



(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 201917164 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：107126263

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 30 日

(51) Int. Cl. :

C08L27/06 (2006.01)

C08K5/098 (2006.01)

C08L91/06 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K5/07 (2006.01)

C08K3/26 (2006.01)

(30) 優先權：2017/10/30 日本

JP2017-209780

(71) 申請人：日商堺化學工業股份有限公司 (日本) SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

(JP)

日本

(72) 發明人：大出水誠 OIEMIZU, MAKOTO (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：9 項 圖式數：0 共 19 頁

(54) 名稱

含氯之樹脂組成物

(57) 摘要

本發明提供一種含氯之樹脂組成物，其使用 Ca-Zn 系穩定劑，且即便於進行了歷經長時間之連續生產之情形時，亦充分地抑制成形品表面產生模糊或起皺。本發明係關於一種含氯之樹脂組成物，其含有 (a) 含氯之樹脂、(b) 有機酸鋅、(c) 氧化聚乙烯蠟、(d) 水滑石、以及 (e) β -二酮化合物及/或 β -二酮金屬鹽，且該 (c) 氧化聚乙烯蠟在 FT-IR 測定中之 1720 cm^{-1} 之峰值與 2930 cm^{-1} 之峰值的吸光度之比 (1720 cm^{-1} 峰值吸光度/ 2930 cm^{-1} 峰值吸光度) 為 0.05 以上。

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 含氯之樹脂組成物

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種含氯之樹脂組成物。更詳細而言，係關於一種可較佳地用作管道管、接頭、建材、汽車零件等之材料之含氯之樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 以聚氯乙烯為代表之含氯之樹脂之柔軟性較高而容易加工，並且亦具有難燃性等物性，因此被使用於農業用膜、電線、管道管、樹脂窗框等多種用途，因而提出有依所要求之特性的各種組成物（參照專利文獻1~4）。一般而言，氯乙烯樹脂組成物之熱穩定性不充分，為了賦予加工時之熱穩定性而使用穩定劑。先前一直廣泛使用Pb系穩定劑或Sn系穩定劑，然而，近年來，就對環境之考慮而言，更低毒性即不含有Pb之Ca-Zn系穩定劑之使用逐漸增加。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

專利文獻1：日本特開2001-40217號公報

專利文獻2：日本特表2015-507067號公報

專利文獻3：日本特開平9-40830號公報

專利文獻4：日本特開平10-158451號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 於使用“近年來使用增加之Ca-Zn系穩定劑”而生產含氯之樹脂組成物之成形品時，若進行歷經長時間之連續生產，則有於成形品表面產生模糊或起皺等不良，而明顯地降低生產性之問題。Sn系穩定劑主要為液狀穩定劑，或者即便為固體亦為樹脂軟化溫度以下之低熔點化合物，相對於此，Ca-Zn系穩定劑大量含有“不具熔點之水滑石等無機物”，對含氯之樹脂之溶解度或相溶性完全不同，因此若轉用於Sn系穩定劑中用以改善成形品之不良之方法，則無法應對該課題，從而必須開發對應於Ca-Zn系穩定劑之解決課題之方法。

【0005】 本發明係鑒於上述現狀而成者，其目的在於提供一種含氯之樹脂組成物，其使用Ca-Zn系穩定劑，且即便於進行了歷經長時間之連續生產之情形時，亦充分地抑制成形品表面產生模糊或起皺。

[解決課題之技術手段]

【0006】 本發明人對抑制使用Ca-Zn系穩定劑之含氯之樹脂組成物產生模糊或起皺的方法進行了各種研究，結果發現若將含有有機酸鋅作為穩定劑的含氯之樹脂組成物設為進而含有特定之氧化聚乙烯蠟、水滑石、以及 β -二酮化合物及/或 β -二酮金屬鹽者，則即便於進行了歷經長時間之連續生產之情形時，亦可充分地抑制成形品表面產生模糊或起皺，從而完成本發明。

【0007】 即，本發明係一種含氯之樹脂組成物，其含有(a)含氯之樹脂、(b)有機酸鋅、(c)氧化聚乙烯蠟、(d)水滑石、以及(e) β -二酮化合物及/或 β -二酮金屬鹽，且該(c)氧化聚乙烯蠟在FT-IR(fourier transform infrared radiation, 傅立葉轉換紅外線光譜)測定中之 1720 cm^{-1} 之峰值與 2930 cm^{-1} 之峰值的吸光度之比(1720 cm^{-1} 峰值吸光度/ 2930 cm^{-1} 峰值吸光度)為0.05以上。

