

(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



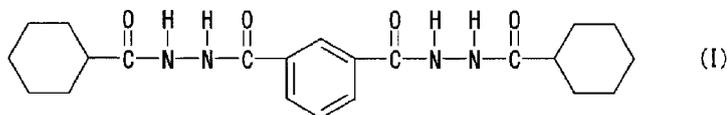
(43) 国際公開日
2011年4月28日(28.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/048955 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/00 (2006.01) C08K 5/25 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067633
- (22) 国際出願日: 2010年10月7日(07.10.2010)
- (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 2009-244760 2009年10月23日(23.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野村 和清 (NOMURA, Kazukiyo) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 福島 充 (FUKUSHIMA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目8番6号赤坂HKNビル6階 Tokyo (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, 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, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION
- (54) 発明の名称: ポリオレフィン系樹脂組成物



(57) Abstract: Disclosed is a polyolefin resin composition which exhibits excellent processing cycle and mechanical characteristics, while having small deformation during molding, namely small deformation due to shrinkage anisotropy. Specifically disclosed is a polyolefin resin composition which is obtained by blending 0.01-10 parts by mass, preferably 0.05-5 parts by mass of (B) a compound represented by formula (I) per 100 parts by mass of (A) a polyolefin resin, preferably a polypropylene. The polyolefin resin composition may also contain, if necessary, a phenolic, phosphorus, thioether or hydroxylamine antioxidant, an ultraviolet absorbent, a hindered amine light stabilizer, another nucleator, or the like.

(57) 要約: 本発明は、加工サイクル及び機械特性に優れ、且つ、成形時の変形、即ち、収縮率の異方性による変形が小さいポリオレフィン系樹脂組成物を提供するものである。具体的には、(A) ポリオレフィン系樹脂、好ましくはポリプロピレン100質量部に対して、(B) 下記式(I)で表わされる化合物0.01~10質量部、好ましくは0.05~5質量部を配合してなるポリオレフィン系樹脂組成物を提供するものである。該ポリオレフィン系樹脂組成物には、必要に応じ、フェノール系、リン系、チオエーテル系、若しくはヒドロキシアミン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダートアミン系光安定剤、又は他の造核剤等を配合してもよい。

WO 2011/048955 A1

明 細 書

発明の名称：ポリオレフィン系樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、特定のイソフタル酸誘導体を配合したポリオレフィン系樹脂組成物に関し、より詳細には、イソフタル酸のビスヒドラジド化合物を配合することで得られる加工サイクル、機械特性に優れ、収縮率の異方性による変形が小さいポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂は、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム、ジベンジリデンソルビトール類、芳香族リン酸エステル金属塩、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプテン-1, 2-カルボン酸金属塩、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-1, 2-カルボン酸金属塩等の化合物を造核剤として添加することにより、透明性や機械強度が向上したり、結晶化速度が高くなったりすることで成形サイクルが向上することが知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] しかし、特許文献1に提案されている機械強度を向上したり、結晶化速度を高くしたりして成形サイクルを向上し得る上記の化合物を造核剤として用いると、結晶化時に樹脂の収縮が起こり、収縮率の異方性に起因して変形するため、寸法精度の高い成形品を得ることが困難であった。

[0004] 一方、重金属と接触する用途の合成樹脂において、重金属に起因すると考えられる合成樹脂の劣化をヒドラジド化合物により抑制することが特許文献2に提案されている。また、ヒドラジド化合物は、ポリ乳酸の造核剤として特許文献3に提案されている。

[0005] しかし、特許文献2に提案されているヒドラジド化合物は、重金属の不活性化においては効果を示すもののポリオレフィン系樹脂の結晶化を促進する効果は示さないものであった。また、特許文献3に提案されているヒドラジド化合物は、ポリ乳酸の結晶化温度向上には顕著な効果を示すもののポリオ

レフィン系樹脂では結晶化温度の向上効果は小さく、曲げ弾性率のような物性向上効果も小さく、収縮率異方性が大きく、ポリオレフィン系樹脂の結晶核剤としては敢えて配合する程の効果をお占めするものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭58-1736号公報（欧州特許第0068326号）（特に、特許請求の範囲）

特許文献2：特公昭52-22834号公報（特に、特許請求の範囲）

特許文献3：特開2004-352873号公報（特に、特許請求の範囲及び実施例）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

