

(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2017-190440
(P2017-190440A)

(43) 公開日 平成29年10月19日(2017.10.19)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44	B 4 F O 7 O
C08J 3/20 (2006.01)	C08J 3/20	B 4 F O 7 1
C08L 23/00 (2006.01)	C08L 23/00	4 J O O 2
C08K 5/098 (2006.01)	C08K 5/098	4 J O 1 1
C08F 10/06 (2006.01)	C08F 10/06	4 J 1 O O
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 33 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-123390 (P2016-123390)	(71) 出願人	000000387 株式会社 A D E K A 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 35 号
(22) 出願日	平成28年6月22日 (2016.6.22)	(74) 代理人	100110423 弁理士 曽我 道治
(31) 優先権主張番号	特願2016-76450 (P2016-76450)	(74) 代理人	100111648 弁理士 梶並 順
(32) 優先日	平成28年4月6日 (2016.4.6)	(74) 代理人	100122437 弁理士 大宅 一宏
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100161115 弁理士 飯野 智史
		(72) 発明者	▲瀬▼口 哲哉 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 13 号 株式会社 A D E K A 内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オレフィン系樹脂組成物の製造方法および成形品

(57) 【要約】

【課題】オレフィンの重合活性を損なうことなく、結晶化温度や透明性に優れ、成形性が良好なオレフィン系樹脂組成物を製造できる、オレフィン系樹脂組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】特定構造の造核剤を、有機アルミニウム化合物または有機アルミニウム化合物と有機溶媒との混合溶媒でマスキング処理したものを、オレフィンモノマーを重合して得られるオレフィン重合体 100 質量部に対して、造核剤が 0.05 ~ 20 質量部となるように、オレフィンモノマーの重合前または重合中に配合して、オレフィンモノマーを重合してなるオレフィン系樹脂組成物の製造方法である。

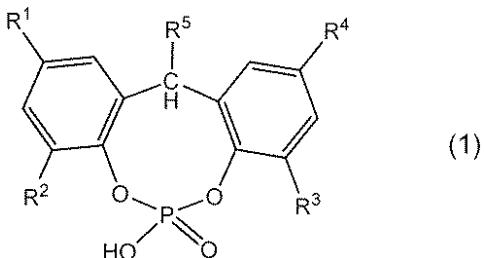
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン系樹脂に造核剤を含有するオレフィン系樹脂組成物の製造方法であって、下記一般式(1)で表される化合物およびアミド化合物からなる群から選択される少なくとも一種の造核剤を、有機アルミニウム化合物または有機アルミニウム化合物と有機溶媒との混合溶媒でマスキング処理したものを、オレフィンモノマーを重合して得られるオレフィン重合体100質量部に対して、造核剤が0.05～20質量部となるように、オレフィンモノマーの重合前または重合中に配合して、オレフィンモノマーを重合してなるオレフィン系樹脂組成物の製造方法。

【化1】



(式中、R¹～R⁴は各々独立して、水素原子、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～9のアルキル基を表し、R⁵は水素原子またはメチル基を表す。)

【請求項 2】

前記有機アルミニウム化合物が、トリアルキルアルミニウムである請求項1記載のオレフィン系樹脂組成物の製造方法。

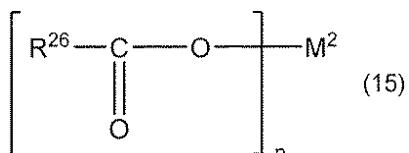
【請求項 3】

前記有機溶媒が、脂肪族炭化水素化合物および芳香族炭化水素化合物からなる群から選択されるものである請求項1または2記載のオレフィン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

オレフィン重合体100質量部に対し、さらに、下記一般式(15)で表される脂肪族カルボン酸金属塩を、0.001～10質量部となるように添加して、溶融混練する工程を有する請求項1～3の何れか一項記載のオレフィン系樹脂組成物の製造方法。

【化2】



(式中、R²⁶は、炭素原子数10～30の脂肪族有機酸から導入される基を表し、M²は、金属原子を表し、nは、1～4の整数であって、M²の金属原子の価数と対応する数を表す。)

【請求項 5】

請求項1～4の何れか一項記載の製造方法で得られたオレフィン系樹脂組成物を用いてなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン系樹脂組成物の製造方法に関する。詳しくは、所定の化合物を重合系に添加することにより、結晶化温度に優れ、剛性と透明性に優れる成形品を製造できるオレフィン系樹脂組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブテン-1等のオレフィン樹脂は、その成形加工性、耐熱性、力学的特性および低比重等に優れている利点があり、フィルム、シート

10

20

30

40

50

および各種成形品（構造部品等）に広く利用されている。しかし、オレフィン樹脂は、加熱成形後の結晶化速度が遅いため加工時の成形サイクルが長い等の問題があり、その上、成形後にも進行する結晶化によって、成形物が変形してしまう場合があった。また、加熱成形の際に大きな結晶を生成するために成形物の強度が不十分であったり、透明性に劣るという欠点があった。

【0003】

これらの欠点は、全て、オレフィン樹脂の結晶性に由来するものであり、微細な結晶を急速に生成させることによって解消できることが知られている。微細な結晶を急速に生成させるために、造核剤や結晶化促進剤等を添加する等の方法が用いられている。

【0004】

この目的のために、造核剤あるいは結晶化促進剤を添加することが知られており、従来から、安息香酸ナトリウム、4-tert-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウムおよび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等のカルボン酸金属塩、ナトリウムビス(4-tert-ブチルフェニル)ホスフェート、ナトリウム2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェートおよびリチウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート等のリン酸エステル金属塩、ジベンジリデンソルビトール、ビス(メチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(ジメチルベンジリデン)ソルビトール等のアセタール骨格を有する化合物等が用いられてきた。

【0005】

これら造核剤を添加する方法は広く知られており、ヘンシェルミキサー、ミルロール、Vブレンダー、リボンブレンダー、ニーダーブレンダー、バンパリーミキサー、スーパー ミキサー等を用いて、オレフィン樹脂と造核剤を含む添加剤を混合して、押出機に投入して造粒することが行われている。

【0006】

また、特許文献1において、プロピレンの重合時に、造核剤としてアルミニウム-ビス(p-tert-ブチル安息香酸)ヒドロキシや安息香酸ナトリウム塩を添加する方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第3044259号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、重合体の造粒時に造核剤を配合する方法では、造核剤の分散不良に起因する製品物性のバラツキが生じる場合がある。また、粉末の造核剤を用いる場合は、作業中に粉が舞い上がるなど作業環境への悪影響や、コンタミネーションの問題があった。一方、オレフィンの重合時に造核剤を配合すると、造核剤が重合活性を阻害してしまうことがあるという問題があった。

【0009】

上記特許文献1記載の方法は、造核剤の均一分散と、それによる重合体の剛性の改善を目的とするが、二段階重合による重合方法であって、プロピレンの一段階重合後に造核剤を添加する方法である。特許文献1には、造核剤が、重合活性に影響を与えること、造核剤をマスキングすること、および、造核剤をマスキングすることにより触媒活性に対する悪影響を防ぐこと、のいずれについても開示されていない。また、特許文献1記載の方法では、造核剤を重合触媒に直接接触させる一段階重合においては効果が得られない。

【0010】

そこで、本発明の目的は、オレフィンの重合活性を損なうことなく、結晶化温度に優れ、成形性が良好なオレフィン系樹脂組成物を製造できる、オレフィン系樹脂組成物の製造

方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、オレフィンモノマーの重合の際に、有機アルミニウムでマスキングされた造核剤を添加して重合することによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明のオレフィン系樹脂組成物の製造方法は、特定の造核剤を、有機アルミニウム化合物または有機アルミニウム化合物と有機溶媒の混合溶媒でマスキング処理したものを、重合により得られる重合体100質量部に対して、0.05～20質量部となるように、オレフィンモノマーの重合前または重合中に配合することを特徴とするものである。
10

【0013】

本発明の製造方法においては、有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウムであることが好ましい。

【0014】

さらに、本発明の製造方法においては、有機溶媒が、脂肪族炭化水素化合物および芳香族炭化水素化合物からなる群から選択されたものであることが好ましい。

【0015】

さらに、本発明の製造方法は、後述の一般式(15)で表される脂肪族カルボン酸金属塩を、重合体100質量部に対して、0.001～10質量部となるように添加して、溶融混練する工程を有することが好ましい。
20

【0016】

本発明の成形品は、上記いずれかのオレフィン系樹脂組成物の製造方法で得られたオレフィン系樹脂組成物を用いてなることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明により、重合活性を低下させることなく、剛性と透明性に優れる成形品を製造できるオレフィン系樹脂組成物の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

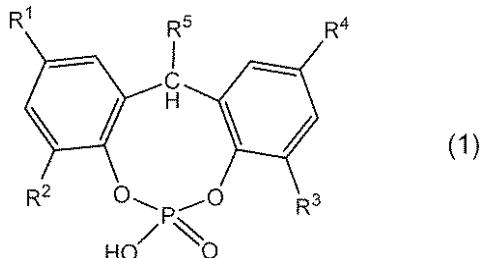
【0018】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明に用いられる造核剤とは、下記一般式(1)

【0019】

【化1】



【0020】

(式中、R¹～R⁴は各々独立して、水素原子、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～9のアルキル基を表し、R⁵は水素原子またはメチル基を表す。)で表される化合物およびアミド化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含有するものである。
40

【0021】

上記一般式(1)中のR¹～R⁴で表される直鎖または分岐を有する炭素原子数1～9のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、アミル、tert-アミル、ヘキシル、

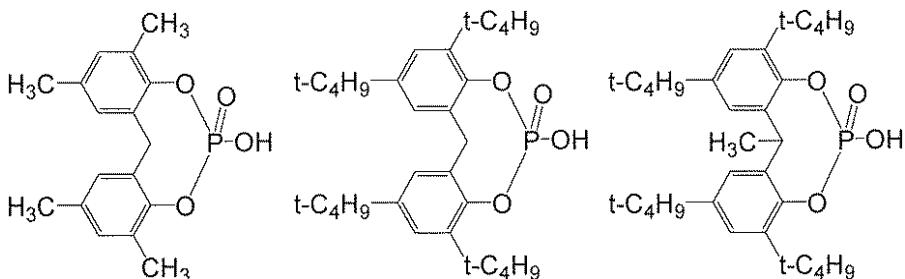
ヘプチル、オクチル、イソオクチル、*t* - オクチル、2 - エチルヘキシル、ノニル、イソノニル等が挙げられるが、本発明においては、*t* - *tert* - プチル基が好ましい。

