201920436

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201920436 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：107134046 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl.： ***C08L27/24 (2006.01)*** ***C08L27/06 (2006.01)***

***C08K5/098 (2006.01)*** ***B29C45/00 (2006.01)***

*B29K27/06 (2006.01)*

(30)優先權：2017/09/27 日本 JP2017-187164

(71)申請人：日商積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本
日商德山積水工業股份有限公司 (日本) TOKUYAMA SEKISUI CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：谷口寬 TANIGUCHI, HIROSHI (JP) ；增野典和 MASHINO, NORIKAZU (JP) ；後藤司 GOTOU, TSUKASA (JP) ；望月弘章 MOCHIZUKI, HIROAKI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

射出成形用樹脂組成物

(57)摘要

本發明提供一種不使用鉛、錫等重金屬而具有優異之熱穩定性、熱流動性且能夠製造耐水壓較高之成形體之射出成形用樹脂組成物、及使用射出成形用樹脂組成物之成形體。

本發明係一種射出成形用樹脂組成物，其係含有氯化氯乙烯系樹脂、氯乙烯系樹脂、及熱穩定劑者，上述熱穩定劑含有烷基羧酸鈣及鋅化合物，上述氯乙烯系樹脂之聚合度為 400 ～ 1000，且該射出成形用樹脂組成物相對於上述氯化氯乙烯系樹脂 100 質量份含有 1 ～ 30 質量份之氯乙烯系樹脂。

無

# 【發明說明書】

【中文發明名稱】　射出成形用樹脂組成物

【英文發明名稱】　無

【技術領域】

【0001】　本發明係關於一種不使用鉛、錫等重金屬而具有優異之熱穩定性、熱流動性且能夠製造耐水壓較高之成形體之射出成形用樹脂組成物、及使用射出成形用樹脂組成物之成形體。

【先前技術】

【0002】　氯乙烯系樹脂組成物例如廣泛地用作建材等樹脂成形體之材料。氯乙烯系樹脂組成物由於存在以高溫加工之情形，故而要求具有較高之熱穩定性。又，為了獲得成形體之熱穩定性，亦需具有較高之熱穩定性。進而，由於用作建材之樹脂成形體重視色調，故而氯乙烯系樹脂組成物亦需具有耐著色性。

針對該等要求，一般為了提高熱穩定性及耐著色性等各種性能而於氯乙烯系樹脂中在熔融成形之前添加熱穩定劑。

【0003】　先前，作為熱穩定劑，一直使用含有鉛、鎘、鋇等重金屬之熱穩定劑。然而，隨著重金屬之毒性或對環境之不良影響成為問題，而提出了不含鉛等毒性較強之金屬之熱穩定劑或樹脂成型品。

例如，於專利文獻1中揭示有一種含鹵素樹脂組成物，其於含鹵素樹脂中含有酸性白土及/或活性白土、與$Ca_{1-x-y}M^{2+}_xAl_y(OH)_2$所表示之氫氧化鈣系化合物（$M^{2+}$為Mg、Zn、Cu等2價金屬，x及y處於$0 \leqq x < 0.4$、$0 \leqq y < 0.1$之範圍）之複合物。

【0004】 近年來，由於對環境保護、維護之關注與日俱增，故而對連錫等毒性較鉛更低之重金屬都不含有之熱穩定劑或樹脂成形體之要求日益增大。針對於此，例如於專利文獻2中揭示有一種穩定劑組成物，其含有含氮環狀有機化合物。

然而，即便為此種穩定劑組成物，亦存在如下問題點，即，成形品容易著色，為了防止著色而必須大量添加昂貴之顏料或氧化鈦。

針對使用該等不含重金屬之熱穩定劑之射出成形用樹脂組成物或成形體，期待性能進一步改善。

【0005】 另一方面，已知有一種使氯乙烯系樹脂氯化而成之氯化氯乙烯系樹脂。

關於氯化氯乙烯系樹脂，儘管殘留有氯乙烯系樹脂之阻燃性、耐化學品性之特性，還期待對耐熱性進行改良，但於接頭、閥門製品等射出成形品用途中存在難以表現出能夠足夠令人滿意之程度之耐衝擊性或表面外觀性的缺點。

因此，揭示有於氯化氯乙烯系樹脂中添加甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物、或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等作為耐衝擊強化劑之方法。

然而，於在氯化氯乙烯樹脂中調配該等強化劑之情形時，射出成形時之流動性降低，於製造條件上產生問題。

又，為改善流動性，而進行了使用塑化劑等之方法，但該方法存在導致所獲得之成形體之耐水壓降低之課題。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】 專利文獻1：日本專利特開2008-214466號公報

專利文獻2：日本專利特表2008-535997號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 本發明之目的在於提供一種不使用鉛、錫等重金屬而具有優異之熱穩定性、熱流動性且能夠製造耐水壓較高之成形體之射出成形用樹脂組成物、及使用射出成形用樹脂組成物之成形體。

[解決課題之技術手段]

【0008】 本發明係一種射出成形用樹脂組成物，其係含有氯化氯乙烯系樹脂、氯乙烯系樹脂、及熱穩定劑者，上述熱穩定劑含有烷基羧酸鈣及鋅化合物，上述氯乙烯系樹脂之聚合度為400～1000，該射出成形用樹脂組成物相對於上述氯化氯乙烯系樹脂100質量份含有1～30質量份之氯乙烯系樹脂。

以下對本發明進行詳細說明。

【0009】 作為使用上述不使用鉛、錫等重金屬之熱穩定劑之方法，於國際公開第2016/013638號中記載有使用烷基羧酸鈣及鋅化合物之方法。

然而，即便於使用此種熱穩定劑之情形時，亦存在熱穩定性依然較低之缺點。尤其於用於射出成形之情形時，需要更高程度之熱穩定性。

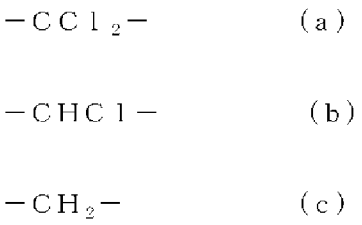
本發明人等經過努力研究，結果發現，作為用於射出成形用樹脂組成物之樹脂，除氯化氯乙烯系樹脂以外亦添加特定量之聚合度為規定範圍內之氯乙烯系樹脂，藉此不使用鉛、錫等重金屬而具有優異之熱穩定性、熱流動性且能夠製造耐水壓較高之成形體，從而完成本發明。

【0010】 本發明之射出成形用樹脂組成物含有氯化氯乙烯系樹脂（以下，亦稱為「CPVC」）。

上述所謂氯化氯乙烯系樹脂，係指藉由使氯乙烯系樹脂氯化而提高了氯之含有率者。再者，所謂氯化氯乙烯系樹脂，係指氯含量為56.8質量%以上之氯乙烯系樹脂。

【0011】 上述CPVC較佳為具有下述式（a）～（c）所示之結構單位（a）～（c），且相對於下述結構單位（a）、（b）及（c）之合計莫耳數，結構單位（a）之比率為17.5莫耳%以下，結構單位（b）之比率為46.0莫耳%以上，結構單位（c）之比率為37.0莫耳%以下。此種CPVC其熱穩定性較高，且具有良好之成形加工性。

