

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290260

(P2005-290260A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 23/00

C08K 5/05

C08K 5/06

C08K 5/09

F I

C08L 23/00

C08K 5/05

C08K 5/06

C08K 5/09

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2004-109426 (P2004-109426)

(22) 出願日 平成16年4月1日(2004. 4. 1)

(71) 出願人 000191250

新日本理化株式会社

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二

(74) 代理人 100076510

弁理士 掛樋 悠路

(74) 代理人 100086427

弁理士 小原 健志

(74) 代理人 100099988

弁理士 斎藤 健治

(74) 代理人 100105821

弁理士 藤井 淳

(74) 代理人 100099911

弁理士 関 仁士

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトールを含有するポリオレフィン樹脂組成物又は成形体中の p - トルアルデヒド低減方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィン樹脂との熔融混練時の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール (p - M D B S) の熱分解を抑制し、熱分解物である p - トルアルデヒドの量を低減する方法を提供し、得られるポリオレフィン樹脂組成物から、低い臭気を実現すると共に十分な透明性を備えた成形体を得る。

【解決手段】 (a) ポリオレフィン樹脂 100 重量部に対して、(A1) 該 p - M D B S 0.05 ~ 3 重量部を添加し、更に、(b) 該 p - M D B S が加熱される前に、ポリオレフィン樹脂 100 重量部に対して、(A2) 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール及び 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種 0.03 ~ 3 重量部を添加することにより樹脂組成物を得、該樹脂組成物から成形体を得る。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトールを含有するポリオレフィン樹脂組成物中の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトールの熱分解生成物である p - トルアルデヒドの量を低減する方法であって、ポリオレフィン樹脂、並びに、該ポリオレフィン樹脂 100 重量部当たり、

(A1) 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール 0 . 05 ~ 3 重量部、及び

(A2) 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール及び 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種 0 . 03 ~ 3 重量部

を含む混合物を溶融混練することを特徴とする方法。

【請求項 2】

(A1) 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトールに対して、(A2) 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール及び 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を 10 ~ 250 重量 % 用いる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

(A2) 成分が、1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトールである請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

(A1) 成分が、

(A) 当該 (A1) 成分、

(B) (B1) 炭素数 6 ~ 32 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール及び (B2) 分子内に水酸基を少なくとも 1 個有していてもよい脂肪族モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、及び必要に応じて

(C) 炭素数 6 ~ 30 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数 1 ~ 8 のポリオキシエチレンアルキル (炭素数 8 ~ 22) 又はアルケニル (炭素数 8 ~ 22) エーテル硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数 1 ~ 8 のポリオキシエチレンアルキル (炭素数 8 ~ 22) フェニルエーテル硫酸エステル塩、炭素数 3 ~ 6 の多価アルコールと炭素数 8 ~ 22 の飽和又は不飽和脂肪酸との多価アルコール脂肪酸部分エステルの硫酸エステル塩及び炭素数 8 ~ 22 の飽和又は不飽和脂肪酸モノアルカノール (炭素数 2 ~ 6) アミド硫酸エステル塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の硫酸エステル塩であって、上記の硫酸エステル塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩及び / 又はアンモニウム塩であるアニオン系界面活性剤の少なくとも 1 種からなる粒状又は粉末状ジアセタール組成物であって、

(B) 成分が、又は、(B) 成分及び (C) 成分が、該粒状又は粉末状ジアセタール組成物の粒子中に均一に分散しており、

該ジアセタール組成物に対して、(B) 成分が 0 . 3 ~ 5 重量 %、(C) 成分が 0 ~ 5 重量 %、の割合で存在しており、且つ、(B) 成分 + (C) 成分の合計量が 7 重量 % 以下であることを特徴とするジアセタール組成物の形態で使用される請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

(A2) 成分が、

(A) 当該 (A2) 成分、

(B) (B1) 炭素数 6 ~ 32 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール及び (B2) 分子内に水酸基を少なくとも 1 個有していてもよい脂肪族モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、及び必要に応じて

(C) 炭素数 6 ~ 30 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数 1 ~ 8 のポリオキシエチレンアルキル (炭素数 8 ~ 22) 又はアルケ

ニル（炭素数 8 ～ 22）エーテル硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数 1 ～ 8 のポリオキシエチレンアルキル（炭素数 8 ～ 22）フェニルエーテル硫酸エステル塩、炭素数 3 ～ 6 の多価アルコールと炭素数 8 ～ 22 の飽和又は不飽和脂肪酸との多価アルコール脂肪酸部分エステルの硫酸エステル塩及び炭素数 8 ～ 22 の飽和又は不飽和脂肪酸モノアルカノール（炭素数 2 ～ 6）アミド硫酸エステル塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の硫酸エステル塩であって、上記の硫酸エステル塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩及び / 又はアンモニウム塩であるアニオン系界面活性剤の少なくとも 1 種からなる粒状又は粉末状ジアセタール組成物であって、

（B）成分が、又は、（B）成分及び（C）成分が、該粒状又は粉末状ジアセタール組成物の粒子中に均一に分散しており、

該ジアセタール組成物に対して、（B）成分が 0.3 ～ 5 重量%、（C）成分が 0 ～ 5 重量%の割合で存在しており、且つ、（B）成分 + （C）成分の合計量が 7 重量%以下であることを特徴とするジアセタール組成物の形態で使用される請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 6】

（B）成分が、（B1）炭素数 10 ～ 22 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール及び（B2）分子内に水酸基 1 個を有していてもよい炭素数 10 ～ 32 の脂肪族モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【請求項 7】

（B）成分が、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12 - ヒドロキシステアリン酸、イソステアリン酸、エイコサン酸、ベヘン酸、ドコサヘキサエン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸、リシノレイン酸、エルカ酸、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール及びベヘニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 8】

（C）成分が、ラウリル硫酸塩、ステアリル硫酸塩、オレイル硫酸塩、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ラウリルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ステアリルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ノニルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ドデシルフェニルエーテル硫酸塩、モノラウリン酸グリセリル硫酸塩、モノステアリン酸グリセリル硫酸塩、ラウリン酸モノエタノールアミド硫酸エステル塩、ステアリン酸モノエタノールアミド硫酸エステル塩、オレイン酸モノエタノールアミド硫酸エステル塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の硫酸エステル塩であって、該硫酸エステル塩がリチウム塩、ナトリウム塩及び / 又はカリウム塩である請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 9】

（B）成分が、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、12 - ヒドロキシステアリン酸及びオレイン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、

40

（C）成分が、ラウリル硫酸リチウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ラウリルエーテル硫酸リチウム、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、及びポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ラウリルエーテル硫酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

（A1）1, 3 : 2, 4 - ビス - O - （p - メチルベンジリデン） - D - ソルビトールのポリオレフィン樹脂への添加と、（A2）1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビト

50

ール及び 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のポリオレフィン樹脂への添加とが同時に行われる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 1】

ポリオレフィン樹脂、並びに、該ポリオレフィン樹脂 100 重量部当たり、
(A1) 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール 0 . 05 ~ 3 重量部、及び
(A2) 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール及び 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種 0 . 03 ~ 3 重量部
を含有するポリオレフィン樹脂組成物。

10

【請求項 1 2】

水に抽出される p - トルアルデヒドの量が、ポリオレフィン樹脂成形体 1 g あたり 4 µg 以下であるポリオレフィン樹脂成形体を与えることを特徴とする請求項 1 1 に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の方法により、ポリオレフィン樹脂中の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトールの熱分解生成物である p - トルアルデヒドの量が低減されたポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載のポリオレフィン樹脂組成物を成形して得られるポリオレフィン樹脂成形体。

20

【請求項 1 5】

水に抽出される p - トルアルデヒドの量が、ポリオレフィン樹脂成形体 1 g あたり 4 µg 以下であることを特徴とする請求項 1 4 に記載のポリオレフィン樹脂成形体。

【請求項 1 6】

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトールを含有するポリオレフィン樹脂成形体中の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトールの熱分解生成物である p - トルアルデヒドの量を低減する方法であって、ポリオレフィン樹脂、並びに該ポリオレフィン樹脂 100 重量部当たり、

30

(A1) 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール 0 . 05 ~ 3 重量部、及び

(A2) 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール及び 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種 0 . 03 ~ 3 重量部

を含む混合物を溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物を得、得られるポリオレフィン樹脂組成物を成形することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール（以下、「p - M D B S」と略記する。）を含有するポリオレフィン樹脂組成物中の p - M D B S の熱分解生成物である p - トルアルデヒドの量を低減させ、p - M D B S 由来の臭気を抑制する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

芳香族アルデヒドとソルビトールを酸触媒の存在下、アセタール縮合させて調製されるジベンジリデンソルビトール系化合物（以下、「ジアセタール」と略記する。）は、ポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン、ポリプロピレン又はそれらを主成分とするコポリマ

50

一の核剤として有用な化合物である。特に、透明性を向上する効果に優れ、透明性が要求される各種容器等の成型分野の樹脂添加剤として広く用いられている。

【0003】

しかし、ジアセタールはその安定性に問題があり、成形加工時にベンズアルデヒド類が遊離し、成形加工時に臭気が発生するだけでなく、最終成形体中にもベンズアルデヒド類が残存することがある。例えば、タッパーウェア等の食品容器として用いた場合には、食品容器と接触した食品等に、残存していたベンズアルデヒド類が移行するため、食品の風味を損ねたりすることがある。特に、電子レンジ等で食品を温め直す場合等、湿熱条件下では、ベンズアルデヒド類が抽出され易く、その移行量が増加する傾向が見られた。

【0004】

ジアセタールの中でも、特に透明性に優れる p - M D B S に関しては、遊離する p - トルアルデヒド（即ち、p - メチルベンズアルデヒド。以下、「p - T A L」と略記する。）が僅かな量でも風味に影響を与えるため、特に好まれない傾向にある。そのため透明性付与等の核剤性能が良いにもかかわらず食品分野においては使用が控えられる傾向にある。

10

【0005】

これまでに、ジアセタールの熱安定性を改善するために、特定の添加剤を添加する提案がなされている。かかる添加剤として、例えば、非芳香族有機アミン類（特許文献1）、ソルビン酸金属塩（特許文献2）、アミノ酸アルカリ金属塩類（特許文献3）、ポリオール類（特許文献4）、複素環式アミン類（特許文献5）等が知られている。

20

【0006】

しかしながら、これら従来技術においては、ジアセタールの熱安定性の改善に一定の効果が認められるが、ジアセタールの熱安定性の改善効果に未だ不十分なところがある。また、熱安定性の向上も、特に、湿熱雰囲気下での移行性については改善の余地が多い。

【0007】

また、特許文献6によると、p - M D B S を添加したポリオレフィン樹脂組成物はその臭気がひどく、到底食品容器、医療器具などの用途へは使用できるものではないので、p - M D B S を使用することを避け、ポリオレフィン樹脂に対して1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール及び1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトールを添加することにより、十分な透明性と低い臭気の両方を同時に満足させている。