【0022】

上記一般式(1)で表される化合物の具体例として、下記の化合物が挙げられる。但し、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0023】

【化2】



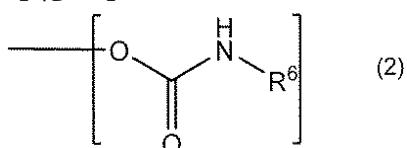
10

【0024】

上記アミド化合物としては、例えば、下記一般式(2)

【0025】

【化3】



20

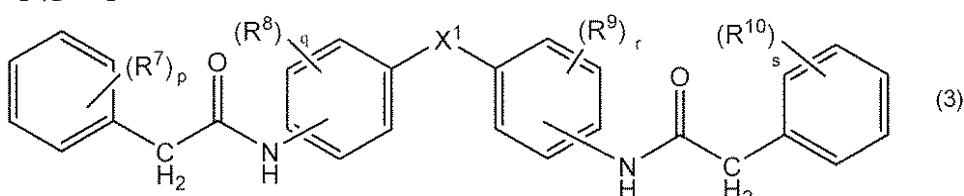
【0026】

(式中、R⁶は水素原子、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基を表す。)で表されるカルバメート構造が炭素原子数1～10の炭化水素基を介して少なくとも4つ以上連結した構造を有する化合物(複数あるR⁶は各々異なるものであってもよい)、

下記一般式(3)

【0027】

【化4】



30

【0028】

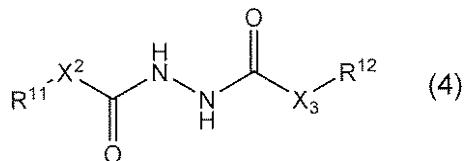
(式中、X¹は、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～5のアルキレン基であり、R⁷～R¹⁰は、各々、独立して、ハロゲン原子、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～4のアルキル基、および直鎖または分岐を有する炭素原子数1～4のアルコキシ基からなる群から選択されるものを表し、p、q、r、sは各々独立して、0～3の整数(ただし、pおよびsは0ではない)を表す。)で表される化合物、

40

下記一般式(4)

【0029】

【化5】



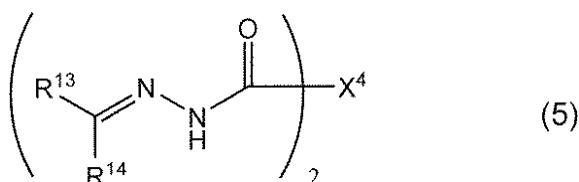
【0030】

(式中、R¹¹およびR¹²は各々独立して、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数3～12のシクロアルキル基、または炭素原子数6～20のアリール基を表し、X²およびX³は、各々独立して、単結合手、または、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～5のアルキレン基を表す。)で表される化合物、

下記一般式(5)

【0031】

【化6】



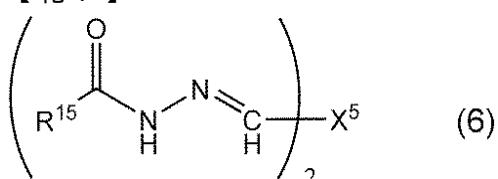
【0032】

(式中、R¹³およびR¹⁴は各々独立して、水素原子、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～12のシクロアルキル基、または、炭素原子数6～20のアリール基を表し、X⁴は、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～10のアルキレン基、炭素原子数3～12のシクロアルキレン基、または炭素原子数6～20のアリーレン基を表す。なお、R¹³およびR¹⁴が互いに結合して縮合環構造を形成してもよい)で表される化合物、

下記一般式(6)

【0033】

【化7】



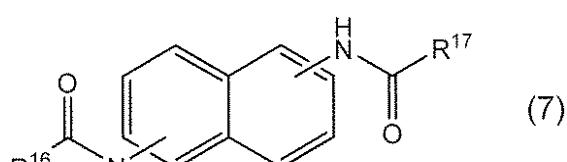
【0034】

(式中、R¹⁵は、水素原子、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～12のシクロアルキル基、または、炭素原子数6～20のアリール基を表し、X⁵は、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～10のアルキレン基、炭素原子数3～12のシクロアルキレン基、または炭素原子数6～20のアリーレン基を表す。)で表される化合物、

下記一般式(7)

【0035】

【化8】



【0036】

(式中、R¹⁶およびR¹⁷は各々独立して、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～6

10

20

30

40

50

のアルキル基を表す。)で表される化合物、脂肪酸アミド化合物等が挙げられる。

【0037】

上記一般式(2)で表されるカルバメート構造が連結する構造の、炭素原子数1~10の炭化水素基とは、炭素原子と水素原子で構成される化合物を表し、その分子構造は、アルカン、アルケン、シクロアルカン、芳香族炭化水素等が挙げられ、かかる炭化水素基の少なくとも4個の水素原子がカルバメート構造で置換されたものを表す。上記炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基、イミノ基またはアリール基で中断されていてもよく、炭化水素基中の水素原子が下記の置換基で置換されたものであってもよい。これら中断または置換は組み合わされていてもよい。

【0038】

上記一般式(2)中のR⁶で表される直鎖または分岐を有する炭素原子数1~12のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、イソヘプチル、tert-ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、tert-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル等が挙げられる。

これらアルキル基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基、イミノ基または下記のアリール基で中断されていてもよく、アルキル基中の水素原子が下記の置換基で置換されていてもよく、これら中断または置換は組み合わされていてもよい。

【0039】

上記置換基としては、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルカノイルオキシ基、アルコキシカルボニル基等の鎖状脂肪族基、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、モルホリン、2H-ピラン、4H-ピラン、フェニル、ビフェニル、トリフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピロリジン、ピリンジン、インドリン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、キノリン、イソキノリン、またはシクロアルキル基等の環状脂肪族基が挙げられる。

【0040】

上記一般式(2)中のR⁶で表される、炭素数3~12のシクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル等が挙げられ、シクロアルキル基中の水素原子が、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルコキシアルキル基、アルカノイルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトリル基またはシアノ基で置換されていてもよい。

【0041】

上記一般式(2)中のR⁶で表される、炭素原子数6~20のアリール基としては、例えば、フェニル、3,4,5-トリメトキシフェニル、4-tert-ブチルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル等が挙げられ、アリール基中の水素原子が、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルコキシアルキル基、アルカノイルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトリル基またはシアノ基で置換されていてもよい。

【0042】

上記一般式(2)で表される化合物のうち、下記一般式(8)

【0043】

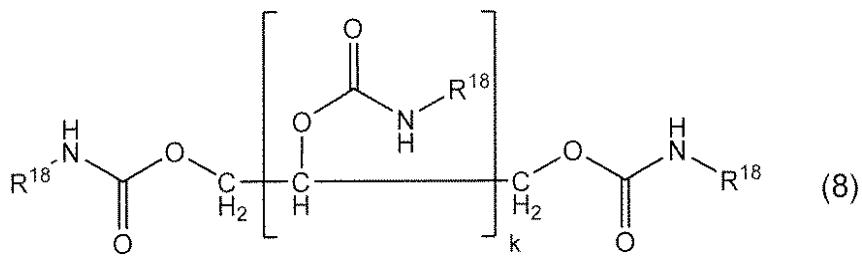
10

20

30

40

【化9】

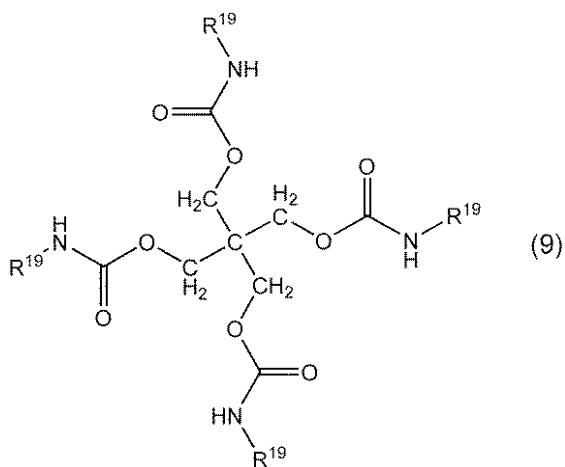


【0044】

(式中、 R^{18} は、上記一般式(2)中の R^6 と同じものを表し、 k は2~10の整数を表し、複数ある R^{18} は各々異なるものであってもよい)で表される化合物、または下記一般式(9)

【0045】

【化10】



【0046】

(式中、 R^{19} は、上記一般式(2)中の R^6 と同じものを表し、複数ある R^{19} は各々異なるものであってもよい)で表される化合物を好ましく用いることができる。

【0047】

本発明における上記一般式(2)で表される化合物の具体的な構造としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物に制限されるものではない。

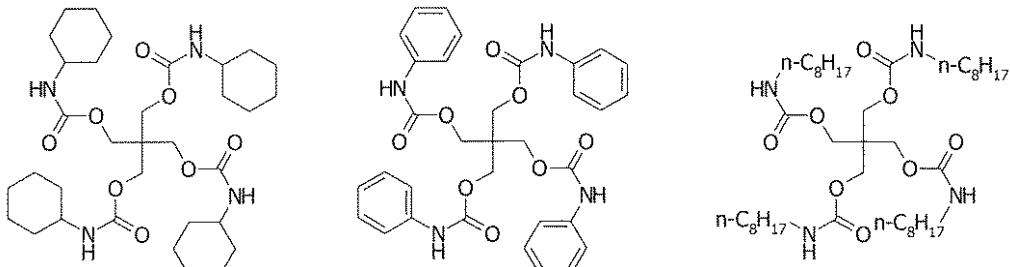
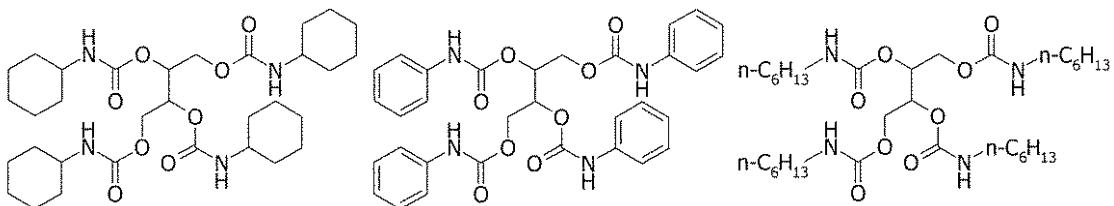
【0048】

