

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3958215号
(P3958215)

(45) 発行日 平成19年8月15日(2007.8.15)

(24) 登録日 平成19年5月18日(2007.5.18)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 101/00 (2006.01) CO8L 101/00
CO8K 5/098 (2006.01) CO8K 5/098
CO8L 23/10 (2006.01) CO8L 23/10

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-578324 (P2002-578324)	(73) 特許権者	500524682
(86) (22) 出願日	平成14年3月5日(2002.3.5)		ミリケン・アンド・カンパニー
(65) 公表番号	特表2004-524417 (P2004-524417A)		アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州
(43) 公表日	平成16年8月12日(2004.8.12)		29303 スパータンバーグ、ミリケン
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/006449		・ロード 920
(87) 国際公開番号	W02002/079312	(74) 代理人	100062144
(87) 国際公開日	平成14年10月10日(2002.10.10)		弁理士 青山 稔
審査請求日	平成16年1月8日(2004.1.8)	(74) 代理人	100083356
(31) 優先権主張番号	09/820,578		弁理士 柴田 康夫
(32) 優先日	平成13年3月29日(2001.3.29)	(74) 代理人	100104592
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100122345
			弁理士 高山 繁久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘキサヒドロフタル酸シス-2ナトリウム塩組成物およびその組成物を含んでなる有核ポリマー

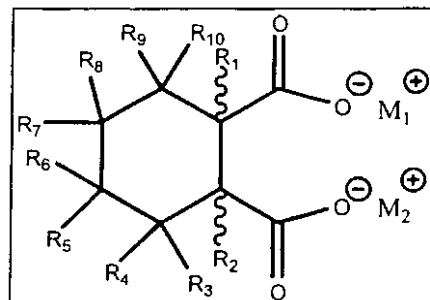
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一つの酸捕捉剤化合物および式(I)：

【化1】

(I)



[式中、

M₁ および M₂ はいずれもナトリウムであり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、および R₁₀ は、それぞれ水素、C₁ - C₉ アルキル、水酸基、C₁ - C₉ アルコキシ、C₁ - C₉ アルキレンオキシ、アミン、C₁ - C₉ アルキルアミン、ハロゲン、およびフェニルよりなる群から選択され；

ここで、これらの基がアルキル基である場合、任意に2つ隣接しまたはジェミナルなアルキル基が結合して炭素原子数6個までの炭素環を形成してよく；

式(I)のカルボキシル部分はシス配置で存在する。]

の構造に従う少なくとも一つの金属塩を含んでなり、

該酸捕捉剤は、式(I)の構造に従う該少なくとも一つの金属塩以外の化合物である、組成物。

【請求項2】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、および R_{10} がそれぞれ水素であり、酸捕捉剤がカルボン酸塩、ジヒドロタルサイト、およびこれらの任意の混合物よりなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物である請求項1に記載の組成物。

10

【請求項3】

酸捕捉剤が少なくとも一つの C_{12} - C_{24} カルボン酸塩である請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

カルボン酸塩がナトリウム、リチウム、カルシウム、および亜鉛よりなる群から選ばれる請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

塩がステアリン酸カルシウムである請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

金属塩がヘキサヒドロフタル酸シス-2ナトリウムである請求項1に記載の組成物。

20

【請求項7】

請求項1~6のいずれかに記載の組成物を含んでなる熱可塑性樹脂物品。

【請求項8】

請求項1~6のいずれかに記載された組成物を少なくとも一つ含んでなるポリマー添加剤処方であって、添加剤組成物が粉末、ペレット、または液体よりなる群から選ばれる形態で存在し、該組成物が少なくとも一つの熱可塑性ポリマー、および、場合により、可塑剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、抗菌剤、難燃剤、光安定剤、帯電防止剤、発泡剤、有色顔料、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更に含むポリマー添加剤処方。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー製品（例えば、ポリオレフィン）中で高度に望ましくかつ有効な核形成性を与える、特定のヘキサヒドロフタル酸（HHPA）の2ナトリウム塩を酸捕捉剤（例えば、有機カルシウム塩またはジヒドロタルサイト錯体）と組み合わせて含む組成物に関する。驚くべきことに、2ナトリウムHHPA塩と酸捕捉剤のそのような組み合わせは、高い結晶化温度、低いヘイズ、および高い曲げ弾性率を最終ポリマー製品に与える。他のナトリウム塩ポリマー核剤（例えば、安息香酸ナトリウムおよびNA-11）が有機カルシウム塩系酸捕捉剤と反応すると、カルシウム塩（例えば、ステアリン酸カルシウム）と組み合わせた際に、特有の高い結晶化温度が大幅に低下するという悪影響が生じる。更に、安息香酸ナトリウムは、ジヒドロタルサイト（DHT4-A）たる酸捕捉剤と組み合わせると、最終目的物たるポリマー製品において極めて高いレベルのヘイズを引き起こしてしまう。これに対し、本発明の組成物は驚くほどヘイズを低下させる。本発明の組成物を含んでなる最終ポリマー製品についても、本発明において企図されている。

