



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102137893 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200980133915. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 08. 21

C08L 23/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 5/00 (2006. 01)

2008-219829 2008. 08. 28 JP

C08K 5/16 (2006. 01)

2008-243583 2008. 09. 24 JP

C08K 5/20 (2006. 01)

2009-080565 2009. 03. 27 JP

C08K 5/205 (2006. 01)

2009-092301 2009. 04. 06 JP

C08K 5/24 (2006. 01)

2009-096510 2009. 04. 10 JP

C08K 5/29 (2006. 01)

C08L 23/12 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 02. 28

US 6235823 B1, 2001. 05. 22,

(86) PCT申请的申请数据

US 6235823 B1, 2001. 05. 22,

PCT/JP2009/064620 2009. 08. 21

US 4463113 A, 1984. 07. 31,

(87) PCT申请的公布数据

CN 1675300 A, 2005. 09. 28,

W02010/024191 JA 2010. 03. 04

US 2007117890 A1, 2007. 05. 24,

(73) 专利权人 株式会社 ADEKA

JP 6220269 A, 1994. 08. 09,

地址 日本东京都

JP 6220269 A, 1994. 08. 09,

审查员 曹敏芳

(72) 发明人 漆原刚 野村和清 上田直人

常泉洋太

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

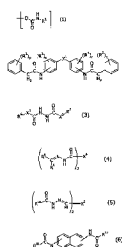
权利要求书 2 页 说明书 49 页

(54) 发明名称

聚烯烃系树脂组合物

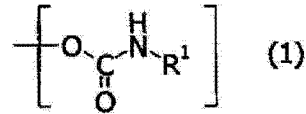
(57) 摘要

本发明提供一种含有具有特定结构的结晶成核剂的透明性优异、结晶化得到促进的聚烯烃系树脂组合物。一种聚烯烃系树脂组合物,其特征在于,相对于100质量份聚烯烃系树脂,配合0.01~1质量份结晶成核剂而成,所述结晶成核剂是选自自由具有下述通式(1)~(6)所示结构的结晶成



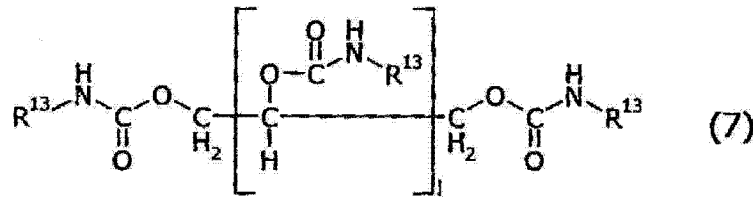
核剂组成的组中的至少1种。

1. 一种聚烯烃系树脂组合物,其特征在于,相对于100质量份聚烯烃系树脂,配合0.01~1质量份结晶成核剂,所述结晶成核剂是具有介由碳原子数1~10的烃基而连接至少4个以上下述通式(1)所示氨基甲酸酯基的结构结晶成核剂(A),

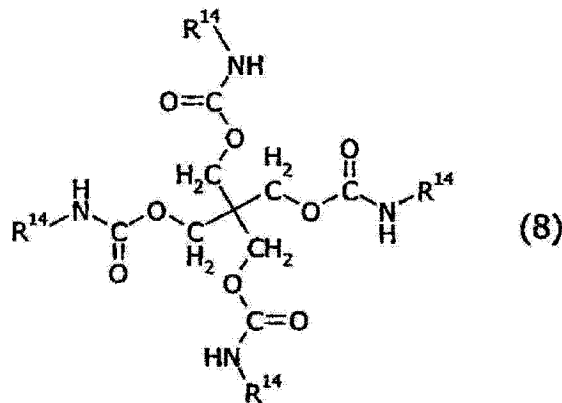


式中, R^1 表示氢原子、可具有支链的碳原子数1~12的烷基、可具有取代基的碳原子数3~12的环烷基、可具有取代基的碳原子数6~18的芳基,多个 R^1 可为各自不同的基团。

2. 根据权利要求1所述的聚烯烃系树脂组合物,其中,具有介由碳原子数1~10的烃基而连接至少4个以上上述通式(1)所示氨基甲酸酯基的结构结晶成核剂(A)为下述通式(7)所表示的物质或者下述通式(8)所表示的物质,

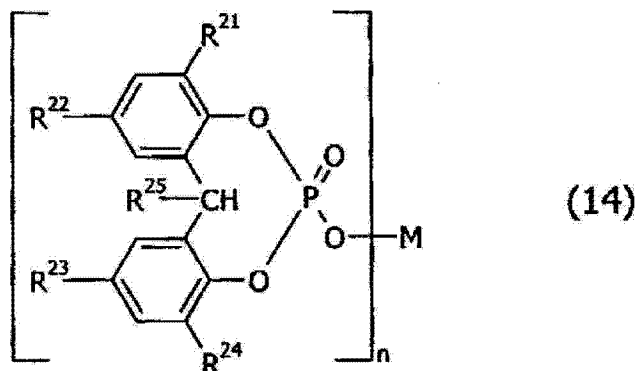


式中, R^{13} 表示与上述通式(1)中的 R^1 定义相同的基团, l 表示2~10的整数,多个 R^{13} 可为各自不同的基团,

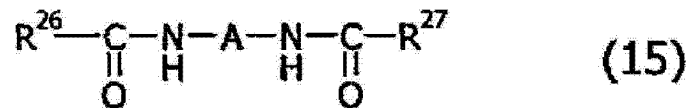


式中, R^{14} 表示与上述通式(1)中的 R^1 定义相同的基团,多个 R^{14} 可为各自不同的基团。

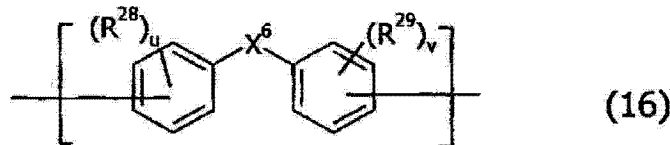
3. 根据权利要求1或2所述的聚烯烃系树脂组合物,其中,相对于100质量份聚烯烃系树脂,进一步配合选自由0.001~5质量份下述通式(14)所表示的环状有机磷酸酯金属盐化合物、0.001~5质量份羧酸碱金属盐和0.001~5质量份下述通式(15)所表示的二酰胺化合物组成的组中的一种以上,



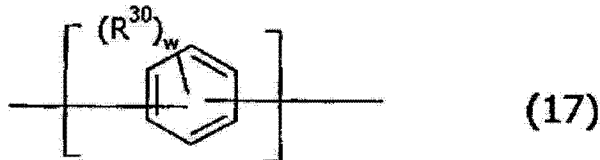
式中, $R^{21} \sim R^{24}$ 各自独立地表示氢原子或可具有支链的碳原子数 1 ~ 9 的烷基, R^{25} 表示氢原子或甲基, n 表示 1 或 2, n 为 1 时, M 表示碱金属, n 为 2 时, M 表示 $Al(OH)$,



式中, R^{26} 和 R^{27} 各自独立地表示氢原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 21 的烷基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基、可具有取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳基或者可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳基烷基, A 表示下述通式(16)所表示的基团或者下述通式(17)所表示的基团,



式中, X^6 表示可具有支链的碳原子数 1 ~ 5 的烷撑基, R^{28} 和 R^{29} 各自独立地表示卤素原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷基、或者可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基, u 和 v 各自独立地表示 0 ~ 4 的整数,



式中, R^{30} 表示卤素原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷基、或者可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基, w 表示 0 ~ 4 的整数。

4. 根据权利要求 3 所述的聚烯烃系树脂组合物, 其中, 上述通式(14)中, $R^{21} \sim R^{24}$ 为叔丁基, 并且 R^{25} 为氢原子。

5. 根据权利要求 1 或 2 中任一项所述的聚烯烃系树脂组合物, 其中, 相对于 100 质量份聚烯烃系树脂, 进一步添加 0.01 ~ 1 质量份脂肪酸金属盐或脂肪酸酰胺化合物。

6. 根据权利要求 5 所述的聚烯烃系树脂组合物, 其中, 所述脂肪酸金属盐或脂肪酸酰胺化合物为选自由硬脂酸锂、硬脂酸钙、硬脂酸钠、乙撑双硬脂酰胺、乙撑双(12-羟基硬脂酰胺)、硬脂酸酰胺组成的组中的物质。

7. 根据权利要求 1 或 2 中任一项所述的聚烯烃系树脂组合物, 其中, 所述聚烯烃系树脂为聚丙烯系树脂。

聚烯烃系树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚烯烃系树脂组合物,详细而言,涉及一种含有特定结晶成核剂的聚烯烃系树脂组合物。

背景技术

[0002] 聚烯烃系树脂具有其成形加工性、耐热性、力学特性以及低比重等优异的优点,被广泛地用于薄膜、薄片以及各种成形品(结构部件等)中。但是,虽然聚烯烃系树脂自身一般而言具有优异的物性,但根据某种用途,有时由于无法发挥该树脂本来的优异性能而使其应用受到限制。

[0003] 该缺点源自聚烯烃系树脂的结晶性。为了改善聚烯烃系树脂的结晶性而提高树脂的透明性,并赋予耐热性或力学强度,广泛地使用各种结晶成核剂。另外,关于聚烯烃系树脂,已知通过添加特定的化合物或组合物,可控制聚烯烃系树脂成形加工时的结晶化。一般而言,结晶化作用得到促进的聚烯烃系树脂可获得缩短成形加工循环时间、改善聚烯烃系树脂成形品的透明性或者提高耐热性或物理特性等优点。作为所述结晶成核剂,可列举出例如苯甲酸钠、4-叔丁基苯甲酸铝盐、己二酸钠以及双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸二钠等羧酸金属盐,钠-双(4-叔丁基苯基)磷酸酯、钠-2,2'-甲撑双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯以及锂-2,2'-甲撑双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐,二亚苄基山梨糖醇、双(甲基亚苄基)山梨糖醇以及双(二甲基亚苄基)山梨糖醇等多元醇衍生物等化合物。

[0004] 进而,为了改善聚烯烃系树脂的特性而添加酰胺化合物这点已广为人知。例如,专利文献1中提出了为了抑制与铜等重金属接触的聚丙烯的劣化而配合苯二胺的脂肪酸二酰胺化合物的方案,其显示出重金属所导致的劣化的抑制效果。另外,专利文献2中公开了在含有5质量%以上聚1-丁烯的聚烯烃聚合物中配合双酰胺化合物从而提高热密封性或透明性。进而,专利文献3中公开了通过将由二胺与单羧酸所得到的酰胺化合物添加到聚丙烯中从而可得到含有大量 β 晶的结晶性聚丙烯系树脂组合物。进而,专利文献4中还提出了使萘二羧酸或联苯二羧酸与单胺反应而得到的化合物。进而,专利文献5中公开了通过添加选自单尿素衍生物或二尿素衍生物中的2种以上的尿素系化合物,从而得到结晶化温度提高了的聚丙烯树脂组合物。

[0005] 进而,还已知为了提高聚烯烃系树脂的透明性、并赋予耐热性或力学强度而使用酰肼化合物。作为将酰肼化合物用于树脂的例子,例如,专利文献6中记载着对于聚乳酸系树脂而言利用具有苯酚结构的酰肼化合物作为结晶成核剂。另外,专利文献7中记载着将选自链状酰胺、环状酰胺、链状酰肼以及环状酰肼的酰胺系化合物配合于聚乳酸中,使聚乳酸系树脂组合物的结晶化温度提高。专利文献8中提出了在聚乳酸系树脂中并用由脂肪族酯衍生物或脂肪族聚醚衍生物组成的增塑剂和作为有机结晶成核剂的辛烷二羧酸二苯甲酰肼等酰肼化合物的方案。进而,专利文献9中提出了为了抑制从由二亚苄基山梨糖醇透明化的聚丙烯材料中释放醛而使用酰肼化合物的方案。进而,专利文献10中还记载着将N,

N'-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]胍等胍化合物作为重金属去活化剂而用于结晶性聚丙烯树脂组合物中。

[0006] 另外,还已知使用脲化合物作为改善聚烯烃系树脂的结晶性的方法。作为将脲化合物用于树脂的例子,有记载着将脲化合物用于聚缩醛树脂组合物的专利文献 11。专利文献 11 中记载着抑制聚缩醛树脂来源的甲醛的产生、抑制模垢或渗出的效果。另外,关于脲结构的化合物,除了上述专利文献 11 的例子以外,已知用作光聚合引发剂,或者用作聚氨酯的原料。

[0007] 然而,专利文献 11 中完全未记载关于脲化合物促进树脂的结晶化的效果。另外,一直以来还尚未已知存在将脲化合物用于聚烯烃系树脂的例子。

[0008] 然而,聚乙烯、聚丙烯、聚 1-丁烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯硫醚、聚酰胺等结晶性合成树脂,存在如下问题:由于加热熔融成型后的结晶化速度慢而使成型循环变慢,另外,由于加热成型后再进行结晶化而引起收缩。另外,这些结晶性合成树脂由于生成大的结晶因此存在其强度不充分、透明性差的缺点。

[0009] 并且,已知这些缺点来源于合成树脂的结晶性,只要提高合成树脂的结晶化温度、迅速地生成微细的结晶,即可得以解决。

[0010] 为了解决上述缺点,已知在树脂中添加结晶成核剂或结晶化促进剂,一直以来使用 4-叔丁基苯甲酸铝盐、己二酸钠等羧酸金属盐,钠双(4-叔丁基苯基)磷酸酯、钠-2,2'-甲撑双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等酸性磷酸酯金属盐,二亚苄基山梨糖醇、双(4-甲基亚苄基)山梨糖醇等多元醇衍生物等化合物。

[0011] 这些化合物中,专利文献 12 和 13 等中记载的烷撑基双苯酚类的环状磷酸酯的金属盐,其效果大而广泛地被使用。

[0012] 另外,还尝试着通过并用这些化合物与其他金属化合物从而试图改善其效果。例如,专利文献 14 中公开了为了防止并用芳香族磷酸碱金属盐系成核剂与硬脂酸钙等羧酸碱土金属盐时树脂刚性的降低,而使用水滑石类或羧酸碱金属盐代替羧酸碱土金属盐的方法。

[0013] 进而,专利文献 15 和 16 中公开了并用环状有机磷酸酯金属盐与脂肪族羧酸的元素周期表第 II 族金属盐的方法;专利文献 17 和 18 中公开了并用酸性有机磷酸酯化合物与脂肪族羧酸金属盐的方法;专利文献 19 中公开了使用环状有机磷酸酯金属盐时,为了防止实施作为后处理的放射线照射后的热水浸渍中 pH 的降低,而并用碱金属、碱土金属或铝族金属的氢氧化物的方法;专利文献 20 ~ 22 中公开了为了改良高刚性丙烯系树脂的加工性以及耐热刚性而使用芳香族磷酸二酯的碱性铝盐的方法;专利文献 23 中公开了并用芳香族磷酸二酯的碱性铝盐以及羧酸碱金属盐的方法;专利文献 24 和 25 中公开了对聚烯烃树脂等结晶性合成树脂配合聚胺系酰胺化合物的方法。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献 1:日本特开昭 50-105558 号公报

[0017] 专利文献 2:日本特开昭 51-114482 号公报

[0018] 专利文献 3:日本特开平 6-107875 号公报

[0019] 专利文献 4:日本特开平 5-310665 号公报

- [0020] 专利文献 5 :日本特开平 6-240058 号公报
- [0021] 专利文献 6 :日本特开 2004-323742 号公报
- [0022] 专利文献 7 :日本特开 2004-352873 号公报
- [0023] 专利文献 8 :日本特开 2008-69245 号公报
- [0024] 专利文献 9 :日本特表 2004-510002 号公报
- [0025] 专利文献 10 :日本特开 2000-319463 号公报
- [0026] 专利文献 11 :日本特开 2007-70574 号公报
- [0027] 专利文献 12 :日本特开昭 58-1736 号公报
- [0028] 专利文献 13 :日本特开昭 59-184252 号公报
- [0029] 专利文献 14 :日本特开昭 63-69853 号公报
- [0030] 专利文献 15 :日本特开平 1-129050 号公报
- [0031] 专利文献 16 :日本特开平 1-129051 号公报
- [0032] 专利文献 17 :日本特开平 3-79649 号公报
- [0033] 专利文献 18 :日本特开平 3-81368 号公报
- [0034] 专利文献 19 :日本特开平 3-43437 号公报
- [0035] 专利文献 20 :日本特开平 1-104638 号公报
- [0036] 专利文献 21 :日本特开平 1-104639 号公报
- [0037] 专利文献 22 :日本特开平 1-104647 号公报
- [0038] 专利文献 23 :日本特开平 5-156078 号公报
- [0039] 专利文献 24 :日本特开平 6-271762 号公报
- [0040] 专利文献 25 :日本特开平 8-157640 号公报

发明内容

[0041] 发明要解决的问题

[0042] 如上所述,到目前为止研究了各种结晶成核剂,但近年来对聚烯烃系树脂、特别是对聚丙烯树脂所要求的性能更高,要求能够进一步改善透明性和赋予其他特性的结晶成核剂。因此,目前为止所提及的结晶成核剂还称不上充分,有待更进一步开发结晶成核剂。

[0043] 例如,专利文献 1 所记载的苯二胺的脂肪酸二酰胺化合物,对聚丙烯树脂而言,作为结晶成核剂的效果小,并不实用。另外,关于专利文献 2 中记载的双酰胺化合物(说明书第 7 页表 3 中记载的试样 No. 3-5 和 No. 3-6 所示的 N,N'-二(十八烷基)-壬烷二酰胺),单独时无法确认到对聚丙烯的透明性提高的效果,需要配合聚 1-丁烯。进而,由专利文献 3 中记载的二胺与单羧酸所得到的酰胺化合物为 β 晶结晶成核剂,但在聚丙烯系树脂组合物中, β 晶与 α 晶相比为低熔点,因而耐热性低,成形品的透明性缺乏,故不适于提供兼具耐热性和透明性的聚丙烯。另外,关于专利文献 4 中记载的使萘二羧酸或联苯二羧酸与单胺反应而得到的化合物,实际上尝试进行评估的结果是,透明性改善效果小,不满足要求。其他专利文献中记载的聚烯烃系树脂在透明性等方面也无法获得十分满意的效果,寻求更进一步的改善。

[0044] 因此,本发明的目的在于提供一种透明性优异的聚烯烃系树脂组合物。另外,本发明的其他目的在于提供一种使用与以往的结晶成核剂完全不同的新型结构的结晶成核剂

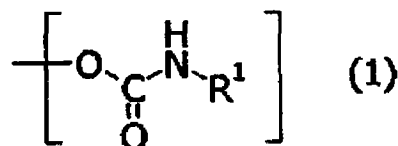
从而使结晶化得到促进的聚烯烃系树脂组合物。

[0045] 用于解决问题的方案

[0046] 本发明人为了解决上述课题反复进行了深入研究, 结果发现, 通过使用具有特定结构的结晶成核剂可达到上述目的, 从而完成了本发明。

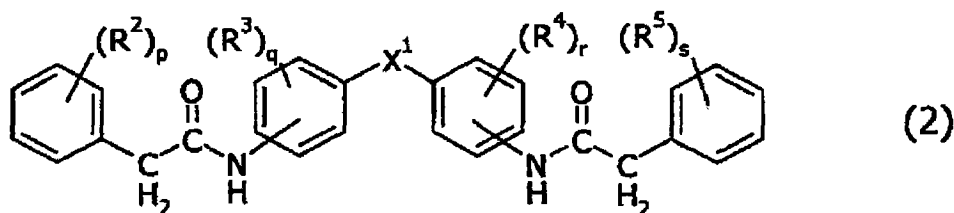
[0047] 即, 本发明的聚烯烃系树脂组合物, 其特征在于, 相对于 100 质量份聚烯烃系树脂, 配合 0.01 ~ 1 质量份结晶成核剂, 所述结晶成核剂是选自由具有介由碳原子数 1 ~ 10 的烃基而连接至少 4 个以上下述通式 (1) 所示氨基甲酸酯基的结构 of 的结晶成核剂 (A)、下述通式 (2) 所表示的结晶成核剂 (B)、下述通式 (3) 所表示的结晶成核剂 (C)、下述通式 (4) 所表示的结晶成核剂 (D)、下述通式 (5) 所表示的结晶成核剂 (E) 和下述通式 (6) 所表示的结晶成核剂 (F) 组成的组中的至少 1 种。

