



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0139066  
(43) 공개일자 2014년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C08F 2/44** (2006.01) **C08F 4/646** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01) **C08K 5/20** (2006.01)  
**C08K 5/13** (2006.01) **C08K 5/524** (2006.01)  
**C08L 23/00** (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7029815  
(22) 출원일자(국제) 2013년02월15일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2014년10월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/053748  
(87) 국제공개번호 WO 2013/140905  
국제공개일자 2013년09월26일

(30) 우선권주장  
JP-P-2012-067832 2012년03월23일 일본(JP)

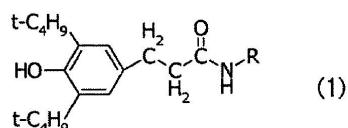
(71) 출원인  
**가부시키가이샤 아데카**  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반  
35고  
(72) 발명자  
**가와모토 나오시**  
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타  
5쵸메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내  
**우루시하라 쓰요시**  
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타  
5쵸메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 가전 재료용 및 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법

### (57) 요 약

안정제의 총첨가량을 억제하여 저비용화를 도모되고, 또한 색조가 양호하며, 내포깅성이 우수한 가전 재료·자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있는 방법을 제공한다. 올레핀 모노머를 중합하여 이루어지는 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법으로서, 하기 일반식(1)으로 표시되는 폐볼계 산화 방지제를 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리한 것을, 중합에 의해 얻어지는 올레핀 수지 100 질량부에 대하여, 0.001~0.5 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법이다.



(식중, R은 분자를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~30의 알킬기, 치환되어 있을 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~18의 아릴기를 나타낸다.)

(72) 발명자

**오카모토 고해이**

일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5  
쵸메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내

**세구치 데쓰야**

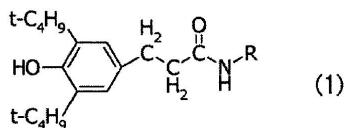
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5  
쵸메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

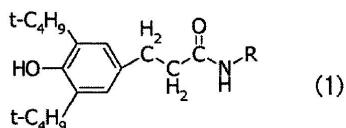
올레핀 모노머를 중합하여 이루어지는 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법으로서, 하기 일반식(1)으로 표시되는 폐놀계 산화 방지제를 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리한 것을, 중합에 의해 얻어지는 올레핀 수지 100 질량부에 대하여, 0.001~0.5 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하는 공정을 포함하는 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법:



(상기 일반식(1) 중에서, R은 분자를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~30의 알킬기, 치환되어 있을 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~18의 아릴기를 나타냄).

### 청구항 2

올레핀 모노머를 중합하여 이루어지는 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법으로서, 하기 일반식(1)으로 표시되는 폐놀계 산화 방지제를 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리한 것을, 중합에 의해 얻어지는 올레핀 수지 100 질량부에 대하여, 0.001~0.5 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하는 공정을 포함하는 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법:



(상기 일반식(1) 중에서, R은 분자를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~30의 알킬기, 치환되어 있을 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~18의 아릴기를 나타냄).

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인, 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법.

### 청구항 4

제2항에 있어서,

상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인, 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에, 인계 산화 방지제를 더 첨가하는, 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법.

### 청구항 6

제2항에 있어서,

에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에, 인계 산화 방지제를 더 첨가하는, 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법.

### 청구항 7

제1항에 기재된 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 자동차 내장 재료용 올레핀

수지 조성물을 성형하여 이루어지는, 자동차 내장재.

## 청구항 8

제2항에 기재된 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 가전 재료용 올레핀 수지 조성물을 성형하여 이루어지는, 가전 외장재.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은, 가전 재료용 및 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이며, 상세하게는, 색조, 내(耐)포장성이 양호하며, 가전 재료용 또는 자동차 내장 재료용으로서 바람직한 올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있는 가전 재료용 및 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 올레핀 수지는, 열이나 광에 대한 안정성이 부족하고, 고온이 되는 성형 가공이나 강한 광에 노출되면 용이하게 산화/열화되므로, 플라스틱 제품으로서 필요한 수명을 얻을 수 없다. 이 산화/열화를 방지하기 위하여, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 유황계 산화 방지제, 하이드록실 아민 화합물, 헌더드 아민 화합물, 자외선 흡수제, 산포착제 등의 안정제를 첨가하는 것이 일반적으로 행해지고 있다.

[0003] 올레핀 수지에 안정제를 첨가하는 방법으로서는, 올레핀 모노머를 중합한 올레핀 수지와 안정제를 혼합하여, 압출기 등의 성형 가공 기기에 의해 용융 혼련하여, 올레핀 수지 중에 안정제를 분산시키는 방법과, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에, 안정제를 첨가하여 중합함으로써 안정화된 올레핀 수지를 얻는 방법을 예로 들 수 있다.

[0004] 그러나, 올레핀 수지와 안정제를 용융 혼련에 의해 배합하는 방법은, 안정제의 분산 불량 문제에 대응하기 위하여, 필요 이상으로 안정제를 첨가하지 않으면 안되므로, 경제적으로 불리하다. 한편, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 안정제를 첨가하는 방법은, 안정제가 올레핀 모노머의 중합을 저해할 수 있는 문제가 있었다.

[0005] 또한, 올레핀 수지를 장기적으로 안정화시키기 위해서는, 산화 방지제의 배합을 증량하는 방법을 생각할 수 있지만, 안정제를 다량으로 배합하는 것은, 경제적으로 불리할 뿐만 아니라, 안정제 자체의 착색이 영향을 미쳐, 성형품이 착색되는 등의 문제가 있다.

[0006] 올레핀 수지는, 가전 제품의 외장이나 자동차 내장에도 채용되지만, 이들 물품은, 일상생활에 있어서 항상 소비자의 눈에 띄며, 또한, 최근, 기능성뿐만 아니라 디자인면에서의 요구가 높아지고 있는 특징이 있다. 그러므로, 가전 재료나 자동차 내장에 사용되는 올레핀 수지에 대하여는, 외관이 양호한 것이 특히 중시되어 내열성, 내광성(耐光性) 등의 일반적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 내착색성, 내포장성이 우수한 것이 요구된다.

[0007] 예를 들면, 자동차 내장 재료에 있어서는, 옥외에서의 주차 시 등에 고온 하에서 강한 햇볕에 노출되므로, 고도의 내광성, 내후착색성이 요구되고 있다. 또한, 포장이란, 예를 들면, 자동차 내장에 포함되는 첨가제가, 고온이 된 차내에서 휘발하여 외기에 의해 차가워진 창유리 내면에서 응축하고, 백색으로 흐려져서 시야를 방해하는 현상을 말하여, 외관을 해칠 뿐만 아니라, 시야를 차단하게 되므로 안전에 지장을 초래하게 될 수도 있다.

[0008] 지금까지, 내열성, 내후성(耐候性), 내포장성이 우수한 가전 재료나 자동차 내장 재료를 얻는 방법이, 여러가지 제안되어 있다.

