

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年10月8日(08.10.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/152260 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 8/22 (2006.01) C08F 14/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060173
- (22) 国際出願日: 2015年3月31日(31.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-073767 2014年3月31日(31.03.2014) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP). 徳山積水工業株式会社(TOKUYAMA SEKISUI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 松村 健一(MATSUMURA Kenichi); 〒7460006 山口県周南市開成町4560 徳山積水工業株式会社内 Yamaguchi (JP). 増野 典和(MASHINO Norikazu); 〒7460006 山口県周南市開成町4560 徳山積水工業株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR CHLORINATED VINYL CHLORIDE RESIN

(54) 発明の名称: 塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a production method for a chlorinated vinyl chloride resin that has excellent heat stability (initial colorability, and heat-resistance stability) and that can be used to obtain a transparent molded product. The present invention is a production method for a chlorinated vinyl chloride resin wherein a reaction liquid that comprises a vinyl chloride aqueous suspension that contains a vinyl chloride resin is thermally chlorinated in a sealable reaction vessel, the production method having a step (1) wherein the reaction liquid is heated, chlorine is introduced into the reaction vessel when the temperature is 55-70 °C, and thermal chlorination is started, a step (2) wherein the temperature inside the reaction vessel is increased while being kept at or below the glass transition temperature of a partially chlorinated vinyl chloride resin, and a step (3) wherein, after the chlorine content percentage of the partially chlorinated vinyl chloride resin is 58 weight% or more, thermal chlorination is performed at a prescribed temperature that is 85 °C or more but less than 115 °C. In steps (1)-(3), the net agitation power (Pv) inside the reaction vessel is 0.2-2.5 w/m<sup>3</sup> per 1 m<sup>3</sup> of the reaction liquid.

(57) 要約: 本発明は、熱安定性 (初期着色性、耐熱安定性) が優れており透明な成形品が得られる塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法を提供する。本発明は、密閉可能な反応容器内において、塩化ビニル系樹脂を含有する塩化ビニル水懸濁液からなる反応液を熱塩素化する塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法であって、前記反応液を加熱して温度55~70°Cで反応容器内に塩素を導入して熱塩素化を開始する工程1、前記反応容器内の温度を部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度に保ちながら昇温する工程2、及び、前記部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58重量%以上となった後に85°C以上、115°C未満の所定温度で熱塩素化する工程3を有し、前記工程1~3において、反応容器内の正味攪拌動力(Pv)を反応液1m<sup>3</sup>当たり0.2~2.5w/m<sup>3</sup>とする塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法である。



WO 2015/152260 A1

## 明 細 書

発明の名称：塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、初期着色性、耐熱安定性が高く、熱安定性に優れ、透明な成形品を得ることが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 塩素化塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル系樹脂を後塩素化することで製造されており、塩化ビニル系樹脂の長所である優れた耐候性、難燃性、耐薬品性等の性能を有し、塩化ビニル系樹脂より熱変形温度が20～40℃も高いので、耐熱パイプ、耐熱継手、耐熱バルブ、耐熱プレート等の耐熱性が100℃を要求される用途に好適に使用されている。

[0003] しかしながら、塩素化塩化ビニル系樹脂は熱変形温度が高いため、耐熱パイプ、耐熱継手、耐熱バルブ、耐熱プレート等に成型加工するには高温で加熱溶解しなければならず、熱安定性（初期着色性、耐熱安定性）等が悪いと透明な成形品が得られないという欠点があった。

[0004] 従来、塩化ビニル系樹脂を後塩素化するには、密閉可能な反応容器内において、塩化ビニル系樹脂の水懸濁液を作成し、塩素を圧入すると共に紫外線を照射する方法が採用されてきたが、最近では熱安定性の優れた塩素化塩化ビニル系樹脂を得るために紫外線を照射せず、加熱のみで塩素化する方法（熱塩素化）が提案され、更に、反応時間を短縮するために、熱塩素化において過酸化水素を添加する塩素化方法が提案されている。

[0005] 例えば、特許文献1には、密閉可能な容器内でポリ塩化ビニルを水性媒体中に懸濁させ、減圧した後、塩素を容器内に導入して90～140℃の温度でポリ塩化ビニルを塩素化する方法において、塩素化の過程で、反応中のポリ塩化ビニルの塩素含有率が60重量%以上に到達した時点で、ポリ塩化ビニルに対し5～50ppm/hrの速度で過酸化水素の添加を開始する方法が提案されている。

また、特許文献1の実施例1には、所定量の脱イオン水とPVCを投入、攪拌してPVCを水中に分散させた後、加熱、減圧を行い、塩素を導入し反応を開始すると同時に昇温して、塩素含有率が61重量%に到達した後、所定量の過酸化水素水を添加し、塩素含有率が65重量%に達した時点で塩素化を終了してCPVCを得る方法が記載されている。

[0006] しかしながら、上記塩素化方法においては、反応器内に塩素を導入して塩素化を開始してから反応温度まで昇温する間の温度を制御せず、単に反応温度までできるだけ早く昇温していたので、得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の熱安定性（初期着色性、耐熱安定性）等が悪く透明な成形品が得られないという欠点があった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2001-151815号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、初期着色性、耐熱安定性が高く、熱安定性に優れ、透明な成形品を得ることが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、密閉可能な反応容器内において、塩化ビニル系樹脂を含有する塩化ビニル水懸濁液からなる反応液を熱塩素化する塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法であって、前記反応液を加熱して温度55～70℃で反応容器内に塩素を導入して熱塩素化を開始する工程1、前記反応容器内の温度を部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度に保ちながら昇温する工程2、及び、前記部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58重量%以上となった後に85℃以上、115℃未満の所定温度で熱塩素化する工程3を有し、前記工程1～3において、反応容器内の正味攪拌動力（Pv）を反

応液 1 m<sup>3</sup>当たり 0.2 ~ 2.5 kW/m<sup>3</sup>とする塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法である。

