

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3826187号
(P3826187)

(45) 発行日 平成18年9月27日(2006.9.27)

(24) 登録日 平成18年7月14日(2006.7.14)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 23/00 (2006.01) CO8L 23/00
CO8K 5/3417 (2006.01) CO8K 5/3417

請求項の数 3 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-529963 (86) (22) 出願日 平成9年5月2日(1997.5.2) (65) 公表番号 特表2001-507731(P2001-507731A) (43) 公表日 平成13年6月12日(2001.6.12) (86) 国際出願番号 PCT/US1997/007482 (87) 国際公開番号 W01998/029495 (87) 国際公開日 平成10年7月9日(1998.7.9) 審査請求日 平成16年5月6日(2004.5.6) (31) 優先権主張番号 08/773,704 (32) 優先日 平成8年12月27日(1996.12.27) (33) 優先権主張国 米国(US)</p>	<p>(73) 特許権者 スリーエム カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント ポール, スリーエム センター (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 弁理士 鶴田 準一 (74) 代理人 弁理士 永坂 友康 (74) 代理人 弁理士 西山 雅也 (74) 代理人 弁理士 樋口 外治</p>
--	---

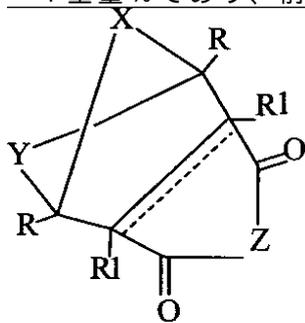
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン用改質剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィンと、改質剤を含む、光学的特性および物性の改善されたポリオレフィンを有する組成物であって、その改質剤の量が、前記組成物の総重量を基準として0.001~1重量%であり、前記改質剤が下式(I)の化合物またはその塩を含む組成物。



(I)

(式中、Xは、
 C₁₋₁₈アルキレンと、
 C₂₋₁₈アルケニレンと、
 C₃₋₁₈シクロアルキレンと、
 C₄₋₁₈シクロアルケニレンと、
 アリーレンと、

- O - と、から選択され、

Y は、

C₁₋₁₈ アルキレンと、

C₂₋₁₈ アルケニレンと、

C₃₋₁₈ シクロアルキレンと、

C₄₋₁₈ シクロアルケニレンと、

アリーレンと、から選択され、

Z は、- NR₂ - から選択され、

R は各々独立に、

- H と、

C₁₋₁₈ アルキルと、

C₃₋₁₈ シクロアルキルと、

C₂₋₁₈ アルケニルと、

C₄₋₁₈ シクロアルケニルと、

- COR₃ と、

- OH と、

C₁₋₁₈ アルコキシと、

- OH、ハロゲン、- COR₃、- S - C₁₋₁₈ アルキル、アリールまたは置換アリール基のうち 1 個または複数によって置換された C₁₋₁₈ アルキルと、から選択され、

R₁ が存在する場合には、各々独立に、

- H と、

C₁₋₁₈ アルキルと、

C₃₋₁₈ シクロアルキルと、

ハロゲンと、

- OH と、から選択され、

R₂ は各々独立に、

1 個または複数の - COR₃、1 個または複数のアリールまたは置換アリールによって置換されていてもよい C₁₋₁₈ アルキルと、

- OH、ハロゲンまたは - C₁₋₁₈ アルキレン - S - C₁₋₁₈ アルキルのうち 1 個または複数によって置換された C₁₋₁₈ アルキルと、

- OH と、

直鎖状以外のアルキル置換アリールと、

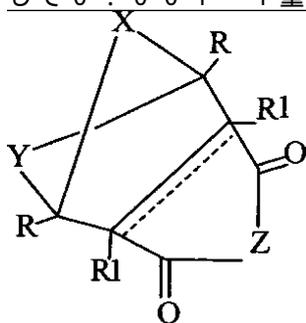
NR₄R₅ によって置換されていてもよい - O - C₁₋₁₈ アルキルと、から選択され、

R₃ は各々独立に、- OH、- O - C₁₋₁₈ アルキル、- O - アリール、- O - 置換アリールまたは - NR₄R₅ から選択され、

R₄ および R₅ は独立に、- H、C₁₋₁₈ アルキル、C₃₋₁₈ シクロアルキル、アリールまたは置換アリールである。)

【請求項 2】

ポリオレフィンの光学的特性および物性を改善する方法であって、下式 (I) の化合物またはその塩である改質剤を、その改質剤とポリオレフィンを含む組成物の総重量を基準として 0.001 ~ 1 重量% の量で、その組成物に添加するステップを含む、方法。