10

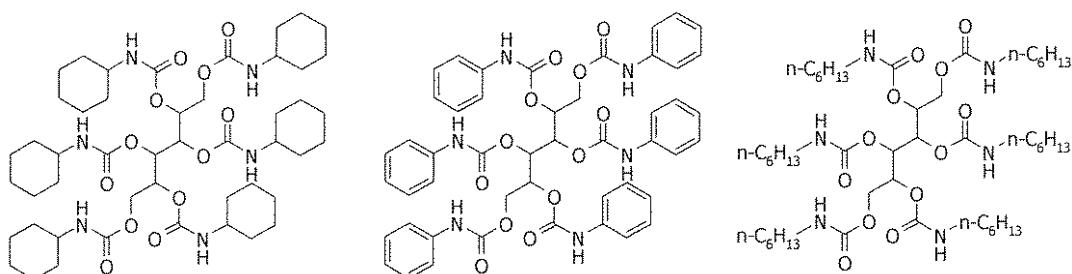
20

30

【化11】



10



20

【0049】

上記一般式(3)中における X^1 の、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～5のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンチレン基等が挙げられ、これらのアルキレン基中の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C_2O-$ または O_2C- で置換されていてもよい。またアルキレン基中の水素原子が、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルコキシアルキル基、アルカノイルオキシ基、アルコキカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アリール基または飽和脂肪族環で置換されていてもよい。

30

【0050】

上記一般式(3)中における $R^7 \sim R^{10}$ の直鎖または分岐を有する炭素原子数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル等が挙げられ、これらアルキル基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基、イミノ基または上記のアリール基で中断されていてもよく、アルキル基中の水素原子が上記の置換基で置換されていてもよく、これら中断または置換は組み合わされていてもよい。

40

【0051】

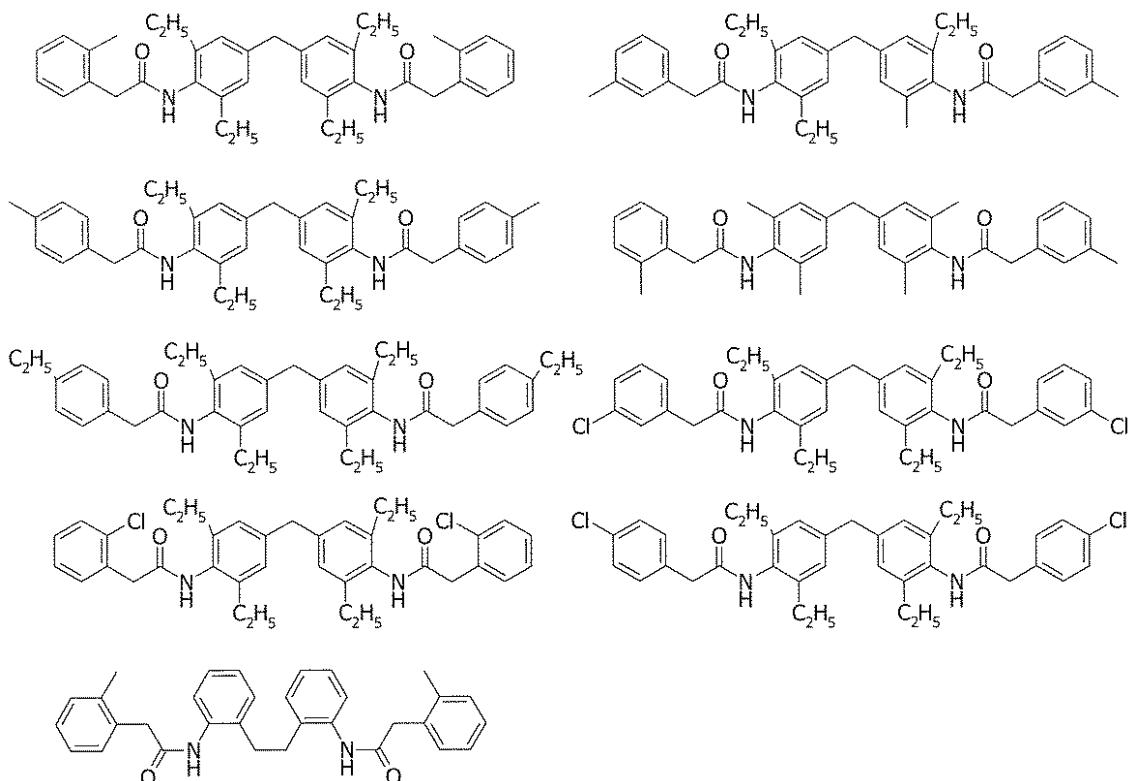
上記一般式(3)中における $R^7 \sim R^{10}$ の炭素原子数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ等が挙げられる。これらアルコキシ基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基、イミノ基または上記のアリール基で中断されていてもよく、アルコキシ基中の水素原子が上記の置換基で置換されていてもよく、これら中断または置換は組み合わされていてもよい。

【0052】

本発明における上記一般式(3)で表される化合物の具体的な構造としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物に制限されるものではない。

【0053】

【化12】



【0054】

上記一般式(3)で表される化合物の中でも、一般式(3)中のR⁷およびR¹⁰がベンゼン環のオルト位にある化合物が好ましい。

【0055】

また、上記一般式(3)中のpおよびsが1でありかつqおよびrが2である化合物が好ましい。

【0056】

上記一般式(4)中のR¹¹またはR¹²で表される、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～10のアルキル基としては、例えは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、イソヘプチル、tert-ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、tert-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル等が挙げられ、これらアルキル基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基、イミノ基または上記のアリール基で中断されてもよく、アルキル基中の水素原子が上記の置換基で置換されていてもよく、これら中断または置換は組み合わされていてもよい。

【0057】

上記一般式(4)中のR¹¹またはR¹²で表される、炭素原子数3～12のシクロアルキル基としては、上記一般式(2)中のR⁶と同じものが挙げられる。

【0058】

上記一般式(4)中のR¹¹またはR¹²で表される、炭素原子数6～20のアリール基としては、上記一般式(2)中のR⁶と同じものが挙げられる。

【0059】

上記一般式(4)中のX²またはX³で表される、直鎖または分岐を有してもよい炭素原子数1～5のアルキレン基とは、上記一般式(3)中のX¹と同じものが挙げられる。

【0060】

上記一般式(4)で表される化合物としては、下記の化合物が挙げられる。

10

20

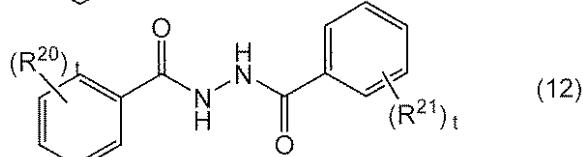
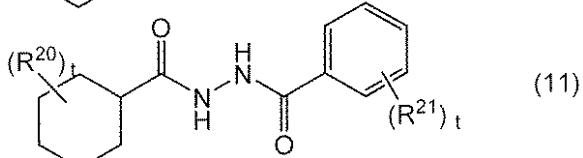
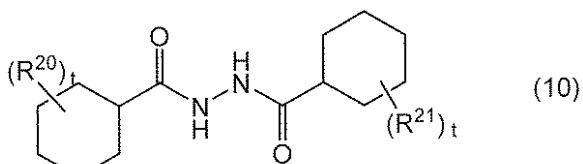
30

40

50

【0061】

【化13】



【0062】

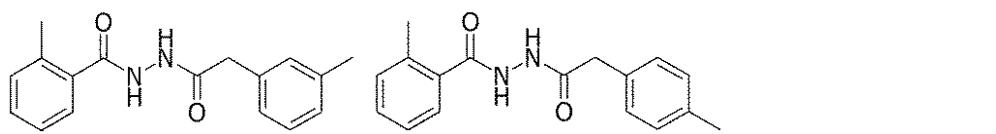
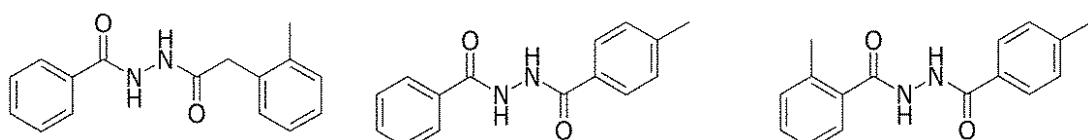
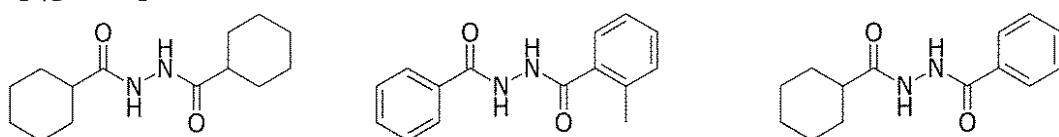
(式中、R²⁰は、上記一般式(4)中のR¹¹と同じものを表し、R²¹は、上記一般式(4)中のR¹²と同じものを表し、tは、0または1を表す。)

【0063】

上記一般式(4)で表される化合物の具体的な構造としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物に制限されるものではない。

【0064】

【化14】



【0065】

上記一般式(5)中のR¹³およびR¹⁴または上記一般式(6)中のR¹⁵で表される、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～12のアルキル基としては、前記一般式(2)中のR⁶と同じものが挙げられる。

【0066】

上記一般式(5)中のR¹³およびR¹⁴または上記一般式(6)中のR¹⁵で表される、炭素原子数3～12のシクロアルキル基としては、上記一般式(2)中のR⁶と同じものが挙げられる。

【0067】

上記一般式(5)中のR¹³およびR¹⁴または上記一般式(6)中のR¹⁵で表される、炭素原子数6～20のアリール基としては、上記一般式(2)中のR⁶と同じものが挙げられる。

【0068】

10

20

30

40

50

上記一般式(5)中のX⁴または上記一般式(6)中のX⁵で表される、直鎖または分岐を有する炭素原子数1～10のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、1,2-ジメチルプロピレン、1,3-ジメチルプロピレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン、3-メチルブチレン、1,3-ジメチルブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等が挙げられる。これらアルキレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基、イミノ基または上記のアリール基で中断されてもよく、アルキレン基中の水素原子が上記の置換基で置換されていてもよく、これら中断または置換は組み合わされていてもよい。

【0069】

10

上記一般式(5)中のX⁴または上記一般式(6)中のX⁵で表される、炭素原子数3～12のシクロアルキレン基としては、1,2-シクロプロピレン、1,3-シクロヘプチレン、トランス-1,4-シクロヘキシレン等が挙げられる。これらシクロアルキレン基中の水素原子が上記の置換基で置換されていてもよい。