【0008】 上述(c)氧化聚乙烯蠟較佳為酸值為 1 mgKOH/g 以上。

【0009】 上述(c)氧化聚乙烯蠟較佳為密度為 0.95 g/cm^3 以下。

【0010】 上述(c)氧化聚乙烯蠟較佳為熔點為80°C以上。

【0011】 上述(c)氧化聚乙烯蠟較佳為140°C下之熔融黏度為1000 cps以下。

【0012】 上述(d)水滑石較佳為吸油量為50 ml/100 g以下。

【0013】 上述含氯之樹脂組成物較佳為進而含有(f)二新戊四醇六硬脂酸酯。

【0014】 上述含氯之樹脂組成物較佳為相對於組成物整體之塑化劑之含量為5重量%以下。

【0015】 上述含氯之樹脂組成物較佳為進而相對於上述含氯之樹脂100質量份含有30質量份以下之碳酸鈣。

[發明之效果]

【0016】 本發明之含氯之樹脂組成物不但使用了考慮到環境之低毒性之穩定劑，並且即便於進行了歷經長時間之連續生產之情形時，亦充分地抑制成形品表面產生模糊或起皺，因此可較佳地用作管道管、接頭、建材、汽車零件等各種成形品之材料。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0017】 以下，對本發明之一例具體地進行說明，但本發明並不僅限定於以下之記載，可於不變更本發明之主旨之範圍內適當地變更而應用。

【0018】 <含氯之樹脂組成物>

本發明之含氯之樹脂組成物含有(a)含氯之樹脂、(b)有機酸鋅、(c)

氧化聚乙烯蠟、(d) 水滑石、以及(e) β -二酮化合物及/或 β -二酮金屬鹽。該等成分可分別含有一種，亦可含有兩種以上。另外，亦可含有該等以外之成分。以下，對(a)~(e)之各成分依序進行說明。

【0019】 [含氯之樹脂]

含氯之樹脂只要為含有氯原子之樹脂(聚合物)，則並無特別限定，較佳為氯乙烯系樹脂。藉此，可獲得柔軟性或難燃性優異之成形體。

【0020】 作為氯乙烯系樹脂，例如可列舉：聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯化聚乙烯等均聚物；氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙炔-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙炔共聚物、氯乙烯-丙烯共聚物、氯乙烯-苯乙烯共聚物、氯乙烯-異丁烯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物、氯乙烯-胺酯共聚物、氯乙烯-丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、氯乙烯-苯乙烯-丙烯腈共聚物、氯乙烯-丁二烯共聚物、氯乙烯-異戊二烯共聚物、氯乙烯-氯丙烯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-順丁烯二酸酯共聚物、氯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-丙烯腈共聚物、氯乙烯-順丁烯二醯亞胺共聚物等共聚物等。此外，亦可使用含氯之樹脂與不含氯之樹脂之摻合品，另外，用以獲得氯乙烯系樹脂之聚合方法並無特別限定。

【0021】 [有機酸鋅]

本發明之含氯之樹脂組成物藉由含有有機酸鋅，而使含氯之樹脂之氯穩定，從而可抑制加工時、或使用時之變色。有機酸鋅係不含Pb的毒性較低之穩定劑。此外，一般將此種不含Pb之穩定劑且不歸類於Sn系穩定劑者稱為Ca-Zn系穩定劑。Ca-Zn系穩定劑不僅意指含有Ca及Zn之兩者之穩定劑，亦包括僅含有Zn之穩定劑、或不含Ca與Zn之兩者且亦不含Sn之穩定劑。另外，存在如下情況，即，Ca-Zn系穩定劑亦包括除含有Ca及Zn以外，亦含有Sn等Pb以外之金屬

元素作為助劑之穩定劑。

於本發明中，於即便含有Sn而在添加至含氯之樹脂中時其含量相對於含氯之樹脂100質量份成為0.5質量份以下之情形時，將該穩定劑歸類為Ca-Zn系穩定劑，於Sn之含量大於0.5質量份之情形時，將該穩定劑歸類為Sn系穩定劑。

【0022】 作為有機酸鋅中之有機酸，並無特別限定，例如可列舉：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、2-乙基己酸、新癸酸、癸酸、十一酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、異硬脂酸、硬脂酸、12-羥基硬脂酸、山萹酸、褐煤酸 (montanoic acid)、苯甲酸、單氯苯甲酸、對第三丁基苯甲酸、二甲基羥基苯甲酸、3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸、甲苯甲酸、二甲基苯甲酸、乙基苯甲酸、小茴香酸、正丙基苯甲酸、胺基苯甲酸、N,N-二甲胺基苯甲酸、乙醯氧基苯甲酸、水楊酸、對第三辛基水楊酸、反油酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸、硫代乙醇酸、巰基丙酸、辛基巰基丙酸等一元有機羧酸；草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、羥基鄰苯二甲酸、氯鄰苯二甲酸、胺基鄰苯二甲酸、馬來酸、富馬酸、檸康酸、中康酸、衣康酸、烏頭酸、硫代二丙酸等二元有機羧酸等；此外，亦可列舉：二元有機羧酸之單酯或單醯胺化合物、丁烷三羧酸、丁烷四羧酸、半蜜臘酸 (hemimellitic acid)、1,2,4-苯三甲酸、1,2,3,5-苯四甲酸 (mellophanic acid)、焦蜜石酸等三元或四元有機羧酸之二或三酯等。其中，較佳為碳數12~20之高級脂肪酸。具體而言，較佳為具有適當之潤滑性及與含氯之樹脂之相溶性的肉豆蔻酸、棕櫚酸、異硬脂酸、硬脂酸之鋅鹽等。