(I)

10

20

30

40

50

(式中、Xは、

C₁₋₁₈アルキレンと、
C₂₋₁₈アルケニレンと、
C₃₋₁₈シクロアルキレンと、
C₄₋₁₈シクロアルケニレンと、
アリーレンと、

- O - と、から選択され、

Yは、

C₁₋₁₈アルキレンと、
C₂₋₁₈アルケニレンと、
C₃₋₁₈シクロアルキレンと、
C₄₋₁₈シクロアルケニレンと、
アリーレンと、から選択され、
Zは、- NR₂ -から選択され、

Rは各々独立に、

- Hと、

C₁₋₁₈アルキルと、
C₃₋₁₈シクロアルキルと、
C₂₋₁₈アルケニルと、
C₄₋₁₈シクロアルケニルと、

COR₃と、

- OHと、

C₁₋₁₈アルコキシと、

- OH、ハロゲン、- COR₃、- S - C₁₋₁₈アルキル、アリールまたは置換アリールのうちの1個または複数によって置換されたC₁₋₁₈アルキルと、から選択され、

R₁が存在する場合には、各々独立に、

- Hと、

C₁₋₁₈アルキルと、
C₃₋₁₈シクロアルキルと、

ハロゲンと、

- OHと、から選択され、

R₂は各々独立に、

1個または複数の- COR₃、1個または複数のアリールまたは置換アリールによって置換されていてもよいC₁₋₁₈アルキルと、

- OH、ハロゲンまたは- C₁₋₁₈アルキレン - S - C₁₋₁₈アルキルのうち1個または複数によって置換されたC₁₋₁₈アルキルと、

- OHと、

直鎖状以外のアルキル置換アリールと、

NR₄R₅によって置換されていてもよい- O - C₁₋₁₈アルキルと、から選択され、

R₃は各々独立に、- OH、- O - C₁₋₁₈アルキル、- O - アリール、- O - 置換アリールまたは- NR₄R₅から選択され、

R₄およびR₅は独立に、- H、C₁₋₁₈アルキル、C₃₋₁₈シクロアルキル、アリールまたは置換アリールである。)

【請求項3】

さらに、酸化防止剤を含む、請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、ポリプロピレンなどのポリオレフィンから生成される組成物の特性を改善可能な複素環式改質剤に関する。これらの改質剤は、ポリマーおよびポリマー配合物に添加されるとその光学的特性および/または物性を改善する。また、本発明は、ポリオレフィン

10

20

30

40

50

および本願明細書に記載の改質剤を含有する組成物と、本発明の改質剤を用いてポリオレフィンの光学的特性および物性を改善するための方法にも関する。

発明の背景

ポリプロピレンをはじめとするポリオレフィンには、様々な工業用途に用いられている。これらの用途の中には、包装用や保存容器、使い捨て医療装置など、製品または物品が光学的に透明であることが必要または望ましいものもある。ポリオレフィンの光学的特性および物性は、結晶化プロセスの際の核形成速度および核形成部位の数に大きく左右される。安定化ポリプロピレンなどのポリオレフィンでの結晶化プロセス全体の核形成段階は一般に遅いため、形成される核形成部位の数は比較的少ない。これらの核形成部位は、以後の結晶化段階において球晶が成長を開始する点である。部位数が少ないため、球晶は大きく成長することができる。球晶の大きさが入射光の波長よりも大きくなると、光が散乱するためポリオレフィンの見た目は曇った状態になる。

処理の際に核形成剤および/または透明剤(改質剤)を添加することによって、球晶の大きさを小さくし、ポリオレフィンの光学的特性を改善することができる。これらの薬剤は、核形成部位の数を増やし、よって核形成速度を高める。これらの部位において形成される球晶の大きさは小さく、このような不均質な核形成の結果として球晶の数は一層多くなる。この球晶は入射光の波長よりも小さく、光の散乱を実質的に抑えるため、樹脂は透明に見える。

球晶の大きさが小さくなることは、ポリオレフィンの物性にも影響する。例えば、改質剤を添加することで、樹脂の曲げ弾性率、加熱撓み温度、衝撃強さおよび破断点伸びを変えられることができる。核形成が不均質になるほど樹脂の結晶化開始温度が高くなる。これによって、処理時のサイクルタイムを抑え、製造効率を高めることができる。

