

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3973559号  
(P3973559)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int.C1.

F 1

CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8J 5/00	(2006.01)	CO8J 5/00 CES
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 5/00
CO8L 23/00	(2006.01)	CO8L 23/00
DO1F 6/46	(2006.01)	DO1F 6/46 A

請求項の数 8 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2002-576546 (P2002-576546)  
 (86) (22) 出願日 平成14年3月5日 (2002.3.5)  
 (65) 公表番号 特表2004-530006 (P2004-530006A)  
 (43) 公表日 平成16年9月30日 (2004.9.30)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/006493  
 (87) 國際公開番号 WO2002/077092  
 (87) 國際公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)  
 審査請求日 平成16年4月7日 (2004.4.7)  
 (31) 優先権主張番号 09/815,832  
 (32) 優先日 平成13年3月24日 (2001.3.24)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 09/995,315  
 (32) 優先日 平成13年11月27日 (2001.11.27)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 500524682  
 ミリケン・アンド・カンパニー  
 アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州  
 29303 スパートンバーグ、ミリケン  
 ・ロード 920  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 葵  
 (74) 代理人 100083356  
 弁理士 柴田 康夫  
 (74) 代理人 100104592  
 弁理士 森住 審一  
 (74) 代理人 100122345  
 弁理士 高山 繁久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高度に核形成された熱可塑性樹脂製品

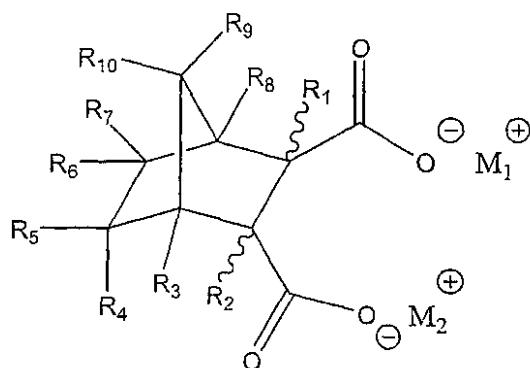
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(11) :

【化 1】

(II)



10

【式中、M<sub>1</sub> および M<sub>2</sub> は同一でも異なっていてもよく、独立して、金属または有機カチオンよりなる群から選ばれ、または M<sub>1</sub> および M<sub>2</sub> が共に結合して单一のカチオンを形成してよく、R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> , R<sub>3</sub> , R<sub>4</sub> , R<sub>5</sub> , R<sub>6</sub> , R<sub>7</sub> , R<sub>8</sub> , R<sub>9</sub> , および R<sub>10</sub> は、

20

独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキル、ヒドロキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキレンオキシ、アミン、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキルフェニル、およびジェミナルな或いは隣接するC<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、炭素環よりなる群から選ばれる。】

の構造に従う化合物を含んでなる熱可塑性樹脂物品。

【請求項2】

化合物上の金属または有機カチオンは、第Ⅰ族および第Ⅱ族金属イオンよりなる群から選ばれる金属カチオンである請求項1に記載の物品。

【請求項3】

化合物上の金属カチオンは、ナトリウム、カリウム、カルシウム、リチウム、ルビジウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウム、銀、亜鉛、およびアルミニウムよりなる群から選ばれる請求項1に記載の物品。

10

【請求項4】

M<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>ははいずれもナトリウムである、請求項1に記載の物品。

【請求項5】

単一のカチオンはカルシウムである、請求項1に記載の物品。

【請求項6】

式(II)の化合物はシス-エンド配置である、請求項1～5のいずれかに記載の物品。

【請求項7】

ポリオレフィンを含んでなる請求項1～6のいずれかに記載の物品。

20

【請求項8】

繊維、薄膜フィルム或いは薄肉物品、厚さが約15～150ミル(約0.381～3.81mm)の厚肉ブラック或いは他の固体物品、および150ミル(約3.81mm)より大きな厚さの厚肉物品よりなる群から選ばれる、請求項1～7のいずれかに記載の熱可塑性樹脂物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性樹脂物品(以下、製品ともいう)中で高度に望ましい特性を与えるために、ビシクロ[2.2.1]ヘプタンのジエステル塩、二価酸、部分エステル塩およびその類似物等のような特定の誘導体を含んでなる化合物および組成物に関する。本発明の塩および誘導体は熱可塑性樹脂のための核形成剤および/または清澄剤として有用である。これらの化合物は、対象の熱可塑性樹脂中で優れた結晶化温度、剛性、およびステアリン酸カルシウム適合性を与える。更に、これらの化合物は、熱可塑性樹脂製品中で望ましい移行特性と吸湿性を示し、その結果、粉末状または粒状の処方として優れた保存安定性を示す。熱可塑性樹脂用添加剤組成物およびこの化合物を用いた熱可塑性樹脂の製造方法についても、本発明において企図されている。

30

【背景技術】

【0002】

以下に引用する全ての米国特許は、ここに言及することによって完全に明細書中へ組み込まれる。

40

本明細書で使用する場合、“熱可塑性樹脂”の用語は、十分な熱を受けて融解するが十分な冷却により固化状態を保持する(しかし、金型や類似物を使用しないと先の形状は保持しない)高分子材料を意味するように意図される。この用語は、とりわけ、前述の金型や類似物を使用した溶融物を形成した後に冷却によって結晶性の或いは半結晶性のモルホロジーもまた示すような広い定義を満たすポリマーを包含するように専ら意図されることもある。このような定義に意図される特定種類のポリマーは、特に限定されないが、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、およびこれらの任意の組み合わせ)、ポリアミド(例えば、ナイロン)、ポリウレタン、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート)、およびその類似物(これらの任意の組み合わせも

50

同様)を含む。

【0003】

熱可塑性樹脂は、貯蔵容器、医療用具、食品包装、プラスチック製チューブおよびパイプ、棚材料ユニット、その他類似物など、様々な最終消費用途において利用されてきた。このような熱可塑性樹脂の最終製品のさらに特別なタイプ、とりわけ本発明の核形成剤が所望の核剤効果を与えるように意図されるタイプを以下に列挙する。しかし、このような基材組成物は、幅広い使用を可能とするために、特定の物理特性を示す必要がある。特にポリオレフィンにおいては、例えば、結晶化の際の結晶配置の均一性は、有効で、耐久性があり、多用途のポリオレフィン製品を提供するために必要とされる。このような所望の物理特性を達成する目的で、特定の化合物や組成物が、成形或いは加工中にポリオレフィンの結晶成長のための核形成部位を与えることが知られている。一般に、このような核形成化合物を含有する組成物は、無核のポリオレフィンよりも遙かに速く結晶化する。より高温での結晶化の結果、加工サイクル時間が短縮され、例えば、剛性などの物理特性において様々な向上がもたらされる。

【0004】

より速くおよび/またはより高いポリマー結晶化温度を与えるような化合物および組成物は、このように核剤として広く知られている。そのような化合物は、その名が示唆するように、熱可塑性樹脂の溶融配合物の冷却中に、結晶成長のための核形成部位を与える目的で利用される。一般に、このような核形成部位が存在する結果、より小さな結晶がより多く生じる。より小さな結晶がその中に形成される結果、卓越した透明性が常に得られるとは限らないものの、対象の熱可塑性樹脂の透明化も達成できる。結晶サイズが均一で、好ましくは小さいほど、光の散乱は小さくなる。このようにして、熱可塑性樹脂製品自体の透明性を改良することができる。このように、熱可塑性の核剤は、高められた透明性、物理特性および/またはより速い加工性を与える目的で、熱可塑性樹脂産業にとって非常に重要である。

【0005】

核剤の一タイプの具体例として、ジベンジリデンソルビトール化合物が、特に、ポリプロピレン最終製品にとって、一般的な核剤化合物である。1,3-O-2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール(以下、DMDBSという)などの化合物(Milliken ChemicalよりMillad(商標)3988の商品名で入手可能)は、対象とするポリプロピレンおよび他のポリオレフィンに対し優れた核形成特性を与える。よく知られた他の化合物には、安息香酸ナトリウム、ナトリウム2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート(旭電化工業(株)より、NA-11として知られる)、タルク、および類似物が含まれる。このような化合物は全て、高いポリオレフィンの結晶化温度を与える。しかし、大規模な産業上の利用にとっては、いずれも欠点を示すものである。

【0006】

ソルビトールおよびキシリトールの他のアセタールは、ポリオレフィンおよび他の熱可塑性樹脂にとっても典型的な核剤である。まず、ジベンジリデンソルビトール化合物(DBS)が、ポリオレフィン用の有効な核剤かつ清澄剤として米国特許第4,016,118号(Hamadaら)に開示された。代表的な米国特許としては、ジアルキルベンジリデンソルビトールに関する米国特許第4,314,039号(Kawaiら)、少なくとも一つの塩素または臭素置換基を有するソルビトールのジアセタールに関する米国特許第4,371,645号(Mahaffey, Jr.)、ジ(メチルまたはエチル置換ベンジリデン)ソルビトールに関する米国特許第4,532,280号(Kobayashiら)、炭素環を形成する置換基を有するビス(3,4-ジアルキルベンジリデン)ソルビトールに関する米国特許第5,049,605号(Rekers)が挙げられる。

【0007】

別の有効な核形成剤の例は、有機酸の金属塩である。Wijgaによる米国特許第3,207,735号、第3,207,736号、および第3,207,738号、Walesによる米国特許第3,207,737号および第3,207,739号(いずれも1966年9月21日に特許された)には、脂肪族、脂環族、および芳香族のカルボン酸、ジカルボン酸または多塩基性ポリカルボン酸、相当する無水物および

10

20

30

40

50

金属塩が、ポリオレフィン用に有効な核形成剤であることが示唆されている。同特許には更に、安息香酸型の化合物、とりわけ安息香酸ナトリウムが核形成剤として最良の態様であることが記載されている。

