(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3928189号
(P3928189)
(45)発行日　平成19年6月13日(2007.6.13)　(24)登録日　平成19年3月16日(2007.3.16)

(51)Int.Cl.　F I
C08K 5/1575 (2006.01)　C08K 5/1575
C08K 5/16 (2006.01)　C08K 5/16
C08L 23/00 (2006.01)　C08L 23/00

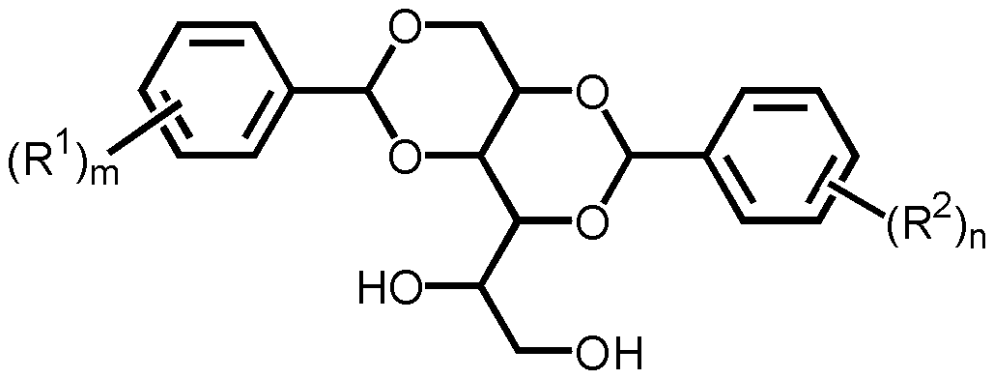
請求項の数 6　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平8-120895
(22)出願日　平成8年4月17日(1996.4.17)
(65)公開番号　特開平9-286787
(43)公開日　平成9年11月4日(1997.11.4)
審査請求日　平成15年4月17日(2003.4.17)

(73)特許権者　000191250
新日本理化株式会社
京都府京都市伏見区葭島矢倉町１３番地
(72)発明者　池田　直紀
京都府京都市伏見区葭島矢倉町１３番地
新日本理化株式会社内
(72)発明者　石川　雅英
京都府京都市伏見区葭島矢倉町１３番地
新日本理化株式会社内
(72)発明者　水谷　利洋
京都府京都市伏見区葭島矢倉町１３番地
新日本理化株式会社内
(72)発明者　吉村　雅史
京都府京都市伏見区葭島矢倉町１３番地
新日本理化株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】安定化されたジベンジリデンソルビトール類及びそれを含むポリオレフィン系樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アミノ酸化合物のアルカリ金属塩０．０１～５０重量％を添加することを特徴とする安定化された一般式（１）で表されるジベンジリデンソルビトール類。
【化１】



(1)

［式中、R^1、R^2は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。ｍ、ｎは夫々０～３の整数を表す。］
【請求項２】
アミノ酸化合物が、一般式（２）で表される１種若しくは２種以上であって、アミノ酸化合物のアルカリ金属塩が、当該アミノ酸化合物の少なくとも１つのカルボキシル基の水

素原子が、アルカリ金属塩で置換されたものである請求項１に記載の安定化されたジベンジリデンソルビトール類。

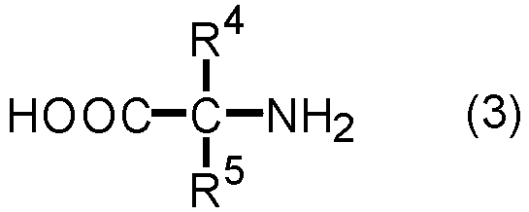
（ＨＯＯＣ）ｐ－Ｒ^{3}－（ＮＨ$_{2}$）ｑ　　（２）

［式中、Ｒ^{3}は炭素数１～２５の直鎖状或いは分岐鎖状の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族アミノ酸残基又は芳香族アミノ酸残基を表す。ｐ、ｑは夫々１～５の整数を示す。但し、６≧ｐ＋ｑ≧２である。］

【請求項３】

一般式（２）で表されるアミノ酸化合物が、一般式（３）で表されるα－アミノ酸化合物よりなる群より選ばれる１種若しくは２種以上の化合物である請求項２に記載の安定化されたジベンジリデンソルビトール類。

【化２】



(3)

［式中、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}は同一又は異なって水素原子、炭素数１～８の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基若しくはアルケニル基、フェニルアルキル基、Ｃ、Ｎ、Ｓ原子からなる複素環を含む置換基を表す。但し、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}中には更に１個又は２個以上のカルボキシル基及び／又はアミノ基が含まれていてもよい。］

【請求項４】

アルカリ金属が、ナトリウム及び／又はカリウムである請求項１に記載の安定化されたジベンジリデンソルビトール類。

【請求項５】

ポリオレフィン系樹脂並びに請求項１～４のいずれかの請求項に記載の安定化されたジベンジリデンソルビトール類を含有してなることを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項６】

