



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105452368 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201480044991. 1 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2014. 08. 06 *C08L 27/06*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08L 25/12*(2006. 01)
2013-163575 2013. 08. 06 JP *C08L 33/06*(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C08L 67/04*(2006. 01)
2016. 02. 06
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/070774 2014. 08. 06
(87) PCT国际申请的公布数据
W02015/020105 JA 2015. 02. 12
(71) 申请人 株式会社钟化
地址 日本大阪府
(72) 发明人 松冈佳明
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 赵曦 金世煜

权利要求书1页 说明书35页

(54) 发明名称

软质热塑性树脂组合物

(57) 摘要

一种软质热塑性树脂组合物, 相对于 100 重量份的树脂成分 (A), 含有 0. 1 ~ 8 重量份的树脂成分 (B)、12 ~ 22 重量份的增塑剂, 上述树脂成分 (A) 含有聚合度为 2000 以下的氯乙烯系树脂 15 ~ 65 重量份和聚羟基烷酸酯 35 ~ 85 重量份, 上述树脂成分 (B) 为选自 (甲基) 丙烯酸酯系树脂和丙烯腈-苯乙烯系树脂中的 1 种以上, 且聚苯乙烯换算的重均分子量为 40 万以上。

1. 一种软质热塑性树脂组合物,相对于100重量份的树脂成分A含有0.1~8重量份的树脂成分B、12~22重量份的增塑剂;所述树脂成分A含有聚合度为2000以下的氯乙烯系树脂65~85重量份和聚羟基烷酸酯15~35重量份,所述树脂成分B为选自(甲基)丙烯酸酯系树脂和丙烯腈-苯乙烯系树脂中的1种以上,且聚苯乙烯换算的重均分子量为40万以上。

2. 根据权利要求1所述的软质热塑性树脂组合物,其中,所述聚羟基烷酸酯是由2种以上的由羟基烷酸酯衍生的单体单元构成的共聚物。

3. 根据权利要求2所述的软质热塑性树脂组合物,其中,所述共聚物含有由3-羟基丁酸酯衍生的单体单元和由3-羟基丁酸酯以外的羟基烷酸酯衍生的单体单元。

4. 根据权利要求3所述的软质热塑性树脂组合物,其中,3-羟基丁酸酯以外的所述羟基烷酸酯为选自4-羟基丁酸酯、3-羟基戊酸酯、3-羟基己酸酯、3-羟基辛酸酯以及3-羟基癸酸酯中的至少1种。

5. 根据权利要求3或4所述的软质热塑性树脂组合物,其中,所述共聚物含有50~95mol%的由所述3-羟基丁酸酯衍生的单体单元。

6. 根据权利要求1~5中任1项所述的软质热塑性树脂组合物,其中,所述树脂成分B的数均一次粒径为40 μ m以下。

7. 根据权利要求1~6中任1项所述的软质热塑性树脂组合物,其中,1mm厚度的成型体的雾度为50%以下。

8. 一种成型体,由权利要求1~7中任1项所述的软质热塑性树脂组合物形成。

9. 一种片或者膜,由权利要求8所述的成型体形成。

软质热塑性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及作为主要含有氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯的合金的软质热塑性树脂组合物。

背景技术

[0002] 为了保护地球环境保护,属于枯竭资源、产生大量二氧化碳、大气污染物质的化石燃料的依赖度低的低环境负荷材料受到注目。作为低环境负荷材料,已知大量物质,作为代表例,可举出聚乳酸、聚羟基烷酸酯、聚酰胺11等。另外,氯乙烯树脂因57%来自盐而对化石燃料的依赖度低,所以是低环境负荷材料,并且,具有优异的力学特性、耐久性,通过添加增塑剂而能够广泛地将硬度从硬质调整到软质,因此近年来受到再次注目。

[0003] 但是,软质氯乙烯树脂具有优异的力学特性、耐久性,另一方面,在添加大量的增塑剂的方面存在问题。增塑剂不仅有来自增塑剂迁移性、渗出性、挥发性高的物性方面的不足,也有使用怀疑有环境激素的物质作为增塑剂的缺陷,近年来,一直进行改进研究。

[0004] 例如,通常,已知对几百左右的分子量的增塑剂,增高分子量到几千~数千前一半左右、分类为低聚物的聚酯系增塑剂。但是,存在不能充分降低增塑剂迁移性、渗出性、挥发性以及其中大部分来自化石燃料的课题。

[0005] 专利文献1启示了含有聚羟基烷酸酯低聚物和氯乙烯树脂的树脂组合物,但没有使用氯乙烯树脂的实施例,另外,观察其他实施例,也无法得到能够令人满意程度的拉伸弹性模量、拉伸伸长率。另外,作为聚羟基烷酸酯低聚物,主要使用分子量25000以下的聚合物,因为这样的低聚物的分子量比较小,所以与聚酯系增塑剂同样存在增塑剂迁移性、渗出性、挥发性比较高的课题。

[0006] 另一方面,作为使分子量为与树脂匹敌的几万(五万以上)~几十万、实现与氯乙烯树脂优异的相容性的例子,有专利文献2,公开了含有长链酯单元和短链酯单元的共聚酯聚合物,上述长链酯单元由分子量600~6000的长链甘醇和分子量小于300的二羧酸衍生,上述短链酯单元由分子量小于250的二醇和分子量小于300的二羧酸衍生。

[0007] 上述共聚酯聚合物因为分子量足够高,所以增塑剂迁移性、渗出性、挥发性低,但原料来自化石燃料,要求更进一步的改善。另外,因为专利文献2中没有任何有关透明性的记载、要求透明性的用途的记载,所以推断上述共聚酯聚合物的透明性不充分。

[0008] 另一方面,专利文献3公开了含有氯乙烯系树脂、聚酯系树脂和丙烯酸系聚合物的树脂组合物。专利文献3是涉及改善二次加工时的热收缩、提高耐热性的纤维的技术,聚酯系树脂在氯乙烯系树脂的成型温度区域中,以赋予优异的耐热性的方式设定熔点,成型后,实现了该熔点下的比较良好的耐热性。然而,专利文献3中实际使用的聚乳酸树脂、结晶性聚酯树脂等聚酯系树脂不适合于氯乙烯系树脂的软质化。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特表平8-503723号公报

[0012] 专利文献2:日本特开昭48-751号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2008-144095号公报

发明内容

[0014] 本发明的目的在于提供一种软质热塑性树脂组合物,是用于保护地球环境而容易产生二氧化碳、大气污染物质的化石燃料的依赖度低的低环境负荷材料,不像软质氯乙烯树脂那样含有怀疑是环境激素的增塑剂,具有与软质氯乙烯树脂匹敌的力学特性,同时降低增塑剂迁移性,并且成型加工性优异。

[0015] 本发明人为了解决上述课题反复深入研究,结果发现通过在特定的氯乙烯系树脂中以特定的比率使聚羟基烷酸酯和特定的(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂和增塑剂熔融混合并进行合金化,得到所希望的软质热塑性树脂组合物,从而完成了本发明。

[0016] 即本发明提供下述1)~7)的软质热塑性树脂组合物、下述8)的成型体以及下述9)的膜、片。

[0017] 1)一种软质热塑性树脂组合物,相对于100重量份的树脂成分(A),含有0.1~8重量份的树脂成分(B)、12~22重量份的增塑剂,上述树脂成分(A)含有聚合度为2000以下的氯乙烯系树脂65~85重量份和聚羟基烷酸酯15~35重量份,上述树脂成分(B)为选自(甲基)丙烯酸酯系树脂和丙烯腈-苯乙烯系树脂中的1种以上,且聚苯乙烯换算的重均分子量为40万以上。

[0018] 换言之,上述1)的软质热塑性树脂组合物,相对于聚合度为2000以下的氯乙烯系树脂65~85重量份、聚羟基烷酸酯15~35重量份的合计100重量份,含有0.1~8重量份选自聚苯乙烯换算的重均分子量为40以上的(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂中的1种以上、12~22重量份增塑剂。

[0019] 2)根据上述1)所述的软质热塑性树脂组合物,上述聚羟基烷酸酯是由2种以上的由羟基烷酸酯衍生的单体单元构成的共聚物。

[0020] 3)根据上述2)所述的软质热塑性树脂组合物,上述共聚物含有由3-羟基丁酸酯衍生的单体单元和由3-羟基丁酸酯以外的羟基烷酸酯衍生的单体单元。这里,由3-羟基丁酸酯衍生的单体单元是从3-羟基丁酸酯的羟基除去氢原子、并从羧基除去羟基的2价基团。同样由羟基烷酸酯衍生的单体单元是从羟基烷酸酯的羟基除去氢原子、并从羧基除去羟基的2价基团。

[0021] 4)根据上述3)所述的软质热塑性树脂组合物,其中,3-羟基丁酸酯以外的上述羟基烷酸酯为选自4-羟基丁酸酯、3-羟基戊酸酯、3-羟基己酸酯、3-羟基辛酸酯以及3-羟基癸酸酯中的至少1种。

[0022] 5)根据上述3)或者4)所述的软质热塑性树脂组合物,其中,上述共聚物含有50~95mol%由上述3-羟基丁酸酯衍生的单体单元。

[0023] 6)根据上述1)~5)中任一项所述的软质热塑性树脂组合物,其中,树脂成分(B)的数均一次粒径为40 μ m以下。

[0024] 7)根据上述1)~6)中任一项所述的软质热塑性树脂组合物,其中,1mm厚度的成型体的雾度为50%以下。

[0025] 8)一种成型体,由上述1)~7)中任一项所述的软质热塑性树脂组合物形成。

[0026] 9)一种片或者膜,由上述8)所述的成型体形成。

[0027] 本发明的软质热塑性树脂组合物是化石燃料比率降低的低环境负荷材料,具有与软质氯乙烯树脂匹敌的软质性、力学特性,同时增塑剂迁移性降低,并且成型加工性优异,进而兼具具备高度的透明性。

具体实施方式

[0028] <软质热塑性树脂组合物>

[0029] 本发明的软质热塑性树脂组合物(以下,有时简称为“本发明树脂组合物”)含有树脂成分(A)、树脂成分(B)和增塑剂,上述树脂成分(A)含有氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯,上述树脂成分(B)为选自(甲基)丙烯酸酯系树脂和丙烯腈-苯乙烯系树脂中的至少1种,且聚苯乙烯换算的重均分子量为40万以上。

[0030] 本发明的特征是,并非用大量的增塑剂使硬质的氯乙烯系树脂软质化,而使用聚羟基烷酸酯和不提高增塑剂迁移性的程度的适量的增塑剂使其软质化。因为氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯的相容性优异,所以能够高效地将氯乙烯系树脂软质化,并且,能够得到透明性优异的软质热塑性树脂组合物。另外,令人吃惊的是,通过将聚羟基烷酸酯和增塑剂并用,与不使用聚羟基烷酸酯时相比,增塑剂迁移性大幅降低。

[0031] 另外,(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂的添加不但促进氯乙烯系树脂的凝胶化,同时特别是能够平衡良好地解决压延成型中气痕、流痕这样相反的成型不良,而且能够对本发明树脂组合物的熔融物给予弹力(コシ),提高从压延辊脱模的脱模性。

[0032] 而且,作为大前提,一般的氯乙烯系树脂全部的约6%来自盐即来自非化石燃料。另外,聚羟基烷酸酯也来自100%非化石燃料,所以以它们为主体的本发明树脂组合物来自非化石燃料的比率特别高,可以说是低环境负荷材料。

[0033] 根据以上,成为具有低环境负荷、低增塑剂迁移性、优异的软质性以及优异的成型加工性、透明性的软质热塑性树脂组合物。

[0034] 应予说明,本发明树脂组合物中的软质是指拉伸弹性模量为1000MPa以下,并且拉伸伸长率为100%以上。因为本发明树脂组合物像橡胶那样是软质的,拉伸试验按照JIS K 6251“硫化橡胶和热塑性橡胶—拉伸特性的求出方法”,试验片为2号哑铃,测试速度优选为500mm/min。试验片厚度没有特别限定,为了能够差别少、精度高地测定,所以推荐1mm厚。

[0035] 优选本发明树脂组合物形成的1mm厚的成型体的雾度为50%以下。这是因为超过50%时,透明性、着色性差,使用用途可能受限。从扩大用途的观点考虑,该成型体的雾度优选为40%以下,更优选为30%以下,进一步优选为20%以下,特别优选为10%以下。

[0036] 本发明树脂组合物具有优异的软质性和优异的成型加工性、透明性,因此能够用于包括建材、电线涂层、一般用膜·片、涂料·粘接剂·颜料、农业用塑料片、皮革、挤出制品(软管·垫圈)、鞋类、复合溶胶等使用软质氯乙烯树脂的用途的各种用途。

[0037] 作为建材的用途例,可举出壁纸、地板等内部装饰材料、土木、建筑工事的防水片、屋顶等的防水材料、篷布、帆布、帐篷、空气包、集装袋、固化片、履带板等。

[0038] 作为电线涂层的用途例,可举出线束、电器电源线、CV电缆、室内布线用单元电缆、扁平电缆等。

[0039] 作为一般用膜·片的用途例,可举出印刷材料、衣物、食物、杂货、文具等的包装、书籍、杂志的装裱、电器、机械类的罩、雨衣、雨伞、购物袋等日用品、游泳圈、沙滩球等游乐设备、标签膜、空气蹦床、彩虹隧道等育儿用品、瑜伽垫等保健品等。

[0040] 作为皮革的用途例,可举出沙发、椅子等家具用、收纳箱(fancy case)、台布、桌布、手风琴窗帘等室内装饰用品、汽车的内部装饰材料、腰带、手袋、提包等时尚相关等。

[0041] 作为挤出制品(软管·垫圈)的用途例,可举出花园软管、冰箱的垫圈、洗衣机、吸尘器的挠性软管、能够伸缩的蛇腹形的软管、弹簧等对芯进行了加强的工业用特殊软管,窗框等利用的密封材料(封装)、汽车的窗的密封材料等。

[0042] 作为鞋类的用途例,可举出合成皮鞋、凉鞋、拖鞋、人字拖、橡胶长靴、注塑鞋、凉鞋的芯材料等。

[0043] 作为涂料·粘接剂·颜料的用途例,可举出乳胶漆的涂膜形成辅助剂、柔软性提高剂、纸板箱、家具等的胶合板用粘接剂、调色剂等添加剂等。另外,还有医疗用途等,可举出血袋、管等。