#### 【0008】

上記に示唆されたものとは別の種類の核形成剤が、米国特許第4,463,113号 (Nakaharaら) に提案されており、そこには、環式ビス - フェノールホスフェートがポリオレフィン樹脂用の核形成剤および清澄剤として開示されている。また、Kimuraらは、米国特許第5,342,868号において、カルボン酸アルカリ金属を環状オルガノリン酸エステルの塩基性多価金属塩へ添加すると、この添加剤の清澄作用を更に向上し得ることを提案している。この技術に基づく化合物は、NA-11およびNA-21の商品名で市販されている。

10

#### 【0009】

更に、特定種類の二環式化合物、例えば二環式ジカルボン酸および塩もまた、ポリオレフィン用核形成剤として国際特許出願W098/29494 (Minnesota Mining and Manufacturing) に教えられている。この技術の最良の実施例は、2ナトリウムビシクロ[2.2.1]ヘプテンジカルボン酸およびその化合物を含む配合物に具体化されている。

#### 【0010】

これらの化合物は全て、比較的高いポリオレフィンの結晶化温度を与えるが、大規模な産業上の利用にとっては、いずれもまた欠点を示すものである。

例えば、非常に興味深いことは、典型的なポリオレフィン (例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンおよび類似物) 樹脂製品中で広く使用される種々の添加剤とのこれらの化合物の適合性である。例えば、ステアリン酸カルシウムは、広く普及している酸中和剤であって、典型的なポリプロピレン配合物中に存在して触媒残渣の攻撃から最終製品を保護するものである。残念なことに、上記した核剤化合物のほとんどは、ポリオレフィン製品中でこれらの化合物と有害な反応を行う。ナトリウム、および他の同様の金属イオンに関しては、ステアリン酸塩由來のカルシウムイオンが核剤のナトリウムイオンと位置を交換し、核剤に意図された機能が効力を失うものと思われる。その結果、これらの化合物は時々望ましくないプレートアウト特性を示したり、(測定する場合は、例えば) ポリオレフィンの加工中および加工後に結晶化温度が低下することによる全体的な核形成特性の低下が生じたりする。これらの化合物を用いると他のプロセス時の問題も歴然としている。

20

#### 【0011】

上述の標準的な核剤が直面する他の問題には、分散問題による核形成のムラが含まれ、ポリオレフィン製品中の剛性および衝撃が変動する結果を引き起こす。ポリオレフィン製造において実質的に均一であることが非常に望ましい。なぜなら、その結果、比較的均一なポリオレフィンの最終製品が得られるからである。得られる製品が良好に分散した核形成剤を含有しない場合、製品全体がそれ自体、合成不足と低い衝撃強度に困ることとなることがある。

30

#### 【0012】

更に、核剤化合物および組成物の保存安定性は、熱可塑性核剤が有する別の潜在的な問題であり、従って、甚大な重要性を有している。核剤化合物は粉状または粒状の形態でポリオレフィン製造者へ供給されるのが通常であるため、また、不可欠の均一な分散および性能を与えるためには核形成剤の均一小粒子が肝要であるため、この化合物は保存中に小粒子を維持しなくてはならない。安息香酸ナトリウムのような特定の核剤は、高度の吸湿性を示すため、それからなるパウダーは容易に水和して粒子状の凝集物となる。このような凝集粒子は、対象の熱可塑性樹脂中で所望の均一分散を達成するために、凝集を解く目的で更に粉碎或いは他の工程を必要とすることがある。更に、水和によるこのような好ましくない凝集は、使用者にとって供給上および/または取り扱い上の問題を引き起こすこともある。

40

#### 【0013】

ポリオレフィン (例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、および類似物) 熱可塑性樹脂製品中で広く使用される種々の添加剤とのこのような化合物の適合性も、非常に興味深

50

い。先に述べたように、ステアリン酸カルシウム適合性が特に重要である。残念なことに、上記した化合物（例えば、安息香酸ナトリウム、NA-11、2ナトリウムビシクロ[2.2.1]ヘプタンジカルボン酸塩）のほとんどは、これらの化合物を用いるとポリオレフィン製品中で多くの有害な核剤効果を示す。これらの標準的な核剤とカルシウム塩の組み合わせを避けるため、他のノニオン性中和剤、例えばジヒドロタルサイト（DHT4-A）がこのような核剤と共に用いることが必要とされ得る。しかし、このような組み合わせは、特定状況下では審美特性（例えば、ハイズ）の悪化、および標準的なカルシウム塩と比較して確実にコストが高いことにより問題があることが判明している。

#### 【0014】

例えば特定のDBS誘導体など核形成剤の中には、高い加工温度でのプレートアウト傾向など、特定の実用上の欠陥を示すものがある。DBS誘導体、とりわけ芳香環が一置換されたものは、大きく改善された熱安定性を示す。しかし、このような化合物は、特定のポリオレフィン製品中で、問題のある官能検査による欠陥と相まって望ましくない移行特性も示す傾向がある。結果として、これらの化合物は、医療用具の包装のような実用面で重要な分野に限定される。

#### 【0015】

これらの際立った問題が存在したため、前述の問題を示すことなく対象のポリオレフィン自体に優れたピーク結晶化温度を与えるような化合物を提供するという、長く待ち望まれていた必要性がポリオレフィン核剤化合物産業において形成されてきた。これまで、この目的にとって最高の化合物には、前記の問題が残されている。しかし、格別に高いピーク結晶化温度、低い吸湿性、優れた熱安定性、および特定の対象ポリオレフィン中での非移行性、並びに最も標準的なポリオレフィン添加剤（例えば、最重要のステアリン酸カルシウム）との適合性を示す核剤が、ポリオレフィン核剤産業に提供されていなかった。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0016】

従って、本発明の目的は、ポリオレフィン製品中で、格別に高いポリマーピーク結晶化温度に表れるように格別の核形成効果を示すポリオレフィン用核形成剤を提供することである。本発明の更なる目的は、対象のポリオレフィン製品および配合物中で優れたステアリン酸カルシウム適合性を示す核剤化合物およびそれを含んでなる組成物提供することである。本発明の別の目的は、保存安定性が極めて良好な添加剤組成物を与えるための極めて低い吸湿性を示す配合物を提供することである。更なる本発明の別の目的は、格別な熱安定性および非移行性を示す、核形成性で透明性の化合物を提供することである。更なる本発明の別の目的は、対象のポリオレフィン製品中で優れた機械特性を示す核剤化合物を提供することである。更に、無数の最終用途のための種々のポリオレフィン媒体において使用可能な核剤化合物または組成物を提供することも本発明の目的である。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0017】

従って、本発明は、核剤化合物を含んでなる種々のタイプの熱可塑性樹脂製品を包含し、該化合物は、好ましくは、二環式ジカルボキシレートの飽和の金属または有機の塩、好ましくは、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-ジカルボキシレートであり、または、一般に、式(I)：

10

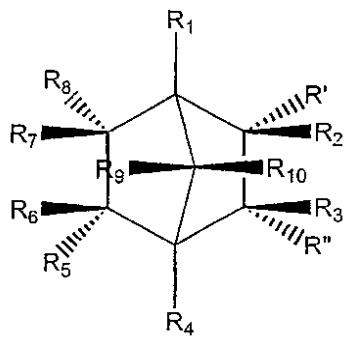
20

30

40

## 【化1】

(I)



10

[式中、R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> , R<sub>3</sub> , R<sub>4</sub> , R<sub>5</sub> , R<sub>6</sub> , R<sub>7</sub> , R<sub>8</sub> , R<sub>9</sub> , およびR<sub>10</sub> は、独立して、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルキル、ヒドロキシ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルコキシ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルキレンオキシ、アミン、およびC<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキルフェニル、およびジェミナルな或いは隣接するC<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> 炭素環よりなる群から選ばれ、R' およびR'' は、同一でも異なっていてもよく、独立して、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキル、ヒドロキシ、アミン、ポリアミン、ポリオキシアミン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキルアミン、フェニル、ハロゲン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルコキシ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> ポリオキシアルキル、C(O) - NR<sub>11</sub> C(O) およびC(O)O - R''' よりなる群から選ばれ、ここで、R<sub>11</sub> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキル、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルコキシ、およびC<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> ポリオキシアルキルよりなる群から選ばれ、R''' は、水素、金属イオン(非限定的例としては、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup> および任意の他の1価イオン)、有機カチオン(非限定的な一例として、アンモニウム)、ポリオキシ-C<sub>2</sub> ~ C<sub>18</sub>-アルキレン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキレン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキレンオキシ、ステロイド部分(例えば、コレステロール)、フェニル、ポリフェニル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキルハライド、およびC<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキルアミンよりなる群から選ばれる；ここで、R' およびR'' の少なくとも一つはC(O) - NR<sub>11</sub> C(O)O またはC(O)O - R''' であり、ここで、R' およびR'' がいずれもC(O)O - R''' である場合は、R' およびR'' の両方のR''' が結合して単一の2価金属イオン(非限定的な一例として、Ca<sup>2+</sup>)または単一の3価金属過塩基(非限定的な一例として、Al-OH)を形成してよい。]

20

30

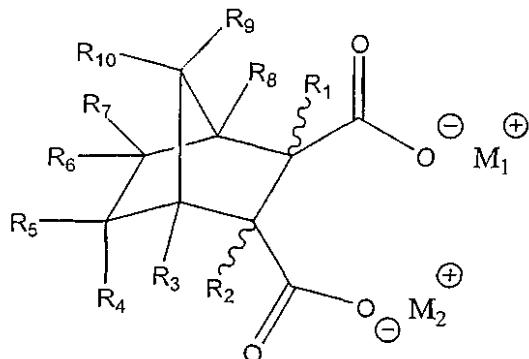
の構造に従う化合物である。

好ましくは、R' およびR'' は同一で、R''' はNa<sup>+</sup>、またはR' とR'' の両方とCa<sup>2+</sup> が一緒に結合したものである。他の可能な化合物は、下記の好ましい態様の項で述べる。

