

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-216580

(P2016-216580A)

(43) 公開日 平成28年12月22日(2016.12.22)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 27/06	(2006.01)	CO8L 27/06	4J002
CO8L 33/04	(2006.01)	CO8L 33/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-101494 (P2015-101494)	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成27年5月19日 (2015.5.19)	(72) 発明者	平井 慎也 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
		(72) 発明者	野殿 光史 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 BD031 BG042 BG063 FD010 FD030 FD130 FD170

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル樹脂組成物及び成形体

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、成形加工性に優れ、良好な外観・機械物性を持つ成形体が得られる塩化ビニル樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】塩化ビニル樹脂(A)、炭素数2~6のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(b1)単位を50質量%以上含有し、質量平均分子量が100万~2000万であるアルキルメタクリレート系重合体(B)、及びメチルメタクリレート(c1)単位を60質量%以上含有するメチルメタクリレート系重合体(C)を含む塩化ビニル樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩化ビニル樹脂 (A)、

炭素数 2 ~ 6 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (b 1) 単位を 50 質量%以上含有し、質量平均分子量が 100 万 ~ 2000 万であるアルキルメタクリレート系重合体 (B)、及び

メチルメタクリレート (c 1) 単位を 60 質量%以上含有するメチルメタクリレート系重合体 (C)

を含む塩化ビニル樹脂組成物。

【請求項 2】

前記炭素数 2 ~ 6 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (b 1) 単位が、炭素数 4 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート単位である、請求項 1 に記載の塩化ビニル樹脂組成物。

【請求項 3】

前記炭素数 2 ~ 6 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (b 1) 単位が、i - ブチルメタクリレート単位である、請求項 1 又は 2 に記載の塩化ビニル樹脂組成物。

【請求項 4】

前記メチルメタクリレート系重合体 (C) の質量平均分子量が 50 万 ~ 1000 万である請求項 1 ~ 3 のいずれかの一項目に記載の塩化ビニル樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかの一項目に記載の塩化ビニル系樹脂組成物を成形して得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩化ビニル樹脂組成物及び成形体に関する。詳しくは、成形加工性に優れ、良好な外観・機械物性を持つ成形体を得られる塩化ビニル樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル樹脂は、耐薬品性・耐候性・難燃性・電気絶縁性などの優れた化学的・物理的性質を有し、かつ安価であることから、利用価値の高い汎用樹脂材料として広く用いられている。

【0003】

しかしながら、塩化ビニル樹脂は、軟化温度が高いため、熱成形の際の溶融温度を熱分解温度に近い温度に設定しなければならず、熱成形可能な温度領域が狭い、溶融状態になるまでの時間が長い等の熱成形に関する課題を有している。また、通常の熱成形の温度では、伸び特性や溶融強度が不足するため、成形加工条件を調整しても、満足な成形体を得ることは困難である。

【0004】

これらの課題を解決する方法として、特許文献 1 では、i - ブチルメタクリレート単位を 65 質量%以上含有し、質量平均分子量が 20 万 ~ 200 万であるアルキル(メタ)アクリレート系重合体を塩化ビニル樹脂に配合する方法が提案されている。

【0005】

また、特許文献 2 では、メチルメタクリレート 40 ~ 80 質量%及びアルキル基の炭素数が 2 ~ 8 のアルキルメタクリレート 20 ~ 60 質量%からなる単量体成分を重合して得られるアルキルメタクリレート系重合体を塩化ビニル樹脂に配合する方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

10

20

30

40

50

【特許文献1】国際公開第2010/119842号パンフレット

【特許文献2】特開平4-266958号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1及び2で提案されている方法では、塩化ビニル樹脂組成物を溶融混練する際にゲル化が促進され、成形加工性の改良は認められるものの、塩化ビニル樹脂組成物の十分なゲル化には至らず、機械物性及び表面外観の優れた成形体が得られないという課題があった。

【0008】

本発明の目的は、成形加工性に優れ、良好な外観・機械物性を持つ成形体が得られる塩化ビニル樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、塩化ビニル樹脂(A)、炭素数2~6のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(b1)単位を50質量%以上含有し、質量平均分子量が100万~2000万であるアルキルメタクリレート系重合体(B)、及びメチルメタクリレート(c1)単位を60質量%以上含有するメチルメタクリレート系重合体(C)を含む塩化ビニル樹脂組成物に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の塩化ビニル樹脂組成物は成形加工性に優れ、得られる成形体の機械物性及び表面外観が良好である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の塩化ビニル樹脂組成物及び成形体について説明する。尚、本明細書において、「(共)重合体」は「単独重合体」又は「共重合体」を意味する。「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」又は「メタクリレート」を意味する。

