

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3895111号

(P3895111)

(45) 発行日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(24) 登録日 平成18年12月22日(2006.12.22)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 27/06 (2006.01) CO8L 27/06
CO8K 3/26 (2006.01) CO8K 3/26
B32B 27/30 (2006.01) B32B 27/30 101

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2000-609503 (P2000-609503)	(73) 特許権者	000000941 株式会社カネカ
(86) (22) 出願日	平成11年5月31日 (1999.5.31)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(86) 国際出願番号	PCT/JP1999/002899	(74) 代理人	100065226 弁理士 朝日奈 宗太
(87) 国際公開番号	W02000/060003	(74) 代理人	100098257 弁理士 佐木 啓二
(87) 国際公開日	平成12年10月12日 (2000.10.12)	(72) 発明者	井口 裕一 兵庫県加古川市別府町新野辺1374-27
審査請求日	平成17年2月8日 (2005.2.8)	(72) 発明者	三枝 一範 兵庫県神戸市須磨区中島町2-5-19-302
(31) 優先権主張番号	特願平11-93609		
(32) 優先日	平成11年3月31日 (1999.3.31)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物およびそれからなる成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 塩化ビニル系樹脂 100重量部、
 (b) アルキル基の炭素数が2~8であるアクリル酸アルキルエステル79.9~99.9重量%、多官能性単量体0.01~5重量%およびこれらと共重合可能な単量体0~20重量%からなる架橋ゴム重合体25~75重量部に、
 メタクリル酸メチルエステル40~100重量%、ならびにアルキル基の炭素数が1~8であるアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が2~6であるメタクリル酸アルキルエステル、不飽和ニトリルおよび芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた1種または2種以上の単量体0~60重量%からなるグラフト単量体成分25~75重量部
 を、総量が100重量部になるように重合して得られるグラフト共重合体であり、かつ、
 メチルエチルケトン可溶分の0.2g/100ccアセトン溶液を30で測定して求めた sp/c が1~5であるグラフト共重合体1~10重量部および
 (c) 炭酸カルシウム10~30重量部からなる耐候性・耐衝撃性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物。

10

【請求項2】

前記メチルエチルケトン可溶分の0.2g/100ccアセトン溶液を30で測定して求めた sp/c が1.5~4である請求項1記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項3】

前記メチルエチルケトン可溶分の0.2g/100ccアセトン溶液を30で測定して

20

求めた $s p / c$ が $1.8 \sim 4.3$ である請求項 1 記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 (c) 炭酸カルシウムの含有量が $15 \sim 25$ 重量部である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物から成形された層を有する成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、炭酸カルシウムを配合剤として含有する高度に耐候性・耐衝撃性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物に関する。 10

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル系樹脂からなる成形品は、良好な機械的性質、化学的性質を有しており、種々の分野で広く使用されているが、耐衝撃性が充分でないという欠点を有している。この耐衝撃性を改良するため多くの方法が提案されている。なかでもブタジエン系ゴム重合体にメチルメタクリレートやスチレンあるいはアクリロニトリルをグラフト共重合させた MBS 樹脂が、現在広く使用されている。

【0003】

しかし、MBS 樹脂を塩化ビニル系樹脂と混合して用いると、耐衝撃性は改良されるが、耐候性がわるく、製造された成形品を屋外で使用すると、耐衝撃性が著しく低下するという欠点がある。それゆえ、現在屋外用途への MBS 樹脂の使用は制限されている。 20

【0004】

MBS 樹脂の耐候性が低下する主な原因は、MBS 樹脂に含まれるブタジエン単位の紫外線劣化に基づくものと考えられている。そこで、MBS 樹脂の耐候性を改良し、かつ耐衝撃性を付与するため、2重結合を全く含有しないアルキルアクリレートと架橋剤とからなる架橋アルキルアクリレートゴム状重合体に、メチルメタクリレート、芳香族ビニル化合物、不飽和ニトリルをグラフト重合させる方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0005】

前記方法によるグラフト共重合体を用いると、製造される塩化ビニル系樹脂成形品の耐候性は優れており、とくに窓枠、サイジング材など、長期の耐候性を必要とする建築物用分野に使用することができる。さらに加工技術の進歩にともない、成形体を 2 層構造とし、日光に暴露される表面層にはとくに耐候性に優れた成形物を使用することにより、変色を防止することが広く行なわれている。 30

【0006】

このような 2 層構造成形体のうち、表面層は「キャップストック」、内層は「サブストレート」とよばれる。これらの複合物は、種々の異なる方法で製造でき、たとえば熱溶解や接着剤によってラミネートしたり、共押出により製造する方法が知られている。キャップストック層とサブストレート層との厚みの比率は、約 $25 / 75 \sim$ 約 $10 / 90$ であり、サブストレートが大部分を占めている。 40

