(19) **日本国特許庁(JP)**

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2014-525948 (P2014-525948A)

(43) 公表日 平成26年10月2日(2014.10.2)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考) CO8 L 101/04 (2006.01) CO8 L 101/04 4 J OO 2

COSL 65/00 (2006.01) COSL 65/00 COSL 91/00 (2006.01) COSL 91/00

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2014-517511 (P2014-517511) (71) 出願人 512096540 (86) (22) 出願日 平成24年6月30日 (2012.6.30) エレバンス・リニューアブル・サイエンシ (85) 翻訳文提出日 平成26年2月21日 (2014.2.21) ズ、インコーポレーテッド アメリカ合衆国イリノイ州60517, ウ (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/002760 (87) 国際公開番号 W02013/004367 ッドリッジ、デイヴィー・ロード 250 (87) 国際公開日 平成25年1月10日 (2013.1.10) 1 (31) 優先権主張番号 11005543.1 (74)代理人 100140109 (32) 優先日 平成23年7月7日(2011.7.7) 弁理士 小野 新次郎 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP) (74) 代理人 100075270

> 弁理士 小林 泰 (74)代理人 100101373

弁理士 竹内 茂雄

(74) 代理人 100118902 弁理士 山本 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プラスチック加工のためのワックス様製品の使用

(57)【要約】

本発明は、ハロゲン含有熱可塑性プラスチック用の滑剤としてのワックス様エステルの 使用に関し、該ワックス様エステルが

- A) ポリオールと脂肪酸とのエステルのメタセシスオリゴマー化、そして
- B)続いて、得られた反応混合物の水素化により調製され、

ポリオールエステル中に存在する脂肪酸単位の少なくともいくつかは、一価または多価不 飽和である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハロゲン含有熱可塑性プラスチック用の滑剤としてのワックス様エステルの使用であって、該ワックス様エステルが

- A)ポリオールと脂肪酸とのエステルのメタセシスオリゴマー化、そして
- B)続いて、得られた反応混合物の水素化により調製され、

ポリオールエステル中に存在する脂肪酸単位の少なくともいくつかは、一価または多価不 飽和である、前記ワックス様エステルの使用。

【請求項2】

工程A)または工程B)の後、揮発性炭化水素を除去する、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

メタセシスオリゴマー化の原材料として、天然、植物性または動物性脂肪または脂肪油 を使用する、請求項1または2に記載の使用。

【請求項4】

使用する植物性脂肪が大豆油、パーム油、サフラワーオイル、ジャトロファオイル、ヒマシ油、トウモロコシ油、麻実油、菜種油、ひまわり油、綿実油、パーム核油、ピーナッツ油、ココナツ油、オリーブ油、セイヨウ菜種油もしくはココナツ脂またはその混合物である、請求項1~3のいずれかに記載の使用。

【請求項5】

ハロゲン含有熱可塑性プラスチックが、ポリ塩化ビニルPVC、塩素化ポリ塩化ビニルCPVC、塩素化ポリエチレンCPE、エチレンおよびプロピレンの塩素化コポリマー、ポリ塩化ビニリデンPVdC、または30重量%までのコモノマーと塩化ビニルとからなるコポリマー、該コモノマーは、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、ビニルエーテル、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、マレイン酸モノエステルもしくはジエステルまたはオレフィンからなる群から選択される、請求項1に記載の使用。

【請求項6】

ワックス様エステルを、ハロゲン含有熱可塑性プラスチックを基準に 0 . 5 重量 % ~ 5 重量 % の量で使用する、請求項 1 または 2 に記載の使用。

【請求項7】

ワックス様エステルを、他の滑剤と組み合わせて使用する、請求項 1 または 2 に記載の 使用。

【請求項8】

ハロゲン化熱可塑性プラスチック中のワックス様エステルは、充填剤、可塑剤、熱安定剤、抗酸化剤、光安定剤、静電防止剤、難燃剤、強化用材料、顔料、染料、加工助剤、衝撃改質剤、発泡剤、または光学的光沢剤を、慣用量でさらに含む、請求項1~6のいずれかに記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、塩素化熱可塑性プラスチックのための滑剤として化学的に改質した脂肪酸ポリオールエステルに基づくワックスの使用に関する。

【背景技術】

[0002]

熱可塑性ポリマーの加工において滑剤を使用することは普通であり、滑剤は一方においては、ポリマー溶融体の流動性を増し、他方において、加工用機械の金属部品への溶融体の粘着傾向を減少させることを目的とする。特定の有用性は、例えば、ポリ塩化ビニル(PVC)のような塩素化熱可塑性プラスチックの加工に関して滑剤によりもたらされ、例えば、温度負荷および高剪断力に対する感受性の理由で、または顕著な粘着性傾向の理由で、この種のプラスチックは滑剤なしで加工することができない。

[0003]

10

20

30

40

10

20

30

40

50

適切な滑剤から区別されるべきことは、「加工助剤」として知られるものであり、当該加工助剤はPVCの加工特性を最適化するのに同様に使用されるが、しかし、該加工助剤は可塑性化プロセスを促進させるとき、および熱弾性状態に機械特性を改良するときに主に向けられている。このような加工助剤は、高い分子質量、極性ポリマーから、典型的には、ポリメチルメタクリレートから一般的に構成される(たとえば、R.Gaechter、H.Mueller(編)、Plastics Additives、4th版、1992年、p.481ffを参照)。

