



<p>(51) 国際特許分類7 C08L 27/06 // (C08L 27/06, 51:06, 33:06)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/53674</p> <p>(43) 国際公開日 2000年9月14日(14.09.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01256</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月3日(03.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/61525 1999年3月9日(09.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>森 稔幸(MORI, Toshiyuki)[JP/JP] 〒673-0844 兵庫県明石市東野町1982-2-512 Hyogo, (JP)</p> <p>神田季彦(KANDA, Toshihiko)[JP/JP] 〒673-0018 兵庫県明石市西明石北町3-3-26-2-307 Hyogo, (JP)</p> <p>池奥史朗(IKEOKU, Shiro)[JP/JP] 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17-2003 Hyogo, (JP)</p> <p>高木 彰(TAKAKI, Akira)[JP/JP] 〒657-0025 兵庫県神戸市灘区高德町1-2-13-202 Hyogo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A vinyl chloride resin composition which is reduced in plate-out generation on metallic surfaces of a molding machine without impairing the properties and appearance of a product and has excellent moldability. The composition is obtained by compounding 0.3 to 50 parts by weight of a crosslinked polymer (I) with 100 parts by weight of a vinyl chloride resin. The polymer (I) has a volume-average particle diameter of 10 to 1,000 nm and is obtained by polymerizing a monomer mixture which comprises 50 to 98 parts by weight of a monomer ingredient (A) consisting of 60 to 100 wt.% at least one monomer selected among methacrylate monomers, acrylate monomers, vinyl cyanide monomers, and aromatic vinyl monomers and 0 to 40 wt.% other vinyl monomer(s) copolymerizable therewith (the sum is 100 wt.%) and 2 to 50 parts by weight of a polyfunctional monomer ingredient (B), the sum of the monomer ingredients (A) and (B) being 100 parts by weight, in the presence or absence of an elastic polymer, and in which the monomer ingredient excluding the polyfunctional monomer, when polymerized, gives a polymer having a glass transition temperature T_g of 20°C or higher.</p>		

(57)要約

製品の物性や外観を低下させることなく、成形機金属表面へのプレートアウト発生の改善された、成形加工性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物であり、メタクリレート系単量体、アクリレート系単量体、シアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体のうち少なくとも1種の単量体60~100重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0~40重量%（合計100重量%）からなる単量体成分(A)50~98重量部と、多官能性単量体(B)2~50重量部とからなる合計100重量部の単量体成分を弾性重合体の存在下または不存在下に重合してなり、体積平均粒子径が10~1000nmで、かつ多官能性単量体を除く単量体成分を重合させた場合に形成される重合体のガラス転移温度T_gが20℃以上である架橋構造を有するポリマー(I)を、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.3~50重量部配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU リルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN キニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR キリシヤ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW キニア・ビサオ	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	MN モンゴル	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MW マラウイ	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MX メキシコ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MZ モザンビーク	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

明 細 書

塩化ビニル系樹脂組成物

技術分野

本発明は、塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、成形加工性の良好な、とくに成形機金属表面への熔融樹脂の粘着傾向を増すことなく成形機金属表面へのプレートアウト発生を抑制した塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

背景技術

代表的な熱可塑性樹脂のひとつである塩化ビニル系樹脂は、良好な物理的、化学的性質を有し、経済性にも優れている。一方、塩化ビニル系樹脂にはもろいという問題があり、耐衝撃性を改良する目的で、ジエン系やアクリル酸アルキルエステル系などの弾性幹重合体に、メチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリルなどをグラフト重合させたグラフト共重合体を混合する方法が知られている。これらのグラフト共重合体は、塩化ビニル系樹脂の優れた性質を損うことなく、その耐衝撃性を改良するものとして広く用いられている。

ところで、塩化ビニル系樹脂（以下、PVCともいう）は種々の意味で加工性がわるいという欠点がある。すなわち、熔融粘度が高く、流動性がわるく、かつ熱分解しやすいため、成形加工領域が狭いばかりでなく、加工時に成形機の金属表面に粘着しやすいために種々の問題が生じる。

通常、前記の成形加工上の問題を改善する目的で、または成形体に何らかの性質を付与する目的で、PVCには耐衝撃性強化剤のほか、アルキルメタクリレートを主成分とした共重合体などの加工助剤や熱変形温度改良剤などの各種改質剤などを含め、種々の配合剤が使用される。

また、PVCなどの熱可塑性樹脂の成形加工において、成形機金属表面へのプレートアウトが原因となって種々の成形不良が生じることはよく知られている。

ここでプレートアウトとは、成形機金属表面にPVCコンパウンド由来の物質が析出して付着する現象であり、たとえばカレンダー成形においてはプレートアウトが発生するとカレンダーロールからの剥離性がわるくなったり、プレートアウト物が転写されることによって成形された製品シートの外観が低下したり、生産性が低下したり、長時間運転できないという問題が生じる。また、押し出し成形においても製品の的外観が低下したり、長時間押し出しができないという問題が生じる。このような成形機金属表面へのプレートアウトは、配合剤種の組み合わせや使用量が適切でない場合に発生することが知られており、PVCの成形加工をますます難しいものにしていく。

配合剤のうち、たとえば外部滑剤や帯電防止剤や安定剤など比較的樹脂と親和性の低いものは成形中に樹脂から出てきやすく、ブリードをおこしたり、成形機金属表面へプレートアウトをおこしやすい傾向がある。また、これら親和性の低い配合剤が間接的に作用して、ほかの配合剤のプレートアウトを誘引する場合もある。

プレートアウトを抑制するためには、適切な配合剤種

の組み合わせを用いたうえで、外部滑剤や帯電防止剤など比較的樹脂と親和性の低い配合剤については使用量をできるだけ少なくする必要がある。しかしながら、たとえば外部滑剤を例にあげれば、熔融樹脂に成形機金属表面からの剥離性や滑り性を与える重要な役割を果たしており、外部滑剤の減量は成形機金属表面への粘着傾向を増して、加工不良、製品の外観不良、生産性の低下や長時間運転できないなどの問題をひきおこす。

またプレートアウト発生を避けるため、使用できる配合剤種や量の組み合わせが著しく限定され、配合の組立を難しいものになっている場合もしばしばある。たとえば特開平6-228334号公報には、PVCシートの成形時に帯電防止剤として外部滑性や内部滑性を有する特定の界面活性剤を組み合わせることで、プレートアウトや粘着性など成形加工性が改善されることが開示されている。しかしながら、この場合使用できる配合剤が極めて限定されたものになってしまう。

本発明の目的は、塩化ビニル系樹脂組成物からの製品の物性や外観を低下させることなく、また成形機金属表面への熔融樹脂の粘着傾向を増化させることなく、成形加工性を改良すること、とくに成形機金属表面へのプレートアウトを抑制することにある。

さらに本発明の目的は、物性や外観を損なうことなく成形加工性を改良した塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、塩化ビニル系樹脂組成物の成形加工性

を向上させる方法について鋭意検討した結果、塩化ビニル系樹脂に架橋構造を有する特定のポリマーを微量配合することで、製品の物性や外観を低下させることなく、また成形機金属表面への熔融樹脂の粘着傾向を増すことなく、成形機金属表面へのプレートアウト発生を著しく抑制させ得ることを見出した。

しかして、本発明は、メタクリレート系単量体、アクリレート系単量体、シアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体のうち少なくとも1種の単量体60~100重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0~40重量%（合計100重量%）からなる単量体成分(A)50~98重量部と、多官能性単量体(B)2~50重量部とからなる合計100重量部の単量体成分を弾性重合体の存在下または不存在下に重合してなり、体積平均粒子径が100~10000Å（10~1000nm）で、かつ多官能性単量体以外の単量体を重合させた場合に形成される重合体のガラス転移温度 T_g が20℃以上であることを特徴とする架橋構造を有するポリマー(I)を、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.3~50重量部配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

架橋ポリマー(I)は、メチルエチルケトンに可溶でかつメタノールによって再沈する成分の含有率が10重量%以下であることが好ましい。また、架橋ポリマー(I)は、多官能性単量体以外の成分だけで重合した場合に、粘度平均分子量が10万以上となるような重合条件で重合されたものであることが好ましい。

