

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月22日(22.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/052010 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/00 (2006.01) **C08K 5/00** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/033009
- (22) 国際出願日: 2017年9月13日(13.09.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-181073 2016年9月16日(16.09.2016) JP
特願 2016-181526 2016年9月16日(16.09.2016) JP
- (71) 出願人: 新日本理化株式会社 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6128224 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 岩崎 祥平 (IWASAKI, Shohei); 〒6128224 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内 Kyoto (JP). 内山陽平(UCHIYAMA, Yohei); 〒6128224 京都府

京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内 Kyoto (JP). 前田 崇之(MAEDA, Takayuki); 〒6128224 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内 Kyoto (JP). 宮田 智行(MIYATA, Tomoyuki); 〒2260011 神奈川県横浜市緑区中山町 1 2 2 8 番地 日東化成工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: CRYSTAL NUCLEATOR FOR POLYOLEFIN RESINS, METHOD FOR PRODUCING CRYSTAL NUCLEATOR FOR POLYOLEFIN RESINS, AND METHOD FOR IMPROVING FLUIDITY OF CRYSTAL NUCLEATOR FOR POLYOLEFIN RESINS

(54) 発明の名称: ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法、及び、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性の改良方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a method for improving the fluidity of a crystal nucleator for polyolefin resins; a method for producing a crystal nucleator for polyolefin resins having improved fluidity, which comprises this method for improving the fluidity of a crystal nucleator for polyolefin resins; a crystal nucleator for polyolefin resins, which is obtained by this production method and has improved fluidity; a polyolefin resin composition having excellent transparency, which contains this crystal nucleator; and a molded body of this polyolefin resin composition. According to the present invention, a crystal nucleator for polyolefin resins is configured such that: the repose angle thereof is within a specific range; and a polyolefin resin molded body obtained using this crystal nucleator for polyolefin resins so as to have a thickness of 1 mm has a haze value within a specific range. Consequently, this crystal nucleator for polyolefin resins exhibits excellent dispersibility or solubility in resins, while having extremely improved fluidity. In addition, a polyolefin resin composition having extremely excellent transparency and a molded body of this polyolefin resin composition are able to be easily achieved by using this crystal nucleator for polyolefin resins.

(57) 要約: 本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性を改良する方法、その方法を含む流動性の改良されたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法及び該方法により得られた流動性の改良されたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤、更にその結晶核剤を含んでなる透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形体を提供することを目的とする。本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤において、安息角を特定の範囲とし、かつ、厚さ1mmのポリオレフィン系樹脂成形体としたときのヘイズ値を特定の範囲とすることにより、樹脂中での分散性や溶解性に優れ、且つ、著しく改良された流動性を示し、更にその結晶核剤を用いることにより、非常に透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形体を容易に得ることができる。

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法、及び、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性の改良方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性の改良に関するものであり、詳しくは、該流動性の改良方法、その方法を含む流動性の改良されたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法及び該方法により得られた流動性の改良されたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤、更にその結晶核剤を含んでなる透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形体に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は、安価でバランスの良い性能を有し、汎用のプラスチックとして様々な用途で使用されている。また、一般にポリオレフィン系樹脂は結晶性の樹脂であり、生産効率の向上を目的に、また機械的特性や熱的特性、光学的特性を向上する目的で結晶核剤を加えて用いられることが多い。特に、光学的特性である透明性の改善には結晶核剤の配合が不可欠である。

[0003] 上記結晶核剤には、タルク等の無機系の結晶核剤とジアセタール化合物、カルボン酸やリン酸エステルの金属塩等の有機系の結晶核剤があり、更に有機系の結晶核剤には溶解タイプと非溶解タイプの結晶核剤がある。透明性等の光学的特性の改善には上記ジアセタール系化合物に代表される溶解タイプの有機系の結晶核剤が特に有効であり、多く用いられている。

[0004] 汎用プラスチック、特にポリオレフィン系樹脂の特徴の一つは、安価であることであり、その為には生産性に優れることが重要であり、上述の様に結晶核剤を加えることによる成形サイクルの短縮等の様々な工夫がなされている。原料のフィード性もその一つであり、個々の原料のフィード性、即ちその

流動性に優れることが必要である。しかし、上記結晶核剤、なかでもジアセタール系の結晶核剤は流動性が悪く、生産性における大きな問題であった。

[0005] そのため、これまでにジアセタール系化合物をはじめとした結晶核剤の流動性の改良に関して様々な検討がなされてきた。例えば、粒状化することにより流動性を改良する方法（特許文献１～４）や、粒状化せず、流動性改良剤を加えることにより流動性を改良する方法（特許文献５～８）等が提案されており、実際に使われている。

[0006] 一方、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤、特にジアセタール系化合物等の結晶核剤の場合、ポリオレフィン系樹脂中での分散性や溶解性がその結晶核剤としての性能に大きく影響することが知られており、これまでに分散性や溶解性を改良して結晶核剤としての性能を向上するために、様々な検討がなされてきた。例えば、特許文献９では結晶核剤の粒子を微細化する方法が、特許文献１０～１２では、各種カルボン酸やその金属塩を加える方法が、また特許文献１３ではフェノール系の酸化防止剤を加える方法が提案されている。また、本特許出願人も、特許文献１や特許文献１４のなかで特定の化合物を加えることにより結晶核剤の融点が降下し、その結果樹脂中での分散性や溶解性が改善され、結晶核剤としての性能を向上することができることを報告している。

[0007] 近年、汎用プラスチックにおいては、より一層の生産性の向上が求められており、原料のフィード性、即ちその流動性のより一層の改善が求められており、上記結晶核剤、なかでもジアセタール系の結晶核剤の流動性の更なる改善が生産性を向上する上での大きな課題であった。

[0008] しかし、上述の様な従来の粒状化する方法の場合、流動性は改良されるが、ポリオレフィン系樹脂中での分散性や溶解性が悪くなる傾向があり、その結果、核剤本来の透明性等の性能の低下だけでなく、白点等の外観上の問題も生じる懸念があり、特に分散性等に対する要求が厳しい分野では、バインダー等の添加剤を加える方法が一般的であり、その選択が重要である。

[0009] 上記バインダーとしては、これまでに様々な化合物が検討されてきたが、

帯電防止剤や滑剤としてポリオレフィン用添加剤に広く用いられている有機酸モノグリセリドが、使い勝手の良いバインダーとして知られている。

[0010] また、粒状化する方法も流動性に対して重要であり、その方法に関しても、これまでに様々な検討がなされており、現状では押出造粒法や圧縮造粒法等が汎用的であり、広く使われている。

[0011] 一方、最近の傾向として、全般的に環境問題等を配慮して、また配合処方 of 融通性を確保するため、結晶核剤以外の成分の量をできるだけ少なくする方向に進んでおり、できるだけ少ない量のバインダーで粒状化する方法が望まれている。また、用途によっては、バインダーの配合による核剤そのものの性能への影響も懸念されるケースがあり、バインダー量の低減はその観点からも待ち望まれていた。しかし、上記押出造粒法や圧縮造粒法では、ある量以上のバインダーを含まないと粒状化が難しく、バインダー量の低減には限界があった。

[0012] 更に、用途によっては、上述の樹脂中での分散性や溶解性に関してもより要求が厳しくなっており、有機酸モノグリセリド等の比較的融点の低いバインダーを大量に加える必要があった。しかし、その場合、バインダーに起因するケーキング等の新たな問題の発生が指摘されており、その改善が必要となっていた。

[0013] 特に、ジアセタール系化合物等の結晶核剤の場合、二次凝集性等の問題があり、更に、溶融樹脂中での分散性や溶解性がその核剤性能に大きく影響することが知られており、従来公知の系での粒状化では、全ての要求を十分に満足することが難しいのが現状であり、その改善が強く望まれている。

[0014] 一方で、ポリオレフィン系樹脂中での分散性や溶解性が重視される用途では、流動性の改善とポリオレフィン系樹脂中での分散性や溶解性の改善を同時に満足する方法が要求されている。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：国際公開第98／33851号

特許文献2：特開2001-81236号公報

特許文献3：特開2002-332359号公報

特許文献4：特開2003-096246号公報

特許文献5：特表2009-507982号公報

特許文献6：特開2013-209662号公報

特許文献7：特開2015-30849号公報

特許文献8：特許第5920524号公報

特許文献9：特開平6-145431号公報

特許文献10：特開昭51-122150号公報

特許文献11：特開昭57-21440号公報

特許文献12：特開昭60-101131号公報

特許文献13：特開2011-207991号公報

特許文献14：国際公開第02/077094号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性を改良する方法、その方法を含む流動性の改良されたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法及び該方法により得られた流動性の改良されたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤、更にその結晶核剤を含んでなる透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0017] 本発明者らは、上述の状況に鑑み、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、原料結晶核剤（a）を含有するポリオレフィン系樹脂用結晶核剤において、安息角を特定の範囲とし、かつ、厚さ1mmのポリオレフィン系樹脂成形体としたときのヘイズ値を特定の範囲とすることにより、要求されるポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性と、ポリオレフィン系樹脂中での分散性や溶解性を同時に満足できることを見出し、本発明を完成するに至った。このような安息角とヘイズ値とが特定の範囲であるポリオレフィン系樹脂用

結晶核剤は、例えば、バインダー効果を有する特定の化合物を特定の比率で配合し、更に特定の条件下で攪拌混合することで好適に得ることができ、また、例えば、特定の条件下で、特定の化合物を、特定の比率で混合することにより好適に得ることができる。

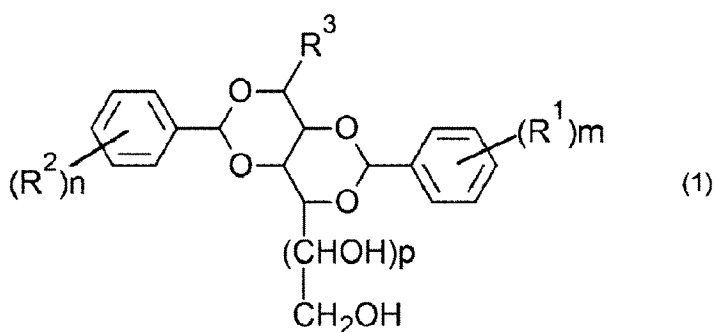
[0018] 即ち、本発明は以下に示すポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法、その方法を含む流動性の改良されたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法及び該方法により得られた流動性の改良されたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤、更にその結晶核剤を含んでなる透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形体を提供するものである。

[0019] 本発明は、少なくとも（Ａ）成分として、原料結晶核剤（a）を含有するポリオレフィン系樹脂用結晶核剤であって、安息角が４８度以下であり、上記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、厚さ１mmのポリオレフィン系樹脂成形体としたときのＪＩＳ Ｋ ７ １ ３ ６（２０００）に準じた方法で求められるヘイズ値が１２以下であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤である。

本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、ゆるめ嵩密度とかため嵩密度から求められる圧縮比（かため嵩密度／ゆるめ嵩密度）が１．４以下であることが好ましい。

上記（Ａ）成分は、下記一般式（１）で示されるジアセタール化合物であることが好ましい。

[化1]



[式（１）中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、直

鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数 1～4 のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数 1～4 のアルコキシ基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数 1～4 のアルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を示す。R³は、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数 1～4 のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数 2～4 のアルケニル基又は直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数 1～4 のヒドロキシアルキル基を示す。m及びnは、それぞれ 1～5 の整数を示す。pは 0 又は 1 を示す。2つの R¹は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していてもよい。2つの R²基は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していてもよい。

]

上記一般式 (1) において、R¹及びR²が、同一又は異なって、メチル基又はエチル基であり、かつ、R³が水素原子であり、m及びnが 1 又は 2 の整数であり、pが 1 であることが好ましい。

上記一般式 (1) において、R¹及びR²が、同一又は異なって、プロピル基又はプロポキシ基であり、かつ、R³がプロピル基又はプロペニル基であり、m及びnが 1 であり、pが 1 であることが好ましい。

[0020] 本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、(B) 成分として、有機酸モノグリセリド、及び、(C) 成分として、100℃以上の融点を有する有機化合物を含有し、上記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤中に占める上記(A) 成分の割合が60～80重量%、上記(B) 成分の割合が10～30重量%、上記(B) 成分と(C) 成分の合計の割合が20～40重量%、かつ、上記(B) 成分と上記(C) 成分の合計量中に占める上記(B) 成分の割合が30～80重量%であり、粉体温度を上記(B) 成分の融点以上、上記(C) 成分の融点以下の温度範囲に制御しながら、加熱混合された混合体であることが好ましい。

上記(B) 成分は、分子内に少なくとも水酸基 1 個を有していてもよい脂肪酸のモノグリセリドであることが好ましい。

上記(C) 成分は、炭素数 14～22 の飽和脂肪酸のアルカリ又はアルカリ

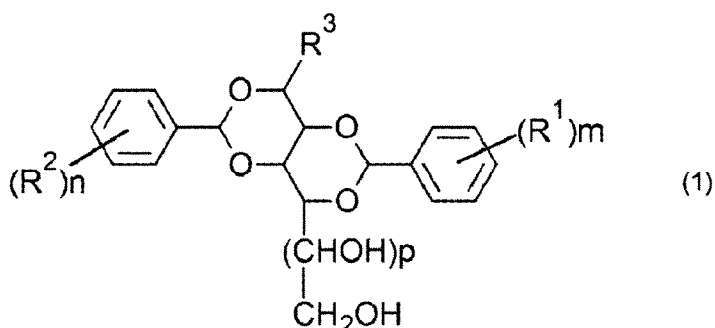
土類金属塩、ヒンダードフェノール系化合物、及び、亜リン酸エステル系化合物からなる群より選ばれた１種又は２種以上の化合物であることが好ましい。

また、本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び、（Ｃ）成分の混合体をコアとし、該コアに（Ｄ）成分である原料結晶核剤（ｂ）の粒子が付着した状態であることが好ましい。

上記（Ｄ）成分の付着量は、コア部分である上記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤１００重量部に対して１～２０重量部であることが好ましい。

上記（Ｄ）成分は、下記一般式（１）で示されるジアセタール化合物であることが好ましい。

[化２]



〔式（１）中、R¹及びR²は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルコキシ基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルコシカルボニル基又はハロゲン原子を示す。R³は、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数２～４のアルケニル基又は直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のヒドロキシアルキル基を示す。m及びnは、それぞれ１～５の整数を示す。pは０又は１を示す。２つのR¹は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していてもよい。２つのR²基は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していてもよい。