## 【0018】

好ましくは、上記のように、このような化合物は、式(II)：

## 【化2】



40

[式中、M<sub>1</sub> およびM<sub>2</sub> は同一でも異なっていてもよく、独立して、金属または有機カチ

50

オンよりなる群から選ばれ、または2つの金属イオンが統合されて单一の金属イオン(2価、例えば、カルシウムなど)となってよく、R<sub>1</sub>，R<sub>2</sub>，R<sub>3</sub>，R<sub>4</sub>，R<sub>5</sub>，R<sub>6</sub>，R<sub>7</sub>，R<sub>8</sub>，R<sub>9</sub>，およびR<sub>10</sub>は、独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキル、ヒドロキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキレンオキシ、アミン、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキルフェニル、およびジェミナルな或いは隣接するC<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、炭素環よりなる群から選ばれる。]

の構造に従う化合物である。

好ましくは、金属カチオンは、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、銀、ナトリウム、リチウム、ルビジウム、カリウム、および類似物よりなる群から選ばれる。その範囲内では、第I族および第II族金属イオンが一般に好ましい。第I族および第II族のカチオン中では、ナトリウム、カリウム、カルシウムおよびストロンチウムが好ましく、ナトリウムおよびカルシウムが最も好ましい。更に、M<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>基は結合して单一の金属カチオン(例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、一塩基のアルミニウムを含むアルミニウム、および類似物)を形成してもよい。本発明は、このような化合物の全ての立体化学配置を包含するが、シス配置が好ましい(シス-エンドが最も好ましい態様である)。飽和の二環式カルボン酸塩として広く記述されるこれらの化合物の少なくとも一つを含んでなる、好ましい態様のポリオレフィン製品およびポリオレフィン配合物用の組成物もまた、本発明に包含される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0019】

前記したように、工業的用途のための適切なポリオレフィン核剤化合物または組成物を開発するために、多数の重要な基準を満たすことが必要とされる。本発明による核形成剤はこれらの重要な要求の全てを非常によく満足している。例えば、以下に詳述するように、本発明のこれらの塩は、様々なポリオレフィン配合物、特にポリプロピレンランダム共重合体(以下、RCPという)およびポリプロピレンホモポリマー(以下、HPという)において卓越して高いピーク結晶化温度を与える。その結果、付加的なフィラーや剛性付与剤を必要とすることなく、優れた機械特性をポリオレフィン製品に与え、また、改善された(短い)サイクル時間などの望ましい加工特性を与える。その塩は従来技術に比べても改善された吸湿性も示すため、その塩の粒状または粉状配合物は凝集したり一緒に塊状になったりしない。最後に、このような本発明の塩は、ステアリン酸カルシウム添加剤との有害な相互作用がない。

##### 【0020】

このような特性は、特に最近似の従来技術からみて全く予想外で予測不可能なことであり、W098/29494文献は不飽和の[2.2.1]ジカルボン酸塩を含有するポリオレフィン製品用の核形成剤および清澄剤を開示しているが、このタイプの飽和ジカルボン酸塩の例示はない。同技術における最近似の態様は、2ナトリウムビシクロ[2.2.1]ヘプタジカルボキシレートと特定される。鋭意検討の後、全く予想外ではあるが、以下に詳述するように、このような化合物を水素化することにより、本発明の化合物にとって非常に改良された核形成効果が本発明のポリオレフィン組成物中で得られることが判明したのである。Diels-Alder反応生成物が飽和してジカルボン酸塩、とりわけ、本発明を限定するものではないが、飽和の二環式ジカルボン酸塩を形成すると、ポリオレフィン核形成プロセスにとって思いがけない利点を与えることが判明した。

##### 【0021】

下記の表1に示したように、本発明の飽和化合物を含有する対象ポリオレフィン製品に付与されたピーク結晶化温度は、関連する不飽和化合物の場合のピーク結晶化温度より約2.5～約5高い。このような劇的な向上は全く予想外であって、いかなる経験的或いは理論的な検討からも予測不可能なことである。更に、飽和化合物の吸湿性においても、予想外に大きな向上が認められた。このような予測不可能な改善は、前述のように大きな実用上の重要性を有している。

##### 【0022】

10

20

30

40

50

前記のように、この新規な核形成剤を採用する対象配合物は、熱可塑性樹脂、とりわけポリオレフィンである。この配合物は無数の異なった最終用途に利用され得、限定されるものではないが、繊維、薄膜フィルム或いは薄肉製品（例えば、柔軟包装材、薄肉飲料カップ等で、例えば0.1～15ミル（約0.381～約3.81mm、以下同様に1ミル＝約0.0254mmとして換算し得る。）の厚みを有する。）、厚肉ブラック或いは同様の他の固体製品（例えば、厚さが約15～150ミル）、および厚さの更に厚肉の製品（例えば、150ミルを超える厚さ）のように広範に考え得る群が包含される。

各群の個別のタイプには、限定されるものではないが、完成品として、または製品の部品として以下のものが含まれる。

#### 【0023】

a) 繊維：紡糸および不織のポリオレフィン、ポリアミド、ポリアラミドなど、任意のデニール測定値の繊維、並びに他の合成または天然繊維（例えば、綿、ラミー、羊毛など）とのブレンド

b) 薄膜フィルム製品：キャストフィルム、キャンディ包装材、パッケージラッパー（例えば、タバコ箱ラッパー）、および他の同様のブロー、押し出し、または他の同様タイプのフィルム用途、並びに薄肉製品、例えば飲料カップ、薄肉の容器、カバーなど

c) 厚肉ブラック或いは同様の他の固体製品：デリ容器、ウォーターカップ、クーラーライニング、シリング、実験器具、医療用具、パイプ、チューブ、尿分析カップ、点滴バッグ、食品保存容器、便器、クーラーハウジング、自動車インストルメントパネル、植木鉢、プランター、オフィス収納品、デスク収納品、使い捨て包装材（例えば、再加熱可能な食品容器など、熱成形、薄肉、高速射出成形タイプのいずれでもよい）など

d) 更に厚肉の製品：i) 自動車用途、例えばドアパネル、インストルメントパネル、車体パネル、ファンカバー、ステアリングホイール、バンパー（bumper fascia）、ファンシールド、ラジエターシールド、自動車用流体容器、バッテリーケース、収納用コンパートメントなど；ii) 大型用途、例えば、冷蔵庫ライニング、冷蔵庫部品（例えば、棚、製氷機ハウジング、ドアハンドルなど）、食器洗い機のライニング、食器洗い機の部品（例えば、棚、パイプ、チューブ、ドアハンドル、液体および／または固体洗剤収納コンパートメント）、洗濯機ドラム、洗濯機攪拌機など；iii) 小型用途、例えば、ミキサーハウジング、ミキサー容器、オープントースターハウジング、オープントースターハンドル、コーヒーポット、コーヒーポットハウジング、コーヒーポットハンドル、フードプロセッサー、ヘアードライヤー、缶切りなど；iv) 家庭用品、例えば、大型収納バッグ、大型収納容器、このようなトートや容器の蓋、肩かご、洗濯物入れ、棚、クーラーなど；v) 消費財、例えば、家具（例えば、小型椅子、テーブルなど）、玩具、スポーツ用品、使い捨て包装材（例えば、再加熱可能な食品容器）、コンパクトディスクケース、DVDケース、CD-ROMケース、フレキシブルディスク容器、フレキシブルディスク容器、フレキシブルディスクハウジング、VHSテープケース、VHSテープハウジング、植木鉢、プランター、衣料ハンガー、芝生用品（例えば、芝生工具など）、ガーデン用品（例えば、庭園器具）、芝刈り機（lawn mower）ハウジング、燃料容器、チューブ、ホース、道具箱、釣り道具箱、旅行かばん、導管、芝刈り機（lawn trimmer）ハウジング、大型ゴミ箱、幼児用カーシート、幼児用椅子（例えば、ダイニングテーブル用）など。

#### 【0024】

更にもう一つ驚いたことは、このような本発明の飽和化合物とポリオレフィン配合物および製品に使用される典型的な酸捕捉剤塩化合物、例えばステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸リチウム、との間の改善された適合性であった。このような適合性により、高い本発明の化合物から得られるピーク結晶化温度と相まって、非常に望ましい熱可塑性樹脂用核剤化合物を提供することとなる。

#### 【0025】

本発明の塩はこうして、前述の有利な特性を付与するために、対象ポリオレフィン中へ重量基準として約50ppm～約20,000ppmの量で添加され、とりわけ約200～約4000ppmの量が好ましい。高濃度、例えば、50重量%以上でも、マスターバッチ処方中で用いてよい。本

10

20

30

40

50

発明の塩を含有する組成物中、またはそれを用いて作られた最終的なポリオレフィン製品中の任意の添加剤には、可塑剤、帯電防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、および他の同様の標準的なポリオレフィン熱可塑性樹脂添加剤が含まれる。他の添加剤もまたこの組成物中に存在してよく、とりわけ可塑剤、酸捕捉剤、抗菌剤（好ましくは、銀ベースのイオン交換化合物、例えばMilliken & Companyから入手可能なALPHASAN（商標）抗菌剤）、帯電防止剤（例えば、グリセリンのステアリン酸エステル）、抗酸化剤、難燃剤、光安定剤、帯電防止剤、染料、顔料、香料、塩素捕捉剤などである。

