

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年12月23日(23.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2009/154176 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 27/06 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)  
C08K 5/098 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/060892
- (22) 国際出願日: 2009年6月15日(15.06.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-158630 2008年6月18日(18.06.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP). クラレ・ヨーロッパ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング(KURARAY EUROPE GMBH) [DE/DE]; 65926 フランクフルト・アム・マイン、ブリューニングストラッセ、50 Frankfurt am Main (DE).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 加藤 雅己(KATO, Masaki) [JP/JP]; 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2丁目28番地 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 坪井 明(TSUBOI, Akira) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 仲前 昌人(NAKAMAE, Masato) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). フース・ロバート(FUSS Robert) [DE/DE]; 65926 フランクフルト・アム・マイン、ブリューニングストラッセ、50、クラレ・ヨーロッパ・GmbH内 Frankfurt am Main (DE).
- (74) 代理人: 中務 茂樹(NAKATSUKASA, Shigeki); 〒7000975 岡山県岡山市北区今4丁目9番1号 グロース第2ビル Okayama (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2009/154176 A1

(54) Title: POLYVINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: ポリ塩化ビニル樹脂組成物およびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a polyvinyl chloride resin composition containing 0.005-5 parts by weight of a vinyl alcohol-based polymer with a degree of saponification of 30 mol% or greater and less than 75 mol% and with a viscosity-average degree of polymerization less than 300, and 0.01-5 parts by weight of a zinc compound, with respect to 100 parts by weight of a polyvinyl chloride resin. A polyvinyl chloride resin composition having good thermal stability when molded and with which a molded body having excellent transparency can be obtained is thus provided.

(57) 要約: ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に、けん化度が30モル%以上75モル%未満であり、粘度平均重合度が300未満であるビニルアルコール系重合体を0.005~5重量部、および亜鉛化合物を0.01~5重量部含有するポリ塩化ビニル樹脂組成物とする。それによって、成形時の熱安定性が良く、透明性の優れた成形体を得ることができるポリ塩化ビニル樹脂組成物が提供される。

## 明 細 書

**発明の名称**：ポリ塩化ビニル樹脂組成物およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリ塩化ビニル樹脂組成物に関するものであり、更には熱安定性、透明性の優れたポリ塩化ビニル樹脂組成物に関するものである。

### 背景技術

[0002] ポリ塩化ビニル樹脂は、機械的強度、難燃性、耐候性、耐薬品性等に優れた特性を有しており、その成形体は各種用途に幅広く利用されているが、加熱成形加工の際に、脱塩化水素を主とする加熱分解を起こすという欠点があった。このため、得られた成形体は機械的性質が低下したり、色調が悪くなったりするという問題があった。この問題を解決するために、安定剤として、各種の金属石鹼類、有機錫化合物、鉛塩化合物、有機亜リン酸塩などの有機金属塩が使用されている。これらの有機金属塩のうち、特に、カルシウム-亜鉛系安定剤、バリウム-亜鉛系安定剤等が、初期の熱安定性が優れているのでよく使用されている。

[0003] しかしながら、上記カルシウム-亜鉛系安定剤が添加されたポリ塩化ビニル樹脂は、高温における長期の熱安定性が十分でなく、黒化現象を起こすという問題点があった。このためこれらの欠点を改良する手段として、酸化防止剤を添加したり、水酸基を持つ化合物を添加したりしたポリ塩化ビニル樹脂組成物が提案されている。

[0004] 特許文献1（特開昭50-92947号公報）には、塩素含有樹脂に、カルシウムセッケンと、亜鉛セッケンと、多価アルコールまたはその誘導体と中性の無機カルシウム塩とを添加する方法が開示されている。