【0007】

キャップストックには、耐候変色性を大幅に改良した素材として、塩化ビニル系樹脂以外の成形体も使用されるが、サブストレートには、塩化ビニル系樹脂成形体が一般的に使用されている。そして、たとえばサイジング材のサブストレートに使用される塩化ビニル系樹脂成形体には、耐候性・耐衝撃性を改良するため、前記アクリルゴム系グラフト共重合体を使用されている。

【0008】

その他、充填剤としては、炭酸カルシウムが一般に使用されることが多い。炭酸カルシウムを配合すると、アイゾット衝撃強度および曲げモジュラスが向上する効果があるため 50

である。しかし、サイジングシートの実用性評価に用いられるガードナー衝撃強度が大幅に低下するため、炭酸カルシウムの使用量は、塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対し、5 ~ 8 重量部程度に制限されているのが現状である。

【0009】

【特許文献1】特公昭51-28117号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、炭酸カルシウムを増量しながら耐候性・耐衝撃性を向上させた塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを目的とする。

10

【0011】

塩化ビニル系樹脂組成物の耐衝撃性を向上させるための従来技術は、グラフト共重合体中の架橋ゴム重合体の比率を高くすることによりなされるのが一般的である。また、塩化ビニル系樹脂組成物の耐衝撃性を向上させるために、グラフト共重合体におけるグラフト鎖を特定の分子量に設定する必要はないので、一般的な重合操作で容易に得られる低~中分子量のグラフト鎖を有するグラフト共重合体が通常使用されている。しかし、炭酸カルシウムを10~30重量部まで増量した塩化ビニル系樹脂組成物においては、従来技術で調製されたグラフト共重合体では耐衝撃性改良効果が不充分である。

【0012】

また、塩化ビニル系樹脂成形体の耐衝撃性は、塩化ビニル系樹脂のせん断降伏のおこり易さに依存するが、せん断降伏のおこり易さは、衝撃試験の応力-歪み条件、試験速度、試験温度などの影響を受けることが知られている。切り欠きのあるアイゾット試験のように、せん断降伏がおこりにくい場合には、炭酸カルシウムが応力集中点として働き、せん断衝撃強度を向上させる効果がある。一方、ガードナー試験のように、せん断降伏がおこりやすい場合には、炭酸カルシウムは逆に欠陥点として作用し、炭酸カルシウムの近傍から破壊が進行するため、耐衝撃性が低下するものと推定される。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明に用いられるグラフト共重合体は、グラフト鎖の分子量が高く、かつ、グラフト鎖の量が多いため、グラフト鎖と塩化ビニル系樹脂鎖との絡み合い、あるいはグラフト鎖同士の絡み合いを促進し、炭酸カルシウムを基点とする破壊の進行を防止する効果を有していると推定される。これらの点で本発明は従来技術と本質的に異なるものである。

30

【0014】

本発明者らは、グラフト共重合体中の架橋ゴム重合体の比率が25~75重量部と比較的少なく、かつ、メチルエチルケトンで抽出される該グラフト共重合体成分の0.2g/100ccアセトン溶液を30で測定して求めた s_p/c が、1~5と従来技術に比べて高いグラフト共重合体は、炭酸カルシウムを10~30重量部配合した塩化ビニル系樹脂組成物の耐衝撃性を十分に向上させることを見出した。

【0015】

しかして、本発明は、

40

(a) 塩化ビニル系樹脂 100 重量部、

(b) アルキル基の炭素数が 2 ~ 8 であるアクリル酸アルキルエステル 79.9 ~ 99.9 重量%、多官能性単量体 0.01 ~ 5 重量% およびこれらと共重合可能な単量体 0 ~ 20 重量% からなる架橋ゴム重合体 25 ~ 75 重量部に、

メタクリル酸メチルエステル 40 ~ 100 重量%、ならびにアルキル基の炭素数が 1 ~ 8 であるアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が 2 ~ 6 であるメタクリル酸アルキルエステル、不飽和ニトリルおよび芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の単量体 0 ~ 60 重量% からなるグラフト単量体成分 25 ~ 75 重量部

を、総量が 100 重量部になるように重合して得られるグラフト共重合体であり、かつ、メチルエチルケトン可溶分の 0.2 g / 100 cc アセトン溶液を 30 で測定して求め

50

た sp/c が 1 ~ 5 であるグラフト共重合体 1 ~ 10 重量部および
(c) 炭酸カルシウム 10 ~ 30 重量部からなる耐候性・耐衝撃性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【0016】

