



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월24일
(11) 등록번호 10-2126242
(24) 등록일자 2020년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/22 (2006.01) C08F 110/06 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/527 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7034552

(22) 출원일자(국제) 2013년05월30일
심사청구일자 2018년05월14일

(85) 번역문제출일자 2014년12월09일

(65) 공개번호 10-2015-0021037

(43) 공개일자 2015년02월27일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/065006

(87) 국제공개번호 WO 2013/187240
국제공개일자 2013년12월19일

(30) 우선권주장
JP-P-2012-134890 2012년06월14일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
JP2002105257 A*
W02012045288 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시킴가이샤 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고

(72) 발명자
가와모토 나오시
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5초메 2반 13고 가부시킴가이샤 아데카내
아야베 다카시
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5초메 2반 13고 가부시킴가이샤 아데카내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 29 항

심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **조핵제 마스터배치의 제조 방법**

(57) 요약

올레핀 수지에 대하여, 투명성 및 물성을 향상시키는 것이 가능한 조핵제(造核劑) 마스터배치(masterbatch)를 제조할 수 있는 조핵제 마스터배치의 제조 방법을 제공한다. 올레핀 중합체에 조핵제를 배합시킨 마스터배치의 제조 방법으로서, 조핵제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.05~20 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하여, 올레핀 모노머를 중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 조핵제 마스터배치의 제조 방법이다.

(72) 발명자

사카이 아쓰시

일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5
초메 2반 13고 가부시키키가이샤 아데카내

세구치 데쓰야

일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5
초메 2반 13고 가부시키키가이샤 아데카내

(30) 우선권주장

JP-P-2012-247822 2012년11월09일 일본(JP)

JP-P-2012-247823 2012년11월09일 일본(JP)

JP-P-2012-247824 2012년11월09일 일본(JP)

JP-P-2012-247825 2012년11월09일 일본(JP)

JP-P-2012-247826 2012년11월09일 일본(JP)

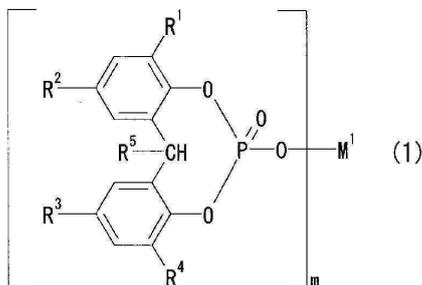
명세서

청구범위

청구항 1

올레핀 중합체에 조핵제(造核劑)를 배합한 마스터배치(masterbatch)의 제조 방법으로서,

조핵제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시켜 상기 조핵제 성분을 상기 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹한, 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹된 조핵제 성분을, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.05~20 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하여, 올레핀 모노머를 중합하는 공정 및 상기 올레핀 중합체에 대하여, 수분 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스 또는 스팀을 접촉시켜, 상기 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹된 조핵제 성분을 재생시키는 공정을 포함하고, 상기 조핵제가, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물인, 조핵제 마스터배치의 제조 방법:

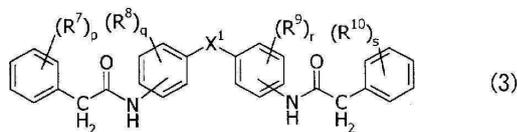


(상기 일반식(1) 중에서, $R^1 \sim R^4$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~9의 알킬기를 나타내고, R^5 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, m 은 1 또는 2를 나타내며, m 이 1인 경우, M^1 은 수소 원자를 나타내고, m 이 2인 경우, M^1 은, 2족 원소, Al(OH) 또는 Zn을 나타냄).

청구항 2

올레핀 중합체에 조핵제(造核劑)를 배합한 마스터배치(masterbatch)의 제조 방법으로서,

조핵제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.05~20 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하여, 올레핀 모노머를 중합하는 공정을 포함하고, 상기 조핵제가, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물인, 조핵제 마스터배치의 제조 방법:



(식 중, X^1 은 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬렌기이며, $R^7 \sim R^{10}$ 은, 각각, 독립적으로, 할로겐 원자, 치환기를 가질 수도 있고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알킬기, 및 치환되어 있어도 되고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알록시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 나타내고, p, q, r, s 는 각각 독립적으로, 0~3의 정수(이 때, p 및 s 는 0은 아님)를 나타냄).

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인, 조핵제 마스터배치의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기 용제가, 지방족 탄화수소 화합물 및 방향족 탄화수소 화합물로부터 선택되는 것인, 조핵제 마스터배치의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 조핵제 마스터배치의 제조 방법으로 얻어진 조핵제 마스터배치를 올레핀 수지에 배합하고 성형하여 이루어지는, 성형품.

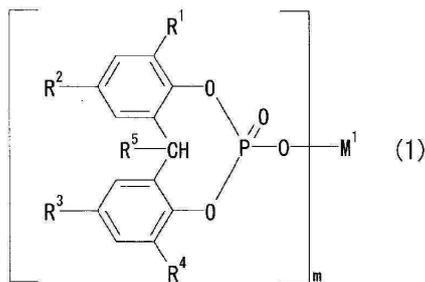
청구항 6

하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 1종 이상으로 이루어지는 조핵제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시켜 상기 조핵제 성분을 상기 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹한, 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹된 조핵제 성분을, 중합에 의해 얻어지는 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.001~10 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하는 제1 공정;

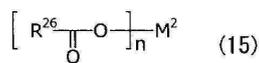
상기 중합체에 대하여, 수분 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스 또는 스팀을 접촉시켜, 상기 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹된 조핵제 성분을 재생시키는 공정; 및

하기 일반식(15)으로 표시되는 지방족 카르복시산 금속염의 1 종류 이상으로 이루어지는 지방족 카르복시산 금속염, 또는 알칼리금속 함유 하이드로탈사이트를, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어진 중합체 100 질량부에 대하여 0.001~10 질량부 첨가하여 용융 혼련하는 제2 공정;

을 포함하는 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법:



(상기 일반식(1) 중에서, R¹~R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 분자를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~9의 알킬기를 나타내고, R⁵는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, m은 1 또는 2를 나타내며, m이 1인 경우, M¹은 수소 원자를 나타내고, m이 2인 경우, M¹은, 2족 원소, Al(OH) 또는 Zn을 나타냄);



(상기 일반식(15) 중에서, R²⁶은, 분지쇄를 가질 수도 있고, 하이드록실기 및 시클로알킬기로부터 선택되는 1종 이상의 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~30의 지방족 기를 나타내고, M²는, 금속 원자를 나타내고, n은, 1~4의 정수로서, M²의 금속 원자의 가수를 나타냄).

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 1종 이상으로 이루어지는 조핵제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시켜 상기 조핵제 성분을 상기 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹한, 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹된 조핵제 성분에서, 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 비율이, 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 알루미늄 분(分)의 몰비로, 1/1000~1/0.3의 범위 내인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 일반식(15)으로 표시되는 지방족 카르복시산 금속염이, 스테아르산 리튬염, 미리스트산 리튬염, 스테아르산 나트륨염, 미리스트산 나트륨염, 및 이들의 하이드록시 치환 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 알칼리 금속 함유 하이드로탈사이트 중의 알칼리 금속이, 리튬 또는 나트륨인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

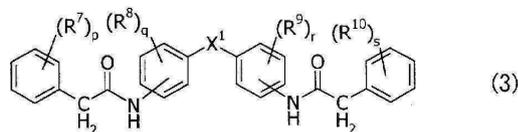
상기 유기 알루미늄 화합물이 트리알킬 알루미늄인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제6항에 기재된 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법으로 얻어진 올레핀계 수지 조성물을 성형하여 이루어지는, 성형품.

청구항 12

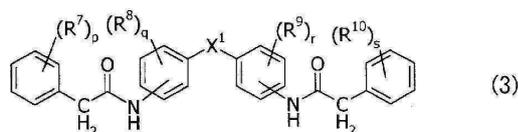
중합 전 또는 중합 중에, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 조핵제를 배합하여 올레핀 모노머를 중합하여 이루어지는 올레핀 중합체에 대하여, 수분 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 또는 스팀을 접촉시키는 공정을 포함하고, 상기 조핵제가, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법:



(식 중, X¹은 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬렌기이며, R⁷~R¹⁰은, 각각, 독립적으로, 할로겐 원자, 치환기를 가질 수도 있고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알킬기, 및 치환되어 있어도 되고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 나타내고, p, q, r, s는 각각 독립적으로, 0~3의 정수(이 때, p 및 s는 0은 아님)를 나타냄).

청구항 13

중합 전 또는 중합 중에, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 조핵제를 공급하여 올레핀 모노머를 중합하여 이루어지는 올레핀 중합체에 대하여, 수분 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 또는 스팀을 압출기 내에 압입(壓入)하여 올레핀 중합체를 용융 혼련하는 공정을 포함하고, 상기 조핵제가, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법:



(식 중, X¹은 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬렌기이며, R⁷~R¹⁰은, 각각, 독립적으로, 할로겐 원자, 치환기를 가질 수도 있고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알킬기, 및 치환되어 있어도 되고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 나타내고, p, q,

r, s는 각각 독립적으로, 0~3의 정수(이 때, p 및 s는 0은 아님)를 나타냄).

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 15

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 유기 용제가, 지방족 탄화수소 화합물 및 방향족 탄화수소 화합물로부터 선택되는 것인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 16

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 프로톤 공여성 물질이, 메탄올 및 에탄올로부터 선택되는 것인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 17

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 올레핀 중합체가, 폴리프로필렌인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 18

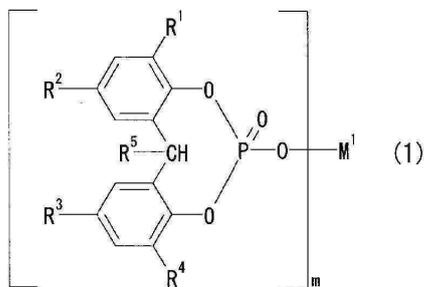
제12항 또는 제13항에 기재된 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법으로 얻어진 올레핀계 수지 조성물로서, 포함되는 수분량이, 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 0.1~5 질량부의 범위 내인, 올레핀계 수지 조성물.

청구항 19

제12항 또는 제13항에 기재된 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법으로 얻어진 올레핀계 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형품.

청구항 20

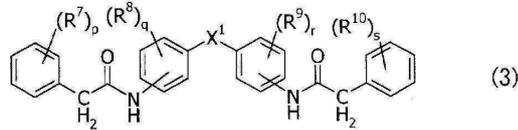
조핵제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시켜 상기 조핵제 성분을 상기 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스크한, 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스크된 조핵제 성분을, 올레핀 모노머의 중합에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.001~0.5 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하여 올레핀 모노머를 중합하는 공정 및 상기 올레핀 중합체에 대하여, 수분 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스 또는 스팀을 접촉시켜, 상기 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스크된 조핵제 성분을 재생시키는 공정을 포함하고, 상기 조핵제가, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법:



(상기 일반식(1) 중에서, R¹~R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~9의 알킬기를 나타내고, R⁵는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, m은 1 또는 2를 나타내며, m이 1인 경우, M¹은 수소 원자를 나타내고, m이 2인 경우, M¹은, 2족 원소, Al(OH) 또는 Zn을 나타냄).

청구항 21

조해제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을, 올레핀 모노머의 중합에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조해제 성분이 0.001~0.5 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하여 올레핀 모노머를 중합하는 공정을 포함하고, 상기 조해제가, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법:



(식 중, X¹은 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬렌기이며, R⁷~R¹⁰은, 각각, 독립적으로, 할로젠 원자, 치환기를 가질 수도 있고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알킬기, 및 치환되어 있어도 되고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 나타내고, p, q, r, s는 각각 독립적으로, 0~3의 정수(이 때, p 및 s는 0은 아님)를 나타냄).

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서,

ISO-6452에 규정된 포깅(fogging) 시험에 있어서, 가열 온도 100℃, 가열 시간 5시간, 냉각 온도 50℃의 조건 하에서 포깅하지 않는 올레핀계 수지 조성물을 제조할 수 있는, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 23

제20항 또는 제21항에 있어서,

ISO178에 준거하여 측정된 휨 탄성율이 1600 MPa 이상인 성형품을 얻을 수 있는 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법으로서,

조해제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조해제 성분이 0.001~0.5 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하여, 올레핀 모노머를 중합하는 공정을 포함하는, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 24

제20항 또는 제21항에 있어서,

상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 25

제20항 또는 제21항에 있어서,

상기 유기 용제가, 지방족 탄화수소 화합물 및 방향족 탄화수소 화합물로부터 선택되는 것인, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 26

제20항 또는 제21항에 기재된 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 올레핀계 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형품.

청구항 27

제20항 또는 제21항에 기재된 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법으로 제조된 올레핀계 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 위생 재료.

청구항 28

제20항 또는 제21항에 기재된 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 올레핀계 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 필름.

청구항 29

제20항 또는 제21항에 기재된 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 올레핀계 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 섬유 재료.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은, 조핵제 마스터배치(masterbatch)의 제조 방법에 관한 것이며, 상세하게는, 올레핀 수지로의 분산성이 우수하고, 올레핀 수지의 투명성 및 역학적 강도 등의 물성 등을 개선할 수 있는 조핵제 마스터배치를 제공할 수 있는 조핵제 마스터배치의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] 또한, 본 발명은, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 상세하게는, 결정화(結晶化) 온도가 우수하고, 투명성이 양호한 올레핀계 수지 조성물을 얻을 수 있는 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0003] 또한, 본 발명은, 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이며, 상세하게는, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 조핵제를 공급하여 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체에 있어서, 올레핀 중합체에 포함되는 조핵제를 산업적으로 간편하게 또한 효과적으로 재생함으로써, 투명성과 가공성이 우수한 올레핀 수지 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0004] 또한, 본 발명은, 필름재료용 및 섬유 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이며, 상세하게는, 조핵제를 고도로 분산화시킴으로써, 성형성이 양호하고, 또한 투명성이 우수한 필름 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법, 및 과단(破斷)이 적은 섬유 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0005] 또한, 본 발명은, 위생 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이며, 상세하게는, 조핵제 성분의 표면으로의 이행(移行)이 억제되고, 또한 물성이 개선된 성형품을 얻을 수 있으므로, 위생 재료용으로서 바람직한 올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있는 위생 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0006] 또한, 본 발명은, 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이며, 상세하게는, 외관 불량(剛性)이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0007] 첫째로, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부텐-1 등의 올레핀 수지는, 그 성형 가공성, 내열성, 역학적 특성 및 저비중 등이 우수한 장점이 있어, 필름, 시트 및 각종 성형품(구조 부품 등)에 널리 이용되고 있다. 그러나, 올레핀 수지는, 가열 성형 후의 결정화 속도가 늦기 때문에 가공 시의 성형 사이클이 긴 등의 문제가 있으며, 더욱이, 성형 후에도 진행되는 결정화에 의해, 성형물이 변형되는 경우가 있었다. 또한, 가열 성형 시에 큰 결정을 생성하므로 성형물의 강도가 불충분하거나 투명성이 뒤떨어지는 문제점이 있었다.

- [0008] 이러한 문제점은, 올레핀 수지의 결정성에 유래하는 것이며, 미세한 결정을 급속히 생성시킴으로써 해소할 수 있는 것으로 알려져 있다. 미세한 결정을 급속히 생성시키기 위하여, 조핵제나 결정화 촉진제 등을 첨가하는 등의 방법이 사용되고 있다.
- [0009] 상기한 조핵제로서는, 종래부터, 벤조산 나트륨, 4-tert-부틸벤조산 알루미늄염, 아디프산 나트륨 및 2 나트륨 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실레이트 등의 카르복시산 금속염, 나트륨비스(4-tert-부틸페닐)포스페이트, 나트륨-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 및 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 디벤질리텐소르비톨, 비스(메틸벤질리텐)소르비톨 및 비스(디메틸벤질리텐)소르비톨 등의 아세탈 골격을 가지는 화합물 등이 사용되고 있다. 이들은, 예를 들면, 특허 문헌 1~8에 개시되어 있다.
- [0010] 상기 조핵제를 올레핀 수지에 직접 첨가하는 경우, 분말 첨가에 따른 작업 환경의 문제나, 조핵제의 2차 응집에 의한 블록킹 등의 취급성의 문제가 있다. 그러므로, 조핵제의 마스터배치화가 도모되고 있으며, 예를 들면, 특허 문헌 9 및 10에, 올레핀 수지용 마스터배치에 대하여 보고되어 있다. 또한, 특허 문헌 11에, 석유 수지와 조핵제를 용융 혼련한 마스터배치에 대하여 보고되어 있다.
- [0011] 또한, 특허 문헌 12에 있어서, 프로필렌의 예비 중합 후에, 조핵제로서 알루미늄-비스(p-tert-부틸벤조산)하이드록시 또는 벤조산 나트륨염을 첨가하여 2단계의 중합을 행하는 방법이 제안되어 있다.
- [0012] 상기한 바와 같이, 올레핀 수지에 사용하는 조핵제로 관해서는, 지금까지 여러 가지로 검토되고 있지만, 아직도 개량의 여지가 있었다. 예를 들면, 특허 문헌 1~8에 개시된 조핵제는, 올레핀 수지와 상용성(相溶性)이나 올레핀 수지 중에서의 분산성이 충분하지 않고, 조핵제를 고농도 배합한 마스터배치를 제조해도 기대되는 첨가 효과가 나타나지 않는 문제가 있었다.
- [0013] 또한, 특허 문헌 9 및 10에 개시되어 있는 올레핀 수지용 마스터배치는, 올레핀 수지에 대한 투명성이나 역학적 강도 등의 개선 효과는 만족할 수 있는 것은 아니었다.
- [0014] 특허 문헌 11에 개시되어 있는 석유 수지는, 올레핀 수지와 상용성은 양호하지만 올레핀 수지 본래의 물성을 저하시키는 경우가 있었다.
- [0015] 또한, 올레핀 모노머의 중합시에 조핵제를 배합하여 올레핀 모노머를 중합하는 방법은, 조핵제가 중합 촉매의 촉매 활성을 저하시키거나 중합 촉매의 금속과의 상호 작용에 의해 올레핀을 착색시키는 문제가 지적되고 있고, 중합 조건 선정 및 관리가 번잡해지는 문제가 있었다.
- [0016] 상기 특허 문헌 12에 기재된 방법은, 조핵제의 균일 분산과 그에 따른 중합체의 강성의 개선을 목적으로 하지만, 2단계 중합에 의한 중합 방법으로서, 프로필렌의 1단계 중합 후에 조핵제를 첨가하는 방법이다. 특허 문헌 12에는, 조핵제가 중합 활성에 영향을 줄 수 있는 것, 조핵제를 마스킹하는 것, 및 조핵제를 마스킹함으로써 촉매 활성에 대한 악영향을 방지하는 것에 대해서는 개시되어 있지 않다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 방법에서는, 조핵제를 중합 촉매에 직접 접촉시키는 1단계 중합에서는 얻어지지 않는다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 조핵제는, 유기 알루미늄 화합물 및 유기용매에는 용해하지 않고, 중합 활성을 해치는 것이었다.
- [0017] 둘째로, 올레핀계 수지는, 그 성형 가공성, 내열성, 역학적 특성 및 저비중 등이 우수한 장점이 있어, 필름, 시트 및 각종 성형품(구조 부품 등)에 널리 이용되고 있다. 그러나, 올레핀계 수지는 성형시의 결정화 속도가 늦기 때문에, 성형 사이클성이 낮고, 또한, 가열 성형 후의 결정화의 진행에 따라서는 큰 결정이 생성되어, 투명성이나 강도가 부족한 문제점이 있었다.
- [0018] 이러한 문제점은, 모두, 올레핀계 수지의 결정성에 유래하는 것이며, 올레핀계 수지의 결정화 온도를 높이고, 미세한 결정을 급속히 생성시킬 수 있으면 해소되는 것으로 알려져 있다.
- [0019] 이 목적을 위하여, 조핵제 또는 결정화 촉진제를 첨가하는 것이 알려져 있고, 종래부터, 벤조산 나트륨, 4-tert-부틸벤조산 알루미늄염, 아디프산 나트륨 및 2 나트륨비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실레이트 등의 카르복시산 금속염, 나트륨비스(4-tert-부틸페닐)포스페이트, 나트륨-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 및 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 디벤질리텐소르비톨, 비스(메틸벤질리텐)소르비톨 및 비스(디메틸벤질리텐)소르비톨 등의 아세탈 골격을 가지는 화합물 등이 이용되어 왔다.
- [0020] 이들 조핵제를 첨가하는 방법은 널리 알려져 있고, 헨셀 믹서, 밀 롤, V 블렌더, 리본 블렌더, 니더 블렌더, 벤버리 믹서, 슈퍼 믹서 등을 사용하여, 올레핀 수지와 조핵제를 포함하는 첨가제를 혼합하여, 압출기에 투입하여

조립(造粒)하는 것이 행해지고 있다.