40

【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。

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

50

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、溶融物形成後の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。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、結晶モルフォロジーの均一性は、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遥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】

核剤のタイプの具体例として、ジベンジリデンソルビトール(DBS)化合物が、特に、ポリプロピレン最終製品にとって、一般的である。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)、アルミニウムビス[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](これも旭電化工業(株)より、NA-21として知られる)、タルク、および類似物が包含される。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】

例えば、米国特許第3,207,739号(Wales)並びにBeck, H. N.による“Heterogeneous Nucleating Agents for Polypropylene Crystallization,” Journal of Applied Polymer Science, Vol. 11, pp. 673-685 (1967)には、2ナトリウムヘキサヒドロフタル酸が好ましいものではないものの可能なポリマー用核剤として教えられているが、これらの開示は、より良い核剤として明らかに安息香酸ナトリウムおよび他の同様の芳香族化合物へ向けられている。更に、いずれの文献にも、塩自体の他に酸捕捉剤を存在させることに関しては議論がなされておらず、酸捕捉剤と核剤の効果的な二重の機能を付与するために、これらの文献では、対象ポリマーへそのような塩を非常に多量に添加することを要求してい

10

20

30

40

50

る（どちらの例もポリプロピレンのホモポリマー）。ポリマー溶融物中または最終製品中に存在する核剤量を維持するために、このような化合物（好ましい安息香酸ナトリウムから、可能であるが望ましいとはされない脂環式ジカルボン酸の2ナトリウム塩までの範囲）を酸捕捉剤と組み合わせて利用することの議論はなされていない。

【0007】

本発明で非常に興味深いのは、典型的な熱可塑性（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびその類似物などのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル）および熱硬化性（例えば、ポリウレタンおよびその類似物）の樹脂製品中で広く使用される種々の酸捕捉剤との核剤の適合性である。例えば、触媒残渣の攻撃から最終製品を保護するために典型的なポリプロピレン配合物中に存在する、広く普及し安価な酸捕捉剤であって中和剤であるステアリン酸カルシウムが、ポリプロピレンおよび他のポリオレフィン中の成分として利用され或いは非常に求められている。残念なことに、そのようなカルシウム塩とナトリウムベースの核剤との間の適合性はきわめて疑わしい。ポリプロピレン中で酸捕捉剤なしに安息香酸ナトリウムまたはNA-11を使用すると、高レベルではあるが、十分に効果的な核生成にとって比較的高いピーク結晶化温度を生じる。しかし、酸捕捉剤は、抗酸化剤や光安定剤のような添加安定剤がポリマー加工中に酸性の触媒残渣の攻撃を受けることから保護するために必要である。そこで、このような酸捕捉剤は存在しなくてはならない。安息香酸ナトリウムまたはNA-11をステアリン酸カルシウム（または他の有機カルシウム塩）と組み合わせて添加すると、得られるポリマーの結晶化温度は、核剤を酸捕捉剤なしに使用した際のポリマーの結晶化温度から大きく低下（約3～4）し、その結果、ナトリウムベースの化合物の核生成能力をほとんど無力とし、このような化合物に要求される性能が確実に下回ることとなる。しかし、酸捕捉剤を用いる場合、遥かに高い核剤の使用レベルが要求され、また、その核剤がより高い結晶化温度の点では望ましい性能を与え得るものの、活性な核剤の多くは酸捕捉剤により消費され、しばしばプレートアウトおよびブルーミングが起こる。ステアリン酸カルシウムの適合性に関しては、この現象が起こる理由は特に解らないが、カルシウムとナトリウムのイオンが夫々の化合物中で位置を交換するものと推測される（特定の科学理論に縛られる意図はない）。こうして、安息香酸ナトリウムおよびアрил燐酸ナトリウム塩の量が対象のポリオレフィン組成物から減少し、常に、その化合物の核形成能力が大幅に低下する。

