



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103261311 B

(45) 授权公告日 2015.03.18

(21) 申请号 201180063371.9

1-8 项, 说明书第 21-25, 33-49 段 .

(22) 申请日 2011.09.22

CN 101827895 A, 2010.09.08, 权利要求第
1-4 项, 说明书第 33-45 段 .

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

FR 2116961 A5, 1972.07.21, 说明书第 1 页
第 15 行至第 3 页第 14 行 .

2013.06.28

CN 101743280 A, 2010.06.16, 说明书第
10-32 段, 权利要求第 1-6 项 .

(86) PCT 国际申请的申请数据

US 3991135, 1976.11.09, 说明书第 2 栏第
16 行至第 6 栏第 32 行 .

PCT/JP2011/071730 2011.09.22

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02013/042267 JA 2013.03.28

审查员 石浩

(73) 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县仓敷市酒津 1 6 2 1 番地

(72) 发明人 楠藤健 坪井明 仲前昌人

熊木洋介 真木秀树

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 孙秀武 孟慧岚

(51) Int. Cl.

C08L 27/04(2006.01)

C08K 3/10(2006.01)

C08L 29/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102124052 A, 2011.07.13, 权利要求第

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

含卤素原子的树脂组合物、其制造方法和由
其形成的成形品

(57) 摘要

本发明是相对于含卤素原子的树脂 100 质量份, 还含有皂化度为 60 ~ 99.9 摩尔 %、粘度平均聚合度为 100 ~ 1000 的聚乙烯醇 0.01 ~ 2.5 质量份、分子量为 2000 以下、羟基含有率为 10 质量 % 以上的多元醇 0.01 ~ 2.5 质量份、和锌化合物 0.01 ~ 5 质量份的含卤素原子的树脂组合物。

1. 含卤素原子的树脂组合物,其中,相对于含卤素原子的树脂 100 质量份,还含有 0.01 ~ 2.5 质量份皂化度为 60 ~ 99.9 摩尔 %、粘均聚合度为 100 ~ 1000 的聚乙烯醇、0.01 ~ 2.5 质量份分子量为 2000 以下、羟基含有率为 10 质量 % 以上的多元醇、和 0.01 ~ 5 质量份锌化合物。
2. 根据权利要求 1 所述的含卤素原子的树脂组合物,其中,聚乙烯醇与多元醇的质量比满足(聚乙烯醇的质量) / (多元醇的质量) = 30/70 ~ 90/10。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的含卤素原子的树脂组合物,其中,聚乙烯醇的粘均聚合度为 100 ~ 450。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的含卤素原子的树脂组合物,其中,通过在含卤素原子的树脂中添加聚乙烯醇、多元醇和锌化合物而含有所述聚乙烯醇、多元醇和锌化合物。
5. 含卤素原子的树脂组合物的制造方法,其具有对于含卤素原子的树脂 100 质量份,添加 0.01 ~ 2.5 质量份皂化度为 60 ~ 99.9 摩尔 %、粘均聚合度为 100 ~ 1000 的聚乙烯醇、0.01 ~ 2.5 质量份分子量为 2000 以下、羟基含有率为 10 质量 % 以上的多元醇、和 0.01 ~ 5 质量份锌化合物的步骤。
6. 成形品,其由权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的含卤素原子的树脂组合物形成。

含卤素原子的树脂组合物、其制造方法和由其形成的成形品

技术领域

[0001] 本发明涉及适合在食品用途、医疗用途、或日用品等一般用途等的领域使用的含卤素原子的树脂组合物、其制造方法和由其形成的成形品。特别地，涉及热稳定性良好、可得到着色少的成形品的含卤素原子的树脂组合物、其制造方法和由其形成的成形品。

背景技术

[0002] 以聚氯乙烯为代表的含卤素原子的树脂配混 Ca-Zn 系、Ba-Zn 系等的稳定剂而被成形加工，该成形品除了可用于一般用途，还可在食品用途、医疗用途等中广泛使用。

[0003] 但是，这些稳定剂抑制含卤素原子的树脂的热劣化的能力不充分，因此有发现刚成形后的成形品着色，或成形时的热稳定性不充分的缺点。因此，作为改良这些缺点的方法，提出了添加抗氧化剂，或添加具有羟基的化合物的含卤素原子的树脂组合物。

[0004] 专利文献 1 (日本特开昭 50-92947 号公报) 公开了在含氯树脂中添加钙皂、锌皂、多元醇或其衍生物、和中性的无机钙盐的方法。

[0005] 专利文献 2 (日本特开昭 54-81359 号公报) 公开了在含有氯的聚合物中添加水溶性聚合物的方法。

[0006] 专利文献 3 (日本特开昭 57-147552 号公报) 公开了在含氯树脂中添加二季戊四醇与二羧酸的反应缩合物、锌化合物、和水滑石的方法。

[0007] 专利文献 4 (日本特开昭 60-238345 号公报) 公开了在聚氯乙烯等的热塑性树脂中添加乙烯单元的含量为 20 ~ 50%、乙酸乙烯酯单元的皂化度为 96% 以上的乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物皂化物和水滑石系化合物等的方法。

[0008] 专利文献 5 (日本特开平 1-178543 号公报) 公开了在含卤素热塑性树脂中添加金属皂、和具有乙烯含量为 20 ~ 75 摩尔 %、乙酸乙烯酯部分的皂化度为 50 摩尔 % 以上的共聚合组合物的乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物皂化物的方法。

[0009] 专利文献 6 (日本特开平 6-287387 号公报) 公开了在氯乙烯系树脂中添加有机酸的金属盐、聚乙烯醇的缩醛化物的方法。

[0010] 专利文献 7 (日本特开平 9-3286 号公报) 公开了在氯乙烯系树脂中添加皂化度为 70 ~ 95 摩尔 %、平均聚合度为 300 ~ 2000、且在分子链末端具有巯基的部分皂化聚乙烯醇的方法。

