

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08L 23/12

(45) 공고일자 2000년02월01일

(11) 등록번호 10-0242873

(24) 등록일자 1999년11월15일

(21) 출원번호	10-1993-0000839	(65) 공개번호	특1993-0016489
(22) 출원일자	1993년01월21일	(43) 공개일자	1993년08월26일

(30) 우선권 주장 92-34088 1992년01월24일 일본(JP)

(73) 특허권자 신닛폰 리카 가부시기가이샤 후지타 기요시  
일본국 교오또후 교오또시 후시미구 요시지마 야구라쵸 13반지

(72) 발명자 이께다 나오끼  
일본국 교오또후 소라꾸군 기즈쵸 사가나까 가와노시리 27-98  
요시무라 마사후미  
일본국 교오또후 구세군 구미야마쵸 하야시 미야노고 21  
미조구찌 가즈아끼  
일본국 교오또후 죠요시 구세 시바가하라 131-64  
기따가와 히로시  
일본국 시가켄 오쓰시 아노 1쵸메 18-5  
가와시마 유지  
일본국 시가켄 오쓰시 이찌리야마 2쵸메 4-5  
사다미쓰 기요시  
일본국 교오또후 아와따시 오토코야마 가나후리 1-23  
가와하라 야스유키  
일본국 교오또후 죠요시 구세 시바가하라 131-64

(74) 대리인 박해선, 이준구

심사관 : 주영식

(54) 결정성 폴리프로필렌 수지 조성물 및 아미드화합물

요약

본 발명은 결정성 폴리프로필렌 수지 및 디아미드 화합물인  $\beta$ -핵제를 함유하는 결정성 폴리프로필렌 수지 조성물, 및 조성물을 성형하여 결정성 폴리프로필렌 수지 성형물내의  $\beta$ -형 결정의 비율을 증대시키는 방법에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

결정성 폴리프로필렌 수지 조성물 및 아미드화합물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은  $\beta$ -형 결정구조를 다량으로 생성시키기 위한 핵제로 작용할 수 있는 아미드 화합물을 함유하는 결정성 폴리프로필렌 수지 조성물 및  $\beta$ -형 결정구조를 형성하기 위한 핵제로 사용되는 신규 아미드 화합물에 관한 것이다.

결정성 폴리프로필렌은  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  및  $\delta$  결정형 및 용융 폴리프로필렌을 급냉시 형성되는 스멕틱 결정형으로 존재할 수 있다는 것이 알려져 있다.  $\beta$ -형 결정(이하, " $\beta$ -형"으로 칭함)은 종래 천연 펠렛에서 발견되는  $\alpha$ -형과 비교시 융점이 낮고 밀도가 작으며 양자의 결정상태 및 파편의 상태가 달라 응용상 흥미있는 특성을 가지고 있다[고분자 화학, 30, 694~698(1973)].

$\beta$ -형 함유 결정성 폴리프로필렌의 제조방법으로는, 용융 폴리프로필렌을 온도구배하에 결정화시키는 방법 및 소량의 핵제(이하, " $\beta$ -핵제"로 칭함)를 배합하는 방법이 공지되어 있다. 전자는 장시간을 요하고 수율이 매우 낮으므로  $\beta$ -핵제를 사용하는 후자가 보다 실용적이다.

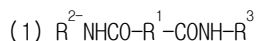
이런  $\beta$ -핵제로는  $\gamma$ -퀴나크리돈이 공지되어 있다[Polymer Letters, 6, 539~546(1968)]. 그러나, 이 핵제는 생성물에 적색을 띄게 하고 중합체와의 배합에 있어서 특별한 장치 및 조작을 필요로 하는 결점을 갖는다.

본 발명의 목적은 실질적으로 착색성이 없어 색상이 우수한  $\beta$ -결정성 폴리프로필렌을 다량 함유하는 생성물을 효율롭게 수득할 수 있는 신규  $\beta$ -핵제 및 이  $\beta$ -핵제를 함유하는 실용적인 결정성 폴리프로필렌

수지 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 상기 과제를 해결하는  $\beta$ -핵제를 제공하기 위해 예의 연구한 결과 특정 화학구조를 갖는 아미드계 화합물이 상기 목적을 달성할 수 있으며 이들 아미드계 화합물의 일부는 종래 문헌에 기재되지 않은 신규 화합물임을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견에 의거하여 완성되었다.

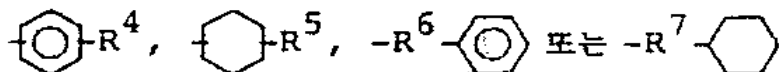
본 발명의 결정성 폴리프로필렌 수지 조성물은 결정성 폴리프로필렌 수지외에 하기 식(1)의 아미드 화합물, 식(2)의 아미드 화합물 및 식(3)의 아미드 화합물로 구성된 군에서 선택된  $\beta$ -핵제 1종 이상을  $\beta$ -형 결정의 함량을 증가시키기 위한 유효량으로 함유함을 특징으로 한다:



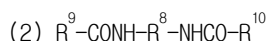
[상기 식중,

$R^1$ 은  $C_{3-20}$  포화 또는 불포화 지방족 디카르복실산 잔기,  $C_{6-30}$  포화 또는 불포화 지환족 디카르복실산 잔기 또는  $C_{8-30}$  방향족 디카르복실산 잔기이고;

$R^2$  및  $R^3$ 은 동일하거나 상이하며, 각각은  $C_{3-12}$  시클로알킬기,  $C_{3-12}$  시클로알케닐기 또는 식



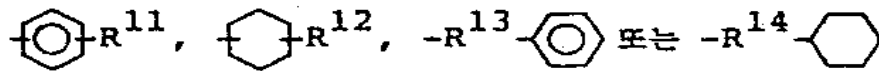
(식중,  $R^4$ 은 수소원자,  $C_{1-12}$  직쇄 또는 측쇄 알킬기,  $C_{2-12}$  직쇄 또는 측쇄 알케닐기,  $C_{6-10}$  시클로알킬기 또는 페닐기이고;  $R^5$ 은  $C_{1-12}$  직쇄 또는 측쇄 알킬기,  $C_{2-12}$  직쇄 또는 측쇄 알케닐기,  $C_{6-10}$  시클로알킬기 또는 페닐기이며;  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각  $C_{1-4}$  직쇄 또는 측쇄 알킬렌기이고; 단,  $R^4$ 가 수소원자,  $C_{1-12}$  알킬기 또는  $C_{6-10}$  시클로알킬기일 경우  $R^1$ 은  $C_6$  또는  $C_8$  포화 지방족 디카르복실산 잔기이다) 의 기이다],



[상기 식 중,

$R^8$ 은  $C_{4-28}$  지환족 디아민 잔기,  $C_{4-14}$  복소환 디아민 잔기 또는  $C_{6-28}$  방향족 디아민 잔기이고;

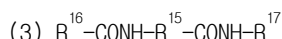
$R^9$  및  $R^{10}$ 은 동일하거나 상이하며, 각각은  $C_{3-12}$  시클로알킬기,  $C_{3-12}$  시클로알케닐기 또는 식



(식중,  $R^{11}$ 은 수소원자,  $C_{1-12}$  직쇄 또는 측쇄 알킬기,  $C_{2-12}$  직쇄 또는 측쇄 알케닐기,  $C_{6-10}$  시클로알킬기 또는 페닐기이고;  $R^{12}$ 은  $C_{1-12}$  직쇄 또는 측쇄 알킬기,  $C_{2-12}$  알케닐기,  $C_{6-10}$  시클로알킬기 또는 페닐기이며;  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 은 각각  $C_{1-14}$



직쇄 또는 측쇄 알킬렌기이고; 단,  $R^8$ 은 는 아니다)의 기이다],



[상기 식 중,

$R^{15}$ 은  $C_{2-29}$  포화 또는 불포화 지방족 아미노산 잔기,  $C_{7-13}$  포화 또는 불포화 지환족 아미노산 잔기 또는  $C_{7-15}$  방향족 아미노산 잔기이고;

$R^{16}$  및  $R^{17}$ 은 동일하거나 상이하며,  $R^{16}$ 은 식(2)의  $R^9$  또는  $R^{10}$ 과 동일한 의미를 갖고  $R^{17}$ 은 식(1)의  $R^2$  또는  $R^3$ 과 동일한 의미를 갖는다].