前記メチルエチルケトン可溶分の 0.2 g / 100 cc アセトン溶液を 30 で測定して求めた sp/c が 1.5 ~ 4 であることが好ましい。

【0017】

前記メチルエチルケトン可溶分の 0.2 g / 100 cc アセトン溶液を 30 で測定して求めた sp/c が 1.8 ~ 4.3 であることが好ましい。

【0018】

前記(c)炭酸カルシウムの含有量が 15 ~ 25 重量部であることが好ましい。

10

【0019】

また、本発明は、前記組成物から成形された層を有する成形体を提供する。

【発明の効果】

【0020】

本発明にしたがって、塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して、架橋ゴム重合体 25 ~ 75 重量部にグラフト単量体成分 25 ~ 75 重量部を重合させたメチルエチルケトンで抽出される成分の 0.2 g / 100 cc アセトン溶液を 30 で測定して求めた sp/c が 1 ~ 5 であるグラフト共重合体 1 ~ 10 重量部および炭酸カルシウムを 10 ~ 30 重量部配合することにより、優れた耐候性・耐衝撃性を発現させることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明に用いられる架橋ゴム重合体は、アルキル基の炭素数が 2 ~ 8 であるアクリル酸アルキルエステル 79.9 ~ 99.9 重量%、好ましくは 85 ~ 99.9 重量%、多官能性単量体 0.01 ~ 5 重量%、好ましくは 0.1 ~ 3 重量%およびこれらと共重合可能な単量体 0 ~ 20 重量%、好ましくは 0 ~ 15 重量%を用いて製造される。前記アルキル基の炭素数が 2 ~ 8 であるアクリル酸アルキルエステルの割合が 79.9 重量%未満になると、耐衝撃性または耐候変色性が問題となり、99.9 重量%をこえると、多官能性単量体の割合が少なくなりすぎ、これを用いる効果が充分得られなくなる。また、前記多官能性単量体の割合が 5 重量%をこえると、耐衝撃性が低下し、好ましくない。さらに、前記これらと共重合可能な単量体の割合が 20 重量%をこえると、耐衝撃性が低下し、好ましくない。

30

【0022】

前記アルキル基の炭素数が 2 ~ 8 であるアクリル酸アルキルエステルは、耐候性に優れ、かつ、耐衝撃性を向上させたゴム成分の形成のために使用される成分であり、その具体例としては、たとえばアクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシルなどが代表的なものとして例示される。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらのうちでは、ゴム成分の Tg が低いため、耐衝撃性が発現しやすい点から、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシルなどが好ましい。

40

【0023】

前記多官能性単量体は、架橋剤として使用される成分であり、その具体例としては、たとえばジビニルベンゼンなどの芳香族多官能ビニル化合物、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3 - ブタンジオールジメタクリレートなどの多価アルコールのジメタクリル酸エステルや、メタクリル酸アリルエステル、アクリル酸アリルエステルなどの不飽和カルボン酸のアリルエステル、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのジアリル化合物やトリアリル化合物などが代表的なものとして例示し得る。これら多官能性単量体のうちでは、官能基の少なくとも 1 個の反応性が他の官能基の反応性と異なるものが、少量の多官能性単量体で架橋ゴム重合体を得ることができ、好ましい。好ましいものとしては、たとえばメタクリル酸アリルエステル、ジアリルフタレートなどがあげられ

50

る。

【0024】

前記これらと共重合可能な単量体としては、他の共重合可能な単一のビニル系基を有する単量体、共役ジオレフィン系化合物、オルガノシロキサンなどがあげられる。

【0025】

前記他の共重合可能な単一のビニル基を有する単量体の具体例としては、たとえばアルキル基の炭素数が2～8以外のアクリル酸アルキルエステル、その他のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリル酸、アクリル酸の金属塩、アクリルアミド、芳香族ビニル化合物およびその誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルエーテル系化合物、ビニルエステル系化合物、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデンなどがあげられる。

10

【0026】

また、前記共役ジオレフィン系化合物の具体例としては、たとえば1,3-ブタジエン、イソプレンなどがあげられる。

【0027】

さらに、前記オルガノシロキサンの具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ドデカメチルシクロテトラシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサンなどの環状シロキサン、トリメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのアルコキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシランなどのメタクリロイロキシシロキサンなどがあげられる。