[0009] 예를 들면, 특히 문헌 1에는, (A) 올레핀 수지, (B) 에틸렌- $\alpha$ -올레핀계 공중합체 고무, (C) 특정한 조건을 만족시키는 수지용 첨가제를 각각, (A)와 (B)의 합계량 100 중량부당, 0.05~0.6 중량부, 0.05~0.4 중량부 첨가하는 것에 대하여 개시되어 있다. 상기 (C)에 해당하는 수지용 첨가제로서는, 분자량 200~1500의 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 분자량 200~1000의 헌더드 아민계 내광제, 하이드록시벤조트리아졸계 내광제, 탄소 수 10~25의 지방산 아미드 및/또는 비스 지방산 아미드계 윤활제에 대하여 개시되어 있다.

[0010] 특히 문헌 2에는, 중합 촉매로서 메타로센 촉매를 사용하여 프로필렌의 중합을 행함으로써, 저분자량 성분의 부산물의 생성이 억제되어 좁은 분자량 분포의 프로필렌계 중합체를 얻을 수 있고, 이에 따라, 내포장성이 우수한 수지 조성물을 얻을 수 있는 것이 나타나 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0011]

(특허문헌 0001) 일본공개특허 평10-36578호 공보

(특허문헌 0002) 일본공개특허 제2006-188625호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0012]

그러나, 상기 특허 문헌 1에 기재된 방법에서는, 얻어지는 수지 조성물의 내포깅성은 아직도 만족할 수 있는 것이 아니며, 더욱 개량이 요구되고 있었다. 또한, 특허 문헌 2에 기재된 수지 조성물은 분자량 분포가 좁아짐으로써, 가공성이 저하되고, 복잡한 형상의 성형품에서는 성형 불균일이 많이 발생하는 등의 문제가 있었다.

[0013]

이에, 본 발명의 목적은, 안정제의 총첨가량을 억제하여 저비용화를 도모하고, 또한 색조가 양호하며, 내포깅성이 우수한 가전 재료·자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것에 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0014]

본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의(銳意) 검토를 거듭한 결과, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리한 특정 폐놀계 산화 방지제를 올레핀 모노머의 중합 시에 첨가함으로써, 상기 문제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0015]

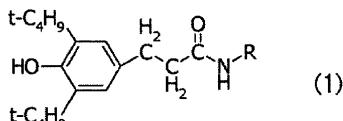
그리고, 본 발명자들은, 지금까지, 일본공개특허 제2005-206625호 공보, 일본공개특허 제2005-255953호 공보, 일본공개특허 제2006-282985호 공보 등에 있어서, 기존의 촉매 폐드 탱크 또는 중합조에 있어서, 올레핀 중합에서 통상적으로 사용되는 유기 알루미늄 화합물 및 폐놀계 산화 방지제를 혼합하여 마스킹 처리를 행함으로써, 중합 촉매의 활성을 저하시키지 않고 중합물을 안정화시키는 방법을 제안하였지만, 전술한 문헌에 있어서, 내포깅성의 개선 효과에 대해서는 전혀 언급하고 있지 않다.

[0016]

즉, 본 발명의 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 올레핀 모노머를 중합하여 이루어지는 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법으로서,

[0017]

하기 일반식(1)으로 표시되는 폐놀계 산화 방지제를 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리한 것을, 중합에 의해 얻어지는 올레핀 수지 100 질량부에 대하여, 0.001~0.5 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.



[0018]

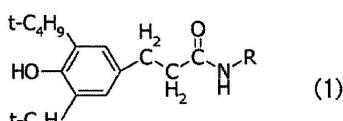
(식중, R은 분자를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~30의 알킬기, 치환되어 있을 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~18의 아릴기를 나타낸다.)

[0020]

또한, 본 발명의 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 올레핀 모노머를 중합하여 이루어지는 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법으로서,

[0021]

하기 일반식(1)으로 표시되는 폐놀계 산화 방지제를 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리한 것을, 중합에 의해 얻어지는 올레핀 수지 100 질량부에 대하여, 0.001~0.5 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.



[0022]

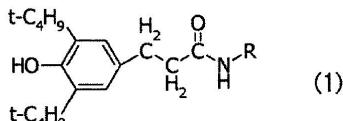
- [0023] (식중, R은 분자를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~30의 알킬기, 치환되어 있을 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~18의 아릴기를 나타낸다.)
- [0024] 본 발명의 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명의 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 있어서는, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에, 인계 산화 방지제를 더 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 있어서는, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에, 인계 산화 방지제를 더 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 자동차 내장은, 상기 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명의 가전 외장재는, 상기 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 가전 재료용 올레핀 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

- [0030] 본 발명에 의해, 안정제의 총 첨가량을 억제하여 저비용화를 도모되고, 또한 색조가 양호하며, 내포강성이 우수한 가전 재료·자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 가전 재료·자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물은, ISO6452에 준거한 내포강 시험에서, 포강성이 나타나지 않는다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명의 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법, 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은 각각, 하기 일반식(1)으로 표시되는 폐놀계 산화 방지제를 유기 알루미늄으로 마스킹 처리한 것을, 중합에 의해 얻어지는 중합체 100 질량부에 대하여, 0.001~0.5 질량부가 되도록 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하는 것을 특징으로 한다.



- [0032]
- [0033] (식중, R은 분자를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~30의 알킬기, 치환되어 있을 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~18의 아릴기를 나타낸다.)

- [0034] 상기 일반식(1) 중의 R로 표시되는, 분자를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~30의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, 헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, tert-옥틸기, 노닐기, 이소노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기 등이 있지만, 본 발명에 있어서는, 탄소 원자수가 12~24인 것이 특히 바람직하다. 알킬기의 탄소 원자수가 12보다 적은 폐놀계 산화 방지제는 쉽게 휘산하는 경우가 있고, 알킬기의 탄소 원자수가 24를 초과하면, 폐놀계 산화 방지제의 분자량에 대한 폐놀의 비율이 저하되어, 안정화 효과가 저하되는 경우가 있다.