【0012】

〔塩化ビニル樹脂(A)〕

本発明に用いる塩化ビニル樹脂(A)は特に制限されるものではなく、例えば塩化ビニルの単独重合体、後塩素化塩化ビニル重合体、部分架橋塩化ビニル重合体あるいは塩化ビニルと共重合し得る他のビニル化合物と塩化ビニルとの共重合体、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0013】

上記塩化ビニル成分と共重合し得る他のビニル化合物は、特に限定されないが、具体例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルエステル；エチレン、プロピレン、スチレン等のオレフィン；ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のアルキルビニルエーテル；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸又はその酸無水物が挙げられ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記の共重合し得る他のビニル化合物の共重合量が30質量%以下であれば、塩化ビニル樹脂の本来の特徴を損なわないので好ましい。

【0014】

さらに、これらの塩化ビニル樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0015】

また、本発明に用いる塩化ビニル樹脂(A)の平均重合度は、300~5,000の範囲にあることが好ましく、500~3,000のものがより好ましい。平均重合度を30

10

20

30

40

50

0以上とすることで、機械物性が良好となる。また、平均重合度を5,000以下とすることで、加工性が良好となる。

【0016】

本発明に用いる塩化ビニル樹脂(A)の製造方法は特に制限はなく、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等の種々の重合法で製造したものを使用することができる。

【0017】

〔アルキルメタクリレート系重合体(B)〕

本発明において、アルキルメタクリレート系重合体(B)は、炭素数2~6のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(b1)単位を50質量%以上含有する。即ち、当該重合体は、炭素数2~6のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(b1)単位50~100質量%と他の単量体(b2)単位50~0質量%との(共)重合体である。

10

【0018】

炭素数が2~6のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(b1)単位の原料となる炭素数が2~6のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(b1)としては、例えば、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、i-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】

これらの中でも、炭素数4のアルキル基を有するアルキルメタクリレートが好ましく、i-ブチルメタクリレートがさらに好ましい。

20

炭素数4のアルキル基を有するアルキルメタクリレートであると、塩化ビニル樹脂(A)中でのアルキルメタクリレート系重合体(B)の分散性が良好となりゲル化特性に優れ、また、得られるアルキルメタクリレート系重合体(B)の粉体取扱性に優れる。

i-ブチルメタクリレートであると、分散性がさらに良好となりゲル化特性がさらに優れる。

【0020】

共重合性成分として用いられる他の単量体(b2)としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等の芳香族ビニル単量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート単量体；メチルメタクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート；フェニル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン類が挙げられる。これらの他の単量体(b2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0021】

これらの中でも、アルキルメタクリレート系重合体(B)の熱分解を抑制することから、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等の芳香族ビニル単量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート単量体が好ましい。

40

【0022】

本発明において、アルキルメタクリレート(b1)単位の含有率は、アルキルメタクリレート系重合体(B)の全単量体単位100質量%中、50質量%以上であり、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。

アルキルメタクリレート(b1)単位の含有率が50質量%以上であると、塩化ビニル樹脂(A)中でのアルキルメタクリレート系重合体(B)の分散性が良好となりゲル化特性に優れる。

【0023】

本発明において、アルキルメタクリレート系重合体(B)の質量平均分子量は、100

50

万～2000万であり、150万～1000万であることが好ましく、200万～500万であることがより好ましい。アルキルメタクリレート系重合体(B)の質量平均分子量が100万以上であると、得られる成形体の外観が良好となる。また、アルキルメタクリレート系重合体(B)の質量平均分子量が2000万以下であると、塩化ビニル樹脂(A)中でのアルキルメタクリレート系重合体(B)の分散性が良好となりゲル化特性に優れる。尚、アルキルメタクリレート系重合体(B)の質量平均分子量の測定方法は後述する。

【0024】

本発明において、アルキルメタクリレート系重合体(B)は、同一の重合体を単独で用いてもよく、組成、分子量、粒子径等の異なる重合体を2種以上併用してもよい。

10

【0025】

本発明のアルキルメタクリレート系重合体(B)の重合方法としては、例えば、乳化重合、ソープフリー重合、微細懸濁重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合が挙げられる。