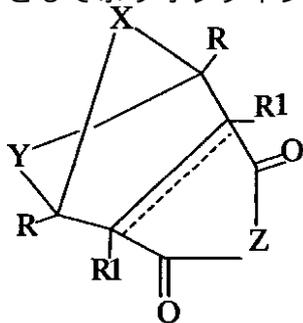
核形成剤および透明剤は、ポリマーの技術分野では一般に知られている。米国特許第5,135,975号には、業者間でMilliken Chemicals製のMilladTM製品群として知られる透明剤が記載されている。これらの添加剤、特にMilladTM 3988は優れた官能特性および耐プレートアウト性を有するが、白色斑点が表れる結果となる分散体の問題に遭遇した利用者もいる。このような白色斑点が表れるのを防止するには比較的高いプロセス温度が必要である。これに関連した透明剤が、特開昭57-018682号および特公昭61-017834号に記載されている。

米国特許第5,342,868号には、様々な有機リン塩を様々な結晶性合成樹脂用の透明剤として使用することが記載されている。これらの添加剤は良く機能するが、高コストであるがゆえに大規模で使用するには多少なりとも非経済的なものである。

従来技術においては、ポリオレフィンと相溶かつポリオレフィン処理条件下で安定であり、ポリオレフィンの光学的特性および/または物性を改善し、効率的に得るまたは生成できる、ポリプロピレンなどのポリオレフィンに添加可能な薬剤に需要がある。

発明の開示

本願発明者らは、式(I)の化合物およびその塩が、特に核形成剤および/または透明剤としてポリオレフィン用の有用な改質剤であることを見出した。



(I)

式中、Xは、

C₁₋₁₈アルキレンと、

C₂₋₁₈アルケニレンと、

10

20

30

40

50

C₃₋₁₈シクロアルキレンと、
C₄₋₁₈シクロアルケニレンと、
アリーレンと、

- O - と、から選択され、

Y は、

C₁₋₁₈アルキレンと、
C₂₋₁₈アルケニレンと、
C₃₋₁₈シクロアルキレンと、
C₄₋₁₈シクロアルケニレンと、
アリーレンと、から選択され、

10

Z は、- NR₂ - から選択され、

R は各々独立に、

- H と、

C₁₋₁₈アルキルと、
C₃₋₁₈シクロアルキルと、
C₂₋₁₈アルケニルと、
C₄₋₁₈シクロアルケニルと、

- COR₃ と、

- OH と、

C₁₋₁₈アルコキシと、

20

- OH、ハロゲン、- COR₃、- S - C₁₋₁₈アルキル、アリールまたは置換アリール基のうち1個または複数によって置換されたC₁₋₁₈アルキルと、から選択され、

R₁が存在する場合には、各々独立に、

- H と、

C₁₋₁₈アルキルと、
C₃₋₁₈シクロアルキルと、
ハロゲンと、

- OH と、から選択され、

R₂は各々独立に、

1個または複数の - COR₃、1個または複数のアリールまたは置換アリールによって置換されていてもよいC₁₋₁₈アルキルと、

30

- OH、ハロゲンまたは - C₁₋₁₈アルキレン - S - C₁₋₁₈アルキルのうち1個または複数によって置換されたC₁₋₁₈アルキルと、

- OH と、

直鎖状以外のアルキル置換アリールと、

NR₄R₅によって置換されていてもよい - O - C₁₋₁₈アルキルと、から選択され、

R₃は各々独立に、- OH、- O - C₁₋₁₈アルキル、- O - アリール、- O - 置換アリールまたは - NR₄R₅から選択され、

R₄およびR₅は独立に、- H、C₁₋₁₈アルキル、C₃₋₁₈シクロアルキル、アリールまたは置換アリールである。

40

したがって、本発明によれば、ポリオレフィンと、核形成または透明化に有効な量の式(I)の化合物あるいはその塩とを含む組成物が得られる。

さらに、本発明によれば、有効量の式(I)の化合物またはその塩をポリオレフィンに添加することで、ポリオレフィンの結晶度を高める方法も得られる。

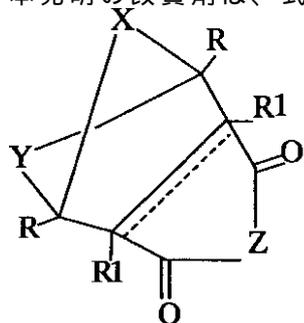
式(I)の化合物は、例えば核形成剤および/または透明剤など、ポリオレフィン用の改質剤として作用する。核形成剤は、結晶形成部位を提供することによって、ポリオレフィンの強度、耐候性、溶剤耐性、加熱撓み温度などの物性を改善するよう作用し、一層数多くの球晶を形成させる。これらの球晶が可視光線を散乱させられるだけの十分な大きさのものである場合には、ポリオレフィン材料は光学的に透明にはならない。透明剤を用いることで、可視光線をあまり散乱させない十分に小さな球晶が形成され、光学的に一層透明