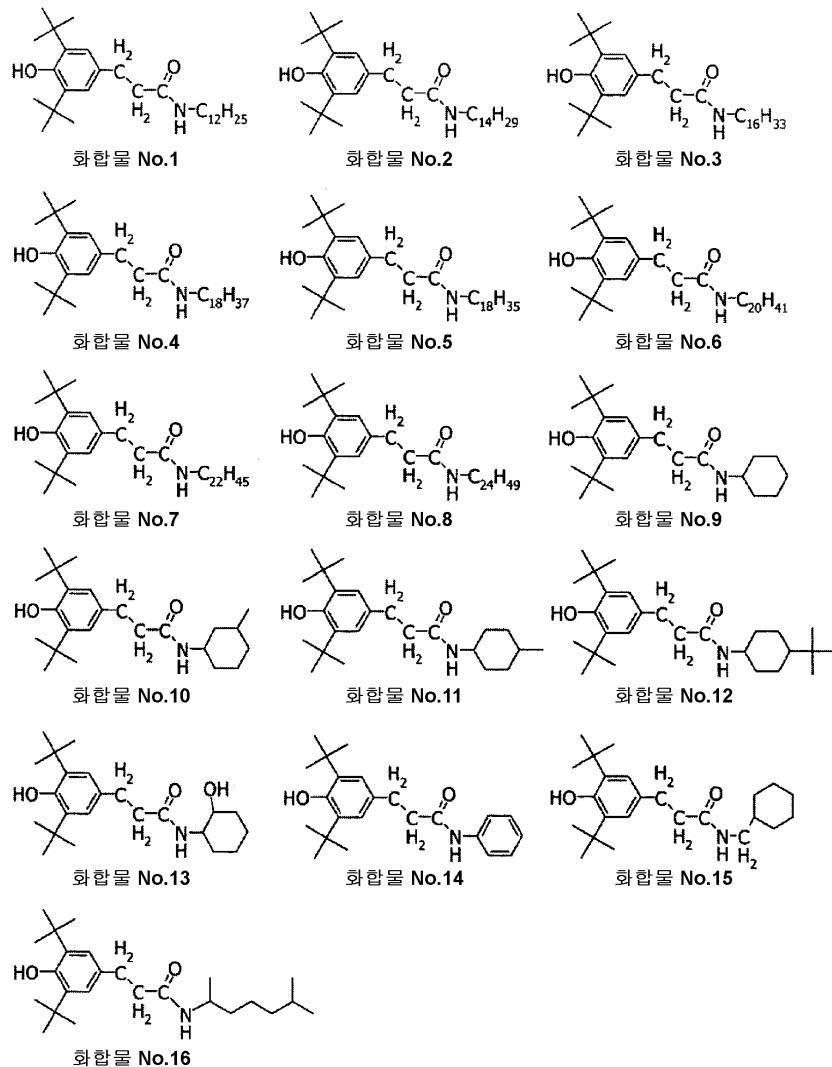
- [0035] 이들 알킬기는, 산소 원자, 유황 원자, 또는 하기의 아릴기로 중단되어 있어 도 되고, 알킬기 중의 수소 원자가, 하이드록시기, 시아노기, 알케닐기, 알케닐옥시기 등의 쇄상 지방족 기, 피롤, 퓨란, 티오펜, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 이소옥사졸, 이소티아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 2H-피란, 4H-피란, 페닐, 비페닐, 트리페닐, 나프탈렌, 안트라센, 피롤리딘, 피린진, 인돌리진, 인돌, 이소인돌, 인다졸, 퓨린, 퀴놀리진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 또는 시클로알킬기 등의 환형 지방족 기로 치환되어 있어도 된다. 또한, 이들 중단 또는 치환은 조합되어 있어도 된다.

- [0036] 상기 일반식(1) 중의 R로 표시되는, 치환되어 있을 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기로서는, 예를

들면, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기 등이 있고, 시클로알킬기 중의 수소 원자가, 알킬기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 하이드록시기, 또는 시아노기로 치환되어 있어도 되고, 상기 알킬기는 산소 원자, 또는 유황 원자로 중단되어 있어도 된다.

[0037] 상기 일반식(1) 중의 R로 표시되는, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~18의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 메틸페닐기, 부틸페닐기, 옥틸페닐기, 4-하이드록시페닐기, 3,4,5-트리메톡시페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 벤질, 페닐에틸기, 1-페닐-1-메틸에틸기 등이 있다. 또한, 아릴기 중의 수소 원자가, 알킬기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 하이드록시기, 또는 시아노기로 치환되어 있어도 되고, 상기 알킬기는 산소 원자, 또는 유황 원자로 중단되어 있어도 된다.

[0038] 일반식(1)으로 표시되는 폐놀계 산화 방지제의 구체적인 구조의 예로서는, 하기 화합물 No.1~No.16을 들 수 있다. 단, 본 발명은 이하의 화합물에 의해 제한을 받는 것은 아니다.



[0039]

상기 폐놀계 산화 방지제는, 중합에 의해 얻어지는 중합체(이하, 간단히 중합체라고도 한다.) 100 질량부에 대하여, 0.001~0.5 질량부, 바람직하게는 0.001~0.3 질량부가 되도록 첨가한다.

[0040]

본 발명에 있어서는, 특히, 스테아릴-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 아미드, 펠 미치루-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 아미드, 미리스틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 아미드, 라우릴-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 아미드 등의 일반식(1)으로 표시되는 3-(3,5-디알킬-4-하이드록시페닐)프로피온산의 아미드 화합물이 안정화 효과와 얻어지는 올레핀 수지 조성물의 색조가 우수하므로, 바람직하다.

[0041]

본 발명에 있어서, 유기 알루미늄 화합물과 폐놀계 산화 방지제를 혼합함으로써, 폐놀계 산화 방지제의 폐놀성 하이드록실기의 수소를, 유기 알루미늄 화합물로 용이하게 치환할 수 있어, 폐놀계 산화 방지제를 유기 알루미

늄으로 마스킹할 수 있다. 유기 알루미늄 화합물로서는, 마스킹된 폐놀계 산화 방지제를 물, 알코올, 산 등의 수소 공여성 화합물로 처리함으로써, 폐놀로 재생 가능하게 되는 유기 알루미늄 화합물이 사용된다.

[0043] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 예를 들면, 알킬 알루미늄, 알킬알루미늄하이드라이드 등을 사용할 수 있지만, 알킬 알루미늄이 바람직하고, 특히 바람직하게는, 트리알킬알루미늄이며, 구체적으로는, 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리-n-프로필 알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실 알루미늄, 트리 n-옥틸 알루미늄 등을 예로 들 수 있다. 상기 유기 알루미늄 화합물은 모두 혼합물로 만들어서 사용할 수 있다. 또한, 알킬 알루미늄 또는 알킬알루미늄하이드라이드와 물과의 반응에 의해 얻어지는 알루미늄산도 마찬가지로 사용할 수 있다.

[0044] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 마스킹한 폐놀계 산화 방지제는, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가되지만, 첨가 개소로서는, 예를 들면, 중합계, 촉매계, 또는 배합관이 있다.

[0045] 상기 마스킹의 방법은, 불활성인 용매 중에서 유기 알루미늄 화합물과 폐놀계 산화 방지제를 혼합·교반하는 것 이면 된다. 이 방법에 의한 반응에 있어서, 부산물로서 생성된 화합물이 중합물에 영향을 미치지 않는 경우에는 그대로 사용할 수 있지만, 부산물로서 생성된 화합물이 중합을 저해하는 경우에는, 상기 화합물을 감압 하에서 증류 제거 등에 의해 제거한 후에 사용하는 것이 바람직하다.

[0046] 유기 알루미늄 화합물 및 상기 일반식(1)으로 표시되는 폐놀계 산화 방지제의 혼합비로서는, 질량비로, 1/5~100/1가 바람직하다. 1/5보다 적으면, 과잉의 폐놀계 산화 방지제가 촉매 활성에 악영향을 미치는 문제가 있고, 100/1보다 많으면 중합 후에 알루미늄 화합물이 중합체에 잔류하여, 중합체의 물성이 저하되거나, 촉매 금속의 성분비에 영향을 미쳐서 원하는 중합을 행할 수 없는 경우가 있다.