これらの中でも、アルキルメタクリレート系重合体(B)を粉体状又は顆粒状の形態で得られることから、乳化重合、懸濁重合が好ましい。

【0026】

乳化重合等の、粒子構造体を得ることができる重合方法を用いて重合する場合の粒子構造は、単層構造であっても多層構造であってもよい。粒子構造が多層構造である場合、経済性の観点から、3層構造以下であることが好ましい。

【0027】

乳化重合に用いる乳化剤としては、例えば、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、高分子乳化剤、分子内にラジカル重合可能な不飽和二重結合を有する反応性乳化剤が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

20

これらの中でも、スルホン酸系塩化合物、硫酸系塩化合物、磷酸エステル系塩化合物等のアニオン性乳化剤が好ましい。

【0028】

懸濁重合に用いる分散安定剤としては、例えば、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、澱粉末シリカ等の水難溶性無機化合物；ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、セルロース誘導体等のノニオン系高分子化合物；ポリ(メタ)アクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステルとメタクリル酸及びその塩との共重合体等のアニオン系高分子化合物が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

30

これらの中でも、極少量で分散安定性を保持できることから、アニオン系高分子化合物が好ましい。

【0029】

重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩系化合物；アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等の油溶性アゾ系化合物；2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシエチル)]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]及びその塩類、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]及びその塩類、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]及びその塩類、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}及びその塩類、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)及びその塩類、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピンアミジン)及びその塩類、2,2'-アゾビス[

40

50

N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] 及びその塩類等の水溶性アゾ系化合物 ; t - ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物 ; 前記過硫酸塩系化合物又は有機過酸化物と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 0 】

本発明のアルキルメタクリレート系重合体 (B) の質量平均分子量の調整方法は、特に限定されるものではなく、例えば、重合開始剤の使用量を調整する方法、連鎖移動剤の使用量を調整する方法が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

連鎖移動剤としては、例えば以下のものが挙げられる。n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、n - オクチルメルカプタン、n - テトラデシルメルカプタン、n - ヘキシルメルカプタン、n - ブチルメルカプタン等のメルカプタン類 ; 四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化合物 ; n - メチルスチレンダイマー。これらの連鎖移動剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。連鎖移動剤の使用量は、アルキルメタクリレート系重合体 (B) の質量平均分子量、用いる連鎖移動剤の種類、単量体の組成比等に応じて、適宜調整することができる。

【 0 0 3 2 】

このようにして製造されたアルキルメタクリレート系重合体 (B) は、通常、粉体として回収される。アルキルメタクリレート系重合体 (B) の粉体化方法は、特に限定されるものではなく、重合方法に応じて適宜選択できる。例えば、乳化重合の場合の粉体化方法としては、凝析法、スプレードライ法、遠心分離法、凍結乾燥法等が挙げられる。これらの粉体化方法の中でも、粉体の均一性の観点から、凝析法、スプレードライ法が好ましい。

【 0 0 3 3 】

凝析法を用いて粉体化する場合、アルキルメタクリレート系重合体 (B) ラテックスを凝析剤に接触させ、攪拌しながら凝析させスラリーとし、脱水乾燥することで、アルキルメタクリレート系重合体 (B) の粉体を得ることができる。凝析法における凝析剤としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類 ; 蟻酸、酢酸等の有機酸類 ; 硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の無機塩類 ; 酢酸カルシウム等の有機塩類が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

スプレードライ法を用いて粉体化する場合、アルキルメタクリレート系重合体 (B) ラテックスを、入口温度 1 2 0 ~ 2 2 0 、出口温度 4 0 ~ 9 0 の条件で、スプレードライヤーにより噴霧乾燥することで、アルキルメタクリレート系重合体 (B) の粉体を得ることができる。スプレードライ法における出口温度は、アルキルメタクリレート系重合体 (B) の粉体の1次粒子への解砕性に優れることから、4 0 ~ 9 0 であることが好ましく、4 0 ~ 8 0 であることがより好ましい。

【 0 0 3 5 】

アルキルメタクリレート系重合体 (B) を懸濁重合で重合した場合においては、濾過して重合体を取り出す方法が簡便である。

【 0 0 3 6 】

本発明のアルキルメタクリレート系重合体 (B) の配合量としては、塩化ビニル樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 1 ~ 2 0 質量部であることが好ましく、0 . 1 ~ 1 0 質量部であることがより好ましい。