[0011] 专利文献 8 (日本特开平 9-31281 号公报) 公开了在氯乙烯系树脂中添加锌化合物、水滑石类、聚乙烯醇、和聚甲基丙烯酸甲酯的方法。

[0012] 非专利文献 1 (高分子论文集、Vol. 47、No. 3、p. 197 (1990)) 公开了在聚氯乙烯中添加硬脂酸锌 - 硬脂酸钙复合皂、聚合度为 600 以上的完全皂化聚乙烯醇的方法。

[0013] 非专利文献 2 (高分子论文集、Vol. 47、No. 6、p. 509 (1990)) 公开了在聚氯乙烯中添加硬脂酸锌 - 硬脂酸钙复合皂、聚合度为 500、皂化度为 73.6 摩尔 % 的部分皂化聚乙烯醇的方法。

[0014] 非专利文献 3 (高分子论文集、Vol. 50、No. 2、p. 65 (1993)) 公开了在聚氯乙烯中添加硬脂酸锌 - 硬脂酸钙复合皂、乙烯含量为 29 摩尔 % 以上的乙烯 - 乙烯基醇共聚物的方法。

[0015] 非专利文献 4 (Polymers & Polymer Composites、Vol. 11、p. 649 (2003)) 公开了在聚氯乙烯中添加硬脂酸锌 - 硬脂酸钙复合皂、和聚合度为 500、皂化度为 98.5 摩尔 % 的聚乙烯醇或乙烯含量为 29 摩尔 % 以上的乙烯 - 乙烯基醇共聚物的方法。

[0016] 非专利文献 5 (日本接着学会誌、Vol. 43、No. 2、p. 43 (2007)) 公开了在聚氯乙烯中添加聚合度为 500、皂化度为 88 摩尔 % 的聚乙烯醇或聚合度为 1700、皂化度为 78 摩尔 % 以上的聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯的方法。

[0017] 但是,对于专利文献 1 ~ 8 和非专利文献 1 ~ 5 中记载的含卤素原子的树脂组合物,存在以下的问题。

[0018] 即,添加低分子量的多元醇时,在成形时,低分子多元醇在表面上渗出,混炼时易于产生混炼物在挤出机等内部的螺杆表面上粘附等的麻烦。另外,对于所得的成形品,易于产生多元醇的挥发、粘连的发生、透明性的降低、粘接性和粘附性的降低等的麻烦。

[0019] 另外,添加高分子量的多元醇时,特别在较低的温度下成形时,高分子多元醇在含卤素原子的树脂组合物中的分散性变得不充分,热稳定性不充分。

[0020] 【现有技术文献】

[0021] 【专利文献】

[0022] 【专利文献 1】 日本特开昭 50-92947 号公报

[0023] 【专利文献 2】 日本特开昭 54-81359 号公报

[0024] 【专利文献 3】 日本特开昭 57-147552 号公报

[0025] 【专利文献 4】 日本特开昭 60-238345 号公报

[0026] 【专利文献 5】 日本特开平 1-178543 号公报

[0027] 【专利文献 6】 日本特开平 6-287387 号公报

[0028] 【专利文献 7】 日本特开平 9-3286 号公报

[0029] 【专利文献 8】 日本特开平 9-31281 号公报

[0030] 【非专利文献】

[0031] 【非专利文献 1】 高分子论文集、Vol. 47、No. 3、p. 197 (1990)

[0032] 【非专利文献 2】 高分子论文集、Vol. 47、No. 6、p. 509 (1990)

[0033] 【非专利文献 3】 高分子论文集、Vol. 50、No. 2、p. 65 (1993)

[0034] 【非专利文献 4】 Polymers & Polymer Composites、Vol. 11、p. 649 (2003)

[0035] 【非专利文献 5】 日本接着学会誌、Vol. 43、No. 2、p. 43 (2007)。

发明内容

[0036] 本发明的课题在于提供成形时的热稳定性优异、可得到着色少的成形品的含卤素原子的树脂组合物、其制造方法和由其形成的成形品。

[0037] 本发明人等进行了努力研究,结果发现对于含卤素原子的树脂,分别以特定量添加特定的聚乙烯醇、特定的多元醇和锌化合物而形成的含卤素原子的树脂组合物即使特别地在低温下进行成形加工时,也具有充分的热稳定性,且将该含卤素原子的树脂组合物成

形而得的成形品的着色少，基于该见解，进一步努力研究而完成本发明。

[0038] 即，上述课题通过提供含卤素原子的树脂组合物而解决，所述含卤素原子的树脂组合物相对于含卤素原子的树脂 100 质量份，还含有 0.01~2.5 质量份皂化度为 60~99.9 摩尔%、粘均聚合度为 100~1000 的聚乙烯醇、0.01~2.5 质量份分子量为 2000 以下、羟基含有率为 10 质量% 以上的多元醇、和 0.01~5 质量份锌化合物。

[0039] 上述聚乙烯醇与上述多元醇的质量比优选满足(聚乙烯醇的质量) / (多元醇的质量) = 30/70~90/10。

[0040] 上述聚乙烯醇的粘均聚合度优选为 100~450。

[0041] 上述含卤素原子的树脂组合物优选通过将聚乙烯醇、多元醇和锌化合物添加到含卤素原子的树脂中而使它们含有。

[0042] 另外上述课题也可以通过提供含卤素原子的树脂组合物的制造方法来解决，所述制造方法具有对于含卤素原子的树脂 100 质量份，添加皂化度为 60~99.9 摩尔%、粘均聚合度为 100~1000 的聚乙烯醇 0.01~2.5 质量份、分子量为 2000 以下、羟基含有率为 10 质量% 以上的多元醇 0.01~2.5 质量份、和锌化合物 0.01~5 质量份的步骤。

[0043] 进而上述课题也可以通过由上述含卤素原子的树脂组合物形成的成形品来解决。

[0044] 在使用了本发明的含卤素原子的树脂组合物的情况下，即使特别地在低温下进行成形加工时，也具有充分的热稳定性，且在成形时粘附物对挤出机内部等的附着也少。而且将该含卤素原子的树脂组合物成形而得的成形品的着色少。

具体实施方式

[0045] 以下对于本发明的含卤素原子的树脂组合物、其制造方法和由其形成的成形品进行详细说明。

[0046] [含卤素原子的树脂]