[0044] 本发明树脂组合物因为具有可利用各种成型方法成型的广泛的成型性,所以能够制成各种形状或者形态的成型体。特别从面向压延成型的方面考虑,优选片·膜用途。另外,增塑剂迁移性大幅降低,增塑剂的配合量适度少至不增高增塑剂迁移性的程度,因此具有粘着感少等特征,能够适用于标签膜等印刷材料。而且,因为具有成型体外观优异的质感、高级感,所以能够适用于高级家具的皮革、腰带、手袋、提包等时尚用品相关。

[0045] 以下,对本发明树脂组合物中的树脂成分(A)和树脂成分(B)进一步详细说明。

[0046] <树脂成分(A)>

[0047] 树脂成分(A)含有聚合度为2000以下的氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯,优选由聚合度为2000以下的氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯构成。

[0048] 作为氯乙烯系树脂,可以没有特别限定地使用聚合度为2000以下的公知的氯乙烯系树脂,可以优选使用含有60重量%~100重量%的由选自氯乙烯和氯乙烯衍生物中的至少1种单体化合物衍生的至少1种氯乙烯系单体、0~40重量%的可与氯乙烯系单体共聚的单体(以下,称为“任意单体(1)”)合计100重量%的聚合物。氯乙烯系单体低于60重量%,任意单体(1)超过40重量%时,作为氯乙烯系树脂的性质的相容性、力学特性等有时丧失。

[0049] 从相同的观点即提高相容性、力学特性等观点考虑,本发明中使用的氯乙烯系树脂优选为含有75重量%~100重量%氯乙烯系单体、0~25重量%的任意单体(1)的聚合物,更优选为含有85重量%~100重量%的氯乙烯系单体、0~15重量%的任意单体(1)的聚合物。

[0050] 氯乙烯衍生物优选为具有氯乙烯的1、2或者3个氢原子取代为氯原子的结构的化合物,更优选为具有氯乙烯的1或者2个氢原子取代为氯原子的结构的化合物,进一步优选为具有氯乙烯的1个氢原子取代为氯原子的结构的化合物。如果将氯乙烯的氢原子取代为氯原子置换,则凝胶化难以进行,有时无法成型加工,另外,即便凝胶化,熔融粘度也过高,有时得不到具有目标形状的成型体或者产生流痕等成型不良。

[0051] 作为任意单体(1),可以使用公知的单体,例如,优选为选自(甲基)丙烯酸酯类、乙烯基芳烃类、乙烯基羧酸类、乙烯基氰基类、除氯以外的卤代乙烯基类、乙酸乙烯酯、烯烃类、炔烃类中的1种以上。

[0052] 作为上述(甲基)丙烯酸酯类,例如,可举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸山萘基酯等具有碳原子数为1~22的烷基的甲基丙烯酸酯类,丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸4-羟基丁酯等具有碳原子数为1~22的烷基和羟基的丙烯酸酯类,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯类,具有碳原子数为1~22的烷基和烷氧基的(甲基)丙烯酸酯类等。上述的(甲基)丙烯酸酯所具有的烷基的碳原子数不必限制,例如如果碳原子数超过22,则有时聚合性差,因此可以优选使用具有碳原子数为22以下的烷基的(甲基)丙烯酸酯类。为了进一步提高聚合性,所以更优选为具有碳原子数12以下的烷基的(甲基)丙烯酸酯类,从与聚羟基烷酸酯的相容性优异方面考虑,进一步优选为具有碳原子数8以下的烷基的(甲基)丙烯酸酯类。

[0053] 作为上述乙烯基芳烃类,可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯等。作为上述乙烯基羧酸类,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸等。作为上述乙烯基氰基类,可举出丙烯腈、甲基丙烯腈等。作为上述除氯以外的卤代乙烯基类,可举出溴乙烯、氟乙烯等。作为上述烯炔类,可举出乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异丁烯等。作为上述炔烃类,可举出乙炔等。

[0054] 上述任意单体(1)中,从反应性和软质化的观点考虑,更优选选自烷基(甲基)丙烯酸酯类、乙酸乙烯酯和烯炔类中的至少1种,进一步优选选自烷基丙烯酸酯类、乙酸乙烯酯和乙烯中的1种以上,从反应性和软质化的观点以及通用性、聚合性的观点考虑,特别优选乙酸乙烯酯。应予说明,氯乙烯系树脂的氯乙烯系单体和任意单体(1)分别可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0055] 氯乙烯系树脂的聚合度为2000以下。由此,例如,能够对氯乙烯系树脂以及本发明树脂组合物给予良好的成型加工性。聚合度超过2000时,氯乙烯系树脂不充分熔融·凝胶化,有时成型加工困难。另外,即便能够将氯乙烯系树脂熔融·混炼,熔融粘度也过高,有时无法得到具有目标形状的成型体或者产生流痕等成型不良。

[0056] 从容易成型加工的观点考虑,氯乙烯系树脂的聚合度优选为1400以下,更优选为1100以下,从体现充分的力学特性、耐久性的观点考虑,氯乙烯系树脂的聚合度优选为800以上,更优选为900以上。此外,从提高本发明树脂组合物的成型加工性,同时得到力学特性、耐久性高的成型体的观点考虑,氯乙烯系树脂的聚合度优选为800~1400,更优选为900~1100。

[0057] 另外,因为本发明树脂组合物利用聚羟基烷酸酯和增塑剂使氯乙烯系树脂软质化,所以本发明中的氯乙烯系树脂的玻璃化转变温度优选为130℃以下,更优选为110℃以下,进一步优选为90℃以下,特别优选为80℃以下。玻璃化转变温度超过130℃时,仅利用聚羟基烷酸酯无法使氯乙烯系树脂充分软质化,除了聚羟基烷酸酯还需要超过22重量份的大量的增塑剂,有时无法兼得本发明树脂组合物中的软质化和低增塑剂迁移性。

[0058] 应予说明,氯乙烯系树脂的玻璃化转变温度(以下,Tg也称为)例如可以通过差热扫描量热分析、动态粘弹性测定进行测定,但本发明中的玻璃化转变温度是使用聚合物手册[Polymer Hand Book(J.Brandrup,Interscience 1989)]中记载的Fox的式子计算而得的值。例如,聚氯乙烯采用84℃。聚乙酸乙烯酯为32℃。

[0059] 使用差热扫描量热分析、动态粘弹性测定来测定Tg时,根据测定试验片形状、升温

速度等而Tg变化,因此至少对于氯乙烯系树脂和后述的(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂,需要将测定条件最佳化以得到聚合物手册记载的值。

[0060] 氯乙烯系树脂可以使用公知的方法来制造。例如,可举出乳液聚合法、微悬浮聚合法、悬浮聚合法、溶液聚合法、块状聚合法等。更优选为得到容易操作的粉末状的制品性状的乳液聚合法、微悬浮聚合法、悬浮聚合法,特别是从通用性的观点考虑,特别优选为悬浮聚合法。

[0061] 本发明中,通过聚合得到的氯乙烯系树脂还可以进一步改性。作为本发明中的聚合后的改性的代表例,可举出“氯化”。

[0062] 上述的聚合度2000以下的氯乙烯系树脂中,优选氯乙烯的均聚物和氯乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物。上述均聚物中,优选聚合度700~1500的均聚物,更优选聚合度750~1400的均聚物。另外,上述共聚物中,优选乙酸乙烯酯含量为全体的5~15重量%的共聚物、聚合度为500~800的共聚物,更优选乙酸乙烯酯含量为全体的5~15重量%且聚合度为500~800的共聚物。

[0063] 树脂成分(A)中与氯乙烯系树脂一起使用的聚羟基烷酸酯是具有由羟基烷酸酯衍生的单体单元(从羟基烷酸酯的羟基除去氢原子并从羧基除去羟基的2价基团)的聚合物。作为该单体单元,可举出由式 $[-CH(R)-CH_2CO-O-]$ (其中,式中R是由 $-C_nH_{2n+1}$ 表示的烷基,n为1~24的整数)表示的单体单元、由式 $[-CH(R')-CH_2-CH_2CO-O-]$ (其中,式中R'为H或者 $-C_nH_{2n+1}$ 表示的烷基,n为1~24的整数)表示的单体单元等。该单体单元可以单独使用1种或者组合2种以上使用。作为仅由1种构成的均聚物,可例示聚(3-羟基丁酸酯)等,结晶度过高,另外结晶速度过快,成型体中可能形成一部分结晶。如果成型体中形成结晶,则存在折射率不同的部位,有时成型体的软质性、透明性变差。因此,优选聚羟基烷酸酯为由2种以上的单体单元构成的共聚物。从原料的得到性、通用性、聚合物的生产率的观点考虑,聚羟基烷酸酯更优选为由3-羟基丁酸酯衍生的单体单元与由3-羟基丁酸酯以外的羟基烷酸酯衍生的单体单元的共聚物。

[0064] 作为3-羟基丁酸酯以外的羟基烷酸酯的具体例,没有特别限定,从本发明树脂组合物的软质性、透明性等观点考虑,可举出4-羟基丁酸酯、3-羟基戊酸酯、3-羟基己酸酯、3-羟基辛酸酯,3-羟基癸酸酯等。

[0065] 作为3-羟基丁酸酯与其以外的羟基烷酸酯的共聚物的具体例,可举出聚[(3-羟基丁酸酯)-共聚-(4-羟基丁酸酯)]、聚[(3-羟基丁酸酯)-共聚-(3-羟基戊酸酯)]、聚[(3-羟基丁酸酯)-共聚-(3-羟基己酸酯)]、聚[(3-羟基丁酸酯)-共聚-(3-羟基辛酸酯)]、聚[(3-羟基丁酸酯)-共聚-(3-羟基癸酸酯)]等。这些聚合物中,从对本发明树脂组合物赋予软质性的观点考虑,优选聚[(3-羟基丁酸酯)-共聚-(4-羟基丁酸酯)]、聚[(3-羟基丁酸酯)-共聚-(3-羟基己酸酯)],从本发明树脂组合物的软质性和透明性的观点考虑,特别优选聚[(3-羟基丁酸酯)-共聚-(3-羟基己酸酯)]。

[0066] 上述共聚物中,由3-羟基丁酸酯衍生的单体单元与由3-羟基丁酸酯以外的羟基烷酸酯衍生的单体单元的共聚组成比(由3-羟基丁酸酯衍生的单体单元/由3-羟基丁酸酯以外的羟基烷酸酯衍生的单体单元)没有特别限定,从进一步提高本发明树脂组合物的透明性、软质性的观点考虑,优选为50~95摩尔%/5~50摩尔%,更优选为60~92摩尔%/8~40摩尔%,进一步优选为70~90摩尔%/10~30摩尔%。

[0067] 应予说明,聚[(3-羟基丁酸酯)一共聚-(3-羟基己酸酯)]中,特别优选由3-羟基丁酸酯衍生的单体单元的比率为全体的70~95摩尔%、优选为70~90摩尔%的、且重均分子量为45万~60万、优选为50万~55万的共聚物。另外,聚[(3-羟基丁酸酯)一共聚-(4-羟基丁酸酯)]中,特别优选由3-羟基丁酸酯衍生的单体单元的比率为全体的70~95摩尔%、优选为75~95摩尔%的、且重均分子量为65万~115万、优选为70~105万的共聚物。

[0068] 另外,用于得到上述共聚物的聚合方法没有特别限定,可以应用无规共聚、交替共聚、嵌段共聚等中任意的共聚方法,但从得到的共聚物的结晶度低、结晶速度变慢、提高透明性的观点考虑,优选无规共聚。制造方法没有特别限定,优选利用微生物生产。

[0069] 聚羟基烷酸酯的分子量没有特别限定,从本发明树脂组合物的耐冲击性、拉伸特性、成型加工性方面考虑,作为重均分子量,优选为1万~300万,更优选为3万~200万,进一步优选为5万~150万,特别优选为10万~100万。聚羟基烷酸酯的重均分子量低于1万时,聚羟基烷酸酯进入被称为低聚物的区域,有时无法抑增塑剂迁移性较低。另外,本发明树脂组合物的强度等力学特性有时变得不充分。另一方面,重均分子量超过300万时,本发明树脂组合物的成型加工性有时降低。

[0070] 应予说明,聚羟基烷酸酯的重均分子量的测定方法没有特别限定,优选利用凝胶渗透色谱(GPC)的测定方法。作为该测定方法的一个例子,可举出使用氯仿作为流动相、使用Waters公司制GPC系统作为系统、以及使用昭和电工株式会社制Shodex K-804(商品名,聚苯乙烯凝胶)作为柱填充剂的方法,利用该方法,能够求出以聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0071] 树脂成分(A)中的氯乙烯系树脂与聚羟基烷酸酯的比率为氯乙烯系树脂65~85重量份、聚羟基烷酸酯15~35重量份的合计100重量份。

[0072] 氯乙烯系树脂低于65重量份或者聚羟基烷酸酯超过35重量份时,作为氯乙烯系树脂的特征的力学特性、耐久性有时差。另外,氯乙烯系树脂超过85重量份或者聚羟基烷酸酯低于15重量份时,有时得到软质性不充分或拉伸伸长率达不到100%的非软质性的树脂组合物。该非软质性树脂组合物可以用于硬质用途,作为该硬质用途,例如,可举出窗框、墙板、甲板等建材用途。

[0073] 以更少的增塑剂量使氯乙烯系树脂软质化的观点考虑,氯乙烯系树脂与聚羟基烷酸酯的配合比率优选为氯乙烯系树脂65~80重量份、聚羟基烷酸酯20~35重量份,更优选为氯乙烯系树脂70~80重量份、聚羟基烷酸酯20~30重量份。

[0074] 作为氯乙烯系树脂与聚羟基烷酸酯的更优选的组合,可举出选自“聚合度为2000以下、700~1500或750~1400的氯乙烯均聚物”和“由氯乙烯与乙酸乙烯酯构成、乙酸乙烯酯含量为全体的5~15重量%、聚合度为500~800的氯乙烯共聚物”中的至少1种,与选自“3-羟基丁酸酯的比率为全体的70~95摩尔%或70~90摩尔%且重均分子量为45万~60万或50万~55万的聚[(3-羟基丁酸酯)一共聚-(3-羟基己酸酯)]”和“3-羟基丁酸酯的比率为全体的70~95摩尔%或75~95摩尔%且重均分子量为65万~115万或70~105万的聚[(3-羟基丁酸酯)一共聚-(4-羟基丁酸酯)]中的至少1种”的组合。