[0005] 特許文献2（特開昭54-81359号公報）には、塩素含有重合体に水溶性重合体を添加する方法が開示されている。

[0006] 特許文献3（特開昭57-147552号公報）には、含塩素樹脂にジペンタエリスリトールとジカルボン酸との反応縮合物、酸化亜鉛、炭酸亜鉛ま

たは脂肪酸亜鉛、ハイドロタルサイトを添加する方法が開示されている。

- [0007] 特許文献4（特開昭60-238345号公報）には、熱可塑性樹脂に、エチレン単位の含有量20～50%、酢酸ビニル単位の鹸化度96%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体鹸化物、および、ハイドロタルサイト系化合物を添加する方法が開示されている。
- [0008] 特許文献5（特開平1-178543号公報）には、含ハロゲン熱可塑性樹脂に、金属石鹸、および、エチレン含有量20～75モル%、酢酸ビニル部分のケン化度50モル%以上の共重合組成物を有するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を添加する方法が開示されている。
- [0009] 特許文献6（特開平6-287387号公報）には、塩化ビニル系樹脂に、有機酸の金属塩、ポリビニルアルコールのアセタール化物を添加する方法が開示されている。
- [0010] 特許文献7（特開平9-3286号公報）には、塩化ビニル系樹脂に、けん化度70～95モル%、平均重合度300～2000で、かつ分子鎖末端にメルカプト基を有する部分けん化ポリビニルアルコールを添加する方法が開示されている。
- [0011] 特許文献8（特開平9-31281号公報）には、塩化ビニル系樹脂に、亜鉛化合物、ハイドロタルサイト類、ポリビニルアルコール、および、ポリメチルメタクリレートを添加する方法が開示されている。
- [0012] 非特許文献1（高分子論文集 Vol. 47, No. 3, 197（1990））には、ポリ塩化ビニルに、ステアリン酸亜鉛-ステアリン酸カルシウム複合石けん、完全けん化ポリビニルアルコールを添加する方法が開示されている。
- [0013] 非特許文献2（高分子論文集 Vol. 47, No. 6, 509（1990））には、ポリ塩化ビニルに、ステアリン酸亜鉛-ステアリン酸カルシウム複合石けん、重合度が300、けん化度が38～60モル%の部分けん化ポリビニルアルコールを添加する方法が開示されている。
- [0014] 非特許文献3（高分子論文集 Vol. 50, No. 2, 65（199

3) ) には、ポリ塩化ビニルに、ステアリン酸亜鉛-ステアリン酸カルシウム複合石けん、エチレン含有量が29モル%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体を添加する方法が開示されている。

[0015] 非特許文献4 (Polymers & Polymer Composites,

Vol. 11, 649 (2003)) には、ポリ塩化ビニルに、ステアリン酸亜鉛-ステアリン酸カルシウム複合石けん、重合度が300、けん化度が38~60モル%のポリビニルアルコールやエチレン含有量が29モル%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体を添加する方法が開示されている。

[0016] 非特許文献5 (日本接着学会誌 Vol. 43 No. 2, 43 (2007)) には、ポリ塩化ビニルに、重合度が500、けん化度が88モル%のポリビニルアルコールや重合度が1700、けん化度が78モル%以上のポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチルを添加する方法が開示されている。

[0017] しかしながら、特許文献1~8及び非特許文献1~5に記載されたポリ塩化ビニル樹脂組成物では、長期の熱安定性が十分でなく、添加したポリマーの塩化ビニル成形物中への分散性が十分でないため透明性が低下するという問題を有していた。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0018] 特許文献1: 特開昭50-92947号公報
- 特許文献2: 特開昭54-81359号公報
- 特許文献3: 特開昭57-147552号公報
- 特許文献4: 特開昭60-238345号公報
- 特許文献5: 特開平1-178543号公報
- 特許文献6: 特開平6-287387号公報
- 特許文献7: 特開平9-3286号公報

特許文献8：特開平9-31281号公報

### 非特許文献

- [0019] 非特許文献1：高分子論文集 Vol. 47, No. 3, 197 (1990)  
)
- 非特許文献2：高分子論文集 Vol. 47, No. 6, 509 (1990)  
)
- 非特許文献3：高分子論文集 Vol. 50, No. 2, 65 (1993)
- 非特許文献4：Polymers & Polymer Composites, Vol. 11, 649 (2003)
- 非特許文献5：日本接着学会誌 Vol. 43, No. 2, 43 (2007)  
)

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0020] 本発明は、成形時の熱安定性が良く、透明性の優れた成形体を得られるポリ塩化ビニル樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

#### 課題を解決するための手段

- [0021] 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、ポリ塩化ビニル樹脂に対して、けん化度が30モル%以上75モル%未満であり、粘度平均重合度が300未満のビニルアルコール系重合体（以下PVAと略することがある）を特定量配合することにより、該ポリ塩化ビニル樹脂組成物に亜鉛化合物からなる安定剤を添加した場合に成形時の熱安定性および成形体の透明性を十分保持することができることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0022] すなわち、上記課題は、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、けん化度が30モル%以上75モル%未満であり粘度平均重合度が300未満であるビニルアルコール系重合体を0.005～5重量部、および亜鉛化合物を0.01～5重量部含有するポリ塩化ビニル樹脂組成物を提供することにより解決される。