【0070】

上記一般式(5)中のX⁴または上記一般式(6)中のX⁵で表される、炭素原子数6～20のアリーレン基としては、例えば、1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、1,5-ナフチレン、2,6-ナフチレン、2,6-フェナレン、1,6-フェナントレン、2,7-フェナントレン、2,6-アントラセン等が挙げられる。これらアリーレン基の水素原子が上記の置換基で置換されていてもよい。

20

【0071】

また、上記一般式(5)中のR¹³およびR¹⁴または、上記一般式(6)中のR¹⁵がアルキル基である場合、アルキル基の炭素数が長くなると、造核剤としての作用効果は得られても、化合物自身の耐熱性が低下して、成形品に悪影響を及ぼす場合がある。本発明において、R¹³、R¹⁴、またはR¹⁵で表されるアルキル基は、炭素原子数が、1～8の範囲が好ましく、1～5の範囲が特に好ましい。

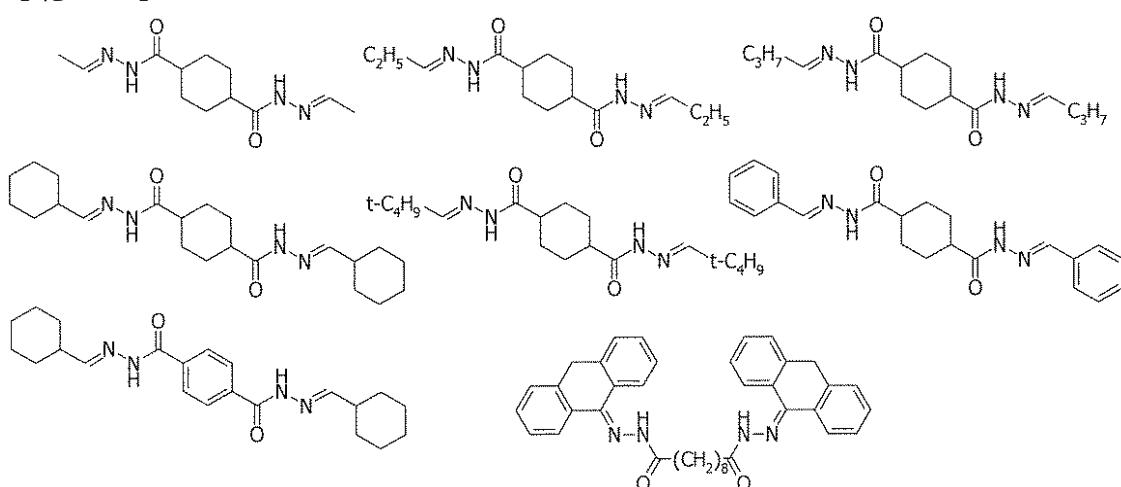
【0072】

本発明における上記一般式(5)で表される化合物の具体的な構造としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物に制限されるものではない。

【0073】

30

【化15】



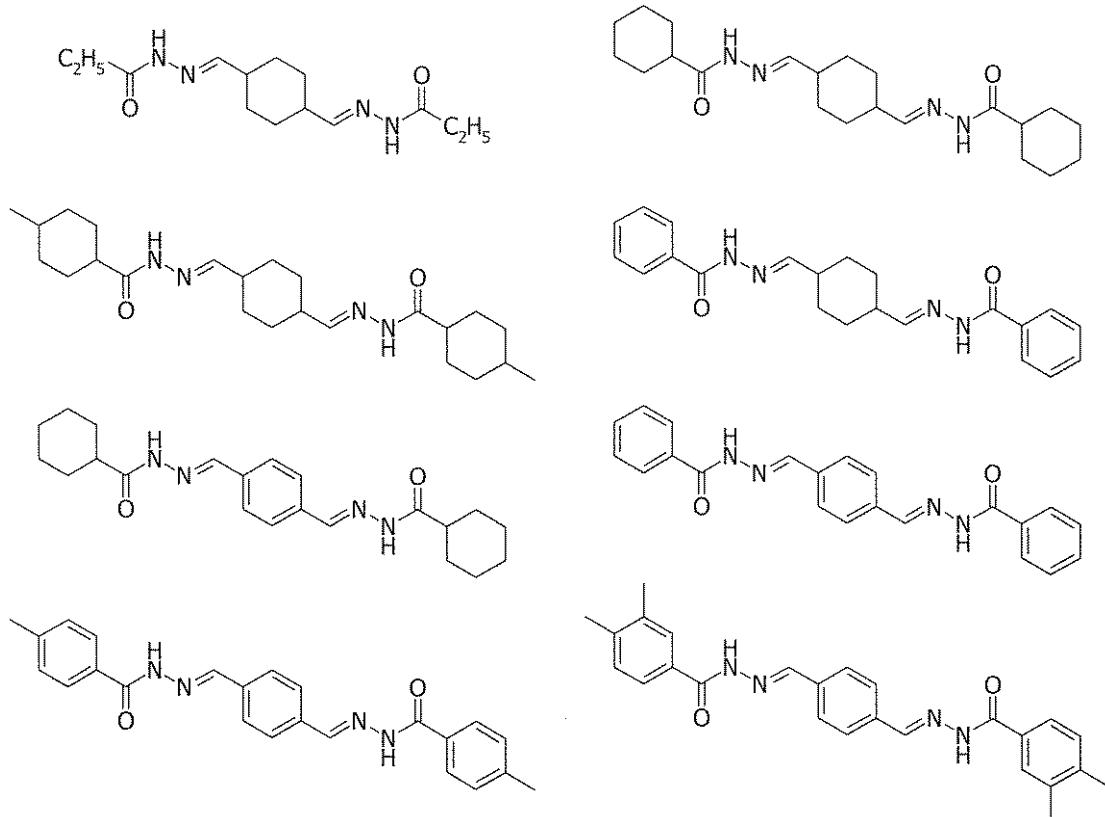
40

【0074】

本発明における上記一般式(6)で表される化合物の具体的な構造としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物に制限されるものではない。

【0075】

【化16】



10

20

【0076】

前記一般式(7)におけるR^{1~6}およびR^{1~7}で表される、直鎖または分岐を有する炭素原子数1~6のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、tert-ペンチル、ネオペンチル、ヘキシリル、イソヘキシリル等が挙げられる。

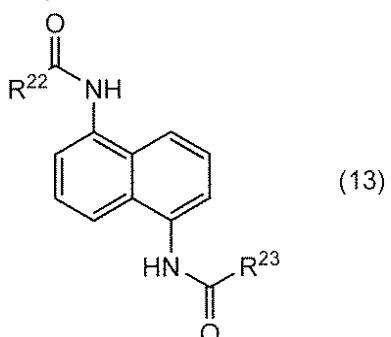
【0077】

本発明においては、上記一般式(7)で表される化合物のうち、下記一般式(13)

30

【0078】

【化17】



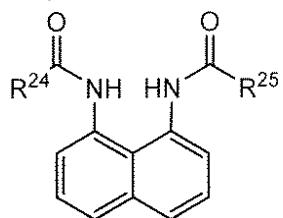
40

【0079】

(式中、R^{2~2}は、上記一般式(7)中のR^{1~6}と同じものを表し、R^{2~3}は一般式(7)中のR^{1~7}と同じものを表す。)で表される化合物、または下記一般式(14)

【0080】

【化18】



【0081】

(式中、R²⁴は、上記一般式(7)中のR¹⁶と同じものを表し、R²⁵は、一般式(7)中のR¹⁷と同じものを表す。)で表される化合物が好ましい。

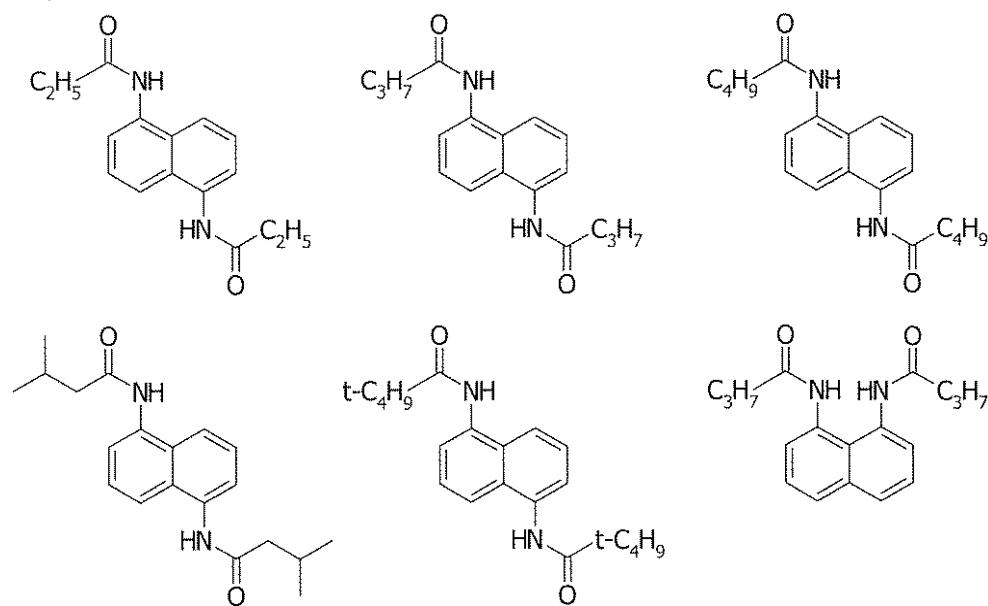
10

【0082】

本発明における上記一般式(7)で表される化合物の具体的な構造としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物に制限されるものではない。

【0083】

【化19】



20

30

【0084】

前記脂肪酸アミド化合物としては、例えば、エチレンビスステアロアミド、エチレンビス(1,2-ヒドロキシステアロアミド)、ステアリン酸アミド等が挙げられる。

【0085】

また、本発明において利用可能な上記アミド化合物以外のその他のアミド化合物としては、例えば、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2,3-ジメチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-エチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-エチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-エチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-イソプロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-イソプロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-イソプロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-

40

50

ジメチルプロピオンアミド)ベンゼン等が挙げられる。

【0086】

本発明の製造方法において、上記造核剤の使用量の範囲は、効果が発現される量から添加効果の向上が見られなくなる範囲である。本発明の製造方法により得られる重合体(以下、単に「重合体」とも称する)100質量部に対する造核剤の使用量は、0.05~20質量部の範囲が好ましく、0.05~5質量部の範囲がより好ましく、0.05~3質量部の範囲が特に好ましい。0.05質量部より少ないと、充分な造核剤の作用効果が得られない場合があり、20質量部を超えると、造核剤の添加効果が得られなくなる場合があり、不経済である。