또한, 본 발명은  $\beta$ -형 결정의 비율을 증가시키기 위한 유효량으로 상기 식(1), (2) 및 (3)의 아미드 화합물 1종 이상을 함유하며 결정성 폴리프로필렌 수지를 함유하는 조성물을 성형함을 특징으로 하는 결정성 폴리프로필렌 수지 성형물내의  $\beta$ -형 결정의 비율을 증가시키는 방법을 제공한다.

이들 식(1), (2) 및 (3)의 아미드 화합물 중 식(1)의 화합물 및 식(2)의 화합물이 바람직하다. 특히 바람



직한 것은 식중  $R^1$ 가  $-(CH_2)_4-$ , 이고,  $R^2$  및  $R^3$ 가 동일하거나 상이하며 각각은  $C_{6-8}$  시클로알킬기이거나  $C_{1-4}$  알킬기 또는 시클로헥실기로 치환된 페



닐기인 식(1)의 아미드 화합물; 및 식중  $R^8$ 가 이고,  $R^9$  및  $R^{10}$ 가 동일하거나 상이하며 각각은 시클로헥실기 또는 페닐기인 식(2)의 아미드 화합물이다.

식(1), (2) 및 (3)의 아미드 화합물의 제조방법을 이하에 기재한다.

## [식(1)의 아마이드 화합물]

식(1)의 아마이드 화합물은 하기 식(1a)의 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복실산을 식  $R^2-NH_2$  또는  $R^3-NH_2$ (식중,  $R^2$  및  $R^3$ 은 상기 정의와 동일하다)의 지환족 또는 방향족 모노아민과 아마이드화 반응시켜 용이하게 제조할 수 있다:



[상기 식중,  $R^1$ 은 상기 정의와 동일하다]

상기 아마이드화 반응은 상법으로 수행될 수 있으며 하기 방법의 어느 하나를 대표예로 들 수 있다. 식(1)의  $R^2$  및  $R^3$ 가 서로 유사하지 않을 경우에는 상응하는 2종의 모노아민의 실질상 동몰량의 혼합물이 사용된다.

(i) 비활성 용매중에서 상기 디카르복실산을 약 60~200℃에서 약 2~8시간동안 상기 모노아민과 반응시킨다. 모노아민은 통상 디카르복실산 1당량당 약 2~10당량으로 사용된다. 이 방법에서는 반응을 촉진하기 위해 활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 활성제로는 오산화인, 폴리인산, 오산화인-메탄술폰산, 인 에스테르(예. 트리페닐 포스파이트)-피리딘, 인 에스테르-금속염(예. 염화리튬), 트리페닐포스핀-헥사클로로에탄 등이 포함된다. 통상 디카르복실산 1몰당 약 1몰의 활성제가 사용된다.

(ii) 비활성 용매중에서 상기 디카르복실산의 디클로라이드를 약 0~100℃에서 약 1~5시간동안 상기 모노아민과 반응시킨다. 모노아민은 통상 디카르복실산 디클로라이드 1당량당 2~3당량으로 사용된다.

(iii) 비활성 용매중에서 상기 디카르복실산의 디에스테르, 특히 디( $C_{1-3}$ ) 알킬 에스테르를 약 0~150℃에서 약 3~10시간동안 촉매 존재하에 상기 모노아민과 반응시킨다. 모노아민은 통상 디카르복실산 디에스테르 1당량당 약 2~20당량으로 사용된다. 촉매는 에스테르-아미드 상호교환반응에 사용되는 산 또는 염기성 촉매일 수 있으며, 바람직한 것은 염기성 촉매이다. 즉, 리튬, 나트륨, 칼륨; 리튬 하이드라이드, 소듐 하이드라이드, 포타슘 하이드라이드 등의 알칼리 금속 수소화물; 리튬 히드록시드, 소듐 히드록시드, 포타슘 히드록시드 등의 알칼리 금속 수산화물, 소듐 메톡시드, 소듐 에톡시드, 포타슘 t-부톡시드 등의 금속 알콕시화물; 및 소듐 아마이드, 리튬 디프로필아미드 등의 알칼리 금속 아마이드류 등을 들 수 있다. 촉매는 통상 상기 디카르복실산에 대해 동몰량으로 사용된다.

상기 방법 (i),(ii) 및 (iii)에 사용될 수 있는 비활성 용매로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈이 포함된다.

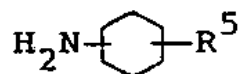
상기 방법 (i),(ii) 및 (iii)에 사용되는 식(1a)의 디카르복실산으로는  $R^1$ 에 상응하는 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복실산을 들 수 있다. 따라서,  $R^1$ 은 하기 지방족, 지환족 및 방향족 디카르복실산의 어느 하나의 2개 카르복실기를 제거하여 형성한 잔기인 것이 바람직하다.

구체적으로, 지방족 디카르복실산으로는  $C_{3-20}$ , 바람직하게는  $C_{3-14}$  포화 또는 불포화 지방족 디카르복실산, 예컨대 말론산, 디페닐말론산, 숙신산, 페닐숙신산, 디페닐숙신산, 글루타르산, 3,3-디메틸글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 1,12-도데칸이산, 1,14-테트라데칸이산, 1,18-옥타데칸이산 등이 포함된다.

구체적으로, 지환족 디카르복실산으로는  $C_{6-30}$ , 바람직하게는  $C_{8-12}$  포화 또는 불포화 지환족 디카르복실산, 예컨대 1,2-시클로헥산 디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디아세트산 등이 포함된다.

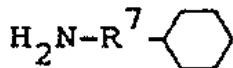
구체적으로, 방향족 디카르복실산으로는  $C_{8-30}$ , 바람직하게는  $C_{8-22}$  방향족 디카르복실산, 예컨대 p-페닐렌디아세트산, p-페닐렌디아탄산, 프탈산, 4-t-부틸프탈산, 이소프탈산, 5-t-부틸이소프탈산, 테레프탈산, 1,8-나프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 디펜산, 3,3'-비페닐디카르복실산, 4,4'-비페닐디카르복실산, 4,4'-비나프틸디카르복실산, 비스(3-카르복시페닐) 메탄, 비스(4-카르복시페닐) 메탄, 2,2-비스(3-카르복시페닐) 프로판, 2,2-비스(4-카르복시페닐) 프로판, 3,3'-술포닐디벤조산, 4,4'-술포닐디벤조산, 3,3'-옥시디벤조산, 4,4'-옥시디벤조산, 3,3'-카르보닐디벤조산, 4,4'-카르보닐디벤조산, 3,3'-티오디벤조산, 4,4'-티오디벤조산, 4,4'-(p-페닐렌디옥시) 디벤조산, 4,4'-이소프탈로일디벤조산, 4,4'-테레프탈로일디벤조산, 디티오살리실산 등이 포함된다.

한편, 방법 (i),(ii) 및 (ii)에 사용되는 모노아민은  $R^2$  또는  $R^3$ 에 상응하는 지환족 또는 방향족 모노아민, 즉  $R^2-NH_2$  또는  $R^3-NH_2$  이다.



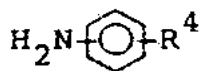
지환족 모노아민으로는 특히  $C_{3-12}$  시클로알킬아민,  $C_{3-12}$  시클로알케닐아민,

(식중



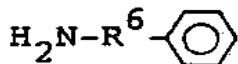
$R^5$ 은 상기 정의와 동일하다), (식중,  $R^7$ 은 상기 정의와 동일하다) 등이 포함되며, 구체적으로는 시클로프로필아민, 시클로부틸아민, 시클로펜틸아민, 시클로헥실아민, 2-메틸시클로헥실아민, 3-메틸시클로헥실아민, 4-메틸시클로헥실아민, 2-에틸시클로헥실아민, 2-프로

필시클로헥실아민, 2-이소프로필시클로헥실아민, 4-프로필시클로헥실아민, 4-이소프로필시클로헥실아민, 2-*t*-부틸시클로헥실아민, 4-*n*-부틸시클로헥실아민, 4-이소부틸시클로헥실아민, 4-*sec*-부틸시클로헥실아민, 4-*t*-부틸시클로헥실아민, 4-*n*-아밀시클로헥실아민, 4-이소아밀시클로헥실아민, 4-*sec*-아밀시클로헥실아민, 4-*t*-아밀시클로헥실아민, 4-헥실시클로헥실아민, 4-헵틸시클로헥실아민, 4-옥틸시클로헥실아민, 4-노닐시클로헥실아민, 4-데실시클로헥실아민, 4-운데실시클로헥실아민, 4-도데실시클로헥실아민, 4-시클로헥실시클로헥실아민, 4-페닐시클로헥실아민, 시클로헵틸아민, 시클로도데실아민, 시클로헥실메틸아민,  $\alpha$ -시클로헥실에틸아민,  $\beta$ -시클로헥실에틸아민,  $\alpha$ -시클로헥실프로필아민,  $\beta$ -시클로헥실프로필아민,  $\gamma$ -시클로헥실프로필아민 등이 포함된다.