ポリオレフィン系樹脂１００重量部に対し、請求項１～４のいずれかの請求項に記載の安定化されたジベンジリデンソルビトール類０．０５～３重量部を含有してなることを特徴とする請求項５に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、安定化されたジベンジリデンソルビトール類（以下「ＤＢＳ類」と略称する。）及び当該ＤＢＳ類を含有する透明性に優れかつ熱成形加工時の臭気の発生の抑制されたポリオレフィン系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、特定の構造を有するアミノ酸化合物のアルカリ金属塩を配合することにより、ＤＢＳ類の熱安定性を改善し、ＤＢＳ類を核剤として配合した組成物の熱成形加工時並びに最終成形品中の臭気が大幅に改善された透明性に優れるポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

ＤＢＳ類は、ポリオレフィン系樹脂、特にポリエチレン、ポリプロピレン又はそれらを主成分とするコポリマーの核剤として有用な化合物である。特に透明性を向上させる効果に優れ、透明性が要求される各種容器等の成形分野の樹脂添加剤として広く用いられている。

【０００３】

しかし、ＤＢＳ類はその安定性に問題があり、熱成形加工時にベンズアルデヒド類が遊離し、加工時に臭気が発生するだけでなく、最終成形品中にもアルデヒド臭が残存し、食品

容器等の分野における需要の伸びを大きく阻害している。

【０００４】

これまでにも上記問題点の改善のために様々な提案がなされている。例えば、ヒドロキシルアミン或いはフェニルヒドラジン類による処理（特開昭６０－３２７９１号、特開昭６０－４２３８５号）、非芳香族有機アミンの添加（特開昭６２－４２８９号）、脂肪族金属塩及び乳酸金属塩等による表面処理（特開昭６２－５０３５５号）、脂肪族アミンの配合（特開平２－１９６８４１号）、ソルビン酸及び／又はソルビン酸カリウムの添加（特開平５－２０２０５５号）等の方法が知られているが、いずれの方法も臭気改善効果が不十分であり、更には非芳香族有機アミン等の場合には安全性に問題があり、食品包装容器等の分野において用途が限定される等の欠点を有し、未だ上記問題点の解決には至っていないのが現状である。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のＤＢＳ類の安定性の問題点を解消し、更に透明性に優れかつ成形加工時並びに最終成形品中の臭気が大幅に抑制された新規有用なポリオレフィン系樹脂組成物を提案することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

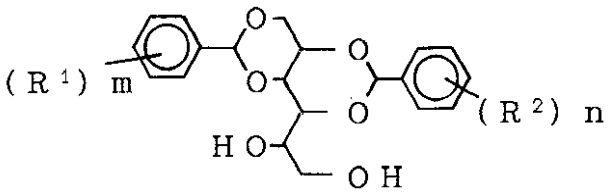
本発明者らは、かかる現状に鑑み、上記問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、ＤＢＳ類に対し、所定量のアミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加することにより所期の効果が得られることを見いだし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【０００７】

即ち、本発明に係る安定化されたＤＢＳ類は、一般式（１）で表されるＤＢＳ類に対し、アミノ酸化合物のアルカリ金属塩０．０１～５０重量％を添加してなることを特徴とし、更に本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、上記アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加することにより安定化されたＤＢＳ類を配合してなることを特徴とする。

【０００８】

【化３】



（１）

［式中、R^1、R^2は同一又は異なって炭素数１～８のアルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。ｍ、ｎは夫々０～３の整数を表す。］

【０００９】

アミノ酸化合物とは、分子内にカルボキシル基とアミノ基を同時に有する化合物を広く総称するものであり、タンパク質を構成するα－アミノ酸（アミノ基とカルボキシル基が同一炭素原子に結合しているもの）を筆頭に一般に極めて安全性に優れていることが知られているものであり、夫々単独で又は２種以上を適宜組み合わせて適用される。

【００１０】

アミノ酸化合物としては、一般式（２）で表される脂肪族アミノ酸、脂環式アミノ酸及び芳香族アミノ酸が推奨される。

【００１１】

（ＨＯＯＣ）ｐ－R^3－（NH_2）ｑ　　（２）

［式中、R^3は炭素数１～２５の直鎖状或いは分岐鎖状の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族アミノ酸残基又は芳香族アミノ酸残基を表す。