架橋ポリマー(I)は、単量体(A)および(B)からなる前記単量体成分を弾性重合体の不存在下に重合して得られ

る非グラフトポリマーであることが好ましいが、該単量体成分を弾性重合体の存在下に重合して得られる弾性重合体部分を含むグラフトポリマーであってもよい。架橋ポリマー(I)中の T_g が -20°C 以下の弾性重合体部分の含有率は、0重量%以上20重量%未満であることが好ましい。

架橋ポリマー(I)を構成する多官能性単量体(B)は、芳香族系多官能性ビニル系単量体であることが好ましい。また、架橋ポリマー(I)を構成する単量体成分(A)は、好ましくは、メタクリレート系単量体0~100重量%、アクリレート系単量体0~40重量%、シアン化ビニル系単量体0~40重量%、芳香族ビニル系単量体0~90重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0~40重量%(合計100重量%)からなる。単量体(A)および(B)からなる前記単量体成分の重合は、1段で行なっても多段で行なってもよい。軟質ポリマーを形成し得る単量体の使用は造粒性や粉体特性の向上に有効であり、メタクリレート系単量体0~100重量%、アクリレート系単量体0~40重量%、シアン化ビニル系単量体0~40重量%、芳香族ビニル系単量体0~90重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0~40重量%よりなる群から選ばれる単量体(a1)50~98重量%および芳香族系多官能性ビニル系単量体(b1)2~50重量%からなる単量体成分(a1とb1の合計100重量%)を重合してなる少なくとも1つの内層部分と、メタクリレート系単量体0~50重量%、アクリレート系単量体50~100重量%、シアン化ビニル系単量体0~40重量%、芳香族ビニル系単量体0~50重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単

量体 0~40重量%よりなる群から選ばれる単量体 (a2) 50~100重量% および芳香族系多官能性ビニル系単量体 (b2) 0~50重量% からなる単量体成分 (a2とb2の合計100重量%) を重合してなる外層部分を有する架橋ポリマー (I) は、成形加工性の改良効果に加え造粒性、粉体特性にも優れている。

塩化ビニル系樹脂組成物において、架橋ポリマー (I) の屈折率と塩化ビニル系樹脂の屈折率との差が ± 0.1 以内であることが好ましい。塩化ビニル系樹脂組成物は、たとえば、塩化ビニル系樹脂と配合剤と架橋ポリマー (I) とを同時にブレンドするか、あらかじめ塩化ビニル系樹脂と架橋ポリマー (I) とをブレンドしたのち配合剤とブレンドするか、あらかじめ架橋ポリマー (I) と配合剤とをブレンドしたのち塩化ビニル系樹脂とブレンドすることによって製造される。

なお、多官能性単量体以外の単量体、すなわち単量体成分 (A) のみを弾性重合体の存在下または不存在下に重合させた場合に形成される重合体の T_g は、これらの単量体および弾性重合体を構成する単量体の各々のポリマーハンドブック (ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社、1989) などの刊行物に記載されている単独重合体の T_g および各単量体の重量分率からフォックス (Fox) の式にしたがって計算した値である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられる架橋構造を有するポリマー (I) (以下、ポリマー (I) ともいう) は、塩化ビニル系樹脂に対して良好な分散性を有すると同時に、外部滑剤などの塩化

ビニル系樹脂と比較的親和性の低い配合剤に対しても適度な親和性を有し、これら配合剤が熔融樹脂から成形機金属表面へ移行するのを防止する。

なお、本発明においてビニル系とは、ビニル基のみならずビニリデン基などの重合性C=Cを含む意味で用いられることばである。

ポリマー(I)は、メタクリレート系単量体、アクリレート系単量体、シアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体のうち少なくとも1種の単量体60~100重量%、好ましくは75~100重量%、さらに好ましくは90~100重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0~40重量%、好ましくは0~25重量%、さらに好ましくは0~10重量%(合計100重量%)からなる単量体成分(以下、単量体成分(A)ともいう)50~98重量部、好ましくは70~97重量部、さらに好ましくは80~97重量部、とくに好ましくは90~96重量部と、多官能性単量体(以下、多官能性単量体(B)ともいう)2~50重量部、好ましくは3~30重量部、さらに好ましくは3~20重量部、とくに好ましくは4~10重量部とからなる合計100重量部の単量体成分の重合により得られる。

単量体成分(A)に含まれるメタクリレート系単量体、アクリレート系単量体、シアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体のうち少なくとも1種の単量体の合計の割合が60重量%未満の場合、配合剤との親和性が適切でなくなり、十分なプレートアウト抑制効果が得られない。

ポリマー(I)を構成する単量体成分(A)は、メタクリレート系単量体0~100重量%、さらには30~100重量%、

とくには40~70重量%、アクリレート系単量体0~40重量%、さらには0~20重量%、とくには2~18重量%、シアン化ビニル系単量体0~40重量%、さらには0~30重量%、とくには0~10重量%、芳香族ビニル系単量体0~90重量%、さらには0~60重量%、とくには20~50重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0~40重量%、さらには0~25重量%、とくには0~10重量%（合計100重量%）からなるのが好ましい。前記アクリレート系単量体の割合が40重量%をこえる、シアン化ビニル系単量体の割合が40重量%をこえる、芳香族ビニル系単量体の割合が90重量%をこえるまたはこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体の割合が40重量%をこえると、PVCに対する分散性が低下し、成形体の物性が低下したり、十分なプレートアウト防止効果が得られ難くなる傾向がある。

ポリマー(I)は、前述したように、塩化ビニル系樹脂と比較的親和性の低い配合剤に対して適度な親和性を有すると同時に、架橋構造を有することによりこれら配合剤を効率よく保持し、熔融樹脂からこれら配合剤が成形機金属表面へ移行するのを防止して、良好なプレートアウト改良効果を発揮する。プレートアウト改良効果は、ポリマー(I)が高度に架橋しているほど向上する傾向がある。したがって多官能性単量体(B)の使用量が単量体成分(A)と多官能性単量体(B)との合計100重量部中、2重量部未満の場合、架橋構造の形成が不十分になり、十分なプレートアウト改良効果が得られない。一方、50重量部をこえると、重合が不安定になってポリマー(I)の合成が難しくなったり、重合スケールが増加するなどの問題が生じ

る場合があるほか、多官能性単量体(B)は一般に高価であり原料価格が高くなる。

また、ポリマー(I)は、ポリマー粒子全体が均一に架橋されていることがプレートアウト改良効果の点から好ましく、多官能性単量体(B)を特定の部分に偏在させるよりも、ポリマー(I)の50重量%以上の部分、好ましくは80重量%以上の部分に多官能性単量体(B)が含まれるように重合を行うのが好ましい。たとえば多官能性単量体(B)を含む全部の単量体を混合して重合系に添加したり、多段の場合でもポリマー(I)の50重量%以上の部分、好ましくは80重量%以上の部分に多官能性単量体(B)が含まれるように、多官能性単量体(B)以外の単量体成分と混合して使用するのが好ましい。

架橋状態の指標の一つとしてフリーポリマーの含有率があげられ、前記含有率が少ない場合は粒子全体が十分に架橋されていると考えられる。前記含有率は、メチルエチルケトンに可溶でかつメタノールによって再沈する成分(以下、フリーポリマー(I-1)ともいう)の割合を指標にすることができる。

ポリマー(I)は、フリーポリマー(I-1)の割合が10重量%以下が好ましく、より好ましくは7重量%以下、さらには4重量%以下、とくには2重量%以下であるのが好ましい。フリーポリマー(I-1)の割合が10重量%をこえると、すなわちポリマー粒子全体が十分に架橋されていないと、プレートアウト改良効果が低下する。ポリマー粒子全体を十分に架橋し、フリーポリマー(I-1)の割合を減少させる方法としては、先にあげた多官能性単量体(B)の使用量や使用方法の他、多官能性単量体(B)の種

類や、開始剤量、開始剤種、開始剤の使用方法、多官能性単量体(B)以外の単量体種、単量体量、単量体添加方法、重合温度、連鎖移動剤などを適宜調整する方法が使用できる。

また、ポリマー(I)は、プレートアウトの原因となる配合剤を保持する能力に優れ、良好なプレートアウト改良効果を示すためには、多官能性単量体(B)以外の成分から形成される重合体のT_g計算値が20℃以上である必要があり、好ましくはT_gが35℃以上、より好ましくは50℃以上、さらに好ましくは65℃以上である。

