



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월18일

(11) 등록번호 10-1778741

(24) 등록일자 2017년09월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/00 (2006.01) **C08K 5/1575** (2006.01)
C08K 5/25 (2006.01) **C08L 23/02** (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7004997
(22) 출원일자(국제) 2010년10월07일
심사청구일자 2015년08월19일
(85) 번역문제출일자 2012년02월27일
(65) 공개번호 10-2012-0088656
(43) 공개일자 2012년08월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/067633
(87) 국제공개번호 WO 2011/048955
국제공개일자 2011년04월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-244760 2009년10월23일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US3734885 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 2 항

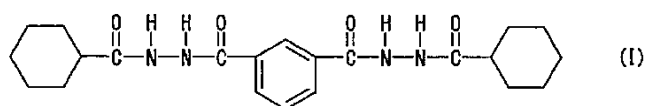
(73) 특허권자
가부시키가이샤 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
(72) 발명자
노무라 카즈키요
일본국 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5초메 2-13 가부시키가이샤 아데카 내
후쿠시마 미츠루
일본국 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5초메 2-13 가부시키가이샤 아데카 내
(74) 대리인
윤동열

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 **폴리올레핀계 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 가공 사이클 및 기계 특성이 뛰어나면서, 성형시의 변형, 즉 수축율의 이방성에 의한 변형이 작은 폴리올레핀계 수지 조성물을 제공하는 것이다. 구체적으로는 (A)폴리올레핀계 수지, 바람직하게는 폴리프로필렌 100질량부에 대하여, (B)하기 식(I)로 표시되는 화합물 0.01~10질량부, 바람직하게는 0.05~5질량부를 배합하여 이루어지는 폴리올레핀계 수지 조성물을 제공하는 것이다. 상기 폴리올레핀계 수지 조성물에는, 필요에 따라 페놀계, 인계, 티오에테르계, 혹은 하이드록시아민계 산화방지제, 자외선흡수제, 힌더드아민계 광안정제, 또는 다른 조핵제 등을 배합해도 된다.



(56) 선행기술조사문헌

JP2004352820 A

JP05002927 A

JP2004352873 A

US03734885 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

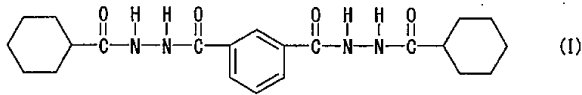
명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(I)로 표시되는 화합물을 유효성분으로 하는 폴리올레핀계 수지의 조핵용 조핵제 조성물로서,

상기 식(I)로 표시되는 화합물은, 상기 폴리올레핀계 수지 100질량부에 대하여 0.01~10질량부로 배합되는 것을 특징으로 하는, 폴리올레핀계 수지의 조핵용 조핵제 조성물:



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지가 폴리프로필렌인 것을 특징으로 하는, 폴리올레핀계 수지의 조핵용 조핵제 조성물.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 특정 이소프탈산 유도체를 배합한 폴리올레핀계 수지 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이소프탈산의 비스히드라지드화합물을 배합함으로써 얻어지는 가공 사이클, 기계 특성이 뛰어나고, 수축율의 이방성에 의한 변형이 작은 폴리올레핀계 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 수지는 p-t-부틸안식향산알루미늄, 디벤질리덴소르비톨류, 방향족 인산에스테르 금속염, 비시클로[2,2,1]헵텐-1,2-디카르복실산 금속염, 비시클로[2,2,1]헵탄-1,2-디카르복실산 금속염 등의 화합물을 조핵제(造核劑)로서 첨가함으로써, 투명성이나 기계 강도가 향상되거나, 결정화 속도가 높아지거나 함으로써 성형 사이클이 향상되는 것이 알려져 있다(예를 들면 특허문헌 1 참조).