ｐ、ｑは夫々１～５の整数を示す。但し、６≧ｐ＋ｑ≧２である。］

【００１２】

脂肪族アミノ酸として、より具体的にはグリシン、アラニン、β－アラニン、フェニルアラニン、α－アミノアクリル酸、α－アミノ酪酸、β－アミノ酪酸、γ－アミノ酪酸、アロイソロイシン、γ－アミノ－α－メチレン酪酸、α－アミノイソ酪酸、β－アミノイソ酪酸、ノルバリン、δ－アミノ－ｎ－吉草酸、β－アミノクロトン酸、イソロイシン、バリン、２－アミノ－４－ペンテノイック酸、ノルロイシン、６－アミノカプロン酸、ロイシン、７－アミノヘプタン酸、α－アミノ－ｎ－カプリル酸、８－アミノカプリル酸、９－アミノノナン酸、１１－アミノウンデカン酸、１２－アミノドデカン酸、サルコシン、プロリン、アミノマロン酸、２－アミノアジピン酸、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、シスチン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、Ｓ－（カルボキシメチル）システィン、２，４－ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、１－メチルヒスチジン、３－メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、δ－ヒドロキシリシン、ホモセリン、メチニオン、４－ヒドロキシプロリン、エルゴチオネイン、システイン、システイン酸、β－（３，４－ジヒドロキシフェニル）－アラニン、チロシン等のＤ体、Ｌ体、ＤＬ体が例示される。

【００１３】

脂環族アミノ酸として、より具体的には１－アミノシクロヘキサンカルボン酸、２－アミノシクロヘキサンカルボン酸、３－アミノシクロヘキサンカルボン酸、４－アミノシクロヘキサンカルボン酸、ｐ－アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、２－アミノ－２－ノルボルナンカルボン酸、３，５－ジアミノシクロヘキサンカルボン酸、１－アミノ－１，３－シクロヘキサンジカルボン酸等が例示される。

【００１４】

芳香族アミノ酸として、より具体的にはα－アミノフェニル酢酸、α－アミノ－β－フェニルプロピオン酸、２－アミノ－２－フェニルプロピオン酸、３－アミノ－３－フェニルプロピオン酸、α－アミノ桂皮酸、２－アミノ－４－フェニル酪酸、４－アミノ－３－フェニル酪酸、アントラニル酸、ｍ－アミノ安息香酸、ｐ－アミノ安息香酸、２－アミノ－４－メチル安息香酸、２－アミノ－６－メチル安息香酸、３－アミノ－４－メチル安息香酸、２－アミノ－３－メチル安息香酸、２－アミノ－５－メチル安息香酸、４－アミノ－２－メチル安息香酸、４－アミノ－３－メチル安息香酸、２－アミノ－３－メトキシ安息香酸、３－アミノ－４－メトキシ安息香酸、４－アミノ－２－メトキシ安息香酸、４－アミノ－３－メトキシ安息香酸、２－アミノ－４，５－ジメトキシ安息香酸、ｏ－アミノフェニル酢酸、ｍ－アミノフェニル酢酸、ｐ－アミノフェニル酢酸、４－（４－アミノフェニル）酪酸、４－アミノメチル安息香酸、４－アミノメチルフェニル酢酸、ｏ－アミノ桂皮酸、ｍ－アミノ桂皮酸、ｐ－アミノ桂皮酸、ｐ－アミノ馬尿酸、２－アミノ－１－ナフトエ酸、３－アミノ－１－ナフトエ酸、４－アミノ－１－ナフトエ酸、５－アミノ－１－ナフトエ酸、６－アミノ－１－ナフトエ酸、７－アミノ－１－ナフトエ酸、８－アミノ－１－ナフトエ酸、１－アミノ－２－ナフトエ酸、３－アミノ－２－ナフトエ酸、４－アミノ－２－ナフトエ酸、５－アミノ－２－ナフトエ酸、６－アミノ－２－ナフトエ酸、７－アミノ－２－ナフトエ酸、８－アミノ－２－ナフトエ酸、３，５－ジアミノ安息香酸、４、４’－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシジフェニルメタン等が例示される。

【００１５】

上記アミノ酸の中でも好ましい化合物としては、グリシン、アラニン、β－アラニン、フェニルアラニン、α－アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、サルコシン、プロリン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、シスチン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、Ｓ－（カルボキシメチル）システィン、２，４－ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、１－メチルヒスチジン、３－メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、δ－ヒドロ

キシリシン、ホモセリン、メチニオン、４－ヒドロキシプロリン、エルゴチオネイン、システイン、システイン酸、β－（３，４－ジヒドロキシフェニル）－アラニン、チロシン等のＤ体、Ｌ体、ＤＬ体が挙げられる。

【００１６】

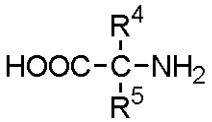
上記アミノ酸の中でもグリシン、アラニン、β－アラニン、フェニルアラニン、α－アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、Ｓ－（カルボキシメチル）システィン、２，４－ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、１－メチルヒスチジン、３－メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、δ－ヒドロキシリシン、ホモセリン、メチニオン、システイン、システイン酸、β－（３，４－ジヒドロキシフェニル）－アラニン、チロシン等のＤ体、Ｌ体、ＤＬ体が推奨され、特にグリシン、アラニン、β－アラニン、フェニルアラニン、α－アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン、グルタミン酸、２，４－ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、１－メチルヒスチジン、３－メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、メチニオン夫々のＤ体、Ｌ体、ＤＬ体が好ましい。