[0047] 상기 불활성인 용매로서는, 지방족 및 방향족 탄화수소 화합물을 예로 들 수 있다. 지방족 탄화수소 화합물로서는, 예를 들면, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 이소옥탄 및 정제 케로신 등의 포화 탄화 수소 화합물, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄 등의 환형 포화 탄화 수소 화합물 등을 들 수 있고, 방향족 탄화수소 화합물로서는, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌 등의 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물 중, n-헥산, 또는 n-헵탄이 바람직하게 사용된다. 불활성인 용매 중의 트리알킬 알루미늄 염의 농도는, 0.001~0.5 mol/L의 범위가 바람직하고, 특히 바람직하게는, 0.01~0.1 mol/L이다.

[0048] 본 발명의 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법, 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 있어서는, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에, 또한 인계 산화 방지제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 인계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 트리페닐포스파이트, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸-5-메틸페닐)포스파이트, 트리스[2-tert-부틸-4-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐티오)-5-메틸페닐]포스파이트, 트리데실포스파이트, 옥틸디페닐포스파이트, 디(데실)모노페닐포스파이트, 디(트리데실)펜타에리트리톨디포스파이트, 디(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디큐밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 테트라(트리데실)이소프로필리덴디페놀디포스파이트, 테트라(트리데실)-4,4'-n-부틸리덴비스(2-tert-부틸-5-메틸페놀)디포스파이트, 헥사(트리데실)-1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄트리포스파이트, 테트라카스(2,4-디-tert-부틸페닐)비페닐렌디포스포나이트, 9,10-디하이드로9-옥시-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 2,2'-메틸렌비스(4,6-tert-부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-tert-부틸페닐)-옥타데실포스파이트, 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸페닐)플루오로포스파이트, 트리스(2-[(2,4,8,10-테트라카스-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일)옥시]에틸)아민, 2-에틸-2-부틸프로필렌글리콜과 2,4,6-트리-tert-부틸페놀의 포스파이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트와 같이 중합 전에 첨가해도 중합에 악영향을 미치지 않는 인계 산화 방지제가 바람직하다. 상기 인계 산화 방지제의 사용량은, 중합하여 얻어지는 중합체 100 질량부에 대하여, 0.001~1 질량부, 더욱 바람직하게는, 0.001~0.5 질량부이다.

[0050] 상기 인계 산화 방지제를, 에틸렌성 불포화 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가할 때는, 상기 불활성인 용매와 혼합하여 사용할 수 있지만, 사전에 상기 일반식(1)으로 표시되는 폐놀계 산화 방지제와 함께 불활성인 용매와 혼합해도 되고, 상기 일반식(1)으로 표시되는 폐놀계 산화 방지제와는 별도로 상기 불활성인 용매와 혼합하여, 중합계, 촉매계 또는 배관에 첨가하는 것이라도 된다.

- [0051] 상기 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머로서는, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 비닐시클로알кан, 스티렌 또는 이들의 유도체 등이 있다. 바람직하게는, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머 중 1종을 단독으로 사용한다.
- [0052] 에틸렌성 불포화 모노머의 중합은, 중합 촉매의 존재 하에서, 질소 등의 불활성 가스 분위기 중에서 행할 필요가 있지만, 전술한 불활성인 용매 중에서 행해도 된다. 또한, 중합을 저해하지 않는 범위에서, 활성 수소 화합물, 미립자형 담체, 유기 알루미늄 화합물, 이온 교환성 층상 화합물, 무기 규산염을 첨가해도 된다.
- [0053] 상기 중합 촉매는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 중합 촉매를 이용 가능하며, 예를 들면, 주기율표 제3족~제11족의 천이 금속(예를 들면, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 철, 니켈, 납, 백금, 이트륨, 사마륨 등)의 화합물이 있고, 대표적인 것으로서는, 지글러 촉매, 티탄 함유 고체상 천이 금속 성분과 유기 금속 성분으로 이루어지는 지글러·나타 촉매, 적어도 1개의 시클로펜타디에닐 골격을 가지는 주기율표 제4족~제6족의 천이 금속 화합물과 조촉매 성분으로 이루어지는 메타로센 촉매를 예로 들 수 있지만, 전자 공여 화합물을 사용하면 고품질의 중합체를 얻을 수 있으므로, 바람직하다.
- [0054] 상기 지글러 촉매로서는, 예를 들면, 사염화 티탄을 유기 알루미늄 등으로 환원하여 얻어진 삼염화 티탄 또는 삼염화 티탄 조성물을 전자 공여성 화합물로 처리하고 나아가서는 활성화 한 것(예를 들면, 일본공개특허 소47-34478호 공보, 일본공개특허 소58-23806호 공보, 일본공개특허 소63-146906호 공보), 사염화 티탄을 유기 알루미늄 화합물로 환원하고, 또한 각종 전자 공여체 및 전자 수용체로 처리하여 얻어진 삼염화 티탄 조성물과, 유기 알루미늄 화합물 및 방향족 카르본산 에스테르로 이루어지는 촉매(일본공개특허 소56-100806호 공보, 일본공개특허 소56-120712호 공보, 일본공개특허 소58-104907호 공보 등 참조), 및 할로겐화 마그네슘에 사염화 티탄과 각종 전자 공여체로 이루어지는 담지형 촉매(일본공개특허 소57-63310호 공보, 일본공개특허 소58-157808호 공보, 일본공개특허 소58-83006호 공보, 일본공개특허 소58-5310호 공보, 일본공개특허 소61-218606호 공보, 일본공개특허 소63-43915호 공보, 일본공개특허 소63-83116호 공보 등 참조) 등을 예로 들 수 있다.
- [0055] 상기 메타로센 촉매로서는, 예를 들면, 일본공개특허 평9-12621호 공보에 기재되어 있는 천이 금속 메타로센 촉매나 일본공개특허 평5-043616호 공보, 일본공개특허 평5-295022호 공보, 일본공개특허 평5-301917호 공보, 일본공개특허 평6-239914호 공보, 일본공개특허 평6-239915호 공보, 일본공개특허 평6-239917호 공보, 일본공개특허 평7-082311호 공보, 일본공개특허 평7-228621호 공보, 일본공개특허 평7-330820호 공보, 일본공개특허 평8-059724호 공보, 일본공개특허 평8-085707호 공보, 일본공개특허 평8-085708호 공보, 일본공개특허 평8-127613호 공보, 일본공개특허 평10-226712호 공보, 일본공개특허 평10-259143호 공보, 일본공개특허 평10-265490호 공보, 일본공개특허 평11-246582호 공보, 일본공개특허 평11-279189호 공보, 일본공개특허 평11-349633호 공보, 일본공개특허 제2000-229990호 공보, 일본공개특허 제2001-206914호 공보, 일본공개특허 제2002-37795호 공보, 일본공개특허 제2002-194015호 공보, 일본공개특허 제2002-194016호 공보, 일본특표 2002-535339호 공보, WO99/37654호 공보, WO99/45014호 공보 및 WO00/8036호 공보에 기재되어 있는 주로 폴리프로필렌의 중합에 사용되는 천이 금속 메타로센 촉매 등을 들 수 있다.
- [0056] 상기 전자 공여성 화합물로서는, 에테르계 화합물, 에스테르계 화합물, 케톤계 화합물, 알콕시실란계 화합물 등을 예로 들 수 있다. 상기 전자 공여 화합물은, 단독 화합물을 첨가해도 되고, 필요에 따라 복수의 화합물을 첨가해도 된다.
- [0057] 상기 에테르계 화합물로서는, 예를 들면, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌옥시드, 테트라하이드로퓨란, 2,2,5,5-테트라메틸테트라하이드로퓨란, 디옥산 등이 있다.
- [0058] 상기 에스테르계 화합물로서는, 예를 들면, 아세트산 메틸, 에틸아세테이트, 아세트산-n-프로필, 아세트산 이소프로필, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산-n-프로필, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산-n-프로필, 페닐에틸아세테이트, 벤조산 메틸, 벤조산 에틸, 벤조산 페닐, 톨루엔산 메틸, 톤루엔산 에틸, 아니스산 메틸, 아니스산 에틸, 메톡시벤조산 메틸, 메톡시벤조산 에틸, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 프탈산 디메틸, 프탈산 디에틸, 프탈산 디프로필, 프탈산 디부틸, 프탈산 디이소부틸, 프탈산 디헥실, γ-부티로락톤, 에틸 셀로솔브 등을 들 수 있다.
- [0059] 상기 케톤계 화합물로서는, 예를 들면, 아세톤, 디에틸케톤, 메틸에틸케톤, 아세토페논 등을 들 수 있다.
- [0060] 상기 알콕시실란계 화합물로서는, 예를 들면, 테트라메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, tert-부틸트리메톡시실란, i-부틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 시클로헥실