アルキルメタクリレート系重合体 (B) の配合量が 0 . 0 1 質量部以上であると、塩化ビニル樹脂組成物のゲル化特性に優れ、得られる成形体の機械物性及び外観が優れる。また、アルキルメタクリレート系重合体 (B) の配合量が 2 0 質量部以下であると、塩化ビニル樹脂 (A) の本来の特性を損なわない。

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

〔メチルメタクリレート系重合体(C)〕

本発明において、メチルメタクリレート系重合体(C)は、メチルメタクリレート(c1)単位を60質量%以上含有する。即ち、当該重合体は、メチルメタクリレート(c1)単位60~100質量%と他の単量体(c2)単位40~0質量%との(共)重合体である。

【0038】

共重合性成分として用いられる他の単量体(c2)としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等の芳香族ビニル単量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート単量体；エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート等の炭素数2以上のアルキルメタクリレート単量体；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン類等が挙げられる。これらの他の単量体(c2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0039】

これらの中でも、メチルメタクリレート系重合体(C)の熱分解を抑制することから、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等の芳香族ビニル単量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート単量体が好ましい。

20

【0040】

本発明において、メチルメタクリレート(c1)単位の含有率は、メチルメタクリレート系重合体(C)の全単量体単位100質量%中、60質量%以上であり、65質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。

メチルメタクリレート(c1)単位の含有率が60質量%以上であると、塩化ビニル樹脂(A)とアルキルメタクリレート系重合体(C)の相溶性が良好となり、得られる成形体の機械物性に優れる。

【0041】

本発明において、メチルメタクリレート系重合体(C)の質量平均分子量は、50万~1000万であることが好ましく、100万~800万であることがより好ましく、200万~500万であることがさらに好ましい。メチルメタクリレート系重合体(C)の質量平均分子量が50万以上であると、得られる成形体の外観が良好となる。また、メチルメタクリレート系重合体(C)の質量平均分子量が1000万以下であると、塩化ビニル樹脂(A)中でのメチルメタクリレート系重合体(C)の分散性が良好となりゲル化特性に優れる。尚、メチルメタクリレート系重合体(C)の質量平均分子量の測定方法は後述する。

30

【0042】

本発明において、メチルメタクリレート系重合体(C)は、同一の重合体を単独で用いてもよく、組成、分子量、粒子径等の異なる重合体を2種以上併用してもよい。

【0043】

本発明のメチルメタクリレート系重合体(C)の重合方法としては、上述したアルキルメタクリレート系重合体(B)と同様に公知の重合方法が挙げられ、これらの中でも、メチルメタクリレート系重合体(C)を粉体状又は顆粒状の形態で得られることから、乳化重合、懸濁重合が好ましい。

40

【0044】

乳化重合に用いる乳化剤としては、上述したアルキルメタクリレート系重合体(B)と同様なものが挙げられる。これらの中でも、スルホン酸系塩化合物、硫酸系塩化合物、磷酸エステル系塩化合物等のアニオン性乳化剤が好ましい。

【0045】

懸濁重合に用いる分散安定剤としては、上述したアルキルメタクリレート系重合体(B)

50

)と同様なものが挙げられる。これらの中でも、極少量で分散安定性を保持できることから、アニオン系高分子化合物が好ましい。

【0046】

本発明のメチルメタクリレート系重合体(C)の質量平均分子量の調整方法は、特に限定されるものではなく、上述したアルキルメタクリレート系重合体(B)と同様な方法が挙げられる。

【0047】

このようにして製造されたメチルメタクリレート系重合体(C)は、通常、粉体として回収される。メチルメタクリレート系重合体(C)の粉体化方法は、特に限定されるものではなく、上述したアルキルメタクリレート系重合体(B)と同様な方法が挙げられる。これらの粉体化方法の中でも、粉体の均一性の観点から、凝析法、スプレードライ法が好ましい。

10

【0048】

本発明のメチルメタクリレート系重合体(C)の配合量としては、塩化ビニル樹脂(A)100質量部に対して、0.01~20質量部であることが好ましく、0.1~10質量部であることがより好ましい。

メチルメタクリレート系重合体(C)の配合量が0.01質量部以上であると、得られる成形体の機械物性が優れる。また、メチルメタクリレート系重合体(C)の配合量が20質量部以下であると、塩化ビニル樹脂(A)の本来の特性を損なわない。

