

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7526204号
(P7526204)

(45)発行日 令和6年7月31日(2024.7.31)

(24)登録日 令和6年7月23日(2024.7.23)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	27/06 (2006.01)	C 0 8 L	27/06
C 0 8 F	297/00 (2006.01)	C 0 8 F	297/00
C 0 8 L	33/08 (2006.01)	C 0 8 L	33/08
C 0 8 L	33/10 (2006.01)	C 0 8 L	33/10
C 0 8 L	53/00 (2006.01)	C 0 8 L	53/00
請求項の数 4 (全21頁)			
(21)出願番号	特願2021-567424(P2021-567424)	(73)特許権者	000001085
(86)(22)出願日	令和2年12月21日(2020.12.21)		株式会社クラレ
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/047595		岡山県倉敷市酒津1 6 2 1 番地
(87)国際公開番号	WO2021/132119	(74)代理人	110001070
(87)国際公開日	令和3年7月1日(2021.7.1)		弁理士法人エスエス国際特許事務所
審査請求日	令和5年4月27日(2023.4.27)	(72)発明者	川原 萌
(31)優先権主張番号	特願2019-236786(P2019-236786)		茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株式
(32)優先日	令和1年12月26日(2019.12.26)		会社クラレ内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	赤井 真
			茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株式
			会社クラレ内
		(72)発明者	小野 友裕
			茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株式
			会社クラレ内
		審査官	大塚 龍平
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物及び成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩化ビニル系樹脂（A）、
アクリル酸エステル単位からなる重合体ブロック（b1）とメタクリル酸エステル単位からなる重合体ブロック（b2）とを有するアクリル系ブロック共重合体（B）、及びゲル化促進剤（C）を含有する塩化ビニル系樹脂組成物であり、
アクリル系ブロック共重合体（B）の重量平均分子量が100,000～250,000の範囲であり、
前記重合体ブロック（b2）のアクリル系ブロック共重合体（B）中における含有量が10～25質量%の範囲であり、
塩化ビニル系樹脂（A）100質量部に対して、アクリル系ブロック共重合体（B）を20～150質量部、ゲル化促進剤（C）を4～18質量部含有する塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】

アクリル系ブロック共重合体（B）が、重合体ブロック（b1）の両端に重合体ブロック（b2）が結合したトリブロック共重合体である請求項1に記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項3】

アクリル系ブロック共重合体（B）の分子量分布が1.0～1.4の範囲である請求項1又は2に記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は塩化ビニル系樹脂組成物及び該組成物からなる成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル系樹脂組成物、特に J I S K 6 2 5 3 - 3 : 2 0 1 2 に準拠して測定したタイプ A デュロメータ硬さが 5 0 ~ 1 0 0 程度のいわゆる軟質塩化ビニル系樹脂組成物は、優れた加工性、機械特性を有するため、被覆材、フィルム、シートなどの成形品として、建築用資材、自動車用材料、電気・電子材料などの幅広い用途に用いられている。この軟質塩化ビニル系樹脂組成物には、柔軟性、成形性を考慮して、通常、可塑剤が多く含まれる傾向にある。

10

【0003】

しかし、軟質塩化ビニル系樹脂組成物に含まれるこの可塑剤は、移行の問題、フォギング（可塑剤由来の曇り）の問題が生じる場合がある。また、可塑剤の特性などにも由来して、耐熱老化性が問題となる場合もあった。

【0004】

塩化ビニル系樹脂組成物に柔軟性を付与し得る材料として、塩化ビニル系樹脂に対して、親和性が比較的高い、軟質材料、例えばアクリル系ブロック共重合体などのアクリル系軟質高分子材料を使用することが考えられる。例えば、可撓管に用いる樹脂組成物として、コゲ、メヤニの低減、押出成形性を改良することを目的とし、ポリ塩化ビニル、特定の可塑剤、及び滑剤として特定のアクリル系高分子樹脂を、特定の配合割合で含む樹脂組成物の検討が行われている（例えば特許文献 1 参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2 0 1 5 - 1 6 6 6 0 8 号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献 1 に示される組成物では主として、硬質塩化ビニル系樹脂組成物の接触摩擦の改良のために、アクリル系高分子樹脂が使用されており、軟質塩化ビニル系樹脂組成物において、柔軟性を付与し得る材料として検討されているわけではない。

【0007】

塩化ビニル系樹脂に柔軟性に優れるアクリル系ブロック共重合体を添加して、軟質塩化ビニル系樹脂組成物として使用しようとする場合、塩化ビニル系樹脂に対して、比較的多めのアクリル系ブロック共重合体を添加する必要がある。一般に塩化ビニル系樹脂組成物は熔融混練により作製される。しかし、塩化ビニル系樹脂とアクリル系ブロック共重合体の熔融挙動（例えば、熔融粘度の温度依存性）は比較的大きく異なるため、これら二者を単純に熔融混練しようとしても、均一な混練が難しく、安定した特性を有するアクリル系ブロック共重合体を含む軟質塩化ビニル系樹脂組成物を作製することは困難であった。

40

【0008】

本発明は、熔融混練等によりアクリル系ブロック共重合体を含む塩化ビニル系樹脂組成物を作製する際の混練性に優れ、従来から塩化ビニル系樹脂組成物、特に軟質塩化ビニル系樹脂組成物が有する、優れた柔軟性、耐曲げ白化性、低温特性を損なうことなく、耐熱老化性、耐移行性、耐フォギング性、電気特性、印刷性が改良された、塩化ビニル系樹脂組成物、該塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形品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】

50

【0009】

本発明によれば、上記の目的は、

- [1] 塩化ビニル系樹脂 (A)、アクリル酸エステル単位からなる重合体ブロック (b1) とメタクリル酸エステル単位からなる重合体ブロック (b2) とを有するアクリル系ブロック共重合体 (B)、及びゲル化促進剤 (C) を含有する塩化ビニル系樹脂組成物であり、アクリル系ブロック共重合体 (B) の重量平均分子量が100,000～250,000の範囲であり、前記重合体ブロック (b2) のアクリル系ブロック共重合体 (B) 中における含有量が10～25質量%の範囲であり、塩化ビニル系樹脂 (A) 100質量部に対して、アクリル系ブロック共重合体 (B) を20～150質量部、ゲル化促進剤 (C) を4～18質量部含有する塩化ビニル系樹脂組成物；
- [2] アクリル系ブロック共重合体 (B) が、重合体ブロック (b1) の両端に重合体ブロック (b2) が結合したトリブロック共重合体である [1] の塩化ビニル系樹脂組成物；
- [3] アクリル系ブロック共重合体 (B) の分子量分布が1.0～1.4の範囲である [1] 又は [2] の塩化ビニル系樹脂組成物；
- [4] [1] ～ [3] のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形品；
- に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、アクリル系ブロック共重合体を含む塩化ビニル系樹脂組成物を作製する際の混練性に優れ、従来から塩化ビニル系樹脂組成物が有する、優れた柔軟性、耐曲げ白化性、低温特性を損なうことなく、耐熱老化性、耐移行性、耐フォギング性、電気特性、印刷性が改良された、塩化ビニル系樹脂組成物、および該塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形品を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸エステル」は「メタクリル酸エステル」と「アクリル酸エステル」との総称であり、また「(メタ)アクリル」は「メタクリル」と「アクリル」との総称である。

【0012】

<塩化ビニル系樹脂 (A)>

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の構成成分である塩化ビニル系樹脂 (A) は、塩化ビニル単位を主体とする樹脂であり、塩化ビニルを含む単量体を重合することにより得られる。上記塩化ビニル系樹脂 (A) は塩化ビニル単位を、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、含む樹脂である。このような上記塩化ビニル系樹脂 (A) としては、塩化ビニル単独重合体 (ポリ塩化ビニル)、及び塩化ビニル共重合体が挙げられる。