[0010] 本発明者は、塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法において、熱塩素化時の温度を所定の範囲とし、かつ、正味攪拌動力を所定の範囲内とすることによって、初期着色性、耐熱安定性が高く、熱安定性に優れ、透明な成形品を得ることが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] 本発明は、密閉可能な反応容器内において、塩化ビニル系樹脂を含有する塩化ビニル水懸濁液からなる反応液を熱塩素化する塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法である。

[0012] 上記密閉可能な反応容器としては、ガラスライニングを施した耐圧容器で、攪拌装置と加熱冷却用ジャケットが設置されている反応容器が好ましい。

[0013] 上記塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル単独重合体のほか、塩化ビニル単量体と上記塩化ビニル単量体と共重合可能な他の単量体との共重合体も含む。

また、上記塩化ビニル単量体と上記塩化ビニル単量体と共重合可能な他の単量体との塩化ビニル共重合体は、塩化ビニル単量体を 50 重量%以上含むことが好ましい。

[0014] 上記塩化ビニルと共重合可能な他の単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸エステル；エチレン、プロピレン等のオレフィン；無水マレイン酸；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン等が挙げられる。

また、上記塩化ビニル系樹脂の平均重合度は一般に 600 ~ 2000 である。

[0015] 上記塩化ビニル水懸濁液は、塩化ビニル系樹脂と水とを含有する懸濁液である。

塩化ビニル系樹脂を水に懸濁させた状態とするには、水媒体中に塩化ビニル

系樹脂粉末を添加攪拌して分散させ懸濁させればよい。なお、塩化ビニル系樹脂が水懸濁重合で得られた場合は、塩化ビニル系樹脂が水懸濁状態になっているのでそのまま使用できる。

[0016] 上記塩化ビニル系樹脂粉末の平均粒子径は小さくなると取り扱いが難しくなり、大きくなると塩素化に長時間かかるため、100～200 $\mu$ mであることが好ましい。

[0017] 本発明では、上記反応液を加熱して温度55～70 $^{\circ}$ Cで反応容器内に塩素を導入して熱塩素化を開始する工程1を行う。

なお、本発明において、熱塩素化とは、紫外線照射することなく加熱して熱塩素化する反応である。

[0018] 上記熱塩素化を行うには、密閉可能な反応容器内において、反応容器内を減圧して酸素を除去すると共に加熱し、反応液の温度が55～70 $^{\circ}$ Cとなったときに塩素を反応容器内に導入して熱塩素化を開始することが好ましい。

[0019] 上記減圧を行う場合は、真空ポンプにより吸引して脱気するのが好ましい。吸引は、例えば、反応容器内の気圧が、その時の水の蒸気圧に水銀柱20mmの圧力を加えた程度の圧力に達するまで行い、その圧力に数分間維持することによって最初の脱気を行い、その後、反応容器内に窒素を圧入して暫く放置した後、再度真空ポンプによって吸引脱気を行って酸素を除くという操作を繰り返して、反応容器内の酸素量を100ppm以下にするのが好ましい。

[0020] 上記加熱はジャケットに蒸気又は熱水を供給して行なうのが好ましく、水懸濁液温度が熱塩素化を開始する温度になったとき、即ち、55～70 $^{\circ}$ Cになったときに塩素を反応容器内に導入して熱塩素化を開始する。

[0021] 上記熱塩素化において使用する塩素は純度が高いものが好ましいが、1000ppm以上の酸素を含んでいる市販の塩素そのまま使用してもよい。

[0022] 上記工程1では、上記反応液の温度が55～70 $^{\circ}$ Cで反応容器内に塩素を導入して熱塩素化を開始する。

上記反応液の温度が55 $^{\circ}$ C未満であると、熱塩素化は殆ど進まず、非効率と

なる。上記温度が70℃を超えると、得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の熱安定性が低下し、成形体の透明性が低下する。

好ましくは57～67℃である。

[0023] 本発明では、次いで、上記反応容器内の温度を部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度に保ちながら昇温する工程2を行う。

上記工程2では、所定の温度に保ちながら、熱塩素化工程を行う。

なお、本発明で「部分塩素化塩化ビニル系樹脂」とは、塩素化工程の途中における塩素化塩化ビニル系樹脂をいうものである。

また、本発明で「部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度」とは、塩素含有率から推定されるガラス転移温度をいう。

[0024] 上記工程2において、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度に保ちながら昇温する方法としては、例えば、反応容器内の部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率を測定することで、ガラス転移温度を求め、該ガラス転移温度以下の温度に昇温する方法が挙げられる。

[0025] 上記工程2では、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度に保ちながら昇温するが、特に部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度-2℃以下とすることが好ましい。

[0026] 上記工程2に掛ける時間（昇温時間ともいう）は、塩素化反応時間全体に対して、5～40%に相当する時間とすることが好ましい。昇温時間を上記範囲内とすることで、均一に塩素化が進行し、熱安定性に優れた塩素化塩化ビニル系樹脂とすることができる。

[0027] 本発明では、上記部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58重量%以上となった後に85℃以上、115℃未満の所定温度で熱塩素化する工程3を行う。

このような工程3を行うことで、得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の熱安定性が低下し、透明性に優れた成形体を作製可能な塩素化塩化ビニル系樹脂とすることができる。

なお、本明細書では、特に「85℃以上、115℃未満の所定温度」を「熱

塩素化温度」ともいう。

[0028] 上記工程 3 では、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が 5.8 重量%以上となった後に、85℃以上、115℃未満の所定温度で熱塩素化すればよいが、塩素化される塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以上の温度で熱塩素化されると得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の熱安定性が低下し、成形体の透明性が低下する傾向があるので、塩素含有率が 5.8 重量%以上となった後の熱塩素化も、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度で熱塩素化するのが好ましい。

[0029] 上記工程 3 では、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が 5.8 重量%以上となった後に上記の所定温度で熱塩素化する。