트리메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디프로필디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, tert-부틸메틸디메톡시실란, tert-부틸에틸디메톡시실란, tert-부틸-n-프로필디메톡시실란, tert-부틸이소프로필디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 테트라에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 이소프로필트리에톡시실란, tert-부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디프로필디에톡시실란, 디이소프로필디에톡시실란, 디페닐디에톡시실란, tert-부틸메틸디에톡시실란, 시클로헥실메틸디에톡시실란 등을 들 수 있다.

- [0061] 상기 담체로서는, 특별히 종류의 제한은 없지만, 예를 들면, 무기 산화물 등의 무기 담체, 다공질 폴리올레핀 등의 유기 담체를 들 수 있고, 복수를 병용한 것이라도 된다.
- [0062] 상기 무기 담체로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미나, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 산화 티탄, 산화 철, 산화 칼슘, 산화 아연 등을 들 수 있다. 또한 이 외의 다른 무기 담체로서는 염화 마그네슘, 브롬화 마그네슘 등의 할로겐화 마그네슘, 마그네슘에톡시드 등의 마그네슘알콕시드, 이온 교환성 층상 화합물을 들 수 있다.
- [0063] 상기 이온 교환성 층상 화합물은, 이온 결합 등에 의해 구성되는 면이, 서로 약한 결합력으로 평행하게 중첩된 결정 구조를 가지는 것이며, 함유하는 이온이 교환 가능한 화합물을 나타낸다. 이온 교환성 층상 화합물로서의 구체예로서는, 예를 들면, 카울린, 벤토나이트, 탈크, 카올리나이트, 베미클라이트, 몬모릴로나이트군, 운모군,  $\alpha$ -Zr(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O,  $\gamma$ -Ti(NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 유기 담체로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리메타크릴산 에스테르, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르, 폴리염화비닐 등이며, 이들은, 예를 들면, 스티렌-디비닐 벤젠 공중합체와 같이 가교하고 있어도 상관없다. 또한 이들 유기 담체 상에 촉매가 화학적으로 결합한 것도 사용 가능하다.
- [0065] 이들 담체의 입경(粒徑)(체적 평균)은 통상, 0.1~300  $\mu\text{m}$ 이지만, 바람직하게는 1~200  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 10~100  $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 입경이 1 $\mu\text{m}$ 보다 작으면 미분상(微粉狀)의 중합체가 되기 쉽고, 또한 지나치게 크면 조대(粗大) 입자가 생성되므로, 원하는 입자 형상에 따라 담체의 입경을 선택해야 한다.
- [0066] 상기 담체의 세공 용적은 통상, 0.1~5  $\text{cm}^2/\text{g}$ 이며, 바람직하게는 0.3~3  $\text{cm}^2/\text{g}$ 이다. 세공 용적은, 예를 들면, BET법이나 수은 압입법 등에 의해 측정할 수 있다.
- [0067] 중합 반응을 행하는 방법으로서는, 통상 사용되고 있는 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소, 가솔린 유분, 수소화 디젤 유분 등의 불활성 용매의 존재 하에서 액상으로 중합을 행하는 방법, 액화된 올레핀 자체를 매체로 하는 중합 방법, 액상이 실질적으로 존재하지 않는 조건 하에서, 기상에서 중합을 행하는 방법, 또는 이들을 2종 이상 조합한 중합 방법도 사용 가능하다. 또한, 중합은, 회분(batchwise process)식, 연속식의 어느 방식이라도 되고, 일단 중합법 또는 다단 중합법이라도 된다.
- [0068] 상기 중합 반응에서 사용되는 중합조로서는, 기존의 중합 설비에서의 연속 반응조를 그대로 사용하면 되고, 사이즈, 형상, 재질 등, 본 발명이 종래의 중합 설비에 대하여 특별히 한정되지 않는다.
- [0069] 상기 중합체에는, 필요에 따라 또 다른 통상의 첨가제를 배합할 수 있다. 다른 첨가제의 배합 방법으로서는, 중합을 저해하는 것이 아니면, 다른 첨가제를 올레핀 모노머의 중합시에 첨가할 수 있다. 올레핀 모노머의 중합 후에, 다른 첨가제를 목적에 따른 배합량으로 올레핀 수지와 혼합하여, 압출기 등의 성형 가공기로 용융 혼련하여 조립(造粒)하고, 성형하는 방법에 의해 행할 수도 있다.
- [0070] 다른 첨가제로서는, 예를 들면, 폐놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 티오에테르계 산화 방지제, 자외선 흡수제, 중금속 불활성화제, 조핵제, 난연제, 금속 비누, 하이드로탈사이트, 충전제, 윤활제, 대전(帶電) 방지제, 안료, 염료, 가소제 등을 들 수 있다.
- [0071] 상기 폐놀계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시-페놀, 스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 디스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)포스포네이트, 트리데실-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질티오아세테이트, 티오디에틸렌비스[(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 2-옥틸티오-4,6-디(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페녹시)-s-트리아진, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 비스[3,3-비스(4-하이드록시-

3-tert-부틸페닐)부티르산]글리콜에스테르, 4,4'-부틸리텐비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 4,4'-부틸리텐비스(6-tert-부틸-3-메틸페놀), 2,2'-에틸리텐비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 비스[2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페닐]테레프탈레이트, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-하이드록시-4-tert-부틸벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,3,5-트리스[(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시에틸]이소시아누레이트, 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-아크릴로일옥시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페놀, 3,9-비스[2-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸하이드로신나모일옥시)-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스파로[5.5]운데칸, 트리에틸렌글리콜비스[ $\beta$ -(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트] 및 상기 일반식(1)으로 표시되는 폐놀계 산화 방지제를 들 수 있다. 그 중에서도, 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄이 비교적 염가이며, 코스트퍼포먼스(cost performance)가 양호하므로, 바람직하게 사용된다.