[0075] <树脂成分(B)>

[0076] 本发明树脂组合物,作为树脂成分(B),使用选自聚苯乙烯换算的重均分子量为40

万以上的(甲基)丙烯酸酯系树脂和丙烯腈-苯乙烯系树脂中的1种以上。本发明中,(甲基)丙烯酸酯系树脂只要没有特别说明,就表示甲基丙烯酸酯系树脂、丙烯酸酯系树脂这两方或任一方。

[0077] 作为本发明中使用的(甲基)丙烯酸酯系树脂,只要聚苯乙烯换算的重均分子量为40万以上,就没有特别限定,优选含有60~100重量%的(甲基)丙烯酸酯系单体、0~40重量%的可与(甲基)丙烯酸酯系单体共聚的单体(以下,称为“任意单体(2)”)合计100重量%的均聚物或者共聚物。(甲基)丙烯酸酯系单体低于60重量%时,与树脂成分(A)的相容性变低,力学特性、透明性有时变得不充分。

[0078] (甲基)丙烯酸酯系单体与任意单体(2)的比率优选为(甲基)丙烯酸酯系单体70~100重量%、任意单体(2)0~30重量%,更优选为(甲基)丙烯酸酯系单体80~100重量%、任意单体(2)0~20重量%,进一步优选为(甲基)丙烯酸酯系单体90~100重量%、任意单体(2)0~10重量%。

[0079] 作为(甲基)丙烯酸酯系单体,例如,可举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸山萘基酯等具有碳原子数为1~22的烷基的甲基丙烯酸酯类,丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸4-羟基丁酯等具有碳原子数为1~22的烷基和羟基的丙烯酸酯类,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯类,具有碳原子数为1~22的烷基和烷氧基的(甲基)丙烯酸酯类。上述的(甲基)丙烯酸酯类所具有的烷基的碳原子数不必限制,例如如果碳原子数超过22,则有时聚合性差,因此可以优选使用具有碳原子数为22以下的烷基的(甲基)丙烯酸酯类。更优选为具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸酯类,从与聚羟基烷酸酯的相容性优异方面考虑,进一步优选为具有碳原子数1~8的烷基的(甲基)丙烯酸酯类。

[0080] 作为任意单体(2),可以使用公知的单体,例如,优选为选自乙烯基芳烃类、乙烯基羧酸类、乙烯基氰基类、除氯以外的卤代乙烯基类、乙酸乙烯酯、烯烃类、炔烃类中的1种以上。

[0081] 作为上述乙烯基芳烃类,可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯等。作为上述乙烯基羧酸类,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸等。作为上述乙烯基氰基类,可举出丙烯腈、甲基丙烯腈等。作为上述除氯以外的卤代乙烯基类,可举出溴乙烯、氟乙烯等。作为上述烯烃类,可举出乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异丁烯等。作为上述炔烃类,可举出乙炔等。任意单体(2)中,从与其他树脂的相容性等观点考虑,优选丙烯腈、苯乙烯等。任意单体(2)可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0082] 作为本发明中使用的丙烯腈-苯乙烯系树脂,只要聚苯乙烯换算的重均分子量为40万以上,就没有特别限定,优选含有合计为60~100重量%的由丙烯腈和苯乙烯构成的乙烯基系单体,0~40重量%的可与它们共聚的单体(以下,称为“任意单体(3)”)的合计为100重量%的均聚物和共聚物。乙烯基系单体的量低于60重量%时,与树脂成分(A)的相容性变低,力学特性、透明性有时变得不充分。

[0083] 乙烯基系单体与任意单体(3)的比率优选为乙烯基系单体70~100重量%、任意单体(3)0~30重量%,更优选为乙烯基系单体80~100重量%、任意单体(3)0~20重量%,进一步优选为乙烯基系单体90~100重量%、任意单体(3)0~10重量%。

[0084] 从与树脂成分(A)的相容性的观点考虑,乙烯基系单体中的丙烯腈与苯乙烯的比率在丙烯腈和苯乙烯的合计为100重量%时,优选为丙烯腈5~40重量%、苯乙烯60~95重量%,更优选为丙烯腈10~35重量%、苯乙烯65~90重量%,进一步优选为丙烯腈15~30重量%、苯乙烯70~85重量%,特别优选为丙烯腈20~30重量%、苯乙烯70~80重量%。

[0085] 作为任意单体(3),可以使用公知的单体。例如,优选为选自(甲基)丙烯酸酯类、乙烯基芳烃类、乙烯基羧酸类、除氯以外的卤代乙烯基类、乙酸乙烯酯、烯炔类、炔炔类中的1种以上。

[0086] 作为上述(甲基)丙烯酸酯类,例如,可举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸山萘基酯等具有碳原子数为1~22的烷基的甲基丙烯酸酯类,丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸4-羟基丁酯等具有碳原子数为1~22的烷基和羟基的丙烯酸酯类,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯类,具有碳原子数为1~22的烷基和烷氧基的(甲基)丙烯酸酯类等。上述的(甲基)丙烯酸酯类所具有的烷基的碳原子数不必限制,例如如果碳原子数超过22,则聚合性有时降低,因此可以优选使用具有碳原子数1~22的烷基的(甲基)丙烯酸酯类。因为进一步提高聚合性,所以更优选为具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸酯类,从与聚羟基烷酸酯的相容性优异方面考虑,进一步优选为具有碳原子数1~8的烷基的(甲基)丙烯酸酯类。

[0087] 作为上述乙烯基芳烃类,可举出 α -甲基苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯等。作为上述乙烯基羧酸类,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸等。作为上述除氯以外的卤代乙烯基类,可举出溴乙烯、氟乙烯等。作为上述烯炔类,可举出乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异丁烯等。作为上述炔炔类,可举出乙炔等。

[0088] 上述任意单体(3)中,从与树脂成分(A)的相容性的观点考虑,优选(甲基)丙烯酸酯,更优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯。任意单体(3)可以单独使用1种也可以组合2种以上使用。

[0089] (甲基)丙烯酸酯系树脂与丙烯腈-苯乙烯系树脂相容性优异,因此可以将它们并用,或者也可以仅使用任一方。

[0090] 作为树脂成分(B)的(甲基)丙烯酸酯系树脂和丙烯腈-苯乙烯系树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量为40万以上,优选为40万~1000万。

[0091] 聚苯乙烯换算的重均分子量低于40万时,不能将氯乙烯系树脂凝胶化或氯乙烯系树脂的凝胶化进行不充分,有时得到的树脂组合物的成型加工困难。另外,即便能够将该树脂组合物成型加工,有时也不体现充分的力学特性。另外,重均分子量超过1000万时,树脂成分(B)以未熔融树脂的形式残留在成型体中,有时该成型体外观不良。树脂成分(B)即便熔融,也有时残留流痕等外观不良。

[0092] 从使氯乙烯系树脂凝胶化的能力优异,特别是压延成型时从压延辊脱模的脱模性优异的观点以及树脂成分(B)在成型加工时作为未熔融树脂残存的量更少,进一步减少流痕产生的观点考虑,树脂成分(B)的重均分子量优选为70万~600万,进一步优选为140万~400万。作为树脂成分(B)的(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂相对于氯乙烯系树脂、聚羟基烷酸酯这两方的相容性优异,因此能够不降低本发明树脂组合物的透明性或降低抑制在最小限度。

[0093] 应予说明,(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂的重量平均分子量的测定方法没有特别限定利用,优选凝胶渗透色谱(GPC)的测定方法。作为该测定方法的一个例子,可举出使用四氢呋喃作为流动相、使用Tosoh株式会社制GPC系统(商品名:HLC-8220GPC)作为系统、使用Tosoh株式会社制TSKguradcolumn SuperHZ-H,TSKgel SuperHZM-H(商品名,聚苯乙烯凝胶)作为柱填充剂的方法,利用该方法能够求出聚苯乙烯换算的重均分子量。(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂难以溶解于四氢呋喃时,可以适当地变更作为流动相使用的溶剂。

[0094] (甲基)丙烯酸酯系树脂和丙烯腈-苯乙烯系树脂的数均一次粒径优选为 $40\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $15\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以下。甲基丙烯酸酯系树脂和丙烯腈-苯乙烯系树脂的数均一次粒径超过 $40\mu\text{m}$ 时,本发明树脂组合物的配合或本发明的熔融成型加工方法中,(甲基)丙烯酸酯系树脂和/或丙烯腈-苯乙烯系树脂成为未熔融树脂而在片等成型体中残留,有时成型体外观不良。

[0095] 本发明中使用的(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂可以用块状聚合、熔融聚合、溶液聚合、悬浮聚合、微悬浮聚合、分散聚合、乳液聚合等公知的方法制造,但从能够容易制造数均一次粒径为 $40\mu\text{m}$ 以下的树脂的观点考虑,这些树脂的聚合方法优选为悬浮聚合、微悬浮聚合、分散聚合、乳液聚合。为了使这些树脂得到更优选的数均一次粒径,更优选微悬浮聚合、分散聚合、乳液聚合,特别优选乳液聚合。

[0096] 本发明的一次粒径是用电子显微镜等对树脂粒子进行直接观察时,确认的最小单位的粒子的粒径。一次粒子彼此即便一部分融合,也不会对本发明树脂组合物的各物性造成影响。另外,近年特殊的聚合方法有微粒制备方法,例如,存在具有粒径为 $1\mu\text{m}$ 的微粒被 $150\mu\text{m}$ 左右的相对大的微粒覆盖的层次结构的微粒。这样的情况下,将前者的 $1\mu\text{m}$ 视为一次粒径,将 $150\mu\text{m}$ 左右的大的微粒的粒径视为二次粒径。应予说明,如上所述,本发明的数均一次粒径使用电子显微镜等,直接测定100个以上的一次粒子的粒径,作为得到的各测定值的平均值而得到。

[0097] 本发明中使用的(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂的玻璃化转变温度 T_g 优选为 $0\sim 140^\circ\text{C}$,更优选为 $30\sim 120^\circ\text{C}$,进一步优选为 $40\sim 110^\circ\text{C}$,特别优选为 $45\sim 95^\circ\text{C}$ 。玻璃化转变温度 T_g 低于 0°C 时,有时氯乙烯系树脂不凝胶化,或,氯乙烯系树脂的凝胶化进行不充分。(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂的玻璃化转变温度 T_g 超过 140°C 时,这些树脂以未熔融树脂的形式残留在本发明树脂组合物形成的片等成型体中,有时成型体外观不良。

[0098] 本发明中使用的(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂的玻璃化转变温度 T_g 例如可以通过差热扫描量热分析、动态粘弹性测定来测定,但本发明的玻璃化转变温度 T_g 是使用聚合物手册[Polymer Hand Book(J.Brandrup,Interscience 1989)]中记载的 F_{ox} 的式子计算而得的值。例如,聚甲基丙烯酸甲酯的 T_g 为 105°C ,聚丙烯酸丁酯的 T_g 为 -54°C ,聚甲基丙烯酸为 228°C 。

[0099] 使用差热扫描量热分析、动态粘弹性测定来测定 T_g 时,根据测定试验片形状、升温速度等而 T_g 变化,因此至少对上述3种聚合物(氯乙烯系树脂、(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂),需要将测定条件最佳化以得到聚合物手册记载的值。

[0100] 本发明树脂组合物中的树脂成分(B)的配合量相对于树脂成分(A)100重量份为

0.1~8重量份,从抑制气痕和流痕这两方、得到美丽且透明性优异的成型体的观点考虑,优选为0.5~7重量份,更优选为1~5重量。树脂成分(B)的配合量低于0.1重量份时,有时产生不能允许的气痕。另外,氯乙烯系树脂的凝胶化进行不充分,有时不体现力学特性、透明性等。树脂成分(B)的配合量超过8重量份时,有时产生不能允许的流痕。

[0101] <增塑剂>

[0102] 本发明中,氯乙烯系树脂软质化时,通过将聚羟基烷酸酯和不提高本发明树脂组合物的增塑剂迁移性的范围的适量的增塑剂并用,能够实现该树脂组合物全体的更进一步的软质化,进一步对该树脂组合物付与耐寒性等。从不提高增塑剂迁移性的观点考虑,增塑剂的配合量相对于树脂成分(A)100重量份为12~22重量份,优选为12~18重量份。

[0103] 作为可在本发明中使用的增塑剂,可以使用公知的增塑剂,例如,可举出邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸辛基癸酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、间苯二甲酸二(2-乙基己基)酯等苯二甲酸酯系增塑剂;磷酸三丁酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸(2-乙基己基)二苯酯、磷酸三甲苯酯等磷酸酯系增塑剂;己二酸二(2-乙基己基)酯、己二酸二异癸酯、己二酸正辛基正癸酯、己二酸正庚基正壬酯等己二酸酯系增塑剂;癸二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二异辛基等癸二酸酯系增塑剂;壬二酸二(2-乙基己基)酯、壬二酸二己酯、壬二酸二异辛基等壬二酸酯系增塑剂;柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三(2-乙基己基)酯等柠檬酸酯系增塑剂;乙基乙醇酸甲基邻苯二酰酯、乙基乙醇酸乙基邻苯二酰酯、丁基乙醇酸丁基邻苯二酰酯等乙醇酸酯系增塑剂;偏苯三酸三(2-乙基己基)酯、偏苯三酸三辛酯、偏苯三酸二正辛基单正癸酯、偏苯三酸二异辛基单异癸基酯等偏苯三酸酯系增塑剂;蓖麻油酸甲基乙酰酯、蓖麻油酸丁基乙酰酯等蓖麻油酸酯系增塑剂;甘油二乙酰单月桂酸酯、甘油单乙酰单硬脂酸酯、中链脂肪酸甘油三酯等甘油系增塑剂;环氧化大豆油、环氧化亚麻油、环氧化妥尔油脂肪酸(2-乙基己基)酯等环氧类增塑剂;己二酸(1,3-丁二醇)(2-乙基己醇)酯系聚酯、癸二酸(1,6-己二醇)(2-乙基己醇)酯系聚酯、己二酸(丙二醇)(椰子脂肪酸)系聚酯等聚酯系增塑剂等。

