

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6362064号
(P6362064)

(45) 発行日 平成30年7月25日(2018.7.25)

(24) 登録日 平成30年7月6日(2018.7.6)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8F 293/00	(2006.01)	CO8F 293/00
CO8L 53/00	(2006.01)	CO8L 53/00
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8G 63/91	(2006.01)	CO8G 63/91

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-247685 (P2013-247685)
(22) 出願日	平成25年11月29日 (2013.11.29)
(65) 公開番号	特開2015-105316 (P2015-105316A)
(43) 公開日	平成27年6月8日 (2015.6.8)
審査請求日	平成28年9月7日 (2016.9.7)

(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人	100085006 弁理士 世良 和信
(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
(74) 代理人	100106622 弁理士 和久田 純一
(74) 代理人	100131532 弁理士 坂井 浩一郎
(74) 代理人	100125357 弁理士 中村 剛
(74) 代理人	100131392 弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックポリマーおよび可塑剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族ポリエステル部位、および芳香族ビニルモノマーを含むビニルモノマーの重合体であるビニルポリマー部位を有するブロックポリマーであって、

該ブロックポリマーが融点を持ち、

該脂肪族ポリエステル部位が側鎖にアルキル基および/またはアルケニル基を有し、

該脂肪族ポリエステル部位が、

下記式(1)で示されるジカルボン酸またはそのアルキルエステル化物もしくは酸無水化物、

下記式(2)で示されるジオール、並びに

該脂肪族ポリエステル部位に側鎖として炭素数1以上18以下のアルキル基および/もしくはアルケニル基を生成する下記(A)群より選択される少なくとも1種の化合物、の重合体であることを特徴とするブロックポリマー。

HOOC - (CH₂)_m - COOH 式(1)

[式中、mは、0以上14以下の整数を示す]

HO - (CH₂)_n - OH 式(2)

[式中、nは、2以上16以下の整数を示す]

(A)群

(脂肪族分岐モノアルコール；

脂肪族分岐モノカルボン酸、または該脂肪族分岐モノカルボン酸のアルキルエステル化

10

20

物；

分岐アルカンジカルボン酸、または該分岐アルカンジカルボン酸のアルキルエステル化物若しくは酸無水物；

分岐アルカンジオール；

分岐アルカンモノヒドロキシモノカルボン酸、または該分岐アルカンモノヒドロキシモノカルボン酸のラクトン化物）

【請求項 2】

前記(A)群より選択される少なくとも1種の化合物の含有量が、前記脂肪族ポリエステル部位を生成する全モノマー中に、4モル%以上20モル%以下である請求項1に記載のブロックポリマー。

10

【請求項 3】

前記ブロックポリマーの融点が、50以上95以下である請求項1又は2に記載のブロックポリマー。

【請求項 4】

前記ブロックポリマーの前記脂肪族ポリエステル部位と前記ビニルポリマー部位との質量基準の比率(C/A比)が、30:70~90:10である請求項1~3のいずれか1項に記載のブロックポリマー。

【請求項 5】

前記ブロックポリマーの重量平均分子量(Mw)が、12000以上60000以下である請求項1~4のいずれか1項に記載のブロックポリマー。

20

【請求項 6】

前記ビニルポリマー部位の重量平均分子量(Mw)が、3000以上30000以下である請求項1~5のいずれか1項に記載のブロックポリマー。

【請求項 7】

請求項1~6のいずれか1項に記載のブロックポリマーを含む可塑剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブロックポリマーに関し、詳しく述べては、樹脂組成物の可塑化に使用される、ポリエステル部位およびビニルポリマー部位を有するブロックポリマーに関する。なお、ブロックポリマーの定義としては、線状に連結した複数のブロックで構成されたポリマー(高分子学会 国際純正応用化学連合高分子命名法委員会による高分子化学の基本的術語の用語集)とあり、本発明もその定義に従う。

30

【背景技術】

【0002】

可塑剤は、各種樹脂組成物に添加することにより、柔軟性を与えることにより、成形加工しやすくなりする性質を持ち、あらゆる分野の樹脂組成物に用いられている。一般的な可塑剤としてはジオクチルフタレート(DOP)のような低分子エステル化合物が広く知られているが、成形物の表面のべつき、可とう性や柔軟性の経時劣化などの問題があった。これに対して、上記問題点および耐候性を改善した可塑剤が提案されている(特許文献1参照)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2001/083619号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところが、上記した従来の可塑剤では、樹脂組成物の成形性(より低温で軟化し成形しやすくなる性質)と成形物の耐熱性の両立という観点からは未だ十分な性能とは言えない

50

。

本発明が解決しようとする課題は、樹脂組成物の成形性および成形物の耐熱性を両立した可塑効果を与えるブロックポリマーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、前記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のブロックポリマーを可塑剤として使用することで樹脂組成物、特にポリスチレン系やポリエステル系などの芳香環含有樹脂組成物の成形性および成形物の耐熱性が両立できることを見出して、本発明に至った。

本発明は、脂肪族ポリエステル部位、および芳香族ビニルモノマーを含むビニルモノマーの重合体であるビニルポリマー部位を有するブロックポリマーであって、該ブロックポリマーが融点を持ち、該脂肪族ポリエステル部位が側鎖にアルキル基および/またはアルケニル基を有し、該脂肪族ポリエステル部位が、下記式(1)で示されるジカルボン酸またはそのアルキルエステル化物もしくは酸無水化物、下記式(2)で示されるジオール、並びに該脂肪族ポリエステル部位に側鎖として炭素数1以上18以下のアルキル基および/もしくはアルケニル基を生成する下記(A)群より選択される少なくとも1種の化合物、の重合体であることを特徴とするブロックポリマーに関する。



[式中、mは、0以上14以下の整数を示す]



[式中、nは、2以上16以下の整数を示す]