上記塩素含有率が 5.8 重量%未満において、上記所定温度で熱塩素化した場合、一気に反応が進行し、均一な塩素化反応することができなくなる。なお、工程 3 において、上記塩素含有率は 7.2 重量%以下とすることが好ましい。

[0030] 上記工程 3 において、上記部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率は 5.8 重量%以上であれば特に限定されないが、上記部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が 5.8 重量%以上、6.0 重量%未満となった後に 85℃以上、95℃未満の所定温度で熱塩素化することが好ましい（工程 3-1）。

また、上記工程 3 では、上記部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が 6.0 重量%以上、6.2 重量%未満となった後に 95℃以上、105℃未満の所定温度で熱塩素化することが好ましい（工程 3-2）。

更に、上記工程 3 では、上記部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が 6.2 重量%以上となった後に 105℃以上、115℃未満の所定温度で熱塩素化することが好ましい（工程 3-3）。

このように塩素含有率に合わせて熱塩素化温度を変化させることで、昇温時間は長くなるが、熱塩素化温度が高くなるので熱塩素化速度は速くなり、全体の熱塩素化時間は短縮される。又、熱塩素化温度を高くしても得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の熱安定性（初期着色製及び耐熱安定性）が低下する

ことはない。

なお、上記工程 3-1、工程 3-2 及び工程 3-3 は、何れか 1 のみを行ってもよく、2 以上を重複して行ってもよい。

[0031] 本発明では、上記工程 1~3 において、反応容器内の正味攪拌動力 ( $P_v$ ) を反応液  $1\text{ m}^3$  当たり  $0.2\sim 2.5\text{ kW/m}^3$  とする。

上記正味攪拌動力が、 $0.2\text{ kW/m}^3$  未満であると、十分な攪拌が得られずジャケット近傍と中心部の温度に分布ができ不均一な塩素化反応となる。上記正味攪拌動力が、 $2.5\text{ kW/m}^3$  を超えると、攪拌が強すぎて気泡を溶液中に巻き込んでしまい、均一な塩素化反応ができなくなる。上記正味攪拌動力  $P_v$  は、反応液  $1\text{ m}^3$  当たり  $0.3\sim 2.0\text{ kW/m}^3$  であることが好ましい。

[0032] 上記正味攪拌動力 ( $P_v$ ) は、「 $P_v = (N_p \times \rho n^3 d^5 / 10^2) \times v \times g_c$ 」の式で表される。

ここで、 $N_p$  は動力数、 $\rho$  は反応容器の内容物の密度 ( $\text{kg/m}^3$ )、 $n$  は攪拌翼の回転数 (1/秒)、 $d$  は翼長 (m)、 $v$  は反応容器内の液量 ( $\text{m}^3$ )、 $g_c$  は重力換算係数を、それぞれ示す。

通常一定の攪拌回転数では重合開始後の系の粘度上昇と共に  $P_v$  は大きくなり、その後一定となるがその上昇は僅かである。攪拌回転数は反応期間中一定でも良いし、また途中で変更しても良いが、工程 1~3 において、上記正味攪拌動力が  $0.2\sim 2.5\text{ kW/m}^3$  の範囲内でなければならない。

[0033] 本発明において、攪拌を行う攪拌翼としては、例えば、ねじり格子翼、ダブルヘリカル翼、リボン翼、パドル翼等が挙げられ、ねじり格子翼 (例えば、日立製作所社製) 及びダブルヘリカル翼を用いることが好ましい。ねじり格子翼には、攪拌に直接効果のないシャフト (主軸) がないため、シャフト付近での滞留が起こらず、また、重合溶液の粘度が高くなるほど滞留時間が短くなり、効率のよい攪拌を達成することができる。

[0034] 本発明では、熱塩素化の速度を向上させ、反応時間を短縮するために、過酸化水素を添加してもよい。但し、上記過酸化水素を昇温中に添加すると反応

速度が速くなって温度が上昇し、反応温度を制御しにくくなることがある。従って、上記過酸化水素は、反応容器内の部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58重量%以上となった後に添加することが好ましい。

[0035] 上記過酸化水素の添加速度は、塩化ビニル系樹脂に対して3~40 ppm/Hrが好ましい。上記添加速度が3 ppm/Hr未満であると、反応速度の促進効果が発揮されないことがあり、40 ppm/Hrを超えると、得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の熱安定性が損なわれることがある。

なお、上記過酸化水素の添加は、連続的であってもよく、断続的であってもよい。

また、上記過酸化水素の全添加量は、塩化ビニル系樹脂に対して10~300 ppmが好ましく、より好ましくは、20~200 ppmである。上記過酸化水素の全添加量が10 ppm未満であると、反応速度の促進効果が発揮されないことがあり、300 ppmを超えると、熱安定性が損なわれることがある。

[0036] 本発明では、上記工程1~3に掛ける時間（全熱塩素化時間ともいう）は、6~12時間とすることが好ましい。昇温時間を上記範囲内とすることで、均一に塩素化され、効率良く樹脂を生産することができる。

[0037] 本発明では、上記工程1~3を終了した後、塩素化塩化ビニル系樹脂中の塩素含有率が所定の重量%に到達した時に、残存塩素を排ガスし、冷却して、塩素化反応を停止することが好ましい。

得られた塩素化塩化ビニル系樹脂を含有するスラリーを水洗して塩酸を除去し、必要に応じて中和剤等を加え、脱水、乾燥することにより所定の塩素含有率の塩素化塩化ビニル系樹脂粉末を得ることができる。

[0038] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法を用いて塩素化塩化ビニル系樹脂を得ることができる。また、このような塩素化塩化ビニル系樹脂を用いて、塩素化塩化ビニル系樹脂組成物及び塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を作製することができる。

このような塩素化塩化ビニル系樹脂成型体もまた本発明の1つである。

[0039] 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂成型体は、塩素化塩化ビニル系樹脂を80～95重量%含有することが好ましい。これにより、耐熱安定性に優れた成形体とすることができる。