【００１７】

更に好ましいアミノ酸化合物としては、一般式（３）で表されるα－アミノ酸化合物が挙げられる。

【００１８】

【化４】



(3)

［式中、R^4、R^5は同一又は異なって水素原子、炭素数１～８の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基若しくはアルケニル基、フェニルアルキル基、Ｃ、Ｎ、Ｓ原子からなる複素環を含む置換基を表す。但しR^4、R^5中には更に１個又は２個以上のカルボキシル基及び／又はアミノ基が含まれていてもよい。］

【００１９】

α－アミノ酸化合物としては、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、α－アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、サルコシン、プロリン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、シスチン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、Ｓ－（カルボキシメチル）システィン、２，４－ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、１－メチルヒスチジン、３－メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、δ－ヒドロキシリシン、ホモセリン、メチニオン、４－ヒドロキシプロリン、エルゴチオネイン、システイン、システイン酸、β－（３，４－ジヒドロキシフェニル）－アラニン、チロシン等のＤ体、Ｌ体、ＤＬ体が例示される。

【００２０】

α－アミノ酸の中でも、更に安全性の面から、食品添加物として広く用いられているＬ－アラニン、Ｌ－フェニルアラニン、Ｌ－アルギニン、Ｌ－アスパラギン酸、Ｌ－システイン、Ｌ－シスチン、Ｌ－グルタミン酸、グリシン、Ｌ－ヒスチジン、Ｌ－イソロイシン、Ｌ－ロイシン、Ｌ－リシン、ＤＬ－メチオニン、Ｌ－メチオニン、Ｌ－プロリン、Ｌ－セリン、Ｌ－トレオニン、Ｌ－トリプトファン、Ｌ－チロシン、Ｌ－バリン等が推奨され、特にＬ－アラニン、Ｌ－フェニルアラニン、Ｌ－アルギニン、Ｌ－アスパラギン酸、Ｌ－グルタミン酸、グリシン、Ｌ－ヒスチジン、Ｌ－イソロイシン、Ｌ－ロイシン、Ｌ－リシ

ン、Ｌ－トリプトファン、Ｌ－チロシン、Ｌ－バリン等が最も推奨される。

【００２１】

本発明に係るアルカリ金属とは、周期表第Ｉ族に属する６元素を指し、中でもナトリウム、カリウムが最も好ましい。

【００２２】

一般式（１）で表されるＤＢＳ類としては、１，３：２，４－ジベンジリデンソルビトール、１，３：２，４－ジ（ｐ－メチルベンジリデン）ソルビトール、１，３：２，４－ジ（ｐ－エチルベンジリデン）ソルビトール、１，３：２，４－ジ（ｐ－クロルベンジリデン）ソルビトール、１，３：２，４－ビス（２，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、１，３：２，４－ビス（３，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール等の同種のベンジリデン基を有する化合物、１，３－ベンジリデン－２，４－ｐ－メチルベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－メチルベンジリデン－２，４－ベンジリデンソルビトール、１，３－ベンジリデン－２，４－ｐ－エチルベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－エチルベンジリデン－２，４－ベンジリデンソルビトール、１，３－ベンジリデン－２，４－ｐ－クロルベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－クロルベンジリデン－２，４－ベンジリデンソルビトール、１，３－ベンジリデン－２，４－（２，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、１，３－（２，４－ジメチルベンジリデン）－２，４－ベンジリデンソルビトール、１，３－ベンジリデン－２，４－（３，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、１，３－（３，４－ジメチルベンジリデン）－２，４－ベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－メチル－ベンジリデン－２，４－ｐ－エチルベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－エチル－ベンジリデン－２，４－ｐ－メチルベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－メチル－ベンジリデン－２，４－ｐ－クロルベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－クロル－ベンジリデン－２，４－ｐ－メチルベンジリデンソルビトール等の異種のベンジリデン基を有する化合物等が例示され、夫々単独で又は２種以上を適宜組み合わせて適用される。

【００２３】

本発明に係るアミノ酸化合物のアルカリ金属塩の添加量は、安定化されたＤＢＳ類中０．０１～５０重量％、好ましくは０．１～２０重量％、更に好ましくは０．５～１０重量％の範囲であることが望ましい。０．０１重量％未満の場合には、所定の効果が得られにくく、５０重量％以上添加した場合には安定化の効果はあるものの、樹脂添加剤として使用した場合に成形物における添加剤のブリードや透明性の低下等を起こし、いずれの場合も好ましくない。

【００２４】

本発明に係るアミノ酸化合物のアルカリ金属塩の添加方法としては、特に限定されるものではないが、ソルビトールとベンズアルデヒド類よりＤＢＳ類を製造する過程で添加する方法、ＤＢＳ類に種々のミキサーを用いて粉末混合する方法、メタノール、エタノール等のアルコール類や水等を溶媒としたＤＢＳ類のスラリー中にそのまま或いはそれらを溶媒に溶かした溶液を添加して混合し、その後溶媒を留去する方法等が挙げられる。