20

【0028】

前記架橋ゴム重合体の製造方法としては、とくに制限はないが、たとえば通常の乳化重合法により製造することができる。

【0029】

本発明に用いられるグラフト共重合体(b)は、前記架橋ゴム重合体25～75重量部、好ましくは30～65重量部に、メタクリル酸メチルエステル40～100重量%、好ましくは60～100重量%、ならびにアルキル基の炭素数が1～8であるアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が2～6であるメタクリル酸アルキルエステル、不飽和ニトリルおよび芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた1種または2種以上の単量体(以下、メタクリル酸メチルエステルと共に重合される単量体成分ともいう)0～60重量%、好ましくは0～40重量%からなるグラフト単量体成分25～75重量部、好ましくは35～70重量部を、総量が100重量部になるようにグラフト重合させて得られる。前記架橋ゴム重合体の量が25重量部未満になる、または75重量部をこえると、塩化ビニル系樹脂組成物を調製して成形品を製造した場合に、耐衝撃改良効果が劣るものとなり好ましくない。また、グラフト単量体成分中にしめるメタクリル酸メチルエステルの割合が40重量%未満になる(すなわちメタクリル酸メチルエステルと共に重合される単量体成分の割合が60重量%をこえる)と、耐衝撃性改良効果の低下がみられ、好ましくない。

30

【0030】

前記グラフト単量体成分は、耐衝撃性改良効果をより高めるため、充分選択する必要があり、塩化ビニル系樹脂(a)と相溶する成分であることが、充分な耐衝撃性改良効果を付与するうえで重要である。本発明では、塩化ビニル系樹脂(a)と相溶する成分の代表的なものとして、メタクリル酸メチルエステルを用いることが必須である。

40

【0031】

前記アルキル基の炭素数が1～8であるアクリル酸アルキルエステルとしては、たとえばアクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸n-ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。

【0032】

また、前記アルキル基の炭素数が2～6であるメタクリル酸アルキルエステルとしては

50

、たとえばメタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸 n - ブチルエステルなどがあげられる。

【0033】

また、前記不飽和ニトリルとしては、たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがあげられる。

【0034】

さらに、前記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどがあげられる。

【0035】

前記メタクリル酸メチルエステルと共に重合される単量体成分としては、前記のうちでは、とくにアクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸 n - ブチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸 n - ブチルエステル、アクリロニトリル、スチレンから選ばれた単量体成分が、メタクリル酸メチルエステルの優れた相溶性を損うことなく、衝撃強度を発現させる効果が高くなり、好ましい。

10

【0036】

前記グラフト重合を行なうに際しては、たとえば前記グラフト単量体成分の全量を一度に、あるいはその一部または全量を連続的または間欠的に加えて重合させてもよい。また、重合度を高めるには、前記グラフト単量体成分の一部または全量を、少量の触媒のもとに、一度に加えて重合させてもよい。また、前記グラフト単量体成分は、すべてを混合して用いてもよく、2段またはそれ以上の多段で、それぞれの段が前記グラフト単量体成分の組成の範囲内で異なる組成になるように調整するなどして、重合させてもよい。

20

【0037】

このようにして得られたグラフト共重合体ラテックスは、噴霧乾燥、あるいは塩析または酸析を行ない、濾過洗浄後、乾燥して得られる。凝固時に通常加えられる老化防止剤あるいは紫外線吸収剤などを加えてもよい。

【0038】

また、前記架橋ゴム重合体ラテックスの存在下に、前記グラフト単量体成分の一部を加えて重合させて得られたラテックスと、架橋ゴム重合体のない系で残りのグラフト単量体成分を乳化重合して得られたラテックスとを、ラテックスの状態に混合し、凝固、脱水、乾燥させ、本発明に用いるグラフト共重合体 (b) としてもよい。この場合、前者のラテックス中に含まれるグラフト単量体からなる部分と後者のラテックスとの割合は、前者が 40 ~ 99 重量%、後者が 1 ~ 60 重量%であるのが、耐衝撃性の点から好ましい。

30

【0039】

さらに、前記架橋ゴム重合体ラテックスの存在下に、前記グラフト単量体成分の一部を加えて重合させたのち、凝固、脱水、乾燥させて得られたパウダーと、架橋ゴム重合体のない系で残りのグラフト単量体成分を乳化重合させたのち、凝固、脱水、乾燥させて得られたパウダーとを、パウダー状態で混合させて本発明に用いるグラフト共重合体 (b) としてもよい。この場合、前者のパウダー中に含まれるグラフト単量体からなる部分と後者のパウダーとの割合は、前者が 40 ~ 99 重量%、後者が 1 ~ 60 重量%であるのが、前記と同様の理由から好ましい。

