では、ソフトセグメントであるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体鎖の結晶性が高くなりすぎポリスチレン系樹脂やエチレン系エラストマーとの相溶性が低下してしまうため、ポリスチレン系樹脂組成物の耐変形指数や衝撃吸収指数が低下してしまう。

ここで、耐変形指数とは本樹脂組成物成型体の降伏点伸び（％）と降伏点

強度（MPa）の積であり、衝撃吸収指数とは本樹脂組成物成型体の断点伸び（％）と破断点強度（MPa）の積である。本耐変形指数が高い場合はより変形しにくい材料であるといえる。本耐衝撃指数が高い場合はより衝撃を吸収し破断しにくい材料であるといえる。

[0022] 本発明においてエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の芳香族ポリエンユニット含量は0.01モル％以上0.2モル％以下、残部がエチレンユニット含量である。芳香族ポリエンユニット含量が0.01モル％以上0.2モル％以下であることは、クロス共重合体自体の良好な力学物性、成型加工性、そしてポリスチレン系樹脂との相溶性を確保する上で重要である。

また、本発明の配位重合工程で得られるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の重量平均分子量が5万以上30万以下、好ましくは10万以上25万以下、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.8以上6以下好ましくは1.8以上3以下である。

重量平均分子量がより低かったり、また分子量分布がより大きいと樹脂組成物の力学物性が低下したりべたつきが生じてしまう。また、重量平均分子量がより大きく、また分子量分布がより小さい場合には、樹脂組成物自体の成型加工性が低下してしまう恐れがある。

[0023] クロス化工程を経て最終的に得られるクロス共重合体に対する配位重合工程で得られるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の質量割合が30質量％以上90質量％以下、好ましくは50質量％以上90質量％以下である。本範囲より低いと（A）ポリプロピレン系樹脂や（B）エチレン系エラストマーとの相溶性が低下し、本範囲より高いと耐衝撃性（伸び）が低下してしまう。

クロス鎖の芳香族ビニル化合物重合体鎖の分子量は、目的に合わせて適宜変更可能であり特に限定されないが、重量平均分子量（ M_w ）は、1.8万以上6万以下であり、好ましくは1万以上15万以下、特に好ましくは2万以上10万以下、分子量分布（ M_w/M_n ）は、一般的には1.0以上6.

0以下である。クロス鎖の分子量は直接求めることが困難であるために、本明細書では、クロス共重合化されなかった芳香族ビニル化合物ホモポリマーの分子量と同一であるとして、溶媒分別等公知の適切な方法で分離して得た芳香族ビニル化合物ホモポリマーの分子量を用いて規定している。

以上に示されるように、本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、剛性と耐衝撃性（伸び）のバランスの良好なポリスチレン系樹脂組成物である。また含まれる主要樹脂成分は主鎖が飽和型であり、化学的安定性が高く、耐候性に優れる特徴があり、耐薬品、耐溶剤性にも優れる特徴がある。

[0024] 本発明の樹脂組成物には、物性改良、特に剛性の付与やコストダウンを目的とし、必要に応じて無機充填材（D）を添加することができる。

その好適な例としては炭酸カルシウム、タルク、クレー、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、マイカ、硫酸バリウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ、カーボンブラック、木粉、木材パルプ、ガラス繊維、公知の黒鉛、炭素繊維等が例示できる。その添加量は、物性を考慮すると好ましくは樹脂組成物100質量部に対して最大200質量部までである。また本発明の樹脂組成物には必要に応じて、公知の可塑剤、オイル等の滑剤、難燃剤、発泡剤、架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、安定剤を、公知の配合割合で添加することができる。以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり上記以外の様々な構成を採用することもできる。

実施例

[0025] 以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0026] <原料樹脂>

実施例、比較例に用いた原料樹脂は以下の通りである。

（A）としてはポリスチレン（G200C、東洋スチレン社製）、ハイインパクトポリスチレン（HIPS E640N、東洋スチレン株式会社製）

、ABS樹脂（GR2000、デンカ社製）を使用した。

（B）特定のエチレン系エラストマーとしては、エチレン-オクテン共重合体であるエンゲージ8003（ダウケミカル社製、密度 0.885 g/cm^3 ）を用いた。オクテン含量26質量%、 190°C 、荷重 21.2 N でのMFRは 1.0 g/10 min. である。

[0027] （C）特定のクロス共重合体としては、下記クロス共重合体1～6を使用した。これらクロス共重合体は出典明示により全内容をここに援用するWO 00/37517またはWO 2007/139116号公報記載の実施例あるいは比較例の製造方法で製造したもので、下記組成は、同様にこれら公報記載の方法で求めた。これらのクロス共重合体は、配位重合により得られるエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体とスチレンモノマーの共存下でアニオン重合を行うことにより得られる、エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖を有する共重合体である。