- [0023] このとき、ビニルアルコール系重合体および亜鉛化合物を、ポリ塩化ビニル樹脂に添加することによって含有させることが好ましい。
- [0024] また、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して滑剤を0.001~10重量部含有することが好適である。このとき、滑剤がポリオールの脂肪酸エステルであることが好ましく、グリセリンモノステアレートであることが特に好ましい。
- [0025] また、上記課題は、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、けん化度が30モル%以上75モル%未満であり粘度平均重合度が300未満であるビニルアルコール系重合体0.005~5重量部、および亜鉛化合物0.01~5重量部をポリ塩化ビニル樹脂に添加するポリ塩化ビニル樹脂組成物の製造方法を提供することによっても解決される。
- [0026] このとき、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して滑剤0.001~10重量部を添加することが好ましい。

### 発明の効果

- [0027] 本発明の樹脂組成物を用いた場合には、成形時の熱安定性が良く、成形体の透明性が高いという効果を達成することができる。

### 発明を実施するための形態

- [0028] 本発明において用いられるポリ塩化ビニル樹脂を製造する原料としては、塩化ビニル単量体の他、塩化ビニル単量体を主体とし、これと共重合可能な単量体との混合物（塩化ビニル単量体が50重量%以上）が使用される。なお、この塩化ビニル単量体と共重合される単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステルもしくはメタアクリル酸エステル、エチレン、プロピレン等のオレフィン、無水マレイン酸、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデンなどが挙げられる。
- [0029] また、これらの単量体を用いて上記ポリ塩化ビニル樹脂を製造する方法としては、該単量体を重合開始剤の存在下で懸濁重合する方法を好適に採用することができ、その際には、通常使用されている分散安定剤、例えば、メチ

ルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性ポリマー；ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロックコポリマーなどの油溶性乳化剤；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリン酸ナトリウムなどの水溶性乳化剤等が用いられ、その中でも、けん化度65～99モル%、重合度500～4000のポリビニルアルコールが好適に用いられ、その添加量は塩化ビニル100重量部当たり0.01～2.0重量部が好ましい。懸濁重合用分散安定剤は単独で使用しても良いが、塩化ビニルなどのビニル系化合物を水性媒体中で懸濁重合する際に通常使用される重合度100～4000及びけん化度30～99モル%のポリビニルアルコール系重合体、その添加量は特に制限されないが、塩化ビニルなどのビニル系化合物100重量部当たり0.01～2.0重量部が好ましい。

[0030] 重合に使用される開始剤としては、従来から塩化ビニル単量体等の重合に使用されている、油溶性または水溶性の重合開始剤を用いることができる。油溶性の重合開始剤としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物；t-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカネート等のパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、2,4,4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物；アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス(4-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物等が挙げられる。水溶性の重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸

化水素、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。これらの油溶性または水溶性の重合開始剤は単独で、または2種類以上を組合せて用いることができる。

- [0031] 重合に際し、必要に応じて、重合反応系にその他の各種添加剤を加えることができる。添加剤としては、例えば、アルデヒド類、ハロゲン化炭化水素類、メルカプタン類などの重合調節剤、フェノール化合物、イオウ化合物、N-オキサイド化合物などの重合禁止剤などが挙げられる。また、pH調整剤、架橋剤なども任意に加えることができる。
- [0032] また、重合に際し、重合温度には特に制限はなく、20℃程度の低い温度はもとより、90℃を超える高い温度に調整することもできる。また、重合反応系の除熱効率を高めるために、リフラックスコンデンサー付の重合器を用いることも好ましい実施態様の一つである。
- [0033] 重合には、必要に応じて、重合に通常使用される防腐剤、防黴剤、ブロッキング防止剤、消泡剤、スケール防止剤、帯電防止剤等の添加剤を任意に添加することができる。
- [0034] 本発明のポリ塩化ビニル樹脂組成物に含有されるPVAは、例えば、ポリ塩化ビニル樹脂を重合した後に該ポリ塩化ビニル樹脂に添加することによって含有させることができる。該PVAは粉として、あるいは、水または有機溶剤に溶解させてポリ塩化ビニル樹脂に添加することができる。該PVAをポリ塩化ビニル樹脂重合時に添加すると、該PVAがポリ塩化ビニル樹脂の分散剤として作用するため、得られるポリ塩化ビニル樹脂が有する平均粒子径や可塑剤吸収性等の品質に悪影響を及ぼすことがある。
- [0035] 上記PVAのけん化度は30モル%以上75モル%未満であり、好ましくは、40モル%以上73モル%以下であり、特に好ましくは45モル%以上70モル%以下である。けん化度が30モル%未満であると、長期の熱安定性が著しく低下し、けん化度が75モル%以上であるとポリ塩化ビニル樹脂中への分散性が悪化するため好ましくない。なお、PVAのけん化度はJIS K6726に従って測定した値である。