【0008】

上述の標準的な核剤が直面する他の問題には、対象とするポリオレフィン製品へ与える剛性特性の欠如が含まれる。上述したように、ポリオレフィン製造における均一性は、大規模製造にとって重要である。得られた製品が十分な結晶性を示さない場合、製品全体がそれ自体に剛性が不足して困ることとなり、従って、脆弱過ぎて特定用途向けの有効な混合製品を提供することができない。

【0009】

上述の標準的な核剤が直面する他の問題には、分散問題による核生成のムラが含まれ、ポリオレフィン製品中で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に剛性不足と低い衝撃強度に困ることとなることがある。

【0010】

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

10

20

30

40

50

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、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。

【0011】

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、特定の対象ポリオレフィン中での高い剛性性能、および最も好ましいポリオレフィン酸捕捉剤（例えば、最重要の有機カルシウム塩）との適合性を示す核剤が、ポリマー産業に提供されていなかった。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、本発明の目的は、対象の熱可塑性樹脂製品および配合物中で優れた酸捕捉剤適合性を示すナトリウム塩核剤およびその組成物を提供することである。本発明の更なる目的は、ポリオレフィン製品および配合物に卓越して高いピーク結晶化温度を与え、また、保存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も示すポリオレフィン核剤を提供することである。本発明の別の目的は、対象ポリオレフィン中でこのような挙動を示すために、得られる結晶モルフォロジーが他の核形成によるポリプロピレン製品と比較してより均一となり、そのポリオレフィンを含有する配合物が非常に高い剛性特性を示すような核剤組成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。

20

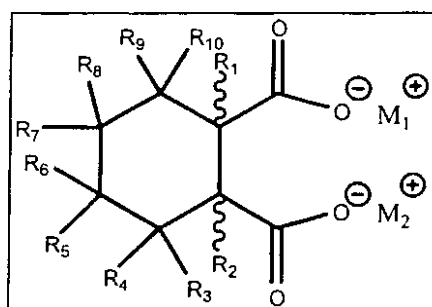
【課題を解決するための手段】

【0013】

従って、本発明は、少なくとも一つの酸捕捉剤化合物および式（I）：

【化1】

（I）



30

[式中、

M_1 および M_2 はいずれもナトリウムであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、および R_{10} は、それぞれ水素、 $C_1 - C_9$ アルキル、水酸基、 $C_1 - C_9$ アルコキシ、 $C_1 - C_9$ アルキレンオキシ、アミン、 $C_1 - C_9$ アルキルアミン、ハロゲン（フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素）、およびフェニルよりなる群から選択され；

40

ここで、これらの基がアルキル基である場合、任意に2つ隣接またはジェミナルなアルキル基が結合して炭素原子数6個までの炭素環を形成してよく；

ここで、この化合物のカルボキシル部分はシス配置である。]

の構造に従う少なくとも一つの金属塩を含んでなり、

該酸捕捉剤は、式（I）の構造に従う少なくとも一つ以外の化合物である、組成物を包含する。

50

酸捕捉剤の例には、ステアリン酸カルシウム、乳酸カルシウム、ステアロイル - 2 乳酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸亜鉛、ジヒドロタルサイト (DHT4-A)、および珪藻土が含まれる。このような化合物の組み合わせを含む熱可塑性樹脂も本発明に包含される。

【発明の効果】

【0014】

本発明による2ナトリウムHHPA塩/酸捕捉剤組成物は、対象の熱可塑性樹脂(例えば、ポリオレフィン)中で、優れた結晶化温度、剛性、および透明性を与える。更に、このような化合物は、粉状または粒状の配合物として、非常に低い吸湿性と、従って優れた保存安定性を示す。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