[0047] 作为本发明中使用的含卤素原子的树脂，可以列举例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯化聚氯乙烯、氯化聚烯烃、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚合物等的含氯树脂；溴化聚烯烃等的含溴树脂等，根据成形品的用途等，可以使用它们中的 1 种或 2 种以上，但从易于获得或物性等的角度考虑，优选为含氯树脂，更优选聚氯乙烯或聚偏二氯乙烯，进一步优选聚氯乙烯。

[0048] 作为制造上述聚氯乙烯的原料的单体，可以单独使用氯乙烯单体，或也可以使用 50 质量% 以上的氯乙烯单体、和可与其共聚的其它单体的混合物。应予说明，作为可与氯乙烯单体共聚的其它单体，可以列举乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等的乙烯基酯；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等的(甲基)丙烯酸酯；乙烯、丙烯等的烯烃；马来酸酐、丙烯腈、苯乙烯、偏二氯乙烯等。

[0049] 另外，作为使用这些单体来制造上述聚氯乙烯的方法，没有特别限定，可以适合采用将该单体在聚合引发剂的存在下进行悬浮聚合的方法。此时作为分散稳定剂，可以适当使用例如甲基纤维素、羟基乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素等的水溶性纤维素醚；聚乙烯醇、明胶等的水溶性聚合物；脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、三硬脂酸甘油酯、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物等的油溶性乳化剂；聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯甘油油酸酯、月桂酸钠等的水溶性乳化剂等。其中，优选使用聚

乙烯醇。

[0050] 作为使用的聚合引发剂,可以使用一直以来在氯乙烯单体等的聚合中使用的、油溶性或水溶性的聚合引发剂。作为油溶性的聚合引发剂,可以列举例如过氧化二碳酸二异丙基酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、二乙氧基乙基过氧化二碳酸酯等的过氧化碳酸酯化合物;过氧化新癸酸叔丁基酯、过氧化新戊酸叔丁基酯、过氧化新戊酸叔己基酯、 α -枯基过氧化新癸酸酯等的过酸酯化合物;乙酰基环己基碘酰基过氧化物、2,4,4-三甲基戊基-2-过氧化苯氧基醋酸酯、3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物等的过氧化物;偶氮双-2,4-二甲基戊腈、偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等的偶氮化合物等。作为水溶性的聚合引发剂,可以列举例如过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢、氢过氧化枯烯等。这些油溶性或水溶性的聚合引发剂可以单独使用,或将2种以上组合使用。

[0051] 聚合时,根据需要可以在聚合反应体系中添加其他的各种添加剂。作为添加剂,可以列举例如醛、卤代烃、硫醇等的调聚剂;酚化合物、硫化合物、N-氧化物化合物等的阻聚剂;pH调节剂;交联剂;防腐剂;防霉剂;防粘连剂;消泡剂;防垢剂;抗静电剂等。

[0052] 聚合时,聚合温度没有特别限制,20℃左右的低的温度当然可以,也可以调整为超过90℃的高的温度。另外,为了提高聚合反应体系的除热效率,使用带有回流冷凝器的聚合器,这也是优选的实施方案之一。

[0053] [聚乙烯醇]

[0054] 使本发明的含卤素原子的树脂组合物中含有的聚乙烯醇(以下有时简写为“PVA”)在上述含卤素原子的树脂中含有的方法没有特别地限定,合适的方法是通过在用于形成含卤素原子的树脂的单体的聚合后得到的含卤素原子的树脂中添加而含有。该PVA可以作为粉末、或溶解在水或有机溶剂中而添加到含卤素原子的树脂中。将该PVA在用于形成含卤素原子的树脂的单体的聚合前或聚合中添加时,该PVA作为单体和所得的含卤素原子的树脂的分散剂发挥作用,因此有时对该含有卤素的树脂的平均粒径、增塑剂吸收性等品质带来不良影响。另外,利用含卤素原子的树脂制造后的树脂洗涤,大部分该PVA被除去,由此含卤素原子的树脂组合物中的PVA的含量变少,热稳定性有可能变得不充分。

[0055] 上述PVA的皂化度为60~99.9摩尔%,优选为65~99摩尔%,更优选为70~99摩尔%。皂化度小于60摩尔%时,或超过99.9摩尔%时,长期的热稳定性降低。应予说明,PVA的皂化度是根据JIS K6726测定的值。

[0056] 上述PVA的粘均聚合度(以下有时简单地称为“聚合度”)为100~1000,优选为150~800,更优选为200~700。特别地,从即使在低温下进行成形加工时,热稳定性也进一步提高、且进一步抑制在成形时粘附物对挤出机内部的附着的角度考虑,进一步优选PVA的聚合度的上限为450。PVA的聚合度超过1000时,长期的热稳定性降低。制造上难以得到聚合度小于100的PVA。应予说明,PVA的聚合度是按照JIS K6726测定的值。即,可以将PVA再皂化至皂化度99.5摩尔%以上,进行纯化后,由在30℃的水中测定的特性粘度 $[\eta]$ (单位:分升/g)利用下式来求得。

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

[0058] 上述PVA例如可以通过下述这样来制造,即,采用本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳化聚合法、分散聚合法等目前公知的方法使乙烯基酯单体来聚合,将所得的聚乙烯基酯皂化。从工业的角度考虑,优选的聚合方法是溶液聚合法、乳化聚合法和分散聚合

法。在聚合操作中,还可以采用分批法、半分批法和连续法的任何聚合方式。

[0059] 作为可在聚合中使用的乙烯基酯单体,可以列举例如乙酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、叔羧酸乙烯酯等,其中从工业上的角度考虑,优选为乙酸乙烯酯。