[0036] 上記PVAの粘度平均重合度（以下単に重合度と言うことがある）は300未満であり、好ましくは280以下であり、特に好ましくは260以下である。粘度平均重合度の下限については特に制限はないが、PVAの製造上の観点から、粘度平均重合度は50以上が好ましく、100以上がより好ましい。粘度平均重合度が300以上であると長期の熱安定性が著しく低下するため好ましくない。なお、PVAの粘度平均重合度はJIS K6726に従って測定した値である。すなわち、PVAをけん化度99.5モル%以上に再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めることができる。

$$P = ([\eta] \times 1000 / 8.29)^{1/0.62}$$

[0037] 本発明において、PVAは単独で使用しても、あるいは特性の異なる2種以上を混合して使用してもよい。

[0038] PVAは、ビニルエステル系単量体を塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等の従来公知の方法を採用して重合させ、得られたビニルエステル系重合体をけん化することにより、製造することができる。工業的観点から好ましい重合方法は、溶液重合法、乳化重合法および分散重合法である。重合操作にあたっては、回分法、半回分法および連続法のいずれの重合方式を採用することも可能である。

[0039] 重合に用いることができるビニルエステル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプリル酸ビニル、バーサチック酸ビニルなどを挙げることができ、これらの中でも酢酸ビニルが工業的観点から好ましい。

[0040] ビニルエステル系単量体の重合に際して、本発明の主旨を損なわない範囲であればビニルエステル系単量体を他の単量体を共重合させても差し支えない。使用しうる単量体としては、例えば、アクリル酸およびその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸

オクタデシルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸およびその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシルなどのメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、N-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体などのアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、N-メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体などのメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。

[0041] また、ビニルエステル系単量体の重合に際して、得られるPVAの重合度を調節することなどを目的として、連鎖移動剤を共存させても差し支えない。連鎖移動剤としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；2-ヒドロキシ

エタンチオールなどのメルカプタン類；トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類が挙げられ、中でもアルデヒド類およびケトン類が好適に用いられる。連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数および目的とするPVAの重合度に応じて決定されるが、一般にビニルエステル系単量体に対して0.1～10重量%が望ましい。

[0042] 本発明では、ビニルエステル系単量体を通常よりも高い温度条件で重合して得られる1,2-グリコール結合の含有量の多いPVAを用いることもできる。この場合、1,2-グリコール結合の含有量は、好ましくは1.9モル%以上、より好ましくは2.0モル%以上、さらに好ましくは2.1モル%以上である。

[0043] ビニルエステル系重合体のけん化反応には、従来公知の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシドなどの塩基性触媒、またはp-トルエンスルホン酸などの酸性触媒を用いた、加アルコール分解ないし加水分解反応が適用できる。けん化反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素などが挙げられ、これらは単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。中でも、メタノールまたはメタノールと酢酸メチルとの混合溶液を溶媒として用い、塩基性触媒である水酸化ナトリウムの存在下にけん化反応を行うのが簡便であり好ましい。

[0044] ポリ塩化ビニル樹脂組成物中のPVAの配合量は、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して0.005～5重量部であり、好ましくは0.04～3重量部である。0.005重量部未満では、長期の熱安定性が十分でなく、5重量部を超えると、ポリ塩化ビニル樹脂が着色し好ましくない。

[0045] 本発明で用いられるPVAをポリ塩化ビニル樹脂の重合時に添加した場合には、ポリ塩化ビニル樹脂製造後の樹脂洗浄により該PVAがほとんど除去されてしまうため、ポリ塩化ビニル樹脂組成物中のPVAの含有量は0.005重量部未満となり、熱安定助剤としての効果は得られない。