なお、ポリマー(I)の粉体を得る際の造粒性や、粉体特性を向上させるのにポリマー(I)中に前記単量体の中から選ばれる軟質成分(軟質ポリマーを形成し得る単量体)を共重合することが有効である。軟質成分は均一に使用してもよいし、内層部もしくは外層部に偏在させることもできる。例えば、ポリマー(I)の外層部分に軟質成分を多く存在させることで、より少ない軟質分量で造粒性や粉体特性を効率よく向上させることができる。

ポリマー(I)の多層化によりプレートアウト改良効果と、造粒性や粉体特性を両立させるには、ポリマー(I)が、メタクリレート系単量体0~100重量%、アクリレート系単量体0~40重量%、シアン化ビニル系単量体0~40重量%、芳香族ビニル系単量体0~90重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0~40重量%よりなる群から選ばれる単量体(a1)50~98重量%および芳香族系多官能性ビニル系単量体(b1)2~50重量%からなる単量体成分((a1)と(b1)の合計100重量%)を重合してなる少なくとも1つの内層部分と、メタクリレート系単量

体 0~50重量%、アクリレート系単量体 50~100重量%、シアン化ビニル系単量体 0~40重量%、芳香族ビニル系単量体 0~50重量% およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体 0~40重量% よりなる群から選ばれる単量体 (a2) 50~100重量% および芳香族系多官能性ビニル系単量体 (b2) 0~50重量% からなる単量体成分 ((a2) と (b2) の合計 100重量%) を重合してなる外層部分を持つのが好ましい。この際、外層部分の割合は 50重量% 以下が好ましく、より好ましくは 25重量% 以下である。

単量体 (A) および (B) からなる単量体成分の重合は、弾性重合体の存在下に行なってもよいが、得られるグラフト共重合体中の弾性重合体の含有率はできるだけ小さい方が好ましい。ポリマー (I) がゴム (弾性重合体) を幹ポリマーとするグラフト共重合体である場合は、 T_g (ガラス転移温度) が -20°C 以下の弾性重合体部分がポリマー全体の 20重量% 未満であることがプレートアウト改良効果の点から好ましく、より好ましくは 10重量% 未満、さらに好ましくは 5重量% 未満である。ポリマー (I) は、 T_g が -20°C 以下の弾性重合体を含まないことが最も好ましい。ポリマー (I) における T_g が -20°C 以下の弾性重合体部分のポリマー全体に対する割合が 20重量% 以上の場合、プレートアウトの原因となる配合剤を保持する能力が劣り、プレートアウト改良効果が低下する。弾性重合体としては、たとえばブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどのジエン系ゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、アクリル-シリコーン複合ゴム、エチレン-プロピレンゴムやエチレン-プロピレン-ジエンゴムなどのオレフィン系ゴ

ムなどがあげられる。

単量体成分(A)に含まれるメタクリレート系単量体としては、たとえばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、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、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの炭素数が1~12、さらには1~8の(ヒドロキシ)アルキル基を有するメタクリレート系単量体、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレートなどの炭素数が6~12、さらには6~8の脂環式基または芳香族基を有するメタクリレート系単量体、ベンジルメタクリレートなどの炭素数7~12のアラルキル基を有するメタクリレート系単量体、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基を含有する基を有するメタクリレート系単量体、メタクリル酸アミノメチル、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピルなどのアミノ基を含有する基を有するメタクリレート系単量体があげられる。これらのうちでは炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート系単量体、とくにはメチルメタクリレート、ブチルメタクリレートが好ましい。

単量体成分(A)に含まれるアクリレート系単量体としては、たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートなどの

炭素数が1~12、さらには1~8の(ヒドロキシ)アルキル基を有するアクリレート系単量体、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレートなどの炭素数が6~12、さらには6~8の脂環式基または芳香族基を有するアクリレート系単量体、ベンジルアクリレートなど炭素数7~12のアラルキル基を有するアクリレート系単量体があげられる。これらのうちでは炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルアクリレート系単量体、とくにはエチルアクリレート、ブチルアクリレートが好ましい。

単量体成分(A)に含まれるシアン化ビニル系単量体としては、たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、マレオニトリル、フマロニトリルなどがあげられる。これらのうちではアクリロニトリルがとくに好ましい。

単量体成分(A)に含まれる芳香族ビニル系単量体としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ハロゲン化スチレンなどがあげられる。これらのうちではスチレン、 α -メチルスチレンがとくに好ましい。

単量体成分(A)に含まれるメタクリレート系単量体、アクリレート系単量体、シアン化ビニル系単量体および芳香族ビニル系単量体と共重合可能なその他のビニル系単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和酸単量体、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジル基含有単量体、マレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -エチルマレイミド、 N -ブチルマレイミド、 N -フェニルマレイ

ミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有単量体、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体、エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体、その他のモノビニル系単量体があげられる。

また、多官能性単量体(B)としては、ジエン系単量体以外の公知の架橋性単量体がいずれも使用しうる。それらの例示としては、たとえばジビニルベンゼン、ジビニルピフェニル、ジビニルナフタレンなどの芳香族系多官能性ビニル系単量体、1,3-ブチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、イソシアヌル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、エチレンオキシドジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシドジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート系多官能性単量体、アリル(メタ)アクリレート、ジアリルエーテル、ジアリルフタレート、モノアリルマレート、ジアリルマレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどのアリル系多官能性単量体、エチレンジグリコールジビニルエーテルなどのエーテ

ル系多官能性単量体などの架橋性単量体があげられる。これらのうちでは芳香族系多官能性ビニル系単量体がプレートアウト改良効果の点から好ましく、なかでもジビニルベンゼンが最も好ましい。

単量体成分(A)に含まれるメタクリレート系単量体、アクリレート系単量体、シアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体、これらと共重合可能なほかのビニル系単量体、および多官能性単量体(B)は、前記に例示した単量体に限定されるものではない。また、これら単量体はそれぞれ単独で用いてもよく、それぞれ2種以上を組み合わせて用いてもよい。それぞれ2種以上を組み合わせて用いる場合は、2種以上の単量体は別々に使用してもよく、全部または一部を混合して使用してもよい。

ポリマー(I)の重合方法にはとくに限定はなく、たとえば乳化重合法、分散重合法、マイクロエマルジョン重合法、マイクロサスペンション重合法、懸濁重合法などを用いることができる。

なお、ポリマー(I)の重合方法として乳化重合法を用いる場合には、通常の一般的な乳化剤、開始剤などを用いればよい。

前記乳化剤としては、たとえばジオクチルスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、脂肪酸塩などのアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどのノニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩などのノニオンアニオン系乳化剤などがあげられるが、これらに限定されるものではない。なお前記の塩は、ナトリウム塩、カリウ

ム塩、アンモニウム塩などの公知のものが使用できる。これらは単独で用いてもよく、2種類を以上を組み合わせ用いてもよい。

前記開始剤としては、たとえば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などの無機過酸化物、クメンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ベンゾイルヒドロパーオキシド、ラウロイルヒドロパーオキシド、クメンパーオキシド、アゾイソブチロニトリルなどの有機過酸化物などがあげられる。また、これらとたとえばホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、グルコース、アスコルビン酸、ヒドロキシアセトン酸、硫酸第一鉄、硫酸第一鉄とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムとの錯体などを組み合わせたレドックス系開始剤など、公知のものを使用することができる。

また、重合の際の重合温度、重合時間などにもとくに限定はなく、たとえば用いる単量体の種類などに応じて適宜調整すればよい。なお、単量体の添加方法としては、たとえば単量体混合物を1段階で添加してもよく、多段階にわけて添加してもよい。また、多段階で行ない各段階の組成を変更してもよく、1段階で行ない連続的に組成を変化させてもよい。また、モノマーの全量または一部を一括して添加し、そののち重合を開始させてもよく、重合の進行にともなって連続的にまたは間欠的に順次単

量体を添加してもよい。

ただし、重合の結果として得られるポリマー(I)は、多官能性単量体(B)以外の成分だけで重合した場合に、粘度法による平均分子量(粘度平均分子量)が10万以上、さらには30万以上、とくには60万以上、ことには100万以上となるような重合条件で重合されたポリマーであることがプレートアウト改良効果の点から好ましい。

ポリマー(I)の分子量の調整方法および前記の重合条件を得る方法としては、開始剤量、開始剤種、開始剤の使用量、単量体量、単量体添加方法、重合温度、連鎖移動剤などを適宜調整する方法が使用できる。