【0012】 [化1]



（a）



（b）



（c）

【0013】 上述CPVC之結構單位（a）、（b）及（c）之莫耳比係反映使氯乙烯系樹脂（PVC）氯化時之供導入氯之部位者。氯化前之PVC較理想為大致處於如下狀態，即結構單位（a）為0莫耳%、結構單位（b）為50.0莫耳%、結構單位（c）為50.0莫耳%，但隨著氯化，結構單位（c）減少而結構單位（b）及結構單位（a）增加。此時，若位阻較大且不穩定之結構單位（a）過度增多，或於CPVC之同一粒子內經氯化之部位與未經氯化之部位產生偏倚，則氯化狀態之不均一性變大。若該不均一性變大，則CPVC之熱穩定性會較大程度地受損。

另一方面，於本發明中，藉由將上述CPVC之結構單位（a）、（b）及（c）之莫耳比設為上述範圍內，CPVC之均一性變高，而具有良好之熱穩定性。

【0014】 於本發明中，相對於上述結構單位（a）、（b）及（c）之合計莫耳數，結構單位（a）之比率為17.5莫耳%以下，但上述結構單位（a）之比率較佳為16.0莫耳%以下。又，較佳為2.0莫耳%以上。

又，相對於上述結構單位（a）、（b）及（c）之合計莫耳數，結構單位

（b）之比率為46.0莫耳%以上，但上述結構單位（b）之比率較佳為53.5莫耳%以上。又，較佳為70莫耳%以下。

進而，相對於上述結構單位（a）、（b）及（c）之合計莫耳數，結構單位（c）之比率為37.0莫耳%以下，但上述結構單位（c）之比率較佳為30.5莫耳%以下。又，較佳為1.0莫耳%以上。

【0015】 於本發明中，尤佳為結構單位（b）之比率為58.0莫耳%以上，且結構單位（c）之比率為35.8莫耳%以下。根據此種構成，可獲得更高之熱穩定性。

【0016】 上述CPVC之結構單位（a）、（b）及（c）之莫耳比可藉由使用NMR（nuclear magnetic resonance，核磁共振）之分子結構分析進行測定。NMR分析可依據R. A. Komoroski, R. G. Parker, J. P. Shocker, Macromolecules, 1985, 18, 1257-1265中所記載之方法進行。

【0017】 上述CPVC之分子結構中之未經氯化之PVC部分可以下述式（d）所示之結構單位（d）表示，於本說明書中將其稱為VC單位。

本發明中所使用之CPVC較佳為分子結構中所含之四連子以上之VC單位之含量為30.0莫耳%以下。此處，所謂四連子以上之VC單位，意指4個以上之VC單位連續地鍵結之部分。

【0018】 [化2]

$$-CH_2-CHCl- \quad (d)$$

【0019】 上述CPVC中所存在之VC單位成為脫HCl之起點，且若該VC單位連續，則容易發生被稱為拉鏈反應之連續之脫HCl反應。即，該四連子以上之VC單位之量變得越大，越容易發生脫HCl，而CPVC中之熱穩定性變低。因此，四連子以上之VC單位較佳為30.0莫耳%以下，更佳為28.0莫耳%以下。於CPVC中之氯含量為69質量%以上且未達72質量%之情形時，四連子以上之VC

單位較佳為18.0莫耳%以下，更佳為16.0莫耳%以下。

上述分子結構中所含之四連子以上之氯乙烯單元之含有率可藉由上述使用NMR之分子結構分析進行測定。

【0020】 上述CPVC較佳為氯含量為63～72質量%。

藉由將上述氯含量設為63質量%以上，而作為成形品之耐熱性變得充分，藉由設為72質量%以下，而成形性提高。

上述氯含量更佳為66質量%以上，更佳為69質量%以下。

上述CPVC中之氯含量可藉由JIS K 7229中所記載之方法進行測定。

【0021】 上述CPVC之聚合度並無特別限定，較佳為500～800。

藉由將上述聚合度設為上述範圍內，可兼顧射出時之流動性及成型品之強度。

【0022】 上述CPVC較佳為216 nm之波長下之UV吸光度為8.0以下，更佳為0.8以下。

又，於紫外吸收光譜中，216 nm之波長係CPVC中之異質結構即-CH=CH-C(=O)-及-CH=CH-CH=CH-表現出吸收之波長。

可根據上述CPVC之UV吸光度之值，將氯化反應時之分子鏈中之異質結構定量化而作為熱穩定性之指標。於CPVC之分子結構中，雙鍵鍵結之碳之相鄰之碳上所附著之氯原子不穩定。因此，以該氯原子為起點，產生脫HCl。即，波長216 nm下之UV吸光度之值越大，越容易發生脫HCl，而導致熱穩定性較低。

【0023】 尤其於上述CPVC之氯含量為63質量%以上且未達69質量%之情形時，較佳為UV吸光度之值為0.8以下。若UV吸光度之值超過0.8，則分子鏈中之異質結構之影響變大，其結果為，存在熱穩定性降低之情況。

又，於上述CPVC之氯含量為69質量%以上且72質量%以下之情形時，較佳

為UV吸光度之值為8.0以下。若上述UV吸光度之值超過8.0，則分子鏈中之異質結構之影響變大，而熱穩定性降低。

【0024】 上述CPVC其190℃下之脫HCl量達到7000 ppm所需之時間較佳為60秒以上，更佳為100秒以上。

上述CPVC於高溫下發生熱分解，此時產生HCl氣體。一般而言，CPVC隨著其氯化度變高，而上述VC單位減少，因此有脫HCl量減少之傾向。但是，隨著氯化度變高，不均一之氯化狀態或異質結構增加，而熱穩定性降低。因此，藉由測定脫HCl量，可分析不均一之氯化狀態或異質結構之增加。例如可將190℃下之脫HCl量達到7000 ppm所需之時間作為熱穩定性之指標，其時間越短，可謂熱穩定性越低。

【0025】 尤其於上述CPVC之氯含量為63質量%以上且未達69質量%之情形時，190℃下之脫HCl量達到7000 ppm所需之時間較佳為60秒以上。若該時間未達60秒，則熱穩定性會較大程度地受損。因此，該時間較佳為60秒以上，更佳為70秒以上，進而較佳為80秒以上。

又，於上述CPVC之氯含量為69質量%以上且72質量%以下之情形時，該時間較佳為100秒以上。若該時間未達100秒，則熱穩定性大幅度降低，因此較佳為100秒以上，更佳為120秒以上，進而較佳為140秒以上。