50

な組成物が得られる。通常、降伏応力および耐衝撃性などの、ポリオレフィンの様々な物性は、球晶の大きさが小さくなるにつれて変化しやすくなるため、使用する改質剤のタイプおよび量を決定する際には、所望の光学的透明度および物性が釣り合うようにする必要があるのである。

発明の詳細な説明

本発明の改質剤は、式 (I) の化合物であるかまたはその塩である。



(I)

式中、Xは、

- C₁₋₁₈アルキレンと、
- C₂₋₁₈アルケニレンと、
- C₃₋₁₈シクロアルキレンと、
- C₄₋₁₈シクロアルケニレンと、
- アリーレンと、

- O - と、から選択され、

Yは、

- C₁₋₁₈アルキレンと、
- C₂₋₁₈アルケニレンと、
- C₃₋₁₈シクロアルキレンと、
- C₄₋₁₈シクロアルケニレンと、
- アリーレンと、から選択され、

Zは、- NR₂ - から選択され、

Rは各々独立に、

- Hと、
- C₁₋₁₈アルキルと、
- C₃₋₁₈シクロアルキルと、
- C₂₋₁₈アルケニルと、
- C₄₋₁₈シクロアルケニルと、
- COR₃と、
- OHと、

C₁₋₁₈アルコキシと、

- OH、ハロゲン、- COR₃、- S - C₁₋₁₈アルキル、アリールまたは置換アリール基のうち1個または複数によって置換されたC₁₋₁₈アルキルと、から選択され、

R₁が存在する場合には、各々独立に、

- Hと、
- C₁₋₁₈アルキルと、
- C₃₋₁₈シクロアルキルと、
- ハロゲンと、
- OHと、から選択され、

R₂は各々独立に、

1個または複数の- COR₃、1個または複数のアリールまたは置換アリールによって置換されていてもよいC₁₋₁₈アルキルと、

- OH、ハロゲンまたは- C₁₋₁₈アルキレン - S - C₁₋₁₈アルキルのうち1個または複数

10

20

30

40

50

によって置換された C_{1-18} アルキルと、
- OH と、

直鎖状以外のアルキル置換アリアルと、

$N R_4 R_5$ によって置換されていてもよい $- O - C_{1-18}$ アルキルと、から選択され、

R_3 は各々独立に、- OH、- $O - C_{1-18}$ アルキル、- $O -$ アリアル、- $O -$ 置換アリアルまたは - $N R_4 R_5$ から選択され、

R_4 および R_5 は独立に、- H、 C_{1-18} アルキル、 C_{3-18} シクロアルキル、アリアルまたは置換アリアルである。

上記の式において、アルキル基、アルケニル基、アルキレン基およびアルケニレン基は各々、直鎖または枝分れのもので可能である。例えば、「 C_{1-18} アルキル」としては、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 i -ブチル、 t -ブチルなどが挙げられる。シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリアル基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基およびアリーレン基としては、特定数までの炭素原子でアルキル置換された基が挙げられる。

「アリアル」としては、炭素環式および複素環式アリアルが挙げられるが、好ましくは炭素環式アリアルであり、最も好ましくはフェニルである。

「複素環式アリアル」としては、例えば、ピロリル、イミダゾリル、インドリル、ピリジル、チオフェニル、フリルなどが挙げられる。

「置換アリアル」としては、例えば1個または複数のヒドロキシ、アルキル、シクロアルキル、アルコキシまたはハロゲンによって必要に応じて置換された、あらゆる炭素環式または複素環式アリアル基が挙げられる。

「直鎖状以外のアルキル置換」アリアルとしては、直鎖状アルキル基以外の1個または複数の置換基によって置換された炭素環式および複素環式アリアル基が挙げられる。直鎖状アルキル基以外の置換基には、例えば、ヒドロキシ、シクロアルキル、アルコキシ、カルボン酸などの酸類およびハロゲン族が可能である。これには、1個または複数のアルキル基でさらに置換されたアリアルも含み得る。