ポリマー(I)のマイクロトラックUPA粒度分析計を用いた動的光散乱法で測定した体積平均粒子径は100~10000Å(10~1000nm)、好ましくは100~5000Å(10~500nm)、さらに好ましくは200~3000Å(20~300nm)、とくに好ましくは300~2000Å(30~200nm)である。体積平均粒子径が100Å(10nm)未満の場合、ポリマー(I)の合成が難しくなる。一方、体積平均粒子径が10000Å(1000nm)をこえると、十分なプレートアウト改良効果が得られなかったり、最終成形体の透明性や衝撃強度などの物性が低下する。

ポリマー(I)の組成は、前記要件を満たしていればとくに限定されるものではないが、最終製品が透明性を必要とするような場合には、ポリマー(I)と、ポリマー(I)が配合される塩化ビニル系樹脂との屈折率ができるだけ近くなるように組成を調整することで、透明性の低下をほとんどなくすることができる。高い透明性を得るには、ポリマー(I)と、ポリマー(I)が配合される塩化ビニル系

樹脂との屈折率の差が ± 0.1 以内であることが好ましく、より好ましくは屈折率の差が ± 0.05 以内、さらに好ましくは屈折率の差が ± 0.02 以内、最も好ましくは屈折率の差が ± 0.01 以内である。なお、前記屈折率は、ポリマーを構成する各単量体の単独重合体の屈折率と各単量体の重量分率から計算によって求めることができる。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物においては、ポリマー(I)が、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.3~50重量部、より好ましくは0.3~20重量部、さらに好ましくは0.3~10重量部、最も好ましくは0.5~3重量部配合される。ポリマー(I)の配合量が0.3重量部未満の場合、プレートアウト改良効果が充分でなく、50重量部をこえると、最終成形体の透明性や衝撃強度などの物性が低下する。

本発明で用いられる塩化ビニル系樹脂にはとくに限定はなく、たとえば塩化ビニル樹脂、後塩素化塩化ビニル樹脂、部分架橋塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニルとたとえばエチレン、プロピレン、スチレン、酢酸ビニル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、シアン化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸単量体、マレイン酸エステル、フマル酸エステルなどの該塩化ビニルと共重合可能な単量体との共重合体などの、塩化ビニルを50重量%以上、さらには70重量%以上含有する樹脂などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また塩化ビニルや塩化ビニリデンに基づくセグメントが50重量%以上含有されている限り、塩化ビニル系樹脂と、たとえばアクリル系樹脂、アクリロニ

トリル-ブタジエ-スチレン (ABS) 樹脂、アクリロニトリル-スチレン (AS) 樹脂、MS樹脂 (MMA-ST共重合体)、塩素化ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、ウレタン系樹脂などのそのほかの樹脂とのポリマーブレンドやポリマーアロイなども、本発明においては塩化ビニル系樹脂として用いることができる。

また、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には滑剤、安定剤、可塑剤、帯電防止剤、顔料、充填剤、発泡剤、架橋剤など、公知の種々の樹脂用配合剤を使用することができる。

ポリマー (I) は、塩化ビニル系樹脂に、必要に応じて前記配合剤とともに配合され成形加工に供される。ポリマー (I) の配合の方法にはとくに制限はなく、たとえば塩化ビニル系樹脂と配合剤とポリマー (I) とを同時にブレンドしてもよいし、あらかじめ塩化ビニル系樹脂とポリマー (I) とをブレンドしたのち配合剤をブレンドしてもよいし、あらかじめポリマー (I) と一部もしくは全部の配合剤とをブレンドしたのち塩化ビニル系樹脂とブレンドしてもよいし、あらかじめ塩化ビニル系樹脂と一部もしくは全部の配合剤とをブレンドしたのちポリマー (I) とブレンドしてもよい。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、ジエン系やアクリル酸アルキルエステル系などの弾性幹重合体にメチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリルなどをグラフト重合させたグラフト共重合体 (いわゆる MBS 樹脂やアクリル系モディファイヤー) などの耐衝撃性改良剤や、アルキル (メタ) アクリレートを主成分とした共重合体などの加工助剤、熱変形温度改良剤など各種改

質剤を使用することができる。

耐衝撃性改良剤や加工助剤などの各種改質剤を使用する場合にも、これら改質剤のブレンド方法についてとくに制限はない。また、ポリマー(I)をこれら改質剤とあらかじめブレンドしておいてもよい。ポリマー(I)をこれら改質剤とブレンドする方法についてもとくに制限はなく、これら改質剤とポリマー(I)をラテックス状態でブレンドしたのち造粒工程を経て粉体としてもよいし、これら改質剤のスラリーや脱水樹脂にポリマー(I)を添加してもよく、これら改質剤の粉体にポリマー(I)を添加してもよい。このようにポリマー(I)が添加されたこれら改質剤を、塩化ビニル系樹脂にブレンドする方法についても前記同様とくに制限はない。

ただし、より高いプレートアウト改良効果を得るためには、プレートアウトの原因物質である配合剤、とくに滑剤、帯電防止剤や安定剤などとポリマー(I)とがブレンド時に充分混合されることが望ましい。したがって、塩化ビニル系樹脂と配合剤とポリマー(I)とを同時にブレンドするか、あらかじめ塩化ビニル系樹脂とポリマー(I)とをブレンドしたのち配合剤をブレンドするか、あらかじめポリマー(I)と一部もしくは全部の配合剤とをブレンドしたのち塩化ビニル系樹脂とブレンドする方法が好ましい。なお、この際必要により前記の耐衝撃性改良剤や加工助剤や熱変形温度改良剤など、各種改質剤が含まれていてもよいことは当然のことである。また、ポリマー(I)を粉体で使用する場合は、ポリマー(I)の粉体の粒径が小さい方が配合剤と充分にブレンドされやすく、プレートアウト改良効果が高くなる傾向があり好ましい。ポリマ

一 (I) の粉体は、たとえば乳化重合などによって合成された重合体ラテックスを、電解質や酸を添加して凝固させ、熱処理、脱水、洗浄、乾燥などの工程を経て得る方法や、重合体ラテックスの凝固を気相中で行なう方法や、重合体ラテックスを熱風中に噴霧、乾燥させることによる方法、または粉碎による方法など、公知の方法で得ることができる。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、たとえば熱ロールなどで混練したのち熱プレスにて加圧成形したり、カレンダー成形に供したり、押出成形を施すなどして、たとえば板、シート、フィルム、パイプ、窓枠、サイディング材、そのほかの成形品とすることができる。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、成形加工性が良好で、とくに成形機金属表面への熔融樹脂の粘着傾向を増すことなく、成形機金属表面へのプレートアウトを減少させるものであり、かかる塩化ビニル系樹脂組成物から強度などの物性や外観の低下のない優れた成形体を得ることができる。

以下、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。実施例および比較例において、「部」、「%」はことわりのない限り重量部、重量%を示す。

なお、実施例および比較例で用いたポリ塩化ビニル、加工性改良剤および耐衝撃性改良剤を以下に示す。

ポリ塩化ビニル：鐘淵化学工業（株）製、カネビニル S-1007、平均重合度約700、屈折率1.542(589.3nm)

加工性改良剤：鐘淵化学工業（株）製、カネエースP
A-50

耐衝撃性改良剤：鐘淵化学工業（株）製、カネエース
B-22

また、実施例および比較例で用いた測定方法および評価方法をまとめて以下に示す。

（体積平均粒子径の測定）

得られた重合体ラテックスについて、マイクロトラックUPA粒度分析計（日機装（株））を用いて体積平均粒子径を測定した。

（T_g）

多官能性単量体以外の単量体を重合して得られる重合体のT_gは、各単量体の単独重合体のT_gの文献値（文献値：ポリマーハンドブックより）およびそれぞれの単量体の重量分率から次式に基づいて計算によって求めた。

$$\frac{1}{T_g} = \sum_{k=1}^n \frac{W_k}{T_{gk}}$$

（式中、T_{gk}は重合体中の各単量体の単独重合体のT_g（K）であり、W_kは重合体中の各単量体の重量分率を示す）

（T_gが-20℃以下の弾性重合体部分のポリマー全体に対する割合）

重合組成より、T_gが-20℃以下になる弾性重合体部分のポリマー全体に対する割合（ゴムを幹ポリマーとするグラフト共重合体のゴム含有率に相当）を計算した。

（屈折率）

用いた単量体のそれぞれの単独重合体の屈折率の文献値をそれぞれの単量体の重量分率で加重平均してポリマ

一全体の屈折率を計算した。単独重合体の屈折率はポリマーハンドブックより、およびジビニルベンゼンについてはメーカーのカatalogより1.61を採用した。

(粘度平均分子量の測定)