また、本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂成型体は、厚さ5mmの板状とした場合の透明度が1～10であることが好ましい。これにより、透明性が必要とされる工業板やパイプ等に好適に用いることができる。

なお、上記透明度は、例えば、ヘイズメーターを用いて測定することができる。

### 発明の効果

[0040] 本発明によれば、初期着色性、耐熱安定性が高く、熱安定性に優れ、透明な成形品を得ることが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0041] 以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0042] (実施例1)

内容積300リットルのグラスライニング製反応容器に、脱イオン水200kgと平均重合度600の塩化ビニル樹脂56kgを投入し、攪拌して塩化ビニル樹脂を水中に分散させ水懸濁状態にした後、反応容器内を加熱して水懸濁液を70℃に昇温した。

次いで、反応容器中を減圧して酸素を除去（酸素量100ppm）した後、塩素分圧が0.4MPaになるように塩素（酸素含有量50ppm）を導入して熱塩素化を開始した（塩素化開始温度70℃）。

[0043] 次いで、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度となるように1.1時間かけて90℃まで昇温した。

なお、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度は、JIS K7121に準拠してDSC（示差走査熱量測定）によって求めた。

[0044] そして、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58.2重量%となっ

た後は、水懸濁液の温度90℃、塩素分圧を0.4MPaに保ち、塩素導入から9.8時間熱塩素化を継続した（このときの温度を熱塩素化温度という）後、塩素ガスの供給を停止し、熱塩素化を終了した。熱塩素化開始から熱塩素化終了までの反応容器内の正味攪拌動力（Pv）は0.6kw/m<sup>3</sup>であった。

なお、熱塩素化工程では、塩素含有率が61重量%に到達後、200ppmの過酸化水素水を、塩化ビニル樹脂に対して過酸化水素として15ppm/Hrとなるように塩素化反応終了まで添加した。

また、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58.2重量%となった時点でのガラス転移温度は91.1℃であった。即ち、熱塩素化開始から90℃に昇温するまでの間は、反応容器内の水懸濁液の温度は反応容器内の部分塩素化塩化ビニル樹脂のガラス転移温度以下の温度に保たれていることが分かった。

[0045] 次いで、窒素ガスを通気して、未反応塩素を除去し、得られた塩素化塩化ビニル樹脂スラリーを水酸化ナトリウムで中和し、水で洗浄し、脱水した後、乾燥して粉末状の塩素化塩化ビニル樹脂を得た。得られた塩素化塩化ビニル樹脂の塩素含有率は64.9重量%であった。

[0046] 得られた塩素化塩化ビニル樹脂にブチル錫マレート系安定剤、ブチルステアレート、MBS（メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン）樹脂、アクリル系加工助剤（ポリメタクリル酸メチル）を添加し、塩素化塩化ビニル樹脂含有量が92.5重量%、ブチル錫マレート系安定剤含有量が1.9重量%、ブチルステアレート含有量が0.5重量%、MBS樹脂含有量が4.6重量%、アクリル系加工助剤含有量が0.5重量%となるように塩素化塩化ビニル樹脂組成物を調製した。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂組成物を190℃のロールで巻きつけた後、1分間ロール混練し、次いで185℃のプレスで3分間予熱し、4分間加圧することで、厚さ2mmの板状の塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0047] （実施例2）

内容積300リットルのガラスライニング製反応容器に、脱イオン水200kgと平均重合度600の塩化ビニル樹脂56kgを投入し、攪拌して塩化ビニル樹脂を水中に分散させ水懸濁状態にした後、反応容器内を加熱して水懸濁液を70℃に昇温した。

次いで、反応容器中を減圧して酸素を除去（酸素量100ppm）した後、塩素分圧が0.4MPaになるように塩素（酸素含有量50ppm）を導入して熱塩素化を開始した（塩素化開始温度70℃）。

[0048] 次いで、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度となるように1.4時間かけて95℃まで昇温した。

[0049] そして、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が60.7重量%となった後は、水懸濁液の温度95℃、塩素分圧を0.4MPaに保ち、塩素導入から8.2時間熱塩素化を継続した後、塩素ガスの供給を停止し、熱塩素化を終了した。熱塩素化開始から熱塩素化終了までの反応容器内の正味攪拌動力（Pv）は0.5kw/m<sup>3</sup>であった。

なお、熱塩素化工程では、塩素含有率が61重量%に到達後、200ppmの過酸化水素水を、塩化ビニル樹脂に対して過酸化水素として15ppm/Hrとなるように塩素化反応終了まで添加した。

また、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が60.7重量%となった時点でのガラス転移温度は105.8℃であった。即ち、熱塩素化開始から95℃に昇温するまでの間は、反応容器内の水懸濁液の温度は反応容器内の部分塩素化塩化ビニル樹脂のガラス転移温度以下の温度に保たれていたことが分かった。

[0050] 次いで、窒素ガスを通気して、未反応塩素を除去し、得られた塩素化塩化ビニル樹脂スラリーを水酸化ナトリウムで中和し、水で洗浄し、脱水した後、乾燥して粉末状の塩素化塩化ビニル樹脂を得た。得られた塩素化塩化ビニル樹脂の塩素含有率は65.0重量%であった。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

## [0051] (実施例3)

内容積300リットルのガラスライニング製反応容器に、脱イオン水200kgと平均重合度600の塩化ビニル樹脂56kgを投入し、攪拌して塩化ビニル樹脂を水中に分散させ水懸濁状態にした後、反応容器内を加熱して水懸濁液を70℃に昇温した。

次いで、反応容器中を減圧して酸素を除去（酸素量100ppm）した後、塩素分圧が0.4MPaになるように塩素（酸素含有量50ppm）を導入して熱塩素化を開始した（塩素化開始温度70℃）。

[0052] 次いで、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度となるように2.0時間かけて100℃まで昇温した。