【0013】

塩化ビニル共重合体を構成する単位となる塩化ビニル単位以外の他の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等の α -オレフィン；酢酸ビニル、アルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリル酸エステル；メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイミド類、塩化ビニリデン、スチレンなどが挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。塩化ビニル共重合体に含まれるこれら他の単量体単位の含有量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

【0014】

上記塩化ビニル系樹脂 (A) の重合度は、その用途等に応じて適宜設定すればよいが、通常100～1万の範囲であり、成形性等の観点からは、400～5000の範囲が好ましく、より好ましくは800～2000、さらに好ましくは1000～1300である。これら塩化ビニル系樹脂は、単独又は2種以上を組み合わせる用いてもよい。

【0015】

上記塩化ビニル系樹脂には、塩化ビニル単独重合体、塩化ビニル共重合体、これらの混合物のほか、これらと他の樹脂との混合物も含まれる。該他の樹脂としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン共重合樹脂、ポリウレタン樹脂、塩素化ポリウレタン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂などが挙げられる。塩化ビニル系樹脂中のこれらの樹脂の含有量は好ましくは10質量%以下である。

【0016】

＜アクリル系ブロック共重合体（B）＞

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の構成成分であるアクリル系ブロック共重合体（B）は、アクリル酸エステル単位からなる重合体ブロック（b1）とメタクリル酸エステル単位からなる重合体ブロック（b2）を有する。

10

【0017】

（重合体ブロック（b1））

上記重合体ブロック（b1）は、アクリル酸エステル単位を含む。重合体ブロック（b1）にアクリル酸エステル単位が含まれることにより、後述する重合体ブロック（b2）と重合体ブロック（b1）との相分離がより明瞭となる傾向にあり、重合体ブロック（b1）由来の柔軟性、密着性に優れる。アクリル酸エステル単位としては、一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$ （1）（式（1）中、 R^1 は炭素数1～3の有機基を表す）で示されるアクリル酸エステル（b1-1）単位、一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2$ （2）（式（2）中、 R^2 は炭素数4～6の有機基を表す）で示されるアクリル酸エステル（b1-2）単位、一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^3$ （3）（式（3）中、 R^3 は炭素数7～12の有機基を表す）で示されるアクリル酸エステル（b1-3）単位、及びアクリル酸エステル（b1-1）、（b1-2）及び（b1-3）以外のアクリル酸エステル（b1-4）単位に大別される。

20

【0018】

アクリル酸エステル（b1-2）としては、例えば、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸sec-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル等の、官能基を有さないアクリル酸エステル；アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル等の、官能基を有するアクリル酸エステル等が挙げられる。

30

【0019】

重合体ブロック（b1）にアクリル酸エステル（b1-2）単位が含まれた場合、柔軟性に優れる塩化ビニル系樹脂組成物が得られる傾向にある。

これらの中でも、得られる塩化ビニル系樹脂組成物の柔軟性、耐寒性、低温特性を向上させる観点から、官能基を有さないアクリル酸エステルが好ましく、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ヘキシルがより好ましい。また、塩化ビニル系樹脂との相容性を高める観点から、アクリル酸n-ブチルがさらに好ましい。これらアクリル酸エステル（b1-2）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0020】

アクリル酸エステル（b1-3）としては、例えば、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェノキシエチル等が挙げられる。重合体ブロック（b1）にアクリル酸エステル（b1-3）単位が含まれた場合、塩化ビニル系樹脂組成物に含まれる極性の低い成分（例えば、極性の低い可塑剤）との相容性が向上する傾向にある。

【0021】

これらの中でも、得られる塩化ビニル系樹脂組成物の柔軟性、耐寒性、低温特性を向上させる観点から、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸

50

イソオクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェノキシエチル等のアクリル酸エステルが好ましい。また、得られる塩化ビニル系樹脂組成物の低温（ $-40 \sim 10^{\circ}\text{C}$ ）での柔軟性が優れ、他材料への密着性が優れる点から、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソオクチルがより好ましい。さらに、アクリル酸2-エチルヘキシルの場合は、重合体ブロック（b1）と重合体ブロック（b2）との相分離がより明瞭となるため、塩化ビニル系樹脂組成物としたときに特に高い凝集力を発現する点で特に好ましい。これらアクリル酸エステル（b1-3）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0022】

アクリル酸エステル（b1-1）としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル等の、官能基を有さないアクリル酸エステル；アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-アミノエチル、アクリル酸グリシジル等の、官能基を有するアクリル酸エステル等が挙げられる。

【0023】

重合体ブロック（b1）にアクリル酸エステル（b1-1）単位が含まれた場合、塩化ビニル系樹脂組成物に含まれる極性の高い成分（例えば、可塑剤）との相容性が向上する傾向にある。また、塩化ビニル系樹脂組成物に可塑剤等が含まれている場合であっても、得られる塩化ビニル系樹脂組成物から可塑剤が移行する量が少なくなる傾向にある。さらに、重合体ブロック（b1）にアクリル酸エステル（b1-1）単位が含まれることにより、耐衝撃性を保持したまま、塩化ビニル系樹脂との相容性が高くなるため、透明性も発現しやすい。これらの中でも、得られる塩化ビニル系樹脂組成物の耐衝撃性及び透明性を高める観点から、官能基を有さないアクリル酸エステルが好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルがより好ましく、アクリル酸メチルがさらに好ましい。また、低温特性を保持したまま、低タック感、柔軟性を向上させる観点から、アクリル酸エチル、アクリル酸メチルが好ましく、アクリル酸メチルがより好ましい。これらアクリル酸エステル（b1-1）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】

アクリル酸エステル（b1-4）としては、例えば、アクリル酸ペンタデシル、アクリル酸ステアシルなどが挙げられる。これらアクリル酸エステル（b1-4）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0025】

重合体ブロック（b1）が含有するアクリル酸エステル単位は、アクリル酸エステル1種のみから得られたものであってもよく、アクリル酸エステル2種以上から得られたものであってもよい。前記アクリル酸エステルとしては、得られる塩化ビニル系樹脂組成物が成形時等の流動性、可塑性に優れるだけでなく、コゲ、メヤニ等の発生がより低減され、表面性により優れること、また塩化ビニル系樹脂（A）との相容性が優れることなどから、アクリル酸エステル（b1-1）、アクリル酸エステル（b1-2）、アクリル酸エステル（b1-3）が好ましく、アクリル酸エステル（b1-1）、アクリル酸エステル（b1-2）がより好ましい。

【0026】

重合体ブロック（b1）にはアクリル酸エステル（b1-2）単位が含まれていることが好ましい一態様である。得られる塩化ビニル系樹脂組成物の柔軟性をより向上させる観点から、重合体ブロック（b1）中に含まれるアクリル酸エステル（b1-2）単位の割合は、重合体ブロック（b1）中、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上がよりさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。

【0027】

重合体ブロック（b1）にはアクリル酸エステル（b1-2）単位及びアクリル酸エステル（b1-3）単位が含まれていることが好ましい一態様である。その場合、重合体ブ

10

20

30

40

50

ロック (b 1) 中のアクリル酸エステル (b 1-2) 単位及びアクリル酸エステル (b 1-3) 単位の質量比 (b 1-2) / (b 1-3) は、得られる塩化ビニル系樹脂組成物の低温での柔軟性、他材料への密着性などから、80 / 20 ~ 20 / 80 であることが好ましく、70 / 30 ~ 30 / 70 であることがより好ましく、60 / 40 ~ 40 / 60 であることがさらに好ましい。なお、重合体ブロック (b 1) 中の各アクリル酸エステル単位の含有量は、¹H-NMR 測定等により求めることができる。重合体ブロック (b 1) がアクリル酸エステル (b 1-2) 単位及びアクリル酸エステル (b 1-3) 単位からなるものである場合、そのアクリル酸エステルの好ましい組み合わせとしては、アクリル酸 n-ブチル / アクリル酸 2-エチルヘキシルが挙げられる。