[0004]

滑剤中、ポリマー溶融体と高度に適合性であるものであり、したがって、その主要効果は流動性改善(内部滑剤)の効果であるものと、より大きいもしくはより小さい不適合性を有するものであり、したがって、相境界で蓄積し、そこで、滑剤が離型効果(外部滑剤)を進めるものとの区別がなされる。

[00005]

PVC溶融体の流動性を改善するために、内部滑剤効果を示す多くの入手可能な製品があり、例は、脂肪アルコール、脂肪酸、脂肪酸の全部もしくは部分エステル、および脂肪酸アミドである。

[0006]

外部作用を示す滑剤とまたは外部作用および内部作用の組み合わせを示す滑剤の選択がより問題をはらんでおり、一定の場合に相反する要求事項にさらされる。効果的であるために、これらの滑剤は、PVC溶融体および加工機械の金属部間で離型・効率的フィルムが進むことができるように、PVC溶融体との一定の不適合性を示さなければならない。しかし、非適合性添加剤は、しばしば、最終製品非常に曇らせるという欠点がある。したがって、高度に透明な最終製品が望まれる多くの用途で、使用される離型剤の量における制限は、しばしば、その効果が不充分であるようである。これは、一方で、低い熱負荷耐力および温状態における粘着傾向により、多量の滑剤使用が、ロールからそれらを分離するために要求され、そしてさらに他方で、この種のフィルムに付される透明性要求が、たとえば、包装セクターにおいて、特に高いという理由で、薄いPVCカレンダーフィルムの製造との関連で、特に有害である。

[0007]

使用されるべき滑剤添加剤の能力の別の前提条件は、加工条件下で十分に低い揮発性および高い熱安定性であることにある。カレンダーリング、押出または射出成形の通常の温度において、過剰蒸気圧の場合、たとえば、低分子サイズの結果として、あるいは、不適切な化学熱安定性の結果としての揮発性分解生成物の形成の結果としてのいずれかで、揮発性となることが、滑剤添加剤にとり可能であってはならない。揮発性は、たとえば、熱重量分析(TGA)によるような簡単な方法で検出できる。滑剤添加剤の品質の別の重要な基準は、応用において、ポリマー物質の変色をもたらすべきでないことである。経験により、本来の添加剤自身の色が、最終物品の色に少なからぬ影響を与えることが示唆される。

[0008]

可塑剤不含 P V C フィルムの製造用の公知滑剤は、モンタンワックスとして知られているワックスである。これらのワックスはバランスのとれた活性プロフィールを示すが、価格が高く、製造するのに不都合である。ここで、出発製品は化石由来の粗ワックスであり、溶媒抽出によりワックス様褐色石炭から得られ、その組成はその天然源のため、一定でない。さらにクロモ硫酸で経費をかけて処理することにより、追加の抽出精製後、別のプロセスが起こり、基本的化学変化の結果として、長鎖カルボン酸が優先的に構成される生成物混合物をもたらす。そして、これらの酸は、続く合成工程で反応し、ワックスエステルおよびワックス石けんを形成し、滑剤用途用の「合成ワックス」として使用される。

[00009]

知られているように、化学製品の合成において、継続可能源から原材料を使用し、それ 故、長期間にわたって、継続可能でない化石出発物質への依存から脱却する要望が増加し ている。これは、将来の供給確保の理由のみならず、環境および風土適合性の点からも望ましい。

[0010]

この要求を少なくとも一部満たす脂肪酸系PVC滑剤は公知である。それ故、長い間、脂肪酸およびそのエステル、アミド、ならびにそれから誘導される石けんがあった(R.Gaechter,H.Mueller(編),Plastics Additives,4th版1992年,p.423ff)。いわゆる2~22個の炭素原子を有する脂肪族もしくは芳香族ジカルボン酸の複合エステルもしくは混合エステル、2~6個のヒドロキシル基を有する脂肪族ポリオール、および12~30個の炭素原子を有する脂肪族モノカルボン酸(GB1292548号)、さらに2~6個のカルボキシル基を有する脂肪族・シオール、2~6個のカルボキシル基を有する脂肪族もしくは芳香族ポリカルボン酸のエステル、および12~30個の炭素原子を有する脂肪族モノ官能性アルコール(GB1450273号)も公知である。

[0011]

しかし、この滑剤は、あらゆる面で、所望の性能要求を満たすわけではなく、とりわけ、内部および外部滑剤作用、低揮発性等の所望のバランスをとれた組み合わせに関して所望の性能要求を満たすわけではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0012]

【特許文献1】GB1292548号

【特許文献 2 】 G B 1 4 5 0 2 7 3 号

【非特許文献】

[0013]

【非特許文献1】R. Gaechter, H. Mueller(編), Plastics Additives, 4 th版1992年, p. 423ff

【発明の概要】

[0014]

脂肪酸、特に天然脂肪のポリオールエステル由来のオレフィン二重結合のメタセシスおよびそれに続く水素化により調製されるワックス様エステル化合物が、ハロゲン含有熱可塑プラスチック加工用の滑剤として特に利点を有して適していることが、今や、見いだされた。