[0104] 本发明以提供环境负荷少的软质热塑性树脂组合物为目的,因此优选不使用被怀疑是环境激素的苯二甲酸酯系增塑剂。更优选的增塑剂为增塑剂迁移性、渗出性小的聚酯系增塑剂、偏苯三酸酯系等偏苯三酸系增塑剂、乙醇酸酯系等乙醇酸系增塑剂、柠檬酸酯系等柠檬酸系增塑剂、甘油系增塑剂、壬二酸酯系等壬二酸系增塑剂、癸二酸酯系等癸二酸系增塑剂、己二酸酯系等己二酸系增塑剂,从耐寒性的观点考虑,进一步优选的增塑剂是偏苯三酸系增塑剂、乙醇酸系增塑剂、甘油系增塑剂、壬二酸酯系增塑剂、癸二酸系增塑剂、己二酸系增塑剂,从环境低负荷·安全性的平衡等观点考虑,更进一步优选的增塑剂是乙醇酸系增塑剂、甘油系增塑剂,特别优选的增塑剂是对氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯两方的相容性优异的甘油系增塑剂。增塑剂可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0105] 本发明树脂组合物相对于树脂成分(A)100重量份,含有树脂成分(B)0.1~8重量份和增塑剂12~22重量份。该本发明树脂组合物中,树脂成分(A)中的氯乙烯系树脂与聚羟基烷酸酯的配合比率(重量份,氯乙烯系树脂/聚羟基烷酸酯)可以为65~85/15~35、65~80/20~35或者70~80/20~30的范围。树脂成分(B)的配合量(重量份)可以为0.1~8、0.5

~7或者1~5的范围。增塑剂的配合量(重量份)可以为树脂成分(A)12~22或者12~18的范围。

[0106] <氯乙烯系树脂用稳定剂>

[0107] 本发明树脂组合物在不损害其软质性、透明性、成型加工性等范围内,可以含有氯乙烯系树脂用稳定剂。氯乙烯系树脂因为分解温度比较低,优选含有氯乙烯系树脂用稳定剂。作为氯乙烯系树脂用稳定剂,可以使用公知的稳定剂。例如,可以使用选自金属皂系稳定剂、铅盐系稳定剂、金属液态稳定剂、有机锡系稳定剂、非金属系稳定剂中的1种以上的氯乙烯系树脂用稳定剂。

[0108] 金属皂系稳定剂与单独使用相比,并用时其效果有很大的协同效果,大多并用使用。作为具体例,可举出硬脂酸钙、硬脂酸钡、硬脂酸锌等。

[0109] 铅盐系稳定剂具有强力的热稳定性和优异的耐久性。作为具体例,可举出三碱式硫酸铅、二碱式亚磷酸铅等。

[0110] 金属液态稳定剂的特征是因为与树脂、增塑剂的相容性良好,有降低软化温度的效果,所以面向软质用途。作为具体例,可举出Ba/Zn系、Ca/Zn系等。

[0111] 有机锡系稳定剂与铅盐系稳定剂同样,特征是耐热性和耐久性优异,氯乙烯系树脂的凝胶化促进效果大。作为其具体例,可举出月桂酸酯系、苹果酸酯系、巯基化合物系(或者巯基系)。

[0112] 作为非金属系稳定剂,有几乎或者完全不含金属的化合物,在以脱铅组入稳定剂时成为重要的存在。作为具体例,可举出环氧化合物系、亚磷酸酯系、 β -二酮化合物。

[0113] 作为其他稳定剂,可举出山梨糖醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等多元醇类、二苯基硫脲、 β -氨基巴豆酸酯、2-苯基吡啶、二氰二胺等含氮化合物、水滑石类等。

[0114] 对于本发明树脂组合物的用途因为需要透明性的用途多,所以优选使用透明性优异的金属液态稳定剂、有机锡系稳定剂。另外,为了提高稳定性,也可以适当地添加其他稳定剂。

[0115] 从卫生性的观点考虑,这些稳定剂的配合量优选尽可能少,使用成型加工所需的最小限的稳定剂。具体而言,相对于氯乙烯系树脂100重量份优选为0.1~5重量份,更优选为0.1~4重量份,进一步优选为0.5~4重量份,进一步优选为1~4重量份,特别优选为1~3.5重量份。稳定剂的配合量相对于氯乙烯系树脂100重量份,低于0.1重量份时,热稳定性有时变得不充分,超过5重量份时,有时成型中产生粘着物、析出(plate out),从成型体渗出,透明性不充分,溶出试验中溶出量变得过多。

[0116] 含有氯乙烯系树脂稳定剂的本发明树脂组合物相对于树脂成分(A)100重量份,含有树脂成分(B)0.1~8重量份和增塑剂12~22重量份,并且相对于氯乙烯系树脂100重量份含有氯乙烯系树脂稳定剂0.1~5重量份。该本发明树脂组合物的树脂成分(A)中的氯乙烯系树脂与聚羟基烷酸酯的配合比率(重量份,氯乙烯系树脂/聚羟基烷酸酯)可以为65~85/15~35、65~80/20~35或者70~80/20~30的范围。树脂成分(B)的配合量(重量份)可以为0.1~8、0.5~7或者1~5的范围。增塑剂的配合量(重量份)可以为12~22或者12~18的范围。氯乙烯系树脂稳定剂的配合量(重量份)可以为0.1~5、0.1~4、0.5~4、1~4或者1~3.5的范围。

[0117] <其他可添加的配合剂、热塑性树脂、弹性体>

[0118] 本发明树脂组合物中在不损害本发明的效果的范围内,根据需要可以添加选自公知的配合剂、树脂成分(A)和树脂成分(B)以外的热塑性树脂、弹性体中的1种以上。

[0119] (配合剂)

[0120] 作为配合剂,可以没有特别限定地使用树脂组合物中通常添加的配合剂,例如,可举出填充剂、加强材料、抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、抗静电剂、润滑剂、稳定剂、着色剂、抗菌·防霉剂、表面处理剂、防蚁剂、鼠等驱避剂、赋香剂、脱模剂、流动性改质剂、相容剂、熔融粘度调整剂、光扩散剂、防污剂、防雾剂、结晶成核剂、红外线吸收剂等。

[0121] 作为填充剂、加强材料,可以使用公知的材料,例如可举出碳酸钙、二氧化硅、粘土等粉末状填充剂、云母、滑石、高岭土、石墨、透石膏等平板状填充剂、石棉、硅灰石、海泡石、磷酸盐纤维、石膏纤维、MOS等针状填充剂、白砂球(Silasballoon)、玻璃球、碳球等球状填充剂、棉短绒、玻璃纤维、芳纶纤维、碳纤维、天然物纤维等纤维填充剂以及四脚状氧化锌等。从透明性优异的观点考虑,粉末状、球状、针状、纤维状时的直径、平板状时的厚度优选为10 μm 以下,更优选为3 μm 以下,进一步优选为1 μm 以下,特别优选为0.3 μm 以下。

[0122] 作为抗氧化剂,可以使用公知的抗氧化剂,例如,可举出2,6-二叔丁基-对甲酚等所代表的酚系、苯基- β -萘胺等所代表的胺系、硫代二丙酸十八烷基十二酯所代表的硫系、三癸基亚磷酸酯所代表的磷系、N-水杨酰-N'-醛肼所代表的肼系、N,N'-二苯醚所代表的酰胺系、磷酸、柠檬酸等所代表的酸系。

[0123] 作为紫外线吸收剂,可以使用公知的紫外线吸收剂,例如,可举出二苯甲酮系、水杨酸酯系(苯甲酸酯系)、苯并三唑系、氰基丙烯酸酯系。另外,也包括作为淬灭剂使用的金属络合盐、作为受阻胺光稳定剂(HALS)使用的受阻哌啶等。

[0124] 作为阻燃剂,可以使用公知的阻燃剂,例如,可举出四溴双酚A、溴化聚苯乙烯所代表的卤素系阻燃剂,通过与卤素系阻燃剂并用而提高阻燃性的三氧化锑,磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)所代表的磷系阻燃剂,氢氧化铝、氢氧化镁等所代表的无机系阻燃剂。因为与树脂成分(A)的相容性优异,显示软质化效果,所以优选使用磷系阻燃剂。

[0125] 作为抗静电剂,可以使用公知的抗静电剂,例如,可举出伯胺盐、叔胺、季铵盐化合物所代表的阳离子活性剂型,硫酸化油、皂、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、磷酸酯盐等所代表的阴离子活性剂型,多元醇的部分脂肪酸酯、脂肪醇的环氧乙烷加合物、烷基萘酚环氧乙烷加合物等所代表的非离子活性剂,羧酸衍生物、咪唑啉衍生物所代表的两性活性剂等。同样也可以使用各种高分子型。

[0126] 作为润滑剂,可以使用公知的润滑剂,例如,可举出石蜡、聚乙烯蜡所代表的烃类,高级脂肪酸、羟基脂肪酸所代表的脂肪酸系,脂肪酸酰胺、亚烷基双脂肪酸酰胺所代表的脂肪酸酰胺系,脂肪酸的低级醇酯、聚乙二醇酯所代表的酯系,脂肪醇、聚乙二醇所代表的醇系,各种金属皂、有机硅等所代表的高分子系等。

[0127] 作为结晶成核剂,可以使用公知的结晶成核剂,例如,可举出高级脂肪酸酰胺、脲衍生物、山梨糖醇系化合物、氯化硼、高级脂肪酸盐、芳香族脂肪酸盐等。其中从作为结晶成核剂的效果高的方面考虑,优选高级脂肪酸酰胺、脲衍生物以及山梨糖醇系化合物。

[0128] 应予说明,上述的各配合剂分别可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0129] (树脂成分(A)和树脂成分(B)以外的热塑性树脂)

[0130] 作为可以用于本发明的树脂成分(A)和树脂成分(B)以外的优选的热塑性树脂,例如,可举出聚酯系树脂;聚碳酸酯系树脂;聚酰胺系树脂;聚缩醛树脂;聚乙烯缩醛系树脂;聚酮树脂;聚烯烃系树脂;使选自二烯化合物、马来酰亚胺化合物、芳香族烯基化合物、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯以及氰基化乙烯基化合物中的1种以上的乙烯基单体聚合或共聚而得到的乙烯基系聚合物或共聚物树脂。它们可以单独使用或共混2种以上使用。

[0131] 聚酯系树脂可例示由二羧酸或者二羧酸的烷基酯这样的衍生物与二醇的缩聚而得到的树脂;或者一分子中同时具有羧酸或者羧酸的烷基酯这样的衍生物和羟基的单体缩聚而得的树脂;将一分子中具有环状酯结构的单体开环聚合而得的树脂。应予说明,这里使用的聚酯系树脂是作为树脂成分(A)使用的聚羟基烷酸酯以外的树脂。

[0132] 作为构成上述聚酯系树脂的二羧酸,可举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸等。作为二醇,可举出乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、新戊二醇、己二醇、环己二醇等。作为一分子中同时具有羧酸或者羧酸的烷基酯这样的衍生物和羟基单体,可举出乳酸等。作为一分子中具有环状酯结构的单体,可举出己内酯等。

[0133] 作为上述聚酯系树脂的具体例,可例示聚亚甲基对苯二甲酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸四亚甲酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸六亚甲基酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲酯(以下,也称为PCT)、聚(亚乙基-亚环己基二亚甲基)对苯二甲酸酯、乙二醇改性聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下,也称为PETG)、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸三亚甲基酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸环己烷二甲酯、聚芳酯、聚乳酸、聚琥珀酸乙二醇酯、聚琥珀酸丁二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚- ϵ -己内酯,聚(α -羟基酸)以及它们的共聚物,本发明中从与树脂成分(A)的相容性优异的观点考虑,特别优选PETG、聚乳酸聚琥珀酸乙二醇酯、聚琥珀酸丁二醇酯,聚己二酸丁二醇酯、聚- ϵ -己内酯、聚(α -羟基酸)。它们可以是共聚物。

[0134] 聚碳酸酯系树脂是二价酚与光气或者碳酸酯前体反应而得到的,有芳香族聚碳酸酯系树脂、脂肪族聚碳酸酯系树脂。均可使用,从与树脂成分(A)的相容性、分解温度的观点考虑,优选脂肪族聚碳酸酯系树脂。另外,可以使用聚酰胺-聚碳酸酯树脂、聚酯-聚碳酸酯树脂等共聚物。

[0135] 作为聚酰胺系树脂,可举出由脂肪族、脂环族或者芳香族的二胺与脂肪族、脂环族或者芳香族的二羧酸得到的聚酰胺,将 ϵ -己内酰胺、 ω -十二内酯等内酰胺类开环聚合而得到的聚酰胺,或者由6-氨基己酸、1,1-氨基十一酸、1,2-氨基十二酸等得到的聚酰胺等均聚物,这些聚酰胺的共聚物和共混物。从与树脂成分(A)的相容性、分解温度的观点考虑,优选脂肪族系聚酰胺树脂。其中,更优选工业上低廉且大量制造的尼龙6、尼龙6,6、尼龙11、尼龙12、尼龙6,10、尼龙4,6、它们的共聚物或者它们的共混物。从相同的观点考虑,进一步优选为尼龙11、尼龙12。

[0136] 聚缩醛树脂是聚氧亚甲基,有均聚物型和共聚物型、嵌段聚合物型。作为共聚物型和嵌段聚合物型的共聚成分,可举出环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等。从与树脂成分(A)的相容性、分解温度的观点考虑,优选共聚物型。

[0137] 聚乙烯缩醛系树脂是将聚乙烯醇用醛类改性而得的,可举出聚乙烯缩甲醛、聚乙烯缩丁醛等。

[0138] 作为聚酮树脂,有芳香族聚酮、脂环式聚酮、脂肪族聚酮,从与树脂成分(A)的相容

性、分解温度的观点考虑,优选脂肪族聚酮。作为脂肪族聚酮的例子,可举出乙烯与一氧化碳的交替共聚物、 α -烯烃与一氧化碳的交替共聚物等。

[0139] 聚烯烃系树脂不但是聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚丁烯、环烯烃聚合物或共聚物所代表的仅来自烯烃的聚合物,也包括烯烃与具有至少一个共聚性双键的共聚性化合物的共聚物。作为该共聚性化合物,可举出(甲基)丙烯酸及其酯、马来酸及其酯、马来酸酐、乙酸乙烯酯、氯乙烯、一氧化碳等。共聚性化合物优选以40重量%以下的比例使用。

[0140] 为了使聚烯烃系树脂分散在树脂成分(A)中有几个方法。聚烯烃系树脂分为非反应型和反应型,非反应型是不与氯乙烯系树脂、聚羟基烷酸酯这两方反应的类型,反应型是与氯乙烯系树脂、聚羟基烷酸酯的一方或两方反应的类型。

[0141] 作为非反应型的具体例,可举出乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物、乙烯-丙烯酸酯-一氧化碳共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物等。因为它们与树脂成分(A)的相容性优异,所以通过熔融混炼能够与树脂成分(A)容易地合金化。