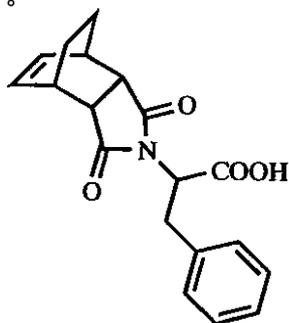
化合物の各環は、最大で8個の環形成原子を有する。

本発明において有用な多くの化合物が、1個または複数のキラル中心を含有している。この例では、本発明は、エナンチオマーまたはジアステレオマー各々ならびにエナンチオマーまたはジアステレオマーの混合物（例えばラセミ混合物）を含む。

X および Y が二価の環式基であるものなどの縮合環系について見ると、1位および2位での結合が好ましいが、1,1および1,3などの他のタイプの縮合も可能である。

好ましい改質剤のクラスとしては、X が C_{1-18} アルキレンであり、Y が C_{1-18} アルケニレンである式 (I) の化合物が挙げられる。

好ましい改質剤の1つは、以下の構造を有する N-(1'-カルボキシ-2'-フェニルエチル)-ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3ジカルボキシイミドである。



所望の光学的特性および/または物性を組成物に持たせるのに十分な量の改質剤を本発明の組成物中に含むことが可能である。好ましくは、組成物の総重量に対して約0.001~1重量%、さらに好ましくは約0.15~0.7重量%の範囲の量で改質剤を存在させ

10

20

30

40

50

ることが可能である。

本発明において有用な改質剤は周知かつ市販のものであるか、あるいは、化学分野において周知の方法を用いて市販の材料から容易に合成可能なものである。

本発明の改質剤は、ポリプロピレンならびに、少なくとも1種のオレフィン系モノマーを含有するモノマー由来のポリオレフィンコポリマーなどのポリオレフィンの物性を改善することができる。ASTM D-1238によれば、ポリオレフィンの溶融流量は通常は約1~70、好ましくは約7~35 g/10分の範囲である。

本発明の組成物において有用なポリオレフィンとしては、一般式 $\text{C}_n\text{H}_2=\text{CHR}''$ （式中、 R'' は、水素または C_{1-18} アルキルである）で表される1種または複数のオレフィン系モノマー由来のポリマーおよびコポリマーが挙げられる。このようなオレフィン系モノマーの例としては、プロピレン、エチレンおよび1-ブテンが挙げられるが、通常はプロピレンが好ましい。かかるオレフィン系モノマー由来のポリオレフィンの代表的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ(3-メチルブテン)、ポリ(4-メチルペンテン)の他、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンならびに1-オクタデセンとのコポリマーが挙げられる。

このポリオレフィンには、オレフィン系モノマー由来のコポリマーと、オレフィン系モノマーと共重合可能な1種または複数の他のコモノマーとを任意に含んでもよい。これらのコモノマーは、ポリオレフィンの総重量に対して約1~10重量%の範囲の量でポリオレフィン中に存在させることが可能である。有用な上記のようなコモノマーとしては、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルクロロアセテート、ビニルクロロプロピオネートなどのビニルエステルモノマー；アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルなどの、アクリルおよび-アルキルアクリル酸モノマーおよびこれらのアルキルエステル、アミド、ならびにニトリル；スチレン、o-メトキシスチレン、p-メトキシスチレンおよびビニルナフサレンなどのビニルアリーールモノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデンおよび臭化ビニリデンなどのビニルおよびビニリデンハライドモノマー；ジメチルマレエートおよびジエチルマレエートなどの、マレイン酸およびフマル酸のアルキルエステルモノマー；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルおよび2-クロロエチルビニルエーテルなどのビニルアルキルエーテルモノマー；ビニルピリジンモノマー；N-ビニルカルバゾールモノマーならびにN-ビニルピロリドンモノマーが挙げられる。

このポリオレフィンには、遊離カルボン酸基を含有する、ポリオレフィンの金属塩形態あるいはその配合物を含有していてもよい。前記カルボン酸ポリマーの塩を得るのに使用可能な金属の例としては、ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、バリウム、亜鉛、ジルコニウム、ベリリウム、鉄、ニッケルおよびコバルトなど、一価、二価および三価の金属が挙げられる。好ましいポリオレフィンとしては、プロピレンと、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルアセテートあるいはメチルアクリレートとのポリプロピレンホモポリマーおよびコポリマーが挙げられる。

これらのポリオレフィンには、上記のポリオレフィンと、酸化防止剤、光安定剤、酸中和剤、充填剤、粘着防止剤および顔料などの従来のアジュバントを含有する他のポリオレフィンまたはそのコポリマーまたは配合物との配合物を含むことも可能である。