[0015]

メタセシス反応は、オレフィン分子の化学変換または構造再編成によく確立した触媒プロセスである。それは、トランスアルキリデン化の方式で交換されるオレフィン性二重結合上に存在する置換基に関連する。使用される触媒は不均一もしくは均一遷移金属化合物であり、通常、活性化助触媒と組み合わす。

[0016]

天然不飽和脂肪に適用されるとき、これにより、本質的に一つのトリグリセリド単位内で分子内閉環反応をもたらすか、2以上のトリグリセリド分子の関与で分子間オリゴマー化をもたらす。複合混合物は環状トリグリセリドとオリゴトリグリセリドから形成される。変換は、常にオレフィン性炭化水素の脱離を伴う。

[0017]

天然再生可能源の原料から、たとえば、大豆油、パーム油、ひまわり油等として入手できる種類の不飽和脂肪酸とポリオールとのエステルからのメタセシスにより得られるワックス様生成物はすでに記載した。次の二重結合の水素化に使用するメタセシス生成物は、ろうそく物質の成分として(WO2006/076364号)または化粧料エマルションとして(WO2007/103398号)使用できる。後者の文献は、かかる物質をPVCにおける加工助剤として使用する可能性も記述する。

[0 0 1 8]

10

20

30

40

ポリオールエステルおよび脂肪のメタセシス変換、続く水素化はWO2007/081 987号公報に開示されている。

[0019]

US-2010/0160506号公報は、脂肪および脂肪油とオレフィンとの交差メタセシスを記載する。この手順で得られる短鎖トリグリセリドをPVC中の可塑剤として使用できる。

[0020]

PVC中の滑剤としてメタセシス化水素化脂肪酸ポリオールエステルまたはその他のハロゲン含有熱可塑性プラスチックは今まで記載されなかった。

[0021]

したがって、本発明は、ハロゲン含有熱可塑性プラスチック用の滑剤としてワックス様 エステルの使用を提供し、ここで、当該ワックス様エステルは、

A) ポリオールと脂肪酸とのエステルのメタセシスオリゴマー化、そして

B)続いて、得られた反応混合物の水素化により調製され、

ポリオールエステル中に存在する脂肪酸単位の少なくともいくつかは、一価または多価不飽和であり、場合により、工程 A または工程 B 後に揮発性炭化水素を除去する。

[0 0 2 2]

使用される原材料はポリオールの脂肪酸エステルである。脂肪酸という意味は、 C 3 よりも高い鎖長を有するカルボン酸を意味し、一方で、天然脂肪および脂肪油から得ることができるが、他方で、合成的に得ることもできる。炭素鎖の長さに依存して、低級(約 C 4 ~ C 7)、中級(約 C 8 ~ C 1 2)、および高級(C 1 2 を超える)脂肪酸に区別される。脂肪酸は分枝していないおよび分枝するの双方であることができる。

[0023]

オレフィンニ重結合の量に関して、飽和および不飽和脂肪酸間でさらに区別がなされる。不飽和脂肪酸は、順に、一以上の二重結合を含有できる(一価または多価不飽和脂肪酸)。

[0024]

飽和脂肪酸の例は、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、アラキドン酸、ベヘニン酸、およびリグノセリン酸があり、不飽和脂肪酸の例には、ウンデシリン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、ガドレイン酸、イコセニン酸、セトレイン酸およびエルカ酸等(一価不飽和酸)があり、さらに、リノール酸、 - および - リノール酸、アラキドン酸、ならびにセルボン酸(多価不飽和酸)等がある。カルボキシル基に加えて、例えば、ヒドロキシル基やケト基のような別の官能基も持っても良い。ヒドロキシル - 含有天然脂肪酸の例はリシノール酸である。

[0025]

メタセシス反応は、勿論、不飽和脂肪酸単位でのみ可能であり、したがって、少なくとも部分的に不飽和特性を持つものは、本発明にしたがって使用されるメタセシス生成物のためのポリオールエステル原材料として意図される。これは、ポリオールエステル中に存在する脂肪酸残部の100%が一価不飽和もしくは多価不飽和であるか、あるいは不飽和構造のフラクションとしてと同様飽和構造も存在するかのいずれかを意味する。不飽和鎖対飽和鎖の特定の比率は任意である。

[0026]

ポリオールとは、少なくとも2個のヒドロキシル基および少なくとも2個の炭素原子を有する炭素化合物を意味する。ポリオールの例は、エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ブタンジオールの可能な異性体、ペンタンジオールの可能な異性体(例えば、ネオペンタンジオール)、ヘキサンジオールの可能な異性体、グリセロール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、およびソルビトールである。

[0027]

10

20

30

40

好適なポリエステル原材料は、少なくとも部分不飽和特性の天然由来グリセロールエステル(すなわち、脂肪酸のトリグリセリド)であり、存在する脂肪酸の少なくともいくらかが一価または多価不飽和である。

[0028]