(A)群

(脂肪族分岐モノアルコール；

脂肪族分岐モノカルボン酸、または該脂肪族分岐モノカルボン酸のアルキルエステル化物；

分岐アルカンジカルボン酸、または該分岐アルカンジカルボン酸のアルキルエステル化物もしくは酸無水物；

分岐アルカンジオール；

分岐アルカンモノヒドロキシモノカルボン酸、または該分岐アルカンモノヒドロキシモノカルボン酸のラクトン化物)。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、樹脂組成物の成形性および成形物の耐熱性を両立した可塑効果を与えるブロックポリマーが提供される。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明にかかるブロックポリマー(1)の CDCl_3 中、室温(25)、400MHzにおける ^1H NMRスペクトルを表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下に、本発明のブロックポリマーについて、さらに詳しく説明する。

本発明のブロックポリマーは、脂肪族ポリエステル部位および芳香族ビニルモノマーを含むビニルモノマーから生成されるビニルポリマー部位を有するブロックポリマーであって、該ブロックポリマーは融点を持ち、該脂肪族ポリエステル部位は側鎖にアルキル基および/またはアルケニル基を有することを特徴とする。

融点を持つブロックポリマーとしては、例えば、結晶性ポリエステルと非晶性ビニルポリマーを化学結合により連結させたものが挙げられる。

【0009】

本発明者らは、本発明で規定されるブロックポリマーが樹脂組成物の成形性および成形物の耐熱性の両立という効果を発現したメカニズムを以下のように考えている。

10

20

30

40

50

脂肪族ポリエステル部位は、融点以上で溶融し、樹脂組成物を可塑することで樹脂組成物の成形性を向上させる機能を持つ。また、脂肪族ポリエステル部位は、凝固時に結晶化し、相分離することで樹脂組成物の可塑を抑制し耐熱性を向上させる機能を持つ。

ビニルポリマー部位は、溶融時に脂肪族ポリエステル部位が樹脂組成物を可塑することを助け、樹脂組成物の成形性を向上させる機能を持つ。また、凝固時に脂肪族ポリエステル部位が結晶化し形成するドメインを樹脂組成物中に微分散させ、溶融時の樹脂組成物の可塑化効率を向上させる機能を持つ。

該脂肪族ポリエステル部位が側鎖に有するアルキル基および／またはアルケニル基は、溶融時に脂肪族ポリエステル部位が樹脂組成物を可塑することを助ける機能や凝固時に脂肪族ポリエステル部位が結晶化し形成するドメインを樹脂組成物中に微分散させる機能を持つ。本発明のブロックポリマーは、それぞれの部分構造が有する機能が相乗的に発現され、樹脂組成物の成形性と成形物の耐熱性の両立に至っている。10

【0010】

脂肪族ポリエステル部位は、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの反応、脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸の反応、または脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールと脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸の反応の各々において、該脂肪族ポリエステル部位に側鎖としてアルキル基および／またはアルケニル基を生成するための脂肪族化合物を反応させることによって得ることができる。該脂肪族化合物は分岐構造を有し、分岐鎖としてアルキル基および／またはアルケニル基を有する化合物である。該脂肪族化合物を、脂肪族ポリエステル部位を生成する化合物に用いることで、該脂肪族ポリエステル部位がアルキル基および／またはアルケニル基の側鎖を有する。20

【0011】

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、亜酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1，9-ノナンジカルボン酸、1，10-デカンジカルボン酸、1，11-ウンデカンジカルボン酸、1，12-ドデカンジカルボン酸、1，13-トリデカンジカルボン酸、1，14-テトラデカンジカルボン酸、1，16-ヘキサデカンジカルボン酸、または1，18-オクタデカンジカルボン酸などが挙げられる。これらは混合して用いてもよい。これらのうち炭素数が16を超えると溶融時に十分な可塑効果が得られにくくなる傾向にあるため、炭素数が16以下の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、炭素数が12以下の脂肪族ジカルボン酸がより好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸は反応において酸無水物またはアルキルエステルの形で用いてもよい。30

【0012】

脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，7-ヘプタンジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオール、1，11-ウンデカンジオール、1，12-ドデカンジオール、1，13-トリデカンジオール、1，14-テトラデカンジオール、1，16-ヘキサデカンジオール、1，18-オクタデカンジオール、または1，20-エイコサンジオールなどが挙げられる。これらは混合して用いてもよい。これらのうち炭素数が16を超えると溶融時に十分な可塑効果が得られにくくなる傾向にあるため、炭素数が16以下の脂肪族ジオールが好ましく、炭素数が12以下の脂肪族ジオールがより好ましい。40

【0013】

脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、4-ヒドロキシブタン酸、5-ヒドロキシベンタン酸、6-ヒドロキシヘキサン酸、7-ヒドロキシヘプタン酸、8-ヒドロキシオクタン酸、9-ヒドロキシノナン酸、10-ヒドロキシデカン酸、11-ヒドロキシウンデカン酸、12-ヒドロキシドエカン酸、13-ヒドロキシトリデカン酸、14-ヒドロキシテトラデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、または20-ヒドロキシエイコサン酸などが挙げられる。これらは混合して用いてもよい。これらのうち炭素数が50

16を超えると溶融時に十分な可塑効果が得られにくくなる傾向にあるため、炭素数が16以下の脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸が好ましく、炭素数が12以下の脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸がより好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸は反応においてラクトンまたはアルキルエステルの形で用いてもよい。

【0014】

該脂肪族ポリエステル部位に側鎖としてアルキル基および/またはアルケニル基を生成するための脂肪族化合物としては以下の化合物から選択される1または2以上が挙げられる。

イソプロパノール、2-メチル-1-ブタノール、tert-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-エチルヘキサノール、およびイソステアリルアルコールなどの脂肪族分岐モノアルコール；

