

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年12月11日 (11.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/149505 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 53/02* (2006.01) *C08L 23/02* (2006.01)  
*B29C 41/04* (2006.01) *C09D 5/18* (2006.01)  
*B29C 45/00* (2006.01) *C09D 123/00* (2006.01)  
*B29C 47/00* (2006.01) *C09D 153/00* (2006.01)  
*B29C 49/00* (2006.01) *C09K 21/12* (2006.01)  
*C08K 5/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/001310
- (22) 国際出願日: 2008年5月26日 (26.05.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願2007-144448 2007年5月31日 (31.05.2007) JP  
 特願2008-005127 2008年1月15日 (15.01.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 有限会社サンサーラコーポレーション (SANC SALAAM CORPORATION) [JP/JP]; 〒5350031 大阪府大阪市旭区高殿3-27-1 Osaka (JP). クラレリビング株式会社 (KURARAY LIVING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308611 大阪府大阪市北区梅田1-12-39 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水上義勝 (MIZUKAMI, Yoshikatsu) [JP/JP]; 〒5350031 大阪府
- (54) Title: POLYMER COMPOSITION
- (54) 発明の名称: ポリマー組成物
- (57) Abstract: Disclosed is a polymer composition comprising: a thermoplastic matrix polymer (X); a block copolymer (Y) which is dispersed in the matrix polymer (X); and an additive (Z) comprising an organic compound that takes a liquid state at the melting point of the matrix polymer (X) or a solution of the organic compound. In the polymer composition, any two members of the components (X), (Y) and (Z) cause phase separation. The component (Y) comprises a block (Y1) which is produced by the polymerization of a monomer having a cyclic structure and a block (Y2) which composed of a monomer different from the monomer constituting the block (Y1). The organic compound has an intramolecular cyclic structure or a cyclic structure intramolecularly formed or formed among two or more molecules through an intramolecular interaction, and is bled out into the component (Y) dispersed in the component (X). Also disclosed is a molded article, a coating or an ink produced by using the polymer composition.
- (57) 要約: 熱可塑性であるマトリックスポリマーXと、該マトリックスポリマーX中に分散するブロックコポリマーYと、該マトリックスポリマーXの融点において液体である有機化合物または有機化合物の溶液を含む添加物Zとを含有し、XとYとZのうち任意の2つは層分離し、Yは、環状構造を有するモノマーが重合したブロックY1と、該ブロックY1を構成するモノマーとは異なるモノマーにより構成されているブロックY2とを備えており、前記有機化合物は分子内環状構造、又は分子間相互作用による分子内あるいは複数分子間での環状構造を有し、前記X中に分散した前記Y中にブリードアウトしている、ポリマー組成物および、当該ポリマー組成物から製造される成型品、塗料またはインキ。
- (74) 代理人: 前田 弘, 外 (MAEDA, Hiroshi et al.); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町2丁目5番7号 大阪丸紅ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書



WO 2008/149505 A1

## 明 細 書

### ポリマー組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、機能性ポリマー組成物およびそれを原料とする繊維、フィルム、射出成型物などに関する。

### 背景技術

[0002] 押し出し成型、ブロー成型、回転成型または射出成型の原料として用いられるポリマーに添加剤を加えて種々の機能を付与する検討は従来から行われてきた。

[0003] 特許文献1に、熱可塑性重合体(A)100重量部に対し、熱可塑性重合体(A)に相溶性が高く、液状化合物(C)に相溶性が低いブロック(B1)と液状化合物(C)に相溶性が高く、熱可塑性重合体(A)に相溶性が低いブロック(B2)からなり且つ熱可塑性重合体(A)と相分離するブロックコポリマー(B)を0.1~50重量部の割合で含有し、熱可塑性重合体(A)とブロックコポリマー(B)の合計100重量部に対し、ブロック(B1)および熱可塑性重合体(A)に相溶性が低く、ブロック(B2)に相溶性が高く且つ熱可塑性重合体(A)と相分離する100℃以下で液状である液状化合物(C)を0.1~20重量部の割合で分散含有し、ブロックコポリマー(B)が界面活性剂的な作用でその内部に液状化合物(C)を取り込んだ常温で液体イン固体ポリマーエマルジョンを形成した組成物であって、熱可塑性重合体(A)がポリオレフィン系重合体であり、ブロックコポリマー(B)が、ブロック(B1)としてポリオレフィンブロックを有し、ブロック(B2)としてポリスチレンブロックを有する、ポリスチレンーポリ(エチレン/プロピレン)ブロック共重合体、ポリスチレンーポリ(エチレン/ブチレン)ブロック共重合体、ポリスチレンーポリ(エチレン/プロピレン)ーポリスチレンブロック共重合体、ポリスチレンーポリ(エチレン/ブチレン)ーポリスチレンブロック共重合体およびポリスチレンーポリ(エ

チレン-エチレン/プロピレン) -ポリスチレンブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種のブロックコポリマーであることを特徴とする、常温で液体イン固体ポリマーエマルジョンを形成した組成物が提案されている。しかしながらブロック (B2) に対する相溶性が低い液状化合物 (C) についての記載はない。

[0004] また、難燃性をポリオレフィン付与する方法としてハロゲン化合物またはリン化合物を混合することは公知であり、特許文献2にハロゲン化合物としてpolybrominated diphenyl oxide (DE60F), decabromodiphenyl oxide (DBDOP), bis(2,3-dibromopropyl ether) of bisphenol A (PE68), brominated epoxy resin, ethylene-bis(tetrabromophthalimide) (BT93), 1,2-bis(tribromophenoxy)ethane (FF680), and tetrabromo-bisphenol A (SAYTEX.RTM. RB100)が例示されている。polybrominated diphenyl oxideの中で臭素が5および8の化合物は蓄積性があるとされR o H S 指令に抵触している。decabromodiphenyl oxide (DBDOP)は抵触が解除されたが、融点が300°C以上で、粒径が4 μmと大きく、薄いフィルムや細い繊維用途での使用は困難である。

[0005] また、リン化合物としてtris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite, bis(2,4di-tert-butyl-6-methylphenyl) ethyl phosphite, 2,2',2''-nitriilo[triethyl-tris-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl) phosphite], tetrakis(2,4di-butylphenyl) 4,4'-biphenylene-diphosphonite, tris(nonylphenyl) phosphite, bis(2,4di-tert-butylphenyl) pentaerythrityl diphosphite, 2,2'-ethylidenebis(2,4di-tert-butylphenyl) fluorophosphite, 2-butyl-2-ethyl-propan-1,3-diyl 2,4,6-tri-tert-butylphenyl phosphite, ammonium polyphosphate (APP) or (HOSTAFLAM.RTM. AP750), resorcinol diphosphate oligomer (RDP)が例示されている。

[0006] 特許文献3および4にリン酸エステル系難燃剤0.5w%以上とNOR型HALS 0.5w%以上を含有するポリプロピレン繊維が記載されているが、これらの特許文献は特許文献2が開示された後に出願されたものであり、特許文献

2に重複する内容である。また、特許文献2には難燃性有効成分であるリン含有量の規定もなく、単にリン酸エステル量を0.5w%と業界常識の1/10に下げているが、その根拠は示されていず、信憑性に乏しい。

[0007] 一方、低分子であるため、17w%以上と高リン含有率のトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェートは難燃剤として最も好ましいが、常温液体であって液体状態ではポリオレフィンとの相溶性の低さ故、ポリオレフィンとは分離してしまう。そのため一般的にはポリオレフィンの難燃剤として使用できない。分子量が少し大きく約8w%とリン含有率の低い難燃剤のトリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジキシレニルホスフェートも常温液体であるため一般的にはポリオレフィンの難燃剤として使用できない。一方、トリフェニルホスフェートは常温固体であるが融点が49℃であり、ポリオレフィンへの混合時には溶融してしまうため、ポリオレフィンの難燃剤として使用できない。また、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェートは常温で液体であり、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェートもポリオレフィンか高温では液体であるため一般的にはポリオレフィンの難燃剤として使用できない。