原則として、すべての天然由来脂肪もしくは脂肪酸または遺伝子的に修正した有機体から得られるものを使用できる。動物源の脂肪の例は牛脂もしくは豚脂であり、一方、適切な植物油の例には、大豆油、パーム油、菜種油、サフラワーオイル、ジャトロファオイル、ヒマシ油、トウモロコシ油、麻実油、ひまわり油、綿実油、パーム核油、ピーナッツ油、ココナツ油、オリーブ油、セイヨウ菜種油またはココナツ脂等がある。さらに可能性のあるものは、例えば、部分的に硬化したような改質した上記脂肪もしくは脂肪油、脂肪および油の所望の混合物、あるいは天然油脂と合成ポリオールエステルとの混合物である。

[0029]

脂肪酸エステルのメタセシス手順は従来技術であり、多くの刊行物に記載されており、 例えば、Dam、Mittelmeijer、Boelhower著、J. Chem. S oc. Chem. Commun. 1972, 1121; Erhan、Bagby、Nel sen、J.Am.Oil Chem.Soc.1997,74,703または特許公開 W 〇 2 0 0 6 / 0 7 6 3 6 4 号およびW 〇 2 0 0 7 / 0 8 1 9 8 7 号 (前掲) を参照。こ の目的のために使用した触媒は、遷移金属化合物(担持体、非担持体の双方)である。例 えば、ルーテニウム錯体(GrubbsまたはHoveyda-Grubbs型触媒)を 挙げることができ、適合性も、活性化タングステン化合物およびモリブデン化合物により あり、例は、これらの金属のヘキサクロリドであり、さらにレニウム化合物、例えば、ジ レニウムヘプトキシドもあり、酸化アルミニウムに担持されている。反応は、溶媒とまた は溶媒なしで行われ、好ましくは、溶媒なしで行われ、 0 ~ 1 5 0 の温度(Grubb s、 H o v e d a - G r u b b s、 タングステン、およびモリブデン系)または 5 0 ~ 3 00 (担持レニウム系)で行われる。使用する触媒の量は、サブストレート物質、触媒 の型および反応条件に依存し、10ppm~5重量%である。反応は、好ましくは、空気 および水分の不存在下、不活性化雰囲気中で起こる。触媒は、反応の終了後分離できる。 メタセシスは、圧力なしまたは加圧下、回分式または連続的に行うことができる。

[0030]

メタセシス反応に続いて、反応生成物中に存在するオレフィン二重結合の接触水素化を行う。

[0031]

水素化反応について、適切で従来技術より公知の方法のすべてを使用することが可能である。この目的のため、不均一系または均一系触媒を使用することが可能である。不均一系では、例えば、活性化炭素、酸化アルミニウムやキーゼルゲルのような担体材料に適用される金属または金属化合物があり、例は、白金、パラジウム、およびレニウムのような貴金属、モリブデン、タングステン、およびクロム、さらに鉄、コバルト、およびニッケルのような非貴金属遷移金属である。より特に意図されるものは、ラネーニッケル、活性化炭素担持パラジウム、白金または酸化亜鉛である。均一系触媒では、例えば、特定の役割に適合した、事実上錯体リガンド構造との遷移金属錯体により適合性を持つ。水素化は、圧力なしまたは加圧下で、周囲温度または上昇させた温度、溶媒とまたは溶媒なしで、回分式または連続式で行うことができる。

[0032]

メタセシス反応の生成物は、新規構造のオレフィン性不飽和トリグリセリド化合物と共に、副成物として、オレフィン性炭化水素を含む。原材料がオレイン酸エステルを含む場合、例えば、9・オクタデセンを形成し、多価不飽和脂肪酸成分はより短鎖のアルケンも環状アルケンも得る。これらの比較的揮発性の炭化水素は、水素化工程の前にメタセシス生成物から、例えば、ストリッピングまたは蒸留により除去でき、効率を上げるために減圧を適用できる。オレフィン性炭化水素が、メタセシス生成物中に全部もしくは一部残っている場合、該生成物を水素化するとき、飽和パラフィン炭化水素(アルカン)に変換し

10

20

30

40

、同様にして、当該アルカンを再度除去できる。メタセシス生成物の製造のため、場合により、水素化段階の前もしくは後に、上記のような除去を実施できる。

[0033]

得られたメタセシス化および水素化したワックス様ポリオールエステルを、ハロゲン含有、特に塩素含有熱可塑性プラスチック、例えば、ポリ塩化ビニルのような塩素の動性プラスチックの滑剤または離型剤として使用される。前記、熱可塑性プラスチックは、例えば、懸濁重合、バルク重合、および乳化重合のような公知の方法により製造できる。ポリ塩化ビニルについてと同様、前記ワックス様ポリオールエステルは、30重量%までのコノマーと塩化ビニルとからなるコポリマーについても適しており、前記コノマーの例は、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、ビニルエーテル、アクリロニトリル、アクリルのである。でのは、でレイン酸モノエステルもしくはジエステルまたはオレフィンである。でして、ならびに塩素化ポリエチレン CPEのような塩素化ポリエチレンおよびエチレンおよびプロピレンの塩素化コポリマーも含む。

[0034]