前記したように、工業的用途のための酸捕捉剤を含有する適切なポリオレフィン核剤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。本発明によるナトリウムHHPA塩と酸捕捉剤を含有する組成物は、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、前記したように、シス - 2ナトリウムHHPA塩は容易く水和することがなく、その結果この塩の粒状または粉状の配合物は、凝集したり一緒に塊状になったりしない。ポリオレフィン製造機中に導入した際に凝集したパウダーを分離する必要がほとんどないため、このような保存安定性から得られる費用便益は明らかである。更に、以下により詳しく述べるように、本発明によるナトリウムHHPA塩(立体化学に

20

おけるトランス -、シス - のいずれであっても)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。更に、このような本発明の組成物は、酸捕捉剤(とりわけ有機カルシウム塩)と組み合わせた際に、対象製品中で顕著な結晶の均一性を与え、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、ポリオレフィン最終製品の全般に高い剛性特性を与える。

これら夫々の基準において、ナトリウムHHPA塩の重要な特性は、容易く入手可能で非常に安価であり、従って核形成によるポリオレフィン組成物および製品における利用にとって最も好ましい酸捕捉剤である有機カルシウム塩酸捕捉剤の存在下で、有害な反応がないことである。かかる発明性ある組成物にとって望ましい特性のこのような混合は、こ

30

【0016】

こうして2ナトリウムHHPA塩は、前述の有利な特性を与えるため、対象のポリオレフィン中へ、約0.02~約2.0重量%、より好ましくは0.02~1.5重量%、とりわけ0.05~1.0重量%の量で添加される。50%まで或いはそれ以上の活性核剤を含むマスターバッチもまた、限定されるものではないものの、有利であり得る。所要の酸捕捉剤は、こうして約0.01~約1.0重量%の量で、当該配合物中に存在する。このような酸捕捉剤の例は、ステアリン酸カルシウム、乳酸カルシウム、ステアロイル - 2 乳酸カルシウム、ステアリン酸

40

【0017】

50

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モノマーから作られるコポリマーを含んでよい。一般に、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、すなわちRCP)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。このようなモノマーは、ポリオレフィンの透明性向上を補佐する機能、または衝撃強度のような他のポリマー特性を向上する機能を発揮し得る。一例としては、25%まで或いはそれ以上のモノマー(例えば、エチレン)を用いる場合、衝撃強度が劇的に増加する(例えば、プロピレン/エチレンインパクトコポリマー、すなわちICP)。他のポリマーまたはラバー(例えば、EPDMまたはEPR)もポリオレフィンと混合してよい。他のモノマーの例には、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と結晶化温度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(1-PP)、シンジオタクト型ポリプロピレン(s-PP)結晶性エチレン/プロピレンコポリマー(例えば、RCPおよびICP)、ポリ(1-ブテン)、ポリ(4-メチル)ペンテン、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、およびポリ(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(LDPE)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。ポリオレフィンが好ましい熱可塑性樹脂ではあるが、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、本発明の核形成剤/酸捕捉剤組成物を用いて改良され得る。

【0018】

本発明の組成物は、本発明のHHPA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)および酸捕捉剤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。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、インジェクションブロー成形、インジェクション延伸ブロー成形、インジェクション回転成形、押出、押出ブロー成形、シート押出、フィルム押出、キャストフィルム押し出し、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。

【0019】

核形成された熱可塑性樹脂を利用することが意図されるのは、例えば(限定されるものではないが)、医療用具、例えば滅菌用途向けプレ充填シリンジ、点滴供給容器、および血液採取器具;食品包装材;例えば飲料、薬品、シャンプー、および類似物向けの液体用容器;衣料ケース;レンジ加熱可能な物品;棚;戸棚扉;機械部品;自動車部品;シート;パイプおよびチューブ;回転成形品;ブロー成形品;繊維(紡糸または不織);圧縮成形品;核形成の効果が有利であり得る基本的に任意の熱可塑性樹脂または製品である。

【実施例】

【0020】

本発明の範囲に含まれる特に好ましいHHPAの例を以下に示す。

10

20

30

40

50

HHPA 2 ナトリウム塩の製造実施例 1

シス - 2 ナトリウム HHPA :