以下、クロス共重合体を規定するために、用いられるエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量、ジビニルベンゼン含量、重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、クロス共重合体中のエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の含量、ポリスチレン鎖の分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）を示す。またクロス共重合体に含まれるポリスチレン鎖の質量%は以下の式で示される。

（ポリスチレン鎖の質量%） $= 100 -$ （エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の質量%）

[0028] ・クロス共重合体1：

エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量13モル%、

ジビニルベンゼン含量0.04モル%、

M_w （重量平均分子量） $= 78000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$ 、

エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の含量85質量%、

ポリスチレン鎖の $M_w = 30000$ 、 $M_w/M_n = 1.2$

・クロス共重合体 2 :

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 17 モル %、

ジビニルベンゼン含量 0.04 モル %、

$M_w = 101000$ 、 $M_w / M_n = 2.2$

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体の含量 80 質量 %、

ポリスチレン鎖の $M_w = 30000$ 、 $M_w / M_n = 1.2$

・クロス共重合体 3 :

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 24 モル %、

ジビニルベンゼン含量 0.04 モル %、

$M_w = 120000$ 、 $M_w / M_n = 2.2$

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体の含量 70 質量 %、

ポリスチレン鎖の $M_w = 35000$ 、 $M_w / M_n = 1.2$

・クロス共重合体 4 :

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 8 モル %、

ジビニルベンゼン含量 0.04 モル %、

$M_w = 95000$ 、 $M_w / M_n = 2.2$

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体の含量 70 質量 %、

ポリスチレン鎖の $M_w = 35000$ 、 $M_w / M_n = 1.2$

・クロス共重合体 5 :

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 28 モル %、

ジビニルベンゼン含量 0.04 モル %、

$M_w = 118000$ 、 $M_w / M_n = 2.2$

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体の含量 70 質量 %、

ポリスチレン鎖の $M_w = 35000$ 、 $M_w / M_n = 1.2$

・クロス共重合体 6 :

エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 34 モル %、

ジビニルベンゼン含量 0.06 モル %、

$M_w = 128000$ 、 $M_w / M_n = 2.3$

エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の含量 70 質量 %、

ポリスチレン鎖の $M_w = 38000$ 、 $M_w / M_n = 1.3$

$^1\text{H-NMR}$ 測定を、文献「ジビニルベンゼンユニットを含有するオレフィン系共重合体を用いた分岐型共重合体の合成」、荒井亨、長谷川勝、日本ゴム協会誌、p 382、vol. 82 (2009) および、WO00/37517、WO2007/139116 号公報に従い実施した。クロス共重合体 1~6 ではいずれも、そのジビニルベンゼンユニットのビニル基水素（プロトン）ピークは実質的に消失していた。すなわちそのジビニルベンゼンユニットのビニル基水素（プロトン）ピーク強度（面積）は、原料のエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のジビニルベンゼンユニットのビニル基水素（プロトン）ピーク強度（面積）と比較して明らかに 20 % 以下であった。

[0029] 他に、(C) の比較例として、市販の下記水素添加したスチレン-ジエン系ブロック共重合体 (SEBS、SEPS) を用いた。SEBS は、スチレン含量 29 質量 %、密度 0.91 g/cm^3 、A 硬度 79、MFR (230°C、荷重 21 N) 1.8 g/10 min. を使用した。SEPS は、スチレン含量 30 質量 %、密度 0.91 g/cm^3 、A 硬度 80、MFR (230°C、荷重 21.2 N) 2.4 g/10 min. を使用した。

[0030] ブラベンダープラスチックオーダー（ブラベンダー社製 PL 2000 型）を使用し、(A)、(B) 及び (C) を表 1、3 の割合で 200°C、60 rpm、10 分間混練しサンプルを作製した。

[0031] サンプルシート作成

物性評価用の試料は鏡面金型 (STAVAX 材) を用いて、加熱プレス

法（温度 250℃、時間 5 分間、圧力 50 kg/cm²）により成形した各種厚さ（1.0 mm）のシートを用いた。

[0032] 引張試験

JIS K-6251 に準拠し、シートを 2 号 1/2 号型テストピース形状にカットし、島津製作所 AGS-100D 型引張試験機を用い、引張速度 500 mm/min にて測定した。初期引張弾性率、降伏点伸び、降伏点強度、破断点伸び、破断点強度、MFR を測定し、同一サンプルで計 5 回測定しその平均値を求めた。

ここで、

耐変形指数 = 降伏点伸び (%) × 降伏点強度 (MPa)