イソ酪酸、2-エチルヘキサン酸、イソステアリン酸などの脂肪族分岐モノカルボン酸；

ジメチルマロン酸、イソプロピルマロン酸、ジエチルマロン酸、1-メチルブチルマロン酸、ジプロピルマロン酸、およびジイソブチルマロン酸などの分岐アルカンジカルボン酸；

2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ピナコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、および3,5-ジメチル-2,4-ドコサンジオールなどの分岐アルカンジオール；

ヒドロキシピバル酸、3-ヒドロキシ-3,4,4-トリメチル pentan-3-酸、2-ヒドロキシ-4,6,6-トリメチルヘプタン酸、および3-ヒドロキシ-15-メチルヘキサデカン酸などの分岐アルカンモノヒドロキシモノカルボン酸；

メチルマロン酸、2-プロピルマロン酸、2-ペンチルマロン酸、2-ヘプチルマロン酸、2-デシルマロン酸、2-ドデシルマロン酸、ドデシルコハク酸、2-テトラデシルマロン酸、2-セチルマロン酸、9-カルボキシステアリン酸、2-オクタデシルマロン酸、およびオクタデシルコハク酸などの直鎖アルカンジカルボン酸；

1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,2-ヘプタンジオール、1,2-オクタンジオール、1,2-ノナンジオール、1,2-デカンジオール、1,2-ドデカンジオール、1,2-テトラデカンジオール、1,2-ヘキサデカンジオール、1,2-オクタデカンジオール、1,2-エイコサンジオール、1,2-ドコサンジオール、および1,2-テトラコサンジオールなどの直鎖アルカンジオール；

2-ヒドロキシイソ酪酸、2-ヒドロキシ-2-メチル酪酸、2-ヒドロキシオクタン酸、4-ヒドロキシデカン酸、3-ヒドロキシミリスチン酸、2-ヒドロキシパルミチン酸、および12-ヒドロキシステアリン酸などの直鎖アルカンモノヒドロキシモノカルボン酸などが挙げられる。

【0015】

これらの脂肪族化合物は、ポリエステル中に同じ部分骨格を生成するものであれば、カルボキシル基が（好ましくは炭素数1~4の）アルキルエステル化（ラクトン化を含む）した化合物または酸無水物化した化合物を用いてもよい。例えば、ドデシルコハク酸は、ドデシルコハク酸ジメチルまたはドデシルコハク酸無水物などの形で用いても良く、4-ヒドロキシデカン酸は、4-ヒドロキシデカン酸メチルまたは-デカノラクトンなどの形で用いてもよい。

これらのうち、脂肪族ポリエステル部位に側鎖として生成したアルキル基および/またはアルケニル基の炭素数が18を超えると溶融時に十分な可塑効果が得られにくくなる傾向にあるため、該側鎖の炭素数が18以下となる脂肪族化合物が好ましく、より好ましくは該側鎖の炭素数が12以下となる脂肪族化合物である。すなわち、脂肪族化合物は、分岐構造として炭素数1以上、18以下（より好ましくは12以下）のアルキル基および/またはアルケニル基を有することが好ましい。

10

20

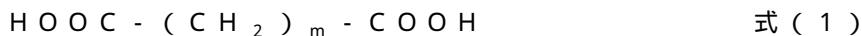
30

40

50

【0016】

該脂肪族ポリエステル部位は、少なくとも、下記式(1)で示されるジカルボン酸またはそのアルキルエステル化物もしくは酸無水化物、下記式(2)で示されるジオール、並びに該脂肪族ポリエステル部位に側鎖として炭素数1以上18以下のアルキル基および/もしくはアルケニル基を生成する脂肪族化合物またはそのカルボキシル基がアルキルエステル化、ラクトン化もしくは酸無水物化した化合物から生成されることが好ましい。



[式中、mは、0以上14以下(好ましくは0以上10以下)の整数を示す]



[式中、nは、2以上16以下(好ましくは2以上12以下)の整数を示す]

10

【0017】

脂肪族ポリエステル部位が側鎖に有するアルキル基および/またはアルケニル基の数が多くなるほど、可塑効果を向上させることができる。脂肪族ポリエステル部位に側鎖としてアルキル基および/またはアルケニル基を生成する脂肪族化合物およびそのカルボキシル基がアルキルエステル化、ラクトン化または酸無水物化した化合物の含有量が、該脂肪族ポリエステル部位を生成する全モノマー中に、4モル%以上20モル%以下の範囲であることが好ましい。4モル%未満の場合は、可塑効果向上度合いが小さくなる傾向にある。また、20モル%を超えると、ブロックポリマーの結晶性低下に伴い凝固時の相分離性が低下し、十分な耐熱性が得られにくくなる傾向にある。

【0018】

20

ビニルポリマー部位は、少なくとも芳香族ビニルモノマーを含むビニルモノマーから生成される。芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、-メチルスチレン、-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、またはp-フェニルスチレンなどが挙げられるが、原料入手容易性の観点からスチレンが好ましい。

ビニルポリマー部位を生成するビニルモノマーは、上記芳香族ビニルモノマー以外に共重合可能なビニルモノマーを含んでいてもよい。例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、または2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性单量体類；

30

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、またはジブチルフォスフェートエチルメタクリレートのようなメタクリル系重合性单量体類；などが挙げられる。

40

【0019】

ビニルポリマー部位の重量平均分子量(M_w)は、3000以上30000以下の範囲であることが好ましい。 M_w が3000より小さい場合は、樹脂組成物中で脂肪族ポリエステル部位が結晶化し形成するドメインの分散性が不十分となる傾向にあり、十分な成形性が得られにくくなる場合がある。一方、30000より大きい場合は、分子の動きが緩慢となるため可塑効果が低下する傾向にあり、十分な成形性が得られにくくなる場合がある。ビニルポリマー部位の重量平均分子量(M_w)は、開始剤の量、開始剤の添加タイミ