[0060] 在乙烯基酯单体的聚合时,只要是不损害本发明的主旨的范围,即使使乙烯基酯单体与其它的单体共聚也无妨。作为可使用的其它的单体,可以列举例如乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯等的 α -烯烃;丙烯酸和其盐;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八烷基酯等的丙烯酸酯;甲基丙烯酸和其盐;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯等的甲基丙烯酸酯;丙烯酰胺;N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺丙磺酸和其盐、丙烯酰胺丙基二甲基胺和其盐或其季铵盐(**4級塩**)、N-羟甲基丙烯酰胺和其衍生物等的丙烯酰胺衍生物;甲基丙烯酰胺;N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺丙磺酸和其盐、甲基丙烯酰胺丙基二甲基胺和其盐或其季铵盐、N-羟甲基甲基丙烯酰胺和其衍生物等的甲基丙烯酰胺衍生物;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚等的乙烯基醚;丙烯腈、甲基丙烯腈等的腈;氯乙烯、氟乙烯等的卤化乙烯;偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等的偏二卤化乙烯;乙酸烯丙基酯、烯丙基氯等的烯丙基化合物;马来酸、衣康酸、富马酸等的不饱和二羧酸和其盐或其酯;乙烯基三甲氧基硅烷等的乙烯基甲硅烷基化合物;乙酸异丙烯酯等。

[0061] 在乙烯基酯单体的聚合时,以调节所得的PVA的聚合度等为目的,也可以共存链转移剂。链转移剂可以列举乙醛、丙醛、丁醛、苯甲醛等的醛;丙酮、甲基乙基酮、己酮、环己酮等的酮;2-羟基乙烷硫醇等的硫醇;硫代乙酸等的硫代羧酸;三氯乙烯、全氯乙烯等的卤代烃等,其中适合使用醛和酮。链转移剂的添加量根据添加的链转移剂的链转移常数和目的PVA的聚合度来决定,一般地,期望相对于使用的乙烯基酯单体为0.1~10质量%。其中,使用硫代羧酸类等作为链转移剂时,源于链转移剂的官能团有时被引入到乙烯基酯系聚合物的末端,通过皂化而可得到末端具有SH基的PVA。但是,使用这样的PVA时,所得的聚氯乙烯树脂组合物的热稳定性提高的效果不那么大。由此,作为链转移剂,希望不使用硫代羧酸类。另外,优选PVA的末端不具有SH基。

[0062] 在本发明中,也可以使用将乙烯基酯单体在比通常高的温度条件下聚合而得的1,2-二醇键含量(**1,2-グリコール結合量**)多的PVA。此时,PVA中的1,2-二醇键含量优选为1.9摩尔%以上,更优选为2.0摩尔%以上,进一步优选为2.1摩尔%以上。另外,作为1,2-二醇键含量的上限,例如为3.0摩尔%。

[0063] 在聚乙烯基酯的皂化反应中,可以适用使用了目前公知的氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠等碱性催化剂、或对甲苯磺酸等酸性催化剂的、醇解或水解反应。作为皂化反应中使用的溶剂,可以列举甲醇、乙醇等的醇;乙酸甲酯、乙酸乙酯等的酯;丙酮、甲基乙基酮等的酮;苯、甲苯等的芳香族烃等,它们可以单独使用,或将2种以上组合使用。其中,将甲醇或甲醇与乙酸甲酯的混合溶液用作溶剂,在作为碱性催化剂的氢氧化钠的存在下进行皂化反应是简便的,从而优选。

[0064] 含卤素原子的树脂组合物中的PVA的含量相对于含卤素原子的树脂100质量份为0.01～2.5质量份，优选为0.05～2质量份。PVA的含量小于0.01质量份时，长期的热稳定性不充分，超过2.5质量份时，由所得的含卤素原子的树脂组合物形成的成形品变得易于着色。

[0065] 使用的PVA可以是含有25℃时的pKa为3.5～5.5的酸和/或其金属盐的组合物的形式。对于这样的酸的种类，没有特别限制，可以列举例如乙酸(pKa4.76)、丙酸(pKa4.87)、丁酸(pKa4.63)、辛酸(pKa4.89)、己二酸(pKa5.03)、苯甲酸(pKa4.00)、甲酸(pKa3.55)、戊酸(pKa4.63)、庚酸(pKa4.66)、乳酸(pKa3.66)、苯基乙酸(pKa4.10)、异丁酸(pKa4.63)、环己烷甲酸(pKa4.70)等。其中，优选是乙酸、丙酸和乳酸。作为金属盐的种类，没有特别限制，但通常可使用钠、钾等碱金属的盐；镁、钙等的碱土类金属的盐。

[0066] 上述酸和/或其金属盐的含量相对于PVA100质量份，优选为0.05～5质量份，更优选为0.1～3质量份，进一步优选为0.15～2质量份。相对于PVA100质量份的酸和/或其金属盐的含量小于0.05质量份时，长期的热稳定性有可能降低，另一方面，超过5质量份时，由所得的含卤素原子的树脂组合物形成的成形品有易于着色的倾向。

[0067] 应予说明，使该酸和/或其金属盐在PVA中以规定量含有的方法没有特别限定，可以采用例如调整上述的聚乙烯酯的皂化反应中使用的碱催化剂的种类、量等的方法；在PVA制造后补加或除去该酸和/或其金属盐的方法等。

[0068] [多元醇]

[0069] 使本发明的含卤素原子的树脂组合物中含有的多元醇在上述含卤素原子的树脂中含有的方法没有特别地限定，但合适的方法是通过在用于形成含卤素原子的树脂的单体的聚合后所得的含卤素原子的树脂中添加而含有。该多元醇可以作为粉末或粘稠液体、或者溶解在水或有机溶剂中而添加到含卤素原子的树脂中。

[0070] 本发明的含卤素原子的树脂组合物中含有的多元醇的分子量为2000以下，优选为1500以下，特别优选为1000以下。分子量超过2000时，长期的热稳定性降低。分子量的下限没有特别限制，从可抑制从含卤素原子的树脂组合物中的渗出或挥发的角度考虑，优选为100以上。

[0071] 对于本发明的含卤素原子的树脂组合物中含有的多元醇，分子中的羟基含有率为10质量%以上，优选为15质量%以上，更优选为20质量%以上。羟基含有率比10质量%少时，损害长期的热稳定性。另一方面，羟基含有率通常为60质量%以下。应予说明，多元醇的羟基含有率(质量%)可以通过下式求得。