30

【0008】

このように、p - M D B S を使用する場合、十分な透明性と低い臭気の両方を同時に満足させることは困難であるとされていた。

【特許文献1】特開昭62 - 4289号公報

【特許文献2】特開平5 - 202055号公報

【特許文献3】特開平9 - 286787号公報

【特許文献4】特開平9 - 286788号公報

【特許文献5】特開平11 - 189073号公報

【特許文献6】特開平7 - 102123号公報（段落0005、請求項1参照）

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、ポリオレフィン樹脂との混練時、或いは、成形時の加熱による p - M D B S の熱分解を抑制し、p - M D B S の熱分解物である p - T A L の発生量を低減する方法を提供し、該方法により、低い臭気を実現すると共に十分な透明性を備えた成形体を与えるポリオレフィン樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

また、本発明の他の目的は、p - M D B S の分解物である p - T A L の食品などへの移行性が抑制されており、且つ、透明性に優れたポリオレフィン樹脂成形体を提供すること

50

にある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、次の知見を得た。

【0012】

(ア) ポリオレフィン樹脂の核剤として、(A1) p - M D B Sに加えて、(A2) 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール (以下「D B S」と略記する。) 及び 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール (以下「p - E D B S」と略記する。) からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用することにより、ポリオレフィン樹脂中での p - M D B Sの熱分解が抑制され、このため、ポリオレフィン樹脂組成物中の p - T A L量が抑制される。

10

【0013】

(イ) (A1) p - M D B Sに加えて、(A2) D B S及び p - E D B Sからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する樹脂組成物から得られる成形体においても、p - M D B Sの熱分解が抑制され、このため、ポリオレフィン樹脂成形体中の p - T A L量が低減され、また、得られる成形体は十分な透明性を有する。

【0014】

(ウ) p - M D B Sの熱分解が抑制できるので、従来 p - M D B Sの分解が著しいために避けられていた、例えば 260 程度の高い温度でも加工することができるようになる。かかる高い温度での加工を行う場合、p - M D B Sの未分散物又は未溶解物を低減させ得る、加工条件の制約が少なくなる、成形体の生産速度を高められる等の利点がある。

20

【0015】

(エ) また、(A1)成分である p - M D B Sに対して、及び/又は、(A2)成分である D B S及び p - E D B Sからなる群から選ばれる少なくとも1種に対して、予め特定の成分 (融点降下剤又はジアセタールから発生する臭気及び味の移行性抑制剤) を均一混合して粒状又は粉末状ジアセタール組成物の形態で使用すると、(A1)成分及び(A2)成分のみを使用した場合に比べて、樹脂組成物中の p - T A L量、全アルデヒド (p - T A Lとベンズアルデヒド及び/又は p - エチルベンズアルデヒドとの合計) の量が更に低減できる。

【0016】

本発明は、上記知見に基づき、更に検討を重ねて完成されたものであって、次のポリオレフィン樹脂組成物中の p - M D B S熱分解物である p - T A Lの量を低減する方法、及び该方法により p - M D B Sの熱分解が抑制された樹脂組成物、該樹脂組成物を成形して得られる p - T A L抽出量の低減された成形体、ポリオレフィン樹脂成形体中の p - トルアルデヒド量の低減法等を提供するものである。

30

【0017】

項 1 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトールを含有するポリオレフィン樹脂組成物中の 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトールの熱分解生成物である p - トルアルデヒドの量を低減する方法であって、ポリオレフィン樹脂、並びに該ポリオレフィン樹脂 100重量部当たり、

(A1) 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール 0.05 ~ 3重量部、及び

40

(A2) 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール及び 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも1種 0.03 ~ 3重量部

を含む混合物を溶融混練することを特徴とする方法。

【0018】

項 2 (A1) 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトールに対して、(A2) 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール及び 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも1種を 10 ~ 250重量%用いる項 1に記載の方法。

50

【 0 0 1 9 】

項 3 (A2)成分が、1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトールである項 1 又は 2 に記載の方法。

【 0 0 2 0 】

項 4 (A1)成分が、

(A) 当該(A1)成分、

(B) (B1)炭素数 6 ~ 3 2 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール及び (B2) 分子内に水酸基を少なくとも 1 個有していてもよい脂肪族モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、及び必要に応じて

(C) 炭素数 6 ~ 3 0 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数 1 ~ 8 のポリオキシエチレンアルキル (炭素数 8 ~ 2 2) 又はアルケニル (炭素数 8 ~ 2 2) エーテル硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数 1 ~ 8 のポリオキシエチレンアルキル (炭素数 8 ~ 2 2) フェニルエーテル硫酸エステル塩、炭素数 3 ~ 6 の多価アルコールと炭素数 8 ~ 2 2 の飽和又は不飽和脂肪酸との多価アルコール脂肪酸部分エステルの硫酸エステル塩及び炭素数 8 ~ 2 2 の飽和又は不飽和脂肪酸モノアルカノール (炭素数 2 ~ 6) アミド硫酸エステル塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の硫酸エステル塩であって、上記の硫酸エステル塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩及び / 又はアンモニウム塩であるアニオン系界面活性剤の少なくとも 1 種からなる粒状又は粉末状ジアセタール組成物であって、

(B) 成分が、又は、(B) 成分及び (C) 成分が、該粒状又は粉末状ジアセタール組成物の粒子中に均一に分散しており、

該ジアセタール組成物に対して、(B) 成分が 0 . 3 ~ 5 重量 %、(C) 成分が 0 ~ 5 重量 %、の割合で存在しており、且つ、(B) 成分 + (C) 成分の合計量が 7 重量 % 以下であることを特徴とするジアセタール組成物の形態で使用される項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【 0 0 2 1 】

項 5 (A2)成分が、

(A) 当該(A2)成分、

(B) (B1)炭素数 6 ~ 3 2 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール及び (B2) 分子内に水酸基を少なくとも 1 個有していてもよい脂肪族モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、及び必要に応じて

(C) 炭素数 6 ~ 3 0 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数 1 ~ 8 のポリオキシエチレンアルキル (炭素数 8 ~ 2 2) 又はアルケニル (炭素数 8 ~ 2 2) エーテル硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数 1 ~ 8 のポリオキシエチレンアルキル (炭素数 8 ~ 2 2) フェニルエーテル硫酸エステル塩、炭素数 3 ~ 6 の多価アルコールと炭素数 8 ~ 2 2 の飽和又は不飽和脂肪酸との多価アルコール脂肪酸部分エステルの硫酸エステル塩及び炭素数 8 ~ 2 2 の飽和又は不飽和脂肪酸モノアルカノール (炭素数 2 ~ 6) アミド硫酸エステル塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の硫酸エステル塩であって、上記の硫酸エステル塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩及び / 又はアンモニウム塩であるアニオン系界面活性剤の少なくとも 1 種からなる粒状又は粉末状ジアセタール組成物であって、

(B) 成分が、又は、(B) 成分及び (C) 成分が、該粒状又は粉末状ジアセタール組成物の粒子中に均一に分散しており、

該ジアセタール組成物に対して、(B) 成分が 0 . 3 ~ 5 重量 %、(C) 成分が 0 ~ 5 重量 % の割合で存在しており、且つ、(B) 成分 + (C) 成分の合計量が 7 重量 % 以下であることを特徴とするジアセタール組成物の形態で使用される項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【 0 0 2 2 】

項 6 (B) 成分が、(B1)炭素数 1 0 ~ 2 2 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール及び (B2) 分子内に水酸基 1 個を有していてもよい炭素数 1 0 ~ 3 2 の脂肪族モノカルボン酸

からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である項 4 又は 5 に記載の方法。

【0023】

項 7 (B) 成分が、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、イソステアリン酸、エイコサン酸、ベヘン酸、ドコサヘキサエン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸、リシノレイン酸、エルカ酸、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール及びベヘニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である項 4 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【0024】

項 8 (C) 成分が、ラウリル硫酸塩、ステアリル硫酸塩、オレイル硫酸塩、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数 = 2 ~ 3 モル)ラウリルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数 = 2 ~ 3 モル)ステアリルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数 = 2 ~ 3 モル)ノニルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数 = 2 ~ 3 モル)ドデシルフェニルエーテル硫酸塩、モノラウリン酸グリセリル硫酸塩、モノステアリン酸グリセリル硫酸塩、ラウリン酸モノエタノールアミド硫酸エステル塩、ステアリン酸モノエタノールアミド硫酸エステル塩、オレイン酸モノエタノールアミド硫酸エステル塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の硫酸エステル塩であって、該硫酸エステル塩がリチウム塩、ナトリウム塩及び / 又はカリウム塩である項 4 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

10

【0025】

項 9 (B) 成分が、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸及びオレイン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、

20

(C) 成分が、ラウリル硫酸リチウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数 = 2 ~ 3 モル)ラウリルエーテル硫酸リチウム、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数 = 2 ~ 3 モル)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、及びポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数 = 2 ~ 3 モル)ラウリルエーテル硫酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である項 4 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

30

【0026】

項 10 (A1) 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトールのポリオレフィン樹脂への添加と、(A2) 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール及び 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のポリオレフィン樹脂への添加とが同時に行われる項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【0027】

項 11 ポリオレフィン樹脂、並びに、該ポリオレフィン樹脂 100 重量部当たり、(A1) 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール 0.05 ~ 3 重量部、及び (A2) 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール及び 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種 0.03 ~ 3 重量部を含有するポリオレフィン樹脂組成物。

40

【0028】

項 12 水に抽出される p - トルアルデヒドの量が、ポリオレフィン樹脂成形体 1 g あたり 4 µg 以下である成形体を与えることを特徴とする請求項 11 に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【0029】

項 13 項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法により得られる、樹脂中の 1, 3 : 2, 4

50

-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトールの熱分解生成物であるp-トルアルデヒドの量が低減されたポリオレフィン樹脂組成物。

【0030】

項14 項13に記載のポリオレフィン樹脂組成物を成形して得られるポリオレフィン樹脂成形体。

【0031】

項15 水に抽出されるp-トルアルデヒドの量が、ポリオレフィン樹脂成形体1gあたり4μg以下であることを特徴とする項14に記載のポリオレフィン樹脂成形体。

項16 1,3:2,4-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトールを含有するポリオレフィン樹脂成形体中の1,3:2,4-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトールの熱分解生成物であるp-トルアルデヒドの量を低減する方法であって、ポリオレフィン樹脂、並びに、該ポリオレフィン樹脂100重量部当たり、

10

(A1)1,3:2,4-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール 0.05~3重量部、及び

(A2)1,3:2,4-O-ジベンジリデン-D-ソルビトール及び1,3:2,4-ビス-O-(p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも1種 0.03~3重量部

を含む混合物を溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物を得、得られるポリオレフィン樹脂組成物を成形することを特徴とする方法。

【発明の効果】

20

【0032】

本発明によれば、ポリオレフィン樹脂に対してp-MDBSを使用する際に、DBSまたはp-EDBSまたはこれらの混合物を併用してポリオレフィン樹脂組成物を得ることにより、p-MDBSの分解が抑制される。しかも、得られる樹脂組成物を成形してなる成形体は、同様にp-MDBSの分解が抑制されているのでp-TAL量が少なく、しかも、透明性に優れる。