マグネティックスターラー付き 250-mL の三角フラスコへ、水 (100mL)、水酸化ナトリウム (10.38g、260mmol)、およびシス - ヘキサヒドロフタル酸無水物 (20g、130mmol) を添加した。反応混合物を室温で均一になるまで攪拌した (その際、僅かな発熱が観測された)。3 時間の攪拌後、溶液をアセトン (2 L) 中へ注ぎ、そして白色固体を吸引濾過により回収した。真空オープン中、110 で乾燥すると $m p > 350$ の白色粉末として 20.9 g (74%) が得られた。IR および NMR の解析は、予期した生成物のものと合致していた。

10

【 0 0 2 1 】

実施例 2

トランス - 2 ナトリウム HHPA :

マグネティックスターラー付き 1-L の三角フラスコへ、アセトン (500mL) およびトランス - 1,2 - シクロヘキサジカルボン酸 17.2g (100mmol) を、室温で攪拌しながら添加した。このスラリーへ、水酸化ナトリウム (18g、450mmol) の水 (50mL) 溶液を添加したところ、高粘度の白色沈殿物が生成した。更に 2 時間攪拌した後、白色固体を吸引濾過により回収し、アセトン (200mL) と水 (20mL) で洗浄し、真空オープン中、100 で乾燥すると $m p > 400$ の白色粉末 (乾燥重量 = 17.3g、80% 収率) が得られた。IR および NMR の解析は、予期した生成物のものと合致していた。

20

【 0 0 2 2 】

本発明の組成物、同組成物を用いた核形成によるポリオレフィンの製造

実施例で得た化合物および組み合わせる特定の酸捕捉剤化合物を含有する熱可塑性樹脂組成物 (ブラック) を製造した。この混合物は、それぞれ粉末としての化合物を対象ポリオレフィンを含むより大きな混合物中へ単に導入することにより形成した。次いで、それらの化合物を一緒に熔融し、押出中により完全な混合を行い、更に引き続き射出成形により所望の製品を形成した (この場合、50ミルブラック)。粉末形状の混合物を混合して本発明の組成物を形成したが、本発明の組成物を含有する圧密或いは押出ペレット、小球、および類似物、並びに液体も、所望の熱可塑性または熱硬化性樹脂製品向けに利用してよいことに注目すべきである。こうして、本発明の塩 / 酸捕捉剤組成物を下表に従い製造した (1 kg バッチ)。

30

【 0 0 2 3 】

[ホモポリマーポリプロピレン組成物の表]

化合物	量
ポリプロピレンホモポリマー (Himont Profax 6301, 12 MFR)	1000g
Irganox (商標) 1010, 一次抗酸化剤 (Ciba)	500ppm
Irgafos (商標) 168, 二次抗酸化剤 (Ciba)	1000ppm
酸捕捉剤 (下記の種類)	下記の通り
2 ナトリウム HHPA 塩	2500ppm

【 0 0 2 4 】

ベース樹脂 (HP) および全ての添加剤計量し、次いで、Welex 混合器中で 1 分間約 160 0rpm でブレンドした。次に全試料を、Killion 単一スクリーユ押出機にて、4 つの加熱ゾーンを通じた傾斜温度約 204 から 232 で熔融混合した。押出機ダイ出口の熔融温度は約 246 であった。スクリーユは直径が 2.54 cm、長さ / 直径の比率が 24 : 1 であった。熔融次第、熔融ポリマーを 60メッシュ (250ミクロン) 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、Arburg 25 トン射出成形機中へ押し出すことにより作った。成形機の温度設定は、190 と 260 の間に適宜なされるが、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、およそ 51mm x 76mm x 1.27mm で、各々鏡面仕上げとした。金型冷却循環水は、約 25 の温度に制御した。

40

【 0 0 2 5 】

50

核生成能力は、ポリマー結晶化温度（核生成剤が存在することによるポリマー生成速度を示す）として、対象ブラックを熔融し、そのブラックを20 /分で冷却し、ポリマー再形成が生じる温度を記録することにより測定した。曲げ弾性率試験（1%割線モジュラスとして記録）は、前記のブラックで、MTS Sintech 1/S: 40''装置を用いて、スパン49mm、固定デフレクション速度1.28mm/分、公称試料厚み1.27mm、公称試料幅50mmで、ASTM D790に従って実施した。ヘイズ値は、ASTM標準試験方法D1003-61“Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics”により、BYKガードナーXL-211ヘイズメーターを用いて測定した。核生成剤を有さずNA-11および安息香酸ナトリウムを有し、ステアリン酸カルシウム（CS）およびDHT4-Aを有したり有さなかったりする比較対照ブラックも、前に述べた測定の一部または全てのための比較目的で製造した。ステアリン酸リチウム（LS）も、いくつかの試料において酸捕捉剤として用いた。アスタリスク（*）は、その特定の試料に関しては測定を行っていないことを示している。