[0072] (羟基含有率)= { (构成多元醇1分子中含有的羟基的氢原子和氧原子的合计原子量) / (多元醇的分子量) } × 100。

[0073] 作为本发明的含卤素原子的树脂组合物中含有的多元醇，可以列举甘油、二甘油、甘油单元的重复数为3以上的聚甘油、甘油的脂肪族羧酸酯、二甘油的脂肪族羧酸酯、甘油单元的重复数为3以上的聚甘油的脂肪族羧酸酯、甘油的烷基醚、二甘油的烷基醚、甘油单元的重复数为3以上的聚甘油的烷基醚、赤藓糖醇、木糖醇、山梨糖醇、甘露醇、季戊四醇、季戊四醇的脂肪族羧酸酯、二季戊四醇、二季戊四醇的脂肪族羧酸酯、核糖、去氧核糖、葡萄糖、果糖、半乳糖、海藻糖等。在这些多元醇中，从维持长期优异的热稳定性的角度考虑，山梨糖醇、二甘油、甘油单元的重复数为3以上的聚甘油和二季戊四醇是合适的，从易于操作

的角度考虑,山梨糖醇和二季戊四醇是更合适的。应予说明,作为多元醇,上述的酯和醚是酯化或醚化前的多元醇在分子中具有的多个羟基的一部分被酯化或醚化了的物质,其是即使在酯化或醚化后、在分子中也具有多个羟基的化合物。

[0074] 含卤素原子的树脂组合物中的多元醇的含量相对于含卤素原子的树脂 100 质量份为 0.01 ~ 2.5 质量份,优选为 0.05 ~ 2 质量份。多元醇的含量小于 0.01 质量份时,长期的热稳定性不充分,超过 2.5 质量份时,由所得的含卤素原子的树脂组合物形成的成形品变得易于着色,或发生从该含卤素原子的树脂组合物或由其形成的成形品中的挥发、向表面的渗出。

[0075] 将上述的多元醇与上述 PVA 同时含有,这是本发明的含卤素原子的树脂组合物的特征之一。由此,即使在低温下进行成形加工时,该含卤素原子的树脂组合物也具有充分的热稳定性。因此,可适用的成形温度范围变宽。另外,使上述多元醇与上述 PVA 一起而含在上述含卤素原子的树脂组合物中时,成形时粘附物在挤出机内部等上的附着也少,所得的成形品的着色也少。

[0076] 上述 PVA 与上述多元醇的质量比没有特别限定,特别地,从即使在低温下成形加工时、热稳定性也进一步提高、且更为抑制成形时粘附物向挤出机内部的附着的角度考虑,两者的质量比优选满足 (PVA 的质量) / (多元醇的质量) = 30/70 ~ 90/10,更优选满足 35/65 ~ 85/15,进一步优选满足 40/60 ~ 80/20,特别优选满足 45/55 ~ 80/20,最优选满足 50/50 ~ 80/20。

[0077] [锌化合物]

[0078] 使本发明的含卤素原子的树脂组合物中含有的锌化合物在上述含卤素原子的树脂中含有的方法没有特别限定,但合适的方法是通过在用于形成含卤素原子的树脂的单体的聚合后所得的含卤素原子的树脂中添加而含有。该锌化合物可以作为粉末、或者溶解或分散在水或有机溶剂中而添加到含卤素原子的树脂中。

[0079] 作为本发明的含卤素原子的树脂组合物中含有的锌化合物,可以列举有机酸的锌盐或无机锌盐等。作为有机酸的锌盐,可以列举例如硬脂酸锌、月桂酸锌、油酸锌等的脂肪族羧酸的锌盐;苯甲酸锌、对叔丁基苯甲酸锌等的芳香族羧酸的锌盐;氨基酸的锌盐;磷酸单酯或磷酸二酯的锌盐等。另外,作为无机锌盐,可以列举例如氧化锌、碳酸锌等。其中,优选为脂肪族羧酸的锌盐,更优选硬脂酸锌。

[0080] 含卤素原子的树脂组合物中的锌化合物的含量相对于含卤素原子的树脂 100 质量份为 0.01 ~ 5 质量份,优选为 0.05 ~ 3 质量份。锌化合物的含量小于 0.01 质量份时,不能得到充分的热稳定化效果,超过 5 质量份时,由所得的含卤素原子的树脂组合物形成的成形品黑化,因此不优选。

[0081] 使上述 PVA、上述多元醇和上述锌化合物在上述含卤素原子的树脂中含有时,通过将上述 PVA、上述多元醇和上述锌化合物添加到上述含卤素原子的树脂中而含有该 PVA、多元醇和锌化合物是合适的。由此,更容易获得本发明的效果。

[0082] 本发明的含卤素原子的树脂组合物可以仅包含含卤素原子的树脂、上述 PVA、上述多元醇和上述锌化合物,除了这些成分以外,还可以进而含有通常使用的滑剂、稳定剂、增塑剂、酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、防雾剂、抗静电剂、阻燃剂、改性剂、增强剂、颜料、发泡剂等。另外,也可以在本发明的含卤素原子的树脂组合物中含有

上述以外的其它树脂。

[0083] 在本发明的含卤素原子的树脂组合物中，上述含卤素原子的树脂、上述PVA、上述多元醇和上述锌化合物的合计所占的比例优选为50～100质量%的范围内，更优选70～100质量%的范围内，进一步优选为80～100质量%的范围内。

[0084] 上述滑剂可以列举液体石蜡、天然石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡等的烃；硬脂酸、月桂酸等的脂肪酸；硬脂酰胺、棕榈酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺等的脂肪酰胺；硬脂酸丁酯等单醇的脂肪酸酯；氢化蓖麻油、乙二醇单硬脂酸酯、甘油单硬脂酸酯、三乙二醇二-2-乙基己酸酯等、多元醇的脂肪酸酯中羟基含有率小于10质量%的物质；鲸蜡醇、硬脂醇等的醇等。其中，优选使用多元醇的脂肪酸酯中羟基含有率小于10质量%的物质。此时，该化合物优选是多元醇的脂肪酸单酯，更优选是甘油的脂肪酸单酯。另外，多元醇的脂肪酸酯中的脂肪酸优选是碳原子数为8～22的脂肪酸，更优选是硬脂酸。上述化合物中，甘油单硬脂酸酯是特别合适的。上述滑剂的含量相对于含卤素原子的树脂100质量份，优选为0.001～10质量份，更优选为0.05～5质量份。