【0033】

また、上記項2のように、(A1)成分に対して、(A2)成分を10~250重量%の範囲の割合で用いることにより、優れた透明性、低いp-トルアルデヒド発生量、良好な臭気評価、高い結晶化温度をバランスよく達成できる。

30

【0034】

本発明の方法によれば、ポリオレフィン樹脂組成物中又はポリオレフィン樹脂成形体中のp-MDBSの熱分解生成物(p-TAL)の量が低減されるので、該熱分解生成物から発生する臭気及び味の移行性が抑制される。

【0035】

また、上記項4又5のように、(A1)成分及び/又は(A2)成分を、予め、粒状又は粉末状ジアセタール組成物の形態で使用することにより、(A1)成分及び(A2)成分のみを使用した場合に比べて、樹脂組成物中のp-TAL量、全アルデヒドの量が更に低減できる。

【0036】

本発明においては、p-MDBSの熱分解が抑制できるので、従来p-MDBSの分解が著しいために特に避けられていた食品容器、医療器具用の樹脂でも、他用途用の樹脂と同様に、例えば260程度の高い温度でも加工することができるようになる。かかる高い温度での加工を行う場合、p-MDBSの未分散物又は未溶解物を低減させ得る、加工条件の制約が少なくなる、樹脂組成物又は成形体の生産速度を高められる等の利点がある。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

ポリオレフィン樹脂

本発明に係るポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及びポリブテン系樹脂が例示され、より具体的には、高密度ポリエチレン、中密度ポリ

50

エチレン、直鎖状ポリエチレン、エチレン含量 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上のエチレンコポリマー、プロピレンホモポリマー、プロピレン 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上のプロピレンコポリマー、ブテンホモポリマー、ブテン含量 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上のブテンコポリマー、メチルペンテンホモポリマー、メチルペンテン含量 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上のメチルペンテンコポリマー、ポリブタジエン等が例示される。

【0038】

上記コポリマーはランダムコポリマーであってもよく、ブロックコポリマーであってもよい。これらの樹脂の立体規則性がある場合は、アイソタクチックでもシンジオタクチックでもよい。

10

【0039】

上記コポリマーを構成し得るモノマーとして、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン等の α -オレフィン、1,4-エンドメチレンシクロヘキセン等のビシクロ型モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル等が例示できる。

【0040】

かかる重合体を製造するために適用される触媒としては、一般に使用されているチーグラ-ナッタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物(例えば、三塩化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物)を塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に担持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物(トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等)とを組み合わせる触媒系やメタロセン触媒も使用できる。

20

【0041】

本発明に係るポリオレフィン樹脂の推奨されるメルトフローレート(以下「MFR」と略記する。JIS K 7210)は、その適用する成形方法により適宜選択されるが、通常、0.01~200 g/10分、好ましくは0.05~100 g/10分である。

【0042】

ジアセタール

上記のように、本発明では、核剤として、(A1)成分である p-MDBS に加えて、(A2)成分として DBS 及び p-EDBS からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用する。

30

【0043】

上記(A2)成分は、ポリオレフィン樹脂と(A1)成分及び(A2)成分を含有する樹脂組成物(ペレット等)を製造する際に、また、該樹脂組成物を成形して成形体を得る際に、ポリオレフィン樹脂中において、(A1)成分である p-MDBS の熱分解を抑制する。このことは、後述の実施例において、(A1)成分と(A2)成分とを配合してなる樹脂組成物(ペレット)を得、該ペレットを成形してなる射出成形体において、p-MDBS の熱分解生成物である p-TAL の量が、(A1)成分単独を含有する成形体(比較例1)に比べて、減少していることから明らかである。

【0044】

(A2)成分に関して、p-MDBS の熱分解の抑制には、DBS 単独、p-EDBS 単独、DBS と p-EDBS との組合せのいずれをも用いることができるが、熱分解抑制の効果の観点からは、DBS 単独を用いることが好ましい。

40

【0045】

本発明で使用する p-MDBS、DBS、p-EDBS は、いずれも公知であり、日本特公昭48-43748号、特開昭53-5165号、特開昭57-185287号、特開平2-231488号等の公知方法に従って容易に製造できる。

【0046】

上記ジアセタールの結晶形態は、本発明の効果が得られる限り特に限定されず、六方晶、単斜晶、立方晶、三方晶、斜方晶等の任意の結晶形が使用できる。これらの結晶も公知

50

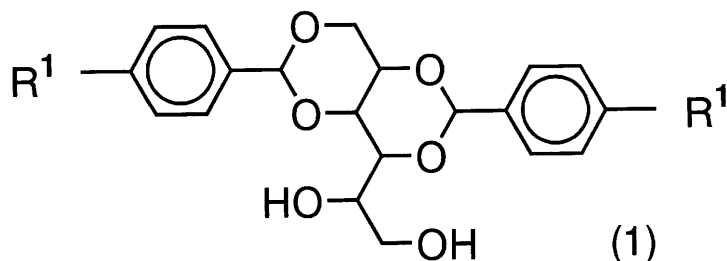
であるか又は公知の方法に従い製造できる。

【 0 0 4 7 】

本発明で使用するジアセタールは、下記一般式 (1) で表される 1 , 3 : 2 , 4 - 体の純度が 1 0 0 % のものであってもよいが、若干不純物を含むものであってもかまわない。一般に、ジアセタールは、1 , 3 : 2 , 4 - 体の純度が 9 0 重量 % 以上、好ましくは 9 5 重量 % 以上、より好ましくは 9 7 重量 % 以上である。

【 0 0 4 8 】

【 化 1 】



10

[式中、 R^1 は、水素原子、メチル基又はエチル基を示す。]

上記一般式 (1) において、 R^1 が水素原子である化合物が D B S であり、メチル基である化合物が p - M D B S であり、エチル基である化合物が p - E D B S である。

20

【 0 0 4 9 】

上記ジアセタールの合成の際に、D - ソルビトール等の 5 価又は 6 価の多価アルコールと無置換または置換芳香族アルデヒドとの縮合反応により生成するアセタール化合物として、上記一般式 (1) で表される 1 , 3 : 2 , 4 - ジアセタールに加えて、それ以外のアセタール化合物 (副生物)、例えば、1 , 2 - 体、3 , 4 - 体、2 , 4 - 体、1 , 3 - 体等のモノアセタール、1 , 3 : 2 , 4 : 5 , 6 - 体、1 , 2 : 3 , 4 : 5 , 6 - 体等のトリアセタール及び 1 , 2 : 3 , 4 - 体等のジアセタール異性体が生成する。

【 0 0 5 0 】

本発明で使用するジアセタールにおいては、これら不純物であるモノアセタール、トリアセタール及びジアセタール異性体の少なくとも 1 種を含んでもよく、その場合は該不純物の合計量が、アセタール総量 (1 , 3 : 2 , 4 - ジアセタール、モノアセタール、トリアセタール及びジアセタール異性体の合計量) に対して、1 0 重量 % 以下、好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 0 重量 %、より好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量 %、特に好ましくは 0 . 1 ~ 3 重量 % 以下の量で存在することは特に問題はないが、1 0 重量 % 以上となると、核剤特性が低下する傾向がある。

30

【 0 0 5 1 】

融点降下剤又はジアセタールから発生する臭気及び味の移行性抑制剤との併用

また、本発明では、必要に応じて、これら (A1) 成分及び / 又は (A2) 成分を、日本国特許第 3 3 5 8 6 5 9 号、W O 03/093360 (PCT / J P 02 / 05424) に記載の方法に従って粒状又は粉末状ジアセタール組成物を調製した後に、ポリオレフィン樹脂に添加してもよい。

40

【 0 0 5 2 】

より具体的には、前記 (A1) 成分は、予め、

(A) 当該 (A1) 成分、

(B) (B1) 炭素数 6 ~ 3 2 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール及び (B2) 分子内に水酸基を少なくとも 1 個有していてもよい脂肪族モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、及び必要に応じて

(C) 炭素数 6 ~ 3 0 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数 1 ~ 8 のポリオキシエチレンアルキル (炭素数 8 ~ 2 2) 又はアルケニル (炭素数 8 ~ 2 2) エーテル硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数 1 ~ 8 のポリオキシエチレンアルキル (炭素数 8 ~ 2 2) フェニルエーテル硫酸エステル塩、炭素数

50

3～6の多価アルコールと炭素数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸との多価アルコール脂肪酸部分エステルの硫酸エステル塩及び炭素数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸モノアルカノール(炭素数2～6)アミド硫酸エステル塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の硫酸エステル塩であって、上記の硫酸エステル塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩及び/又はアンモニウム塩であるアニオン系界面活性剤の少なくとも1種からなる粒状又は粉末状ジアセタール組成物であって、

(B)成分が、又は、(B)成分及び(C)成分が、該粒状又は粉末状ジアセタール組成物の粒子中に均一に分散しており、

該ジアセタール組成物に対して、(B)成分が0.3～5重量%、(C)成分が0～5重量%の割合で存在しており、且つ、(B)成分+(C)成分の合計量が7重量%以下であることを特徴とするジアセタール組成物の形態とした後に使用してもよい。 10

【0053】

同様に、前記(A2)成分は、予め、

(A)当該(A2)成分、

(B)(B1)炭素数6～32の飽和又は不飽和脂肪族アルコール及び(B2)分子内に水酸基を少なくとも1個有していてもよい脂肪族モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種、及び必要に応じて

(C)炭素数6～30の飽和又は不飽和脂肪族アルコール硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数1～8のポリオキシエチレンアルキル(炭素数8～22)又はアルケニル(炭素数8～22)エーテル硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数1～8のポリオキシエチレンアルキル(炭素数8～22)フェニルエーテル硫酸エステル塩、炭素数3～6の多価アルコールと炭素数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸との多価アルコール脂肪酸部分エステルの硫酸エステル塩及び炭素数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸モノアルカノール(炭素数2～6)アミド硫酸エステル塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の硫酸エステル塩であって、上記の硫酸エステル塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩及び/又はアンモニウム塩であるアニオン系界面活性剤の少なくとも1種からなる粒状又は粉末状ジアセタール組成物であって、 20

(B)成分が、又は、(B)成分及び(C)成分が、該粒状又は粉末状ジアセタール組成物の粒子中に均一に分散しており、

該ジアセタール組成物に対して、(B)成分が0.3～5重量%、(C)成分が0～5重量%の割合で存在しており、且つ、(B)成分+(C)成分の合計量が7重量%以下であることを特徴とするジアセタール組成物の形態とした後に使用してもよい。 30

【0054】

上記のような粒状又は粉末状ジアセタール組成物において、(A)成分としては、(A1)成分又は(A2)成分を単独で使用して(B)成分及び(C)成分と均一混合し、別個の粒状又は粉末状ジアセタール組成物とし、得られる別個のジアセタール組成物を併用してもよく、或いは、当初から(A1)成分と(A2)成分とを混合しておき、(B)成分及び(C)成分と均一混合し、単一の粒状又は粉末状ジアセタール組成物の形態で使用してもよい。また、(C)成分は、任意成分であって、使用しなくてもよく、必要に応じて使用してもよい。 40