#### 【0026】

ポリオレフィンまたはポリオレフィン樹脂の用語は、少なくとも一つのポリオレフィン化合物を含む任意の材料を包含するよう意図される。好ましい例には、イソタクト型およびシンジオタクト型のポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ(4-メチル)ペンテン、ポリブチレン、およびそれらの任意のブレンドまたはコポリマーが含まれ、組成物中の濃度が高いもの或いは低いものであってよい。本発明のポリオレフィンポリマーは、脂肪族ポリオレフィンおよび少なくとも一つの脂肪族オレフィンおよび1またはそれ以上のエチレン性不飽和コモノマーから作られるコポリマーを含んでよい。一般に、コモノマーが存在する場合には、マイナー量、例えばポリオレフィン（例えば、ランダムコポリマー・ポリプロピレン）の重量に基づき約10%或いはそれ未満、または約5%或いはそれ未満で与えられるが、25%まで或いはそれ以上のコモノマー（例えば、耐衝撃性コモノマー）も考え得る。他のポリマーまたはラバー（例えば、EPDMまたはEPR）も、前述の特性を得るためにポリオレフィンと混合してよい。このようなコモノマーは、ポリオレフィンの透明性向上に補佐する機能を有し、または同ポリマーの他の特性を向上させる機能を有し得る。他のコモノマーの例には、アクリル酸および酢酸ビニルなどが含まれる。本発明により透明性が都合よく向上し得るオレフィンポリマーの例は、2～約6の炭素原子を有する脂肪族モノオレフィンのポリマーおよびコポリマーであり、これらの平均分子量は約10,000～約2,000,000、好ましくは約30,000～約300,000であり、例えば（限定されないが）、ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、イソタクト型ポリプロピレン、シンジオタクト型ポリプロピレン、結晶性エチレンプロピレンコポリマー、ポリ(1-ブテン)、ポリメチルペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、およびビニルシクロヘキセンである。本発明のポリオレフィンは、例えば従来の低密度ポリエチレンに見られるような、場合により側鎖を有する、基本的に直鎖状の通常のポリマーで表されてよい。

#### 【0027】

ポリオレフィンが好ましいが、本発明の核形成剤はポリオレフィンには限定されず、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）およびポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリアミド、例えばナイロン6、ナイロン6,6その他に対しても有利な核形成特性を与え得る。一般に、ある程度の結晶量を有する熱可塑性樹脂組成物であればいずれも、本発明の核形成剤を用いて改良され得る。

#### 【0028】

本発明の組成物は、本発明の飽和二環式ジカルボン酸塩（または塩或いはこのような塩を含有する組成物の組み合わせ）を熱可塑性ポリマーまたはコポリマーへ添加し、得られた組成物を任意の適切な手段で単に混合することによって得てよい。その代わりに、所要の酸捕捉剤を含むポリオレフィンのマスターバッチ中に約20重量%の量の本発明の飽和[2.2.1]塩を含有する濃縮物を調製し、その後に対象樹脂と混合してよい。更に、本発明の組成物（場合により、他の添加剤と共に）は、任意の種類の熱可塑性樹脂（例えば、とりわけポリオレフィン）添加剤の形態で存在してよく、このような形態には、限定されるものではないが、粉末、小球、凝集体、懸濁液、および類似物が含まれ、特に、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン）ワックス、グリセリンのステアリン酸エステル、モンタンワックス、鉱物油などの分散助剤が含まれる。基本的に、いずれの形態であっても、ブレンド、凝集、コンパクションおよび／または押し出しによってなされた組合せを含む、このような組合せまたは配合によって示してよい。

#### 【0029】

10

20

30

40

50

次いで、任意の回数で、限定されるものではないが、射出成形、インジェクションプロー成形、インジェクション延伸プロー成形、インジェクション回転成形、押出、押出プロー成形、シート押出、フィルム押出、キャストフィルム押出、フォーム押出、熱成形（例えば、フィルム、インフレーションフィルム、二軸配向フィルムへの成形）、薄肉射出成形、および加工製品を成形する同様の方法を含む種々の手法によって、組成物を処理、加工してよい。

【0030】

図面の簡単な説明

添付の図面は、本明細書に組み込まれその一部を構成するが、本発明に従う熱可塑性樹脂製品である纖維および／または糸を製造する好ましい態様を示し、また、記述と一緒になって纖維に関係する場合の本発明の原理を説明するものである。

図1は、低収縮性ポリプロピレンを製造する好ましい方法の概略図である。

【0031】

図および好ましい態様の詳細説明

図1は、本発明による低収縮性ポリプロピレン纖維を製造する際に行われる非限定的な好ましい手法を描いたものである。全体的な纖維製造アセンブリ10は、4つの異なるゾーンを有する押出機11を含んでおり、これらのゾーンを異なった上昇する温度でポリマー（図示せず）が通過する。溶融ポリマーを核剤組成物（これも溶融している）と混合ゾーン20中で混合する。基本的に、ポリマー（図示せず）は纖維製造アセンブリ10、特に押出機11へ導入される。上記のように、個々の押出機ゾーン12, 14, 16, 18および混合ゾーン20は以下の通りである：第1押出機ゾーン12は205、第2押出機ゾーン14は215、第3押出機ゾーン16は225、第4押出機ゾーン18は235、および混合ゾーン20は245。次いで、溶融ポリマー（図示せず）は250

に温度設定されたスピンドルヘッド領域22へ移動し、続いてストランド押出のために紡糸口金（同じく250の温度に設定）へ移動する。次に、纖維状ストランド28は、180の暴露温度を有する加熱された囲い板（shroud）26を通過する。ポリマーストランド（図示せず）が押出機11、スピンドル箱22、および紡糸口金24を通過する速度は、纖維状ストランド28が延伸ロール32, 34, 38によって延伸されるまでは比較的遅い。纖維状のストランド28は、押出機11中の初期押出速度を越えるより大きな延伸速度によって長さが伸びる。纖維状ストランド28は、巻取りロール32（370m/分の速度に設定）によりこのように延伸した後、大きな束30へ集められ、この束は前述した延伸ロール34, 38によって単一の糸33に延伸される。延伸ロールは次のように、高温に暴露された残りの領域並びに纖維延伸工程と比べて非常に低い速度で加熱される：第1延伸ロール34は68、第2延伸ロール38は88。第1延伸ロール34は、約377m/分の速度で回転し、延伸ロール34とアイドルロール36の間のキャスティング角を利用することによって15巻のポリプロピレン纖維33を保持することができる。第2延伸ロール38は、より高い速度約785m/分で回転し、8巻の纖維33を保持し、自己のアイドルロール40を必要とする。これらの低温ロール34, 38によって延伸後、18巻の纖維33が常にロール42, 44上に存在することを許容するようにリターン機構が形成された2種類のヒートセットロール42, 44を組合せて、纖維を熱処理する。作動ロール42, 44のいずれかと接触する時間が短いため、このヒートセットの時間は非常に短く、全時間約0.5秒が標準的である。かかるロール42, 44の温度は、そのような目的で最良の全体的温度選択を行うため、下記のように変化する。ロール42, 44の速度の組合せると約1290m/分である。次に、纖維33は、8巻までの纖維33を保持し自己のフィードロール48も有するリラックスロール46へ移動する。リラックスロール48の速度は、ヒートセット纖維33の張力を幾分解放するため、ヒートセットロールより小さい（1280m/分）。そこから、纖維33は巻取り機50へ移動し、スプール（図示せず）上に配置される。

【実施例】

【0032】

10

20

30

40

50

本発明は、以下の実施例を通じて更に明瞭に説明し得る。本発明の範囲に含まれる、特に好ましい態様の実施例を示す。

### 本発明の塩の製造

#### (実施例 1)

##### 2ナトリウムビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシレート

2ナトリウムビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシレート(10.0g、実施例3から)の水(100g)溶液中へ、活性炭上の0.5gのパラジウム(5重量%)を添加した。混合物をParr反応装置へ移し、8時間の水素化に付した(50psi(約344750Pa、以下同様に1psi=約6895Paとして換算し得る。)、室温)。活性炭を濾別し、水分を真空中、75で除去した。得られた生成物を乾燥し、製粉した(m.p.>300)。NMRおよびIRの解析は、予期した構造のものと合致していた。

#### 【0033】

#### (実施例 2)

##### カルシウムビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシレート

2ナトリウムビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシレート(22.6g、0.1モル)の水(150g)溶液中へ、塩化カルシウム二水和物(14.7g、0.1モル)の水(100g)溶液を添加した。混合物を60で2時間攪拌した。得られた白色沈殿物を濾過した。白色粉末状の生成物を乾燥し、製粉した(m.p.>300)。

ビシクロ[2.2.1]ヘプタンジカルボキシレートの他の第I族および第II族塩、リチウム、カリウム、ルビジウム、マグネシウム、ストロンチウム、およびバリウム塩を、同様の手法で、第I族または第II族塩を2ナトリウムビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシレートと反応させることにより合成した。

#### 【0034】

#### (実施例 3)

##### 水素ナトリウムビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシレート

80.0g(487.3mモル)の無水ハイミック酸(164.16g/モル)および175mlの水を、1Lの丸底フラスコ中へ攪拌しながら供給した。この溶液中へ、19.69g(492.3mモル)のNaOH(40.00g/モル)を添加した。その溶液に熱を加えながら全ての成分が溶解するまで攪拌した。冷却すると結晶が形成し始め、全ての固形物を完全に可溶化するために500mlの水を添加した。活性炭上のパラジウム(5重量%)を水溶液中へ添加した。混合物をParr反応装置へ移し、8時間の水素化に付した(50psi、室温)。活性炭を濾別し、水分を真空中、75で除去した。得られた生成物を乾燥し、製粉した(m.p.>300)。IRの解析は、予期した構造のものと合致していた。GS-MSは二重結合の飽和が>99%であることを示した。(6501樹脂、ヘイズ=38.5およびTc=124.9、2000ppm)