特許文献1：PCT/JP2006/313824号公報

特許文献2：USP6472456号公報

特許文献3：特許3540759号公報

特許文献4：特許3679738号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明が解決しようとする課題は互いに相分離する機能性液状化合物とポリマーからなり、該ポリマー中に機能性液状化合物が分散した状態のポリマー組成物およびその成型物を廉価に供給することである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明のポリマー組成物は、熱可塑性であるマトリックスポリマーXと、該マトリックスポリマーX中に分散するブロックコポリマーYと、該マトリックスポリマーXの融点において液体である有機化合物または該有機化合物の溶液を含む添加物Zとを含有し、前記マトリックスポリマーX、前記ブロックコポリマーY、及び前記有機化合物のうちの任意の2つは相分離し、前記ブロックコポリマーYは、環状構造を有するモノマーが重合したブロックY1と、該ブロックY1を構成するモノマーとは異なるモノマーにより構成されているブロックY2とを備えており、前記有機化合物は分子内環状構造、又は分子間相互作用による分子内あるいは複数分子間での環状構造を有し、前記マトリックスポリマーX中に分散した前記ブロックコポリマーYの中にブリードアウトしている構成を有している。

[0010] ここでブリードアウトというのは、以下に説明する内容のことである。例えば押し出し混練機の内部で、マトリックスポリマーXとブロックコポリマーYと有機化合物とを混合する際に、これら3者は、それぞれが相分離し、ブロックコポリマーYは機械的シェアによりクラスターになってマトリックスポリマーX中に分散する。ブロックコポリマーYのクラスターは、ブロックコポリマーYのある種のポリマーブロックが外面を向いており、別のポリマーブロックが内面側に向いている状態での分子集合体またはその積層体である。このとき、有機化合物はマトリックスポリマーXの系内には存在すると不安定なので、Xの系外に集まるが、この状態でXの系外というのは、XとYとの界面と、Xと容器との界面と、Yのクラスターにおける分子間の密度の小さい部分即ち内面側を向いているポリマーブロックの内面側先端に囲まれた場所（Y内部）および積層体の界面である。XおよびYと相分離する有機化合物はこれら3つのX系外に集まる。しかし、3者が相分離するため、XとYとの界面、Xと容器との界面に保持される有機化合物の量は僅かである。一方、Y内部はYの分子が配列し1層の厚さになるまで、拡がることが可能でありY内部が拡がると、Yのクラスター内部空間の体積も増大可能となる。すなわち、有機化合物はXとYとの界面と、Yの分子層とを通過し

てXとYが形成する系の外、すなわちY内部空間に集まる。この現象を本発明ではブリードアウトと表現する。この現象は一般的な意味でのブリードアウト、即ち、マトリックスポリマーXにXとは親和性が小さい有機化合物を混合させた際に、マトリックスポリマーX中から有機化合物が、マトリックスポリマー系外である表面（空気との界面）の外側に相分離して、移行する現象と同じ現象である

また分子間相互作用とは、水素接合やファンデルワールスカ、イオン結合力を挙げることができる。そして分子間相互作用による分子内あるいは複数分子間での環状構造というのは、分子間相互作用を一種の結合とみなして形成されている1分子内での環状分子構造、あるいは複数の分子が会合して形成された環状構造のことである。

### 発明の効果

- [0011] 本発明ポリマー組成物成型品は機能性液状化合物を含有し、親水性、制電性、疎水性、防汚性、防錆性、抗菌性、防カビ性、抗ウイルス性、防腐性、忌避性、殺虫性、防腐性、芳香性、水中生物付着防止性、可染性、剥離性、付着性、粘着性などの機能性製品を廉価に提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0012] [図1]実施例5のポリマー組成物をSEM観察した図面代用写真である。  
[図2]実施例6のポリマー組成物をSEM観察した図面代用写真である。  
[図3]実施例7のポリマー組成物をSEM観察した図面代用写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0013] 特許文献1においては、液状化合物はポリオレフィンよりもポリスチレンと相溶性が高い、芳香環、脂環骨格または極性基を有する有機化合物または有機化合物溶液であり、テルペン類などの天然精油、例えば防虫、防ダニ性に優れたthuyopseneを多く含有するcedarwood oilなどの針葉樹精油、防鼠性に優れたmentholを多く含有するpeppermint oil、抗菌性、抗ウイルス性に優れ、気管支拡張機能のあるeucalyptus oil、防カビ性に優れたlemongrass oil、芳香性に優れたlavendar oilなどが挙げられる。また、農薬機能を有す

る有機化合物としてはpermethrinなどのピレスロイド系化合物の殺虫剤または除草剤など、肥料機能を有する有機化合物としては、アミノ酸を含む低分子有機物など、誘引機能を有する有機化合物としては、動物を誘引する動植物のホルモンなど、忌避機能を有する有機化合物としては、動物が忌避するカプサイシン、リモネンなど、殺菌機能を有する有機化合物としては、トリクロサンなど、カビ抵抗機能を有する有機化合物としては、イソチアゾリン系化合物など、また抗菌機能を有する有機化合物としては、ジンクピリチオンなど、防腐剤としてはパラベン、EDTAなど、帯電防止剤としてはステアシルポリエーテルモノグリセリド、ステアシルポリエーテルジグリセリド、ステアシルアミノポリエーテルなどが挙げられている。ここで挙げられた液状化合物は全てブロックコポリマー（B2）と溶解度パラメーターが似通っているもの同志に限定されており、液状化合物とブロックコポリマー（B2）の溶解度パラメーターが大きく異なる例、即ち熱可塑性マトリックスポリマー、マトリックスポリマー中に分散するブロックコポリマー、熱可塑性ポリマーの溶融加工温度で液状である有機化合物または有機化合物溶液の3者からなり、これらの任意の2者が互いに相分離する組成物の記載はなかった。

[0014] また、特許文献2で例示された難燃剤リン化合物は、tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphiteが最も分子量が小さく647で、融点が187°Cで最も低い。このようなリン化合物をポリオレフィンに混合する場合、リン化合物とポリオレフィンに相溶性がないため溶融すると分離してしまう。従って、ポリオレフィンに多量に難燃剤を混合するためにはリン化合物の融点以下で、即ちリン化合物を粉の状態に溶融したポリオレフィンに混合させることが一般的である。この場合、リン化合物を微分散させるためにリン化合物の微粉末をポリオレフィンに混合するのであるが、2次凝集するためリン化合物を微分散させることは非常に困難である。なお、この特許文献の実施例12にNOR型HALS 1w%とammonium polyphosphate (AP752) 5w%を併用し、難燃性をパスした例が記載されている。

[0015] 以上の点に鑑み、本願発明者らは種々の検討を行って本願発明に想到した

。以下に本発明の実施形態に関して説明する。

- [0016] 本発明のある実施形態のポリマー組成物は、熱可塑性であるマトリックスポリマーXと、該マトリックスポリマーX中に分散するブロックコポリマーYと、該マトリックスポリマーXの融点において液体である有機化合物または該有機化合物の溶液を含む添加物Zとを含有し、前記マトリックスポリマーX、前記ブロックコポリマーY、及び前記有機化合物のうちの任意の2つは相分離し、前記ブロックコポリマーYは、環状構造を有するモノマーが重合したブロックY1と、該ブロックY1を構成するモノマーとは異なるモノマーにより構成されているブロックY2とを備えており、前記有機化合物は分子内環状構造、又は分子間相互作用による分子内あるいは複数分子間での環状構造を有し、前記マトリックスポリマーX中に分散した前記ブロックコポリマーYの中にブリードアウトしているポリマー組成物である。
- [0017] また、前記有機化合物の分子内環状構造、又は分子間相互作用による分子内あるいは複数分子間での環状構造は、5員環以上12員環以下の環状構造であることが好ましい。
- [0018] また、前記ブロックコポリマーYは、A・B型またはB・A・B型であることが好ましい。
- [0019] また、前記ブロックコポリマーYの前記ブロックY2は、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブチレン共重合体、およびエチレン・プロピレン・エチレン共重合体のいずれか一つであることが好ましい。
- [0020] また、前記ブロックコポリマーYは、モノマーとしてスチレンを10w%以上含有していることが好ましい。
- [0021] また、前記ブロックコポリマーYの前記ブロックY1はポリスチレンであり、前記ブロックY2はポリオレフィンであり、前記ブロックコポリマーYの含有率は、0.5w%以上20w%以下であることが好ましい。
- [0022] また、前記有機化合物は、難燃剤として用いられるアルキルリン酸化合物又はハロゲン化アルキルリン酸化合物であって融点が185℃未満であり、前記マトリックスポリマーX中に分散した前記ブロックコポリマーYの平均径