多官能性単量体を除いた成分だけを用いたこと以外は、各実施例および比較例に記載の方法と同様に重合を行ない、凝固、熱処理、洗浄、脱水、乾燥させて得られたポリマー0.1g(固形分)を100mlのアセトンに溶解させ、この溶液を30℃の水浴中で一定温度に保ったユーベロード型粘度計を用いて比粘度を測定し、粘度平均分子量を算出した。

(フリーポリマー(I-1)(メチルエチルケトンに可溶でかつメタノールによって再沈する成分)の割合の測定)

試料1gをメチルエチルケトン(以下、MEKという)40mlに溶解させ、不溶分を遠心分離したのち、MEK 25mlで不溶分をさらに2回遠心分離洗浄し、これら上澄みを合わせてMEK可溶分の溶液を得た。この溶液を10mlに濃縮し、塩化カルシウムを固形分で0.01g含むメタノール200mlに加え、1時間攪拌ののち生成した再沈物をガラスフィルターでろ過して再沈物を得た。得られた再沈物を乾燥後、重量を測定して、フリーポリマー(I-1)の割合を次式にしたがって求めた。

フリーポリマー(I-1)の割合(%) =

$$\{ \text{再沈物の重量(g)} / \text{試料の重量(g)} \} \times 100$$

(プレートアウトの評価)

ポリ塩化ビニル100部、オクチルスズメルカプト系安定剤1.3部、高分子複合エステル0.6部、ポリオールエステル0.6部、エポキシ化大豆油2.5部、加工性改良剤

0.5部、耐衝撃性改良剤12部、および所定量の（非）架橋ポリマー（P-1）～（P-24）を所定の方法でブレンドして塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得た。

ロール面をきれいに掃除したテフロン製幅寄せ付きのオイル循環式8インチテストロールを用いて、ロール表面温度203℃、前ロール回転数18rpm、後ロール回転数16rpmで評価を行なった。前記塩化ビニル系樹脂組成物をテストロールに投入して前ロールで4分間混練したのち、樹脂混練物シートをロールから取り除き、ロール面を掃除することなく新しい塩化ビニル系樹脂組成物を投入して前ロールで4分間混練する操作を10回繰り返した。そののち後ロールの金属面の汚れ具合を目視観察し、以下の基準で評価した。

5：全く汚れなし

4：かすかに汚れが認められる

3：若干汚れあり

2：全面に汚れあり

1：全面に明瞭な汚れあり

0：著しく汚れあり

（粘着性の評価）

プレートアウトの評価で用いたのと同じ塩化ビニル系樹脂組成物サンプルについて、成形機金属表面への粘着性を、前ロールの手前に補助ロールが離れて設けられたテフロン製幅寄せ付きの8インチテストロールを用いて、ロール表面温度190℃、前ロール回転数23rpm、後ロール回転数21rpmで評価した。塩化ビニル系樹脂組成物サンプルをテストロールに投入したのち、塩化ビニル系樹脂組成物サンプルがロールに巻き付いたら、混練物シー

トを前ロールと補助ロールの間にベルトのように渡して混練しながら回転させ、樹脂混練物シートが粘着して前ロールに巻き取られるまでの時間を測定した。この時間が長いほど粘着を起し難く、逆に短いと粘着を起し易いことを示す。

(成形体の物性の評価)

ポリ塩化ビニル100部、オクチルスズメルカプト系安定剤1部、モンタン酸エステル0.2部、ポリオールエステル0.6部、耐衝撃性改良剤8部、および所定量の(非)架橋ポリマー(P-1)~(P-24)を所定の方法でブレンドして塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得た。この塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを160℃の熱ロールで5分間混練し、さらに190℃の熱プレスで15分間加圧成形して厚さ5 mmの透明性試験板と厚さ6 mmのアイゾット衝撃試験用テストピースを作製した。透明性はJIS K6714に規定の方法に準拠して試験板の光線透過率を測定し、衝撃強度はJIS K7110に規定の方法に準拠して23℃でのアイゾット衝撃強度を測定した。

実施例 1

水(以後に加える副原料に含まれる水量も合わせて)400部、オレイン酸ナトリウム0.15部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.004部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(以下、EDTAという)0.016部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム(以下、SFSという)0.3部を攪拌機付き8 L反応容器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら内容物を60℃に昇温した。つぎに前記反応容器にメチルメタクリレート(以下、MMAという)80.8部、ブチルアクリレート(以下、BAという)14.2

部、ジビニルベンゼン（以下、DVBという）5部、クメンヒドロパーオキサイド（以下、CHPという）0.6部よりなる単量体混合物を5時間かけて連続的に添加した。添加開始から2時間目、4時間目、6時間目にオレイン酸ナトリウムを各々0.5部添加した。前記混合物の添加終了後120分間60℃で保持し、そののち冷却して重合体ラテックスを得た。このときの重合転化率は99%以上であった。得られた重合体ラテックスを硫酸水溶液で凝固させ水酸化ナトリウム水溶液で中和し、99℃まで昇温熱処理したのちに、洗浄、脱水操作を行なって得られた樹脂ケーキを50℃温風乾燥機で24時間で乾燥させて、白色粉末の架橋ポリマー(P-1)を得、体積平均粒子径、 T_g 、 T_g が-20℃以下の弾性重合体部分のポリマー全体に対する割合、屈折率、粘度平均分子量、フリーポリマーの割合を求めた。結果を表1に示す。

つぎに、あらかじめポリ塩化ビニル100部、加工性改良剤および所定の配合剤をスーパーミキサーでブレンドして作製したポリ塩化ビニルベースコンパウンドに耐衝撃性改良剤および架橋ポリマー(P-1)1部を添加して、評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

また、粘着性を評価したところ、203秒であった。

実施例 2

実施例1で攪拌機付き8L反応容器に最初に仕込むオレイン酸ナトリウムを0.2部、硫酸第一鉄($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)を0.0005部、EDTAを0.002部、SFSを0.03部として、単量体混合物に含まれるCHPを0.1部とした以外は実施例1と同様にして架橋ポリマー(P-2)を得（この

ときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1の場合と同様に各測定を行なった。また、架橋ポリマー(P-2)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

実施例3

水(以後に加える副原料に含まれる水量も合わせて)200部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(以下、SDOSSという)0.125部、硫酸ナトリウム0.05部、過硫酸カリウム0.1部を攪拌機付き8L反応容器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら内容物を70℃に昇温した。つぎに前記反応容器にMMA 51部、BA 9部、スチレン(以下、STという)35部、DVB 5部よりなる単量体混合物を5時間かけて連続的に添加した。この間、添加開始から1.5時間目、3時間目にSDOSSを各々0.15部ずつ添加した。単量体混合物の添加終了後90分間70℃で保持し重合を完結させた。そののち冷却して架橋構造を有するポリマーの重合体ラテックスを得た。このときの重合転化率は99%以上であった。得られた重合体ラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、98℃まで昇温熱処理したのちに、洗浄、脱水操作を行なって得られた樹脂ケーキを50℃温風乾燥機で24時間で乾燥させ白色粉末の架橋ポリマー(P-3)を得、実施例1の場合と同様に評価した。結果を表1に示す。

つぎに、あらかじめポリ塩化ビニル100部、加工性改良剤および所定の配合剤をスーパーミキサーでブレンドして作製したポリ塩化ビニルベースコンパウンドに耐衝撃性改良剤および架橋ポリマー(P-3)1部を添加して、

評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

また、粘着性、透明性、アイゾット衝撃強度を測定したところ、それぞれ201秒、81.5%、15.7kg・cm/cmであった。

実施例4

実施例3で最初に添加するSDOSSを0.2部、過硫酸カリウムを0.025部、単量体混合物の組成をMMA 80.8部、BA 14.2部、DVB 5部とした以外は実施例3と同様にして架橋ポリマー(P-4)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1の場合と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-4)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