- [0021] 또한, 특허 문헌 12에 있어서, 프로필렌의 중합시에, 조핵제로서 알루미늄-비스(p-tert-부틸벤조산)하이드록시나 벤조산 나트륨염을 첨가하는 방법이 제안되어 있다.
- [0022] 그러나, 중합체의 조립 시에 조핵제를 배합하는 방법에서는, 조핵제의 분산 불량에 기인하는 제품 물성의 불균일이 생기는 경우가 있다. 또한, 조핵제가 분말이므로, 작업중에 가루가 날리는 등 작업 환경에 대한 악영향이 나, 오염(contamination)의 문제가 있었다. 한편, 올레핀의 중합시에 조핵제를 배합하면, 조핵제가 중합 활성을 저해시키는 문제가 있었다.
- [0023] 상기 특허 문헌 12에 기재된 방법은, 조핵제의 균일 분산과 그에 따른 중합체의 강성의 개선을 목적으로 하지만, 2단계 중합에 의한 중합 방법으로서, 프로필렌의 1단계 중합 후에 조핵제를 첨가하는 방법이다. 특허 문헌 12에는, 조핵제가, 중합 활성에 영향을 줄 수 있는 것, 조핵제를 마스킹하는 것, 조핵제를 마스킹함으로써 촉매 활성에 대한 악영향을 방지하는 것, 및 지방족 카르복시산 금속염 또는 알칼리금속 함유 하이드로탈사이트를 병용함으로써 조핵제 효과를 향상시키는 효과에 대해서는 개시되어 있지 않다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 방법에서는, 조핵제를 중합 촉매에 직접 접촉시키는 1단계 중합 방법에서는 얻어지지 않는다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 조핵제는, 유기 알루미늄 화합물 및 유기용매에는 용해하지 않고, 중합 활성을 해치는 것이었다.
- [0024] 셋째로, 올레핀 수지는, 염가이며, 투명성, 내열성, 표면 광택성, 내유성(耐油性), 역학적 특성 등의 여러 가지 특성이 양호하므로, 공업용 재료, 자동차 재료, 가전 재료, 포장 재료 등의 폭 넓은 분야에 사용되고 있다. 값싼 제품이므로, 다른 수지 재료를 대체하는 대체에 대한 검토가 진행되고 있다.
- [0025] 올레핀 수지는 성형 후의 결정화 속도가 늦기 때문에, 성형 사이클이 낮고, 또한, 가열 성형 후의 결정화의 진행 상황에 따라서는 큰 결정이 생성되어, 성형품의 투명성이나 강도가 부족한 문제점이 있었다. 이러한 문제점은, 모두, 올레핀 수지의 결정성에 유래하는 것이며, 올레핀 수지의 결정화 온도를 높이고, 미세한 결정을 급속히 생성시킬 수 있으면 해소되는 것으로 알려져 있다.
- [0026] 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 조핵제를 첨가하는 방법으로서, 예를 들면, 특허 문헌 12에서는, 프로필렌의 예비 중합 후에, 조핵제로서 알루미늄-비스(p-tert-부틸벤조산)하이드록시 또는 벤조산 나트륨염을 첨가하여 2단계의 중합을 행하는 방법이 제안되어 있다. 중합 전 또는 중합 중에 조핵제를 첨가하는 방법은, 중합 후의 압출 가공 등의 용융 혼련에 의한 조핵제의 배합 공정을 생략할 수 있는 이점을 얻을 수 있지만, 조핵제가 중합 촉매의 촉매 활성을 저하시키거나 중합 촉매의 금속과의 상호 작용에 의해 중합체를 착색시키는 문제가 지적되고 있고, 중합 조건의 선정 및 관리가 번거롭게 되는 문제가 있었다.
- [0027] 상기 특허 문헌 12에 기재된 방법은, 조핵제의 균일 분산과 그에 따른 중합체의 강성의 개선을 목적으로 하지만, 2단계 중합에 의한 중합 방법으로서, 프로필렌의 1단계 중합 후에 조핵제를 첨가하는 방법이다. 특허 문헌 12에는, 조핵제가 중합 활성에 영향을 줄 수 있는 것, 조핵제를 마스킹하는 것, 및 조핵제를 마스킹함으로써 촉매 활성에 대한 악영향을 방지하는 것에 대해서는 개시되어 있지 않다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 방법에서는, 조핵제를 중합 촉매에 직접 접촉시키는 1단계 중합에서는 얻어지지 않는다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 조핵제는, 유기 알루미늄 화합물 및 유기용매에는 용해하지 않고, 중합 활성을 해치는 것이었다.
- [0028] 일반적으로, 조핵제 단체(單體)로는 유동성이 부족하고, 용매로 슬러리화할 필요가 있지만, 용액 확산성이 부족하고, 경시(經時)에 의해 조핵제가 침전되어 농도가 불균일하게 되기 때문에 배치식(batch type) 중합 방법으로 중합한 올레핀 중합체는 조핵 작용 효과에 불균일이 생기는 문제가 있다.
- [0029] 넷째로, 올레핀 수지는, 그 성형 가공성, 내열성, 역학적 특성 및 저비중 등이 우수한 장점이 있어, 필름, 시트 및 각종 성형품(구조 부품 등)에 널리 이용되고 있다. 그러나, 올레핀 수지는 성형 후의 결정화 속도가 늦기 때문에, 성형 사이클성이 낮고, 또한, 가열 성형 후의 결정화의 진행 상황에 따라서는 큰 결정이 생성되어, 투명성이나 강도가 부족한 문제점이 있었다.
- [0030] 이러한 문제점은, 모두, 올레핀 수지의 결정성에 유래하는 것이며, 올레핀 수지의 결정화 온도를 높이고, 미세한 결정을 급속히 생성시킬 수 있으면 해소될 수 있다.
- [0031] 이 목적을 위하여, 조핵제를 첨가하는 것이 알려져 있고, 종래부터, 벤조산 나트륨, 4-tert-부틸벤조산알루미늄염, 아디프산 나트륨 및 2 나트륨비스클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실레이트 등의 카르복시산 금속염, 나트륨비스(4-tert-부틸페닐)포스페이트, 나트륨-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 및 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 디벤질리덴소르비톨, 비스(메틸벤질리

덴)소르비톨 및 비스(디메틸벤질리덴)소르비톨 등의 아세탈 골격을 가지는 화합물 등이 사용되고 있으며, 예를 들면, 특허 문헌 1~8에 개시되어 있다.

- [0032] 이들 조핵제를 첨가하는 방법은 널리 알려져 있으며, 헨셀 믹서, 밀 롤, V 블렌더, 리본 블렌더, 니더 블렌더, 밴버리 믹서, 슈퍼 믹서 등을 사용하여, 올레핀 수지와 조핵제를 포함하는 첨가제를 혼합하여, 압출기에 투입하여 조립하는 것이 행해지고 있다.
- [0033] 또한, 특허 문헌 12에 있어서, 프로필렌의 예비 중합 후에, 조핵제로서 알루미늄-비스(p-tert-부틸벤조산)하이드록시 또는 벤조산 나트륨염을 첨가하여 2단계의 중합을 행하는 방법이 제안되어 있다.
- [0034] 그러나, 올레핀 수지에 조핵제를 배합하는 방법에서는, 조핵제의 분산 불량에 기인하는 제품 물성의 불균일이 생기는 경우가 있을 뿐만 아니라, 큰 입자 직경의 제품이 혼입되는 경우가 있어, 필름 재료에 있어서는 성형품의 표면이 거칠어지는 등의 외관 불량, 섬유 재료에 있어서는 성형시의 파단의 원인이 되기 때문에, 필름 재료나 섬유 재료 용도로서는 사용할 수 있는 조핵제가 한정되어 있었다. 또한, 분말 조핵제를 사용한 경우, 작업중에 가루가 날리는 등 작업 환경에 대한 악영향이나, 오염의 문제가 있었다.
- [0035] 또한, 올레핀 모노머의 중합시에 조핵제를 배합하여 올레핀 모노머를 중합하는 방법은, 조핵제가 중합 촉매의 촉매 활성을 저하시키거나 중합 촉매의 금속과의 상호 작용에 의해 올레핀을 착색시키는 문제가 지적되어 있고, 중합 조건의 선정 및 관리가 번거롭게 되는 문제가 있었다.
- [0036] 상기 특허 문헌 12에 기재된 방법은, 조핵제의 균일 분산과 그에 따른 중합체의 강성의 개선을 목적으로 하지만, 2단계 중합에 의한 중합 방법으로서, 프로필렌의 1단계 중합 후에 조핵제를 첨가하는 방법이다. 특허 문헌 12에는, 조핵제가 중합 활성에 영향을 줄 수 있는 것, 조핵제를 마스킹하는 것, 및 조핵제를 마스킹함으로써 촉매 활성에 대한 악영향을 방지하는 것에 대해서는 개시되어 있지 않다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 방법에서는, 조핵제를 중합 촉매에 직접 접촉시키는 1단계 중합에서는 얻어지지 않는다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 조핵제는, 유기 알루미늄 화합물 및 유기용매에는 용해하지 않고, 중합 활성을 해치는 것이었다.
- [0037] 다섯째로, 올레핀 수지는, 염가로, 투명성, 내열성, 표면 광택성, 내유성, 역학적 특성 등의 여러가지 특성이 양호하므로, 공업용 재료, 자동차 재료, 가전 재료, 포장 재료 등 폭 넓은 분야에 사용되고 있다. 값싼 제품이므로, 다른 수지 재료를 대체하는 대체에 대한 검토가 진행되고 있으며, 위생 용도 재료로서의 검토도 진행되고 있다.
- [0038] 올레핀 수지를 위생 용도에 사용하는 경우에 요구되는 특성은 여러 가지를 들 수 있지만, 특히, 올레핀 수지는 용기나 포장재로서 내용물과 직접 접촉하는 경우가 있으므로, 올레핀 수지에 배합되는 첨가제가 비이행성일 것과 성형품이 위생성을 확보하는 것이 중요하다.
- [0039] 한편, 올레핀 수지는 성형 후의 결정화 속도가 늦기 때문에, 성형 사이클이 낮고, 또한, 가열 성형 후의 결정화의 진행 상황에 따라서는 큰 결정이 생성되어, 성형품의 투명성이나 강도가 부족한 문제점이 있었다. 이들 문제점은, 모두, 올레핀 수지의 결정성에 유래하는 것이며, 올레핀 수지의 결정화 온도를 높이고, 미세한 결정을 급속히 생성시킬 수 있으면 해소되는 것으로 알려져 있다.
- [0040] 이 목적을 위하여, 조핵제를 첨가하는 것이 알려져 있고, 종래부터, 벤조산 나트륨, 4-tert-부틸벤조산알루미늄염, 아디프산 나트륨 및 2 나트륨비스클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실레이트 등의 카르복시산 금속염, 나트륨비스(4-tert-부틸페닐)포스페이트, 나트륨-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 및 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 디벤질리덴소르비톨, 비스(메틸벤질리덴)소르비톨 및 비스(디메틸벤질리덴)소르비톨 등의 아세탈 골격을 가지는 화합물 등이 사용되고 있으며, 예를 들면, 특허 문헌 1~8에 개시되어 있다.
- [0041] 상기 조핵제 중에서는, 소르비톨 유도체는 우수한 조핵 효과를 나타내지만, 소르비톨 유도체는 수지로부터 블리딩(bleeding)하여, 제막 시에 롤 오염이 생기거나, 가공 시의 악취가 강하기 때문에, 용도에 따라 사용이 제한된다. 또한, 일반적으로 되고 사용되고 있는 방향족 카르복시산의 금속염은 조핵제로서 작용하지만, 올레핀 수지의 투명성을 현저하게 저하시키거나 필름으로 성형한 경우, 보이드(void)가 다수 발생하는 문제가 있다.
- [0042] 조핵제를 올레핀 수지에 첨가하는 방법은, 헨셀 믹서, 밀 롤, V 블렌더, 리본 블렌더, 니더 블렌더, 밴버리 믹서, 슈퍼 믹서 등을 사용하여, 올레핀 수지와 조핵제 또는 투명화제를 포함하는 첨가제를 혼합하여, 압출기에 투입하여 조립하는 것이 행해지고 있다.
- [0043] 또한, 특허 문헌 12에 있어서, 프로필렌의 예비 중합 후에, 조핵제로서 알루미늄-비스(p-tert-부틸벤조산)하이

드록시 또는 벤조산 나트륨염을 첨가하여 2단계의 중합을 행하는 방법이 제안되어 있다.

- [0044] 그러나, 올레핀 중합체와 조핵제를 혼합하여 용융 혼련하는 방법에서는, 올레핀 수지 중에서의 조핵제의 분산 불량에 대응하기 위하여, 필요 이상으로 조핵제를 첨가하지 않으면 안되므로, 성형품 표면으로의 이행이 발생하는 문제가 있었다. 또한, 분말의 조핵제를 사용하는 경우, 작업중에 가루가 날리는 등 작업 환경에 대한 악영향이나, 오염물의 문제가 있었다.
- [0045] 또한, 올레핀 모노머의 중합시에 조핵제를 배합하는 방법은, 중합 후의 압출 가공 등의 용융 혼련에 의한 조핵제의 배합 공정을 생략할 수 있는 이점을 얻을 수 있지만, 조핵제가, 중합 촉매의 촉매 활성을 저하시키거나 중합 촉매의 금속과의 상호 작용에 의해 올레핀 수지를 착색시키는 문제가 지적되어 있고, 중합 조건의 선정 및 관리가 번거롭게 되는 문제가 있었다.
- [0046] 상기 특허 문헌 12에 기재된 방법은, 조핵제의 균일 분산과 그에 따른 중합체의 강성의 개선을 목적으로 하지만, 2단계 중합에 의한 중합 방법으로서, 프로필렌의 1단계 중합 후에 조핵제를 첨가하는 방법이다. 특허 문헌 12에는, 조핵제가 중합 활성에 영향을 줄 수 있는 것, 조핵제를 마스킹하는 것, 및 조핵제를 마스킹함으로써 촉매 활성에 대한 악영향을 방지하는 것에 대해서는 개시되어 있지 않다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 방법에서는, 조핵제를 중합 촉매에 직접 접촉시키는 1단계 중합에서는 얻어지지 않는다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 조핵제는, 유기 알루미늄 화합물 및 유기용매에는 용해하지 않고, 중합 활성을 해치는 것이었다.
- [0047] 여섯째로, 종래, 올레핀 수지는, 경량이며 역학적 물성, 화학적 안정성 및 가공성이 우수한 수지로서 알려져 있고, 컨테이너, 팔릿(pallet) 등의 운반 자재나 자동차용의 내외장 부품, 공업 약품이나 연료용 탱크, 드럼류 등의 대형 용기, 액체 세정용, 샴푸·린스용, 식용유용의 각종 보틀, 가전 재료 등의 공업 재료 분야에 있어서 폭 넓은 용도로 활용되고 있다.
- [0048] 최근, 생산 합리화와 저비용화가 진행되고 있으며, 공업 재료 분야에 있어서, 박육(薄肉) 경량화의 요구가 높아져, 올레핀 수지에 대하여 극히 고도의 성능 향상이 요구되고 있다. 이 요구에 대응하기 위하여, 입체 규칙성이 높은 고성능 촉매의 채용이나 수지 디자인의 최적화가 이루어지고 있지만, 단지 이들 방법을 이용하는 것만으로는, 충분한 성능을 얻는 데는 도달하지 않고, 더욱 높은 강성을 가지는 공업 재료가 요구되고 있었다. 그러나, 올레핀 메이커에 있어서는, 비용을 중시하는 관점에서 대규모 설비 개조, 촉매 전환은, 채산성으로 유리하다고는 할 수 없는 상황에 있었다.
- [0049] 종래, 복합재 개발로서 올레핀 수지에 필러(filler)나 탈크 등의 무기 충전제를 첨가하여, 고강성화를 도모하는 시도가 이루어지고 있다. 예를 들면, 대형 블로우 용도에 있어서, 내열성이나 강성이 요구되는 자동차 부품 등의 구조 부재에서 행해지고 있다. 그러나, 강성 향상을 목적으로 하여 무기 충전제의 첨가량을 증가시키면, 비중이 커지고, 본래의 경량화의 목적을 달성할 수 없게 된다. 따라서, 비중의 증가가 적고 강성을 향상시킨 재료가 기다려지고 있다.
- [0050] 또한, 올레핀 수지는, 성형 가공 후의 결정화 속도가 늦기 때문에, 성형 사이클이 낮고, 또한, 가열 성형 후의 결정화의 진행 상황에 따라서는 큰 결정이 생성되어, 성형품의 투명성이나 강도가 부족한 문제점이 있다. 이들 문제점은, 모두, 올레핀 수지의 결정성에 유래하는 것이며, 올레핀 수지의 성형 가공 시에 미세한 결정을 급속히 생성시킬 수 있으면 해소되는 것으로 알려져 있다.
- [0051] 이 목적을 위하여, 조핵제를 첨가하는 것이 알려져 있고, 종래부터, 벤조산 나트륨, 4-tert-부틸벤조산알루미늄염, 아디프산 나트륨 및 2 나트륨비스클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실레이트 등의 카르복시산 금속염, 나트륨 비스(4-tert-부틸페닐)포스페이트, 나트륨-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 및 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 디벤질리텐소르비톨, 비스(메틸벤질리텐)소르비톨 및 비스(디메틸벤질리텐)소르비톨 등의 아세탈 골격을 가지는 화합물 등이 사용되고 있고, 예를 들면, 특허 문헌 1~8에 개시되어 있다.
- [0052] 상기 조핵제를 올레핀 수지에 첨가하는 방법은, 헨셀 믹서, 밀 롤, V블렌더, 리본 블렌더, 니더 블렌더, 밴버리 믹서, 슈퍼 믹서 등을 사용하여, 올레핀 수지와 조핵제를 포함하는 첨가제를 혼합하여, 압출기에 투입하여 조립하는 것이 행해지고 있다.
- [0053] 또한, 특허 문헌 12에 있어서, 프로필렌의 예비 중합 후에, 조핵제로서 알루미늄-비스(p-tert-부틸벤조산)하이드록시 또는 벤조산 나트륨염을 첨가하여 2단계의 중합을 행하는 방법이 제안되어 있다.
- [0054] 그러나, 올레핀 수지와 조핵제를 용융 혼련에 의해 배합하는 방법은, 조핵제의 분산 불량의 문제에 대응하기 위

하여, 필요 이상으로 조핵제를 첨가하지 않으면 안되므로, 경제적으로 불리할 뿐만 아니라, 조핵제 자체의 착색이 영향을 주어, 성형품이 착색되는 등의 문제가 있었다. 한편, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 조핵제를 첨가하는 방법은, 조핵제가 올레핀 모노머의 중합을 저해하는 문제가 있었다.