40

【0040】

グラフト共重合体 (b) のグラフト部の重合度は、グラフト共重合体 (b) からメチルエチルケトンで抽出される成分の 0.2 g / 100 cc アセトン溶液を 30 で測定して求めた sp/c で評価される。前記 sp/c は、1 ~ 5、好ましくは 1.5 ~ 4 である。前記 sp/c が 1 未満の場合には、塩化ビニル系樹脂組成物を調製して成形品を製造した場合に、耐衝撃改良効果が劣るものとなり好ましくない。また、前記 sp/c が 5 をこえると、塩化ビニル系樹脂組成物を調製して押出成形を行なう際に、成形体の厚みの変動が大きくなる、あるいは、成形体の表面にメルトフラクチャーがあらわれるなど、加工上の問題が発生し、好ましくない。

【0041】

50

前記のごとく、グラフト共重合体 (b) は、アクリル酸アルキルエステルを主成分として構成される架橋ゴム重合体と、メタクリル酸メチルエステルを主成分として含むグラフト単量体成分とから形成されており、架橋ゴム重合体の占める割合が 25 ~ 75 重量部であり、かつ、該グラフト共重合体からメチルエチルケトンで抽出される成分の 0.2 g / 100 cc アセトン溶液を 30 で測定して求めた $s p / c$ が 1 ~ 5 であるように調整されたものである。

【 0042 】

得られたグラフト共重合体 (b) は、塩化ビニル系樹脂 (a) と混合され、本発明の組成物が得られる。

【 0043 】

グラフト共重合体 (b) は、塩化ビニル系樹脂 (a) 100 重量部に対して、1 ~ 10 重量部、好ましくは 2 ~ 9 重量部配合される。前記グラフト共重合体 (b) の配合量が、1 重量部未満になると、グラフト共重合体 (b) を用いることによる効果が十分に得られず、10 重量部をこえても耐衝撃性を満足するが、経済性がわるく好ましくない。

【 0044 】

なお、塩化ビニル系樹脂 (a) には、塩化ビニルの単独重合体の他、塩化ビニルを 70 重量%以上含む共重合体が含まれる。残り 30 重量%を構成する塩化ビニルと共重合する単量体としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メタクリルアミド、その他の共重合可能なモノオレフィン系単量体があげられる。これらは単独で、または 2 種以上を組み合わせで使用することができる。

【 0045 】

炭酸カルシウム (c) としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウムなどを用いることができる。さらに、塩化ビニル系樹脂 (a) との濡れ、分散性を向上させるために、炭酸カルシウム (c) を表面処理剤で処理してもよい。この場合、処理剤としてはステアリン酸、オレイン酸、リノレン酸などの脂肪酸、樹脂酸、珪酸などの有機酸、イソプロピルトリイソステアロイルチタネートなどの有機チタネート、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、リン酸モノオクチルエステルなどシラン系あるいはリン酸系カップリング剤などがあげられる。また、平均粒子径は、0.5 ~ 5 μ m のものが好ましく用いられる。

【 0046 】

炭酸カルシウム (c) の使用量は、塩化ビニル系樹脂 (a) 100 重量部に対して、10 ~ 30 重量部、好ましくは 15 ~ 25 重量部である。前記使用量が 10 重量部未満では、アイゾット衝撃強度・曲げ弾性率の向上が不十分であり、30 重量部より多いと、ガードナー強度の低下が顕著であり、実用に適さない。

【 0047 】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、前記原料を一般的な塩化ビニル系樹脂組成物と同じようにブレンドして製造すればよく、製造方法にとくに限定はない。また、原料をブレンドするときに、安定剤など、従来から塩化ビニル樹脂組成物に用いられている一般的な添加剤を配合してもよい。

【 0048 】

前記組成物の成形方法にもとくに限定はない。本発明の組成物は単独で成形してもよく、他の樹脂と成形して多層構造成形体としてもよい。たとえば、一般に共押出しとよばれる方法で、該シート状物と他のシート状物とを同時に成形して積層などすることにより、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から成形された層を有する多層構造成形体は容易に得られる。本発明の組成物は、多層構造成形体の表面層および (または) 内層に用いることができ、通常内層に用いる。

【 0049 】

前記本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から成形された層を有する成形体としては、たと

10

20

30

40

50

えば住宅用サイジングシート、軒樋、雨戸、窓枠などの用途に用いられるものがあげられる。なお、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から成形された層の厚さとしては、用途に応じて異なるので一概にはいえないが、たとえば0.5～2.5mm程度である。

【0050】

つぎに、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、とくにことわりのない限り、実施例中の「部」は重量基準を表す。

【0051】

実施例1

(A) 架橋ゴム重合体の製造

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水250部、ステアリン酸カリウム0.5部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.2部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.01部、硫酸第一鉄・7水塩0.005部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら50に加熱し、アクリル酸n-ブチル(BA)100部、メタクリル酸アリル1部およびクメンヒドロパーオキシド0.1部からなる単量体混合物を、4時間を要して滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、2部のステアリン酸カリウムを5重量%水溶液にしたものを4時間にわたり連続的に追加した。添加終了後1.5時間攪拌を続け、重合を完結させた。得られた重合の収率は97重量%であり、得られたラテックスの平均粒子径は700であった。