【0028】

重合体ブロック (b 1) にはアクリル酸エステル (b 1-2) 単位及び / 又はアクリル酸エステル (b 1-3) 単位並びにアクリル酸エステル (b 1-1) 単位が含まれていることが他の好ましい一態様である。アクリル酸エステル (b 1-2) 単位及び / 又はアクリル酸エステル (b 1-3) 単位並びにアクリル酸エステル (b 1-1) 単位を、重合体ブロック (b 1) のアクリル酸エステル単位として含有することにより、柔軟性、耐寒性、低温特性、塩化ビニル系樹脂との相容性に優れる塩化ビニル系樹脂組成物が得られる傾向にある。重合体ブロック (b 1) がアクリル酸エステル (b 1-1) 単位並びにアクリル酸エステル (b 1-2) 単位及び / 又はアクリル酸エステル (b 1-3) 単位からなるものである場合、そのアクリル酸エステルの組み合わせとしては、例えば、アクリル酸メチル / アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸メチル / アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル / アクリル酸 n-ブチル / アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸エチル / アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸エチル / アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸エチル / アクリル酸 n-ブチル / アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 n-プロピル / アクリル酸 n-ヘキシル、アクリル酸イソプロピル / アクリル酸 n-ブチル等が挙げられる。

【0029】

重合体ブロック (b 1) 中のアクリル酸エステル (b 1-2) 及び / 又はアクリル酸エステル (b 1-3) 単位とアクリル酸エステル (b 1-1) 単位の質量比 { (b 1-2) + (b 1-3) } / (b 1-1) は、得られる塩化ビニル系樹脂組成物の柔軟性、耐曲げ白化性などから、90 / 10 ~ 10 / 90 であることが好ましく、86 / 14 ~ 15 / 85 であることがより好ましく、82 / 18 ~ 20 / 80 であることがさらに好ましい。また、得られる塩化ビニル系樹脂組成物の柔軟性と透明性などから、上記質量比 { (b 1-2) + (b 1-3) } / (b 1-1) は、70 / 30 ~ 15 / 85 であることが好ましく、65 / 35 ~ 22 / 78 であることがより好ましく、60 / 40 ~ 25 / 75 であることがさらに好ましい。なお、重合体ブロック (b 1) 中の各アクリル酸エステル単位の含有量は、¹H-NMR 測定等により求めることができる。

【0030】

上記重合体ブロック (b 1) は、重合体ブロック (b 1) を構成するアクリル酸エステルが複数の場合は、アクリル酸エステルのランダム共重合体からなるものでもよいし、ブロック共重合体やグラフト共重合体からなるものでもよいし、さらにテーパー状ブロック共重合体 (グラジエント共重合体) からなるものでもよいが、通常はランダム共重合体からなるものが望ましい。

【0031】

重合体ブロック (b 1) 中に含まれるアクリル酸エステル単位の割合は、重合体ブロック (b 1) 中、60 質量% 以上が好ましく、80 質量% 以上がより好ましく、90 質量% 以上がさらに好ましい。また、重合体ブロック (b 1) はアクリル酸エステル単位 100 質量% で構成されるもの、すなわちアクリル酸エステル単位のみからなるもの、であってよい。

【0032】

重合体ブロック (b 1) には、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じてアクリ

ル酸エステル単位以外の他の単量体単位が含まれていてもよい。かかる他の単量体としては、例えば、メタクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基を有するビニル系単量体；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の官能基を有するビニル系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン系単量体；エチレン、プロピレン、イソブテン、オクテン等のオレフィン系単量体； ϵ -カプロラクトン、バレロラクトン等のラクトン系単量体等が挙げられる。これら他の単量体から構成される単量体単位は、重合体ブロック（b 1）の全単量体単位に対し、通常少量であり、重合体ブロック（b 1）中に含まれる他の単量体単位の割合は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

10

【0033】

上記重合体ブロック（b 1）のガラス転移温度は、 $-80\sim 55^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $-70\sim 50^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $-60\sim 45^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましく、 $-50\sim 25^{\circ}\text{C}$ であることが最も好ましい。ガラス転移温度がこの範囲にあると、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物及びそれからなる成形品の柔軟性に優れる傾向にある。なお、本発明におけるガラス転移温度は、DSC測定で得られた曲線の外挿開始温度である。

【0034】

ブロック共重合体（B）に、重合体ブロック（b 1）が2つ以上含まれる場合には、それら重合体ブロック（b 1）の構造は、同一であっても異なってもよい。

20

【0035】

（重合体ブロック（b 2））

上記重合体ブロック（b 2）の構成単位となるメタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸 n -ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸 n -オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸イソボルニル等のメタクリル酸アルキル；メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アルキル以外の、官能基を有さないメタクリル酸エステル；メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシエチル等のメタクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-アミノエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル等の官能基を有するメタクリル酸エステル；などが挙げられる。

30

【0036】

これらの中でも、メタクリル酸アルキルが好ましく、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピルがより好ましく、経済的に入手容易な点、得られる重合体ブロック（b 2）が耐久性と耐候性に優れる点などから、メタクリル酸メチルがさらに好ましい。

【0037】

上記重合体ブロック（b 2）のメタクリル酸エステル単位は、メタクリル酸エステル1種のみから得られたものであってもよく、メタクリル酸エステル2種以上から得られたものであってもよい。重合体ブロック（b 2）中に含まれるメタクリル酸エステル単位の割合は、重合体ブロック（b 2）中、60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。また、重合体ブロック（b 2）はメタクリル酸エステル単位100質量%で構成されるもの、すなわちメタクリル酸エステル単位のみからなるもの、であってもよい。

40

【0038】

上記重合体ブロック（b 2）には、本発明の効果を損なわない範囲で、メタクリル酸エステル単位以外の他の単量体単位が含まれていてもよい。他の単量体としては、例えば、

50

アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基を有するビニル系単量体；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の、官能基を有するビニル系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン系単量体；エチレン、プロピレン、イソブテン、オクテン等のオレフィン系単量体； ϵ -カプロラクトン、バレロラクトン等のラクトン系単量体等が挙げられる。これら他の単量体から構成される単量体単位は、重合体ブロック（b2）の全単量体単位に対し、通常少量であり、重合体ブロック（b2）中に含まれる他の単量体単位の割合は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

10

【0039】

上記重合体ブロック（b2）のガラス転移温度は、50～150℃であることが好ましく、60～140℃であることがより好ましく、70～130℃であることがさらに好ましい。重合体ブロック（b2）のガラス転移温度が上記範囲内であると、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物及びそれからなる成形品の耐熱性（高温での力学物性保持）が優れる傾向にある。

【0040】

上記アクリル系ブロック共重合体（B）には、重合体ブロック（b2）が2つ以上含まれてもよいが、その場合、それら重合体ブロック（b2）を構成するメタクリル酸エステル単位及び他の単量体は、同一であっても異なってもよい。

20

【0041】

重合体ブロック（b2）の重量平均分子量は、特に限定されないが、1,000～50,000の範囲にあることが好ましく、4,000～30,000の範囲にあることがより好ましい。重合体ブロック（b2）の重量平均分子量が1,000より小さい場合には、得られるアクリル系ブロック共重合体（B）の凝集力が不足する場合がある。また、重合体ブロック（b2）の重量平均分子量が50,000より大きい場合には、得られるアクリル系ブロック共重合体（B）の溶融粘度が高くなり、上記塩化ビニル系樹脂（A）との溶融混練性が悪化し、生産性、加工性に劣る場合がある。なお、本明細書において重量平均分子量（Mw）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定された標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

30

【0042】

また、アクリル系ブロック共重合体（B）中の重合体ブロック（b1）と重合体ブロック（b2）とのガラス転移温度の差は、50℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましい。