[0055] 또한, 올레핀 모노머의 중합시에 조핵제를 배합하는 방법은, 중합 후의 압출 가공 등의 용융 혼련에 의한 조핵제의 배합 공정을 생략할 수 있는 이점을 얻을 수 있지만, 조핵제가, 중합 촉매의 촉매 활성을 저하시키거나 중합 촉매의 금속과의 상호 작용에 의해 올레핀 수지를 착색시키는 문제가 지적되어 있고, 중합 조건의 선정 및 관리가 번거롭게 되는 문제가 있었다.

[0056] 상기 특허 문헌 12에 기재된 방법은, 조핵제의 균일 분산과 그에 따른 중합체의 강성의 개선을 목적으로 하지만, 2단계 중합에 의한 중합 방법으로서, 프로필렌의 1단계 중합 후에 조핵제를 첨가하는 방법이다. 특허 문헌 12에는, 조핵제가 중합 활성에 영향을 줄 수 있는 것, 조핵제를 마스킹하는 것, 및 조핵제를 마스킹함으로써 촉매 활성에 대한 악영향을 방지하는 것에 대해서는 개시되어 있지 않다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 방법에서는, 조핵제를 중합 촉매에 직접 접촉시키는 1단계 중합에서는 얻어지지 않는다. 또한, 특허 문헌 12에 기재된 조핵제는, 유기 알루미늄 화합물 및 유기용매에는 용해하지 않고, 중합 활성을 해치는 것이었다.

선행기술문헌

- [0057] 일본공개특허 소58-1736호 공보
- [0058] 일본공개특허 소59-184252호 공보
- [0059] 일본공개특허 평6-340786호 공보
- [0060] 일본공개특허 평7-11075호 공보
- [0061] 일본공개특허 평7-48473호 공보
- [0062] 일본공개특허 평8-3364호 공보
- [0063] 일본공개특허 평9-118776호 공보
- [0064] 일본공개특허 평10-25295호
- [0065] 일본공개특허 평9-157437호 공보
- [0066] 일본공개특허 제2000-3658호 공보
- [0067] 일본공개특허 제2009-62417호 공보
- [0068] 일본특허 3044259호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0069] 본 발명의 제1 목적은, 올레핀 수지에 대하여, 투명성 및 물성을 향상시키는 것이 가능한 조핵제 마스터배치를 제조할 수 있는 조핵제 마스터배치의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0070] 본 발명의 제2 목적은, 올레핀의 중합 활성을 손상시키지 않고, 결정화 온도가 우수하고, 투명성이 우수한 올레핀계 수지 조성물을 제조할 수 있는, 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0071] 본 발명의 제3 목적은, 투명성 및 가공성이 우수한 올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있는 올레핀 수지 조성물의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0072] 본 발명의 제4 목적은, 조핵제 성분을 올레핀 수지 중에 고분산화시키는 것에 의해, 성형성과 투명성을 개선시키는 동시에 필름 재료 및 섬유 재료의 안정적인 생산을 달성할 수 있는 필름 재료용 및 섬유 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0073] 본 발명의 제5 목적은, 조핵제 성분의 표면으로의 이행이 억제되고, 또한 물성이 개선된 성형품을 얻을 수 있으므로, 위생 재료용으로서 바람직한 올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있는 위생 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

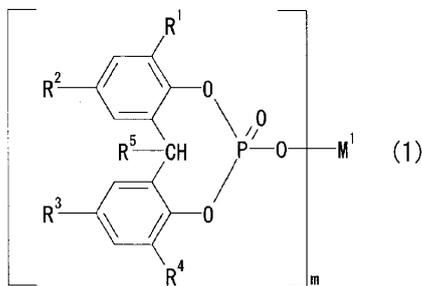
[0074] 본 발명의 제6 목적은, 외관 불량이 억제되고, 강성이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 올레핀 수지 조성물의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0075] 본 발명자들은, 상기 제1 과제를 해결하기 위해 예의(銳意) 검토를 거듭한 결과, 조핵제를 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을 사용하여, 올레핀 모노머를 중합함으로써 상기 문제점을 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0076] 즉, 본 발명의 제1 태양의 조핵제 마스터배치의 제조 방법은, 조핵제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을, 올레핀 모노머의 중합에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.05~20 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하여, 올레핀 모노머를 중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0077] 본 발명의 제1 태양의 조핵제 마스터배치의 제조 방법에 있어서는, 상기 조핵제가, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.



[0078] (식중, R¹~R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 분자를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~9의 알킬기를 나타내고, R⁵는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, m은 1 또는 2를 나타내되, m이 1인 경우, M¹은 수소 원자를 나타내고, m이 2인 경우, M¹은, 2족 원소, Al(OH) 또는 Zn을 나타낸다.)

[0080] 본 발명의 제1 태양의 조핵제 마스터배치의 제조 방법에 있어서는, 상기 조핵제가 아미드 화합물인 것이 바람직하다.

[0081] 또한, 본 발명의 제1 태양의 조핵제 마스터배치의 제조 방법에 있어서는, 상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인 것이 바람직하다.

[0082] 또한, 본 발명의 제1 태양의 조핵제 마스터배치의 제조 방법에 있어서는, 상기 유기 용제가, 지방족 탄화수소 화합물 및 방향족 탄화수소 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

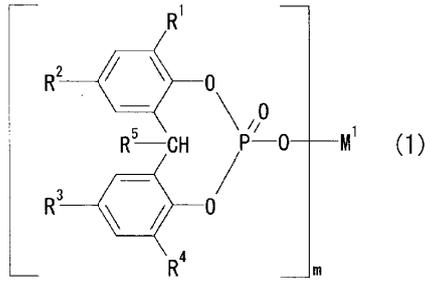
[0083] 본 발명의 제1 태양의 성형품은, 상기 어느 하나의 조핵제 마스터배치의 제조 방법으로 얻어진 조핵제 마스터배치를 올레핀 수지에 배합해 성형하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0084] 또한, 본 발명자들은, 상기 제2 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 올레핀 모노머의 중합 시에, 조핵제 성분이 유기 알루미늄 화합물을 사용하여 용해된 것을 첨가하여 중합하는 제1 공정과, 제1 공정의 중합에서 얻어지는 중합체에 대하여 지방족 카르복시산 금속염 또는 알칼리 금속 함유 하이드로탈사이트를 배합하여 용융 혼련하는 제2 공정을 포함하는 제조 방법에 의하여, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0085] 즉, 본 발명의 제2 태양의 올레핀계 수지의 제조 방법은, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 1종 이상으로 이루어지는 조핵제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을, 중합에 의해 얻어지는 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.001~10 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하는 제1 공정과,

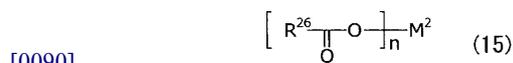
[0086] 하기 일반식(15)으로 표시되는 지방족 카르복시산 금속염의 1 종류 이상으로 이루어지는 지방족 카르복시산 금속염, 또는 알칼리금속 함유 하이드로탈사이트를, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어진 중합체 100 질량부에 대하여 0.001~10 질량부 첨가하여 용융 혼련하는 제2 공정

[0087] 을 포함하는 것을 특징으로 한다.



[0088]

[0089] (식중, R¹~R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~9의 알킬기를 나타내고, R⁵는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, m은 1 또는 2를 나타내며, m이 1인 경우, M¹은 수소 원자를 나타내고, m이 2인 경우, M¹은, 2족 원소, Al(OH) 또는 Zn을 나타낸다.)



[0090]

[0091] (식중, R²⁶은, 분지쇄를 가질 수도 있고, 하이드록실기 및 시클로알킬기로부터 선택되는 1종 이상의 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~30의 지방족 기를 나타내고, M²는, 금속 원자를 나타내고, n은, 1~4의 정수로서, M²의 금속 원자의 가수를 나타낸다.)

[0092] 본 발명의 제2 태양의 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법은, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 1종 이상으로 이루어지는 조핵제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것에 있어서, 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 비율이, 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 알루미늄 분(分)의 몰비로, 1/1000~1/0.3의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0093] 본 발명의 제2 태양의 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법에 있어서는, 상기 일반식(15)으로 표시되는 지방족 카르복시산 금속염이, 스테아르산 리튬염, 미리스트산 리튬염, 스테아르산 나트륨염, 미리스트산 나트륨염, 및 이들의 하이드록시 치환 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하게 사용된다.

[0094] 본 발명의 제2 태양의 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법에 있어서는, 상기 알칼리 금속 함유 하이드로탈사이트 중의 알칼리 금속이, 나트륨 또는 리튬인 것이 바람직하게 사용된다.

[0095] 본 발명의 제2 태양의 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법에 있어서는, 상기 유기 알루미늄 화합물이 트리알킬 알루미늄인 것이 바람직하게 사용된다.

[0096] 본 발명의 제2 태양의 성형품은, 상기 어느 하나의 올레핀계 수지 조성물의 제조 방법으로 얻어진 올레핀계 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0097] 또한, 본 발명자들은, 상기 제3 과제의 해결을 위해 예의 검토한 결과, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 조핵제를 용해시킨 것을 공급하여 올레핀 모노머를 중합하는 방법에 도달하였다.

[0098] 또한, 본 발명자 등은, 마스킹된 조핵제가 올레핀 중합체에 배합된 그 상태로는, 조핵제의 작용 효과를 충분히 발휘하지 못하여, 올레핀 중합체를 성형한 성형품의 투명성이 손상되는 경우가 있는 것을 발견하였다. 이 점에 대하여 검토를 거듭한 결과, 수분 또는 프로톤 공여성 물질을 포함하는 질소 가스, 또는 스팀을 적용함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

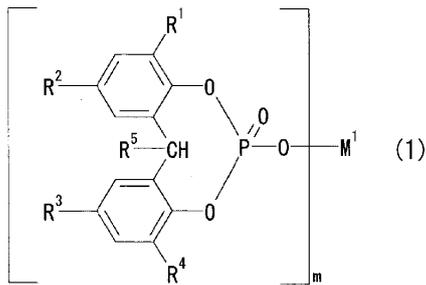
[0099] 본 발명자들의 검토에 따르면, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 조핵제의 재생은, 수분이나 프로톤 공여성 물질과의 접촉에 의해 행할 수 있다. 수처리(水處理) 공정에서 중합 촉매를 분해시키는 방법을 채용하는 경우, 수처리에 의해 조핵제의 재생을 행하는 것도 기대할 수 있지만, 처리수의 양이 증가하면 올레핀 중합체 중의 수분량도 증가한다. 수분량이 많은 올레핀 중합체를 성형한 경우, 성형품의 투명성이 저하되거나, 성형품에 기포가 생기는 등의 문제가 있다. 또한, 수처리 공정의 증대는, 물과 올레핀 중합체의 분리 또는 건조 공정에 요하는 에너지도 증대하여, 공업적으로 불리하다. 따라서, 수분 또는 프로톤 공여성 물질을 포함하는 질소 가스, 또는 스팀을 적용함으로써, 공업적으로 유리한 방법으로, 투명성과 가공성이

우수한 올레핀 수지 조성물을 제조하는 것이 가능하게 된다.

[0100] 즉, 본 발명의 제3 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 중합 전 또는 중합 중에, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 조핵제를 배합하여 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체에 대하여, 물 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 또는 스팀을 접촉시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0101] 또한, 본 발명의 제3 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 중합 전 또는 중합 중에, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 조핵제를 배합하여 올레핀 모노머를 중합하여 이루어지는 올레핀 중합체에 대하여, 수분 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 또는 스팀을 압출기 내에 압입하여 올레핀 중합체를 용융 혼련하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0102] 본 발명의 제3 태양에 있어서는, 상기 조핵제가, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.



[0103] (식중, R¹~R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 분자를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~9의 알킬기를 나타내고, R⁵는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, m은 1 또는 2를 나타내되, m이 1인 경우, M¹은 수소 원자를 나타내고, m이 2인 경우, M¹은, 2족 원소, Al(OH) 또는 Zn을 나타낸다.)

[0105] 본 발명의 제3 태양에 있어서는, 상기 조핵제가 아미드 화합물인 것이 바람직하다.

[0106] 또한, 본 발명의 제3 태양의 제조 방법에 있어서는, 상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인 것이 바람직하다.

[0107] 또한, 본 발명의 제3 태양의 제조 방법에 있어서는, 상기 유기 용제가, 지방족 탄화수소 화합물 및 방향족 탄화수소 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0108] 본 발명의 제3 태양에 있어서는, 상기 프로톤 공여성 물질이, 메탄올 및 에탄올로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0109] 또한, 본 발명의 제3 태양은 올레핀 중합체가, 폴리프로필렌인 것이 바람직하다.

[0110] 본 발명의 제3 태양의 올레핀 수지 조성물은, 상기 본 발명의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조되고, 포함되는 수분량이, 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 0.1~5 질량부의 범위 내인 것을 특징으로 한다.

[0111] 또한, 본 발명의 제3 태양의 성형품은 상기 올레핀 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

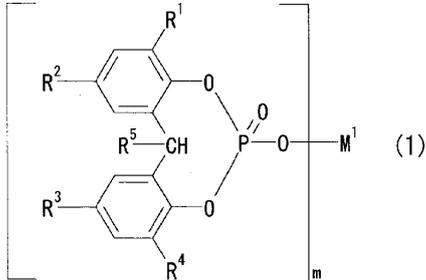
[0112] 또한, 본 발명자들은, 상기 제4, 제5, 제6 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 조핵제를 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을 사용하여, 올레핀 모노머를 중합함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0113] 즉, 본 발명의 제4 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 조핵제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을, 올레핀 모노머의 중합에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.001~0.5 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하여 올레핀 모노머를 중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0114] 본 발명의 제4 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 바람직하게는, ISO-6452에 규정되는 포깅(fogging) 시험에 있어서, 가열 온도 100℃, 가열 시간 5시간, 냉각 온도 50℃의 조건 하에서 포깅하지 않는 올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[0115] 본 발명의 제4 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 바람직하게는, ISO178에 준거하여 측정된 휨 탄성율이 1600 MPa 이상인 성형품을 얻을 수 있는 올레핀 수지 조성물의 제조 방법으로서, 조핵제 성분을 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을, 올레핀 모노머 중합에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.001~0.5 질량부가 되도록, 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 배합하여, 올레핀 모노머를 중합하는 공정을 포함하는 것이다.

[0116] 본 발명의 제4 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 있어서는, 상기 조핵제가, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.



[0117]

[0118] (식중, R¹~R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~9의 알킬기를 나타내고, R⁵는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, m은 1 또는 2를 나타내며, m이 1인 경우, M¹은 수소 원자를 나타내고, m이 2인 경우, M¹은, 2족 원소, Al(OH) 또는 Zn을 나타낸다.)

[0119] 본 발명의 제4 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 있어서는, 상기 조핵제가 아미드 화합물인 것이 바람직하다.

[0120] 또한, 본 발명의 제4 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 있어서는, 상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인 것이 바람직하다.

[0121] 또한, 본 발명의 제4 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 있어서는, 상기 유기 용제가, 지방족 탄화수소 화합물 및 방향족 탄화수소 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0122] 본 발명의 제4 태양의 성형품은, 상기 어느 하나의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 올레핀 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0123] 본 발명의 위생 재료는, 상기 본 발명의 제4 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 올레핀 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0124] 본 발명의 필름은, 상기 본 발명의 제4 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 올레핀 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0125] 본 발명의 섬유 재료는, 상기 본 발명의 제4 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 올레핀 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0126] 본 발명의 제1 태양에 의하면, 올레핀 중합체에 대하여, 투명성이 우수하고, 높은 결정화 온도를 부여할 수 있는 조핵제 마스터배치를 제조하는 것이 가능하게 된다. 이는, 핵제가 균일하게 분산됨으로써, 올레핀 중합체의 결정화가 균일하게 일어나는 결과인 것으로 여겨진다.

[0127] 본 발명의 제2 태양에 의하면, 투명성이 우수하고, 결정화 온도가 높은 올레핀계 수지 조성물을 제조하는 것이 가능하게 된다.

[0128] 본 발명의 제3 태양에 의하면, 투명성과 가공성이 우수한 올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있는 올레핀 수지 조성물의 제조 방법, 이것에 의해 제조된 올레핀 수지 조성물 및 성형품을 제공하는 것이 가능하게 된다.

[0129] 본 발명의 제4 태양에 따르면, 투명성 및 성형성이 개선된 성형품을 얻을 수 있어, 특히, 필름 재료나 섬유 재료의 안정적인 생산을 달성하는 것이 가능하게 된다.

[0130] 또한, 본 발명의 제4 태양에 따르면, 조핵제 성분의 표면으로의 이행이 억제되고, 또한 물성이 개선된 성형품을 얻을 수 있으므로, 위생 재료용으로서 바람직한 올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있는 위생 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이 가능하게 된다.