【0055】

(A1)成分及び/又は(A2)成分を、上記のような粒状又は粉末状ジアセタール組成物の形態で使用する場合、熱分解生成物である全アルデヒドの発生量が低減できるので、臭気及び味の発生及び移行性がより一層低下する。

【0056】

<(B)成分>

(B)成分のうち、(B1)炭素数6～32の飽和又は不飽和脂肪族アルコールとしては、炭素数6～32、好ましくは10～22の飽和又は不飽和脂肪族アルコールが例示される。特に、ヘキサノール、オクタノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルア 50

ルコール、オレイルアルコール等が例示され、中でも、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールが推奨される。

【 0 0 5 7 】

また、(B) 成分のうち、(B2) 分子内に水酸基を少なくとも 1 個有していてもよい脂肪族モノカルボン酸としては、分子内に水酸基を 1 ~ 2 個、特に 1 個有していてもよい炭素数 10 ~ 32、好ましくは炭素数 12 ~ 22 の脂肪族モノカルボン酸が例示される。これらは、夫々単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせ使用される。具体的には、飽和脂肪酸であるカプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12 - ヒドロキシステアリン酸、イソステアリン酸、エイコサン酸、ベヘン酸、ドコサヘキサエン酸、モンタン酸、不飽和脂肪酸であるオレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エリオステアリン酸、リシノレイン酸、エルカ酸などが例示され、中でも、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12 - ヒドロキシステアリン酸が推奨される。

10

【 0 0 5 8 】

< (C) 成分：アニオン系界面活性剤 >

本発明の粒状又は粉末状ジアセタール組成物において必要に応じて配合されるアニオン系界面活性剤として使用する硫酸エステル塩としては、炭素数 6 ~ 30、好ましくは 10 ~ 20 の飽和又は不飽和脂肪族アルコール硫酸エステル塩；エチレンオキシド付加モル数 1 ~ 8、好ましくは 2 ~ 5 のポリオキシエチレンアルキル（炭素数 8 ~ 22、好ましくは 10 ~ 22）又はアルケニル（炭素数 8 ~ 22、好ましくは 10 ~ 22）エーテル硫酸エステル塩、エチレンオキシド付加モル数 1 ~ 8、好ましくは 2 ~ 5 のポリオキシエチレンアルキル（炭素数 8 ~ 22、好ましくは 9 ~ 20）フェニルエーテル硫酸エステル塩；炭素数 3 ~ 6、好ましくは 3 ~ 4 の多価アルコールと炭素数 8 ~ 22、好ましくは 10 ~ 20 の飽和又は不飽和脂肪酸との多価アルコール脂肪酸部分エステルの硫酸エステル塩；炭素数 8 ~ 22、好ましくは 10 ~ 20 の飽和又は不飽和脂肪酸モノアルカノール（炭素数 2 ~ 6、好ましくは 2 ~ 4）アミド硫酸エステル塩が例示できる。該硫酸エステル塩は、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩又はアンモニウム塩である。

20

【 0 0 5 9 】

上記炭素数 8 ~ 22 の飽和又は不飽和脂肪酸モノアルカノール（炭素数 2 ~ 6）アミド硫酸エステル塩は、一般式 $RCO-NH-A-O-SO_3M$ で表される。該式中、R は炭素数 8 ~ 22 の飽和又は不飽和脂肪酸からカルボキシル基を除いて得られる残基を、A は炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基を、M はリチウム、ナトリウム、カリウム又はアンモニウムである。

30

【 0 0 6 0 】

上記のうちでも、下記のアニオン系界面活性剤が好ましい。

【 0 0 6 1 】

(i) 一般式 (2)

【 0 0 6 2 】

【 化 2 】

40



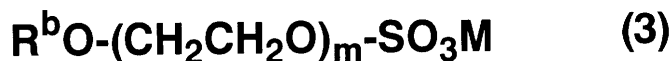
[式中、 R^a は、炭素数 6 ~ 30、好ましくは 10 ~ 20 の飽和又は不飽和脂肪族基（特に、アルキル基又はアルケニル基）を示し、M は、Li、Na、K 又は NH_4 を示す。]
で表される飽和又は不飽和脂肪族アルコール硫酸エステル塩。

【 0 0 6 3 】

(ii) 一般式 (3)

【 0 0 6 4 】

【化 3】



[式中、 R^b はアルキル基（炭素数 8 ～ 22、好ましくは 10 ～ 22）又はアルケニル基（炭素数 8 ～ 22、好ましくは 10 ～ 22）を示し、 m は 1 ～ 8、好ましくは 2 ～ 5 の整数を示し、 M は Li 、 Na 、 K 又は NH_4 を示す。] で表されるポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル硫酸エステル塩。

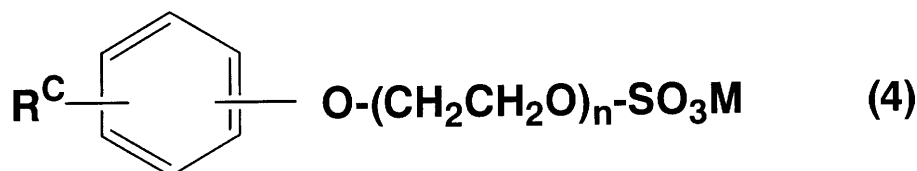
【 0 0 6 5 】

10

(iii) 一般式 (4)

【 0 0 6 6 】

【化 4】



[式中、 R^c はアルキル基（炭素数 8 ～ 22、好ましくは 9 ～ 20）を示し、 n は 1 ～ 8、好ましくは 2 ～ 5 の整数を示し、 M は Li 、 Na 、 K 又は NH_4 を示す。] で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩。

20

【 0 0 6 7 】

(iv) 炭素数 3 ～ 6、好ましくは 3 ～ 4 であって、2 ～ 4 価の多価アルコールと炭素数 8 ～ 22、好ましくは 10 ～ 20 の飽和又は不飽和脂肪酸との多価アルコール脂肪酸部分エステルの硫酸エステル塩、特にグリセリンと炭素数 8 ～ 22、好ましくは 10 ～ 20 の飽和又は不飽和脂肪酸とのモノ又はジエステルの硫酸エステル塩（塩は、 Li 、 Na 、 K 又は NH_4 塩）。

【 0 0 6 8 】

具体的には、ラウリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ステアリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ドデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、モノラウリン酸グリセリル硫酸ナトリウム、モノステアリン脂肪酸グリセリル硫酸ナトリウム、ラウリン酸モノエタノールアミド硫酸エステルナトリウム、ステリン酸モノエタノールアミド硫酸エステルナトリウム、オレイン酸モノエタノールアミド硫酸エステルナトリウムが例示できる。

30

【 0 0 6 9 】

好ましくは、ラウリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ステアリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド付加モル数 = 2 ～ 3 モル）ドデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどが例示される。上記の硫酸エステル塩としてナトリウム塩の他に、リチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が例示される。

40

【 0 0 7 0 】

上記の硫酸エステル塩は、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、又はアンモニウム

50

塩であるが、中でもリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が推奨される。上記のアニオン系界面活性剤は、夫々単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用される。

【0071】

＜粒状又は粉末状ジアセタール組成物＞

本発明の粒状又は粉末状ジアセタール組成物は、上記一般式(1)で表されるジアセタール((A)成分)に、脂肪族アルコール又は脂肪族モノカルボン酸((B)成分)単独を、又は、該(B)成分及びアニオン系界面活性剤((C)成分)を混合してなり、(B)成分が、又は(B)成分と(C)成分が、当該ジアセタール組成物の粒子中に均一に分散している。

【0072】

本明細書において、「ジアセタール組成物の粒子中に均一に分散している」とは、ジアセタール粒子の表面および内部に均一に分布している状態、またはジアセタール粒子を構成するジアセタール繊維状結晶間に均一に分布している状態である。

【0073】

本発明で使用する脂肪族アルコール又は脂肪族モノカルボン酸、即ち、(B)成分の使用割合は、該ジアセタール組成物に対して、0.3～5重量%、好ましくは0.5～4重量%である。

【0074】

本発明で使用するアニオン系界面活性剤(C)成分の使用割合は、ジアセタール組成物に対して、0～5重量%、特に、0.1～4重量%、好ましくは0.5～3重量%、より好ましくは0.5～2重量%である。

【0075】

本発明では、前記(A1)成分及び(A2)成分に、(B)成分を併用することにより、ジアセタルの分解が抑制される。さらに、(C)成分を併用することによりその効果が向上する。

【0076】

また、(B)成分+(C)成分の合計量は、7重量%以下、好ましくは5重量%以下である。7重量%を超えて使用する場合、ポリオレフィン樹脂に対する核剤効果を低下させる傾向が生じやすい。

【0077】

さらに、(B)成分と(C)成分とを併用する場合、両者は上記それぞれの使用量範囲から適宜選択すればよいが、一般には、(B)成分:(C)成分の重量比は、好ましくは0.2～5:1、より好ましくは0.3～3:1、最も好ましくは0.5～3:1である。この範囲内においては、(B)成分と(C)成分との併用による効果が得られやすく、また、併用による効果の優位性が認められる。

【0078】

上記より、本発明のジアセタール組成物においては、ジアセタール組成物に対して、(B)成分が0.3～5重量%、好ましくは0.5～4重量%の割合で存在し、(C)成分が0～5重量%、好ましくは0.1～4重量%、より好ましくは0.5～3重量%の割合で存在し((B)成分+(C)成分の合計量は7重量%以下)、残部が(A)成分(即ち、前記(A1)成分又は(A2)成分)である。

【0079】

本発明で使用する粒状又は粉末状ジアセタール組成物としては、特に限定されるものではなく、適宜選択できるが、以下の(A)成分=ジアセタール、及び(B)成分=脂肪族アルコール又は脂肪族モノカルボン酸、及び必要に応じて、(C)成分=アニオン系界面活性剤からなる組み合わせが代表例として例示される。

【0080】

(A)成分が、(A1)1,3:2,4-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトールであるか、又は、(A2)1,3:2,4-O-ジベンジリデン-D-ソルビトール及び1,3:2,4-ビス-O-(p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトールから

10

20

30

40

50

なる群から選ばれる少なくとも1種であるか、或いは、上記(A1)と(A2)との混合物であり、

(B)成分が、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸及びオレイン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

(C)成分が、ラウリル硫酸リチウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数=2~3モル)ラウリルエーテル硫酸リチウム、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数=2~3モル)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム及びポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数=2~3モル)ラウリルエーテル硫酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であるジアセタール組成物が好ましい。

10

【0081】

また、次の組み合わせも好ましい：

- ・ 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール + ステアリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール + ステアリルアルコール
- ・ 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール + 12 - ヒドロキシステアリン酸
- ・ 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + ラウリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + ステアリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + 12 - ヒドロキシステアリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ステアリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ステアリルアルコール、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + 12 - ヒドロキシステアリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + ラウリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + ステアリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + 12 - ヒドロキシステアリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数=3モル)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム + ラウリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数=3モル)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム + ステアリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数=3モル)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム + 12 - ヒドロキシステアリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ステアリン酸、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ステアリルアルコール、
- ・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール + 12 -