ワックス様エステルの量は、ポリマーに基づいて、 0 . 0 5 重量% ~ 5 . 0 重量%である。成形用化合物が B - もしくは S - P V C (バルクもしくは懸濁 P V C)に基づく場合、その量は、好ましくは、 0 . 0 5 重量% ~ 1 重量%であり; E - P V C (乳化 P V C)に基づく場合、この量は、好ましくは、 1 . 0 重量% ~ 5 重量%、より好ましくは、 2 重量% ~ 4 重量%である(それぞれの場合該ポリマーに基づく)本発明のコポリマーのポリマーへの配合は、成形用化合物の製造もしくは処理の間の通常の方法で達成される。

[0035]

メタセシス化水素化ポリオールエステルに加えて、 P V C 組成物は、他の滑剤をさらに含んでもよく、その例は、半合成モンタンワックス、パラフィン炭化水素、ポリオレフィンワックス、酸化もしくはその他の改質ポリオレフィンワックス(その例は、ポリオレフィンと遊離基グラフトによる極性改質)、およびさらに、脂肪酸、脂肪酸塩、および脂肪酸アミドのような脂肪酸化合物である。追加の滑剤として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸もしくはマレイン酸のような相対的に長鎖の - オレフィンと不飽和一塩基もしくは多塩基カルボン酸との反応生成物、または、例えば、エステルもしくは酸無水物のようなカルボン酸の誘導体との反応生成物も意図する。異なる滑剤を、いずれかの所望の割合で使用することができ、総滑剤含量は 0 . 0 5 重量%~5 重量%である。

[0036]

PVC組成物は、さらに、充填剤、可塑剤、熱安定剤、抗酸化剤、光安定剤、静電防止剤、難燃剤、強化用材料、顔料、染料、加工助剤、衝撃改質剤、発泡剤、または光学的光沢剤を、慣用量でさらに含むことができる。

【実施例】

[0037]

DIN53019-2にしたがい、回転式粘度計を用いて溶融粘度を決定し、DINISO2176にしたがい滴点を決定した。DIN53402にしたがい酸価を決定し、一方、DIN標準53401にしたがい、鹸化価を測定した。メットラーからのSD TA551e装置を使用してTGA測定を行った(温度プログラム:5 /分の加熱速度で300 に加熱し、続いて、50m1/分の窒素流中、この温度で30分滞留時間をおいた。揮発性の算出測定は、質量損失%であり、次いで起こる)。

[0038]

本発明の実施例のため、メタセシス化水素化大豆油を使用した(試料 A)。さらに、減圧下、揮発性フラクションの除去によりこの物質から生成した生成物を使用した(試料 B;試料 C) 0.5ミリバールの圧力下 1 9 0 の浴温度の薄膜エバポレーター中で蒸留;蒸留収率 1 0 重量 %)。試験生成物の特性は下記の通りである:

[0039]

10

20

30

【表1】

表1:試験製品

	酸価 [mg KOH/g]	鹸化価 [mg KOH/g]	滴点[℃]	90℃の粘度 [mPs. s]	質量損失 /TGA [重量%]
試料A	0	204	53	58	12. 1
試料 B	0	214	50	82	7. 9
試料C	0	219	53	85	3. 9

[0040]

発明外の参照試料、比較例は下記の市販PVC滑剤である:

[0 0 4 1]

【表2】

表2: 参照試料

	製造者	質量損失/TGA [重量%]
Licowax° E	Clariant	15. 9
Loxiol® G 72	Emery Oleochemicals	19. 9

[0042]

性能試験

表3および4に対応するPVCフォーミュラを実験室用ミキサーで予備的混合をし、Collin150M型測定用回転装置(Dr.Collin GmbH)で圧延シートに加工した。各場合で、添加剤を加えたPVC混合物を220g使用し、処理温度は195だった。20分の実施時間後、粘着力の測定を行った。各試験フォーミュラの混合物をさらに圧縮し0.5mm総厚さの板を形成した(Collin laboratory plate press 200P、圧縮温度180 、圧縮圧力200バール)。これらの板の透明性の測定を行った。

[0 0 4 3]

【表3】

表3:PVC試験フォーミュラ、錫-安定化

PVCS3160 (K値60、Vinnolit) [phr]	100
Kane Ace B-58A (衝撃改質剤、Kaneka) [phr]	5
Mark 17 MOK (錫安定剤、Crompton) [phr]	1.5
ParaloidK 120N (加工助剤、Rohm&Haas) [phr]	1. 0
Loxiol G16(グリセオールジオレエート、Emery O leochemicals) [phr]	0.5
試験製品[phr]	0.3

[0044]

10

20

30

【表4】

表4:PVC試験フォーミュラ、Ca/Zn-安定化

PVCS3160 (K値60、Vinnolit) [phr]	100
Kane Ace B-58A (衝撃改質剤、Kaneka) [phr]	
ADK RX-400(Ca/Zn安定剤、Adeka Palme	3.0
role) [phr]	
ParaloidK 120N (加工助剤、Rohm&Haas)	1. 0
[phr]	
Loxiol G16(グリセオールジオレエート、Emery O	0.3
leochemicals) [phr]	i
試験製品[phr]	0.3

[0 0 4 5]

【表5】

表5:表3の錫安定化フォーミュラの試験結果

	混合物粘着性[sec]	透明性[%]
例1 (本発明): 試験製品 試料A	6 7 5	8 9 . 1
例 2 (本発明): 試験製品 試料 B	7 4 1	89.2
例 3 (本発明): 試験製品 試料 C	7 6 3	89.0
例 4 (比較、本発明外): 試験製品 L i c o w a x ° E	703	89.8
例 5 (比較、本発明外): 試験製品 L o x o 1 °G 7 2	7 0 5	89.6