【００２５】

かくして得られたアミノ酸アルカリ金属塩を含むＤＢＳ類は、加熱時のアルデヒド類の発生量や不均化による純度低下が極めて少なく、従って核剤等の樹脂添加剤として用いた場合に熱履歴による臭気の発生、性能低下の極めて少ない、新規有用な安定化されたＤＢＳ類である。

【００２６】

本発明に係る安定化されたＤＢＳ類のポリオレフィン系樹脂に対する配合量は、所定の効果が得られる限り特に限定されるものではなく、適宜選択することができるが、通常、樹脂１００重量部に当たり０．０５～３重量部程度、好ましくは０．０７～１重量部程度配合される。これらの範囲内で配合することにより充分に本発明の効果を得ることができる。

【００２７】

ＤＢＳ類の添加方法としては、一段添加法が好ましいが、例えば、２～１５％程度の高濃度マスターバッチの形態による二段法を採用しても何ら差し支えない。

【００２８】

本発明に係るポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及びポリブテン系樹脂が例示され、より具体的には、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン、エチレン含量５０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％以上のブテンコポリマー、メチルペンテンホモポリマー、メチルペンテン含量５０重量％以上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。

【００２９】

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

【００３０】

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

【００３１】

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ー・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）とを組み合わせてなる触媒系やメタロセン触媒も使用できる。

【００３２】

本発明に係るポリオレフィン系樹脂の推奨されるメルトフローレート（以下「ＭＦＲ」と略記する。ＪＩＳ　Ｋ　７２１０－１９７６）は、その適用する成形方法により適宜選択されるが、通常、０．０１～２００ｇ／１０分、好ましくは０．０５～１００ｇ／１０分である。

【発明の実施の形態】

【００３３】

本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知のポリオレフィン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【００３４】

かかるポリオレフィン用改質剤としては、例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧」（１９９０年１０月）に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤（金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、燐化合物、硫黄化合物等）、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等）、酸化防止剤（フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオウ系化合物等）、界面活性剤、滑剤（パラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数８～２２の高級脂肪酸、炭素数８～２２の高級脂肪酸金属（Ａｌ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｚｎ）塩、炭素数８～２２の高級脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数４～２２の高級脂肪酸と炭素数４～１８の脂肪族１価アルコールとのエステル、炭素数８～２２の高級脂肪酸アマイド、シリコーン油、ロジン誘導体等）、充填剤（タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等）、発泡剤、発砲助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤（ジアルキルフタレート、ジアルキルヘキサヒドロフタレート等）、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤、有機無機の顔料、加工助剤、他の

核剤等の各種添加剤が例示される。

【００３５】

かくして得られる本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、熱成形加工時の臭気の発生並びに最終成形品中の臭気が抑制され、かつ透明性等の性能の優れた新規有用なポリオレフィン系樹脂組成物である。

【００３６】

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

【００３７】

本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、従来、ＤＢＳ類を核剤として配合してなるポリオレフィン系樹脂組成物が用いられてきたと同様の分野において適用され、より具体的には、熱や放射線等により滅菌されるディスポーザブル注射器、輸液・輸血セット、採血器具等の医療用器具類；放射線等により滅菌される食品・植物等の包装物；衣料ケースや衣料保存用コンテナ等の各種ケース類；食品を熱充填するためのカップ、レトルト食品の包装容器；電子レンジ用容器；ジュース、茶等の飲料用、化粧品用、医薬品用、シャンプー用等の缶、ビン等の容器；味噌、醤油等の調味料用容器及びキャップ；水、米、パン、漬物等の食品用ケース及び容器；冷蔵庫用ケース等の雑貨；文具；電気・機械部品；自動車用部品等の素材として好適である。

【００３８】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。

【００３９】

実施例１～３４

１，３：２，４－ジ（ｐ－メチルベンジリデン）ソルビトール（以下「Ｍｅ－ＤＢＳ」と略記する。）５ｇをメタノール３０ｇ中で攪拌して分散させながら、第１表に記載のアミノ酸アルカリ金属塩を脱イオン水２０ｍｌに所定量溶解した溶液を添加した。得られた分散溶液を加熱し、還流条件下、１時間攪拌したものを乾燥して、試料を得た。

【００４０】

得られた試料を用いて、以下の方法により耐熱性試験を行った。得られた結果を第１表に示す。

【００４１】

耐熱性試験

試料６～８ｍｇを直径６ｍｍφのアルミニウム製シーラーセル（島津製作所製ＤＳＣ用シーラーセル；Ｐ／Ｎ２０１－５３０９０）中に密封し、オーブン中で２６０℃、５分間加熱する。冷却後、シーラーセルを開封し、約２ｍｌのジメチルホルムアミドに溶解した溶液のベンズアルデヒド類の発生量、及びＤＢＳ類の熱不均化率を測定した。測定は高速液体クロマトグラフィーにより行った。ベンズアルデヒド類の発生量が少ないほど、加熱による分解が少なく、ＤＢＳ類の熱不均化率が小さいほど、加熱による純度低下が少ないことを示す。