20

30

40

50

ヒドロキシステアリン酸、

・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + ラウリン酸、

・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + ステアリン酸、

・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + 12 - ヒドロキシステアリン酸。

【 0 0 8 2 】

これらのうち、より効果的な組成物として、

・ 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール + 12 - ヒドロキシステアリン酸 10

・ 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + 12 - ヒドロキシステアリン酸、

・ 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + ステアリン酸、

・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + 12 - ヒドロキシステアリン酸、

・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + 12 - ヒドロキシステアリン酸、

・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + ステアリン酸、 20

・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール + 12 - ヒドロキシステアリン酸、

・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + 12 - ヒドロキシステアリン酸、

・ 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール + ラウリル硫酸ナトリウム + ステアリン酸、

などが推奨される。

【 0 0 8 3 】

< ジアセタール組成物の製造法 >

本発明に係る (A1) 成分又は (A2) 成分であるジアセタール粒子中に、(B) 脂肪族モノカルボン酸又は脂肪族アルコール及び必要に応じて (C) アニオン系界面活性剤が均一に分散している組成物を得る製造方法は、所望のジアセタール組成物を得られる限り、特に限定されることはない。

【 0 0 8 4 】

(A1) 成分又は (A2) 成分である原料ジアセタールの形態や平均粒子径は特に限定されないが、通常は、一般に入手できる粉末形態で使用するのが好ましい。

【 0 0 8 5 】

本発明のジアセタール組成物の製造過程において、原料ジアセタールは溶媒によって膨潤した状態または溶液の状態となるので、原料ジアセタールの形態や平均粒子径によって、本発明のジアセタール組成物の発明を阻害することは殆ど認められない。ただし、原料ジアセタールが粉末形態や平均粒子径が小さい程、膨潤した状態や溶液の状態とする工程の時間が短縮され、生産性の向上やコスト削減に寄与する。 40

【 0 0 8 6 】

本発明に係るジアセタール組成物を得る製造方法の一例を挙げると、ジアセタール結晶が溶媒で十分に膨潤した状態の時または溶液の状態の時に、特定の (B) 脂肪族モノカルボン酸又は脂肪族アルコール及び必要に応じて (C) アニオン系界面活性剤 (溶解物若しくは溶液の形態をとっても良い) と混合し、(溶媒や水を取り除くべく) 乾燥し、ジアセタール組成物の揮発成分含有量を 1 重量 % 以下にする (即ち、ジアセタール組成物 100 重量部に対して揮発成分を 1 重量部以下にする; 以下の同様な記載についても同じ)。得 50

られた乾燥物を必要に応じて粉碎・解砕、或いは、造粒、分級等を行う方法である。

【0087】

かかる製造法の重要な点を要約すると下記ようになる。

【0088】

(i)低沸点溶媒を使用する：

かかる溶媒の沸点（常圧）は、150以下、好ましくは120、より好ましくは100以下である。溶媒として、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系化合物、アセトン、MEKなどのケトン系化合物等が使用できる。また必要に応じて、上記溶媒と水を組み合わせて使用できる。高沸点溶媒を使用した場合、ジアセタール組成物中に溶媒が残存しやすく、ジアセタールの保存安定性が悪くなる傾向がある。

10

【0089】

(ii)乾燥後のジアセタール組成物の揮発成分含有量を1重量%以下、好ましくは、0.5重量%以下、より好ましくは0.3重量%以下にする：

かかる揮発成分含有量が1重量%を超える場合、貯蔵安定性が悪くなる傾向があり、またポリオレフィン樹脂組成物および成形体とした際に発泡などを起こし、外観や透明性を損ねることがある。(ii)の条件が満足されれば、特に乾燥条件について限定されることはないが、乾燥時間および乾燥温度により、ジアセタール組成物自体が着色する場合がある。例えば、乾燥温度120以下、好ましくは100以下、より好ましくは80以下の減圧下で行うことが推奨される。

20

【0090】

本発明のジアセタール組成物の形態は、一般的な粉末状、粒状、或いは顆粒、円柱、ペレット状などの造粒物等の形態など任意に選択される。

【0091】

粉末状の場合、その粒子直径の平均値は3~2000 μ m、好ましくは7~250 μ mである。3 μ mより小さい場合、粉体特性が悪くなる傾向が見られ、また特別な粉碎装置が必要となる。

【0092】

また、粒状の場合、上記方法により得られる粉末状ジアセタール組成物から、任意の形状と大きさの粒状ジアセタール組成物を得ることができる。かかる粒状ジアセタール組成物は、粉末状ジアセタール組成物と比較して、粉塵の発生や粉体の流動性が改善されるという利点がある。

30

【0093】

何れの形態も、公知の造粒機、粉碎機・解砕機、分級機等を用いて製造できる。例えば、造粒機では乾式または湿式押出し造粒機、混合攪拌造粒機、タブレットマシン、乾式圧縮ロール造粒機、球形整粒機、粉碎機・解砕機ではピンミル、ジェットミル、パルペライザー、カッターミル、ハンマーミル、プレーナクラッシャー、フレーククラッシャー、ニブラー、分級機では振動ふるい機、風力分級機等が例示される。

【0094】

ポリオレフィン樹脂組成物

本発明の樹脂組成物の製造方法ないし樹脂組成物中のp-TAL量を低減する方法は、(A1)p-MDBSと、(A2)DBS及びp-EDBSからなる群から選ばれる少なくとも1種と、ポリオレフィン樹脂とを含む混合物を溶融混練することの特徴とする。(A1)成分及び(A2)成分は、そのまま使用してもよく、或いは、予め前記(B)成分及び必要に応じて(C)成分と均一混合した粒状又は粉末状ジアセタール組成物の形態で使用してもよい。

【0095】

本発明において、(A1)p-MDBSのポリオレフィン樹脂に対する配合量は、通常ポリオレフィン樹脂100重量部に対して、0.05~3重量部、好ましくは0.07~1重量部、特に好ましくは、0.10~0.5重量部である。(A1)成分を前記予め前記(B)成分（及び必要に応じて(C)成分）と均一混合した粒状又は粉末状ジアセタール組成物

40

50

の形態で使用する場合も、(A1) p - M D B S の量がこの範囲となるような量で該粒状又は粉末状ジアセタル組成物を使用すればよい。

【 0 0 9 6 】

本発明では、上記範囲内の使用量の (A1) 成分 (即ち、 p - M D B S) に対して、(A2) 成分である D B S 及び p - E D B S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を配合することにより、p - M D B S の熱分解を抑制することができる。この (A2) 成分、即ち、D B S 及び p - E D B S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の上記ポリオレフィン樹脂組成物への配合量は、通常ポリオレフィン樹脂 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 3 ~ 3 重量部、好ましくは 0 . 0 3 ~ 2 重量部、特に好ましくは、0 . 0 5 ~ 1 重量部である。(A2) 成分を前記予め前記 (B) 成分 (及び必要に応じて (C) 成分) と均一混合した粒状又は粉末状ジアセタル組成物の形態で使用する場合も、(A2) 成分、即ち、D B S 及び p - E D B S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の量がこの範囲となるような量で該粒状又は粉末状ジアセタル組成物を使用すればよい。

10

【 0 0 9 7 】

特に、(A1) p - M D B S に対して、(A2) 成分である D B S 及び p - E D B S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の割合が、1 0 ~ 2 5 0 重量 %、好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 重量 %、特に好ましくは 3 0 ~ 1 5 0 重量 % となる量で配合することが推奨される。この範囲内において、p - M D B S の熱分解の抑制効果と透明性に優れたポリオレフィン樹脂成形体を得られる。

【 0 0 9 8 】

20

また、(A1) p - M D B S に対する (A2) 成分である D B S 及び p - E D B S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の配合量が多い程、ジアセタルのポリオレフィンへの分散性又は溶解性が向上する傾向があり、かかる観点から、(A2) 成分である D B S 及び p - E D B S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の配合量は、(A1) p - M D B S に対して 3 0 ~ 1 5 0 重量 % であることが推奨される。

【 0 0 9 9 】

(A1) 成分 (p - M D B S) の使用量、(A2) 成分の使用量と、p - T A L 量との関係について述べると、p - T A L 量は、(A2) 成分の使用量に依存し、(A2) 成分の使用量が増大するにつれて減少する傾向が認められる。この傾向は、(A1) 成分 (p - M D B S) の使用量が変化しても変わらず、(A1) 成分 (p - M D B S) の使用量が多くなっても、(A2) 成分量を増大させると p - T A L 発生量は減少する傾向がある。

30

【 0 1 0 0 】

(A2) 成分である D B S 及び p - E D B S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の添加は、(A1) 成分である p - M D B S が加熱により分解されるのを極力防止する観点から、樹脂組成物を製造する際に p - M D B S が加熱される前、例えば、p - M D B S とポリオレフィン樹脂との混練工程を経る前に行う。特に、(A2) 成分のポリオレフィン樹脂への添加は、(A1) 成分である p - M D B S のポリオレフィン樹脂への添加と、同時に行うのがより好ましい。

【 0 1 0 1 】

また、(A1) 成分である p - M D B S と、(A2) 成分である D B S 及び p - E D B S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種とをポリオレフィン樹脂に別々に添加してもよいし、これらジアセタルを予め混合した状態で添加してもよい。後者の予め混合したジアセタル混合物は、例えば、メタノール、エタノール、シクロヘキサン、水等の分散媒の存在下で (A1) 成分と (A2) 成分とを混合した後、乾燥する方法、或いは、ヘンシェルミキサー、リボンプレンダー、V プレンダー等のブレンダー中で (A1) 成分と (A2) 成分の粉体同士を混合する方法により調製することができる。(A1) 成分及び / 又は (A2) 成分を前記粒状又は粉末状ジアセタル組成物の形態で使用する場合も、両者を、ポリオレフィン樹脂に別々に添加してもよいし、これら粒状又は粉末状ジアセタル組成物を予め混合した状態で添加してもよい。

40

【 0 1 0 2 】

50

これらジアセタルのポリオレフィン樹脂への添加方法としては、特に限定されないが、従来から慣用されている各種の方法に従って添加することができる。例えば、ポリオレフィン系樹脂（粉末、フレーク又はペレット）、ジアセタル（即ち、(A1)成分及び(A2)成分）及び必要に応じて下記のポリオレフィン用樹脂改質剤を、慣用の混合機、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等を用いて混合する方法が例示できる。

【0103】

次いで、得られる混合物を、溶融混練し、本発明のポリオレフィン樹脂組成物を得る。本発明では、例えば、該混合物を、慣用の混練機、例えば、一軸又は二軸押し出し機等を用いて、通常160～300、好ましくは180～280、特に好ましくは200～260の温度で溶融混練後、押し出し、押し出されたストランドを冷却し、得られたストランドをカッティングすることによりペレットとすることにより、本発明のポリオレフィン樹脂組成物を得るのが好ましい。