[0142] 作为反应型的具体例,主要有与聚羟基烷酸酯的反应,可以将具有反应性官能团的单体与非反应型共聚,作为代表性的反应性官能团,可举出环氧基、酸根(或者氧基)、羟基、异氰酸酯基等。可以根据需要使用反应阻断剂、反应促进剂,在适当的加工温度下进行反应。作为反应型的其他方法,有动态交联法。通过在加工温度下使用有效地产生自由基的自由基产生剂,能够使其主要与聚羟基烷酸酯反应。由于自由基产生剂主要与聚羟基烷酸酯反应,在聚羟基烷酸酯与反应型之间形成共价键,所以起到相容剂的功能,能够进行合金化。

[0143] 作为其他乙烯基系树脂,可举出使选自二烯化合物、马来酰亚胺化合物、芳香族烯基化合物、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯以及氰基化乙烯基化合物中的1种以上的单体聚合或共聚而得到的聚合物或共聚物树脂。

[0144] 作为上述聚合物或共聚物树脂,可举出聚苯乙烯树脂、*s*-聚苯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚氯苯乙烯树脂、聚溴苯乙烯树脂、聚 α -甲基苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物树脂、苯乙烯-马来酸酐共聚物树脂、苯乙烯-马来酰亚胺共聚物树脂、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺共聚物树脂、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺-丙烯腈共聚物树脂、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物树脂、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物树脂、苯乙烯-丙烯腈- α -甲基苯乙烯三元共聚物树脂、丁二烯-苯乙烯共聚物(HIPS)树脂、丙烯腈-丁二烯橡胶-苯乙烯共聚物(ABS)树脂、丙烯腈-丙烯酸橡胶-苯乙烯共聚物(ASA)、丙烯腈-乙烯丙烯橡胶-苯乙烯共聚物、丙烯腈-乙烯丙烯二烯橡胶-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯橡胶- α -甲基苯乙烯共聚物树脂、芳香族烯基化合物-二烯-氰基化乙烯基-N-苯基马来酰亚胺共聚物树脂等。

[0145] 上述其他乙烯基系树脂中,从与树脂成分(A)的相容性、分解温度的观点考虑,优选聚甲基丙烯酸甲酯树脂、苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂、丙烯腈-丁二烯橡胶-苯乙烯共聚物(ABS)树脂、丙烯腈-丙烯酸橡胶-苯乙烯共聚物(ASA)、丙烯腈-乙烯丙烯橡胶-苯乙烯共聚物、丙烯腈-乙烯丙烯二烯橡胶-苯乙烯共聚物。

[0146] 但是,不包括含有本发明中作为树脂成分(B)使用的聚苯乙烯换算的重均分子量为40万以上的(甲基)丙烯酸酯系树脂、丙烯腈-苯乙烯系树脂中的任一方或者两方的组合物。另外,考虑氯乙烯系树脂的分解温度时的可成型加工的上限温度为220°C左右,考虑聚

羟基烷酸酯的分解温度时的可成型加工的上限温度为240℃左右。

[0147] 这些热塑性树脂的配合量,相对于树脂成分(A)100重量份优选为40重量份以下,更优选为30重量份以下,进一步优选为20重量份以下,特别优选为10重量份以下。这些热塑性树脂是为了辅助取得本发明树脂组合物的品质平衡而使用的,这些热塑性树脂的配合量超过40重量份时,本发明树脂组合物的软质性、力学特性等有时降低。

[0148] (弹性体)

[0149] 作为弹性体,可以没有特别限定地使用天然橡胶和合成橡胶。作为合成橡胶,例如,可举出丙烯酸丁酯橡胶、丙烯酸乙酯橡胶、丙烯酸辛酯橡胶等丙烯酸橡胶、丁二烯-丙烯腈系共聚物等腈橡胶、氯丁橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、异丁烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯嵌段共聚物、苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、氯化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯共聚物(EPR)、氯化乙烯-丁二烯共聚物(EPDM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物、聚氨酯、氯磺化聚乙烯、硅酮橡胶(混炼型、室温硫化型等)、丁基橡胶、氟橡胶、烯烃系热塑性弹性体、苯乙烯系热塑性弹性体、氨基甲酸酯系热塑性弹性体、聚酰胺系热塑性弹性体、聚酯系热塑性弹性体、氟系热塑性弹性体等。

[0150] 结构中具有多键的橡胶即便与树脂成分(A)相容性低,也能够通过动态交联而成为充分体现品质的合金结构。

[0151] 上述的弹性体中,从与树脂成分(A)的相容性优异的观点考虑,优选为甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯嵌段共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物、氨基甲酸酯系热塑性弹性体,特别优选为乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物。

[0152] <复合化和成型加工>

[0153] 本发明中,使用作为树脂成分(A)的氯乙烯系树脂、聚羟基烷酸酯和选自作为树脂成分(B)的聚苯乙烯换算的重均分子量为40万以上的(甲基)丙烯酸酯系树脂和丙烯腈-苯乙烯系树脂中至少1种、增塑剂以及根据需要选自氯乙烯系树脂用稳定剂、配合剂、树脂成分(A)以及树脂成分(B)以外的热塑性树脂、弹性体等中的至少1种作为原料,可以用公知的方法将上述各原料复合化而得到本发明树脂组合物,进一步将得到的本发明树脂组合物用公知的方法进行成型加工。

[0154] 对于复合化,可以制成上述各原料不熔融而混合的未熔融复合物,使未熔融复合物压缩或附着,或者可以使其完全熔融,制成容易进行成型加工的形状的造粒复合物。任意情况下,可以将上述的各原料一并投入,也可以在中途阶段性添加。特别是原料的形状像颗粒、粉末、液体等不同时,优选使用多个进料器添加。

[0155] 作为未熔融复合物的制备方法,可以利用公知的方法,例如,可举出使用亨舍尔混合机、转鼓机(tumbler)等混合机的方法。作为造粒复合物的制备方法,也可以利用公知的方法,例如,可举出使用辊压机、Giyaperetaiza(半干式挤出机)、班伯里密炼机、各种挤出机等混炼机的方法。

[0156] 为了通过充分体现氯乙烯系树脂的性能而最大限度地发挥本发明树脂组合物的成型加工性、品质(力学特性、软质性、透明性、低增塑剂迁移性等),需要对氯乙烯系树脂给予热和剪切,充分使其凝胶化。在将氯乙烯系树脂充分熔融混炼前,如果添加聚羟基烷酸酯的全量,则混合体系的熔融粘度降低,氯乙烯系树脂受不到剪切,凝胶化进行不充分,得到

的成型体的力学特性、透明性等有时降低。因此,优选通过适当的熔融混炼方法使氯乙烯系树脂充分凝胶化。

[0157] 作为如上所述的适当的熔融混炼方法,例如,优选使氯乙烯系树脂熔融混炼后,后添加聚羟基烷酸酯进行熔融混炼的第1熔融混炼方法;将氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯的一部分混合并熔融混炼后,1次或者分几回向得到的混炼物添加聚羟基烷酸酯的剩余部分进行熔融混炼的第2熔融混炼方法;将氯乙烯系树脂的全量混合并熔融混炼或者将氯乙烯系树脂的全量和聚羟基烷酸酯的一部分混合并熔融混炼,制成固体状的复合物(例如颗粒),并与聚羟基烷酸酯的全量或者剩余部分混合并熔融混炼的第3熔融混炼方法等。

[0158] 作为第2熔融混炼方法的具体例,例如,可举出包含如下工序的方法:将氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯的一部分熔融混炼的预备混炼工序;和根据需要边将该混炼物成型对其形状进行修整,边将聚羟基烷酸酯的剩余部分1次或者分几次添加到预备混炼工序中得到的混炼物中并进一步进行熔融混炼的主混炼工序。此时,可以将预备混炼工序中得到的混炼物复合化,将得到的复合物熔融,在主混炼工序中作为预备混炼工序中得到的混炼物使用。另外,可以将主混炼工序中得到的混炼物复合化,以后述的成型方法进行成型。另外,作为氯乙烯系树脂使用聚合度750~1200或者900~1200的均聚物,并且,通过使预备混炼工序中的聚羟基烷酸酯的添加量为总配合量的5~90重量%、10~80重量%或者12~75重量%,能够以非常的高水准兼得成型性和得到的成型体的物性。

[0159] 利用这些熔融混炼方法,能够以高水准兼得氯乙烯系树脂的充分的凝胶化和氯乙烯系树脂与聚羟基烷酸酯的相容性的提高,得到透明性、软质性、力学特性等优异、增塑剂迁移性显著低的成型体,因此优选。从进一步提高本发明树脂组合物的成型性、得到的成型体的物性的观点考虑,更优选上述方法中第2熔融混炼方法。

[0160] 如上所述的混炼方法中使用的氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯优选分别独立地复合化。氯乙烯系树脂的复合物与氯乙烯系树脂一起还可以含有树脂成分(B)的一部分和氯乙烯系树脂用稳定剂、增塑剂、润滑剂等。另外,聚羟基烷酸酯的复合物与聚羟基烷酸酯一起还可以含有树脂成分(B)的剩余部分、增塑剂、润滑剂等。

[0161] 上述氯乙烯系树脂的复合物中,增塑剂例如是为了进一步促进氯乙烯系树脂的凝胶化而添加的。增塑剂优选在使氯乙烯系树脂熔融前,向氯乙烯系树脂添加混合增塑剂总量的优选60重量%以上、更优选70重量%以上、进一步优选80重量%以上、更进一步优选90重量%以上、特别优选100重量%。

[0162] 树脂成分(B)与增塑剂同样不但促进氯乙烯系树脂的凝胶化,也具有作为熔融粘度调整剂的功能。为了使2种以上的树脂尽可能高效且均匀地熔融混合,由Wu的式子(Su.Wu, J. Polym. Sci., C34, 19(1971))导出的那样,优选2种以上的树脂的熔融粘度差尽可能小。从该观点考虑,优选树脂成分(B)如上述那样预先包含在氯乙烯系树脂、聚羟基烷酸酯的复合物中,或适当分几次添加到氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯的熔融混炼物中。

[0163] 通过将这样得到的本发明树脂组合物成型加工,得到透明性、软质性、力学特性等优异、增塑剂迁移性显著低的本发明的成型体。

[0164] 作为成型加工方法的例子,可举出注射成型法(插入成型法、二色成型法、夹心成型法、气体注射成型法等)、挤出成型法、吹胀成型法、T型模头膜成型法、层压成型法、吹塑成型法、中空成型法、压缩成型法、压延成型法、旋转成型法、传递成型法、真空成型法、粉料

搪塑成型法、铸塑成型法等。

[0165] 如上所述,本发明树脂组合物通过变更树脂成分(B)的配合量、重均分子量,增塑剂的配合量等,能够广泛地调整熔融粘度,能够适用于广泛的成型法,如果考虑容易体现品质的配合中的熔融粘度区域,则优选使用注射成型法、挤出成型法、吹胀成型法、T型模头膜成型法、吹塑成型法、压延成型法、真空成型法。更优选为注射成型法、挤出成型法、T型模头膜成型法、压延成型法,进一步优选为挤出成型法、压延成型法,特别优选为压延成型法。

[0166] 接下来,作为本发明树脂组合物的成型方法的一个例子,示出压延成型方法。压延成型方法是以辊成型工序和冷却工序为必需工序的成型方法,根据需要,有时包括辊成型工序之前进行的前炼工序和辊成型工序之后进行的冲压成型工序等。辊成型工序中,使用内部具有加热装置的2根以上的辊构成的1台以上的混炼成型机。作为代表性的混炼成型机,例如,可举出由2根辊构成的研磨辊、由2根辊构成的热辊等。还可以进一步根据需要与这些辊连接地设置由4~9根辊构成的压延辊。

[0167] 辊成型工序中,向加热到规定温度而旋转的辊的表面供给树脂成分(A)、树脂成分(B)、其他配合剂等原料,将各原料熔融混炼,并将得到的混炼物成型为片状。这里,辊表面的温度根据原料的种类、配合量等适当地选择,通常从150~200℃、优选从155℃~195℃、更优选从160~190℃的范围内选择。这里,作为向辊表面供给的树脂成分(A),优选向氯乙烯系树脂添加树脂成分(B)的一部分、润滑剂等而得的复合物;通过上述第2熔融混炼方法等向氯乙烯系树脂添加聚羟基烷酸酯的一部分或者全部、树脂成分(B)的一部分或者全部、润滑剂等而得的复合物;上述第3熔融混炼方法中得到的颗粒等形态的复合物等。

[0168] 根据需要在辊成型工序之前进行的前炼工序中,作为混炼机,例如,使用批处理式的班伯里密炼机、行星挤出机、单轴挤出机、二轴挤出机等。该工序是为了将各原料复合化或者使各原料或其复合物等预先熔融而进行的。通过进行前炼工序,能够提高压延成型方法的生产率。

[0169] 根据需要辊成型工序之后进行的冲压成型工序中,使用由加热冲击机和在加热冲击机的下游侧配置的冷却冲击机构成的冲压成型机,根据需要,将辊成型工序中得到的片状成型体的宽度方向两端等切削后,使其重叠夹在热冲击机中进行预热和加压加热,之后夹在冷却冲击机中在加压下进行冷却,由此能够得到由本发明树脂组合物形成的规定厚度的片状成型体。热冲击机中的加压加热时的加热温度根据构成片状成型体的本发明树脂组合物的组成等适当地选择,但以辊成型工序中的辊的表面温度(熔融混炼温度)基准优选从-20℃~+20℃左右的温度范围、更优选从-10℃~+10℃程度的温度范围内选择即可。另外,热冲击机和冷却冲击机中的冲压压力没有特别限定,根据构成片状成型体的本发明树脂组合物的组成、片状成型体的设计厚度等适当地选择。

[0170] 作为本发明树脂组合物形成的成型体的制造方法的优选的形态,例如可举出包括如下工序的制造方法:将氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯的一部分熔融混炼的预备混炼工序;根据需要边对该混炼物的形状进行修整,边将聚羟基烷酸酯的剩余部分1次或分几次添加到预备混炼工序中得到的混炼物中,进一步进行熔融混炼的主混炼工序;和将主混炼工序中得到的混炼物或者规定形状的混炼物成型为具有目标形状的成型物的成型工序。该制造方法中利用上述压延成型方法时,例如,可以在压延成型方法的前炼工序中实施该制造方法的主混炼工序或者预备混炼工序和主混炼工序,并且在辊成型工序和冲压成型工序中

实施该制造方法的成型工序。

[0171] 实施例

[0172] 基于实施例对本发明进行详细说明,但本发明不仅限于上述的实施例。本实施例中,只要没有特别说明,“份”和“%”分别表示“重量份”和“重量%”。另外,各物性的测定方法如下。