本発明において有用なポリオレフィンの代表的な配合物としては、ポリエチレンとポリプロピレンとの配合物、低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンとの配合物、オレフィン系モノマーおよび上述した任意の共重合可能なコモノマー1種または複数から誘導されるオレフィンコポリマーとポリエチレンとの配合物（例えば、エチレンとアクリル酸とのコポリマー；エチレンとメチルアクリレートとのコポリマー；エチレンとエチルアクリレートとのコポリマー；エチレンとビニルアセテートとのコポリマー；エチレン、アクリル酸およびエチルアクリレートのコポリマー、エチレン、アクリル酸およびビニルアセテート

10

20

30

40

50

のコポリマーなど)が挙げられる。

この改質剤については、改質剤の大幅な分解または気化を発生させないものであればどのような方法でポリオレフィンに導入してもよい。これは、メルトミキサーや押出機などの適当な任意の混合方法を用いて達成可能である。フレーク、顆粒またはペレット状のポリオレフィンに改質剤をドライブレンドしてもよい。改質剤の液状溶融物、分散体、懸濁液または溶液と、フレーク、顆粒またはペレット状のポリオレフィンとを組み合わせてもよい。あるいは、ポリオレフィン中の改質剤の濃縮配合物をまず最初に調製し、次いでこれとポリオレフィンとを配合して最終的な所望の濃度の改質剤を得てもよい。このような濃縮配合物を調製する場合、改質剤を濃縮配合物中に約 0.5 ~ 5 重量%の範囲で存在させることが可能である。

10

必要であれば、改質剤に以外に他の成分をポリオレフィンに添加してもよい。このような成分の例としては、顔料、酸化防止剤、酸中和剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤およびヒンダードアミン安定剤が挙げられる。

ポリオレフィンが結晶化しはじめる前に改質剤の適当な分散体を得られることを条件として、ポリオレフィンの処理中のどの時点でポリオレフィンに改質剤を添加してもよい。

所望量の改質剤を含有するポリオレフィンを、従来技術において周知の任意の方法で必要に応じて物品に成形することが可能である。例えばポリマーに対して射出成形や押出成形、熱成形、圧縮成形などを施し、所望の形状および物品を得ることが可能である。

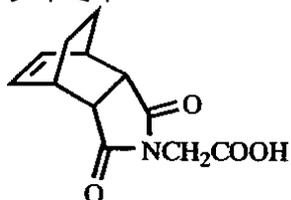
以下の実施例を参照して本発明をさらに説明する。これらの実施例は一例として挙げるものであり、本発明を限定するものではないことは理解できよう。

20

実施例

調製例 1

N - カルボキシメチル - ビシクロ [2 . 2 . 2] オクト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド



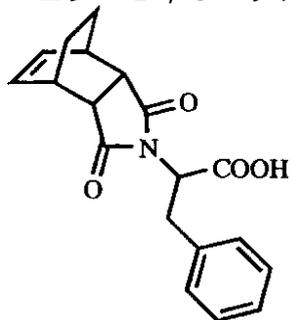
30

ビシクロ [2 . 2 . 2] オクト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物 (6 8 8 m g 、 3 . 9 m m o l) を H_2O (1 0 m L) に溶解させた懸濁液に、グリシン (3 4 8 m g 、 4 . 6 m m o l) と、 K_2CO_3 (3 2 1 m g 、 2 . 3 m m o l) を H_2O (2 m L) に溶解させた溶液とを添加した。この混合物を還流温度まで加熱し、4 時間反応させた。室温まで冷却した後、この混合物を pH が 1 に達するまで濃塩酸で酸化し、エチルアセテート (E t O A c) を用いて抽出した。ブラインを用いて有機層を洗浄し、 Na_2SO_4 上にて脱水した。溶剤を除去して得られる無色の固体を E t O A c / ヘキサンから再結晶化し、融点 1 4 2 の生成物 6 5 3 m g (7 2 % 収率) を無色の結晶として得た。

調製例 2

N - (1 ' - カルボキシ - 2 ' - フェニルエチル) - ビシクロ [2 . 2 . 2] オクト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド

40



50

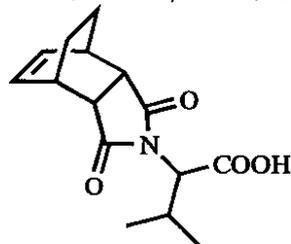
マレイン酸無水物 (10.30 g、105.0 mmol) をトルエン (100 mL) に溶解させた溶液に、1,3-シクロヘキサジエン (8.41 g、105.0 mmol) を添加した。この混合物を還流温度まで加熱し、3時間反応させた。室温まで冷却した後、溶剤を気化させて残った固体を EtOAc / ヘキサンから再結晶化し、融点 117 の純粋なビスクロ [2.2.2] オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物 14.11 g (75% 収率) を無色の結晶として得た。