[0048]



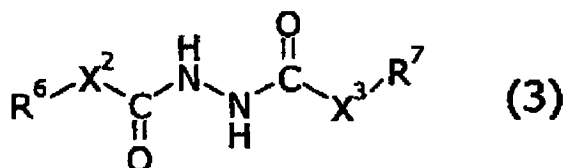
[0049] 式中, R^1 表示氢原子、可具有支链的碳原子数 1 ~ 12 的烷基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基、可具有取代基的碳原子数 6 ~ 18 的芳基, 多个 R^1 可为各自不同的基团。

[0050]



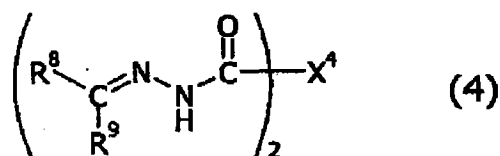
[0051] 式中, X^1 为可具有支链的碳原子数 1 ~ 5 的烷撑基, $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ 各自独立地表示选自由卤素原子、可被取代并可具有支链的碳原子数 1 ~ 4 的烷基、以及可被取代并可具有支链的碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基组成的组中的基团, p, q, r 和 s 各自独立地表示 0 ~ 3 的整数, 其中, p 和 s 不为 0。

[0052]



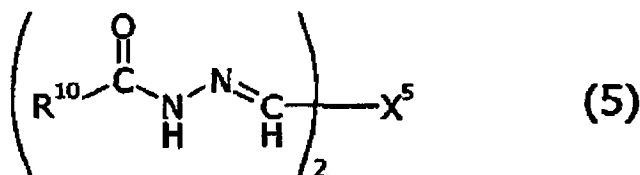
[0053] 式中, R^6 和 R^7 各自独立地表示可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 10 的烷基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基、或者可具有取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳基, X^2 和 X^3 各自独立地表示单键或碳原子数 1 ~ 5 的烷撑基。其中, 上述取代基中羟基除外。

[0054]



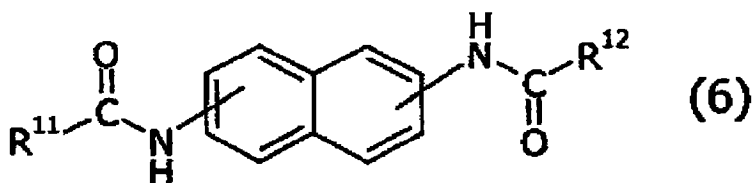
[0055] 式中, R^8 和 R^9 各自独立地表示氢原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 12 的烷基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基、或者可具有取代基的碳原子数 6 ~ 18 的芳基, R^8 和 R^9 可与脞结构末端的碳一起形成碳原子数 6 ~ 18 的环, X^4 表示可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 10 的烷撑基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷撑基、或者可具有取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳撑基。

[0056]



[0057] 式中, R^{10} 表示氢原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 12 的烷基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基、或者可具有取代基的碳原子数 6 ~ 18 的芳基, X^5 表示可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 10 的烷撑基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷撑基、或者可具有取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳撑基。

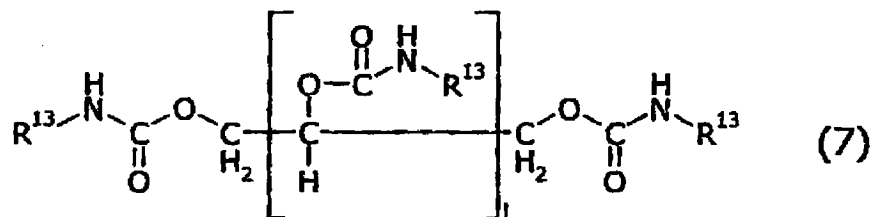
[0058]



[0059] 式中, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示可具有支链的碳原子数 1 ~ 6 的烷基。

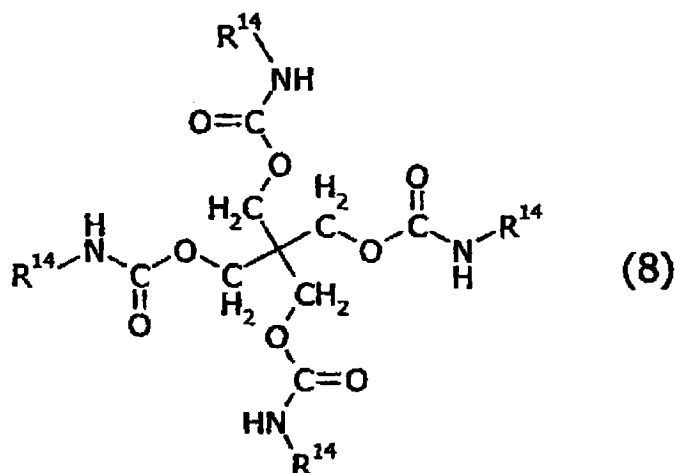
[0060] 另外, 本发明中, 具有介由碳原子数 1 ~ 10 的烃基而连接至少 4 个以上上述通式 (1) 所示氨基甲酸酯基的结构 of 结晶成核剂 (A) 优选为下述通式 (7) 所表示的物质或者下述通式 (8) 所表示的物质。

[0061]



[0062] 式中, R^{13} 表示与上述通式 (1) 中的 R^1 定义相同的基团, 1 表示 2 ~ 10 的整数, 多个 R^{13} 可为各自不同的基团。

[0063]

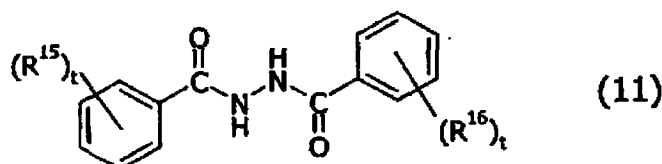
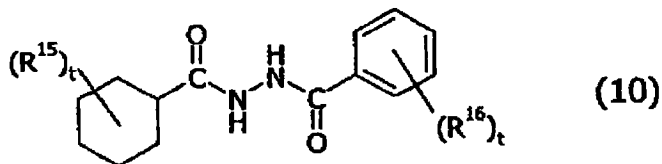
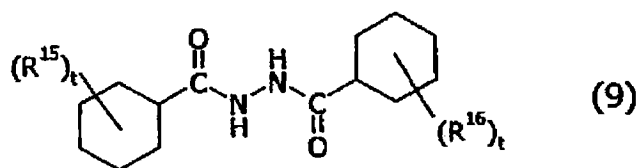


[0064] 式中, R^{14} 表示与上述通式 (1) 中的 R^1 定义相同的基团, 多个 R^{14} 可为各自不同的基团。

[0065] 进而, 本发明中, 进一步优选: 表示上述结晶成核剂 (B) 的上述通式 (2) 中, R^2 和 R^5 位于苯环的邻位, 且 / 或, p 和 s 表示 1, q 和 r 为 2。

[0066] 进而, 本发明中, 上述通式 (3) 所表示的结晶成核剂 (C) 优选为选自自由下述通式 (9) ~ (11) 所表示的结晶成核剂组成的组中的至少 1 种。

[0067]

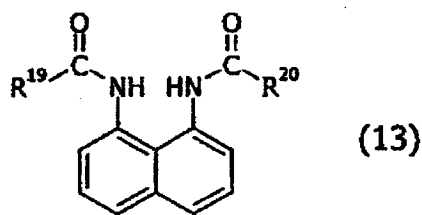
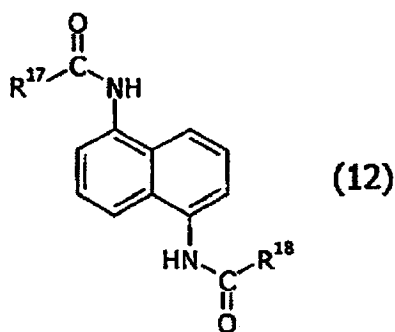


[0068] 式中, R^{15} 和 R^{16} 各自独立地表示与上述通式 (3) 中的 R^6 定义相同的基团, t 表示 0 或 1。

[0069] 另外, 本发明中, 优选: 表示上述结晶成核剂 (D) 的上述通式 (4) 中, X^4 为 1,4-环己撑基, 或者, 表示上述结晶成核剂 (E) 的上述通式 (5) 中, X^5 为 1,4-苯撑基。

[0070] 进而, 本发明中, 上述通式 (6) 所表示的结晶成核剂 (F) 优选选自自由下述通式 (12) 和 (13) 所表示的结晶成核剂所组成的组中。

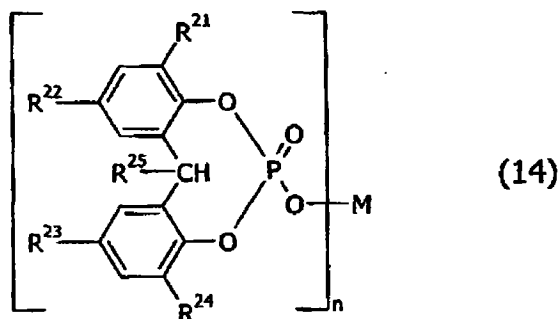
[0071]



[0072] 式中, R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 各自独立地表示可具有支链的碳原子数 1 ~ 6 的烷基。

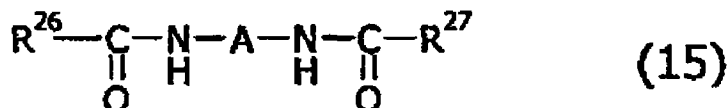
[0073] 进而, 本发明的结晶成核剂, 优选: 相对于聚烯烃系树脂 100 质量份, 进一步配合选自自由 0.001 ~ 5 质量份下述通式 (14) 所表示的环状有机磷酸酯金属盐化合物、0.001 ~ 5 质量份羧酸碱金属盐和 0.001 ~ 5 质量份下述通式 (15) 所表示的二酰胺化合物组成的组中的一种以上。

[0074]



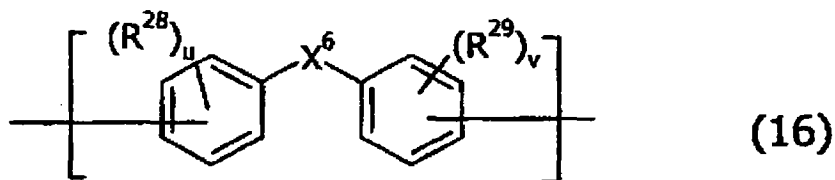
[0075] 式中, R^{21} ~ R^{24} 各自独立地表示氢原子或可具有支链的碳原子数 1 ~ 9 的烷基, R^{25} 表示氢原子或甲基, n 表示 1 或 2, n 为 1 时, M 表示碱金属, n 为 2 时, M 表示 $Al(OH)$ 。

[0076]



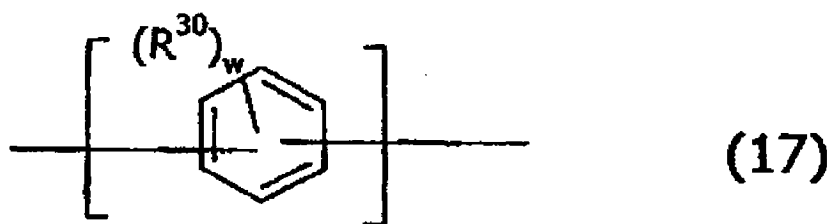
[0077] 式中, R^{26} 和 R^{27} 各自独立地表示氢原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 21 的烷基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基、可具有取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳基、或者可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳基烷基, A 表示下述通式 (16) 所表示的基团或者下述通式 (17) 所表示的基团。

[0078]



[0079] 式中, X^6 表示可具有支链的碳原子数 1 ~ 5 的烷撑基, R^{28} 和 R^{29} 各自独立地表示卤素原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷基、或者可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基, u 和 v 各自独立地表示 0 ~ 4 的整数。

[0080]



[0081] 式中, R^{30} 表示卤素原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷基、或者可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基, w 表示 0 ~ 4 的整数。

[0082] 另外, 本发明的结晶成核剂, 优选: 上述通式 (14) 中, $R^{21} \sim R^{24}$ 为叔丁基, 并且 R^{25} 为氢原子。

[0083] 本发明的结晶成核剂, 优选: 相对于 100 质量份聚烯烃系树脂, 进一步添加 0.01 ~ 1 质量份脂肪酸金属盐或脂肪酸酰胺化合物。

[0084] 进而, 本发明的结晶成核剂中, 所述脂肪酸金属盐或脂肪酸酰胺化合物优选为选自硬脂酸锂、硬脂酸钙、硬脂酸钠、乙撑双硬脂酰胺、乙撑双(12-羟基硬脂酰胺)、硬脂酸酰胺组成的组中的物质。

[0085] 另外, 本发明的结晶成核剂中, 所述聚烯烃系树脂优选为聚丙烯系树脂。

[0086] 发明的效果

[0087] 根据本发明, 通过在聚烯烃系树脂中配合作为结晶成核剂的具有上述特定结构的结晶成核剂, 可提供一种透明性优异的聚烯烃系树脂组合物。另外, 可提供一种结晶化得到促进的聚烯烃系树脂组合物。

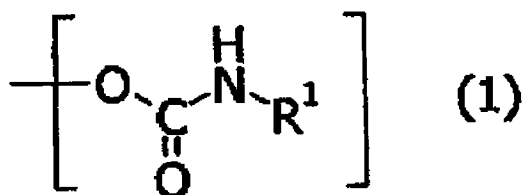
具体实施方式

[0088] 以下, 对本发明的实施方式进行具体说明。

[0089] [结晶成核剂 (A)]

[0090] 本发明的结晶成核剂 (A) 是由介由碳原子数 1 ~ 10 的烃基而连接至少 4 个以上下述通式 (1) 所示氨基甲酸酯基的结构形成的。

[0091]



[0092] 式中, R^1 表示氢原子、可具有支链的碳原子数 1 ~ 12 的烷基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基、可具有取代基的碳原子数 6 ~ 18 的芳基, 多个 R^1 可为各自不同的基团。

[0093] 所述碳原子数 1 ~ 10 的烃基表示由碳原子与氢原子所构成的化合物, 其分子结构可列举出链烷、链烯、环链烷、芳香族烃等, 所述烃基的至少 4 个氢原子被氨基甲酸酯基所取代。

[0094] 作为所述通式 (1) 中的 R^1 所表示的可具有支链的碳原子数 1 ~ 12 的烷基, 可列举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、2-己基、3-己基、庚基、2-庚基、3-庚基、异庚基、叔庚基、正辛基、异辛基、叔辛基、壬基、

异壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等。

[0095] 这些烷基可被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基、亚氨基或下述的芳基所中断，烷基中的氢原子可被羟基，卤素原子，氨基，硝基，氰基，链烯基、链烯基氧基、烷酰氧基、烷氧基羰基等链状脂肪族基团，吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、噁唑、噻唑、吡唑、异噁唑、异噻唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、哌啶、哌嗪、吗啉、2H-吡喃、4H-吡喃、苯基、联苯基、三苯基、萘、蒽、吡咯烷、4-氮茛、吡啶、吡嗪、咪唑、异咪唑、咪唑、嘌呤、喹啉、异喹啉或下述的环烷基等环状脂肪族基团所取代。另外，这些中断或取代可被组合。

[0096] 另外，所述烷基可包含羟基烷基、烷氧基烷基、烷基氨基烷基、二烷基氨基烷基、烷氧基羰基烷基、羧基烷基、卤代烷基、烷酰氧基烷基、氨基烷基等。

[0097] 作为所述羟基烷基，可列举出例如羟基甲基、2-羟基乙基、3-羟基丙基、4-羟基丁基、2-羟基丁基、1-羟基戊基、6-羟基己基等，与烷基同样，羟基烷基中的烷基可被中断，羟基烷基中的氢原子可被取代，中断及取代亦可被组合。

[0098] 作为所述烷氧基烷基，可列举出例如甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丁基、乙氧基己基、乙氧基甲基、丁氧基乙基、叔丁氧基己基、己氧基甲基等，与所述烷基同样，烷氧基烷基中的烷基可被中断，烷氧基烷基中的氢原子可被取代，中断及取代亦可被组合。

[0099] 作为所述烷基氨基烷基，可列举出例如甲基氨基甲基、乙基氨基甲基、己基氨基甲基、乙基氨基乙基、己基氨基乙基、甲基氨基丙基、丁基氨基丙基、甲基氨基丁基、乙基氨基丁基、己基氨基丁基、甲基氨基己基、乙基氨基己基、丁基氨基己基、己基氨基己基等，与所述烷基同样，烷基氨基烷基中的烷基可被中断，烷基氨基烷基中的氢原子可被取代，中断及取代亦可被组合。

[0100] 作为所述二烷基氨基烷基，可列举出例如二甲基氨基甲基、二乙基氨基甲基、二己基氨基甲基、二乙基氨基乙基、二己基氨基乙基、二甲基氨基丙基、二丁基氨基丙基、二甲基氨基丁基、二乙基氨基丁基、二己基氨基丁基、二甲基氨基己基、二乙基氨基己基、二丁基氨基己基、二己基氨基己基等，与烷基同样，二烷基氨基烷基中的烷基可被中断，二烷基氨基烷基中的氢原子可被取代，中断及取代亦可被组合。

[0101] 所述烷氧基羰基烷基可列举出例如甲氧基羰基甲基、甲氧基羰基乙基、甲氧基羰基己基、乙氧基羰基甲基、乙氧基羰基乙基、丙氧基羰基甲基、异丙氧基羰基甲基、丁氧基羰基甲基、戊氧基羰基甲基、己氧基羰基甲基、己氧基羰基丁基、己氧基羰基己基等，与所述烷基同样，烷氧基羰基烷基中的烷基可被中断，烷氧基羰基烷基中的氢原子可被取代，中断及取代亦可被组合。

[0102] 所述羧基烷基可列举出例如羧基甲基、羧基乙基、羧基丁基、羧基己基等，与所述烷基同样，羧基烷基中的烷基可被中断，羧基烷基中的氢原子可被取代，中断及取代亦可被组合。

[0103] 所述卤代烷基可列举出例如单氯甲基、单溴甲基、单碘甲基、单氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、二碘甲基、二氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基、三氟甲基、二溴丁基、二碘丁基、二氟丁基、氯己基、溴己基、碘己基以及氟己基等，与所述烷基同样，卤代烷基中的烷基可被中断，卤代烷基中的氢原子可被取代，中断及取代亦可被组合。

[0104] 所述烷酰氧基烷基可列举出例如乙酰氧基甲基、2-乙酰氧基乙基、丙酰氧基甲基、1-己酰氧基-2-甲基戊基等，与所述烷基同样，烷酰氧基烷基中的烷基可被中断，烷酰氧基

烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

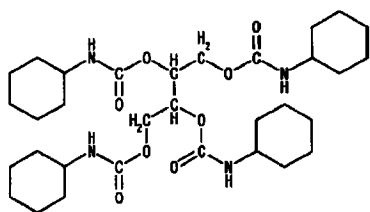
[0105] 所述氨基烷基可列举出例如氨基甲基、氨基乙基、氨基丙基、氨基丁基、氨基戊基、氨基己基等,与所述烷基同样,氨基烷基中的烷基可被中断,氨基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0106] 作为上述通式(1)中的 R^1 所表示的碳原子数6~18的可具有取代基的芳基,可列举出苯基、4-羟基苯基、3,4,5-三甲氧基苯基、4-叔丁基苯基、联苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、菲基等,芳基中的氢原子可被羟基、卤素原子、硝基、氰基、烷基、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰氧基或烷氧基羰基所取代。

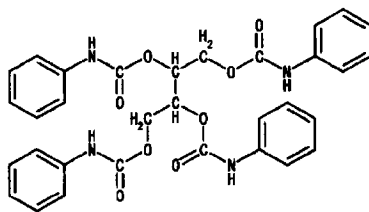
[0107] 作为上述通式(1)中的 R^1 所表示的可被取代的碳原子数3~12的环烷基,可列举出环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等,环烷基中的氢原子可被卤素原子、烷基、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰氧基、烷氧基羰基、腈基或氰基所取代。