[0046] 本発明では、PVAが、25°CにおけるpKaが3.5~5.5の酸および/またはその金属塩を含有してもよい。酸の種類についてとくに制限はなく、その具体例として、酢酸（pKa 4.76）、プロピオン酸（pKa 4.87）、酪酸（pKa 4.63）、オクタン酸（pKa 4.89）、アジピン酸（pKa 5.03）、安息香酸（pKa 4.00）、ギ酸（pKa 3.55）、吉草酸（pKa 4.63）、ヘプタン酸（pKa 4.66）、乳酸（pKa 3.66）、フェニル酢酸（pKa 4.10）、イソ酪酸（pKa 4.63）、シクロヘキサンカルボン酸（pKa 4.70）などを挙げることができる。とくに好ましく用いることができる酸は、酢酸、プロピオン酸、および乳酸である。また、上記の酸の金属塩を用いることもできる。金属塩の種類としては特に制限はないが、通常、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ金属塩が用いられる。

[0047] pKaが3.5~5.5の酸および/またはその金属塩の含有量は、PVA 100重量部に対して0.05~5重量部の割合が好ましく、より好ましくは0.1~3重量部、さらに好ましくは0.15~2重量部である。PVAに対する酸および/またはその金属塩の含有量が0.05重量部未満の場合、長期の熱安定性が低下し、5重量部を超えると、ポリ塩化ビニル樹脂が着色し好ましくない。なお、該酸および/またはその金属塩を所定量含有させる方法は特に問わず、例えば、PVAを製造する時のけん化で用いるアルカリ触媒の種類や量などを調整する方法、PVA製造後に該酸および/またはその金属塩を追加したり、除去したりする方法が挙げられる。

[0048] 本発明で用いる亜鉛化合物としては、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛やオレイン酸亜鉛等の亜鉛の脂肪族カルボン酸塩や、安息香酸亜鉛、p-第三ブチル安息香酸亜鉛等の芳香族カルボン酸亜鉛、アミノ酸亜鉛塩、リン酸エステル亜鉛塩のような有機酸の亜鉛塩、酸化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機亜鉛塩などが挙げられる。上記亜鉛化合物の含有量は、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して0.01~5重量部であり、好ましくは0.05~3重量部である。上記含有量が0.01重量部未満では、十分な熱安定化効果は得

られず、5重量部を超えると塩化ビニル成形品が黒化するため好ましくない。該亜鉛化合物は、ポリ塩化ビニル樹脂を重合した後に該ポリ塩化ビニル樹脂に添加することによって含有させることができる。

[0049] 本発明のポリ塩化ビニル樹脂組成物は、通常用いられる安定剤、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、防曇剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、改質剤、強化剤、顔料、発泡剤、可塑剤等を併用することができる。また、本発明のポリ塩化ビニル樹脂組成物には、その機械的特性を損なわない範囲であれば、他の樹脂を混合してもよい。

[0050] 上記滑剤としては、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックスなどの炭化水素；ステアリン酸、ラウリン酸などの脂肪酸；ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミドなどの脂肪酸アミド；ブチルステアレートなどのモノアルコールの脂肪酸エステル；硬化ひまし油、エチレングリコールモノステアレート、グリセリンモノステアレート、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエートなどのポリオール脂肪酸エステル；セチルアルコールやステアリルアルコールなどのアルコールが挙げられる。中でも、ポリオールの脂肪酸エステルを用いた場合、本発明の効果が一層発現する。このとき、ポリオールの脂肪酸モノエステルであることが好ましく、グリセリンの脂肪酸エステルであることも好ましい。また、脂肪酸エステルの脂肪酸の炭素数が8~22であることが好ましく、ステアリン酸エステルであることがさらに好ましい。これらの中でも、グリセリンモノステアレートが特に好適である。上記滑剤の添加量は、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.05~5重量部である。

[0051] 上記安定剤としては、周知のものを用いることができ、具体的には、カルシウム石鹼、バリウム石鹼等のアルカリ土類金属の石鹼やアルミニウム石鹼、有機リン酸金属塩等の有機金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、ゼオライト等の無機複合金属塩等の無機金属塩、塩素酸バリウム、過塩