50

ング、反応温度などにより制御することができる。

【0020】

本発明のブロックポリマーは融点を持つことを特徴とする。ブロックポリマーの融点(T_m)は、高いほど凝固時の相分離性が促進され、高い耐熱性が得られやすくなり、低いほどより低い温度で可塑効果が得られる。ブロックポリマーの融点(T_m)は、樹脂組成物の耐熱性と成形性のバランスで選択されるが、50以上95以下の範囲が好ましい。

ブロックポリマーの融点は、ポリエステル部位を生成するモノマーやポリエステル部位とビニルポリマー部位の比率により制御することができる。

【0021】

ブロックポリマーのポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量基準の比率(C/A比)は30:70~90:10の範囲であることが好ましい。C/A比が30:70より小さい場合は、ポリエステル部位の特性が小さくなり十分な成形性が得られにくくなる傾向にある。C/A比が90:10より大きい場合は、ビニルポリマー部位の特性が小さくなり、樹脂組成物中で脂肪族ポリエステル部位が結晶化し形成するドメインの分散性が不十分となる傾向にあり、十分な成形性や耐熱性が得られにくくなる場合がある。より好ましくは、40:60~70:30の範囲である。

【0022】

ブロックポリマーの重量平均分子量(M_w)は、12000以上60000以下の範囲であることが好ましい。 M_w が12000より小さい場合は、低分子量成分の影響により十分な耐熱性が得られにくくなる傾向にある。 M_w が60000より大きい場合は、分子の動きが緩慢となるため可塑効果が低下し十分な成形性が得られにくくなる傾向にある。ブロックポリマーの重量平均分子量(M_w)は、開始剤の量、開始剤の添加タイミング、反応温度などにより制御することができる。

【0023】

本発明のブロックポリマーの製造方法に、特に制限はない。先にポリエステル部位を調製した後に原子移動ラジカル重合などによりビニルポリマー部位を伸長させる方法、先に末端処理したビニルポリマー部位を調製した後にポリエステル部位を伸長させる方法、先にポリエステル部位、ビニルポリマー部位を別々に調製した後に両者を結合させる方法など、公知のブロックポリマーの製造方法を用いることができる。

【0024】

本発明で得られたブロックポリマーは種々の樹脂に対して可塑剤として用いることができる。樹脂としては、例えば、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独で用いてもよく、必要に応じて2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの樹脂のうち、スチレンアクリル樹脂やポリエステル樹脂などの芳香環含有樹脂が好ましく、その中でも特にスチレンアクリル樹脂が好ましい。

スチレンアクリル樹脂を生成する重合性单量体としては、单官能性重合性单量体または多官能性重合性单量体を使用することができる。单官能性重合性单量体を単独で、あるいは二種以上組み合わせて、または、单官能性重合性单量体と多官能性重合性单量体とを組み合わせて、または、多官能性重合性单量体を単独で、あるいは、二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0025】

单官能性重合性单量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、および、*p*-フェニルスチレンのようなスチレン誘導体類；

メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、iso-プロ

10

20

30

40

50

ピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i s o - ブチルアクリレート、t e r t - ブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、および、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性单量体類；

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、i s o - プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i s o - ブチルメタクリレート、t e r t - ブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、および、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートのようなメタクリル系重合性单量体類が挙げられる。

【0026】

多官能性重合性单量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、および、ジビニルエーテルなどが挙げられる。

【0027】

樹脂に対するブロックポリマーの添加量は、樹脂組成物中のブロックポリマーの濃度が5質量%以上50質量%以下の範囲になる量であることが好ましい。より好ましくは15質量%以上40質量%以下である。上記範囲で使用することで、成形性と耐熱性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0028】

樹脂にブロックポリマーを配合する方法は特に限定されるものではないが、通常、ブレンダー、ミキサーなどで混合する方法、押出機、バンパリーミキサーなどを用いて溶融混練する方法などが挙げられる。また、樹脂製造段階からブロックポリマーを混合してもよい。

本発明のブロックポリマーを添加して得られた樹脂組成物は、本発明で提示されるブロックポリマーの他に、用途に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、充填剤、顔料、染料、分散剤、難燃剤などの他の添加剤を添加しても良く、また、本発明で提示されるブロックポリマー以外の可塑剤を併用してもよい。

【0029】

<分子量の測定方法>

ブロックポリマーの重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)により、以下のようにして測定する。

まず、室温で、ブロックポリマーをテトラヒドロフラン(THF)に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2 μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエショリデ

10

20

30

40

50

イスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、T H F に可溶な成分の濃度が0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置：高速G P C装置「H L C - 8 2 2 0 G P C」[東ソー(株)製]

カラム：L F - 6 0 4 の2連

溶離液：T H F

流速：0.6 m l / m i n

オーブン温度：40

試料注入量：0.020 m l

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂(例えば、商品名「T S Kスタンダード ポリスチレン F - 8 5 0 、F - 4 5 0 、F - 2 8 8 、F - 1 2 8 、F - 8 0 、F - 4 0 、F - 2 0 、F - 1 0 、F - 4 、F - 2 、F - 1 、A - 5 0 0 0 、A - 2 5 0 0 、A - 1 0 0 0 、A - 5 0 0 」、東ソー社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

なお、ブロックポリマーのビニルポリマー部位の分子量は、ブロックポリマーのポリエステル部位を加水分解させて測定を行う。

具体的な方法は、ブロックポリマー30 m gにジオキサン5 m l、10 w t %の水酸化カリウム水溶液1 m lを加え、温度70°で6時間振とうさせてポリエステル部位を加水分解させる。その後、溶液を乾燥させて、ビニルポリマー部位の分子量の測定用試料を作成する。その後の操作は、ブロックポリマーと同様に行う。