[0046]

【表6】

表6:表4のCa/Zn-安定化フォーミュラの試験結果

	混合物粘着性[sec]	透明性[%]
例 6 (本発明): 試験製品 試料 B	1 4 0 0	81.1
例7(本発明):試験製品 試料C	1 4 0 0	81.0
例8(比較、本発明外): 試験製品Licowax° E	1 1 0 0	80.9

10

20

30

【国際調査報告】

CODUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category Will 2007/103398 A1 (CARGILL INC [US]; BRAKSMAYER DIZA PEARL [US]; MURPHY TIMOTHY A [US]; R) 13 September 2007 (2007-09-13) page 27, line 6 - line 12 page 31, line 15 - line 12 page 31, line 6 - line 12 page 31, line 15 - line 12 page 31, line 15 - line 12 examples claims A US 2010/166506 A1 (WU MARGARET MAY-SOM [US]; ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) the whole document Experient subscription in application of control with bread and provided and not in control with the application to offeet to understoned the principle of or there understoned the principle of or there understoned the principle of or there understoned the principle of		INTERNATIONAL SEARCH	REPORT		P N -
INV. C88127/08 C98127/28 C98127/24 C97C6/04 C11C3/09 C88127/08 C98127/24 ADD. ADD. ADD. ADD. B. FIELDS SEARCHED Binimum documentation searched (pleas Planton system followed by dassification and IPC B. FIELDS SEARCHED Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are inducted in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where predicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* VWO 2007/103398 A1 (CARGILL INC [US]; BRAKSMAYER DIZA PEARL [US]; MURPHY TIMOTHY A [US]; R) 13 September 2007 (2007-099-13) page 27, line 6 - line 12 page 31, line 15 - line 22 examples Claims A US 2019/160506 A1 (WU MARGARET MAY-SOM [US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) the whole document The whole document The whole of comment which is not considered to be of particular relevance. The search of particular relevance is burdenished on or after the international tracts of the actual control to burdenish the published on the relevance of the control to be document. The whole document of the planton of the control tracts of the control tracts of particular relevance. The search of particular relevance is burdenished on the relevance of the control to the data burdenished on the relevance of the control to the data burdenished on the relevance of the control to the control to the data burdenished on the relevance of the control to					
Asserting to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Documentation asserted (classification system followed by classification symbols) CORC CITC Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are inducted in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where prodicable, search forms used) EPO-Internal, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Catagogy* Claidon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Y W0 2007/103398 A1 (CARGILL INC [US]; BRAKSMAYER DIZA PEARL [US]; MURPHY TIMOTHY A [US]; R) 13 September 2007 (2007-09-13) page 27, line 6 - line 12 page 31, line 15 - line 22 examples claims US 2010/160506 A1 (WU MARGARET MAY-SOM [US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) the whole document are listed in the continuation of Box C. Special seteportes of other documents: *** document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevances; the distinct involves a reverse to be of particular relevances. *** document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevances; the distinct of cannot be observed to be a stable in the publication date of another distinct or other relevances. *** document defining the general state of the art which is not considered to be defined prints the indication date of another distinct or other relevances. *** document defining the general state of the art which is not considered in other another and the application but defined to relevance the distinct or relative to the administration of a minimal particular relevances, the distinct distinct or content to be distinct or relative to the administration of a minimal particular relevances, the distinct of the actual state of the international search *** document the international search reports of the international search reports of the actu	INV. (CO8L27/06 CO8L23/28 CO8L27	/04 C07C6	/04 C	11C3/00
Modernmentation searched other than minimum documentation to the catent that such documents are included in the fields search terms used) Electronia data base consulted during the informational search (name of data base and, where prodesable, search terms used) Electronia data base consulted during the informational search (name of data base and, where prodesable, search terms used) Electronia data base consulted during the informational search (name of data base and, where prodesable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Codegony		International Patent Classification (IPC) or to both national classification	ioation and IPC		
Documentation exampled other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields search terms used) Execution of data base consulted during the international search (name of data base and, where preciteable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data C. DOCUMENTS CONDIDERED TO BE RELEVANT Catagogory Cliation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages W0 2697/103398 A1 (CARGILL INC [US]; RURPHY TIMOTHY A [US]; R) 13 September 2607 (2007-69-13) page 27, line 6 - line 12 page 31, line 15 - line 22 examples clatims A US 2610/16596 A1 (WU MARGARET MAY-SOM [US] ET AL) 24 June 2610 (2610-66-24) the whole document / *** document documents The whole document The principle or theory underlying the invention or other report of particular relevance. The comment which may three double on priority claim(s) or which is expendinate or (as specified) and are distributed altowed or other remains "A" document family by a comment claim or other remains find date. The comment which may three doubles on priority dain(s) or which is expendinate or (as specified) and are distributed as a control of the other date of the control with the expendinate of control with the expendinate invention or other remains The priority date scheme! **A" document published priority to the international sing date but later them The priority date scheme! **Description of the international search 4 September 2012 **Name and mailing address of the ISA/ European Potent Ciffice, P.B. 5818 Potentiana 2 Tel. (121-77) 945-904, 940, 940, 940, 940, 940, 940, 940,	B. FIELDS 9	BEARCHED			
Electronio data base consulted during the international search (name of data base and, where preoficiable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Cadegory' Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages PWO 2097/103398 A1 (CARGILL INC [US]; BRAKSMAYER DIZA PEARL [US]; MURPHY TIMOTHY A [US]; R) 13 September 2007 (2007-09-13) page 27, line 6 - line 12 page 31, line 15 - line 12 page 31, line 15 - line 22 examples claims A US 2019/160506 A1 (WU MARGARET MAY-SOM [US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) the whole document -/ X Further documents are listed in the continuation of Box C. Special categories of olled documents A document dufining the general state of the art which is not considered to particular relevance The desired application by the data of another states or other self-search in the published cate of enderty addition or other the data of another states or other self-search in the published cate of enderty addition or other the data of another states or other self-search in the published cate of enderty addition or other the data of another states or other self-search in the published cate of enderty addition or other the data of another states or other self-search in the published cate of enderty addition or other the data of another states or other self-search in the published cate of enderty addition or other self-search in the published cate of enderty addition or other self-search in the published cate of enderty addition or other self-search in the published cate of enderty addition or other self-search in the published cate of enderty addition or other self-search in the published cate of enderty addition or other self-search in the published cate of enderty addition or other self-search in the enderty of earner published prior in the international search report 4 September 2012 Name and mailing address of the ISA/ Europsen Pacific Cliffon, P.B. 5619 Patentian 2 12 14/09/2012			ation symbols)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Collegony* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant proseages Relevant to claim No. W 2097/103398 A1 (CARGILL INC [US]; BRAKSMAYER DIZA PEARL [US]; MURPHY TIMOTHY A [US]; R) 13 September 2007 (2007-09-13) page 27, line 6 - line 12 page 31, line 15 - line 22 examples claims A US 2010/160596 A1 (WU MARGARET MAY-SOM [US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) the whole document -/ **Special categories of blad documents: A document defining the general state of the art which is not considered a filling date. The desired control of the control					