#### 【0035】

#### (実施例 4)

##### 水素リチウム/ナトリウムビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシレート(半分中和)

82.0g(500.0mモル)の無水ハイミック酸(164.16g/モル)および175mlの水を、1Lの丸底フラスコ中へ攪拌しながら供給した。この溶液中へ、10.00g(250.0mモル)のNaOH(40.00g/モル)および5.99g(250.0mモル)のLiOH(23.95g/モル)を添加した。その溶液に熱を加えながら全ての成分が溶解するまで攪拌した。この溶液の半分を別の1L丸底フラスコへ移した。冷却と同時に活性炭上のパラジウム(5重量%)を残りの水溶液中へ添加した。混合物をParr反応装置へ移し、8時間の水素化に付した(50psi、室温)。活性炭を濾別し、水分を真空中、75で除去した。得られた生成物を乾燥し、製粉した(m.p.>300)。IRの解析は、予期した構造のものと合致していた。GS-MSは二重結合の飽和が>99%であることを示した。(6301樹脂、ヘイズ=47.8およびTc=124.1、1000ppm)

#### 【0036】

#### (実施例 5)

10

20

30

40

50

水素リチウム / ナトリウムビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボキシレート ( 4 分の 3 中和 )

水素リチウム / ナトリウムビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボキシレート ( 半分中和 ) 溶液の他の半分を、 5.00g ( 125.0m モル ) の NaOH ( 40.00g / モル ) および 2.99g ( 125.0m モル ) の LiOH ( 23.95g / モル ) を追加して更に中和した。冷却と同時に活性炭上のパラジウム ( 5 重量 % ) を水溶液中へ添加した。混合物を Parr 反応装置へ移し、 8 時間の水素化に付した ( 50psi 、室温 ) 。活性炭を濾別し、水分を真空中、 75 °C で除去した。得られた生成物を乾燥し、製粉した ( m.p. > 300 °C ) 。 IR の解析は、予期した構造のものと合致していた。 GS-MS は二重結合の飽和が > 99% であることを示した。 ( 6301 樹脂、ヘイズ = 4.9 および  $T_c = 125.5$  、 1000ppm )

10

## 【 0 0 3 7 】

( 実施例 6 )

リチウム / ナトリウムビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボキシレート

82.0g ( 500.0m モル ) の無水ハイミック酸 ( 164.16g / モル ) および 175ml の水を、 1 L の丸底フラスコ中へ攪拌しながら供給した。この溶液中へ、 10.00g ( 250.0m モル ) の NaOH ( 40.00g / モル ) および 5.99g ( 250.0m モル ) の LiOH ( 23.95g / モル ) を添加した。その溶液に熱を加えながら全ての成分が溶解するまで攪拌した。この溶液の半分を別の 1 L 丸底フラスコへ移し、追加の 5.00g ( 125.0m モル ) の NaOH ( 40.00g / モル ) および 2.99g ( 125.0m モル ) の LiOH ( 23.95g / モル ) を残りの溶液へ添加した。冷却と同時に活性炭上のパラジウム ( 5 重量 % ) を水溶液中へ添加した。混合物を Parr 反応装置へ移し、 8 時間の水素化に付した ( 50psi 、室温 ) 。活性炭を濾別し、水分を真空中、 75 °C で除去した。得られた生成物を乾燥し、製粉した ( m.p. > 300 °C ) 。 IR の解析は、予期した構造のものと合致していた。 GS-MS は二重結合の飽和が > 99% であることを示した。 ( 6501 樹脂、ヘイズ = 41.7 および  $T_c = 122.9$  、 2000ppm )

20

## 【 0 0 3 8 】

( 実施例 7 )

ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボン酸

100.0g ( 438.3m モル ) の 2 ナトリウムビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボキシレート ( 228.15g / モル ) および 280ml の水を、 2 L の三角フラスコ中へ攪拌しながら供給した。この溶液中へ、得られた溶液の pH が ~ 1 となるまで発煙硫酸を添加した。 pH が酸性になると、白色の綿状沈殿が形成した。溶液を攪拌し、室温まで冷却した。沈殿を真空濾過により除去し、真空オーブン中、 110 °C で夜通し乾燥した。得られた生成物を乾燥し、製粉した。 IR の解析は、予期した構造のものと合致していた。 ( 6301 樹脂、ヘイズ = 37.2 および  $T_c = 126.3$  、 2500ppm )

30

## 【 0 0 3 9 】

( 実施例 8 )

ナトリウム ; 2 - オクタデシルオキシカルボニル - 3 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタンカルボキシレート

50.0g ( 301m モル ) のビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボキシル無水物 ( 166.17g / モル ) および 81.2g ( 300m モル ) のステアリルアルコール ( 270.49g / モル ) を、攪拌部品、温度計、および Dean-Stark 凝縮器を備えた 500mL の丸底フラスコ中へ供給した。その溶液を 150 °C で加熱しながら 2 時間攪拌して、 125g の酸エステル、 2 - オクタデシルオキシカルボニル - 3 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタンカルボン酸 ( IR および酸価により確認 ) を得た。この酸エステル生成物 50.0g ( 114.6m モル ) を、 500ml のメタノールと共に 600ml のビーカー中で、溶液が乳状に変化するまで攪拌した。 NaOH ( 4g / 40ml メタノール ) を滴下して加えることにより、懸濁液を pH 11.5 とした。メタノールを回転式エバポレーションによって除去し、得られた試料を室温で風乾した。 IR の解析は、予期した構造のものと合致していた。 ( 6301 樹脂、ヘイズ = 37.2 および  $T_c = 126.3$  、 2500ppm )

40

## 【 0 0 4 0 】

( 実施例 9 )

50

ナトリウム ; 2 - ( ポリ ( ポリプロピレンオキシド - モノブチルエーテル ) ) イルカルボニル - 3 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタンカルボキシレート

20.0g ( 120m モル ) のビシクロ [2.2.1] ヘプタン -2,3- ジカルボキシル無水物 ( 166.17g / モル ) および 40.9g ( 120m モル ) のステアリルアルコール ( ~340g / モル ) を、攪拌部品、温度計、およびアルゴンプランケットを備えた 200m L の丸底フラスコ中へ供給した。その溶液を 150 で加熱しながら 2 時間攪拌して、酸エステルを液体として得た ( IR および酸価により確認 )。その液体を、 100m l のメタノールと共に 250m l のビーカーへ移し、 Na OH ( 4g / 40m l メタノール ) を滴下して加えることにより pH 12 とした。メタノールを回転式エバポレーションによって除去し、得られた試料を室温で風乾した。 IR の解析は、予期した構造のものと合致していた。 ( 6501 樹脂、ヘイズ = 32.1 および T c = 126.0 、 2500ppm )

【 0041 】

( 実施例 10 )

2 - コレスチリルカルボニル - 3 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタンカルボン酸

8.59g ( 51.7m モル ) のビシクロ [2.2.1] ヘプタン -2,3- ジカルボキシル無水物 ( 166.17g / モル ) および 20g ( 51.7m モル ) のコレステロール ( 386.66g / モル ) を、攪拌部品および温度計を備えた 100m L の丸底フラスコ中へ供給した。その溶液を 150 で加熱しながら 2 時間攪拌して、酸エステルを得た ( IR および酸価により確認 )。得られた試料を室温で風乾した。 IR の解析は、予期した構造のものと合致していた。 ( 6501 樹脂、ヘイズ = 61.1 および T c = 119.3 、 2500ppm )

【 0042 】

( 実施例 11 ) ( 比較 )

2 ナトリウムビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト -5 - エン -2 , 3 - ジカルボキシレート

エンド - ビシクロ [2.2.1] ヘプト -5 - エン -2,3- ジカルボン酸無水物 ( 16.4g 、 0.1 モル ) の水 ( 100g ) 中懸濁液へ、水酸化ナトリウム ( 8.0g 、 0.2 モル ) を室温で添加した。次いで、その混合物を 80 で 2 時間攪拌した。透明な均一溶液が得られた。水分を真空中、 75 で除去し、得られた生成物を乾燥して製粉した ( m.p. > 300 ) 。

【 0043 】

市販品試料である Millad ( 登録商標 ) 3988 、安息香酸ナトリウム、 NA-11 、および NA-21 の他の比較実施例についても、この評価に使用した。

【 0044 】

核剤効果の試験

上記実施例で得た添加剤およびサンプルポリプロピレンホモポリマー ( H P ) 樹脂ブラックであって、 Welex ミキサー中 2000rpm でドライブレンドし、单一スクリュー押出機を用いて 400 ~ 450 で押出し、ペレタイズしたものを含有する熱可塑性樹脂組成物 ( ブラック ) を製造した。しかるべく、 1 キログラムバッチの対象ポリプロピレンを下表に従って製造した。

【 0045 】

[ ホモポリマー - ポリプロピレン配合表 ]

成分	量	40
ポリプロピレン ホモポリマー ( Himont Profax ( 登録商標 ) 6301 )	1000g	
Irganox ( 登録商標 ) 1010 、一次抗酸化剤 ( Ciba )	500ppm	
Irgafos ( 登録商標 ) 168 、二次抗酸化剤 ( Ciba )	1000ppm	
ステアリン酸カルシウム、酸捕捉剤	800ppm	
本発明の核形成剤	記載の通り	

【 0046 】

同じ組成だが Himont Profax ( 登録商標 ) 6501 ポリプロピレンホモポリマーを代わりに用いた組成物も、好ましい態様として用いた。ベースの H P ( 6301 と 6501 のいずれか ) および全ての添加剤を計量し、次いで、 Welex ミキサーで 1 分間約 1600rpm で混合した。次に、全試料を、 Killion 単一スクリュー押出機によって、 4 つの加熱ゾーンで約 204 ~ 232