[0003] 그러나 특허문헌 1에 제안되어 있는 기계 강도를 향상하거나, 결정화 속도를 높이거나 하여 성형 사이클을 향상할 수 있는 상기의 화합물을 조핵제로서 사용하면, 결정화시에 수지의 수축이 일어나, 수축율의 이방성에 기인하여 변형하기 때문에 치수 정밀도가 높은 성형품을 얻는 것이 곤란하였다.

[0004] 한편, 중금속과 접촉하는 용도의 합성 수지에 있어서, 중금속에 기인하는 것으로 생각되는 합성 수지의 열화를 히드라지드화합물에 의해 억제하는 것이 특허문헌 2에 제안되어 있다. 또한 히드라지드화합물은 폴리락트산의 조핵제로서 특허문헌 3에 제안되어 있다.

[0005] 그러나 특허문헌 2에 제안되어 있는 히드라지드화합물은, 중금속의 불활성화에 있어서는 효과를 나타내지만 폴리올레핀계 수지의 결정화를 촉진하는 효과는 나타내지 않는 것이었다. 또한 특허문헌 3에 제안되어 있는 히드라지드화합물은, 폴리락트산의 결정화 온도 향상에는 현저한 효과를 나타내지만 폴리올레핀계 수지에서는 결정화 온도의 향상 효과는 작고, 구부림 탄성율과 같은 물성 향상 효과도 작으며, 수축율 이방성이 커서, 폴리올레핀계 수지의 결정 핵제로서는 굳이 배합할 정도의 효과를 차지하는 것은 아니었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허공보 소58-1736호(유럽특허 제0068326호)(특히 특허청구의 범위)

(특허문헌 0002) 일본국 공고특허공보 소52-22834호(특히 특허청구의 범위)

(특허문헌 0003) 일본국 공개특허공보 2004-352873호(특히 특허청구의 범위 및 실시예)

발명의 내용

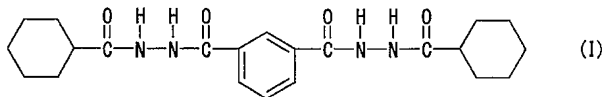
해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 성형 사이클이나 기계 특성이 뛰어나면서, 성형시에 있어서의 변형이 작은 폴리올레핀계 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 상기의 현 상황에 비추어 예의 검토를 행한 결과, 결정성 합성 수지에 특정 이소프탈산 유도체를 배합함으로써, 성형 사이클이나 기계 특성이 뛰어나고, 수축율의 이방성이 작은 폴리올레핀계 수지 조성물이 얻어지는 것을 발견하여 본 발명에 도달하였다.

[0009] 즉, 본 발명은 (A)폴리올레핀계 수지 100질량부에 대하여, (B)하기 식(I)로 표시되는 화합물 0.01~10질량부를 배합한 것을 특징으로 하는 폴리올레핀계 수지 조성물을 제공하는 것이다.



발명의 효과

[0011] 본 발명에 의해, 성형 사이클이나 기계 특성이 뛰어나면서, 수축율의 이방성이 작은 폴리올레핀계 수지 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하에, 본 발명에 대하여 바람직한 실시형태에 근거하여 상세하게 설명한다.

[0013] 본 발명에 사용되는 (A)성분인 폴리올레핀계 수지로서는, 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 직쇄 저밀도 폴리에틸렌, 폴리부텐-1, 폴리-3-메틸펜텐, 에틸렌/프로필렌 랜덤 공중합체 및 프로필렌계 블록 공중합체 등의 에틸렌 및 α -올레핀 중합체 등을 들 수 있다.

[0014] 이들 폴리올레핀계 수지는 밀도, 연화점, 멜트 플로우 레이트(melt flow rate), 평균 분자량, 분자량 분포, 용매에 대한 불용분의 비율, 입체 규칙성의 정도, 중합 촉매의 종류, 촉매 잔사의 처리 공정의 유무, 원료가 되는 올레핀의 종류나 배합 비율 등에 따라 본 발명의 효과의 정도에 차이는 있지만 모두 유효하다.