【００４２】

比較例１

アミノ酸アルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例１と同様の操作により得られた試料の耐熱性試験を行った。得られた結果を第１表に示す。

【００４３】

【表１】

第１表

	アミノ酸アルカリ金属塩			アルデヒドの発生量（ｐｐｍ）	熱不均化率（％）
	アミノ酸	アルカリ金属	添加量（重量％）		
実施例１	Ｌ－アラニン	ナトリウム	5	痕跡量	0
２	β－アラニン	ナトリウム	5	300	0
３	Ｌ－フェニルアラニン	ナトリウム	5	1000	0
４	Ｌ－アルギニン	ナトリウム	5	1000	0
５	Ｌ－アスパラギン酸	モノナトリウム	5	500	0
６	Ｌ－グルタミン酸	モノナトリウム	5	500	0
７	Ｌ－グルタミン酸	ジナトリウム	5	100	0
８	Ｌ－グルタミン酸	カリウム・カリウム	5	100	0
９	Ｌ－グルタミン酸	ジカリウム	5	100	0
１０	グリシン	ナトリウム	5	痕跡量	0
１１	グリシン	ナトリウム	2	痕跡量	0
１２	グリシン	ナトリウム	0.5	100	0
１３	グリシン	カリウム	5	痕跡量	0
１４	Ｌ－ヒスチジン	ナトリウム	5	痕跡量	0
１５	Ｌ－ヒスチジン	ナトリウム	2	痕跡量	0
１６	Ｌ－ヒスチジン	ナトリウム	0.5	100	0
１７	Ｌ－イソロイシン	ナトリウム	5	1000	0
１８	Ｌ－ロイシン	ナトリウム	5	1000	0
１９	Ｌ－リシン	ナトリウム	5	1000	0
２０	ＤＬ－メチオニン	ナトリウム	5	1000	0
２１	Ｌ－メチオニン	ナトリウム	5	1000	0
２２	Ｌ－プロリン	ナトリウム	5	3000	0
２３	Ｌ－セリン	ナトリウム	5	3000	0
２４	Ｌ－トレオニン	ナトリウム	5	3000	0
２５	Ｌ－トリプトファン	ナトリウム	5	痕跡量	0
２７	Ｌ－バリン	ナトリウム	5	300	0
２８	Ｓ－（カルボキシメチル）システィン	モノナトリウム	5	300	0
２９	グルタミン	ナトリウム	5	300	0
３０	クレアチン	ナトリウム	5	痕跡量	0
３１	６－アミノカプロン酸	ナトリウム	10	3000	0
３２	１１－アミノウンデカン酸	ナトリウム	20	3000	5
３３	ｏ－アミノ安息香酸	ナトリウム	10	3000	5
３４	４－アミノシクロヘキサンカルボン酸	ナトリウム	10	2000	0
比較例１	－	－	－	8000	40

【００４４】

実施例３５

ＤＢＳ類として、１，３：２，４－ジベンジリデンソルビトール（以下「ＤＢＳ」と略記する。）５ｇを使用し、アミノ酸アルカリ金属塩として、グリシンのナトリウム塩０．２５ｇを使用した以外は、実施例１と同様に試料調製、耐熱性試験を行ったところ、ベンズアルデヒドの発生量は、ＤＢＳに対して痕跡量であり、熱不均化率は０％であった。

【００４５】

比較例２

グリシンのナトリウム塩を添加しない以外は、実施例３５と同様の操作を行った結果、ベンズアルデヒドの発生量は、ＤＢＳに対して９０００ｐｐｍであり、熱不均化率は３０％であった。

【００４６】

実施例３６
ＤＢＳ類として、１，３：２，４－ジ（３，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール（以下「３、４－ＤＭＢＳ」と略記する。）５ｇを使用し、アミノ酸アルカリ金属塩として、ヒスチジンのナトリウム塩０．２５ｇを使用した以外は、実施例１と同様に試料調製、耐熱性試験を行ったところ、３，４－ジメチルベンズアルデヒドの発生量は、３，４－ＤＭＢＳに対して痕跡量であり、熱不均化率は０％であった。

【００４７】
比較例３
ヒスチジンのナトリウム塩を添加しない以外は、実施例３６と同様な操作を行った結果、３，４－ジメチルベンズアルデヒドの発生量は３，４－ＤＭＢＳに対して７０００ｐｐｍであり、熱不均化率は３０％であった。