素酸バリウム、過塩素酸ナトリウム等のハロゲン酸素酸塩、 $\beta$ -ジケトン、多価アルコール、エポキシ化合物等の非金属安定剤が挙げられる。

[0052] また、上記可塑剤としては、例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸などの酸と *n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、イソペンタノール、*tert*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、イソヘキサノール、*n*-ヘプタノール、イソヘプタノール、*n*-オクタノール、イソオクタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-ノナノール、イソノナノール、*n*-デカノール、イソデカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどの直鎖および分岐のアルキルアルコール単独または混合物からなるエステルやブタンジオールとアジピン酸のエステルのようなエステル系可塑剤；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ヒマシ油、エポキシ化アマニ油脂肪酸ブチル、オクチルエポキシステアレート、エポキシトリグリセライド、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジイソデシルやエピクロルヒドリンとビスフェノールAの低分子量反応性生物樹脂のようなエポキシ系可塑剤；トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、モノブチルジキシレニルホスフェート、トリオクチルホスフェートなどのリン酸エステル系可塑剤などが挙げられる。

[0053] 上記フェノール系酸化防止剤としては、通常用いられるもののいずれでもよく、例えば、2,6-ジ第三ブチル-*p*-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、ジステアリル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、チオジエチレングリコールビス[(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサメチレンビス[(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサメチレンビス[(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド]、4

、4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス[3,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアジッド]グリコールエステル、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリス[(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-[(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、トリエチレングリコールビス[(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。上記フェノール系酸化防止剤の添加量は、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01~5重量部、更に好ましくは0.1~3重量部である。

[0054] 上記リン系酸化防止剤としては、通常もちいられるものはいずれでもよく、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス[2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル]ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリス

リトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ第三ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4，6-トリ第三ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（トリデシル）イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ（トリデシル）-4，4'-n-ブチリデンビス（2-第三ブチル-5-メチルフェノール）ジホスファイト、ヘキサ（トリデシル）-1，1，3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル）ブタントリホスファイト、テトラキス（2，4-ジ第三ブチルフェニル）ビフェニレンジホスホナイト、9，10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2，2'-メチレンビス（4-メチル-6-第三ブチルフェニル）-2-エチルヘキシルホスファイト等があげられる。上記リン系酸化防止剤の添加量は、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、好ましくは、0.001~5重量部、更に好ましくは0.005~3重量部である。

[0055] 上記紫外線吸収剤としては、例えば、2，4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5，5'-メチレンビス（2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン）などの2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-（2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3，5-ジ第三ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3，5-ジクミルフェニル）ベンゾトリアゾール、2，2'-メチレンビス（4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル）フェノール、2-（2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル）ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステルなどの2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリア

ゾール類；フェニルサリシレートレゾルシノールモノベンゾエート、2，4-ジ第三ブチルフェニル-3，5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3，5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリドなどの置換オキサニリド類；エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ， $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(*p*-メトキシフェニル)アクリレートなどのシアノアクリレート類などが挙げられる。上記紫外線吸収剤の添加量は、塩化ビニル100重量部に対して、好ましくは0.005~10重量部、更に好ましくは0.01~5重量部である。

[0056] 上記光安定剤としては、例えば、2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、テトラテス(1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1，6-ビス(2，2，6，6-テトラエチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジブプロモエタン重縮合物、1，6-ビス(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2，4-ジクロロ-6-モノホリノ-*s*-トリアジン重縮合物、1，6-ビス(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2，4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-*s*-トリアジン重縮合物、1，5，8，12-テト

ラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ〕ウンデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ〕ウンデカンなどのヒンダードアミン化合物が挙げられる。上記光安定剤の添加量は、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、好ましくは0.001~5重量部、更に好ましくは0.05~3重量部である。

[0057] 本発明のポリ塩化ビニル樹脂組成物の加工方法としては、押し出し加工、カレンダー加工、ブロー成形、プレス加工、粉体成形、射出成形等が挙げられる。

## 実施例

[0058] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において、特に断りがない場合、部および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。

[0059] 実施例 1

(ポリ塩化ビニル樹脂の製造)

重合度850、けん化度72モル%のポリビニルアルコールを塩化ビニルに対して600ppmに相当する量で脱イオン水に溶解させ、分散安定剤を調製した。このようにして得られた分散安定剤を、スケール付着防止剤NOXOL WSW(CIRS社製)が固形分として0.3g/m<sup>2</sup>になるように塗布されたガラスライニング製オートクレーブに仕込んだ。次いで、ガラスライニング製オートクレーブにジイソプロピルパーオキシジカーボネートの70%トルエン溶液0.04部を仕込み、オートクレーブ内の圧力が0.0067MPaとなるまで脱気して酸素を除いた後、塩化ビニル30部を仕込み、オートクレーブ内の内容物を57℃に昇温して攪拌下に重合を開始した