上述190℃下之脫HCl量達到7000 ppm之時間可藉由以下方式測定。首先，將氯化氯乙烯樹脂1 g放入至試管中，使用油浴以190℃進行加熱，回收所產生之HCl氣體。使所回收之HCl氣體溶解於100 ml之離子交換水中後測定pH值。基於pH之值算出HCl之濃度（ppm）（即，氯化氯乙烯樹脂每100萬g產生多少g之HCl）。計測HCl之濃度達到7000 ppm之時間。

【0026】 本發明之射出成形用樹脂組成物含有氯乙烯系樹脂（以下，亦稱為「PVC」）。

藉由將上述氯乙烯系樹脂與氯化氯乙烯系樹脂併用，而於使用烷基羧酸鈣及鋅化合物作為熱穩定劑之情形時，可賦予充分之熱穩定性，即便於射出成形中亦可較佳地使用。

於本發明中，所謂氯乙烯系樹脂，係指主要具有上述式（d）所示之結構單位（d）之聚合物。具體而言，較佳為結構單位（d）之比率為51～100莫耳%。

【0027】 作為上述PVC，除可使用氯乙烯均聚物以外，亦可使用能夠與氯乙烯單體進行共聚之具有不飽和鍵之單體與氯乙烯單體之共聚物、使氯乙烯單體與聚合物接枝共聚而成之接枝共聚物等。該等聚合物可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0028】 作為上述能夠與氯乙烯單體進行共聚之具有不飽和鍵之單體，例如可列舉α-烯烴類、乙烯酯類、乙烯醚類、(甲基)丙烯酸酯類、芳香族乙烯基類、鹵化乙烯類、N-取代馬來醯亞胺類等，使用該等中之一種或兩種以上。

作為上述α-烯烴類，可列舉乙烯、丙烯、丁烯等，作為上述乙烯酯類，可列舉乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等，作為上述乙烯醚類，可列舉丁基乙烯基醚、十六烷基乙烯基醚等。

又，作為上述(甲基)丙烯酸酯類，可列舉(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸苯酯等，作為上述芳香族乙烯基類，可列舉苯乙烯、α-甲基苯乙烯等。

進而，作為上述鹵化乙烯類，可列舉偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等，作為上述N-取代馬來醯亞胺類，可列舉N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺等。

其中，較佳為乙烯、乙酸乙烯酯。

【0029】 作為上述使氯乙烯進行接枝共聚之聚合物，只要為使氯乙烯接枝聚合者則無特別限定。作為此種聚合物，例如可列舉：乙烯-乙酸乙烯酯共聚

物、乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯-一氧化碳共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物等。又，可列舉丙烯腈-丁二烯共聚物、聚胺基甲酸酯、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯等，該等可單獨使用，亦可併用兩種以上。

上述PVC之聚合方法並無特別限定，可使用先前公知之水懸濁聚合、塊狀聚合、溶液聚合、乳化聚合等。

【0030】 上述PVC之氯含量未達56.8質量%。

藉由將上述氯含量設為上述範圍內，而成形性提高，並且作為成形品之耐熱性變高。較佳為36.8～56.7質量%。

又，氯化氯乙烯系樹脂與氯乙烯系樹脂之平均氯含量較佳為65～68質量%。藉由設為此種範圍，可確保耐熱性及成形性。

再者，所謂氯化氯乙烯系樹脂與氯乙烯系樹脂之平均氯含量，係指用氯化氯乙烯系樹脂之氯含量、及氯乙烯系樹脂之氯含量分別乘以含有比率後合計所得者。

【0031】 上述PVC之聚合度為400～1000。藉由設為上述範圍內，可製成滿足流動性與製品強度兩者之製品。上述PVC之聚合度之較佳之下限為500，較佳之上限為800。

【0032】 上述氯化氯乙烯系樹脂與氯乙烯系樹脂之聚合度之差較佳為500以下。藉由將上述聚合度之差設為上述範圍內，可製成滿足流動性與製品強度兩者之製品。更佳為300以下。

【0033】 於本發明之射出成形用樹脂組成物中，關於上述氯乙烯系樹脂之含量，相對於氯化氯乙烯系樹脂100質量份，較佳之下限為1質量份，較佳之上限為30質量份。藉由以該範圍添加氯乙烯系樹脂，可進一步提高熱穩定性，並且可維持成形體之良好之外觀。

上述氯乙烯系樹脂之含量之更佳之下限為5質量份，更佳之上限之20質量份。

又，相對於本發明之射出成形用樹脂組成物整體之上述氯乙烯系樹脂之含量較佳為2～18質量%。

【0034】 於本發明中，上述熱穩定劑係含有烷基羧酸鈣及鋅化合物者。上述熱穩定劑不含重金屬，因此可獲得無重金屬之成形用組成物。

上述熱穩定劑含有烷基羧酸鈣及鋅化合物。

於使用此種熱穩定劑之情形時，因氯化氯乙烯系樹脂之熱分解所生成之氯化氫立即與鋅化合物反應而成為氯化鋅。又，因氯化氯乙烯系樹脂之脫氯化氫所生成之多烯之生長因與烷基羧酸鈣之鍵結而停止，從而抑制顯色。

另一方面，所生成之氯化鋅具有促進氯化氯乙烯系樹脂之熱分解之性質，但於本發明中，氯化鋅與烷基羧酸鈣反應而生成氯化鈣與烷基羧酸鋅。其結果為，上述熱穩定劑一面發揮鋅化合物之迅速之氯化氫捕捉作用，一面抑制氯化鋅之熱分解促進作用，因此具有明顯之協同效應。

【0035】 作為上述烷基羧酸鈣，例如可列舉：戊酸、己酸、庚酸、辛酸、環己基丙酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、12-羥基硬脂酸、花生酸、山萮酸、二十四碳酸、褐煤酸等之鈣鹽。

其中，較佳為使用碳數8～28之烷基羧酸鈣。

【0036】 作為上述鋅化合物，可列舉無機鋅化合物或有機鋅化合物。

作為上述無機鋅化合物，例如可列舉來自由鋅之碳酸鹽、氯化物、硫酸鹽、氧化物、氫氧化物、鹼性氧化物及混合氧化物所組成之系統中之化合物等。

【0037】 作為上述有機鋅化合物，例如可列舉：二及/或單烷基鋅等烷基鋅化合物、有機脂肪族羧酸鋅、未經取代或經取代有機芳香族羧酸鋅、有機亞

磷酸鋅、經取代或未經取代苯酚鋅、胺基酸及其衍生物鋅、有機硫醇鋅等。

【0038】 作為構成上述有機脂肪族羧酸鋅之有機脂肪族羧酸，例如可列舉：褐煤酸、米糠脂肪酸、山萮酸、芥酸、硬脂酸、油酸、亞麻油酸、稻米脂肪酸、蓖麻醇酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、月桂酸、低級脂肪酸、辛酸、異硬脂酸、二聚酸、環烷酸、乙酸等。又，可列舉：壬二酸及其單酯、癸二酸及其單酯、己二酸及其單酯、琥珀酸及其單酯、丙二酸及其單酯、順丁烯二酸及其單酯、丁烯酸及其單酯等。進而，可列舉：蘋果酸及其單酯、酒石酸及其單酯、檸檬酸及其單酯或雙酯、乳酸、乙醇酸、硫代二丙酸及其單酯等。