【0043】

上記アクリル系ブロック共重合体（B）は、重合体ブロック（b1）を「b1」；重合体ブロック（b2）を「b2」；としたときに、一般式：

$$(b2-b1)_n$$

$$(b2-b1)_n-b2$$

$$(b2-b1)_n-Z$$

40

（式中、 n は1～30の整数、 Z はカップリング部位（カップリング剤がポリマー末端と反応して化学結合を形成した後のカップリング部位）を表す）で表されるものであることが好ましい。また、上記 n の値は、1～15であることが好ましく、1～8であることがより好ましく、1～4であることがさらに好ましい。

【0044】

上記構造の中でも、 $(b2-b1)_n$ 、 $(b2-b1)_n-b2$ で表される直鎖状のブロック共重合体がより好ましく、 $b2-b1$ で表されるジブロック共重合体、及び重合体ブロック（b1）の両端に重合体ブロック（b2）が結合した $b2-b1-b2$ で表されるトリブロック共重合体がさらに好ましく、 $b2-b1-b2$ で表されるトリブロック共重合体が特に好ましい。これらは1種単独で使用してもよいし、2種類以上組み合わせて

50

使用してもよい。

【0045】

上記アクリル系ブロック共重合体（B）における重合体ブロック（b2）の含有量は10～25質量%である。なお、アクリル系ブロック共重合体（B）に重合体ブロック（b2）が2つ以上含まれている場合には、重合体ブロック（b2）合計含有量が、上記重合体ブロック（b2）の含有量を意味する。

重合体ブロック（b2）の含有量が10質量%未満であると、アクリル系ブロック共重合体（B）の流動性が高く液状となりやすい傾向にある。重合体ブロック（b2）の含有量が25質量%を超えると、得られる塩化ビニル系樹脂組成物の柔軟性が損なわれる傾向にある。

10

アクリル系ブロック共重合体（B）における重合体ブロック（b2）の含有量は、得られる塩化ビニル系樹脂組成物の柔軟性と透明性のバランスの観点からは、10.1～23質量%であることが好ましく、10.2～21質量%であることがより好ましい。

【0046】

アクリル系ブロック共重合体（B）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定により求めたポリスチレン換算の重量平均分子量は、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の耐衝撃性及び透明性のバランスの観点から、100,000～250,000であり、105,000～240,000であることが好ましく、110,000～230,000であることがより好ましく、112,500～220,000であることがさらに好ましい。アクリル系ブロック共重合体（B）の重量平均分子量が100,000未満であると、熔融粘度が低下して、上記塩化ビニル系樹脂（A）との熔融混練性が悪化する傾向にあり、得られる成形品の力学強度が劣る傾向となる。一方、アクリル系ブロック共重合体（B）の重量平均分子量が250,000を超えると、熔融粘度が高くなりすぎ生産性、加工性に劣る場合がある。

20

【0047】

上記アクリル系ブロック共重合体（B）の分子量分布（ M_w/M_n ）は、1.0～1.4であることが好ましく、1.0～1.3であることがより好ましい。分子量分布が上記範囲であると、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を熔融成形する際の成形加工性を安定化できる。なお、本明細書において数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定された標準ポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量を意味する。

30

【0048】

アクリル系ブロック共重合体（B）の製造方法は特に制限されず、これらアクリル系ブロック共重合体は、公知の方法に準じた製造方法により製造できる。一般に、分子量分布の狭いブロック共重合体を得る方法としては、構成単位であるモノマーをリビング重合する方法が採用される。このようなリビング重合の手法としては、例えば、有機希土類金属錯体を重合開始剤としてリビング重合する方法（例えば、特開平11-335432号公報を参照）、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩等の鉱酸塩の存在下でリビングアニオン重合する方法（例えば、特公平7-25859号公報参照）、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし有機アルミニウム化合物の存在下でリビングアニオン重合する方法（例えば、特開平6-93060号公報を参照）、原子移動ラジカル重合方法（ATRP）（例えば、Macromol. Chem. Phys., 2000, 201, p1108～1114参照）等が挙げられる。

40

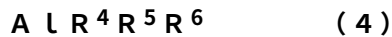
【0049】

これらの中でも、アクリル系ブロック共重合体（B）が狭い分子量分布且つ高純度で得られること、すなわち本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の耐移行性、耐フォギング性を低下させる要因となるオリゴマーや、流動性を低下させる要因となる高分子量体の副生を抑制できることから、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、有機アルミニウム化合物の存在下で、リビングアニオン重合する方法が好ましい。

【0050】

50

上記有機アルミニウム化合物の存在下でのリビングアニオン重合方法としては、例えば、有機リチウム化合物、及び下記一般式（４）



（式（４）中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基又は N ， N －二置換アミノ基を表すか、或いは R^4 が上記いずれかの基であり、 R^5 及び R^6 が一緒になって置換基を有していてもよいアリーレンジオキシ基を形成している。）で表される有機アルミニウム化合物の存在下に、必要に応じて、反応系内に、ジメチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、１，２－クラウン－４等のエーテル化合物；トリエチルアミン、 N ， N ， N' ， N' －テトラメチルエチレンジアミン、 N ， N ， N' ， N'' ， N'' －ペンタメチルジエチレントリアミン、１，１，４，７，１０，１０－ヘキサメチルトリエチレントトラミン、ピリジン、２，２'－ジピリジル等の含窒素化合物をさらに添加して、（メタ）アクリル酸エステルを重合させる方法が採用できる。

【００５１】

上記有機リチウム化合物としては、例えば、 n －ブチルリチウム、 sec －ブチルリチウム、テトラメチレンジリチウム等のアルキルリチウム又はアルキルジリチウム；フェニルリチウム、キシリルリチウム等のアリールリチウム又はアリールジリチウム；ベンジルリチウム、ジイソプロピルベンゼンとブチルリチウムの反応により生成するジリチウム等のアラルキルリチウム又はアラルキルジリチウム；リチウムジイソプロピルアミド等のリチウムアミド；メトキシリチウム等のリチウムアルコキシドが挙げられる。

【００５２】

また、上記一般式（４）で表される有機アルミニウム化合物としては、重合のリビング性の高さや取扱いの容易さ等の点から、イソブチルビス（２，６－ $tert$ －ブチル－４－メチルフェノキシ）アルミニウム、イソブチルビス（２，６－ $tert$ －ブチルフェノキシ）アルミニウム、イソブチル〔２，２'－メチレンビス（４－メチル－６－ $tert$ －ブチルフェノキシ）〕アルミニウム等が好ましい。

【００５３】

<ゲル化促進剤（Ｃ）>

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物にはその構成成分としてゲル化促進剤（Ｃ）が含まれる。本発明で、ゲル化促進剤とは、塩化ビニル系樹脂粉末のゲル化（溶融）を促進するものであり、通常、塩化ビニル系樹脂でゲル化促進剤として認識されるものである。本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を製造する際に、塩化ビニル系樹脂（Ａ）とアクリル系ブロック共重合体（Ｂ）の溶融混練を容易にし、塩化ビニル系樹脂組成物中でのこれら成分の均一性を促進する。

【００５４】

ゲル化促進剤（Ｃ）としては、塩化ビニル系樹脂（Ａ）およびアクリル系ブロック共重合体（Ｂ）の相容性、加工性の観点から、（メタ）アクリル酸アクリル系重合体を含むゲル化促進剤（Ｃ１）が好ましい。

（メタ）アクリル酸アクリル系重合体を含むゲル化促進剤（Ｃ１）としては、例えば、メタクリル酸メチル重合体（ $c1$ ）と、アクリル酸エステル及びメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも１つの優位量の単量体並びに劣位量のメタクリル酸メチルの共重合体（ $c2$ ）とを含む多段共重合体；

前記メタクリル酸メチル重合体（ $c1$ ）と、前記共重合体（ $c2$ ）とをラテックス状態で混合させた重合体混合物；

優位量のメタクリル酸メチル、並びにアクリル酸エステル及びメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも１つの劣位量の単量体の共重合体（ $c3$ ）と、劣位量のメタクリル酸メチル、並びにアクリル酸エステル及びメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる優位量の単量体の共重合体