【0052】

(B) グラフト共重合体(b)の製造

ガラス反応器に(A)で得られた架橋ゴム重合体ラテックス45部(固形分として)、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.05部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.01部、硫酸第一鉄・7水塩0.005部を仕込み、50にて窒素気流下で水性分散液を加熱攪拌した。

【0053】

ついで、グラフト単量体成分として、メタクリル酸メチル(MMA)35部およびメタクリル酸ブチル(BMA)20部、ならびにクメンヒドロパーオキシド0.01部を1時間にわたって連続的に添加した(以下、このときの成分をグラフト時添加成分ともいう)。

【0054】

添加終了後クメンヒドロパーオキシド0.01部を添加し、さらに2時間攪拌を続けて重合を完結させた。転化率は99.8重量%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩析し、脱水乾燥することにより、目的とするグラフト共重合体を得た。

【0055】

グラフト共重合体から抽出される成分の粘度を下記の方法で測定した。

【0056】

(粘度)

グラフト共重合体をメチルエチルケトンに24時間浸漬後、遠心分離により可溶分を分離し、可溶分をメタノールにより再沈精製して乾燥させ、得られた抽出成分を0.2g/100ccアセトン溶液にして30でsp/cを測定した。

【0057】

つぎに、得られたグラフト共重合体の粉末5部を、塩化ビニル樹脂(カネビニルS1001、平均重合度1000)100部、ジオクチルスズ安定剤1.5部、ステアリン酸カルシウム1.4部、パラフィンワックス1部、酸化チタン1部および炭酸カルシウム20部とブレンドしたのち、下記の成形条件にしたがい、厚さ1mmの成形体シートを調製した。

【0058】

(成形条件)

10

20

30

40

50

成形機：シンシナティ・ミラクロン社製 CMT - 45

成形温度 ()：C1 / C2 / C3 / AD / D1 / D2

180 / 170 / 165 / 190 /

195 / 185

スクリー回転数：30 rpm

吐出量：75 Kg / hr

【0059】

つぎに、得られた成形体シートを用いて、下記の方法によりガードナー衝撃強度、アイゾット衝撃強度、曲げモジュラスおよび表面外観を評価した。

【0060】

(ガードナー衝撃強度)

ASTM D4226 - 93に準拠し、23 のガードナー強度を測定した。

【0061】

(アイゾット衝撃強度)

成形体シートを積層し、熱プレス(200、15分間)により長さ70mm、幅15mm、厚さ3mmの試験片を作成し、23 のアイゾット衝撃強度を測定した。

【0062】

(曲げモジュラス)

成形体シートを積層し、熱プレス(200、15分間)により長さ130mm、幅15mm、厚さ3mmの試験片を作成し、試験速度1mm/分で曲げモジュラスを測定した

20

【0063】

(表面外観)

目視にて、下記の基準でメルトフラクチャーを判断した。

【0064】

A：メルトフラクチャーなし

B：シートの一部にメルトフラクチャー発生

C：シートの半分以上にメルトフラクチャー発生

【0065】

前記比粘度、ガードナー衝撃強度、アイゾット衝撃強度、曲げモジュラスおよび表面外観の結果を表1に示す。

30

【0066】

実施例2

グラフト時添加成分中のクメンヒドロパーオキシドを0.003部とした以外は、実施例1と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0067】

実施例3

実施例1において、グラフト単量体成分のみを一括で添加したのちに、クメンヒドロパーオキシド0.003部を添加し、1時間反応させた以外は、実施例1と同様にして

40

【0068】

実施例4

架橋ゴム重合体を30部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル45部、メタクリル酸ブチル25部とした以外は、実施例1と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0069】

実施例5

架橋ゴム重合体を60部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル25部、アクリル酸ブチル15部とした以外は、実施例2と同様にしてグラフト共重合体を調製し

50

て同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

実施例 6

架橋ゴム重合体を 4 5 部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル 4 0 部、メタクリル酸ブチル 1 0 部、アクリル酸ブチル (B A) 5 部とした以外は、実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

実施例 7

架橋ゴム重合体を 4 5 部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル 4 0 部、メタクリル酸ブチル 1 0 部、アクリル酸ブチル 5 部とした以外は、実施例 3 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 7 2 】

比較例 1

グラフト時添加成分中のクメンヒドロパーオキシドを 0 . 0 5 部とした以外は、実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