【0039】 作為構成上述未經取代或經取代有機芳香族羧酸鋅之未經取代或經取代芳香族羧酸，例如可列舉：苯甲酸、鄰、間及對甲苯甲酸、對第三丁基苯甲酸、對羥基苯甲酸、水楊酸、多元酸之鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸等及其等之單酯或雙酯等。

【0040】 作為構成上述有機亞磷酸鋅之有機亞磷酸，例如可列舉作為脂肪族醇與五氧化二磷之反應物之酸式亞磷酸酯等。具體而言，可列舉：酸式亞磷酸丁酯、酸式亞磷酸辛酯、酸式亞磷酸硬脂酯、酸式亞磷酸山萮酯等。

【0041】 作為構成上述經取代或未經取代苯酚鋅之經取代或未經取代苯酚，例如可列舉：苯酚、甲酚、二甲苯、辛基苯酚、壬基苯酚、二壬基苯酚、環己基苯酚、苯基苯酚。又，作為上述經取代或未經取代苯酚，可列舉：雙酚A、雙酚S、雙酚F、對羥基苯甲酸之酯、水楊酸之酯等。

【0042】 作為上述胺基酸及其衍生物，例如可列舉：焙燒麩胺酸、甘胺酸、丙胺酸等。

【0043】 作為構成上述有機硫醇鋅之有機硫醇，例如可列舉：月桂硫醇、硫代乙醇酸及其酯、巰基丙酸及其酯、硫代蘋果酸及其單酯或雙酯等。

【0044】 上述熱穩定劑係含有烷基羧酸鈣及鋅化合物者，但較佳為上述

烷基羧酸鈣及鋅化合物之混合物。

作為上述熱穩定劑之形態，例如可列舉：粉末、粒狀物等。藉由製成此種形態，可用作單組分之熱穩定劑。

於上述熱穩定劑為粉粒體之情形時，其粒度可視目的而任意地調節，一般平均粒徑較佳為50 μm～5 mm，尤佳為70 μm～2 mm。

作為製造上述粒狀物之熱穩定劑之方法，例如可使用：擠出成形造粒法、噴霧造粒法、旋轉圓盤造粒法、滾動造粒法、壓縮造粒法等其本身公知之造粒法。

【0045】 上述熱穩定劑較佳為230℃下之加熱減量率未達5質量%。

若上述230℃下之加熱減量率為5質量%以上，則存在如下情況，即，由於成形品內部含有氣泡故而強度不足，或於表面附近產生條紋狀之花紋而產生外觀不良。

上述230℃下之加熱減量率更佳為未達3質量%。

關於下限並無特別限定，較佳為0.1質量%。

再者，上述230℃下之加熱減量率可藉由熱重量測定（TG）裝置進行測定。

【0046】 上述熱穩定劑係含有烷基羧酸鈣及鋅化合物者，但，上述烷基羧酸鈣與鋅化合物之混合比（烷基羧酸鈣：鋅化合物）較佳為9:1～4:6。又，上述混合比更佳為8:2～5:5。

【0047】 於本發明之射出成形用樹脂組成物中，關於上述熱穩定劑之含量，相對於氯化氯乙烯系樹脂100質量份，較佳為0.4～20質量份，更佳為1～10質量份之範圍。藉由以該範圍含有熱穩定劑，可進一步提高熱穩定性，並且可維持成形體之良好之外觀。

【0048】 根據本發明，藉由使用上述熱穩定劑，可獲得無重金屬之射出

成形用樹脂組成物。於本說明書中，所謂重金屬，意指密度較大之金屬，一般指密度4～5 g/cm$^3$以上之金屬。所謂無重金屬，意指重金屬之含量為1000 ppm以下。再者，上述重金屬之含量較佳為100 ppm以下。

【0049】 作為上述重金屬，可列舉鈦以外之過渡金屬，例如可列舉：Mn、Ni、Fe、Cr、Co、Cu、Au等。又，亦包含第4週期以外之p區元素之金屬（例如Sn、Pb、Bi）、Cd、Hg等。

【0050】 本發明之射出成形用樹脂組成物進而較佳為含有抗氧化劑。

作為上述抗氧化劑，例如可使用：酚系抗氧化劑、磷酸系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、胺系抗氧化劑等。該等可單獨使用，亦可併用兩種以上。其中，較佳為酚系抗氧化劑，尤佳為受阻酚系抗氧化劑。

【0051】 作為上述受阻酚系抗氧化劑，例如可列舉：2,6-二第三丁基-對甲酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、(3,5-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸硬脂酯、(3,5-第三丁基-4-羥基苄基)膦酸二硬脂酯、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、雙[3,3-雙(4-羥基-3-第三丁基苯基)丁酸]二醇酯、4,4'-亞丁基雙(6-第三丁基-間甲酚)、2,2'-亞乙基雙(4,6-二第三丁基苯酚)、2,2'-亞乙基雙(4-第二丁基-6-第三丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷、雙[2-第三丁基-4-甲基-6-(2-羥基-3-第三丁基-5-甲基苄基)苯基]對苯二甲酸酯、1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羥基-4-第三丁基苄基)異氰尿酸酯、1,3,5-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)異氰尿酸酯、1,3,5-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,3,5-三[(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙醯氧基乙基]異氰尿酸酯、新戊四醇基-四[亞甲基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2-第三丁基-4-甲基-6-(2'-丙烯醯氧基-3'-第三丁基-5'-甲基苄基)苯酚、3,9-雙(1',1'-二甲基-2'-羥基乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷、雙β-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯等。該等中，較佳為：1,3,5-三(3,5-二第三丁基-4-羥基

苄基)異氰尿酸酯、新戊四醇基-四[亞甲基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]等。該等可單獨使用，亦可混合兩種以上而使用。

【0052】 上述抗氧化劑較佳為200℃下之加熱減量率未達5質量%。

若上述200℃下之加熱減量率為5質量%以上，則存在如下情況，即，於成形品內部含有氣泡而變得強度不足，或於表面附近產生條紋狀之花紋而產生外觀不良。

再者，上述200℃下之加熱減量率更佳為未達3質量%。

【0053】 於上述本發明之射出成形用樹脂組成物中，關於上述抗氧化劑之含量，相對於氯化氯乙烯系樹脂100質量份，較佳為0.1～3質量份，更佳為0.2～2.5質量份之範圍。藉由以該範圍含有抗氧化劑，可獲得因黃變引起之著色較少之成形品。