なお、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度は、JIS K7121に準拠してDSC（示差走査熱量測定）によって求めた。

[0053] そして、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が61重量%となった後は、水懸濁液の温度100℃、塩素分圧を0.4MPaに保ち、塩素導入から6.5時間熱塩素化を継続した後、塩素ガスの供給を停止し、熱塩素化を終了した。熱塩素化開始から熱塩素化終了までの反応容器内の正味攪拌動力（Pv）は1.2kw/m<sup>3</sup>であった。

なお、熱塩素化工程では、塩素含有率が61重量%に到達後、200ppmの過酸化水素水を、塩化ビニル樹脂に対して過酸化水素として15ppm/Hrとなるように塩素化反応終了まで添加した。

また、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が61重量%となった時点でのガラス転移温度は108.0℃であった。即ち、熱塩素化開始から100℃に昇温するまでの間は、反応容器内の水懸濁液の温度は反応容器内の部分塩素化塩化ビニル樹脂のガラス転移温度以下の温度に保たれていることが分かった。

[0054] 次いで、窒素ガスを通気して、未反応塩素を除去し、得られた塩素化塩化ビニル樹脂スラリーを水酸化ナトリウムで中和し、水で洗浄し、脱水した後、乾燥して粉末状の塩素化塩化ビニル樹脂を得た。得られた塩素化塩化ビニル

樹脂の塩素含有率は64.8重量%であった。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして塩素化塩化ビニル樹脂組成物、塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0055] (実施例4)

内容積300リットルのグラスライニング製反応容器に、脱イオン水200kgと平均重合度600の塩化ビニル樹脂56kgを投入し、攪拌して塩化ビニル樹脂を水中に分散させ水懸濁状態にした後、反応容器内を加熱して水懸濁液を70℃に昇温した。

次いで、反応容器中を減圧して酸素を除去(酸素量100ppm)した後、塩素分圧が0.4MPaになるように塩素(酸素含有量50ppm)を導入して熱塩素化を開始した(塩素化開始温度70℃)。

[0056] 次いで、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度となるように2.6時間かけて110℃まで昇温した。

なお、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度は、JIS K7121に準拠してDSC(示差走査熱量測定)によって求めた。

[0057] そして、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が62.5重量%となった後は、水懸濁液の温度110℃、塩素分圧を0.4MPaに保ち、塩素導入から4.2時間熱塩素化を継続した後、塩素ガスの供給を停止し、熱塩素化を終了した。熱塩素化開始から熱塩素化終了までの反応容器内の正味攪拌動力(Pv)は1.8kw/m<sup>3</sup>であった。

なお、熱塩素化工程では、塩素含有率が61重量%に到達後、200ppmの過酸化水素水を、塩化ビニル樹脂に対して過酸化水素として15ppm/Hrとなるように塩素化反応終了まで添加した。

また、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が62.5重量%となった時点でのガラス転移温度は118.6℃であった。即ち、熱塩素化開始から110℃に昇温するまでの間は、反応容器内の水懸濁液の温度は反応容器内の部分塩素化塩化ビニル樹脂のガラス転移温度以下の温度に保たれていることが分かった。

[0058] 次いで、窒素ガスを通気して、未反応塩素を除去し、得られた塩素化塩化ビニル樹脂スラリーを水酸化ナトリウムで中和し、水で洗浄し、脱水した後、乾燥して粉末状の塩素化塩化ビニル樹脂を得た。得られた塩素化塩化ビニル樹脂の塩素含有率は65.0重量%であった。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして塩素化塩化ビニル樹脂組成物、塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0059] (実施例5)

実施例1で得られた塩素化塩化ビニル樹脂にブチル錫マレート系安定剤、ブチルステアレート、MBS樹脂、アクリル系加工助剤を添加し、塩素化塩化ビニル樹脂含有量が88.4重量%、ブチル錫マレート系安定剤含有量が2.6重量%、ブチルステアレート含有量が0.5重量%、MBS樹脂含有量が7.5重量%、アクリル系加工助剤含有量が1.0重量%となるように塩素化塩化ビニル樹脂組成物を調製した。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂組成物を190℃のロールで巻きつき後、1分間ロール混練し、次いで185℃のプレスで3分間予熱し、4分間加圧することで、厚さ2mmの板状の塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0060] (実施例6)

実施例1で得られた塩素化塩化ビニル樹脂に塩化ビニル樹脂、ブチル錫マレート系安定剤、ブチルステアレート、MBS樹脂、アクリル系加工助剤を添加し、塩素化塩化ビニル樹脂含有量が82.5重量%、塩化ビニル樹脂2.8重量%、ブチル錫マレート系安定剤含有量が1.9重量%、ブチルステアレート含有量が0.5重量%、MBS樹脂含有量が4.6重量%、アクリル系加工助剤含有量が1.5重量%となるように塩素化塩化ビニル樹脂組成物を調製した。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂組成物を190℃のロールで巻きつき後、1分間ロール混練し、次いで185℃のプレスで3分間予熱し、4分間加圧することで、厚さ2mmの板状の塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0061] (実施例7)

実施例1で得られた塩素化塩化ビニル樹脂に塩化ビニル樹脂、ブチル錫マレート系安定剤、ブチルステアレート、MBS樹脂、アクリル系加工助剤を添加し、塩素化塩化ビニル樹脂含有量が78.5重量%、塩化ビニル樹脂14.0重量%、ブチル錫マレート系安定剤含有量が1.9重量%、ブチルステアレート含有量が0.5重量%、MBS樹脂含有量が4.6重量%、アクリル系加工助剤含有量が0.5重量%となるように塩素化塩化ビニル樹脂組成物を調製した。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂組成物を190℃のロールで巻きつき後、1分間ロール混練し、次いで185℃のプレスで3分間予熱し、4分間加圧することで、厚さ2mmの板状の塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0062] (実施例8)