【0030】

<ブロックポリマーのポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量基準の比率(C/A比)の測定方法>

ブロックポリマーのポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量基準の比率(C/A比)は核磁気共鳴分光分析(¹H-N M R) [400 M H z、C D C l₃、室温(25)]を用いて測定した。

測定装置：F T N M R装置 J N M - E X 4 0 0 (日本電子社製)

測定周波数：400 M H z

パルス条件：5.0 μ s

周波数範囲：10500 H z

積算回数：64回

得られたスペクトルの積分値からポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量基準の比率(C/A比)を算出した。

【0031】

<融点の測定方法>

ブロックポリマーの融点(T m)は、示差走査熱量分析装置「Q 1 0 0 0」(T A I n s t r u m e n t s社製)を用いてA S T M D 3 4 1 8 - 8 2に準じて測定する。装置検出部の温度補正是インジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、ブロックポリマー5 m gを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲30~200°の間で、昇温速度10°/m i nで測定を行う。なお、測定においては、一度200°まで昇温させ、続いて30°まで降温し、その後に再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度30~200°の範囲におけるD S C曲線の最大の吸熱ピークを、本発明のブロックポリマーのD S C測定における融点(T m)とする。

【0032】

<ブロックポリマー中の、脂肪族ポリエステル部位の側鎖の量の確認方法>

ブロックポリマーにおいて、脂肪族ポリエステル部位が側鎖として有するアルキル基および/またはアルケニル基の量は、核磁気共鳴分光分析(¹H-N M R) [400 M H z、C D C l₃、室温(25)]を用いて測定した。

10

20

30

40

50

測定装置：F T N M R 装置 J N M - E X 4 0 0 (日本電子社製)
 測定周波数：4 0 0 M H z
 パルス条件：5 . 0 μ s
 周波数範囲：1 0 5 0 0 H z
 積算回数：6 4 回

得られたスペクトルの積分値から脂肪族ポリエステル部位を生成する全モノマー中の脂肪族化合物のモル% (側鎖量) を算出した。

【実施例】

【0 0 3 3】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。なお、実施例および比較例の部数および%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

【0 0 3 4】

<実施例1> ブロックポリマー-1の製造

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管および減圧装置を備えた反応容器に、ポリエステル部位を生成するためのモノマーとして、セバシン酸100.0質量部、1,12-ドデカンジオール106.3質量部および12-ヒドロキシステアリン酸33.0質量部を添加して攪拌しながら温度130まで加熱した。エステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド0.8質量部を加えた後、温度160に昇温し5時間かけて反応させた。その後、温度180に昇温し、1 h P aにて、所望の分子量となるまで反応させてポリエステル(1)を得た。ポリエステル(1)の重量平均分子量(Mw)は18000であった。

次いで、攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた反応容器にポリエステル(1)100.0質量部、脱水クロロホルム300.0質量部を添加して完全に溶解させた後、トリエチルアミン17.6質量部を加え、氷冷させながら、2-ブロモイソブチリルブロミド33.7質量部を徐々に加えた。その後、室温(25)で一昼夜攪拌した。

メタノール1000.0質量部を入れた容器に、上記樹脂溶解液を徐々に滴化して樹脂分を再沈殿させた後、濾過、精製、乾燥させてポリエステル(2)を得た。

次いで、攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた反応容器に上記で得られたポリエステル(2)100.0質量部、ビニルポリマー部位を生成するためのモノマーとしてスチレン150.0質量部、触媒として臭化銅(I)4.0質量部およびN,N,N',N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン9.4質量部、溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド200質量部を添加して攪拌しながら、温度100で重合反応を行った。所望の分子量となったところで反応を停止して、メタノール700.0質量部で再沈殿、濾過、精製し、未反応のスチレンおよび触媒を除去した。その後、50に設定した真空乾燥機で乾燥してポリエステル部位とビニルポリマー部位を有するブロックポリマー-1を得た。得られたブロックポリマー-1の物性を表3に示す。

【0 0 3 5】

<実施例2> ブロックポリマー-2~4-3の製造

上記実施例1において、ポリエステル部位を生成するためのモノマーおよびビニルポリマー部位を生成するためのモノマーを表1に示したものに変更した以外は同様の製造方法によりブロックポリマー-2~4-3を得た。得られたブロックポリマー-2~4-3の物性を表3に示す。

【0 0 3 6】

<実施例3> ブロックポリマー-4-4の製造

攪拌機、温度計、窒素導入管および減圧装置を備えた反応容器に、キシレン100.0質量部を窒素置換しながら加熱し、液温140で還流させた。該溶液へスチレン100.0質量部、Dimethyl 2,2'-azobisis(2-methylpropionate)15.9質量部を混合したものを3時間かけて滴下し、滴下終了後、溶液を3時間攪拌した。その後、160、1 h P aにて、キシレンおよび残存スチレンを留去

10

20

30

40

50

レビニルポリマー(1)を得た。

次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管および減圧装置を備えた反応容器に上記で得られたビニルポリマー(1)100.0質量部、有機溶媒としてキシレン80.0部、ポリエステル部位を生成するためのモノマーとして、1,12-ドデカンジオール82.8質量部、セバシン酸67.5質量部、2,2,3,3-テトラメチルコハク酸11.2質量部、エステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド0.8部を加えて、窒素雰囲気下、150°で5時間反応させた。その後、180°、1hPaで所望のMwとなるまで反応させてブロックポリマー44を得た。得られたブロックポリマー44の物性を表3に示す。

【0037】

10

<実施例4>ブロックポリマー45および46の製造

上記実施例3において、ポリエステル部位を生成するためのモノマーを表2に示したものに変更した以外は同様の製造方法によりブロックポリマー45および46を得た。得られたブロックポリマー45および46の物性を表3に示す。