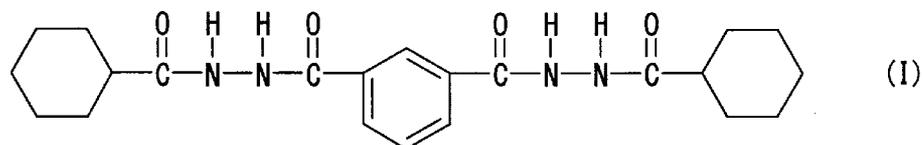
[0007] 従って、本発明の目的は、成形サイクルや機械特性に優れ、且つ、成形時における変形の小さいポリオレフィン系樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の現状に鑑み鋭意検討を行った結果、結晶性合成樹脂に特定のイソフタル酸誘導体を配合することにより、成形サイクルや機械特性に優れ、収縮率の異方性が小さいポリオレフィン系樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

[0009] 即ち、本発明は、（A）ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、（B）下記式（I）で表わされる化合物0.01～10質量部を配合したことを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物を提供するものである。

[0010] [化1]



発明の効果

[0011] 本発明により、成形サイクルや機械特性に優れ、且つ、収縮率の異方性が小さいポリオレフィン系樹脂組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明について、好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

[0013] 本発明に用いられる（A）成分であるポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルペンテン、エチレン/プロピレンランダム共重合体及びプロピレン系ブロック共重合体等のエチレン及び α -オレフィン重合体等を挙げることができる。

[0014] これらポリオレフィン系樹脂は、密度、軟化点、メルトフローレート、平均分子量、分子量分布、溶媒への不溶分の割合、立体規則性の程度、重合触媒の種類、触媒残渣の処理工程の有無、原料となるオレフィンの種類や配合比率等により本発明の効果の程度に差異はあるものの、何れも有効である。

[0015] 本発明のポリオレフィン系樹脂組成物においては、上記（A）成分であるポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、上記（B）成分である上記式（I）で表わされる化合物を0.01～10質量部、好ましくは0.05～5質量部配合する。上記式（I）で表わされる化合物の配合量が0.01質量部未満であると、造核剤としての効果が得られず、上記式（I）で表わされる化合物の配合量が10質量部を超えると、増量効果が小さくてコスト負担が大きく、また、ブリードして外観を損なう等の問題もある。

[0016] 上記式（I）で表される化合物の製造方法としては、例えば、イソフタル酸の酸ハライドと2倍モル以上のヒドラジンを反応させた後、シクロヘキサンカルボン酸ハライドと反応させる方法等が挙げられる。

[0017] 本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、必要に応じてフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒドロキシアミン系酸化防止剤等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、他の造核剤を併用することが好ましい。

[0018] 上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ジステアリル (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ホスホネート、1, 6-ヘキサメチレンビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アミド]、4, 4'-チオビス (6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス (4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2, 4, 6-トリメチルベンゼン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェノール、ステアリル (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、チオジエチレングリコールビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサメチレンビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ビス [3, 3-ビス (4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、ビス [2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェニル] テレフタレート、1, 3, 5-トリス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、テトラキス [3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸メチル] メタン、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2-[(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-

5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、トリエチレングリコールビス [(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート] 等が挙げられる。

上記フェノール系酸化防止剤の含有量は、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、好ましくは0.001~10質量部、より好ましくは0.05~5質量部である。

[0019] 上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス[2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル]ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-n-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタントリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル)-オクタデシルホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)フルオロホスファイト、ト

リス（2-〔（2, 4, 8, 10-テトラキス第三ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン-6-イル）オキシ〕エチル）アミン、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノールのホスファイト等が挙げられる。

上記リン系酸化防止剤の含有量は、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.05~5質量部である。

[0020] 上記チオエーテル系酸化防止剤としては、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ（ β -ドデシルメルカプトプロピオネート）等のポリオールの β -アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

上記チオエーテル系酸化防止剤の含有量は、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.05~5質量部用いられる。

[0021] 上記紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス（2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン）等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-メチレンビス（4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル）フェノール、2-（2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-カルボキシフェニル）ベンゾトリアゾール等の2-（2'-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシ

ノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ第三アミルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(*p*-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類；2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシ-5-メチルフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン等のトリアリールトリアジン類が挙げられる。