【0087】

重合体に対して、造核剤を上記の配合量に調整する方法としては、上記造核剤を溶解させた溶液は、オレフィンモノマーの重合活性に影響しないことを確認しているので、造核剤を加えずに重合した場合の重合活性を求め、得られる重合体に対して、所望の配合量の造核剤になるように、有機アルミニウム化合物または有機アルミニウム化合物と有機溶媒との混合溶媒に溶解させる造核剤の配合量を調整し、造核剤を加えなかった場合と同一条件で重合する方法を採用することができる。また、各成分の添加量を調整する機器を重合設備に導入して、造核剤が上記配合量になるように調整して重合するものであってもよい。

【0088】

オレフィンモノマーの重合前または重合中に造核剤を添加する場合、造核剤は、有機アルミニウム化合物または有機アルミニウム化合物と有機溶媒の混合溶媒と混合したものであってもよく、有機溶媒に造核剤を分散させてから、有機アルミニウム化合物を加えて、造核剤を溶解させたものであってもよい。また、重合体に添加する場所としては、特に限定されず、例えば、重合系、触媒系、配合管のいずれにも添加することができる。

【0089】

本発明の製造方法において、有機アルミニウム化合物または有機アルミニウム化合物と有機溶媒の混合溶媒と、造核剤を混合することにより、フェノール、水酸基やアミド基等の極性基を有する造核剤が、有機アルミニウム化合物でマスキングされることによって、重合活性に対する影響を抑制することができる。有機アルミニウム化合物としては、マスキングされた造核剤を、水、アルコール、酸等の水素供与性化合物で処理することにより、再生可能となるような有機アルミニウム化合物が用いられる。

【0090】

有機アルミニウム化合物としては、例えば、アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハイドライド等が使用できるが、アルキルアルミニウムが好ましく、特に好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等が挙げられる。前記有機アルミニウム化合物はいずれも混合物としても使用することができる。また、アルキルアルミニウムまたはアルキルアルミニウムハイドライドと水との反応によって得られるアルミニオキサンも同様に使用することができる。

【0091】

本発明の製造方法において、造核剤と有機アルミニウム化合物との混合比としては、造核剤と有機アルミニウム化合物のアルミニウム分とのモル比が、1/1000~1/0.3であることが好ましい。1/0.3より造核剤が多いと、過剰な造核剤が重合活性に悪影響を及ぼす場合があり、1/1000より造核剤が少ないと重合後に有機アルミニウム化合物が重合体に残留し、重合体の物性が低下したり、触媒金属成分に影響されて所望の重合を行えない場合がある。

【0092】

有機溶媒としては、脂肪族炭化水素化合物および芳香族炭化水素化合物が挙げられる。脂肪族炭化水素化合物としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、

10

20

30

40

50

n - オクタン、イソオクタンおよび精製ケロシン等の飽和炭化水素化合物、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の環状飽和炭化水素化合物等が挙げられ、芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびキシレンなどの化合物が挙げられる。これら有機溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0093】

本発明においては、上記有機溶媒のうち、n - ヘキサン、または、n - ヘプタンが好ましく用いられる。有機溶媒中の有機アルミニウム化合物の濃度は、0.001 ~ 0.5 mol/L の範囲が好ましく、特に好ましくは、0.01 ~ 0.1 mol/L である。

10

【0094】

本発明に用いられるオレフィンモノマーとしては、エチレン、プロパン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、プロペン酸メチル、プロペン酸エチル、3 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、ビニルシクロアルカンあるいはこれらの誘導体等が挙げられ、官能基に炭素、酸素、および水素原子だけを持つ 1 mol % 以下の非オレフィン单量体との共重合を含有してもよい。

【0095】

非オレフィン单量体としては、ビニルアセテート、スチレンあるいはこれらの誘導体等が挙げられる。

【0096】

本発明の製造方法における重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ヘミアイソタクチックポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ステレオブロックポリプロピレン、ポリ - 3 - メチル - 1 - ブテン、ポリ - 3 - メチル - 1 - ペンテン、ポリ - 4 - メチル - 1 - ペンテン等の - オレフィン重合体、エチレン / プロピレンブロックまたはランダム共重合体等の - オレフィン共重合体等が挙げられる。

20

【0097】

本発明において、重合体の好ましい密度は、0.890 ~ 0.970 g / cm³ であり、より好ましくは、0.900 ~ 0.940 g / cm³ である。平均分子量としては、重量平均分子量が、10,000 ~ 7,000,000 の範囲であるものが好ましい。

30

【0098】

本発明においては、オレフィンモノマーの重合は、重合触媒の存在下で、窒素等の不活性ガス雰囲気中にて行う必要があるが、不活性な溶媒中で重合を行ってもよい。また、重合を阻害しない範囲で、活性水素化合物、微粒子状担体、有機アルミニウム化合物、イオン交換性層状化合物、無機珪酸塩を添加してもよい。

【0099】

本発明においては、上記重合触媒は、特に限定するものではなく、公知の重合触媒を利用可能であり、例えば、周期表第3 ~ 11族の遷移金属（例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、鉄、ニッケル、鉛、白金、イットリウム、サマリウム等）の化合物が挙げられ、代表的なものとしては、チーグラー触媒、チタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分からなるチーグラー・ナッタ触媒、少なくとも一個のシクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族 ~ 第6族の遷移金属化合物と助触媒成分からなるメタロセン触媒、クロム系触媒等を用いることができる。

40

【0100】

本発明においては、オレフィンモノマーの重合方法は、特に制限がなく公知の方法を採用することができ、例えば、ブタン、 pentan、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ガソリン留分、水素化ジーゼル留分などの不活性溶媒中での重合であるスラリー重合法、重合を気相中で実施する気相重合法、エチレンモノマー自体を溶媒として使用するバルク重合法、ポリマ

50

ーを液状で生成させる溶液重合法、若しくはこれらを組み合わせた重合法、一段重合法または多段重合法によって、オレフィンモノマーを重合して、エチレン単独重合体を製造する方法や、エチレンと、炭素原子数2～12のオレフィン単位からなる群または非オレフィン系モノマーから選ばれる少なくとも1種のオレフィン単位を共重合して共重合体を製造する方法の重合方法が挙げられ、また、バッチ式、連続式の生産方式を区別なく採用することができる。

【0101】

上記重合法で用いられる重合槽としては、既存の重合設備における連続反応槽をそのまま使用すればよく、サイズ、形状、材質など、従来の重合設備に対して特に限定することなく用いることができる。

10

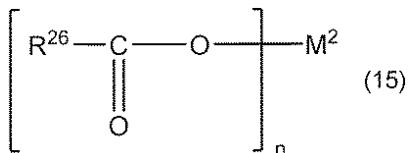
【0102】

次に、本発明の製造方法で用いることができる脂肪族カルボン酸金属塩について説明する。

脂肪族カルボン酸金属塩とは、下記一般式(15)

【0103】

【化20】



20

【0104】

(式中、R²⁶は、炭素原子数10～30の脂肪族有機酸から導入される基を表し、M²は、金属原子を表し、nは、1～4の整数であって、M²の金属原子の価数と対応する数を表す。)で表される化合物が挙げられる。

【0105】

上記一般式(15)においてR²⁶で表される炭素原子数1～30の脂肪族有機酸から導入される基とは、炭素原子数1～30のアルキル基、アルキル基、アルケニル基、2つ以上の不飽和結合が導入されたアルキル基等の炭化水素基が挙げられる。これらは、ヒドロキシル基で置換されていてもよく、分岐を有していてもよい。

30

【0106】

具体的には、カプリン酸、2-エチルヘキサン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペントデシル酸、パルチミン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデシル酸、アラキジン酸、ヘイコシル酸、ベヘン酸、トリコシル酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸等の飽和脂肪酸、4-デセン酸、4-ドデセン酸、パルミトレン酸、-リノレン酸、リノール酸、-リノレン酸、ステアリドン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸等の直鎖不飽和脂肪酸、トリメシン酸等の芳香族脂肪酸が挙げられる。本発明の樹脂添加剤組成物においては、炭素原子数10～21である脂肪族基が好ましく、特に、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチニン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の飽和または不飽和脂肪酸の塩、12-ヒドロキシステアリン酸等が、本発明の効果が顕著なものとなるので好ましい。

40

【0107】

一般式(15)中のM²で表される金属原子としては、アルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタニウム、マンガン、鉄、亜鉛、珪素、ジルコニウム、イットリウム、バリウムまたはハフニウム等が挙げられる。これらの中でも、ナトリウム、リチウム、カリウム等のアルカリ金属が好ましく、特に、ナトリウムおよびリチウムが、得られる重合体の結晶化温度が良好となるので好ましく用いられる。

【0108】

上記脂肪族カルボン酸金属塩の使用量は、効果が発現される量から添加効果の向上が見られなくなる範囲である。重合体100質量部に対する脂肪族カルボン酸金属塩の使用量

50

は、0.001~1.0質量部の範囲が好ましく、0.005~1質量部の範囲がより好ましく、0.01~0.5質量部の範囲が特に好ましい。

【0109】

本発明において重合に悪影響を与えない範囲において、必要に応じてさらに、オレフィン樹脂に通常使用される他の添加剤をオレフィンモノマーの重合時に添加することができる。オレフィンモノマーの重合時に添加する場合において、その他の添加剤、造核剤および有機アルミニウム化合物を混合・攪拌したものを用いてもよい。この方法による反応において、副生した化合物が重合物へ影響しない場合はそのまま用いることができるが、副生した化合物が重合物へ悪影響を与える場合は、該化合物を減圧留去等により取り除いてから用いることが好ましい。また、重合後にその他の添加剤を配合してもよい。

10

【0110】

その他の添加剤が、直接添加すると重合に悪影響があるものであっても、有機アルミニウム化合物でマスキングすることによって、重合に対する影響を抑制できる場合は、本発明の製造方法に用いることができる。

【0111】

上記その他の添加剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン化合物、重金属不活性化剤、その他の造核剤、難燃剤、金属石鹼（脂肪族カルボン酸金属塩）、ハイドロタルサイト、充填剤、滑剤、帯電防止剤、顔料、染料、可塑剤等が挙げられる。

【0112】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、スチレン化フェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2-メチル-4,6-ビス(オクチルスルファニルメチル)フェノール、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、イソオクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド、2,2'-オキサミド-ビス[エチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2-エチルヘキシリ-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-エチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-ベンゼンプロパン酸およびC13-15アルキルのエステル、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、ヒンダードフェノールの重合物（アデカパルマロール社製商品名AO.OH.98）、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシリ)-p-クレゾール]、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルベンズ[d,f][1,3,2]-ジオキサホスフォビン、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ビス[モノエチル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネートカルシウム塩、5,7-ビス(1,1-ジメチルエチル)-3-ヒドロキシ-2(3H)-ベンゾフラノン、とo-キシレンとの反応生成物、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、DL-a-トコフェノール(ビタミンE)、2,6-ビス(-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、ビス[3,3-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-フェニル)ブタン酸]グリコールエステル、2,6-ジ-tert-