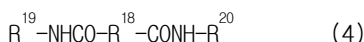
방향족 모노아민으로는 특히

(식중  $R^4$ 은 상기 정의와 동일하

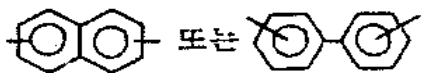


다), (식중,  $R^6$ 은 상기 정의와 동일하다) 등이 포함되며, 구체적으로는 아닐린, *o*-톨루이딘, *m*-톨루이딘, *p*-톨루이딘, *o*-에틸아닐린, *p*-에틸아닐린, *o*-프로필아닐린, *m*-프로필아닐린, *p*-프로필아닐린, *o*-쿠미딘, *m*-쿠미딘, *p*-쿠미딘, *o*-*t*-부틸아닐린, *p*-*n*-부틸아닐린, *p*-이소부틸아닐린, *p*-*sec*-부틸아닐린, *p*-*t*-부틸아닐린, *p*-*n*-아밀아닐린, *p*-이소아밀아닐린, *p*-*sec*-아밀아닐린, *p*-*t*-아밀아닐린, *p*-헥실아닐린, *p*-헵틸아닐린, *p*-옥틸아닐린, *p*-노닐아닐린, *p*-데실아닐린, *p*-운데실아닐린, *p*-도데실아닐린, *p*-시클로헥실아닐린, *o*-아미노디페닐, *m*-아미노디페닐, *p*-아미노디페닐, *p*-아미노스티렌, 벤질아민,  $\alpha$ -페닐에틸아민,  $\beta$ -페닐에틸아민,  $\alpha$ -페닐프로필아민,  $\beta$ -페닐프로필아민 및  $\gamma$ -페닐프로필아민이 포함된다.

식(1)의 아미드 화합물 중 하기 식 (4)로 구체적으로 표시될 수 있는 화합물은 종래 문헌에 기재되지 않은 신규화합물이다:



[상기 식 중,



$R^{18}$ 은

이고;

$R^{19}$  및  $R^{20}$ 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각은  $C_{5-12}$  시클로알킬기이다].

이들 신규 화합물은 기본적으로는 통상의 아미드화 반응에 의해, 특별하게는 상기 방법 (i),(ii) 및 (iii)에 의해 제조될 수 있다. 따라서, 하기 방법의 어느 하나를 사용할 수 있다:

(a) 식  $HOO-C-R^{18}-COOH$ 의 나프탈렌디카르복실산 또는 비페닐디카르복실산(이하, “디카르복실산 A”로 칭함)을 비활성 용매중에서 약 60~200℃에서 약 2~8시간동안 2~10당량의 모노아민과 반응시킨다.

이 반응을 촉진시키기 위해서는 상기 활성제를 사용하는 것이 바람직하다.

(b) 상기 디카르복실산 A의 디클로라이드를 비활성 용매중에서 약 0~100℃에서 약 1~5시간동안 2~3당량의 모노아민과 반응시킨다.

(c) 디카르복실산 A의 디( $C_{1-3}$ )알킬 에스테르를 상기 에스테르-아미드 상호 교환반응에 상용되는 산 또는 염기성 촉매의 존재하에, 바람직하게는 상기 염기성 존재하에 약 0~150℃에서 약 3~10시간동안 비활성 용매중에서 2~20당량의 모노아민과 반응시킨다.

상기 방법 (a),(b) 및 (c)에 사용되는 비활성 용매는 상기 방법 (i),(ii) 및 (iii)에서 언급된 비활성 용매와 동일할 수 있다.

상기 방법에 사용되는 모노아민은 식  $R^{19}-NH_2$  또는  $R^{20}-NH_2$ 에 상응하는 모노아민이다. 특히 바람직한 것은 시클로헵틸아민, 시클로헥실아민, 시클로헵틸아민, 시클로옥틸아민, 시클로도데실아민 등의  $C_{5-12}$  시클로알킬아민이다.

상기 방법 (i),(ii) 및 (iii) 또는 방법 (a),(b) 및 (c)에 의해 수득된 화합물은 각각 크로마토그래피, 재침전, 재결정, 분별결정 등의 상법으로 단리 정제될 수 있다.

식 (1)의 아미드 화합물 중 보다 유효한 것은  $N,N'$ -디시클로헥실테레프탈아미드,  $N,N'$ -디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사미드,  $N,N'$ -디시클로옥탈-2,6-나프탈렌디카르복사미드,  $N,N'$ -디시클로헥실-1,4-시클로헥산디카르복사미드,  $N,N'$ -디시클로헥실-4,4'-비페닐디카르복사미드,  $N,N'$ -비스(*p*-메틸페닐)헥산디아미드,  $N,N'$ -비스(*p*-에틸페닐)헥산디아미드,  $N,N'$ -비스(4-시클로헥실페닐)헥산디아미드,  $N,N'$ -디페닐헥산디아미드,  $N,N'$ -디페닐옥탄디아미드 등을 포함한다.

이들 중,  $N,N'$ -디시클로헥실테레프탈아미드,  $N,N'$ -디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사미드 및  $N,N'$ -디시클로헥실-4,4'-비페닐디카르복사미드는 급냉조건하에  $\beta$ -형 결정을 보다 많이 제공할 수 있다.

[식 (2)의 아미드 화합물]

식 (2)의 아미드 화합물은 하기 식(2a)의 지환족, 복소환 또는 방향족 디아민 및 식  $R^9-COOH$  또는  $R^{10}-COOH$ 의 지환족 또는 방향족 모노카르복실산을 상법으로 아미드화 반응시켜 용이하게 제조될 수 있다:



[상기 식중,  $\text{R}^8$ 은 상기 정의와 동일하다].

상기 아마이드화 반응은 각종 상법으로 수행될 수 있으나 대표적으로는 하기 방법의 어느 하나를 들 수 있다.

(i') 상기 디아민을 비활성 용매 중에서 약 60~200℃에서 약 2~8시간동안 모노카르복실산과 반응시킨다. 모노카르복실산은 디아민 1당량당 통상 약 2~10당량으로 사용된다. 이 방법에서도 방법 (i)에서 언급한 활성화제를 사용하여 반응을 촉진시키는 것이 바람직하다. 활성화제는 통상 디아민에 대해 동몰량으로 사용된다.

(ii') 상기 디아민을 비활성 용매 중에서 약 0~100℃에서 약 1~5시간동안 상기 모노카르복실산의 산 클로라이드와 반응시킨다. 모노카르복실산 클로라이드는 통상 디아민 1당량당 2~3당량으로 사용된다.

(iii') 상기 디아민을 비활성 용매 중에서 촉매 존재하에 약 0~150℃에서 약 3~10시간동안 상기 모노카르복실산의 에스테르, 특히  $\text{C}_{1-3}$  알킬 에스테르와 반응시킨다. 모노카르복실산 에스테르는 통상 디아민 1당량당 약 2~20당량으로 사용된다. 촉매는 상기 방법 (iii)에서 언급된 통상의 에스테르-아미드 상호교환반응용 산 및 염기성 촉매 중에서 선택될 수 있으며 바람직한 것은 염기성 촉매이다.

식 (2)의  $\text{R}^9$  및  $\text{R}^{10}$ 가 유사하지 않을 경우는 상응하는 모노카르복실산 2종의 실질상 동몰량 혼합물(또는 상응하는 모노카르복실산 클로라이드 2종의 실질상 동몰량 혼합물 또는 상응하는 모노카르복실산 에스테르 2종의 실질상 동몰량 혼합물)을 사용한다.

상기 방법 (i'), (ii') 및 (iii')에 사용되는 비활성 용매는 식 (1)의 화합물의 제조방법 (i), (ii) 및 (iii)에서 언급된 용매일 수 있다.

상기 방법으로 수득된 화합물은 크로마토그래피, 재침전, 재결정, 분별결정 등의 상법으로 분리 정제될 수 있다.