【0054】 本發明之射出成形用樹脂組成物進而較佳為含有穩定化助劑。藉由含有上述穩定化助劑，可進一步提高熱穩定性。

作為上述穩定化助劑，可使用不含重金屬者。作為例，可列舉：有機酸鹽、環氧化大豆油、環氧化亞麻籽油、環氧化四氫鄰苯二甲酸酯、環氧化聚丁二烯等環氧化合物、有機磷化合物、亞磷酸酯、磷酸酯、氫氧化鈣、氫氧化鈉等金屬氫氧化物等。又，作為上述穩定化助劑，可列舉：己二酸鈉、雙酚A型環氧化合物、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物、氧雜環丁基化合物、乙烯醚化合物及沸石化合物。該等可單獨使用，亦可併用兩種以上。再者，上述穩定化助劑係與烷基羧酸鈣及鋅化合物不同者。

又，上述穩定化助劑較佳為200℃下之加熱減量率未達5質量%。

【0055】 本發明之射出成形用樹脂組成物亦可視需要混合潤滑劑、加工助劑、衝擊改質劑、耐熱提高劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、填充劑、熱塑性彈性體、顏料等添加劑。

【0056】 作為上述潤滑劑，可列舉內部潤滑劑、外部潤滑劑。內部潤滑劑係用於降低成形加工時之熔融樹脂之流動黏度以防止摩擦發熱。作為上述內部潤滑劑，並無特別限定，例如可列舉：硬脂酸丁酯、月桂醇、硬脂醇、單硬脂酸甘油酯、硬脂酸、雙醯胺等。該等可單獨使用，亦可併用兩種以上。

上述潤滑劑較佳為200℃下之加熱減量率未達5質量%。

【0057】 上述外部潤滑劑係用於提高成形加工時之熔融樹脂與金屬面之滑動效果。作為上述外部潤滑劑，並無特別限定，例如可列舉：石蠟、聚乙烯系潤滑劑等聚烯烴蠟、脂肪酸酯系潤滑劑等酯蠟、褐煤酸蠟等。該等可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0058】 作為上述加工助劑，並無特別限定，例如可列舉質量平均分子量10萬～200萬之丙烯酸烷基酯-甲基丙烯酸烷基酯共聚物等丙烯酸系加工助劑等。作為上述丙烯酸系加工助劑，並無特別限定，例如可列舉：丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、丙烯酸2-乙基己酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物等。該等可單獨使用，亦可併用兩種以上。

上述加工助劑較佳為200℃下之加熱減量率未達5質量%。

【0059】 作為上述衝擊改質劑，並無特別限定，例如可列舉：甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物（MBS）、氯化聚乙烯、丙烯酸系橡膠等。

作為上述耐熱提高劑，並無特別限定，例如可列舉：α-甲基苯乙烯系、N-苯基馬來醯亞胺系樹脂等。

作為上述光穩定劑，並無特別限定，例如可列舉受阻胺系等光穩定劑等。

【0060】 作為上述紫外線吸收劑，並無特別限定，例如可列舉：水楊酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、氰基丙烯酸酯系等紫外線吸收劑等。

作為上述顏料，並無特別限定，例如可列舉：偶氮系、酞菁系、蒽系、染料色澱系等有機顏料；二氧化鈦等氧化物系、硫化物、硒化物系、亞鐵氰化物

系等無機顏料等。

【0061】 於本發明之射出成形用樹脂組成物中，亦可為了提高成形時之加工性而添加塑化劑，但存在使成形體之熱穩定性降低之情況，因此大量使用欠佳。作為上述塑化劑，並無特別限定，例如可列舉：鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、己二酸二(2-乙基己基)酯等。

【0062】 於本發明之射出成形用樹脂組成物中，亦可為了提高施工性而添加熱塑性彈性體。作為上述熱塑性彈性體，並無特別限定，例如可列舉：丙烯腈-丁二烯共聚物（NBR）、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物（EVACO）等共聚物。又，可列舉：氯乙烯系熱塑性彈性體、苯乙烯系熱塑性彈性體、烯烴系熱塑性彈性體、胺基甲酸酯系熱塑性彈性體、聚酯系熱塑性彈性體、聚醯胺系熱塑性彈性體等。作為上述氯乙烯系熱塑性彈性體，可列舉：氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物等。該等熱塑性彈性體可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0063】 本發明之射出成形用樹脂組成物較佳為不含β-二酮。β-二酮係為了提高熱穩定性而調配於習知之熱穩定劑中之成分。然而，於使用含有β-二酮之熱穩定劑之情形時，在藉由擠出成形或射出成形將樹脂組成物成形來製造成形體時，容易損壞成形體之外觀。例如，於成形體之表面產生與樹脂之流動方向平行之粗度0.1～1 mm左右之黃色～紅褐色之條紋。如此外觀受損之成形體成為次品。尤其於使用長期使用過之模具之情形時，容易產生此種次品。然而，根據本發明，可不使用含有β-二酮之熱穩定劑而提供具有優異之熱穩定性之射出成形用樹脂組成物。

【0064】 本發明之射出成形用樹脂組成物較佳為230℃下之加熱減量率未達2.0質量%。

若上述230℃下之加熱減量率為2.0質量%以上，則由於成形品內部含有氣

泡故而強度不足，或於表面附近產生條紋狀之花紋而產生外觀不良。

上述230℃下之加熱減量率更佳為未達1.0質量%。

關於下限，並無特別限定，但較佳為0.1質量%。

再者，上述230℃下之加熱減量率可藉由熱重量測定（TG）裝置進行測定。

【0065】 作為製造本發明之射出成形用樹脂組成物之方法，例如可使用如下方法，該方法具有：製備氯化氯乙烯系樹脂之步驟；及向上述氯化氯乙烯系樹脂中添加氯乙烯系樹脂、熱穩定劑並進行混合之步驟。作為上述製備氯化氯乙烯系樹脂之步驟，可使用如下方法，即，於反應容器中，使氯乙烯系樹脂懸濁於水性介質中而製備懸濁液，向上述反應容器內導入氯，並藉由先前公知之任意方法使上述氯乙烯系樹脂氯化。

再者，於上述進行氯化之步驟中，亦可藉由使氯化氯乙烯系樹脂之一部分氯化，而製成使氯化氯乙烯系樹脂與氯乙烯系樹脂並存之狀態。

【0066】 於上述製備氯化氯乙烯系樹脂之步驟中，作為所使用之反應容器，例如可使用：施加了玻璃襯裡之不鏽鋼製反應容器、鈦製反應容器等一般使用之容器。

【0067】 關於上述使氯乙烯系樹脂懸濁於水性介質中而製備懸濁液之方法，並無特別限定，可使用對聚合後之PVC進行脫單體處理所得之塊狀PVC，亦可將乾燥之PVC再次利用水性介質進行懸濁化，或亦可使用自聚合體系中將對氯化反應不利之物質去除所得之懸濁液。其中，較佳為使用對聚合後之PVC進行脫單體處理所得之塊狀樹脂。