20

30

40

50

t - ブチル - p - クレゾール、2 , 6 - ジフェニル - 4 - オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)ホスホネット、トリデシル - 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス[(3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4 , 4' - チオビス(6 - tert - ブチル - m - クレゾール)、2 - オクチルチオ - 4 , 6 - ジ(3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - s - トリアジン、2 , 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、ビス[3 , 3 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4 , 4' - ブチリデンビス(2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、4 , 4' - ブチリデンビス(6 - tert - ブチル - 3 - メチルフェノール)、2 , 2' - エチリデンビス(4 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、1 , 1 , 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル)ブタン、ビス[2 - tert - ブチル - 4 - メチル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1 , 3 , 5 - トリス(2 , 6 - ジメチル - 3 - ヒドロキシ - 4 - tert - ブチルベンジル)イソシアヌレート、1 , 3 , 5 - トリス(3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1 , 3 , 5 - トリス(3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゼン、1 , 3 , 5 - トリス[(3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン - 3 - (3' , 5' - ジ - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2 - tert - ブチル - 4 - メチル - 6 - (2 - アクリロイルオキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - メチルベンジル)フェノール、3 , 9 - ビス[2 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルヒドロシンナモイルオキシ) - 1 , 1 - ジメチルエチル] - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ[5 . 5]ウンデカン、トリエチレングリコールビス[-(3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)プロピオネート]、ステアリル - 3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)プロピオン酸アミド、パルミチル - 3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、ミリスチル - 3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、ラウリル - 3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド等の3 - (3 , 5 - ジアルキル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオン酸誘導体等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤を配合する場合の配合量は、得られる重合体100質量部に対して、好ましくは0 . 001 ~ 10質量部、より好ましくは0 . 01 ~ 0 . 5質量部である。

【0113】

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジイソオクチルホスファイト、ヘプタキス(ジプロピレングリコール)トリホスファイト、トリイソデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジイソオクチルフェニルホスファイト、ジフェニルトリデシルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジフェニルホスファイト、トリス(ジプロピレングリコール)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジオレイルヒドロゲンホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(トリデシル)ホスファイト、トリス(イソデシル)ホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジノニルフェニルビス(ノニルフェニル)ホスファイト、ポリ(ジプロピレングリコール)フェニルホスファイト、テトラフェニルジプロピルグリコールジホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 5 - メチルフェニル)ホスファイト、トリス[2 - tert - ブチル - 4 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキ

10

20

30

40

50

シ - 5 - メチルフェニルチオ) - 5 - メチルフェニル] ホスファイト、トリ(デシル)ホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジステアリルペントエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペントエリスリトルとステアリン酸カルシウム塩との混合物、アルキル(C10)ビスフェノールAホスファイト、ジ(トリデシル)ペントエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペントエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペントエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペントエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル)ペントエリスリトールジホスファイト、テトラフェニル-テトラ(トリデシル)ペントエリスリトールテトラホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-n-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタントリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、(1-メチル-1-プロペニル-3-イリデン)トリス(1,1-ジメチルエチル)-5-メチル-4,1-フェニレン)ヘキサトリデシルホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)-2-エチルヘキシリホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)-オクタデシルホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フルオロホスファイト、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニルジトリデシル)ホスファイト、トリス(2-[2,4,8,10-テトラキス-tert-ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン-6-イル)オキシ]エチル)アミン、3,9-ビス(4-ノニルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスフェススピロ[5,5]ウンデカン、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル-2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールホスファイト、ポリ4,4'-イソプロピリデンジフェノールC12-15アルコールホスファイト等が挙げられる。

リン系酸化防止剤を配合する場合の配合量は、得られる重合体100質量部に対して、好ましくは0.001~10質量部、より好ましくは0.01~0.5質量部である。

【0114】

チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、テトラキス[メチレン-3-(ラウリルチオ)プロピオネート]メタン、ビス(メチル-4-[3-n-アルキル(C12/C14)チオプロピオニルオキシ]5-tert-ブチルフェニル)スルファイド、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ラウリル/ステアリルチオジプロピオネート、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、2,2'-チオビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、ジステアリル-ジサルファイドが挙げられる。

チオエーテル系酸化防止剤を配合する場合の配合量は、得られる重合体100質量部に対して、好ましくは0.001~10質量部、より好ましくは0.01~0.5質量部である。

【0115】

紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、5,5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、

10

20

30

40

50

2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - tert - プチル - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジクミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 , 2 ' - メチレンビス (4 - tert - オクチル - 6 - ベンゾトリアゾリルフェノール) 、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - tert - プチル - 5 - カルボキシフェニル) ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステル、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 5 - メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 5 - tert - プチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 5 - tert - オクチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 5 - tert - プチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 5 - tert - アミル - 5 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - tert - プチル - 5 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - tert - アミル - 5 - (2 - メタクリロイルオキシメチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - メタクリロイルオキシメチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - メタクリロイルオキシプロピル) フェニル] ベンゾトリアゾール等の2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2 , 4 - ジ - tert - プチルフェニル - 3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、オクチル (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ) ベンゾエート、ドデシル (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ) ベンゾエート、テトラデシル (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ) ベンゾエート、ヘキサデシル (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ) ベンゾエート、オクタデシル (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ) ベンゾエート、ベヘニル (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ) ベンゾエート等のベンゾエート類；2 - エチル - 2 ' - エトキシオキザニリド、2 - エトキシ - 4 ' - ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類；エチル - - シアノ - - ジフェニルアクリレート、メチル - 2 - シアノ - 3 - メチル - 3 - (p - メトキシフェニル) アクリレート等のシアノアクリレート類；各種の金属塩、または金属キレート、特にニッケル、クロムの塩、またはキレート類等が挙げられる。

紫外線吸収剤を配合する場合の配合量は、得られる重合体100質量部に対して、好ましくは0.001~5質量部、より好ましくは0.005~0.5質量部である。

【0116】

ヒンダードアミン化合物としては、例えば、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルステアレート、1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルステアレート、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルベンゾエート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、テトラキス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ジ (トリデシル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - ジ (トリデシル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス (1 , 2 , 2 , 4 , 4 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - プチル - 2 - (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロネート、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノ - ル / コハク酸ジエチル重縮合物、1 , 6 - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアミノ) ヘキサン / 2 , 4 - ジクロロ - 6 - モルホリノ - s - トリアジン重縮合物、1 , 6 - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアミノ) ヘキサン / 2

10

20

30

40

50

, 4 - ジクロロ - 6 - t e r t - オクチルアミノ - s - トリアジン重縮合物、1 , 5 , 8 , 12 - テトラキス [2 , 4 - ビス (N - ブチル - N - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル] - 1 , 5 , 8 , 12 - テトラアザドデカン、1 , 5 , 8 , 12 - テトラキス [2 , 4 - ビス (N - ブチル - N - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル] - 1 , 5 , 8 - 12 - テトラアザドデカン、1 , 6 , 11 - トリス [2 , 4 - ビス (N - ブチル - N - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル] アミノウンデカン、1 , 6 , 11 - トリス [2 , 4 - ビス (N - ブチル - N - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル] アミノウンデカン、ビス { 4 - (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル) ピペリジル } デカンジオナート、ビス { 4 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - ウンデシルオキシ) ピペリジル } カーボナート、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 T I N U V I N N O R 371 等が挙げられる。
10

ヒンダードアミン化合物を配合する場合の配合量は、得られる重合体 100 質量部に対して、好ましくは 0.001 ~ 5 質量部、より好ましくは 0.005 ~ 0.5 質量部である。

【 0117 】

その他の造核剤としては、例えば、ナトリウム - 2 , 2 ' - メチレンビス (4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ホスフェート、リチウム - 2 , 2 ' - メチレンビス (4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ホスフェート、アルミニウムヒドロキシビス [2 , 2 ' - メチレンビス (4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ホスフェート] 、安息香酸ナトリウム、4 - t e r t - ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウムおよび 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等のカルボン酸金属塩、ジベンジリデンソルビトール、ビス (メチルベンジリデン) ソルビトール、ビス (3 , 4 - ジメチルベンジリデン) ソルビトール、ビス (p - エチルベンジリデン) ソルビトール、およびビス (ジメチルベンジリデン) ソルビトール等のポリオール誘導体、N , N ' , N " - トリス [2 - メチルシクロヘキシル] - 1 , 2 , 3 - プロパントリカルボキサミド、N , N ' , N " - トリシクロヘキシルナフタレンジカルボキサミド、1 , 3 , 5 - トリ (ジメチルイソプロポイルアミノ) ベンゼン等のアミド化合物等を挙げができる。その他の造核剤を配合する場合の配合量は、得られる重合体 100 質量部に対して、本発明の製造方法で用いる造核剤との合計量が、0 . 05 ~ 20 質量部が好ましく、0 . 08 ~ 3 質量部がより好ましい。
20
30

【 0118 】

難燃剤としては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル - 2 , 6 - ジキシレニルホスフェート、レゾルシノールビス (ジフェニルホスフェート) 、(1 - メチルエチリデン) - 4 , 1 - フェニレンテトラフェニルジホスフェート、1 , 3 - フェニレンテトラキス (2 , 6 - ジメチルフェニル) ホスフェート、株式会社 A D E K A 製商品名アデカスタブ F P - 500 、株式会社 A D E K A 製商品名アデカスタブ F P - 600 、株式会社 A D E K A 製商品名アデカスタブ F P - 800 等の芳香族リン酸エステル、フェニルホスホン酸ジビニル、フェニルホスホン酸ジアリル、フェニルホスホン酸 (1 - プテニル) 等のホスホン酸エステル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸メチル、9 , 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド誘導体等のホスフィン酸エステル、ビス (2 - アリルフェノキシ) ホスファゼン、ジクレジルホスファゼン等のホスファゼン化合物、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸ピペラジン、ピロリン酸ピペラジン、ポリリン酸ピペラジン、リン含有ビニルベンジル化合物および赤リン等のリン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ヘ
40
50