[0015] 본 발명의 폴리올레핀계 수지 조성물에 있어서는, 상기 (A)성분인 폴리올레핀계 수지 100질량부에 대하여, 상기 (B)성분인 상기 식(I)로 표시되는 화합물을 0.01~10질량부, 바람직하게는 0.05~5질량부 배합한다. 상기 식(I)로 표시되는 화합물의 배합량이 0.01질량부 미만이면 조핵제로서의 효과가 얻어지지 않고, 상기 식(I)로 표시되는 화합물의 배합량이 10질량부를 넘으면, 증량 효과가 작아 비용 부담이 크며, 또한 블리드(bleed)하여 외관을 손상하는 등의 문제도 있다.

[0016] 상기 식(I)로 표시되는 화합물의 제조방법으로서, 예를 들면 이소프탈산의 산할라이드와 2배물 이상의 히드라진을 반응시킨 후, 시클로헥산카르복실산 할라이드와 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0017] 본 발명의 폴리올레핀계 수지 조성물에는, 필요에 따라 페놀계 산화방지제, 인계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제, 하이드록시아민계 산화방지제 등의 산화방지제, 자외선흡수제, 헨더드아민계 광안정제, 다른 조핵제를 병용하는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 페놀계 산화방지제로서는, 예를 들면 2,6-디제3부틸-p-크레졸, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 디스테아릴(3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤질)포스포네이트, 1,6-헥사메틸렌비스[(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로

피온산아미드], 4,4'-티오비스(6-제3부틸-m-크레졸), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-제3부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-제3부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(6-제3부틸-m-크레졸), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디제3부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4-제2부틸-6-제3부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-제3부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-하이드록시-4-제3부틸벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 2-제3부틸-4-메틸-6-(2-아크릴로일옥시-3-제3부틸-5-메틸벤질)페놀, 스테아릴(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 티오디에틸렌글리콜비스[(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥사메틸렌비스[(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 비스[3,3-비스(4-하이드록시-3-제3부틸페닐)부티르산]글리콜에스테르, 비스[2-제3부틸-4-메틸-6-(2-하이드록시-3-제3부틸-5-메틸벤질)페닐]테레프탈레이트, 1,3,5-트리스[(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시에틸]이소시아누레이트, 테트라키스[3-(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산메틸]메탄, 3,9-비스[1,1-디메틸-2-((3-제3부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 트리에틸렌글리콜비스[(3-제3부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트] 등을 들 수 있다.

[0019] 상기 페놀계 산화방지제의 함유량은 폴리에틸렌계 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001~10질량부, 보다 바람직하게는 0.05~5질량부이다.

[0020] 상기 인계 산화방지제로서는, 예를 들면 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스(2,4-디제3부틸페닐)포스파이트, 트리스[2-제3부틸-4-(3-제3부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐티오)-5-메틸페닐]포스파이트, 트리데실포스파이트, 옥틸디페닐포스파이트, 디(데실)모노페닐포스파이트, 디(트리데실)펜타에리스리톨디포스파이트, 디(노닐페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디제3부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,6-디제3부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4,6-트리제3부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 테트라(트리데실)이소프로필렌디페놀디포스파이트, 테트라(트리데실)-4,4'-n-부틸리덴비스(2-제3부틸-5-메틸페놀)디포스파이트, 헥사(트리데실)-1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-제3부틸페닐)부탄트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디제3부틸페닐)비페닐렌디포스포나이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 2,2'-메틸렌비스(4,6-제3부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-제3부틸페닐)-옥타데실포스파이트, 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디제3부틸페닐)플루오로포스파이트, 트리스(2-[(2,4,8,10-테트라키스제3부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페인-6-일)옥시]에틸)아민, 2-에틸-2-부틸프로필렌글리콜과 2,4,6-트리제3부틸페놀의 포스파이트 등을 들 수 있다.