〕

本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、加熱攪拌造粒物であることが好ましい。

[0021] 本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、(E)成分として、硫酸エステル塩及び／又はスルホン酸塩、及び、(F)成分として、高級脂肪酸を含有し、上記(E)成分の含有量が、上記(A)成分100重量部に対して0.1～5重量部、上記(F)成分の含有量が、上記(A)成分100重量部に対して0.3～5重量部、かつ、上記(E)成分と上記(F)成分の比率(E)/(F)が、1/3～4/1の範囲であり、有機溶媒で膨潤された上記(A)成分と、上記有機溶媒に溶解した上記(E)成分と、粉末状又は粒状の上記(F)成分の混合物より上記有機溶媒を除去してなる混合体であることが好ましい。

上記(E)成分は、炭素数8～24のアルキル硫酸エステル塩、エチレンオキシド平均付加モル数1～8のポリオキシエチレンアルキル(炭素数8～22)エーテル硫酸エステル塩及び炭素数6～20のアルキルベンゼンスルホン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

上記(F)成分は、分子内に少なくとも1個の水酸基を有していてもよい炭素数12～24の飽和脂肪酸であることが好ましい。

上記有機溶媒が、炭素数1～4の低級アルコールであることが好ましい。

[0022] 本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法であって、(i)(A)成分である原料結晶核剤(a)、(B)成分である有機酸モノグリセリド、及び、(C)成分である100℃以上の融点を有する有機化合物を、粉体温度を上記(B)成分の融点以上、上記(C)成分の融点以下の温度範囲に制御しながら、攪拌造粒する工程を具備するポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法でもある。

(ii) 上記工程(i)で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤に、更に(D)成分である原料結晶核剤(b)を加えて、粉体温度を上記(C)成分の融点以上、上記工程(i)の粉体温度未満の温度範囲に制御しながら、加熱混合する工程を具備することが好ましい。

また、本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法であって、有機溶媒で膨潤された（Ａ）成分である原料結晶核剤（ａ）１００重量部に対して上記有機溶媒に溶解した（Ｅ）成分である硫酸エステル塩及び／又はスルホン酸塩を０．１～５重量部、上記（Ａ）成分１００重量部に対して粉末状又は粒状の（Ｆ）成分である高級脂肪酸を０．３～５重量部、かつ、上記（Ｅ）成分と上記（Ｆ）成分の比率（Ｅ）／（Ｆ）が１／３～４／１となる様に混合後、上記有機溶媒を除去する工程を具備することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法でもある。

[0023] また、本発明は、ポリオレフィン系樹脂と上記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤、又は、上記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法で製造されたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を含んでなるポリオレフィン系樹脂組成物でもある。

また、本発明は、上記ポリオレフィン系樹脂組成物を原料とするポリオレフィン系樹脂成形体でもある。

[0024] また、本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法であって、（Ａ）成分である原料結晶核剤（ａ）、（Ｂ）成分である有機酸モノグリセリド、及び、（Ｃ）成分である１００℃以上の融点を有する有機化合物を、粉体温度を上記（Ｂ）成分の融点以上、上記（Ｃ）成分の融点以下の温度範囲に制御しながら、攪拌混合することにより顆粒状とすることを特徴とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法でもある。

上記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法により顆粒状としたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤に、更に（Ｄ）成分である原料結晶核剤（ｂ）を加えて、粉体温度を上記（Ｂ）成分の融点以上、上記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法の攪拌混合時の粉体温度未満の温度範囲に制御しながら、加熱混合することにより顆粒状とすることが好ましい。

また、本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法であって、有機溶媒で膨潤された（Ａ）成分である原料結晶核剤（ａ）に、上記（Ａ）成分１００重量部に対して上記有機溶媒に溶解した（Ｅ）成分である硫

酸エステル塩及び又はスルホン酸塩を0.1～5重量部、上記（A）成分100重量部に対して粉末状又は粒状の（F）成分である高級脂肪酸を0.3～5重量部、かつ、上記（E）成分と上記（F）成分の比率（E）／（F）が1／3～4／1の範囲になる様に混合後、上記有機溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法でもある。

発明の効果

[0025] 本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、非常に流動性に優れており、生産性の向上等に大きく寄与することができる。また、本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、特にジアセタル系化合物等において非常に重要であるポリオレフィン系樹脂中での分散性や溶解性についても、従来の結晶核剤と同等かそれ以上の性能を有しており、結晶核剤として非常に優れた性能を発揮することができる。従って、本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、様々な用途で幅広く使用することが可能であり、得られた成形品は非常に優れた透明性を有しており、多くの用途で有用である。

発明を実施するための形態

[0026] <ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤>

本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、少なくとも（A）成分として、原料結晶核剤（a）を含有する。上記原料結晶核剤（a）は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として用いることができるものであれば特に限定されないが、後述する大きさ、形状、組成等のものを好適に用いることができる。

[0027] 本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、安息角が48度以下である。上記安息角が48度以下であることにより、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤に十分な流動性を付与することができる。上記安息角は、46度以下であることが好ましく、40度以下であることがより好ましく、35度以下であることが更に好ましい。

[0028] ここで、上記安息角は、25℃、湿度60%の条件下で、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤30gを、漏斗上縁までの距離が1cmの高さから、開口部

の直径 9 c m、穴の直径 1 c m の漏斗上へ注ぎ込み、振動させずに漏斗下口から 1 0 c m の位置にある直径 9 c m の円形台上に落下させ、落下した円錐状の堆積物の高さを測定し、水平面と母線のなす角を計算から求めた値（単位：度）である。

[0029] 本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、厚さ 1 m m のポリオレフィン系樹脂成形体としたときの J I S K 7 1 3 6 (2 0 0 0) に準じた方法で求められるヘイズ値が 1 2 以下である。上記ヘイズ値が 1 2 以下であることにより、本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて得られたポリオレフィン系樹脂成形体は、非常に優れた透明性を有しており、多くの用途で有用である。上記ヘイズ値は、1 0 以下であることが好ましく、8 以下であることがより好ましい。

[0030] ここで、上記ヘイズ値は、具体的には、以下の方法により測定したものである。

市販のポリプロピレンランダムコポリマー 1 0 0 重量部に対して、上記原料結晶核剤 (a) が 0 . 2 重量部となるようにして、本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤をバレル温度 2 5 0 ° C にて溶融混合後、押し出されたストランドを冷却し、ペレタイザーでカッティングして、ポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。その後、上記ポリオレフィン系樹脂組成物を用いて、汎用の射出成形機にて射出成形温度（加熱温度）2 4 0 ° C、金型温度（冷却温度）4 0 ° C の条件下で成形し、得られた厚みが 1 m m のポリオレフィン系樹脂成形体を評価試料とした。上記評価試料について、汎用のヘイズメータを用いて、J I S K 7 1 3 6 (2 0 0 0) に準じた方法で測定したものを上記ヘイズ値とした。

[0031] 本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、ゆるめ嵩密度とかため嵩密度から求められる圧縮比（かため嵩密度／ゆるめ嵩密度）が 1 . 4 以下であることが好ましく、1 . 2 以下であることがより好ましい。一般に、上記圧縮比が 1 に近いほど流動性に優れる傾向にあり、上記圧縮比の範囲とすることにより、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性を更に向上させることが

できる。

[0032] ここで、上記嵩密度とは、ある容積の容器に充填された時に、その内容積を体積として算出された密度のことであり、容器中にゆっくりと（圧力を加えずに）充填した粗な状態で算出した値をゆるめ嵩密度と言い、それを更に一定の条件でタッピングして密な状態にした後に算出した値をかため嵩密度と言う。例えば、造粒物の場合、一般的には嵩密度が大きいほど、造粒物中の空隙が少なく、硬く締まった造粒物になっているものと考えられている。また、造粒前と造粒後の比較では、造粒後に嵩密度が大きく増加していれば、造粒前に存在した粉体等の間の空隙が造粒により減少して、良好な造粒物が得られていることを確認することができる。

[0033] また、上記嵩密度は、上述の通り容器の容量と充填された内容物の重量を測定することにより、容易に求められる値であり、例えば、下記方法等で求めることができる。

漏斗をメスシリンダーの開口部上に、垂直に保持し、漏斗を通してメスシリンダー中に所定量の試料をゆっくりと（圧力を加えずに）入れ、秤を用いてメスシリンダー内の試料の重量を測定する。得られた重量より下記式（１）を用いてゆるめ嵩密度を求める。続いて、メスシリンダーをゴムシート等の上で一定の高さから垂直に落下させる操作（タッピング）を所定の回数繰り返した後、メスシリンダー内の試料の容量を読み取り、下記式（２）を用いてかため嵩密度を求める。得られたゆるめ嵩密度及びかため嵩密度より下記式（３）を用いて、圧縮比を求めた。

式（１）

ゆるめ嵩密度（ g / cm^3 ）＝試料の重量（ g ）／メスシリンダーの容量（ cm^3 ）

式（２）

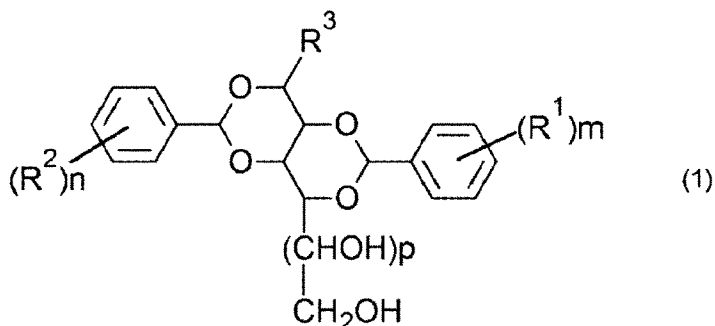
かため嵩密度（ g / cm^3 ）＝試料の重量（ g ）／タッピング後の試料の容量（ cm^3 ）

式（３）

圧縮比＝かため嵩密度／ゆるめ嵩密度

[0034] 上記（Ａ）成分は、下記一般式（１）で示されるジアセタール化合物であることが好ましい。

[化3]



〔式（１）中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルコキシ基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルコシカルボニル基又はハロゲン原子を示す。 R^3 は、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数２～４のアルケニル基又は直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のヒドロキシアルキル基を示す。 m 及び n は、それぞれ１～５の整数を示す。 p は０又は１を示す。２つの R^1 は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していてもよい。２つの R^2 基は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していてもよい。〕

[0035] 上記ジアセタール系化合物の中でも、更に好ましい化合物としては、例えば、上記一般式（１）中の R^1 及び R^2 が、同一又は異なって、メチル基又はエチル基であり、かつ、 R^3 が水素原子であり、 m 及び n が１又は２の整数であり、 p が１である化合物等や、上記一般式（１）中の R^1 及び R^2 がプロピル基又はプロピルオキシ基であり、かつ、 R^3 がプロピル基又はプロペニル基であり、 m 及び n が１であり、 p が１である化合物等が挙げられる。

[0036] また、次の様な化合物も更に好ましい化合物として例示することができる；

上記一般式（１）において、 R^1 及び R^2 がプロピル基又はプロピルオキシ基であり、かつ、 R^3 がプロピル基又はプロペニル基であり、 m 及び n が１であり、 p が１である化合物。

[0037] 上記ジアセタール化合物の具体的な態様としては、次の様な化合物が例示される。１，３：２，４－ジ－Ｏ－ベンジリデン－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（メチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*o*－メチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*m*－メチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*p*－メチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（エチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*o*－エチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*m*－エチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*p*－エチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*o*－イソプロピルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*m*－イソプロピルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*p*－イソプロピルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*o*－*n*－プロピルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*m*－*n*－プロピルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*p*－*n*－プロピルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*o*－*n*－ブチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*m*－*n*－ブチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*p*－*n*－ブチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*o*－*t*－ブチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*m*－*t*－ブチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（*p*－*t*－ブチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（ジメチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、１，３：

2, 4-ビス-O-(2', 3'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(2', 4'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(2', 5'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(2', 6'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 5'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(2', 3'-ジエチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(2', 4'-ジエチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(2', 5'-ジエチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(2', 6'-ジエチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジエチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 5'-ジエチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(2', 4', 5'-トリメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4', 5'-トリメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(2', 4', 5'-トリエチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4', 5'-トリエチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(o-メトキシベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(m-メトキシベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(p-メトキシベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(o-エトキシベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(m-エトキシベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(p-エトキシベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(o-イソプロポキシベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(m-イソプロポキシ

シベンジリデン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O- (p-
 イソプロポキシベンジリデン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス
 -O- (o-n-プロポキシベンジリデン) -D-ソルビトール、1, 3 :
 2, 4-ビス-O- (m-n-プロポキシベンジリデン) -D-ソルビトール、
 1, 3 : 2, 4-ビス-O- (p-n-プロポキシベンジリデン) -D-
 ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O- (o-メトキシカルボニルベン
 ジリデン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O- (m-メト
 キシカルボニルベンジリデン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス
 -O- (p-メトキシカルボニルベンジリデン) -D-ソルビトール、1,
 3 : 2, 4-ビス-O- (o-エトキシカルボニルベンジリデン) -D-ソ
 ルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O- (m-エトキシカルボニルベンジ
 リデン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O- (p-エトキシ
 カルボニルベンジリデン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O
 - (o-イソプロポキシカルボニルベンジリデン) -D-ソルビトール、1
 , 3 : 2, 4-ビス-O- (m-イソプロポキシカルボニルベンジリデン)
 -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O- (p-イソプロポキシカル
 ボニルベンジリデン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-
 (o-n-プロポキシカルボニルベンジリデン) -D-ソルビトール、1,
 3 : 2, 4-ビス-O- (m-n-プロポキシカルボニルベンジリデン) -
 D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O- (p-n-プロポキシカル
 ボニルベンジリデン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O- (o-
 フルオロベンジリデン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O
 - (m-フルオロベンジリデン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-
 ビス-O- (p-フルオロベンジリデン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2
 , 4-ビス-O- (o-クロロベンジリデン) -D-ソルビトール、1, 3
 : 2, 4-ビス-O- (m-クロロベンジリデン) -D-ソルビトール、1
 , 3 : 2, 4-ビス-O- (p-クロロベンジリデン) -D-ソルビトール
 、1, 3 : 2, 4-ビス-O- (o-ブロモベンジリデン) -D-ソルビト