L-フェニルアラニン (502 mg、3.0 mmol) を H₂O (15 mL) に溶解させた懸濁液に、K₂CO₃ (252 mg、1.8 mmol) を H₂O (3 mL) に溶解させた溶液を添加し、均質な溶液が得られるまで上記の混合物を攪拌した。ビスクロ [2.2.2] オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物 (452 mg、2.5 mmol) を添加し、この混合物を還流温度まで加熱して 19 時間反応させた。室温まで冷却した後、反応混合物を EtOAc で洗浄し、pH が 1 に達するまで濃塩酸で酸化した。EtOAc を用いて水相を抽出し、有機相を 5% HCl で洗浄した後、ブラインで洗浄し、次いで Na₂SO₄ 上で脱水した。溶剤を除去して得られる無色の固体を EtOAc / ヘキサンから再結晶化し、融点 161 の純粋な生成物 475 mg (58% 収率) を無色の結晶として得た。

10

調製例 3

N-(1'-カルボキシ-2'-メチルプロピル)-ビスクロ [2.2.2] オクト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド



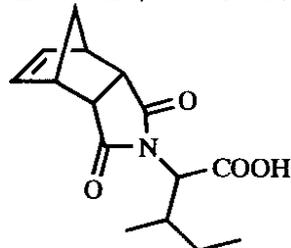
20

ビスクロ [2.2.2] オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物 (2.01 g、11.3 mmol) を H₂O (25 mL) に溶解させた懸濁液に、(dl)-バリン (1.58 g、13.5 mmol) と、K₂CO₃ (934 mg、6.8 mmol) を H₂O (3 mL) に溶解させた溶液とを添加した。この混合物を還流温度まで加熱し、4時間反応させた。室温まで冷却した後、この混合物を EtOAc で洗浄し、pH が 1 に達するまで濃塩酸で酸化し、EtOAc を用いて抽出した。有機層を 5% HCl で洗浄した後、ブラインで洗浄し、次いで Na₂SO₄ 上で脱水した。溶剤を除去して得られるベージュ色の固体を EtOAc / ヘキサンから再結晶化し、融点 156 の生成物 1.72 g (55% 収率) をオフホワイトの結晶として得た。

30

調製例 4

N-(1'-カルボキシ-2'-メチルブチル)-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド



40

(dl)-イソロイシン (2.03 g、15.5 mmol) をトルエン (40 mL) に溶解させた懸濁液に、トリエチルアミン (2.4 mL、17.2 mmol) を添加した。この混合物を還流温度まで加熱し、ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物 (2.53 g、15.5 mmol) を添加した。反応混合物を還流温度に維持し、4時間反応させた。室温まで冷却した後、溶剤を蒸発させて残留物を H₂O に

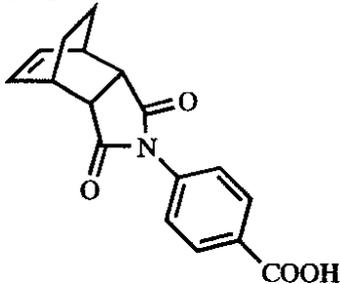
50

溶解させた。水溶液をEtOAcで洗浄し、pH = 1になるまで濃塩酸で酸化し、EtOAcで抽出した。有機相を5% HClおよびブラインで洗浄し、Na₂SO₄上にて脱水した。溶剤を除去して得られる白色の固体(3.72 g)をEtOAc/ヘキサンから再結晶化し、融点109の純粋な生成物を無色の結晶として得た。

以下の実施例および比較例では、ポリオレフィンおよび透明化および/または核形成化用添加剤からなる様々な組成物を調製した。ASTM D-794-85に従って20 / 分で動作させた示差走査熱量計(DSC)を用いて結晶化特性を測定し、ASTM D1003-92を用いて曇りを測定することによって、これらの組成物を評価した。特に明記しない限り、比率はいずれも重量%である。

調製例 5

N-(4-カルボキシフェニル)-ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド



K₂CO₃(5.88 g、42.5 mmol)をH₂O(100 mL)に溶解させた溶液に、4-アミノ安息香酸(5.83 g、42.5 mmol)およびビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物(7.20 g、40.4 mmol)を添加した。この反応混合物を室温にて18時間攪拌した後、エチルアセテート(EtOAc)(75 mL)で洗浄した。pHが1になるまで濃塩酸を用いて水相を酸化した。沈殿した結晶を濾過し、乾燥させた。11.77 g(98%)、融点269。