耐変形指数が高い場合より変形しにくい材料であるといえる。

衝撃吸収指数 = 破断点伸び (%) × 破断点強度 (MPa) と定義する。

耐衝撃指数が高い場合、より衝撃を吸収し破断しにくい材料であるといえる。

MFR は JIS K-7210 に従い、測定した。

[0033] 表 1、3 に配合、表 2、4 に試験結果を示す。

(A) としてはポリスチレン (G200C、東洋スチレン社製) を使用した。比較例 1 は、(A) 80 質量部、(B) 20 質量部のみで (C) を使用しなかった場合である。

比較例 2 は (A) 80 質量部、(B) 20 質量部の合計 100 質量部、そして (C) として (B) と同じエチレン系エラストマーを 5 質量部添加した例である。すなわち (B) を増量して計 25 質量部とした例である。

比較例 3、4 は (A) 80 質量部、(B) 20 質量部の合計 100 質量部に対し、(C) としてそれぞれ上記市販 SEBS、SEPS を 5 質量部使用した場合である。

実施例 1～6 は (A) 80 質量部、(B) 20 質量部の合計 100 質量部に対し、(C) としてそれぞれクロス共重合体 1～6 を 5 質量部使用した場合である。

実施例7～9は（A）、（B）、（C）を表1に記載のように変更した場合である。

[0034] [表1]

	樹脂成分(A)		樹脂成分(B)		樹脂成分(C)	
実施例1	ポリスチレンG200C	80	エンゲージ8003	20	クロス共重合体1	5
実施例2	ポリスチレンG200C	80	エンゲージ8003	20	クロス共重合体2	5
実施例3	ポリスチレンG200C	80	エンゲージ8003	20	クロス共重合体3	5
実施例4	ポリスチレンG200C	80	エンゲージ8003	20	クロス共重合体4	5
実施例5	ポリスチレンG200C	80	エンゲージ8003	20	クロス共重合体5	5
実施例6	ポリスチレンG200C	80	エンゲージ8003	20	クロス共重合体6	5
実施例7	ポリスチレンG200C	90	エンゲージ8003	10	クロス共重合体2	5
実施例8	ポリスチレンG200C	70	エンゲージ8003	30	クロス共重合体2	20
実施例9	ポリスチレンG200C	60	エンゲージ8003	40	クロス共重合体2	20
比較例1	ポリスチレンG200C	80	エンゲージ8003	20	無し	0
比較例2	ポリスチレンG200C	80	エンゲージ8003	20	エンゲージ8003	5
比較例3	ポリスチレンG200C	80	エンゲージ8003	20	SEPS	5
比較例4	ポリスチレンG200C	80	エンゲージ8003	20	SEBS	5

[0035] [表2]

降伏点のび %	降伏点強度 MPa	耐変形指数	破断点伸び %	破断点強度 MPa	衝撃吸収指数	初期引張 弾性率 MPa	MFR g/10分 200°C、98N
7.5	28.9	215	24.1	23.5	567	677	38
7.6	29.6	226	27.2	23.9	651	690	37
7.7	28.7	222	19.0	25.8	491	662	35
7.8	27.0	211	33.0	21.3	703	690	38
7.2	29.6	215	9.8	28.5	278	729	40
6.2	23.0	207	6.3	28.0	176	725	37
7.0	31.7	222	9.8	31.4	308	1010	47
9.4	23.0	216	135.0	19.1	2579	510	21
29.4	18.3	538	213.0	16.7	3557	305	21
6.1	26.3	161	6.7	26.0	175	681	31
5.7	22.4	128	6.1	22.2	135	597	28
7.3	24.7	180	51.1	20.7	1060	612	40
7.3	23.6	173	55.4	20.2	1116	569	40

[0036]

[表3]

	樹脂成分(A)		樹脂成分(B)		樹脂成分(C)	
実施例10	HIPS E640N	90	エンゲージ8003	10	クロス共重合体3	5
実施例11	HIPS E640N	90	エンゲージ8003	10	クロス共重合体1	5
実施例12	ABS GR2000	90	エンゲージ8003	10	クロス共重合体1	5
実施例13	ABS GR2000	90	エンゲージ8003	10	クロス共重合体3	5
比較例5	HIPS E640N	90	エンゲージ8003	10	無し	0
比較例6	HIPS E640N	90	エンゲージ8003	10	エンゲージ8003	5
比較例7	HIPS E640N	90	エンゲージ8003	10	SEPS	5
比較例8	HIPS E640N	90	エンゲージ8003	10	SEBS	5
比較例9	ABS GR2000	90	エンゲージ8003	10	無し	0
比較例10	ABS GR2000	90	エンゲージ8003	10	エンゲージ8003	5
比較例11	ABS GR2000	90	エンゲージ8003	10	SEPS	5
比較例12	ABS GR2000	90	エンゲージ8003	10	SEBS	5