(c 4) とを含む多段共重合体；
前記共重合体 (c 3) と、前記共重合体 (c 4) とをラテックス状態で混合させた重合体混合物；などが挙げられる。

【0055】

ゲル化促進剤 (C) としては、塩化ビニル系樹脂のゲル化剤として市販される物を用いてもよい。(メタ) アクリル酸アクリル系重合体を含むゲル化促進剤 (C) としては、例えば、メタブレン P-531A、メタブレン P-530A、メタブレン P-551A、メタブレン P550A、メタブレン P-501A、メタブレン P-570A 等のメタブレン (登録商標) P シリーズ (三菱ケミカル株式会社製)；カネエース PA-20、カネエース PA-40、カネエース PA-60、カネエース PA101-1 等のカネエース (登録商標) PA シリーズ (株式会社カネカ製)；パラロイド K-125、パラロイド K-175 等のパラロイド (登録商標) K シリーズ (ダウ・ケミカル日本株式会社製) などが挙げられる。

10

【0056】

<塩化ビニル系樹脂組成物>

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、前記塩化ビニル系樹脂 (A)、前記アクリル系ブロック共重合体 (B)、及び前記ゲル化促進剤 (C) を含有する。

【0057】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に含まれる塩化ビニル系樹脂 (A) の割合は、40質量%以上が好ましく、45質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましい、また、80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。

20

【0058】

アクリル系ブロック共重合体 (B) の本発明の塩化ビニル系樹脂組成物における含有量は、塩化ビニル系樹脂 (A) 100質量部に対して20~150質量部である。柔軟性および混練性の観点から、塩化ビニル系樹脂 (A) 100質量部に対して、20~140質量部であることが好ましく、30~130質量部であることがより好ましく、40~120質量部であることがさらに好ましい。アクリル系ブロック共重合体 (B) の含有量が、上記範囲未満であると柔軟性が不十分となる傾向にあり、一方上記範囲を超えると、混練性、加工性が低下する傾向にある。

30

【0059】

ゲル化促進剤 (C) の本発明の塩化ビニル系樹脂組成物における含有量は、塩化ビニル系樹脂 (A) 100質量部に対して4~18質量部である。柔軟性および混練性の観点から、塩化ビニル系樹脂 (A) 100質量部に対して、5~15質量部であることが好ましく、7~12質量部であることがより好ましい。ゲル化促進剤 (C) の含有量が上記範囲未満であると混練性が不十分となり、一方上記範囲を超えると、柔軟性が低下、あるいは過度にせん断がかかり、発熱により塩化ビニル系樹脂 (A) が分解することがある。

【0060】

また、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、必要に応じて可塑剤、滑剤、難燃剤、充填剤及び加工助剤を添加することができる。さらに、一般的に塩化ビニル系樹脂に使用される各種の添加剤、例えば、安定剤、非イオン系界面活性剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、光安定剤、充填剤などを添加することもできる。

40

【0061】

可塑剤としては、エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等が挙げられる。中でも、エステル系高分子量可塑剤が好ましい。可塑剤の具体例としては、DINP (フタル酸ジイソノニル)、DHP (フタル酸ジヘプチル)、DOP (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)、n-DOP (フタル酸ジ-n-オクチル)、DIDP (フタル酸ジイソデシル)、BBP (ベンジルブチルフタレート)、DOTP (テレフタル酸ジ-2-エチルヘキシル)、TOTM (トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル)、DOA (アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル)、TCP (トリクレジルフォスフェート)、BOA (ベンジルオクチ

50

ルアジペート)、DPCP(ジフェニルクレジルフォスフェート)若しくはアジピン酸ジイソデシル、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0062】

滑剤としては、炭酸水素C₁₂~C₃₀系、脂肪酸(ワックス)系、エステル(ワックス)系、脂肪酸エステル系、C₁₂~C₃₀脂肪酸金属石鹼系、C₁₂~C₃₀脂肪族アルコール(ワックス)系等が挙げられる。このような滑剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カドミウム、オレイン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム等が挙げられる。難燃剤としては三酸化アンチモン等が挙げられる。充填剤としては、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク、天然マイカ、合成マイカ、ワラストナイト、モンモリロナイト、シリカ等の無機充填剤等が挙げられる。これら滑剤、難燃剤又は充填剤は、単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

【0063】

安定剤としては、金属石鹼、エポキシ化合物、有機ホスファイト系安定剤等の通常使用される安定剤が使用できる。金属石鹼としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カドミウム、リシノール酸バリウム、オレイン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、オクトイン酸亜鉛等が挙げられ、バリウム-亜鉛系、カルシウム-亜鉛系、バリウム-カドミウム系等の複合安定剤としても用いることができる。エポキシ化合物としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシステアリン酸メチル、エポキシ化ステアリン酸、エポキシステアリン酸エチルヘキシル、エポキシステアリン酸ステアリル、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート、3-(2-キセノキシ)-1,2-エポキシプロパン、エポキシビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビニルジシクロヘキセンジエポキシサイド、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロルヒドリンの重縮合物が挙げられる。有機ホスファイト系安定剤としては、ジフェニルデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリステアリルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト等が挙げられる。またジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、有機錫メルカプチド、有機錫スルホンアミド等の錫系安定剤なども用いることができる。これらの中でも、ジブチル錫マレエート、有機錫メルカプチド、バリウム-亜鉛系、カルシウム-亜鉛系、バリウム-カドミウム系等の複合安定剤、エポキシ化合物が好ましい。これら安定剤は単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。安定剤の添加量は、塩化ビニル系樹脂(A)100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、0.5~7質量部がより好ましく、0.8~5質量部がさらに好ましい。

20

30

【0064】

非イオン系界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸・二塩基酸エステル、グリセリン脂肪酸・二塩基酸エステル等の多価アルコールと脂肪酸とのエステル、多価アルコールと脂肪酸及び二塩基酸とのエステル、或いはこれらにエチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイド等のアルキレンオキシサイドが付加された化合物等が挙げられる。非イオン系界面活性剤の具体例としては、ソルビタンパルミテート、ソルビタンステアレート、ソルビタンステアレート・エチレンオキシサイド2モル付加物、ソルビタンステアレート・プロピレンオキシサイド3モル付加物、ソルビトールステアレート、ソルビトールステアレート・プロピレンオキシサイド3モル付加物、ジグリセリンパルミテート、ジグリセリンステアレート、グリセリンステアレート、グリセリンパルミテート・エチレンオキシサイド2モル付加物、ソルビタンステアレートアジペート・エチレンオキシサイド3モル付加物、ソルビトールステアレートアジペート・エチレンオキシサイド2モル付加物、ジグリセリンパルミテートセバケート・プロピレンオキシサイド3モル付加物、ソルビトールパルミテートアジペートエチレンオキシサイド3モル付加物等が挙げられる。これら非イオン系界面活性剤は単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

40

【0065】

50

紫外線吸収剤としては、ハイドロキノンジサリチレート等のハイドロキノン系紫外線吸収剤；フェニルサリチレート、パラオクチルフェニルサリチレート等のサリチリ酸系紫外線吸収剤；2，2'-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2，2'-ヒドロキシ4，4'-ジメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）-5，6-ジクロルベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；シアノアクリレート系紫外線吸収剤が挙げられる。これら紫外線吸収剤は単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0066】

抗酸化剤としては、フェノール系、チオジプロピオン酸エステル系、脂肪族サルファイト系等が挙げられる。これら抗酸化剤は、単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0067】

光安定剤としては、4-（フェニルアセトキシ）-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン、トリス-（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）トリアジン-2，4，6-トリカルボキシレート等のヒンダードアミン等が挙げられる。これら光安定剤は、単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0068】