10

【0104】

本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知のポリオレフィン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。かかるポリオレフィン用改質剤としては、例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧」（2002年1月）に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤（金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、燐化合物、硫黄化合物等）、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等）、酸化防止剤（フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオウ系化合物等）、界面活性剤、滑剤（パラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8～22の高級脂肪酸、炭素数8～22の高級脂肪酸金属（Al、Ca、Mg、Zn）塩、炭素数8～22の高級脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4～22の高級脂肪酸と炭素数4～18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8～22の高級脂肪酸アמיד、シリコン油、ロジン誘導体等）、充填剤（タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等）、発泡剤、発砲助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤（ジアルキルフタレート、ジアルキルヘキサヒドロフタレート等）、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤、有機無機の顔料、加工助剤、他の核剤等の各種添加剤が例示される。これらの他の成分を配合する場合は、本発明に係るジ

20

30

【0105】

ポリオレフィン樹脂成形体

上記本発明の方法により(A1)成分であるp-MDBSの熱安定性が改善され、その熱分解物であるp-TAL量が低減されたポリオレフィン樹脂組成物を、慣用の成形法に従って成形することによりp-TAL量が低減されたポリオレフィン樹脂成形体を得られる。

【0106】

従って、本発明は、p-MDBSを含有するポリオレフィン樹脂成形体中のp-MDBSの熱分解生成物であるp-トルアルデヒドの量を低減する方法を提供するものでもある。該方法は、ポリオレフィン樹脂100重量部、(A1)1,3:2,4-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール0.05～3重量部、及び(A2)1,3:2,4-O-ジベンジリデン-D-ソルビトール及び1,3:2,4-ビス-O-(p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトールからなる群から選ばれる少なくとも1種0.03～3重量部を含む混合物を溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物を得、得られるポリオレフィン樹脂組成物を成形することの特徴とする。

40

【0107】

本発明に係る樹脂組成物を成形するに際しては、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧空成形、回転成形、フィルム成形等の従来公知の成形方法のいずれをも採用できる。

【0108】

50

本発明によれば、p - M D B S の分散性又は溶解性に優れ、p - M D B S の熱分解が抑制できるため、従来よりも低い樹脂温度から高い樹脂温度までの幅広い樹脂温度条件で成形することが可能になる。従って、例えば射出成形の場合は、熔融樹脂温度 170 ~ 260、好ましくは 200 ~ 250、金型温度 10 ~ 80、好ましくは 20 ~ 60 の条件下で成形することができる。

【0109】

かくして得られるポリオレフィン樹脂成形体は、p - M D B S の熱分解が抑制されているために、分解生成物である p - T A L の耐移行性、特に湿熱条件での耐移行性に優れている。

【0110】

本発明のポリオレフィン樹脂成形体からの p - T A L の抽出量は、該成形体 20 g と予め所定温度にしておいた脱イオン水 140 g を 225 ml のガラス瓶中に密封した後、所定の温度の恒温槽中に 2 時間放置し、室温まで冷却した水溶液を高速液体クロマトグラフィーを用いて、水溶液中の p - T A L の含有量を定量することにより測定できる。上記 p - T A L 抽出量を測定する該成形体の形状は問わない。p - T A L 抽出量は、 μg / 成形体 g、即ち成形体 1 g 当たりの p - T A L のマイクログラム数で表す。上記所定温度は、樹脂の融点 (T_m) から 80 低い温度 ($T_m - 80$) である。但し、該所定温度 ($T_m - 80$) が 40 よりも低いときは 40 とし、80 よりも高い場合は 80 とする。従って、該所定温度は、樹脂によって異なり、例えば、ポリオレフィン樹脂が融点 160 のポリプロピレン系樹脂の場合には 80、融点 120 のポリエチレン系樹脂の場合には 40 に設定する。

10

20

【0111】

本発明においては、ポリオレフィン樹脂成形体から温水への p - T A L の抽出量が、成形体 1 g 当たり 4 μg 以下 (4 μg / 成形体 g 以下) が好ましく、より好ましくは 2.5 μg / 成形体 g が望ましい。かかる成形体を得るためには、(A2)成分を、(A1) p - M D B S に対して、10 ~ 250 重量%、好ましくは 25 ~ 200 重量%、特に好ましくは 50 ~ 150 重量%の割合で配合することが推奨される。この範囲内においては、p - T A L の抽出量が低減され、透明性にも優れ、結晶化温度も高いポリオレフィン樹脂成形体を得ることができる。

【0112】

本発明の樹脂成形体は、従来 p - M D B S が核剤として用いられてきたポリオレフィン樹脂成形体と同様の分野において適用することができる。しかも、p - M D B S を含有する従来の成形体に比し、p - M D B S の熱分解物である p - T A L の臭気及び味の移行性が有意に抑制されているので、食品容器、医療器具等の分野においても有利に使用できる。

30

【0113】

具体的には、熱や放射線等により滅菌されるディスポーザブル注射器、輸液・輸血セット、採血器具等の医療用器具類；放射線等により滅菌される食品・植物等の包装物；衣料ケースや衣料保存用コンテナ等の各種ケース類；食品を熱充填するためのカップ、レトルト食品の包装容器；電子レンジ用容器；ジュース、茶等の飲料用、化粧品用、医薬品用、シャンプー用等の缶、ビン等の容器；味噌、醤油等の調味料用容器及びキャップ；水、米、パン、漬物等の食品用ケース及び容器；冷蔵庫用ケース等の雑貨；文具；電気・機械部品；自動車用部品等の素材が例示される。特に、本発明のポリオレフィン樹脂成形体は、p - T A L の移行量が少なく、透明性に優れていることから、食品容器及び食品包装材、化粧品容器等の分野で有利に使用することができる。

40

【実施例】

【0114】

以下、実施例及び比較例を揚げ、本発明を詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0115】

50

各実施例及び比較例において、ジアセタール含有ポリオレフィン樹脂組成物の調製法及び得られた樹脂組成物の成形は、下記の方法により行なった。

【0116】

ポリオレフィン樹脂組成物の調製と成形方法

エチレン含量3.0重量%のアイソタクチックランダムポリプロピレン樹脂(MFR=20g/10分、以下「r-PP」と略記する。)100重量部に対して表1~8に記載のジアセタール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(商品名、イルガノックス1010、チバスペシャルティケミカルズ社製)0.05重量部およびステアリン酸カルシウム0.05重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで1000rpm、5分間ドライブレンドした。

10

【0117】

次に、得られたドライブレンド物を、樹脂温度240℃に設定した一軸押出機(直径20mm、L/D=440mm/20mm、回転数40rpm)を用いて溶融混練し、押し出し、得られたストランドを水冷し、これを切断してポリオレフィン樹脂組成物(ペレット)を得た。

【0118】

該樹脂組成物(ペレット)を、樹脂温度240℃、金型温度40℃の条件下で射出成形し、ポリオレフィン樹脂成形体(サイズ5cm×5cm×1mm)を調製し、これを試験片とした。

【0119】

上記方法により得られた本発明の射出成形体の結晶化温度及びヘイズ値、射出成形体から抽出されるp-TALの発生量を以下の方法により測定し、評価した。また、射出成形体の臭気評価を以下の方法にて評価した。

20

【0120】

射出成形体のヘイズ値(%)の測定方法

東洋精機製作所製のヘイズメータを用いて、JIS K 7361-1に準じて測定した。得られた数値が小さい程、透明性に優れている。

【0121】

射出成形体の結晶化温度(Tc)の測定方法

示差走査熱量計(商品名「DSC7」、PERKIN-ELMER社製)を用いて、JIS K 7121に準じて、測定した。Tcが高い程、結晶化速度が速く、成形サイクルの短縮が可能である。

30

【0122】

射出成形体の臭気評価

上記ポリオレフィン樹脂射出成形体から得た試験片(サイズ5cm×5cm×1mm)20gを225mlのガラス瓶中に密封した後、80℃の恒温槽に2時間放置し、室温迄冷却後、10名のパネラーにより、臭いの強さを判定した。パネラーにおける判定基準は、0ポイント=不快臭なし、1ポイント=わずかに不快臭あり、2ポイント=はっきり不快臭あり、3ポイント=強い不快臭ありとし、10名の合計値で評価した。臭気評価のスコアが10以下であれば、異臭が気にならないレベルであり、実用上問題がない。

40

【0123】

射出成形体中でのアルデヒド発生量(抽出量)

上記ポリオレフィン樹脂射出成形体から得た試験片(サイズ5cm×5cm×1mm)20gと予め80℃に加熱した脱イオン水140gを225mlのガラス瓶中に密封した後、80℃の恒温槽中に2時間放置し、室温まで冷却した水溶液を高速液体クロマトグラフィーを用いて、該試験片から抽出されたアルデヒド量(p-TAL量又は全アルデヒド量)を定量した。p-TAL及び全アルデヒドの発生量(即ち、抽出量)は、μg/成形体g、即ち成形体1g当たりのマイクログラム数で表す(「μg/PPg」と略記する)。

【0124】

50

粒状又は粉末状ジアセタール組成物の調製方法

攪拌機、デカンター付き冷却管、温度計、ガス導入口およびオイルバスを備えた 5 L 万能攪拌機（ダルトン社製）に、ジアセタール 300 g、メタノール 500 g および後述の表 3 ~ 7 記載の実施例各項のアニオン系界面活性剤と脂肪族アルコール又は脂肪族モノカルボン酸を表 3 ~ 7 記載の実施例各項の重量比となる量を入れた。窒素置換後、窒素気流下、オイルバス設定温度 70、攪拌速度 50 ~ 60 rpm で 3 時間攪拌した（系は膨潤したペースト状となる）。次に蒸留水 100 g を添加して更に 1 時間同一条件下で攪拌した。次に、徐々に減圧にして、メタノールおよび水を系外に除去した。メタノール及び水を大部分除去してから、オイルバス設定温度を 100 として、減圧度が 2.0 kPa 以下に達してから 5 時間攪拌しながら乾燥した。乾燥の終点は、ジアセタール組成物の揮発成分含有量が 1.0 重量% 以下となる点とした。

10

【0125】

実施例 1 ~ 10

表 1 に示すジアセタールを使用し、上記「ポリオレフィン樹脂組成物の調整方法と成形方法」に従って、ポリオレフィン樹脂成形体を得た。透明性およびアルデヒド量を上記方法に従い測定した。結果を表 1 に示す。表 1 において、(A1)成分及び(A2)成分の樹脂に対する使用量は、「phr」、即ち、樹脂 100 重量部に対する重量部で記載している（次の実施例 11 及び 12、比較例 1 ~ 3 においても同じ）。

【0126】

実施例 11

表 1 に示すジアセタールを使用し、上記「ポリオレフィン樹脂組成物の調整方法と成形方法」における樹脂温度を 260 とした以外は実施例 3 と同様にして、ポリオレフィン樹脂成形体を得た。透明性およびアルデヒド量を上記方法に従い測定した。結果を表 1 に示す。