[0108] 作为本发明中上述通式(1)所表示的化合物的具体结构,可列举出下述化合物A-1~A-9。但是,本发明不限于以下的化合物。

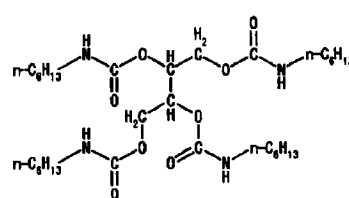
[0109]



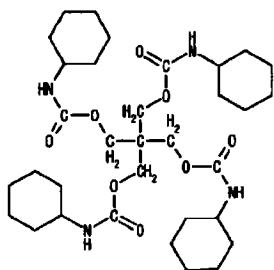
化合物A-1



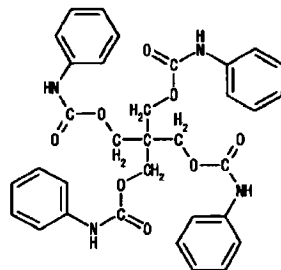
化合物A-2



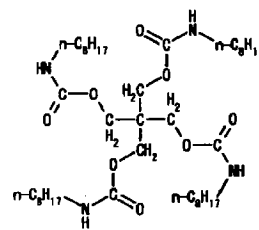
化合物A-3



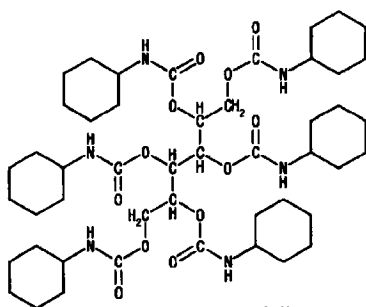
化合物A-4



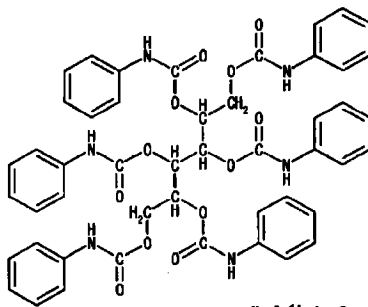
化合物A-5



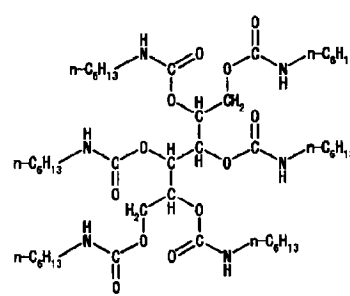
化合物A-6



化合物A-7



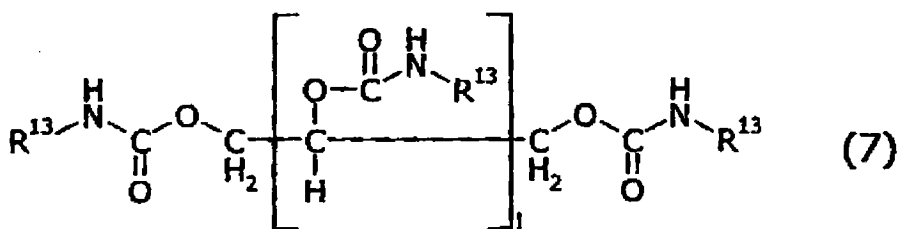
化合物A-8



化合物A-9

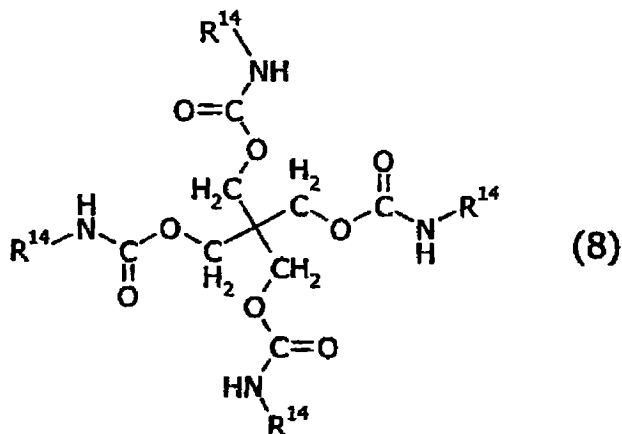
[0110] 上述通式(1)所表示的结晶成核剂(A)中,可优选使用下述通式(7)所表示的物质或下述通式(8)所示结构的化合物。

[0111]



[0112] 式中, R^{13} 表示与上述通式 (1) 中的 R^1 定义相同的基团, 1 表示 2 ~ 10 的整数, 多个 R^{13} 可为各自不同的基团。

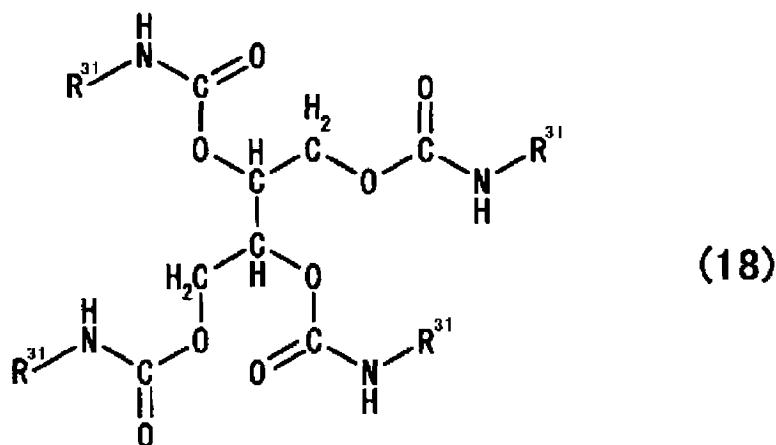
[0113]



[0114] 式中, R^{14} 表示与上述通式 (1) 中的 R^1 定义相同的基团, 多个 R^{14} 可为各自不同的基团。

[0115] 上述通式 (1) 所表示的结晶成核剂 (A) 中, 特别优选下述通式 (18) 所示结构的化合物。

[0116]

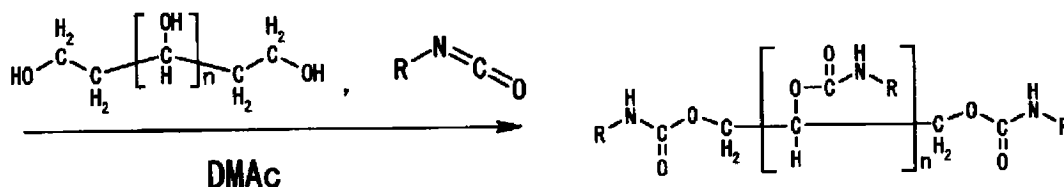


[0117] 式中, R^{31} 表示与通式 (1) 中的 R^1 定义相同的基团, 多个 R^{31} 可为各自不同的基团。

[0118] 由介由碳原子数 1 ~ 10 的烃基而连接至少 4 个以上上述通式 (1) 所示氨基甲酸酯基的结构形成的化合物, 具体而言可依照后述的合成例而制造, 但一般而言, 可依照下述反应式 (A) 或 (B) 而制造。即, 可根据需要在加热回流下使赤藓醇或季戊四醇等多元醇化合物与异氰酸化合物等在二甲基乙酰胺等溶剂中反应, 从而容易地制造。

[0119] 反应式 (A)

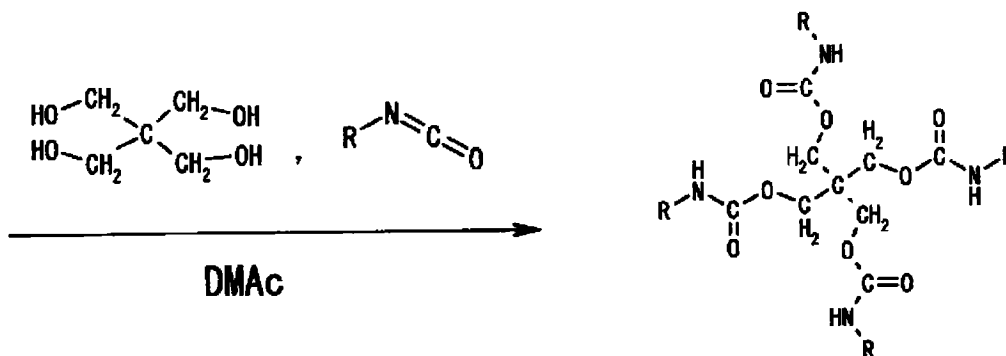
[0120]



[0121] DMAc :二甲基乙酰胺

[0122] 反应式 (B)

[0123]

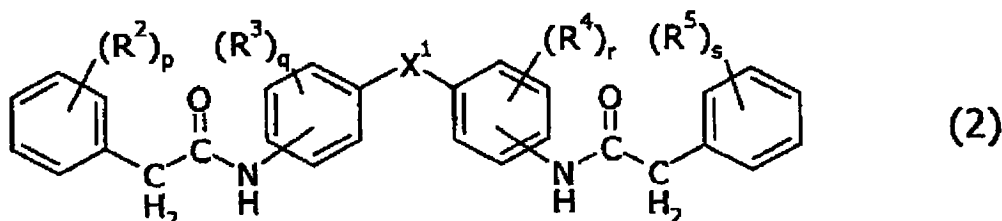


[0124] DMAc :二甲基乙酰胺

[0125] [结晶成核剂 (B)]

[0126] 本发明的结晶成核剂 (B) 为下述通式 (2) 所表示的物质。

[0127]



[0128] 式中, X^1 为可具有支链的碳原子数 1 ~ 5 的烷撑基, $R^2 \sim R^5$ 各自独立地表示选自自由卤素原子、可被取代并可具有支链的碳原子数 1 ~ 4 的烷基、以及可被取代并可具有支链的碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基组成的组中的基团, p, q, r 和 s 各自独立地表示 0 ~ 3 的整数, 其中, p 和 s 不为 0。

[0129] 作为上述通式 (2) 中的 X^1 所表示的可具有支链的碳原子数 1 ~ 5 的烷撑基, 可列举出甲撑基、乙撑基、丙撑基、丁撑基、异丁撑基、戊撑基等, 这些烷撑基中的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 或 $OCO-$ 所取代, 另外, 烷撑基中的氢原子可被卤素原子、链烯基、链烯基氧基、烷酰氧基、烷氧基羰基、腈基、氰基、芳基或饱和脂肪族环所取代。

[0130] 作为上述通式 (2) 中的 $R^2 \sim R^5$ 所表示的可被取代并可具有支链的碳原子数 1 ~ 4 的烷基, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基等, 烷基中的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 或 $-S-$ 所中断, 烷基中的氢原子可被卤素原子、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰氧基、烷氧基羰基、腈基、氰基、芳基或饱和脂肪族环所取代。

[0131] 另外, 上述烷基可包含羟基烷基、烷氧基烷基、烷基氨基烷基、二烷基氨基烷基、烷氧基羰基烷基、羧基烷基、卤代烷基、烷酰氧基烷基、氨基烷基等。

[0132] 上述羟基烷基可列举出例如羟基甲基、2-羟基乙基、3-羟基丙基、4-羟基丁基、2-羟基丁基等, 与烷基同样, 羟基烷基中的烷基可被中断, 羟基烷基中的氢原子可被取代,

中断及取代亦可被组合。

[0133] 上述烷氧基烷基可列举出例如甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丁基、乙氧基甲基、丁氧基乙基、己氧基甲基等,与上述烷基同样,烷氧基烷基中的烷基可被中断,烷氧基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0134] 上述烷基氨基烷基可列举出例如甲基氨基甲基、乙基氨基甲基、己基氨基甲基、乙基氨基乙基、己基氨基乙基、甲基氨基丙基、丁基氨基丙基、甲基氨基丁基、乙基氨基丁基、己基氨基丁基等,与上述烷基同样,烷基氨基烷基中的烷基可被中断,烷基氨基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0135] 上述二烷基氨基烷基可列举出例如二甲基氨基甲基、二乙基氨基甲基、二己基氨基甲基、二乙基氨基乙基、二己基氨基乙基、二甲基氨基丙基、二丁基氨基丙基、二甲基氨基丁基、二乙基氨基丁基、二己基氨基丁基等,与上述烷基同样,二烷基氨基烷基中的烷基可被中断,二烷基氨基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0136] 上述烷氧基羰基烷基可列举出例如甲氧基羰基甲基、甲氧基羰基乙基、乙氧基羰基甲基、乙氧基羰基乙基、丙氧基羰基甲基、异丙氧基羰基甲基、丁氧基羰基甲基、戊氧基羰基甲基、己氧基羰基甲基、己氧基羰基丁基等,与上述烷基同样,烷氧基羰基烷基中的烷基可被中断,烷氧基羰基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0137] 上述羧基烷基可列举出例如羧基甲基、羧基乙基、羧基丁基等,与上述烷基同样,羧基烷基中的烷基可被中断,羧基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0138] 上述卤代烷基可列举出例如单氯甲基、单溴甲基、单碘甲基、单氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、二碘甲基、二氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基、三氟甲基、二溴丁基、二碘丁基、二氟丁基等,与上述烷基同样,卤代烷基中的烷基可被中断,卤代烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

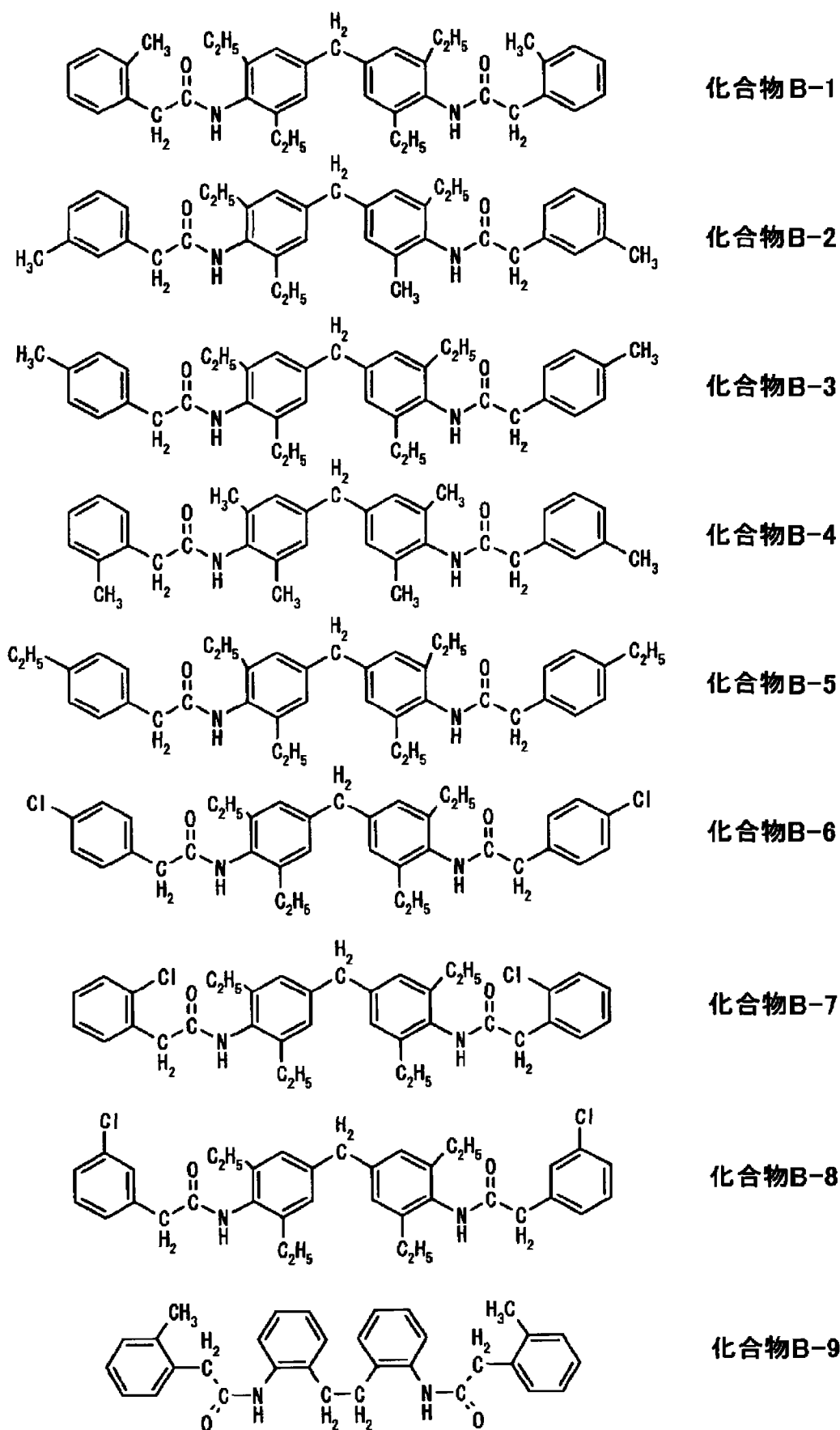
[0139] 上述烷酰氧基烷基可列举出例如乙酰氧基甲基、2-乙酰氧基乙基、丙酰氧基甲基等,与上述烷基同样,烷酰氧基烷基中的烷基可被中断,烷酰氧基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0140] 上述氨基烷基可列举出例如氨基甲基、氨基乙基、氨基丙基、氨基丁基等,与上述烷基同样,氨基烷基中的烷基可被中断,氨基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0141] 作为上述通式(2)中的 $R^2 \sim R^5$ 所表示的可被取代并可具有支链的碳原子数1~4的烷氧基,可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基等。这些烷氧基中的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 或 $OCO-$ 所取代,另外,烷氧基中的氢原子可被卤素原子、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰氧基、烷氧基羰基、腈基、氰基、芳基或饱和脂肪族环所取代。

[0142] 作为本发明中上述通式(2)所表示的结晶成核剂的具体结构,可列举出下述化合物B-1~B-9。但是,本发明不限于以下的化合物。

[0143]



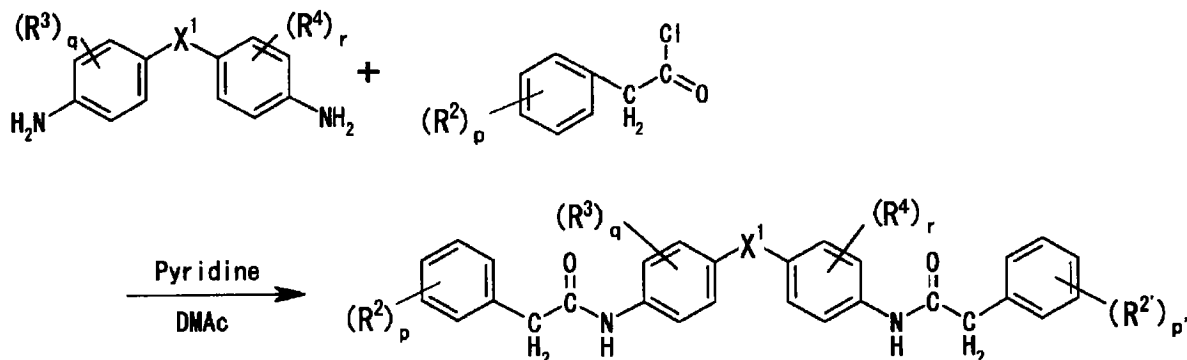
[0144] 上述通式(2)所表示的结晶成核剂中,特别优选使用所述通式(2)中的R²和R⁵位于苯环的邻位的化合物。

[0145] 另外,上述通式(2)所表示的结晶成核剂中,特别优选使用所述通式(2)中的p和s为1并且q和r为2的化合物。

[0146] 上述通式(2)所表示的化合物,具体而言,可按照后述的合成例进行制造,但一般而言,可按照下述反应式(C)进行制造。即,根据需要以吡啶为催化剂并在加热回流下使二胺化合物和羧酸卤化物在二甲基乙酰胺等溶剂中进行反应,从而能够容易地制造。

[0147] 反应式(C)

[0148]