本発明においては、塩化ビニル系樹脂組成物に粘着性を付与する目的で粘着付与樹脂を添加してもよい。粘着付与樹脂としては、軟化点20～120℃のものが好ましく、軟化点80～110℃のものがより好ましい。軟化点はあまりに低いと高い粘着力が得られず、あまりに高いと高い粘着力を得るためにアニール温度を高くする必要が生じるためにかかる範囲に限定される。具体的には、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、クマロン樹脂、スチレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂等を使用できる。中でも、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂が好ましく、これらの好適例としては、テルペン系樹脂であるYSレジン（ヤスハラケミカル株式会社製）、エスコレッツ（エクソンモービル社製）が挙げられる。これら粘着付与樹脂は、単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0069】

粘着付与樹脂の添加量は、塩化ビニル系樹脂100質量部に対して20質量部以下が好ましい。20質量部を超えると粘着力が高くなりすぎて剥離粘着力も高まり、粘着付与樹脂が、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形品が他の材料に接した場合、その他の材料に移行するという問題が顕在化する傾向にある。

【0070】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の製造方法は特に制限されず、例えば、溶媒に溶解させたのち、得られた溶液をキャストして乾燥させる方法、溶融混練する方法などが挙げられる。塩化ビニル系樹脂組成物を構成する各成分の分散性を高める観点から、溶融混練する方法が好ましい。例えば、塩化ビニル系樹脂（A）、アクリル系ブロック共重合体（B）及びゲル化促進剤（C）を、必要に応じて上記添加剤と同時に溶融混練する方法；塩化ビニル系樹脂（A）及びゲル化促進剤（C）を、上記した添加剤とともに混合した後、アクリル系ブロック共重合体（B）を混合して溶融混練する方法などが挙げられる。

【0071】

溶融混練操作は、例えば、ニーダーローダー、単軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの既知の混合又は混練装置を使用して行なうことができる。特に、塩化ビニル系樹脂（A）とアクリル系ブロック共重合体（B）の混練性、相容性を向上させる観点から、二軸押出機を使用することが好ましい。溶融混練時の温度は、使用する塩化ビニル系樹脂（A）、アクリル系ブロック共重合体（B）などの溶融温度などに応じて適宜調節することができ、通常110～220℃の範囲の温度で行う。このようにして、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を、ペレット、粉末などの任意の形態で得ることができる。ペレット、粉末などの形態の樹脂組成物は、成形材料として使用するのに好

10

20

30

40

50

適である。

【0072】

本発明で得られる塩化ビニル系樹脂組成物は、溶融成形性に優れ、熱可塑性樹脂に対して一般に用いられている成形加工方法や成形加工装置を用いて成形できる。例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形などによって成形加工でき、型物、パイプ、板、シート、フィルム、繊維状物等の成形品を得ることができる。また、その成形品は、塩化ビニル系樹脂組成物からなる層を含む積層体であってもよい。

【0073】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物及び該塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形品は、混練性、耐曲げ白化性、柔軟性、耐フォギング性、耐熱老化性、耐移行性、低温特性、電気特性及び印刷性に優れ、被着体への可塑剤の移行及びフォギングが少なく長期に物性が安定するため、パイプ、板、シート、フィルム及び容器等のみならず、屋内、屋外用の構造部材、遮水シート、防水材などの土木資材、建具、壁装材、雨どい、床材、窓枠、デッキなどの建築資材、電線被覆材、園芸ハウス、農業フィルムなどの農業用資材、排気ダクトなどの工業資材、酸素濃縮器等の配管部材、保護カバー、チューブ、カニユーラなどの医療用器材、コンソールの蓋、ドアトリム、インストルメントパネルのパッド、フロアマット、絶縁テープなどの自動車用内外装材、壁紙、化粧フィルム、床シート、クッションフロア、タイルカーペット、床タイル、テーブルクロスなどの住宅用内装部材、ガasket、グリップ、筐体などの家電部品、ボトルなどの食品包装材、靴、衣類、鞆、クッション材、文房具、玩具、チューブ、ホース、遮光材などの日用雑貨品として使用できる。また、得られた成形品は、その目的に応じて印刷、塗装、メッキ、蒸着、スパッタなどの表面処理を施して用いることもできる。

【実施例】

【0074】

以下、本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、以下に示す製造例では、単量体やその他の化合物は、常法により乾燥精製し、窒素にて脱気して使用した。また、単量体やその他の化合物の反応系への移送及び供給は窒素雰囲気下で行った。なお、実施例及び比較例の各種物性は以下の方法により測定又は評価した。

【0075】

以下の例において、アクリル系ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) はGPCによりポリスチレン換算分子量で求め、分子量分布 (M_w/M_n) はこれらの値から算出した。GPCで用いた測定装置及び条件は次のとおりである。

【0076】

〔GPC測定の装置及び条件〕

- ・装置：東ソー株式会社製GPC装置「HLC-8020」
- ・分離カラム：東ソー株式会社製「TSK gel GMHXL」、「G4000HXL」及び「G5000HXL」を直列に連結
- ・溶離剤：テトラヒドロフラン
- ・溶離剤流量：1.0 ml/分
- ・カラム温度：40℃
- ・検出方法：示差屈折率 (RI)

【0077】

また、以下の例において、アクリル系ブロック共重合体における各重合体ブロックの含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によって求めた。 $^1\text{H-NMR}$ 測定で用いた測定装置及び条件は次のとおりである。

【0078】

〔 $^1\text{H-NMR}$ 測定の装置及び条件〕

- ・装置：日本電子株式会社製核磁気共鳴装置「JNM-ECX400」
- ・重溶媒：重水素化クロロホルム

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、 3.6 ppm 、 3.7 ppm 付近のシグナルは、それぞれ、メタクリル酸メチル単位のエステル基 ($-\text{O}-\text{CH}_3$)、アクリル酸メチル単位のエステル基 ($-\text{O}-\text{CH}_3$) に帰属され、 4.0 ppm 付近のシグナルは、アクリル酸 n -ブチル単位のエステル基 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 又はアクリル酸 2-エチルヘキシル単位のエステル基 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) に帰属され、これらの積分値の比から各単量体単位のモル比を求め、これを単量体単位の分子量をもとに質量比に換算することによって各重合体ブロックの含有量を求めた。

【0079】

〔混練性〕

下記溶融混練装置を用い、以下の条件により表 2 に示す各成分を溶融混練して塩化ビニル系樹脂組成物からなる溶融混練物を得た。得られた溶融混練物を、下記プレス成形装置を用い、以下の条件によりプレス成形して 2 mm 厚プレスシートを作製した。得られたシートの外観を確認し混練性を評価した。解け残りや樹脂の分解がないものを○、解け残りや樹脂の分解があるものを×とした。

・溶融混練装置：二本ロール 株式会社ダイハン製 ミキシングロール 「DY6-15」、ロール径 6 インチ

・混練条件：

ロール回転数：フロント／ 24 rpm 、バック／ 21 rpm

クリアランス： $500\text{ }\mu\text{m}$

混練温度： 160°C

混練時間：5 分

・プレス成形装置：有限会社東邦プレス製作所製、油圧式成形機 26 トン

・プレス成形条件：予熱 180°C 、2 分、加圧 $180^\circ\text{C} \cdot 5\text{ MPa}$ 、2 分、冷却 5 MPa 、5 分

【0080】

〔曲げ白化性〕

混練性の評価の際に作製した 2 mm 厚プレスシートを手で曲げ変形し、曲げ白化性を評価した。曲げ変形により白化しないものを○、白化するものを×とした。

【0081】

〔柔軟性〕

混練性の評価の際に作製した 2 mm 厚プレスシートを 3 枚重ね、JIS K6253-3：2012 に準拠して、デュロメータタイプ A 硬度を測定し、柔軟性を評価した。なお、硬度の値としては、測定開始から 15 秒後の値を用いた。硬度の値が低いほど柔軟性が高い。