組成例

Haake Rheocord 90マルチミキサーにおいて、調製例1の化合物0.950 gと、オハイオ州CincinnatiのQuantum Chemical Co.から入手可能なQuantumTM 8310 GOを190 gとを混合することによって、本発明の組成物を生成した。このポリマーは、3%エチレンを有するランダムコポリマーであり、IrganoxTM 1010酸化防止剤300 ppmと、UltranoxTM 626酸化防止剤500 ppmと、ステアリン酸カルシウム1000 ppmとからなる添加剤パッケージを含有していた。

この組成物を200 かつ15 rpmで3分間混合し、続く設定条件との間に1分の移行時間を設けた後170 かつ50 rpmでさらに5分間混合した。

組成物の結晶化パラメータをDSCによって求めた。試料を200 まで加熱し、10分間維持し、1分あたり20 の速度で約40 まで冷却した。開始時およびピーク時の結晶化温度を記録した。

組成物の透明化能を判断するために、この組成物6.5~7 gをCarverホットプレスにて3分で200 まで加熱することによって、曇った圧縮成形ブラックを作製した。0.5 mmのスペーサを用いて4分で上記の試料を(10,000 psi)までプレスした。次に、上記のブラックを20~25 まで水冷した。続いてBYK Gardener XL-211 Hazegard Systemにて曇り度パーセントを測定し、曇り度を求めた。

同様の方法を用いてポリオレフィンおよび表1に示す化合物から同様の組成物を調製した。

対照例

対照例では、核形成剤または透明剤を用いないこと以外は組成例で説明したものと同様にして圧縮成形ブラックを作製した。Cincinnati Milacron 50 A

10

20

30

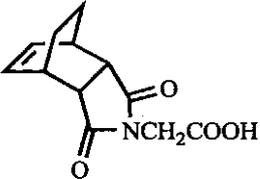
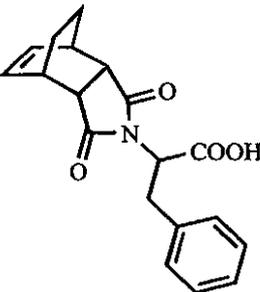
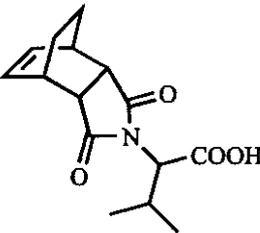
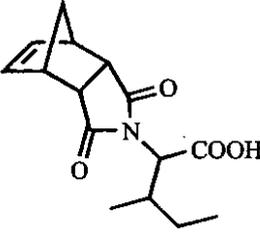
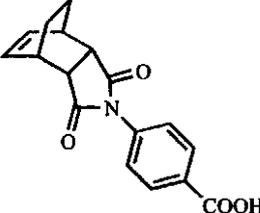
40

50

CT-D射出成形装置を用いてブラックを作製することによって、対照材料の曇り度%を求めた。装置を230で動作させ、金型を32に維持した。約30秒後、厚さ1.2mmのブラックを金型から離型し、上記の通り評価した。

様々な核形成剤/透明剤をポリオレフィンと配合し、上記の組成例において説明したようにして曇り度および結晶度を評価した。結果を表1に示す。

表1：核形成剤/透明剤としてのシクロペンタジエン/シクロヘキサジエン由来

エン トリ	添加剤	添加剤濃度 (%w/w)	無水物およびイミド酸		曇り度 %
			結晶化温度 (DSC 開始) [°C]	結晶化温度 (DSCピー ク最大) [°C]	
A	なし	—	97.1	89.8	55
C		0.5	115.7	109.5	38
D		0.5	116.8	111.6	22
E		0.5	105.2	100.0	22
F		0.5	104.4	99.0	42.5
G		0.5	108.4	102.7	48.9

上記の明細書および実施例は本発明を完全に説明するものである。しかしながら、本発明の趣旨および範囲を逸脱することなく多くの変形が可能であるため、本発明の範囲は以下の請求の範囲によってのみ判断される。

フロントページの続き

- (72)発明者 アモス, スティーブン イー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133 3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427
- (72)発明者 ムーア, ジョージ ジー. アイ.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133 3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427
- (72)発明者 ニールソン, ケント イー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133 3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427
- (72)発明者 ウィッキ, マークス エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133 3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427

審査官 三谷 祥子

(56)参考文献 特開平08-109333(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16

C08K 3/00 - 13/08