ール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(m-ブロモベンジリデン)-D-ソル
 ビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-ブロモベンジリデン)-D-
 ソルビトール、1, 3-O-ベンジリデン-2, 4-O-(p-メチルベン
 ジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-O-(p-メチルベンジリデン)
 -2, 4-O-ベンジリデン-D-ソルビトール、1, 3-O-ベンジリデ
 ン-2, 4-O-(p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3
 -O-(p-エチルベンジリデン)-2, 4-O-ベンジリデン-D-ソル
 ビトール、1, 3-O-ベンジリデン-2, 4-O-(p-クロロベンジリ
 デン)-D-ソルビトール、1, 3-O-(p-クロロベンジリデン)-2
 , 4-O-ベンジリデン-D-ソルビトール、1, 3-O-ベンジリデン-
 2, 4-O-(2', 4'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、
 1, 3-O-(2', 4'-ジメチルベンジリデン)-2, 4-O-ベンジ
 リデン-D-ソルビトール、1, 3-O-ベンジリデン-2, 4-O-(3'
 ', 4'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-O-(3'
 ', 4'-ジメチルベンジリデン)-2, 4-O-ベンジリデン-D-ソル
 ビトール、1, 3-O-(p-メチルベンジリデン)-2, 4-O-(p-
 エチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-O-(p-エチルベン
 ジリデン)-2, 4-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール
 、1, 3-O-(p-メチルベンジリデン)-2, 4-O-(3', 4'-
 ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-O-(3', 4'-
 ジメチルベンジリデン)-2, 4-O-p-メチルベンジリデン-D-ソル
 ビトール、1, 3-O-(p-エチルベンジリデン)-2, 4-O-(3'
 , 4'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-O-(3'
 , 4'-ジメチルベンジリデン)-2, 4-O-p-エチルベンジリデン-
 D-ソルビトール、1, 3-O-(p-メチルベンジリデン)-2, 4-O
 -(p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-O-(p-ク
 ロロベンジリデン)-2, 4-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソル
 ビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジクロロベンジリデ

ン) -D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-ベンジリデン-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-エチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-n-プロピルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 3'-ジメチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 4'-ジメチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 5'-ジメチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 6'-ジメチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3', 5'-ジメチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 3'-ジエチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 4'-ジエチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 5'-ジエチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 6'-ジエチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジエチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3', 5'-ジエチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3'-メチル-4'-メトキシベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジクロロベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-メトキシカルボニルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3'-メチル-4'-フルオロベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3'-ブromo-4'-エチルベンジリデン)-1-メチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-ベンジリデン-1-エチルソルビ

トール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-エチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-n-プロピルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 3'-ジメチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 4'-ジメチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 5'-ジメチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 6'-ジメチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3', 5'-ジメチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 3'-ジエチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 4'-ジエチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 5'-ジエチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(2', 6'-ジエチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジエチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3', 5'-ジエチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3'-メチル-4'-メトキシベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジクロロベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-メトキシカルボニルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3'-メチル-4'-フルオロベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(3'-ブromo-4'-エチルベンジリデン)-1-エチルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-ベンジリデン-1-n-プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス-O-(p-メチルベ

ンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O -
 - (p - エチルベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 :
 2, 4 - ビス - O - (p - n - プロピルベンジリデン) - 1 - n - プロピル
 ソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2' , 3' - ジメチルベンジ
 リデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2'
 , 4' - ジメチルベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1
 , 3 : 2, 4 - ビス - O - (2' , 5' - ジメチルベンジリデン) - 1 - n -
 プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2' , 6' - ジメ
 チルベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビ
 ス - O - (3' , 4' - ジメチルベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビ
 トール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (3' , 5' - ジメチルベンジリデン)
) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2' ,
 3' - ジエチルベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 :
 2, 4 - ビス - O - (2' , 4' - ジエチルベンジリデン) - 1 - n - プロ
 ピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2' , 5' - ジエチルベ
 ンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O
 - (2' , 6' - ジエチルベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール
 、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (3' , 4' - ジエチルベンジリデン) - 1
 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (3' , 5' -
 ジエチルベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4
 - ビス - O - (3' - メチル - 4' - メトキシベンジリデン) - 1 - n - プ
 ロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (3' , 4' - ジクロロ
 ベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス -
 O - (p - メトキシカルボニルベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビト
 ール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エトキシカルボニルベンジリデン)
) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - プ
 ロポキシカルボニルベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1,
 3 - O - (p - n - プロピルベンジリデン) - 2, 4 - O - (p - プロポキ

シベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 - O - (p - プロポキシベンジリデン) - 2, 4 - O - (p - n - プロピルベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (3' - メチル - 4' - フルオロベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (3' - ブロモ - 4' - エチルベンジリデン) - 1 - n - プロピルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - n - プロピルベンジリデン) - 1 - プロペニルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エトキシカルボニルベンジリデン) - 1 - プロペニルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - プロポキシカルボニルベンジリデン) - 1 - プロペニルソルビトール、1, 3 - O - (p - n - プロピルベンジリデン) - 2, 4 - O - (p - プロポキシベンジリデン) - 1 - プロペニルソルビトール、1, 3 - O - (p - プロポキシベンジリデン) - 2, 4 - O - (p - n - プロピルベンジリデン) - 1 - プロペニルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ベンジリデン - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - n - プロピルベンジリデン) - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2' , 3' - ジメチルベンジリデン) - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2' , 4' - ジメチルベンジリデン) - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2' , 5' - ジメチルベンジリデン) - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2' , 6' - ジメチルベンジリデン) - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (3' , 4' - ジメチルベンジリデン) - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (3' , 5' - ジメチルベンジリデン) - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2' , 3' - ジエチルベンジリデン) - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2' , 4' - ジエチルベンジリデン) - 1 - アリルソルビトール、1, 3 : 2,

4-ビス-O-(2', 5'-ジエチルベンジリデン)-1-アリルソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(2', 6'-ジエチルベンジリデン)-1-アリルソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジエチルベンジリデン)-1-アリルソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(p-エトキシカルボニルベンジリデン)-1-アリルソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(p-プロポキシカルボニルベンジリデン)-1-アリルソルビトール、1, 3-O-(p-n-プロピルベンジリデン)-2, 4-O-(p-プロポキシベンジリデン)-1-アリルソルビトール、1, 3-O-(p-プロポキシベンジリデン)-2, 4-O-(p-n-プロピルベンジリデン)-1-アリルソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 5'-ジエチルベンジリデン)-1-n-プロピルソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3'-メチル-4'-メトキシベンジリデン)-1-アリルソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジクロロベンジリデン)-1-アリルソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(p-メトキシカルボニルベンジリデン)-1-アリルソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3'-メチル-4'-フルオロベンジリデン)-1-アリルソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3'-ブromo-4'-エチルベンジリデン)-1-アリルソルビトール等。

[0038] 特に、好ましい態様としては、1, 3:2, 4-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(p-n-プロピルベンジリデン)-1-プロピルソルビトール等が例示される。

[0039] また、上記具体的な態様のジアセタール化合物は、単独で用いてもよいが、他の性能、例えば低温加工性等の観点から、2種以上のジアセタール化合物を併用、または予め混合した態様で用いてもよい。

[0040] 上記併用または混合系で用いる場合、例えば、1, 3:2, 4-ジ-O-ベ

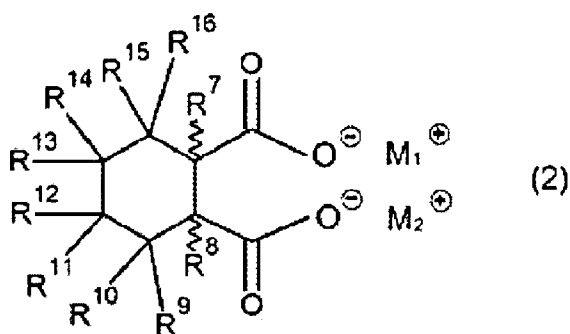
ンジリデン-D-ソルビトールと1, 3:2, 4-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトールの組合せや1, 3:2, 4-ビス-O-(p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトールと1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトールの組合せ、1, 3:2, 4-ジ-O-ベンジリデン-D-ソルビトールと1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトールの組合せ、1, 3:2, 4-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトールと1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトールの組合せ、1, 3:2, 4-ビス-O-(p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトールと1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジクロロベンジリデン)-D-ソルビトールと1, 3:2, 4-ビス-O-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトールの組合せ等が例示される。

[0041] 上記ジアセタール化合物は、例えば、日本国特公昭48-43748号公報、特開昭53-5165号公報、特開昭57-185287号公報、特開平2-231488号公報等に記載されている製造方法等を用いて容易に製造することができる。また、現在ポリオレフィン用結晶核剤として市販されているもの、例えば、ミリケン社（米国）製のミラッド3988、ミラッドNX8000、新日本理化（株）製のゲルオールD、ゲルオールMD、ゲルオールDXR等をそのまま使用してもよい。

[0042] また、本発明に係るジアセタール系化合物以外の結晶核剤としては、例えば、安息香酸ナトリウム塩、p-e-r-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩、下記一般式（2）で示されるシクロヘキサンジカルボン酸金属塩、下記一般式（3）で表されるノルボルナンジカルボン酸金属塩等のカルボン酸塩系化合物、下記一般式（4）で示されるリン酸エステル塩系化合物、下記一般式（5）で示されるアミド系化合物、下記一般式（6）で示されるロジン酸又はその金属塩化合物（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシ

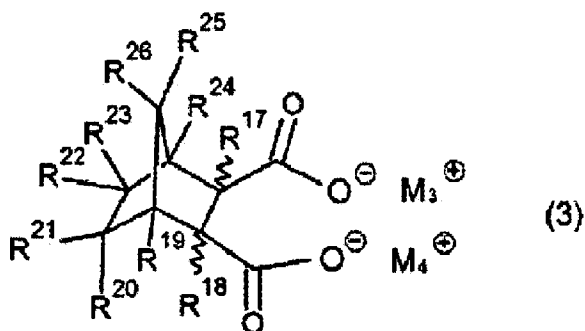
ウム等のアルカリ金属塩)等のロジン系化合物等が例示される。

[化4]



[式中、 M_1 及び M_2 は、いずれもリチウムイオンであるか、または共同してカルシウム、ストロンチウム、亜鉛、マグネシウムおよび一塩基性アルミニウムからなる群から互いに独立して選択される単一の金属カチオンであり、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及び、 R^{16} は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～9のアルキル基（ここで、いずれか2つのビシナル（隣接炭素に結合）またはジェミナル（同一炭素に結合）アルキル基は、一緒になって6個までの炭素原子を有する炭化水素環を形成してもよい）、ヒドロキシ基、炭素数1～9のアルコキシ基、炭素数1～9のアルキレンオキシ基、アミノ基及び炭素数1～9のアルキルアミノ基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素および沃素）並びにフェニル基からなる群からそれぞれ選択される。]

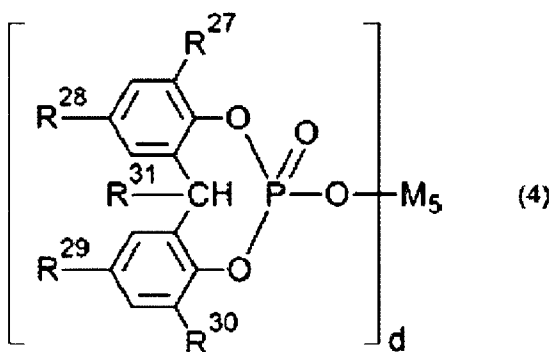
[化5]



[式中、 M_3 及び M_4 は、同一又は異なって、金属カチオンまたは有機カチオンから成る群から独立して選択されるか、または該2つの金属イオンは単一の金属イオンにまとめられ（二価、例えばカルシウム等）、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19}

9、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び、 R^{26} は水素原子、炭素数1～9のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数1～9のアルコキシ基、炭素数1～9のアルキレンオキシ基、アミノ基、及び炭素数1～9のアルキルアミノ基、ハロゲン原子、フェニル基、アルキルフェニル基、及び最大9個の炭素原子を有するジェミナルまたはビシナルの炭素環から成る群から個々に選択され、好ましくは、金属カチオンはカルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、銀、ナトリウム、リチウム、ルビジウム、カリウム等から成る群から選択される。]

[化6]



[式中、 $R^{27} \sim R^{30}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～9のアルキル基を表し、 R^{31} は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、 d は1又は2の整数であり、 d が1のとき、 M_5 はアルカリ金属を表し、 d が2のとき、 M_5 はアルカリ土類金属、亜鉛又はヒドロキシアルミニウムを表す。]

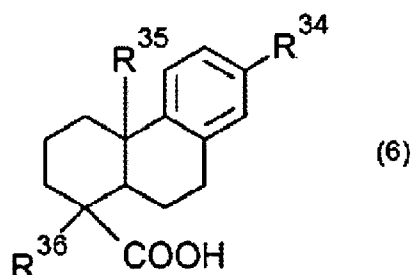
[化7]



[式中、 f は、2～6の整数を表す。 R^{32} は、炭素数2～18の飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、炭素数3～18の脂環族ポリカルボン酸残基又は炭素数6～18の芳香族ポリカルボン酸残基を表す。2～6個の R^{33} は、同一又は異なって、それぞれ、炭素数5～30の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミン残基、炭素数5～30の脂環族アミン残基又は炭素数6

～30の芳香族アミン残基を表す。]

[化8]



[式中、 R^{34} 、 R^{35} および R^{36} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。]

[0043] <顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤>

本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、(B)成分として、有機酸モノグリセリド、及び、(C)成分として、100℃以上の融点を有する有機化合物を含有し、上記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤中に占める上記(A)成分の割合が60～80重量%、上記(B)成分の割合が10～30重量%、上記(B)成分と(C)成分の合計の割合が20～40重量%、かつ、上記(B)成分と上記(C)成分の合計量中に占める上記(B)成分の割合が30～80重量%であり、粉体温度を上記(B)成分の融点以上、上記(C)成分の融点以下の温度範囲に制御しながら、加熱混合された混合体であることが好ましい。以下、上記(A)成分、上記(B)成分、及び、上記(C)成分を含有する混合体を「顆粒状のポリオレフィン樹脂用結晶核剤」ともいう。

[0044] 本発明者らは、バインダー効果を有する特定の化合物を特定の比率で配合し、更に特定の条件下で攪拌混合することにより、少ない特定の化合物の使用量で顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を製造することが可能であり、得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、ケーキング等の問題もなく、樹脂中での分散性や溶解性に優れ、且つ、著しく改良された流動性を示し、更に上記顆粒状のポリオレフィン樹脂用結晶核剤を含んでなるポリオレフィン系樹脂組成物、及び、その成形体が透明性にも非常に優れてい