[0072] 상기 인계 산화 방지제로서는, 상기에 예시한 화합물과 같은 것을 들 수 있다.

[0073] 상기 티오에테르계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 테트라키스[메틸렌-3-(라우릴티오)프로피오네이트]메탄, 비스(메틸-4-[3-n-알킬(C12/C14)티오프로피오닐옥시]5-tert-부틸페닐)술피드, 디트리데실-3,3'-티오디프로피오네이트, 디라우릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 디미리스틸-3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 라우릴/스테아릴티오디프로피오네이트, 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 2,2'-티오비스(6-tert-부틸-p-크레졸), 디스테아릴디술피드를 들 수 있다.

[0074] 티오에테르계 산화 방지제의 사용량은, 바람직하게는, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 0.001~0.3 질량부, 더욱 바람직하게는 0.01~0.3 질량부이다.

[0075] 상기 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 5,5'-메틸렌비스(2-하이드록시-4-메톡시벤조페논)등의 2-하이드록시벤조페논류; 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디큐밀페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-tert-옥틸-6-벤조트리아졸릴페놀), 2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-카르복시페닐)벤조트리아졸의 폴리에틸렌글리콜에스테르, 2-[2-하이드록시-3-(2-아크릴로일옥시에틸)-5-메틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-5-tert-부틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-5-tert-부틸페닐]-5-클로로 벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-부틸-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-아밀-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-부틸-5-(3-메타크릴로일옥시프로필)페닐]-5-클로로벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(2-메타크릴로일옥시메틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로필)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(3-메타크릴로일옥시프로필)페닐]벤조트리아졸 등의 2-(2-하이드록시페닐)벤조트리아졸류; 2-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-헥실옥시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥톡시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(3-C12~13 혼합 알콕시-2-하이드록시프로포시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시-3-알릴페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-3-메틸-4-헥실옥시페닐)-1,3,5-트리아진 등의 2-(2-하이드록시페닐)-4,6-디아릴-1,3,5-트리아진류; 페닐살리실레이트, 레조르시놀모노벤조에이트, 2,4-디-tert-부틸페닐-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥틸(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 도데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 테트라데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 헥사데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 옥타데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 베헤닐(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트 등의 벤조에이트류; 2-에틸-2'-에톡시옥사닐리드, 2-에톡시-4'-도데실옥사닐리드 등의 치환 옥사닐리드류; 에틸- $\alpha$ -시아노- $\beta$ ,  $\beta$ -디페닐아크릴레이트, 메틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐)아크릴레이트 등의 시아노아크릴레이트류; 각종 금속염, 또는 금속 키클레이트, 특히 니켈, 크롬의 염, 또는 키클레이트류 등을 들 수 있다.

[0076] 상기 자외선 흡수제의 사용량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 0.001~5 질량부, 더욱 바람직하게는 0.005

~0.5 질량부이다.

[0077] 상기 힌더드 아민계 광 안정제로서는, 예를 들면, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜스테아레이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜스테아레이트, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜벤조에이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 테트라카스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라카스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)·디(트리데실)-1,2,3,4-부탄 테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)·디(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,4,4-펜타메틸-4-피페리딜)-2-부틸-2-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜/숙신산 디에틸 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-tert-옥틸아미노-s-트리아진 중축합물, 1,5,8,12-테트라카스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,5,8,12-테트라카스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8-12-테트라아자도데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸, 비스{4-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸)피페리딜}데칸디오네이트, 비스{4-(2,2,6,6-테트라메틸-1-운데실옥시)피페리딜}카보네이트, 지바·스페셜티·케미컬사에서 제조한 TINUWIN NOR 371 등을 들 수 있다.

[0078] 상기 힌더드 아민계 광 안정제의 사용량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 0.001~5 질량부, 더욱 바람직하게는 0.005~0.5 질량부이다.

[0079] 상기 조핵제로서는, 예를 들면, 벤조산 나트륨, 4-tert-부틸벤조산 알루미늄 염, 아디프산 나트륨 및 2 나트륨 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실레이트 등의 카르본산 금속염, 나트륨비스(4-tert-부틸페닐)포스페이트, 나트륨-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 및 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 디벤질리덴소르비톨, 비스(메틸벤질리덴)소르비톨, 비스(p-에틸벤질리덴)소르비톨, 및 비스(디메틸벤질리덴)소르비톨 등의 다가 알코올 유도체, N,N',N"-트리스[2-메틸시클로헥실]-1,2,3-프로판트리카르복사미드(RIKACLEAR PC1), N,N',N"-트리시클로헥실-1,3,5-벤젠프리카르복사미드, N,N'-디시클로헥실나프탈렌디카르복사미드, 1,3,5-트리(디메틸이소프로포일아미노)벤젠 등의 아미드 화합물 등을 들 수 있다.

[0080] 상기 조핵제의 사용량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 0.001~10 질량부, 더욱 바람직하게는 0.005~5 질량부이다.

[0081] 상기 난연제로서는, 예를 들면, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리크실레닐포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 크레실-2,6-크실레닐포스페이트 및 레조르시놀비스(디페닐포스페이트) 등의 방향족 인산 에스테르, 페닐포스폰산 디비닐, 페닐포스폰산 디알릴 및 페닐포스폰산(1-부테닐) 등의 포스폰산 에스테르, 디페닐포스핀산 페닐, 디페닐포스핀산 메틸, 9,10-디하이드로-9-옥시-10-포스파페난트렌-10-옥시드 유도체 등의 포스핀산 에스테르, 비스(2-알릴페녹시)포스파젠, 디크레실포스파젠 등의 포스파젠 화합물, 인산 멜라민, 피롤산 멜라민, 폴리 인산 멜라민, 폴리인산 멜람, 폴리인산 암모늄, 인 함유 비닐벤질 화합물 및 적인 등의 인계 난연제, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 등의 금속 수산화물, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 폐놀 노불락형 에폭시 수지, 헥사브로모벤젠, 펜타브로모톨루엔, 에틸렌비스(펜타브로모페닐), 에틸렌비스테트라브로모프탈이미드, 1,2-디브로모-4-(1,2-디브로모에틸)시클로헥산, 테트라브로모시클로옥탄, 헥사브로모시클로도데칸, 비스(트리브로모페녹시)에탄, 브롬화 폴리페닐렌에테르, 브롬화 폴리스티렌 및 2,4,6-트리스(트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진, 트리브로모페닐말레이미드, 트리브로모페닐아크릴레이트, 트리브로모페닐메타크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A형 디메타크릴레이트, 펜타브로모벤질아크릴레이트, 및 브롬화 스티렌 등의 브롬계 난연제 등을 들 수 있다.