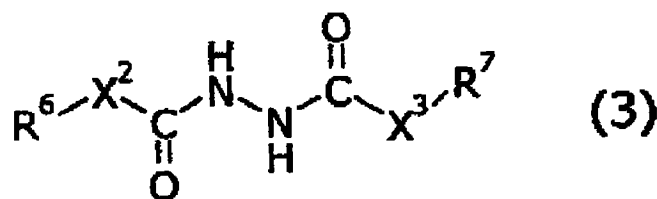


[0149] Pyridine :吡啶, DMAc :二甲基乙酰胺

[0150] [结晶成核剂 (C)]

[0151] 本发明的结晶成核剂(C)为通式(3)所表示的酰肼化合物。

[0152]



[0153] 式(3)中, R^6 和 R^7 各自独立地表示可具有支链和/或取代基的碳原子数1~10的烷基、可具有取代基的碳原子数3~12的环烷基、或者可具有取代基的碳原子数6~20的芳基, X^2 和 X^3 各自独立地表示单键或者碳原子数1~5的烷撑基。其中,上述取代基中羟基除外。

[0154] 作为上述通式(3)中的 R^6 或 R^7 所表示的可具有支链和/或取代基的碳原子数1~10的烷基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、2-己基、3-己基、庚基、2-庚基、3-庚基、异庚基、叔庚基、正辛基、异辛基、叔辛基、壬基、异壬基、癸基等。

[0155] 这些烷基可被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基、亚氨基或下述的芳基所中断,烷基中的氢原子可被卤素原子、氨基、硝基、氰基、链烯基、链烯基氧基、烷酰氧基、烷氧基羰基等链状脂肪族基团,吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、噁唑、噻唑、吡唑、异噁唑、异噻唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、哌啶、哌嗪、吗啉、2H-吡喃、4H-吡喃、苯基、联苯基、三苯基、萘、蒽、吡咯烷、4-氮茛、吡啶啉、吡啶、异吡啶、吡啶、嘌呤、喹啉、喹啉、异喹啉或下述的环烷基等环状脂肪族基团所取代。另外,这些中断或取代可被组合,上述取代的结果是这些烷基可具有不饱和键。

[0156] 上述通式(3)中的 R^6 或 R^7 所表示的可具有取代基的碳原子数3~12的环烷基,

可列举出例如环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等，环烷基中的氢原子可被卤素原子、烷基、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰氧基、烷氧基羰基、腈基或氰基所取代。

[0157] 关于上述通式 (3) 中的 R^6 或 R^7 所表示的可具有取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳基，芳基中的氢原子可被卤素原子、硝基、氰基、烷基、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰氧基或烷氧基羰基所取代，作为这些芳基，可列举出例如苯基、3,4,5-三甲氧基苯基、4-叔丁基苯基、联苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、菲基等。

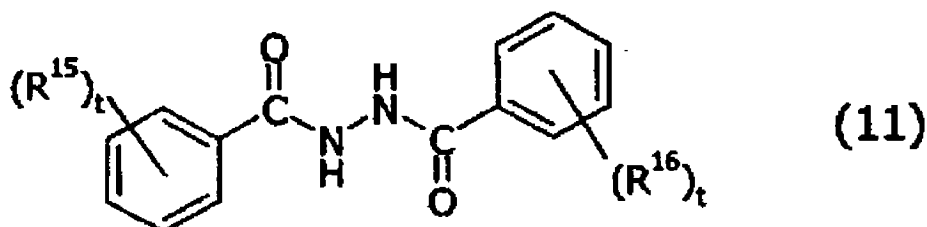
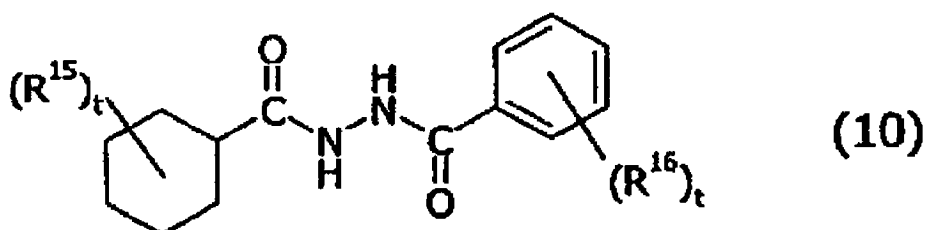
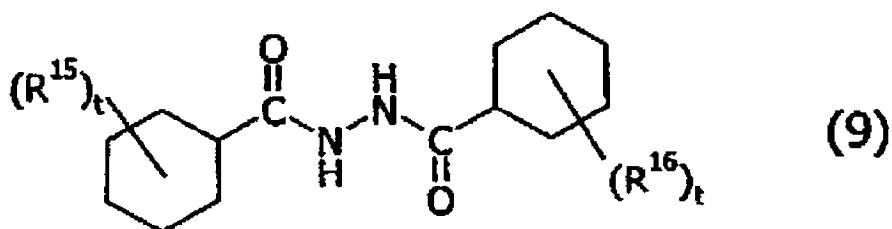
[0158] 作为上述通式 (3) 中的 X^2 或 X^3 所表示的碳原子数 1 ~ 5 的烷撑基，可列举出甲撑基、乙撑基、丙撑基、2-甲基丙撑基、2-乙基丙撑基、丁撑基、2-甲基丁撑基等。

[0159] 上述结晶成核剂中，本发明中特别优选使用上述通式 (3) 中的 R^6 和 R^7 分别为可具有除了羟基以外的取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基、或者可具有除了羟基以外的取代基的苯基的结构化合物。

[0160] 这些中，特别更优选上述通式 (3) 中的 R^6 和 R^7 为可具有除了羟基以外的取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基、以及 X^2 和 X^3 为单键的结构化合物。另外，更优选上述通式 (3) 中的 R^6 和 R^7 为可具有碳原子数 1 ~ 12 的烷基作为取代基的环己基或苯基、且 X^2 和 X^3 为单键的结构化合物。

[0161] 本发明中，特别优选上述通式 (3) 所表示的结晶成核剂 (C) 为选自由下述通式 (9) ~ (11) 所表示的结晶成核剂组成的组中的至少 1 种。

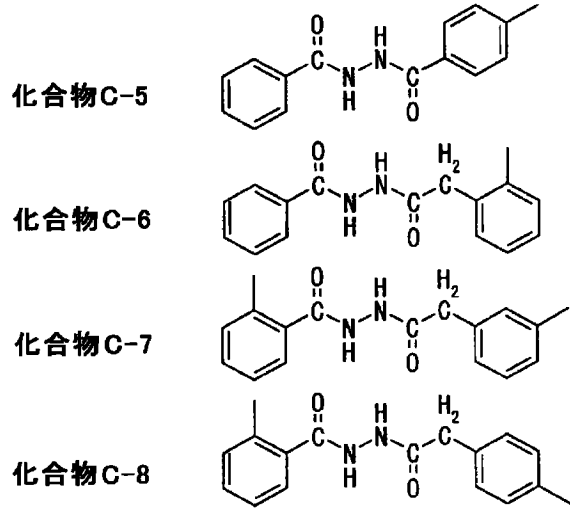
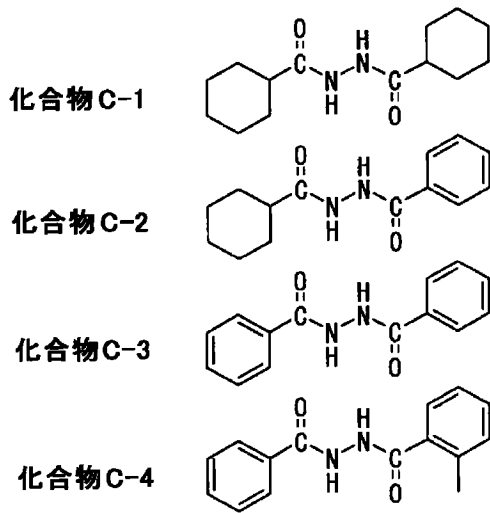
[0162]



[0163] 式中， R^{15} 和 R^{16} 各自独立地表示与上述通式 (3) 中的 R^6 定义相同的基团， t 表示 0 或 1。

[0164] 作为上述通式 (3) 所表示的结晶成核剂的具体结构，可列举出下述化合物 C-1 ~ C-8。但是，本发明不限于以下的化合物。

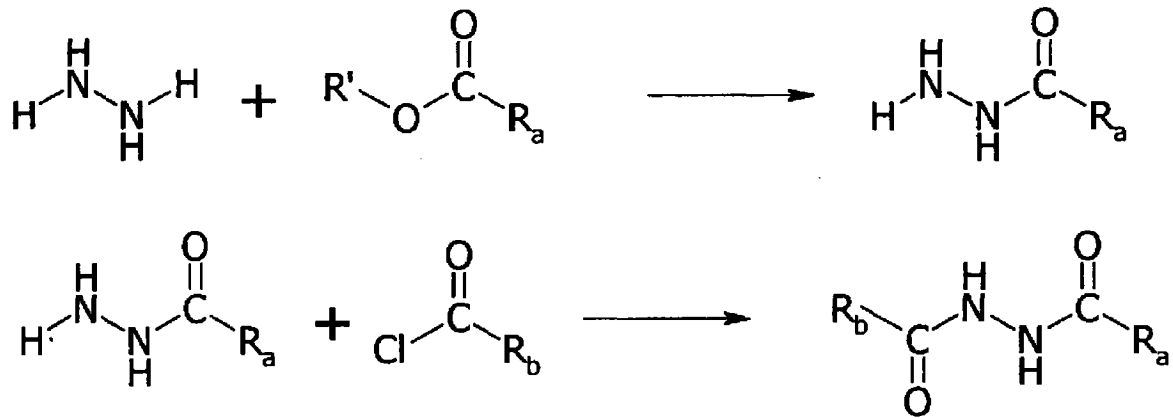
[0165]



[0166] 所述通式 (3) 所表示的结晶成核剂 (C) 可按照公知的合成例进行制造,但一般而言,可按照下述反应式 (D) 进行合成。即,可通过肼或其衍生物与羧酸化合物的缩合反应、或者与酰卤化物的反应而容易地合成。

[0167] 反应式 (D)

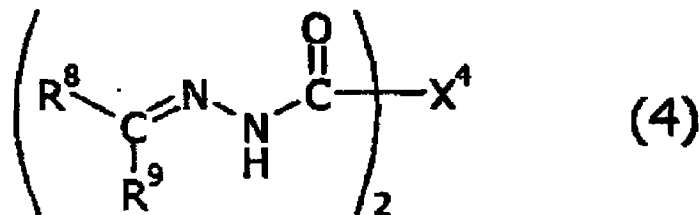
[0168]



[0169] [结晶成核剂 (D) 和 (E)]

[0170] 本发明的结晶成核剂 (D) 为下述通式 (4) 所表示的脞化合物。

[0171]



[0172] 式中, R^8 和 R^9 各自独立地表示氢原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 12 的烷基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基、或者可具有取代基的碳原子数 6 ~ 18 的芳基, R^8 和 R^9 可与脞结构末端的碳一起形成碳原子数 6 ~ 18 的环, X^4 表示可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 10 的烷撑基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷撑基、或者可具有取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳撑基。

[0173] 本发明的结晶成核剂 (E) 为下述通式 (5) 所表示的脞化合物。

[0174]

烷基同样,烷氧基羰基烷基中的烷基可被中断,烷氧基羰基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0184] 上述羧基烷基可列举出例如羧基甲基、羧基乙基、羧基丁基、羧基己基等,与上述烷基同样,羧基烷基中的烷基可被中断,羧基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0185] 上述卤代烷基可列举出例如单氯甲基、单溴甲基、单碘甲基、单氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、二碘甲基、二氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基、三氟甲基、二溴丁基、二碘丁基、二氟丁基、氯己基、溴己基、碘己基和氟己基等,与上述烷基同样,卤代烷基中的烷基可被中断,卤代烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0186] 上述烷酰氧基烷基可列举出例如乙酰氧基甲基、2-乙酰氧基乙基、丙酰氧基甲基、1-己酰氧基-2-甲基戊基等,与上述烷基同样,烷酰氧基烷基中的烷基可被中断,烷酰氧基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0187] 上述氨基烷基可列举出例如氨基甲基、氨基乙基、氨基丙基、氨基丁基、氨基戊基、氨基己基等,与上述烷基同样,氨基烷基中的烷基可被中断,氨基烷基中的氢原子可被取代,中断及取代亦可被组合。

[0188] 作为上述通式(4)中的 R^8 和 R^9 或上述通式(5)中的 R^{10} 所表示的可被取代的碳原子数3~12的环烷基,可列举出环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等,环烷基中的氢原子可被卤素原子、烷基、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰氧基、烷氧基羰基、腈基或氰基所取代。

[0189] 作为上述通式(4)中的 R^8 和 R^9 或上述通式(5)中的 R^{10} 所表示的碳原子数6~18的可具有取代基的芳基,可列举出苯基、4-羟基苯基、3,4,5-三甲氧基苯基、4-叔丁基苯基、联苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、菲基、9-氨基蒽基等,芳基中的氢原子可被羟基、卤素原子、硝基、氰基、烷基、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰氧基、氨基、亚氨基或烷氧基羰基所取代。

[0190] 所述 R^8 和 R^9 与胺结构末端的碳一起形成的碳原子数6~18的环可列举出环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基等环烷基、上述碳原子数6~18的可具有取代基的芳基等。

[0191] 作为上述通式(4)或(5)中的 X^4 和 X^5 所表示的可被取代并可具有支链的碳原子数1~10的烷撑基,可列举出甲撑基、乙撑基、丙撑基、甲基乙撑基、丁撑基、1-甲基丙撑基、2-甲基丙撑基、1,2-二甲基丙撑基、1,3-二甲基丙撑基、1-甲基丁撑基、2-甲基丁撑基、3-甲基丁撑基、4-甲基丁撑基、2,4-二甲基丁撑基、1,3-二甲基丁撑基、戊撑基、己撑基、庚撑基、辛撑基等。上述烷撑基中的氢原子可被卤素原子、烷基、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰氧基、烷氧基羰基、腈基或氰基所取代。

[0192] 作为上述通式(4)或(5)中的 X^4 和 X^5 所表示的可被取代的碳原子数3~6的环烷撑基,可列举出1,2-环丙撑基、1,3-环庚撑基、反式-1,4-环己撑基等。所述环烷撑基中的氢原子可被卤素原子、烷基、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰氧基、烷氧基羰基、腈基或氰基所取代。

[0193] 作为上述通式(4)或(5)中的 X^4 和 X^5 所表示的可被取代的碳原子数6~20的芳撑基,可列举出1,4-苯撑基、1,3-苯撑基、1,5-萘撑基、2,6-萘撑基、2,6-非那烯基

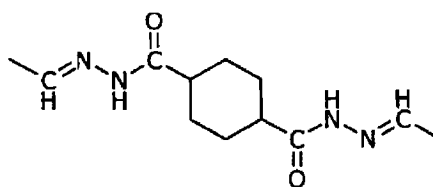
(phenalene)、1,6-菲基、2,7-菲基、2,6-蒽基等。上述芳撑基中的氢原子可被卤素原子、烷基、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰氧基、烷氧基羰基、腈基或氰基所取代。

[0194] 另外,所述结晶成核剂中,上述通式(4)中的 R^8 和 R^9 或者上述通式(5)中的 R^{10} 为烷基时,若烷基的碳原子数变长,则虽然显示出作为聚烯烃系树脂的结晶成核剂的效果,但有时化合物自身的耐热性降低,聚烯烃系树脂组合物在成形加工时分解,对成形品带来不利影响,故本发明中, R^8 、 R^9 或 R^{10} 所表示的烷基的碳原子数优选为1~8的范围内,特别优选为1~5的范围内。

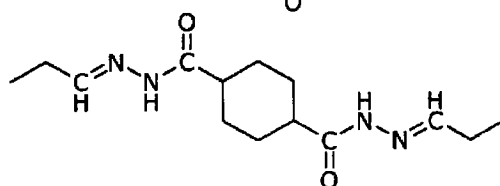
[0195] 作为本发明所使用的上述通式(4)所表示的结晶成核剂(D)的具体结构,可列举出下述化合物D-1~D-9,作为所述通式(5)所表示的结晶成核剂(E)的具体结构,可列举出下述化合物E-1~E-8。但是,本发明不限于以下的化合物。

[0196]

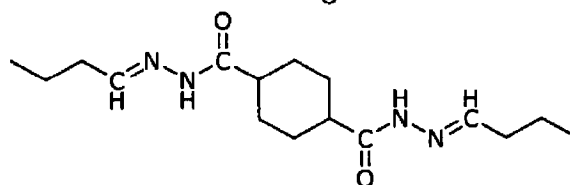
化合物D-1



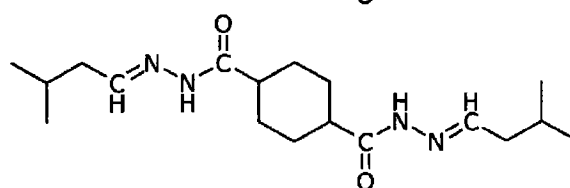
化合物D-2



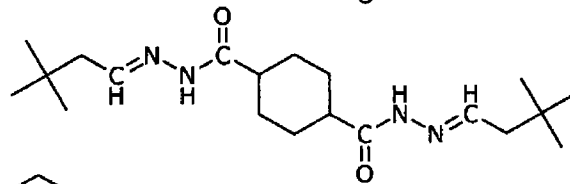
化合物D-3



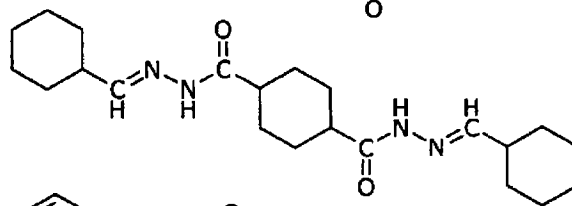
化合物D-4



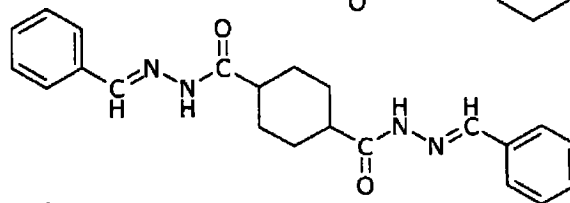
化合物D-5



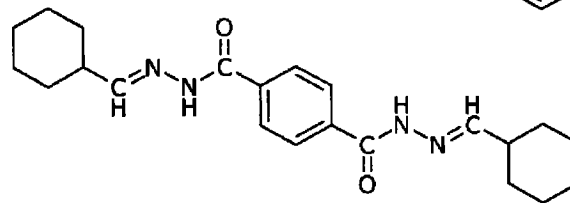
化合物D-6



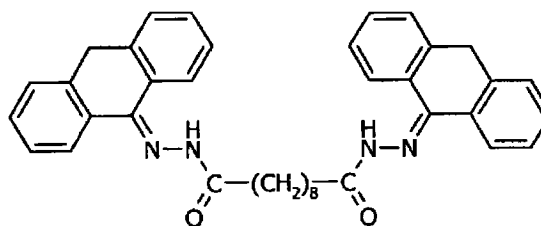
化合物D-7



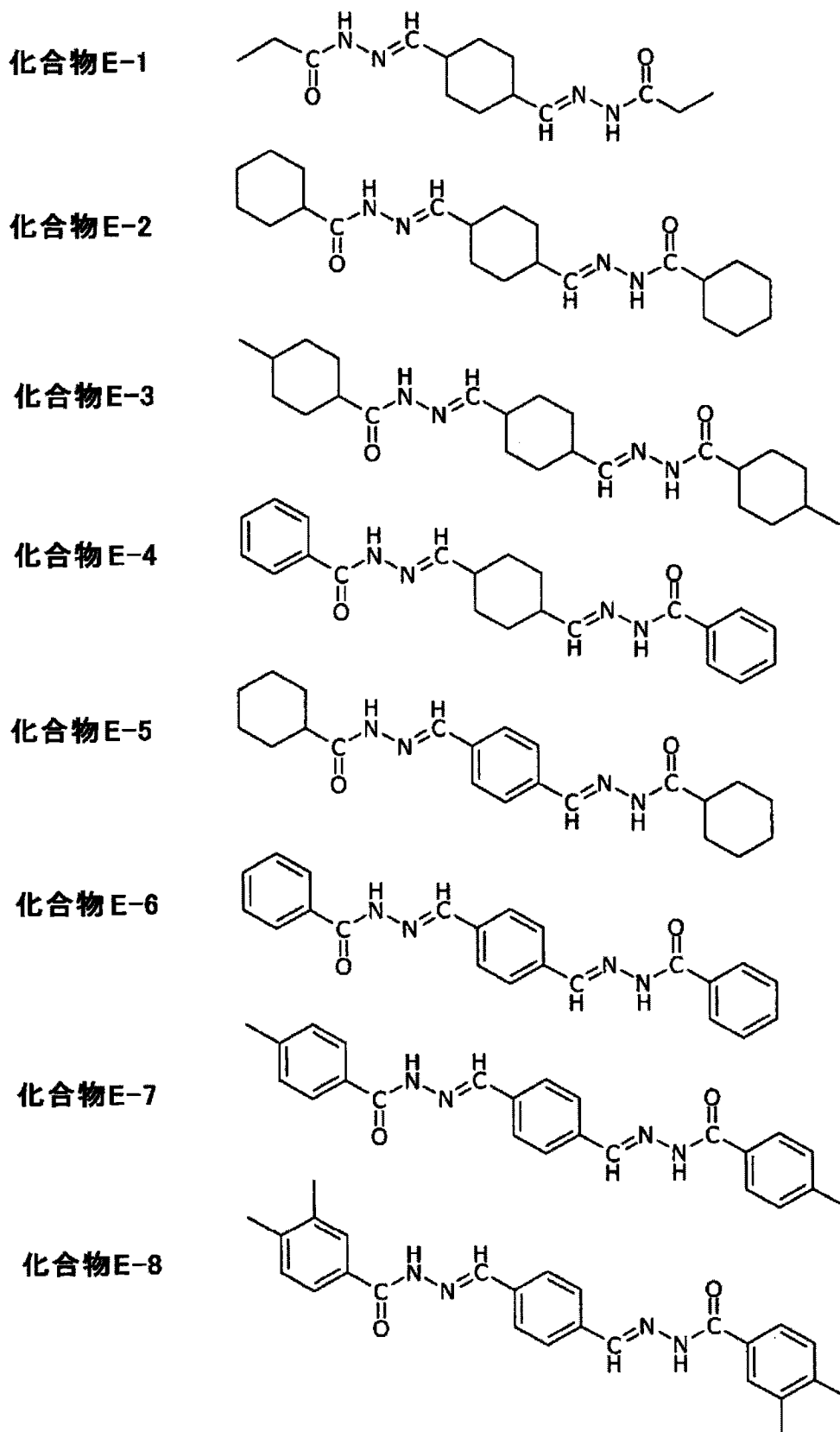
化合物D-8



化合物D-9



[0197]