【0038】

<比較例1>比較ポリマー1の製造

上記実施例3において、ポリエステル部位を生成するためのモノマーおよびビニルポリマー部位を生成するためのモノマーを表2に示したものに変更した以外は同様の製造方法により比較ポリマー1を得た。得られた比較ポリマー1の物性を表3に示す。

【0039】

20

<比較例2>比較ポリマー2の製造

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管および減圧装置を備えた反応容器に、ポリエステル部位を生成するためのモノマーとして、-カプロラクトン100.0質量部、12-ヒドロキシステアリン酸23.0質量部、および1-ドデカノール2.3質量部、エステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド0.8質量部を加えた後、温度130°に昇温し所望の分子量となるまで反応させた。その後、クロロホルム100.0質量部を加え樹脂溶液とし、メタノール500.0質量部を入れた容器に、上記樹脂溶解液を徐々に滴化して樹脂分を再沈殿させた後、濾過、精製、乾燥させて比較ポリマー2を得た。得られた比較ポリマー2の物性を表3に示す。

【0040】

30

【表1】

ポリエスチル部位を生成するためのモノマー		質量部 モノマー-②		質量部 モノマー-③		質量部 モノマー-④		質量部 モノマー		質量部 モノマー	
ブロックポリマー-モノマー-①	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	12-ヒドロキシステアリン酸	33.0				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-1	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	ドデシルコハク酸無水物	29.5				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-2	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	オクタデシル-1,3-ブロミンジオール	38.7				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-3	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	2-オベンチルグリコール	12.2				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-4	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	オバベンチルグリコール	14.0				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-5	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	アリルコハク酸無水物	17.1				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-6	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	ドデシルコハク酸無水物	44.7				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-7	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	12-ヒドロキシステアリン酸	44.3				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-8	セバジン酸メチル	100.0	1.10-テカジンオール	106.8	12-ヒドロキシステアリン酸	44.3				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-9	コハク酸	100.0	1.10-テカジンオール	106.8	12-ヒドロキシステアリン酸	35.8				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-10	アビン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	147.1	12-ヒドロキシステアリン酸					スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-11	スベリン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	123.4	12-ヒドロキシステアリン酸	30.0				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-12	アゼライン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	114.2	12-ヒドロキシステアリン酸	27.8				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-13	ドテカジン酸	100.0	1.10-テカジンオール	80.4	12-ヒドロキシステアリン酸	22.7				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-14	ヘキサテカジン二酸	100.0	1.10-テカジンオール	64.7	12-ヒドロキシステアリン酸	20.8				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-15	オクタテカジン二酸	100.0	1.10-テカジンオール	58.9	12-ヒドロキシステアリン酸	21.2				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-16	ドテカジン二酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	28.6	12-ヒドロキシステアリン酸	19.6				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-17	ドテカジン二酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	41.6	12-ヒドロキシステアリン酸	16.7				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-18	ドテカジン二酸	100.0	1.10-ヘキサンジオール	54.5	12-ヒドロキシステアリン酸	16.7				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-19	セバジン酸	100.0	1.9-ノナジオール	84.2	12-ヒドロキシステアリン酸	19.0				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-20	ドテカジン二酸	100.0	1.16-ヘキサデカジオール	119.2	12-ヒドロキシステアリン酸	42.5				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-21	コハク酸	100.0	1.22-ドコサンジオール	308.0	12-ヒドロキシステアリン酸	69.4				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-22	β-プロピオラクトン	100.0	1-ブタデカーラクトン	10.0	12-ヒドロキシステアリン酸	41.7	1-ドテカノール	7.4		スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-23	γ-ブチロラクトン	100.0	1-ブタデカーラクトン	10.0	12-ヒドロキシステアリン酸	36.4	1-ドテカノール	6.2		スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-24	δ-バレロラクトン	100.0	1-ブタデカーラクトン	10.0	12-ヒドロキシステアリン酸	32.7	1-ドテカノール	5.3		スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-25	ε-カブロラクトン	100.0	1-ブタデカーラクトン	10.0	12-ヒドロキシステアリン酸	29.7	1-ドテカノール	4.7		スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-26	ε-カブロラクトン	100.0	1-12-ヒドロキシステアリン酸	11.1	1-ドテカノール	2.3				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-27	ベンタデカーラクトン	100.0	1-12-ヒドロキシステアリン酸	32.1	1-ドテカノール	2.2				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-28	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	12-ヒドロキシステアリン酸	6.1				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-29	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	12-ヒドロキシステアリン酸	99.0				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-30	セバジン酸	100.0	1.5-ベンタジオール	54.7	12-ヒドロキシステアリン酸	15.6				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-31	エイコサン二酸	100.0	1.16-ヘキサデカジオール	80.2	12-ヒドロキシステアリン酸	15.3				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-32	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	109.0	12-ヒドロキシステアリン酸	33.0				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-33	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	12-ヒドロキシステアリン酸	33.0				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-34	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	106.3	12-ヒドロキシステアリン酸	33.0				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-35	セバジン酸	100.0	1.12-ドテカジンオール	109.0	12-ヒドロキシステアリン酸	33.0				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-36	セバジン酸	100.0	1.16-ヘキサデカジオール	9.7	1-ドテカノール	4.6				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-37	ベンタデカーラクトン	100.0	1.12-ヒドロキシステアリン酸	14.3	1-ドテカノール	1.1				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-38	ベンタデカーラクトン	100.0	1.12-ヒドロキシステアリン酸	9.7	1-ドテカノール	4.6				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-39	ベンタデカーラクトン	100.0	1.12-ヒドロキシステアリン酸	14.3	1-ドテカノール	1.1				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-40	ベンタデカーラクトン	100.0	1.12-ヒドロキシステアリン酸	9.7	1-ドテカノール	2.2				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-41	ベンタデカーラクトン	100.0	1.12-ヒドロキシステアリン酸	14.3	1-ドテカノール	1.8				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-42	ベンタデカーラクトン	100.0	1.12-ヒドロキシステアリン酸	9.7	1-ドテカノール	2.2				スチレン=100	スチレン=100
ブロックポリマー-43	ベンタデカーラクトン	100.0	1.12-ヒドロキシステアリン酸	14.3	1-ドテカノール	2.0				スチレン=100	スチレン=100