。重合開始時におけるオートクレーブ内の圧力は0.83 MPaであった。重合を開始してから7時間経過後、オートクレーブ内の圧力が0.44 MPaとなった時点で重合を停止し、未反応の塩化ビニルを除去した後、重合反応物を取り出し、65°Cにて一晩乾燥を行い、ポリ塩化ビニル樹脂（PVC）を得た。

[0060]（PVAの製造）

攪拌機、窒素導入口、添加剤導入口および開始剤添加口を備えた6 L反応槽に酢酸ビニル2450 g、メタノール1050 gを仕込み、60°Cに昇温した後30分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。連鎖移動剤として2-メルカプトエタノール（以下、2-MEと記載する）をメタノールに溶解した濃度20%溶液を調製し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。上記の反応槽内温を60°Cに調整し、2-ME 0.34 gを添加した後に、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）1.2 gを加えて重合を開始した。重合中は重合温度を60°Cに維持し、2-MEの20%メタノール溶液を10.6 mL/hrで連続添加した。4時間後に重合率が60%に達したところで冷却して重合を停止した。次いで、減圧下にて未反応の酢酸ビニルを除去し、ポリ酢酸ビニル（PVAc）のメタノール溶液を得た。30%に調整したPVAc溶液にアルカリモル比（NaOHのモル数/PVAc中のビニルエステル単位のモル数）が0.003となるようにNaOHメタノール溶液（10%濃度）を添加してけん化した。以上の操作により重合度260、けん化度60モル%のPVAを得た。等速電気泳動法（イソタコフォレシス）により測定した酢酸ナトリウム含有量は1.5%であった。

[0061]（熱安定性試験）

ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対し、表1に示す量のPVA、ステアリン酸亜鉛2重量部、ステアリン酸カルシウム1重量部、ジオクチルフタレート20重量部を混合した。このポリ塩化ビニル樹脂組成物をテストロールにより160°Cで5分間混練し、厚さ0.45 mmのシートを作成した。こ

のシートを50×70mmにカットした。このシート片をギヤーオープン中に入れ、180℃の温度で完全に黒色になるまでの時間を測定し、熱安定性の指標とした。

[0062] (透明性試験)

ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対し、表1に示す量のPVA、ステアリン酸亜鉛2重量部、ステアリン酸バリウム1重量部、ジオクチルフタレート45重量部を混合した。このポリ塩化ビニル樹脂組成物をテストロールにより150℃で5分間混練し、厚さ0.8mmのシートを作成した。このシートを45×30mmにカットした。シートを数枚重ね合わせ、185℃で5分間プレスして厚さ5mmの試験片を作成し、目視により透明性を比較し、以下の基準にしたがって判定した。

- A：透明である。
- B：わずかに透明性が低い。
- C：透明性が低い。
- D：著しく透明性が低い。

[0063] 実施例2～6

実施例1において、重合時に酢酸ビニルとメタノールの仕込み重量を変更し、けん化時にアルカリモル比を変更した以外は同様の方法で、表1に示すPVAを得た。実施例1と同様にして熱安定性、透明性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0064] 実施例7

実施例1で得られたPVA100重量部に対して、酢酸ナトリウム含有量が5重量部になるように酢酸ナトリウムを追加で添加した以外は同様の方法で、表1に示すPVAを得た。実施例1と同様にして熱安定性、透明性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0065] 実施例8～11

滑剤としてグリセリンモノステアレートを、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、0.5重量部添加した例である。表1に示すような処方

施例 1 と同様に混合して、熱安定性、透明性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[0066] 比較例 1 ～ 5

実施例 1 において、重合時に酢酸ビニルとメタノールの仕込み重量を変更し、けん化時にアルカリモル比を変更した以外は同様の方法で、表 1 に示す PVA を得た。実施例 1 と同様にして熱安定性、透明性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。いずれも熱安定性が十分でなく、透明性も低かった。

[0067] 比較例 6, 7

PVA のポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) に対する配合量を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして熱安定性、透明性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。PVA 配合量が少なすぎる場合は熱安定性が十分でなく、PVA 配合量が多すぎる場合は、透明性が低かった。

[0068] 比較例 8

ポリ塩化ビニル樹脂に PVA を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして熱安定性、透明性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。熱安定性が十分ではなかった。

[0069] 比較例 9、10

ステアリン酸亜鉛の配合量を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして、熱安定性、透明性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。いずれも熱安定性が十分ではなかった。