[0131] 또한, 본 발명의 제4 태양에 따르면, 중합 활성을 저하시키지 않고, 외관 불량이 억제되며, 강성이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 올레핀 수지 조성물의 제조 방법을 제공할 수 있고, 성형품의 경량 박형화를 달성하는 것이 가능하게 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

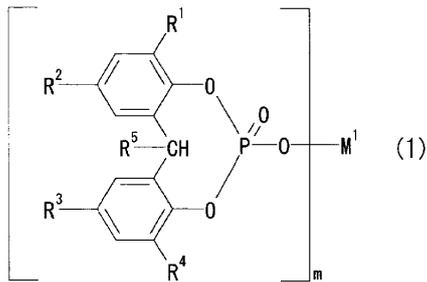
[0132] [본 발명의 제1 태양의 실시형태]

[0133] 본 발명의 제1 태양의 조핵제 마스터배치의 제조 방법에 대하여, 이하에서 상세하게 설명한다.

[0134] 본 발명에 사용되는 조핵제(결정핵제) 성분으로서는, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해하는 조핵제를 예로 들 수 있다. 용해되지 않는 것은 수지중으로의 분산성이 좋지 못하여 본 발명의 효과를 얻을 수 없을 경우가 있다. 조핵제 성분의 용해성에 대해서는, 본 발명의 제조 방법을 실시하기 전에 미리 확인해 둘 필요가 있다. 용해하는지의 여부는, 조핵제를, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시켜, 잔존물이 발생하는지를 육안에 의해 확인함으로써 판단할 수 있다.

[0135] 구체적인 화합물로서는, 예를 들면, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물, 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 아마이드 화합물 등을 들 수 있지만, 유기 알루미늄 화합물에 의해 분해하는 조핵제는 중합체를 착색시키거나 중합 활성을 저해하는 경우가 있으므로, 본 발명의 제조 방법에서는 채용할 수가 없다.

[0136] 본 발명에 있어서는, 상기 조핵제는 하기 일반식(1),



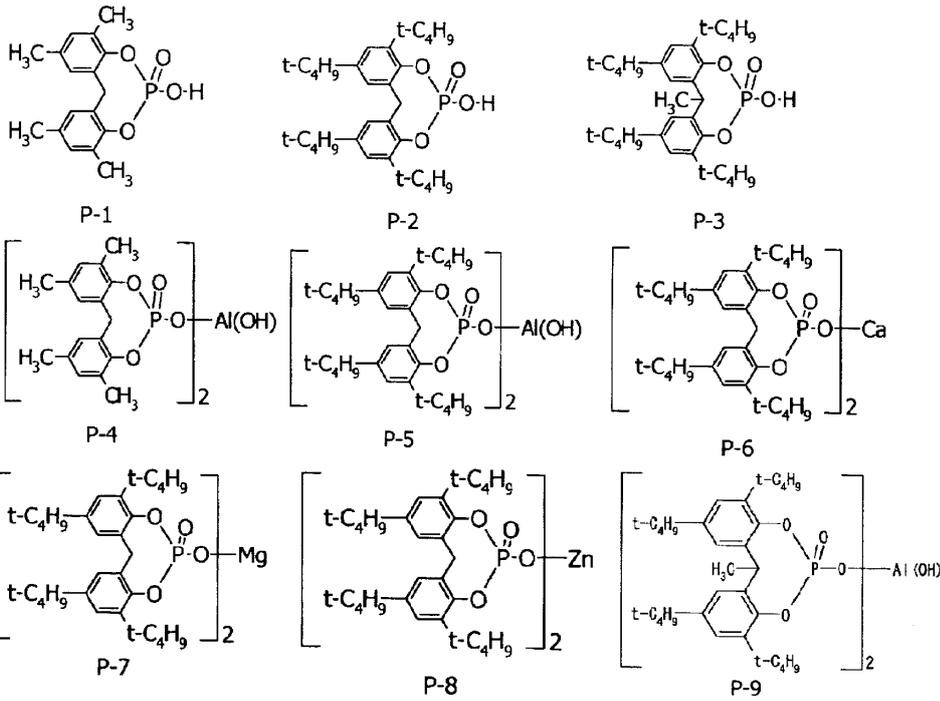
[0137]

[0138] (식중, R¹~R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 분자를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~9의 알킬기를 나타내고, R⁵는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, m은 1 또는 2를 나타내며, m이 1인 경우, M¹은 수소 원자를 나타내고, m이 2인 경우, M¹은, 2족 원소, Al(OH) 또는 Zn을 나타낸다.)으로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0139] 상기 일반식(1) 중의, R¹, R², R³ 및 R⁴로 표시되는, 탄소 원자수 1~9의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소부틸기, 아밀기, 이소아밀기, tert-아밀기, 헥실기, 시클로헥실기, 헵틸기, 이소헵틸기, tert-헵틸기를 들 수 있지만, 이들 중에서도 특히메틸기, tert-부틸기, tert-헵틸기인 것이 바람직하다.

[0140] 상기 일반식(1) 중의 M¹으로 표시되는 제2족 원소로서는, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐을 예로 들 수 있으며, 이들 중에서도, 마그네슘, 칼슘이, 조핵제 성분의 핵제 효과가 현저하므로 바람직하다.

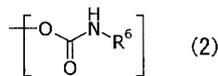
[0141] 본 발명에서 사용되는 조핵제 성분으로서는, 예를 들면, 하기의 화합물을 들 수 있다. 단, 본 발명은 하기의 화합물에 의해 제한을 받는 것은 아니다.



[0142]

[0143]

본 발명에서의 상기 아미드 화합물로서는, 예를 들면, 하기 일반식(2),



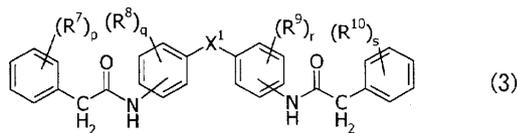
[0144]

[0145]

(식중, R⁶는 수소 원자, 분지를 가질 수도 있고, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~12의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3~12의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~20의 아릴기를 나타내고, 복수 존재하는 R⁶는 각각 상이한 것일 수도 있다)으로 표시되는 카르바메이트 구조가 탄소 원자수 1~10의 탄화수소기를 통하여 적어도 4개 이상 연결된 구조를 가지는 화합물,

[0146]

하기 일반식(3),



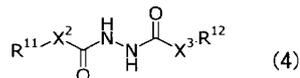
[0147]

[0148]

(식중, X¹은 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬렌기이며, R⁷~R¹⁰은, 각각, 독립적으로, 할로겐 원자, 치환기를 가질 수도 있고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알킬기, 및 치환되어 있어도 되고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 나타내고, p, q, r, s는 각각 독립적으로, 0~3의 정수(단, p 및 s는 0은 아님)를 나타냄)으로 표시되는 화합물,

[0149]

하기 일반식(4),

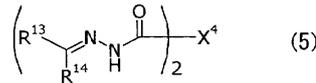


[0150]

[0151]

(식중, R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로, 분지 및/또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~20의 아릴기를 나타내고, X² 및 X³는, 각각 독립적으로, 단결합원, 또는 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬렌기를 나타낸다. 단, 상기 치환기는 수산기를 제외함)으로 표시되는 화합물,

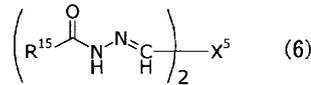
[0152] 하기 일반식(5),



[0153]

[0154] (식중, R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 분지 및/또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~12의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~20의 아릴기를 나타내고, X⁴는, 분지 및/또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬렌기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~20의 아릴렌기를 나타낸다. 그리고, R¹³ 및 R¹⁴가 서로 결합하여 축합환 구조를 형성해도 된다)으로 표시되는 화합물,

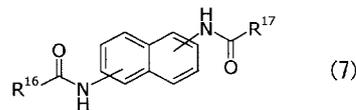
[0155] 하기 일반식(6),



[0156]

[0157] (식중, R¹⁵는, 수소 원자, 분지 및/또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~12의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~20의 아릴기를 나타내고, X⁵는, 분지 및/또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬렌기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~20의 아릴렌기를 나타냄)으로 표시되는 화합물,

[0158] 하기 일반식(7),



[0159]

[0160] (식중, R¹⁶ 및 R¹⁷은 각각 독립적으로, 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄)으로 표시되는 화합물, 지방산 아마이드화합물 등을 들 수 있다.

[0161] 상기 일반식(2)으로 표시되는 카르바메이트 구조가 결합되는 탄소 원자수 1~10의 탄화수소기란, 탄소 원자와 수소 원자로 구성되는 관능기를 나타내고, 그 분자 구조는, 알칸, 알켄, 시클로알칸, 방향족 탄화수소 등을 예로 들 수 있으며, 이러한 탄화수소기 중 적어도 4개의 수소 원자가 카르바메이트 구조로 치환된 것을 나타낸다. 상기 탄화수소기는, 산소 원자, 유황 원자, 카르보닐기, 에스테르기, 아마이드기, 이미노기 또는 아릴기로 중단되어 있어도 되고, 탄화수소기 중의 수소 원자가 하기의 치환기로 치환된 것이라도 된다. 이들 중단 또는 치환은 조합되어 있어도 된다.

[0162] 상기 일반식(2) 중의 R⁶로 표시되는 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~12의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, 2-헥실기, 3-헥실기, 헵틸기, 2-헵틸기, 3-헵틸기, 이소헵틸기, tert-헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, tert-옥틸기, 노닐기, 이소노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 헥실기, 옥틸기가 바람직하다.

[0163] 이들 알킬기는, 산소 원자, 유황 원자, 카르보닐기, 에스테르기, 아마이드기, 이미노기 또는 하기의 아릴기로 중단되어 있어도 되고, 알킬기 중의 수소 원자가 하기의 치환기로 치환되어 있어도 되고, 이들 중단 또는 치환은 조합되어 있어도 된다.

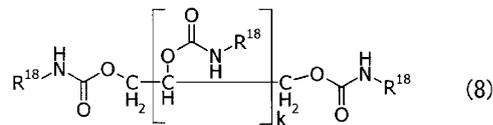
[0164] 상기 일반식(2) 중의 알킬기가 가질 수도 있는 치환기로서는, 하이드록시기, 할로젠 원자, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알카노일옥시기, 알콕시카르보닐기 등의 쇠상 지방족 기, 피롤, 피란, 티오피렌, 이미다졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 모르폴린, 2H-피란, 4H-피란, 페닐, 비페닐, 트리페닐, 나프탈렌, 안트라센, 피롤리딘, 피린진, 인돌린, 인돌, 이소인돌, 인다졸, 퓨린, 퀴놀리진, 퀴놀린, 이

소퀴놀린, 또는 시클로알킬기 등의 환상 지방족기를 예로 들 수 있다.

[0165] 상기 일반식(2) 중의 R⁶로 표시되는, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3~12의 시클로알킬기로서는, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기 등을 예로 들 수 있고, 시클로헥실기가 바람직하다. 시클로알킬기 중의 수소 원자가, 하이드록시기, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알콕시 알킬기, 알카노일옥시기, 알콕시카르보닐기, 니트릴기 또는 시아노기로 치환되어 있어도 된다.

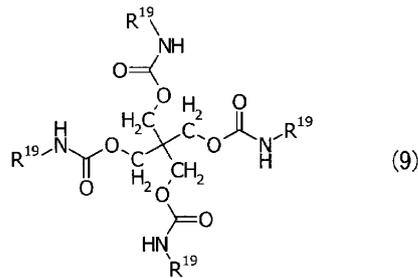
[0166] 상기 일반식(2) 중의 R⁶로 표시되는, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~20의 아릴기로서는, 아릴기 중의 수소 원자가, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알콕시알킬기, 알카노일옥시기, 또는 알콕시카르보닐기로 치환되어 있어도 되고, 이들 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 3,4,5-트리메톡시페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기 등을 예로 들 수 있고, 페닐기가 바람직하다.

[0167] 상기 일반식(2)으로 표시되는 화합물 중, 하기 일반식(8),



[0168]

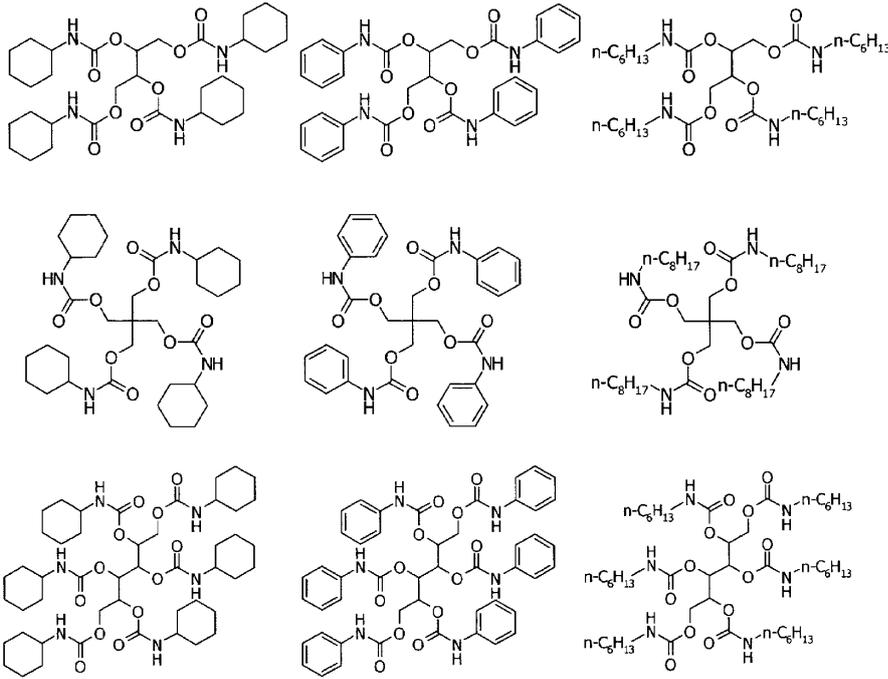
[0169] (식중, R¹⁸은, 상기 일반식(2) 중의 R⁶와 동일한 것을 나타내고, k는 2~10의 정수를 나타내고, 복수 존재하는 R¹⁸은 각각 상이한 것이라도 된다)으로 표시되는 화합물, 또는 하기 일반식(9),



[0170]

[0171] (식중, R¹⁹는, 상기 일반식(2) 중의 R⁶와 동일한 것을 나타내고, 복수 존재하는 R¹⁹는 각각 상이한 것이라도 된다)으로 표시되는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0172] 본 발명에서의 상기 일반식(2)으로 표시되는 화합물의 구체적인 구조로서는, 하기의 화합물을 들 수 있다. 단, 본 발명은 하기의 화합물로 제한되는 것은 아니다.



[0173]

[0174]

상기 일반식(3) 중에서의 X^1 의 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기, 펜틸렌기 등을 들 수 있고, 이들 알킬렌기 중의 $-CH_2-$ 는, $-O-$, $-CO-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 로 치환되어 있어도 되고, 또한 알킬렌기 중의 수소 원자가, 할로겐 원자, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알카노일옥시기, 알콕시카르보닐기, 니트로기, 시아노기, 아릴기 또는 포화 지방족 환으로 치환되어 있어도 된다.

[0175]

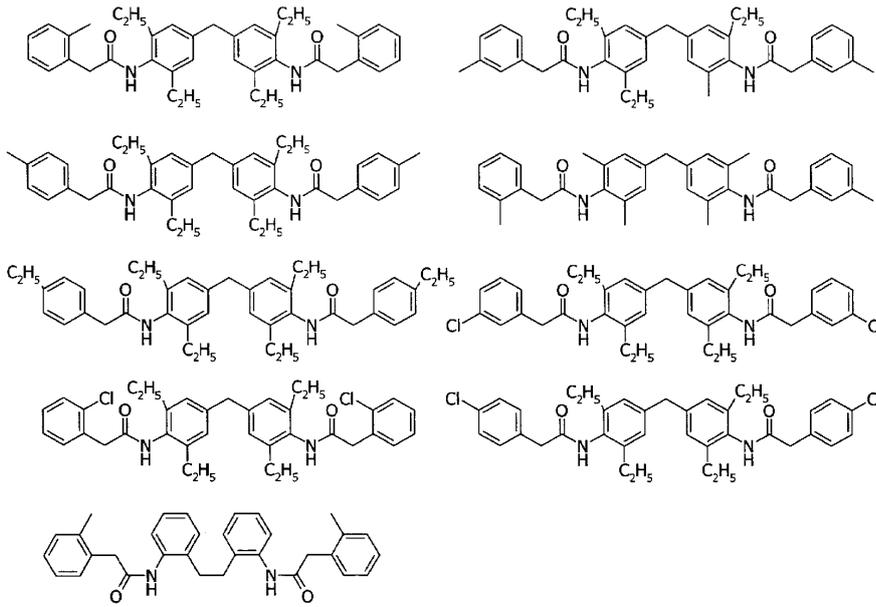
상기 일반식(3) 중에서의 $R^7 \sim R^{10}$ 의 치환기를 가질 수도 있고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, tert-부틸기 등을 예로 들 수 있고, 이들 알킬기는, 산소 원자, 유황 원자, 카르보닐기, 에스테르기, 아마이드기, 이미노기 또는 상기한 아릴기로 중단되어 있어도 되고, 알킬기 중의 수소 원자가 상기한 치환기로 치환되어 있어도 되고, 이들 중단 또는 치환은 조합되어 있어도 된다.

[0176]

상기 일반식(3) 중에서의 $R^7 \sim R^{10}$ 의 치환되어 있어도 되고 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기 등을 예로 들 수 있다. 이들 알콕시기는, 산소 원자, 유황 원자, 카르보닐기, 에스테르기, 아마이드기, 이미노기 또는 상기한 아릴기로 중단되어 있어도 되고, 알콕시기 중의 수소 원자가 상기한 치환기로 치환되어 있어도 되고, 이들 중단 또는 치환은 조합되어 있어도 된다.

[0177]

본 발명에서의 상기 일반식(3)으로 표시되는 화합물의 구체적인 구조로서는, 하기의 화합물을 예로 들 수 있다. 단, 본 발명은 하기의 화합물로 제한되는 것은 아니다.



[0178]

[0179]

상기 일반식(3)으로 표시되는 화합물 중에서도, 일반식(3) 중의 R⁷ 및 R¹⁰이 벤젠환의 오르토 위치에 있는 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0180]

또한, 상기 일반식(3) 중의 p 및 s가 1이고, 또한 q 및 r이 2인 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0181]

상기 일반식(4) 중의 R¹¹ 또는 R¹²로 표시되는, 분지 및/또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~10의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, 2-헥실기, 3-헥실기, 헵틸기, 2-헵틸기, 3-헵틸기, 이소헵틸기, tert-헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, tert-옥틸기, 노닐기, 이소노닐기, 데실기 등을 들 수 있고, 이들 알킬기는, 산소 원자, 유황 원자, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 이미노기 또는 상기한 아릴기로 중단되어 있어도 되고, 알킬기 중의 수소 원자가 상기한 치환기로 치환되어 있어도 되고, 이들 중단 또는 치환은 조합되어 있어도 된다.

[0182]

상기 일반식(4) 중의 R¹¹ 또는 R¹²로 표시되는, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기로서는, 상기 일반식(2) 중의 R⁶와 동일한 것을 예로 들 수 있다.