実施例1で得られた塩素化塩化ビニル樹脂にブチル錫マレート系安定剤、ブチルステアレート、MBS樹脂、アクリル系加工助剤を添加し、塩素化塩化ビニル樹脂含有量が95.2重量%、ブチル錫マレート系安定剤含有量が0.8重量%、ブチルステアレート含有量が0.5重量%、MBS樹脂含有量が3.0重量%、アクリル系加工助剤含有量が0.5重量%となるように塩素化塩化ビニル樹脂組成物を調製した。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂組成物を190℃のロールで巻きつき後、1分間ロール混練し、次いで185℃のプレスで3分間予熱し、4分間加圧することで、厚さ2mmの板状の塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0063] (比較例1)

内容積300リットルのガラスライニング製反応容器に、脱イオン水200kgと平均重合度600の塩化ビニル樹脂56kgを投入し、攪拌して塩化ビニル樹脂を水中に分散させ水懸濁状態にした後、反応容器内を加熱して水懸濁液を70℃に昇温した。

次いで、反応容器中を減圧して酸素を除去(酸素量100ppm)した後、塩素分圧が0.4MPaになるように塩素(酸素含有量50ppm)を導入して熱塩素化を開始した(塩素化開始温度70℃)。

[0064] 次いで、0.5時間かけて95℃まで昇温した。このとき、反応容器内の温度は、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度を超えるものとなっていた。

なお、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度は、JIS K7121に準拠してDSC（示差走査熱量測定）によって求めた。

[0065] そして、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58.0重量%となった後は、水懸濁液の温度95℃、塩素分圧を0.4MPaに保ち、塩素導入から7.9時間熱塩素化を継続した後、塩素ガスの供給を停止し、熱塩素化を終了した。熱塩素化開始から熱塩素化終了までの反応容器内の正味攪拌動力（Pv）は0.1kw/m<sup>3</sup>であった。

なお、熱塩素化工程では、塩素含有率が61重量%に到達後、200ppmの過酸化水素水を、塩化ビニル樹脂に対して過酸化水素として15ppm/Hrとなるように塩素化反応終了まで添加した。

また、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58.0重量%となった時点でのガラス転移温度は86.6℃であった。即ち、熱塩素化開始から95℃に昇温するまでの間に、反応容器内の水懸濁液の温度が反応容器内の部分塩素化塩化ビニル樹脂のガラス転移温度の温度を超えていたことが分かった。

[0066] 次いで、窒素ガスを通気して、未反応塩素を除去し、得られた塩素化塩化ビニル樹脂スラリーを水酸化ナトリウムで中和し、水で洗浄し、脱水した後、乾燥して粉末状の塩素化塩化ビニル樹脂を得た。得られた塩素化塩化ビニル樹脂の塩素含有率は64.8重量%であった。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして塩素化塩化ビニル樹脂組成物、塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0067]（比較例2）

内容積300リットルのグラスライニング製反応容器に、脱イオン水200kgと平均重合度600の塩化ビニル樹脂56kgを投入し、攪拌して塩化ビニル樹脂を水中に分散させ水懸濁状態にした後、反応容器内を加熱して水

懸濁液を70℃に昇温した。

次いで、反応容器中を減圧して酸素を除去（酸素量100ppm）した後、塩素分圧が0.4MPaになるように塩素（酸素含有量50ppm）を導入して熱塩素化を開始した（塩素化開始温度70℃）。

[0068] 次いで、0.7時間かけて100℃まで昇温した。このとき、反応容器内の温度は、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度を超えるものとなっていた。

なお、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度は、JIS K7121に準拠してDSC（示差走査熱量測定）によって求めた。

[0069] そして、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58.9重量%となった後は、水懸濁液の温度100℃、塩素分圧を0.4MPaに保ち、塩素導入から6.1時間熱塩素化を継続した後、塩素ガスの供給を停止し、熱塩素化を終了した。熱塩素化開始から熱塩素化終了までの反応容器内の正味攪拌動力（Pv）は2.8kw/m<sup>3</sup>であった。

なお、熱塩素化工程では、塩素含有率が61重量%に到達後、200ppmの過酸化水素水を、塩化ビニル樹脂に対して過酸化水素として15ppm/Hrとなるように塩素化反応終了まで添加した。

また、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58.9重量%となった時点でのガラス転移温度は93.0℃であった。即ち、熱塩素化開始から100℃に昇温するまでの間に、反応容器内の水懸濁液の温度が反応容器内の部分塩素化塩化ビニル樹脂のガラス転移温度を超えていたことが分かった。

[0070] 次いで、窒素ガスを通気して、未反応塩素を除去し、得られた塩素化塩化ビニル樹脂スラリーを水酸化ナトリウムで中和し、水で洗浄し、脱水した後、乾燥して粉末状の塩素化塩化ビニル樹脂を得た。得られた塩素化塩化ビニル樹脂の塩素含有率は64.9重量%であった。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして塩素化塩化ビニル樹脂組成物、塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0071] （比較例3）

内容積300リットルのガラスライニング製反応容器に、脱イオン水200kgと平均重合度600の塩化ビニル樹脂56kgを投入し、攪拌して塩化ビニル樹脂を水中に分散させ水懸濁状態にした後、反応容器内を加熱して水懸濁液を70℃に昇温した。

次いで、反応容器中を減圧して酸素を除去（酸素量100ppm）した後、塩素分圧が0.4MPaになるように塩素（酸素含有量50ppm）を導入して熱塩素化を開始した（塩素化開始温度70℃）。

[0072] 次いで、1.0時間かけて110℃まで昇温した。このとき、反応容器内の温度は、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度を超えるものとなっていた。

なお、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度は、JIS K7121に準拠してDSC（示差走査熱量測定）によって求めた。

[0073] そして、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が59.4重量%となった後は、水懸濁液の温度110℃、塩素分圧を0.4MPaに保ち、塩素導入から3.8時間熱塩素化を継続した後、塩素ガスの供給を停止し、熱塩素化を終了した。熱塩素化開始から熱塩素化終了までの反応容器内の正味攪拌動力（Pv）は3.0kw/m<sup>3</sup>であった。