[0070] 比較例 11 ～ 14

滑剤としてグリセリンモノステアレート、ポリ塩化ビニル樹脂 100 重量部に対して、0.5 重量部添加した例である。表 1 に示すような処方を実施例 1 と同様に混合して、熱安定性、透明性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[0071]

[表1]

	PVA		評価条件と結果					透明性
	重合度	けん化度 (モル%)	PVA (部/PVC 100部)	亜鉛化合物 (部/PVC 100部)	グリセリン モノステアレート (部/PVC 100部)	黒化時間 (分)		
実施例1	260	60	1	2	0	120	A	
実施例2	260	45	1	2	0	110	A	
実施例3	260	40	1	2	0	90	A	
実施例4	260	73	1	2	0	75	A	
実施例5	260	70	1	2	0	85	A	
実施例6	290	60	1	2	0	75	B	
実施例7	260	60	1*1	2	0	125	B	
実施例8	260	60	1	2	0.5	140	A	
実施例9	260	45	1	2	0.5	130	A	
実施例10	260	40	1	2	0.5	110	A	
実施例11	260	73	1	2	0.5	100	A	
比較例1	300	60	1	2	0	60	C	
比較例2	300	38	1	2	0	60	C	
比較例3	600	37	1	2	0	50	D	
比較例4	260	80	1	2	0	60	D	
比較例5	260	10	1	2	0	45	C	
比較例6	260	60	0.001	2	0	45	B	
比較例7	260	60	10	2	0	120	D	
比較例8	—	—	0	2	0	45	A	
比較例9	260	60	1	0.001	0	30	A	
比較例10	260	60	1	10	0	40	A	
比較例11	300	60	1	2	0.5	80	B	
比較例12	600	37	1	2	0.5	70	C	
比較例13	260	80	1	2	0.5	80	C	
比較例14	260	10	1	2	0.5	60	C	

\*1) 酢酸ナトリウム含有量がPVA100部に対して5重量部になるように添加。

### 請求の範囲

- [請求項1] ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、けん化度が30モル%以上75モル%未満であり粘度平均重合度が300未満であるビニルアルコール系重合体を0.005～5重量部、および亜鉛化合物を0.01～5重量部含有するポリ塩化ビニル樹脂組成物。
- [請求項2] ビニルアルコール系重合体および亜鉛化合物を、ポリ塩化ビニル樹脂に添加することによって含有させた請求項1に記載のポリ塩化ビニル樹脂組成物。
- [請求項3] ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して滑剤を0.001～10重量部含有する、請求項1または2に記載のポリ塩化ビニル樹脂組成物。
- [請求項4] 滑剤がポリオールの脂肪酸エステルである、請求項3に記載のポリ塩化ビニル樹脂組成物。
- [請求項5] ポリオールの脂肪酸エステルがグリセリンモノステアレートである、請求項4に記載のポリ塩化ビニル樹脂組成物。
- [請求項6] ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、けん化度が30モル%以上75モル%未満であり粘度平均重合度が300未満であるビニルアルコール系重合体0.005～5重量部、および亜鉛化合物0.01～5重量部をポリ塩化ビニル樹脂に添加するポリ塩化ビニル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項7] ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して滑剤0.001～10重量部を添加する、請求項6に記載のポリ塩化ビニル樹脂組成物の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2009/060892
--

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 C08L27/06(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08L27/06, C08K5/098, C08L29/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-003286 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 07 January, 1997 (07.01.97), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 09-031281 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 09-201921 A (Mitsubishi Chemical MKV Co.), 05 August, 1997 (05.08.97), Full text (Family: none)	1-7

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 August, 2009 (14.08.09)	Date of mailing of the international search report 01 September, 2009 (01.09.09)
---	---

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/060892

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 50-024531 A (Kohjin Co., Ltd.), 15 March, 1975 (15.03.75), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L27/06(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L27/06, C08K5/098, C08L29/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

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

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 請求項の番号
A	JP 09-003286 A (信越化学工業株式会社) 1997.01.07, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 09-031281 A (旭電化工業株式会社) 1997.02.04, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 09-201921 A (三菱化学エムケーブイ株式会社) 1997.08.05, 全文 (ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 14.08.2009	国際調査報告の発送日 01.09.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 車谷 治樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 50-024531 A (株式会社興人) 1975.03.15, 全文 (ファミリーなし)	1-7