【表2】

ブロックポリマー	ポリエステルを生成するためのモノマー					
	モノマー①	質量部	モノマー②	質量部	モノマー③	質量部
ブロックポリマー-44	セバシン酸	67.5	1, 12-ドデカンジオール	82.8	2, 2, 3, 3-テトラメチルコハク酸	11.2
ブロックポリマー-45	セバシン酸	74.6	1, 12-ドデカンジオール	83.4	2-エチルヘキサン酸	5.7
ブロックポリマー-46	セバシン酸	74.6	1, 12-ドデカンジオール	83.4	イソ酪酸	4.4
比較ポリマー1	テトラデカン二酸	100.0	1, 12-ドデカンジオール	83.5		

【0042】

【表3】

ポリマー	側鎖量 [モル%]	融点(°C)	C/A比	ブロックポリマー 全体のMw	ポリエステル部 位のMw	ビニルポリマー部 位のMw
ブロックポリマー-1	10	72	60/40	32000	18000	5900
ブロックポリマー-2	10	72	58/42	33000	19000	6100
ブロックポリマー-3	10	72	60/40	33000	19000	6000
ブロックポリマー-4	12	71	60/40	33000	19000	6000
ブロックポリマー-5	12	72	53/47	32000	19500	5900
ブロックポリマー-6	11	72	60/40	33000	19000	6000
ブロックポリマー-7	10	73	60/40	33000	19000	6000
ブロックポリマー-8	8	66	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-9	8	59	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-10	8	63	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-11	8	68	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-12	8	59	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-13	8	68	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-14	9	75	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-15	10	80	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-16	7	74	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-17	6	55	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-18	6	59	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-19	6	54	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-20	14	75	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-21	12	79	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-22	7	75	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-23	7	68	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-24	7	65	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-25	7	66	58/42	36000	18000	6500
ブロックポリマー-26	4	51	53/47	36000	18000	6500
ブロックポリマー-27	20	70	53/47	36000	18000	6500
ブロックポリマー-28	2	80	53/47	36000	18000	6500
ブロックポリマー-29	25	52	53/47	36000	18000	6500
ブロックポリマー-30	5	46	53/47	36000	18000	6500
ブロックポリマー-31	8	98	53/47	36000	18000	6500
ブロックポリマー-32	10	71	30/70	30000	13000	9000
ブロックポリマー-33	10	73	90/10	27000	20000	3500
ブロックポリマー-34	10	73	95/5	30000	25000	3000
ブロックポリマー-35	10	71	25/75	31000	12000	9500
ブロックポリマー-36	7	82	70/30	12000	9000	4000
ブロックポリマー-37	10	87	65/35	60000	40000	20000
ブロックポリマー-38	7	82	70/30	10000	8000	3000
ブロックポリマー-39	10	87	60/40	80000	50000	30000
ブロックポリマー-40	7	87	85/15	21000	18000	3000
ブロックポリマー-41	10	86	40/60	58000	29000	30000
ブロックポリマー-42	7	87	88/12	19000	18000	2000
ブロックポリマー-43	10	85	42/58	59000	25000	35000
ブロックポリマー-44	8	72	60/40	27000	—	8000
ブロックポリマー-45	6	73	60/40	27000	—	8000
ブロックポリマー-46	6	75	60/40	27000	—	8000
比較ポリマー-1	0	91	55/45	34500	—	7500
比較ポリマー-2	8	51	100/0	18000	18000	—

表中、側鎖量は、脂肪族ポリエステル部位を生成する全モノマー中の、脂肪族化合物およびそのカルボキシル基がアルキルエステル化、ラクトン化または酸無水物化した化合物の量を示す。

【0043】

<実施例5>ブロックポリマー-1の評価

成形用樹脂としてスチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合樹脂(Mw = 30,000、Tg = 60℃)：65.0質量部、および可塑剤として、ブロックポリマー-1：35.0質量部をヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株)社製)により十分予備混合をおこなった後、二軸式押出機で溶融混練した後、冷却後、ハンマーミルを用いて粒径1～2m

10

20

30

40

50

mに粗碎し、樹脂組成物1を得た。得られた樹脂組成物1に対して、低温成形性および耐熱性を下記の方法で評価した。

【0044】

〔低温形成性〕

ホットステージ(Linkam TH-600PM)を備えた光学顕微鏡(KEVEN CE VH-Z500)を用いて、評価用樹脂を25から110まで10/分で昇温させたときの溶融挙動を倍率2000倍にて観察した。昇温前25における樹脂粒子の円相当径をL25、昇温後110到達時の樹脂粒子の円相当径をL100、溶け広がり率=L100/L25と定義し、無作為に選んだ20個の溶け広がり率を算出し、その平均値を下記のように評価した。

10

- A：溶け広がり率が2.40以上
- B：溶け広がり率が2.20以上2.40未満
- C：溶け広がり率が2.00以上2.20未満
- D：溶け広がり率が2.00未満

評価結果を表4に示す。Cレベル以上であれば実用可能であり、Bレベル以上であれば良好な低温成形性であると判断した。

【0045】

〔耐熱性〕

各評価用樹脂5gを50ccポリカップに取り、温度50/湿度10%RHで3日間放置し、凝集塊の有無を調べ評価した。

20

(評価基準)