20

【0127】

実施例 12

表 1 に示すジアセタールを使用し、上記「ポリオレフィン樹脂組成物の調整方法と成形方法」における樹脂温度を 260 とした以外は実施例 4 と同様にして、ポリオレフィン樹脂成形体を得た。透明性およびアルデヒド量を上記方法に従い測定した。結果を表 1 に示す。

30

【0128】

比較例 1 ~ 3

表 1 に示すジアセタールを使用し、実施例 1 と同様の操作にて評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0129】

表 1 から、(A1)成分である p-MDBS に対して、(A2)成分である DBS を 10 ~ 250 重量%の割合で使用するにより、優れた透明性、低いアルデヒド発生量、良好な臭気評価、高い結晶化温度をバランスよく達成できることが判る。

【0130】

また、実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 及び 2 における (A2)成分である DBS 添加量と p-TAL 発生量又は全アルデヒド発生量（p-TAL + ベンズアルデヒド（BAL））との関係を図 1 に示す。

40

【0131】

表 1 及び図 1 から判るように、(A1)成分（p-MDBS）の添加量を問わず、(A2)成分である DBS 添加量が増大するにつれて p-TAL 発生量が減少する傾向があることが判る。換言すると、(A2)成分である DBS 添加量を一定にして、(A1)成分（p-MDBS）の添加量を変化させても p-TAL 発生量はほとんど変わらない（例えば、実施例 4 と実施例 8 とを参照）。

【0132】

また、上記 p-TAL 発生量は、前記「射出成形体でのアルデヒド発生量」に記載の手

50

法を使用して測定した。この手法においては、ポリオレフィン樹脂射出成形体から得た試験片（サイズ 5 cm × 5 cm × 1 mm）を複数枚（通常 10 枚、合計重量：20 g）を使用して抽出時の水との接触面積を大きくし、p-TAL 抽出量が多くなる実験系を採用しているが、各実施例での p-TAL 発生量（水への抽出量）は成形体 1 g 当たり 4 μg 以下であることが示されている。従って、本発明の成形体の形状が、上記実験系よりも水との接触面積が小さくなる形状（例えば、容器類、医療器具、電気・機械部品等）であっても、p-TAL 抽出量は、成形体 1 g 当たり 4 μg 以下となることが判る。

【0133】

また、上記結果から、該成形体を成形するのに使用したポリオレフィン樹脂組成物（ペレット）中の p-TAL 量は、更に低減されていることが判る。即ち、上記成形体は、ジアセタルと樹脂との溶融混練工程及び成形工程の二度の加熱処理を受けている。これに対して、該樹脂組成物（ペレット）は、上記成形体（試験片）に比べて、成形工程による熱の影響を受けていないので、その分、p-TAL 量が低いことが明らかである。

10

【0134】

比較例 4 ~ 11

前記特許文献 6（特開平 7 - 102123 号公報）に従って表 2 に示すジアセタルを使用し、実施例 1 と同様の操作にて評価を行った。結果を表 2 に示す。表 2 において、DBS 及び p-EDBS の樹脂に対する使用量は、「phr」、即ち、樹脂 100 重量部に対する重量部で記載している。なお、射出成形体でのアルデヒド発生量は、p-TAL に代えて p-エチルベンズアルデヒド（EBAL）の測定値を示した。

20

【0135】

また、これら比較例 4 ~ 11 における DBS 添加量と EBAL 発生量又は全アルデヒド発生量（EBAL + BAL）との関係を図 2 に示す。

【0136】

図 2 から判るように、DBS の添加量の増加に従い EBAL の発生量が低下する傾向があるが、DBS 添加量を一定にして EDBS の量を増大させると、それに伴って EBAL の量も増大する傾向があり（例えば、比較例 5 と比較例 11 とを参照）、この点、本発明とは挙動が異なっている。

【0137】

また、前記特許文献 6（特開平 7 - 102123 号公報）に従って、DBS と p-EDBS とを併用する場合、本発明の実施例 1 ~ 10（表 1）と比べると、EBAL 発生量、全アルデヒド発生量が抑制されているので臭気評価は同等又は若干良好であるが、透明性（ヘイズ値）については大幅に劣っており、また結晶化温度についても劣っていることが判る（表 2）。

30

【0138】

【表 1】

表 1

	添加量 (p h r)					結晶化 温度 (℃)	ヘイズ値 (%)	p-T A L 発生量 (μ g/PPg)	全アルデヒド 発生量 (μ g/PPg)	臭気 評価
	(A1)		(A2)		A2/A1 (%)					
	p-MDBS	DBS	p-E DBS							
実施例 1	0. 20	0. 03	—		1 5	1 2 2	1 2	3. 5	4. 2	10
実施例 2	0. 20	0. 05	—		2 5	1 2 2	1 2	2. 8	3. 7	8
実施例 3	0. 20	0. 10	—		5 0	1 2 2	1 2	2. 3	3. 7	7
実施例 4	0. 20	0. 20	—		1 0 0	1 2 2	1 2	1. 3	3. 8	5
実施例 5	0. 18	0. 10	—		5 6	1 2 2	1 2	2. 3	3. 9	7
実施例 6	0. 15	0. 15	—		1 0 0	1 2 0	1 2	1. 7	3. 9	6
実施例 7	0. 13	0. 15	—		1 1 5	1 2 0	1 3	1. 6	3. 8	6
実施例 8	0. 10	0. 20	—		2 0 0	1 2 0	1 3	1. 2	3. 8	5
実施例 9	0. 20	—	0. 10		5 0	1 2 2	1 2	3. 3	—	7
実施例 10	0. 20	0. 05	0. 05		5 0	1 2 2	1 2	3. 3	—	7
実施例 11	0. 20	0. 10	—		5 0	1 2 2	1 2	3. 5	6. 1	9
実施例 12	0. 20	0. 20	—		1 0 0	1 2 2	1 2	2. 2	6. 3	6
比較例 1	0. 20	—	—		—	1 2 2	1 1	4. 5	4. 5	21
比較例 2	0. 20	0. 01	—		5	1 2 2	1 2	4. 0	4. 4	24
比較例 3	0. 20	—	0. 01		5	1 2 2	1 2	4. 1	4. 4	24

【0139】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	添加量 (phr)			結晶化温度 (°C)	ヘイズ値 (%)	EBAL ($\mu\text{g}/\text{PPg}$)	全アロハド発生量 ($\mu\text{g}/\text{PPg}$)	臭気 評価
	p-MDBS	DBS	p-EDBS					
比較例 4	—	—	0.20	120	26	2.3	2.3	4
比較例 5	—	0.20	0.10	113	28	0.9	3.5	2
比較例 6	—	0.15	0.15	113	28	1.1	3.4	3
比較例 7	—	0.10	0.18	116	28	1.3	3.1	3
比較例 8	—	0.05	0.20	118	25	1.6	2.9	4
比較例 9	—	0.10	0.20	116	27	1.3	3.1	3
比較例 10	—	0.15	0.20	114	26	1.3	3.6	3
比較例 11	—	0.20	0.20	113	25	1.2	3.8	3

実施例 13 ~ 41

表 3 ~ 7 に記載の重量比となるジアセタール組成物を上記ジアセタール組成物の調製方

10

20

30

40

50

法に従って調製した。得られたジアセタール組成物を使用し、上記ポリオレフィン樹脂組成物の調製方法と成形方法に従って、ポリオレフィン樹脂成形体を得た。透明性及びアルデヒド量を上記方法に従い測定した。結果を表 3 ~ 7 に示す。

【 0 1 4 0 】

なお、表 3 ~ 7 において、(A1)成分及び / 又は (A2)成分が、(B) 成分及び必要に応じて (C) 成分と均一混合されたジアセタール組成物の形態で使用されている場合は、ジアセタール組成物中の (A1)成分及び (A2)成分の樹脂に対する量を、「 p h r 」、即ち、樹脂 1 0 0 重量部に対する重量部で記載している。

【 0 1 4 1 】

【表 3】

表 3

	A1 (0.20phr)			A2 (0.20phr)			結晶化 温度 (°C)	ヘイズ 値 (%)	アルデヒド量 ($\mu\text{g}/\text{PPg}$)		臭気 評価
	(A1) 重量%	(B) 重量%	(C) 重量%	(A2) 重量%	(B) 重量%	(C) 重量%			p-T AL	全アル デヒド	
実施例 13	p-MDBS 97.5	ラウリル アルコール 2.5	—	DBS 100	—	—	121	12	1.2	3.6	5
実施例 14	p-MDBS 97.5	ミリスチル アルコール 2.5	—	DBS 100	—	—	121	12	1.2	3.5	5
実施例 15	p-MDBS 97.5	パルミチル アルコール 2.5	—	DBS 100	—	—	121	12	1.2	3.5	4
実施例 16	p-MDBS 97.5	ステアリル アルコール 2.5	—	DBS 100	—	—	121	12	1.2	3.6	5
実施例 17	p-MDBS 97.5	12-ヒドロキ システアリン酸 2.5	—	DBS 100	—	—	121	12	1.2	3.5	3
実施例 18	p-MDBS 98.0	ステアリン酸 1.0	ラウリル硫酸ナト リウム 1.0	DBS 100	—	—	121	12	1.1	3.4	3

【0142】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

	A1 (0.20phr)			A2 (0.20phr)			結晶化 温度 (°C)	ヘイズ 値 (%)	アルデヒド量 ($\mu\text{g}/\text{PPg}$)		臭気 評価
	(A1) 重量%	(B) 重量%	(C) 重量%	(A2) 重量%	(B) 重量%	(C) 重量%			p-T AL	全アル デヒド	
実施例 19	p-MDBS 96.5	ラウリン酸 2.5	ラウリル硫酸ナトリ ウム 1.0	DBS 100	—	—	121	12	1.1	3.3	4
実施例 20	p-MDBS 96.5	ミリスチン 酸 2.5	ラウリル硫酸ナトリ ウム 1.0	DBS 100	—	—	121	12	1.1	3.3	4
実施例 21	p-MDBS 96.5	パルミチン 酸 2.5	ラウリル硫酸ナトリ ウム 1.0	DBS 100	—	—	121	12	1.0	3.3	4
実施例 22	p-MDBS 96.5	ステアリン 酸 2.5	ラウリル硫酸ナトリ ウム 1.0	DBS 100	—	—	121	12	1.1	3.2	3
実施例 23	p-MDBS 96.5	12-ヒド ロキシステ アリン酸 2.5	ラウリル硫酸ナトリ ウム 1.0	DBS 100	—	—	121	12	1.0	3.2	3
実施例 24	p-MDBS 96.5	オレイン酸 2.5	ラウリル硫酸カリウ ム 1.0	DBS 100	—	—	121	12	1.0	3.2	3