比較例 2

グラフト単量体成分の添加後に加えるクメンヒドロパーオキシドを 0 . 0 0 1 部とした以外は、実施例 3 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 7 4 】

比較例 3

架橋ゴム重合体を 1 5 部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル 5 4 部、メタクリル酸ブチル 3 1 部とした以外は、実施例 2 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

比較例 4

架橋ゴム重合体を 8 0 部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル 1 3 部、メタクリル酸ブチル 7 部とした以外は、実施例 2 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 7 6 】

比較例 5

グラフト時添加成分中のクメンヒドロパーオキシドを 0 . 0 5 部とした以外は、実施例 7 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 7 】

比較例 6

グラフト単量体成分の添加後に加えるクメンヒドロパーオキシドを 0 . 0 0 1 部とした以外は、実施例 7 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 7 8 】

比較例 7

実施例 1 において、添加する炭酸カルシウムの量を 5 部にした以外は、実施例 1 と同様にして評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

比較例 8

実施例 1 において、添加する炭酸カルシウムを 3 5 部とした以外は、実施例 1 と同様にして評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

50

【表 1】

表 1

実施例 番号	架橋ゴム 重合体の 組成 (部)	グラフト単量体成分の組成 (部)	η_{sp}/c	炭酸カル シウム添加 部数 (部)	ガードナー 衝撃強度 (in·lbs/mil)	アイソト 衝撃強度 (Kg·cm/cm)	曲げモジュ ラス (10^9 MPa)	表面外観
1	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	1.8	20	2.6	95.6	3.12	A
2	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	2.8	20	2.6	93.4	3.12	A
3	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	4.2	20	2.8	96.8	3.17	A~B
4	BA(30)	MMA(45),BMA(25)	2.2	20	2.7	80.5	3.22	A
5	BA(60)	MMA(25),BA(15)	2.6	20	2.3	110.7	3.10	A
6	BA(45)	MMA(40),BMA(10),BA(5)	2.3	20	2.8	96.8	3.20	A
7	BA(45)	MMA(40),BMA(10),BA(5)	4.3	20	2.6	93.6	3.19	A~B
比較例 1	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	0.8	20	1.8	95.8	3.08	A
比較例 2	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	5.5	20	2.5	97.7	3.11	C
比較例 3	BA(15)	MMA(54),BMA(31)	2.9	20	1.4	67.8	3.18	A
比較例 4	BA(80)	MMA(13),BMA(7)	1.9	20	1.4	103.4	3.02	A
比較例 5	BA(45)	MMA(40),BMA(10),BA(5)	0.7	20	1.7	89.9	3.07	A
比較例 6	BA(45)	MMA(40),BMA(10),BA(5)	5.6	20	2.5	96.6	3.15	C
比較例 7	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	1.8	5	3.0	20.4	2.62	A
比較例 8	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	1.8	35	1.3	88.8	3.44	A

【 0 0 8 1 】

実施例 8

(A) 架橋ゴム重合体の製造

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 250 部、ステアリン酸カリウム 0.3 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.01 部、硫酸第一鉄・7水塩 0.005 部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 50 に加熱し、アクリル酸 n-ブチル 100 部、メタクリル酸アリル 1 部およびクメンヒドロパーオキサイド 0.1 部からなる単量体混合物を、4 時間を要して滴下した。また、単量体混

10

20

30

40

50

合物の添加とともに、2部のステアリン酸カリウムを5重量%水溶液にしたものを、4時間にわたり連続的に追加した。添加終了後1.5時間攪拌を続け、重合を完結させた。得られた重合の収率は97重量%であり、得られたラテックスの平均粒子径は850であった。

【0082】**(B) グラフト共重合体の製造**

ガラス反応器に(A)で得られた架橋ゴム重合体ラテックス45部(固形分として)、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.05部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.01部、硫酸第一鉄・7水塩0.005部を仕込み、50にて窒素気流下で水性分散液を加熱攪拌した。

10

【0083】

ついで、グラフト単量体成分として、メタクリル酸メチル17.5部およびメタクリル酸ブチル10部、クメンヒドロパーオキシド0.0015部を1時間にわたって連続的に添加した(実施例1と同様に、このときの成分をグラフト時添加成分ともいう)。

【0084】

添加終了後、クメンヒドロパーオキシド0.01部を添加し、さらに2時間攪拌を続けて重合を完結させた。転化率は99.8重量%であった。

【0085】**(C) 共重合体の製造**

ガラス反応器に蒸留水200部、ステアリン酸カリウム0.4部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.01部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.005部、硫酸第一鉄・7水塩0.0025部を仕込み、60にて窒素気流下で水性分散液を加熱攪拌した。