ることを見出した。

[0045] 上記加熱混合とは、各成分を加熱下で混合することを意味し、その混合方法は、本発明の効果が得られる限り、特に限定されないが、例えば、攪拌による混合方法（攪拌混合）が好ましい。すなわち、攪拌により混合しながら造粒する方法（攪拌造粒）が上記顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得る方法として特に推奨される。加熱下で攪拌造粒された上記顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤（加熱攪拌造粒物）は、流動性等の性能面で特に優位となる。上記加熱混合時の粉体温度は、50～120℃であることが好ましい。

[0046] 本発明において、上記効果が得られる理由を確認することは困難であったが、上述した条件で調製することにより、完全に融解した上記（B）成分は、上記（A）成分の凝集した粒子中に均一に浸透して、優れたバインダー効果を示し、更に完全に融解していない上記（C）成分を共存させることにより、上記（B）成分のバインダー効果を調整しているものと推測される。即ち、上記（B）成分だけでは、一般に知られている粒状化による分散性低下の懸念があったが、上記（C）成分を共存させることにより、バインダー効果が調整され、分散性の低下の懸念がなくなったものと推測される。また、融点の高い上記（C）成分を共存させることにより、ケーキング等の懸念も減少されているものと推測される。

[0047] 上記顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤では、該顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤をコアとし、該コアに（D）成分である原料結晶核剤（b）の粒子が付着した状態であることが好ましい。用途によっては、上述した条件であってもバインダー効果を有する上記（B）成分に起因するケーキング等の問題が生じる場合があり、その場合には、得られた上記顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤に、更に通常の製造方法により得られた上記（D）成分の粉末を加えて、粉体温度を上記（B）成分の融点以上、上記第一段階のコア部分を調製した時の粉体温度未満の温度範囲に制御しながら、攪拌混合することにより、ケーキング等の問題を好適に解消することがで

きる。一般的に、樹脂添加剤組成物におけるケーキングは、融点の低い成分、即ち上記（Ｂ）成分に起因するものと考えられる。従って、最も効果的な方法はその成分の量を減らすことであるが、その場合、十分な顆粒化ができず、また流動性や分散性等の本来目的とする性能向上が不十分となり、近年の厳しい要求を満足することが難しくなっている。そこで、本発明者らは、流動性や分散性を維持しつつ、ケーキング等の問題を解消する方法を種々検討した結果、その理由は明確ではないが、上述した態様とすることによりケーキング等の問題が好適に解消できることを見出した。この場合、その境界が不鮮明であり目視等で確認することは困難であるが、加えた上記（Ｄ）成分の多くが、上記混合体の表面に付着した状態であるものと推測され、その様な状態であることがケーキング等を抑えるために特に重要であろうと考えられる。

[0048] 上記（Ｄ）成分としては、例えば、ジアセタール系化合物、カルボン酸塩系化合物、リン酸エステル塩系化合物、アミド系化合物、ロジン系化合物等が例示される。また、上記（Ｄ）成分は、上記（Ａ）成分の種類と同一又は異なっても良いが、上記（Ａ）成分と同じ種類であることが好ましい。また、上記（Ｄ）成分の付着量は、コア部分の顆粒状ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤１００重量部に対して１～２０重量部であることが好ましく、１～１５重量部であることがより好ましい。上記（Ｄ）成分の付着量を上記範囲とすることにより、流動性や分散性を維持しつつ、ケーキング等の問題を好適に解消することができる。

[0049] 上記顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤において、上記（Ａ）成分、及び、上記（Ｄ）成分の形状は、特に限定されないが、レーザー回折式粒度分布測定で求めた平均粒径が０．０１～１５μmの粉末状であることが好ましく、０．１～１０μmの粉末状であることがより好ましい。上記（Ａ）成分、及び、上記（Ｄ）成分の平均粒径を０．０１μm以上にすることにより、顆粒化がし易くなる傾向にあり、平均粒径を１５μm以下にすることにより、上記顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤のポリオレフィン系樹脂中

への分散性や溶解性に好影響を及ぼす傾向が認められる。

- [0050] 本明細書において、上記レーザー回折式粒度分布測定は、汎用の装置を用いて、汎用の方法・条件により測定することができる。例えば、レーザー回折式粒度分布計（マルバーンインスツルメンツ社製、「マスターサイザー 3000」）を用いて、湿式測定セル中で十分に攪拌混合することで、分散剤として界面活性剤を加えた水溶液中に試料を分散させ、続いて、得られた混合物を装置内で更に攪拌、循環させながら、超音波を当てて装置内にて十分に均一に分散させた後、超音波を当てながら試料の粒度分布を測定することができる。得られた粒度分布より平均粒径、即ち体積基準累積 50% 粒径（メジアン径：d₅₀）を求めることができる。
- [0051] 上記顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、流動性の観点より顆粒状であることが肝要であり、JIS K0069（1992）に準拠した条件で行ったふるい分け試験において、目開き 600 μm の JIS 試験用ふるい上の残存物の全重量に対する割合が 10 重量%以上であることが好ましく、20 重量%以上であることがより好ましい。ここで、少ない上記（B）成分、上記（C）成分の使用量で上記顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の粒径を調整するためには、攪拌造粒法が最も有利であった。
- [0052] 上記ふるい分け試験は、JIS K0069（1992）に準拠して、JIS 規格に適合した汎用のふるいを用いて、測定することができる。具体的には、JIS K0069（1992）の 6.1 に準拠した条件で、ふるい分け試験を行い、目開き 600 μm の JIS 試験用ふるい上の残存物の重量を測定し、試験に用いた試料の全重量に対する割合を求めた。
- [0053] 上記（B）成分としては、特に限定されないが、分子内に少なくとも水酸基 1 個を有していてもよい脂肪酸のモノグリセリドであることが好ましく、上記脂肪酸が炭素数 12～24 の飽和脂肪酸であることがより好ましく、炭素数 14～22 の飽和脂肪酸であることが更に好ましい。
- [0054] 上記（B）成分としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸等の飽

和脂肪酸のモノグリセリドやパルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸、エイコサジエン酸、ドコサジエン酸、リノレン酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、ウンデシレン酸等の不飽和脂肪酸のモノグリセリド、更に、イソステアリン酸、リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、9-ヒドロキシステアリン酸、10-ヒドロキシステアリン酸、水素添加ヒマシ油脂肪酸（12-ヒドロキシステアリン酸の他に少量のステアリン酸及びパルミチン酸を含有する脂肪酸）等の分岐鎖や置換基を有する脂肪酸のグリセリド等が例示される。

[0055] 上記有機酸モノグリセリドの中でも、ステアリン酸モノグリセリド、ベヘン酸モノグリセリド、12-ヒドロキシステアリン酸モノグリセリドが特に好ましく、ステアリン酸モノグリセリドが最も好ましい。

[0056] 上記（C）成分としては、特に限定されず、100℃以上の融点を有する限りどのような構造の有機化合物でも使用することができるが、炭素数14～22の飽和脂肪酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩や遷移金属塩、ヒンダードフェノール系化合物、及び、亜リン酸エステル系化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物であることが好ましい。

[0057] 上記炭素数14～22の飽和脂肪酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩としては、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸等の飽和脂肪酸やイソステアリン酸、リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、9-ヒドロキシステアリン酸、10-ヒドロキシステアリン酸、水素添加ヒマシ油脂肪酸（12-ヒドロキシステアリン酸の他に少量のステアリン酸及びパルミチン酸を含有する脂肪酸）等の分岐鎖や置換基を有する飽和脂肪酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ金属塩、亜鉛等の遷移金属塩等が例示される。中でも、ステアリン酸、ベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸のカルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩等がより好ましい。

[0058] 上記ヒンダードフェノール系化合物としては、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[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]、3, 9-ビス[2-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオニルオキシ]-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、1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)メシチレン、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、ビス[3, 3-ビス-(3'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチリックアシッド]エチレングリコールエステル、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、ビス[2-*t*-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 α -トコトリエノール、 β -トコトリエノール、 γ -トコトリエノール、没食子酸ドデシル、没食子酸ヘキサデシル、没食子酸ステアシル、3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジイソプロピルフェニル)プロピオン酸オクチル、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル)-フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ノルジヒドログアイアレチン酸、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-ノニルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(1-メチ

ルシクロヘキシル) - 4 - メチルフェノール]、2, 2' - [(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンゼン - 1, 3 - ジイル) ジメタンジイル] ビス (4 - メチル - 6 - ノニルフェノール)、2, 2' - チオジエチルビス [3 - (3, 5 - ジー t - 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 (2 - t - ブチル - 5 - メチルフェノール)、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクチルオキシベンゾフェノン、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' - t - ブチル - 5' - メチルフェニル) 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - t - ブチル - 6 - (3 - t - 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、N, N' - (1, 6 - ヘキサンジイル) ビス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド]、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジー t - 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 (4 - t - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌレート、2, 2' - エチリデンビス (4, 6 - ジー t - ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス (4 - s - ブチル - 6 - t - ブチルフェノール)、1, 3, 5 - トリス [(3, 5 - ジー t - 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、クルクミン等の化合物が例示される。

[0059] 上記化合物の中でも、4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジー t - ブチルフェノール)、3, 9 - ビス [2 - [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオニルオキシ] - 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、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) メシチレン、テトラキス - [メチレン - 3 - (3', 5' - ジー t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、2, 2' - チオジエチルビス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N, N' - (1, 6 - ヘキサンジイル) 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]、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート等の化合物が推奨され、その中でも、3, 9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオニルオキシ]-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、1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、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, 6-ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート等の化合物がより好ましく、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] メタンが更に好ましい。

[0060] 上記亜リン酸エステル系化合物としては、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、トリオレイルホスファイト、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニル(テトラトリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイトとフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)混合物、テトラ(C₁₂~C₁₅アルキル)-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイトとビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトの混合物、ビス(デシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリステアリル

ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、水添ビスフェノールＡ・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー、水添ビスフェノールＡホスファイトポリマー等が例示される。その中でも、ペンタエリトリトールテトラキス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕及び／又はトリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイトがより好ましく、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイトが更に好ましく、ペンタエリトリトールテトラキス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕が特に好ましい。

[0061] 上記顆粒状ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤において、上記（Ａ）成分の割合は、６５～７５重量％であることがより好ましい。また、上記（Ｂ）成分の割合は、１０～３０重量％であることがより好ましく、１３～２５重量％であることが更に好ましい。また、上記（Ｂ）成分と上記（Ｃ）成分の合計の割合は、２０～４０重量％であることがより好ましく、２５～３５重量％であることが更に好ましい。また、上記（Ｂ）成分と上記（Ｃ）成分の合計量中に占める上記（Ｂ）成分の割合は、３５～７５重量％であることがより好ましい。上記範囲とすることにより、容易に顆粒状とすることができ、好適に流動性を改良することができる。

[0062] <粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤>

本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、（Ｅ）成分として、硫酸エステル塩及び／又はスルホン酸塩、及び、（Ｆ）成分として、高級脂肪酸を含有し、上記（Ｅ）成分の含有量が、上記（Ａ）成分１００重量部に対して０．１～５重量部、上記（Ｆ）成分の含有量が、上記（Ａ）成分１００重量部に対して０．３～５重量部、かつ、上記（Ｅ）成分と上記（Ｆ）成分の比率（Ｅ）／（Ｆ）が、１／３～４／１の範囲であり、有機溶媒で膨潤された上記（Ａ）成分と、上記有機溶媒に溶解した上記（Ｅ）成分と、粉末状又は粒状の上記（Ｆ）成分の混合物より、上記有機溶媒を除去してなる混合体であ

ることが好ましい。以下、上記（Ａ）成分、上記（Ｅ）成分、及び、上記（Ｆ）成分を含有する混合体を「粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤」ともいう。

[0063] 上記粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤では、市販品や通常の製造工程で得られた上記（Ａ）成分を特定の溶媒で膨潤した後、予め有機溶媒に溶解した上記（Ｅ）成分と粉末状又は粒状の上記（Ｆ）成分を同時に又は逐次的に加えて混合することにより容易に得ることができる。また、製造工程の途中、例えば乾燥工程等の前後に上記手順の工程を組み込む方法を採用することも可能である。

[0064] 上記粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤においては、上記混合時に各成分の状態が流動性の改良に対して非常に重要である。従来、分散性や溶解性の改善の為には、上記（Ｅ）成分及び上記（Ｆ）成分が上記（Ａ）成分の粒子を形成する凝集体中に存在する微粒子間に可能な限り均一に存在することが重要であり、その為には全成分を大量の有機溶媒中に投入後、長時間加熱混合するか、予め上記（Ｅ）成分及び上記（Ｆ）成分を有機溶媒に溶解させ、その溶液を上記（Ａ）成分に加える方法等が推奨された（上記特許文献３）。それだけでも嵩密度の上昇により、流動性が改善する方向にあったが、より一層の生産性の向上が求められている現状を鑑みると、より流動性の改善が必要であると本発明者らは考えた。その課題に対して、本発明に係る上記手順により製造する場合に、驚くべきことに嵩密度の上昇だけでは説明できない程著しく流動性が改善することがわかった。

[0065] そこで、本発明者らは、上記系においてのみ流動性が著しく改善する理由を解明すべく、様々な分析を試みたが、未だ明確な答えは得られていない。しかし、その分析結果より、以下に示す様な一つの推論が可能である。即ち、予め有機溶媒で膨潤された上記（Ａ）成分に予め有機溶媒に溶解した上記（Ｅ）成分を加えることにより、上記（Ｅ）成分が上記（Ａ）成分の微粒子間にすばやく浸透し、上記（Ｅ）成分は上記（Ａ）成分の微粒子間に均一に存在する。一方、予め有機溶媒に溶解せずに粉末状又は粒状のままで加えた上

記（F）成分は、上記（A）成分に微粒子間への浸透が遅く、その結果、上記（A）成分の粒子を形成する凝集体の表面近傍に多く存在しているものと考えられる。その表面近傍に存在する上記（F）成分が流動性を改善する効果に大きく寄与しているものと推測されている。

[0066] ここで、上記膨潤とは、一般的に固体の形状を維持した状態で、溶媒が固体中に浸透して体積膨張することを意味する。上記膨潤も同様に、上記（A）成分の粒子を形成する凝集体中に存在する微粒子間に溶媒が均一に浸透した状態を膨潤状態と言う。なお、固体の形状を維持した状態であれば、一部溶解した状態であっても、膨潤状態とした。また、膨潤状態であることにより添加剤等が粒子中に浸透しやすくなることが知られている。特に、同じ種類の溶媒に予め溶解した状態で加えることにより、その傾向はより顕著になる。通常、膨潤状態になるためには溶媒の溶解性、相溶性が重要であり、溶解性が高すぎる場合には膨潤状態を超えて溶解状態になり、逆に相溶性が低すぎる場合には溶媒が固体中に浸透せず、膨潤状態とはならない。