は2  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

- [0023] また、前記難燃剤は、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジキシレニルホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、およびトリス（トリブromoネオペンチル）ホスフェートの中から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。
- [0024] また、本発明のある実施形態では、ポリマー組成物の形状が繊維形状である。
- [0025] また、前記有機化合物は、グリセリン、ポリアルキレンオキサイド、ポリシロキサン、イミダゾールおよびその変性物、アルコール化合物、アルデヒド化合物、ケトン化合物及び変性物、及びこれらの2分子クラスターの少なくとも1種からなることが好ましい。
- [0026] また、本発明のある実施形態におけるポリマー成型品は、上記のポリマー組成物を原料にして、押し出し成型、ブロー成型、回転成型または射出成型により形成されたものある。
- [0027] また、本発明のある実施形態は、前記ポリマー組成物を含有する塗料またはインキである。
- [0028] 前記有機化合物は例えば2個以上の連続したエチレンオキサイドユニット、または2個以上の連続したエチレングリコールユニット、または1,3-ジプロパノールユニット、またはビニルアセチルエステルユニット、または会合したエタノールユニット、またはシロキサンユニットを持ち、これらのユニットが水素原子を含め5から12員の一部が、分子間相互作用による分子内あるいは複数分子間での環状構造を形成する。この分子間相互作用には、共有結合でない水素結合が含まれる。
- [0029] 前記1,3-ジプロパノールユニット(-CHOHCH<sub>2</sub>CHOH-)は、例えばグリセリン(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>OHCHOHCH<sub>2</sub>OH)であり、グリセリンは立体化学上、1-炭素とその水酸基の3

個の原子、1-炭素および3-炭素とその水酸基の酸素の2個の原子の合計6個の原子から6員環を形成するが、1-炭素の水酸基の水素と3-炭素の水酸基の酸素は水素結合であり、分子間相互作用による分子内での環状構造である6員環に相当する。グリセリンは極性化合物であり、本実施形態に使用する1例のブロックコポリマーYのステレンは非極性化合物である。一般的に理解されている溶解度パラメーターとして $s_p$ 値があり、本実施形態でもこの値を用いるが、これは「凝集エネルギー密度 (cohesive energy density, CED)、すなわち1分子の単位体積当たりの蒸発エネルギーを1/2乗したもので、単位体積当たりの極性の大きさを示す数値である。」とpolyinfoに記載されている。この理論による計算値ではポリステレンの $s_p$ 値は $7.6 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  (以下 $s_p$ 値の単位は省略する。) であり (K Ismet etc.; JPE, 19, 3, 197-208, 1999)、グリセリンの $s_p$ 値 $16.5$ と著しく大きく異なり、これらは互いに相溶性がなく、各相分離する。

[0030] 同様にしてジエチレングリコール(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)は最初のユニットのエーテル結合している酸素、1-炭素、2-炭素、が主要繰り返しユニットであるが、次の繰り返しユニットのエーテル結合している酸素、1-炭素とその水素の合計6個の原子から6員環を形成する。この場合、次の繰り返しユニットの1-炭素の水素と最初のユニットのエーテル結合している酸素は水素結合であり、分子間相互作用による分子内での環状構造であり、水素原子を含めた6員環に相当する。2個以上の連続したエチレンオキサイドユニット(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)の例としては例えばエチレンオキサイド2モル以上の付加化合物がある。ポリエチレングリコールの $s_p$ 値は $17.7 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  であり (M Ryszard; EPG, 27, 4/5, 377-399, 1991)、ポリステレンとは著しく大きく異なる。エチレングリコールがポリイソプロピレングリコールであっても本質的にエチレングリコールと同様であり、エチレンオキサイド・イソプロピレンオキサイド(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)付加物、イソプロピレンオキサイド付加物であっても良い。

[0031] 同様にして酢酸ビニルユニット(-CH<sub>2</sub>CH(O)COCH<sub>3</sub>-)は、1-炭素の水素、1-炭素

、2-炭素、2-炭素の水酸基に基づく酸素、酢酸カルボキシル基に基づく炭素、その炭素と2重結合した酸素の合計6個の原子から6員環を形成するが、1-炭素の水素と2重結合している酸素の間は水素結合であり、分子間相互作用による分子内での環状構造であって水素原子を含めた6員環に相当する。酢酸ビニルユニット(-CH<sub>2</sub>CHOC(=O)CH<sub>3</sub>-)の例としては例えば酢酸エチルがあり、そのs p値は9.1であり、ポリスチレンとの相溶性の一般的な目安0.5差より約3倍大きく、その差は2.6であり、各相分離する。

[0032] カルボン酸も同様であり、例えばオレイン酸のs p値は9.0であり、ポリスチレンとの相溶性の目安0.5差より約3倍大きく、その差は2.5である。

[0033] また、会合したエタノールユニット(-CH<sub>2</sub>CHOH-)は、1-炭素とその水素、1-炭素とその酸素、別の分子の1-炭素とその酸素と水素の合計7個の原子から7員環を、2分子が会合した状態(2分子クラスター)で形成する。この場合、2-炭素の水素と別の分子の1-炭素の酸素、および2-炭素の水素と別の分子の1-炭素の酸素の間は水素結合であり、分子間相互作用による複数分子間での環状構造であって水素原子を含めた7員環に相当する。会合したエタノールユニットの例としては例えばエタノール、イソプロパノール、n-プロパノールなどのアルコール会合体がある。例えばエタノールのs p値は12.7であり、ポリスチレンのs p値とは大きく異なる。ワサビの辛み成分として知られるアリルイソチオシアネートは防カビ剤、抗菌剤、忌避剤として知られるが、12員環を2分子が会合した状態(2分子クラスター)で形成する。

[0034] また、シロキサンユニット、例えば(-SiCH<sub>3</sub>-O-SiCH<sub>3</sub>-O-)は1-珪素、2-炭素とその水素、酸素、次の珪素、酸素の合計6個の原子から6員環を形成するが、2-炭素の水素と次の分子の酸素の間は水素結合であり、分子間相互作用による分子内での環状構造であって水素原子を含めた8員環に相当する。シロキサンユニットの例としては例えばポリジメチルシロキサンがあり、そのs p値は14.9であり、ポリスチレンのs p値とは大きく異なる。

[0035] 特許文献1においては、マトリックスポリマーであるポリオレフィンに、ポリオレフィンとは相溶性がない有機化合物、およびポリオレフィンブロック（マトリックスポリマーと相溶性あり）とポリスチレンブロック（液状化合物と相溶性あり）とを有するブロックコポリマーを混合させて、ちょうど水と油をせっけんの働きによってエマルションにするように、ブロックコポリマーのmicelle likeな集合体内に有機化合物が保有されてポリオレフィン中に安定的に分散させる技術が開示されている。ブロックコポリマーのmicelle likeな集合体とは、ポリオレフィンブロックを外面に、ポリスチレンブロックを内面に向けて一塊に会合した構造の集合体で、水-油系のエマルションにおけるミセルと同様の構造の集合体のことである。この技術はブロックコポリマーの各ブロックとポリオレフィン及び有機化合物との親和性をうまく組み合わせることにより、ブロックコポリマーが両親媒性物質のような働きをすることを利用している。