キサブロモベンゼン、ペンタブロモトルエン、エチレンビス(ペンタブロモフェニル)、エチレンビスステトラブロモフタルイミド、1,2-ジブロモ-4-(1,2-ジブロモエチル)シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリスチレンおよび2,4,6-トリス(トリブロモフェノキシ)-1,3,5-トリアジン、トリブロモフェニルマレイミド、トリブロモフェニルアクリレート、トリブロモフェニルメタクリレート、テトラブロモビスフェノールA型ジメタクリレート、ペンタブロモベンジルアクリレート、および、臭素化スチレン等の臭素系難燃剤等を挙げることができる。これら難燃剤はフッ素樹脂等のドリップ防止剤や多価アルコール、ハイドロタルサイト等の難燃助剤と併用することが好ましい。

難燃剤を配合する場合の配合量は、得られる重合体100質量部に対して、好ましくは1~50質量部、より好ましくは10~30質量部である。

【0119】

滑剤は、成形体表面に滑性を付与し傷つき防止効果を高める目的で加えられる。滑剤としては、例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド；ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド、ブチルステアレート、ステアリルアルコール、ステアリン酸モノグリセライド、ソルビタンモノパルミチート、ソルビタンモノステアレート、マンニトール、ステアリン酸、硬化ひまし油、ステアリンサンアマイド、オレイン酸アマイド、エチレンビスステアリン酸アマイド等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

滑剤を配合する場合の配合量は、得られる重合体100質量部に対して、好ましくは0.01~2質量部、より好ましくは0.03~0.5質量部である。

【0120】

充填剤としては、例えば、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ガラス粉末、ガラス繊維、クレー、ドロマイト、マイカ、シリカ、アルミナ、チタン酸カリウムウイスカー、ワラステナイト、繊維状マグネシウムオキシカルボナート等を挙げることができ、粒子径(繊維状においては繊維径や繊維長およびアスペクト比)を適宜選択して用いることができる。また、充填剤は、必要に応じて表面処理したものを用いることができる。

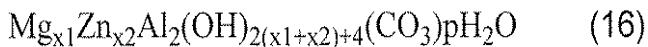
充填剤を配合する場合の配合量は、得られる重合体100質量部に対して、好ましくは0.01~80質量部、より好ましくは1~50質量部である。

【0121】

ハイドロタルサイト類としては、天然物や合成物として知られるマグネシウム、アルミニウム、水酸基、炭酸基および任意の結晶水からなる複合塩化合物であり、マグネシウムまたはアルミニウムの一部をアルカリ金属や亜鉛等他の金属で置換したものや水酸基、炭酸基を他のアニオン基で置換したものが挙げられ、具体的には、例えば、下記一般式(16)で表されるハイドロタルサイトの金属をアルカリ金属に置換したものが挙げられる。また、Al-Li系のハイドロタルサイト類としては、下記一般式(17)で表される化合物も用いることができる。

【0122】

【化21】



【0123】

ここで、一般式(16)中、 x_1 および x_2 はそれぞれ下記式、

$$0 < x_2 / x_1 < 10, 2 < x_1 + x_2 < 20$$

で表される条件を満たす数を表し、 p は0または正の数を表す。

【0124】

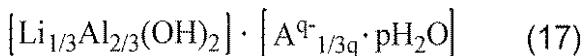
10

20

30

40

【化22】



【0125】

ここで、一般式(17)中、 A^{q^-} は、q値のアニオンを表し、pは0または正の数を表す。

また、前記ハイドロタルサイト類における炭酸アニオンは、一部を他のアニオンで置換したものでもよい。

【0126】

ハイドロタルサイト類は、結晶水を脱水したものであってもよく、ステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイン酸アルカリ金属塩等の高級脂肪酸金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩等の有機スルホン酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステルまたはワックス等で被覆されたものであってもよい。

【0127】

ハイドロタルサイト類は、天然物であってもよく、また合成品であってもよい。該化合物の合成方法としては、特公昭46-2280号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭51-29129合公報、特公平3-36839号公報、特開昭61-174270号公報、特開平5-179052号公報等に記載されている公知の方法が挙げられる。また、前記ハイドロタルサイト類は、その結晶構造、結晶粒子等に制限されることなく使用することができる。

ハイドロタルサイト類を配合する場合の配合量は、得られた重合体100質量部に対して、好ましくは0.001~5質量部、より好ましくは0.05~3質量部である。

【0128】

帯電防止剤としては、例えば、脂肪酸第四級アンモニウムイオン塩、ポリアミン四級塩等のカチオン系帯電防止剤；高級アルコールリン酸エステル塩、高級アルコールE0付加物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アニオン型のアルキルスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルコールエチレンオキシド付加物硫酸エステル塩、高級アルコールエチレンオキシド付加物リン酸エステル塩等のアニオン系帯電防止剤；多価アルコール脂肪酸エステル、ポリグリコールリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル等のノニオン系帯電防止剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等の両性型アルキルベタイン、イミダゾリン型両性活性剤等の両性帯電防止剤が挙げられる。

本発明の製造方法において、帯電防止剤は単独で用いてもよく、また、2種類以上の帯電防止剤を組み合わせて用いてもよい。

帯電防止剤を配合する場合の配合量は、得られた重合体100質量部に対して、好ましくは0.01~20質量部、より好ましくは3~10質量部である。

【0129】

充填剤としては、例えば、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ガラス粉末、ガラス繊維、クレー、ドロマイト、マイカ、シリカ、アルミナ、チタン酸カリウムウイスカー、ワラステナイト、繊維状マグネシウムオキシサルフェート等が好ましい。これらの充填剤において、平均粒径(球状乃至平板状のもの)または平均繊維径(針状乃至繊維状)が5μm以下のものが好ましい。

充填剤を配合する場合の配合量は、得られる重合体100質量部に対して、好ましくは0.01~50質量部、より好ましくは1~30質量部である。

【0130】

顔料としては、市販の顔料を用いることもでき、例えば、ピグメントレッド1、2、3、9、10、17、22、23、31、38、41、48、49、88、90、97、112、119、122、123、144、149、166、168、169、170、171、177、179、180、184、185、192、200、202、209、2

10

20

30

40

50

15、216、217、220、223、224、226、227、228、240、254；ピグメントオレンジ13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65、71；ピグメントイエロー1、3、12、13、14、16、17、20、24、55、60、73、81、83、86、93、95、97、98、100、109、110、113、114、117、120、125、126、127、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、166、168、175、180、185；ピグメントグリーン7、10、36；ピグメントブルー15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：5、15：6、22、24、56、60、61、62、64；ピグメントバイオレット1、19、23、27、29、30、32、37、40、50等が挙げられる。

10

【0131】

染料としては、例えば、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、トリアリールメタン染料、キサンテン染料、アリザリン染料、アクリジン染料、スチルベン染料、チアゾール染料、ナフトール染料、キノリン染料、ニトロ染料、インダミン染料、オキサジン染料、フタロシアニン染料、シアニン染料等の染料等が挙げられ、これらは複数を混合して用いてよい。

【0132】

尚、上記に示した各添加剤の配合量とは、本発明の製造方法で得られたオレフィン系樹脂組成物を用いて成形された成形品における各添加剤の使用量を示すものである。

20

【0133】

また、その他の添加剤は、得られた重合体に配合して、ニーダー、ロールミル、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機などを用いて溶融混練することができるが、操作性の面で単軸押出機、二軸押出機を用いることが好ましい。二軸押出機を用いる場合、スクリュー回転方向が同方向、異方向の区別無く用いることができる。また、品質や作業環境の改善のために不活性ガスによる置換や一段および多段ベントで脱気することができる。

【0134】

本発明の製造方法で得られたオレフィン系樹脂組成物は、オレフィン樹脂の公知の成形方法を用いて成形品を得ることができる。公知の成形方法としては、押出成形、射出成形、中空成形、ブロー成形、圧縮成形等の公知の成形方法で成形することができ、食品用容器、化粧品・医療品容器、食品用ボトル、飲料用ボトル、食用油ボトル、調味料ボトル等のボトル、食品用包装材、ラッピング材、輸送用包装材等の包装材料、シート・フィルム、纖維、日用雑貨、玩具、自動車材料、家電材料等の成形品を容易に得ることができる。また、ガラス纖維、カーボン纖維等を配合して纖維強化プラスチックとしてもよい。

30

【実施例】

【0135】

以下、製造例、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例等によって何ら制限されるものではない。

【0136】

(造核剤溶液の調製)

窒素置換したフラスコに、表1に記載の配合量で、造核剤に有機溶媒を加え、攪拌しながら有機アルミニウム化合物を滴下して、造核剤が20mg/mlの造核剤溶液を調製した。造核剤が溶解した場合は○、溶解しなかった場合は×として表1に示す。

40

【0137】

【表1】

表1

	造核剤		有機溶媒		有機アルミニウム化合物		溶解性
	化合物名	添加量 [g]	化合物名	容量 [ml]	化合物名	容量 [ml]	
製造例1	化合物1	3.3	ヘプタン	160	トリエチルアルミニウム	6.9	○
製造例2	化合物2	3.3	ヘプタン	154	トリエチルアルミニウム	11.5	○
製造例3	化合物3	0.6	ヘプタン	150	トリエチルアルミニウム	12.0	×

10

【0138】

化合物1：ヒドロキシ-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

化合物2：N,N'-(メチレンビス(2,6-ジエチル-4,1-フェニレン))ビス(2-(o-トライル)アセトアミド)

化合物3：安息香酸ナトリウム塩

【0139】

〔実施例1～5〕

窒素置換したオートクレーブにヘプタン600ml、トリエチルアルミニウム303mg、製造例1の造核剤溶液を、重合体100質量部に対して、表2に記載の配合量になるように添加し、ジシクロペンチルジメトキシシラン0.26mmolおよびチーグラー触媒を順次加え、攪拌した。オートクレーブ内をプロピレン雰囲気に置換し、プロピレンで1kgf/cm²Gの圧力をかけ、50℃で5分間プレ重合した。プロピレンをバージした後、水素340ml(23%)を吹き込み、70℃まで昇温し、オートクレーブ内にプロピレンで6kgf/cm²Gの圧力をかけ、70℃で2時間重合反応を行った。窒素ガスで系内を置換してから40℃でエタノール5mlを加え重合反応を停止させた後、50℃で減圧脱溶媒を行ない、次いで、真空中、40℃でポリマーを5時間乾燥することにより、プロピレン重合体を得た。得られた重合体の重合活性は、触媒1gあたり、14.0kgであった。