[0067] 上記粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤において、上記（A）成分の粉末の形状は、特に限定されないが、レーザー回折式粒度分布測定で求めた平均粒径が $0.01 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。上記（A）成分の平均粒径を $0.01 \mu\text{m}$ 以上にするにより、作業性に優れる傾向にあり、平均粒径を $15 \mu\text{m}$ 以下にするにより、上記粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤のポリオレフィン系樹脂中への分散性や溶解性に好影響を及ぼす傾向が認められる。

[0068] 上記粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、得られた粉末状のままでも十分に流動性を改良することが可能であるが、更に流動性を向上させたい場合には、得られた粉末を従来公知の方法で粒状化することもできる。その場合は、加えた上記（E）成分や上記（F）成分がバインダーとして作用し、粒状化を促進するだけでなく、得られた粒状物の樹脂中での分散性や溶解性の低下を抑える効果もあり好ましい。

- [0069] 上記粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤が粉末状の場合、その形状としては、レーザー回折式粒度分布測定で求めたその平均粒径が0.1～30 μm であることが好ましく、0.5～20 μm であることがより好ましい。同様に、上記粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤が粒状の場合、平均粒径が5～100 μm であることが好ましく、10～50 μm であることがより好ましい。ただし、本発明の効果を奏する限り、必ずしも上記形状である必要はない。
- [0070] 上記(E)成分としては、特に限定されず、どのような構造の硫酸エステル塩及びスルホン酸エステル塩でも使用することができるが、炭素数8～24のアルキル硫酸エステル塩、エチレンオキシド(EO)の平均付加モル数1～8のポリオキシエチレンアルキル(炭素数8～22)エーテル硫酸エステル塩及び炭素数6～20の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩からなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物であることが好ましく、その塩が、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩又はトリエタノールアミン塩であることが好ましい。
- [0071] 上記炭素数8～24のアルキル硫酸エステル塩としては、*n*-オクチル硫酸ナトリウム、2-エチルヘキシル硫酸ナトリウム、*n*-デシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ミリスチル硫酸ナトリウム、パルミチル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、アラキジル硫酸ナトリウム、ベヘニル硫酸ナトリウム、イソステアリル硫酸ナトリウム、炭素数12～14のアルキル硫酸ナトリウム、ヤシ油アルキル硫酸ナトリウム、パーム油アルキル硫酸ナトリウム、パーム核油アルキル硫酸ナトリウム、大豆油アルキル硫酸ナトリウム、*n*-オクチル硫酸カリウム、2-エチルヘキシル硫酸カリウム、*n*-デシル硫酸カリウム、ラウリル硫酸カリウム、ミリスチル硫酸カリウム、パルミチル硫酸カリウム、ステアリル硫酸カリウム、アラキジル硫酸カリウム、ベヘニル硫酸カリウム、イソステアリル硫酸カリウム、炭素数12～14のアルキル硫酸カリウム、ヤシ油アルキル硫酸カリウム、パーム油アルキル硫酸カリウム、パーム核油アルキル硫酸カリウム、大豆油アルキル

硫酸カリウム、*n*-オクチル硫酸アンモニウム、2-エチルヘキシル硫酸アンモニウム、*n*-デシル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ミリスチル硫酸アンモニウム、パルミチル硫酸アンモニウム、ステアリル硫酸アンモニウム、アラキジル硫酸アンモニウム、ベヘニル硫酸アンモニウム、イソステアリル硫酸アンモニウム、炭素数12～14のアルキル硫酸アンモニウム、ヤシ油アルキル硫酸アンモニウム、パーム油アルキル硫酸アンモニウム、パーム核油アルキル硫酸アンモニウム、大豆油アルキル硫酸アンモニウム等が例示される。その中でも、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、炭素数12～14のアルキル硫酸ナトリウム、炭素数12～14のアルキル硫酸カリウム及び炭素数12～14のアルキル硫酸アンモニウムであることがより好ましく、ラウリル硫酸ナトリウム、炭素数12～14のアルキル硫酸ナトリウムであることが更に好ましい。

[0072] 上記オキシエチレン基（EO）の平均付加モル数1～5のポリオキシエチレンアルキル（炭素数8～22）エーテル硫酸エステル塩としては、ポリオキシエチレン（オキシエチレン基（EO）の平均付加モル数1～5）-*n*-オクチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（EOの平均付加モル数1～5）-2-エチルヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（EOの平均付加モル数1～5）-*n*-デシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（EOの平均付加モル数1～5）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（EOの平均付加モル数1～5）ミリスチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（EOの平均付加モル数1～5）パルミチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（EOの平均付加モル数1～5）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（EOの平均付加モル数1～5）アラキジルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（EOの平均付加モル数1～5）ベヘニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（EOの平均付加モル数1～5）イソ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（EOの平均付加モ

ル数 1 ～ 5) ヤシ油アルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) パーム油アルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) パーム核油アルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) 大豆油アルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) n -オクチルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) 2 -エチルヘキシルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) n -デシルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) ラウリルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) ミリスチルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) パルミチルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) ステアリルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) アラキジルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) ベヘニルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) イソステアリルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) ヤシ油アルキルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) パーム油アルキルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) パーム核油アルキルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) 大豆油アルキルエーテル硫酸カリウム等が例示される。その中でも、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) ラウリルエーテル硫酸カリウム、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) ラウリルエーテル硫酸アンモニウムがより好ましく、ポリオキシエチレン (E O の平均付加モル数 1 ～ 5) ラウリルエーテル硫酸ナトリウムが更に好ましい。

[0073] 上記炭素数 6～20 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、炭素数 6～14 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、炭素数 6～16 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、炭素数 6～20 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、炭素数 10～16 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、炭素数 10～13 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、炭素数 10～14 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸カリウム、ウンデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、トリデシルベンゼンスルホン酸カリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸カリウム、炭素数 6～14 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸カリウム、炭素数 6～16 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸カリウム、炭素数 6～20 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸カリウム、炭素数 10～16 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸カリウム、炭素数 10～13 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸カリウム、炭素数 10～14 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム等が例示される。その中でもドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウムであることがより好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが更に好ましい。

[0074] 上記（F）成分としては、特に限定されないが、分子内に少なくとも 1 個の水酸基を有していてもよい炭素数 12～24 の飽和脂肪酸であることが好ましく、分子内に少なくとも 1 個の水酸基を有していてもよい炭素数 18～22 の飽和脂肪酸であることがより好ましい。

[0075] 具体的には、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、10-ヒドロキシパルミチン酸、11-ヒドロキシパルミチン酸、パルミトレイン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、10-ヒドロキシステ

アリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキジン酸、エイコサジエン酸、ミード酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ネルボン酸等が例示される。その中でも、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、ベヘン酸が更に好ましく、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸が特に好ましく、ステアリン酸及び／又は12-ヒドロキシステアリン酸であることが最も好ましい。

[0076] 上記（E）成分の含有量は、上記（A）成分100重量部に対して0.1～5重量部であることが好ましく、0.2～4重量部であることがより好ましい。上記（E）成分の含有量が、上記範囲にあれば、透明性が低下することなく、十分な流動性の改善が得られる。

[0077] 上記（F）成分の含有量は、上記（A）成分100重量部に対して0.3～5重量部であることが好ましく、0.3～3重量部であることがより好ましい。上記（F）成分の含有量が、上記範囲にあれば、透明性が低下することなく、十分な流動性の改善が得られる。

[0078] 上記（E）成分と上記（F）成分の比率は、 $(E) / (F) = 1 / 3 \sim 4 / 1$ であることが好ましく、 $1 / 2.5 \sim 2.5 / 1$ であることがより好ましい。上記（E）成分と上記（F）成分の比率を上記範囲にすることにより、流動性を好適に改善することができ、且つ、透明性に優れた成形体を好適に得ることができる。

[0079] <ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造>

本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法であって、（i）（A）成分である原料結晶核剤（a）、（B）成分である有機酸モノグリセリド、及び、（C）成分である100℃以上の融点を有する有機化合物を、粉体温度を上記（B）成分の融点以上、上記（C）成分の融点以下の温度範囲に制御しながら、攪拌造粒する工程を具備するポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法でもある。ただし、目的とする性能が得られる方法であれば

、特に限定されない。

[0080] (i i) 上記工程 (i) で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤に、更に (D) 成分である原料結晶核剤 (b) を加えて、粉体温度を前記 (C) 成分の融点以上、上記工程 (i) の粉体温度未満の温度範囲に制御しながら、加熱混合する工程を具備することが好ましい。

[0081] 上記工程 (i) における攪拌造粒は、攪拌しながら造粒することができればよく、汎用の攪拌槽内部に攪拌翼を有する加熱可能な攪拌造粒機を用いることができる。代表的な攪拌造粒機としては、攪拌転動造粒機（ハイスピードミキサー等）、高速攪拌造粒機（ヘンシェルミキサー等）、バーティカルグラニュレーター、ファーママトリックス、スーパーミキサー、GRALーグラル、シュギミキサー、ハイスピーダー、ニュースピードニーダ等の縦型ミキサーや、レディゲミキサー、スパルタンリユザー、ピンミキサー等の横型ミキサー等を例示される。中でも、攪拌転動造粒機や高速攪拌造粒機等が好ましい。

[0082] 上記工程 (i i) における加熱混合は、加熱下で混合することができればよく、万能混合機等の汎用の攪拌混合機を用いることもできるが、生産性を考慮すると、上記工程 (i) で使用した攪拌造粒機をそのまま用いる方法が効率的であり好ましい。

[0083] 上記工程 (i) における、各成分の仕込み方法は、特に限定されないが、例えば、3成分を同時に仕込んだ後に加熱下で攪拌造粒する方法や、予め上記 (A) 成分のみを仕込んで加熱下で攪拌している中に、残りの上記 (B) 成分、及び、上記 (C) 成分を一括して若しくは逐次的に投入して、攪拌造粒する方法等が挙げられる。

[0084] 本明細書において、「粉体温度」とは、攪拌造粒や攪拌混合、加熱混合時の粉末又は顆粒状の混合物である粉体の実温度を意味し、例えば、その攪拌造粒や攪拌混合、加熱混合に用いる装置内に温度計を設置又は挿入することにより容易に測定することができる。

[0085] 上記粉体温度の制御は、例えば、攪拌装置が有する加熱手段、具体的には、

攪拌装置のジャケット等に熱媒を通して加熱昇温後、装置内に設置した温度計にて実際の粉体温度を測定しながら、上記熱媒による加熱又は剪断発熱による加熱、更に剪断発熱が大きい場合は冷媒による冷却を調整することにより、粉体温度を制御する方法等を挙げることができる。

[0086] 上記粉体温度の制御範囲は、(B)成分及び(C)成分の種類に依存するものであり、具体的には、工程(i)の粉体温度は、(B)成分の融点以上、(C)成分の融点以下の範囲であることが好ましく、(B)成分の融点+10℃～(C)成分の融点-10℃の間の温度範囲であることがより好ましい。また、上記工程(ii)の粉体温度は、(B)成分の融点～(B)成分の融点+50℃の範囲であり、且つ、上記工程(i)の加熱温度未満であることが好ましい。

[0087] また、本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法であって、上記(A)成分である有機溶媒で膨潤された原料結晶核剤(a)100重量部に対して上記有機溶媒に溶解した(E)成分である硫酸エステル塩及び／又はスルホン酸塩を0.1～5重量部、上記(A)成分100重量部に対して粉末状又は粒状の(F)成分である高級脂肪酸を0.3～5重量部、かつ、上記(E)成分と上記(F)成分の比率(E)/(F)が1/3～4/1となる様に混合後、上記有機溶媒を除去する工程を具備することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法でもある。ただし、目的とする性能が得られる方法であれば、特に限定されない。

[0088] 上記製造方法では、以下の工程を有することが好ましい。

(I) 上記(A)成分に有機溶媒を加えて加熱攪拌し、上記(A)成分を膨潤させる。

(II) 上記工程(I)で得られた膨潤した上記(A)成分に、予め有機溶媒に溶解した上記(E)成分を加えて、更に攪拌する。

(III) 更に、粉末状又は粒状の上記(F)成分を加えて、攪拌する。

(IV) 所定時間、加熱攪拌後、有機溶媒を除去する。

なお、上記工程(II)と上記工程(III)は、目的の性能が得られる場

合には、同時に行うこともできる。

[0089] 上記工程（Ⅰ）で用いられる有機溶媒としては、上記（Ａ）成分を膨潤させることができ、上記（Ｅ）成分を溶解させることができるものであれば、特に限定はされないが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の炭素数１～４の低級アルコール系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒等が好ましい。中でも炭素数１～４の低級アルコール系溶媒がより好ましく、メタノール、エタノールが更に好ましく、メタノールが特に好ましい。上記有機溶媒は、単独で用いても良く、複数の有機溶媒を使用することができる。また、例えば、低級アルコール系溶媒やケトン系溶媒に少量の炭化水素系溶媒や水等を混合して用いることもできる。

[0090] 上記工程（Ⅰ）の温度、時間は、上記（Ａ）成分の種類と用いる有機溶媒の種類により、異なるものであるが、例えば、有機溶媒としてメタノールを用いた場合は、通常、４０～６０℃で、１～３時間程度で行うことにより充分に上記（Ａ）成分を膨潤させることができる。

[0091] 上記工程（ⅠⅠ）において、（Ｅ）成分を溶解させる有機溶媒としては、用いる（Ｅ）成分が容易に溶解できる有機溶媒であれば、如何なる種類の有機溶媒でも使用することができるが、工程（Ⅰ）と同じ有機溶媒を用いることが好ましい。

[0092] 上記工程（ⅠⅠ）及び上記工程（ⅠⅠⅠ）の温度、時間は、上記工程（Ⅰ）と同様に、上記（Ａ）成分、上記（Ｅ）成分、及び、上記（Ｆ）の種類により異なるものであるが、例えば、有機溶媒としてメタノールを用いた場合は、通常、４０～６０℃で、１～５時間程度で行うことにより、好適に上記粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得ることができる。

[0093] 上記工程（ⅠⅣ）の方法としては、用いた有機溶媒の種類により異なるが、例えば、濾過、遠心分離、蒸発乾燥等、従来公知のどの様な方法でも行うことができるが、低沸点有機溶媒を用いて、蒸発乾燥する方法が最も好ましい