[0183]

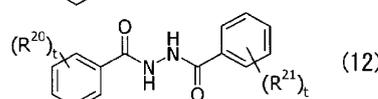
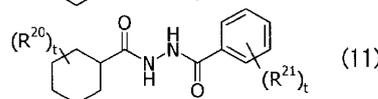
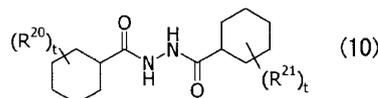
상기 일반식(4) 중의 R¹¹ 또는 R¹²로 표시되는, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~20의 아릴기로서는, 상기 일반식(2) 중의 R⁶와 동일한 것을 예로 들 수 있다.

[0184]

상기 일반식(4) 중의 X² 또는 X³로 표시되는, 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬렌기는, 상기 일반식(3) 중의 X¹과 동일한 것을 예로 들 수 있다.

[0185]

상기 일반식(4)으로 표시되는 화합물 중, 하기 일반식(10)~(12),



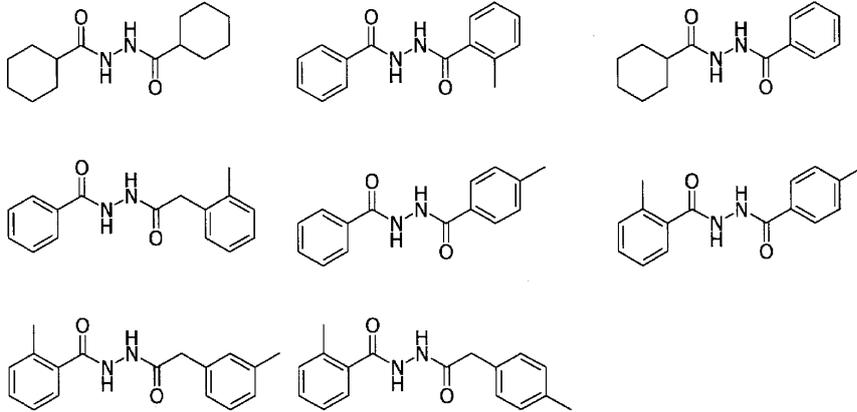
[0186]

[0187]

(식중, R²⁰은, 상기 일반식(4) 중의 R¹¹과 동일한 것을 나타내고, R²¹은, 상기 일반식(4) 중의 R¹²와 동일한 것을

나타내고, t는, 0 또는 1을 나타냄) 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0188] 본 발명에서의 상기 일반식(4)으로 표시되는 화합물의 구체적인 구조로서는, 하기의 화합물을 예로 들 수 있다. 단, 본 발명은 하기의 화합물로 제한되는 것은 아니다.



[0189]

[0190] 상기 일반식(5) 중의 R^{13} 및 R^{14} 또는 상기 일반식(6) 중의 R^{15} 로 표시되는, 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~12의 알킬기로서는, 상기 일반식(2) 중의 R^6 와 동일한 것을 예로 들 수 있다.

[0191] 상기 일반식(5) 중의 R^{13} 및 R^{14} 또는 상기 일반식(6) 중의 R^{15} 로 표시되는, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬기로서는, 상기 일반식(2) 중의 R^6 와 동일한 것을 예로 들 수 있다.

[0192] 상기 일반식(5) 중의 R^{13} 및 R^{14} 또는 상기 일반식(6) 중의 R^{15} 로 표시되는, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~20의 아릴기로서는, 상기 일반식(2) 중의 R^6 와 동일한 것을 예로 들 수 있다.

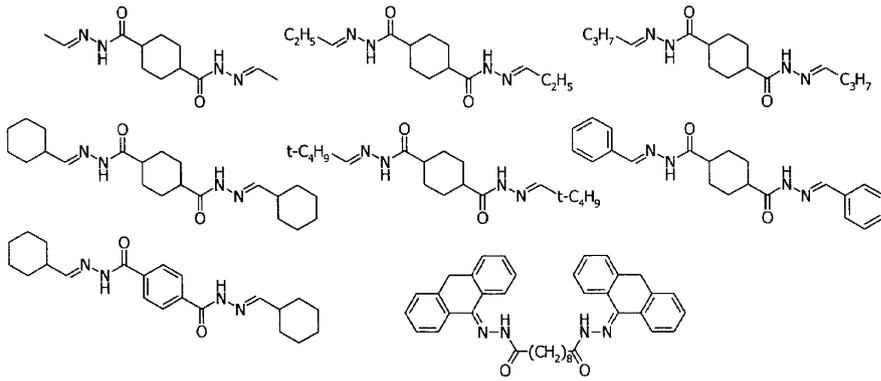
[0193] 상기 일반식(5) 또는 (6) 중의 X^4 및 X^5 로 표시되는, 분지를 가질 수도 있고 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 메틸에틸렌기, 부틸렌기, 1-메틸프로필렌기, 2-메틸프로필렌기, 1,2-디메틸프로필렌기, 1,3-디메틸프로필렌기, 1-메틸부틸렌기, 2-메틸부틸렌기, 3-메틸부틸렌기, 1,3-디메틸부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기 등을 예로 들 수 있다. 이들 알킬렌기는, 산소 원자, 유황 원자, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 이미노기 또는 상기한 아릴기로 중단되어 있어도 되고, 알킬렌기 중의 수소 원자가 상기한 치환기로 치환되어 있어도 되고, 이들 중단 또는 치환은 조합되어 있어도 된다.

[0194] 상기 일반식(5) 또는 (6) 중의 X^4 및 X^5 로 표시되는, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 3~12의 시클로알킬렌기로서는, 1,2-시클로프로필렌기, 1,3-시클로헵틸렌기, 트랜스-1,4-시클로헥실렌기 등을 예로 들 수 있다. 이들 시클로알킬렌기 중의 수소 원자가 상기한 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0195] 상기 일반식(5) 또는 (6) 중의 X^4 및 X^5 로 표시되는, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~20의 아릴렌기로서는, 예를 들면, 1,4-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,5-나프틸렌기, 2,6-나프틸렌기, 2,6-페나렌기, 1,6-페난트렌기, 2,7-페난트렌기, 2,6-안트라센기 등을 들 수 있다. 이들 아릴렌기의 수소 원자가 상기한 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0196] 또한, 상기 일반식(5) 중의 R^{13} 및 R^{14} 또는, 상기 일반식(6) 중의 R^{15} 가 알킬기인 경우, 알킬기의 탄소수가 길어지면, 올레핀 중합체의 조핵제로서의 작용 효과를 나타내지만, 화합물 자체의 내열성이 저하되고, 올레핀 중합체의 성형 가공 시에, 분해하여 성형품에 악영향을 미치는 경우가 있으므로, 본 발명에 있어서, R^{13} , R^{14} , 또는 R^{15} 가 나타내는 알킬기의 탄소 원자수는 1~8의 범위 내가 바람직하고, 1~5의 범위 내가 특히 바람직하다.

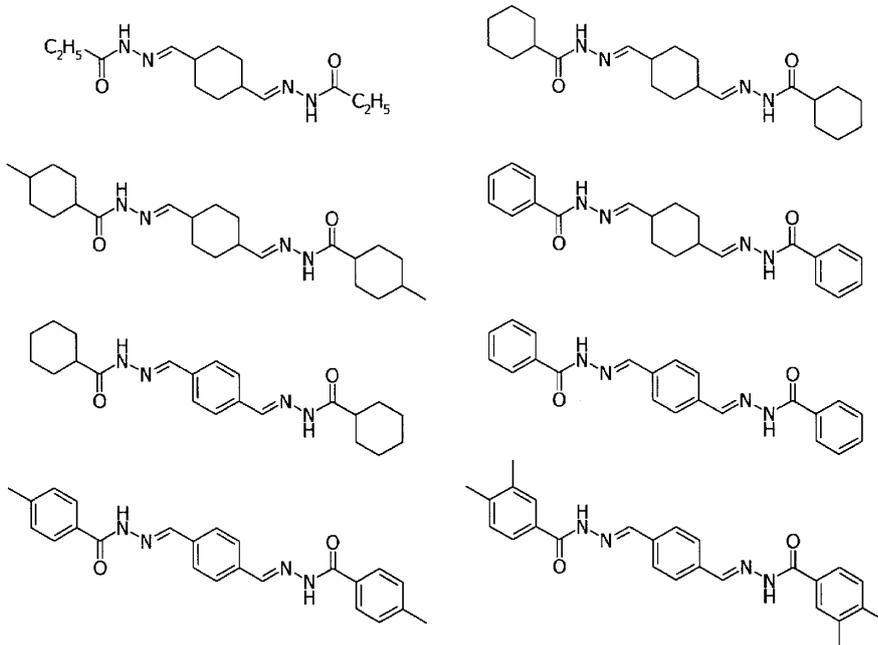
[0197] 본 발명에서의 상기 일반식(5)으로 표시되는 화합물의 구체적인 구조로서는, 하기의 화합물을 예로 들 수 있다. 단, 본 발명은 하기의 화합물로 제한되는 것은 아니다.



[0198]

[0199]

본 발명에서의 상기 일반식(6)으로 표시되는 화합물의 구체적인 구조로서는, 하기의 화합물을 예로 들 수 있다. 단, 본 발명은 하기의 화합물로 제한되는 것은 아니다.



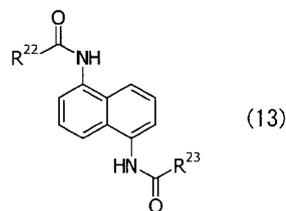
[0200]

[0201]

상기 일반식(7)에서의 R¹⁶ 및 R¹⁷로 표시되는, 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~6의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, tert-펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 이소헥실기 등을 예로 들 수 있다.

[0202]

상기 일반식(7)으로 표시되는 화합물 중, 하기 일반식(13),



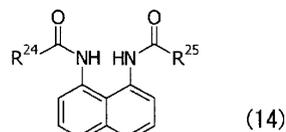
[0203]

[0204]

(식중, R²²는, 일반식(7) 중의 R¹⁶과 동일한 것을 나타내고, R²³은 일반식(7) 중의 R¹⁷과 동일한 것을 나타냄),

[0205]

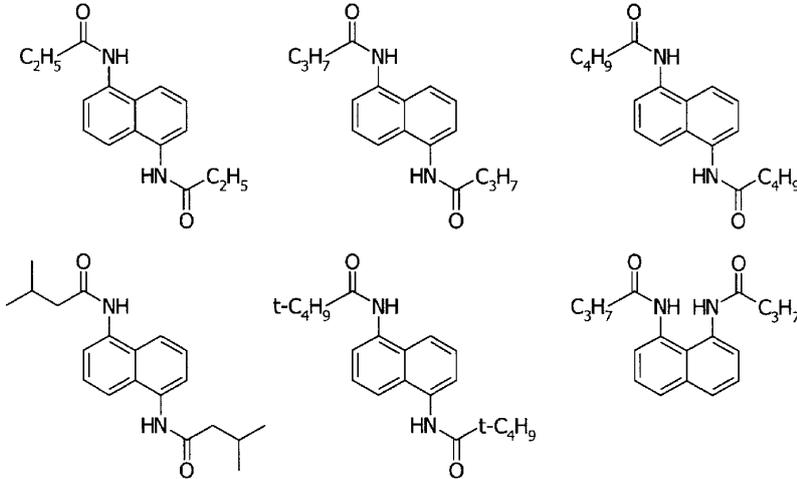
또는, 하기 일반식(14),



[0206]

[0207] (식중, R²⁴는, 일반식(7) 중의 R¹⁶과 동일한 것을 나타내고, R²⁵는, 일반식(7) 중의 R¹⁷와 동일한 것을 나타냄)으로 표시되는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0208] 본 발명에서의 상기 일반식(7)으로 표시되는 화합물의 구체적인 구조로서는, 하기의 화합물을 들 수 있다. 단, 본 발명은 하기의 화합물로 제한되는 것은 아니다.



[0209]

[0210] 상기 지방산 아미드 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌비스스테아로아미드, 에틸렌비스(12-하이드록시스테아로아미드), 스테아르산 아미드 등을 들 수 있다.

[0211] 또한, 상기한 것 이외의 아미드 화합물로서는, 예를 들면, 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리시클로헥실아미드, 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(2-메틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(3-메틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(4-메틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(2,3-디메틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(2-에틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(3-에틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(4-에틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(2-n-프로필시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(3-n-프로필시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(4-n-프로필시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(2-이소프로필시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(3-이소프로필시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(4-이소프로필시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(2-n-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(3-n-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(4-n-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(2-이소부틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(3-이소부틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(4-이소부틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(2-sec-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(3-sec-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(4-sec-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(2-tert-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(3-tert-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3-프로판트리카르복시산 트리(4-tert-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라시클로헥실아미드, 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(2-메틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(3-메틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(4-메틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(2-에틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(3-에틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(4-에틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(2-n-프로필시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(3-n-프로필시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(4-n-프로필시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(2-이소프로필시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(3-이소프로필시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(4-이소프로필시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(2-n-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(3-n-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(4-n-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(2-이소부틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(3-이소부틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(4-이소부틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(2-sec-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(3-sec-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(4-sec-부틸시클로헥실아미드),

1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(2-tert-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(3-tert-부틸시클로헥실아미드), 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 테트라(4-tert-부틸시클로헥실아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(벤질아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(시클로헥틸아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(3-메틸시클로헥실아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(3,4-디메틸페닐아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(시클로도데실아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(tert-옥틸아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(S(+)-1-시클로헥실에틸아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(R(-)-1-시클로헥실에틸아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(시클로옥틸아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(2,3-디메틸시클로헥실아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(시클로옥틸아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(n-부틸아미드), 1,3,5-벤젠트리카르복시산 트리스(1,1,3,3-테트라메틸부틸아미드), 1,3,5-트리스(2,2-디메틸프로피온아미드)벤젠 등을 들 수 있다.

- [0212] 상기 조핵제 성분의, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대한 사용량은, 0.05~20 질량부의 범위가 바람직하고, 0.1~5 질량부의 범위가 더욱 바람직하다. 0.05 질량부보다 적으면 마스터배치 중의 조핵제의 비율이 적고, 올레핀 수지에 원하는 성능을 부여하기 위해서는 본 발명에서 얻어진 조핵제 마스터배치를 다량으로 첨가하지 않으면 안되므로 경제적이지 않다. 20 질량부 이상 배합하는 것은 가능하지만, 20 질량부보다 많으면 조핵제 성분을 용해시키기 위해 유기 알루미늄 화합물을 다량으로 첨가하지 않으면 안되어 경제적이지 않으며, 올레핀 중합체에 유기 알루미늄 화합물이 잔류하는 경우가 있다.
- [0213] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 조핵제 성분이 유기 알루미늄 화합물, 또는 유기 알루미늄 및 유기 용제에 용해된 것을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하지만, 첨가 개소는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 중합계, 촉매계, 배합관 중 어디에도 첨가할 수 있다.
- [0214] 상기 조핵제 성분을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하는 경우에는, 조핵제 성분 및 유기 알루미늄 화합물을 혼합한 것이라도 되고, 유기용매 중에 상기 조핵제를 분산시킨 후 유기 알루미늄 화합물을 부가하여, 조핵제 성분을 용해시킨 것이라도 된다. 이에 따라, 조핵제 성분이, 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹되는 것으로 생각된다.
- [0215] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 예를 들면, 알킬 알루미늄, 알킬 알루미늄 하이드라이드 등을 사용할 수 있지만, 알킬 알루미늄이 바람직하고, 특히 바람직하게는, 트리알킬 알루미늄이며, 구체적으로는, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필 알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실 알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄 등을 예로 들 수 있다. 상기 유기 알루미늄 화합물은 모두 혼합물로서 사용할 수 있다. 또한, 알킬 알루미늄 또는 알킬 알루미늄 하이드라이드와 물의 반응에 의해 얻어지는 알루미늄산화물 마찬가지로 사용할 수 있다.
- [0216] 본 발명의 조핵제 마스터배치의 제조 방법에 있어서는, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리된 것을 물, 알코올, 산 등의 수소 공여성 화합물로 처리함으로써, 재생 가능하게 된 유기 알루미늄 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0217] 상기 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 혼합비로서는, 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 알루미늄 분의 몰비가, 1/1000~1/0.3인 것이 바람직하다. 1/0.3보다 조핵제 성분이 많으면 과잉의 조핵제 성분이 올레핀의 중합 활성에 악영향을 미치는 경우가 있으며, 1/1000보다 조핵제 성분이 적으면 중합 후에 유기 알루미늄 화합물이 올레핀 중합체에 잔류하고, 올레핀 중합체의 물성이 저하되거나, 촉매 금속의 성분에 영향을 주어 원하는 중합을 행할 수 없는 경우가 있다.
- [0218] 상기 유기 용제로서는, 지방족 및 방향족 탄화수소 화합물을 예로 들 수 있다. 지방족 탄화수소 화합물로서는, 예를 들면, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 이소옥탄 및 정제 케로신 등의 포화 탄화 수소 화합물, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄 등의 환상 포화 탄화 수소 화합물 등을 들 수 있고, 방향족 탄화수소 화합물로서는, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌 등의 화합물을 들 수 있다. 이들 유기용매는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0219] 상기 유기용매 중, n-헥산, 또는 n-헵탄이 바람직하게 사용된다. 유기용매 중의 유기 알루미늄 화합물의 농도는, 0.001~0.5 mol/l의 범위가 바람직하고, 특히 바람직하게는, 0.01~0.1 mol/l이다.
- [0220] 본 발명에 사용되는 올레핀 모노머로서는, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 비닐시클로알칸, 스티렌 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0221] 본 발명의 조핵제 마스터배치의 제조 방법은, 상기 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에, 조핵제를 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을 공급하여, 올레핀 모노머를 중합하는

공정을 포함하는 것에 특징을 가진다. 올레핀 모노머와 조핵제 성분의 비율은, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.05~20 질량부가 되도록 조정한다.