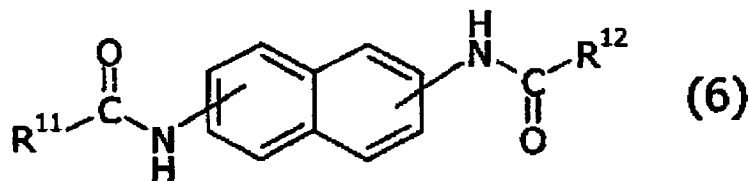


[0198] 所述结晶成核剂中,特别优选使用上述通式(4)中的 X^4 为1,4-环己撑基所表示的结构的化合物或者通式(5)中的 X^5 为1,4-苯撑基所表示的结构的化合物。

[0199] [结晶成核剂(F)]

[0200] 本发明的结晶成核剂(F)为下述通式(6)所表示的萘二酰胺化合物。

[0201]



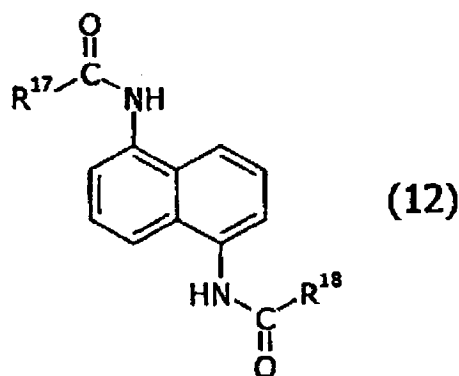
[0202] 式中, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示可具有支链的碳原子数 1 ~ 6 的烷基。

[0203] 作为本发明的通式 (6) 中的 R^{11} 和 R^{12} 所表示的可具有支链的碳原子数 1 ~ 6 的烷基, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、己基、异己基等基团。

[0204] 本发明的通式 (6) 中的酰胺取代基的位置没有特别限定, 但从聚烯烃系树脂的透明化效果优异而言, 优选下述通式 (12) 所表示的取代于 1, 5- 位的萘二酰胺化合物、或者下述通式 (13) 所表示的取代于 1, 8- 位的萘二酰胺化合物。

[0205] 通式 (12)

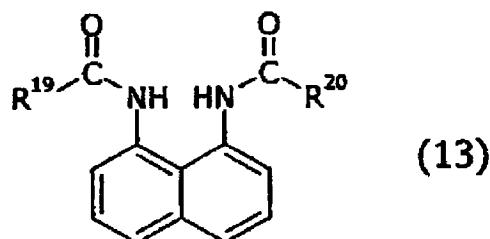
[0206]



[0207] 式中, R^{17} 和 R^{18} 各自独立地表示与所述通式 (6) 定义相同的取代基。

[0208] 通式 (13)

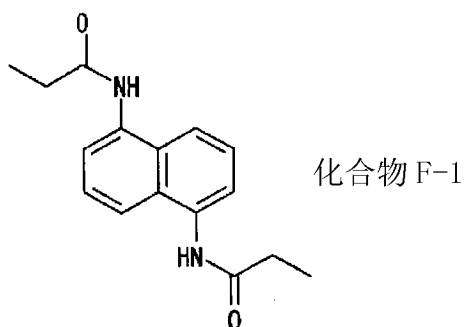
[0209]



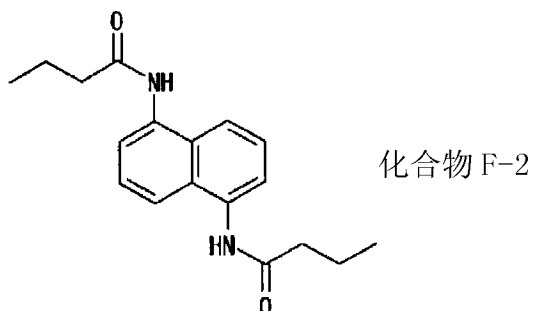
[0210] 式中, R^{19} 和 R^{20} 各自独立地表示与所述通式 (6) 定义相同的取代基。

[0211] 作为本发明的通式 (6) 所表示的化合物, 更具体而言, 可列举出下述化合物 F-1 ~ F-7 的化合物。但是, 本发明不受以下化合物的任何限制。

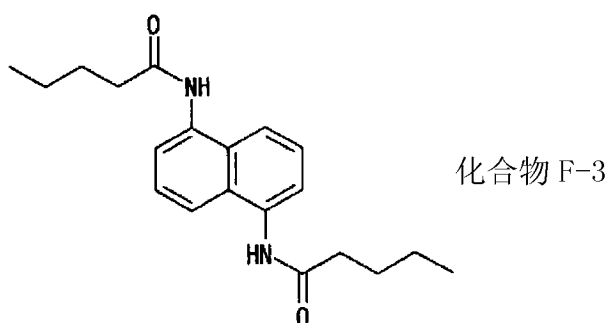
[0212]



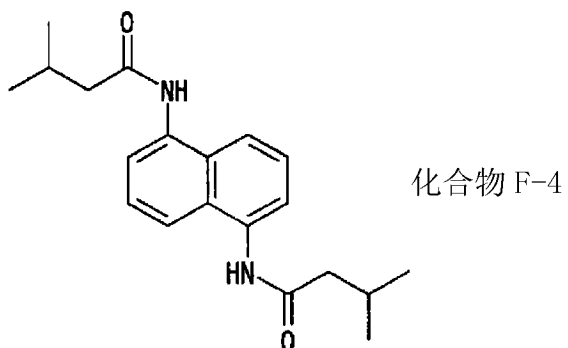
[0213]



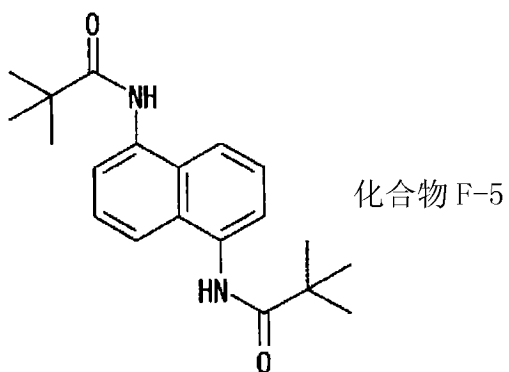
[0214]

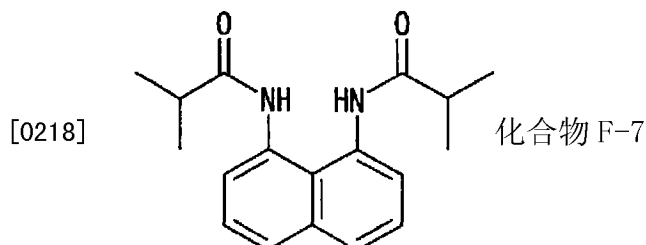
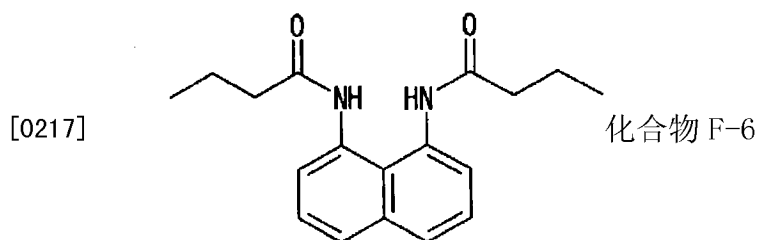


[0215]



[0216]





[0219] 接着,以下对本发明的聚烯烃系树脂组合物进行详述。

[0220] [聚烯烃系树脂]

[0221] 作为本发明所述的聚烯烃系树脂,可列举出聚乙烯树脂、聚丙烯树脂和聚丁烯树脂等,可列举出例如低密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、等规聚丙烯、间规聚丙烯、半等规聚丙烯、环烯烃聚合物、立构嵌段聚丙烯、聚 1-丁烯、聚-3-甲基-1-丁烯、聚-3-甲基-1-戊烯、聚-4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃聚合物、乙烯/丙烯嵌段或无规共聚物等 α -烯烃共聚物等。

[0222] 上述共聚物可为无规共聚物,也可为嵌段共聚物。这些树脂中具有立体规整性时,可为等规或间规。作为该共聚物的具体例子,具体而言,可列举出乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯等 α -烯烃、1,4-亚甲基桥环己烯等的(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯等。

[0223] 上述聚烯烃系树脂中,优选本发明的结晶成核剂的使用效果显著的聚丙烯系树脂,特别优选使用聚丙烯、乙烯/丙烯嵌段或无规共聚物、乙烯以外的 α -烯烃/丙烯嵌段或无规共聚物以及这些丙烯系聚合物与其他 α -烯烃聚合物的混合物等。

[0224] 另外,这些聚烯烃系树脂中,因为熔体流动速率为 8~100g/10min 的范围内的聚烯烃系树脂能够很好地获得本发明的效果,故优选使用,特别优选熔体流动速率为 8~60g/10min 的范围内的聚烯烃系树脂。

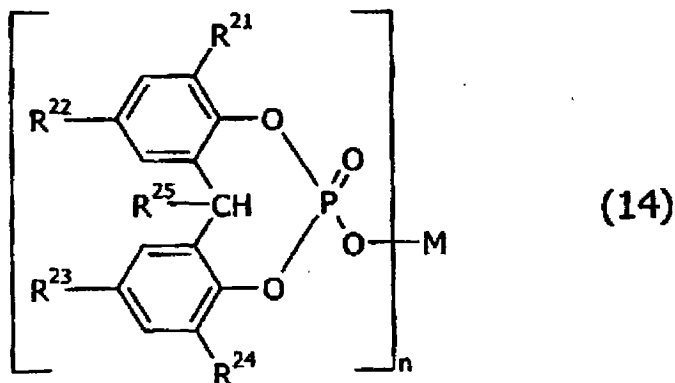
[0225] 此外,除聚烯烃系树脂以外,还可以使用聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸己二酯等热塑性直链聚酯系高分子树脂;聚苯硫醚;聚内酯(聚乳酸)、聚己内酯等脂肪族聚酯树脂;聚己二酰己二胺(polyhexamethylene adipamide)等直链聚酰胺系高分子树脂;间规聚苯乙烯等结晶性的聚苯乙烯系高分子树脂。此外,本发明的聚烯烃系树脂组合物中,上述聚烯烃系树脂可单独或混合 2 种以上,此外,在不损害本发明的效果的范围内,也可以是混合聚烯烃系树脂和聚烯烃系树脂以外的树脂而得到的聚合物合金。

[0226] 本发明的聚烯烃系树脂组合物中,相对于所述聚烯烃系树脂 100 质量份,配合 0.01~1 质量份、优选 0.03~0.5 质量份的结晶成核剂,所述结晶成核剂选自具有所述通式(1)~(6)所示结构的结晶成核剂(A)~(F)所组成的组。少于 0.01 质量份时,添加效果不充分,多于 1 质量份时,可能会溢出于对聚烯烃系树脂组合物进行成形加工而得到的成形品的表面。

[0227] [添加剂]

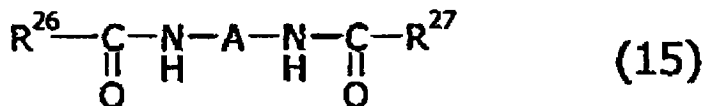
[0228] 本发明的聚烯烃系树脂组合物中, 优选相对于聚烯烃系树脂 100 质量份, 配合选自 0.001 ~ 5 质量份下述通式 (14) 所表示的环状有机磷酸酯金属盐化合物、0.001 ~ 5 质量份羧酸碱金属盐和 0.001 ~ 5 质量份下述通式 (15) 所表示的二酰胺化合物所组成的组中的一种以上。

[0229]



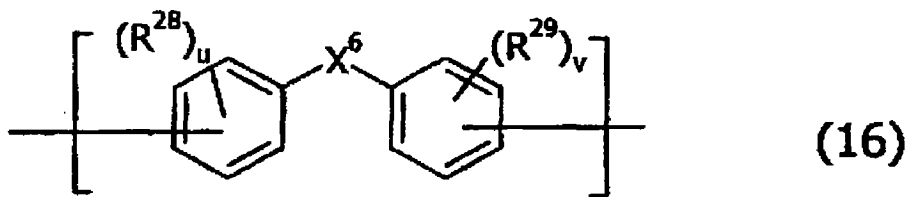
[0230] 式中, $R^{21} \sim R^{24}$ 各自独立地表示氢原子或可具有支链的碳原子数 1 ~ 9 的烷基, R^{25} 表示氢原子或甲基, n 表示 1 或 2, n 为 1 时, M 表示碱金属, n 为 2 时, M 表示 $Al(OH)$ 。

[0231]



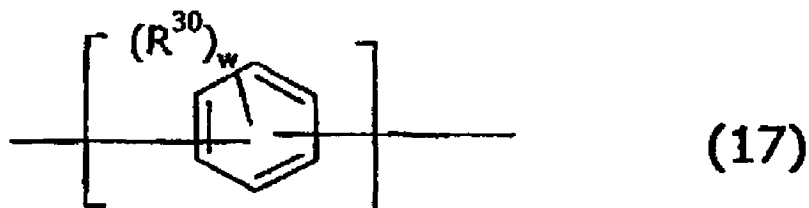
[0232] 式中, R^{26} 和 R^{27} 各自独立地表示氢原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 21 的烷基、可具有取代基的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基、可具有取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳基、或者可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳基烷基, A 表示下述通式 (16) 所表示的基团或者下述通式 (17) 所表示的基团。

[0233]



[0234] 式中, X^6 表示可具有支链的碳原子数 1 ~ 5 的烷撑基, R^{28} 和 R^{29} 各自独立地表示卤素原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷基、或者可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基, u 和 v 各自独立地表示 0 ~ 4 的整数。

[0235]

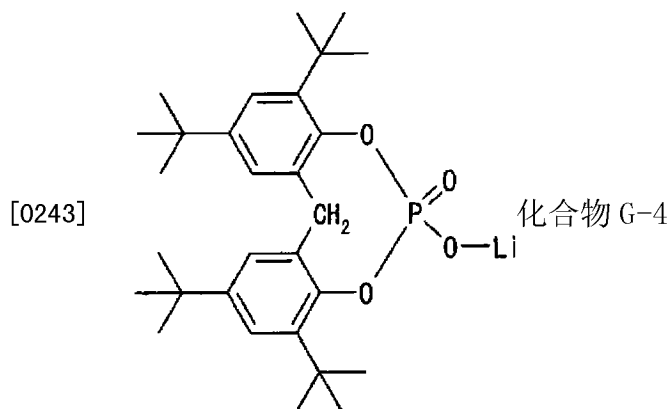
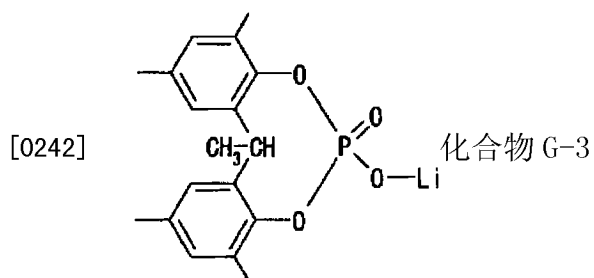
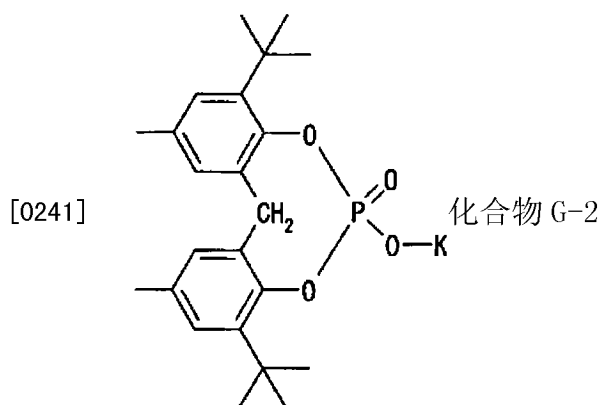
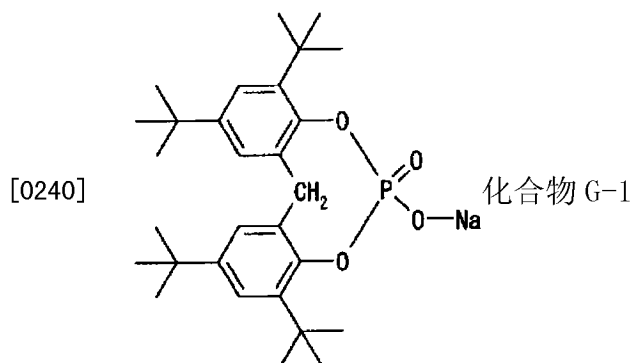


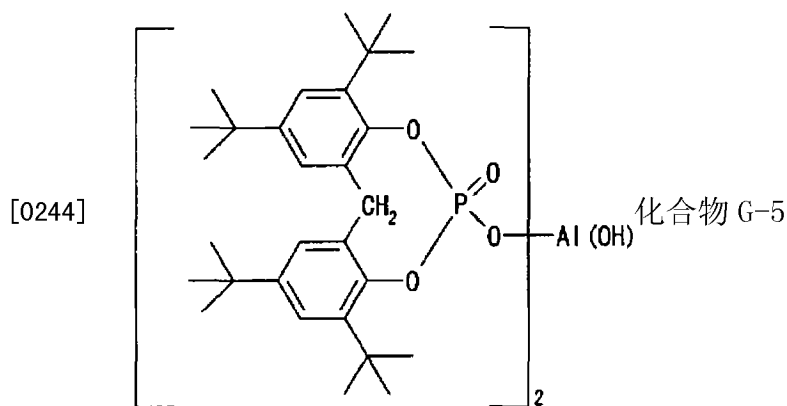
[0236] 式中, R^{30} 表示卤素原子、可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷基、或者可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基, w 表示 0 ~ 4 的整数。