[0173] (1)雾度测定方法

[0174] 根据JIS K 7136利用雾度计(日本电色工业株式会社制,型号:NDH2000)对将后述的通过冲压成型得到的厚度1.0mm的片状成型体的雾度进行测定。

[0175] (2)拉伸试验方法

[0176] 根据JIS K 6251对通过冲压成型得到的厚度1.0mm的片状成型体的拉伸断裂应力、拉伸断裂伸长率以及拉伸弹性模量进行测定。试验片形状为哑铃2号片,测试速度为500mm/min。

[0177] (3)增塑剂迁移性试验方法

[0178] 将通过冲压成型得到的厚度1.0mm的片状成型体插在黑色PMMA板之间,施加1MPa的压力,在80°C的恒温室中保持6小时。其后,从黑色PMMA板剥下成型体,根据黑色PMMA板的白度加减分为1~4等级,进行相对比较。4最好,几乎不变白,而1最差,由于增塑剂迁移性非常高,为纯白色。3以上时,则增塑剂迁移是没有问题的等级。

[0179] (4)气痕·流痕评价方法

[0180] 通过目视观察通过辊成型得到的厚度1.0mm的片状成型体的外观,按下述的基准进行评价。气痕是通过混炼卷入的气体通过辊间时,没有完全逸散,成为气泡,残存于片成型体的成型不良。另外,流痕是形成在辊间的树脂积存(也称为辊堆)的形状通过辊间后,没有完全缓和而残留,流动纹理残留在片状成型体中的成型不良。

[0181] <气痕评价基准>

[0182] ◎:看不到气痕,具有质感高的美丽外观。

[0183] ○:看不到气痕,作为一般的软质树脂的成型体,具有充分的外观。

[0184] △:仔细观察就看到气痕,但作为一般的软质树脂的成型体具有可实际使用的外观。

[0185] ×:看到气痕,表面上一部分具有微小的凹凸,外观也不充分。

[0186] <流痕评价基准>

[0187] ◎:看不到流痕,具有质感高的美丽外观。

[0188] ○:看不到流痕,作为一般的软质树脂的成型体,具有充分的外观。

[0189] △:仔细观察就看到流痕,但作为一般的软质树脂的成型体具有可实际使用的外观。

[0190] ×:看到流痕,表面上一部分具有微小的凹凸,外观也不充分。

[0191] (5)异物评价方法

[0192] 这里所说的异物是通过目视观察片状成型体可以确认的未熔融树脂,按○(未熔融树脂仅以实用上没有问题的程度存在)和×(通过目视观察能够容易确认未熔融树脂,实用上有问题)这2等级进行判定。

[0193] (合成例1)<PHA-2的合成>

[0194] 聚酯生产菌株使用KNK-631株(国际公开第2009/145164号公报参照)。培养如下进行。母种培养基的组成为肉提取物:1w/v%、Bacto(商标名)-Trypton(酪蛋白胨, Difco公司制):1w/v%、酵母提取物:0.2w/v%、 $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:0.9w/v%、 KH_2PO_4 :0.15w/v% (pH6.8)、硫酸卡那霉素: 5×10^{-6} w/v%。

[0195] 前培养基的组成为 $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:1.1w/v%、 KH_2PO_4 :0.19w/v%、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:1.29w/v%、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:0.1w/v%、棕榈仁油酸:2.5w/v%、微量金属盐溶液(0.1N盐酸中溶解了 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:1.6w/v%、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:1w/v%、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:0.02w/v%、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:0.016w/v%、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:0.012w/v%而得的溶液)0.5v/v%。

[0196] 聚酯生产培养基的组成为,溶解 $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:0.385w/v%、 KH_2PO_4 :0.067w/v%、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:0.291w/v%、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:0.1w/v%、微量金属盐溶液(0.1N盐酸中溶解了 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:1.6w/v%、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:1w/v%、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:0.02w/v%、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:0.016w/v%、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:0.012w/v%而得的溶液):0.5v/v%、消泡剂(商品名:BIOSPUMEX200K, Cognis Japan公司制):0.05w/v%。作为碳源使用作为分离出棕榈仁油的低熔点成分的棕榈仁油酸。作为分批补料(流加)用的磷酸盐水溶液,使用以 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:4.00w/v%、 KH_2PO_4 :0.69w/v%的方式制备而得的溶液。

[0197] 将KNK-631株的甘油原液(50 μ l)接种于母种培养基(10ml)培养24小时,在加入了1.8L的前培养基的3L Jar fermentor(商品名:MDL-300型, Maruhishi bio engine株式会社制)中接种1.0v/v%。运转条件为培养温度33 $^{\circ}$ C、搅拌速度500rpm、通气量1.8L/min, pH控制在6.7~6.8之间培养并且28小时。pH控制使用7%氢氧化铵水溶液。

[0198] 接下来,聚羟基烷酸酯(PHA-2)的生产培养通过对加入了4.3L的生产培养基的10L Jar fermentor(商品名:MDL-1000型, Maruhishi bio engine株式会社制)接种5.0v/v%前培养母种进行。运转条件为培养温度28 $^{\circ}$ C、搅拌速度600rpm、通气量6L/min, pH控制在6.7~6.8之间。pH控制使用14%氢氧化铵水溶液。碳源通过整个培养过程,以基质供给比速(比基质供给速度)为 $0.1 \sim 0.12(\text{g油脂}) \times (\text{g净重干燥菌体重量})^{-1} \times (\text{h})^{-1}$ 的方式分批补料棕榈仁油酸。这里,基质供给比速是单位时间供给单位净重菌体重量的油脂的量,换句话说,是作为净重干燥菌体重量的油脂分批补料速度定义的培养变量。另外,净重干燥菌体重量是从总干燥菌体重量减去所含的聚酯重量而得的干燥菌体重量。即,基质供给比速是通过以下的式子求出的值。另外,将磷酸盐水溶液培养20小时以后,以C/P比为250~350的方式的流速连续添加。培养进行约64小时,培养结束后,通过离心分离回收菌体,用甲醇清洗,冷冻干燥,测定干燥菌体重量。

[0199] 向得到的干燥菌体1g加入100ml的氯仿,室温下搅拌一昼夜,提取菌体内的聚羟基烷酸酯。滤出菌体残渣后,用蒸发器浓缩至总容量为30ml,缓缓加入90ml的己烷,缓慢搅拌1小时。滤出析出物后,在50 $^{\circ}$ C真空干燥3小时,得到聚羟基烷酸酯。

[0200] 得到的聚羟基烷酸酯的组成分析如下利用气相色谱进行测定。向干燥聚羟基烷酸酯20mg添加2ml的硫酸-甲醇混液(15:85)和2ml的氯仿,盖严,于100 $^{\circ}$ C加热140分钟,得到PHA分解物的甲基酯。冷却后,向其中一点点加入1.5g的碳酸氢钠进行中和,放置至二氧化碳的产生停止为止。添加4ml的二异丙醚进行充分混合后,离心,利用毛细管气相色谱对上清液中的聚酯分解物的单体单元组成进行分析。气相色谱仪使用株式会社岛津制作所制GC-17A,毛细管柱使用GL SCIENCES公司制NEUTRA BOND-1(柱长25m,柱内径0.25mm,液膜

厚0.4 μ m)。使用己烷作为载气,柱入口压100kPa,注入样品1 μ l。温度条件为从初始温度100以8 $^{\circ}$ C/分钟的速度升温至200 $^{\circ}$ C,再从200以30 $^{\circ}$ C/分钟的速度升温至290 $^{\circ}$ C。按上述条件分析,结果合成例1中得到的聚羟基烷酸酯是聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)(P3HB3HH),其组成比中3-羟基丁酸酯(3HB)摩尔比率为87mol%。

[0201] 得到的聚羟基烷酸酯的分子量如下通过凝胶·渗透·色谱法进行。将提取的PHA15mg溶解于10ml的氯仿,用0.2 μ m的过滤器过滤作为测定用样品。得到的样品中,使用0.05ml进行测定。测定系统使用SLC-10A(株式会社岛津制作所制),柱以2根串联的方式连接Shodex GPC K-806L(昭和电工株式会社制),柱温箱设定为40 $^{\circ}$ C。流动相使用氯仿,流速为1.0ml/L。检测使用RI检测器(RID-10A,株式会社岛津制作所制)进行。作为标准品,使用与测定样品同样地处理的聚苯乙烯(昭和电工株式会社制,重均分子量:约700万、约107万、15万、3万)。根据这些标准品的测定结果制作校正曲线,利用该校正曲线计算测定样品的重均分子量。得到的样品的重均分子量为55万。

[0202] 合成例1中,得到3HB比率为87mol%、重均分子量55万的P3HB3HH(PHA-2)。

[0203] (合成例2)<PHA-3的合成>

[0204] 将磷酸盐水溶液培养20小时以后,以C/P比为600~800的流速连续添加,除此以外,与合成例1同样地作为得到聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)的PHA-3。合成例2中,得到3HB比率为89mol%、重均分子量50万的P3HB3HH(PHA-3)。

[0205] (合成例3)<PHA-4的合成>

[0206] 使用KNK-005株(美国专利第7384766号公报参照)代替KNK-631株,使用棕榈双油(パームダブルオレイン油)作为碳源,除此以外,与合成例2同样地得到作为聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)的PHA-4。合成例3中,得到3HB比率为94mol%、重均分子量49万的P3HB3HH(PHA-4)。

[0207] (合成例4)<PHA-1的合成>

[0208] 培养生产使用KNK-005trc-phaJ4b \cdot Δ phaZ1,2,6株。本菌株的制作如下进行。

[0209] 首先如下进行基因破坏用质粒的制作。以Cupriavidus necator H16株的基因组DNA为模板,使用序列号1和序列号2所示的引物,进行PCR。PCR是将(1)在98 $^{\circ}$ C进行2分钟、(2)在98 $^{\circ}$ C进行15秒、在60 $^{\circ}$ C进行30秒、在68 $^{\circ}$ C进行2分钟反复25个循环,聚合酶使用KOD-plus-(东洋纺株式会社制)。另外,同样使用序列号3和序列号4所示的引物,进行PCR。并且,将上述PCR中得到的2种DNA片段作为模板,使用序列号1和4所示的引物在相同的条件下进行PCR,将得到的DNA片段用限制酶SwaI消化。将该DNA片段与SwaI消化的日本特开2007-259708号公报中记载的载体pNS2X-sacB和DNA连接酶(Ligation High,东洋纺株式会社制)连接,利用phaZ6结构基因制作具有上游和下游的碱基序列的基因破坏用质粒载体pNS2X-phaZ6(-+)。

[0210] 并且,以C.necator H16株的基因组DNA为模板,使用序列号5和序列号6所示的引物,在相同的条件下进行PCR。另外,同样使用序列号7和序列号8所示的引物,在相同的条件下进行PCR。并且,将上述PCR中得到的2种DNA片段作为模板,使用序列号5和8所示的引物在相同的条件下进行PCR,将得到的DNA片段用限制酶SwaI消化。将该DNA片段与SwaI消化的日本特开2007-259708号公报中记载的载体pNS2X-sacB和DNA连接酶(Ligation High,东洋纺株式会社制)连接,利用phaZ1结构基因制作具有上游和下游的DNA序列的基因破坏用质

粒载体pNS2X-phaZ1(-+)。

[0211] 并且,以*C.necator* H16株的基因组DNA为模板,使用序列号9和序列号10所示的引物,在相同的条件下进行PCR。另外,同样使用序列号11和序列号12所示的引物,在相同的条件下进行PCR。并且,将上述PCR中得到的2种DNA片段作为模板,使用序列号9和12所示的引物,在相同的条件下进行PCR,将得到的DNA片段用限制酶SwaI消化。将该DNA片段与SwaI消化的日本特开2007-259708号公报中记载的载体pNS2X-sacB和DNA连接酶(Ligation High(东洋纺株式会社制))连接,利用phaZ2结构基因制作具有上游和下游的DNA序列的基因破坏用质粒载体pNS2X-phaZ2(-+)。

[0212] 接下来,进行基因破坏株的制作。将基因破坏用质粒载体pNS2X-phaZ6(-+)导入大肠杆菌S17-1株(ATCC47055)。将得到的大肠杆菌株和KNK005株(美国专利第7384766号公报参照)在Nutrient Agar培养基(Difco公司制)上混合培养进行接合。KNK005株是将对具有序列列表的序列号19记载的氨基酸序列的PHA合成酶进行编码的基因导入*Cupriavidus necator* H16株的菌株。

[0213] 将培养液播种到含有250mg/L的卡那霉素的西蒙斯琼脂培养基(柠檬酸钠2g/L、氯化钠5g/L、硫酸镁·7水盐0.2g/L、磷酸二氢铵1g/L、磷酸氢二钾1g/L、琼脂15g/L,pH6.8)上,选择在琼脂培养基上生长的菌株,取得质粒设置在KNK005株的染色体上的株。将该株在Nutrient Broth培养基(Difco公司制)上培养2世代后,在含有15%的蔗糖的Nutrient Agar培养基上稀释并进行涂布,以质粒脱落的株的形式取得生长的菌株。

[0214] 利用由PCR进行的解析,从得到的菌株中分离出染色体上的phaZ6基因的起始密码子至终止密码子缺失的菌株1株。将该基因破坏株命名为KNK005 Δ phaZ6株。并且,用相同的方法以KNK005·phaZ6株为亲株使用pNS2X-phaZ2(-+),制作染色体上的phaZ6基因的起始密码子至终止密码子缺失、且phaZ2基因的第16号密码子至终止密码子缺失的染色体基因破坏株KNK005 Δ phaZ2,6株。并且,用相同的方法以KNK005 Δ phaZ2,6株为亲株,使用pNS2X-phaZ1(-+),制作染色体上的phaZ6基因和phaZ1基因的起始密码子至终止密码子缺失、且phaZ2基因的第16号密码子至终止密码子缺失的基因破坏株KNK005 Δ phaZ1,2,6株。

[0215] 接下来,进行启动子和夏因-达尔加诺序列(SD序列)插入用质粒的制作。以*C.necator* H16株的基因组DNA为模板,使用序列号13和序列号14所示的引物,进行PCR。另外,同样使用序列号15和序列号16所示的引物,在相同的条件下进行PCR。并且,以质粒pKK388-1(CLONTECH社制)为模板,使用序列号17和序列号18所示的引物在相同的条件下进行PCR。