に傾斜する温度で溶融混合した。押出機ダイ出口での溶融温度は約246 であった。スクリューは直径が2.54cm、長さ／直径の比が24：1であった。溶融時に、溶融ポリマーを60メッシュ（250ミクロン）のスクリーンで濾過した。次いで、対象ポリプロピレンのブラックをArburg25トン成形機中への推し出しによって作成した。成形機は190 ~ 260 のいずれかの温度に設定した（190 ~ 240 の範囲が好ましく、とりわけ約200 ~ 230 が好ましい）。ブラックの寸法は、約51mm×76mm×1.27mmであり、金型は、それが個々のブラックへ移行する鏡面仕上げであった。金型冷却水は、約25 の温度に制御した。

#### 【0047】

核剤効果および他の重要な基準のための試験は、清澄化したポリプロピレン熱可塑性樹脂ブラックの形成を通じて行った。前述したプロセスを通じ、前記表に列挙した特定の組成物を用いてブラックを形成した。 10

#### 【0048】

このようなブラック配合は、勿論、本発明の製品や製法の単に好ましい態様であって、本発明の範囲を限定するよう意図するものではない。次に、得られたブラックは、ピーク結晶化温度試験（示差走査熱量測定による）に付される。溶融したポリオレフィン組成物から固体製品を形成するために必要とされる時間を測定するため、結晶化は重要である。一般に、ポリプロピレンのようなポリオレフィンは、結晶化温度が約110 （冷却速度は20 /分）。最終製品の形成に要する時間を減らし、またポリオレフィンにとって最も効果的な核形成を与えるため、添加する最高の核剤化合物は、ポリオレフィン最終製品にとって常に最高の結晶化温度を与えることになる。核剤化合物の効果、特に、ポリマーピーク結晶化温度（Tc）は、DSCを用いてASTM D-794-85に従って評価した。この温度を測定するため、特定のポリプロピレン組成物を60 から220 ~20 /分で加熱して溶融組成を形成し、ピーク温度で2分間保持した。次いで、その時点で、初期温度の60 に到達するまで降温した。こうして、結晶化温度を、結晶化発熱中のピーク最大値として測定した。核形成剤の清澄化特性は、ASTM D 1003-92を用いて測定した。 20

#### 【0049】

上記にて調製（Himont Profax（登録商標）を示す6301 PP（ポリプロピレン）およびHimont Profax（登録商標）b 6501を示す6501 PP（ポリプロピレン）を使用）したブラックのピーク結晶化温度を下表に列挙する。

#### 【0050】

【表1】

ポリプロピレンホモポリマー中の二環式核剤の性能

添加剤	添加剤濃度 (%)	ポリマー結晶化 温度	%ヘイズ
実施例1(6301PP中)	0.1	126	34%
実施例1(6301PP中)	0.25	128	30%
実施例2(6301PP中)	0.1	125	48%
実施例2(6301PP中)	0.25	127	45%
実施例3(6501PP中)	0.2	124.9	38.5%
実施例4(6301PP中)	0.1	125.5	44.9%
実施例6(6501PP中)	0.2	126.1	35.8%
実施例7(6501PP中)	0.25	122.9	41.7%
実施例8(6301PP中)	0.25	126.3	37.2%
実施例9(6301PP中)	0.25	126	32.1%
実施例10(6501PP中)	0.25	119.3	61.1%
リチウムビシクロ[2.2.1] ヘプタンジカルボキシレート (6301PP中)	0.25	123	56%
カリウムビシクロ[2.2.1] ヘプタンジカルボキシレート (6301PP中)	0.25	125	67%
ルビジウムビシクロ[2.2.1] ヘプタンジカルボキシレート (6301PP中)	0.25	123	55%
マグネシウムビシクロ[2.2.1] ヘプタンジカルボキシレート (6301PP中)	0.25	117	78%
バリウムビシクロ[2.2.1] ヘプタンジカルボキシレート (6301PP中)	0.25	121	71%
ストロンチウムビシクロ[2.2.1] ヘプタンジカルボキシレート (6301PP中)	0.25	124	56%
なし(6301PP中)		110	68%
実施例1-1(比較)(6301PP中)	0.1	122	50%
実施例1-1(比較)(6301PP中)	0.25	123	46%
D M D B S(6301PP中)	0.25	123	11%
Na-11(6301PP中)	0.1	124	32%
Na-21(6301PP中)	0.25	123	20%

【0051】

本発明の生成物は、比較用の不飽和化合物よりも、格別に高いポリマーピーク結晶化温度および、ある場合には低ヘイズを示すことを、データは示している。

【0052】

核生成効果のための別の重要な試験は、結晶化ハーフタイム( $T_{1/2}$ )である。この測定は、DSCにより行ったが、特定のポリプロピレン組成物を60から220まで20/分の速度で加熱して溶融物を形成し、ピーク温度で2分間保持した。次いで、その時点ですぐ140まで降温し、試料を保持した。結晶化発熱を経時的に測定した。結晶化熱の正確に2分の1が発生する時間を結晶化ハーフタイムとして記録した。結晶化ハーフタイムが短いことは、核剤効果が高いことを示している。実際には、結晶化ハーフタイムが短いことは短いサイクル時間の指標であり、従って重要な値である。

40

50

## 【0053】

## 【表2】

ホモポリマーにおける結晶化ハーフタイム

添加剤	充填(%)	T 1/2(分)
実施例1 1	0.25	4.50
実施例1	0.25	0.98
実施例2	0.25	1.40

## 【0054】

実施例1および実施例2における本発明の化合物は格別に短い結晶化ハーフタイムを示すことを、データは示している。

## 【0055】

## ステアリン酸カルシウム適合性試験

この試験では、配合物中でステアリン酸カルシウムを使用、不使用とすることで核剤を試験した。各配合における核剤の核生成効果は、ポリマー結晶化温度を測定することによって検討した。配合および試験条件は、上記したものと同一である。2 以上の降下は、不具合と考えられる。

## 【0056】

## 【表3】

ステアリン酸カルシウム適合性試験

添加剤	充填(%)	CaStの充填(%)	ポリマーピーク結晶化温度(℃)
実施例2	0.25	0	128
実施例2	0.25	0.08	128
実施例1 1	0.25	0	127
実施例1 1	0.25	0.08	127
NA-1 1	0.1	0.08	124
NA-1 1	0.1	0.08	121
実施例1	0.25	0	123
実施例1	0.25	0.08	121

## 【0057】

実施例1および実施例2における本発明の化合物だけが、ステアリン酸カルシウムとの適合性試験が合格であることを、データは示している。

## 【0058】

## 吸湿性試験

この試験は、吸湿にとって十分な表面積を与えるため、製粉品について実施した。各例から2グラムを時計皿上に広げ、真空オーブン中で乾燥直後に計量した。次いで、試料を湿度管理(65%)環境中に置き、計量を7日間毎日行った。重量増加割合を吸湿率と定義した。下表5に結果をまとめた。

## 【0059】

10

20

30

40

【表4】

吸湿性試験データ		
エントリー	試料	重量増加 (% w/w)
1	実施例11	8 %
2	実施例1	1 %
3	実施例2	0 %

## 【0060】

上記データから、実施例3の飽和化合物は従来技術のものに対して吸湿性を大きく低減し、金属としてカルシウムを用いると吸湿をゼロに低下させることができることが明らかである。

## 【0061】

ポリエステル中の核剤効果

本発明の添加剤を、ポリエステル用核剤としても試験した。添加剤をC.W. プラベンドーラルクレオメーターを用い、5000ppmで、IVが0.80のShell Cleartuff(商標) 8006 PETボトルグレードの樹脂中へ混合した。全ての樹脂を20ppm未満の水分まで乾燥した。試料を取り出し、プレスし、急冷して20~40ミルのフィルムとした。全ての試料は分析前に真空下、150 で6時間乾燥した。試料を窒素下、Perkin Elmer System 7 示差走査熱量計で昇温および降温速度20 / 分で分析した。ポリマーピーク結晶化温度を前記のようにして測定した。データを下表6に示す。

## 【0062】

【表5】

ポリエステル核剤の結果

試料	ピーコク結晶化温度 (°C)
対照標準	155
実施例11	184
実施例1	194

## 【0063】

このように、本発明の飽和化合物は、核剤化合物を含まないものおよび不飽和の核剤化合物を含むものに対し、遙かに改良されたポリエステルの核形成を示した。

## 【0064】

本発明の核剤の最終用途適用

## a) 繊維

糸の製造：

Amoco 7550 繊維グレードのポリプロピレン樹脂(メルトフロー：18)を、核形成添加剤および500ppmのIrganox(登録商標)1010、1000ppmのIrgafos(登録商標)168(どちらの抗酸化剤もCibaから入手可能)を含んでなる標準的な安定剤パッケージ、並びに800ppmのステアリン酸カルシウムと混合することにより糸を製造した。ベース混合物を2500ppmにて二軸スクリュー押出機(全ゾーン：220)中で混合し、ペレットとした。添加剤は上記実施例1のものとし、添加剤を含まない対照標準と比較した。

## 【0065】

次に、Alex James & Associates 繊維押出系列(図1中で前記したもの)上の押出機中へペレットを供給した。68穴紡糸口金を用い、通常150デニールの糸を与える図1に示した押出系列条件によって紡糸を行った。各添加剤について、4種の糸を、それぞれヒートセット温度100、110、120、および130 で紡糸した。これらの温度は、ロール42, 44用コントローラーのヒートセット温度である。実際は、ロール42, 44の表面上で、10までの変動の存在が見られる。核形成添加剤を含有しないペレットを対照標準繊維を製造す

10

20

30

40

50

るために用いた。

【0066】

以下の測定は統計的誤差を+/-0.4%単位で有している。

150 および130 の熱風中における糸の収縮試験は、糸の10"部分をマークし、その測定温度で5分間オープン中に置き、オープンから糸を取り出した後に収縮%を同様に測定することによって行った。再度、5種の試料を測定し、収縮率結果の平均を各試料について表1に示す。収縮測定は、各糸試料について被験核剤を以下に一覧とする。糸試料は以下の通りであった。

【0067】

[ポリプロピレン糸組成物に関する表]