なお、熱塩素化工程では、塩素含有率が61重量%に到達後、200ppmの過酸化水素水を、塩化ビニル樹脂に対して過酸化水素として15ppm/Hrとなるように塩素化反応終了まで添加した。

また、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が59.4重量%となった時点でのガラス転移温度は96.5℃であった。即ち、熱塩素化開始から110℃に昇温するまでの間に、反応容器内の水懸濁液の温度が反応容器内の部分塩素化塩化ビニル樹脂のガラス転移温度の温度を超えていたことが分かった。

[0074] 次いで、窒素ガスを通気して、未反応塩素を除去し、得られた塩素化塩化ビニル樹脂スラリーを水酸化ナトリウムで中和し、水で洗浄し、脱水した後、乾燥して粉末状の塩素化塩化ビニル樹脂を得た。得られた塩素化塩化ビニル

樹脂の塩素含有率は64.0重量%であった。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして塩素化塩化ビニル樹脂組成物、塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0075] (比較例4)

内容積300リットルのグラスライニング製反応容器に、脱イオン水200kgと平均重合度600の塩化ビニル樹脂56kgを投入し、攪拌して塩化ビニル樹脂を水中に分散させ水懸濁状態にした後、反応容器内を加熱して水懸濁液を80℃に昇温した。

次いで、反応容器中を減圧して酸素を除去(酸素量100ppm)した後、塩素分圧が0.4MPaになるように塩素(酸素含有量50ppm)を導入して熱塩素化を開始した(塩素化開始温度80℃)。

[0076] 次いで、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度となるように1.1時間かけて90℃まで昇温した。

なお、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度は、JIS K7121に準拠してDSC(示差走査熱量測定)によって求めた。

[0077] そして、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58.3重量%となった後は、水懸濁液の温度90℃、塩素分圧を0.4MPaに保ち、塩素導入から9.1時間熱塩素化を継続した後、塩素ガスの供給を停止し、熱塩素化を終了した。熱塩素化開始から熱塩素化終了までの反応容器内の正味攪拌動力(Pv)は0.6kw/m<sup>3</sup>であった。

なお、熱塩素化工程では、塩素含有率が61重量%に到達後、200ppmの過酸化水素水を、塩化ビニル樹脂に対して過酸化水素として15ppm/Hrとなるように塩素化反応終了まで添加した。

また、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58.3重量%となった時点でのガラス転移温度は91.5℃であった。即ち、熱塩素化開始から90℃に昇温するまでの間は、反応容器内の水懸濁液の温度は反応容器内の部分塩素化塩化ビニル樹脂のガラス転移温度以下の温度に保たれていることが分かった。

[0078] 次いで、窒素ガスを通気して、未反応塩素を除去し、得られた塩素化塩化ビニル樹脂スラリーを水酸化ナトリウムで中和し、水で洗浄し、脱水した後、乾燥して粉末状の塩素化塩化ビニル樹脂を得た。得られた塩素化塩化ビニル樹脂の塩素含有率は64.9重量%であった。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして塩素化塩化ビニル樹脂組成物、塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0079] (比較例5)

内容積300リットルのグラスライニング製反応容器に、脱イオン水200kgと平均重合度600の塩化ビニル樹脂56kgを投入し、攪拌して塩化ビニル樹脂を水中に分散させ水懸濁状態にした後、反応容器内を加熱して水懸濁液を70℃に昇温した。

次いで、反応容器中を減圧して酸素を除去(酸素量100ppm)した後、塩素分圧が0.4MPaになるように塩素(酸素含有量50ppm)を導入して熱塩素化を開始した(塩素化開始温度70℃)。

[0080] 次いで、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度となるように1.1時間かけて90℃まで昇温した。

なお、部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度は、JIS K7121に準拠してDSC(示差走査熱量測定)によって求めた。

[0081] そして、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が55.8重量%となった後は、水懸濁液の温度90℃、塩素分圧を0.4MPaに保ち、塩素導入から10.3時間熱塩素化を継続した後、塩素ガスの供給を停止し、熱塩素化を終了した。熱塩素化開始から熱塩素化終了までの反応容器内の正味攪拌動力(Pv)は0.6kw/m<sup>3</sup>であった。

なお、熱塩素化工程では、塩素含有率が61重量%に到達後、200ppmの過酸化水素水を、塩化ビニル樹脂に対して過酸化水素として15ppm/Hrとなるように塩素化反応終了まで添加した。

また、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が55.8重量%となった時点でのガラス転移温度は91.3℃であった。即ち、熱塩素化開始から9

0℃に昇温するまでの間は、反応容器内の水懸濁液の温度は反応容器内の部分塩素化塩化ビニル樹脂のガラス転移温度以下の温度に保たれていることが分かった。

[0082] 次いで、窒素ガスを通気して、未反応塩素を除去し、得られた塩素化塩化ビニル樹脂スラリーを水酸化ナトリウムで中和し、水で洗浄し、脱水した後、乾燥して粉末状の塩素化塩化ビニル樹脂を得た。得られた塩素化塩化ビニル樹脂の塩素含有率は64.8重量%であった。

得られた塩素化塩化ビニル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして塩素化塩化ビニル樹脂組成物、塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を得た。

[0083] <評価>

実施例及び比較例で得られた塩素化塩化ビニル樹脂組成物及び塩素化塩化ビニル系樹脂成型体について、以下の評価を行った。結果を表1に示した。

[0084] (1) 黄変度

得られた厚さ2mmの板状の塩素化塩化ビニル系樹脂成型体を試験片として用い、日本電色工業社製色差計で黄変度を測定した。

[0085] (2) 熱安定性

得られた塩素化塩化ビニル樹脂組成物を190℃のロールで巻きつき後1分間ロール混練して作製したシートを200℃のギャオープン中で加熱し、黒化するまでの時間(分)を測定した。