20

【0086】

ついで、単量体成分として、メタクリル酸メチル17.5部およびメタクリル酸ブチル10部、ならびにクメンヒドロパーオキシド0.0015部を1時間にわたって連続的に添加した(以下、このときの成分を重合時添加成分ともいう)。

【0087】

添加終了後クメンヒドロパーオキシド0.01部を添加し、さらに2時間攪拌を続けて重合を完結させた。転化率は99.6重量%であった。

30

【0088】

(B)で得られたグラフト共重合体ラテックスと(C)で得られた共重合体ラテックスを混合したのち塩析し、脱水乾燥することにより、目的とするグラフト共重合体を得、実施例1と同様に評価した。結果を表2に示す。

【0089】**実施例9**

実施例8において、(B)で得られたグラフト共重合体ラテックスと(C)で得られた共重合体ラテックスを別々に塩析し、脱水乾燥することにより粉末樹脂を得たのち、パウダー状態で混合して同様の評価を行なった。結果を表2に示す。

【0090】**実施例10**

実施例8において、グラフト共重合体の架橋ゴム重合体を45部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル20部、メタクリル酸ブチル5部、アクリル酸ブチル2.5部としてグラフト共重合体ラテックスを、(C)において、メタクリル酸メチル20部、メタクリル酸ブチル5部、アクリル酸ブチル2.5部として共重合体ラテックスを調製し、同様の評価を行なった。結果を表2に示す。

40

【0091】**実施例11**

実施例10において、グラフト共重合体ラテックスと共重合体ラテックスを別々に塩析し、脱水乾燥することにより粉末樹脂を得たのち、パウダー状態で混合して同様の評価を

50

行なった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 2 】

比較例 9

実施例 9 において、グラフト共重合体のグラフト時添加成分中のクメンヒドロパーオキサイドを 0 . 0 5 部にしてグラフト共重合体ラテックスを、重合時添加成分中のクメンヒドロパーオキサイドを 0 . 0 5 部にして共重合体ラテックスを調製して同様の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 3 】

比較例 1 0

実施例 9 において、グラフト共重合体のグラフト時添加成分中のクメンヒドロパーオキサイドを 0 . 0 0 0 5 部にしてグラフト共重合体ラテックスを、重合時添加成分中のクメンヒドロパーオキサイドを 0 . 0 0 0 5 部にして共重合体ラテックスを調製して同様の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 4 】

【表2】

表 2

実施例 番号	架橋ゴム 組成 (部)	架橋ゴム重合体存在 下での重合における グラフト単量体成分 の組成 (部)	架橋ゴム重合体非存 在下での重合におけ る単量体成分の組成 (部)	(b)成分の 混合方法	η_{sp}/c	ガードナー 衝撃強度 (in·lbs/mil)	アイソット 衝撃強度 (Kg·cm/cm)	曲げモジュ ラス (10^3 MPa)	表面 外観
8	BA(45)	MMA(17.5), BMA(10)	MMA(17.5), BMA(10)	ラテックス 状態で混合	2.8	2.8	80.3	3.17	A
9	BA(45)	MMA(17.5), BMA(10)	MMA(17.5), BMA(10)	パウダー 状態で混合	2.8	2.7	78.8	3.15	A
10	BA(45)	MMA(20),BMA(5), BA(2.5)	MMA(20),BMA(5), BA(2.5)	ラテックス 状態で混合	2.3	2.6	88.7	3.22	A
11	BA(45)	MMA(20),BMA(5), BA(2.5)	MMA(20),BMA(5), BA(2.5)	パウダー 状態で混合	2.3	2.7	89.3	3.23	A
比較例9	BA(45)	MMA(17.5), BMA(10)	MMA(17.5), BMA(10)	ラテックス 状態で混合	0.8	1.6	80.2	3.12	A
比較例10	BA(45)	MMA(17.5), BMA(10)	MMA(17.5), BMA(10)	ラテックス 状態で混合	5.3	2.5	82.5	3.16	C

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 水沼 聡
兵庫県明石市二見町東二見4 1 - 1 - 2 - 3 0 3
- (72)発明者 高木 彰
兵庫県神戸市灘区高德町1 - 2 - 1 3 - 2 0 2

審査官 藤本 保

- (56)参考文献 特開平09 - 2 1 6 9 6 7 (J P , A)
米国特許第0 3 9 8 5 7 0 3 (U S , A)
特開平0 5 - 1 3 2 6 0 0 (J P , A)
特公昭4 8 - 0 1 5 4 5 7 (J P , B 1)
特開昭5 0 - 1 0 5 7 4 8 (J P , A)
特開昭5 1 - 0 1 2 8 4 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08L27/06
C08L51/00
C08L51/06
C08K3/26