上記紫外線吸収剤の含有量は、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、好ましくは0.05~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部である。

[0022] 上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ウンデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)カーボネート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)

-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジブロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

上記ヒンダードアミン系光安定剤の含有量は、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.05~5質量部である。

[0023] 上記他の造核剤としては、ナトリウムベンゾエート、アルミニウム-*p*-*t*-*e*-*r*-*t*-ブチルベンゾエート、リチウム-*p*-*t*-*e*-*r*-*t*-ブチルベンゾエート等の安息香酸類の金属塩；2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)リン酸エステルリチウムや2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ

第三ブチルフェニル) リン酸エステルナトリウム等のリン酸エステル金属塩 ; ジベンジリデンソルビトール、ビス(4-メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(4-エチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジメチルベンジリデン)ソルビトール等のベンジリデンソルビトール類 ; グリセリン亜鉛等の金属アルコラート類 ; グルタミン酸亜鉛等のアミノ酸金属塩 ; ビシクロヘプタンジカルボン酸又はその塩等のビシクロ構造を有する脂肪族二塩基酸及びその金属塩等が挙げられる。

上記他の造核剤の含有量は、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.05~5質量部である。

[0024] また、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、更に必要に応じてハイドロタルサイト類やカルシウムステアレート、マグネシウムステアレート等のアルカリ土類金属の脂肪酸塩、難燃剤、重金属不活性化剤、帯電防止剤、充填剤、エチレンビスステアリルアミドやエルカ酸アミド等の滑剤等を配合してもよい。

[0025] 上記ハイドロタルサイト類としては、下記一般式(II)で表される化合物や下記式で表される化合物の炭酸アニオンの一部を過塩素酸等で置換した化合物が用いられる。

[0026] $Zn_p Mg_q Al_r CO_3(OH)_{(2p+2q+3r-2)} \cdot nH_2O$ (II)

(式中、 p は $0 \leq p \leq 4$ 、 q は $2 \leq q \leq 6$ 、 r は $1 \leq r \leq 3$ 、 n は $0 \leq n \leq 20$ の数を表す。)

[0027] 上記難燃剤としては、デカブロモジフェニルエーテルやテトラブロモビスフェノールA等のハロゲン系難燃剤、トリフェニルホスフェイト、レゾルシノールやビスフェノールA等の多価フェノールとフェノールや2,6-キシレノール等の1価フェノールの縮合リン酸エステル ; 赤燐、リン酸アンモニウム、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミンやリン酸ピペラジン等の無機リン化合物 ; メラミンシアヌレート等の含窒素難燃剤 ; 水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等の無機系難燃剤 ; 酸化アンチモ

ンや酸化ジルコニウム等の難燃助剤；ポリテトラフルオロエチレン等のドリップ防止剤等が用いられる。

[0028] 上記重金属不活性化剤としては、例えば、2-ヒドロキシベンズアミド-N-1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-イルやドデカンジオイックアシッドビス[2-(2-ヒドロキシベンゾイル)ヒドラジド]等が挙げられる。

[0029] 本発明のポリオレフィン系樹脂組成物において、上記ポリオレフィン系樹脂に対する、上記式(I)で表される化合物及び該式(I)で表わされる化合物以外の造核剤(造核剤成分)、並びにその他の添加剤の配合は、特に制限されるものではなく、個別に行っても、造核剤成分と一緒に顆粒化やマスターバッチ化したものを配合してもよい。例えば、ポリオレフィン系樹脂粉末或いはペレットと、造核剤成分及び添加剤とをドライブレンドで混合してもよく、造核剤成分及び添加剤の一部をプリブレンドした後、残りの成分とドライブレンドしてもよい。ドライブレンドの後に、例えば、ミルロール、バンバリーミキサー、スーパーミキサー等を用いて混合し、単軸或いは二軸押出機等を用いて混練してもよい。この混合混練は、通常150~300℃程度の温度で行われる。また、ポリオレフィン系樹脂の重合段階で、造核剤成分及び/又は添加剤を添加する方法、造核剤及び/又は添加剤を高濃度で含有するマスターバッチを作製し、該マスターバッチをポリオレフィン系樹脂に添加する方法等を用いることもできる。