10

特定の核剤を添加した糸試料

糸試料	添加核剤
A	上記実施例1のもの
B(比較)	なし(対照標準)

【0068】

纖維および糸の物理分析

次に、これらの試料糸について、製造中のヒートセット温度の違い(ヒートセットロール上)を含む多くの種々の変数および種々の熱暴露条件(種々の温度での熱風および100を超える温度の沸水暴露)を用いて収縮特性の試験を行った。結果を下表にまとめる。

【0069】

[試料糸の収縮測定試験]

20

試料糸	ヒートセット温度( )	収縮試験および温度( )	収縮率	
A	110	熱風、150	16%	
A	120	熱風、150	13%	
A	130	熱風、150	13.5%	
A	140	熱風、150	7.5%	
A	110	熱風、130	9.4%	
A	120	熱風、130	8%	
A	130	熱風、130	6.2%	30
A	140	熱風、130	4.0%	
B	110	熱風、150	19.9%	
B	120	熱風、150	18.2%	
B	130	熱風、150	15%	
B	140	熱風、150	10%	
B	110	熱風、130	12.2%	
B	120	熱風、130	10.3%	
B	130	熱風、130	8.4%	
B	140	熱風、130	4.0%	

【0070】

40

本発明の纖維について、テナシティおよびモジュラス強度についても対照標準と比較して試験を行った。どの場合においても(ヒートセット温度に関してのみ相違)、本発明の纖維は、対照標準の纖維および糸の測定結果と比較可能であった。このように、本発明の化合物を対象ポリプロピレン纖維中に添加すると、格別に改良された物理特性が得られた。

【0071】

b) 薄膜フィルムまたは薄肉製品

薄肉飲料カップの熱成形:

高さ139mm、トップの直径93mm、厚さ0.2mm( ~ 8ミル)、および容積560mlの寸法を有する8.5gの飲料カップを製造した。

50

メルトフローの低いポリプロピレンホモポリマー (MFR = 4) (Exxon製で無核のEscorene PP 7035E7 中衝撃性コポリマーベース粉末) から、コートハンガーマニホールドシートダイを備えたMirex-W Reifenhauserシート押出機を用いてシート押出を行い、試料カップを作った。このMirex-Wは3つのロール、直径410mm (16.1インチ) のアップスタックを有していた。ロール幅は900mm (35.4インチ) であった。シート押出機は、上部および下部の赤外線セラミックヒーターのための長さ方向の列制御を有する前部のオープンを含むIIIig RDM 54K熱成形機に沿って運転した。金型は磨かれたアルミニウムで、Delrinプラグアシストを用いた。全試料の溶融温度は約237 であった。下部ロールの温度は60 、中間ロールは80 、上部ロールも60 であった。サイクル時間は、下記のように、パーティをスタッカーへ供給できなくなるまでライン速度を上昇させることによって、各資料について決定した(例えば、カップ壁が十分に冷えないと、スタッカーの荷重に耐えられない)。

## 【0072】

[試験結果：市販のおよび実験的核剤を用いた最高サイクル数の表]

対照標準	1200 ppm	1200 ppm	800 ppm	400 ppm	800 ppm	1200 ppm	500/ 1500 DMDBS/EX.1
最高	17.2	24.7	27.6	26.4	28.5	29.1	30.3
サイクル 時間 (cycle/分)	20	24.7	27.6	26.4	28.5	29.1	30.3

## 【0073】

無核の対照標準および他の市販核剤を含有する樹脂に比べ、本発明の化合物は、サイクル時間の格別な改良を与える(また、本発明の薄肉または薄幕フィルム製品がサイクル時間の格別な改良を示す)ことを、データは示している。

## 【0074】

c) 厚肉ブラックまたは他の同様製品(約15~150ミルの厚さを有する)

射出成形容器：

ポリプロピレンを含んでなり、寸法が170×115×70mm、肉厚が0.5mm(約20ミル)、容積が約1リットルで、23~24gの重さの直方体容器を製造した。高度に磨かれ、金型温度を10~60 の間に調節できるような冷却システムを備えたHusky S90 薄肉射出成形(TWIM)機を利用することによって、容器を製造した。金型は更に、破壊することなく成形部品を素早く取り出すことを可能とするイジェクタシステムを備えていた。使用した材料はPPホモポリマー(前記のように)であって、40~45g / 10分のメルトフローレートを示すものであった。製品は、前記と同じ配合で容易に製造され(6301 PP; 約2000ppmの実施例1生成物を添加)、食料品その他向けの小型容器として好適な弾力性を示した。

## 【0075】

d) 150ミルより大きい厚さを有する厚肉製品

中型サイズのトート用の射出成形ドーム状リッド：

製造部品は、寸法が15×22インチ、565gで、白色であり(フィードホッパー中へ白色顔料を計量供給したため)(厚さ約160~170ミル)、Exxon製の無核Escorene PP 7035E7 中衝撃性コポリマーベース粉末(MFR = 4)を含有するものであった。その部品は、2個取り金型を備えた1000トンCincinnati Milacron射出成形機にて成形した。その部品を製造するためには、典型的な射出成形方法を用いる。

## 【0076】

バレル温度は240~255 の間に、ダイ温度は300 に制御する。その結果、ポリマー溶融物は約220~240 となった。金型温度は30~40 に制御した。用いた射出重量は60mmであった。射出速度425mm/sおよび射出圧力2200psiを用いた。良品を製造するために用いたインジェクションから部品イジェクトまでの全サイクル時間は4秒であった。種々の部品

10

20

30

40

50

を、無核の樹脂、本発明の樹脂、および前記市販核剤を含有する他の樹脂から製造した。

【0077】

[市販品および実験的核剤を用いたサイクル時間の表]

	対照標準	D M D B S	N A - 1 1	実施例 1
全サイクル時間 (秒)	26.2	20.8	22.6	20.0

【0078】

無核の対照標準および市販の核形成剤を含有する樹脂に比べ、本発明の核形成剤は、格別なサイクル時間の改良を与えることを、データは示している。

更に、下表に示すように、これらの試料の曲げ弾性率も測定した。

10

【0079】

[種々の核形成剤を用いた曲げ弾性率の表]

	比較標準	N A - 1 1	実施例 1
曲げ弾性率 (M Pa)	1057	1266	1277

【0080】

本発明の核形成剤は格別な改良および/または匹敵する物理特性の向上を与えることを、データは示している。

【0081】

20

カラーマトリックス液体プラチナ着色剤をフィードホッパー中へ計量供給し、前記トート用リッドと同じポリプロピレン配合物(Exxon製の無核Escorene PP 7035E7中衝撃性コポリマーベース粉末)をこれと混合し、1個取り金型を備えた550トンCincinnati Milacron射出成形機にて成形した。

この試験における5サンプルのランでは、配合中に粘度がMFR = 4からMFR = 35まで振れた。この部品を製造するために、典型的な射出成形方法を用い、バレル温度を240~255の間に制御し、ダイ温度は約300とした。その条件によって、ポリマー溶融物は約220~240となった。金型温度は30~40に制御し、用いた射出重量は60mmであった。射出速度425mm/sおよび射出圧力2200psiを用いた。良品を製造するために用いたインジエクションから部品イジェクトまでの全サイクル時間は4秒であった。

30

【0082】

[試験結果：市販品および実験的核剤を用いたサイクル時間の表]

	対照標準	安息香酸Na	N A - 1 1	実施例 1
全サイクル時間 (秒)	9.0	7.0	6.5	5.5

【0083】

無核の対照標準および市販の核形成剤を含有する樹脂に比べ、本発明の核形成剤は、格別なサイクル時間の改良を与えることを、データは示している。

【0084】

[種々の核形成剤を用いた曲げ弾性率の表]

40

	比較標準	実施例 1
曲げ弾性率 (M Pa)	1122	1275

【0085】

本発明の核形成剤は、このような厚い熱可塑性樹脂部品にとっても、物理特性の向上において格別な改良を与えることを、データは示している。

【0086】

本発明の好ましい態様を次に示す。

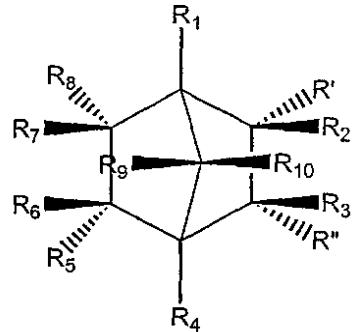
1. 繊維、薄膜フィルム或いは薄肉製品、厚さが約15~150ミルの厚肉ブラック或

50

いは他の固体製品、および150ミルより大きな厚さの厚肉製品よりなる群から選ばれる熱可塑性樹脂製品であって、該熱可塑性樹脂製品が式(I)：

## 【化3】

(I)



10

[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、およびR<sub>10</sub>は、独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキル、ヒドロキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキレンオキシ、アミン、およびC<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキルフェニル、およびジェミナルな或いは隣接するC<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>炭素環よりなる群から選ばれ、R'およびR''は、同一でも異なっていてもよく、独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル、ヒドロキシ、アミン、ポリアミン、ポリオキシアミン、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキルアミン、フェニル、ハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>ポリオキシアルキル、C(O)-NR<sub>11</sub>C(O)、およびC(O)O-R'''よりなる群から選ばれ、ここで、R<sub>11</sub>は、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルコキシ、およびC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>ポリオキシアルキルよりなる群から選ばれ、R'''は、水素、金属イオン、有機カチオン、ポリオキシ-C<sub>2</sub>～C<sub>18</sub>-アルキレン、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキレン、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキレンオキシ、ステロイド部分、フェニル、ポリフェニル、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキルハライド、およびC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキルアミンよりなる群から選ばれる；ここで、R'およびR''の少なくとも一つはC(O)-NR<sub>11</sub>C(O)OまたはC(O)O-R'''であり、ここで、R'およびR''がいずれもC(O)O-R'''である場合は、R'およびR''の両方のR'''が結合して单一の2価金属イオンまたは单一の3価金属過塩基を形成してよい。]