[0021] 상기 인계 산화방지제의 함유량은, 폴리에틸렌계 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~10질량부, 보다 바람직하게는 0.05~5질량부이다.

[0022] 상기 티오에테르계 산화방지제로서는, 티오디프로피온산디라우릴, 티오디프로피온산디미리스틸, 티오디프로피온산디스테아릴 등의 디알킬티오디프로피오네이트류 및 펜타에리스리톨테트라(β-도데실메르캅토프로피오네이트) 등의 폴리올의 β-알킬메르캅토프로피온산에스테르류를 들 수 있다.

[0023] 상기 티오에테르계 산화방지제의 함유량은, 폴리에틸렌계 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~10질량부, 보다 바람직하게는 0.05~5질량부 사용된다.

[0024] 상기 자외선흡수제로서는 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-3',5'-디제3부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-제3부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-제3옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디쿠밀페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-제3옥틸-6-벤조트리아졸릴)페놀, 2-(2'-하이드록시-3'-제3부틸-5'-카르복시페닐)벤조트리아졸 등의 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸류; 페닐살리실레이트, 레조르시놀모노벤조에이트, 2,4-디제3부틸페닐-3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤조에이트, 2,4-디제3아밀페닐-3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤조에이트, 헥사데실-3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤조에이트 등의 벤조에이트류; 2-에틸-2'-에톡시옥사닐리드, 2-에톡시-4'-도데실옥사닐리드 등의 치환 옥사닐리드류; 에틸-α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 메틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐)아크릴레이트 등의 시아노아크릴레이트류; 2-(2-하이드록시-4-옥톡시페닐)-4,6-비스(2,4-디제3부틸페닐)-s-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-프로폭시-5-메틸페닐)-4,6-비스(2,4-디제3부틸페닐)-s-트리아진 등의 트리아릴트리아진류를 들 수 있다.

[0025] 상기 자외선흡수제의 함유량은, 폴리에틸렌계 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.05~10질량부, 보다 바

람직하게는 0.1~5질량부이다.

