

(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)
CO8L 101/04	(2006. 01)	CO8L 101/04	4 J O O 2
CO8L 65/00	(2006. 01)	CO8L 65/00	
CO8L 91/00	(2006. 01)	CO8L 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 エレバンス・リニューアブル・サイエンシズ、インコーポレーテッド アメリカ合衆国イリノイ州60517, ウッドリッジ, デイヴィー・ロード 2501
(86) (22) 出願日	平成24年6月30日 (2012. 6. 30)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(85) 翻訳文提出日	平成26年2月21日 (2014. 2. 21)	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/002760	(74) 代理人	100101373 弁理士 竹内 茂雄
(87) 国際公開番号	W02013/004367	(74) 代理人	100118902 弁理士 山本 修
(87) 国際公開日	平成25年1月10日 (2013. 1. 10)		
(31) 優先権主張番号	11005543.1		
(32) 優先日	平成23年7月7日 (2011. 7. 7)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

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。

10

【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 P V C、塩素化ポリ塩化ビニル C P V C、塩素化ポリエチレン C P E、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 P V d C、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。

20

【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。

30

【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。

40

【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 (P V C) 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】

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。

【0005】

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、その効果が不十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PVC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。

【0009】

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

10

20

30

40

50

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ジオール、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。

10

【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】

20

【特許文献1】GB1292548号

【特許文献2】GB1450273号

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】R. Gaechter, H. Mueller (編), *Plastics Additives*, 4th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。

30

【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せる。

【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。

40

【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)または化粧品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。

【0018】

50

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W O 2 0 0 7 / 0 8 1 9 8 7 号公報に開示されている。

【 0 0 1 9 】

U S - 2 0 1 0 / 0 1 6 0 5 0 6 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P V C 中の可塑剤として使用できる。

【 0 0 2 0 】

P V C 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。

【 0 0 2 1 】

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。

【 0 0 2 3 】

オレフィン二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) 。

【 0 0 2 4 】

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、 α - および γ - 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。

【 0 0 2 5 】

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 1 0 0 % 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。

【 0 0 2 6 】

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。

【 0 0 2 7 】

10

20

30

40

50

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。

10

【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. Soc. Chem. Commun. 1972, 1121; Erhan、Bagby、Nelsen、J. Am. Oil Chem. Soc. 1997, 74, 703 または特許公開 WO2006/076364 号および WO2007/081987 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、0～150 の温度（Grubbs、Hoveyda-Grubbs、タングステン、およびモリブデン系）または 50～300 （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、10 ppm～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。

20

【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。

30

【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。

40

【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

50

、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含有熱可塑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である。さらに、前記コポリマーはPVCのグラフトコポリマーでもよい。加えて、塩素含有熱可塑性プラスチックは、塩素化ポリ塩化ビニルCPVC、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。

10

【0034】

ワックス様エステルの量は、ポリマーに基づいて、0.05重量%~5.0重量%である。成形用化合物がB-もしくはS-PVC(バルクもしくは懸濁PVC)に基づく場合、その量は、好ましくは、0.05重量%~1重量%であり;E-PVC(乳化PVC)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。

20

【0035】

メタセシス化水素化ポリオールエステルに加えて、PVC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 α -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0.05重量%~5重量%である。

30

【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熔融粘度を決定し、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、鹼化価を測定した。メットラーからのSDTA551e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、50ml/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)。

40

【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190の浴温度の薄膜エバポレーター中で蒸留;蒸留収率10重量%)。試験生成物の特性は下記の通りである:

【0039】

【表 1】

表 1：試験製品

	酸価 [mg KOH/g]	鹼化価 [mg KOH/g]	滴点 [°C]	90°C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】

10

発明外の参照試料、比較例は下記の市販PVC滑剤である：

【0041】

【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】

20

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、Collin 150 M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220 g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0.5 mm総厚さの板を形成した(Collin laboratory plate press 200 P、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。

【0043】

【表 3】

30

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
Paraloid K 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 Oleochemicals) [phr]	0.5
試験製品 [phr]	0.3

40

【0044】

【表 4】

表 4 : P V C 試験フォーミュラ、C a / Z n - 安定化

P V C S 3 1 6 0 (K 値 6 0 、 V i n n o l i t) [p h r]	1 0 0
K a n e A c e B - 5 8 A (衝撃改質剤、 K a n e k a) [p h r]	5
A D K R X - 4 0 0 (C a / Z n 安定剤、 A d e k a P a l m e r o l e) [p h r]	3 . 0
P a r a l o i d K 1 2 0 N (加工助剤、 R o h m & H a a s) [p h r]	1 . 0
L o x i o l G 1 6 (グリセオールジオレエート、 E m e r y O l e o c h e m i c a l s) [p h r]	0 . 3
試験製品 [p h r]	0 . 3

10

【 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	8 9 . 2
例 3 (本発明) : 試験製品 試料 C	7 6 3	8 9 . 0
例 4 (比較、本発明外) : 試験製品 L i c o w a x ° E	7 0 3	8 9 . 8
例 5 (比較、本発明外) : 試験製品 L o x o l ° G 7 2	7 0 5	8 9 . 6

20

【 0 0 4 6 】

30

【表 6】

表 6 : 表 4 の C a / Z n - 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	8 1 . 1
例 7 (本発明) : 試験製品 試料 C	1 4 0 0	8 1 . 0
例 8 (比較、本発明外) : 試験製品 L i c o w a x ° E	1 1 0 0	8 0 . 9

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/002760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08L27/06 C08L23/28 C08L27/04 C07C6/04 C11C3/00	
ADD.	C08L27/08 C08L27/24	
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)		
C08L C07C C11C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EP0-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 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	1-8
A	US 2010/160506 A1 (WU MARGARET MAY-SOM [US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) the whole document ----- -/--	1-8
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* 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 filing date "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) "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		"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
4 September 2012		14/09/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Behm, Sonja

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/002760

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	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 -----	1-8
Y	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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/002760

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007103398 A1	13-09-2007	AU 2007223922 A1 BR PI0708675 A2 CA 2646879 A1 CN 101522160 A CN 102525829 A EP 1996149 A1 JP 2009529092 A KR 20090003302 A RU 2008138824 A US 2009220443 A1 WO 2007103398 A1	13-09-2007 07-06-2011 13-09-2007 02-09-2009 04-07-2012 03-12-2008 13-08-2009 09-01-2009 20-04-2010 03-09-2009 13-09-2007
US 2010160506 A1	24-06-2010	CN 102317250 A EP 2376419 A1 SG 172232 A1 US 2010160506 A1 WO 2010074738 A1	11-01-2012 19-10-2011 28-07-2011 24-06-2010 01-07-2010
WO 2007081987 A2	19-07-2007	US 2009048459 A1 WO 2007081987 A2	19-02-2009 19-07-2007
GB 1292548 A	11-10-1972	AT 315496 B BE 745886 A1 CH 539672 A DE 1907768 A1 ES 376565 A1 FR 2032841 A5 GB 1292548 A NL 7000514 A SE 358408 B	27-05-1974 12-08-1970 31-07-1973 16-06-1971 16-05-1972 27-11-1970 11-10-1972 18-08-1970 30-07-1973

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 8 6 1 5 2 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 8 6 4 4 4 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 8 6 3 5 6 ノイゼス, ミンデルシュトラッセ 1 0

(72)発明者 フェル, ライナー

ドイツ国 8 6 3 6 8 ゲルストホーフェン, ローテルメルシュトラッセ 6

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

FD172 GG02