。

[0094] また、蒸発乾燥する場合には、メタノール等の低沸点有機溶媒に該有機溶媒より沸点の高い溶媒を加える方法が着色等を抑える為には有効である。更に、例えば、水等の（F）成分が溶解しない溶媒を使った場合、更に流動性を向上させる効果も期待される。

[0095] ＜ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法＞

また、本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法であって、（A）成分である原料結晶核剤（a）、（B）成分である有機酸モノグリセリド、及び、（C）成分である100℃以上の融点を有する有機化合物を、粉体温度を上記（B）成分の融点以上、上記（C）成分の融点以下の温度範囲に制御しながら、攪拌混合することにより顆粒状とすることを特徴とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法でもある。

[0096] 上記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法により顆粒状としたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤に、更に（D）成分である原料結晶核剤（b）を加えて、粉体温度を上記（B）成分の融点以上、上記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法の攪拌混合時の粉体温度未満の温度範囲に制御しながら、加熱混合することにより顆粒状とすることが好ましい。

[0097] また、本発明は、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法であって、（A）成分である有機溶媒で膨潤された原料結晶核剤（a）に、上記（A）成分100重量部に対して上記有機溶媒に溶解した（E）成分である硫酸エステル塩及び又はスルホン酸塩を0.1～5重量部、上記（A）成分100重量部に対して粉末状又は粒状の（F）成分である高級脂肪酸を0.3～5重量部、かつ、上記（E）成分と上記（F）成分の比率（E）／（F）が1／3～4／1の範囲になる様に混合後、上記有機溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法でもある。

[0098] 上記流動性改良方法については、上述した「ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤」、「顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤」、「粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤」、及び、「ポリオレフィン系樹脂用結晶

核剤の製造方法」に記載の説明と同義である。ただし、流動性の改良方法に関しても、目的の性能が得られる限り、必ずしもその方法に限定されるものではない。

[0099] <ポリオレフィン系樹脂組成物>

本発明は、ポリオレフィン系樹脂と上述した本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤、又は、上述した本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法で製造されたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を含んでなるポリオレフィン系樹脂組成物でもある。なお、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤とポリオレフィン系樹脂とを、必要に応じて、その他のポリオレフィン系樹脂用添加剤を加えて、室温にてドライブレンド後、所定の条件にて溶融混合することにより、容易に得ることができる。

[0100] 上記ポリオレフィン系樹脂中における本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の濃度は、本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤としての効果を奏する限り、特に限定されないが、上記ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.001～10重量部であることが好ましく、0.01～5重量部であることがより好ましい。

[0101] [ポリオレフィン系樹脂]

上記ポリオレフィン系樹脂としては、本発明の効果を奏する限り、特に限定されることなく、従来公知のポリオレフィン系樹脂が使用することができる。上記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂等が例示される。より具体的には、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、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5

0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。また、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。更に、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。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、ドデセン等の炭素数2～12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される。

[0102] 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、メタロセン触媒等も使用できる。

[0103] 本発明に係るポリオレフィン系樹脂のメルトフローレート（以下「MFR」と略記する。JIS K 7210-1999）は、その適用する成形方法により適宜選択されるが、通常は0.01～200g/10分程度であり、0.05～100g/10分程度が好ましい。

[0104] [その他の添加剤]

また、上述の通り、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、その使用目的やその用途に応じて、本発明の効果を損なわない範囲でその他のポリオレフィン系樹脂用添加剤が含まれていてもよい。

[0105] 上記ポリオレフィン系樹脂用添加剤としては、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る。具体的には、蛍光増白剤（2,5-チオ

フェンジイル（5-tert-ブチル-1,3-ベンゾキサゾール）、4,4'-ビス（ベンゾオキサゾール-2-イル）スチルベン等）、酸化防止剤、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）、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）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の高級脂肪酸アミド、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、発泡助剤、ポリマー添加剤、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（インディゴ化合物、フタロシアニン系化合物、アントラキノン系化合物、ウルトラマリン化合物、アルミン酸コバルト化合物等）、加工助剤、他の核剤等の各種添加剤が例示される。

[0106] これらの添加剤を使用する場合、その使用量は、本発明の効果を阻害しない限り、通常使用されている範囲で使用すればよいが、例えば、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.0001～100重量部程度、より好ましくは0.001～50重量部程度で利用されるのが一般的である。

[0107] 上記酸化防止剤としては、上述のフェノール化合物や亜リン酸エステル系化合物に加えてフェノール系酸化防止剤、亜リン酸エステル系酸化防止剤を加えてもよく、さらにイオウ系酸化防止剤を加えることもできる。具体的な酸化防止剤としては、2,6-ジtert-ブチルフェノール、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート〕メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のフェノール系酸化防止剤、アルキルジスルフィド、チオジプロピオン酸エステル、ベ

ンゾチアゾール等の硫黄系酸化防止剤、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、３，９－ビス（２，６－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ〔５，５〕ウンデカン等の亜リン酸エステル系酸化防止剤等が例示される。中でも、フェノール系酸化防止剤であるテトラキス〔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、亜リン酸エステル系の酸化防止剤であるトリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、３，９－ビス（２，６－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ〔５，５〕ウンデカン等が特に推奨される。

[0108] ＜ポリオレフィン系樹脂成形体＞

本発明のポリオレフィン系樹脂成形体は、上記本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を用いて、慣用されている成形方法に従って成形することにより得られる。上記成形方法としては、本発明の効果を奏する限り、特に制約はなく、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も採用できる。

[0109] かくして得られたポリオレフィン系樹脂成形体は、透明性等の光学的特性や耐衝撃性等の機械的特性に優れており、成形品やシート、フィルムとして、自動車部材、電気部材、機械部品、日常雑貨等様々な用途で、非常に有用である。

実施例

[0110] 以下に実施例を示し、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。尚、実施例や応用例中の化合物の略号、及び各特性の測定は以下の通りである。

[0111] [ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の性状]

（１）（Ａ）成分及び（Ｄ）成分の平均粒径の測定（レーザー回折式粒度分布測定）

レーザー回折式粒度分布計（マルバーンインスツルメンツ社製、「マスターサイザー 3000」）を用いて、以下の方法により測定した。まず、湿式測定セルを用い、十分に攪拌混合することで、分散剤としてノニオン系界面活性剤を加えた水溶液中に、試料を分散させ、続いて、得られた混合物を装置内で更に攪拌、循環させながら、超音波を当てて装置内にて十分に均一に分散させた。その後、超音波を当てながら試料の粒度分布を測定した。得られた粒度分布より、体積基準累積 50% 粒径（ d_{50} ）を求め、平均粒径とした。

[0112] （2-1）顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の粒径の測定（ふるい分け試験）

JIS K0069（1992）の 6.1 に準拠した条件で、ふるい分け試験を行い、目開き $600\ \mu\text{m}$ の JIS 試験用ふるい上の残存物の重量を化学天秤を用いて正確に測定した。得られた目開き $600\ \mu\text{m}$ のふるい上の重量より、試験に用いた試料の全重量に対する割合を求めた。

（2-2）粒状又は粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径の測定（レーザー回折式粒度分布測定）

レーザー回折式粒度分布計（マルバーンインスツルメンツ社製、「マスターサイザー 3000」）を用いて、以下の方法により測定した。まず、湿式測定セルを用い、十分に攪拌混合することで、分散剤としてノニオン系界面活性剤を加えた水溶液中に、試料を分散させ、続いて、得られた混合物を装置内で更に攪拌、循環させながら、超音波を当てて装置内にて十分に均一に分散させた。その後、超音波を当てながら試料の粒度分布を測定した。得られた粒度分布より、体積基準累積 50% 粒径（ d_{50} ）を求め、平均粒径とした。

[0113] （3）圧縮比の測定

漏斗をメスシリンダーの開口部上 $2\ \text{cm}$ となるように、かつそれと軸が一致するように垂直に保持し、漏斗を通して $100\ \text{cm}^3$ のメスシリンダーに結晶核剤を $100\ \text{cm}^3$ ゆっくりと（圧力を加えずに）入れた。秤を用いてメスシ

リンダー内の結晶核剤の重量を0.1 gの桁まで測定した。得られた重量より下記式(1)を用いてゆるめ嵩密度を求めた。続いて、メスシリンダーをゴムシートの上5 cmの高さから垂直に落下させる操作(タッピング)を50回繰り返した。メスシリンダー内の結晶核剤の容量を0.1 cm³の桁まで読み取り、下記式(2)を用いてかため嵩密度を求めた。得られたゆるめ嵩密度及びかため嵩密度より下記式(3)を用いて、圧縮比を求めた。一般的に、圧縮比が1に近いほど流動性に優れているとされている。

式(1) :

$$\text{ゆるめ嵩密度 (g / cm}^3\text{)} = \text{メスシリンダー内の結晶核剤の重量 (g)} / 100 \text{ cm}^3$$

式(2) :

$$\text{かため嵩密度 (g / cm}^3\text{)} = \text{メスシリンダー内の結晶核剤の重量 (g)} / \text{タッピング後の結晶核剤の容量 (cm}^3\text{)}$$

式(3) :

$$\text{圧縮比} = \text{かため嵩密度} / \text{ゆるめ嵩密度}$$

[0114] [流動性の評価]

(4) 安息角の測定

25℃、湿度60%の条件下で、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤30 gを、漏斗上縁までの距離が1 cmの高さから、開口部の直径9 cm、穴の直径1 cmの漏斗上へ注ぎ込み、振動させずに漏斗下口から10 cmの位置にある直径9 cmの円形台上に落下させる。落下した円錐状の堆積物の高さを測定し、水平面と母線のなす角を計算から求め、安息角(単位:度)とした。この安息角が小さいほど粉体流動性が良いことを示す。

[0115] (5) 粉体流動性試験(漏斗試験)

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を、漏斗の上縁までの距離が5 cmの高さから、開口部の直径15 cm、穴の直径1.5 cmの漏斗上へ注ぎ込み、振動させずに漏斗下口より落下させる。結晶核剤の漏斗から排出状態より、以下の基準に従って、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性を4段階評価

にて判定した。

(評価基準)

◎：ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤が全て速やかに漏斗から排出され、漏斗内壁の付着物もほとんど確認されない。

○：ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤がわずかに漏斗から排出されずに残るが、わずかな衝撃により残った結晶核剤も全て排出される。

△：ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤が漏斗から排出されずに残り、わずかな衝撃だけでは漏斗上に残った結晶核剤を完全に排出することは困難である。

×：ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤が漏斗から排出されずに多量に残り、衝撃を与えても漏斗上に残った結晶核剤を排出することは困難である。

[0116] [ケーキング性の評価]

(6) ケーキング試験

顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤 10 g をビーカーに入れ、50℃に設定したオーブン中で、24時間静置し、取り出したビーカー内の顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の性状を目視にて確認し、以下の4段階で分類評価した。

◎：塊ができない。

○：ほとんど塊ができないか、塊ができて非常に脆く、柔らかい。

△：塊ができるが、崩れやすく、実用上ほとんど問題にはならない。

×：全体的に塊になり、使用するためには解砕が必要である。

[0117] [成形体の性状]

(7) ヘイズ値の測定

東洋精機製作所社製のヘイズメータを用いて、JIS K 7136 (2000) に準じた方法でヘイズ値を測定した。評価試料には、1 mm 厚み射出成形品のポリプロピレン系樹脂成形体を使用した。得られたヘイズ値の数値が小さい程、透明性に優れていることを示す。

[0118] (8) 白点評価

射出成形した50mm×50mm×1mm形状のポリオレフィン系樹脂成形体を評価試料として使用し、目視観察で成形体中の白点の数をカウントした。得られた結果は、試料5枚の平均値をとり、その試料の白点数とし、得られた評価結果より、以下の3段階で分類評価した。

◎：白点数が3個未満である。成形体の性能上、全く問題のないレベルである。

○：白点数が3～15個の範囲である。核剤としての性能上、問題はないが、他の物性面で未分散物の影響が出る可能性がある。

×：白点数が15個を超えて存在が確認される。明らかに、核剤の性能面でも十分に効果が発現されておらず、更に未分散物が様々な物性面で問題を生ずる可能性が高い。

[0119] 実施例中の化合物の略号

EDBS：1，3：2，4-ビス-O-（p-エチルベンジリデン）-D-ソルビトール

DMDBS：1，3：2，4-ビス-O-（3'，4'-ジメチルベンジリデン）-D-ソルビトール

PDBN：1，3：2，4-ビス-O-（p-n-プロピルベンジリデン）-1-n-プロピルソルビトール

GMS：ステアリン酸モノグリセリド

Irg1010：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（BASFジャパン（株）製、商品名「IRGANOX1010」）

CaSt：ステアリン酸カルシウム

NaLS：ラウリル硫酸ナトリウム

NaDBS：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

St：ステアリン酸

12HSt：12-ヒドロキシステアリン酸

[0120] [実施例1]

温度計を設置した20Lスーパーミキサー（（株）カワタ製）に室温で、DMDBS（新日本理化（株）製、ゲルオールDXR、平均粒径 $6.2\mu\text{m}$ ）を1.5kg、GMS（理研ビタミン（株）製、融点： 65°C ）を0.5kg、Irg1010（融点： 120°C ）を0.3kg投入し、ジャケットを蒸気加熱しながら攪拌速度300rpmで攪拌した。粉体温度が 65°C まで昇温した後、蒸気を停止し攪拌速度1500rpmで5分間攪拌し、顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。最終的な粉体温度は 96°C であった。得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、ふるい分け試験の結果より、目開き $600\mu\text{m}$ のふるい上の残存物の割合が全重量に対して30重量%であることを確認した。

続いて、得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表1に示した。同様に、得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、ケーキング性の評価及び粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表1に示した。

[0121] [実施例2]

DMDBSの量を1.4kg、GMSの量を0.3kg、Irg1010の量を0.3kgに変えた以外は、実施例1と同様に実施して、顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。最終的な粉体温度は 94°C であった。得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、ふるい分け試験の結果より、目開き $600\mu\text{m}$ のふるい上の残存物の割合が全重量に対して58重量%であることを確認した。

続いて、得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、実施例1と同様に圧縮比、安息角を測定し、更にケーキング性及び粉体流動性の評価を行い、その結果をまとめて表1に示した。

[0122] [実施例3]

DMDBSの量を1.4kg、GMSの量を0.4kg、Irg1010の

量を0.2kgに変えた以外は、実施例1と同様に実施して、顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。最終的な粉体温度は99℃であった。得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、ふるい分け試験の結果より、目開き600μmのふるい上の残存物の割合が全重量に対して99重量%であることを確認した。