【0026】

【表1】

[式(I)構造による本発明の塩のホモポリマーポリプロピレンにおける核生成性能]

ブラックNo.	添加核剤 (実施例No.)	酸捕捉剤 添加	Tc (°C)	ヘイズ (%)	1%割線モジュラス MPa (Std. Dev.)
3	1	CS	121	34	2022 (7)
4	1	LS	118	56	2049(12.2)
5	1	DHT4-A	121	38	1963(17.3)
6	2	CS	120	45	1945 (9)
7	2	LS	118	60	2043(11.3)
8	2	DHT4-A	121	57	2046(15.4)
(比較例)					
9	1	None	118	66	*
10	2	None	117	53	*
11	安息香酸Na	None	120	60	*
12	安息香酸Na	CS	116	62	*
13	NA-11	None	124	32	*
14	NA-11	CS	120	48	*
15 (Control)	None	CS	112	64	1691(18)

*CS=ステアリン酸カルシウム (800ppm)、LS=ステアリン酸リチウム (800ppm)、DHT4-A=ヒドロタルサイト (400ppm)

【0027】

このように、2ナトリウムHHPAおよび酸捕捉剤を含有する本発明の組成物は、2ナトリウムHHPAのみの場合と比較して、より一貫して高くおよび/または少なくとも上昇したピーク結晶化温度を示した。安息香酸ナトリウムとNA-11(リン酸ナトリウム型)核形成剤はどちらも、ステアリン酸カルシウムを加えると、ピーク結晶化温度の劇的な低下を示す。更に、本発明の組成物は、比較対照である従来の核形成剤および組成物と比較して低いヘイズとともに、非常に高い曲げ弾性率測定値を示した。

【0028】

吸湿性試験

この試験は、吸湿のための十分な表面積を与えるため、ミルにかけた製品について実施した。各例につき2グラムを時計皿上に広げ、真空オープン中で乾燥直後に計量した。次いで、試料を、制御された湿度(65%)環境に置き、7日間毎日計量を行った。増量パーセントを、7日間の吸湿パーセントと定義した。下表2に結果をまとめた。

【0029】

10

20

30

40

50

【表 2】

[化合物の吸湿]

実施例 No.	吸水%
1	0.45
2	40.00
安息香酸 Na (比較)	1.20

【0030】

このように、少なくともシス - 配置の 2 ナトリウム HHPA 塩は、比較対照の安息香酸ナトリウム核形成剤に対し、約 67% の吸湿性の向上を示した。

10

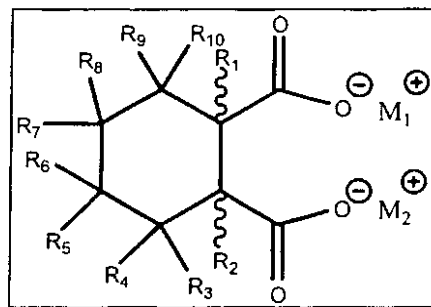
【0031】

本発明の好ましい態様を次に示す。

1. 少なくとも一つの酸捕捉剤化合物および式 (I) :

【化 1】

(I)



20

[式中、 M_1 および M_2 は、それぞれナトリウムおよび水素よりなる群から選ばれ、ここで M_1 および M_2 のうち少なくとも一つはナトリウムであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、および R_{10} は、それぞれ水素、 $C_1 - C_9$ アルキル、水酸基、 $C_1 - C_9$ アルコキシ、 $C_1 - C_9$ アルキレンオキシ、アミン、 $C_1 - C_9$ アルキルアミン、ハロゲン、およびフェニルよりなる群から選択される；ここで、これらの基がアルキル基である場合、任意に 2 つ隣接しまたはジェミナルなアルキル基が結合して炭素原子数 6 個までの炭素環を形成してよい；ここで、酸捕捉剤は、式 (I) の構造に従う少なくとも一つ以外の化合物である。]