【0049】

本発明の塩化ビニル樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、その目的に応じて、慣用の安定剤、滑剤、充填剤、耐衝撃性改質剤等の各種添加剤を必要に応じて添加することができる。

20

【0050】

安定剤としては、例えば三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、ケイ酸鉛等の鉛系安定剤、カリウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、鉛等の金属と2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、ベヘニン酸等の脂肪酸から誘導される金属石けん系安定剤；アルキル基、エステル基、脂肪酸基、マレイン酸基、含硫化合物基等を有してなる有機スズ系安定剤；Ba-Zn系、Ca-Zn系、Ba-Ca-Sn系、Ca-Mg-Sn系、Ca-Zn-Sn系、Pb-Sn系、Pb-Ba-Ca系等の複合金属石けん系安定剤；バリウム、亜鉛等の金属基と2-エチルヘキサン酸、イソデカン酸、トリアルキル酢酸等の分岐脂肪酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸、ナフテン酸等の脂環族酸、石炭酸、安息香酸、サリチル酸、それらの置換誘導体等の芳香族酸といった有機酸の通常二種以上から誘導される金属塩系安定剤；これら安定剤を石油系炭化水素、アルコール、グリセリン誘導体等の有機溶剤に溶解し、さらに亜リン酸エステル、エポキシ化合物、発色防止剤、透明性改良剤、光安定剤、酸化防止剤、ブリードアウト防止剤、滑剤等の安定化助剤を配合してなる金属塩液状安定剤等といった金属系安定剤のほか、エポキシ樹脂、エポキシ化脂肪酸アルキルエステル等のエポキシ化合物、有機亜リン酸エステル等の非金属系安定剤が挙げられ、これらは1種又は2種以上組み合わせて用いられる。

30

40

【0051】

安定剤の添加量については特に制限されないが、塩化ビニル樹脂(A)100質量部に対して、1~15質量部が好ましく、さらに好ましくは1~8質量部である。1質量部以上とすることで、加工時の熱分解を抑制することができ、15質量部以下とすることで、成形体の機械物性の低下を防ぐことができる。

【0052】

滑剤としては、例えば流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、低分子量ポリエチレン等の純炭化水素系滑剤、ハロゲン化炭化水素系滑剤、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド、ビス脂肪酸アミド等の脂肪酸ア

50

ミド系滑剤、脂肪酸の低級アルコールエステル、グリセリド等の脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル（エステルワックス）等のエステル系滑剤のほか、金属石けん、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、脂肪酸とポリグリコール、ポリグリセロールの部分エステル等が挙げられ、これらは1種あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0053】

滑剤の添加量については特に制限されないが、塩化ビニル樹脂（A）100質量部に対して、0.01～15質量部が好ましく、0.1～5質量部がさらに好ましい。0.01質量部以上とすることで、樹脂組成物の成形機への付着を低減することができ、15質量部以下とすることで、加工性の低下を防ぐことができる。

10

【0054】

充填剤としては、金属粉、酸化物、水酸化物、珪酸又は珪酸塩、炭酸塩、炭化珪素、植物性繊維、動物性繊維、合成繊維などが挙げられ、これらの具体的な代表例としては、アルミニウム粉、銅粉、鉄粉、アルミナ、天然木材、紙、炭酸カルシウム、タルク、硝子繊維、炭酸マグネシウム、マイカ、カオリン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、シリカ、クレー、ゼオライト、アセテート粉、絹粉、アラミド繊維、アゾジカルボンアミド、グラファイト、及び再生充填剤材料などが挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

20

【0055】

また、難燃性向上目的に充填剤を添加する場合、例えば金属水酸化物、臭素系化合物、トリアジン環含有化合物、亜鉛化合物、リン系化合物、ハロゲン系化合物、シリコン系化合物、イントメッセント系化合物、酸化アンチモン等が使用できる。これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0056】

充填剤の添加量については特に制限されないが、塩化ビニル樹脂（A）100質量部に対して、1～100質量部が好ましく、2～80質量部がさらに好ましく。1質量部以上とすることで、成形体に剛性を付与することができ、100質量部以下とすることで、成形体外観の平滑性低下を防ぐことができる。