- [0222] 올레핀 중합체에 대하여, 조핵제 성분을 상기한 배합량으로 조정하는 방법으로서, 조핵제 성분을 부가하지 않고 중합한 경우의 중합 활성을 구하고, 얻어지는 중합체에 대하여, 원하는 배합량의 조핵제 성분이 되도록, 조핵제를 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기용매에 용해시킨 것을 부가하여, 조핵제 성분을 부가하지 않은 경우와 동일 조건 하에서 중합하는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 각 성분의 첨가량을 조정하는 기기를 중합 설비에 도입하여, 조핵제 성분이 상기 배합량이 되도록 조정하여 중합할 수도 있다.
- [0223] 본 발명에서의 올레핀 중합체는, 상기 올레핀 모노머의 단독 중합, 또는 올레핀 모노머를 포함하는 공중합에 의해 얻어지는 것이며, 예를 들면, 프로필렌 단독 중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-부텐 공중합체 등의 프로필렌과 프로필렌 이외의 α -올레핀과의 공중합체 등의 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌, 시클로올레핀 등을 들 수 있다.
- [0224] 올레핀 모노머의 중합은, 중합 촉매의 존재 하에서, 질소 등의 불활성 가스 분위기 중에서 행할 수 있지만, 상기한 유기 용제 중에서 행할 수도 있다. 또한, 중합을 저해하지 않는 범위에서, 활성 수소 화합물, 미립자형 담체, 유기 알루미늄 화합물, 이온 교환성 층상 화합물, 무기 규산염을 첨가할 수도 있다.
- [0225] 본 발명에 있어서는, 상기 중합 촉매는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 중합 촉매를 이용 가능하며, 예를 들면, 주기율표 제3~제11족의 천이 금속(예를 들면, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 철, 니켈, 납, 백금, 이트륨, 사마륨 등)의 화합물을 들 수 있고, 대표적인 것으로서는, 지글러 촉매, 티탄 함유 고체상 천이 금속 성분과 유기 금속 성분으로 이루어지는 지글러·나타 촉매, 적어도 1개의 시클로펜타디에닐 골격을 가지는 주기율표 제4족~제6족의 천이 금속 화합물과 조촉매 성분으로 이루어지는 메타로센 촉매, 크롬계 촉매 등을 사용할 수 있다.
- [0226] 본 발명에 있어서는, 올레핀 모노머의 중합 방법은, 특별히 제한없이 공지된 방법을 채용할 수 있고, 예를 들면, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소, 가솔린 유분, 수소화 디젤 유분 등의 불활성 용매 중에서의 중합인 슬러리 중합법, 중합을 기상 중에서 실시하는 기상 중합법, 올레핀 모노머 자체를 용매로서 사용하는 벌크(bulk) 중합법, 폴리머를 액상(液狀)으로 생성시키는 용액 중합법, 또는 이들을 조합한 중합법, 1단계 중합법 또는 다단계 중합법에 의해, 올레핀 모노머를 중합하여, 올레핀 단독 중합체를 제조하는 방법이나, 프로필렌과 탄소 원자수 2~12의 올레핀 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀(프로필렌을 제외함) 단위를 공중합하여 공중합체를 제조하는 방법의 중합 방법을 들 수 있고, 또한, 배치식, 연속식의 생산 방식을 구별없이 채용할 수 있다.
- [0227] 상기 중합법에서 사용되는 중합조로서는, 기존의 중합 설비에서의 연속 반응 조를 그대로 사용하면 되고, 사이즈, 형상, 재질 등, 종래의 중합 설비에 대하여 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.
- [0228] 본 발명에 있어서 중합에 악영향을 미치지 않는 범위에 있어서, 필요에 따라 또한, 올레핀 수지에 통상 사용되는 다른 첨가제를 올레핀 모노머의 중합시에 첨가할 수 있다. 올레핀 모노머의 중합시에 첨가하는 경우에 있어서, 그 외의 첨가제, 조핵제 및 유기 알루미늄 화합물을 혼합·교반한 것을 사용할 수도 있다. 이 방법에 의한 반응에 있어서, 부생성된 화합물이 중합물에 영향을 미치지 않는 경우에는 그대로 사용할 수 있지만, 부생성된 화합물이 중합물에 악영향을 미치는 경우에는, 상기 화합물을 감압 하에서 증류 제거 등에 의해 제거한 후에 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 올레핀의 중합 후에 배합할 수도 있다.
- [0229] 또한, 그 외의 첨가제가, 직접 첨가하면 중합에 악영향이 있는 것이라도, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹함으로써, 중합에 대한 영향을 억제할 수 있는 경우에는, 본 발명의 조핵제 마스터배치의 제조 방법에 사용할 수 있다.
- [0230] 상기 그 외의 첨가제로서는, 예를 들면, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 티오에테르계 산화 방지제, 자외선 흡수제, 힌더드 아민 화합물, 중금속 불활성화제, 조핵제, 난연제, 금속 비누(지방족 카르복시산 금속염), 하이드로탈사이트, 충전제, 윤활제, 대전(帶電) 방지제, 안료, 염료, 가소제 등을 들 수 있다.
- [0231] 상기 페놀계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 스티렌화 페놀, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-티오비스-(6-tert-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2-메틸-4,6-비스(옥틸술폰아닐메틸)페놀, 2,2'-이소부틸리덴비스(4,6-디메틸페놀), 이소옥틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트,

N,N'-헥산-1,6-디일비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온아미드], 2,2'-옥사미드비스[에틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2-에틸헥실-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-에틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시-벤젠프로판산 및 C13-15 알킬의 에스테르, 2,5-디-tert-아밀하이드로퀴논, 힌더드 페놀의 중합물(아데카과마롤사 제조, 상품명 A0.0H998), 2,2'-메틸렌비스[6-(1-메틸시클로헥실)-p-크레졸], 2-tert-부틸-6-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2-[1-(2-하이드록시-3,5-디-tert-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-tert-펜틸페닐아크릴레이트, 6-[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸벤즈[d,f][1,3,2]-디옥사포스포빈, 헥사메틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 비스[모노에틸(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)포스포네이트 칼슘염, 5,7-비스(1,1-디메틸에틸)-3-하이드록시-2(3H)-벤조푸라논과 o-크실렌과의 반응 생성물, 2,6-디-tert-부틸-4-(4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아진-2-일아미노)페놀, DL-a-토코페놀(비타민E), 2,6-비스(α -메틸벤질)-4-메틸페놀, 비스[3,3-비스-(4'-하이드록시-3'-tert-부틸-페닐)부티르산]글리콜에스테르, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시-페놀, 스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 디스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)포스포네이트, 트리데실-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질티오아세테이트, 티오디에틸렌비스[(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 2-옥틸티오-4,6-디(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페녹시)-s-트리아진, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 비스[3,3-비스(4-하이드록시-3-tert-부틸페닐)부티르산]글리콜에스테르, 4,4'-부틸리덴비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(6-tert-부틸-3-메틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 비스[2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페닐]테레프탈레이트, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-하이드록시-4-tert-부틸벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,3,5-트리스[(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시에틸]이소시아누레이트, 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-아크릴로일옥시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페놀, 3,9-비스[2-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸하이드로신나모일옥시)-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 트리에틸렌글리콜비스[β -(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트], 스테아릴-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 아미드, 팔미틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 아미드, 미리스틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 아미드, 라우릴-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 아미드등의 3-(3,5-디알킬-4-하이드록시페닐)프로피온산 유도체 등을 들 수 있다.

[0232] 상기 인계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 트리페닐포스파이트, 디이소옥틸포스파이트, 헵타키스트리포스파이트, 트리아소데실포스파이트, 디페닐이소옥틸포스파이트, 디이소옥틸페닐포스파이트, 디페닐트리데실포스파이트, 트리아소옥틸포스파이트, 트리라우릴포스파이트, 디페닐포스파이트, 트리스(디프로필렌글리콜)포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨디포스파이트, 디올레일하이드로겐포스파이트, 트리라우릴트리티오포스파이트, 비스(트리데실)포스파이트, 트리스(이소데실)포스파이트, 트리스(트리데실)포스파이트, 디페닐데실포스파이트, 디노닐페닐비스(노닐페닐)포스파이트, 폴리(디프로필렌글리콜)페닐포스파이트, 테트라페닐디프로필글리콜디포스파이트, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸-5-메틸페닐)포스파이트, 트리스[2-tert-부틸-4-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐티오)-5-메틸페닐]포스파이트, 트리데실포스파이트, 옥틸디페닐포스파이트, 디(데실)모노페닐포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨과 스테아르산 칼슘 염과의 혼합물, 알킬(C10)비스페놀 A 포스파이트, 디(트리데실)펜타에리트리톨디포스파이트, 디(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4,6-트리 tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디큐틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 테트라페닐-테트라(트리데실)펜타에리트리톨테트라포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)에틸포스파이트, 테트라(트리데실)이소프로필리덴디페놀디포스파이트, 테트라(트리데실)-4,4'-n-부틸리덴비스(2-tert-부틸-5-메틸페놀)디포스파이트, 헥사(트리데실)-1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)비페닐렌디포스포나이트, 9,10-디하이드로-9-옥시-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, (1-메틸-1-프로파닐-3-일리덴)트리스(2-1,1-디메틸에틸)-5-메틸-4,1-페닐렌)헥사트리데실포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-tert-부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)-옥타데실포스파이트, 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸페닐)플루오로포스파이트, 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-tert-부틸페닐디트리데실)포스파이트, 트리스(2-

[(2,4,8,10-테트라키스-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일)옥시]에틸)아민, 3,9-비스(4-노닐페녹시)-2,4,8,10-테트라옥시-3,9-디포스페스스피로[5,5]운데칸, 2,4,6-트리-tert-부틸페닐-2-부틸-2에틸-1,3-프로판디올포스파이트, 폴리4,4'-이소프로필렌디페놀 C12-15 알코올포스파이트, 2-에틸-2-부 프로필렌글리콜과 2,4,6-트리-tert-부틸페놀의 포스파이트 등을 들 수 있다.

[0233]

상기 티오에테르계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 테트라키스[메틸렌-3-(라우릴티오)프로피오네이트]메탄, 비스(메틸-4-[3-n-알킬(C12/C14)티오프로피오닐옥시]5-tert-부틸페닐)술폰, 디트리데실-3,3'-티오디프로피오네이트, 디라우릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 디미리스틸-3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 라우릴/스테아릴티오디프로피오네이트, 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 2,2'-티오비스(6-tert-부틸-p-크레졸), 디스테아릴디술폰 등을 들 수 있다.

[0234]

상기 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 5,5'-메틸렌비스(2-하이드록시-4-메톡시벤조페논) 등의 2-하이드록시벤조페논류; 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디큐틸페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-tert-옥틸-6-벤조트리아졸릴페놀), 2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-카복시페닐)벤조트리아졸의 폴리에틸렌글리콜에스테르, 2-[2-하이드록시-3-(2-아크틸로일옥시에틸)-5-메틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크틸로일옥시에틸)-5-tert-부틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크틸로일옥시에틸)-5-tert-옥틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크틸로일옥시에틸)-5-tert-부틸페닐]-5-클로로벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-5-(2-메타크틸로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-부틸-5-(2-메타크틸로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-부틸-5-(3-메타크틸로일옥시프로필)페닐]-5-클로로벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(2-메타크틸로일옥시메틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(3-메타크틸로일옥시-2-하이드록시프로필)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(3-메타크틸로일옥시프로필)페닐]벤조트리아졸 등의 2-(2-하이드록시페닐)벤조트리아졸류; 2-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-헥실옥시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥톡시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(3-C12~13 혼합 알콕시-2-하이드록시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-아크틸로일옥시에톡시)페닐]-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시-3-알틸페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-3-메틸-4-헥실옥시페닐)-1,3,5-트리아진 등의 2-(2-하이드록시페닐)-4,6-디아릴-1,3,5-트리아진류; 페닐살리실레이트, 레조르시놀모노벤조에이트, 2,4-디-tert-부틸페닐-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥틸(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 도데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 테트라데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 헥사데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 옥타데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 베헤닐(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트 등의 벤조에이트류; 2-에틸-2'-에톡시옥사닐리드, 2-에톡시-4'-도데실옥사닐리드 등의 치환 옥사닐리드류; 에틸- α -시아노- β , β -디페닐아크릴레이트, 메틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐)아크릴레이트 등의 시아노아크릴레이트류; 각종 금속염, 또는 금속 킬레이트, 특히 니켈, 크롬의 염, 또는 킬레이트류 등을 들 수 있다.

[0235]

상기 난연제로서는, 예를 들면, 트리페닐포스페이트, 트리카레실포스페이트, 트리크실레닐포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 크레실-2,6-크실레닐포스페이트 및 레조르시놀비스(디페닐포스페이트) 등의 방향족 인산 에스테르, 페닐포스폰산 디비닐, 페닐포스폰산 디알릴 및 페닐포스폰산(1-부테닐) 등의 포스폰산 에스테르, 디페닐포스핀산 페닐, 디페닐포스핀산 메틸, 9,10-디하이드로-9-옥시-10-포스파페난트렌-10-옥시드 유도체 등의 포스핀산 에스테르, 비스(2-알틸페녹시)포스파젠, 디크레실포스파젠 등의 포스파젠 화합물, 인산 멜라민, 피로인산 멜라민, 폴리인산 멜라민, 폴리인산 멜람, 폴 인산 암모늄, 인 함유 비 벤질 화합물 및 적린(赤燐) 등의 인계 난연제, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 등의 금속 수산화물, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 헥사브로모벤젠, 펜타브로모톨루엔, 에틸렌비스(펜타브로모페닐), 에틸렌비스테트라브로모프탈이미드, 1,2-디브로모-4-(1,2-디브로모에틸)시클로헥산, 테트라브로모시클로옥탄, 헥사브로모시클로도데칸, 비스(트리브로모페녹시)에탄, 브롬화 폴리페닐렌에테르, 브롬화 폴리스티렌 및 2,4,6-트리스(트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진, 트리브로모페닐말레이미드, 트리브로모페닐아크릴레이트, 트리브로모페닐메타크릴레이트, 테트라브로모 비스페놀 A형 디메타크릴레이트, 펜타브로모벤질아크릴레이트, 및 브롬화 스티렌 등의 브롬

계 난연제 등을 들 수 있다.

[0236] 상기 지방족 카르복시산 금속염로서는, 예를 들면, 하기 일반식(15),

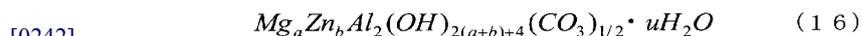


[0238] (식중, R²⁶은, 분지쇄를 가질 수도 있고, 하이드록실기 및 시클로알킬기로부터 선택되는 1종 이상의 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~30의 지방족 기를 나타내고, M²는, 금속 원자를 나타내고, n은, 1~4의 정수로서, M²의 금속 원자의 가수를 나타냄)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0239] 상기 일반식(15)에 있어서, R²⁶은, 탄소 원자수 1~30의 지방족 기이며, 하이드록실기를 가지는 것이라도 되고, 시클로알킬기를 가지는 것이라도 되며, 분지를 가져도 된다. 지방족 기로서는, 알킬기, 알케닐기, 2개 이상의 불포화 결합이 도입된 알킬기 등의 탄화수소기를 예로 들 수 있다. 상기 일반식(15)으로 표시되는 지방족 카르복시산의 구체예로서는, 아세트산, 프로피온산, 락트산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 2-에틸헥산산, 에난트산, 페라르곤산, 카프릴산, 네오데실산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스탄산, 펜타데실산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 노나데실산, 아라키딘산, 베헨산, 리그노세르산, 세로트산, 몬탄산, 펠리스산, 오투실릭산(obtusilic acid), 린더산(linderic acid), 쓰즈산(tsuzuic acid), 팔미톨레산, 미리스톨레산, 페트로셀린산(petroselinic acid), 올레산, 엘라이드산(elaidic acid), 박센산(vaccenic acid), 리놀레산, 리노엘라이드산(linoelaidic Acid), γ-리놀렌산, 리놀렌산, 리시놀레산, 나프텐산, 아비에드산, 하이드록시아세트산, 락트산, β-하이드록시프로피온산, 2-메틸-β-하이드록시프로피온산, α-하이드록시부티르산, β-하이드록시부티르산, γ-하이드록시부티르산, 모노메틸올프로피온산, 디메틸올프로피온산, 12-하이드록시스테아르산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄소 원자수 12~22의 지방족 기인 것이, 올레핀계 수지의 물성 개선 효과가 높아지므로, 바람직하고, 특히, 미리스탄산, 스테아르산, 12-하이드록시 스테아르산 등이 바람직하다.

[0240] 상기 일반식(15)에 있어서, M²로 표시되는 금속 원자는, 알칼리 금속, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 망간, 철, 아연, 규소, 지르코늄, 이트륨, 바륨 또는 하프늄 등을 예로 들 수 있다. 이들 중에서도, 나트륨, 리튬, 칼륨 등의 알칼리 금속이 바람직하고, 특히, 나트륨 및 리튬이 올레핀 중합체의 결정화 온도가 양호하게 되므로, 바람직하게 사용된다.

[0241] 상기 하이드로탈사이트는, 천연물이나 합성물로서 알려진 마그네슘, 알루미늄, 수산기, 탄산기 및 임의의 결정수로 이루어지는 복합염 화합물이다. 구체적으로는, 예를 들면, 하기 식(16)으로 표시되는 하이드로탈사이트를 들 수 있다. 또한, 식(17)으로 표시되는 Al-Li계 하이드로탈사이트도 사용할 수 있다.



[0243] (식중, a 및 b는 각각 하기 식으로 표시되는 조건을 만족시키는 수를 나타내고, u는 0 또는 양수를 나타낸다.

[0244]
$$0 \leq b/a < 10, 2 \leq a + b \leq 20$$



[0246] (식중, A^{q-}는, q가의 음이온을 나타내고, u는 0 또는 양수를 나타낸다.)

[0247] 상기 하이드로탈사이트는, 결정수를 탈수한 것일 수도 있고, 스테아르산 등의 고급 지방산, 올레산 알칼리 금속염 등의 고급 지방산 금속염, 도데실벤젠술포산 알칼리 금속염 등의 유기 술포산 금속염, 고급 지방산 아마이드, 고급 지방산 에스테르 또는 왁스 등으로 피복된 것일 수도 있다.

[0248] 상기한 하이드로탈사이트는, 천연물일 수도 있고, 또한 합성물일 수도 있다. 상기 화합물의 합성 방법으로서, 일본특허공고 소46-2280호 공보, 일본특허공고 소50-30039호 공보, 일본특허공고 소51-29129호 공보, 일본특공평3-36839호 공보, 일본공개특허 소61-174270호 공보, 일본공개특허 평5-179052호 공보 등에 기재되어 있는 공지의 방법을 예로 들 수 있다. 또한, 상기 하이드로탈사이트는, 그 결정 구조, 결정 입자 등에 의해 제한받지 않고 사용할 수 있다.

[0249] 하이드로탈사이트의 금속염을 사용하는 경우에는, 리튬염, 나트륨염인 것이, 성형품의 투명성이 양호한 것을 얻

을 수 있으므로, 바람직하게 사용된다.