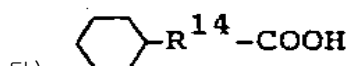
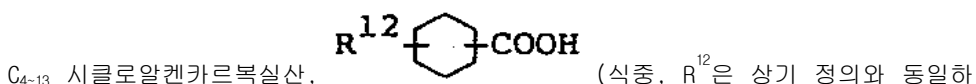
상기 방법 (i'), (ii') 및 (iii')에서 식 (2a)의 디아민은  $\text{R}^8$ 에 상응하는 지환족, 복소환 또는 방향족 디아민이다. 따라서,  $\text{R}^8$ 은 하기 지환족, 복소환 및 방향족 디아민의 어느 하나의 2개 아미노기를 제거하여 형성한 잔기인 것이 바람직하다.

지환족 디아민으로는  $\text{C}_{4-28}$ , 바람직하게는  $\text{C}_{6-15}$  지환족 디아민, 예컨대 1,2-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄, 1,3-비스(아미노메틸) 시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸) 시클로헥산이 포함되며, 부가적으로 이소포론디아민, 멘텐디아민 등이 포함된다.

복소환 디아민으로는 고리구조에 1 또는 2개 질소 또는 황원자를 함유하는 탄소수 4~14의 5-또는 6-원 복소환 디아민, 예컨대 2,3-디아미노피리딘, 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, o-톨리딘술폰 등이 포함된다.

방향족 디아민으로는 탄소수 6~28, 바람직하게는 6~15의 방향족 디아민, 예컨대 o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 2,3-디아미노톨루엔, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 3,4-디아미노톨루엔, 4,6-디메틸-m-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-p-페닐렌디아민, 4,5-디메틸-o-페닐렌디아민, 2,4-디아미노메틸렌, 1,5-디아미노나프탈렌, 1,8-디아미노나프탈렌, 2,3-디아미노나프탈렌, 2,7-디아미노나프탈렌, 9,10-디아미노펜안트렌, 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-메틸렌디-o-톨루이딘, 4,4'-메틸렌디-2,6-크실리딘, 4,4'-메틸렌디-2,6-디메틸아닐린, 4,4'-디아미노-1,2-디페닐에탄, 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸비벤질, 4,4'-디아미노스티벤, 3,4'-디아미노-2,2-디페닐프로판, 4,4'-디아미노-2,2-디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디오디아닐린, 2,2'-디티오디아닐린, 4,4'-디티오디아닐린, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 2,7-디아미노플루오렌, 3,7-디아미노-2-메톡시플루오렌, 비스-p-아미노페닐아닐린, 1,3-비스(4-아미노페닐프로필) 벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐프로필) 벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시) 벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시) 벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시) 비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐] 에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐] 술폰, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 등이 포함된다.

$\text{R}^9$ -COOH 또는  $\text{R}^{10}$ -COOH로 표시되는 지환족 모노카르복실산의 바람직한 예로는  $\text{C}_{4-13}$  시클로알칸카르복실산,

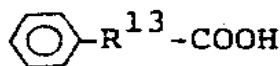


다), (식중,  $\text{R}^{14}$ 은 상기 정의와 동일하다) 등을 들 수 있으며, 그 예는 시클로프로판카르복실산, 시클로부탄카르복실산, 시클로펜탄카르복실산, 1-메틸시클로펜탄카르복실산, 2-메틸시클로펜탄카르복실산, 3-메틸시클로펜탄카르복실산, 1-페닐시클로펜탄카르복실산, 시클로헥센카르복실산, 1-메틸시클로헥센카르복실산, 2-메틸시클로헥센카르복실산, 3-메틸시클로헥센카르복실산, 4-메틸시클로헥센카르복실산, 4-프로필시클로헥센카르복실산, 4-부틸시클로헥센카르복실산, 4-펜틸시클로헥센카르복실산, 4-헥실시클로헥센카르복실산, 4-페닐시클로헥센카르복실산, 1-페닐시클로헥센카르복실산, 시클로헥센카르복실산, 4-부틸시클로헥센카르복실산, 시클로헥텐카르복실산, 1-시클로헥텐카르

복실산, 1-메틸시클로헥탄카르복실산, 4-메틸시클로헥탄카르복실산, 시클로헥실아세트산 등이다.



$R^9-\text{COOH}$  또는  $R^{10}-\text{COOH}$ 로 표시되는 방향족 모노카르복실산의 바람직한 예로는



(식중  $R^{11}$ 은 상기 정의와 동일하다), (식중,  $R^{13}$ 은 상기 정의와 동일하다) 등을 들 수 있으며, 그 예는 벤조산, o-메틸벤조산, m-메틸벤조산, p-메틸벤조산, p-에틸벤조산, p-프로필벤조산, p-부틸벤조산, p-t-부틸벤조산, p-펜틸벤조산, p-헥실벤조산, o-페닐벤조산, p-페닐벤조산, p-시클로헥실벤조산, 페닐아세트산, 페닐프로피온산, 페닐부티르산 등이다.

상기 디아민 및 모노카르복실산에서 수득될 수 있는 식 (2)의 디아미드 화합물의 보다 바람직한 종류로는 N,N'-1,4-페닐렌비스-시클로헥산카르복사미드, N,N'-1,5-나프탈렌비스-벤즈아미드, N,N'-1,4-시클로헥산비스-벤즈아미드, N,N'-1,4-시클로헥산비스-시클로헥산카르복사미드 등이 포함된다.

식 (2)의 아미드 화합물이 방향족 디아민으로서 크실릴렌디아민을 사용하여 합성할 화합물일 경우에는 바람직한 효과를 수득할 수 없음을 주목해야 한다.

이러한 식중  $R^8$ 가  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 인 식 (2)의 화합물은 본 발명의 범주에서 제외된다.

[식 (3)의 아미드 화합물]

식 (3)의 아미드 화합물은 하기 식(3a)의 지방족, 지환족 또는 방향족 아미노산, 식  $R^{16}-\text{COCl}$ (식중,  $R^{16}$ 은 상기 정의와 동일하다)의 모노카르복실산클로라이드 및 식  $R^{17}-\text{NH}_2$ (식중,  $R^{17}$ 은 상기 정의와 동일하다)의 모노아민을 아미드화 반응시켜 용이하게 제조할 수 있다:



[상기 식중,  $R^{15}$ 은 상기 정의와 동일하다].

상기 아미드화 반응은 예컨대 상기 식(3a)의 아미노산을 비활성 용매중에서 약 0~100℃에서 약 1~5시간 동안 1~2당량의 상기 모노카르복실산 클로라이드와 반응시킨 후, 반응 생성물을 기준으로 상기 모노아민 1~5당량을 가하여, 바람직하게는 방법 (i)에서 언급된 활성제의 존재하에 약 60~200℃에서 약 2~8시간 동안 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 비활성 용매는 상기 식 (1)의 화합물의 제조방법 (i)에 대해 상기 언급된 용매의 어느 것일 수 있다.

상기 방법으로 수득된 화합물은 크로마토그래피, 재침전, 재결정, 분별결정 등의 통상의 분리정제법으로 정제된다.

상기 방법에 사용되는 아미노산(3a)은  $R^{15}$ 에 상응하는 지방족, 지환족 또는 방향족 아미노산이다. 따라서,  $R^{15}$ 은 하기 지방족, 지환족 및 방향족 아미노산의 어느 하나에서 1개 아미노기 및 1개 카르복실기를 제거하여 형성한 잔기인 것이 바람직하다.

상기 지방족 아미노산의 바람직한 예로는  $\text{C}_{2-29}$ , 보다 바람직하게는  $\text{C}_{2-13}$  포화 또는 불포화 지방족 아미노산, 예컨대 아미노아세트산,  $\alpha$ -아미노프로피온산,  $\beta$ -아미노프로피온산,  $\alpha$ -아미노아크릴산,  $\alpha$ -아미노부티르산,  $\beta$ -아미노부티르산,  $\gamma$ -아미노부티르산,  $\alpha$ -아미노- $\alpha$ -메틸부티르산,  $\gamma$ -아미노- $\alpha$ -메틸렌부티르산,  $\alpha$ -아미노이소부티르산,  $\beta$ -아미노이소부티르산,  $\alpha$ -아미노-n-발레르산,  $\delta$ -아미노-n-발레르산,  $\beta$ -아미노크로톤산,  $\alpha$ -아미노- $\beta$ -메틸발레르산,  $\alpha$ -아미노이소발레르산, 2-아미노-4-펜텐산,  $\alpha$ -아미노-n-카프로산, 6-아미노카프로산,  $\alpha$ -아미노이소카프로산, 7-아미노헵탄산,  $\alpha$ -아미노-n-카프릴산, 8-아미노카프릴산, 9-아미노노난산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등을 들 수 있다.