【表 5】

表 5

	A1 (0.20phr)			A2 (0.20phr)			結晶化 温度 (°C)	ヘイズ 値 (%)	アルデヒド量 ($\mu\text{g}/\text{PPg}$)		臭気 評価
	(A1) 重量%	(B) 重量%	(C) 重量%	(A2) 重量%	(B) 重量%	(C) 重量%			p-T AL	全アル デヒド	
実施例 25	p-MDBS 96.5	ステアリン酸 2.5	ラウリル硫酸リチ ウム 1.0	DBS 100	—	—	121	12	1.0	3.2	3
実施例 26	p-MDBS 97.5	ラウリン酸 1.5	ラウリル硫酸アン モニウム 1.0	DBS 100	—	—	121	12	1.1	3.3	4
実施例 27	p-MDBS 96.5	ステアリン酸 2.5	ポリオキシエチレ ン (3 モル付加) ラ ウリルエーテル硫 酸ナトリウム 1.0	DBS 100	—	—	121	12	1.0	3.1	4
実施例 28	p-MDBS 96.5	ラウリン酸 2.5	モノラウリン酸グ リセリル硫酸ナト リウム 1.0	DBS 100	—	—	121	12	1.1	3.2	3
実施例 29	p-MDBS 96.5	ラウリン酸 1.5	ラウリル硫酸ナト リウム 2.0	DBS 100	—	—	121	12	1.0	3.2	4
実施例 30	p-MDBS 95.5	12-ヒドロ キシステアリン 酸 2.0	ラウリル硫酸ナト リウム 2.5	DBS 100	—	—	121	12	1.0	3.2	4

【0144】

10

20

30

40

【表 6】

表 6

	A1 (0.20phr)			A2 (0.20phr)			結晶化 温度 (°C)	ヘイズ 値 (%)	アルデヒド量 ($\mu\text{g}/\text{PPg}$)		臭気 評価
	(A1) 重量%	(B) 重量%	(C) 重量%	(A2) 重量%	(B) 重量%	(C) 重量%			p-T AL	全アル デヒド	
実施例 31	p-MDBS 97.0	ステアリン酸 2.0	ラウリル硫酸 ナトリウム 1.0	p-EDBS 100	—	—	121	12	1.0	3.2	3
実施例 32	p-MDBS 96.5	ラウリン酸 1.5	ラウリル硫酸 ナトリウム 2.0	DBS 97.5	ラウリルアルコ ール 2.5	—	121	13	0.9	3.1	3
実施例 33	p-MDBS 96.5	ステアリン酸 2.5	ラウリル硫酸 ナトリウム 1.0	DBS 97.5	12-ヒドロキ システアリン酸 2.5	—	121	13	0.9	3.1	2
実施例 34	p-MDBS 96.5	オレイン酸 2.5	ラウリル硫酸 カリウム 1.0	DBS 97.0	12-ヒドロキ システアリン酸 2.0	ラウリル硫酸 カリウム 1.0	120	13	0.9	3.0	2
実施例 35	p-MDBS 95.5	12-ヒドロキ システアリン酸 2.0	ラウリル硫酸 ナトリウム 2.5	DBS 96.0	ステアリン酸 2.0	ラウリル硫酸 ナトリウム 2.0	120	13	0.8	3.0	2
実施例 36	p-MDBS 96.5	ラウリン酸 1.5	ラウリル硫酸 ナトリウム 2.0	p-EDBS 97.5	ラウリルアルコ ール 2.5	—	121	12	0.9	2.9	2

【表 7】

表 7

	A1 (0.20phr)			A2 (0.20phr)			結晶化 温度 (°C)	ヘイズ 値 (%)	アルデヒド量 (μg/ppg)		臭気 評価
	(A1) 重量%	(B) 重量%	(C) 重量%	(A2) 重量%	(B) 重量%	(C) 重量%			p-T AL	全アル デヒド	
実施例 37	p-MDBS 96.5	ステアリン酸 2.5	ラウリル硫酸 ナトリウム 1.0	p-EDBS 97.5	12-ヒドロ キシステアリ ン酸 2.5	—	121	12	0.8	2.9	2
実施例 38	p-MDBS 95.5	12-ヒドロキ システアリン酸 2.0	ラウリル硫酸 ナトリウム 2.5	p-EDBS 96.0	ステアリン酸 2.0	ラウリル硫酸 ナトリウム 2.0	121	12	0.8	2.8	2
実施例 39	p-MDBS 96.5	オレイン酸 2.5	ラウリル硫酸 カリウム 1.0	p-EDBS 97.0	12-ヒドロ キシステアリ ン酸 2.0	ラウリル硫酸 カリウム 1.0	121	12	0.9	2.9	2
実施例 40	p-MDBS 100.0	—	—	DBS 96.0	ステアリン酸 2.0	ラウリル硫酸 ナトリウム 2.0	121	12	1.1	3.3	4
実施例 41	p-MDBS 100.0	—	—	p-EDBS 97.5	12-ヒドロ キシステアリ ン酸 2.5	—	121	12	1.0	3.2	4

実施例 42

樹脂としてアイソタクチックホモポリプロピレン樹脂 (MFR = 30 g / 10 分、以下

10

20

30

40

50

「h - P P」と略記する。)を用いた以外は実施例 3 と同様にして評価を行った。得られた結果を表 8 に示す。

【0146】

比較例 1 2

ジアセタールとして p - M D B S 0 . 2 重量部を使用した以外は実施例 4 2 と同様の操作にて評価を行った。結果を表 8 に示す。

【0147】

実施例 4 3

直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(密度 = 0 . 9 2 6 g / c m³、M F R = 2 0 g / 1 0 分、以下「L L D P E」と略記する。) 1 0 0 重量部に対して p - M D B S 0 . 2 重量部および D B S 0 . 1 0 重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、樹脂温度 2 0 0 に設定した直径 2 0 m m の一軸押出機で熔融混練してペレット化した。得られたペレットを樹脂温度 2 0 0 、金型温度 3 0 の条件下で射出成形し、試験片を調製した。

【0148】

得られた成形体の結晶化温度及びヘイズ値を前述の方法により測定し、評価した。また、射出成形体から抽出されるアルデヒド量と臭気評価を以下の方法にて評価した。

【0149】

射出成形体の臭気評価

上記ポリオレフィン樹脂射出成形体から得た試験片(サイズ 5 c m × 5 c m × 1 m m) 2 0 g を 2 2 5 m l のガラス瓶中に密封した後、4 0 の恒温槽中に 2 時間放置し、室温迄冷却後 1 0 名のパネラーにより、ガラス瓶内の臭いの強さを判定した。パネラーにおける判定基準は、0 ポイント = 不快臭なし、1 ポイント = わずかに不快臭あり、2 ポイント = はっきり不快臭あり、3 ポイント = 強い不快臭ありとし、1 0 名の合計値で評価した。

【0150】

射出成形体のアルデヒド発生量(抽出量)

上記ポリオレフィン樹脂射出成形体から得た試験片(サイズ 5 c m × 5 c m × 1 m m) 2 0 g と予め 4 0 に加熱した脱イオン水 1 4 0 g を 2 2 5 m l のガラス瓶中に密封した後、4 0 の恒温槽中に 2 時間放置し、室温まで冷却した水溶液を高速液体クロマトグラフィーを用いて、該試験片から抽出されたアルデヒド量を定量した。p - T A L 及び全アルデヒドの発生量(即ち、抽出量)を、μ g / 成形体 g、即ち成形体 1 g 当たりのマイクログラム数で表す。

【0151】

比較例 1 3

ジアセタールとして p - M D B S 0 . 2 重量部を使用した以外は実施例 4 3 と同様の操作にて評価を行った。結果を表 8 に示す。

【0152】

実施例 4 4

樹脂として高密度ポリエチレン樹脂(密度 = 0 . 9 6 7 g / c m³、M F R = 6 . 7 g / 1 0 分、以下「H D P E」と略記する。)を用いた以外は実施例 4 3 と同様にして評価を行った。得られた結果を表 8 に示す。

【0153】

比較例 1 4

ジアセタールとして p - M D B S 0 . 2 重量部を使用した以外は実施例 4 4 と同様の操作にて評価を行った。結果を表 8 に示す。

【0154】

【表 8】

表 8

	樹脂	添加量 (phr)		結晶化 温度 (°C)	ヘイズ値 (%)	アルデヒド量 ($\mu\text{g}/\text{PPg}$)		臭気 評価
		p-MDBS	DBS			p-TAL	全アルデヒド	
実施例 4 2	h-PP	0.20	0.10	133	20	2.2	3.8	7
実施例 4 3	LLDPE	0.20	0.10	112	30	1.6	3.7	5
実施例 4 4	HDPE	0.20	0.10	117	—	1.9	4.0	5
比較例 1 2	h-PP	0.20	—	133	20	4.3	4.3	20
比較例 1 3	LLDPE	0.20	—	113	29	4.3	4.3	18
比較例 1 4	HDPE	0.20	—	117	—	4.5	4.5	18

【産業上の利用可能性】

【0155】

本発明により、p-MDBSの熱分解が抑制され、p-TALの移行量が少なく、透明性に優れ、未分散物又は未溶解物の少ないポリオレフィン樹脂成形体を得られるため、医療用器具類、食品・植物等の包装物、各種ケース類、食品包装容器、電子レンジ用容器、雑貨、文具、電気・機械部品、自動車用部品等の素材として、特に、食品容器及び食品包装材、化粧品容器等に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

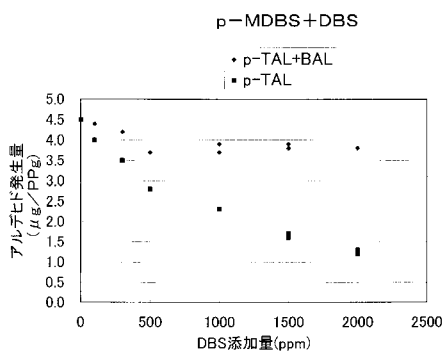
50

【 0 1 5 6 】

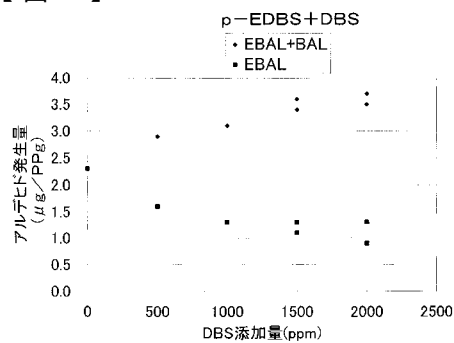
【図 1】実施例 1 ～ 1 0 及び比較例 1 及び 2 における (A2) 成分である D B S 添加量と p - T A L 発生量又は全アルデヒド発生量 (p - T A L + B A L) との関係を示すグラフである。

【図 2】比較例 4 ～ 1 1 における D B S 添加量と E B A L 発生量又は全アルデヒド発生量 (E B A L + B A L) との関係を示すグラフである。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(72)発明者 リアム エー キロフ

英国 マンチェスター M24 1GS. ミドルトン グリーンゲート C3 ブルックサイド
ビジネスパーク リカ・インターナショナル・リミテッド内

(72)発明者 エスティバレス サンタマリア

英国 マンチェスター M24 1GS. ミドルトン グリーンゲート C3 ブルックサイド
ビジネスパーク リカ・インターナショナル・リミテッド内

(72)発明者 上岡 千明

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内

(72)発明者 石川 雅英

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AC031 BB021 BB111 BB171 EC037 ED086 EF027 EF057 EV258 FD067
FD068 FD206 GB01 GG01