【００４８】
実施例３７
ＤＢＳ類として、１，３：２，４－ジ（ｐ－エチルベンジリデン）ソルビトール（以下「Ｅｔ－ＤＢＳ」と略記する。）５ｇを使用し、アミノ酸アルカリ金属塩として、トリプトファンのナトリウム塩０．２５ｇを使用した以外は、実施例１と同様に試料調製、耐熱性試験を行ったところ、ｐ－エチルベンズアルデヒドの発生量は、Ｅｔ－ＤＢＳに対して痕跡量であり、熱不均化率は０％であった。

【００４９】
比較例４
トリプトファンのナトリウム塩を添加しない以外は、実施例３７と同様な操作を行った結果、ｐ－エチルベンズアルデヒドの発生量はＥｔ－ＤＢＳに対して８０００ｐｐｍであり、熱不均化率は３０％であった。

【００５０】
実施例３８
ＤＢＳ類として、ベンズアルデヒドと２，４－ジメチルベンズアルデヒドの混合物とソルビトールとの反応生成物（以下「反応生成物Ａ」と略記する。）５ｇを使用し、アミノ酸アルカリ金属塩として、Ｌ－アラニンのナトリウム塩０．２５ｇを使用した以外は、実施例１と同様に試料調製、耐熱性試験を行ったところ、ベンズアルデヒド類の発生量は、反応生成物Ａに対して痕跡量であり、熱不均化率は０％であった。

【００５１】
比較例５
Ｌ－アラニンのナトリウム塩を添加しない以外は、実施例３８と同様な操作を行った結果、２，４－ジメチルベンズアルデヒドとベンズアルデヒドの合計の発生量は反応生成物Ａに対して８０００ｐｐｍであり、熱不均化率は３０％であった。

【００５２】
実施例３９～４９
エチレン含有量３．０重量％のアイソタクチックランダムポリプロピレン樹脂（以下「ｒ－ＰＰ」と略記する。）１００重量部に対して第２表に記載のアミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加して安定化されたＭｅ－ＤＢＳ ０．２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（商品名、イルガノックス１０１０、チバ・ガイギー社製）０．０５重量部及びステアリン酸カルシウム０．０５重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、２４０℃に設定した２５ｍｍφの一軸押出機で溶融混練してペレット化した。次に、得られたペレットを樹脂温度２４０℃、金型温度４０℃の条件下で射出成形し、試験片を調製した。成形時の臭気の有無を第２表に示す。

【００５３】
次に、得られた試験片を用いて、以下の方法により結晶化温度（Ｔｃ）、ヘイズ値を測定した。得られた結果を第２表に示す。

【００５４】

結晶化温度（Ｔｃ）の測定方法
示差走査熱量計（商品名「ＤＳＣ７」、PERKIN-ELMER社製）を用いて、ＪＩＳＫ７１２１に準じて測定した。Ｔｃが高い程、結晶化速度が速く、成形サイクルの短縮が可能である。

【００５５】
ヘイズ値の測定方法
東洋精機製作所製のヘイズメータを用いて、ＪＩＳ　Ｋ６７１４、ＪＩＳ　Ｋ６７１７に準じて測定した。得られた数値が小さい程、透明性に優れている。

【００５６】
次に、得られた試験片の臭気評価を以下の乾式法、湿式法にて評価した。得られた結果を第２表に示す。

【００５７】
乾式法による臭気評価
試験片２０ｇを２２５ｍｌのガラス瓶中に密封、１１０℃の恒温槽に２時間放置した後、その臭気の有無を判定した。

【００５８】
湿式法による臭気評価
試験片２０ｇと脱イオン水１４０ｇを２２５ｍｌのガラス瓶中に密封し、８０℃の恒温槽中に２時間放置し、冷却後その臭気の有無を判定した。

【００５９】
比較例６
アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例３９と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００６０】
実施例５０
ＤＢＳ類としてＤＢＳを用いた以外は、実施例４４と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００６１】
比較例７
アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例５０と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００６２】
実施例５１
ＤＢＳ類としてＥｔ－ＤＢＳを用いた以外は、実施例３９と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００６３】
比較例８
アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例５１と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００６４】
実施例５２
ＤＢＳ類として３，４－ＤＭＢＳを用いた以外は、実施例４６と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００６５】
比較例９
アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例５２と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００６６】
実施例５３
ＤＢＳ類として反応生成物Ａを用いた以外は、実施例３９と同様にして評価を行った。得

られた結果を第２表に示す。

【００６７】

比較例１０

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例５３と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００６８】

比較例１１

ＤＢＳ類を配合しない以外は実施例３９と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００６９】

実施例５４

樹脂としてアイソタクチックホモポリプロピレン樹脂（ＭＦＲ＝２５ｇ／１０分、以下「ｈ－ＰＰ」と略記する。）を用いた以外は実施例３９と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００７０】

比較例１２

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例５４と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００７１】