[0036] けれども本実施形態では、ブロックコポリマーの1つのブロックY2はマトリックスポリマーと親和性があるが、もう1つのブロックY1は有機化合物とは親和性がなく、エマルション状態になるとは常識では考えられない。このような場合特許文献1の知見から判断すると、これらの3つの物質を混合するとマトリックスポリマーと有機化合物とは2層に分離して全く混じり合わず、ブロックコポリマーはポリオレフィンブロックを外面にポリスチレンブロックを内面にした集合体として、マトリックスポリマー中に粒子状に分散した状態になる、と一般には考えられる。即ちマトリックスポリマーの中には有機化合物は入らないものと考えられる。

[0037] しかしながら、本願出願人らは種々検討を行った結果、上記の3つの物質の関係において、上記もう一つのブロックY1と有機化合物との間に所定の関係が存在する場合に、ブロックコポリマーのクラスター内に有機化合物が包み込まれて見かけ構造上は特許文献1のエマルションと同じ状態（液滴分散状態）が安定的に出現することを見出した。上記所定の関係とは分子立体構造形状の相似であって、上記もう一つのブロックY1および有機化合物の

双方ともに環状構造が存する場合に安定的な液滴分散状態となることが判明した。なお、ここでの環状構造とは水素結合による分子内あるいは複数分子間の環状構造も含まれることも判明した。

[0038] 上記の安定的な液滴分散状態は本願出願人らが初めて見つけたことであるが、 $s_p$  値の類似によって表される相溶性とは別のファクターである分子形状の類似性（互いに環状構造を有すること）によってブロックコポリマーのもう一つのブロック Y 1 と有機化合物との間にある程度の分子構造類似性が存在することとなり、該もう一つのブロック Y 1 を内側にしたクラスターを有機化合物が通過してその内空間または下面に有機化合物が移行して、その状態で安定すると考えられる。このことは、有機化合物がクラスター内にブリードアウトしていく現象と考えるもよい。

[0039] 本発明の実施形態においては、液滴分散状態が安定して長期に存在するためにブロックコポリマーのクラスターの大きさ（直径）が  $10\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。マトリックポリマー、ブロックコポリマー、有機化合物のそれぞれの物質の種類組み合わせや、製造時の温度や混合方法、混合条件などによって安定なクラスターの大きさの上限は異なってくるが、クラスターは直径  $10\ \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $1\ \mu\text{m}$  以下であると液滴分散状態が長期に安定して存在するのでより好ましい。

[0040] また、本発明のある実施形態では、難燃性ポリマー組成物は、有機化合物の融点が  $185^\circ\text{C}$  未満の難燃剤アルキルリン酸化合物を含有し、難燃剤が平均径  $2\ \mu\text{m}$  以下の液滴状になって、マトリックスポリマー X 中に分散したポリマー組成物であり、好ましくは有機化合物難燃剤がアルキルリン酸化合物であるトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジキシレニルホスフェート、またはハロゲン化アルキルリン酸化合物であるトリス（クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（トリプロモネオペンチル）ホスフェートの少なくとも 1 種

である。また、好ましくはポリオレフィンブロック Y 2 とポリスチレンブロック Y 1 からなるブロックコポリマー Y を 0.5 から 20.0 w% 含有し、ブロックコポリマー Y が A・B 型または B・A・B 型である。また、ポリオレフィンブロック Y 2 は、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブチレン共重合体、およびエチレン・プロピレン・エチレン共重合体のいずれか一つであり、ブロックコポリマー Y がスチレンを 10 w% 以上含有することが好ましい。また、本実施形態のポリマー組成物の好ましい 1 形態が繊維形状である。

[0041] 前記本実施形態の難燃性ポリマー組成物のマトリックスポリマー X に使用するポリオレフィン、例えばポリプロピレンは一般的に使用する MFR で表されるグレードを選択することができる。繊維用グレードで 20 から 60、フィルムグレードで 1 から 10、射出成形グレードで 20 から 40 が良い。メルトブローンの場合には MFR が 200 以上、2,000 程度まで使用することがある。ポリオレフィンの熱分解ラジカル捕捉用にヒンダードフェノールやヒンダードアミンなどの熱安定剤が 0.5 w% 以上配合されると難燃性を向上させ好ましい。その他にポリプロピレンに一般的に使用される紫外線耐光剤、酸化チタンなどの艶消し剤、顔料、他の難燃剤、抗菌剤、防カビ剤、芳香剤などが含まれていても良い。また、物性に影響のない範囲で変性プロピレンが配合されていても良い。

[0042] 他のポリオレフィンとしてはポリエチレンがあり、一部変性された TPO も使用される。

[0043] また、前記ブロックコポリマー Y は例えば A・B 型のポリエチレン・プロピレン/ポリスチレン (SEP)、B・A・B 型のポリスチレン/ポリエチレン・プロピレン/ポリスチレン (SEPS)、ポリスチレン/ポリエチレン・ブチレン/ポリスチレン (SEBS)、ポリスチレン/(ポリエチレン/ポリエチレン・プロピレン)/ポリスチレン (SEEPS) などがあり、例えばクラレ (株) 製セプトン (登録商標) としてスチレン含有量および分子量の異なる各品番が上市されている。

- [0044] 前記ブロックコポリマーY中、スチレン含有量が10w%以上であると難燃剤との分子構造類似性が大きいので好ましい。より好ましくは20w%以上である。また、前記ブロックコポリマーの分子量は小さい方が小さなクラスターを数多く形成するため好ましい。これらのクラスターの小さいものは径がサブミクロンであり、ポリマー組成物の状態ではペレット状で可視光線を殆ど散乱せず僅かに半透明になるだけである。
- [0045] 本実施形態に使用する有機化合物難燃剤は、リン系化合物、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジキシレニルホスフェート、またはハロゲン化アルキルリン酸化合物であるトリス（クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェートなどのリン酸エステルがある。これらの中では、非ハロゲン難燃剤としてリン含有率が21w%のトリメチルホスフェート、17w%のトリエチルホスフェートが少量配合で優れた難燃性が得られるため、好ましい。ハロゲンとリンは難燃性に相乗効果を示すので、ハロゲンを使用しても良い場合はハロゲン化アルキルリン酸化合物であるトリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェートが好ましく、これらの中ではトリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェートが少量配合で優れた難燃性が得られるため、好ましい。
- [0046] 有機化合物難燃剤の配合量は、用途により要求難燃性が異なるため一概には言えないが、例えば、リン酸エステルを単独で難燃剤として用いた場合、リン含有量として射出成型品などの0.5w%以上（例えばトリエチルホスフェートの場合、トリエチルホスフェートを3w%以上添加するとリンの含有量が0.5w%以上となる）、好ましくは0.7w%以上（例えばトリエチルホスフェートの場合、トリエチルホスフェートを4.2w%以上）、さらに好ましくは繊維用途において1.0w%以上（例えばトリエチルホスフ

エートの場合、トリエチルホスフェートを6 w%以上)である。

[0047] ハロゲン化リン酸エステルの場合にはハロゲンの種類により、塩素より臭素の方が低含有量で良い。臭素化リン酸エステルの場合、臭素含有量0.7 w%以上が好ましく、例えばトリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート1 w%配合の場合、臭素含有量0.7 w%、リン含有量は0.03 w%となる。好ましくは、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート1.5 w%配合であり、この場合、臭素含有量1.05 w%、リン含有量は0.045 w%となる。さらに好ましくは、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート2 w%配合であり、この場合、臭素含有量1.4 w%、リン含有量は0.06 w%となる。塩素化リン酸エステルの場合、塩素含有量1.0 w%以上が好ましく、例えばトリス(ジクロロプロピル)ホスフェート2 w%配合の場合、塩素含有量1.0 w%、リン含有量は0.07 w%となる。好ましくは、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート3 w%配合であり、この場合、塩素含有量1.50 w%、リン含有量は0.11 w%となる。さらに好ましくは、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート4 w%配合であり、この場合、塩素含有量2.0 w%、リン含有量は0.14 w%となる。