[0082] 상기 난연제의 사용량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 1~70 질량부, 더욱 바람직하게는, 10~30 질량부이다.

[0083] 상기 충전제로서는, 예를 들면, 탈크, 마이카, 탄산 칼슘, 산화 칼슘, 수산화 칼슘, 탄산 마그네슘, 수산화 마그네슘, 산화 마그네슘, 황산 마그네슘, 수산화 알루미늄, 황산 바륨, 유리 분말, 유리 섬유, 클레이, 돌로마이트, 마이카, 실리카, 알루미나, 티탄산 칼륨 워스커, 규화석, 섬유형 마그네슘옥시설페이트 등이 바람직하다. 이를 충전제에 있어서, 평균 입경(구형(球形) 내지 평판형) 또는 평균 섬유 직경(침형 내지 섬유형)이 5 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 상기 충전제의 사용량은, 본 발명을 저해하지 않는 범위에서 적절하게 사용할 수 있다.

- [0084] 상기 윤활제는, 성형체 표면에 활성을 부여하여 손상 방지 효과를 높일 목적으로 가해진다. 윤활제로서는, 예를 들면, 울레산 아미드, 에루크산 아미드 등의 불포화 지방산 아미드; 베렌산 아미드, 스테아르산 아미드 등의 포화 지방산 아미드 등을 들 수 있다. 이들은 1종으로 사용할 수도 있고 또는 2종 이상 병용할 수도 있다.
- [0085] 상기 윤활제의 첨가량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 0.03~2 질량부, 더욱 바람직하게는 0.04~1 질량부의 범위이다. 0.03 질량부 미만에서는, 원하는 활성을 얻을 수 없는 경우가 있고, 2 질량부를 초과하면 윤활제 성분이 중합체의 성형품 표면에 블리딩(bleeding)하거나, 물성 저하의 원인이 되는 경우가 있다.
- [0086] 상기 대전 방지제는, 성형품의 대전성의 저감화나, 대전에 의한 먼지 부착 방지 목적으로 가해진다. 대전 방지제로서는, 양이온계, 음이온계, 비이온계 등, 여러 가지가 다양하게 있다. 바람직한 예로서는, 폴리옥시에틸렌 알킬아민이나 폴리옥시에틸렌알킬아미드 내지 이들 지방산 에스테르, 글리세린의 지방산 에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 1종으로 사용할 수도 있고 또는 2종 이상 병용할 수도 있다. 또한, 대전 방지제의 첨가량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.03~2 질량부, 더욱 바람직하게는 0.04~1 질량부이다. 대전 방지제가 과소의 경우, 대전 방지 효과가 부족하고, 한편 과다하면, 표면으로의 블리딩이 일으키거나, 중합체의 물성 저하를 일으키는 경우가 있다.
- [0087] 본 발명의 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 얻어지는 자동차 내장 재료용 올레핀 수지 조성물은, 자동차의 내장에 사용되는 플라스틱 재료로서 바람직하다. 자동차의 내장으로서는, 예를 들면, 에어백용 커버, 도어 모듈, 스티어링 핸들, 콘솔 박스, 글로브 박스, 히터 케이스, 실내 램프 하우징, 툼 미러, 어시스트 그립, 다양한 래버의 그립이나, 계기판, 스티어링 맴버, 에어콘 시스템, 에어백 시스템, 각종 디스플레이, 스위치, 오디오 등을 통합한 운전석 모듈 등을 들 수 있다.
- [0088] 또한, 본 발명의 가전 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 얻어지는 가전 재료용 올레핀 수지 조성물은, 가전 재료, 특히, 가전의 내장, 외장에 사용되는 플라스틱 재료로서 바람직하다. 가전으로서는, 텔레비전, 비디오 데크, DVD 데크, 블루레이 플레이어, 오디오, 콤포넌트, 냉장고, 전자 레인지, 전기 밥솥, 세탁기, 식기 세척기, 청소기, 에어콘 등을 예로 들 수 있다.
- [0089] 실시예
- [0090] 이하에서, 제조예 A~C, 실시예, 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예 등에 의해 제한을 받는 것은 아니다. 그리고, 제조예에서는 에틸렌성 불포화 모노머의 중합 방법을 나타내고, 실시예 및 비교예에서는, 중합하여 얻어진 올레핀 수지 조성물의 평가를 나타낸다.
- [0091] [제조예 A]
- [0092] (고체 촉매 성분의 조제)
- [0093] 무수 염화 마그네슘 4.76 g(50 mmol), 데칸 25 mL 및 2-에틸헥실알코올 23.4 mL(150 mmol)를 부가하여, 130°C에서 2시간 가열 반응을 행하여 균일 용액으로 만든 후, 또한 무수 프탈산 1.11 g(7.5 mmol)을 첨가하고, 130°C를 유지하면서 1시간 교반하여, 무수 프탈산을 상기 균일 용액에 용해시켰다. 다음으로, 균일 용액을 실온에 냉각시키고, -20°C로 유지된 사염화 티탄 200 mL(1.8 mol) 중에 1시간에 걸쳐 전량 적하하여 장입(裝入)했다. 장입 종료 후, 4시간에 걸쳐 110°C까지 승온(昇溫)하였다. 110°C에 도달한 후, 디이소부틸프탈레이트 2.68 mL(12.5 mmol)를 가하고, 110°C를 유지하면서 2시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 상기 잔사를 200 mL의 사염화 티탄에 의해 재현탁시킨 후, 다시 110°C까지 가열하여 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 다시 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 110°C의 데칸 및 헥산에 의해, 세정액 중에 유리하고 있는 티탄 화합물이 검출되지 않게 될 깨까지 충분히 세정하여 고체 티탄 촉매 성분을 얻었다. 이 고체 티탄 촉매 성분의 일부를 샘플링하여 건조하고, 촉매 조성을 분석한 바, 티탄 3.1 중량%, 염소 56.0 중량%, 마그네슘 17.0 중량% 및 이소부틸프탈레이트 20.9 중량%였다.
- [0094] (페녹시드의 조제)
- [0095] 질소 치환한 플라스크에, 헵탄 10 mL, 트리에틸알루미늄 54 mg 및 표 1에 기재된 페놀계 산화 방지제 161 mg을 혼합·교반하여 페놀계 산화 방지제를 마스킹하고, 페놀계 산화 방지제의 농도가 16 mg/mL인 안정제 용액을 조제하였다.
- [0096] (중합)
- [0097] 질소 치환한 오토클레이브(auto clave)에 헵탄 600 mL, 트리에틸알루미늄 303 mg, 상기 페녹시드 용액을 표 1에