[0086] (3) 透明性

得られた塩素化塩化ビニル樹脂組成物を165℃のロールで巻きつき後1分間ロール混練し、165℃のプレスで3分間予熱し、4分間加圧して、厚さ5mmの板状の試験片を得た。得られた試験片を用い、日本電色工業社製HAZEMETERで透明度を測定した。

[0087]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
熱塩素化開始温度(°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	80	70
昇温時間(時間)	1.1	1.4	2	2.6	1.1	1.1	1.1	1.1	0.5	0.7	1.0	1.1	1.1
熱塩素化温度(°C)	90	95	100	110	90	90	90	90	95	100	110	90	90
熱塩素化温度でのガス転位温度(°C)	91.1	105.8	108	118.6	91.1	91.1	91.1	91.1	86.6	93	96.5	91.5	91.3
熱塩素化温度での塩素含有率(重量%)	58.2	60.7	61	62.5	58.2	58.2	58.2	58.2	58	58.9	59.4	58.3	55.8
正味攪拌動力(kw/m <sup>3</sup> )	0.6	0.5	1.2	1.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.1	2.8	3.0	0.6	0.6
塩素化塩化ビニル	92.5	92.5	92.5	92.5	88.4	82.5	78.5	95.2	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5
塩化ビニル	-	-	-	-	-	2.8	14.0	-	-	-	-	-	-
ブチル錫マレート系安定剤	1.9	1.9	1.9	1.9	2.6	1.9	1.9	0.8	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
ブチルステアレート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MBS樹脂	4.6	4.6	4.6	4.6	7.5	4.6	4.6	3.0	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
アクリル系加工助剤	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
塩素化塩化ビニル樹脂の塩素含有率(重量%)	64.9	65.0	64.8	65.0	64.9	64.9	64.9	64.9	64.8	64.9	64.0	64.9	64.8
黄変度	26	24	22	24	24	23	25	30	31	30	30	36	38
熱安定性(分)	70	70	80	80	90	70	70	50	50	60	50	50	40
透明性	3.4	4.1	3.8	3.5	4.7	5.8	35.1	23.5	35.0	32.2	38.3	43.4	39.1

### 産業上の利用可能性

[0088] 本発明によれば、初期着色性、耐熱安定性が高く、熱安定性に優れ、透明な成形品を得ることが可能な塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 密閉可能な反応容器内において、塩化ビニル系樹脂を含有する塩化ビニル水懸濁液からなる反応液を熱塩素化する塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法であって、  
前記反応液を加熱して温度55～70℃で反応容器内に塩素を導入して熱塩素化を開始する工程1、  
前記反応容器内の温度を部分塩素化塩化ビニル系樹脂のガラス転移温度以下の温度に保ちながら昇温する工程2、及び、  
前記部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58重量%以上となった後に85℃以上、115℃未満の所定温度で熱塩素化する工程3を有し、  
前記工程1～3において、反応容器内の正味攪拌動力（P<sub>v</sub>）を反応液1m<sup>3</sup>当たり0.2～2.5kw/m<sup>3</sup>とすることを特徴とする塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [請求項2] 工程3において、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が58重量%以上、60重量%未満となった後に85℃以上、95℃未満の所定温度で熱塩素化することを特徴とする請求項1記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [請求項3] 工程3において、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が60重量%以上、62重量%未満となった後に95℃以上、105℃未満の所定温度で熱塩素化することを特徴とする請求項1記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [請求項4] 工程3において、部分塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率が62重量%以上となった後に105℃以上、115℃未満の所定温度で熱塩素化することを特徴とする請求項1記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [請求項5] 請求項1記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法を用いて得られる塩素化塩化ビニル系樹脂を含有することを特徴とする塩素化塩化ビニ

ル系樹脂成型体。

- [請求項6] 塩素化塩化ビニル系樹脂を80～95重量%含有し、厚さ5mmの板状とした場合の透明度が1～10であることを特徴とする請求項5記載の塩素化塩化ビニル系樹脂成型体。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/060173

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08F8/22(2006.01)i, C08F14/06(2006.01)i

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)  
C08F8/22, C08F14/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/81133 A1 (Tokuyama Sekisui Co., Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), claims; paragraph [0014]; examples & US 2015/0005455 A & CN 104011091 A & KR 10-2014-0101345 A & MX 2014006336 A	1-6
A	JP 2005-36196 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 10 February 2005 (10.02.2005), the entire specification (Family: none)	1-6
A	JP 2001-151815 A (Tokuyama Sekisui Co., Ltd.), 05 June 2001 (05.06.2001), the entire specification (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 April 2015 (28.04.15)	Date of mailing of the international search report 30 June 2015 (30.06.15)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/060173

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-119333 A (Tokuyama Sekisui Co., Ltd.), 25 April 2000 (25.04.2000), the entire specification (Family: none)	1-6
A	JP 11-35627 A (Tokuyama Sekisui Co., Ltd.), 09 February 1999 (09.02.1999), the entire specification (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F8/22(2006.01)i, C08F14/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F8/22, C08F14/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/81133 A1 (徳山積水工業株式会社) 2013. 06. 06, 特許請求の範囲、[0014]、実施例 & US 2015/0005455 A & CN 104011091 A & KR 10-2014-0101345 A & MX 2014006336 A	1-6
A	JP 2005-36196 A (積水化学工業株式会社) 2005. 02. 10, 明細書全体 ファミリーなし	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 04. 2015

国際調査報告の発送日

30. 06. 2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9342

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-151815 A (徳山積水工業株式会社) 2001.06.05 明細書全体 ファミリーなし	1-6
A	JP 2000-119333 A (徳山積水工業株式会社) 2000.04.25, 明細書全体 ファミリーなし	1-6
A	JP 11-35627 A (徳山積水工業株式会社) 1999.02.09, 明細書全体 ファミリーなし	1-6