[0237] 作为本发明的通式 (14) 中的 $R^{21} \sim R^{24}$ 所表示的可具有支链的碳原子数 1 ~ 9 的烷基, 可列举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、己基、异己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基等基团, 其中, $R^{21} \sim R^{24}$ 优选为叔丁基、 R^{25} 优选为氢原子。

[0238] 本发明的通式 (14) 中的 M 所表示的碱金属是指锂、钠、钾、铷或铯, 其中, 从聚烯烃系树脂的透明化效果优异出发, 优选锂、钠或钾。

[0239] 作为本发明的通式 (14) 所表示的化合物, 更具体而言, 可列举出下述化合物 G-1 ~ G-5。但是, 本发明不受以下化合物的任何限制。





[0245] 本发明的通式 (14) 所表示的环状有机磷酸酯金属盐化合物的配合量, 相对于聚烯烃系树脂 100 质量份为 0.001 ~ 5 质量份, 优选为 0.005 ~ 3 质量份, 更优选为 0.01 ~ 1 质量份。配合量不足 0.001 质量份时, 无法获得配合效果, 另外超过 5 质量份时, 反而可能会降低聚烯烃系树脂的物性, 故不优选。

[0246] 作为构成本发明的羧酸碱金属盐的碱金属, 可列举出与上述通式 (14) 中的 M 所列举的定义相同的金属, 其中, 优选锂、钠或钾等, 由于锂对聚烯烃系树脂的透明化效果优异, 故特别优选。

[0247] 作为构成上述羧酸碱金属盐的羧酸, 可列举出例如乙酸、丙酸、丙烯酸、辛酸、异辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、12-羟基硬脂酸、山萘酸、褐煤酸、三十碳烷酸、 β -十二烷基巯基乙酸、 β -十二烷基巯基丙酸、 β -月桂基氨基丙酸、 β -N-甲基-N-月桂酰基氨基丙酸等脂肪族单羧酸; 丙二酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、柠檬酸、丁烷三羧酸、丁烷四羧酸等脂肪族多元羧酸; 环烷酸、环戊烷羧酸、1-甲基环戊烷羧酸、2-甲基环戊烷羧酸、环戊烯羧酸、环己烷羧酸、1-甲基环己烷羧酸、4-甲基环己烷羧酸、3,5-二甲基环己烷羧酸、4-丁基环己烷羧酸、4-辛基环己烷羧酸、环己烯羧酸、4-环己烯-1,2-二羧酸等脂环式单或聚羧酸; 苯甲酸、甲基苯甲酸、二甲基苯甲酸、乙基苯甲酸、4-叔丁基苯甲酸、水杨酸、苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四甲酸等芳香族单或聚羧酸等, 其中, 辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、12-羟基硬脂酸、山萘酸、褐煤酸等脂肪族单羧酸对聚烯烃系树脂的透明化效果优异, 故优选, 特别优选肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸或 12-羟基硬脂酸。

[0248] 本发明的羧酸碱金属盐的配合量, 相对于聚烯烃系树脂 100 质量份为 0.001 ~ 5 质量份, 优选为 0.005 ~ 3 质量份, 更优选为 0.01 ~ 1 质量份。配合量不足 0.001 质量份时, 无法获得配合效果, 另外超过 5 质量份时, 反而可能会降低聚烯烃系树脂的物性, 故不优选。

[0249] 作为本发明的通式 (15) 中的 R^{26} 和 R^{27} 所表示的碳原子数 1 ~ 21 的烷基, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、2-己基、3-己基、庚基、2-庚基、3-庚基、异庚基、叔庚基、正辛基、异辛基、叔辛基、2-乙基己基、壬基、异壬基、癸基 (月桂基)、十一烷基、十三烷基、十四烷基 (肉豆蔻基)、十五烷基、十六烷基 (棕榈基)、十七烷基、十八烷基 (硬脂基)、二十烷基、二十一烷基等基团, 这些烷基中的 $-CH_2-$ 可被羟基、卤素原子、氰基、硝基、碳原子数 1 ~ 18 的烷基或烷氧基所取代, 可被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基或亚氨基所中断, 这些取代及中断亦可被组合。

[0250] 作为本发明的通式 (15) 中的 R^{26} 和 R^{27} 所表示的碳原子数 3 ~ 12 的环烷基, 可列举出例如环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十二烷基等饱和碳环基团, 该饱和碳环基团中的氢原子可被羟基、卤素原子、氰基、硝基、碳原子数 1 ~ 18 的烷基或烷氧基所取代, 可被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基或亚氨基所中断, 这些取代及中断亦可被组合。

[0251] 作为本发明的通式 (15) 中的 R^{26} 和 R^{27} 所表示的碳原子数 6 ~ 20 的芳基, 可列举出例如苯基、3,4,5-三甲氧基苯基、4-叔丁基苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基等芳香族环基, 该芳香族环基中的氢原子可被羟基、卤素原子、氰基、硝基、碳原子数 1 ~ 18 的烷基或烷氧基所取代, 可被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基或亚氨基所中断, 这些取代及中断亦可被组合。

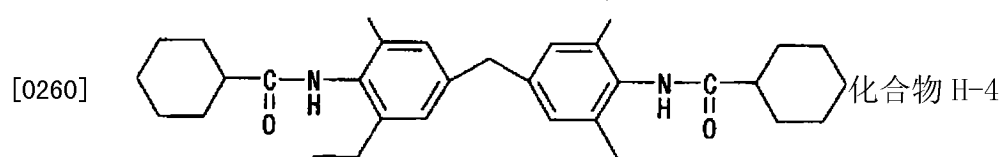
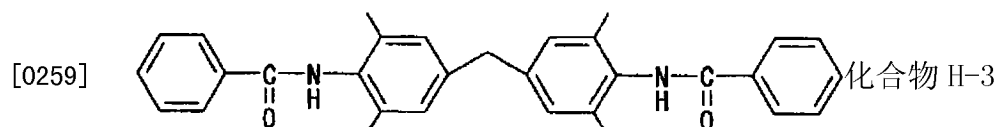
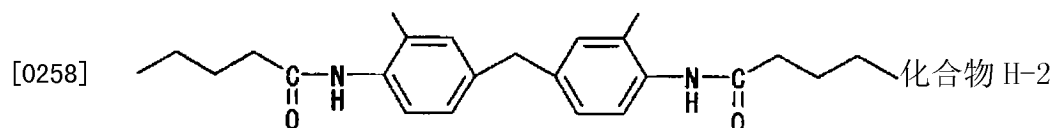
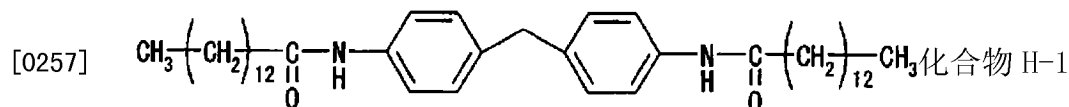
[0252] 作为本发明的通式 (16) 中的 X^6 所表示的可具有支链的碳原子数 1 ~ 5 的烷撑基, 可列举出甲撑基、乙撑基、丙撑基、丁撑基、异丁撑基、戊撑基等基团, 这些烷撑基中的 $-CH_2-$ 可被羟基、卤素原子、氰基、硝基、碳原子数 1 ~ 18 的烷基或烷氧基所取代, 可被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基或亚氨基所中断, 这些取代及中断亦可被组合。

[0253] 作为上述通式 (16) 中的 R^{28} 和 R^{29} 所表示的可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷基, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基等基团, 这些烷基中的氢原子可被羟基、卤素原子、氰基、硝基、碳原子数 1 ~ 18 的烷基或烷氧基所取代, 可被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基或亚氨基所中断, 这些取代及中断亦可被组合。另外, R^{28} 和 R^{29} 分别为多个时, 可以为各自不同的取代基。

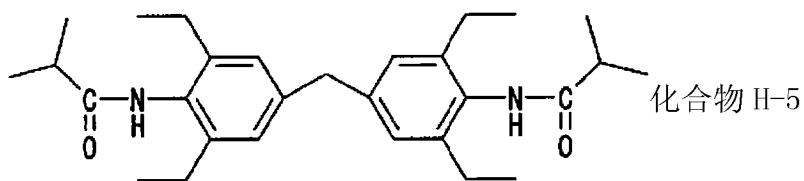
[0254] 作为上述通式 (16) 中的 R^{28} 和 R^{29} 所表示的可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基, 可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基等基团, 这些烷氧基可被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基或亚氨基所取代或中断, 这些取代及中断亦可被组合。

[0255] 作为本发明的通式 (17) 中的 R^{30} 所表示的可具有支链和 / 或取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷基, 可列举出与上述 R^{28} 和 R^{29} 所例示的基团定义相同的基团。

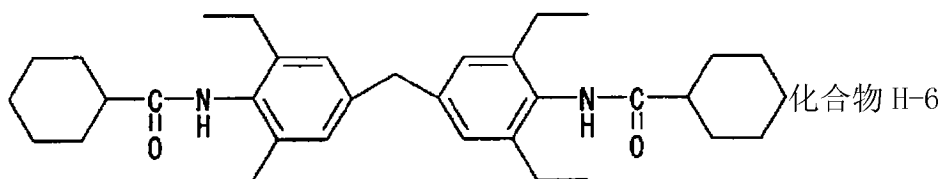
[0256] 作为本发明的通式 (15) 所表示的化合物, 更具体而言, 可列举出下述化合物 H-1 ~ H-14。但是, 本发明不受以下化合物的任何限制。



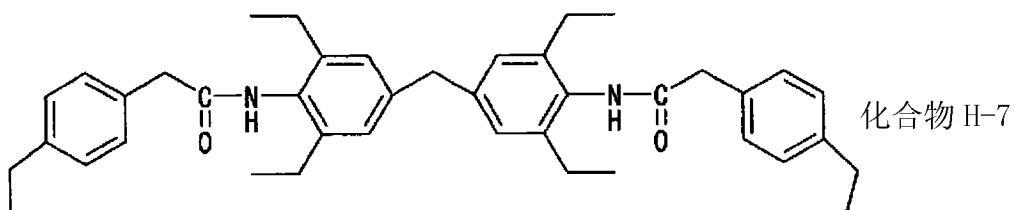
[0261]



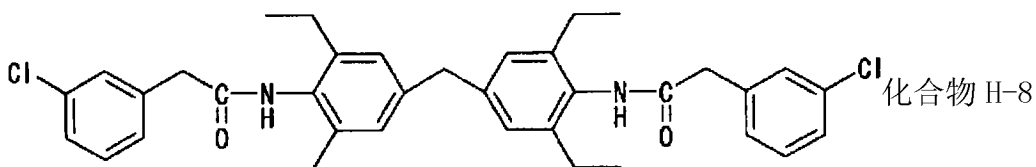
[0262]



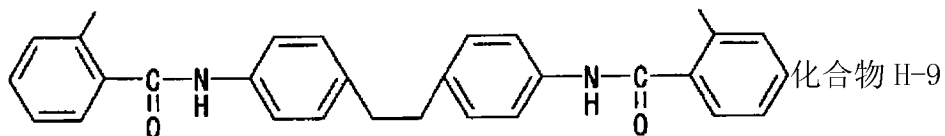
[0263]



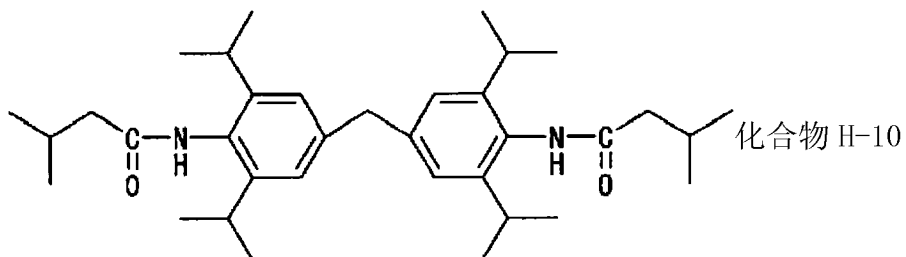
[0264]



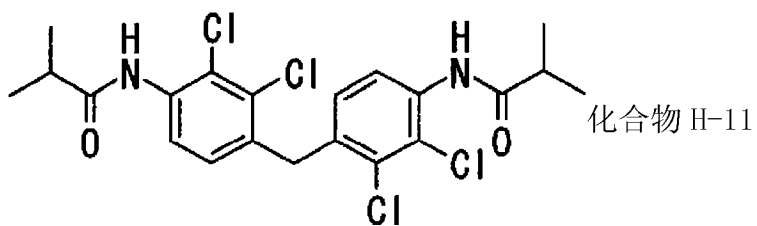
[0265]



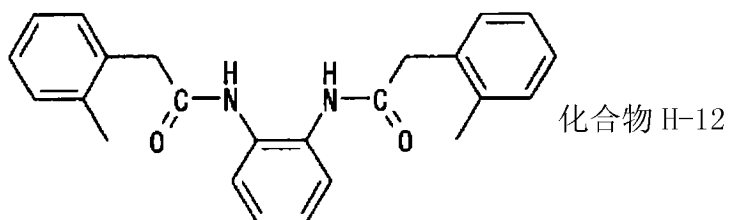
[0266]



[0267]



[0268]



基-4-十八烷氧基苯酚、硬脂基(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、二硬脂基(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)膦酸酯、十三烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基硫代乙酸酯、硫代二乙撑双[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)、2-辛基硫代-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-均三嗪、2,2'-甲撑双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、双[3,3-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸]二醇酯、4,4'-亚丁基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、双[2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯基]对苯二甲酸酯、1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,3,5-三[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基乙基]异氰脲酸酯、四[甲撑-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、2-叔丁基-4-甲基-6-(2-丙烯酰氧基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯酚、3,9-双[2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基氢化肉桂酰氧基)-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、三乙二醇双[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]等。上述苯酚系抗氧化剂的使用量,相对于上述聚烯烃系树脂100质量份为0.001~10质量份,优选为0.01~5质量份。

[0278] 作为上述磷系抗氧化剂,可列举出例如三苯基亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(2,5-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(二壬基苯基)亚磷酸酯、三(单、二混合壬基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸二苯基酯、2,2'-甲撑双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、二苯基癸基亚磷酸酯、二苯基辛基亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、苯基二异癸基亚磷酸酯、三丁基亚磷酸酯、三(2-乙基己基)亚磷酸酯、十三烷基亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯、亚磷酸二丁基酯、亚磷酸二月桂基酯、三月桂基三硫代亚磷酸酯、双(新戊二醇)-1,4-环己烷二甲基二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,5-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、四(C12-15混合烷基)-4,4'-异亚丙基二苯基亚磷酸酯、双[2,2'-甲撑双(4,6-二戊基苯基)]-异亚丙基二苯基亚磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)二亚磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)丁烷三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)联苯撑二亚磷酸酯、三(2-(2,4,7,9-四叔丁基二苯并(d,f)(1,3,2)二噁磷环庚烷-6-基)氧基)乙基)胺、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、2-丁基-2-乙基丙二醇-2,4,6-三叔丁基苯酚单亚磷酸酯等。上述磷系抗氧化剂的使用量,相对于上述聚烯烃系树脂100质量份为0.001~10质量份,优选为0.01~5质量份。

[0279] 作为上述硫系抗氧化剂,可列举出例如硫代二丙酸的二月桂酯、二肉豆蔻酯、肉豆蔻酯硬脂酯、二硬脂酯等二烷基硫代二丙酸酯类及季戊四醇四(β -十二烷基巯基丙酸酯)等多元醇的 β -烷基巯基丙酸酯类。上述硫系抗氧化剂的使用量,相对于上述聚烯烃系树脂100质量份为0.001~10质量份,优选为0.01~5质量份。

[0280] 作为上述受阻胺系光稳定剂,可列举出例如2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、双(2,

2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯、2,2,6,6-四甲基-哌啶基甲基丙烯酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-双(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-双(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-丁基-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯、3,9-双(1,1-二甲基-2-{三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氧基羰基氧基)丁基羰基氧基}乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5.5)十一烷、3,9-双(1,1-二甲基-2-{三(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基氧基)丁基羰基氧基}乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5.5)十一烷、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/2,4-二氯-6-吗啉基-均三嗪缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/2,4-二氯-6-叔辛基氨基-均三嗪缩聚物、1,5,8,12-四[2,4-双(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-均三嗪-6-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1,5,8,12-四[2,4-双(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基)-均三嗪-6-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1,6,11-三[2,4-双(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-均三嗪-6-基氨基]十一烷、1,6,11-三[2,4-双(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基)-均三嗪-6-基氨基]十一烷、1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇/琥珀酸二乙酯缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/二溴乙烷缩聚物、双(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-十一烷基氧基哌啶基)碳酸酯、Ciba specialty chemicals 公司制 TINUVINNOR 371 等。上述受阻胺系光稳定剂的使用量,相对于上述聚烯烃系树脂 100 质量份为 0.001 ~ 10 质量份,优选为 0.01 ~ 5 质量份。

[0281] 作为上述紫外线吸收剂,可列举出例如 2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、5,5'-甲撑双(2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮)等 2-羟基二苯甲酮类;2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二枯基苯基)苯并三唑、2,2'-甲撑双(4-叔辛基-6-苯并三唑基苯酚)、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-羧基苯基)苯并三唑的聚乙二醇酯、2-(2-羟基-3-(2-丙烯酰氧基乙基)-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔戊基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-4-(2-甲基丙烯酰氧基甲基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)苯基)苯并三唑等 2-(2-羟基苯基)苯并三唑类;2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-(3-C12 ~

13 混合烷氧基-2-羟基丙氧基)苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基-3-烯丙基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(2-羟基-3-甲基-4-己氧基苯基)-1,3,5-三嗪等 2-(2-羟基苯基)-4,6-二芳基-1,3,5-三嗪类;苯基水杨酸酯、间苯二酚单苯甲酸酯、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、辛基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十二烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十四烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十六烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十八烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、山萘基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯等苯甲酸酯类;2-乙基-2'-乙氧基草酰替苯胺、2-乙氧基-4'-十二烷基草酰替苯胺等取代草酰替苯胺类;乙基- α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸酯、甲基-2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧基苯基)丙烯酸酯等氰基丙烯酸酯类;各种金属盐或金属螯合物,特别是镍、铬的盐或螯合物类等。上述紫外线吸收剂的使用量,相对于上述聚烯烃系树脂 100 质量份为 0.001 ~ 10 质量份,优选为 0.01 ~ 5 质量份。

[0282] 作为用作上述润滑剂的脂肪族酰胺化合物,可列举出例如月桂酸酰胺、硬脂酸酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、蓖麻油酸酰胺、12-羟基硬脂酸酰胺等单脂肪酸酰胺类;N, N'-乙撑双月桂酸酰胺、N, N'-甲撑双硬脂酸酰胺、N, N'-乙撑双硬脂酸酰胺、N, N'-乙撑双油酸酰胺、N, N'-乙撑双山萘酸酰胺、N, N'-乙撑双-12-羟基硬脂酸酰胺、N, N'-丁撑双硬脂酸酰胺、N, N'-六甲撑双硬脂酸酰胺、N, N'-六甲撑双油酸酰胺、N, N'-苯二甲撑双硬脂酸酰胺等 N, N'-双脂肪酸酰胺类;硬脂酸单羟甲基酰胺、椰子油脂肪酸单乙醇酰胺、硬脂酸二乙醇酰胺等烷基醇酰胺类;N-油基硬脂酸酰胺、N-油基油酸酰胺、N-硬脂基硬脂酸酰胺、N-硬脂基油酸酰胺、N-油基棕榈酸酰胺、N-硬脂基芥酸酰胺等 N-取代脂肪酸酰胺类;N, N'-二油基己二酸酰胺、N, N'-二硬脂基己二酸酰胺、N, N'-二油基癸二酸酰胺、N, N'-二硬脂基癸二酸酰胺、N, N'-二硬脂基对苯二甲酸酰胺、N, N'-二硬脂基间苯二甲酸酰胺等 N, N'-取代二羧酸酰胺类。这些可使用 1 种或 2 种以上的混合物。上述润滑剂的使用量,相对于上述聚烯烃系树脂 100 质量份,优选使用 0.01 ~ 30 质量份,更优选使用 0.1 ~ 20 质量份。