[0216] 将上述PCR中得到的3种DNA片段作为模板,使用序列号13和序列号16所示的引物在相同的条件下进行PCR,将得到的DNA片段用限制酶SwaI消化。将该DNA片段与SwaI消化的日本特开2007-259708号公报中记载的载体pNS2X-sacB和DNA连接酶(Ligation High,东洋纺株式会社制))连接,利用phaJ4b结构基因制作具有上游的碱基序列、trc启动子、phaC1SD序列和phaJ4b结构基因序列的DNA插入用质粒载体pNS2X-sacB+phaJ4bU-trc-phaJ4b。

[0217] 接下来,进行启动子和SD序列插入株的制作。通过形质转换将启动子和SD序列插入用质粒载体pNS2X-sacB+phaJ4bU-trc-phaJ4b导入大肠杆菌S17-1株(ATCC47055)。

将得到的大肠杆菌株和上述KNK005 Δ phaZ1,2,6株在Nutrient Agar培养基(Difco公司制)上进行混合培养并接合。

[0218] 将培养液播种在含有250mg/L的卡那霉素的西蒙斯琼脂培养基(柠檬酸钠2g/L,氯化钠5g/L,硫酸镁·7水盐0.2g/L,磷酸二氢铵1g/L,磷酸氢二钾1g/L,琼脂15g/L,pH6.8)上,选择在琼脂培养基上生长的菌株,取得KNK005 Δ phaZ1,2,6株的染色体上设有质粒的株。将该株在Nutrient Broth培养基(Difco公司制)上培养2世代后,在含有15%的蔗糖的Nutrient Agar培养基上稀释并涂布,将生长的菌株以质粒脱落的株的形式取得。

[0219] 进一步利用PCR进行解析,分离出在染色体上的phaJ4b结构基因的上游插入有以序列号20表示的具有由trc启动子和phaC1SD序列构成的表达控制序列的DNA片段的菌株1株。将该启动子和SD序列插入株命名为KNK005trc-phaJ4b Δ phaZ1,2,6株。使用该KNK005trc-phaJ4b Δ phaZ1,2,6株,与合成例2同样地得到作为聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)的PHA-1。合成例4中,得到3HB比率为80mol%、重均分子量52万的P3HB3HH(PHA-1)。

[0220] 将合成例1~4中得到的PHA-1~4中的3-羟基丁酸酯(3HB)的摩尔比率和重均分子量示于表1。

[0221] (合成例5~7)

[0222] <聚[(3-羟基丁酸酯)-共聚-(4-羟基丁酸酯)](P3HB4HB)的合成>

[0223] 作为生产菌株,使用真氧产碱杆菌(*Ralstonia eutropha* H16(ATCC17699,旧名 *Alcaligenes eutrophus* H16)),根据日本特公平8-19227号公报中记载的方法合成3种P3HB4HB(PHA-5~7)。

[0224] 首先,将酵母提取物10g、胨10g、肉提取物5g和硫酸铵5g溶解于水1升,在制备成pH7的培养基上接种上述菌株,在30°C进行培养。通过离心分离从得到的培养液分取菌体。将得到的菌体以5g的比例接种到1升P3HB4HB合成用培养基(pH7),于30°C进行48小时培养,取得含有积蓄P3HB4HB(PHA-5~7)的菌体的培养液。作为P3HB4HB合成用培养基,使用以下3种培养基:向将0.5M磷酸氢钾水溶液39ml、0.5M磷酸氢二钾水溶液53.6ml、20重量/体积%硫酸镁水溶液1ml以及矿质水溶液(Co,Fe,Ca,Ni,Cr以及Ca等)1ml溶解于去离子水1升而得的溶液95份中,添加作为碳源的 γ -丁内酯2摩尔%和蔗糖98摩尔%的混合物(合成例5)、 γ -丁内酯3摩尔%和蔗糖97摩尔%的混合物(合成例6)或者 γ -丁内酯5摩尔%和蔗糖95摩尔%的混合物(合成例7)5份而得的3种培养基。

[0225] 将如此得到的各菌体分别进行离心分离,用蒸留水和丙酮依次清洗后,将其减压干燥,由此得到干燥菌体。用热氯仿从干燥菌体提取P3HB4HB,向得到的提取液中加入己烷使P3HB4HB沉淀,过滤该沉淀,干燥,由此得到P3HB4HB的聚合物标样作为PHA-5(合成例5),PHA-6(合成例6)以及PHA-7(合成例7)。将这些聚合物中的3-羟基丁酸酯(3HB)的摩尔比率和重均分子量示于表2。

[0226] (合成例8~12)<利用乳液聚合合成(甲基)丙烯酸酯系树脂>

[0227] 在具有温度计、搅拌机、回流冷却器、氮流入口、单体和乳化剂的添加装置的耐压聚合器中装入去离子水、月桂基硫酸钠,边在氮气气流中边搅拌边升温至70°C后,装入过硫酸钾。经过30分钟后,进行减压脱氧、氮气加压,调整成适当的溶解氧浓度后,以25份/小时的速度添加表2记载的单体混合物。另外,从单体混合物的添加开始第60分钟、第120分钟、

第240分钟添加0.3份月桂基硫酸钠。单体混合物添加结束后,继续搅拌1小时后,加入甲醛次硫酸钠0.1份、叔丁基过氧化物0.1份。其后,继续搅拌1小时,得到(甲基)丙烯酸酯系树脂乳胶。将得到的乳胶的固体成分浓度调整为40%。应予说明,调整月桂基硫酸钠的最初的添加份数、过硫酸钾的添加份数、溶解氧浓度,根据需要,将叔十二烷基硫醇(链转移剂)添加到单体混合物中,由此如表2记载的那样调整(甲基)丙烯酸酯系树脂的数均一次粒径和重均分子量。

[0228] 将上述中得到的固体成分浓度40%的乳胶用氯化钙凝固、造粒,经由脱水、干燥而制备白色粉末状的(甲基)丙烯酸酯系树脂。将得到的各(甲基)丙烯酸酯系树脂的理论玻璃化转变温度、数均粒径、数均分子量以及单体成分示于表2。

[0229] (合成例13) <利用悬浮聚合合成(甲基)丙烯酸酯系树脂>

[0230] 在具有温度计、搅拌机、回流冷却器、氮流入口、单体和分散剂的耐压聚合器中装入去离子水、二磷酸三钙0.4份,在氮气气流中边搅拌边升温至40℃。经过30分钟后,进行减压脱氧、氮气加压,调整成适当的溶解氧浓度后,一并添加100份在表2记载的单体混合物中溶解过氧化二月桂酰而得的混合物。其后,继续搅拌30分钟,添加0.25份聚乙烯醇,以成为适当的液滴粒径的方式以适当的搅拌数继续搅拌30分钟。其后,确认由凝胶效果所致的发热转化率上升后,提高聚合温度到80℃,继续搅拌直到转化率为97%以上,得到(甲基)丙烯酸酯系树脂悬浊液。将该悬浊液的固体成分浓度调整为30%。另外,调整溶解氧浓度、过氧化月桂酰的添加份数,将叔十二烷基硫醇(链转移剂)添加混合到单体混合物中,调整重均分子量和搅拌数而使数均一次粒径成为表2记载的值。对得到的悬浊液进行脱水、干燥,得到白色粉末状的(甲基)丙烯酸酯系树脂。将得到的(甲基)丙烯酸酯系树脂的理论玻璃化转变温度、数均粒径、数均分子量和单体成分示于表2。

[0231] 应予说明,基于合成例8中得到的甲基丙烯酸酯系树脂的缩写“N220-57-0.3”对表2中的(甲基)丙烯酸酯系树脂的缩写的意味进行说明。该缩写由第1步的大写字母“N”、第2步的“220”、第3段的“57”、第4段的“0.3”组成。第1步是区别聚合方法,N表示乳液聚合品。另外,像合成例13中得到的(甲基)丙烯酸酯系树脂这样,有“K:悬浮聚合品”。第2步表示聚苯乙烯换算的重均分子量(单位为万)。第3段表示玻璃化转变温度(单位为℃)。第4段表示数均一次粒径(单位为μm)。这样,根据缩写可知该(甲基)丙烯酸酯系树脂的主要特性。

[0232] (实施例1)

[0233] (1)氯乙烯系树脂复合物的制备工序

[0234] 氯乙烯系树脂100份为4000g。向亨舍尔混合机(Kawata株式会社制SUPERMIXER SM V20)中投入表1记载的氯乙烯系树脂(MB1008)100份,在低速搅拌模式下,用1分钟投入含有丁基锡的硫系稳定剂(商品名:TVS#1360,日东化成株式会社制)2.0份。其后,向混合机的外壳导入蒸气,开始高速搅拌模式。在复合物温度达到60℃的时刻暂时停止搅拌,投入高分子复合酯系外份润滑剂(商品名:Loxiol G70S,BASF Japan株式会社制)0.4份、多元醇酯系内部润滑剂(商品名:Loxiol GH4,BASF Japan株式会社制)0.5份。再次开始高速搅拌模式,在复合物温度达到90℃的时刻暂时停止,投入表2记载的(甲基)丙烯酸酯系树脂(N220-57-0.3)1.0份。再次开始高速搅拌模式,在复合物温度达到105℃的时刻,停止搅拌。其后,停止向外壳导入的蒸气,向混合机的外壳导入水,开始低速搅拌模式。冷却至复合物温度达到80℃,打开放出口,回收复合物。

[0235] (2)聚羟基烷酸酯复合物的制备工序

[0236] 聚羟基烷酸酯100份为4000g。向表1记载的聚羟基烷酸酯(PHA-2)100份、高分子复合酯系外份润滑剂(Loxiol G70S)0.4份、多元醇酯系内部润滑剂(Loxiol GH4)0.5份、表2记载的(甲基)丙烯酸酯系树脂(N220-57-0.3)1.0份投入亨舍尔混合机,常温下,在高速搅拌模式搅拌混合1分钟后,打开放出口,制备聚羟基烷酸酯复合物。

[0237] (3)辊成型工序

[0238] 氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯的合计100份为150g。首先,以氯乙烯系树脂成分为70份的方式称量氯乙烯系树脂复合物,向其中添加混合相对于氯乙烯系树脂和聚羟基烷酸酯的合计100份为15份的量的甘油系增塑剂(商品名:RIKEMAL PL012,RIKEN VITAMIN株式会社制),制成含有氯乙烯系树脂的复合物。使用由8英寸前辊和8英寸后辊构成的测试辊,如表3记载的那样,将辊温度设定为165°C。该辊温度是上述含有氯乙烯系树脂的复合物在30秒以内卷绕于辊、辊成型结束后成型体从辊没有问题地剥离的温度。在前辊转速18rpm、后辊转速15rpm的条件下,用20秒投入上述含有氯乙烯系树脂的复合物。含有氯乙烯系树脂的复合物卷绕于辊后,混炼2分钟。其后,用20秒投入以聚羟基烷酸酯成分为30份的方式称量的聚羟基烷酸酯复合物,使用竹刮刀将卷绕于辊的片状熔融体从左右两侧向中心缩小宽度,实施4分钟混炼。混炼结束后,经过12秒停止辊,切出片状,自然冷却,得到厚度0.3mm的片状成型体。

[0239] (4)冲压成型工序

[0240] 将通过辊成型得到的片状成型体切断成几张片,重叠,夹入设定为比上述辊成型的辊温度高5°C的加热温度的加热冲压机,预热8分钟后,用30秒施加压力到50MPa,原样保持2分钟。其后,释放压力,立刻夹入冷却冲压机,施加50MPa的压力,直接冷却15分钟,得到厚度1.0mm的片状成型体,供于各特性的测定。

[0241] (实施例2和比较例1~4)

[0242] 将甘油系增塑剂(PL012)的配合量和辊成型工序的辊温度和冲压成型工序的冲压温度按表3所示进行变更,除此以外,与实施例1同样地得到厚度1.0mm的片状成型体,供于各特性的测定。

[0243] (实施例3~4以及比较例5~12)

[0244] 将氯乙烯系树脂(MB1008)与聚羟基烷酸酯(PHA-2)的配合比率、甘油系增塑剂(PL012)的配合量和辊成型工序的辊温度以及冲压成型工序的冲压温度按表4所示进行变更,除此以外,与实施例1同样地得到厚度1.0mm的片状成型体,供于各特性的测定。

[0245] (比较例13~18)

[0246] 不使用聚羟基烷酸酯(PHA-2),并且,将甘油系增塑剂(PL012)的配合量和辊成型工序的辊温度以及冲压成型工序的冲压温度按表5所示进行变更,除此以外,与实施例1同样地得到厚度1.0mm的片状成型体,供于各特性的测定。

[0247] 根据实施例1~4和比较例1~18的结果可知,在本发明的范围,能够体现定义为本发明中的软质热塑性树脂的1000MPa以下的拉伸弹性模量、100%以上的拉伸伸长率,实现没有问题的成型性(Δ 以上)和低增塑剂迁移性(3以上)。

[0248] 特别应该关注的是,例如实施例2、实施例4与比较例16的比较,均包含20份增塑剂,但是并用聚羟基烷酸酯的实施例2与实施例4的增塑剂迁移性试验等级为“3”,而比较例

14为“1”。根据该结果可知,通过并用聚羟基烷酸酯,即便添加相同的增塑剂量,增塑剂迁移性也明显变低。

[0249] (实施例5~9和比较例19~21)

[0250] 将(甲基)丙烯酸酯系树脂的配合量按表6所示进行变更,除此以外,与实施例3同样地得到厚度1.0mm的片状成型体。应予说明,(甲基)丙烯酸酯系树脂中,分别均分配合氯乙烯系树脂复合物和聚羟基烷酸酯复合物。另外,在表6中再次示出实施例3。

[0251] (实施例10~12和比较例22~26)

[0252] 使用N100-105-0.3(实施例10~12和比较例22)、N12-57-0.3(比较例23、24)或者K100-57-50(比较例25、26)代替N220-57-0.3作为(甲基)丙烯酸酯系树脂,并且,将(甲基)丙烯酸酯系树脂的配合量按表7所示进行变更,除此以外,与实施例3同样地得到厚度1.0mm的片状成型体。应予说明,(甲基)丙烯酸酯系树脂中,分别均分配合氯乙烯系树脂复合物和聚羟基烷酸酯复合物。

[0253] 根据实施例3和实施例5~12与比较例19~26的比较,可知只要在本发明的范围,就得到没有问题的加工性,并且,显示1000MPa以下的拉伸弹性模量、100%以上的拉伸伸长率,增塑剂迁移性(3以上)明显变低。

[0254] (实施例13~18)