【0082】

〔フォギング性〕

混練性の評価の際に作製した 2 mm 厚プレスシートから、直径 $80\text{ mm}\phi$ の円形試験片を打ち抜いた。得られた試験片を、下記フォギング性評価装置内のビーカーに入れ、そのビーカーの上部に透明ガラス板を設置し、その上から 21°C に冷却された冷却板で密閉し、 100°C 、8 時間の条件でビーカーを加熱した。その後、ビーカーの上部に設置されていた透明ガラス板のヘイズを、下記ヘイズメータにより測定し、フォギング性を評価した。ヘイズの値が小さいほど、曇り度合が小さく、フォギング性が低い（耐フォギング性が高い）。

・フォギング性評価装置：スガ試験機株式会社製、ウィンドウスクリーンフォギングテスター WF-2

・ヘイズメータ：スガ試験機株式会社製、タッチパネル式ヘイズコンピューター HZ-2

【0083】

〔耐熱老化性〕

混練性の評価の際に作製した 2 mm 厚プレスシートから、ダンベル状 1 号形 (JIS

10

20

30

40

50

K 6 2 5 1 : 2 0 1 7) の試験片を打ち抜いた。得られた試験片の加熱前の重量を測定した。その後、136℃、168時間の条件の熱風乾燥機で試験片を加熱し、加熱後の重量を測定した。加熱前後の重量変化率(%) $((\text{加熱後重量} - \text{加熱前重量}) / \text{加熱前重量} \times 100)$ を求め、耐熱老化性を評価した。重量変化率が小さいほど耐熱老化性が高い。

【0084】

〔移行性〕

混練性の評価の際に作製した2mm厚プレスシートから、縦100mm×横100mmの2枚の試験片を裁断した。得られた2枚の試験片で、縦100mm×横100mm×厚さ0.2mmのPMMAシートを挟んで、オープンに入れて、70℃、72時間加熱をした。加熱前後のPMMAシートの重量を測定し、重量の変化率(%) $((\text{加熱後重量} - \text{加熱前重量}) / \text{加熱前重量} \times 100)$ を求め、移行性を評価した。重量の変化率が小さいほど移行性が低い(耐移行性が高い)。

10

【0085】

〔低温特性〕

混練性の評価の際に作製した2mm厚プレスシートから、縦38mm×横6mmの試験片を打ち抜いた。得られた試験片を用いて50%衝撃脆化温度を測定し、低温特性を評価した。50%衝撃脆化温度が低いほど低温特性に優れる。

【0086】

〔電気特性〕

混練性の評価の際に作製した熔融混練物を、混練性の評価の際と同様の成形装置を用い、同様のプレス成形条件で、1mm厚プレスシートを作製した。得られた1mm厚プレスシートから、縦100mm×横100mmの試験片を裁断した。得られた試験片を用いて、JIS K 6 9 1 1 : 2 0 0 6 に準拠して体積抵抗率を測定し、電気特性を評価した。体積抵抗率が大きいほど絶縁性が高く、電気特性に優れる。

20

・装置：横河ヒューレットパッカー株式会社製、超絶縁計4329A

・条件：印加電圧500V D.C.、60秒、測定温度23℃

【0087】

〔印刷性〕

混練性の評価の際に作製した熔融混練物を160～190℃に加熱されたカレンダーに投入し圧延して厚み0.2mm厚シートを作製した。得られたシートの片面に印刷を行い室温で乾燥させた。その後、シートの印刷面にコピー用紙を載せてガラス板で挟み込み、50℃、168時間放置した。放置後、コピー用紙へのインク移りを下記基準で確認し、印刷性を評価した。

30

○：インク移りが全くない

×：インク移りが認められる

【0088】

〈製造例1〉 [アクリル系ブロック共重合体(B-1)の製造]

(1) 三口フラスコに三方コックを付け内部を窒素で置換した後、室温で攪拌しながら、トルエン958gと1, 2-ジメトキシエタン34.5gを加え、続いて、イソブチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム9.06mmolを含むトルエン溶液18.0gを加え、さらにsec-ブチルリチウム4.31mmolを含むsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液2.53gを加えた。

40

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル28.8gを攪拌下、室温に加え、さらに60分間攪拌をつづけた。反応液は当初、黄色に着色していたが、60分間攪拌後には無色となった。

(3) その後、重合液の内部温度を-30℃に冷却し、攪拌下アクリル酸n-ブチル353gを2時間かけて滴下し、滴下終了後-30℃でさらに5分間攪拌を続けた。

(4) その後、これにメタクリル酸メチル38.2gを加え、一晚室温にて攪拌した。

(5) メタノール10.0gを添加して重合反応を停止した後、得られた反応液を攪拌下15kgのメタノール中に注ぎ、白色沈殿物を析出させた。得られた白色沈殿物を回収し

50

、乾燥させることにより、アクリル系ブロック共重合体（B-1）380 gを得た。得られたアクリル系ブロック共重合体（B-1）の重量平均分子量及び分子量分布（ M_w/M_n ）を上述のGPC測定により求めた。また、上述した ^1H-NMR 測定により、アクリル系ブロック共重合体（B-1）中のPMMA（メタクリル酸メチル単位100質量%からなる重合体ブロック）合計含有量を求めた。

【0089】

《製造例2～7》

工程（1）及び（3）における単量体の添加量、工程（2）における単量体の種類及び添加量を表1に示す通りに変更した以外は、製造例1と同様に、アクリル系ブロック共重合体（B-2）～（B-7）をそれぞれ製造した。

【0090】

【表1】

		製造例						
		1	2	3	4	5	6	7
アクリル系ブロック共重合体		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
添加単量体（g）								
工程(1)	MMA	28.8	22.4	29.6	69.3	53.9	65.0	35.2
工程(2)	nBA	353	393	339	315	360	226	171
	2EHA	0	0	0	0	0	0	171
工程(3)	MMA	38.2	24.7	70.7	65.9	53.9	161	54.1
アクリル系ブロック共重合体 M_w		140000	200000	223000	61000	72000	63000	113000
アクリル系ブロック共重合体 M_w/M_n		1.22	1.25	1.28	1.17	1.18	1.13	1.23
重合体ブロック(b2)の合計含有量（質量%）		16	11	23	30	23	50	21

MMA：メタクリル酸メチル

nBA：アクリル酸n-ブチル

2EHA：アクリル酸2-エチルヘキシル

【0091】

また、実施例及び比較例では、塩化ビニル系樹脂組成物に使用する各成分として、以下のものを使用した。

・塩化ビニル系樹脂（A）：信越化学工業株式会社製、「TK-1000」（平均重合度1000）

・ゲル化促進剤（C-1）：三菱ケミカル株式会社製、「メタブレン P550A」

・ゲル化促進剤（C-2）：三菱ケミカル株式会社製、「メタブレン P530A」

・可塑剤：東京化成工業株式会社製、「DINP」

・可塑剤：株式会社ADEKA製、「アデカサイザー PN1030」（ポリエステル系可塑剤）

・安定剤：東京ファインケミカル株式会社製、「エンブライザー OT-4」

・安定剤：東京ファインケミカル株式会社製、「エンブライザー OP-3」

・滑剤：関東化学株式会社製、ステアリン酸カルシウム

【0092】

《実施例1》

表2に示すように、塩化ビニル系樹脂100質量部に、表1に示したアクリル系ブロック共重合体（B-1）80質量部ならびにゲル化促進剤5質量部、安定剤各1質量部、滑剤0.5質量部をヘンシェルミキサーで5分間攪拌混合して原料混合物を得た。つづいて、原料混合物を、混練性の項で記載した条件で、160℃に加熱された二本ロールで5分間混練して、塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物を、混練性の項で記載した条件で、プレス成形し、2mm厚プレスシート及び1mm厚プレスシートを作製した。得られたプレスシートを用いて、上述した評価方法にしたがって、混練性、曲げ白化性、柔軟性、フォギング性、耐熱老化性、移行性、低温特性、電気特性、及び印刷性を評価した。結果を表2に示す。