[0048] 本実施形態のポリマー組成物の製造に使用する混練機は混練効果が大きい2軸押し出し機が好ましく、液体を注入できるサイドインジェクションタイプで、液注後の混練部が十分にあるタイプが好ましい。液中後の混練に好ましくはL/D30以上が好ましい。混練効果を向上するために、スクリー回転数を上げることは好ましく、400 rpm以上が好ましく、より好ましくは800 rpm以上である。

[0049] また、有機化合物の引火点が低い場合には防爆仕様が必要である。しかし、射出成形品、繊維、不織布およびフィルムなどの本実施形態製品製造に際し、希釈して使用する場合には爆発限界まで本有機化合物濃度が上がらないため、防爆仕様を必要としない一般に使用される設備および製造方法で製造することができるため、汎用性に富んでいる。

[0050] 本発明のある実施形態の組成物に問題のない範囲で各種添加物を適宜配合

しても良く、また、実施形態の複数の異なるポリマー組成物を適宜混合して各性能を複合して発揮させても良い。有機化合物に溶剤を加えて溶液としたり、別の物質を混合した添加物としてもよい。

- [0051] 本発明のある実施形態である難燃性ポリプロピレン繊維の製造方法はフィラメント、ステープル、スパンボンド、メルトブローンなど一般的なマスターバッチまたはコンパウンドを使用する製造方法で良く、例えばフィラメント、ステープル、スパンボンドはダイ温度230から250℃、メルトブローンはダイ温度280から300℃で紡糸される。
- [0052] フィラメントの場合はスピンドローでPOYを製造した後、仮撚り加工などの後加工によりバルキー糸を製造する。また、BCFとしてカーペット原糸として製造する。
- [0053] 本発明のある実施形態である難燃性ポリオレフィンフィルムの製造方法はインフレーション法、Tダイ法などの一般的なマスターバッチまたはコンパウンドを使用する製造方法で良い。また、このフィルムをコーティング材としてラミネートすることも可能であり、このフィルムからテープヤーンを製造し、ヘッシュャンクロスなどに製織し包装袋として使用する。
- [0054] 本発明のある実施形態である難燃組成物は電線などの難燃性ケーブル被覆材として押し出し成形し、ポリオレフィン非ハロゲン難燃ケーブルを既存設備を利用して製造することができる。
- [0055] また、マトリックスポリマーXに極性の大きいポリコハク酸アジペート、ブロックコポリマーYにポリスチレン・ポリエチレンブロックコポリマー (SEP2002)、マトリックスポリマーからブリードアウトする有機化合物に極性の大きいエポキシ基を持つ1,8-cineoleを90重量%含有するユーカリオイルの各相分離する系で準安定的な本ポリマー組成物を製造することができる。この事実は従来相溶性の尺度とされた極性の類似性が本実施形態組成物製造技術と相容れないことを証明している。
- [0056] ポリコハク酸アジペートは生分解性ポリマーであり、同じ生分解性ポリマーであるポリ乳酸と容易に混和し、低伸度のポリ乳酸の伸度を大きくする改

質剤としても知られている。ポリ乳酸は熱分解しやすいが、ポリコハク酸アジペートは熱分解しがたく強度の乾燥を必要としないため、ポリ乳酸に機能性を付与するマスターバッチベースポリマーとして好ましい。

[0057] さらに詳細については実施例にて説明する。

[0058] 試験布地の難燃性評価は鉛直メタンバーナー法に準じ、水洗乾燥調湿後の布地をメタンバーナー38mmの炎に3秒接炎し、炭化長と下に敷いたガーゼに着火の有無を試験した。試験を5回行い、最大炭化長254mm未満、平均炭化長178mm未満、ガーゼに着火しないものを合格とした。

### 実施例

[0059] (実施例1)

マトリックスポリマーXとしてプライムポリマー(株)製プライムポリプロ(登録商標)MFR45のPP(ポリプロピレン)60重量部と、ブロックコポリマーYとしてクラレ(株)製セプトンSEPS2104タイプ、スチレン含有量65w%20重量部を、高速回転2軸混練押し出し機へホッパーから定量供給し、有機化合物としてトリエチレンホスフェート20重量部をサイドインジェクションし、スクリュウ回転速度400回転/分、最高温度200℃、ダイ温度190℃で索状に押し出し、急冷後カットし、本実施例のPPマスターバッチペレットを製造した。

[0060] 前記マスターバッチペレット40重量部とプライムポリプロMFR45のPP60重量部とを、紡糸温度240℃、巻き取り速度3,000m/分でスピンドローし、POYを製造し、次に仮撚り加工機により本実施例のDTY110dTex/36FのPPマルチフィラメントを製造した。この繊維断面のSEM観察をしたところ、直径1μm以下の微細孔多数が観察された。この繊維の引っ張り強度は4.0dN/dTex、伸度48%と良好な機械物性であった。この繊維を靴下編みし、難燃性評価をしたところ、結果は最大炭化長58mm、平均炭化長38mm、ガーゼの着火なしであり、非ハロゲンタイプ衣料用防災製品に合格する難燃性であった。この繊維にはトリエチレンホスフェートが8w%配合され、リン含有量1.3w%配合である。こ

の繊維の断面SEM観察により、トリエチレンホスフェートが平均 $1\mu\text{m}$ 以下の液滴状で均一に分散されていることが確認された。

[0061] (比較例1)

実施例1と同様にしてプライムポリプロMFR45のPP92重量部を、高速回転2軸混練押し出し機へホッパーから定量供給し、トリエチレンホスフェート8重量部をサイドインジェクションし、スクリー回転速度400回転/分、最高温度200°C、ダイ温度190°Cで索状に押し出したが、ダイからトリエチレンホスフェートがPPと相分離して吹き出し、索に取ることができなかった。

[0062] (実施例2)

実施例1と同様にして、マトリックスポリマーXとしてプライムポリマー(株)製プライムポリプロMFR45のPP60重量部と、ブロックポリマーYとしてクラレ(株)製セプトンSEPS2104タイプ、スチレン含有量65w%20重量部とを、高速回転2軸混練押し出し機へホッパーから定量供給し、有機化合物として融点182°Cのトリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート20重量部を液状でサイドインジェクションし、スクリー回転速度400回転/分、最高温度200°C、ダイ温度190°Cで索状に押し出し、急冷後カットし、本実施例のPPマスターバッチペレットを製造した。

[0063] 前記マスターバッチペレット10重量部とプライムポリプロMFR45のPP90重量部とを、紡糸温度240°Cでスパンボンド法により、目付30g/m<sup>2</sup>の本実施例の不織布を製造した。この不織布の難燃性評価をしたところ、結果は最大炭化長42mm、平均炭化長18mm、ガーゼの着火なしで衣料用防災製品に合格する難燃性であった。この繊維にはトリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートが2w%配合され、リン含有量0.06w%、臭素含有量1.4w%配合である。この繊維の断面SEM観察により、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートが平均1.7 $\mu\text{m}$ 以下の液滴状で均一に分散されていることが確認された。

## [0064] (実施例 3)

実施例 1 と同様にして、マトリックスポリマー X としてプライムポリマー (株) 製プライムポリプロMFR30 の PP80 重量部と、ブロックコポリマー Y としてクラレ (株) 製セプトンSEP2002 タイプ、スチレン含有量 30 w% 10 重量部とを、高速回転 2 軸混練押し出し機へホッパーから定量供給し、有機化合物としてアリルチオイソシアネート 10 重量部をサイドインジェクションし、スクリー回転速度 400 回転/分、最高温度 200℃、ダイ温度 190℃で索状に押し出し、急冷後カットし、本実施例の PP マスターバッチペレットを製造した。

[0065] 前記マスターバッチペレット 10 重量部をプライムポリマー (株) 製プライムポリプロMFR45 の PP90 重量部で希釈し、射出成型機で本実施例のプレートを製造した。このプレートの断面 SEM 観察により、アリルチオイソシアネートが平均 2 μm 以下の液滴状で均一に分散されていることが確認された。JIS Z2911 法 4 種混合菌によるカビ抵抗性試験を行った結果、このプレートの上にカビの発育は全く認められず「0」評価の優れた防カビ性を示した。