[0037]

[表4]

	降伏点のび %	降伏点強度 MPa	耐変形指数	破断点伸び %	破断点強度 MPa	衝撃吸収指数	初期引張 弾性率 MPa	MFR g/10分 200°C、98N
実施例10	7.3	30.9	226	88.6	24.8	2197	725	-
実施例11	7.3	32.4	237	79.4	25.7	2041	758	-
実施例12	8.6	40.2	346	46.0	32.0	1472	791	-
実施例13	8.5	38.2	325	66.5	30.8	2048	756	-
比較例5	6.5	30.1	196	18.8	23.6	444	774	17.0
比較例6	6.7	27.2	182	11.4	24.9	284	680	17.9
比較例7	7.0	28.1	197	75.0	23.5	1763	723	-
比較例8	6.7	26.1	175	48.7	21.8	1062	677	-
比較例9	5.5	33.1	182	5.7	32.9	188	867	-
比較例10	8.4	39.4	331	16.0	37.3	597	836	-
比較例11	9.1	36.3	330	36.7	33.3	1222	718	-
比較例12	8.8	36.4	320	25.3	34.1	863	746	-

[0038] また、図1～4では、同じ樹脂配合比、すなわち（A）80質量部、（B）20質量部の合計100質量に対し、（C）としてクロス共重合体や他の樹脂を5質量部使用した場合（実施例1～6、比較例2～4）、（C）を使用しない場合（比較例1）の結果を比較する。

図1に各実施例1～6、比較例の初期引張弾性率と降伏点強度の関係を、図2に各実施例1～6、比較例の初期引張弾性率と耐変形指数の関係を、図3に各実施例1～6、比較例の初期引張弾性率と破断点伸びの関係を、図4に各実施例1～6、比較例の初期引張弾性率と衝撃吸収指数の関係を示す。

各実施例の、（C）として本願が規定する特定のクロス共重合体を使用したポリスチレン系樹脂組成物は、（C）を添加しない場合（比較例1）と比較していずれも高い初期引張弾性率を示し、かつ高い降伏点伸びおよび高い降伏点強度（図1）を示す。言い換えると高い耐変形指数（図2）を示す。さらに本願のより好ましい例である、配位重合工程で得られるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の芳香族ビニル化合物ユニットの含量が5モル%以上25モル%以下という条件を満たすクロス共重合体を使用した実施例1～4のポリスチレン系樹脂組成物は、高い初期引張弾性率、高い降伏点伸びおよび降伏点強度、さらに高い破断点伸び（図3）を示す。言い換えると高い耐変形指数（図2）および高い衝撃吸収指数（図4）を共に示すという特徴を有する。

[0039] （C）に代えてSEBSやSEPSを同じ量使用した場合、初期引張弾性率が低下してしまい、さらに降伏点強度、破断点強度もともに低い値となる。耐変形指数も、（C）を添加しない場合（比較例1）と比較し向上が認められない。（C）に代えてエンゲージ8003を用いた場合、すなわち（B）のエチレン系エラストマーを増量した場合は、初期引張弾性率、耐変形指数および衝撃吸収指数共に低下してしまう。これは比較例1の結果と比較しても明らかである。

各実施例のMFR（200℃、荷重98N）値は各比較例と比べ実質的に大きな変化は認められなかった。

以上、(C)として本発明のクロス共重合体を使用した場合、比較例のSEBSやSEPSを同一配合比で使用した場合と比較し、剛性（初期引張弾性率）と変形や衝撃吸収に関わる物性のバランスが優れていることを示す例示である。

[0040] 実施例7～9は、(A)、(B)、(C)クロス共重合体の比を、表1記載のように変更した場合の結果を示す。表に示されるように、ポリスチレン系樹脂組成物の物性を、様々な目的に併せて幅広く変更することができる例示である。

[0041] (A)としてポリスチレン(G200C、東洋スチレン社製)の代わりにハイインパクトポリスチレン(HIPS E640N、東洋スチレン社製)、およびABS樹脂(GR2000、デンカ社製)を使用し同様の試験を行った。配合、配合割合および結果を表3および表4に示す。ハイインパクトポリスチレンを使用した場合、本実施例は比較例と比較し比較的高い初期引張弾性率を示しつつ、高い降伏点強度と高い破断点伸びを示すことがわかる。またABS樹脂を使用した場合、比較例のSEBS、SEPSを使用した場合と比較し、比較的高い初期引張弾性率を維持し、より高い降伏点強度と破断点伸びを示す。

請求の範囲

[請求項1]

(A) 95～60質量部のポリスチレン系樹脂と、
(B) 5～40質量部のエチレン系エラストマーと、
(C) 前記(A)と前記(B)の合計100質量部に対して1～20質量部のクロス共重合体