지환족 아미노산으로는  $\text{C}_{7-13}$  포화 또는 불포화 지환족 아미노산, 예컨대 1-아미노시클로헥산카르복실산, 2-아미노시클로헥산카르복실산, 3-아미노시클로헥산카르복실산, 4-아미노시클로헥산카르복실산, p-아미노메틸시클로헥산카르복실산, 2-아미노-2-노르보난 카르복실산 등이 포함된다.

방향족 아미노산으로는 구체적으로  $\text{C}_{7-15}$  방향족 아미노산, 예컨대  $\alpha$ -아미노페닐아세트산,  $\alpha$ -아미노- $\beta$ -페닐프로피온산, 2-아미노-2-페닐프로피온산, 3-아미노-3-페닐프로피온산,  $\alpha$ -아미노신남산, 2-아미노-4-페닐부티르산, 4-아미노-3-페닐부티르산, 안트라닐산, m-아미노벤조산, p-아미노벤조산, 2-아미노-4-메틸벤조산, 2-아미노-6-메틸벤조산, 3-아미노-4-메틸벤조산, 2-아미노-3-메틸벤조산, 2-아미노-5-메틸벤조산, 4-아미노-2-메틸벤조산, 4-아미노-3-메틸벤조산, 2-아미노-3-메톡시벤조산, 3-아미노-4-메톡시벤조산, 4-아미노-2-메톡시벤조산, 4-아미노-3-메톡시벤조산, 2-아미노-4,5-디메톡시벤조산, o-아미노페닐아세트산, m-아미노페닐아세트산, p-아미노페닐아세트산, 4-(4-아미노페닐)부티르산, 4-아미노메틸벤조산, 4-아미노메틸페닐아세트산, o-아미노신남산, m-아미노신남산, p-아미노신남산, p-아미노헵푸르산, 2-아미노-1-나프토산, 3-아미노-1-나프토산, 4-아미노-1-나프토산, 5-아미노-1-나프토산, 6-아미노-1-나프토산, 7-아미노-1-나프토산, 8-아미노-1-나프토산, 1-아미노-2-나프토산, 3-아미노-2-나프토산, 4-아미노-2-나프토산, 5-아미노-2-나프토산, 6-아미노-2-나프토산, 7-아미노-2-나프토산, 8-아미노-2-나프토산 등이 포함된다.

식 (3)의 아미드 화합물의 출발 화합물인 모노아민( $R^{17}-\text{NH}_2$ )은 식 (1)의 아미드 화합물의 출발 화합물로 사용되는 모노아민( $R^2-\text{NH}_2$  또는  $R^3-\text{NH}_2$ )과 동일하고, 유사하게 모노카르복실산 클로라이드( $R^{16}-\text{COCl}$ )는 식

(2)의 아미드 화합물의 출발 화합물로 사용되는 모노카르복실산( $R^9COOH$  또는  $R^{10}COOH$ )과 동일한 모노카르복실산에서 유래된 것이다.

식 (3)의 아미드 화합물의 각종 종류중 특히 유효한 것은 N-시클로헥실-4 -(N-시클로헥실카르보닐아미노) 벤즈아미드 및 N-페닐-5 -(N-벤조일아미노) 펜탄아미드이다.

식 (1),(2) 또는 (3)의  $\beta$ -핵제는 임의의 단계, 즉 중합반응중 또는 중합체 제조후 폴리프로필렌 수지에 첨가될 수 있다.

상기  $\beta$ -핵제의 첨가량은 원하는 효과를 얻을 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 일반적으로는  $\beta$ -형 결정의 함량을 증대시키는데 유효한 양으로 사용된다. 특히 폴리프로필렌 수지 100중량부를 기준으로 약 0.0001~5중량부, 바람직하게는 약 0.001~1중량부의  $\beta$ -핵제가 사용된다.  $\beta$ -핵제의 사용량이 0.0001중량부 미만이면  $\beta$ -형 결정의 형성이 충분할 수 없는 반면,  $\beta$ -핵제의 사용량이 5중량부 초과이면 상응하는 효과를 얻을 수 없어 비경제적이다.

즉, 본 발명의  $\beta$ -핵제를 극소량 첨가함으로써 결정성 폴리프로필렌 수지를  $\beta$ -형 결정으로 변화시킬 수 있고, 약 20~97%, 특별하게는 40~97%, 보다 특별하게는 약 50~90%의  $\beta$ -형 함량을 갖는 성형물이 통상의 성형조건하에 수득될 수 있다.

본 명세서 및 특허청구의 범위에 사용되는 용어 “폴리프로필렌 수지”는 폴리프로필렌 단독중합체 뿐 아니라 주로 프로필렌으로 이루어진 중합체, 특히 50중량% 이상, 바람직하게는 80중량% 이상의 프로필렌으로 이루어진 중합체를 의미한다. 후자의 중합체의 예로는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체, 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체, 상기 폴리프로필렌 수지와 소량의 열가소성 수지, 예컨대 고밀도 폴리에틸렌, 폴리부텐-1, 폴리-4-에틸펜텐-1등의 중합체 배합물을 들 수 있다.

이런 중합체의 제조용 촉매로는 상용되는 지글러-나타 촉매뿐 아니라 염화 마그네슘 등의 마그네슘 할라이드로 주로 이루어진 지지체 상에 지지된 전이 금속 화합물(예. 상염화티탄, 사염화티탄 등의 티탄 할라이드) 이 알킬알루미늄 화합물(예. 트리에틸알루미늄, 디에틸알루미늄 클로라이드 등)과 조합된 것과 같은 조합촉매가 포함된다.

결정성 폴리프로필렌 수지의 용융 유속(이하, “MFR”로 약칭됨 ; JIS K6758-1981 에 따라 측정됨)은 사용되는 성형법에 따라 적절하게 선택될 수 있으며 통상 약 0.1~100g/10분이고, 바람직하기로는 약 0.5~50g/10분이다.

필요에 따라, 본 발명의 수지 조성물은 안정제(예. 에폭시 화합물), 산화방지제(예. 페놀 화합물, 포스파이트 화합물), 자외선 흡수제(예. 벤조페논 화합물, 벤조트리아졸 화합물), 중화제, 조색제, 대전방지제, 차단방지제, 윤활제(예. 지방족 탄화수소, 고급 지방산 및 그 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염, 지방산 에스테르, 고급 지방산 아미드, 로진 유도체), 착색제, 탄성중합체, 및 무기광물(예. 활석, 하이드로탈사이트) 등의 각종 첨가제를 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내에서 함유할 수 있다.

본 발명의 결정성 폴리프로필렌 수지 조성물은 상기  $\beta$ -핵제 및 폴리프로필렌 수지를 상기 첨가제의 존재 또는 부재하에 한층 믹서 등의 통상의 혼합기로 혼합하고, 필요에 따라 일축 압출기 등의 통상의 펠렛화기를 이용하여 생성 혼합물을 그 자체로 공지된 방법으로 펠렛화하여 제조하는 것이 바람직하다.

생성되는 본 발명의 결정성 폴리프로필렌 수지 조성물은 각종 공지방법으로 성형될 수 있다. 즉, 사출성형, 압출성형, 압축성형 및 통상의 성형기를 이용한 기타 성형법을 이용할 수 있다. 성형조건은 상용되는 것일 수 있다. 바람직한 대표적 성형조건은 다음과 같다. 사출성형 : 수지온도 약 200~300℃, 바람직하게는 약 240~280℃ ; 금형온도 약 30~120℃, 바람직하게는 약 50~80℃, 압출성형 : 수지온도 약 200~300℃, 바람직하게는 약 240~280℃ ; 냉각 롤 온도 약 40~140℃, 바람직하게는 약 60~120℃, 압축성형 : 용융수지온도 약 200~300℃, 바람직하게는 약 240~280℃ ; 냉각온도 약 30~120℃, 바람직하게는 약 50~100℃.

중전보다  $\beta$ -형 결정을 훨씬 많이 함유하며 색상면에서 만족스러운 성형물은 상기 혼합법을 사용하여 제조한 본 발명의 수지조성물을 상기 성형조건하에 성형함으로써 용이하게 수득할 수 있다. 실질상  $\beta$ -결정을 함유하지 않으며 주로  $\alpha$ -결정으로 이루어진 통상의 폴리프로필렌 펠렛과 비교시 폴리프로필렌성형물은 저융점을 가지며 가열하에 변형력이 덜 요구된다. 따라서, 성형물은 부수적인 가공성 및 기계 특성 향상에 크게 기여한다. 생성물은 패키지, 시트, 필름 등의 각종 형태를 포함한다.