- [0250] 상기 충전제로서는, 예를 들면, 탈크, 마이카, 탄산 칼슘, 산화 칼슘, 수산화 칼슘, 탄산 마그네슘, 수산화 마그네슘, 산화 마그네슘, 황산 마그네슘, 수산화 알루미늄, 황산 바륨, 유리 분말, 유리 섬유, 클레이, 돌로마이트, 마이카, 실리카, 알루미늄, 티탄산 칼륨 위스커, 규회석, 섬유형 마그네슘옥시설페이트 등이 바람직하다. 이들 충전제에 있어서, 평균 입경(구형(球形) 내지 평판형인 것) 또는 평균 섬유 직경(침형(針形) 내지 섬유형)이 5 μ m 이하인 것이 바람직하다.
- [0251] 상기 윤활제는, 성형체 표면에 활성을 부여하고 손상 방지 효과를 높일 목적으로 가해진다. 윤활제로서는, 예를 들면, 올레산 아미드, 에루크산 아미드 등의 불포화 지방산 아미드; 베헨산 아미드, 스테아르산 아미드 등의 포화 지방산 아미드 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0252] 상기 대전 방지제는, 성형품의 대전성의 저감화나, 대전에 의한 먼지 부착 방지의 목적으로 가해진다. 대전 방지제로서는, 양이온계, 음이온계, 비이온계 등을 예로 들 수 있다. 바람직한 예로서는, 폴리옥시에틸렌알킬아민이나 폴리옥시에틸렌알킬아미드를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0253] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀 수지 조성물에 사용되는, 첨가제의 바람직한 사용량의 범위는, 효과가 발현되는 양으로부터 첨가 효과의 향상을 관찰할 수 없게 될 때까지의 범위이다. 올레핀 중합체 100 질량부에 대한 각 첨가제의 사용량은, 가스제가, 0.1~20 질량부, 충전제가 1~50 질량부, 표면 처리제가 0.001~1 질량부, 폐쇄계 산화 방지제가, 0.001~10 질량부, 인계 산화 방지제가, 0.001~10 질량부, 티오에테르계 산화 방지제가, 0.001~10 질량부, 자외선 흡수제가, 0.001~5 질량부, 힌더드 아민 화합물이, 0.01~1 질량부, 난연제가, 1~50 질량부, 지방족 카르복시산 금속염이, 0.001~10 질량부, 하이드로탈사이트가, 0.001~5 질량부, 윤활제가, 0.03~2 질량부, 대전 방지제가, 0.03~2 질량부인 것이 바람직하다. 그리고, 상기에 나타난 사용량은, 본 발명의 제조 방법으로 제작된 마스터배치를 사용하여 성형된 성형품 중의 각 첨가제의 사용량을 나타낸 것이다.
- [0254] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 조핵제 마스터배치를 올레핀 수지에 적용하는 경우, 올레핀 수지 및 마스터배치의 혼련은 니더, 롤 밀, 단축 압출기, 2축 압출기, 다축 압출기 등이 사용 가능하지만, 조작성의 면에서 단축 압출기, 2축 압출기가 바람직하다. 2축 압출기를 사용하는 경우에는, 스크루 회전 방향이 동일한 방향, 상이한 방향을 구별하지 않고 사용할 수 있다. 또한, 품질이나 작업 환경의 개선을 위해 불활성 가스에 의한 치환이나 일단 및 다단 벤트로 탈기(脫氣)하는 것이 바람직하다.
- [0255] 또한, 상기 그 외의 첨가제는, 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 마스터배치와 함께 올레핀 수지에 배합하여 용융 혼련할 수 있다.
- [0256] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 마스터배치는, 올레핀 수지와 혼합하여 각종 성형 방법에 의해 성형품을 얻을 수 있다. 상기 성형 방법으로서, 압출 성형, 사출 성형, 중공 성형, 블로우 성형, 압축 성형 등의 공지의 성형 방법으로 성형할 수 있으며, 식품용 용기, 화장품·의료품 용기, 식품용 보틀, 음료용보틀, 식용유 보틀, 조미료 보틀 등의 보틀, 식품용 포장재, 랩핑재, 수송용 포장재 등의 포장 재료, 시트·필름, 섬유, 일용 잡화, 완구, 자동차 재료, 가전 재료 등의 성형품을 용이하게 얻을 수 있다. 또한, 유리 섬유, 카본 섬유 등을 배합하여 섬유 강화 플라스틱으로 만들 수도 있다.
- [0257] [본 발명의 제2 태양의 실시형태]
- [0258] 본 발명의 제2 태양에 따른 조핵제 성분은, 상기 일반식(1)으로 표시되는 1 종류 또는 2 종류 이상을 포함하는 것이다.
- [0259] 본 발명에서 사용되는 조핵제 성분으로서, 상기와 같은 것을 예로 들 수 있다.
- [0260] 상기 조핵제 성분의 사용량의 범위는, 효과가 발현되는 양으로부터 첨가 효과의 향상을 관찰할 수 없게 될 때까지의 범위이다. 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체(이하, 단지 「중합체」라고도 칭함) 100 질량부에 대한 사용량은, 0.001~10 질량부의 범위가 바람직하고, 0.005~1 질량부의 범위가 더욱 바람직하고, 0.01~0.5 질량부의 범위가 특히 바람직하다.
- [0261] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 조핵제 성분이 유기 알루미늄 화합물, 또는 유기 알루미늄 및 유기 용제에 용해된 것을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하지만, 첨가 개소는 특별히 한정되지 않고, 예를 들

면, 중합계, 촉매계, 배합관 중 어디에도 첨가할 수 있다.

- [0262] 상기 조핵제 성분을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하는 경우에는, 조핵제 성분 및 유기 알루미늄을 혼합한 것이라도 되고, 유기용매 중에 상기 조핵제 성분을 분산시킨 후에 유기 알루미늄 화합물을 부가하여, 조핵제 성분을 용해시킨 것이라도 된다. 이에 따라, 조핵제 성분이, 유기 알루미늄에 의해 마스킹되는 것으로 여겨진다.
- [0263] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0264] 본 발명의 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조 방법에 있어서는, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리된 것을 물, 알코올, 산 등의 수소성 공여 화합물로 처리함으로써, 재생 가능하게 된 유기 알루미늄 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0265] 상기 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 혼합비로서는, 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 알루미늄 분의 몰비가, 1/1000~1/0.3이 바람직하다. 1/0.3보다 조핵제 성분이 많으면 과잉의 조핵제 성분이 올레핀의 중합 활성에 악영향을 미치는 문제가 있고, 1/1000보다 조핵제 성분이 적으면 중합 후에 유기 알루미늄 화합물이 중합체에 잔류하여, 중합체의 물성이 저하되거나, 촉매 금속의 성분에 영향을 미쳐 원하는 중합을 행할 수 없는 경우가 있다.
- [0266] 상기 유기용매로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다. 이들 유기용매는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0267] 상기 유기용매 중, n-헥산, 또는 n-헵탄이 바람직하게 사용된다. 유기용매 중의 유기 알루미늄 화합물의 농도는, 0.001~0.5 mol/L의 범위가 바람직하고, 특히 바람직하게는, 0.01~0.1 mol/L이다.
- [0268] 본 발명에 사용되는 올레핀 모노머로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0269] 본 발명에서의 중합체는, 상기 올레핀 중합체와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0270] 올레핀 모노머의 중합은, 중합 촉매의 존재 하에서, 질소 등의 불활성 가스 분위기 중에서 행할 필요가 있지만, 상기한 불활성인 용매 중에서 행할 수도 있다. 또한, 중합을 저해하지 않는 범위에서, 활성 수소 화합물, 미립자형 담체, 유기 알루미늄 화합물, 이온 교환성 층상 화합물, 무기 규산염을 첨가할 수도 있다.
- [0271] 본 발명에 있어서는, 상기 중합 촉매는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 중합 촉매를 이용 가능하며, 상기와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0272] 본 발명에 있어서는, 올레핀 모노머의 중합 방법은, 특별히 제한이 없으며, 공지의 방법을 모두 사용할 수 있고, 예를 들면, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소, 가솔린 유분, 수소화 디젤 유분 등의 불활성 용매 중에서 중합하는 슬러리 중합법, 중합을 기상 중에서 실시하는 기상 중합법, 올레핀 모노머 자체를 용매로서 사용하는 벌크 중합법, 폴리머를 액상으로 생성시키는 용액 중합법, 또는 이들을 조합한 중합법, 1단계 중합법 또는 다단계 중합법이나, 프로필렌과 탄소 원자수 2~12의 올레핀 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀(프로필렌을 제외함) 단위를 공중합하여 공중합체를 제조하는 방법의 중합 방법이 있고, 또한, 배치식, 연속식의 생산 방식을 구별하지 않고 채용할 수 있다.
- [0273] 상기 중합법에서 사용되는 중합조로서는, 기존의 중합 설비에서의 연속 반응조를 그대로 사용하면 되고, 사이즈, 형상, 재질 등, 종래의 중합 설비를 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.
- [0274] 본 발명의 제조 방법의 제2 공정에서 사용되는 지방족 카르복시산 금속염은, 상기 일반식(15)으로 표시되는 1종류 또는 2 종류 이상이다.
- [0275] 상기 지방족 카르복시산 금속염의 사용량의 범위는, 효과가 발현되는 양으로부터 첨가 효과의 향상을 관찰할 수 없게 될 때까지의 범위이다. 중합체 100 질량부에 대한 지방족 카르복시산 금속염의 사용량은, 0.001~10 질량부의 범위가 바람직하고, 0.005~1 질량부의 범위가 더욱 바람직하고, 0.01~0.5 질량부의 범위가 특히 바람직하다.
- [0276] 상기 알칼리 금속 함유 하이드로탈사이트는, 천연물이나 합성물로서 알려진 마그네슘, 알루미늄, 수산기, 탄산기 및 임의의 결정수로 이루어지는 복합염 화합물이며, 마그네슘 또는 알루미늄의 일부를 알칼리 금속이나 아연 등 다른 금속으로 치환한 것이나 수산기, 탄산기를 다른 음이온기로 치환한 것을 예로 들 수 있고, 구체적으로

는, 예를 들면, 상기 식(16)으로 표시되는 하이드로탈사이트의 금속을 알칼리 금속으로 치환한 것이 있다. 또한, Al-Li계 하이드로탈사이트로서는, 상기 식(17)으로 표시되는 화합물도 사용할 수 있다.

- [0277] 또한, 상기 하이드로탈사이트에서의 탄산 음이온은, 일부를 다른 음이온으로 치환한 것이라도 된다.
- [0278] 상기 하이드로탈사이트는, 결정수를 탈수한 것이라도 되고, 스테아르산 등의 고급 지방산, 올레산 알칼리 금속염 등의 고급 지방산 금속염, 도데실벤젠술포산 알칼리 금속염 등의 유기 술포산 금속염, 고급 지방산 아미드, 고급 지방산 에스테르 또는 왁스 등으로 피복된 것이라도 된다.
- [0279] 상기한 하이드로탈사이트는, 천연물일 수도 있고, 또한 합성물일 수도 있다. 상기 화합물의 합성 방법으로서, 상기 공보 등에 기재되어 있는 공지의 방법을 예로 들 수 있다. 또한, 상기 하이드로탈사이트는, 그 결정 구조, 결정 입자 등에 의해 제한받지 않고 사용할 수 있다.
- [0280] 알칼리금속 함유 하이드로탈사이트의 알칼리 금속으로서, 리튬, 나트륨이, 성형품의 투명성 및 결정화 온도가 양호한 것을 얻을 수 있으므로, 바람직하게 사용된다.
- [0281] 본 발명에 있어서 중합에 악영향을 미치지 않는 범위에 있어서, 필요에 따라, 올레핀 수지에 통상 사용되는 다른 첨가제를 올레핀 모노머의 중합시에 더 첨가할 수 있다. 올레핀 모노머의 중합시에 첨가하는 경우에 있어서, 그 외의 첨가제, 조해제 성분 및 유기 알루미늄 화합물을 혼합·교반한 것을 사용할 수도 있다. 이 방법에 의한 반응에 있어서, 부생성된 화합물이 중합물에 영향을 미치지 않는 경우에는 그대로 사용할 수 있지만, 부생성된 화합물이 중합물에 악영향을 미치는 경우에는, 상기 화합물을 감압 하에서 증류 제거 등에 의해 제거한 후에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0282] 또한, 그 외의 첨가제가, 직접 첨가하면 중합에 악영향이 있는 것이라도, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹함으로써, 중합에 대한 영향을 억제할 수 있는 경우에는, 본 발명의 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조 방법에서 사용할 수 있다.
- [0283] 또한, 제1 공정에서 얻어진 중합체에 대하여, 일반식(15)으로 표시되는 지방족 카르복시산 금속염 또는 알칼리 금속 함유 하이드로탈사이트에 더하여 그 외의 첨가제를 배합하고, 압출기 등의 성형 가공기로 용융 혼련하여 조립, 성형할 수 있다.
- [0284] 상기 그 외의 첨가제로서는, 예를 들면, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 티오에테르계 산화 방지제, 자외선 흡수제, 중금속 불활성화제, 난연제, 금속 비누, 하이드로탈사이트, 충전제, 윤활제, 대전 방지제, 안료, 염료, 가소제 등이 있다.
- [0285] 상기 페놀계 산화 방지제로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0286] 상기 인계 산화 방지제로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0287] 상기 티오에테르계 산화 방지제로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0288] 상기 자외선 흡수제로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0289] 상기 난연제로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0290] 상기 충전제로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다. 이들 충전제에 있어서, 평균 입경(구형 내지 평판형 인 것) 또는 평균 섬유 직경(침형 내지 섬유형)이 5 μ m 이하인 것이 바람직하다.
- [0291] 상기 윤활제는, 성형체 표면에 활성을 부여하고 손상 방지 효과를 높일 목적으로 가해진다. 윤활제로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0292] 상기 대전 방지제는, 성형품의 대전성의 저감화나, 대전에 의한 먼지 부착 방지의 목적으로 가해진다. 대전 방지제로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0293] 수지에 사용되는, 본 발명에서 사용되는 첨가제의 바람직한 사용량의 범위는, 효과가 발현되는 양으로부터 첨가 효과의 향상을 관찰할 수 없게 될 때까지의 범위이다. 중합체 100 질량부에 대한 각 첨가제의 사용량은, 가소제가 0.1~20 질량부, 충전제가 1~50 질량부, 표면 처리제가 0.001~1 질량부, 페놀계 산화 방지제가 0.001~10 질량부, 인계 산화 방지제가 0.001~10 질량부, 티오에테르계 산화 방지제가 0.001~10 질량부, 자외선 흡수제가 0.001~5 질량부, 힌더드 아민 화합물이 0.01~1 질량부, 난연제가 1~50 질량부, 윤활제가 0.03~2 질량부, 대전 방지제가 0.03~2 질량부인 것이 바람직하다. 그리고, 상기에 나타난 사용량은, 본 발명의 제조 방법으로

제조된 중합체를 사용하여 성형된 성형품 중의 각 첨가제의 최종적인 사용량을 나타낸 것이다.

- [0294] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 중합체는, 압출 성형, 사출 성형, 중공 성형, 블로우 성형, 압축 성형 등의 공지의 성형 방법으로 성형할 수 있으며, 식품용 용기, 화장품·의료용 용기, 식품용 보틀, 음료용 보틀, 식용유 보틀, 조미료 보틀 등의 보틀, 식품용 포장재, 랩핑재, 수송용 포장재 등의 포장 재료, 시트·필름, 섬유, 일용잡화, 완구 등의 성형품을 용이하게 얻을 수 있다. 또한, 유리 섬유, 카본 섬유 등을 배합하여 섬유 강화 플라스틱으로 만들 수도 있다.
- [0295] [본 발명의 제3 태양의 실시형태]
- [0296] 본 발명의 제3 태양의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 대하여, 이하에서 상세하게 설명한다.
- [0297] 본 발명의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 중합 전 또는 중합 중에, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 조핵제를 배합하여 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체를 사용한다.
- [0298] 본 발명에 사용되는 조핵제 성분으로서, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해하는 조핵제를 예로 들 수 있다. 용해되지 않는 것은 수지중으로의 분산성이 좋지 못하여 본 발명의 효과를 얻을 수 없는 경우가 있다. 조핵제 성분의 용해성에 대해서는, 본 발명의 제조 방법을 실시하기 전에 미리 확인해 둘 필요가 있다. 용해하는지의 여부는, 조핵제를, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시켜, 잔존물이 발생하는지를 육안에 의해 확인함으로써 판단할 수 있다.
- [0299] 구체적인 화합물로서는, 예를 들면, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물, 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 아미드 화합물 등을 들 수 있지만, 유기 알루미늄 화합물에 의해 분해하는 조핵제는 중합체를 착색시키거나 중합 활성을 저해하는 경우가 있으므로, 본 발명의 제조 방법에서는 채용할 수 없다.
- [0300] 본 발명에 있어서는, 상기 조핵제는 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0301] 본 발명에서 사용되는 조핵제 성분으로서, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0302] 본 발명에서의 상기 아미드 화합물로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0303] 또한, 상기한 것 이외의 아미드 화합물로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0304] 상기 조핵제 성분의 사용량의 범위는, 중합에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 0.001~0.5 질량부의 범위가 바람직하고, 0.005~0.3 질량부의 범위가 더욱 바람직하다. 0.001 질량부보다 적으면, 핵제의 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 0.5 질량부 이상의 배합은, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 올레핀 수지 조성물 단독으로 성형 가공한 경우, 첨가 효과를 얻을 수 없는 경우가 있어 경제적이지 않다.
- [0305] 본 발명의 제조 방법에서 사용되는 올레핀 중합체를 중합하는 데 있어서, 상기 조핵제 성분이 유기 알루미늄 화합물, 또는 유기 알루미늄 및 유기 용제에 용해된 것을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하지만, 첨가 개소로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 중합계, 촉매계, 배합관 중 어디에도 첨가할 수 있다.
- [0306] 상기 조핵제 성분을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가할 경우에는, 조핵제 성분 및 유기 알루미늄 화합물을 혼합한 것이라도 되고, 유기용매 중에 상기 조핵제를 분산시킨 후에 유기 알루미늄 화합물을 부가하여, 조핵제 성분을 용해시킨 것이라도 된다. 이에 따라, 조핵제 성분이, 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹되는 것으로 여겨진다.
- [0307] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 상기와 동일한 것을 마찬가지로 사용할 수 있다.
- [0308] 상기 올레핀 중합체를 얻는 데 있어서, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리된 것을 물, 알코올, 산 등의 수소공여성 화합물로 처리함으로써, 재생 가능하게 된 유기 알루미늄 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0309] 상기 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 혼합비로서는, 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 알루미늄 분의 몰비가, 1/1000~1/0.3이 바람직하다. 1/0.3보다 조핵제 성분이 많으면 과잉의 조핵제 성분이 올레핀 모노머의 중합 활성에 악영향을 미치는 문제가 있고, 1/1000보다 조핵제 성분이 적으면 중합 후에 유기 알루미늄 화합물이 올레핀 중합체에 잔류하여, 올레핀 중합체의 물성이 저하되거나, 촉매 금속의 성분에 영향을 미쳐 원하는 중합을 행할 수 없는 경우가 있다.
- [0310] 상기 유기 용제로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다. 이들 유기용매는 1종을 단독으로 사용할 수도 있