기재된 안정제 조성물의 배합이 되도록 첨가하고, 디시클로펜틸디메톡시실란 0.26 mmol 및 고체 Ti 촉매 성분의 헵탄 슬러리(Ti로서 13 $\mu$ mol)를 순차적으로 부가하였다. 오토클레이브 내를 프로필렌 분위기로 치환하고, 프로필렌으로 1 kgf/cm<sup>2</sup>G의 압력을 인가하고, 50°C에서 5분간 프리 중합하였다. 프로필렌을 퍼징(purging)한 후, 수소 340 mL(23°C)를 불어넣고, 70°C까지 승온하고, 오토클레이브 내에 프로필렌으로 6 kgf/cm<sup>2</sup>G의 압력을 인가하고, 70°C에서 1시간 중합 반응을 행하였다. 질소 가스로 계 내를 치환하고나서 40°C에서 에탄올 5 mL를 가하여 중합 반응을 정지시킨 후, 50°C에서 감압하에서 탈용매를 행하고, 이어서, 진공 중에서, 40°C에서 폴리머를 5시간 건조함으로써, 폴리올레핀 수지 조성물을 얻었다.

[0098] [제조예 B]

[0099] 제조예 A의 중합에 있어서, 하기 방법으로 포스파이트 용액을 조제하여, 페녹시드 용액 및 포스파이트 용액을 표 1에 기재된 안정제 조성물의 배합이 되도록 첨가한 점 이외에는, 제조예 A와 동일한 수순으로 중합을 행하여, 폴리올레핀 수지 조성물을 얻었다.

[0100] (포스파이트 용액의 조제)

[0101] 질소 치환한 플라스크에, 인계 산화 방지제 144 mg를 가하고, 헵탄 6 mL를 첨가하여 혼합·교반하여, 인계 산화 방지제 24 mg/mL의 포스파이트 용액을 조제하였다.

[0102] [제조예 C]

[0103] 제조예 A의 중합에 있어서, 페녹시드 용액을 첨가하지 않은 점 이외에는, 제조예 A와 동일한 수순으로 중합을 행하여, 폴리올레핀 수지 조성물을 얻었다.

[0104] (가공)

[0105] 상기한 방법으로 얻어진 폴리올레핀 수지 조성물 100 질량부에 대하여, 표 1에 기재된 안정제 조성물 및 스테아르산 칼슘 0.05 질량부를 첨가하고, 혼합하였다. 혼합 후, 압출기(단축 압출기; 압출 온도 230°C, 스크루 속도 50 rpm)에 의해 조립(造粒)하고, 펠릿을 얻었다.

[0106] 상기한 방법으로 얻어진 펠릿의 물성에 대하여, 하기 방법으로 평가했다.

[0107] (열안정성)

[0108] 상기 펠릿에 대하여, 2축 압출기(도요정기제작소 제조, 플라스토밀 마이크로, 압출 온도 230°C, 스크루 회전 속도 50 rpm)에 투입하여 혼련을 5회 반복하여, 젤투과 크로마토 그래프(장치: 워터즈사에서 제조한 GPC2000형, 컬럼: 워터즈사에서 제조한 Styragel HT6E 2개와 StyragelHT2 1개, 측정 온도 135°C, 용매: 오르토디클로로벤젠, 농도: 6 mg/10 g)에 의해 중량 평균 분자량을 측정하였다. 이들 결과에 대하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0109] (내착색성(Y.I.))

[0110] 상기 펠릿에 대하여, 180°C로 가열하여 프레스하여, 두께 2 mm의 시트를 작성하였다. 분광 측색계(SC-T; 스가시 험기 가부시키가이샤 제조)에 의해 시트의 황색도를 측정하였다. 이들 결과에 대하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0111] (내포강성)

[0112] 상기 펠릿에 대하여, ISO6452에 준거하여 포깅 시험을 행한 유리판의 흐린 정도를 육안으로 관찰하여, 유리판에 흐림이 확인되지 않은 경우에 대하여, 내포강성 있음으로서 ○로 표시하였고, 유리판에 흐림이 있는 경우에는 내포강성이 없다고 보아 ×로 표시하여 평가했다. 이들 결과에 대하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0113]

[표 1]

	중합시 첨가 안정제 조성물		조립시 첨가 안정제 조성물		제조여	측정 평가			
	화합물	첨가량 [질량부]	화합물	첨가량 [질량부]		중합 평균 분자량		내착색성	
						압출 전	5회 압출 후		
실시예 1	AO-1	0.01	Ca-St	0.05	A	$4.48 \times 10^5$	$4.05 \times 10^5$	2.4 ○	
실시예 2	AO-1 P-1	0.005 0.015	Ca-St	0.05	B	$4.46 \times 10^5$	$4.04 \times 10^5$	1.7 ○	
비교예 1			P-1 Ca-St	0.015 0.05	C	$4.48 \times 10^5$	$3.13 \times 10^5$	3.8 ○	
비교예 2			AO-2 Ca-St	0.05 0.05	C	$4.48 \times 10^5$	$3.58 \times 10^5$	3.3 ×	
비교예 3			AO-2 P-1 Ca-St	0.05 0.05 0.05	C	$4.48 \times 10^5$	$4.00 \times 10^5$	2.3 ×	
비교예 4			AO-3 Ca-St	0.05 0.05	C	$4.47 \times 10^5$	$3.73 \times 10^5$	3.6 ×	
비교예 5			AO-3 P-1 Ca-St	0.05 0.05 0.05	C	$4.44 \times 10^5$	$4.06 \times 10^5$	2.5 ×	
비교예 6			AO-1 Ca-St	0.01 0.05	C	$4.45 \times 10^5$	$3.12 \times 10^5$	4.6 ○	
비교예 7			AO-1 P-1 Ca-St	0.005 0.015 0.05	C	$4.47 \times 10^5$	$3.08 \times 10^5$	5 ○	
비교예 8	AO-2	0.01	Ca-St	0.05	A	$4.44 \times 10^5$	$3.21 \times 10^5$	2.8 ×	
비교예 9	AO-3	0.01	Ca-St	0.05	A	$4.45 \times 10^5$	$3.54 \times 10^5$	3.1 ×	

[0114]

1) AO-1: 화합물 No.4

2) AO-2: 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트

3) AO-3: 테트라카스[메틸렌비스-3-(3,5-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄

4) P-1: 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트

5) Ca-St: 스테아르산 칼슘

비교예 1~9에 있어서, 본 발명의 제조 방법과는 상이한 제조 방법으로 얻어진 폴리올레핀 수지 조성물은, 열안정성, 내착색성, 내포깅성 모두를 만족시키는 것은 얻을 수 없었다. 이에 비해, 실시예 1 및 2로부터 밝혀진 바와 같이, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 폴리올레핀 수지 조성물은, 열안정성이 우수하고, 색조나 내포깅성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1 및 2는, 산화 방지제의 총사용량이 각각 비교예 6 및 7과 동등함에도 불구하고, 얻어진 중합체의 열안정성이 높고, 내착색성이 우수하다.