[0255] 使用表8所示的PHA-1(实施例13)、PHA-3(实施例14)、PHA-4(实施例15)、PHA-5(实施例16)、PHA-6(实施例17)或者PHA-7(实施例18)代替PHA-2作为聚羟基烷酸酯,除此以外,与实施例3同样地得到厚度1.0mm的片状成型体。表8中再次示出实施例3。

[0256] (实施例19~21和比较例27)

[0257] 使用表9所示的S1008(实施例19)、S1001(实施例20)、S1003(实施例21)或者KS2500(比较例27)代替MB1008作为氯乙烯系树脂,并且,将辊成型工序的辊温度和冲压成型工序的冲压温度按表9所示进行变更,除此以外,与实施例1同样地得到厚度1.0mm的片状成型体,供于各特性的测定。

[0258] 根据实施例19~21与比较例27的比较,可知只要是本发明的范围,就显示1000MPa以下的拉伸弹性模量、100%以上的拉伸伸长率,增塑剂迁移性(3以上)明显变低。

[0259] (实施例22)

[0260] 使用S1008代替MB1008作为氯乙烯系树脂,并且,辊成型工序中,将含有氯乙烯系树脂的复合物和聚羟基烷酸酯复合物投入塑料袋中,以1秒3次的速度用手振动60秒进行共混,用40秒投入辊中,混炼6分钟,除此之外,与实施例3同样地得到厚度1.0mm的成型体,供于各特性的测定。

[0261] 根据实施例3与实施例22的比较,可知将成型方法(辊成型工序)按实施例22进行变更,得到透明性略微降低、但其他物性不比实施例3逊色的成型体。

[0262] [表1]

[0263]

制品名	缩写	名称	制造商	详细
KaneViny1 MB1008	MB1008	氯乙烯系树脂	Kaneka	聚合度=680 共聚物 醋酸乙烯酯含有率=10重量%
KaneViny1 S1008	S1008	氯乙烯系树脂	Kaneka	聚合度=800 均聚物
KaneViny1 S1001	S1001	氯乙烯系树脂	Kaneka	聚合度=1050 均聚物
KaneViny1 S1003	S1003	氯乙烯系树脂	Kaneka	聚合度=1300 均聚物
KaneViny1 KS2500	KS2500	氯乙烯系树脂	Kaneka	聚合度=2500 均聚物
合成例 1	PHA-2	聚羟基烷酸酯	Kaneka	P3HB3HH ⁽¹⁾ 3HE ⁽³⁾ 比率=87mol%、重均分子量=55万
合成例 2	PHA-3	聚羟基烷酸酯	Kaneka	P3HB3HH ⁽¹⁾ 3HE ⁽³⁾ 比率=89mol%、重均分子量=50万
合成例 3	PHA-4	聚羟基烷酸酯	Kaneka	P3HB3HH ⁽¹⁾ 3HE ⁽³⁾ 比率=94mol%、重均分子量=49万
合成例 4	PHA-1	聚羟基烷酸酯	Kaneka	P3HB3HH ⁽¹⁾ 3HE ⁽³⁾ 比率=80mol%、重均分子量=52万
合成例 5	PHA-5	聚羟基烷酸酯	Kaneka	P3HB4HB ⁽²⁾ 3HE ⁽³⁾ 比率=92mol%、重均分子量=71万
合成例 6	PHA-6	聚羟基烷酸酯	Kaneka	P3HB4HB ⁽²⁾ 3HE ⁽³⁾ 比率=86mol%、重均分子量=101万
合成例 7	PHA-7	聚羟基烷酸酯	Kaneka	P3HB4HB ⁽²⁾ 3HE ⁽³⁾ 比率=79mol%、重均分子量=99万

(1) P3HB3HH: 聚(3-羟基丁酸酯) - 共聚 - (3-羟基乙酸酯)
 (2) P3HB4HB: 聚(3-羟基丁酸酯) - 共聚 - (4-羟基丁酸酯)
 (3) 3HE: 3-羟基丁酸酯

[0264] [表2]

[0265]

制品名	缩写	名称	制造商	详细
合成例 8	N220-57-0.3	甲基丙烯酸酯系树脂	Kaneka	乳液聚合法、理论Tg=57°C、数均粒径=0.3μm 分子量=220万、组成MMA/BA=80/20 ⁽⁴⁾
合成例 9	N100-57-0.3		Kaneka	乳液聚合法、理论Tg=57°C、数均粒径=0.3μm 分子量=100万、组成MMA/BA=80/20 ⁽⁴⁾
合成例 10	N100-105-0.3		Kaneka	乳液聚合法、理论Tg=105°C、数均粒径=0.3μm 分子量=100万、组成MMA/BA=100/0 ⁽⁴⁾
合成例 11	N100-135-0.3		Kaneka	乳液聚合法、理论Tg=135°C、数均粒径=0.3μm 分子量=100万、组成MMA/MAA=70/30 ⁽⁴⁾
合成例 12	N12-57-0.3		Kaneka	乳液聚合法、理论Tg=57°C、数均粒径=0.3μm 分子量=12万、组成MMA/BA=80/20 ⁽⁴⁾
合成例 13	K100-57-50		Kaneka	悬浮聚合法、理论Tg=57°C、数均粒径=50μm 分子量=100万、组成MMA/BA=80/20 ⁽⁴⁾
TVS#1360	TVS#1360	含有丁基锡的 硫系稳定剂	日东化成	淡黄色液体、折射率1.502~1.508、 比重、1.118~1.138 (从制造商目录引用)
Loxiol G70S	G70S	高分子复合酯系 外部润滑剂	BASF Japan	固体、凝固点55~58°C (从制造商目录引用)
Loxiol GH4	GH4	多元醇酯系 内部润滑剂	BASF Japan	固体、凝固点75~80°C (从制造商目录引用)
RIKEMAL PL012	PL012	甘油系增塑剂	RIKEN VITAMIN	甘油二乙酰单月桂酸酯、淡黄色液体、 乙酰化率=95% (从制造商目录引用)

(4)MMA: 甲基丙烯酸甲酯、BA: 丙烯酸丁酯、MAA、甲基丙烯酸

[0266]

[表3]

[0267]

项目		比较例 1	比较例 2	比较例 3	实施例 1	实施例 2	比较例 4
配合	氯乙烯系树脂	MB1008	MB1008	MB1008	MB1008	MB1008	MB1008
	份	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
	聚羧基烷酸酯	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2
	份	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
配合	(甲基)丙烯酸酯系树脂	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-
	制品名	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3
	份	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	制品名		PL012	PL012	PL012	PL012	PL012
成型	增塑剂	份	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	辊温度	°C	170	170	165	160	160
	冲压温度	°C	175	175	170	165	165
	雾度	%	2.2	2.0	2.0	1.8	2.0
物性	拉伸断裂应力	MPa	71	24	15	11	10
	拉伸伸长率	%	5	117	291	350	324
	拉伸弹性模量	MPa	1992	1807	1140	452	121
	增塑剂迁移性试验	等级	4	4	3	3	3
成型性	气痕	等级	△	△	△	△	△
	流痕	等级	○	○	○	○	○
	异物	等级	○	○	○	○	○
		等级	○	○	○	○	○

[0268] [表4]

[0269]

项目	比较例5		比较例6		实施例3		实施例4		比较例7		比较例8		比较例9		比较例10		比较例11		比较例12					
	制品名	份	制品名	份	制品名	份	制品名	份	制品名	份	制品名	份	制品名	份	制品名	份	制品名	份	制品名	份	制品名	份		
配合	氯乙烯系树脂	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0		
	聚羧基烷酸酯	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2		
	(甲基)丙烯酸酯系树脂	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0		
成型	增塑剂	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-		
	辊温度	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3		
	冲压温度	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
物性	拉伸断裂应力	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012		
	拉伸伸长率	0.0	10.0	15.0	20.0	20.0	20.0	25.0	25.0	25.0	25.0	0.0	0.0	10.0	15.0	15.0	20.0	20.0	20.0	20.0	25.0	25.0		
	拉伸弹性模量	170	165	180	165	165	165	165	165	165	165	170	170	170	170	170	165	165	165	165	165	165		
	增塑剂迁移性试验	2.3	1.6	1.7	1.9	1.9	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	2.6	2.6	2.3	2.3	2.0	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.2	2.2	
	气痕	81	29	21	15	15	15	15	15	15	15	70	70	68	68	24	24	18	18	18	18	16	16	
成型性	流痕	6	226	225	287	285	285	285	285	285	5	5	80	80	138	138	254	254	254	254	301	301	301	
	异物	1890	1582	789	353	353	124	124	124	124	1853	1853	1825	1825	1580	1580	712	712	712	712	312	312	312	
	等级	4	3	3	3	3	1	1	1	1	4	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	1	1
成型性	等级	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
	等级	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	等级	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0270]

[表5]

[0271]

项目		比较例13	比较例14	比较例15	比较例16	比较例17	比较例18
氯乙烯系树脂	制品名	MB1008	ME1008	MB1008	MB1008	MB1008	MB1008
	份	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
聚羧基烷酸酯	制品名						
	份	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(甲基)丙烯酸酯系树脂	制品名	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-	N220-
	份	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3	57-0.3
增塑剂	制品名		PL012	PL012	PL012	PL012	PL012
	份	0.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
成型	辊温度	170	165	165	165	165	160
	冲压温度	175	170	170	170	170	165
物性	雾度	2.8	3.2	2.0	2.7	2.7	3.0
	拉伸断裂应力	31	26	32	29	21	19
物性	拉伸伸长率	32	53	164	206	235	287
	拉伸弹性模量	1885	1647	1263	541	182	67
成型性	增塑剂迁移性试验	4	3	3	1	1	1
	气痕	△	△	△	△	△	△
成型性	流痕	○	○	○	○	○	○
	异物	○	○	○	○	○	○

[0272] [表6]

[0273]

项目		比较例19	实施例3	实施例5	实施例6	比较例20	实施例7	实施例8	实施例9	比较例21
配合	氯乙烯系树脂	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0
	聚羧基烷酸酯	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0
配合	(甲基)丙烯酸酯系树脂		N220-57-0.3 1.0	N220-57-0.3 3.0	N220-57-0.3 6.0	N220-57-0.3 9.0	N100-57-0.3 1.0	N100-57-0.3 3.0	N100-57-0.3 6.0	N100-57-0.3 9.0
	增塑剂	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0
成型	辊温度	160	160	160	160	160	160	160	160	160
	冲压温度	165	165	165	165	165	165	165	165	165
物性	雾度	1.9	1.7	4.0	8.6		2.4	8.7	32.5	
	拉伸断裂应力	31.8	21	24.5	20.1		23.5	24.2	21.8	
	拉伸伸长率	297	225	278	168		333	301	269	
	拉伸弹性模量	854	789	781	811		752	603	771	
	增塑剂迁移性试验	3	3	3	3		3	3	3	
成型性	气痕	x	△	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎
	流痕	○	○	○	△	x	○	○	△	x
	异物	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0274] [表7]

[0275]

项目		实施例10	实施例11	实施例12	比较例22	比较例23	比较例24	比较例25	比较例26
氯乙烯系树脂	制品名	MB1008	MB1008	MB1008	MB1008	MB1008	MB1008	MB1008	MB1008
	份	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
聚羧基烷酸酯	制品名	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2	PHA-2
	份	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
(甲基)丙烯酸酯系树脂	制品名	N100-105-0.3	N100-105-0.3	N100-105-0.3	N100-105-0.3	N12-57-0.3	N12-57-0.3	K100-57-50	K100-57-50
	份	1.0	3.0	6.0	9.0	3.0	6.0	3.0	6.0
增塑剂	制品名	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012	PL012
	份	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
成型	辊温度	160	160	160	160	160	160	160	160
物性	冲压温度	165	165	165	165	165	165	165	165
	雾度	2.8	9.1	41.8					
物性	拉伸断裂应力	22.6	23.8	24.1					
	拉伸伸长率	287	312	301					
	拉伸弹性模量	703	691	638					
成型性	增塑剂迁移性试验	3	3	3					
	气痕	△	◎	◎	◎	×	×	×	×
	流痕	○	○	△	×	○	○	○	○
	异物	○	△	△	×	○	○	×	×

[0276]

[表8]

[0277]

项目		实施例13	实施例3	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18
配合	氯乙烯系树脂	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0	MB1008 80.0
	聚羟基烷酸酯	PHA-1 20.0	PHA-2 20.0	PHA-3 20.0	PHA-4 20.0	PHA-5 20.0	PHA-6 20.0	PHA-7 20.0
	(甲基)丙烯酸酯系树脂	N220- 57-0.3	N220- 57-0.3	N220- 57-0.3	N220- 57-0.3	N220- 57-0.3	N220- 57-0.3	N220- 57-0.3
		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
成型	增塑剂	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0
	辊温度	160	160	160	160	170	170	170
	冲压温度	165	165	165	165	175	175	175
	雾度	1.4	1.7	8.9	39.1	45.0	20.1	12.3
物性	拉伸断裂应力	20	21	22	24	23	22	23
	拉伸伸长率	315	276	305	295	198	258	305
	拉伸弹性模量	598	789	685	736	863	542	349
	增塑剂迁移性试验	3	3	3	3	3	3	3
成型性	气痕							
	流痕							
	异物							

[0278]

[表9]

[0279]

项目		实施例 3	实施例 19	实施例 20	实施例 21	比较例 27	实施例 3	实施例 22
配合	氯乙烯系树脂	制品名 份 MB1008 80.0	S1008 80.0	S1001 80.0	S1003 80.0	KS2500 80.0	MB1008 80.0	S1008 80.0
	聚羧基烷酸酯	制品名 份 PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0	PHA-2 20.0
	(甲基)丙烯酸酯系树脂	制品名 份 N220- 57-0.3	N220- 57-0.3	N220- 57-0.3	N220- 57-0.3	N220- 57-0.3	N220- 57-0.3	N220- 57-0.3
		制品名 份 1.0 1.0	1.0 1.0	1.0 1.0	1.0 1.0	1.0 1.0	1.0 1.0	1.0 1.0
成型	增塑剂	制品名 份 PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0	PL012 15.0
	辊温度	°C 160	170	180	190	195	180	180
	冲压温度	°C 165.0	175	185	195	200	185	185
	雾度	% 1.7	3.3	4.2	10.9		1.7	17.5
物性	拉伸断裂应力	MPa 21	22.0	24.0	28.0	※	21	24.0
	拉伸伸长率	% 276	301	308	205		276	243
	拉伸弹性模量	MPa 789	762	801	779		789	807
	增塑剂迁移性试验	等级 3	3	3	3		3	3
成型性	气痕	等级						
	流痕	等级						
	异物	等级						