## [0066] (実施例 4)

実施例 1 と同様にして、マトリックスポリマー X としてポリコハク酸アジペートである昭和高分子 (株) 製ビオノーレ (登録商標) #3000 を 80 重量部と、ブロックコポリマー Y としてクラレ (株) 製セプトンSEPS2002 タイプ、スチレン含有量 30 w% 10 重量部とを、高速回転 2 軸混練押し出し機へホッパーから定量供給し、有機化合物としてアリルチオイソシアネート 10 重量部をサイドインジェクションし、スクリー回転速度 400 回転/分、最高温度 200℃、ダイ温度 190℃で索状に押し出し、急冷後カットし、本実施例のマスターバッチペレットを製造した。

[0067] 前記マスターバッチペレット 10 重量部をプライムポリマー (株) 製プライムポリプロMFR45 の PP90 重量部で希釈し、射出成型機で本実施例のプレートを製造した。このプレートの断面 SEM 観察により、アリルチオイソ

シアネートが平均 $2\mu\text{m}$ 以下の液滴状で均一に分散されていることが確認された。JIS Z2911法4種混合菌によるカビ抵抗性試験を行った結果、このプレートの上にカビの発育は全く認められず「0」評価の優れた防カビ性を示した。

[0068] (実施例5)

マトリックスポリマーXとしてLDPE(日本ポリエチレン(株)ノバテックLL)85kg、ブロックコポリマーYとしてセプトン((株)クラレ製SEPS2002)5kgを常法により2軸押し出し機により混練中に、有機化合物としてグリセリン25kgをプランジャーポンプで添加し、ダイヘッドより $160^{\circ}\text{C}$ で押し出し、索状で取り出し、水中で急冷し、カッターにて切断し、本実施例の組成物よりなる粒状の成型ペレットを製造した。

[0069] このペレットをGCで測定した結果、グリセリン残留量は22.8w%で良好な歩留まりを示した。このペレット断面をSEM観察したところ、図1に示すように、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 未満の海島構造が観察された。

[0070] 次にこのペレットを用いて定法の射出成形により本実施例の成型品プレートを製造し、純水および生理食塩水の接触角を測定した結果、接触角はそれぞれ $83^{\circ}$ 、 $86^{\circ}$ であり、優れた親水性表面が形成されていることが判明した。このプレート断面をSEM観察したところ、粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の海島構造が観察された。

[0071] (実施例6)

実施例5においてグリセリンをポリエチレンオキサイド(明星化学社(株)製L6)20w%に変更し、それ以外は実施例5と同様にして実施例6の組成物よりなる粒状の成型ペレットを製造した。このペレット断面をSEM観察したところ、粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の海島構造が観察された。

[0072] 次にこのペレットを用いて定法の射出成形により本実施例の成型品プレートを製造し、純水および生理食塩水の接触角を測定した結果、接触角はそれぞれ $84^{\circ}$ 、 $82^{\circ}$ であり、優れた親水性表面が形成されていることが判明した。このプレート断面をSEM観察したところ、図2に示すように、粒径

1  $\mu\text{m}$ 未満の海島構造の島部分のポリエチレンオキサイドが脱落した様子が観察された。

[0073] (実施例7)

実施例5においてグリセリンを親水性末端変性ポリジメチルシロキサン15 w%に、セプトンをSEPS 2104に変更し、それ以外は実施例5と同様にして実施例7の組成物よりなる粒状の成型ペレットを製造した。このペレット断面をSEM観察した結果、図3に示すように、粒径3  $\mu\text{m}$ 未満の海島構造が観察された。

[0074] 次にこのペレットを用いて定法の射出成形により本実施例の成型品プレートを製造し、純水および生理食塩水の接触角を測定した結果、接触角はそれぞれ87度、85度であり、優れた親水性表面が形成されていることが判明した。このプレート断面をSEM観察したところ、粒径1  $\mu\text{m}$ 未満の海島構造が観察された。

[0075] また、有機化合物として親水性末端変性ポリジメチルシロキサンの代わりに撥水性ポリジメチルシロキサン、信越化学KF54を使用して、同様にして成型品プレートを製造し、純水および生理食塩水の接触角を測定した。接触角はそれぞれ127度、132度であり、優れた超撥水性表面が形成されていることが判明した。

[0076] (実施例8)

実施例5においてグリセリンを沸点が82°Cのイソプロパノール10 w%に、セプトンの量を10 w%に変更し、それ以外は実施例5と同様にして実施例8の組成物よりなる粒状、光沢のある平滑な表面の成型ペレットを製造した。光沢のある平滑な表面は沸点より遙かに高温の押し出しにもかかわらず、製造時に発泡していないことを示している。このペレット断面をSEM観察したところ、粒径1  $\mu\text{m}$ 未満の海島構造が観察された。

[0077] 上記のイソプロパノールにエチルパラベン50 w%を溶解したアルコール溶液をイソプロパノールに替えて使用し、同様にして本実施例の別の組成物よりなる粒状、光沢のある平滑な表面の成型ペレットを製造した。光沢のあ

る平滑な表面は沸点より遙かに高温の押し出しにもかかわらず、製造時に発泡していないことを示している。このペレット断面をSEM観察したところ、粒径1  $\mu\text{m}$ 未満の海島構造が観察された。

[0078] 次にこのペレットを用いて定法の射出成形によりLDPEにより50倍希釈した後、成型品プレートを製造し、JIS Z 2911 2000 湿式法4種混合菌によるかび抵抗性試験を行った。その結果、2週間後も菌接種部分に菌糸の発育が認められなかった。

[0079] また、このペレット10重量部とポリエチレングリコール90重量部を2軸押し出し機で混練し、2重カプセルペレットを製造し、このペレットが30w%になるように80°Cの熱水中でポリエチレングリコールを溶解冷却後、市販の水性塗料（関西ペイント（株）製、水性多用途EG）に30w%ミキサーで混合し、本実施例の塗料を製造した。この塗料を木片に100 g/m<sup>2</sup>の厚さで塗布し、JIS Z 2911に準じ5種混合菌によるかび抵抗性試験を行った。その結果、4週間後も菌接種部分に菌糸の発育が認められなかった。

[0080] なお、この塗料をインキとして用いてもよい。

### 産業上の利用可能性

[0081] 本発明のポリマー組成物は、繊維や塗料などの原料として用いることができる。

## 請求の範囲

- [1] 熱可塑性であるマトリックスポリマーXと、該マトリックスポリマーX中に分散するブロックコポリマーYと、該マトリックスポリマーXの融点において液体である有機化合物または該有機化合物の溶液を含む添加物Zとを含有し、
- 前記マトリックスポリマーX、前記ブロックコポリマーY、及び前記有機化合物のうちの任意の2つは相分離し、
- 前記ブロックコポリマーYは、環状構造を有するモノマーが重合したブロックY1と、該ブロックY1を構成するモノマーとは異なるモノマーにより構成されているブロックY2とを備えており、
- 前記有機化合物は分子内環状構造、又は分子間相互作用による分子内あるいは複数分子間での環状構造を有し、前記マトリックスポリマーX中に分散した前記ブロックコポリマーYの中にブリードアウトしている、ポリマー組成物。
- [2] 前記有機化合物の分子内環状構造、又は分子間相互作用による分子内あるいは複数分子間での環状構造は、5員環以上12員環以下の環状構造である、請求項1に記載されているポリマー組成物。
- [3] 前記ブロックコポリマーYは、A・B型またはB・A・B型である、請求項1または2に記載されているポリマー組成物。
- [4] 前記ブロックコポリマーYの前記ブロックY2は、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブチレン共重合体、およびエチレン・プロピレン・エチレン共重合体のいずれか一つである、請求項1から3のいずれか一つに記載されているポリマー組成物。
- [5] 前記ブロックコポリマーYは、モノマーとしてスチレンを10w%以上含有している、請求項1から4のいずれか一つに記載されているポリマー組成物。
- [6] 前記ブロックコポリマーYの前記ブロックY1はポリスチレンであり、前記ブロックY2はポリオレフィンであり、