30

【0057】

さらに、耐衝撃性改質剤を配合する場合には、例えば塩素化ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、メタクリル酸メチル-スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体等のアクリル系コアシェル型ゴム、シリコーン-アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、シリコーン-アクリル酸エステル-アクリロニトリル-スチレン共重合体等のシリコーン系コアシェル型ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）等が挙げられる。EPDMのジエンとしては、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、プロペニルノルボルネン等が使用できる。これらの耐衝撃性改質剤は1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

40

【0058】

耐衝撃性改質剤の添加量については特に制限されないが、塩化ビニル樹脂（A）100質量部に対して、1～20質量部が好ましく、1～15質量部がさらに好ましい。1質量部以上とすることで、成形体の衝撃強度を向上することができ、20質量部以下とすることで、成形外観の低下を防ぐことができる。

【0059】

その他、離型剤、流動性改良剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、防曇剤、抗菌剤、

50

可塑剤、発泡剤等も、本発明の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じて任意に配合することができる。

【0060】

本発明の塩化ビニル樹脂組成物を得る方法は特に制限されるものではなく、一般公知の方法を用いることができ、例えば所定量の塩化ビニル樹脂(A)とアルキルメタクリレート系重合体(B)及びメチルメタクリレート系重合体(C)をヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー、V型ミキサー、リボンブレンダー等で混合することで得られる。

【0061】

本発明の塩化ビニル樹脂成形体は、本発明の塩化ビニル樹脂組成物を成形して得られる。成形方法としては、通常の公知の成形方法、例えば、押出し成形、射出成形、真空成形、ブロー成形、ロール成形、プレス成形などが挙げられる。これらの中では、押出し成形、射出成形が好ましい。

10

【0062】

本発明の塩化ビニル樹脂成形体は、本発明の塩化ビニル樹脂組成物を成形したものであるため、機械物性及び成形体の外観に優れる。

本発明の塩化ビニル樹脂成形体は、窓枠等の建材、パイプ、雨樋、異型成形品、自動車材料、玩具、文房具等の雑貨、OA機器、家電機器等の広い分野に用いることができる。

【実施例】

【0063】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」及び「%」は、「質量部」及び「質量%」を示す。

20

【0064】

(1) 質量平均分子量

アルキルメタクリレート系重合体(B)及びメチルメタクリレート系重合体(C)のテトラヒドロフラン可溶分を試料として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて分子量の測定に供した。

GPCの測定条件は下記の通りであり、標準ポリスチレンによる検量線から質量平均分子量を求めた。

装置：東ソー(株)製「HLC8220」、

カラム：東ソー(株)製「TSKgel Super Multipore HZ-H」(内径4.6mm×長さ15cm×2本、排除限界 4×10^7 (推定))、

30

溶離液：THF、

溶離液流量：0.35ml/分、

測定温度：40、

試料注入量：10 μ l(試料濃度0.1%)。

【0065】

(2) ゲル化特性

塩化ビニル樹脂組成物を、ブラベンダープラスチックコーダー(ブラベンダー社製)に充填し、ゲル化特性評価を行った。

ゲル化時間は、予熱後の混練開始からトルクが30N・mを超えるまでに要する時間とした。このゲル化時間が早いほど、ゲル化特性に優れると言える。

40

【0066】

(3) 機械物性(シャルピー衝撃強度)

塩化ビニル樹脂組成物を溶融押出して得られた成形体について、JISK7111に基づき、ノッチ付きシャルピー衝撃強度試験を行い、23での衝撃強度を測定した。値が大きいほど機械物性が良好となる。

【0067】

(4) 表面外観(光沢度)

塩化ビニル樹脂組成物を溶融押出して得られた成形体について、光沢度計(KONICA MINOLTA社製GM-60)を用い、60度反射光沢度を測定した。値が大きい

50

ほど表面外観が良好となる。

【0068】

[製造例1] アルキルメタクリレート系重合体(B1)の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコ(容量5リットル)に、イオン交換水300部(3000グラム)、i-ブチルメタクリレート98部、n-ブチルアクリレート2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.1部を投入し、このセパラブルフラスコに窒素気流を通じることにより、フラスコ内雰囲気窒素置換を行なった。次いで、内温を60℃まで昇温させ、過硫酸カリウム0.15部、脱イオン水5部を加えた。その後、加熱攪拌を2時間継続して重合を終了し、アルキルメタクリレート系重合体(B1)のラテックスを得た。