比較例１３

ＤＢＳ類を配合しない以外は実施例５４と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００７２】

実施例５５

直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（密度＝０．９２６ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ＝２０ｇ／１０分、以下「ＬＬＤＰＥ」と略記する。）１００重量部に対して第２表に記載のアミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加して安定化されたＭｅ－ＤＢＳ ０．２重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、２００℃に設定した２５㎜φの一軸押出機で溶融混練してペレット化した。次に、得られたペレットを樹脂温度２００℃、金型温度３０℃の条件下で射出成形し、試験片を調製した。成形時の臭気の有無を第２表に示す。

【００７３】

次に、得られた試験片を用いて、結晶化温度（Ｔｃ）、ヘイズ値を測定し、臭気評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００７４】

比較例１４

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例５５と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００７５】

比較例１５

ＤＢＳ類を配合しない以外は実施例５５と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００７６】

実施例５６

樹脂として高密度ポリエチレン樹脂（密度＝０．９６７ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ＝６．７ｇ／１０分、以下「ＨＤＰＥ」と略記する。）を用いた以外は実施例５５と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００７７】

比較例１６

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例５６と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。

【００７８】
比較例１７
ＤＢＳ類を配合しない以外は実施例５６と同様にして評価を行った。得られた結果を第２表に示す。
【００７９】
【表２】

第２表

	樹脂	核剤 DBS類	核剤 アミノ酸アルカリ金属塩 化合物の種類	核剤 アミノ酸アルカリ金属塩 添加量(重量%)	結晶化温度(℃)	ヘイズ値(%)	臭気評価結果 成形時	臭気評価結果 成形後 乾式法	臭気評価結果 成形後 湿式法
実施例39	r-PP	Me-DBS	L-アラニンナトリウム塩	5	128	10	○	○	○
40	r-PP	Me-DBS	β-アラニンナトリウム塩	5	128	11	○	○	○
41	r-PP	Me-DBS	L-グルタミン酸ナトリウム・カリウム塩	5	127	10	○	○	○
42	r-PP	Me-DBS	L-グルタミン酸モノナトリウム塩	5	128	10	△	○	△
43	r-PP	Me-DBS	L-グルタミン酸ジナトリウム塩	5	127	12	○	○	○
44	r-PP	Me-DBS	グリシンナトリウム塩	5	127	11	○	○	○
45	r-PP	Me-DBS	グリシンナトリウム塩	2	128	10	○	○	○
46	r-PP	Me-DBS	L-ヒスチジンナトリウム塩	5	127	12	○	○	○
47	r-PP	Me-DBS	L-ヒスチジンナトリウム塩	0.5	128	10	△	○	○
48	r-PP	Me-DBS	L-トリプトファンナトリウム塩	5	128	11	○	○	○
49	r-PP	Me-DBS	グルチオンナトリウム塩	5	127	10	○	○	○
50	r-PP	DBS	グリシンナトリウム塩	5	118	21	○	○	○
51	r-PP	Et-DBS	L-アラニンナトリウム塩	5	126	19	○	○	○
52	r-PP	3,4-DMBS	L-ヒスチジンナトリウム塩	5	127	12	○	○	○
53	r-PP	反応生成物A	L-アラニンナトリウム塩	5	126	15	○	○	○
54	h-PP	Me-DBS	L-アラニンナトリウム塩	5	133	20	○	○	○
55	LLDPE	Me-DBS	L-アラニンナトリウム塩	5	112	30	○	○	○
56	HDPE	Me-DBS	L-アラニンナトリウム塩	5	117	−	○	○	○
比較例 6	r-PP	Me-DBS	−	−	128	10	×	×	×
7	r-PP	DBS	−	−	119	20	×	△	△
8	r-PP	Et-DBS	−	−	127	17	×	×	×
9	r-PP	3,4-DMBS	−	−	128	10	△	△	△
10	r-PP	反応生成物A	−	−	127	15	×	△	△
11	r-PP	−	−	−	105	70	○	○	○
12	h-PP	Me-DBS	−	−	133	20	×	×	×
13	h-PP	−	−	−	114	75	○	○	○
14	LLDPE	Me-DBS	−	−	112	29	×	×	×
15	LLDPE	−	−	−	104	54	○	○	○
16	HDPE	Me-DBS	−	−	119	−	×	×	×
17	HDPE	−	−	−	112	−	○	○	○

注）臭気評価結果：○　臭気なし、△　僅かに臭気あり、×　明らかに臭気あり

【００８０】
【発明の効果】
本発明に係るアミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加することにより、ＤＢＳ類の熱安定性が著しく向上し、加熱時のアルデヒド類の発生や不均化による純度低下が極めて少なくなり、核剤等の樹脂添加剤として用いた場合における熱成形加工時の臭気の発生並びに最

終成形品中の臭気が抑制され、かつ透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物が得られる。更に本発明の安定化されたＤＢＳ類を用いることにより、昇華等も抑制され、成形時のロールや金型等の汚れも著しく改善されるという付随効果も期待される。

フロントページの続き

(72)発明者　藤谷　貫剛
京都府京都市伏見区葭島矢倉町１３番地　新日本理化株式会社内

審査官　三谷　祥子

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08K,C08L