- [0026] 상기 힌더드아민계 광안정제로서는, 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, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-운데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)카보네이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜부탄테트라카르복실레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)·디(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)·디(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-2-부틸-2-(3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜/숙신산디에틸 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/디브로모에탄 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-제3옥틸아미노-s-트리아진 중축합물, 1,5,8,12-테트라키스[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-테트라키스[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 등의 힌더드아민화합물을 들 수 있다.
- [0027] 상기 힌더드아민계 광안정제의 함유량은, 폴리올레핀계 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~10질량부, 보다 바람직하게는 0.05~5질량부이다.
- [0028] 상기 다른 조핵제로서는 나트륨벤조에이트, 알루미늄-p-tert-부틸벤조에이트, 리튬-p-tert-부틸벤조에이트 등의 안식향산류의 금속염; 2,2-메틸렌비스(4,6-디제3부틸페닐)인산에스테르리튬이나 2,2-메틸렌비스(4,6-디제3부틸페닐)인산에스테르나트륨 등의 인산에스테르 금속염; 디벤질리텐소르비톨, 비스(4-메틸벤질리텐)소르비톨, 비스(4-에틸벤질리텐)소르비톨, 비스(디메틸벤질리텐)소르비톨 등의 벤질리텐소르비톨류; 글리세린아연 등의 금속 알코올레이트류; 글루타민산아연 등의 아미노산 금속염; 비시클로헥탄디카르복실산 또는 그 염 등의 비시클로 구조를 가지는 지방족 이염기산 및 그 금속염 등을 들 수 있다.
- [0029] 상기 다른 조핵제의 함유량은, 폴리올레핀계 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~10질량부, 보다 바람직하게는 0.05~5질량부이다.
- [0030] 또한 본 발명의 폴리올레핀계 수지 조성물에는, 또한 필요에 따라 하이드로탈사이트류나 칼슘스테아레이트, 마그네슘스테아레이트 등의 알칼리 토류 금속의 지방산염, 난연제, 중금속 불활성화제, 대전방지제, 충전제, 에틸렌비스스테아릴아미드나 에루크산아미드 등의 활제 등을 배합해도 된다.
- [0031] 상기 하이드로탈사이트류로서는, 하기 일반식(II)로 표시되는 화합물이나 하기 식으로 표시되는 화합물의 탄산 음이온의 일부를 과염소산 등으로 치환한 화합물이 사용된다.
- [0032]
$$\text{Zn}_p\text{Mg}_q\text{Al}_r\text{CO}_3(\text{OH})_{(2p+2q+3r-2)} \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad (\text{II})$$
- [0033] (식 중 p는 $0 \leq p \leq 4$, q는 $2 \leq q \leq 6$, r은 $1 \leq r \leq 3$, n은 $0 \leq n \leq 20$ 의 수를 나타낸다.)
- [0034] 상기 난연제로서는, 테카브로모디페닐에테르나 테트라브로모비스페놀A 등의 할로겐계 난연제, 트리페닐포스페이트, 레조르시놀이나 비스페놀A 등의 다가 페놀과 페놀이나 2,6-크실레놀 등의 1가 페놀의 축합 인산에스테르; 적린(赤麟), 인산암모늄, 인산멜라민, 피로인산멜라민, 폴리인산멜라민이나 인산피페라진 등의 무기 인화합물; 멜라민시아누레이트 등의 질소 함유 난연제; 수산화마그네슘이나 수산화알루미늄 등의 무기계 난연제; 산화안티몬이나 산화지르코늄 등의 난연 조제; 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 드립 방지제 등이 사용된다.
- [0035] 상기 중금속 불활성화제로서는, 예를 들면 2-하이드록시벤즈아미드-N-1H-1,2,4-트리아졸-3-일이나 도데칸디오익산비스[2-(2-하이드록시벤조일)히드라지드] 등을 들 수 있다.
- [0036] 본 발명의 폴리올레핀계 수지 조성물에 있어서, 상기 폴리올레핀계 수지에 대한 상기 식(I)로 표시되는 화합물 및 상기 식(I)로 표시되는 화합물 이외의 조핵제(조핵제 성분), 및 그 밖의 첨가제의 배합은 특별히 제한되는 것은 아니고, 개별로 행해도, 조핵제 성분과 함께 과립화나 마스터 배치(master batch)화한 것을 배합해도 된다. 예를 들면, 폴리올레핀계 수지 분말 혹은 펠릿과, 조핵제 성분 및 첨가제를 드라이 블렌드로 혼합해도 되고, 조핵제 성분 및 첨가제의 일부를 프리블랜드한 후, 나머지 성분과 드라이 블렌드해도 된다. 드라이 블렌드 후에, 예를 들면 밀물, 밴버리 믹서(Banbury mixer), 수퍼 믹서 등을 사용하여 혼합하고, 단축(單軸) 혹은 2축

압출기 등을 사용하여 혼합반죽해도 된다. 이 혼합반죽은 통상 150~300℃ 정도의 온도로 행해진다. 또한 폴리올레핀계 수지의 중합 단계에서, 조핵제 성분 및/또는 첨가제를 첨가하는 방법, 조핵제 및/또는 첨가제를 고농도로 함유하는 마스터 배치를 제작하고, 상기 마스터 배치를 폴리올레핀계 수지에 첨가하는 방법 등을 사용할 수도 있다.

[0037] 본 발명의 폴리올레핀계 수지 조성물을 성형할 시에는, 일반의 플라스틱과 동일한 압출 성형, 사출 성형, 블로우 성형, 진공 성형, 압축 성형 등의 성형을 행할 수 있어, 시트, 봉, 병, 용기 등의 각종 성형품을 용이하게 얻을 수 있다.