【0023】 上述有機酸鋅之含量並無特別限定，例如較佳為相對於含氯之樹脂100質量份為0.01質量份以上。藉此，可抑制變色。更佳為0.1質量份以上。另外，較佳為5質量份以下，藉此，可進一步提高耐熱性，成形體之外觀不進一步

變差，色調亦變得更良好。更佳為2質量份以下。

【0024】 [氧化聚乙烯蠟]

本發明之含氯之樹脂組成物含有氧化聚乙烯蠟，該氧化聚乙烯蠟在FT-IR測定中之 1720 cm^{-1} 之峰值與 2930 cm^{-1} 之峰值的吸光度之比（ 1720 cm^{-1} 峰值吸光度/ 2930 cm^{-1} 峰值吸光度）為0.05以上。

1720 cm^{-1} 之峰值係聚乙烯蠟之氧化進行時出現之峰值， 2930 cm^{-1} 峰值係表示聚乙烯蠟之烴鍵之峰值。藉由使用該等峰值之比為0.05以上即氧化進行了一定程度以上之聚乙烯蠟作為氧化聚乙烯蠟，可發揮減少成形品之表面不良之效果。

【0025】 氧化聚乙烯蠟較佳為酸值為 1 mgKOH/g 以上。若酸值為 1 mgKOH/g 以上，則更充分地發揮與樹脂之相溶性提高而抑制成形品之外觀不良之效果。氧化聚乙烯蠟之酸值更佳為 5 mgKOH/g 以上，進而較佳為 10 mgKOH/g 以上。另外，較佳為 30 mgKOH/g 以下。

【0026】 氧化聚乙烯蠟較佳為密度為 1.00 g/cm^3 以下。若密度為 1.00 g/cm^3 以下，則樹脂之熔融黏度降低，成形性進一步提高。氧化聚乙烯蠟之密度更佳為 0.95 g/cm^3 以下。

【0027】 氧化聚乙烯蠟較佳為熔點為 80°C 以上。若熔點為 80°C 以上，則昇華物等減少，而本發明之含氯之樹脂組成物於成形加工性方面可發揮減少成形品之表面不良之效果。氧化聚乙烯蠟之熔點更佳為 85°C 以上，進而較佳為 90°C 以上。另外，氧化聚乙烯蠟之熔點通常為 150°C 以下。

【0028】 氧化聚乙烯蠟較佳為 140°C 下之黏度為 1000 cps 以下。若 140°C 下之黏度為 1000 cps 以下，則本發明之含氯之樹脂組成物成為成形加工性優異者。氧化聚乙烯蠟在 140°C 下之黏度較佳為 800 cps 以下。更佳為 500 cps 以下。

【0029】 於本說明書中，氧化聚乙烯蠟之酸值、密度、熔點及 140°C 下之黏度全部根據實施例中所記載之方法進行測定。

【0030】 作為氧化聚乙烯蠟，例如可列舉三井化學公司製造之Hi-Wax系列、三洋化成工業公司製造之SANWAX系列、三洋化成工業公司製造之Viscol系列、日本精蠟公司製造之Luvax系列、Honeywell公司製造之AC系列等，其中，可適當地使用滿足上述物性者。

【0031】 本發明之含氯之樹脂組成物中之氧化聚乙烯蠟之含量較佳為相對於含氯之樹脂100質量份為0.01~2.0質量份。藉此，更充分地發揮抑制成形品之外觀不良之效果。更佳為0.01~1.5質量份，進而較佳為0.01~1.0質量份。

【0032】 [水滑石]

本發明之含氯之樹脂組成物中所含之水滑石並無特別限制，較佳為含有鎂元素(Mg)及/或鋅元素(Zn)、以及鋁元素(Al)者。

【0033】 作為上述水滑石型粉體，尤佳為下述通式(1)：

$$\{(Mg)_x(Zn)_y\}(Al)_z(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O \quad (1)$$