- A：凝集塊発生せず
- B：軽微な凝集塊が発生、軽く指で押すと崩れる
- C：凝集塊が発生、軽く指で押しても崩れない
- D：完全に凝集

評価結果を表4に示す。Cレベル以上であれば実用可能であり、Bレベル以上であれば良好な耐熱性であると判断した。

【0046】

<実施例6> ブロックポリマー2~4の評価

上記実施例5において、成形用樹脂および可塑剤を表4のように変更して樹脂組成物2~5を作製し、各々、低温成形性および耐熱性を評価した。評価結果を表4に示す。

30

【0047】

<比較例3> 比較ポリマー1および2の評価

上記実施例5において、成形用樹脂および可塑剤を表4のように変更して比較樹脂組成物1および2を作製し、各々、低温成形性および耐熱性を評価した。評価結果を表4に示す。

【0048】

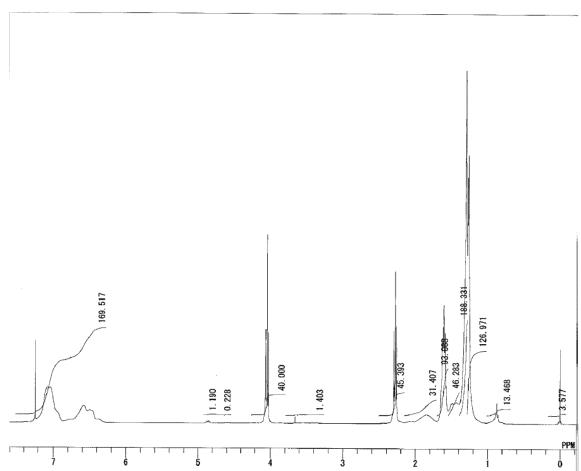
【表4】

樹脂組成物	可塑剤	成形用樹脂	低温成形性	耐熱性
樹脂組成物1	ブロックポリマー1	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.42	A A
樹脂組成物2	ブロックポリマー2	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.43	A A
樹脂組成物3	ブロックポリマー3	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.44	A A
樹脂組成物4	ブロックポリマー4	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.42	A A
樹脂組成物5	ブロックポリマー5	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.42	A A
樹脂組成物6	ブロックポリマー6	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.43	A A
樹脂組成物7	ブロックポリマー7	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.18	C A
樹脂組成物8	ブロックポリマー8	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.42	A A
樹脂組成物9	ブロックポリマー9	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.43	A A
樹脂組成物10	ブロックポリマー10	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.46	A A
樹脂組成物11	ブロックポリマー11	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.45	A A
樹脂組成物12	ブロックポリマー12	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.46	A A
樹脂組成物13	ブロックポリマー13	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.43	A A
樹脂組成物14	ブロックポリマー14	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.41	A A
樹脂組成物15	ブロックポリマー15	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.19	C A
樹脂組成物16	ブロックポリマー16	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.42	A A
樹脂組成物17	ブロックポリマー17	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.45	A A
樹脂組成物18	ブロックポリマー18	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.46	A A
樹脂組成物19	ブロックポリマー19	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.48	A A
樹脂組成物20	ブロックポリマー20	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.41	A A
樹脂組成物21	ブロックポリマー21	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.19	C A
樹脂組成物22	ブロックポリマー22	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.43	A A
樹脂組成物23	ブロックポリマー23	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.44	A A
樹脂組成物24	ブロックポリマー24	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.45	A A
樹脂組成物25	ブロックポリマー25	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.44	A A
樹脂組成物26	ブロックポリマー26	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.48	A A
樹脂組成物27	ブロックポリマー27	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.44	A A
樹脂組成物28	ブロックポリマー28	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.28	B A
樹脂組成物29	ブロックポリマー29	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.43	A B
樹脂組成物30	ブロックポリマー30	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.47	A C
樹脂組成物31	ブロックポリマー31	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.15	C A
樹脂組成物32	ブロックポリマー32	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.30	B A
樹脂組成物33	ブロックポリマー33	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.41	A B
樹脂組成物34	ブロックポリマー34	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.28	B A
樹脂組成物35	ブロックポリマー35	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.19	C A
樹脂組成物36	ブロックポリマー36	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.47	A A
樹脂組成物37	ブロックポリマー37	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.41	A A
樹脂組成物38	ブロックポリマー38	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.41	A B
樹脂組成物39	ブロックポリマー39	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.32	B A
樹脂組成物40	ブロックポリマー40	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.42	A A
樹脂組成物41	ブロックポリマー41	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.41	A A
樹脂組成物42	ブロックポリマー42	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.40	A B
樹脂組成物43	ブロックポリマー43	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.22	B A
樹脂組成物44	ブロックポリマー44	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.48	A A
樹脂組成物45	ブロックポリマー45	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.47	A A
樹脂組成物46	ブロックポリマー46	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.47	A A
樹脂組成物47	ブロックポリマー5	スチレン: イソブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.42	A A
樹脂組成物48	ブロックポリマー5	スチレン: n-ブロモブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.41	A A
樹脂組成物49	ブロックポリマー5	スチレン: 2-エチルヘキシルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.43	A A
樹脂組成物50	ブロックポリマー5	スチレン: <i>tert</i> -ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	2.46	A A
樹脂組成物51	ブロックポリマー5	テレフタル酸: ビスフェノールA(PO2.5モル付加物) $M_w=14000, T_g=60^\circ C$	2.31	B B
比較樹脂組成物1	比較ポリマー1	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	1.95	D A
比較樹脂組成物2	比較ポリマー2	スチレン: n-ブチルアクリレート $M_w=30000, T_g=60^\circ C$	1.88	D D

10

20

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 正健
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 中川 義広
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 磯野 直也
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 嶋野 努
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 野地 慎太郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 吉田 祐
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平08-003306 (JP, A)
特開平01-313507 (JP, A)
特開平01-213323 (JP, A)
特開平04-018418 (JP, A)
特開昭48-000792 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08F251-289, 293-297, C08G63, C08L
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)