[0038] 본 발명의 폴리올레핀계 수지 조성물은, 사용되는 합성 수지의 특성에 따라 건축 자재, 농업용 자재, 자동차 부품, 포장용 자재, 잡화, 완구, 가전제품, 의료기구 등 다양한 용도에 사용할 수 있다. 특히 내(耐)추출성이나 고도의 투명성이 필요한 수액(輸液) 백, 시린지(syringe), 약액 충전 시린지 등의 의료용에 적합하게 사용된다.

[0039] <실시예>

[0040] 이하에 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하의 실시예에 의해 하등 제한되는 것은 아니다.

[0041] [합성예 1]

[0042] 200ml의 3구(口) 플라스크에 이소프탈산디히드라이드 5.2g 및 트리에틸아민 5.5g을 첨가하였다. 용매로서 디메틸아세트아미드 50ml를 첨가한 후 0℃로 냉각하였다. 이 용액에 시클로헥산카르복실산클로리드 8g을 적하 깔때기로 첨가하고, 실온에서 30분, 85℃에서 3시간 반응시켰다. 또한 조작은 모두 질소 분위기하에서 행하였다. 냉각 후 물 50ml를 첨가하여 반응을 정지시킨 후, 생성물을 여과 분별, 50ml의 메탄올로 세정하고, 상기 식(1)로 표시되는 화합물(이하, 화합물 No.1이라고도 칭함)을 백색 고체 분말로서 얻었다. 백색 고체 분말을 DMSO/메탄올계로부터 재결정하였다. 수율은 74%였다.

[0043] [실시예 1-1 및 비교예 1-1~1-5]

[0044] 폴리프로필렌호모폴리머(멜트 플로우 레이트=10g/10min) 100질량부, 칼슘스테아레이트 0.05질량부, 테트라키스[3-(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산메틸]메탄 0.1질량부, 트리스(2,4-디제3부틸페닐)포스파이트 0.05질량부, 및 표 1에 기재된 조핵제(화합물) 0.1질량부를 헨셀 믹서(일본 코크스 제품: FM 믹서)로 블렌드하고, 230℃에서 압출하여 펠릿으로 하였다. 이 펠릿을 사용하여 이하의 조건에 의해, 결정화 온도, 수축율 이방성, 구부림 탄성율, 및 구리 디액티베이팅 프로퍼티(copper-deactivating property)(중금속에 대한 안정화 효과)를 평가하였다.

[0045] (결정화 온도)

[0046] 상기 펠릿을 프레스 성형기(토호 머시너리 제품: TBD-50-2)로 필름으로 성형하였다(230℃, 50t×30초). φ6mm의 펀치로 잘라낸 작은 조각(약 5mg)을 DSC 측정용 팬에 삽입 밀착시켜 DSC 측정 샘플로 하였다. 또한 각종 샘플의 측정은 시차 주사 열량계(Perkin-Elmer사 제품: Diamond-DSC)를 사용하여 행하였다. 구체적으로는 20℃/분으로 230℃까지 승온하고, 10분간 유지한 후, -10℃/분으로 80℃까지 냉각하여 얻어진 차트에 있어서 발열의 피크 탑을 결정화 온도로 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0047] (수축율 이방성)

[0048] 상기 펠릿을 사출 성형기(도시바 제품: EC100)로 사출 성형(사출 온도: 230℃, 사출 압력: 80MP)하여 60mm×60mm×2mm의 시험편을 얻었다. 얻어진 시험편에 있어서의 수지의 흐름 방향(MD)과, 그것에 수직인 방향(TD)의 수축율을 측정하고, 이들의 수축율로부터 수축비(MD/TD)를 구하여 수축율 이방성의 크기를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0049] (구부림 탄성율)

[0050] ISO178에 준거하여, 응력-일그러짐 측정(stress-strain measurement)을 행하고, 그 초기의 접선의 기울기로부터 구부림 탄성율(MPa)을 구하여 5회의 시험 결과의 평균을 측정값으로 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0051] 또한 측정은 23℃로 유지된 실내에서 시험 속도: 20mm/분으로 행하였다.