【0068】 作為上述水性介質，例如可使用經離子交換處理之純水。水性介質之量並無特別限定，但一般較佳為相對於PVC之100質量份為150～400質量份。

【0069】 導入至上述反應容器內之氯可為液態氯及氣態氯之任一者。為了於短時間內加入大量之氯，有效率的是使用液態氯。亦可為了調整壓力或補充氯，而於反應中途追加氯。此時，除液態氯以外，亦可適當地吹入氣態氯。較佳為使用將儲氣瓶中之氯之5～10質量%吹掉後之氯。

【0070】 上述反應容器內之表壓力並無特別限定，但是，由於氯壓力越高，氯越容易浸透至PVC粒子之內部，故而較佳為0.3～2 MPa之範圍。

【0071】 上述於懸濁之狀態下使PVC氯化之方法並無特別限定，例如可列舉：藉由熱能激發PVC之鍵或氯而促進氯化之方法（以下，稱為熱氯化）、照射紫外光線等光能而光反應性地促進氯化之方法（以下，稱為光氯化）等。藉由熱能進行氯化時之加熱方法並無特別限定，例如有效的是自反應器壁以外部套管方式進行加熱。又，於使用紫外光線等光能之情形時，需要能夠於高溫、高壓下之條件下進行紫外線照射等光能照射之裝置。光氯化之情形之氯化反應溫度較佳為40～80℃。

【0072】 於上述氯化方法中，較佳為不進行紫外線照射之熱氯化方法，較佳為僅藉由熱、或藉由熱及過氧化氫激發氯乙烯系樹脂之鍵或氯來促進氯化反應之方法。

於上述藉由光能進行氯化反應之情形時，使PVC氯化所需之光能之大小較大程度地受PVC與光源之距離之影響。因此，於PVC粒子之表面與內部，接收之能量不同，而不均勻地產生氯化。其結果為，獲得均一性較低之CPVC。另一方面，若為不進行紫外線照射而藉由熱進行氯化之方法，則可實現更均勻之氯化反應，而可獲得均一性較高之CPVC。

【0073】 於上述僅藉由加熱進行氯化之情形時，較佳為70～140℃之範圍。若溫度過低，則氯化速度降低。若溫度過高，則脫HCl反應與氯化反應同時發生，而所獲得之CPVC著色。加熱溫度更佳為100～135℃之範圍。加熱方

法並無特別限定，例如可以外部套管方式自反應容器壁進行加熱。

【0074】 於上述氯化中，較佳為於懸濁液中進而添加過氧化氫。藉由添加過氧化氫，可提高氯化之速度。過氧化氫較佳為反應時間每小時相對於PVC添加5～500 ppm之量。若添加量過少，則無法獲得提高氯化之速度之效果。若添加量過多，則CPVC之熱穩定性降低。

於添加上述過氧化氫之情形時，氯化速度提高，因此可使加熱溫度相比變低。例如，亦可為65～110℃之範圍。

【0075】 於上述氯化時，較佳為將自最終氯含量達到5質量%近前之時間點以後之氯化於氯消耗速度為0.010～0.015 kg/PVC-Kg·5 min之範圍內進行，進而將自最終氯含量達到3質量%近前之時間點以後之氯化於氯消耗速度為0.005～0.010 kg/PVC-Kg·5 min之範圍內進行。此處，所謂氯消耗速度，係指原料PVC每1 kg之5分鐘之氯消耗量。

藉由利用上述方法進行氯化，可獲得氯化狀態之不均一性較少而熱穩定性優異之CPVC。

【0076】 於製造本發明之射出成形用樹脂組成物之方法中，其次進行如下步驟，即向上述氯化氯乙烯系樹脂中添加氯乙烯系樹脂、熱穩定劑、及視需要之抗氧化劑並進行混合。

作為上述混合熱穩定劑及抗氧化劑之方法，並無特別限定，例如可列舉：藉由熱摻合進行之方法、藉由冷摻和進行之方法等。

【0077】 根據如上所述之本案發明之構成，可提供一種具有優異之熱穩定性，且不含鉛、鎘、錫等重金屬之射出成形用樹脂組成物。

進而，根據本發明之另一態樣，提供一種由本發明之射出成形用樹脂組成物成形而成之成形體。此種成形體亦為本發明之一。作為上述射出成形之方法，可採用先前公知之任意成形方法，例如可列舉：一般之射出成形法、射出

發泡成形法、超臨界射出發泡成形法、超高速射出成形法、射出壓縮成形法、氣體輔助射出成形法、夾層成形法、夾層發泡成形法、嵌入·嵌出成形法等方法。

【0078】 本發明之成形體與本發明之射出成形用樹脂組成物同樣地無重金屬，因此具有不會對環境造成不良影響之優異之優點，具有優異之熱穩定性，且外觀之狀態良好，因此可較佳地用於建築構件、配管機件、住宅材料等用途。

[發明之效果]

【0079】 根據本發明，可提供一種不使用鉛、錫等重金屬而具有優異之熱穩定性、熱流動性且能夠製造耐水壓較高之成形體之射出成形用樹脂組成物、及使用射出成形用樹脂組成物之成形體。

又，藉由使用本發明，可大幅度改善射出成形時之熔融性而獲得優異之製程特性。進而，藉由使用本發明，可有效地防止所獲得之成形品之泛黃或銀條等缺陷。此外，藉由減少焊接線之產生，可防止外觀不良、由應力集中所引起之強度降低。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0080】 以下列舉實施例進一步詳細地說明本發明，但本發明並不僅限於該等實施例。

【0081】 [實施例1]

（氯化氯乙烯樹脂之製作）

向內容積300 L之玻璃襯裡製反應容器內投入離子交換水200 kg與平均聚合度700之氯乙烯樹脂56 kg。攪拌混合物，進而向反應容器內添加水，使混合物分散於水中。其次，進行減壓而去除反應容器內之氧，並且升溫至90℃。

其次，向反應容器內以氯分壓成為0.4 MPa之方式供給氯，一面以每小時1質量份（320 ppm/小時）之比率添加0.2質量%過氧化氫，一面進行氯化反應。繼續反應直至經氯化之氯乙烯樹脂之氯含量成為67.3質量%為止。於經氯化之氯乙烯樹脂之氯含量達到62.3質量%（5質量%近前）時，將0.2質量%過氧化氫之添加量減少至每小時0.1質量份（200 ppm/小時），以平均氯消耗速度成為0.012 kg/PVC-kg·5 min之方式進行調整後進行氯化。進而，於氯含量達到65.3質量%（3質量%近前）時，將0.2質量%過氧化氫之添加量減少至每小時150 ppm/小時，以平均氯消耗速度成為0.008 kg/PVC-kg·5 min之方式進行調整後進行氯化。藉此獲得氯含量為67.3質量%之氯化氯乙烯樹脂。再者，氯含量係依據JIS K 7229而測定。