10

得られたラテックスを冷却後、入口温度150℃及び出口温度65℃の条件で噴霧乾燥を行い、アルキルメタクリレート系重合体(B1)の粉体を得た。このアルキルメタクリレート系重合体(B1)の質量平均分子量は300万であった。

【0069】

[製造例2] メチルメタクリレート系重合体(C1)の製造

i-ブチルメタクリレート98部、n-ブチルアクリレート2部を、メチルメタクリレート80部、n-ブチルアクリレート20部に変更し、さらに連鎖移動剤として、n-オクチルメルカプタン0.05部を加えたこと以外は、製造例1と同様にして、メチルメタクリレート系重合体(C1)のラテックスを得た。

20

得られたラテックスを冷却後、入口温度150℃及び出口温度65℃の条件で噴霧乾燥を行い、メチルメタクリレート系重合体(C1)の粉体を得た。このメチルメタクリレート系重合体(C1)の質量平均分子量は250万であった。

【0070】

[実施例1]

塩化ビニル樹脂(A)として塩化ビニル樹脂(TK-800、信越化学工業社製、平均重合度800)100部、アルキルメタクリレート系重合体(B)としてアルキルメタクリレート系重合体(B1)0.5部、メチルメタクリレート系重合体(C)としてメチルメタクリレート系重合体(C1)0.5部、安定剤としてCa-Zn複合安定剤(サンエース社製)3部、滑剤としてグリセリン脂肪酸エステル(Loxiol GH-4、エメリーオレオ社製)0.5部、高分子複合エステル(Loxiol G70S、エメリーオレオ社製)0.3部、高分子複合エステル(Loxiol VP N963、エメリーオレオ社製)0.2部、ポリエチレンワックス(Loxiol VP N233、エメリーオレオ社製)0.2部、衝撃強度改質剤としてアクリル系衝撃強度改質(メタブレンW-450A、三菱レイヨン社製)5.0部、充填剤として炭酸カルシウム(白艶華CCR、白石カルシウム社製)6部、酸化チタン(R830、石原産業社製)3部をヘンシェルミキサーに供給して均一に混合し、塩化ビニル樹脂組成物を得た。

30

得られた塩化ビニル樹脂組成物を、ブラベンダープラスチックコーダー(ブラベンダー社製、165、予熱:2分、スクリュウ回転数:30rpm、充填量:51g)に充填し、ゲル化特性評価を行った。結果を表1に示す。

また、得られた塩化ビニル樹脂組成物を30mm単軸押出機(GMエンジニアリング社製、65-165-185-195-195-195-195(C1-C2-C3-C4-C5-A-D)、スクリュウ回転数:25rpm)にて溶融押出を行い、幅10mm、厚み4mmの角棒状の塩化ビニル樹脂成形体を得た。得られた成形体を長さ8cmに切断し、深さ2mmのV型ノッチをつけた試験片を作製し、衝撃強度試験に供した。結果を表1に示す。

40

さらに、得られた塩化ビニル樹脂組成物を30mm単軸押出機(同上)にて溶融押出を行い、幅70mm、厚み1mmの板状の塩化ビニル樹脂成形体を得た。得られた成形体にて表面外観(光沢度)を評価した。結果を表1に示す。

【0071】

[実施例2、比較例1~4]

50

アルキルメタクリレート系重合体（B）及びメチルメタクリレート系重合体（C）の添加量を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル樹脂組成物を調製し、ゲル化特性、機械物性及び表面外観の評価を行った。結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
アルキルメタクリレート系重合体(B)	B1[部]	0.5	0.25	0.5	1.0	-	-
メチルメタクリレート系重合体(C)	C1[部]	0.5	0.75	-	-	0.5	1.0
ゲル化特性	ゲル化時間 [sec]	150	210	230	130	320	290
機械特性	シャルピー衝撃強度 [kJ/m ²]	71	70	16	32	35	48
表面外観	光沢度 [%]	25	24	13	21	12	20

10

【0073】

表1から明らかなように、本発明の塩化ビニル樹脂組成物を用いた実施例1、2は、ゲル化特性に優れ、得られた成形体の機械物性及び表面外観に優れた。一方、本発明のメチルメタクリレート系重合体（C）を含まない比較例1、2においては、ゲル化特性は優れるものの、機械物性及び表面外観が低位であった。さらに、本発明のアルキルメタクリレート系重合体（B）を含まない比較例3、4においては、ゲル化特性が劣った。

20