본 발명의 수지 조성물에 있어서, 최종 생성물내의  $\beta$ -형에 대한  $\alpha$ -형의 비는 냉각조건 등의 성형조건을 적당히 선택하여 필요에 따라 조절할 수 있다. 예를들면,  $\beta$ -형의 비율은 냉각온도가 높을수록 증가한다. 따라서, 상기 성형조건하에 냉각조건을 적당히 선택함으로써  $\beta$ -형에 대한  $\alpha$ -형의 비를 조절할 수 있다. 이 특성은 이축 배향 필름의 표면 조면화에 특히 유리하다. 이런 표면 조면화 필름은 차단 방지성, 인쇄성, 접착성 등이 우수하며, 포장용 필름, 인쇄용지, 트레이싱페이퍼, 유침형 플라스틱 축전기 등의 분야에서 매우 유용하다.

또한, 본 발명의 아미드 화합물 중 나프탈렌디카르복실산 디( $C_{3-12}$ ) 시클로알킬아미드를 함유하는 수지조성물은 성형충격강도를 개선시키는데 매우 유용하며 자동차 부품 및 전기부품등의 각종용도에 매우 우수한 실용성을 나타낼 수 있다.

#### [실시예]

하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 보다 상세히 설명하려는 것이다. 이들 실시예 및 비교예에서  $\beta$ -형 함량, 굴곡탄성을 및 충격강도는 하기 방법으로 측정된다.

#### (1) $\beta$ -형 함량 측정

각 실시예 및 비교예에서 수득되는 시트에서 천공절단된 시료(5~10mg)를 시차 주사 열량계(DS) 의 시료 홀더에 고정하고 질소기체 분위기하에 230℃에서 5분간 가열용융한다. 이어서, 20℃/분의 비율로 실온 부

근까지 강온시킨후 20℃/분의 비율로 승온시킨다. 이렇게 수득된 DSC 온도기록계상에 형성된  $\alpha$ - 및  $\beta$ -형 결정의 피크면적에서 하기 방정식을 이용하여  $\beta$ -형 함량(면적 % )을 계산한다:

$$\beta\text{-형 함량}(\%)=100 \times A\beta / (A\alpha + A\beta)$$

[상기 식 중,

$A\alpha$ 은  $\alpha$ -형의 피크면적이고 ;

$A\beta$ 은  $\beta$ -형의 피크면적이다].

## (2) 굴곡탄성을 측정

JIS K 7203에 따라 굴곡탄성을 측정한다. 시험온도는 25℃이고 시험속도는 10mm/분이다.

## (3) 충격강도(듀폰법)

JIS K 7211에 기재된 낙하 중량 충격 시험법에 따라 23℃에서 2mm 두께의 시트의 50% 파괴력을 측정한다.

### [실시예 1]

프로필렌 단독중합체 분말(MFR=14g/10분) 100중량부에 N,N'-디시클로헥실테레프탈아미드 0.05중량부를 가하고, 혼합물을 헨셀 믹서에서 분쇄하고 20mm직경의 일축 압출기로 펠렛화한다. 생성 펠렛을 230℃에서 10분간 용융한후 60℃의 금형에 넣어 5분간 고화시킴으로써 압축성형하여 0.5mm두께의 시트를 수득한다. 생성 시트의  $\beta$ -형 함량은 93%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 2]

N,N'-디시클로헥실-1,4-시클로헥산디카르복사미드를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 42%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 3]

N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사미드를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 97%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 4]

N,N'-디시클로헥실-4,4'-비페닐디카르복사미드를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 59%이고 시트는 착색 현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 5]

N,N'-비스(p-메틸페닐) 헥산디아미드를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 89%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 6]

N,N'-비스(p-에틸페닐) 헥산디아미드를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 64%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 7]

N,N'-비스(4-시클로헥실페닐) 헥산디아미드를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 82%이고 시트는 착색 현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 8]

N,N'-1,4-페닐렌비스-시클로헥산카르복사미드 0.05중량부를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 84%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 9]

N,N'-1,5-나프탈렌비스-벤즈아미드를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 44%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 10]

N,N'-1,4-시클로헥산비스-벤즈아미드를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 92%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 11]

N,N'-1,4-시클로헥산비스-시클로헥산카르복사미드를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 85%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 12]

N-시클로헥실-4-(N-시클로헥실카르보닐아미노) 벤즈아미드를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 42%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

### [실시예 13]

N-페닐-5-(N-벤조일아미노) 펜탄아미드를  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시



하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 38%이고 시트는 착색 현상을 나타내지 않았다.

#### [실시에 14]

폴리프로필렌 단독중합체(MFR=4.3g/10분)를 폴리프로필렌으로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 95%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

#### [비교예 1]

N,N'-디시클로헥실테레프탈아미드를 첨가하지 않은 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공하고 그  $\beta$ -형 함량을 측정한다. 이 시트는 극미량의  $\beta$ -형만을 함유하였다. 시트는 착색현상을 나타내지 않는다.

#### [비교예 2]

$\gamma$ -퀴나크리돈을  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 그러나, 사용된 소정의 조건하에 시트는 극미량의  $\beta$ -형만을 함유하였다. 시트는 적색으로 착색되었다.

#### [실시에 15]

프로필렌 단독중합체 분말(MFR=14g/10분) 100중량부에 N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사아미드 0.2중량부를 가하고, 혼합물을 헨셀 믹서에서 분쇄하여 20mm직경의 일축 압출기로 펠렛화한다. 생성 펠렛을 수지온도 240℃ 및 금형온도 50℃에서 사출성형하여 시험편을 제공한다. 상기 시험편의 굴곡탄성율은 151kgf/mm<sup>2</sup>이었다. 듀폰 충격강도는 41kgf·cm이었다.

#### [비교예 3]

N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사아미드를 첨가하지 않은 것 이외는 실시예 15의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트는 굴곡탄성율 139kgf/mm<sup>2</sup> 및 듀폰 충격강도 3kgf·cm 을 갖는다.

#### [실시에 16]

교반기, 온도계, 응축기 및 기체 입구간 장치된 4목 플라스크 300ml 을 2,6-나프탈렌디카르복실산 6.48g(0.03 몰), 시클로펜틸아민 5.61g(0.066몰), 트리페닐포스파이트 20.46g(0.066 몰), 피리딘 25g 및 N-메틸피롤리돈 100g으로 충전시키고, 질소기체 분위기하에 100℃에서 3시간 교반하에 반응을 수행한다. 냉각후 반응혼합물을 700ml의 이소프로필 알코올/물(1:1)에 부어 재침전 및 세척한다. 혼합물을 2시간 교반한 후 침전물을 여과로 회수하고 110℃에서 감압하에 건조시켜 N,N'-디시클로펜틸-2,6-나프탈렌디카르복사아미드 9.03g(수율 86%)을 수득한다. 이 화합물은 융점 375.4℃(분해)의 백색 분말이었다. 원소분석 및 적외선 흡수스펙트럼 결과는 표 1에 나타낸다.

#### [실시에 17]

시클로헥실아민 6.53g(0.066몰)을 모노아민으로 사용하는 것 이외는 실시예 16의 공정을 반복 실시하여 N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사아미드 9.64g(수율 85%)을 제공한다. 이 화합물은 융점 384.2℃(분해)의 백색 분말이었다. 원소분석 및 적외선 흡수 스펙트럼 결과는 표 1에 나타낸다.

상기 화합물을  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 97%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

#### [실시에 18]

시클로옥틸아민 8.38g(0.066몰)을 모노아민으로 사용하는 것 이외는 실시예 16의 공정을 반복 실시하여 N,N'-디시클로옥틸-2,6-나프탈렌디카르복사아미드 9.63g(수율 74%)을 제공한다. 이 화합물은 융점 320.8℃(분해)의 백색 분말이었다. 원소분석 및 적외선 흡수 스펙트럼 결과를 표 1에 나타낸다.

#### [실시에 19]

시클로도데실아민 12.08g(0.066몰)을 모노아민으로 사용하는 것 이외는 실시예 16의 공정을 반복 실시하여 N,N'-디시클로도데실-2,6-나프탈렌디카르복사아미드 13.3g(수율 81%)을 제공한다. 이 화합물은 융점 321.8℃(분해)의 백색 분말이었다. 원소분석 및 적외선 흡수 스펙트럼 결과를 표 1에 나타낸다.