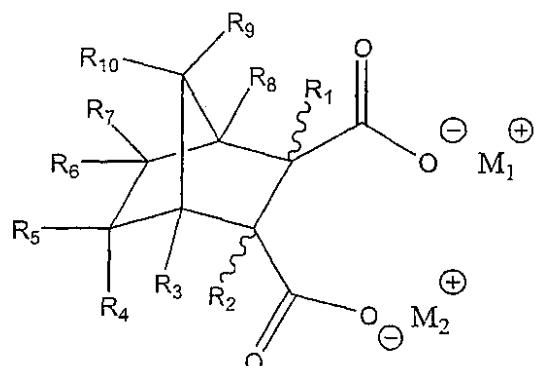
20

の構造に従う化合物を含んでなる熱可塑性樹脂製品。

## 2. 化合物が式(II)：

## 【化4】

(II)



30

[式中、M<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>は同一でも異なっていてもよく、独立して、金属または有機カチオンよりなる群から選ばれ、またはM<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>が共に結合して单一の2価を形成してよく、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、およびR<sub>10</sub>は、独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキル、ヒドロキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アル

50

キレンオキシ、アミン、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキルフェニル、およびジェミナルな或いは隣接するC<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、炭素環よりなる群から選ばれる。] の構造に従う化合物である前記第1に記載の熱可塑性樹脂製品。

3. 化合物上の金属または有機カチオンが、第I族および第II族金属イオンよりなる群から選ばれる金属カチオンである前記第1に記載の製品。

4. 化合物上の金属カチオンが、ナトリウム、カリウム、カルシウム、リチウム、ルビジウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウム、銀、亜鉛、アルミニウムよりなる群から選ばれる前記第3に記載の製品。

5. 金属カチオンがナトリウムまたはカルシウムである前記第3に記載の製品。

6. ポリオレフィンを含んでなる前記第1に記載の熱可塑性樹脂製品。

10

7. ポリオレフィンを含んでなる前記第2に記載の熱可塑性樹脂製品。

8. ポリオレフィンを含んでなる前記第3に記載の熱可塑性樹脂製品。

9. ポリオレフィンを含んでなる前記第4に記載の熱可塑性樹脂製品。

10. 製品が繊維である前記第5に記載の熱可塑性樹脂製品。

11. 製品が薄膜フィルム製品である前記第5に記載の熱可塑性樹脂製品。

12. 製品が厚さ約15～150ミルの厚肉ブラック或いは他の固体製品、薄膜フィルム製品である前記第5に記載の熱可塑性樹脂製品。

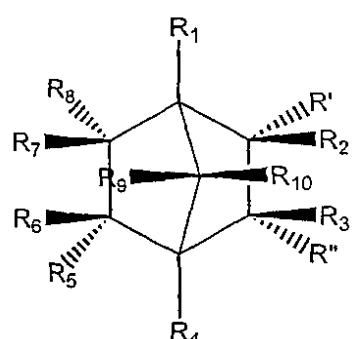
13. 製品が150ミルより大きな厚さの厚肉製品である前記第5に記載の熱可塑性樹脂製品。

14. 式(I)：

20

【化5】

(I)



30

[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、およびR<sub>10</sub>は、独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキル、ヒドロキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキレンオキシ、アミン、およびC<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキルフェニル、およびジェミナルな或いは隣接するC<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、炭素環よりなる群から選ばれ、R'およびR''は、同一でも異なっていてもよく、独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキル、ヒドロキシ、アミン、ポリアミン、ポリオキシアミン、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキルアミン、フェニル、ハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>ポリオキシアルキル、C(O)-NR<sub>11</sub>C(O)、およびC(O)O-R'''よりなる群から選ばれ、ここで、R<sub>11</sub>は、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキル、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルコキシ、およびC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>ポリオキシアルキルよりなる群から選ばれ、R'''は、水素、金属イオン、有機カチオン、ポリオキシ-C<sub>2</sub>～C<sub>18</sub>-アルキレン、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキレン、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキレンオキシ、ステロイド部分、フェニル、ポリフェニル、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキルハライド、およびC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキルアミンよりなる群から選ばれる；ここで、R'およびR''の少なくとも一つはC(O)-NR<sub>11</sub>C(O)OまたはC(O)O-R'''であり、ここで、R'およびR''がいずれもC(O)O-R'''である場合は、R'およびR''の両方のR'''が結合して单一の2価金属イオンまたは单一の3価金属過塩基を形成してよい。] の構造に従う化合物。

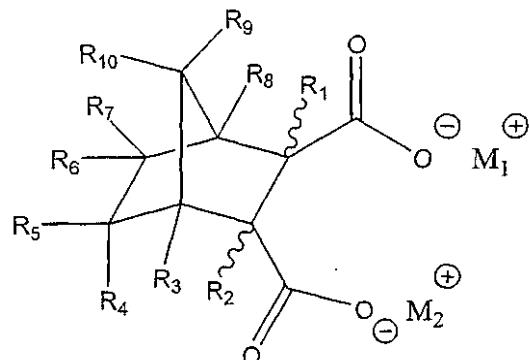
40

50

## 15. 化合物が式(II)：

【化6】

(II)



10

[式中、M<sub>1</sub> および M<sub>2</sub> は同一でも異なっていてもよく、独立して、金属または有機カチオンよりなる群から選ばれ、または M<sub>1</sub> および M<sub>2</sub> が共に結合して単一の2価を形成する；R<sub>1</sub>，R<sub>2</sub>，R<sub>3</sub>，R<sub>4</sub>，R<sub>5</sub>，R<sub>6</sub>，R<sub>7</sub>，R<sub>8</sub>，R<sub>9</sub>，および R<sub>10</sub> は、独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキル、ヒドロキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキレンオキシ、アミン、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキルフェニル、およびジエミナルな或いは隣接するC<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>、炭素環よりなる群から選ばれる。] の構造に従う前記第13に記載の化合物。

20

16. 化合物上の金属または有機カチオンが、第I族および第II族金属イオンよりなる群から選ばれる金属カチオンである前記第14に記載の化合物。

17. 化合物上の金属カチオンが、ナトリウム、カリウム、カルシウム、リチウム、ルビジウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウム、銀、亜鉛、アルミニウムよりなる群から選ばれる前記第15に記載の化合物。

18. 金属カチオンがナトリウムまたはカルシウムである前記第3に記載の化合物。

19. 前記第13に記載の化合物を少なくとも一つ含んでなるポリマー添加剤組成物であって、該添加剤組成物が粉末、ペレット、または液体であり、該組成物が少なくとも一つのポリマーを更に含有し、可塑剤、酸捕捉剤、抗酸化剤、抗菌剤、難燃剤、光安定剤、帯電防止剤、染料、顔料、およびこれらの任意の組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物を任意に含有するポリマー添加剤組成物。

30

20. 有核熱可塑性樹脂製品の製造方法であって、

a) 溶融した熱可塑性樹脂配合物を供給し、

b) 前記第13に記載の式(I)に従う化合物の少なくとも一つを添加し、

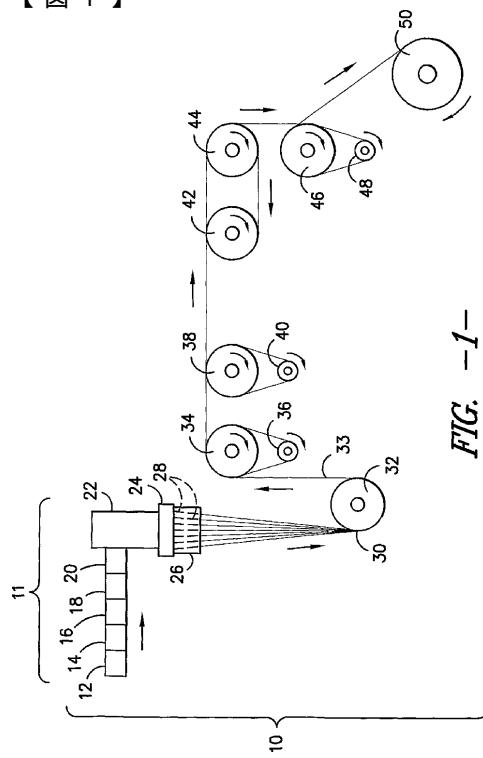
c) 工程b)の組成物を製品中で冷却する、

の工程を含んでなる方法。

本発明を詳述したが、当業者が本発明の範囲を逸脱することなく、これに変形や修正を加え得ることは明らかである。よって、本発明の範囲は添付した特許請求の範囲によってのみ決定されるべきである。

40

【図1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 シャオドン・エドワード・ジャオ  
アメリカ合衆国29301サウス・カロライナ州ムーア、ウィンドスウェプト・コート211番
- (72)発明者 ダリン・エル・ドットソン  
アメリカ合衆国29301サウス・カロライナ州スパートンバーグ、シェパード・ロード4150番
- (72)発明者 ブライアン・ジー・モリン  
アメリカ合衆国29651サウス・カロライナ州グリーア、ソーンブッシュ・コート324番
- (72)発明者 ブライアン・エム・パークハート  
アメリカ合衆国29615サウス・カロライナ州グリーンビル、ブレイロック・コート4番
- (72)発明者 マーティン・イー・コーウン  
アメリカ合衆国29369サウス・カロライナ州ムーア、リッチフィールド・ドライブ437番
- (72)発明者 ジェフリー・アール・ジョーンズ  
アメリカ合衆国29349サウス・カロライナ州インマン、コーストライン・ドライブ138番

審査官 大熊 幸治

- (56)参考文献 国際公開第98/029494 (WO, A1)  
米国特許第03560411 (US, A)  
特開昭57-021350 (JP, A)  
特開平02-256650 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 5/00- 5/59