実施例5

実施例3で単量体混合物の組成をST 76部、アクリロニトリル(以下、ANという) 19部、DVB 5部とした以外は実施例3と同様にして架橋ポリマー(P-5)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1の場合と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-5)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

実施例6

実施例1で最初に添加するオレイン酸ナトリウムを

0.3部、単量体混合物の組成をMMA 43.5部、BA 10部、ST 43.5部、DVB 3部とした以外は実施例1と同様にして架橋ポリマー(P-6)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-6)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

実施例7

実施例1で最初に添加するオレイン酸ナトリウムを0.3部、単量体混合物の組成をMMA 40部、BA 10部、ST 40部、DVB 10部とした以外は実施例1と同様にして架橋ポリマー(P-7)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-7)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

実施例8

実施例1で最初に添加するオレイン酸ナトリウムを0.3部、単量体混合物の組成をMMA 35部、BA 10部、ST 35部、DVB 20部とした以外は実施例1と同様にして架橋ポリマー(P-8)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-8)を用いた以外は、実施例1

と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

実施例9

実施例1で最初に使用するオレイン酸ナトリウムの量を0.1部、単量体混合物の組成をMMA 51部、BA 9部、ST 35部、DVB 5部とした以外は実施例1と同様にして架橋ポリマー(P-9)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-9)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

また、透明性、アイゾット衝撃強度を測定したところ、それぞれ81.3%、15.9kg・cm/cmであった。

実施例10

実施例1で最初に使用するオレイン酸ナトリウムの量を1.0部、単量体混合物の組成をMMA 51部、BA 9部、ST 35部、DVB 5部とした以外は実施例1と同様にして架橋ポリマー(P-10)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-10)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

また、透明性、アイゾット衝撃強度を測定したところ、

それぞれ81.3%、15.6kg・cm/cmであった。

実施例 11

実施例 3 で最初に使用する SDOSS の量を 0.1 部とした以外は実施例 3 と同様にして架橋ポリマー (P-11) を得 (このときの重合転化率は 99% 以上であった)、実施例 1 と同様に測定を行なった。結果を表 1 に示す。

また、架橋ポリマー (P-11) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表 2 に示す。

また、透明性、アイゾット衝撃強度を測定したところ、それぞれ 81.3%、14.1kg・cm/cm であった。

実施例 12

実施例 3 で最初に使用する SDOSS の量を 0.35 部とした以外は実施例 3 と同様にして架橋ポリマー (P-12) を得 (このときの重合転化率は 99% 以上であった)、実施例 1 と同様に測定を行なった。結果を表 1 に示す。

また、架橋ポリマー (P-12) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表 2 に示す。

また、透明性、アイゾット衝撃強度を測定したところ、それぞれ 82.0%、14.1kg・cm/cm であった。

実施例 13

実施例 4 で最初に使用する過硫酸カリウムの量を 0.01 部とし、単量体混合物を一括追加ののち、3 時間 70℃ で保持して重合を完結させた以外は実施例 4 と同様にして架橋ポリマー (P-13) を得 (このときの重合転化率は

99%以上であった)、実施例1と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-13)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

また、粘着性を測定したところ、195秒であった。

実施例14

実施例3で最初に使用するSDOSSの量を0.25部、過硫酸カリウムの量を0.05部とした以外は実施例3と同様にして架橋ポリマー(P-14)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-14)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

また、透明性、アイゾット衝撃強度を測定したところ、それぞれ80.3%、12.4kg·cm/cmであった。

実施例15

実施例3で最初に使用するSDOSSの量を0.25部、過硫酸カリウムの量を0.2部とした以外は実施例3と同様にして架橋ポリマー(P-15)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-15)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2

に示す。

また、透明性、アイゾット衝撃強度を測定したところ、それぞれ79.5%、12.4kg・cm/cmであった。

実施例 16

実施例 3 で最初に使用する SDOSS の量を 0.25 部、過硫酸カリウムの量を 0.4 部とした以外は実施例 3 と同様にして架橋ポリマー (P-16) を得 (このときの重合転化率は 99% 以上であった)、実施例 1 と同様に測定を行なった。結果を表 1 に示す。

また、架橋ポリマー (P-16) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表 2 に示す。

また、透明性、アイゾット衝撃強度を測定したところ、それぞれ 80.2%、14.5kg・cm/cm であった。

実施例 17

実施例 3 で、ポリ塩化ビニルベースコンパウンドに添加する架橋ポリマー (P-3) を 20 部とした以外は実施例 3 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得、プレートアウトの評価に供した。結果を表 2 に示す。

実施例 18

実施例 3 で、ポリ塩化ビニルベースコンパウンドに添加する架橋ポリマー (P-3) を 10 部とした以外は実施例 3 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得、プレートアウトの評価に供した。結果を表 2 に示す。

実施例 19

実施例 3 で、ポリ塩化ビニルベースコンパウンドに添加する架橋ポリマー (P-3) を 3 部とした以外は実施例 3 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得、プレートアウトの評価に供した。結果を表 2 に示す。

また、粘着性を測定したところ、186 秒であった。

実施例 20

実施例 3 で、ポリ塩化ビニルベースコンパウンドに添加する架橋ポリマー (P-3) を 0.5 部とした以外は実施例 3 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得、プレートアウトの評価に供した。結果を表 2 に示す。

実施例 21

実施例 3 で、ポリ塩化ビニルベースコンパウンドに添加する架橋ポリマー (P-3) を 0.3 部とした以外は実施例 3 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得、プレートアウトの評価に供した。結果を表 2 に示す。

実施例 22

実施例 3 で、架橋ポリマー (P-3) の配合量を 0.5 部とし、ポリ塩化ビニル、所定の配合剤、加工性改良剤、耐衝撃性改良剤および架橋ポリマー (P-3) のすべてを、通常の方法でスーパーミキサーにて同時にブレンドした以外は実施例 3 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得、プレートアウトの評価に供した。結果を表 2 に示す。

実施例 23

実施例 3 で、架橋ポリマー (P-3) の配合量を 1 部とし、

あらかじめ耐衝撃性改良剤のラテックスと架橋ポリマー(P-3)をラテックス状態でブレンドし、通常の造粒工程を経て作製した架橋ポリマー(P-3)を含む耐衝撃性改良剤を用いて、これをポリ塩化ビニルベースコンパウンドに添加した以外は実施例3と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

実施例24

水(以後加える副原料に含まれる水量も合わせて)200部、SDOSS 0.15部、硫酸ナトリウム0.05部、過硫酸カリウム0.1部を攪拌機付き8L反応容器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら内容物を70℃に昇温した。つぎに前記反応容器にMMA 41部、ST 35部、DVB 4部よりなる単量体混合物を4時間かけて連続的に添加した。この間、添加開始から1.5時間目、3時間目にSDOSSを各々0.15部ずつ添加した。添加終了10分後、さらに、MMA 10部、BA 9部、DVB 1部よりなる単量体混合物を1時間かけて連続的に添加した。二段目の単量体混合物の添加終了後90分間70℃で保持し重合を完結させた。その後冷却して架橋構造を有する二段重合体ラテックスを得た。このときの重合転化率は99%以上であった。得られた二段重合体ラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、98℃まで昇温熱処理した後に、洗浄、脱水操作を行なって得られた樹脂ケーキを50℃温風乾燥機で24時間乾燥させ白色粉末の架橋ポリマー(P-23)を得て、実施例1の場合と同様に評価した。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-23)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物を得て、

プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

実施例 25

水（以後加える副原料に含まれる水量も合わせて）200部、SDOSS 0.15部、硫酸ナトリウム0.05部、過硫酸カリウム0.1部を攪拌機付き8L反応容器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら内容物を70℃に昇温した。つぎに前記反応容器にMMA 43部、BA 2部、ST 35部、DVB 5部よりなる単量体混合物を4.5時間かけて連続的に添加した。この間、添加開始から1.5時間目、3時間目にSDOSSを各々0.15部ずつ添加した。添加終了10分後、さらに、MMA 8部、BA 7部よりなる単量体混合物を30分かけて連続的に添加した。二段目単量体混合物の添加終了後90分間70℃で保持し重合を完結させた。その後冷却して架橋構造を有する二段重合体ポリマーのラテックスを得た。このときの重合転化率は99%以上であった。得られた二段重合体ラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、98℃まで昇温熱処理した後に、洗浄、脱水操作を行なって得られた樹脂ケーキを50℃温風乾燥機で24時間乾燥させ白色粉末の架橋ポリマー(P-24)を得て、実施例1の場合と同様に評価した。結果を表1に示す。