(式中， A^{n-} 表示n價之層間陰離子。x、y及z為滿足 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.4$ 、 $x+y+z=1$ 之數，且x+y與z之比 $\{(x+y)/z\}$ 為2.2以下。n及m分別為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 及 $0 \leq m$ 之數)所表示者。藉此，含氯之樹脂組成物之耐熱性或熱穩定性進一步提高。

【0034】 上述通式(1)中，作為n價之層間陰離子，並無特別限定，就反應性及環境負荷降低之觀點而言，較佳為選自由氫氧根離子(OH^-)、碳酸根離子(CO_3^{2-})及硫酸根離子(SO_4^{2-})所組成之群中至少一種。其中，較佳為碳酸根離子。

【0035】 x、y及z為滿足 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.4$ 、 $x+y+z=1$ 之數，且x+y與z之比 $\{(x+y)/z\}$ 為2.2以下。

此處，為y=0者被稱為Mg/Al系水滑石，為0<y者被稱為鋅改質水滑石。於本發明中，可較佳地使用該等之任一者。

【0036】 $x+y$ 與 z 之比 $\{(x+y)/z\}$ 較佳為2.1以下，更佳為2.05以下。下限並無特別限定，較佳為1.9以上，更佳為2.0以上。

【0037】 n 為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 之數，只要根據層間陰離子之價數適當地調整即可。

【0038】 水滑石較佳為吸油量為50 ml/100 g以下。藉此，由本發明之含氯之樹脂組成物所獲得之成形品之光澤提高。水滑石之吸油量更佳為45 ml/100 g以下，進而較佳為40 ml/100 g以下。另外，就耐熱性之觀點而言，較佳為5 ml/100 g以上。更佳為10 ml/100 g以上。

【0039】 於本說明書中，水滑石型粉體之吸油量係依據JIS K5101-13-1（2004年：精製亞麻仁油法）而測定。

【0040】 上述水滑石之粒子之形狀並無特別限定，例如可列舉：板狀、球狀、圓盤狀等。其中，較佳為板或圓盤狀。此外，粒子形狀可藉由掃描式電子顯微鏡等進行觀察。

【0041】 上述水滑石粒子之平均粒徑例如較佳為0.1 μm 以上且2.0 μm 以下。藉此，含氯之樹脂中之分散性提高，本發明之作用效果進一步提高。更佳為0.3 μm 以上，另外，更佳為1.5 μm 以下。

【0042】 於本說明書中，平均粒徑例如可使用雷射繞射粒度分佈測定裝置（HORIBA製造之LA950）以D50之形式測定。

所謂D50意指體積基準下之50%累計粒徑。

【0043】 上述水滑石之比表面積（亦稱為SSA）例如較佳為1 m^2/g 以上且50 m^2/g 以下。藉此，含氯之樹脂中之分散性提高，本發明之作用效果進一步提高。更佳為5 m^2/g 以上，進而較佳為10 m^2/g 以上，另外，更佳為40 m^2/g 以下，進而較佳為30 m^2/g 以下。

若比表面積為該範圍，則可獲得耐熱性優異之樹脂組成物。

【0044】 於本說明書中，比表面積意指藉由BET法所獲得之BET比表面積（亦稱為SSA）。BET法係使氮等氣體粒子吸附於固體粒子，而根據吸附之量測定比表面積之氣體吸附法，根據壓力P與吸附量V之關係藉由BET式求出單分子吸附量 V_M ，藉此確定比表面積。

具體而言，藉由以下之條件而測定BET比表面積。

【0045】 [比表面積之測定條件]

使用機：Mountech公司製造，Macsorb Model HM-1220

吸附氣體：氮（ N_2 ）

外部脫氣裝置之脫氣條件：105°C - 15分鐘

比表面積測定裝置本體之脫氣條件：105°C - 5分鐘

【0046】 上述水滑石之粉體中之粒子亦可具有被覆層。於該情形時，較佳為含有具有該被覆層之粒子之水滑石其物性滿足上述物性（粒子形狀、平均粒徑、比表面積等）。作為被覆層，並無特別限定，較佳為使用表面處理劑進行表面處理而被覆者。

【0047】 作為上述表面處理劑，並無特別限定，例如可列舉：高級脂肪酸、高級脂肪酸金屬鹽（金屬皂）、陰離子界面活性劑、磷酸酯、矽烷偶合劑、鈦偶合劑、鋁偶合劑等偶合劑。此外，可使用一種或兩種以上。

【0048】 作為更具體之表面處理劑，例如可列舉：硬脂酸、油酸、芥子酸、棕櫚酸、月桂酸等高級脂肪酸、該等高級脂肪酸之鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽等金屬鹽；硬脂醇、油醇等高級醇之硫酸酯鹽、聚乙二醇醚之硫酸酯鹽、醯胺鍵硫酸酯鹽、醚鍵磺酸鹽；酯鍵磺酸鹽、醯胺鍵烷基芳基磺酸鹽、醚鍵烷基芳基磺酸鹽等陰離子界面活性劑；正磷酸與油醇、硬脂醇等之單或二酯或該等之混合物、即其等之酸型或鹼金屬鹽或胺鹽等磷酸酯；乙烯基乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲基矽烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷

等矽烷偶合劑；三異硬脂醯基鈦酸異丙酯、三(二辛基焦磷醯氧基)鈦酸異丙酯、三癸基苯磺醯基鈦酸異丙酯等鈦偶合劑；乙醯烷氧基鋁二異丙酯等鹼偶合劑。

【0049】 上述表面處理劑之使用量並無特別限定，例如較佳為以相對於最終獲得之含有具被覆層之粒子之水滑石100質量%，藉由表面處理劑所獲得之被覆量成為0.1~30質量%之範圍之方式調節表面處理劑之使用量。更佳為0.1~20質量%之範圍。

【0050】 於上述樹脂組成物中，水滑石之含量例如相對於含氯之樹脂100質量份，較佳為0.05質量份以上，另外，較佳為10質量份以下。藉此，耐熱性及熱穩定性進一步提高。更佳為0.1質量份以上，另外，更佳為8質量份以下，進而較佳為5質量份以下。

【0051】 [β-二酮化合物、β-二酮金屬鹽]

另外，本發明之含氯之樹脂組成物藉由含有β-二酮化合物及/或β-二酮金屬鹽，可謀求成形時之著色性改善。

【0052】 作為β-二酮化合物，並無特別限定，例如較佳為乙醯丙酮、或硬脂醯基乙醯基甲烷、苯甲醯基乙醯基甲烷、二苯甲醯基甲烷、硬脂醯基苯甲醯基甲烷、辛基苯甲醯基甲烷、雙(4-辛基苯甲醯基)甲烷、4-甲氧基苯甲醯基苯甲醯基甲烷、雙(4-羧基甲基苯甲醯基)甲烷、2-羧基甲基苯甲醯基乙醯基辛基甲烷、2-苯甲醯基環己烷等烷醯基芳醯基甲烷或二芳醯基甲烷。

作為β-二酮金屬鹽，較佳為上述β-二酮化合物之金屬鹽。作為金屬鹽之金屬種類，並無特別限定，例如可列舉鈣或鋅等。

【0053】 上述樹脂組成物中之β-二酮化合物及/或β-二酮金屬鹽之含量較佳為相對於含氯之樹脂100質量份為2.0質量份以下。更佳為0.01~1.0質量份。

【0054】 [脫模劑]

另外，本發明之含氯之樹脂組成物較佳為含有脫模劑。作為脫模劑，可列

舉二新戊四醇六硬脂酸酯、新戊四醇四硬脂酸酯等，該等中，較佳為含有二新戊四醇六硬脂酸酯。藉此，可更充分地抑制本發明之含氯之樹脂組成物產生模糊或起皺。

【0055】 於本發明之含氯之樹脂組成物含有脫模劑之情形時，其含量並無特別限定，例如較佳為相對於含氯之樹脂100質量份為0.01~5.0質量份。更佳為0.01~2.0質量份。

【0056】 [填充劑]

另外，本發明之含氯之樹脂組成物較佳為含有填充劑。藉此，成形品之尺寸穩定性或成形品之強度提高，因此成為於成形體用途較佳之樹脂組成物。填充劑亦作為中和劑發揮功能。

【0057】 作為填充劑，並無特別限定，可列舉無機鹽類、無機氧化物、無機氫氧化物等無機粉體，例如可列舉：鋅、鈦、鐵、銻、鋇、鈣、矽、鋁、鎂、鋇、硼、鋅等之鹽類、氧化物、氫氧化物、複合氧化物。作為鹽類，並無特別限定，例如可列舉：硫酸鹽、碳酸鹽、氯化鹽、乙酸鹽、硝酸鹽等。具體而言，例如可列舉碳酸鈣、碳酸鋅、碳酸鎂、氧化矽、氧化鋅、氧化鈦、氧化銻、氧化鐵、硫酸鋇、硫酸鋇、硫酸鎂、氧化矽、氧化鋁、氧化鎂、矽酸鋅、鈦酸鋅、鈦酸鋇、滑石等，其中，較佳為碳酸鈣。

【0058】 碳酸鈣中，較佳為比表面積（BET比表面積）未達 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 者。更佳為 $23 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，進而較佳為 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，尤佳為 $18 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，另外，下限較佳為 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。更佳為 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。於超過上述範圍之情形時，有造成在加工時發生析出等不良影響之虞。

【0059】 於上述樹脂組成物含有填充劑之情形時，其含量並無特別限定，例如較佳為相對於含氯之樹脂100質量份為40質量份以下。若超過40質量份，則有無法抑制析出之情況。更佳為30質量份以下，進而較佳為1~30質量份。進而