[0030] 本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を成形するに際しては、一般のプラスチックと同様の押出成形、射出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形等の成形を行うことができ、シート、棒、ピン、容器等の各種成形品を容易に得ることができる。

[0031] 本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、用いられる合成樹脂の特性に応じて建築資材、農業用資材、自動車部品、包装用資材、雑貨、玩具、家電製品、医療器具等種々の用途に用いることができる。特に耐抽出性や高度の透明性が必要な輸液バッグ、シリンジ、薬液充填シリンジ等の医療用に好適に用いられる。

実施例

[0032] 以下に、実施例により本発明を詳細に説明する。しかし、本発明は以下の実施例によりなんら制限されるものではない。

[0033] [合成例 1]

200mlの3つ口フラスコに、イソフタル酸ジヒドラジド5.2g及びトリエチルアミン5.5gを加えた。溶媒としてジメチルアセトアミド50mlを加えた後、0°Cに冷却した。この溶液に、シクロヘキサンカルボン酸クロリド8gを滴下ロートで加え、室温で30分、85°Cで3時間反応させた。尚、操作は全て窒素雰囲気下で行った。冷却後、水50mlを加え反応を停止させた後、生成物を濾別、50mlのメタノールで洗浄し、上記式(I)で表される化合物(以下、化合物No.1ともいう)を白色固体粉末として得た。白色固体粉末をDMSO/メタノール系から再結晶した。収率は74%であった。

[0034] [実施例 1-1 及び比較例 1-1~1-5]

ポリプロピレンホモポリマー(メルトフローレート=10g/10min)100質量部、カルシウムステアレート0.05質量部、テトラキス〔3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル〕メタン0.1質量部、トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト0.05質量部、及び表1に記載の造核剤(化合物)0.1質量部をヘンシェルミキサー(日本コークス製:FMミキサー)でブレンドし、230°Cで押出して、ペレットとした。このペレットを用いて以下の条件により、結晶化温度、収縮率異方性、曲げ弾性率、及び銅防性(重金属に対する安定化効果)を評価した。

[0035] (結晶化温度)

上記ペレットを、プレス成型機(東邦マシナリー製:TBD-50-2)にて、フィルムに成形した(230°C、50t×30秒)。φ6mmのパンチで切り出した小片(約5mg)をDSC測定用パンに挿入密着させDSC測定サンプルとした。尚、各種サンプルの測定は、示差走査熱量計(Per

kin-Elmer社製：Diamond-DSC)を用いて行った。具体的には、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 230°C まで昇温し、10分間保持した後、 $-10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 80°C まで冷却して得られたチャートにおいて、発熱のピークトップを結晶化温度とした。結果を表1に示す。

(収縮率異方性)

上記ペレットを、射出成型機(東芝製：EC100)にて、射出成形(射出温度： 230°C 、射出圧力： 80MP)し、 $60\text{mm}\times 60\text{mm}\times 2\text{mm}$ の試験片を得た。得られた試験片における樹脂の流れ方向(MD)と、それに垂直の方向(TD)の収縮率を測定し、これらの収縮率から収縮比(MD/TD)を求め、収縮率異方性の大きさを評価した。結果を表1に示す。

(曲げ弾性率)

ISO178に準拠して、応力-歪測定を行い、その初期の接線の傾きから曲げ弾性率(MPa)を求め、5回の試験結果の平均を測定値とした。結果を表1に示す。

尚、測定は、 23°C に保たれた室内で、試験速度： $20\text{mm}/\text{分}$ で行った。

(銅防性)

上記ペレットを、射出成型機(東芝製：EC100)にて、射出成形(射出温度： 230°C 、射出圧力： 80MP)し、 $60\text{mm}\times 60\text{mm}\times 2\text{mm}$ のシートを得た。得られたシートと銅箔(厚さ 1mm)とを張り合わせたものを 160°C のギャオープンに入れて黒化させ、黒化するまでの時間を銅防性(重金属に対する安定化効果)として評価した。結果を表1に示す。

[0036]

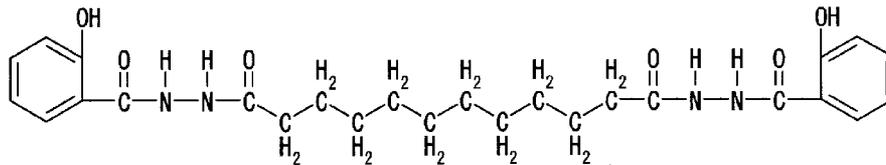
[表1]