を含むポリスチレン系樹脂組成物であって、

前記(C)は、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖を有するクロス共重合体であり、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖が芳香族ポリエンユニットを介して結合しており、さらに以下の(1)～(3)の条件をすべて満たす。

(1) エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の芳香族ビニル化合物ユニット含量が5モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量が0.01モル%以上0.2モル%以下、残部がエチレンユニット含量である。

(2) エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の重量平均分子量が5万以上30万以下、分子量分布(Mw/Mn)が1.8以上6以下であり、好ましくは1.8以上3以下である。

(3) (C)中に含まれるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の含量が30質量%以上90質量%以下の範囲にある。

[請求項2]

前記(C)クロス共重合体中の、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の芳香族ビニル化合物ユニットの含量が5モル%以上25モル%以下である請求項1に記載のポリスチレン系樹脂組成物。

[請求項3]

(A) 95～60質量部のポリスチレン系樹脂と、
(B) 5～40質量部のエチレン系エラストマーと、
(C) 前記(A)と前記(B)の合計100質量部に対して1～2

0 質量部のクロス共重合体

を配合、混合、造粒して得られるポリスチレン系樹脂組成物の製造方法であって、

前記 (C) が、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖を有するクロス共重合体であり、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖が芳香族ポリエンユニットを介して結合しており、さらに以下の (1) ~ (3) の条件をすべて満たす。

(1) エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の芳香族ビニル化合物ユニット含量が5モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエンユニット含量が0.01モル%以上0.2モル%以下、残部がエチレンユニット含量である。

(2) エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の重量平均分子量が5万以上30万以下、分子量分布 (M_w/M_n) が1.8以上6以下であり、好ましくは1.8以上3以下である。

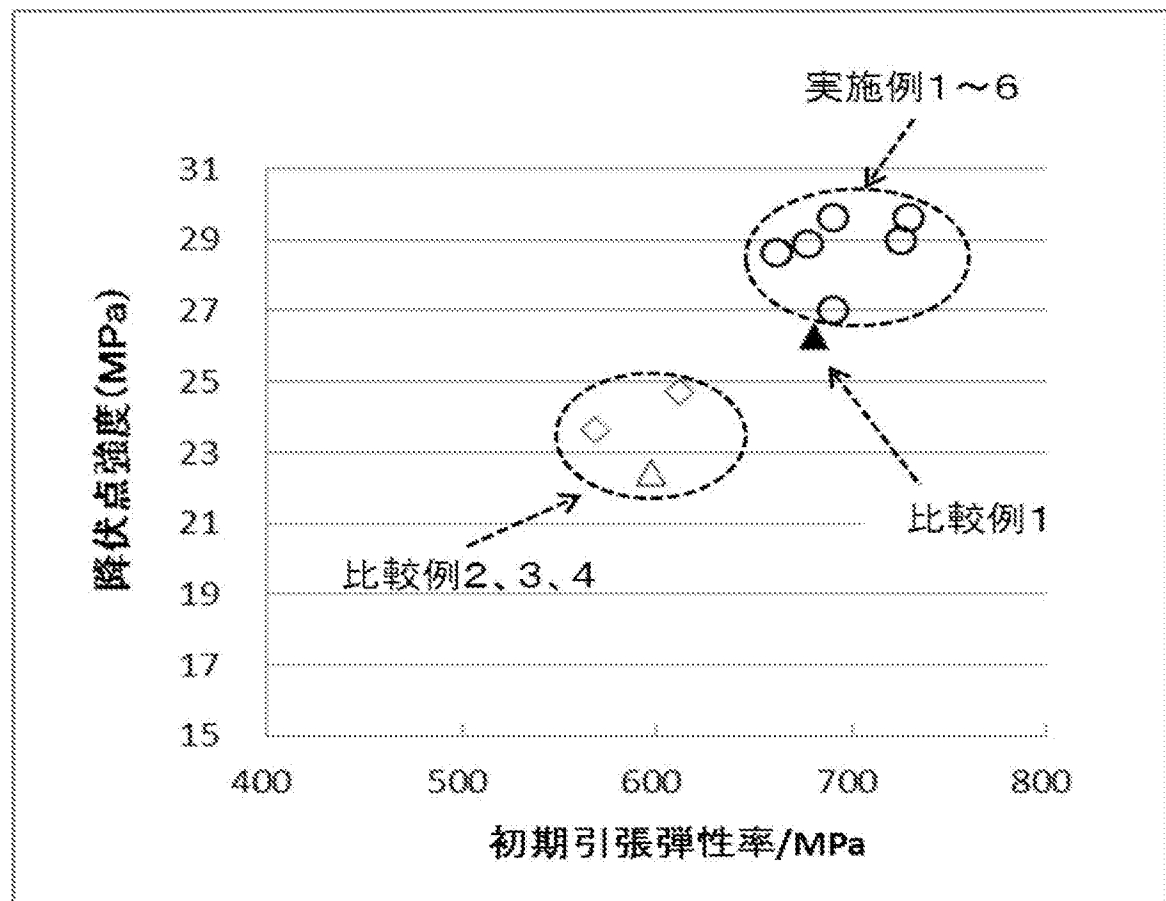
(3) (C) 中に含まれるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の含量が30質量%以上90質量%以下の範囲にある。