更佳為25質量份以下，進一步更佳為20質量份以下，尤佳為10質量份以下，另外，下限較佳為1質量份以上，更佳為2質量份以上，進而較佳為3質量份以上。最佳為比表面積為 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下之碳酸鈣之含量處於該等較佳之範圍內。

【0060】 [其他成分]

本發明之含氯之樹脂組成物亦可視需要進而含有其他成分。例如可列舉：耐熱助劑、上述(c)之氧化聚乙烯蠟以外之潤滑劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、交聯助劑、塑化劑等各種添加劑。各種添加劑並無特別限定，例如作為耐熱助劑，可列舉二新戊四醇等多元醇化合物、或環氧樹脂等環氧化合物；作為潤滑劑，可列舉硬脂酸單甘油酯、棕櫚酸單甘油酯、硬脂酸、棕櫚酸、上述(c)之氧化聚乙烯蠟以外之聚乙烯蠟等；作為紫外線吸收劑，可列舉二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物、芳香族苯甲酸酯系化合物等；作為抗氧化劑，可列舉酚系化合物等；作為交聯助劑，可列舉三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯等；作為塑化劑，可列舉鄰苯二甲酸二辛酯(DOP)或偏苯三酸三辛酯(trioctyl trimellitate, TOTM)、己二酸二辛酯(DOA)等。

【0061】 本發明之含氯之樹脂組成物較佳為相對於組成物整體之塑化劑之含量為5重量%以下。於由塑化劑之含量較少之硬質系之樹脂組成物所獲得之成形品之情形時，容易產生外觀不良。因而，於樹脂組成物為塑化劑之含量較少之硬質系者之情形時，更明顯地發揮本發明之效果。塑化劑之含量更佳為1.0重量%以下，進而較佳為0.01重量%以下。

[實施例]

【0062】 為了詳細地說明本發明，而於以下列舉實施例，但本發明並不僅限定於該等實施例。

【0063】 1.原料

下述之表1-1、表1-2中所記載之原料如下所述。

(a) 含氯之樹脂

氯乙烯系樹脂：信越化學工業公司製造，TK-1000，聚合度1000

【0064】 (b) 有機酸鋅

硬脂酸鋅：堺化學工業公司製造，SZ-P (Ca-Zn系穩定劑)

【0065】 (c) 氧化聚乙烯蠟

AC聚乙烯629A：Honeywell公司製造

AC聚乙烯656：Honeywell公司製造

AC聚乙烯307A：Honeywell公司製造

AC聚乙烯316A：Honeywell公司製造

AC聚乙烯6A：Honeywell公司製造

【0066】 (d) 水滑石

利用日本專利第5056014號公報之實施例4中所記載之水滑石之製造操作，使硫酸鎂、硫酸鋁及硫酸鋅之各莫耳比、以及製造條件進行各種變化以進行合成，每次製造時藉由下述方法測定吸油量與比表面積，選出表1-1、表1-2中所記載之水滑石型粉末。

【0067】 (e) β -二酮化合物、 β -二酮金屬鹽

二苯甲醯基甲烷：RHODIA公司製造，Rhodiastab 83P

【0068】 (f) 填充劑

碳酸鈣：CALFINE股份有限公司製造之KS-1000，比表面積 $1.15 \text{ m}^2/\text{g}$

【0069】 (g) 其他成分

硬脂酸鈣：堺化學工業公司製造，SC-P (Ca-Zn系穩定劑)

二新戊四醇：廣榮化學公司製造，Dipentarit 300

聚乙烯蠟：三井化學公司製造，Hi-Wax 220MP

酯蠟 (二新戊四醇六硬脂酸酯)：Riken Vitamin公司製造，Rikester SL-02

【0070】 實施例1~8、比較例1~7

將實施例、比較例中所使用之氧化聚乙烯蠟、水滑石之物性、及含有其等氧化聚乙烯蠟或水滑石製備而成之樹脂組成物之各成分之組成示於表1-1、表1-2中。氧化聚乙烯蠟、水滑石之物性係藉由以下之測定方法而測定。

另外，於表1-1、表1-2中，關於所獲得之樹脂組成物，亦顯示藉由以下之方法所評價之成形品表面之起皺或光澤性之評價結果。

【0071】 <氧化聚乙烯蠟之物性測定>

[酸值]

依據ASTM D-1386而測定。

[密度]

依據ASTM D-1505而測定。

[熔點（滴點）]

依據ASTM D-3954而測定。

[140°C下之黏度]

藉由B型黏度計（Brookfield公司製造）而測定140°C下之黏度。

[FT-IR峰值強度比]