前記ブロックポリマーYの含有率は、0.5w%以上20w%以下である、請求項1から5のいずれか一つに記載されているポリマー組成物。

[7] 前記有機化合物は、難燃剤として用いられるアルキルリン酸化合物又はハロゲン化アルキルリン酸化合物であって融点が185°C未満であり、

前記マトリックポリマーX中に分散した前記ブロックコポリマーYの平均径は2 $\mu$ m以下である、請求項1から6のいずれか一つに記載されているポリマー組成物。

[8] 前記難燃剤は、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジキシレニルホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、およびトリス（トリブromoネオペンチル）ホスフェートの中から選ばれた少なくとも1種である、請求項7に記載されているポリマー組成物。

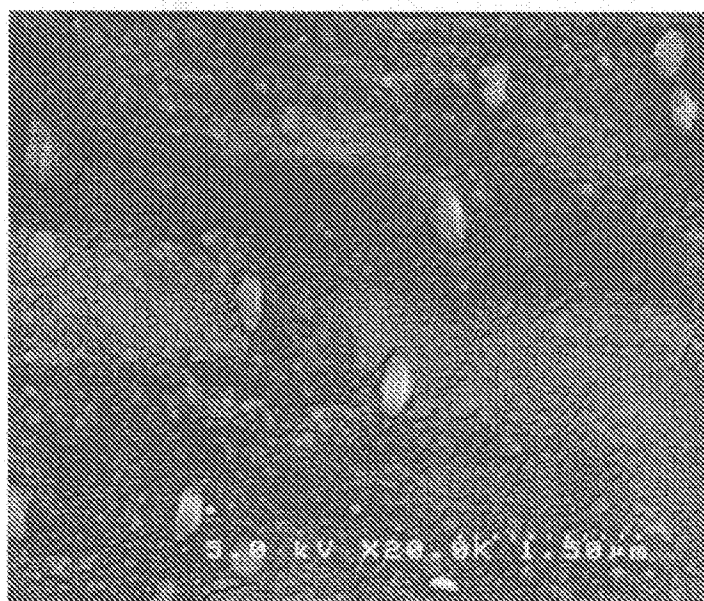
[9] 形状が繊維形状である、請求項7又は8に記載されているポリマー組成物。

[10] 前記有機化合物は、グリセリン、ポリアルキレンオキサイド、ポリシロキサン、イミダゾールおよびその変性物、アルコール化合物、アルデヒド化合物、ケトン化合物及び変性物、及びこれらの2分子クラスターの少なくとも1種からなる、請求項1から6のいずれか一つに記載されているポリマー組成物。

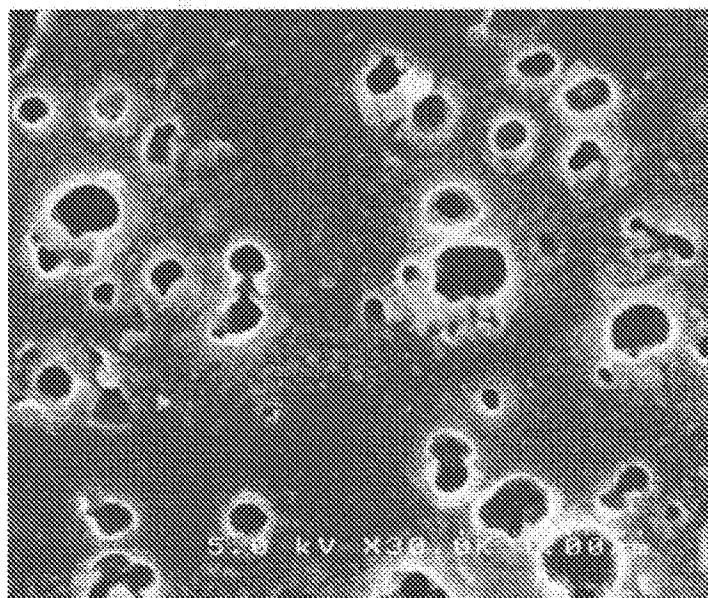
[11] 請求項10に記載されているポリマー組成物を原料にして、押し出し成型、ブロー成型、回転成型または射出成型により形成された、ポリマー成型品。

[12] 請求項1から8または10のいずれか一つに記載されているポリマー組成物を含有する塗料またはインキ。

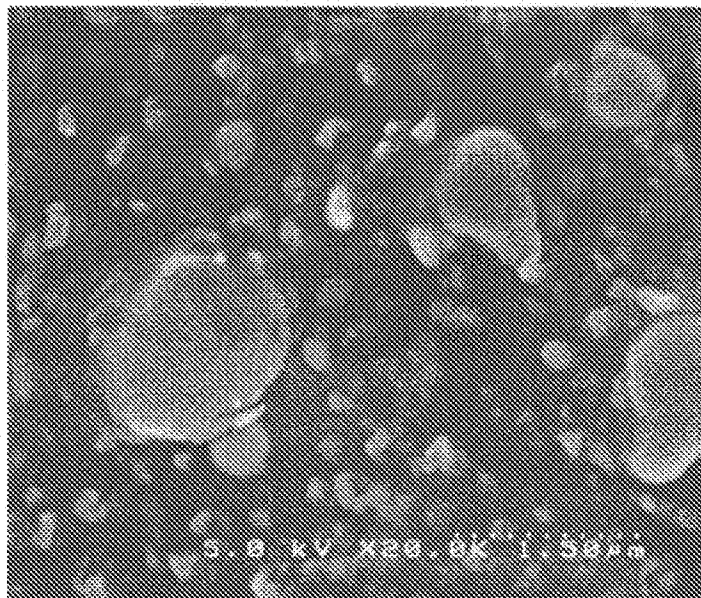
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/001310

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08L53/02(2006.01)i, B29C41/04(2006.01)i, B29C45/00(2006.01)i, B29C47/00(2006.01)i, B29C49/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C09D5/18(2006.01)i, C09D123/00(2006.01)i, C09D153/00(2006.01)i,  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08L53/02, B29C41/04, B29C45/00, B29C47/00, B29C49/00, C08K5/00, C08L23/02, C09D5/18, C09D123/00, C09D153/00, C09K21/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-41363 A (Bridgestone Corp.), 13 February, 1996 (13.02.96), Particularly, Claims; Par. Nos. [0012] to [0022], [0030] & EP 653464 A2	1-6 9
X Y	JP 10-168235 A (Bridgestone Corp.), 23 June, 1998 (23.06.98), Particularly, Claims; Par. Nos. [0016] to [0024] (Family: none)	1-6 9
X Y	JP 10-87920 A (JSR Corp.), 07 April, 1998 (07.04.98), Particularly, Claims; Par. Nos. [0014], [0042], [0047], [0048] (Family: none)	1-6 7-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 21 August, 2008 (21.08.08)	Date of mailing of the international search report 02 September, 2008 (02.09.08)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/001310

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-103934 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 April, 2000 (11.04.00), Particularly, Claims; Par. Nos. [0016], [0018], [0022] (Family: none)	1-6 7-9
X Y	WO 2007/010787 A1 (Sanc Salaam Corp.), 25 January, 2007 (25.01.07), Particularly, Claims & KR 10-2007-0097130 A	1-6, 9, 12 7, 8
P, X	WO 2008/044630 A1 (Sanc Salaam Corp.), 17 April, 2008 (17.04.08), Claims; Par. Nos. [0017] to [0020]; examples (Family: none)	1-6, 12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/001310

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

C09K21/12(2006.01) i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/001310

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The search was made based on the understanding that the inventions of claims 1-6 are "the first mentioned invention (the main invention)", it is found that a technical feature of the main invention is disclosed in Documents 1-5 which are cited as the prior art documents. Therefore, it is obvious that the main invention is not novel.