[請求項4]

前記 (C) の、配位重合工程で得られるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の芳香族ビニル化合物ユニット含量が5モル%以上25モル%以下である請求項3に記載のポリスチレン系樹脂組成物の製造方法。

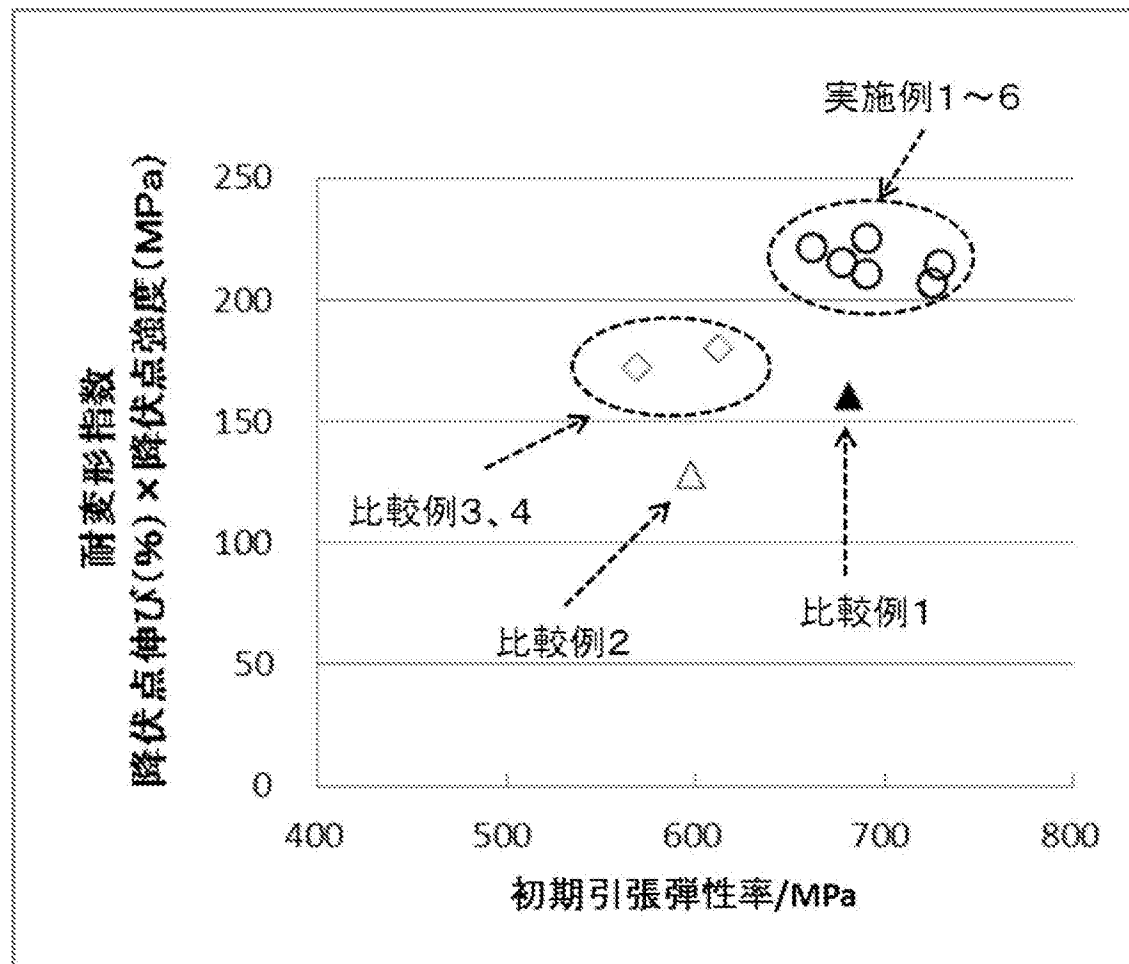
[図1]