続いて、得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、実施例1と同様に圧縮比、安息角を測定し、更にケーキング性及び粉体流動性の評価を行い、その結果をまとめて表1に示した。

[0123] [実施例4]

温度計を設置した20Lスーパーミキサーに室温でDMDBSを1.4kg、GMSを0.3kg、Irg1010を0.3kg投入し、ジャケットを蒸気加熱しながら攪拌速度300rpmで攪拌した。粉体温度が65℃になるまで昇温した後、蒸気を停止し攪拌速度1500rpmで5分間攪拌し、コアとなる顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。この時の粉体温度は96℃であった。続いて、攪拌を停止して、スーパーミキサー内にDMDBS0.1kgを追加投入し、再度攪拌速度1500rpmで3分間攪拌した。最終的な粉体温度は90℃であった。得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、ふるい分け試験の結果より、目開き600μmのふるい上の残存物の割合が全重量に対して98重量%であることを確認した。

続いて、得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、実施例1と同様に圧縮比、安息角を測定し、更にケーキング性及び粉体流動性の評価を行い、その結果をまとめて表1に示した。

[0124] [実施例5]

追加投入したDMDBSの量を0.2kgに変えた以外は、実施例4と同様に実施して、顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。最終的な粉体温度は87℃であった。得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核

剤は、ふるい分け試験の結果より、目開き $600\mu\text{m}$ のふるい上の残存物の割合が全重量に対して 84% であることを確認した。

続いて、得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、実施例 1 と同様に圧縮比、安息角を測定し、更にケーキング性及び粉体流動性の評価を行い、その結果をまとめて表 1 に示した。

[0125] [実施例 6]

DMDBS を PDBN（平均粒径； $5.9\mu\text{m}$ ）に変えた以外は、実施例 2 と同様に実施して、顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。最終的な粉体温度は 95°C であった。得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、ふるい分け試験の結果より、目開き $600\mu\text{m}$ のふるい上の残存物の割合が全重量に対して 50% であることを確認した。

続いて、得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、実施例 1 と同様に圧縮比、安息角を測定し、更にケーキング性及び粉体流動性の評価を行い、その結果をまとめて表 1 に示した。

[0126] [実施例 7]

Irg1010 を CaSt（日東化成工業（株）製、融点； 148°C ）に変えた以外は、実施例 2 と同様に実施して、顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。最終的な粉体温度は 100°C であった。得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、ふるい分け試験の結果より、目開き $600\mu\text{m}$ のふるい上の残存物の割合が全重量に対して 99% であることを確認した。

続いて、得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、実施例 1 と同様に圧縮比、安息角を測定し、更にケーキング性及び粉体流動性の評価を行い、その結果をまとめて表 1 に示した。

[0127]

[表1]

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
工程(i)における配合組成(重量%)								
(A)成分	種類	DMDBS	DMDBS	DMDBS	DMDBS	DMDBS	PDBN	DMDBS
	配合量	65	70	70	70	70	70	70
(B)成分	種類	GMS	GMS	GMS	GMS	GMS	GMS	GMS
	配合量	22	15	20	15	15	15	15
(C)成分	種類	Irg1010	Irg1010	Irg1010	Irg1010	Irg1010	Irg1010	CaSt
	配合量	13	15	10	15	15	15	15
工程(ii)における配合量(重量部)								
(D)成分	種類	—	—	—	DMDBS	DMDBS	—	—
	配合量	—	—	—	5	10	—	—
(1)結晶核剤の性状								
圧縮比		1.19	1.06	1.02	1.01	1.02	1.09	1.04
安息角		35	28	26	27	28	30	28
ケーキング試験		○	○	○	◎	◎	○	◎
粉体流動性試験		◎	◎	◎	◎	◎	○	○

[0128] [実施例8]

ポリオレフィン系樹脂としてポリプロピレンランダムコポリマー（MFR＝7g／10分（荷重2160g、温度230℃）、（株）プライムポリマー製、R-720）100重量部、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として実施例1で得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤0.31重量部、及びその他添加剤としてステアリン酸カルシウム（CaSt）0.05重量部、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 (I r g 1 0 1 0) 0. 0 1 重量部、テトラキス (2, 4 - ジー t - ブチルフェニル) ホスファイト (B A S F ジャパン (株) 製、商品名「I R G A F O S 1 6 8」) 0. 0 5 重量部をドライブレンドした。そのドライブレンド物を一軸押出機 (田辺プラスチック機械 (株) 製 V S - 2 0) を用いてバレル温度 2 5 0 °C にて熔融混合後、押し出されたストランドを冷却し、ペレタイザーでカッティングして、ポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

[0129] 続いて、得られたポリオレフィン系樹脂組成物を用いて、射出成形機 (日精樹脂工業 (株) 製 N S 4 0 - 5 A) にて射出成形温度 (加熱温度) 2 4 0 °C、金型温度 (冷却温度) 4 0 °C の条件下で成形して、厚みが 1 m m および厚さ 2 m m のポリオレフィン系樹脂成形体を得た。

[0130] 上記で得られた成形体を評価試料として用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 2 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 2 に示した。

[0131] [実施例 9]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 2 で得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤 0. 2 9 重量部を用いた以外は、実施例 8 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 2 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 2 に示した。

[0132] [実施例 1 0]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 3 で得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤 0. 2 9 重量部を用い、I r g 1 0 1 0 の量を 0. 0 2 重量部に変えた以外は、実施例 8 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 2 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 2 に示

した。

[0133] [実施例 1 1]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 4 で得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤 0.28 重量部を用いた以外は、実施例 8 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 2 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 2 に示した。

[0134] [実施例 1 2]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 5 で得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤 0.28 重量部を用いた以外は、実施例 8 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 2 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 2 に示した。

[0135] [実施例 1 3]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 6 で得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤 0.29 重量部を用いた以外は、実施例 8 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 2 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 2 に示した。

[0136] [実施例 1 4]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 7 で得られた顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤 0.29 重量部を用い、Irg 1010 の量を 0.05 重量部に、ステアリン酸カルシウムの量を 0.01 重量部に変えた以外は、実施例 8 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定

し、得られた結果を表2に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表2に示した。

[0137] [表2]

	実施例						
	8	9	10	11	12	13	14
(2)成形体の評価							
へイズ値	10	9	10	8	7	7	11
白点評価	◎	○	○	○	○	◎	○

[0138] 上記表1及び表2の結果より、本発明に係る顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤が、流動性に非常に優れており、更にケーキング等の問題もなく生産性向上に大きく寄与するものであり、且つ、その顆粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を含んでなるポリオレフィン系樹脂成形体が白点等の問題もなく、非常に優れた透明性を有するものであり、様々な用途で非常に

有用であることがわかる。

[0139] [実施例 15]

温度計、冷却装置を設置した（株）ダルトン製の全量 4.7 L の万能混合攪拌機（5 dm v - 01 - r r 型）に DMDBS 300 g とメタノール 400 g を仕込み、60℃で1時間攪拌し、DMDBS をメタノールで十分に膨潤させた。次に、予めメタノールに均一の溶解させた NaLS 3 g と粉末状の St 7.5 g を仕込み、更に 60℃で2時間攪拌混合した。続いて、水 200 g を加えた後に、系内を徐々に減圧にして溶媒を除去し、最後に温度を 100℃まで上げて完全に溶媒を除去し、乾燥物を得た。得られた乾燥物は、解砕機を用いて解砕して、粉末状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤とした。解砕後のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤（粉末状）の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定より 4 μm であることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表 3 に示した。続いて、得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表 3 に示した。

[0140] [実施例 16]

NaLS の量を 7.5 g に、St の量を 6 g に変えた以外は、実施例 15 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、5 μm であることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表 3 に示した。続いて、得られた結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表 3 に示した。

[0141] [実施例 17]

NaLS の量を 6 g に、St の量を 1.5 g に変えた以外は、実施例 15 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、4 μm であることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表3に示した。続いて、得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表3に示した。

[0142] [実施例18]

N a L Sの量を6.75gに、S tの量を3.75gに変えた以外は、実施例15と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、4 μ mであることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表3に示した。続いて、得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表3に示した。

[0143] [実施例19]

S tを12H S tに変えた以外は、実施例15と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、4 μ mであることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表3に示した。続いて、得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表3に示した。

[0144] [実施例20]

N a L SをN a D B Sに変えた以外は、実施例15と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、4 μ mであることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表3に示した。続いて、得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、

結果を合わせて表3に示した。

[0145] [実施例21]

DMDBSをEDBSに変えた以外は、実施例15と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、 $7\mu\text{m}$ であることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表3に示した。続いて、得られた結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表3に示した。

[0146] [実施例22]

DMDBSをPDBNに変えた以外は、実施例15と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、 $6\mu\text{m}$ であることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表3に示した。続いて、得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表3に示した。

[0147] [実施例23]

実施例15で得られた粉末状の結晶核剤を、ローラー圧縮法にて圧縮し、その圧縮物を解砕して、粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られた粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、 $30\mu\text{m}$ であることを確認した。

得られた粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表3に示した。続いて、得られた粒状のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表3に示した。

[0148]

[表3]

		実施例									
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	
配合組成(重量部)											
成分(A)	種類	DMDBS	DMDBS	DMDBS	DMDBS	DMDBS	DMDBS	EDBS	PDBN	DMDBS	
	種類	NaLS	NaLS	NaLS	NaLS	NaLS	NaDBS	NaLS	NaLS	NaLS	
成分(E)	配合量	1.0	2.5	2.0	2.25	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	種類	St	St	St	St	12HSt	St	St	St	St	
成分(F)	配合量	2.5	2.0	0.5	1.25	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	(1)結晶核剤の性状										
圧縮比		1.28	1.23	1.29	1.25	1.28	1.28	1.32	1.36	1.19	
安息角		45	44	46	45	45	46	46	46	43	
粉体流動性試験		◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	

[0149] [比較例1]

NaLSの量を30gに変えた以外は、実施例15と同様に実施して、本発

明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、 $4\ \mu\text{m}$ であることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表4に示した。続いて、得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表4に示した。

[0150] [比較例2]

S t の量を30 gに変えた以外は、実施例15と同様に実施して、本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、 $5\ \mu\text{m}$ であることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表4に示した。続いて、得られた結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表4に示した。

[0151] [比較例3]

(F) 成分を加えない以外は、実施例15と同様に実施して、本発明の範囲外の結晶核剤を得た。得られた結晶核剤の平均粒径は、 $5\ \mu\text{m}$ であることを確認した。

得られた結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表4に示した。続いて、得られた結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表4に示した。

[0152] [比較例4]

(E) 成分を加えない以外は、実施例15と同様に実施して、本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、 $7\ \mu\text{m}$ であることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表4に示した。続いて、得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、

結果を合わせて表4に示した。

[0153] [比較例5]

温度計、冷却装置を設置した（株）ダルトン製の全量4.7Lの万能混合攪拌機（5dmv-01-rr型）にDMDBS300gと水400gを仕込み、60℃で1時間攪拌した。DMDBSは1時間経過後も膨潤状態にはなかった。次に、予め水に均一の溶解させたNaLS3gと粉末状のSt7.5gを仕込み、更に60℃で2時間攪拌混合した。続いて、系内を徐々に減圧にして溶媒を除去し、最後に温度を100℃まで上げて完全に溶媒を除去し、乾燥物を得た。得られた乾燥物は、解砕機を用いて解砕して、本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。解砕後のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定より5μmであることを確認した。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表4に示した。続いて、得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表4に示した。

[0154] [比較例6]

（E）成分を溶媒に溶解せずに粉末状態で加えた以外は、実施例15と同様に実施して、本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の平均粒径は、4μmであることを確認した。

得られた結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表4に示した。続いて、得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表4に示した。

[0155] [比較例7]

温度計、冷却装置を設置した（株）ダルトン製の全量4.7Lの混合攪拌機 万能混合攪拌機（5dmv-01-rr型）にDMDBS300gと粉末状

のNaLS 3 gと粉末状のSt 7.5 gを仕込み、60℃で2時間攪拌混合し、本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を得た。

得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、圧縮比、安息角を測定し、結果を表4に示した。続いて、得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、粉体流動性試験（漏斗試験）による粉体流動性の評価を行い、結果を合わせて表4に示した。

[0156] [表4]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
配合組成(重量部)								
成分(A)	種類	DMDBS	DMDBS	DMDBS	DMDBS	DMDBS	DMDBS	DMDBS
成分(E)	種類	NaLS	NaLS	NaLS	—	NaLS	NaLS	NaLS
	配合量	10	1.0	1.0	—	1.0	1.0	1.0
成分(F)	種類	St	St	—	St	St	St	St
	配合量	2.5	10	—	2.5	2.5	2.5	2.5
(1)結晶核剤の性状								
圧縮比		1.24	1.18	1.33	1.27	1.30	1.30	1.42
安息角		45	44	50	49	50	49	51
粉体流動性試験		○	◎	△	△	×	△	×

[0157] [実施例24]

ポリオレフィン系樹脂としてポリプロピレンランダムコポリマー（MFR＝7 g／10分（荷重2160 g、温度230℃）、（株）プライムポリマー製、R-720）100重量部、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として実施例15で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤0.2重量部、及びその他添加剤としてステアリン酸カルシウム（日東化成工業（株）製、商品名「Ca-St」）0.05重量部、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（BASFジャパン（株）製、商品名「IRGANOX1010」）0.05重量部、テトラキス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト（BASFジャパン（株）製、商品名「IRGAFOS168」）0.05重量部をドライブレンドした。そのドライブレンド物を一軸押出機（田辺プラスチック機械（株）製VS-20）を用いてバレル温度250℃にて熔融混合後、押し出されたストランドを冷却し、ペレタイザーでカッティングして、ポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

[0158] 続いて、得られたポリオレフィン系樹脂組成物を用いて、射出成形機（日精樹脂工業（株）製NS40-5A）にて射出成形温度（加熱温度）240℃、金型温度（冷却温度）40℃の条件下で成形して、厚みが1 mmのポリオレフィン系樹脂成形体を得た。

[0159] 上記で得られた成形体を評価試料として用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表5に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表5に示した。

[0160] [実施例25]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例16で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例24と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表5に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表5に示した。

[0161] [実施例 2 6]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 1 7 で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 2 4 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 5 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 5 に示した。

[0162] [実施例 2 7]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 1 8 で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 2 4 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 5 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 5 に示した。

[0163] [実施例 2 8]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 1 9 で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 2 4 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 5 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 5 に示した。

[0164] [表5]