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.		•	and the process	ore, as a control to the ac	•••
W0 2007/103398 A1 (CARGILL INC [US]; MURPHY TIMOTHY A [US]; NJ 3 September 2007 (2007-09-13) page 27, line 6 - line 12 page 31, line 15 - line 22 examples claims A US 2010/160506 A1 (WU MARGARET MAY-SOM [US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) The whole document -/ **Special categories of sited documents: -/ **Countert defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. **E* carlier application or patent but published on or offer the international fling date. **To document reterring to an oral disolosure, use, exhibition or other special international state of the path of the publication date of another of state or or other special international state of the path of the publication of the international fling date but ister than the priority data claims or or another disation or other special international search **To document reterring to an oral disolosure, use, exhibition or other special international search the priority data claims or the international search 4 September 2012 Name and mailing address of the ISAV Name and mailing address of the ISAV L - 2280 HY Filipwijk Tel. (1961-70) 340-2049, Page patent family arnex. **To later document published date the international fling date or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle of the retreation or other special retreation of the polication date of another or other special retreation of the polication date of another or other special retreation of the polication date of another or other special retreation of the priority data claims or or other special retreation of the polication of the international search 4 September 2012 Name and mailing address of the ISAV L - 2280 HY Filipwijk Tel. (1961-70) 340-2049, Page 2012 Authorized differer **Counter the problem of the international search 1-4. Authorized differer **Authorized differer **Counter the problem of the international search **Authorized differer **Authorized differer **Authorized o	C. DOCUME				1
BRAKSMAYER DIZA PEÁRI [US]; MURPHY TIMOTHY A [US]; R) 13 September 2007 (2007-09-13) page 27, line 6 - line 12 page 31, line 15 - line 22 examples claims A US 2010/160506 A1 (WU MARGARET MAY-SOM [US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) the whole document *Peecid eategories of oited documents: A document defining the general state of the art which is not considered bet of particular relevance to ububblished on or after the international earlier application or patient but published on or after the international earlier application or patient but published on or after the international earlier application or patient but published on or after the international earlier application or patient but published on or after the international earlier application or patient but published on or after the international earlier application or patient but published on or after the international earlier application or patient but published on or after the international earlier application or patient but published on or after the international earlier application or patient but published on or after the international earlier application or patient but published on or after the international earlier "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered forwel or earlier such document is been anomality and the earlier such documents, and documents, and documents is even anomality and the earlier such documents, and documents is even anomality and the earlier such documents, and documents is even and documents, and documents and the international search 4 September 2012 Name and mailing address of the ISM European Patent Office, P.B. 5819 Patentilan 2 NL -2280 HY Pijewyk Tel. (141-70) 349-2049, Behm Son is	Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the r	elevant passages		Relevant to claim No.
[US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) the whole document -/ *Special categories of cited documents: A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E' earlier application or patent but published on or after the international fling date of particular relevance E' earlier application or patent but published on or after the international fling date of enable of another distation or other packed reason (as specified) O' document referring to an oral disolosure, use, exhibition or other means P' document published or for to the international fling date of another distation or other means P' document published or or or the international fling date of another distation or other means P' document published or or or or or or other means P' document published or or or to the international fling date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 4 September 2012 Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HY Rijswijk Tel. (131-70) 344-29409. Power of patent family annex. **A' document published after the international fling date or priority date and not in conflict with the application but ofted to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered to involve an invention cannot be considered	Y	BRAKSMAYER DIZA PEARL [US]; MUR A [US]; R) 13 September 2007 (2 page 27. line 6 - line 12 page 31, line 15 - line 22 examples	PHYTIMOTHY		1-8
X See patent family annex.	A	[US] ET AL) 24 June 2010 (2010-			1-8
**Peoial oategories of oited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date. "I" document think may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "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 "A" 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 "A" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" document relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "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 "A" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is axen alone "O' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is axen alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the do			-/		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is ofted to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "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 "A" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" 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 "A" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "B" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" document relevance; the claimed inventive cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "V" document relevance; the claimed inventive step when the document is taken alone "V" document relevance; the claimed inventive step when the document is taken alone "V" document relevance; the claimed inventive step when the document is taken alone "V" document relevance; the claimed inventive step when the document is taken alone "V" document relevance; the claimed inventive step when the document is taken alone "V" document relevance; the claimed inventive step when the document is taken alone "V" document relevance; the claimed inventive step when the document is taken alone "V" document of particular relevance; the claimed inventive step when the document is alone "V" document of particular relevance; the claimed inventive step when the document is alone "V" document rele	X Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	X See patent fa	mily ennex.	
4 September 2012 Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Filjawijk Tel. (131-70) 340-2040, Rohm Son i a	"A" documento be of "E" earlier applied a document of the document of documents "O" documents "P" documents	Int defining the general state of the art which is not considered particular relevance oplication or patent but published on or after the international state the publication due to the publication date of another citation or other reason (as specified) intreferring to an oral disolosure, use, exhibition or other and published prior to the international filing date but later than	date and not in of the principle or the principle or the principle or the document of particular document of particular document of particular document of particular document on sidered to important the document of particular doc	onflict with the applice or underlying the sular relevance; the or considered and the sular relevance; the older an inventive street or more other such a person skilled in the	ation but cited to understand invention claimed invention cannot be leved to involve an inventive ne claimed invention cannot be pay when the document is in documents, such combination ne art
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Rohm Son i 2		·			arch report
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Rohm Sonia		•	· · ·		
	and III	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040,			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/002760