図1



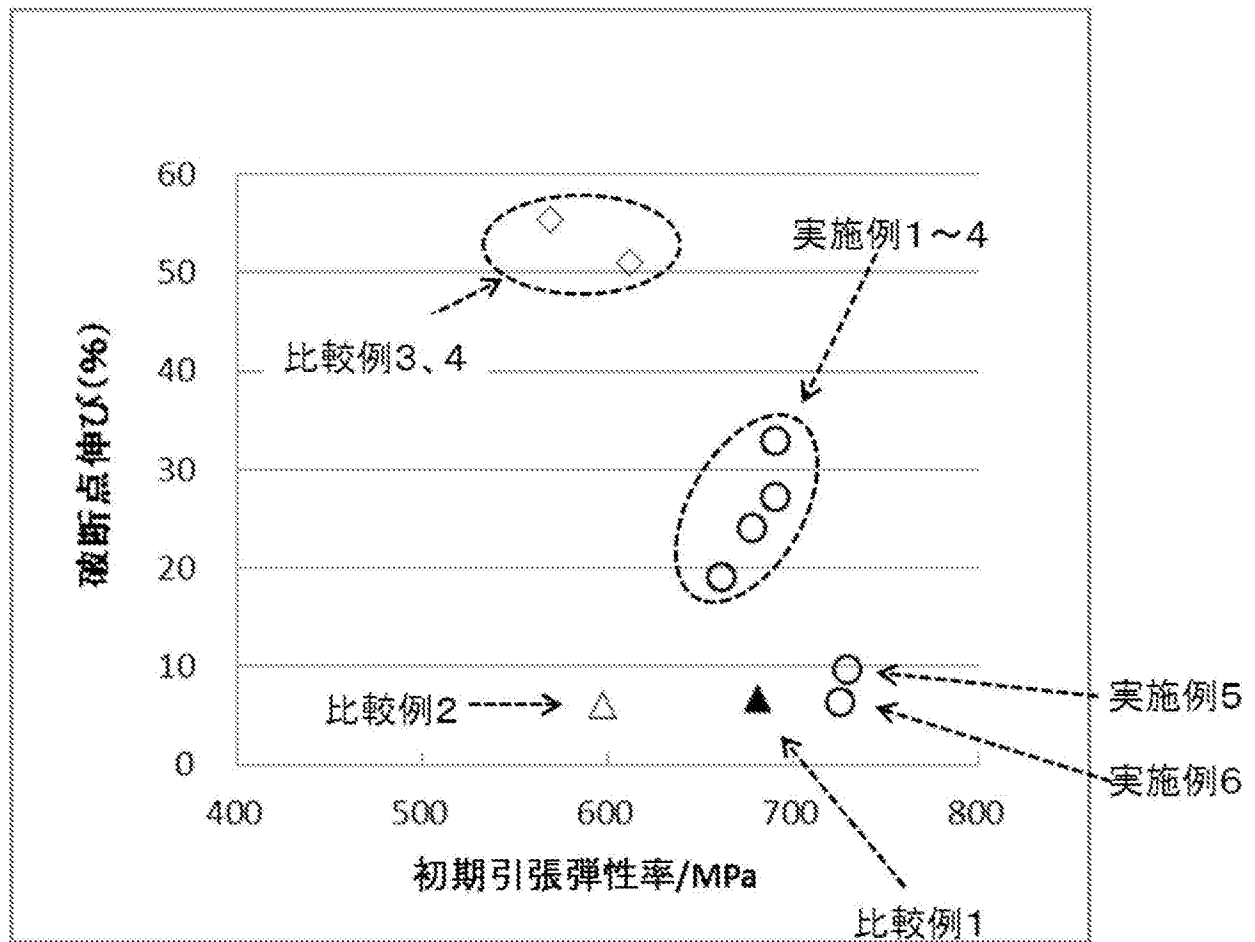
[図2]