[0085] 作为上述稳定剂，可以使用众所周知的物质，具体可以列举钙皂、钡皂等的碱土类金属皂、铝皂、有机磷酸金属盐等的有机金属盐、金属氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐、沸石等的无机复合金属盐等的无机金属盐、氯酸钡、高氯酸钡、高氯酸钠等的卤素含氧酸盐、 β -二酮、环氧化合物等的非金属稳定剂等。

[0086] 上述增塑剂可以列举例如由邻苯二甲酸、苯偏三酸、苯均四酸、己二酸、癸二酸、壬二酸等的酸与正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、叔戊醇、正己醇、异己醇、正庚醇、异庚醇、正辛醇、异辛醇、2-乙基己醇、正壬醇、异壬醇、正癸醇、异癸醇、月桂醇、肉豆蔻醇、棕榈醇、硬脂醇等直链或支链的烷基单醇单独或混合物形成的酯、或丁二醇与己二酸的酯这样的酯系增塑剂；环氧化大豆油、环氧化亚麻仁油、环氧化蓖麻油、环氧化亚麻仁油脂肪酸丁酯、辛基环氧硬脂酸酯、环氧三甘油三酸酯、环氧六氢邻苯二甲酸二异癸酯、或表氯醇与双酚A的低分子量反应生成物树脂这样的环氧系增塑剂；三甲苯基磷酸酯、三(二甲苯基)磷酸酯、单丁基二(二甲苯基)磷酸酯、三辛基磷酸酯等的磷酸酯系增塑剂等。

[0087] 作为上述酚系抗氧化剂，只要是通常可使用的酚系抗氧化剂，就可以使用任何物质，可以列举例如2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、硬脂基(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯、二硬脂基(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)膦酸酯、硫代二甘醇双((3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)酯、1,6-亚己基双((3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)酯、1,6-亚己基双((3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺)、4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、双(3,3-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸)乙二醇酯、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4-仲丁基-6-叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、双(2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)苯基)对苯二甲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-2,4,6-三甲基苯、1,3,5-三((3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基氧基乙基)异氰脲酸酯、四(亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)甲烷、2-叔丁基-4-甲基-6-(2-丙烯酰基氧基-3-叔丁基-5-甲基苯基)苯酚、3,9-双(1,1-二甲基-2-{(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰基氧基}乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5.5)十一碳烷、三乙二醇双((3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸)

酯等。上述酚系抗氧化剂的含量相对于含卤素原子的树脂 100 质量份, 优选为 0.01 ~ 5 质量份, 更优选为 0.1 ~ 3 质量份。

[0088] 作为上述磷系抗氧化剂, 只要是通常使用的, 就可以是任意的磷系抗氧化剂, 可以列举例如三壬基苯基亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(2-叔丁基-4-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基硫基)-5-甲基苯基)亚磷酸酯、十三烷基亚磷酸酯、辛基二苯基亚磷酸酯、二(癸基)单苯基亚磷酸酯、二(十三烷基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、四(十三烷基)异丙基二苯酚二亚磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-正亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)二亚磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)亚联苯基二亚膦酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯基)-2-乙基己基亚磷酸酯等。上述磷系抗氧化剂的含量相对于含卤素原子的树脂 100 质量份, 优选为 0.001 ~ 5 质量份, 更优选为 0.005 ~ 3 质量份。

[0089] 作为上述紫外线吸收剂, 可以列举例如 2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、5,5'-亚甲基双(2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮)等的 2-羟基二苯甲酮; 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二枯基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-叔辛基-6-苯并三唑基)苯酚、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-羧基苯基)苯并三唑的聚乙二醇酯等的 2-(2-羟基苯基)苯并三唑; 苯基水杨酸酯间苯二酚单苯甲酸酯、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、六癸基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等的苯甲酸酯; 2-乙基-2'-乙氧基草酰替苯胺、2-乙氧基-4'-十二烷基草酰替苯胺等的取代草酰替苯胺; 乙基- α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸酯、甲基-2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧基苯基)丙烯酸酯等的氰基丙烯酸酯等。上述紫外线吸收剂的含量相对于含卤素原子的树脂 100 质量份, 优选为 0.005 ~ 10 质量份, 更优选为 0.01 ~ 5 质量份。

[0090] 上述光稳定剂可以列举例如 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁烷四甲酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丁烷四甲酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-二(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基苄基)丙二酸酯、1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇 / 琥珀酸二乙酯缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四乙基-4-哌啶基氨基)己烷 / 二溴乙烷缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷 / 2,4-二氯-6-吗啉代-s-三嗪缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷 / 2,4-二氯-6-叔辛基氨基-s-三嗪缩聚物、1,5,8,12-四(2,4-双(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-s-三嗪-6-基)-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1,6,11-三(2,4-双(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-s-三嗪-6-基氨基)十一碳烷、1,6,11-三(2,4-双(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基)-s-三嗪-6-基氨基)十一碳烷等的受阻胺化合物等。上述光稳定剂

的含量相对于含卤素原子的树脂 100 质量份, 优选为 0.001 ~ 5 质量份, 更优选为 0.05 ~ 3 质量份。

[0091] 作为本发明的含卤素原子的树脂组合物的成形加工方法, 可以列举挤出加工、压延加工、吹塑成形、加压加工、粉体成形、注射成形等。

[0092] 本发明的成形品由上述的含卤素原子的树脂组合物形成。该成形品的形状没有特别地限制, 可以列举例如颗粒状物、膜、片材、导管、管、或其它各种立体成形品等。

[0093] 实施例

[0094] 以下通过实施例进而详细地说明本发明。应予说明, 在以下的实施例和比较例中, 没有特别说明时, 份和 % 分别表示质量份和质量 %。

[0095] [PVA 的分析方法]