【0093】

《実施例 2 ～ 9》

アクリル系ブロック共重合体（B）とゲル化促進剤（C）の種類及び添加量を表 2 に示す通りに変更した以外は、実施例 1 と同様に塩化ビニル系樹脂組成物及びプレスシートを作製し、各物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0094】

《比較例 1》

ゲル化促進剤（C）を添加しないこと以外は、実施例 1 と同様に塩化ビニル系樹脂組成物及びプレスシートを作製し、各物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0095】

《比較例 2 ～ 5》

ゲル化促進剤（C）の種類及び添加量を表 2 に示す通りに変更した以外は、実施例 1 と同様に塩化ビニル系樹脂組成物及びプレスシートを作製し、各物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0096】

《比較例 6、7》

アクリル系ブロック共重合体（B）の添加量を表 2 に示す通りに変更した以外は、比較例 1 と同様に塩化ビニル系樹脂組成物を作製し、各物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0097】

《比較例 8 ～ 10》

アクリル系ブロック共重合体（B）と可塑剤の種類及び添加量を表 2 に示す通りに変更した以外は、比較例 1 と同様に塩化ビニル系樹脂組成物及びプレスシートを作製し、各物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0098】

《比較例 11 ～ 13》

アクリル系ブロック共重合体（B）の種類を表 2 に示す通りに変更した以外は、実施例 2 と同様に塩化ビニル系樹脂組成物を作製し、物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0099】

10

20

30

40

50

【表 2】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
塩化ビニル系樹脂 (A)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
アクリル系 ブロック共重合体 (B)	B-1	80	80	80	60	120	80			
	B-2							80		
	B-3								80	
	B-4									
	B-5									
	B-6									
	B-7									80
ゲル化促進剤 (C)	C-1	5	10	15	10	10		10	10	10
	C-2						10			
可塑剤	DINP									
	PN1030									
安定剤	エンビライザー OT-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	エンビライザー OP-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
滑剤	ステアリン酸カルシウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
混練性	---	○	○	○	○	○	○	○	○	○
曲げ白化	---	○	○	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性	タイプA硬度 15秒値 [-]	66	68	72	73	58	70	62	73	60
フォギング性	ガラスのヘイズ [%]	8.0	8.5	8.6	7.5	8.8	8.2	8.0	7.7	9.0
耐熱老化性	重量変化率 [%]	-1.5%	-1.9%	-2.1%	-2.2%	-1.9%	-1.7%	-1.7%	-1.9%	-2.0%
移行性	PMMA重量の変化率 [%]	<0.5%	<0.5%	<0.5%	<0.5%	<0.5%	<0.5%	<0.5%	<0.5%	<0.5%
低温特性	50%衝撃脆化温度 [°C]	-18	-22	-23	-17	-25	-21	-26	-17	-28
電気特性	体積抵抗率 [$\times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$]	3.2	3.0	2.9	2.9	3.0	2.7	3.3	3.5	2.9
印刷性	---	○	○	○	○	○	○	○	○	○

		比較例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
塩化ビニル系樹脂 (A)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
アクリル系 ブロック共重合体 (B)	B-1	80	80	80	80	80	15	180			15			
	B-2													
	B-3													
	B-4											80		
	B-5												80	
	B-6													80
	B-7													
ゲル化促進剤 (C)	C-1	0	3	20			0	0	0	0	0	10	10	10
	C-2				3	20								
可塑剤	DINP								60		45			
	PN1030									60				
安定剤	エンビライザー OT-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	エンビライザー OP-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
滑剤	ステアリン酸カルシウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
混練性	---	×	×	×	×	×	○	×	○	○	○	×	×	○
曲げ白化	---	×	×	○	×	○	×	×	○	○	○	×	×	○
柔軟性	タイプA硬度 15秒値 [-]	65	64	78	67	84	96	52	80	88	82	80	75	95
フォギング性	ガラスのヘイズ [%]	7.8	8.0	8.7	7.6	7.7	4.3	9.5	30.5	16.8	26.2	8.9	9.1	8.5
耐熱老化性	重量変化率 [%]	-1.5%	-1.8%	-2.1%	-1.6%	-2.0%	-2.0%	-1.4%	-19.0%	-3.5%	-15.0%	-1.9%	-1.9%	-1.8%
移行性	PMMA重量の変化率 [%]	<0.5%	<0.5%	<0.5%	<0.5%	<0.5%	<0.5%	<0.5%	測定不可	1.2%	2.3%	<0.5%	<0.5%	<0.5%
低温特性	50%衝撃脆化温度 [°C]	2	-9	-16	-12	-13	8	12	-42	-17	-34	-9	-12	0
電気特性	体積抵抗率 [$\times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$]	4.0	3.3	2.6	3.5	2.7	5.2	3.8	1.7	5.0	2.0	2.7	2.8	2.7
印刷性	---	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	○

【0100】

表 2 より、実施例 1～9 の本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、混練性、耐曲げ白化性、柔軟性、耐フォギング性、耐熱老化性、耐移行性、低温特性、電気特性及び印刷性が優れており、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物が成形品に求められる物性に優れている。

【0101】

比較例 1、2、4 では、ゲル化促進剤 (C) の添加量が本発明の範囲より少ないか、ゲル化促進剤 (C) が全く添加されていないため、溶融混練時に十分なせん断がかからず、塩化ビニル系樹脂の解け残りが確認され、混練性、耐曲げ白化性に劣ることがわかる。

【0102】

比較例 3、5 では、ゲル化促進剤 (C) の添加量が本発明の範囲より多いため、溶融混練時のせん断が過剰になり、塩化ビニル系樹脂の分解、発泡が確認され、混練性、および柔軟性に劣ることがわかる。

【0103】

比較例 6 では、アクリル系ブロック共重合体 (B) の添加量が本発明の範囲より少ないため、溶融混練時の混練性に優れるものの、耐曲げ白化性、柔軟性に劣ることがわかる。

【0104】

比較例 7 では、アクリル系ブロック共重合体 (B) の添加量が本発明の範囲より多く、ゲル化促進剤 (C) を添加していないので、溶融混練時に十分なせん断がかからず、塩化ビニル系樹脂の解け残りが確認され、混練性及び耐曲げ白化性が劣ることがわかる。

【0105】

比較例8～10の組成物は、アクリル系ブロック共重合体（B）が全く添加されないか、本発明の規定よりも少量添加されている組成物であり、その組成物は可塑剤が添加されることで溶融混練時の混練性に優れたものとなったが、耐フォギング性、耐熱老化性、耐移行性及び印刷性が劣ることがわかる。また、比較例8及び10は、電気特性も優れない傾向にある。

【0106】

比較例11、12では、アクリル系ブロック共重合体（B）の分子量が100,000未満であるため、溶融混練時の溶融粘度が低下し、塩化ビニル系樹脂に十分なせん断が加わらず、解け残りが確認され、混練性、および耐曲げ白化性に劣ることがわかる。

10

【0107】

比較例13では、アクリル系ブロック共重合体（B）中の重合体ブロック（b2）の含有量が25質量%を超えるため、柔軟性が劣ることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0108】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物及び該塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形品は、混練性、耐曲げ白化性、柔軟性、耐フォギング性、耐熱老化性、耐移行性、低温特性、電気特性及び印刷性に優れ、被着体への可塑剤の移行及びフォギングが少なく長期に物性が安定するため、有用である。

20

30

40

50

(56)参考文献

特開平8-199030 (JP, A)
特開2006-274132 (JP, A)
特開2009-67930 (JP, A)
国際公開第2016/167292 (WO, A1)
特開2017-78137 (JP, A)
国際公開第2017/179415 (WO, A1)
特表2018-514649 (JP, A)
特開2019-94402 (JP, A)
特開2020-132657 (JP, A)
特開2020-169295 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L 27/06
C08F 297/00
C08L 33/08
C08L 33/10
C08L 53/00
Caplus/REGISTRY (STN)