藉由傅立葉轉換紅外線光譜法，利用以下之裝置、及測定方法進行測定。

製造商名：Thermo Fisher Scientific

型號：NICOLET 4700

測定方法：ATR法（attenuated total reflectance method，減弱全反射法）／1次反射（使用平板：金剛石稜鏡平板）

測定順序：

- （1）不於平板搭載任何物品而測定背景值。
- （2）於測定背景值後，將1小湯匙左右樣品壓抵於平板而進行測定。

(3) 於測定試樣後，進行『高級ATR校正』，並將此作為測定結果。

<水滑石之物性測定>

[吸油量]

依據JIS K5101-13-1 (2004年：精製亞麻仁油法) 而測定。

【0072】 <成形加工>

藉由具有具備冷卻功能之抽吸定型機(使成形品之表面性變得平滑之裝置)之LABO擠出機(東洋精機公司製造，錐型(conical) 2D20C型)，使用上述樹脂組成物，連續5小時擠出成形管道管，並每隔一定長度進行切割，而獲得管道管成形品。

擠出條件係如下般設定。料缸溫度自接近原料投入口之位置起，設為料缸溫度1：175°C、料缸溫度2：180°C、料缸溫度3：185°C，並將轉接器模具溫度設為185°C，將模具1設為180°C，將模具2設為205°C。模具使用管道管用模具。

【0073】 <樹脂組成物之評價>

[起皺]

以目視確認自擠出成形開始起經過特定時間後所獲得之管道管成形品之起皺產生狀況(即管道管成形品之傷痕之產生狀況)，並基於以下之基準而評價。

◎：於5小時後之所成形之管道管成形品未確認到傷痕。

○：於3小時後之所成形之管道管成形品確認到傷痕。

△：於1小時後之所成形之管道管成形品確認到傷痕。

×：於在1小時以內成形之管道管成形品確認到傷痕。

[光澤性]

以目視確認自擠出成形開始起經過特定時間後所獲得之管道管成形品之光澤性之狀況，並依據以下之基準而評價。

◎：確認到5小時後之所成形之管道管成形品保持光澤。

○：3小時後確認到光澤，但確認到於5小時後之所成形之管道管成形品無光澤，成形管道管之表面成為已模糊之狀態。

△：1小時後確認到光澤，但確認到於3小時後之所成形之管道管成形品無光澤，成形管道管之表面成為已模糊之狀態。

×：確認到剛成形後便無光澤，成形管道管之表面成為已模糊之狀態。

【0074】 [表1-1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	
物性	聚乙烯蠟	商品名	AC 聚乙烯 629A	AC 聚乙烯 656	AC 聚乙烯 629A	AC 聚乙烯 656	AC 聚乙烯 629A	AC 聚乙烯 656	AC 聚乙烯 629A	AC 聚乙烯 656
		酸值 (mg KOH/g)	15	15	15	15	15	15	15	15
		密度 (g/cm ³)	0.93	0.92	0.93	0.92	0.93	0.92	0.93	0.92
		熔點 (°C)	101(滴點)	98(滴點)	101(滴點)	98(滴點)	101(滴點)	98(滴點)	101(滴點)	98(滴點)
		140°C 下之黏度 (cps)	200	185	200	185	200	185	200	185
		FT-IR 峰值強度	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06
	水滑石	Mg/Al 比 或 (Mg+Zn)/Al 比	Mg/ Al=2.0	Mg/ Al=2.0	Mg/ Al=2.0	Mg/ Al=2.0	Mg/ Al=2.0	Mg/ Al=2.0	(Mg+Zn) /Al=2.0	(Mg+Zn) /Al=2.0
		吸油量 (ml/100 g)	23	23	58	58	58	58	22	22
		比表面積 (m ² /g)	10	10	10	10	10	10	7	7
	組成 (單位： 質量份)	含氯之樹脂	TK-1000	100	100	100	100	100	100	100
有機酸鋅		SZ-P	1	1	1	1	1	1	1	
聚乙烯蠟		上述物性評價者	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
水滑石		上述物性評價者	1	1	1	1	1	1	1	
β-二酮化合物及/或β-二酮金屬鹽		Rhodiastab 83P	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
填充材料		碳酸鈣	5	5	5	5	5	5	5	
其他成分		SC-P	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		Dipentarit 300	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		Hi-Wax 220MP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		Rikester SL-02	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—
評價	起皺	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	
	光澤性	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	