[0096] PVA 的分析只要没有特别说明, 按照 JIS K6726 中记载的方法来进行。

[0097] [实施例 1]

[0098] (聚氯乙烯的制造)

[0099] 使聚合度 850、皂化度 72 摩尔 % 的聚乙烯醇相对于氯乙烯以相当于 600ppm 的量溶解在去离子水中, 制备分散稳定剂。将这样得到的分散稳定剂装入以作为固形成为 0.3g/m² 的方式涂布了防污垢附着剂 NOXOL WSW (CIRS 社制) 的搪玻璃制高压釜中。接着, 在搪玻璃制高压釜中装入过氧化二碳酸二异丙基酯的 70% 甲苯溶液 0.04 份, 脱气至高压釜内的压力为 0.0067MPa, 除去氧后, 装入氯乙烯 30 份, 将高压釜内的内容物升温至 57℃, 搅拌下引发聚合。引发聚合时的高压釜内的压力为 0.83MPa。从引发聚合起经过 7 小时后, 在高压釜内的压力变为 0.44MPa 的时刻终止聚合, 除去未反应的氯乙烯后, 取出聚合反应物, 在 65℃ 进行一夜的干燥, 得到聚氯乙烯(PVC)。

[0100] (PVA 的制造)

[0101] 在具有搅拌机、氮导入口、添加剂导入口和引发剂添加口的 6L 反应槽中装入乙酸乙烯酯 900g、甲醇 2100g, 升温至 60℃ 后, 通过进行 30 分钟的氮鼓泡, 在体系中进行氮置换。将上述的反应槽内温调整至 60℃, 添加 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈) 2.3g, 引发聚合。聚合中将聚合温度维持在 60℃, 5 小时后聚合率达到 70%, 然后冷却, 终止聚合。接着, 在减压下除去未反应的乙酸乙烯酯, 得到聚乙酸乙烯酯(PVAc) 的甲醇溶液。在将浓度调整为 30% 的 PVAc 溶液中添加 NaOH 甲醇溶液(10% 浓度), 以使碱摩尔比(NaOH 的摩尔数/PVAc 中的乙烯基酯单元的摩尔数)为 0.006, 进行皂化。所得的 PVA 用甲醇洗涤。通过以上的操作, 得到聚合度为 320、皂化度为 80 摩尔 % 的 PVA。

[0102] (聚氯乙烯组合物和由其形成的成形品(片材)的制造)

[0103] 在磁性烧杯中分别添加上述所得的聚氯乙烯 100 份、上述所得的 PVA 0.75 份、市售的山梨糖醇 0.25 份、市售的硬脂酸锌 1 份、和市售的硬脂酸钙 0.5 份并混合, 得到聚氯乙烯组合物。

[0104] 将所得的聚氯乙烯组合物利用试验用辊炼机在 160℃ 进行 5 分钟混炼, 制成厚度为 0.45mm 的片材。

[0105] (热稳定性试验)

[0106] 将上述片材切成 50×70mm, 将所得的片加入到吉尔老化恒温箱中, 测定在 180℃ 的温度下直至完全变成黑色为止的时间(黑化时间), 作为热稳定性的指标。评价结果示于

表 1。

[0107] (着色性试验)

[0108] 将上述的片材切成多个尺寸为 45×30mm 的片, 将 12 ~ 14 张所得的片叠合, 在 185℃ 加压 5 分钟, 制作厚度为 5mm 的试验片, 通过目视比较着色性, 按照以下的基准进行判定。评价结果示于表 1。

[0109] A : 几乎没有着色。

[0110] B : 稍有着色。

[0111] C : 黄色。

[0112] D : 黄褐色。

[0113] (粘附物的附着发生评价)

[0114] 为了评价上述聚氯乙烯组合物混炼时的、粘附物对挤出机内部等的附着的发生程度, 通过目视观察在聚氯乙烯组合物的混炼中使用的上述试验用辊炼机的表面, 对于粘附物在试验用辊炼机表面上的附着的发生程度, 按照以下的基准进行判定。评价结果示于表 1。

[0115] A : 完全没有附着。

[0116] B : 稍有附着。

[0117] C : 有多量的附着。

[0118] [实施例 2 ~ 8]

[0119] 除了将使用的多元醇的种类、PVA、多元醇和硬脂酸锌的含量如表 1 所示的那样进行改变以外, 其它与实施例 1 同样地得到聚氯乙烯, 与实施例 1 同样地将片材成形。与实施例 1 同样地进行热稳定性试验、着色性试验和粘附物的附着发生评价。评价结果示于表 1。

[0120] [比较例 1 ~ 14]

[0121] 除了将使用的多元醇的种类、PVA、多元醇和硬脂酸锌的含量如表 1 所示的那样进行改变以外, 其它与实施例 1 同样地得到聚氯乙烯, 与实施例 1 同样地将片材成形。与实施例 1 同样地进行热稳定性试验、着色性试验和粘附物的附着发生评价。评价结果示于表 1。

[0122] 【表 1】

[0123]