[0283] 作为上述成核剂,可列举出例如苯甲酸钠、4-叔丁基苯甲酸铝盐、己二酸钠及双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸二钠等羧酸金属盐,钠-双(4-叔丁基苯基)磷酸酯、钠-2,2'-甲撑双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯及锂-2,2'-甲撑双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐,二亚苄基山梨糖醇、双(甲基亚苄基)山梨糖醇、双(对乙基亚苄基)山梨糖醇及双(二甲基亚苄基)山梨糖醇等多元醇衍生物,N, N', N''-三[2-甲基环己基]-1,2,3-丙烷三羧酰胺、N, N', N''-三环己基-1,3,5-苯三羧酰胺、N, N'-二环己基-萘二羧酰胺、1,3,5-三(2,2-二甲基丙酰基氨基)苯等酰胺化合物等。上述成核剂的使用量,相对于上述聚烯烃系树脂 100 质量份为 0.001 ~ 10 质量份,更优选为 0.005 ~ 5 质量份。

[0284] 作为上述阻燃剂,可列举出三苯基磷酸酯、三甲酚磷酸酯、三二甲苯基磷酸酯、甲酚二苯基磷酸酯、甲酚-2,6-二甲苯基磷酸酯及间苯二酚双(二苯基磷酸酯)等芳香族磷酸酯,苯基磷酸二乙烯酯、苯基磷酸二烯丙酯及苯基磷酸(1-丁烯基)酯等磷酸酯,二苯基次磷酸苯酯、二苯基次磷酸甲酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物等次磷酸酯,双(2-烯丙基苯氧基)磷腈、二甲酚磷腈等磷腈化合物,磷酸三聚氰胺、焦磷酸三

聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸蜜白胺、聚磷酸铵、含磷的乙烯基苄基化合物及红磷等磷系阻燃剂,氢氧化镁、氢氧化铝等金属氢氧化物,溴化双酚 A 型环氧树脂、溴化线型酚醛清漆型环氧树脂、六溴苯、五溴甲苯、乙撑双(五溴苯基)、乙撑双四溴苯二甲酰亚胺、1,2-二溴-4-(1,2-二溴乙基)环己烷、四溴环辛烷、六溴环十二烷、双(三溴苯氧基)乙烷、溴化聚苯醚、溴化聚苯乙烯及 2,4,6-三(三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪、三溴苯基马来酰亚胺、三溴苯基丙烯酸酯、三溴苯基甲基丙烯酸酯、四溴双酚 A 型二甲基丙烯酸酯、五溴苄基丙烯酸酯、以及溴化苯乙烯等溴系阻燃剂等。上述阻燃剂的使用量,相对于上述聚烯烃系树脂 100 质量份为 1 ~ 50 质量份,更优选为 1 ~ 20 质量份。

[0285] [调制方法]

[0286] 本发明的聚烯烃系树脂组合物中,向所述聚烯烃系树脂中配合本发明的结晶成核剂与上述添加剂的方法,没有特别限制,可通过以往公知的方法进行。例如,可将聚烯烃系树脂粉末或颗粒与添加剂干混而混合,也可将添加剂的一部分预混后,与残留的成分干混。干混后,使用例如轧辊、班伯里混炼机、快速混合机(super mixer)等进行混合,也可使用单螺杆或双螺杆挤出机等进行混炼。该混合混炼通常在 120 ~ 220℃左右的温度下进行。另外,可使用以下方法:在聚烯烃系树脂的聚合阶段添加添加剂的方法;与粘合剂、蜡、溶剂、二氧化硅等造粒助剂等一起预先以所期望的比例进行混合,然后造粒成为一包装式复合添加剂,将该一包装式复合添加剂添加到聚烯烃系树脂中的方法;制作以高浓度含有添加剂的母料,并将该母料添加到聚烯烃系树脂中的方法等。

[0287] 将本发明的聚烯烃系树脂组合物进行成形时,与一般的塑料同样,可进行挤出成形、注射成形、吹塑成形、真空成形、压缩成形等成形,可容易地得到纤维、双轴拉伸薄膜、薄片、棒、瓶、容器等各种成形品。特别适合于实施各种后处理的用途,例如可用于注射器、输液袋等医疗用品、薄膜、薄片或各种成形品的形态的食品包装用品等的利用放射线、高压蒸汽等实施灭菌的用途;或者,为了改善涂装性等表面特性而在成形后实施低温等离子体处理等的用途等。作为上述食品包装用品,可列举出例如食品容器、冷冻食品容器、托盘类、速食食品容器类、人造黄油容器等,作为上述医疗用品,可列举出注射器(syringe)、Spitz管、输液容器、量筒类等。该注射器(syringe)中,包括填充有药液的药液填充注射器及如一次性注射器那样的非药液填充注射器。另外,本发明的聚烯烃系树脂组合物可配合玻璃纤维、碳纤维等而制成纤维强化塑料。上述成形受树脂的熔融粘度的影响,但优选的成形加工温度为 180 ~ 230℃的范围,特别优选 190 ~ 220℃的范围内。温度低于 180℃时,聚烯烃系树脂自身无法充分溶解,成形品中可能会产生不均匀,温度为 230℃以上时,有时会无法获得本发明的效果。

[0288] 实施例

[0289] 以下,列举出合成例、制造例和实施例对本发明进行更加具体的说明,但本发明不受以下实施例等的任何限制。另外,合成例是指本发明所述的结晶成核剂的合成方法,制造例是指本发明的聚烯烃系树脂组合物的制造例。另外,实施例显示出本发明的聚烯烃系树脂组合物的物性的评价。

[0290] (实施例 A)

[0291] (合成例 A)

[0292] 依照下述顺序合成化合物 A-1。

[0293] 在氮气气氛下,混合赤藓醇 3g(24.6mmol)、二丁基氧化锡 0.3g 和二甲基乙酰胺 150ml,冷却至 0℃。冷却后,再滴加异氰酸环己酯 12.3g(98.4mmol)。滴加结束后,升温至 140℃并在该温度下保持 4 小时。于室温放冷,冷却后加入异丙醇 / 水的混合溶液 100ml(质量比 1/1)使反应停止。过滤反应中生成的产物,用异丙醇洗涤残渣,得到白色固体 12.7g(收率:83%)。以 FT-IR 分析该白色固体的结果,鉴定为化合物 A-1。它们的分析结果如下所示。

[0294] FT-IR[KBr 压片法](cm^{-1})

[0295] 3329、2936、2855、1693、1535、1447、1315、1280、1234、1146、1068、1049

[0296] (制造例 A)

[0297] 相对于 230℃、21.2N 下的熔体流动指数为 15g/10 分钟的乙烯 / 丙烯无规共聚物(乙烯含量:3 质量%)100 质量份,将苯酚系抗氧化剂:四[甲撑-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷 0.1 质量份、磷系抗氧化剂:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯 0.1 质量份、水滑石(DHT-4A;协和化学工业株式会社制)0.05 质量份、以及下述表 1 所记载的化合物,用亨舍尔混合机(FM200;三井矿山株式会社制)以 1000rpm 混合 1 分钟,用单螺杆挤出机(OEX3024;株式会社 D·D·M 制)以 230℃、25rpm 的螺杆速度的加工条件进行挤出加工而制造成颗粒。对于所得到的颗粒,在 90℃下干燥 3 小时后,实施下述的评价。另外,下述表 1 中的结晶成核剂对应于上述化合物 A-1 ~ A-4 和 A-7。

[0298] (结晶化温度)

[0299] 将所得到的颗粒用差示扫描热量测定机(diamond;PerkinElmer 公司制)以 50℃/min 的速度升温至 230℃,保持 10 分钟后以 -10℃/min 的速度冷却至 50℃,在由此得到的图表中,将吸热的峰顶作为结晶化温度。将它们的结果示于下述表 1 中。

[0300] (雾度(Haze))

[0301] 将所述得到的颗粒用注射成型机(EC100-2A;东芝机械株式会社制)以 220℃的注射温度及 70 ~ 80MPa 的注射压力于模具中填充 40 秒,在 50℃的模具内冷却 20 秒后,从模具取出薄片的条件进行注射成形,得到一边为 60mm 见方的正方形且厚度为 1mm 的薄片。该薄片在注射成形后马上于槽内温度为 23℃的恒温槽内静置 48 小时以上,然后用 haze·gard2(株式会社东洋精机制作所制)求得试验片的 Haze(雾度)。另外,该数值越低,表示试验片的透明性越好。将它们的结果示于下述表 1 中。

[0302] (弯曲弹性模量)

[0303] 将所述得到的颗粒用注射成型机(EC100-2A;东芝机械株式会社制)以 220℃的注射温度及 70 ~ 80MPa 的注射压力于模具中填充 40 秒,在 50℃的模具内冷却 20 秒,然后从模具取出薄片的条件进行注射成形,制作长度 80mm、宽度 10mm、厚度 4mm 的弯曲试验片。该弯曲试验片在注射成形后马上于槽内温度为 23℃的恒温槽内静置 48 小时以上,然后用弯曲试验机(株式会社岛津制作所制;AG-IS)求得弯曲弹性模量(MPa)。将它们的结果示于下述表 1 中。

[0304] [表 1]

[0305]

	实施例A-1	实施例A-2	实施例A-3	实施例A-4	实施例A-5	比较例A-1
结晶成核剂	化合物A-1	化合物A-4	化合物A-7	化合物A-2	化合物A-3	对照 ¹⁾
结晶化温度 [°C]	118	116	118	119	115	104
雾度 [%]	16.3	25.4	25.8	— ²⁾	— ²⁾	44.1
弯曲弹性模量 [MPa]	1240	1180	1380	— ²⁾	— ²⁾	1080

[0306] 1):未配合结晶成核剂

[0307] 2):未评价

[0308] 由所述表1可以确认,含有本发明的通式(1)所表示的结晶成核剂的聚烯烃系树脂组合物,可大幅度地改善透明性和物性。

[0309] (实施例B)

[0310] (合成例B)

[0311] 按照下述步骤合成化合物B-1~3、7和9。另外,化合物B-1~3、7和9表示上述结晶成核剂。

[0312] (合成例B-1)

[0313] 在氮气气氛下,将4,4'-甲撑双(2,6-二乙基苯胺)6.2g(0.02mol)、二甲基乙酰胺50g、吡啶3.2g(0.04mol)、邻甲基苯甲酰乙酸6.0g(0.04mol)和三苯基磷酸酯12.4g(0.04mol)在80°C下搅拌4小时并使其反应。反应结束后,加入蒸馏水再在80°C下搅拌30分钟,在室温下放冷而冷却。冷却后,通过减压过滤而过滤生成的析出物,用异丙醇使残渣再沉淀。过滤再沉淀的析出物,得到白色固体10.7g(收率:93%)。以FT-IR分析该白色固体的结果,鉴定为目标物化合物B-1。它们的分析结果如下所示。

[0314] FT-IR[KBr压片法](cm^{-1})

[0315] 741、1520、1655、2963、3252

[0316] (合成例B-2)

[0317] 上述合成例B-1中,将邻甲基苯甲酰乙酸6.0g(0.04mol)变更为间甲基苯甲酰乙酸6.0g(0.04mol),除此以外,与上述合成例B-1同样地实施,合成9.7g(收率85%)化合物B-2。

[0318] (合成例B-3)

[0319] 上述合成例B-1中,将邻甲基苯甲酰乙酸6.0g(0.04mol)变更为对甲基苯甲酰乙酸6.0g(0.04mol),除此以外,与上述合成例B-1同样地实施,合成10.3g(收率:90%)化合物B-3。

[0320] (合成例B-4)

[0321] 上述合成例B-1中,将邻甲基苯甲酰乙酸6.0g(0.04mol)变更为1-氯-2-苯乙烷酸5.4g(0.04mol),除此以外,与上述合成例B-1同样地实施,合成9.9g(收率:80%)化合物B-4。

[0322] (合成例B-5)

[0323] 上述合成例 B-1 中,将 4,4'-甲撑双(2,6-二乙基苯胺)6.2g(0.02mol) 变更为 2,2-乙撑双二苯胺 4.2g(0.02mol),除此以外,与上述合成例 B-1 同样地实施,合成 8.1g(收率:90%) 化合物 B-5。

[0324] (制造例 B)

[0325] 相对于 230℃、21.2N 下的熔体流动速率为 10g/10 分钟的乙烯/丙烯无规共聚物(乙烯含量:3 质量%)100 质量份,将苯酚系抗氧化剂:四[甲撑-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷 0.1 质量份、磷系抗氧化剂:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯 0.1 质量份、硬脂酸钙 0.05 质量份、以及表 2 所记载的结晶成核剂,用亨舍尔混合机(FM200;三井矿山株式会社制)以 1000rpm 混合 1 分钟,用单螺杆挤出机(OEX3024;株式会社 D·D·M 制)以 240℃、30rpm 的螺杆速度的加工条件进行挤出加工而制造成颗粒。对所得到的颗粒在 90℃ 下进行 3 小时干燥后,实施下述的评价。

[0326] (透明性)

[0327] 将所述得到的颗粒用注射成型机(EC100-2A;东芝机械株式会社制)以 230℃ 的注射温度和 50~60MPa 的注射压力于模具中填充 40 秒,在 40℃ 的模具内冷却 20 秒后,以从模具取出薄片的条件进行注射成形,得到一边为 60mm 见方的正方形且厚度为 1mm 的薄片。该薄片在注射成形后马上于槽内温度为 23℃ 的恒温槽内静置 48 小时以上,然后用 haze·gardII(株式会社东洋精机制作所制)求得试验片的透明性(Haze)。将该结果示于下述表 2 中。

[0328] (结晶化温度)

[0329] 将所得到的颗粒用差示扫描热量测定机(diamond;PerkinElmer 公司制)以 50℃/min 的速度升温至 300℃,保持 10 分钟后,以 -10℃/min 的速度冷却至 100℃,在由此而得到的图谱中,将吸热的峰顶作为结晶化温度。将它们的结果示于下述表 2 中。

[0330] [表 2]

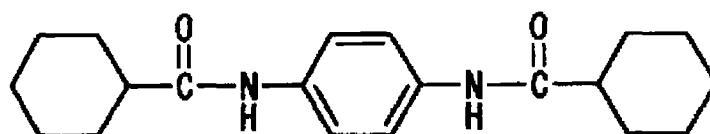
[0331]

	结晶成核剂	添加量 [质量份]	物性评价	
			透明性 [%]	结晶化温度 [°C]
实施例B-1	化合物B-1	0.1	39.2	109.3
实施例B-2	化合物B-1	0.15	14.7	112.4
实施例B-3	化合物B-1	0.2	12.9	112.7
实施例B-4	化合物B-1	0.3	11.3	100.4
实施例B-5	化合物B-2	0.3	21.1	110.3
实施例B-6	化合物B-3	0.3	17.4	112.3
实施例B-7	化合物B-7	0.3	24.4	100.1
实施例B-8	化合物B-9	0.1	31.4	107.6
实施例B-9	化合物B-9	0.2	23.2	114.7
实施例B-10	化合物B-9	0.3	11.8	115.5
实施例B-11	化合物B-9	0.4	11.3	115.8
实施例B-12	化合物B-9	0.5	19.0	116.1
比较例B-1	对照 ¹⁾	—	52.9	96.2
比较例B-2	比较化合物B-1 ³⁾	0.1	73.4	107.1
比较例B-3	比较化合物B-2 ⁴⁾	0.1	79.3	105.0
比较例B-4	比较化合物B-3 ⁵⁾	0.1	48.6	99.7
比较例B-5	比较化合物B-4 ⁶⁾	0.2	58.8	113.0
比较例B-6	比较化合物B-5 ⁷⁾	0.3	33.4	101.3

[0332] 1) :未配合结晶成核剂

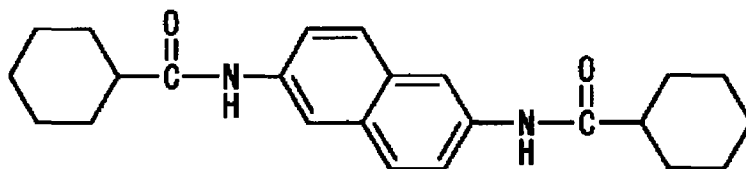
[0333] 3) :比较化合物B-1

[0334]



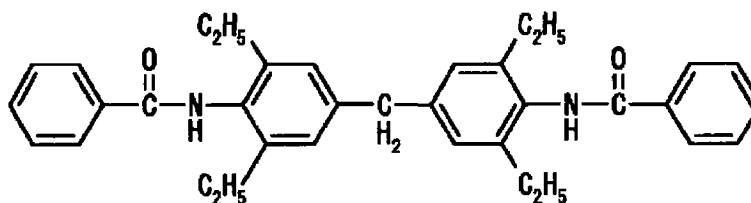
[0335] 4) :比较化合物B-2

[0336]



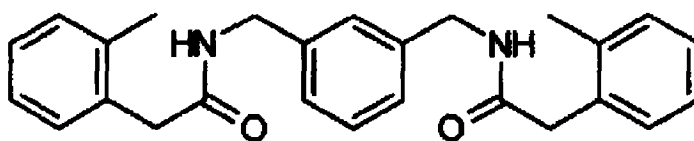
[0337] 5) :比较化合物 B-3

[0338]



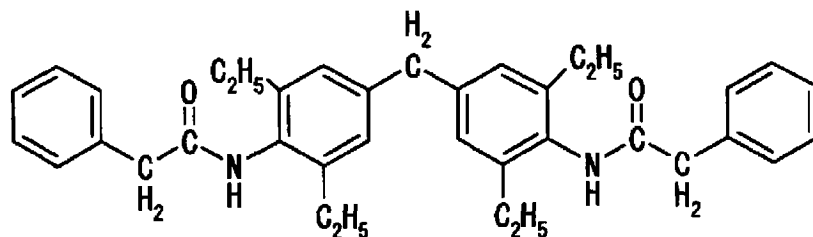
[0339] 6) :比较化合物 B-4

[0340]



[0341] 7) :比较化合物 B-5

[0342]



[0343] 根据表 2, 含有非本发明的结晶成核剂的化合物的聚烯烃系树脂组合物, 无法满足透明性和结晶化温度两方面, 根据比较例 B-1 ~ B-3 和 5, 有时反而会使透明性恶化。相对于此, 由实施例 B-1 ~ B-12 可以确认, 使用本发明的通式 (2) 所表示的结晶成核剂的聚烯烃系树脂组合物的透明性和结晶化温度优异。

[0344] (实施例 C)

[0345] (制造例 C-1)

[0346] 相对于聚烯烃系树脂 (乙烯 / 丙烯无规共聚物; 熔体流动值 (8g/10min; 230℃) 100 质量份, 将作为苯酚系抗氧化剂的四 [甲撑 -3-(3', 5'-二叔丁基 -4'-羟基苯基) 丙酸酯] 甲烷 0.1 质量份、作为磷系抗氧化剂的三 (2, 4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯 0.1 质量份、作为中和剂的硬脂酸钙 0.05 质量份、用于调整聚烯烃系树脂的流动性的 α , α' -二 (过氧化叔丁基) 二异丙基苯 0.035 质量份、以及下述表 3 ~ 5 所记载的酰肼化合物, 用亨舍尔混合机 (FM200; 三井矿山 (株) 制) 以 1000rpm 混合 1 分钟, 用双螺杆挤出机 (装置: 株式会社池贝制 PCM-30, 挤出温度: 240℃, 螺杆速度: 160rpm) 进行造粒而得到颗粒。另外, 对于未配合成核剂的颗粒, 按照 JIS K7210 的测定方法, 测定 230℃ 下的熔体流动速率 (MFR), 结果为 42g/10min。对得到的颗粒实施下述的评价。

[0347] (雾度)