(Document 1: JP 8-41363 A (Bridgestone Corp.), Document 2: JP 10-168235 A (Bridgestone Corp.), Document 3: JP 10-87920 A (JSR Corp.), Document 4: JP 2000-103934 A (Mitsubishi Chemical Corp.), and Document 5: WO 2007/010787 A1 (Sanc Salaam Corp.).

(continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
1-9 and a part of 12 which depends on 1-8

**Remark on Protest**  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

Document 1 discloses a polymer composition comprising a low-molecular-weight material such as an aromatic process oil and an aliphatic alcohol, a medium material such as a styrene-ethylene-butylene block copolymer and a polymer material such as an olefin thermoplastic resin, and a molded article produced from the polymer composition.

Document 2 discloses a composition comprising a syndiotactic vinyl aromatic polymer, an elastomeric polymer such as a hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer and a low-molecular-weight material such as an aromatic process oil and an aliphatic alcohol, and a molded article produced from the composition.

Document 3 discloses a composition comprising a hydrogenated diene-aromatic vinyl block copolymer, polypropylene, and a low-molecular-weight material such as an organic bactericidal agent and a flame retardant agent.

Document 4 discloses a composition comprising a hydrogenated product of a styrene-butadiene-styrene block copolymer, a rubber-softening agent such as an aromatic hydrocarbon, an olefin polymer, and an additive such as a flame retardant agent, and a molded article produced from the composition.

Document 5 discloses a liquid-in-solid polymer emulsion composition comprising a thermoplastic polymer, a block copolymer as defined in the above-mentioned claims of the present application and a liquid compound such as a flame retardant agent, and a molded article produced from the composition (see, particularly the claims).

The compositions disclosed in Documents 1-5 have indistinguishable compositions from the composition of the polymer composition defined in the above-mentioned claims of the present application. Based on the understanding that the compositions are same as one another, it is considered that, in each of the compositions disclosed in Documents 1-5, the organic compound component corresponding to the additive (Z) of the invention of the present application is bled out into a block copolymer which is dispersed in a polymer corresponding to the matrix polymer (X) of the invention of the present application.)

Consequently, the technical feature of claim 1 cannot be regarded as a "special technical feature" in the meaning within PCT Rule 13.2, second sentence.

Thus, the inventions of claims 1-12 of the present international application are classified into the following 8 inventions. There is found no technical relationship which involves one or more of the same or corresponding special technical features among these inventions, and therefore these inventions cannot be considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

Invention 1: Claims 1-9, and a part of claim 12 which depends on claims 1-8 (the special technical feature resides in a fact that the organic compound is a specific flame retardant agent).

Invention 2: Parts of claims 10-12, wherein the organic compound is glycerin.

Invention 3: Parts of claims 10-12, wherein the organic compound is a polyalkylene oxide.

Invention 4: Parts of claims 10-12, wherein the organic compound is a polysiloxane.

(continued to next sheet)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/001310

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Invention 5: Parts of claims 10-12, wherein the organic compound is an imidazole or a modified product thereof.

Invention 6: Parts of claims 10-12, wherein the organic compound is an alcohol compound.

Invention 7: Parts of claims 10-12, wherein the organic compound is an aldehyde compound.

Invention 8: Parts of claims 10-12, wherein the organic compound is a ketone compound or a modified product thereof.

If the additional fee would not be paid, the international search report would be prepared on Invention 1.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L53/02(2006.01)i, B29C41/04(2006.01)i, B29C45/00(2006.01)i, B29C47/00(2006.01)i, B29C49/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C09D5/18(2006.01)i, C09D123/00(2006.01)i, C09D153/00(2006.01)i, C09K21/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L53/02, B29C41/04, B29C45/00, B29C47/00, B29C49/00, C08K5/00, C08L23/02, C09D5/18, C09D123/00, C09D153/00, C09K21/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 8-41363 A (株式会社ブリヂストン) 1996.02.13, 特に、特許請求の範囲、段落[0012]-[0022][0030] & EP 653464 A2	1-6 9
X Y	JP 10-168235 A (株式会社ブリヂストン) 1998.06.23, 特に、特許請求の範囲、[0016]-[0024] (ファミリーなし)	1-6 9
X Y	JP 10-87920 A (ジェイエスアール株式会社) 1998.04.07, 特に、特許請求の範囲、[0014][0042][0047][0048] (ファミリーなし)	1-6 7-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.08.2008

国際調査報告の発送日

02.09.2008

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J	9 2 7 9
渡辺 陽子		
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-103934 A (三菱化学株式会社) 2000.04.11, 特に、特許請求の範囲、[0016][0018][0022] (ファミリーなし)	1-6 7-9
X Y	WO 2007/010787 A1 (有限会社サンサーラコーポレーション) 2007.01.25, 特に請求の範囲 & KR 10-2007-0097130 A	1-6, 9, 12 7, 8
P X	WO 2008/044630 A1 (有限会社サンサーラコーポレーション) 2008.04.17, 請求の範囲、[0017]-[0020]、実施例 (ファミリーなし)	1-6, 12

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～6に記載の発明を「最初に記載されている発明（主発明）」として調査を行った結果、主発明の技術的特徴は、先行技術として文献1～5に開示されているから

（文献1：JP8-41363A（株式会社ブリジストン）、文献2：JP10-168235A（株式会社ブリジストン）、文献3：JP10-87920A（ジェイエスアール株式会社）、文献4：JP2000-103934A（三菱化学株式会社）、文献5：WO2007/010787A1（有限会社サンサーラコーポレーション）

文献1には、アロマティック系プロセス油や脂肪族アルコール等の低分子材、スチレン-エチレン・ブチレンブロック共重合体等の媒体材、オレフィン系熱可塑性樹脂等の高分子材料からなる高分子組成物及びその成形品が記載されている。特別頁に続く

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1～9、及び請求の範囲12の請求の範囲1～8を引用している部分

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献2には、シンジオタクチックビニル系芳香族ポリマー、水素化スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体等のエラストマー状ポリマー、アロマティック系プロセス油や脂肪族アルコール等の低分子材料を含む組成物およびその成型品が記載されている。

文献3には、水添ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体、ポリプロピレン、有機系抗菌剤や難燃剤等の低分子量物を含む組成物が記載されている。

文献4には、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物、芳香族系炭化水素等のゴム用軟化剤、オレフィン系重合体、難燃化剤等の添加剤を含む組成物およびその成型品が記載されている。

文献5には、熱可塑性重合体に、本願上記請求の範囲に規定されたブロックコポリマー及び難燃剤等の液状化合物を含有する、液体イン固体ポリマーエマルジョン組成物およびその成型品が記載されている（特に請求の範囲参照）。

文献1～5に記載されている組成物は、本願上記請求の範囲で定義されている高分子組成物と組成の上で区別することはできず、組成が同一である以上、文献1～5に記載された組成物は、本願発明の添加物Zに相当する有機化合物成分はマトリックスポリマーXに相当するポリマー中に分散したブロックコポリマー中にブリードアウトしているものと認められる。）、新規でないことが明らかとなった。

したがって、請求の範囲1の技術的特徴は、PCT規則13.2の第2文の意味において、「特別な技術的特徴」とは認められない。

とすると、本件国際出願の請求の範囲1-12に係る発明は、以下の8の発明に区分され、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

発明1：請求の範囲1～9、及び請求の範囲12の請求の範囲1～8を引用している部分（有機化合物が特定の難燃剤であることが技術的特徴である）。

発明2：請求の範囲10～12において有機化合物がグリセリンに係る部分。

発明3：請求の範囲10～12において有機化合物がポリアルキレンオキサイドに係る部分。

発明4：請求の範囲10～12において有機化合物がポリシロキサンに係る部分。

発明5：請求の範囲10～12において有機化合物がイミダゾールおよびその変性物に係る部分。

発明6：請求の範囲10～12において有機化合物がアルコール化合物に係る部分。

発明7：請求の範囲10～12において有機化合物がアルデヒド化合物に係る部分。

発明8：請求の範囲10～12において有機化合物がケトン化合物及び変性物に係る部分。

なお、追加手数料が納付されなかった場合には、発明1について国際調査報告を作成する。