[0052] (구리 디액티베이팅 프로퍼티)

[0053] 상기 펠릿을 사출 성형기(도시바 제품: EC100)로 사출 성형(사출 온도: 230℃, 사출 압력: 80MP)하고, 60mm×

60mm×2mm의 시트를 얻었다. 얻어진 시트와 동박(두께 1mm)을 맞붙인 것을 160℃의 기어 오븐(gear oven)에 넣어 흑화(黒化)시키고, 흑화될 때까지의 시간을 구리 디액티베이팅 프로퍼티(중금속에 대한 안정화 효과)로서 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

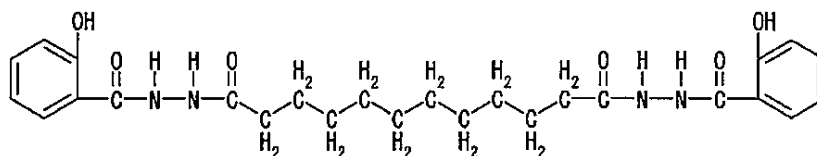
표 1

	조해제 (화합물)	결정화 온도 (℃)	수축을 이방성	구부림 탄성을 (MPa)	구리 디액티베이팅 프로퍼티 (시간)
실시예 1-1	No. 1	130	1.003	2170	144
비교예 1-1	없음	116	0.913	1660	144
비교예 1-2	비교 1 ^{*1}	129	0.824	2230	144
비교예 1-3	비교 2 ^{*2}	130	0.918	1940	144
비교예 1-4	비교 3 ^{*3}	120	0.994	1670	400
비교예 1-5	비교 4 ^{*4}	120	0.939	1670	144

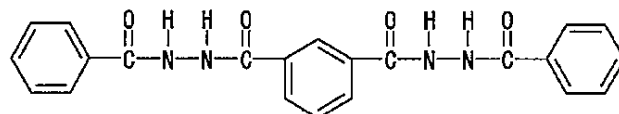
* 1 : 2, 2' - 메틸렌비스 (4, 6 - 디메틸페닐) 인산에스테르나트륨

* 2 : 비시클로 [2, 2, 1] 헵탄 - 1, 2 - 디카르본산디나트륨

* 3 :



* 4 :



[0054]

[0055]

표 1에 있어서, 실시예 1-1과 비교예 1-2 및 1-3의 대비로부터, 본 발명의 폴리에틸렌계 수지 조성물에서 사용되는 특정 이소프탈산 유도체(이하, 본 발명의 화합물이라 칭함)는, 종래 공지의 조해제와 동등한 결정화 온도의 향상과 물성의 향상 효과를 가지면서, 종래의 조해제에 있어서 문제가 되는 수축을 이방성이 매우 작다. 또한 본 발명의 화합물은, 종래 동방제로서 사용되고 있는 공지의 히드라지드화합물과 같은 구리 디액티베이팅 프로퍼티는 나타내지 않기 때문에, 종래의 지견으로부터, 본 발명의 화합물을 동방제로서 폴리에틸렌계 수지에 배합하는 것은 있을 수 없었다는 것도 명백하다. 또한 비교예 1-4로부터, 종래 공지의 동방제에서는 폴리에틸렌계 수지에서의 조해 효과가 인정되지 않고, 게다가 비교예 1-5로부터 본 발명의 화합물과 유사한 구조를 가지는 이소프탈산과 히드라진의 유도체에 있어서는, 조해 효과 및 구리 디액티베이팅 프로퍼티 모두 인정되지 않았다. 이것으로부터 본 발명의 화합물이 나타내는 조해 효과가 구조를 특별히 선택하여 발현하는 특이적인 것이라는 것은 명백하다.