【0082】　（射出成形用樹脂組成物之製作）

相對於所獲得之氯化氯乙烯樹脂（聚合度：700）100質量份添加氯乙烯樹脂（氯含量：56.7質量%，聚合度：700）7質量份、熱穩定劑4質量份、抗氧化劑0.5質量份並進行混合。再者，作為熱穩定劑，使用硬脂酸鈣2.0質量份、及硬脂酸鋅2.0質量份。又，作為抗氧化劑，使用新戊四醇基-四[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]（受阻酚系抗氧化劑，Irganox 1010，BASF公司製造，200℃之加熱減量率為1.0質量%）。進而，添加衝擊改質劑5.0質量份、聚乙烯系潤滑劑（三井化學公司製造，Hiwax220MP）2.0質量份、脂肪酸酯系潤滑劑（Emery Oleochemicals Japan公司製造，LOXIOL G-32）0.3質量份、二氧化鈦（石原產業公司製造，TIPAQUE CR-90）5.0質量份。再者，作為衝擊改質劑，使用MBS（甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯）樹脂（Kaneka公司製造，Kane Ace M-

511）。其後，利用高速混合機均勻地混合，而獲得射出成形用樹脂組成物。

【0083】 （射出成形體之製作）

將所獲得之射出成形用樹脂組成物供給至直徑30 mm之雙軸異向錐形擠出機（長田製作所公司製造之「OSC-30」），以樹脂溫度190℃製作顆粒。

將所獲得之顆粒供給至射出成形機（日新製鋼公司製造之「J100E-C5」），以自噴嘴衝出時之樹脂溫度230℃製作標稱直徑25 mm之窩狀射出成形體。

【0084】 [實施例2]

將氯乙烯樹脂之添加量變更為3質量份，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作射出成形用樹脂組成物及射出成形體。

【0085】 [實施例3]

將氯乙烯樹脂之添加量變更為25質量份，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作射出成形用樹脂組成物及射出成形體。

【0086】 [實施例4]

將氯乙烯樹脂變更為氯乙烯樹脂（氯含量：56.7質量%，聚合度：1000），除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作氯化氯乙烯樹脂、射出成形用樹脂組成物及擠出成形體。

【0087】 [實施例5]

將氯乙烯樹脂之添加量變更為18質量份，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作射出成形用樹脂組成物及射出成形體。

【0088】 [實施例6]

將氯化氯乙烯樹脂變更為氯化氯乙烯樹脂（氯含量：67.3質量%，聚合度：600），除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作射出成形用樹脂組成物及擠出成形體。

【0089】 [實施例7]

將氯化氯乙烯樹脂變更為氯化氯乙烯樹脂（氯含量：67.3質量%，聚合度：500），除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作射出成形用樹脂組成物及擠出成形體。

【0090】 [實施例8]

將氯乙烯樹脂變更為氯乙烯樹脂（氯含量：56.7質量%，聚合度：500），除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作氯化氯乙烯樹脂、射出成形用樹脂組成物及擠出成形體。

【0091】 [比較例1]

不添加氯乙烯樹脂，將熱穩定劑變更為褐煤酸鈣2.0質量份、及月桂酸鋅2.0質量份，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作射出成形用樹脂組成物及擠出成形體。

【0092】 [比較例2]

將氯乙烯樹脂之添加量變更為35質量份，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作射出成形用樹脂組成物及射出成形體。

【0093】 [比較例3]

將氯乙烯樹脂之種類、添加量變更為氯乙烯樹脂（氯含量：56.7質量%，聚合度：1300）7質量份，將其他要添加之成分變更為表1中所記載者，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作射出成形用樹脂組成物及擠出成形體。

【0094】 [比較例4]

將氯乙烯樹脂之添加量變更為0.5質量份，將其他要添加之成分變更為表1中所記載者，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作射出成形用樹脂組成物及擠出成形體。

【0095】 <評價>

對實施例及比較例中所獲得之射出成形用樹脂組成物及成形體進行以下評價。將結果示於表1。

【0096】 [射出成形用樹脂組成物之評價]

<靜態熱穩定性>

將所獲得之氯化氯乙烯樹脂組成物供給至2根8英吋輥，以205℃混練3分鐘，而製作厚度1.0 mm之片材。將所獲得之片材於200℃之傳動烘箱中加熱，測定至發泡或黑化為止之時間（分鐘）。

【0097】 <凝膠化容易性·分解溫度達到時間>

將所獲得之氯化氯乙烯樹脂組成物供給至Plastomill（東洋精機公司製造之「Laboplastomill」），於轉數50 rpm、195℃、填充量63 g之條件下進行混練，測定凝膠化時間（秒）。將自混練開始至混練轉矩成為峰值為止之時間設為凝膠化時間。又，於凝膠化後，進而繼續混練及加熱，測定氯化氯乙烯樹脂之分解時間（分鐘）。將自混練開始至凝膠化後已穩定之樹脂溫度再次開始上升為止之時間設為分解溫度達到時間。

【0098】 <機械物性（拉伸強度、熱變形溫度）>

將所獲得之氯化氯乙烯樹脂組成物供給至2根8英吋輥，以205℃混練3分鐘，而製作厚度1.0 mm之片材。將所獲得之片材重疊，並於205℃之加壓下預熱3分鐘後加壓4分鐘，而獲得厚度3 mm之加壓板。藉由機械加工自所獲得之加壓板切出試片。使用該試片，依據ASTM D638而測定拉伸強度及拉伸彈性模數。又，依據ASTM D648以負載負重186 $N/cm^2$測定熱變形溫度。再者，熱變形溫度係將所獲得之加壓板於90℃之傳動烘箱中進行24小時退火處理後所測得。

【0099】 <流動評價>

使用島津流動試驗儀（CFT-500D/100D，島津製作所公司製造）進行流動

評價。具體而言，將<機械物性（拉伸強度、熱變形溫度）>中所製作之輥片材切成約5 mm見方，供給至加熱至210℃之滾筒，利用模具直徑1 mm且模具長度10 mm之毛細管於負重205 kgf下擠出。其後，於熔融樹脂自3 mm毛細管出來之時間點開始測定，測定每1 mm耗費多少秒。

將測定值為0.2 mm/sec以上之情形評為「合格」，將未達0.2 mm/sec之情形評為「不合格」。

【0100】 [成形體之評價]