[0348] 对上述的颗粒使用注射成形机 (EC100-2A; 东芝机械株式会社制) 以下述的注射

条件（注射温度：200℃，注射压力：70～80MPa，填充于模具的时间：40秒，模具温度：40℃，在模具中冷却的时间：20秒）进行注射成形，分别得到一边为60mm见方的正方形且厚度为0.5mm、1mm或2mm的薄片。这些薄片在注射成形后马上于槽内温度为23℃的恒温槽内静置48小时以上，用haze·gard2（株式会社东洋精机制作所制）测定试验片的雾度（Haze）。另外，雾度的数值越低，表示试验片的透明性越好。将它们的结果分别示于下述表3～5中。

[0349] [表3]

[0350]

	化合物名	添加量 [质量份]	雾度 (Haze)
试验片厚度	0.5 mm		
实施例C-1-1	化合物C-1	0.1	13
实施例C-1-2	化合物C-1	0.2	7.4
实施例C-1-3	化合物C-1	0.3	4.9
比较例C-1-1	对照 ¹⁾	0	22.1
比较例C-1-2	比较化合物C-1 ⁸⁾	0.3	6.1

[0351] 1)：未配合结晶成核剂

[0352] 8)：比较化合物C-1

[0353] 1,3:2,4-双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇

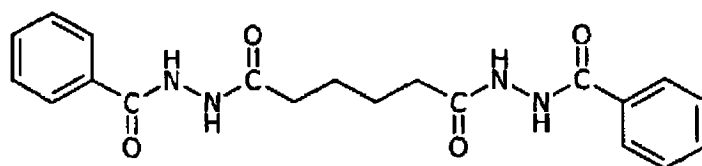
[0354] [表4]

[0355]

	化合物名	添加量 [质量份]	雾度 (Haze)
试验片厚度	1mm		
实施例C-2-1	化合物 C-1	0.2	21.3
实施例C-2-2	化合物 C-2	0.2	55.3
实施例C-2-3	化合物 C-3	0.2	44.1
实施例C-2-4	化合物 C-4	0.2	49.3
实施例C-2-5	化合物 C-5	0.2	43.6
实施例C-2-6	化合物 C-5	0.3	46.1
实施例C-2-7	化合物 C-8	0.1	48.0
比较例 C-2-1	对照 ¹⁾	0	70
比较例 C-2-2	比较化合物 C-2 ⁹⁾	0.2	71.2
比较例 C-2-3	比较化合物 C-3 ¹⁰⁾	0.2	81.1
比较例 C-2-4	比较化合物 C-4 ¹¹⁾	0.2	71.5
比较例 C-2-5	比较化合物 C-5 ¹²⁾	0.2	74.8
比较例 C-2-6	比较化合物 C-6 ¹³⁾	0.2	69.5
比较例 C-2-7	比较化合物 C-7 ¹⁴⁾	0.2	72.1

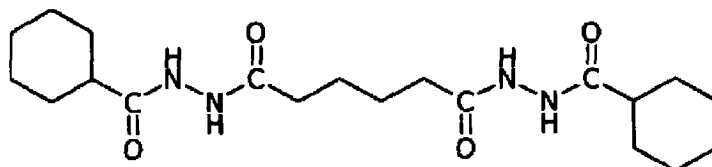
[0356] 9) :比较化合物 C-2

[0357]



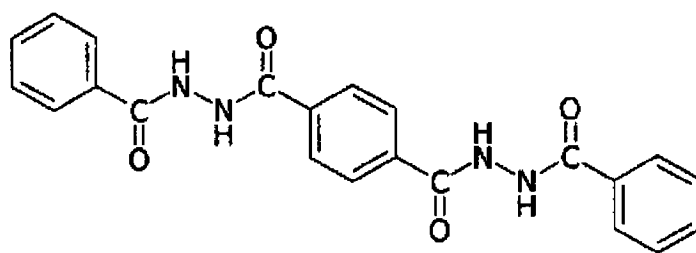
[0358] 10) :比较化合物 C-3

[0359]



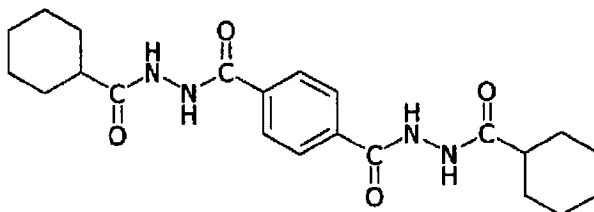
[0360] 11) :比较化合物 C-4

[0361]



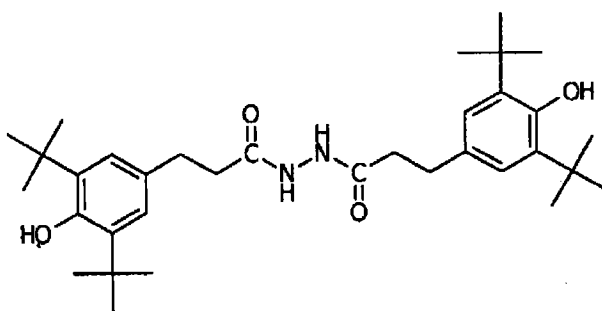
[0362] 12) :比较化合物 C-5

[0363]



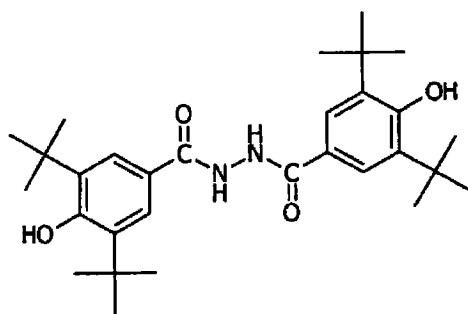
[0364] 13) :比较化合物 C-6

[0365]



[0366] 14) :比较化合物 C-7

[0367]



[0368] [表 5]

[0369]

	化合物名	添加量 [质量份]	雾度 (Haze)
试验片厚度	2mm		
实施例C-3-1	化合物C-1	0.1	63.9
实施例C-3-2	化合物C-1	0.2	56.1
比较例C-3-1	对照 ¹⁾	0	74

[0370] 由上述表 3 的实施例 C-1-3 与比较例 C-1-2 的比较可以确认,等量使用时,比起添加市售的成核剂的情况,添加本发明的通式 (3) 所表示的结晶成核剂的聚烯烃系树脂组合物的成形品具有优异的透明度。

[0371] 另外,从上述表 4 的比较例 C-2-1 与比较例 C-2-2 ~ C-2-7 的数据来看,即使是酰肼化合物,添加非本发明的通式 (3) 所表示的特定的酰肼化合物时,很明显聚烯烃系树脂组合物的成形品的透明度不但未提高,反而恶化。相对于此,从上述表 4 的实施例 C-2-1 ~ C-2-7 与比较例 C-2-1 的比较来看,通过添加本发明的通式 (3) 所表示的结晶成核剂,可确认到聚烯烃系树脂组合物的成形品的透明度提高。而且,从上述表 5 来看,即使试验片更厚的情况下,也可确认到本发明所述的聚烯烃系树脂组合物的成形品具有优异的透明度。

[0372] (制造例 C-2)

[0373] 所述制造例 C-1 中,除了将酰肼化合物变更为 1,2- 二环己基羰基酰肼 (化合物 C-1)0.2 质量份,将硬脂酸钙 0.05 质量份变更为下述表 6 所述的中和剂,除此以外,与上述制造例 C-1 同样地制作厚度为 1mm 的试验片,求得雾度 (Haze)。将它们的结果示于下述表 6 中。

[0374] [表 6]

[0375]

	中和剂	添加量 (质量份)	雾度 (Haze)
实施例 C-4-1	硬脂酸钙	0.05	21.6
实施例 C-4-2	硬脂酸钠	0.05	14.2
实施例 C-4-3	硬脂酸锂	0.01	19.7
实施例 C-4-4	乙撑双硬脂酰胺	0.05	22.1
实施例 C-4-5	乙撑双 (12- 羟基硬脂酰胺)	0.05	17.3
实施例 C-4-6	硬脂酸酰胺	0.05	23.0
比较例 C-4-1	对照 ¹⁵⁾	0	25.5

[0376] 15):未添加中和剂

[0377] 由表 6 的实施例 C-4-1 ~ C-4-6 可确认到,通过添加由脂肪酸金属盐或脂肪酸酰胺化合物组成的中和剂,本发明的聚烯烃系树脂组合物的成形品的透明性进一步提高。

[0378] (实施例 D、E)

[0379] (制造例 D-1、E-1)

[0380] 相对于聚烯烃系树脂 (乙烯 / 丙烯无规共聚物,熔体流动速率 :8g/10min) 100 质量份,将苯酚系抗氧化剂 :四 [甲撑 -3-(3',5'-二叔丁基 -4'-羟基苯基) 丙酸酯] 甲烷 0.1 质量份、磷系抗氧化剂 :三 (2,4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯 0.1 质量份、聚合催化的失活剂 (中和剂) :硬脂酸钙 0.05 质量份、聚烯烃系树脂的分子量调整剂 : α, α' -二 (过氧化叔丁基) 二异丙基苯 0.035 质量份、以及下述表 7 中记载的结晶成核剂 0.3 质量份,用亨舍尔混合机 (FM200 ;三井矿山 (株) 制) 以 1000rpm 混合 1 分钟,用单螺杆挤出机 (装置 :

株式会社东洋精机制作所制 PLASTOMILL μ , 挤出温度 : 230°C, 螺杆旋转速度 : 50rpm) 进行造粒而得到颗粒。对所得到的颗粒在 60°C 下进行 5 小时干燥后, 实施下述评价。表 7 记载的化合物分别对应于上述记载的化合物。另外, 未配合成核剂的颗粒在 230°C 下的熔体流动速率为 42g/10min。

[0381] (结晶化温度)

[0382] 将所得到的颗粒用差示扫描热量测定机 (diamond; PerkinElmer 公司制) 测定结晶化温度。测定以 50°C /min 的速度升温至 230°C, 保持 10 分钟后, 以 -10°C /min 的速度冷却至 50°C, 在由此而得到的图谱中, 将放热反应达到峰顶的温度作为结晶化温度。将它们的结果示于下述表 7 中。

[0383] (半结晶化时间)

[0384] 将所得到的颗粒用差示扫描热量测定机 (diamond; PerkinElmer 公司制) 以 200°C /min 的速度升温至 230°C, 保持 5 分钟后, 以 -200°C /min 的速度冷却至 110°C, 在此状态下保持 20 分钟。然后, 求出达到 110°C 的时间点作为开始时间、聚丙烯系树脂组合物的结晶化中的吸热反应所需要的热量 (δH_c) 变成半量的时间作为半结晶化时间 ($t_{1/2}$)。将它们的结果示于下述表 7 中。

[0385] [表 7]

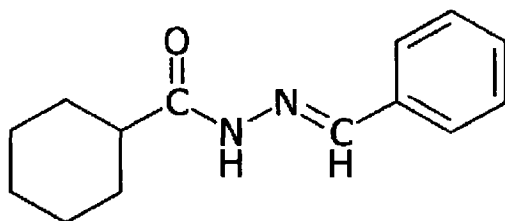
[0386]

	结晶成核剂	结晶化温度 T _c [°C]	半结晶化时间 t _{1/2} [分钟]
实施例 D-1	化合物 D-1	105.1	1.4
实施例 D-2	化合物 D-2	106.0	0.9
实施例 D-3	化合物 D-3	105.5	1.1
实施例 D-4	化合物 D-4	105.6	1.0
实施例 E-1	化合物 E-5	103.7	1.5
实施例 E-2	化合物 E-6	104.7	1.1
实施例 E-3	化合物 E-7	104.4	1.3
比较例 D-1	对照 ¹⁾	101.7	2.0
比较例 D-2	比较化合物 D-1 ¹⁶⁾	101.9	1.9

[0387] 1) : 未配合结晶成核剂

[0388] 16) : 环己基羰基苯甲醛脞

[0389]



[0390] (制造例 D-2)

[0391] 相对于聚烯烃系树脂(乙烯/丙烯无规共聚物,熔体流动速率:8g/10min)100 质量份,将苯酚系抗氧化剂:四[甲撑-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷 0.1 质量份、磷系抗氧化剂:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯 0.1 质量份、聚合催化的失活剂(中和剂):硬脂酸钙 0.05 质量份、聚烯烃系树脂的分子量调整剂: α, α' -二(过氧化叔丁基)二异丙基苯 0.035 质量份、以及化合物 D-2 以下述表 8 所记载的添加量混合,用单螺杆挤出机(装置:株式会社东洋精机制作所制 PLASTOMILL μ ,挤出温度:230°C,螺杆旋转速度:50rpm)造粒,得到颗粒。将得到的颗粒在 60°C 下进行 5 小时干燥后,实施上述的评价。另外,未配合成核剂的颗粒在 230°C 时的熔体流动速率为 42g/10min。

[0392] [表 8]

[0393]

	结晶成核剂	添加量 [ppm]	结晶化温度 Tc [°C]	半结晶化时间 t _{1/2} [分钟]
实施例 D-5	化合物 D-2	0.05	104.9	1.2
实施例 D-6	化合物 D-2	0.1	105.1	1.4
实施例 D-7	化合物 D-2	0.2	104.7	1.1
实施例 D-8	化合物 D-2	0.3	106.0	0.9
比较例 D-1	对照 ¹⁾	—	101.7	2.0

[0394] 根据上述表 7 的比较例 D-2 的结果,即使是脞化合物,使用非本发明所述的通式(4)或(5)所表示结构的脞化合物的聚烯烃系树脂组合物,因为聚烯烃系树脂的结晶化温度低,并且结晶化时间长,故对于结晶化速度无法满足。

[0395] 与此相对,从上述表 7 的实施例 D-1 ~ D-4 和 E-1 ~ E-3 的结果来看,使用了本发明所述的特定结晶成核剂的聚烯烃系树脂组合物与比较例 D-1 相比,结晶化温度高,并且结晶化时间短。由此可以确认,本发明的聚烯烃系树脂组合物比起未配合结晶成核剂或配合了非通式(4)或(5)所表示的脞化合物的树脂组合物,结晶化得到促进。

[0396] 另外,由上述表 8 的实施例 D-5 ~ D-8 可以确认,相对于聚烯烃系树脂 100 质量份,脞化合物在 0.05 ~ 0.3 质量份的范围内显示出充分的结晶化促进效果。另外,除了配合 3 质量份的化合物 D-2 以外、与实施例 D-5 ~ D-8 同样地制作的聚烯烃系树脂组合物的颗粒中看不到白浊。

[0397] 由上述内容可以确认,通过利用特定的结晶成核剂,本发明的聚烯烃系树脂组合物显示出优异的结晶化促进效果。

[0398] (实施例 F)

[0399] (制造例 F-1)

[0400] 配合聚丙烯 (PP) 树脂 (无规 PP, MFR = 42g/10min) 100 质量份、四 ((3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基甲基)甲烷 0.1 质量份、三 (2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯 0.1 质量份、硬脂酸钙 0.05 质量份及如下述表 9 中记载的 (a) ~ (d) 成分或比较化合物 (表 9 ~ 11 中, 配合量的单位为质量份), 用亨舍尔混合机混合 5 分钟, 在 250℃ 下挤出, 于 230℃ 通过注射成形制作 0.5mm 或 1mm 厚的实施例 F-1-1 ~ F-1-10 的试验片, 由雾度值 (JISK7105) 来评价透明性。将结果一并记于表 9 中。

[0401] 将所述实施例 F-1-1 的试验片制作条件中的配方从表 9 记载的配方变更为下述表 10 记载的配方, 除此以外, 以同样的条件进行比较例 F-1-1 ~ F-1-3 的试验片的制作及透明性的评价。将结果一并记于表 10 中。

[0402] [表 9]

[0403]

		实施例										
		F-1-1	F-1-2	F-1-3	F-1-4	F-1-5	F-1-6	F-1-7	F-1-8	F-1-9	F-1-10	
(a)成分	化合物 F-1	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	化合物 F-2	—	0.015	0.03	0.06	1.0	—	0.03	0.03	0.03	0.03	
	化合物 F-4	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	
	化合物 F-6	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	
(b)成分	化合物 G-5	—	—	—	—	—	—	—	0.018	—	—	
(c)成分	肉豆蔻酸锂	—	—	—	—	—	—	—	0.012	—	—	
(d)成分	化合物 H-5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	
	化合物 H-14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	
评价	雾度值	(0.5mm)	9.0	8.7	7.2	10.2	20.1	6.7	7.2	6.1	6.9	7.1
		(1.0mm)	35.9	28.5	30.1	35.0	62.3	27.5	27.7	22.7	26.1	26.7

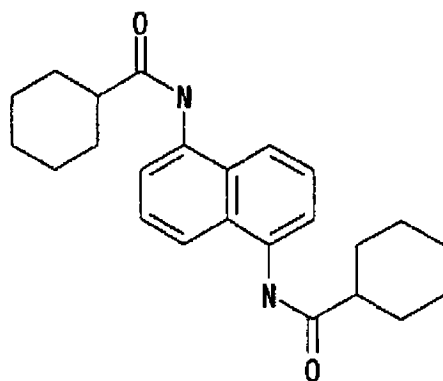
[0404] [表 10]

[0405]

		比较例			
		F-1-1	F-1-2	F-1-3	
(a) 成分	比较化合物 F-1 ¹⁷⁾	0.03	—	—	
	比较化合物 F-2 ¹⁸⁾	—	0.03	—	
评价	雾度值	(0.5mm)	21.0	21.4	21.8
		(1.0mm)	68.5	70.2	73.8

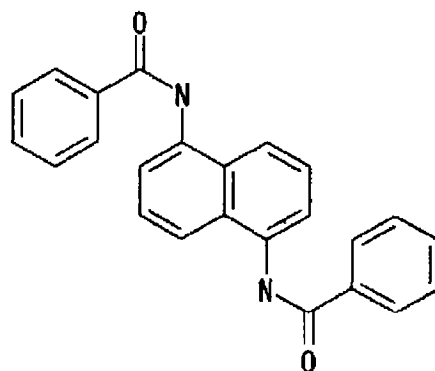
[0406] 17) : 比较化合物 F-1

[0407]



[0408] 18) : 比较化合物 F-2

[0409]



[0410] (制造例 F-2)

[0411] 将所述实施例 F-1-1 中的聚丙烯树脂变更为 MFR = 10g/10min 的聚丙烯树脂, 并将表 9 的配方变更为下述表 11 所记载的配方, 除此以外, 以同样的条件进行实施例 F-2-1 ~ F-2-4 及比较例 F-2-1 ~ F-2-4 的试验片的制作及透明性的评价。将结果一并记载于表 11 中。

[0412] [表 11]

[0413]

		实施例				比较例			
		F-2-1	F-2-2	F-2-3	F-2-4	F-2-1	F-2-2	F-2-3	F-2-4
(a)成分	化合物F-3	0.2	—	—	—	—	—	—	—
	化合物F-4	—	0.01	0.05	0.2	—	—	—	—
	比较化合物F-1 ¹⁷⁾	—	—	—	—	0.2	—	—	—
	比较化合物F-2 ¹⁸⁾	—	—	—	—	—	0.05	0.2	—
评价	雾度值 (0.5mm)	27.3	23.6	19.4	26.7	60.5	57.9	83.5	48.5

[0414] 由上述表 9 ~ 11 中记载的实施例 F-1-1 ~ F-1-10 和实施例 F-2-1 ~ F-2-4 的结果与比较例 F-1-1 ~ F-1-3 和 F-2-1 ~ F-2-4 的结果的比较可清楚得知,配合了具有本发明的通式 (6) 所示结构的结晶成核剂的聚烯烃系树脂组合物,其树脂成形品的透明性优异。在实施例 F-1-1 ~ F-1-6 那样的 (a) 成分的单独配合体系中,不仅能够确认到树脂成形品的透明性优异这样的显著的效果,在实施例 F-1-7 ~ F-1-10 的 (b) ~ (d) 成分的并用配合体系中,关于树脂成形品的透明性也显示出显著的效果。特别是,试着比较了实施例 F-1-3 与实施例 F-1-8 ~ F-1-10,得知对于本发明所述的 (a) 成分并用 (b) ~ (d) 成分时,显示出显著的协同效应。另外,在表 11 的结果中,MFR 小的树脂中可确认到更上一层次的显著的透明性改善效果。