PVA 比例	多元醇			硬脂酸锌 含量 1) (质量份)			热稳定性 (黑化时间 /分钟)			评价结果	
	聚合度	皂化度 (摩尔%)	含量 1) (质量份)	物质名称	分子量	羟基含有率 2) (质量%)	含量 1) (质量份)	热稳定性 (黑化时间 /分钟)	着色性 粘附物的附 着发生评价		
实施例1	320	80	0.75	山梨糖醇	182	56	0.25	1	120	B	A
实施例2	320	80	0.25	山梨糖醇	182	56	0.75	1	120	B	B
实施例3	320	80	1.5	山梨糖醇	182	56	0.5	2	150	B	A
实施例4	320	80	0.75	二甘油	166	41	0.25	1	105	B	A
实施例5	320	80	0.75	聚甘油 (甘油的10聚体)	759	27	0.25	1	105	A	A
实施例6	320	80	1	(甘油的20聚体)	1500	25	1	2	105	A	B
实施例7	320	80	0.75	二季戊四醇	254	40	0.25	1	105	A	A
实施例8	320	80	1.5	二季戊四醇	254	40	1	2.5	150	A	B
比较例1	320	80	0.75	-	-	-	1	1	30	B	A
比较例2	320	80	2	-	-	-	2	45	B	A	
比较例3	-	-	-	山梨糖醇	182	56	0.25	1	45	C	B
比较例4	320	80	3	山梨糖醇	182	56	1	2	120	C	B
比较例5	320	80	1	山梨糖醇	182	56	3	2	120	D	C
比较例6	320	80	0.005	山梨糖醇	182	56	1	1	75	C	C
比较例7	320	80	1	山梨糖醇	182	56	0.005	1	30	B	A
比较例8	-	-	-	二甘油	166	41	1	1	60	C	C
比较例9	-	-	-	聚甘油 (甘油的10聚体)	759	27	1	1	30	B	B
比较例10	-	-	-	季戊四醇	254	40	1	1	75	A	B
比较例11	320	80	1	甘油单硬脂酸酯	359	9	1	2	30	B	B
比较例12	320	80	1	聚甘油 (甘油的约50聚体)	约3700	约24	1	2	45	B	A
比较例13	320	80	0.75	山梨糖醇	182	56	0.25	0.005	15	B	B
比较例14	320	80	0.75	山梨糖醇	182	56	0.25	10	45	B	B
比较例15	320	55	0.75	山梨糖醇	182	56	0.25	1	45	B	B

1) 相对于PVC100质量份的含量(质量份)
2) 多元醇1分子中的羟基含有率(质量%)

[0124] 在实施例1~8中,表示同时含有皂化度为80摩尔%、聚合度为320的PVA、和作为多元醇的山梨糖醇、二甘油、聚甘油(甘油的10聚体或20聚体)或二季戊四醇含有的聚氯

乙烯组合物的评价结果。任何聚氯乙烯组合物都具有充分的热稳定性,且在试验用辊炼机表面上的粘附物的附着也少。另外,将这些聚氯乙烯组合物成形而得的各片材的着色少。

[0125] 另一方面,在比较例 1 ~ 2 中,表示不含有多元醇的聚氯乙烯组合物的评价结果。不含有多元醇时,黑化时间短,热稳定性不充分。

[0126] 比较例 3 表示不含有 PVA、而含有作为多元醇的山梨糖醇 1 份的聚氯乙烯组合物的评价结果。不含有 PVA 时,黑化时间短,热稳定性不充分,片材着色为黄色,进一步还确认多量的粘附物在试验用辊炼机表面上附着。

[0127] 比较例 4 表示含有 3 份 PVA、1 份作为多元醇的山梨糖醇的聚氯乙烯组合物的评价结果。含有 3 份 PVA 时,黑化时间足够长,但片材着色为黄色。

[0128] 比较例 5 表示含有 1 份 PVA、3 份作为多元醇的山梨糖醇的聚氯乙烯组合物的评价结果。含有 3 份多元醇时,黑化时间足够长,但片材着色为黄褐色,还确认多量的粘附物附着于试验用辊炼机表面上。

[0129] 比较例 6 表示含有 0.005 份 PVA、1 份作为多元醇的山梨糖醇的聚氯乙烯组合物的评价结果。PVA 为 0.005 份时,黑化时间短,热稳定性不充分,片材着色为黄色,进一步还确认多量的粘附物在试验用辊炼机表面上附着。

[0130] 比较例 7 表示含有 1 份 PVA、0.005 份作为多元醇的山梨糖醇的聚氯乙烯组合物的评价结果。山梨糖醇为 0.005 份时,黑化时间短,热稳定性不充分。

[0131] 比较例 8 ~ 10 表示不含有 PVA、而含有作为多元醇的二甘油(比较例 8)、聚甘油(甘油的 10 聚体、比较例 9)或二季戊四醇(比较例 10)的聚氯乙烯组合物的评价结果。不含有 PVA 时,黑化时间都短,热稳定性都不充分。

[0132] 比较例 11 表示含有 1 份 PVA、1 份作为多元醇的甘油单硬脂酸酯的聚氯乙烯组合物的评价结果。甘油单硬脂酸酯的羟基含有率为 9 质量%。多元醇的羟基含有率这样低时,黑化时间短,热稳定性不充分。

[0133] 比较例 12 表示含有 1 份 PVA、1 份作为多元醇的聚甘油(甘油的约 50 聚体)的聚氯乙烯组合物的评价结果。聚甘油(甘油的约 50 聚体)的分子量约为 3700。多元醇的分子量这样大时,黑化时间短,热稳定性不充分。

[0134] 比较例 13 表示含有 0.75 份 PVA、0.25 份作为多元醇的山梨糖醇、0.005 份硬脂酸锌的聚氯乙烯组合物的评价结果。硬脂酸锌的含量为 0.005 份时,黑化时间短,热稳定性不充分。

[0135] 比较例 14 表示含有 0.75 份 PVA、0.25 份作为多元醇的山梨糖醇、10 份硬脂酸锌的聚氯乙烯组合物的评价结果。硬脂酸锌的含量为 10 份时,黑化时间短,热稳定性不充分。

[0136] [比较例 15]

[0137] 除了在实施例 1 中,在 PVA 制造时的皂化时将碱摩尔比从 0.006 改变为 0.003 以外,其它用与实施例 1 同样的方法得到表 1 所示的 PVA。使用该 PVA 与实施例 1 同样地得到聚氯乙烯组合物,与实施例 1 同样地将片材成形。与实施例 1 同样地进行热稳定性试验、着色性试验和粘附物的附着发生评价。评价结果示于表 1。

[0138] 比较例 15 表示含有皂化度为 55 摩尔%、聚合度为 320 的 PVA 和作为多元醇的山梨糖醇的聚氯乙烯组合物的评价结果。PVA 的皂化度为 55 摩尔% 时,黑化时间短,热稳定性不充分。

[0139] 如上述实施例中所示的那样,如果使用本发明的含卤素原子的树脂组合物,即使在较低的温度下成形时,也具有充分的热稳定性,从而可适用的成形温度范围宽。进一步也可以抑制在成形时发生粘附物向挤出机内部等的附着,可得到着色少的成形品,因此非常有意义。