	実施例				
	24	25	26	27	28
(2) 成形体の評価					
ヘイズ値	7	9	7	8	9
白点評価	◎	◎	◎	◎	◎

[0165] [実施例 2 9]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 20 で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 24 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 6 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 6 に示した。

[0166] [実施例 30]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 21 で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 24 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 6 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 6 に示した。

[0167] [実施例 31]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 22 で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 24 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 6 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 6 に示した。

[0168] [実施例 32]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、実施例 23 で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 24 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 6 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 6 に示した。

[0169]

[表6]

	実施例			
	29	30	31	32
(2) 成形体の評価				
ヘイズ値	8	10	12	9
白点評価	◎	◎	◎	○

[0170] [比較例 8]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、比較例 1 で得られた本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 2 4 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 7 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 7 に示した。

[0171] [比較例 9]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、比較例 2 で得られた本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 2 4 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 7 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 7 に示した。

[0172] [比較例 1 0]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、比較例 3 で得られた本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 2 4 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 7 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 7 に示した。

[0173] [比較例 1 1]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、比較例 4 で得られた本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 2 4 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 7 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 7 に示した。

[0174] [比較例 1 2]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、比較例 5 で得られた本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 2 4 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 7 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 7 に示した。

[0175] [比較例 1 3]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、比較例 6 で得られた本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 2 4 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 7 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 7 に示した。

[0176] [比較例 1 4]

ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤として、比較例 7 で得られた本発明の範囲外のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いた以外は、実施例 2 4 と同様に実施して、ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂成形体を得た。得られた成形体を用いて、ヘイズ値を測定し、得られた結果を表 7 に示した。続いて、上記方法にて目視により成形体中の白点評価を行い、その結果を合わせて表 7 に示した。

[0177]

[表7]

	比較例						
	8	9	10	11	12	13	14
(2)成形体の評価							
ヘイズ値	15	22	8	9	15	11	18
白点評価	○	△	○	○	×	○	×

[0178] 上記表3中の実施例15～23の結果と表4中の比較例3～7の結果を比較すると、本発明外の条件で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤が何れも満足される流動性を示していないのに対して、本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、著しく流動性が向上し、非常に優れた流動性を示していることがわかる。

[0179] また、上記表5、6の実施例24～32の結果と比較して、表7の比較例8、9や、比較例12～13のヘイズ値が大きく悪化しており、更に白点評価

でも白点、即ち未分散物等が増加する傾向にあることがわかる。この結果より、本発明外の条件で流動性を改良した場合、ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤本来の性能である透明性などが低下する傾向にあった。

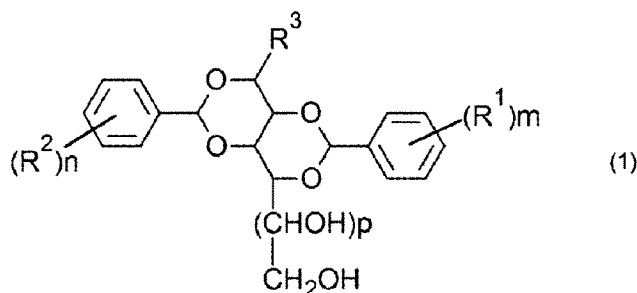
産業上の利用可能性

[0180] 本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、流動性が大きく改良されており、非常に流動性に優れた結晶核剤として、様々な用途で使うことができる。また、本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、ポリオレフィン系樹脂中での分散性や溶解性についても従来の結晶核剤と同等かそれ以上の性能を有し、成形品の性能的にも非常に有用である。従って、本発明のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤は、様々な用途で生産性の向上等に大きく寄与することが可能であり、得られたポリオレフィン系樹脂成形体は、結晶核剤の未分散物や未溶解物による白点等の欠点がなく、かつ透明性等の光学的特性や耐衝撃性等の機械的特性に優れており、自動車部材、電気部材、機械部品、日用雑貨、衣装等のケース、食品等の容器等、様々な用途で広く使うことができる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも（Ａ）成分として、原料結晶核剤（ａ）を含有するポリオレフィン系樹脂用結晶核剤であって、
安息角が４８度以下であり、
前記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を用いて、厚さ１ｍｍのポリオレフィン系樹脂成形体としたときのＪＩＳ Ｋ７１３６（２０００）に準じた方法で求められるヘイズ値が１２以下であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。
- [請求項2] ゆるめ嵩密度とかため嵩密度から求められる圧縮比（かため嵩密度／ゆるめ嵩密度）が１．４以下である請求項１に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。
- [請求項3] 前記（Ａ）成分は、下記一般式（１）で示されるジアセタール化合物である請求項１又は２に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。

[化1]



[式（１）中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルコキシ基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を示す。 R^3 は、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数２～４のアルケニル基又は直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～４のヒドロキシアルキル基を示す。 m 及び n は、それぞれ１～５の整数を示す。 p は０又は１を示す。２つの R^1 は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共

にテトラリン環を形成していてもよい。2つの R^2 基は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していてもよい。]

[請求項4] 前記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 が、同一又は異なって、メチル基又はエチル基であり、かつ、 R^3 が水素原子であり、 m 及び n が1又は2の整数であり、 p が1である、請求項3に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。

[請求項5] 前記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 が、同一又は異なって、プロピル基又はプロポキシ基であり、かつ、 R^3 がプロピル基又はプロペニル基であり、 m 及び n が1であり、 p が1である、請求項3に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。

[請求項6] (B)成分として、有機酸モノグリセリド、及び、(C)成分として、 100°C 以上の融点を有する有機化合物を含有し、前記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤中に占める前記(A)成分の割合が60～80重量%、前記(B)成分の割合が10～30重量%、前記(B)成分と(C)成分の合計の割合が20～40重量%、かつ、前記(B)成分と前記(C)成分の合計量中に占める前記(B)成分の割合が30～80重量%であり、粉体温度を前記(B)成分の融点以上、前記(C)成分の融点以下の温度範囲に制御しながら、加熱混合された混合体である請求項1～5の何れかに記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。

[請求項7] 前記(B)成分は、分子内に少なくとも水酸基1個を有していてもよい脂肪酸のモノグリセリドである請求項6に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。

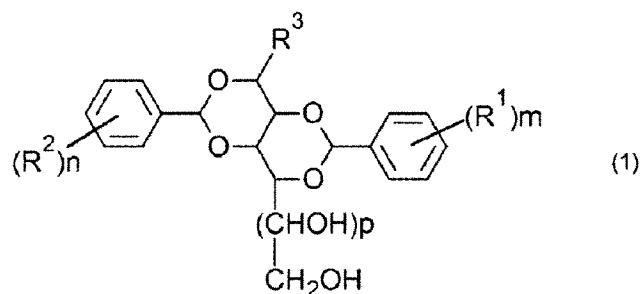
[請求項8] 前記(C)成分は、炭素数14～22の飽和脂肪酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩、ヒンダードフェノール系化合物、及び、亜リン酸エステル系化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物である請求項6又は7に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。

[請求項9] 請求項6～8の何れかに記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤をコアとし、該コアに（D）成分である原料結晶核剤（b）の粒子が付着した状態であるポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。

[請求項10] 前記（D）成分の付着量は、コア部分である前記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤100重量部に対して1～20重量部である請求項9に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。

[請求項11] 前記（D）成分は、下記一般式（1）で示されるジアセタール化合物である請求項9又は10に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。

[化2]



[式（1）中、R¹及びR²は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルコキシ基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルコシカルボニル基又はハロゲン原子を示す。R³は、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数2～4のアルケニル基又は直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を示す。m及びnは、それぞれ1～5の整数を示す。pは0又は1を示す。2つのR¹は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していてもよい。2つのR²基は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していてもよい。]

[請求項12] 加熱攪拌造粒物である請求項6～11の何れかに記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。

- [請求項13] (E)成分として、硫酸エステル塩及び／又はスルホン酸塩、及び、
(F)成分として、高級脂肪酸を含有し、前記(E)成分の含有量が、前記(A)成分100重量部に対して0.1～5重量部、前記(F)成分の含有量が、前記(A)成分100重量部に対して0.3～5重量部、かつ、前記(E)成分と前記(F)成分の比率(E)/(F)が、1/3～4/1の範囲であり、有機溶媒で膨潤された前記(A)成分と、前記有機溶媒に溶解した前記(E)成分と、粉末状又は粒状の前記(F)成分の混合物より前記有機溶媒を除去してなる混合体である請求項1～5の何れかに記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。
- [請求項14] 前記(E)成分は、炭素数8～24のアルキル硫酸エステル塩、エチレンオキシド平均付加モル数1～8のポリオキシエチレンアルキル(炭素数8～22)エーテル硫酸エステル塩及び炭素数6～20のアルキルベンゼンスルホン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項13に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。
- [請求項15] 前記(F)成分は、分子内に少なくとも1個の水酸基を有していてもよい炭素数12～24の飽和脂肪酸である請求項13又は14に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。
- [請求項16] 前記有機溶媒が、炭素数1～4の低級アルコールである請求項13～15の何れかに記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤。
- [請求項17] ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法であって、
(i) (A)成分である原料結晶核剤(a)、(B)成分である有機酸モノグリセリド、及び、(C)成分である100℃以上の融点を有する有機化合物を、粉体温度を前記(B)成分の融点以上、前記(C)成分の融点以下の温度範囲に制御しながら、攪拌造粒する工程を具備するポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法。
- [請求項18] (ii) 前記工程(i)で得られたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤に、更に(D)成分である原料結晶核剤(b)を加えて、粉体温度を

前記（Ｃ）成分の融点以上、前記工程（ｉ）の粉体温度未満の温度範囲に制御しながら、加熱混合する工程を具備する請求項１７に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法。

[請求項19] ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法であって、

（Ａ）成分である有機溶媒で膨潤された原料結晶核剤（ａ）１００重量部に対して前記有機溶媒に溶解した（Ｅ）成分である硫酸エステル塩及び／又はスルホン酸塩を０．１～５重量部、前記（Ａ）成分１００重量部に対して粉末状又は粒状の（Ｆ）成分である高級脂肪酸を０．３～５重量部、かつ、前記（Ｅ）成分と前記（Ｆ）成分の比率（Ｅ）／（Ｆ）が１／３～４／１となる様に混合後、前記有機溶媒を除去する工程を具備することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法。

[請求項20] ポリオレフィン系樹脂と請求項１～１６の何れかに記載ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤、又は、請求項１７～１９の何れかに記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の製造方法で製造されたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤を含んでなるポリオレフィン系樹脂組成物。

[請求項21] 請求項２０に記載のポリオレフィン系樹脂組成物を原料とするポリオレフィン系樹脂成形体。

[請求項22] ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法であって、

（Ａ）成分である原料結晶核剤（ａ）、（Ｂ）成分である有機酸モノグリセリド、及び、（Ｃ）成分である１００℃以上の融点を有する有機化合物を、粉体温度を前記（Ｂ）成分の融点以上、前記（Ｃ）成分の融点以下の温度範囲に制御しながら、攪拌混合することにより顆粒状とすることを特徴とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法。

[請求項23] 請求項２２に記載のポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法により顆粒状としたポリオレフィン系樹脂用結晶核剤に、更に（Ｄ）成分である原料結晶核剤（ｂ）を加えて、粉体温度を前記（Ｂ）成

分の融点以上、前記ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法の攪拌混合時の粉体温度未満の温度範囲に制御しながら、加熱混合することにより顆粒状とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法。

[請求項24] ポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法であって、

(A) 成分である有機溶媒で膨潤された原料結晶核剤 (a) に、前記 (A) 成分 100 重量部に対して前記有機溶媒に溶解した (E) 成分である硫酸エステル塩及び又はスルホン酸塩を 0.1 ～ 5 重量部、前記 (A) 成分 100 重量部に対して粉末状又は粒状の (F) 成分である高級脂肪酸を 0.3 ～ 5 重量部、かつ、前記 (E) 成分と前記 (F) 成分の比率 (E) / (F) が 1 / 3 ～ 4 / 1 の範囲になる様に混合後、前記有機溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用結晶核剤の流動性改良方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L23/00, C08K5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/139350 A1 (ADEKA Corp.), 19 November 2009 (19.11.2009), claims; examples & US 2011/0105657 A1 claims; examples & EP 2287246 A1 & EP 2837654 A1 & CN 102027060 A & KR 10-2011-0009244 A & KR 10-1566398 B	1, 3-5, 20, 21 2, 6-19, 22-24
X A	WO 2011/122264 A1 (ADEKA Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims; examples & US 2012/0296018 A1 claims; examples & EP 2554591 A1 & CN 102725348 A & KR 10-2013-0009738 A & CN 103554650 A	1, 3, 4, 20, 21 2, 5-19, 22-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 October 2017 (18.10.17)

Date of mailing of the international search report
31 October 2017 (31.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033009

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-096246 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 03 April 2003 (03.04.2003), entire text (Family: none)	1-24
A	JP 2016-121303 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 07 July 2016 (07.07.2016), entire text (Family: none)	1-24
A	WO 1999/18108 A1 (New Japan Chemical Co., Ltd.), 15 April 1999 (15.04.1999), entire text & US 2002/0028864 A1 entire text & EP 962459 A1 & KR 10-0376241 B	1-24
A	WO 2016/088767 A1 (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 09 June 2016 (09.06.2016), entire text (Family: none)	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/00, C08K5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2009/139350 A1 (株式会社ADEKA) 2009.11.19, 請求の範囲, 実施例 & US 2011/0105657 A1, CLAIMS, EXAMPLES & EP 2287246 A1 & EP 2837654 A1 & CN 102027060 A & KR 10-2011-0009244 A & KR 10-1566398 B	1, 3-5, 20, 21 2, 6-19, 22-24
X A	WO 2011/122264 A1 (株式会社ADEKA) 2011.10.06, 請求の範囲, 実施例 & US 2012/0296018 A1, CLAIMS, EXAMPLES & EP 2554591 A1 & CN 102725348 A & KR 10-2013-0009738 A & CN 103554650 A	1, 3, 4, 20, 21 2, 5-19, 22-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.10.2017

国際調査報告の発送日

31.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤代 亮

4 J

3850

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-096246 A (新日本理化株式会社) 2003.04.03, 全文 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2016-121303 A (新日本理化株式会社) 2016.07.07, 全文 (ファミリーなし)	1-24
A	WO 1999/18108 A1 (新日本理化株式会社) 1999.04.15, 全文 & US 2002/0028864 A1, 全文 & EP 962459 A1 & KR 10-0376241 B	1-24
A	WO 2016/088767 A1 (大日精化工業株式会社) 2016.06.09, 全文 (ファミリーなし)	1-24