<外觀觀察>

對於所獲得之窩狀射出成形體，亦進行有無氣泡（發泡）、有無銀條、及有無泛黃（變色）之評價。

又，關於所獲得之窩狀射出成形體，藉由單觸發3D形狀測定機（KEYENCE公司製造，VR-3000）測定焊接部分之深度。

【0101】 <耐水壓試驗>

藉由依據ASTM D1599之「耐水壓試驗」之方法而判定「合格」、「不合格」。

【0102】

[表1]

| | | | 實施例 | | | | | | | | 比較例 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 組成（質量份） | 氯化氯乙烯樹脂（聚合度500） | | - | - | - | - | - | - | 100 | - | - | - | - | - |
| | 氯化氯乙烯樹脂（聚合度600） | | - | - | - | - | - | 100 | - | - | - | - | - | - |
| | 氯化氯乙烯樹脂（聚合度700） | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | - | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 氯乙烯樹脂（聚合度500） | | - | - | - | - | - | - | - | 7 | - | - | - | - |
| | 氯乙烯樹脂（聚合度700） | | 7 | 3 | 25 | - | 18 | 7 | 7 | - | - | 35 | - | 0.5 |
| | 氯乙烯樹脂（聚合度1000） | | - | - | - | 7 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 氯乙烯樹脂（聚合度1300） | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 7 | - |
| | 硬脂酸鈣 | | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | - | 2.0 | 3.0 | 2.0 |
| | 褐煤酸鈣 | | - | - | - | - | - | - | - | - | 2.0 | - | - | - |
| | 硬脂酸鋅 | | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | - | 2.0 | 3.0 | 2.0 |
| | 月桂酸鋅 | | - | - | - | - | - | - | - | - | 2.0 | - | - | - |
| | 受阻酚系抗氧化劑 | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯樹脂 | | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | 聚乙烯系潤滑劑 | | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | 脂肪酸酯系潤滑劑 | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | 二氧化鈦 | | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 平均氯含量（質量%） | | | 66.6 | 67.0 | 65.2 | 66.6 | 65.7 | 66.6 | 66.6 | 66.6 | 67.3 | 64.6 | 66.6 | 67.2 |
| 聚合度之差 | | | 0 | 0 | 0 | 300 | 0 | 100 | 200 | 300 | - | 0 | 600 | 0 |
| 評價（氯化氯乙烯樹脂組成物） | 熱穩定性 | 靜態熱穩定性（分鐘） | 100 | 100 | 90 | 100 | 90 | 100 | 100 | 90 | 100 | 90 | 90 | 90 |
| | 製程特性 | 凝膠化容易性[時間（秒）] | 89 | 90 | 80 | 90 | 85 | 85 | 80 | 75 | 95 | 80 | 92 | 92 |
| | | 分解溫度達到時間[（分鐘）] | 17 | 17 | 19 | 16 | 18 | 17 | 17 | 16 | 15 | 20 | 15 | 15 |
| | 機械性能 | 拉伸強度（MPa） | 53.0 | 53.0 | 54.0 | 53.0 | 54.0 | 53.0 | 53.0 | 52.0 | 53.0 | 56.0 | 53.0 | 53.5 |
| | | 熱變形溫度（℃） | 108 | 108 | 101 | 108 | 105 | 108 | 108 | 108 | 108 | 90 | 108 | 108 |
| | 流動性 | 流動評價 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 不合格 | 合格 | 不合格 | 不合格 |
| 評價（成形品） | 成形品質 | 發泡 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 產生 |
| | | 銀條 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 產生 | 無 | 產生 | 產生 |
| | | 泛黃 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 產生 | 無 | 產生 | 產生 |
| | | 焊接深度[μm] | 10 | 15 | 4 | 18 | 8 | 4 | 5 | 4 | 22 | 2 | 30 | 20 |
| | 耐水壓評價 | 耐水壓試驗 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 不合格 | 不合格 |

[產業上之可利用性]

【0103】 根據本發明，可提供一種不使用鉛、錫等重金屬而具有優異之熱穩定性、熱流動性且能夠製造耐水壓較高之成形體之射出成形用樹脂組成物、及使用射出成形用樹脂組成物之成形體。

【符號說明】

無

201920436

# 【發明摘要】

【中文發明名稱】　射出成形用樹脂組成物

【英文發明名稱】　無

【中文】

本發明提供一種不使用鉛、錫等重金屬而具有優異之熱穩定性、熱流動性且能夠製造耐水壓較高之成形體之射出成形用樹脂組成物、及使用射出成形用樹脂組成物之成形體。

本發明係一種射出成形用樹脂組成物，其係含有氯化氯乙烯系樹脂、氯乙烯系樹脂、及熱穩定劑者，上述熱穩定劑含有烷基羧酸鈣及鋅化合物，上述氯乙烯系樹脂之聚合度為400～1000，且該射出成形用樹脂組成物相對於上述氯化氯乙烯系樹脂100質量份含有1～30質量份之氯乙烯系樹脂。

【英文】

無

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

# 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種射出成形用樹脂組成物，其含有氯化氯乙烯系樹脂、氯乙烯系樹脂、及熱穩定劑者，其特徵在於：

上述熱穩定劑含有烷基羧酸鈣及鋅化合物，

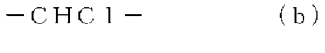
上述氯乙烯系樹脂之聚合度為400～1000，

相對於上述氯化氯乙烯系樹脂100質量份含有1～30質量份之氯乙烯系樹脂。

【第2項】如請求項1所述之射出成形用樹脂組成物，其中，氯化氯乙烯系樹脂具有下述式（a）～（c）所示之結構單位（a）～（c），相對於下述結構單位（a）、（b）及（c）之合計莫耳數，結構單位（a）之比率為17.5莫耳%以下，結構單位（b）之比率為46.0莫耳%以上，結構單位（c）之比率為37.0莫耳%以下，



（a）



（b）



（c）

【第3項】如請求項1或2所述之射出成形用樹脂組成物，其中，氯化氯乙烯系樹脂之聚合度為500～800。

【第4項】如請求項1、2或3所述之射出成形用樹脂組成物，其中，氯化氯乙烯系樹脂中之氯含量為63～72質量%。

【第5項】如請求項1、2、3或4所述之射出成形用樹脂組成物，其中，氯化氯乙烯系樹脂與氯乙烯系樹脂的聚合度之差為500以下。

【第6項】如請求項1、2、3、4或5所述之射出成形用樹脂組成物，其中，氯化氯乙烯系樹脂與氯乙烯系樹脂之平均氯含量為65～68質量%。

【第7項】如請求項1、2、3、4、5或6所述之射出成形用樹脂組成物，其相對於氯化氯乙烯系樹脂100質量份含有0.4～20質量份之熱穩定劑。

【第8項】如請求項1、2、3、4、5、6或7所述之射出成形用樹脂組成物，其進而含有抗氧化劑。

【第9項】如請求項1、2、3、4、5、6、7或8所述之射出成形用樹脂組成物，其不含β-二酮。

【第10項】一種成形體，係由請求項1、2、3、4、5、6、7、8或9所述之射出成形用樹脂組成物進行成形而成。