また、架橋ポリマー(P-24)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物を得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表2に示す。

比較例 1

実施例1で単量体混合物の組成をMMA 80.8部、BA 14.2部のみとした以外は実施例1と同様にして非架橋ポリマー(P-17)を得（このときの重合転化率は99%以上

であった)、実施例 1 と同様に測定を行なった。結果を表 1 に示す。

また、非架橋ポリマー(P-17)を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表 3 に示す。

比較例 2

実施例 2 で単量体混合物の組成を MMA 80.8部、BA 14.2部のみとした以外は実施例 2 と同様にして非架橋ポリマー(P-18)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例 1 と同様に測定を行なった。結果を表 1 に示す。

また、非架橋ポリマー(P-18)を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表 3 に示す。

比較例 3

実施例 3 で単量体混合物の組成を MMA 51部、BA 9部、ST 35部のみとした以外は実施例 3 と同様にして非架橋ポリマー(P-19)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例 1 と同様に測定を行なった。結果を表 1 に示す。

また、非架橋ポリマー(P-19)を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表 3 に示す。

比較例 4

実施例 3 で単量体混合物の組成を MMA 44.5部、BA

10部、ST 44.5部、DVB 1部とした以外は実施例3と同様にして非架橋ポリマー(P-20)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、非架橋ポリマー(P-20)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表3に示す。

比較例5

実施例13で単量体混合物の組成をMMA 80.8部、BA 14.2部のみとした以外は実施例13と同様にして非架橋ポリマー(P-21)を得(このときの重合転化率は99%以上であった)、実施例1と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、非架橋ポリマー(P-21)を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表3に示す。

比較例6

水(以後に加える副原料に含まれる水量も合わせて)250部、オレイン酸ナトリウム1.5部、ナフタリンスルホン酸ナトリウム0.2部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.005部、EDTA 0.01部、SFS 0.4部およびリン酸ナトリウム12水塩0.5部を攪拌機付き8L反応容器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら内容物を50℃に昇温した。つぎに前記反応容器にBA 100部、アリルメタクリレート4部、CHP 0.2部よりなる単量体混合物を4時間かけて連続的に添加した。単量体混合物の添加終了後120分

間 50℃ で保持し重合を完結させ、アクリル系弾性重合体ラテックスを得た。このときの重合転化率は99%以上であった。このラテックス280部（固形分80部）に、硫酸第一鉄（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）0.005部、EDTA 0.01部、 SF_5 0.2部を添加し、これを60℃に昇温してMMA 13.5部、ブチルメタクリレート2.7部、エチルアクリレート1.8部、DVB 2部、CHP 0.2部よりなる単量体混合物をグラフト重合してグラフトポリマーの重合体ラテックスを得た。このときの重合転化率は99%以上であった。得られた重合体ラテックスを塩化カルシウムで凝固させ、熱処理したのちに、洗浄、脱水操作を行なって得られた樹脂ケーキを50℃温風乾燥機で24時間で乾燥させて、白色粉末のグラフトポリマー（P-22）を得、実施例1と同様に測定を行なった。結果を表1に示す。

また、グラフトポリマー（P-22）を用いた以外は、実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表3に示す。

比較例 7

実施例1で、架橋ポリマー（P-1）の配合量を0部とした以外は実施例1と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表3に示す。

また、粘着性、透明性、アイゾット衝撃強度を測定したところ、それぞれ203秒、81.9%、 $14.8 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ であった。

比較例 8

比較例7で、高分子複合エステルを0.3部とした

ベースコンパウンドを用い、実施例 1 と同様にして評価用の塩化ビニル系樹脂組成物サンプルを得て、プレートアウトの評価に供した。結果を表 3 に示す。

また、粘着性を測定したところ、89秒であった。

表 1

(非)架橋 ポリマー	体積平均 粒子径 (Å)	Tg* (°C)	Tgが-20°C以下の弾性 重合体部分のポリマー 全体に対する割合(%)	(非)架橋 ポリマー の屈折率	粘度平均 分子量	フリーポリマー の割合 (%)	組成 (部)
P-1	1610	68.0	0	1.492	20万	0.7	MMA/BA/DVB = 80.8/14.2/5
P-2	1560	68.0	0	1.492	120万	0.7	MMA/BA/DVB = 80.8/14.2/5
P-3	1590	79.0	0	1.529	60万	0.7	MMA/BA/ST/DVB = 51/9/35/5
P-4	1580	68.0	0	1.492	170万	0.6	MMA/BA/DVB = 80.8/14.2/5
P-5	1720	99.4	0	1.578	50万	1.0	ST/AN/DVB = 76/19/5
P-6	1130	76.7	0	1.535	20万	3.8	MMA/BA/ST/DVB = 43.5/10/43.5/3
P-7	870	74.9	0	1.540	20万	1.0	MMA/BA/ST/DVB = 40/10/40/10
P-8	830	71.7	0	1.547	20万	0.8	MMA/BA/ST/DVB = 35/10/35/20
P-9	2560	79.0	0	1.529	20万	0.6	MMA/BA/ST/DVB = 51/9/35/5
P-10	280	79.0	0	1.529	20万	6.4	MMA/BA/ST/DVB = 51/9/35/5
P-11	1920	79.0	0	1.529	60万	0.7	MMA/BA/ST/DVB = 51/9/35/5
P-12	980	79.0	0	1.529	60万	0.9	MMA/BA/ST/DVB = 51/9/35/5
P-13	1510	68.0	0	1.492	900万	2.4	MMA/BA/DVB = 80.8/14.2/5
P-14	1930	79.0	0	1.529	130万	0.4	MMA/BA/ST/DVB = 51/9/35/5
P-15	1650	79.0	0	1.529	40万	0.7	MMA/BA/ST/DVB = 51/9/35/5
P-16	1310	79.0	0	1.529	30万	0.7	MMA/BA/ST/DVB = 51/9/35/5
P-17	820	68.0	0	1.486	20万	100**	MMA/BA = 80.8/14.2
P-18	900	68.0	0	1.486	120万	100**	MMA/BA = 80.8/14.2
P-19	1900	79.0	0	1.527	60万	100**	MMA/BA/ST = 51/9/35
P-20	890	77.2	0	1.533	60万	11.0	MMA/BA/ST/DVB = 44.5/10/44.5/1
P-21	2350	68.0	0	1.486	900万	100**	MMA/BA = 80.8/14.2
P-22	-	-38.2	80	-	-	-	-
P-23	1260	79.0	0	1.529	60万	1.0	(MMA/ST/DVB = 41/35/4) ← (MMA/BA/DVB = 10/9/1)
P-24	1210	79.0	0	1.529	60万	3.9	(MMA/BA/ST/DVB = 43/2/35/5) ← (MMA/BA = 8/7)

* 多官能性単量体以外の成分を共重合させた場合に形成される重合体の計算で求めたTg
 ** 多官能性単量体を含まない非架橋の重合組成でありポリマー部分は全部フリーポリマーと見なす

表 2

実施例番号	ポリマー	架橋ポリマー の配合部数	評価結果
			プレートアウト
1	P-1	1	4
2	P-2	1	5
3	P-3	1	5
4	P-4	1	5
5	P-5	1	5
6	P-6	1	4
7	P-7	1	5
8	P-8	1	5
9	P-9	1	5
10	P-10	1	4
11	P-11	1	5
12	P-12	1	5
13	P-13	1	4
14	P-14	1	5
15	P-15	1	5
16	P-16	1	4.5
17	P-3	20	5
18	P-3	10	5
19	P-3	3	5
20	P-3	0.5	4.5
21	P-3	0.3	4
22	P-3	0.5	5
23	P-3	1	4
24	P-23	1	4.5
25	P-24	1	4

表 3

比較例番号	ポリマー	ポリマーの 配合部数	評価結果
			プレートアウト
1	P-17	1	2
2	P-18	1	2
3	P-19	1	2
4	P-20	1	2.5
5	P-21	1	3
6	P-22	1	1.5
7	—	0	1.5
8	—	0	4

産業上の利用可能性

本発明により、成形体の物性や外観を損うことなく、また成形機金属表面への熔融樹脂の粘着傾向を増すことなく、成形機金属表面へのプレートアウト発生が改善された、成形加工性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物を得ることができる。