図2



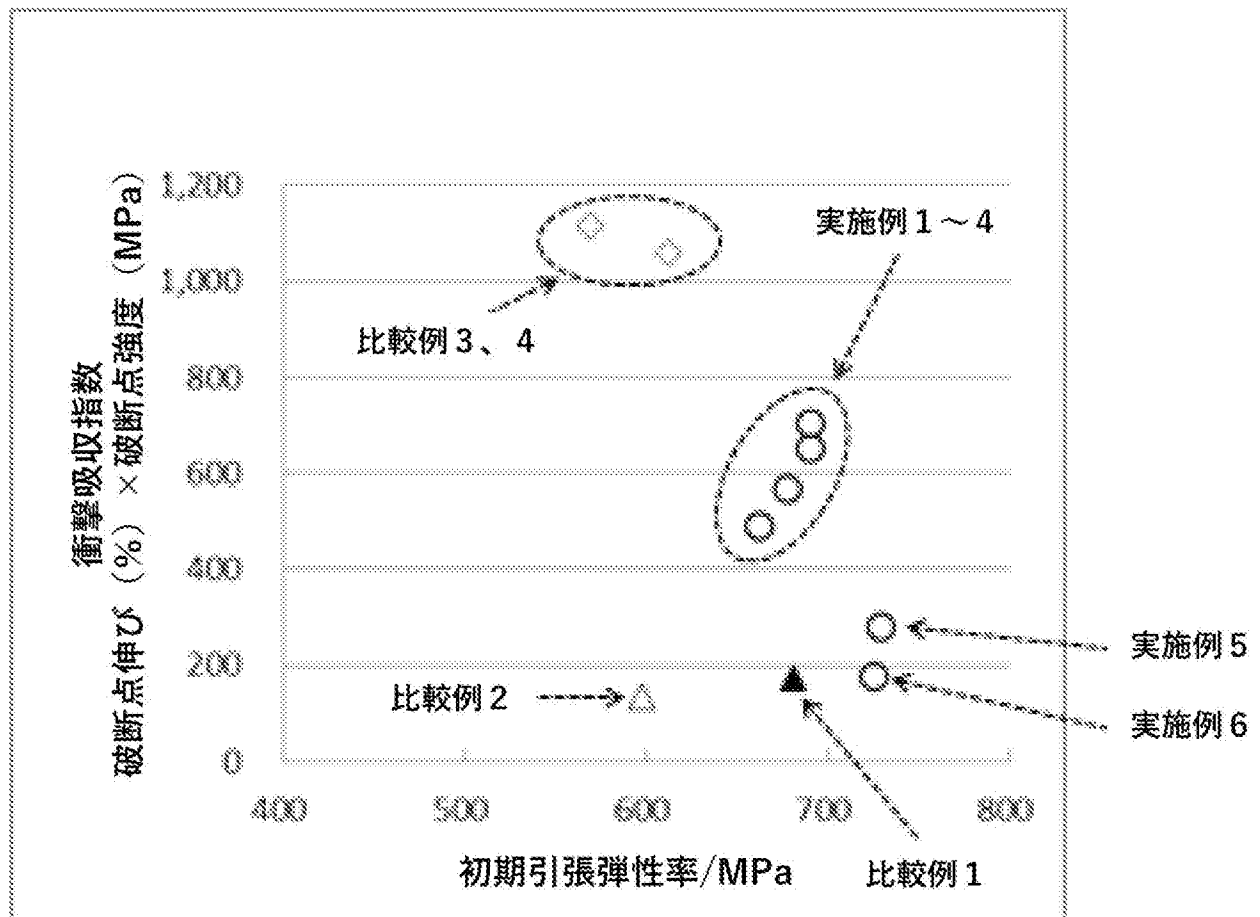
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L25/04(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08L23/04(2006.01)i, C08L51/06(2006.01)i

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)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08J3/00-3/28, C08J99/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-207936 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 October 2011 (20.10.2011), claims; paragraphs [0045] to [0048], [0062] to [0102]; tables 1 to 9 (Family: none)	1-4
X	JP 2002-272834 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 September 2002 (24.09.2002), claims; paragraphs [0055] to [0057], [0080] to [0104]; tables 1 to 8 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 July 2017 (07.07.17)

Date of mailing of the international search report
18 July 2017 (18.07.17)

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

International application No.

PCT/JP2017/020412

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/072466 A1 (Denka Co., Ltd.), 21 May 2015 (21.05.2015), entire text & US 2016/0289437 A1 entire text & EP 3070123 A1	1-4
A	JP 2009-185208 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 August 2009 (20.08.2009), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2002-322224 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 November 2002 (08.11.2002), entire text & US 2002/0161130 A1 entire text	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L25/04(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08L23/04(2006.01)i, C08L51/06(2006.01)i

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. C08L1/00 - 101/14, C08K3/00 - 13/08, C08J3/00 - 3/28, C08J99/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-207936 A（電気化学工業株式会社）2011.10.20, 特許請求の範囲, 段落 [0045] - [0048], [0062] - [0102], [表1] - [表9]（ファミリーなし）	1-4
X	JP 2002-272834 A（電気化学工業株式会社）2002.09.24, 特許請求の範囲, 段落 [0055] - [0057], [0080] - [0104], [表1] - [表8]（ファミリーなし）	1-4

☒ 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

07.07.2017

国際調査報告の発送日

18.07.2017

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）

松浦 裕介

4 J

5579

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 請求項の番号
A	WO 2015/072466 A1 (デンカ株式会社) 2015. 05. 21, 全文 & US 2016/0289437 A1, 全文 & EP 3070123 A1	1-4
A	JP 2009-185208 A (電気化学工業株式会社) 2009. 08. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2002-322224 A (電気化学工業株式会社) 2002. 11. 08, 全文 & US 2002/0161130 A1, 全文	1-4