	ction). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Delevent to sighe big
etegory*	WO 2007/081987 A2 (CARGILL INC [US]; TUPY MICHAEL JOHN [US]; AMORE FRANCIS [US]; KAIDO HI) 19 July 2007 (2007-07-19) page 7, line 6 - line 9 page 31, line 15 - line 22 examples claims	Relevant to claim No.
•	GB 1 292 548 A (NEYNABER CHEMIE GMBH [DE]) 11 October 1972 (1972-10-11) page 1, line 75 - line 88 examples claims	1-8

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) [April 2005]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/002760

wided in search report date member(s) control wided in search report AU 2007223922 A1 13-09-2007 BR P10708675 A2 07-07-07-07-07-07-07-07-07-07-07-07-07-0	-09-2007 -09-2007 -09-2007 -09-2009 -07-2012 -12-2008 -08-2009 -01-2009 -09-2007 -09-2007
BR PI0708675 A2 07- CA 2646879 A1 13- CN 101522160 A 02- CN 102525829 A 04- EP 1996149 A1 03- JP 2009529092 A 13- KR 20090003302 A 09- RU 2008138824 A 20- US 2009220443 A1 03- WO 2007103398 A1 13- US 2010160506 A1 24-06-2010 CN 102317250 A 11- EP 2376419 A1 19- SG 172232 A1 28- US 2010160506 A1 24-	-06-2011 -09-2007 -09-2009 -07-2012 -12-2008 -08-2009 -01-2009 -09-2007 -09-2007 -09-2007 -01-2012
EP 2376419 A1 19- SG 172232 A1 28- US 2010160506 A1 24-	-10-2011
WO 2010074738 A1 01-	-07-2011 -06-2016 -07-2016
	-02-2009 -07-2007
BE 745886 A1 12- CH 539672 A 31- DE 1907768 A1 16- ES 376565 A1 16- FR 2032841 A5 27- GB 1292548 A 11- NL 7000514 A 18-	-05-1974 -08-1976 -07-1973 -06-1971 -05-1972 -11-1976 -10-1972 -08-1976

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,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,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(72)発明者 ホーナー,ゲルト

ドイツ国 86152 アウクスブルク,バイ・ザンクト・バーバラ 2

(72)発明者 ヘルリヒ,ティモ

ドイツ国 86444 アフィング, アウヴェーク 3 ベー

(72)発明者 トレフラー,ベアテ

ドイツ国 86356 ノイゼス,ミンデルシュトラーセ 10

(72)発明者 フェル,ライナー

ドイツ国 86368 ゲルストホーフェン, ローテルメルシュトラーセ 6

F ターム(参考) 4J002 AA041 AE052 BB241 BD041 BD051 BD081 BD091 BD101 BD181 CE002 FD172 GG02