#### [실시에 20]

2,7-나프탈렌디카르복실산 6.48g(0.03몰)을 디카르복실산으로 사용하는 것 이외는 실시예 17의 공정을 반복 실시하여 N,N'-디시클로헥실-2,7-나프탈렌디카르복사아미드 8.39g(수율 74%)을 제공한다. 이 화합물은 융점 337.1℃(분해)의 백색 분말이었다. 원소분석 및 적외선 흡수 스펙트럼 결과를 표 1에 나타낸다.

#### [실시에 21]

4,4'-비페닐디카르복실산 7.26g(0.03몰)을 디카르복실산으로 사용하는 것 이외는 실시예 16의 공정을 반복 실시하여 N,N'-디시클로펜틸-4,4'-비페닐디카르복사아미드 8.12g(수율 72%)을 제공한다. 이 화합물은 융점 355.0℃(분해)의 백색 분말이었다. 원소분석 및 적외선 흡수 스펙트럼 결과를 표 1에 나타낸다.

#### [실시에 22]

시클로헥실아민 6.53g(0.066몰)을 모노아민으로 사용하는 것 이외는 실시예 21의 공정을 반복 실시하여 N,N'-디시클로헥실-4,4'-비페닐디카르복사아미드 9.94g(수율 82%)을 제공한다. 이 화합물은 융점 370.8℃(분해)의 백색 분말이었다. 원소분석 및 적외선 흡수 스펙트럼 결과를 표 1에 나타낸다.

상기 화합물을  $\beta$ -핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 이 시트의  $\beta$ -형 함량은 59%이고 시트는 착색현상을 나타내지 않았다.

## [실시에 23]

시클로옥틸아민 8.38g(0.066몰)을 모노아민으로 사용하는 것 이외는 실시예 21의 공정을 반복 실시하여 N,N'-디시클로옥틸-4,4'-비페닐디카르복사아미드 10.8g(수율 78%)을 제공한다. 이 화합물은 융점 320.2℃(분해)의 백색 분말이었다. 원소분석 및 적외선 흡수 스펙트럼 결과를 표 1에 나타낸다.

## [실시에 24]

시클로도데실아민 12.08g(0.066몰)을 모노아민으로 사용하는 것 이외는 실시예 21의 공정을 반복 실시하여 N,N'-디시클로도데실-4,4'-비페닐디카르복사아미드 17.16g(수율 82%)을 제공한다. 이 화합물은 융점 346.7℃(분해)의 백색 분말이었다. 원소분석 및 적외선 흡수 스펙트럼 결과를 표 1에 나타낸다.

## [실시에 25]

반응기를 2,2'-비페닐디카르복실산 디클로라이드 8.37g(0.03몰), 시클로헥실아민 11.88g(0.12몰) 및 클로로벤젠 120g로 충전시키고, 질소기체 분위기하에 80℃에서 2.5시간동안 반응을 수행한다. 냉각후 반응 혼합물을 헥산 1000ml에 부어 재침전 및 세척한다. 침전물을 0.5% 수산화나트륨수용액 600ml로 세척한 후 물로 충분히 정제시킨다. 침전물을 여과로 수거하고 110℃에서 감압하에 건조시켜 N,N'-디시클로헥실-2,2'-비페닐디카르복사아미드 6.08g(수율 50%)을 제공한다. 이 화합물은 융점 229.2~229.8℃의 백색 분말이었다. 원소분석 및 적외선 흡수 스펙트럼 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

실시에	원소분석 (%)		적외선 흡수 스펙트럼 (cm <sup>-1</sup> )
	계산치	실측치	
16	C: 75.40 H: 7.48 N: 7.99	C: 75.28 H: 7.61 N: 7.84	1330, 1553, 1628, 3264 (아미도) 1450, 2869, 2960 (시클로헥실) 697, 774, 838, 1595, 3074 (2,6-나프탈렌)
17	C: 76.16 H: 7.99 N: 7.40	C: 76.04 H: 8.12 N: 7.28	1320, 1537, 1631, 3306 (아미도) 1450, 2853, 2937 (시클로헥실) 697, 778, 820, 1605, 3063 (2,6-나프탈렌)
18	C: 77.38 H: 8.81 N: 6.45	C: 77.29 H: 8.88 N: 6.37	1315, 1529, 1632, 3317 (아미도) 1448, 2860, 2924 (시클로옥틸) 697, 775, 819, 1605, 3062 (2,6-나프탈렌)
19	C: 79.07 H: 9.95 N: 5.12	C: 78.89 H: 10.16 N: 4.96	1327, 1536, 1634, 3317 (아미도) 1469, 2862, 2944 (시클로도데실) 698, 768, 825, 1598, 3064 (2,6-나프탈렌)
20	C: 76.16 H: 7.99 N: 7.40	C: 76.02 H: 8.10 N: 7.28	1338, 1565, 1640, 3241 (아미도) 1454, 2852, 2929 (시클로헥실) 729, 822, 855, 1620, 3068 (2,7-나프탈렌)
21	C: 76.56 H: 7.50 N: 7.44	C: 76.38 H: 7.70 N: 7.32	1324, 1532, 1630, 3307 (아미도) 1451, 2869, 2957 (시클로헥실) 760, 843, 1492 (4,4'-비페닐)
22	C: 77.19 H: 7.97 N: 6.92	C: 77.03 H: 8.13 N: 6.77	1328, 1529, 1632, 3319 (아미도) 1449, 2854, 2936 (시클로헥실) 759, 843, 1491 (4,4'-비페닐)
23	C: 78.22 H: 8.75 N: 6.08	C: 78.10 H: 8.91 N: 5.92	1327, 1532, 1626, 3314 (아미도) 2847, 2926 (시클로옥틸) 758, 840, 1493 (4,4'-비페닐)
24	C: 79.67 H: 9.85 N: 4.89	C: 79.41 H: 10.00 N: 4.69	1329, 1538, 1636, 3324 (아미도) 1444, 2863, 2947 (시클로도데실) 757, 841, 1492 (4,4'-비페닐)
25	C: 77.19 H: 7.97 N: 6.92	C: 77.08 H: 8.06 N: 6.84	1339, 1558, 1635, 3241 (아미도) 1450, 2854, 2931 (시클로헥실) 758, 1471 (2,2'-비페닐)

하기 표 2는 실시예 1~25에 사용된 각 β-핵제의 구조를 나타낸다.

[표 2a]

실시예	구조
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	

[표 2b]

실시예	구조
20	
21	
22	
23	
24	
25	

[실시예 26 및 27]

N,N'-디페닐헥산디아미드(실시예 26) 또는 N,N'-디페닐옥탄디아미드(실시예 27)를 β-핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 생성 시트의 β-형 함량은 하기 표 3에 나타난다.

[비교예 3~8]

하기 표 3에 나타난 각 아미드 화합물(즉, N,N'-디페닐-부탄디아미드, N,N'-디페닐-펜탄디아미드, N,N'-디페닐-헥탄디아미드, N,N'-디페닐-노난디아미드, N,N'-디페닐-데칸디아미드 및 N,N'-디페닐-테레프탈아미드)을 β-핵제로 사용하는 것 이외는 실시예 1의 공정을 반복 실시하여 시트를 제공한다. 생성 시트의 β-형 함량은 하기 표 3에 나타난다.

[표 3]

	구조	$\beta$ -형 함량 (%)
실시예 26		91
실시예 27		83
비교예 3		9
비교예 4		3
비교예 5		5
비교예 6		미량
비교예 7		미량
비교예 8		미량

## (57) 청구의 범위

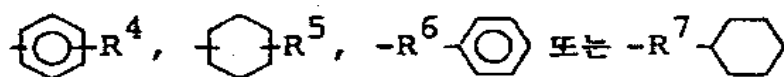
## 청구항 1

결정성 폴리프로필렌 수지와  $\beta$ -핵제를 함유하는 결정성 폴리프로필렌 수지 조성물로서, 상기  $\beta$ -핵제가  $\beta$ -형 결정의 비율을 증대시키기 위한 유효량으로 조성물내에 존재하며 하기 식 (1)의 아미드 화합물, 하기 식 (2)의 아미드 화합물 및 하기 식 (3)의 아미드 화합물로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 조성물:



[상기 식중,

$R^1$ 은  $C_{3-20}$  포화 또는 불포화 지방족 디카르복실산 잔기,  $C_{6-30}$  포화 또는 불포화 지환족 디카르복실산 잔기 또는  $C_{8-30}$  방향족 디카르복실산 잔기이고;  $R^2$  및  $R^3$ 은 동일하거나 상이하며, 각각은  $C_{3-12}$  시클로알킬기,