請求の範囲

1. メタクリレート系単量体、アクリレート系単量体、シアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体のうち少なくとも1種の単量体60~100重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0~40重量%（合計100重量%）からなる単量体成分(A)50~98重量部と、多官能性単量体(B)2~50重量部とからなる合計100重量部の単量体成分を弾性重合体の存在下または不存在下に重合してなり、体積平均粒子径が10~1000nmで、かつ多官能性単量体以外の単量体を重合させた場合に形成される重合体のガラス転移温度 T_g が20℃以上である架橋構造を有するポリマー(I)を、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.3~50重量部配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。
2. 架橋構造を有するポリマー(I)中の、メチルエチルケトンに可溶でかつメタノールによって再沈する成分の含有率が10重量%以下である請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
3. 架橋構造を有するポリマー(I)が、多官能性単量体以外の成分だけで重合した場合に、粘度平均分子量が10万以上となるような重合条件で重合された請求の範囲第1または2項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
4. 架橋構造を有するポリマー(I)が、 T_g が-20℃以下の弾性重合体部分を含有しないかまたはポリマー(I)全体の20重量%未満まで含有している請求の範囲第1、2または3項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
5. 架橋構造を有するポリマー(I)を構成する多官能性単

量体(B)が、芳香族系多官能性ビニル系単量体である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

6. 架橋構造を有するポリマー(I)の屈折率と塩化ビニル系樹脂の屈折率との差が ± 0.1 以内である請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
7. 架橋構造を有するポリマー(I)が、メタクリレート系単量体0～100重量%、アクリレート系単量体0～40重量%、シアン化ビニル系単量体0～40重量%、芳香族ビニル系単量体0～90重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0～40重量%（合計100重量%）からなる単量体成分50～98重量部と、芳香族系多官能性ビニル系単量体2～50重量部とからなる合計100重量部の単量体成分を重合してなる請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
8. 架橋構造を有するポリマー(I)が、メタクリレート系単量体0～100重量%、アクリレート系単量体0～40重量%、シアン化ビニル系単量体0～40重量%、芳香族ビニル系単量体0～90重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0～40重量%よりなる群から選ばれる単量体(a1)50～98重量%および芳香族系多官能性ビニル系単量体(b1)2～50重量%からなる単量体成分(a1とb1の合計100重量%)を重合してなる少なくとも1つの内層部分と、メタクリレート系単量体0～50重量%、アクリレート系単量体50～100重量%、シアン化ビニル系単量体0～40重量%、芳香族ビニル系単量体0～50重量%およびこれらと共重合可能なほ

かのビニル系単量体0~40重量%よりなる群から選ばれる単量体(a2)50~100重量%および芳香族系多官能性ビニル系単量体(b2)0~50重量%からなる単量体成分(a2とb2の合計100重量%)を重合してなる外層部分をもつ請求の範囲第1、2、3、4または6項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

9. 架橋構造を有するポリマー(I)の塩化ビニル系樹脂への配合を、塩化ビニル系樹脂と配合剤と架橋構造を有するポリマー(I)とを同時にブレンドするか、あらかじめ塩化ビニル系樹脂と架橋構造を有するポリマー(I)とをブレンドしたのち配合剤とブレンドするか、あらかじめ架橋構造を有するポリマー(I)と配合剤とをブレンドしたのち塩化ビニル系樹脂とブレンドすることによって行なわれる請求の範囲第1~8項のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01256

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IntCl⁷ C08L27/06, (C08L27/06, C08L51:06, C08L33:06)</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																													
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IntCl⁷ C08L27/06, (C08L27/06, C08L51:06, C08L33:06)</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Derwent WPI/L "C08L-027/06/MA"; "CROSSLINKABLE" in abstracts</p>																													
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 58-029856,A, (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>22.February.1983 (22.02.83) Claims; page 3, upper right column, line 9 to lower left column, line 8; page 4, lower left column, lines 8 to 15; Implementation examples (Family: none)</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 03-070777,A, (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.)</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>26.March.1991 (26.03.91) Claims; page 2, lower right column, line 8 to page 3, upper left column, line 10; page 3, upper right column, line 13 to lower left column, line 3; Implementation examples (Family: none)</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 04-345646,A, (Sekisui Chemical Co., Ltd.)</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>1.December.1992 (01.12.92) Claims; page 2, right column, line 50 to page 3, left column, line 42; page 4, right column, lines 7 to 14; Implementation examples (Family: none)</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 07-258351,A, (TOUPE K.K.) 9.October.1995 (09.10.95)</td> <td>1-6,9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Claims; page 4, left column, lines 34 to 50 (Family: none)</td> <td>7-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 58-029856,A, (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)	1-9	Y	22.February.1983 (22.02.83) Claims; page 3, upper right column, line 9 to lower left column, line 8; page 4, lower left column, lines 8 to 15; Implementation examples (Family: none)	1-9	X	JP 03-070777,A, (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.)	1-9	Y	26.March.1991 (26.03.91) Claims; page 2, lower right column, line 8 to page 3, upper left column, line 10; page 3, upper right column, line 13 to lower left column, line 3; Implementation examples (Family: none)	1-9	X	JP 04-345646,A, (Sekisui Chemical Co., Ltd.)	1-9	Y	1.December.1992 (01.12.92) Claims; page 2, right column, line 50 to page 3, left column, line 42; page 4, right column, lines 7 to 14; Implementation examples (Family: none)	1-9	X	JP 07-258351,A, (TOUPE K.K.) 9.October.1995 (09.10.95)	1-6,9	Y	Claims; page 4, left column, lines 34 to 50 (Family: none)	7-8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																											
X	JP 58-029856,A, (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)	1-9																											
Y	22.February.1983 (22.02.83) Claims; page 3, upper right column, line 9 to lower left column, line 8; page 4, lower left column, lines 8 to 15; Implementation examples (Family: none)	1-9																											
X	JP 03-070777,A, (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.)	1-9																											
Y	26.March.1991 (26.03.91) Claims; page 2, lower right column, line 8 to page 3, upper left column, line 10; page 3, upper right column, line 13 to lower left column, line 3; Implementation examples (Family: none)	1-9																											
X	JP 04-345646,A, (Sekisui Chemical Co., Ltd.)	1-9																											
Y	1.December.1992 (01.12.92) Claims; page 2, right column, line 50 to page 3, left column, line 42; page 4, right column, lines 7 to 14; Implementation examples (Family: none)	1-9																											
X	JP 07-258351,A, (TOUPE K.K.) 9.October.1995 (09.10.95)	1-6,9																											
Y	Claims; page 4, left column, lines 34 to 50 (Family: none)	7-8																											
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																													
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																									
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																												
<p>Date of the actual completion of the international search 26 May, 2000 (26.05.00)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 06.06.00</p>																											
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>																											
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>																											

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08L27/06, (C08L27/06, C08L51:06, C08L33:06)

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))

IntCl⁷ C08L27/06, (C08L27/06, C08L51:06, C08L33:06)

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

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)

Derwent WPI/L "C08L-027/06/MA"、アブストラクト中の"CROSSLINKABLE"

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	JP58-029856, A, (三菱レイヨン株式会社)22. 2月. 1983 (22. 02. 83) 特許請求の範囲、第3頁右上欄9行目~左下欄8行目、第4頁左下 欄8行目~15行目、実施例 (ファミリー無し)	1~9 1~9
X Y	JP03-070777, A, (鐘淵化学工業株式会社)26. 3月. 1991 (26. 03. 91) 特許請求の範囲、第2頁右下欄8行目~第3頁左上欄10行目、第3 頁右上欄13行目~左下欄3行目、実施例 (ファミリー無し)	1~9 1~9
X Y	JP04-345646, A, (積水化学工業株式会社)1. 12月. 1992 (01. 12. 92) 特許請求の範囲、第2頁右欄50行目~第3頁左欄42行目、第4頁右	1~9 1~9

C欄の続きにも文献が列举されている。

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

26. 05. 00

国際調査報告の発送日

06.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
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)

原田 隆興



4 J 9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

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	<p>欄7行目～14行目、実施例 (ファミリー無し)</p> <p>JP07-258351, A, (株式会社トウベ)9.10月.1995(09.10.95)</p> <p>特許請求の範囲、第4頁左欄34行目～50行目 (ファミリー無し)</p>	<p>1～6、9</p> <p>7～8</p>