	造核剤 (化合物)	結晶化温度 (°C)	収縮率異方性	曲げ弾性率 (MPa)	銅防性 (時間)
実施例 1-1	No. 1	130	1.003	2170	144
比較例 1-1	なし	116	0.913	1660	144
比較例 1-2	比較 1* ¹	129	0.824	2230	144
比較例 1-3	比較 2* ²	130	0.918	1940	144
比較例 1-4	比較 3* ³	120	0.994	1670	400
比較例 1-5	比較 4* ⁴	120	0.939	1670	144

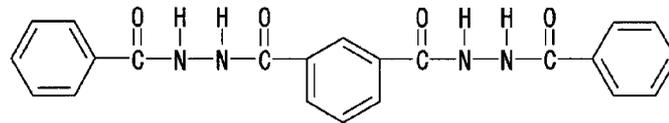
* 1 : 2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジメチルフェニル)リン酸エステルナトリウム

* 2 : ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-1, 2-ジカルボン酸ジナトリウム

* 3 :



* 4 :



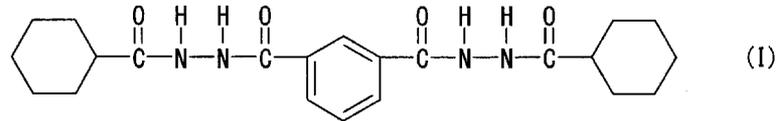
[0037] 表1において、実施例1-1と比較例1-2及び1-3との対比から、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物で用いられる特定のイソフタル酸誘導体（以下、本発明の化合物という）は、従来公知の造核剤と同等の結晶化温度の向上と物性の向上効果を有し、且つ、従来の造核剤において問題となる収縮率異方性が極めて小さい。また、本発明の化合物は、従来銅防剤として用いられている公知のヒドラジド化合物のような銅防性は示さないため、従来の知見から、本発明の化合物を銅防剤としてポリオレフィン系樹脂へ配合することは有り得なかったことも明らかである。更に、比較例1-4から、従来公知の銅防剤ではポリオレフィン系樹脂での造核効果が認められず、しかも、比較例1-5から、本発明の化合物と類似の構造を有する、イソフタル酸とヒドラジンとの誘導体においては、造核効果及び銅防性の何れも認められなかった。このことから、本発明の化合物が示す造核効果が構造を特に選

択して発現する特異的なものであることは明らかである。

請求の範囲

[請求項1] (A) ポリオレフィン系樹脂 100質量部に対して、(B) 下記式 (I) で表わされる化合物 0.01～10質量部を配合したことを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

[化1]



[請求項2] 上記 (A) 成分であるポリオレフィン系樹脂が、ポリプロピレンである請求項 1 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/00(2006.01) i, C08K5/25(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)

C08L23/00, C08K5/25

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-352820 A (Bridgestone Corp.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims; entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 51-033142 A (Adeka Argus Chemical Co., Ltd.), 22 March 1976 (22.03.1976), claims; entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 05-002927 A (Hitachi Cable, Ltd.), 08 January 1993 (08.01.1993), claims; entire text (Family: none)	1, 2

 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
05 January, 2011 (05.01.11)Date of mailing of the international search report
18 January, 2011 (18.01.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067633

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 2004-352873 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims; entire text & US 2004/0214983 A1 & EP 1477526 A1 & CN 1539880 A	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L23/00(2006.01)i, C08K5/25(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. C08L23/00, C08K5/25		
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 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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) CA/REGISTRY (STN)		
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
A	JP 2004-352820 A (株式会社ブリヂストン) 2004. 12. 16, 特許請求の範囲、全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 51-033142 A (アデカ・アーガス化学株式会社) 1976. 03. 22, 特許請求の範囲、全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 05-002927 A (日立電線株式会社) 1993. 01. 08, 特許請求の範囲、全文 (ファミリーなし)	1, 2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 05. 01. 2011	国際調査報告の発送日 18. 01. 2011	
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) 阪野 誠司 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9286

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 2004-352873 A (旭電化工業株式会社) 2004. 12. 16, 特許請求の 範囲、全文 & US 2004/0214983 A1 & EP 1477526 A1 & CN 1539880 A	1, 2