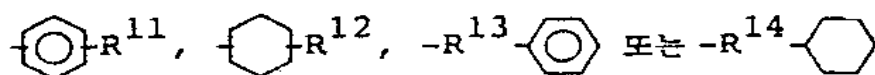


$C_{3-12}$  시클로알케닐기 또는 식 중,  $R^4$ 은 수소원자,  $C_{1-12}$  직쇄 또는 측쇄 알킬기,  $C_{2-12}$  직쇄 또는 측쇄 알케닐기,  $C_{6-10}$  시클로알킬기 또는 페닐기이고;  $R^5$ 은  $C_{1-12}$  직쇄 또는 측쇄 알킬기,  $C_{2-12}$  직쇄 또는 측쇄 알케닐기,  $C_{6-10}$  시클로알킬기 또는 페닐기이며;  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각  $C_{1-4}$  직쇄 또는 측쇄 알킬렌기이고, 단,  $R^4$ 가 수소원자,  $C_{1-12}$  알킬기 또는  $C_{6-10}$  시클로알킬기일 경우  $R^1$ 은  $C_6$  또는  $C_8$  포화 지방족 디카르복실산 잔기이다)의 기이다],



[상기 식 중,

$R^8$ 은  $C_{4-28}$  지환족 디아민 잔기,  $C_{4-14}$  복소환 디아민 잔기 또는  $C_{6-28}$  방향족 디아민 잔기이고;  $R^9$  및  $R^{10}$ 은 동일하거나 상이하며, 각각은  $C_{3-12}$  시클로알킬기,  $C_{3-12}$  시클로알케닐기 또는 식



(식중,  $R^{11}$ 은 수소원자,  $C_{1-12}$  직쇄 또는 측쇄 알킬기,  $C_{2-12}$  직쇄 또는 측쇄 알케닐기,  $C_{6-10}$  시클로알킬기 또는 페닐기이고,  $R^{12}$ 은  $C_{1-12}$  직쇄 또는 측쇄 알킬기,  $C_{2-12}$  알케닐기,  $C_{6-10}$  시클로알킬기 또는 페닐기이며;  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 은 각각  $C_{1-4}$

직쇄 또는 측쇄 알킬렌기이고; 단,  $R^8$ 은  $-\text{CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{CH}_2\text{---}$ 는 아니다)의 기이다],



[상기 식 중,

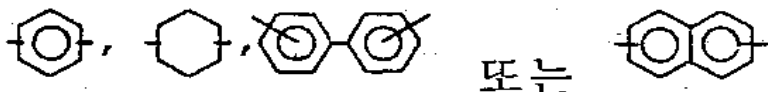
$R^{15}$ 은  $C_{2-29}$  포화 또는 불포화 지방족 아미노산 잔기,  $C_{7-13}$  포화 또는 불포화 지환족 아미노산 잔기 또는  $C_{7-15}$  방향족 아미노산 잔기이고;  $R^{16}$  및  $R^{17}$ 은 동일하거나 상이하며,  $R^{16}$ 은 식 (2)의  $R^9$  또는  $R^{10}$ 과 동일한 의미를 갖고  $R^{17}$ 은 식 (1)의  $R^2$  또는  $R^3$ 과 동일한 의미를 갖는다].

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 식 (1)의 아미드 화합물인 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 식 중  $R^1$ 은  $-(CH_2)_4-$



또는 ;  $R^2$  및  $R^3$ 은 동일하거나 상이하  
며, 각각은  $C_{6-8}$  시클로알킬기이거나 또는  $C_{1-4}$  알킬 또는 시클로헥실기로 치환된 페닐기인 식 (1)의 아미드 화합물인 조성물.

#### 청구항 4

제2항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 N,N'-디시클로헥실테레프탈아미드, N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복스아미드, N,N'-디시클로옥틸-2,6-나프탈렌디카르복스아미드, N,N'-디시클로헥실-1,4-시클로헥산디카르복스아미드, N,N'-디시클로헥실-4,4'-비페닐디카르복스아미드, N,N'-비스(p-메틸페닐)헥산디아미드, N,N'-비스(p-에틸페닐)헥산디아미드, N,N'-비스(4-시클로헥실페닐)헥산디아미드, N,N'-디페닐헥산디아미드 및 N,N'-디페닐옥탄디아미드로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 아미드 화합물인 조성물.

#### 청구항 5

제2항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 N,N'-디시클로헥실테레프탈아미드, N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복스아미드 및 N,N'-디시클로헥실-4,4'-비페닐디카르복스아미드로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 아미드 화합물인 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 식 (2)의 아미드 화합물인 조성물.

#### 청구항 7



제6항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 식 중  $R^8$ 은 이고;  $R^9$  및  $R^{10}$ 은 동일하거나 상이하며, 각각은 시클로헥실기 또는 페닐기인 식 (2)의 아미드 화합물인 조성물.

#### 청구항 8

제6항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 N,N'-1,4-페닐렌비스-시클로헥산카르복스아미드, N,N'-1,5-나프탈렌비스-벤즈아미드, N,N'-1,4-시클로헥산비스-벤즈아미드 및 N,N'-1,4-시클로헥산비스-시클로헥산카르복스아미드로 구성된 군에서 선택된 1종이상의 화합물인 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 식 (3)의 아미드 화합물인 조성물.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 N-시클로헥실-4-(N-시클로헥실카르보닐아미노)-벤즈아미드 및 N-페닐-5-(N-벤조일아미노)-펜탄아미드로 구성된 군에서 선택된 1종이상의 화합물인 조성물.

#### 청구항 11

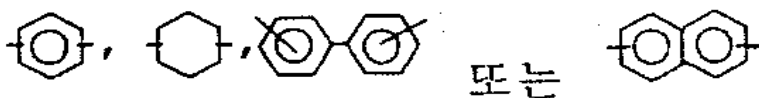
결정성 폴리프로필렌 수지 및  $\beta$ -형 결정의 비율을 증대시키기 위한 유효량으로 제1항의 식 (1),(2) 및 (3)의 아미드 화합물로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의  $\beta$ -핵제를 함유하는 결정성 폴리프로필렌 수지 조성물을 성형함을 특징으로 하는 결정성 폴리프로필렌 수지 성형물내의  $\beta$ -형 결정의 비율을 증대시키는 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 식 (1)의 아미드 화합물인 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 식 중  $R^1$ 은  $-(CH_2)_4-$



또는



이고;  $R^2$  및  $R^3$ 은 동일하거나 상이하며, 각각은  $C_{6-8}$  시클로알킬기이거나 또는  $C_{1-4}$  알킬 또는 시클로헥실기로 치환된 페닐기인 식 (1)의 아미드 화합물인 방법.

#### 청구항 14

제12항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 N,N'-디시클로헥실테레프탈아미드, N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복스아미드, N,N'-디시클로옥틸-2,6-나프탈렌디카르복스아미드, N,N'-디시클로헥실-1,4-시클로헥산디카르복스아미드, N,N'-디시클로헥실-4,4'-비페닐디카르복스아미드, N,N'-비스(p-메틸페닐)헥산디아미드, N,N'-비스(p-에틸페닐)헥산디아미드, N,N'-비스(4-시클로헥실페닐)헥산디아미드, N,N'-디페닐헥산디아미드 및 N,N'-디페닐옥탄디아미드로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 아미드 화합물인 방법.

#### 청구항 15

제12항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 N,N'-디시클로헥실테레프탈아미드, N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복스아미드 및 N,N'-디시클로헥실-4,4'-비페닐디카르복스아미드로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 아미드 화합물인 방법.

#### 청구항 16

제11항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 식 (2)의 아미드 화합물인 방법.

#### 청구항 17



제16항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 식 중  $R^8$ 은 이고;  $R^9$  및  $R^{10}$ 은 동일하거나 상이하며, 각각은 시클로헥실기 또는 페닐기인 식 (2)의 아미드 화합물인 방법.

#### 청구항 18

제16항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 N,N'-1,4-페닐렌비스-시클로헥산카르복스아미드, N,N'-1,5-나프탈렌비스-벤즈아미드, N,N'-1,4-시클로헥산비스-벤즈아미드 및 N,N'-1,4-시클로헥산비스-시클로헥산카르복스아미드로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 방법.

#### 청구항 19

제11항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 식 (3)의 아미드 화합물인 방법.

#### 청구항 20

제19항에 있어서,  $\beta$ -핵제가 N-시클로헥실-4-(N-시클로헥실 카르보닐아미노)-벤즈아미드 및 N-페닐-5-(N-벤조일아미노)-펜탄아미드로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 방법.