30

の構造に従う少なくとも一つの金属塩を含んでなる組成物。

2. R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、および R_{10} がそれぞれ水素であり、酸捕捉剤がカルボン酸塩、ジヒドロタルサイト、およびこれらの任意の混合物よりなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物である前記第 1 に記載の組成物。

3. 酸捕捉剤が少なくとも一つの $C_{12} - C_{24}$ カルボン酸塩である前記第 2 に記載の組成物。

4. カルボン酸塩がナトリウム、リチウム、カルシウム、および亜鉛よりなる群から選ばれる前記第 3 に記載の組成物。

40

5. 塩がステアリン酸カルシウムである前記第 4 に記載の組成物。

6. 化合物がヘキサヒドロフタル酸シス - 2 ナトリウムである前記第 1 に記載の組成物。

7. 化合物がヘキサヒドロフタル酸シス - 2 ナトリウムである前記第 2 に記載の組成物。

8. 化合物がヘキサヒドロフタル酸シス - 2 ナトリウムである前記第 3 に記載の組成物。

9. 化合物がヘキサヒドロフタル酸シス - 2 ナトリウムである前記第 4 に記載の組成物。

50

10. 化合物がヘキサヒドロフタル酸シス - 2ナトリウムである前記第5に記載の組成物。

11. 前記第1に記載の組成物を含んでなる熱可塑性樹脂製品。

12. 前記第2に記載の組成物を含んでなる熱可塑性樹脂製品。

13. 前記第3に記載の組成物を含んでなる熱可塑性樹脂製品。

14. 前記第4に記載の組成物を含んでなる熱可塑性樹脂製品。

15. 前記第5に記載の組成物を含んでなる熱可塑性樹脂製品。

16. 前記第6に記載の組成物を含んでなる熱可塑性樹脂製品。

17. 前記第7に記載の組成物を含んでなる熱可塑性樹脂製品。

18. 前記第8に記載の組成物を含んでなる熱可塑性樹脂製品。

10

19. 前記第9に記載の組成物を含んでなる熱可塑性樹脂製品。

20. 前記第10に記載の組成物を含んでなる熱可塑性樹脂製品。

21. ポリマーがポリプロピレンを含んでなる前記第11に記載の熱可塑性樹脂製品。

22. ポリマーがポリプロピレンを含んでなる前記第15に記載の熱可塑性樹脂製品。

23. ポリマーがポリプロピレンを含んでなる前記第20に記載の熱可塑性樹脂製品。

24. 前記第1に記載された組成物を少なくとも一つ含んでなるポリマー添加剤処方であって、添加剤組成物が粉末、ペレット、または液体よりなる群から選ばれる形態で存在し、該組成物が少なくとも一つの熱可塑性ポリマー、および、場合により、可塑剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、抗菌剤、難燃剤、光安定剤、帯電防止剤、発泡剤、有色顔料、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更に含むポリマー添加剤処方。

20

25. 前記第5に記載された組成物を少なくとも一つ含んでなるポリマー添加剤処方であって、添加剤組成物が粉末、ペレット、または液体よりなる群から選ばれる形態で存在し、該組成物が少なくとも一つの熱可塑性ポリマー、および、場合により、可塑剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、抗菌剤、難燃剤、光安定剤、帯電防止剤、発泡剤、有色顔料、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更に含むポリマー添加剤処方。

26. 前記第10に記載された組成物を少なくとも一つ含んでなるポリマー添加剤処方であって、添加剤組成物が粉末、ペレット、または液体よりなる群から選ばれる形態で存在し、該組成物が少なくとも一つの熱可塑性ポリマー、および、場合により、可塑剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、抗菌剤、難燃剤、光安定剤、帯電防止剤、発泡剤、有色顔料、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更に含むポリマー添加剤処方。

30

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。

フロントページの続き

(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タンバーグ、シェパード・ロード4150
番

審査官 辰己 雅夫

(56)参考文献 国際公開第97/019135(WO, A1)

特開平07-324195(JP, A)

特表2002-532448(JP, A)

特開平08-291236(JP, A)

特開平09-077925(JP, A)

特開平09-117994(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L23/00-101/16

C08K 3/00- 13/08