[表1-2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	
物性	聚乙烯蠟	商品名	AC 聚乙烯 316A	AC 聚乙烯 307A	AC 聚乙烯 6A	—	AC 聚乙烯 316A	AC 聚乙烯 307A	AC 聚乙烯 6A
		酸值 (mg KOH/g)	16	7	0(未氧化)	—	16	7	0(未氧化)
		密度 (g/cm ³)	0.98	0.98	0.92	—	0.98	0.98	0.92
		熔點 (°C)	140(滴點)	140(滴點)	106	—	140(滴點)	140(滴點)	106
		140°C 下之黏度 (cps)	150°C 下為 8500	150°C 下為 85000	375	—	150°C 下為 8500	150°C 下為 85000	375
		FT-IR 峰值強度	0.03	0.01	0	—	0.03	0.01	0
	水滑石	Mg/Al 比或 (Mg+Zn)/Al 比	Mg/ Al=2.0	Mg/ Al=2.0	Mg/ Al=2.0	Mg/ Al=2.0	(Mg+Zn) /Al=2.0	(Mg+Zn) /Al=2.0	(Mg+Zn) /Al=2.0
		吸油量 (ml/100 g)	23	23	23	23	22	22	22
		比表面積 (m ² /g)	10	10	10	10	7	7	7
組成 (單位:質量份)	含氯之樹脂	TK-1000	100	100	100	100	100	100	
	有機酸 鋅	SZ-P	1	1	1	1	1	1	
	聚乙烯 蠟	上述物性評價者	0.5	0.5	0.5	—	0.5	0.5	
	水滑石	上述物性評價者	1	1	1	1	1	1	
	β-二 酮化 合物及/ 或 β- 二酮金 屬鹽	Rhodiastab 83P	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	填充材 料	碳酸鈣	5	5	5	5	5	5	
	其他成 分	SC-P	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		Dipentarit 300	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Hi-Wax 220MP		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
Rikester SL-02		—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	
評價	起皺	Δ	Δ	×	×	Δ	Δ	×	
	光澤性	Δ	Δ	×	×	Δ	Δ	×	

【0075】 根據表1-1、表1-2之結果，確認到藉由含有FT-IR測定中之 1720 cm^{-1} 之峰值與 2930 cm^{-1} 之峰值之吸光度之比為0.05以上的氧化聚乙烯蠟，可有效地抑制使用了Ca-Zn系穩定劑之含氯之樹脂組成物之成形品表面之不良之產生。

【符號說明】

無



201917164

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 含氯之樹脂組成物**【英文發明名稱】** 無**【中文】**

本發明提供一種含氯之樹脂組成物，其使用Ca-Zn系穩定劑，且即便於進行了歷經長時間之連續生產之情形時，亦充分地抑制成形品表面產生模糊或起皺。

本發明係關於一種含氯之樹脂組成物，其含有（a）含氯之樹脂、（b）有機酸鋅、（c）氧化聚乙烯蠟、（d）水滑石、以及（e）β-二酮化合物及/或β-二酮金屬鹽，且該（c）氧化聚乙烯蠟在FT-IR測定中之 1720 cm^{-1} 之峰值與 2930 cm^{-1} 之峰值的吸光度之比（ 1720 cm^{-1} 峰值吸光度/ 2930 cm^{-1} 峰值吸光度）為0.05以上。

【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】一種含氯之樹脂組成物，其含有（a）含氯之樹脂、（b）有機酸鋅、（c）氧化聚乙烯蠟、（d）水滑石、以及（e） β -二酮化合物及/或 β -二酮金屬鹽，且

該（c）氧化聚乙烯蠟在FT-IR測定中之 1720 cm^{-1} 之峰值與 2930 cm^{-1} 之峰值的吸光度之比（ 1720 cm^{-1} 峰值吸光度/ 2930 cm^{-1} 峰值吸光度）為0.05以上。

【第2項】如請求項1所述之含氯之樹脂組成物，其中，上述（c）氧化聚乙烯蠟之酸值為 1 mgKOH/g 以上。

【第3項】如請求項1或2所述之含氯之樹脂組成物，其中，上述（c）氧化聚乙烯蠟之密度為 0.95 g/cm^3 以下。

【第4項】如請求項1至3中任一項所述之含氯之樹脂組成物，其中，上述（c）氧化聚乙烯蠟之熔點為 80°C 以上。

【第5項】如請求項1至4中任一項所述之含氯之樹脂組成物，其中，上述（c）氧化聚乙烯蠟在 140°C 下之熔融黏度為 1000 cps 以下。

【第6項】如請求項1至5中任一項所述之含氯之樹脂組成物，其中，上述（d）水滑石之吸油量為 $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下。

【第7項】如請求項1至6中任一項所述之含氯之樹脂組成物，其中，上述含氯之樹脂組成物進而含有（f）二新戊四醇六硬脂酸酯。

【第8項】如請求項1至7中任一項所述之含氯之樹脂組成物，其中，塑化劑相對於組成物整體之含量為5重量%以下。

【第9項】如請求項1至8中任一項所述之含氯之樹脂組成物，其進而含有相對於上述含氯之樹脂100質量份為30質量份以下之碳酸鈣。