次に、得られた重合体100質量部に対して、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.05質量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.05質量部、ハイドロタルサイト(協和化学工業社製商品名「DHT-4A」)0.05質量部、および、脂肪族カルボン酸金属塩を表2に記載の配合量で添加・混合し、ラボ用小型射出成形機(DSM Xplor e社製Compounder 15, Injection molder 12)にて230℃で溶融混練してストランドを得て、ペレタイズした。また、上記ラボ用小型射出成形機を用いて、射出温度230℃、金型温度40℃の条件で射出成形して、50mm×50mm×2mmの平板状試験片および80mm×10mm×4mmの曲げ試験片を作成した。

【0140】

〔実施例6〕

実施例1において、重合時に、得られる重合体100質量部に対して、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.015質量部、ステアリル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド0.015質量部、および表2に記載の配合量になるように製造例1の造核剤溶液を加えて、実施例1と同一条件で重合した。次に、得られた重合体100質量部に対し、表2に記載の添加剤を配合し、実施例1と同一条件で成形加工を行い、平板状試験片および曲げ試験片を作成した。

【0141】

〔実施例7～9〕

20

30

40

50

窒素置換したオートクレーブにヘプタン 600 ml、トリエチルアルミニウム 303 mg、製造例 1 の造核剤溶液を、重合体 100 質量部に対して、表 3 に記載の配合量になるように添加し、ジシクロペンチルジメトキシシラン 0.26 mmol およびチーグラー触媒を順次加え、攪拌した。オートクレーブ内をプロピレン雰囲気に置換し、プロピレンで 1 kgf/cm²G の圧力をかけ、50℃で 5 分間プレ重合した。プロピレンをバージした後、水素 340 ml (23%) を吹き込み、70℃まで昇温し、オートクレーブ内にプロピレンで 6 kgf/cm²G の圧力をかけ、70℃で 2 時間重合反応を行った。窒素ガスで系内を置換してから 40℃でエタノール 5 ml を加え重合反応を停止させた後、50℃で減圧脱溶媒を行ない、次いで、真空中、40℃でポリマーを 5 時間乾燥することにより、プロピレン重合体を得た。得られた重合体の重合活性は、触媒 1 gあたり、14.0 kg であった。

次に、得られた重合体 100 質量部に対して、テトラキス [メチレン - 3 - (3', 5'-ジ - tert - プチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン 0.05 質量部、トリス (2, 4 - ジ - tert - プチルフェニル) ホスファイト 0.10 質量部、および、ミリスチン酸リチウムを表 3 に記載の配合量で添加・混合し、ラボ用小型射出成形機 (DSM Xplore 社製 Compound 15, Injection molder 12) にて 230℃で溶融混練してストランドを得て、ペレタイズした。また、上記ラボ用小型射出成形機を用いて、射出温度 230℃、金型温度 40℃の条件で射出成形して、50 mm × 50 mm × 2 mm の平板状試験片および 80 mm × 10 mm × 4 mm の曲げ試験片を製作した。

【0142】

〔実施例 10〕

実施例 1において、重合時に、得られる重合体 100 質量部に対して、トリス (2, 4 - ジ - tert - プチルフェニル) ホスファイト 0.015 質量部、ステアリル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アミド 0.015 質量部、および表 3 に記載の配合量になるように、製造例 1 の造核剤溶液を加えて、実施例 1 と同一条件で重合した。得られた重合体 100 質量部に対して配合する添加剤をミリスチン酸リチウム 0.17 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同一条件で成形加工を行い、平板状試験片および曲げ試験片を製作した。

【0143】

〔比較例 1 ~ 5〕

上記の実施例 1において、製造例 1 の造核剤溶液を加えずに、オートクレーブ中の溶液が全体で 600 ml になるようにヘプタンを添加した以外は、実施例 1 と同一条件で重合してプロピレン重合体を得た。

得られた重合体に対して、表 4 の造粒時に添加した添加剤の配合量で、添加剤を添加・混合し、実施例 1 と同様に成形加工して、50 mm × 50 mm × 2 mm の平板状試験片および 80 mm × 10 mm × 4 mm の曲げ試験片を作製した。

なお、製造例 3 の造核剤溶液を用いてプロピレンモノマーを重合した場合、重合活性が低く成形加工に必要な量の重合体が得られなかった。

【0144】

<評価>

上記の成形加工で得られたストランド、平板状試験片および曲げ試験片を用いて、下記の評価を行った。これらの結果について表 2 ~ 4 に示す。

【0145】

(結晶化温度)

上記の得られたストランドを少量切り取り、示差走査熱量測定機 (ダイアモンド; パーキンエルマー社製) を用いて結晶化温度を測定した。測定方法は、室温から 50℃/min の速度で 230℃まで昇温し、10 分間保持後 -10℃/min の速度で 50℃まで冷却して得られたチャートにおいて、吸熱反応がピークトップとなる温度を結晶化温度とした。これらの結果について表 2 ~ 4 にそれぞれ示す。

10

20

30

40

50

【0146】

(Haze)

上記の得られた平板上試験片は、射出成形後23の恒温槽で48時間以上静置してから、ヘイズ・ガードII(株式会社東洋精機製作所製)にて、試験片のHazeを求めた。これらの結果について表2~4にそれぞれ示す。

【0147】

(曲げ弾性率)

得られた曲げ試験片は、射出成形後ただちに槽内温度が23である恒温槽で48時間以上静置した後、曲げ試験機((株)島津製作所製;AG-IS)にて、ISO178に準拠して曲げ弾性率(MPa)を測定した。これらの結果について表2~4にそれぞれ示す。

【0148】

【表2】

表2

	重合時に添加した 添加剤(第一工程)		造粒時に添加した 添加剤(第二工程)		結晶化温度 [°C]	Haze [%]	曲げ 弾性率 [MPa]
	化合物	配合量 [質量部]	化合物	配合量 [質量部]			
実施例1	化合物1	0.05	Na-St	0.08	133.2	58.5	2160
			AO-1	0.05			
			AO-2	0.05			
			DHT-4A	0.05			
実施例2	化合物1	0.10	Na-St	0.09	133.5	53.6	2320
			AO-1	0.05			
			AO-2	0.05			
			DHT-4A	0.05			
実施例3	化合物1	0.20	Na-St	0.17	134.2	51.0	2340
			AO-1	0.05			
			AO-2	0.05			
			DHT-4A	0.05			
実施例4	化合物1	0.40	Na-St	0.30	134.0	50.8	2340
			AO-1	0.05			
			AO-2	0.05			
			DHT-4A	0.05			
実施例5	化合物1	0.05	Li-St	0.08	129.4	65.0	1810
			AO-1	0.05			
			AO-2	0.05			
			DHT-4A	0.05			
実施例6	化合物1	0.05	Na-St	0.08	133.1	59.0	2130
	AO-2	0.015					
	AO-3	0.015	DHT-4A	0.05			

【0149】

10

20

30

40

50

【表3】

表3

	重合時に添加した 添加剤(第一工程)		造粒時に添加した 添加剤(第二工程)		結晶化温度 [°C]	Haze [%]	曲げ 弾性率 [MPa]
	化合物	配合量 [質量部]	化合物	配合量 [質量部]			
実施例7	化合物1	0. 05	Li-My	0. 08	129. 2	26. 4	1950
			AO-1	0. 05			
			AO-2	0. 10			
実施例8	化合物1	0. 10	Li-My	0. 11	130. 2	20. 5	1960
			AO-1	0. 05			
			AO-2	0. 10			
実施例9	化合物1	0. 20	Li-My	0. 17	130. 4	16. 7	1970
			AO-1	0. 05			
			AO-2	0. 10			
実施例10	化合物1 AO-2 AO-3	0. 20 0. 015 0. 005	Li-My	0. 17	130. 3	16. 8	1970

【0 1 5 0】

【表4】

表4

	重合時に添加した 添加剤(第一工程)		造粒時に添加した 添加剤(第二工程)		結晶化温度 [°C]	Haze [%]	曲げ 弹性率 [MPa]
	化合物	配合量 [質量部]	化合物	配合量 [質量部]			
比較例1	—	—	—	—	116.0	>90	1570
比較例2	—	—	Na-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.08 0.05 0.05 0.05	116.2	>90	1580
比較例3	—	—	化合物1 Na-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.05 0.08 0.05 0.05 0.05	129.8	70.5	1900
比較例4	—	—	Li-My AO-1 AO-2	0.08 0.05 0.10	116.0	69.6	1550
比較例5	—	—	化合物1 Li-My AO-1 AO-2	0.05 0.08 0.05 0.10	128.2	31.2	1870

10

20

30

【0151】

化合物1：ヒドロキシ-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

Na-St：ステアリン酸ナトリウム塩

Li-St：ステアリン酸リチウム塩

Li-My：ミリスチン酸リチウム

AO-1：テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン

AO-2：トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト

AO-3：ステアリル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド

DHT-4A：協和化学工業株式会社製ハイドロタルサイト商品名「DHT-4A」

【0152】

比較例3および比較例5より、造核剤を重合前または重合時に添加しなかった場合は、造核剤の効果は不十分であった。これらに対して、実施例1～5より、本発明の方法で製造した重合体は、結晶化温度が高く、剛性や透明性の改善効果に優れることが確認できた。また、実施例6および実施例10より、酸化防止剤を重合時に添加した場合も結晶化温度が高く、剛性や透明性の改善効果に優れることが確認できた。

さらにまた、実施例7～10より、本発明の製造方法で得られた重合体に、ミリスチン酸リチウムを配合して溶融混練した場合、透明性が大幅に改善されることが確認できた。

40

50

以上より、本発明の製造方法で得られたオレフィン系樹脂組成物を用いて成形することにより、剛性と透明性に優れた成形品を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 J 5/00 (2006.01) C 0 8 J 5/00 C E S

(72)発明者 孫 昌洙
埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 株式会社A D E K A内

(72)発明者 手塚 大允
埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 株式会社A D E K A内

F ターム(参考) 4F070 AA12 AA15 AC42 AC47 AC55 AE03 AE09 FA03 FB06 FC05
4F071 AA14 AA20 AC09 AC12 AC15 AE05 AE11 AF20 AF30 AF45
AH05 AH07 AH12 BA01 BB05 BC01 BC03
4J002 BB021 BB031 BB111 BB121 BB161 EG026 EG027 EG037 EG047 EG076
EP016 EW046 FD010 FD050 FD070 FD100 FD130 FD170 FD177 FD206
GC00 GG01 GN00 GQ00
4J011 AA05 BB11 PA25 PA29 PA37 PA46 PA49 PB40 PC02 PC03
PC08
4J100 AA03P CA01 CA11 DA24 DA41 DA49 DA62 FA02 FA04 FA09
FA22 JA28 JA43 JA57 JA58