고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

- [0311] 상기 유기용매 중, n-헥산, 또는 n-헵탄이 바람직하게 사용된다. 유기용매 중의 유기 알루미늄 화합물의 농도는, 0.001~0.5 mol/l의 범위가 바람직하고, 특히 바람직하게는, 0.01~0.1 mol/l이다.
- [0312] 올레핀 중합체를 얻기 위해 사용되는 올레핀 모노머로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0313] 본 발명에서의 올레핀 중합체는, 상기 올레핀 모노머의 단독 중합, 또는 올레핀 모노머를 포함하는 공중합에 의해 얻어지는 것이며, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0314] 본 발명의 제조 방법은, 상기 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에, 조해제를 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을 배합하여, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체를 사용하는 것이다. 올레핀 모노머와 조해제 성분의 비율은, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조해제 성분이 0.001~0.5 질량부가 되도록 조정한다.
- [0315] 올레핀 중합체에 대하여, 조해제 성분을 상기한 배합량으로 조정하는 방법으로서, 조해제 성분을 부가하지 않고 중합한 경우의 중합 활성을 구하고, 얻어지는 중합체에 대하여, 원하는 배합량의 조해제 성분이 되도록, 조해제를 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기용매에 용해시킨 것을 부가하고, 조해제 성분을 부가하지 않은 경우와 동일 조건 하에서 중합하는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 각 성분의 첨가량을 조정하는 기기를 중합 설비에 도입하여, 조해제 성분이 상기 배합량이 되도록 조정하여 중합할 수도 있다.
- [0316] 올레핀 모노머의 중합은, 중합 촉매의 존재 하에서, 질소 등의 불활성 가스 분위기 중에서 행할 수 있지만, 상기한 유기 용제 중에서 행할 수도 있다. 또한, 중합을 저해하지 않는 범위에서, 활성 수소 화합물, 미립자형 담체, 유기 알루미늄 화합물, 이온 교환성 층상 화합물, 무기 규산염을 첨가할 수도 있다.
- [0317] 상기 중합 촉매는, 특별히 한정되지 않고, 공지 중합 촉매를 이용 가능하며, 상기와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0318] 올레핀 모노머의 중합 방법으로서, 예를 들면, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소, 가솔린 유분, 수소화 디젤 유분 등의 불활성 용매 중에서의 중합인 슬러리 중합법, 중합을 기상 중에서 실시하는 기상 중합법, 올레핀 모노머 자체를 용매로서 사용하는 벌크 중합법, 폴리머를 액상으로 생성시키는 용액 중합법, 또는 이들을 조합한 중합법, 1단계 중합법 또는 다단계 중합법에 의해, 올레핀 모노머를 중합하여, 올레핀 단독 중합체를 제조하는 방법이나, 프로필렌과 탄소 원자수 2~12의 올레핀 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀(프로필렌을 제외함) 단위를 공중합하여 공중합체를 제조하는 방법의 중합 방법을 들 수 있고, 또한, 배치식, 연속식의 생산 방식이 있다.
- [0319] 본 발명에 있어서는, 벌크 중합법, 기상 중합법 또는 이들의 조합을 가지는 중합 설비에 있어서는, 종래의 중합 설비를 그대로 본 발명을 적용할 수 있으므로, 바람직하게 사용되며, 연속식인 것은 공업적으로 유리하므로 바람직하다. 또한, 슬러리 중합법, 용액 중합법 등도, 본 발명에서 이용 가능하지만, 이들 중합법은 올레핀 중합체의 건조 공정을 요하므로, 생력화(labor saving)의 관점에서는 바람직하지 않다.
- [0320] 본 발명의 제조 방법은, 전술한 바와 같이 하여 얻어지는 올레핀 중합체에 대하여, 물 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 또는 스팀을 접촉시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0321] 또한, 본 발명의 다른 제조 방법은, 전술한 바와 같이 하여 얻어지는 올레핀 중합체에 대하여, 수분 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 또는 스팀을 압출기 내에 압입하여 올레핀 중합체를 용융 혼련하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0322] 이에 따라, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기용매에 용해한 조해제를 재생시킬 수 있는 것으로 여겨진다.
- [0323] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 물 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스를 사용할 때는, 바람직하게는, 질소 1에 대하여 용적비 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-2}$, 더욱 바람직하게는, $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2}$ 의 물을 포함하여 이루어지는 질소 가스가 바람직하다. 질소 1에 대한 용적비가, 1.0×10^{-6} 보다 적으면, 조해제를 재생하는 데 시간을 필요로 하며, 2.5×10^{-2} 보다 많으면 얻어지는 올레핀 중합체의 수분 함유량이 높아져, 성형 가공 시에 발포하는 경우가 있다.

- [0324] 진술한 바와 같이 하여 얻어지는 올레핀 중합체에 대하여, 물 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 또는 스팀을 접촉시키는 공정을, 연속식의 생산 방식에 대응시키는 경우에는, 올레핀 중합체가 간헐적으로, 또는 연속적으로 공급되는 조에 있어서, 상기 질소 가스 또는 스팀을 올레핀 중합체에 접촉시킬 수 있는 설비를 사용하면 된다. 예를 들면, 원통형 컬럼에 있어서 간헐적으로 또는 연속적으로 컬럼의 위쪽으로부터 올레핀 중합체가 공급되고, 컬럼의 바닥부로부터 질소 가스 또는 스팀이 공급되는 타입, 또는 조의 위쪽으로부터 올레핀 중합체가 공급되고, 아래쪽으로부터 상기 질소 가스가 공급되는 타입 등, 재생된 조핵제를 함유하는 올레핀 중합체를 배출할 수 있는 것이면 된다. 구체적인 조로서는, 퍼지(purge) 컬럼, 스티머 등을 예로 들 수 있다.
- [0325] 상기 프로톤 공여성 물질로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, 에틸렌글리콜, 글리세린 등의 알코올이나, 페놀성 물질, 염산, 황산 등의 미네랄산이 있지만, 본 발명에 있어서는, 메탄올, 에탄올이 바람직하게 사용된다.
- [0326] 상기와 같이 하여 얻어진 올레핀 중합체를 압출기로 용융 혼련할 때, 물 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 또는 스팀을 압출기 내에 압입하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에서는, 올레핀 중합체를 용융 혼련할 때, 물 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 또는 스팀을 올레핀 중합체에 접촉시킴으로써, 올레핀 중합체에 포함되는 조핵제 성분을 재생하는 것이 가능하게 된다. 상기 올레핀 중합체를 필요에 따라 다른 첨가제와 혼합하여 압출기로 용융 혼련하는 압출기를 설치하고, 압출기 내에, 물 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 또는 스팀을 도입하는 것이, 신규 설비 투자의 필요가 없기 때문에 특히 바람직하다.
- [0327] 상기 압출기는, 단축, 2축, 다축 등의 압출 방식을 구별하지 않고 사용할 수 있고, 올레핀 중합체를 용융하여 혼련할 수 있고, 스팀을 압출기에 도입할 수 있는 것이면 된다.
- [0328] 본 발명의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 있어서, 얻어진 올레핀 수지 조성물에 포함되는 수분량이, 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 0.1~5 질량부의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0329] 수분량이, 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여 0.1 질량부보다 적으면, 조핵제의 재생이 충분하지 않는 경우가 있고, 5 질량부보다 많으면 올레핀 수지 조성물의 성형 가공 시에 발포가 발생하여, 성형품의 외관을 해치는 경우가 있다.
- [0330] 본 발명에 있어서 중합에 악영향을 미치지 않는 범위에 있어서, 필요에 따라, 올레핀 수지에 통상 사용되는 다른 첨가제를 올레핀 모노머의 중합시에 더 첨가할 수 있다. 올레핀 모노머의 중합시에 첨가하는 경우에 있어서, 그 외의 첨가제, 조핵제 및 유기 알루미늄 화합물을 혼합·교반한 것을 사용할 수도 있다. 또한, 첨가제와 용매를 혼합하여 현탁 상태(슬러리화)로 만든 것을 공급하는 방법을 사용할 수 있다. 용매는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 상기한 것을 예로 들 수 있다. 첨가제는, 중합 후에 배합할 수도 있다.
- [0331] 그리고, 이 방법에 의한 반응에 있어서, 부생성된 화합물이 중합물에 영향을 미치지 않는 경우에는 그대로 사용할 수 있지만, 부생성된 화합물이 중합물에 악영향을 미치는 경우에는, 상기 화합물을 감압 하에서 증류 제거 등에 의해 제거한 후에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0332] 또한, 그 외의 첨가제가, 직접 첨가하면 중합에 악영향이 있는 것이라도, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹함으로써, 중합에 대한 영향을 억제할 수 있는 경우에는, 본 발명의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 사용할 수 있다.
- [0333] 상기 그 외의 첨가제로서는, 상기 본 발명의 제1 태양과 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0334] 상기 첨가제의 바람직한 사용량의 범위는, 상기와 동일하게 할 수 있다. 그리고, 이 경우의 사용량은, 본 발명의 제조 방법으로 제작된 올레핀 수지 조성물을 성형한 성형품 중의 각 첨가제의 사용량을 나타낸 것이다.
- [0335] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀 수지 조성물에 대하여, 상기 그 외의 첨가제를 배합하는 경우, 올레핀 중합체와 상기 그 외의 첨가제를 혼합한 후에, 니더, 롤 밀, 단축 압출기, 2축 압출기, 다축 압출기 등의 가공 기기로 용융 혼련하는 방법을 예로 들 수 있고, 조작성 면에서 단축 압출기, 2축 압출기가 바람직하다. 2축 압출기를 사용하는 경우에는, 스크루 회전 방향이 동일한 방향, 상이한 방향을 구별하지 않고 사용할 수 있다. 또한, 품질이나 작업 환경의 개선을 위해 불활성 가스에 의한 치환이나 1단계 및 다단계 벤트로 탈기하는 것이 바람직하다.
- [0336] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀 수지 조성물은, 압출 성형, 사출 성형, 증공 성형, 블로우 성형, 압축 성형 등의 공지의 성형 방법으로 성형할 수 있고, 식품용 용기, 화장품·의료용 용기, 식품용 보틀, 음료용 보

들, 식용유 보틀, 조미료 보틀 등의 보틀, 식품용 포장재, 랩핑재, 수송용 포장재 등의 포장 재료, 시트·필름, 섬유, 일용 잡화, 완구 등의 성형품을 용이하게 얻을 수 있다. 또한, 유리 섬유, 카본 섬유 등을 배합하여 섬유 강화 플라스틱으로 만들 수도 있다.

[0337] [본 발명의 제4 태양의 제1 실시형태]

[0338] 본 발명의 제4 태양의 제1 실시형태에 따른 필름 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법, 섬유 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법(이하, 「본 발명의 제조 방법」이라고 총칭하는 경우가 있음)에 대하여, 이하에서 상세하게 설명한다.

[0339] 본 발명에 사용되는 조핵제 성분으로서는, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해하는 조핵제를 예로 들 수 있다. 용해되지 않는 것은 수지중으로의 분산성이 좋지 못하여 본 발명의 효과를 얻을 수 없는 경우가 있다. 조핵제 성분의 용해성에 대해서는, 본 발명의 제조 방법을 실시하기 전에 미리 확인해 둘 필요가 있다. 용해하는지의 여부는, 조핵제를, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시켜, 잔존물이 발생하는지를 육안에 의해 확인함으로써 판단할 수 있다.

[0340] 구체적인 화합물로서는, 예를 들면, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물, 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 아미드 화합물 등이 있지만, 유기 알루미늄 화합물에 의해 분해하는 조핵제는 중합체를 착색시키거나 중합 활성을 저해하는 경우가 있으므로, 본 발명의 제조 방법에서는 채용할 수 없다.

[0341] 본 발명에 있어서는, 상기 조핵제는 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0342] 본 발명에서 사용되는 조핵제 성분으로서는, 상기과 동일한 것을 예로 들 수 있다.

[0343] 본 발명에서의 상기 아미드 화합물로서는, 상기과 동일한 것을 예로 들 수 있다.

[0344] 또한, 상기한 것 이외의 아미드 화합물로서는, 상기과 동일한 것을 예로 들 수 있다.

[0345] 상기 조핵제 성분의, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대한 사용량은, 0.001~0.5 질량부의 범위가 바람직하고, 0.005~0.3 질량부의 범위가 더욱 바람직하다. 0.001 질량부보다 적으면, 조핵제의 작용 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 0.5 질량부 이상의 배합은, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 단독으로 성형 가공한 경우, 첨가 효과를 얻을 수 없는 경우가 있어 경제적이지 않다.

[0346] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 상기 조핵제 성분이 유기 알루미늄 화합물, 또는 유기 알루미늄 및 유기 용제에 용해된 것을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하지만, 첨가 개소로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 중합계, 촉매계, 배합관 중 어디에도 첨가할 수 있다.

[0347] 상기 조핵제 성분을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하는 경우에는, 조핵제 성분 및 유기 알루미늄 화합물을 혼합한 것이라도 되고, 유기용매 중에 상기 조핵제를 분산시킨 후에 유기 알루미늄 화합물을 부가하여, 조핵제 성분을 용해시킨 것이라도 된다. 이에 따라, 조핵제 성분이, 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹 되는 것으로 여겨진다.

[0348] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 상기과 동일한 것을 마찬가지로 사용할 수 있다.

[0349] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리된 것을 물, 알코올, 산 등의 수소 공여 성 화합물로 처리함으로써, 재생 가능하게 된 유기 알루미늄 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0350] 상기 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 혼합비는, 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 알루미늄 분의 몰비가, 1/1000~1/0.3이 바람직하다. 1/0.3보다 조핵제 성분이 많으면 과잉의 조핵제 성분이 올레핀의 중합 활성에 악영향을 미치는 경우가 있고, 1/1000보다 조핵제 성분이 적으면 중합 후에 유기 알루미늄 화합물이 중합체에 잔류하여, 중합체의 물성이 저하되거나, 촉매 금속의 성분에 영향을 미쳐 원하는 중합을 행할 수 없는 경우가 있다.

[0351] 상기 유기 용제로서는, 상기과 동일한 것을 예로 들 수 있다. 이들 유기용매는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0352] 상기 유기용매 중, n-헥산, 또는 n-헵탄이 바람직하게 사용된다. 유기용매 중의 유기 알루미늄 화합물의 농도는, 0.001~0.5 mol/l의 범위가 바람직하고, 특히 바람직하게는, 0.01~0.1 mol/l이다.

- [0353] 본 발명에 사용되는 올레핀 모노머로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0354] 본 발명의 제조 방법은, 상기 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에, 조핵제를 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을 공급하여, 올레핀 모노머를 중합하는 공정을 포함하는 것에 특징을 가진다. 올레핀 모노머와 조핵제 성분의 비율은, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.001~0.5 질량부가 되도록 조정한다.
- [0355] 올레핀 중합체에 대하여, 조핵제 성분을 상기한 배합량으로 조정하는 방법으로서, 본 발명에 있어서, 조핵제 성분을 부가하지 않고 중합한 경우의 중합 활성을 구하고, 얻어지는 중합체에 대하여, 원하는 배합량의 조핵제 성분이 되도록 조정된 용액을 부가하여, 조핵제 성분을 부가하지 않는 경우와 동일 조건 하에서 중합하는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 각 성분의 첨가량을 조정하는 기기를 중합 설비에 도입하여, 조핵제 성분이 상기 배합량이 되도록 조정하여 중합할 수도 있다.
- [0356] 본 발명에서의 중합체는, 상기 올레핀 모노머의 단독 중합, 또는 올레핀 모노머를 포함하는 공중합에 의해 얻어지는 것이며, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0357] 올레핀 모노머의 중합은, 중합 촉매의 존재 하에서, 질소 등의 불활성 가스 분위기 중에서 행할 수 있지만, 상기한 유기 용제 중에서 행할 수도 있다. 또한, 중합을 저해하지 않는 범위에서, 활성 수소 화합물, 미립자형 담체, 유기 알루미늄 화합물, 이온 교환성 층상 화합물, 무기 규산염을 첨가할 수도 있다.
- [0358] 본 발명에 있어서는, 상기 중합 촉매는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 중합 촉매를 이용 가능하며, 상기와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0359] 본 발명에 있어서는, 올레핀 모노머의 중합 방법은, 특별히 제한이 없으며 공지의 방법을 채용할 수 있고, 예를 들면, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소, 가솔린 유분, 수소화 디젤 유분 등의 불활성 용매 중에서의 중합인 슬러리 중합법, 중합을 기상 중에서 실시하는 기상 중합법, 올레핀 모노머 자체를 용매로서 사용하는 벌크 중합법, 폴리머를 액상으로 생성시키는 용액 중합법, 또는 이들을 조합한 중합법, 1단계 중합법 또는 다단계 중합법에 의해, 올레핀 모노머를 중합하여, 올레핀 단독 중합체를 제조하는 방법이나, 프로필렌과 탄소 원자수 2~12의 올레핀 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀(프로필렌을 제외함) 단위를 공중합하여 공중합체를 제조하는 방법의 중합 방법이 있고, 또한, 배치식, 연속식의 생산 방식을 구별하지 않고 채용할 수 있다.
- [0360] 상기 중합법에서 사용되는 중합조로서는, 기존의 중합 설비에서의 연속 반응 조를 그대로 사용하면 되고, 사이즈, 형상, 재질 등, 종래의 중합 설비에 대하여 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.
- [0361] 본 발명에 있어서 중합에 악영향을 미치지 않는 범위에 있어서, 필요에 따라, 올레핀 수지에 통상 사용되는 다른 첨가제를 올레핀 모노머의 중합시에 더 첨가할 수 있다. 올레핀 모노머의 중합시에 첨가하는 경우에 있어서, 그 외의 첨가제, 조핵제 및 유기 알루미늄 화합물을 혼합·교반한 것을 사용할 수도 있다. 이 방법에 의한 반응에 있어서, 부생성된 화합물이 중합물에 영향을 미치지 않는 경우에는 그대로 사용할 수 있지만, 부생성된 화합물이 중합물에 악영향을 미치는 경우에는, 상기 화합물을 감압 하에서 증류 제거 등에 의해 제거한 후에 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 올레핀의 중합 후에 배합할 수도 있다.
- [0362] 또한, 그 외의 첨가제가, 직접 첨가하면 중합에 악영향이 있는 것이라도, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹함으로써, 중합에 대한 영향을 억제할 수 있는 경우에는, 본 발명의 제조 방법에 사용할 수 있다.
- [0363] 상기 그 외의 첨가제로서는, 상기 본 발명의 제1 태양과 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0364] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀 수지 조성물에 사용되는, 첨가제의 바람직한 사용량의 범위는, 상기와 동일하게 할 수 있다. 그리고, 이 경우의 사용량은, 본 발명의 제조 방법으로 제작된 올레핀 수지 조성물을 사용하여 성형된 성형품 중의 각 첨가제의 사용량을 나타낸 것이다.
- [0365] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀 수지 조성물에 대하여, 상기 그 외의 첨가제를 배합하는 경우, 올레핀 중합체와 상기 그 외의 첨가제를 혼합한 후에, 니더, 롤 밀, 단축 압출기, 2축 압출기, 다축 압출기 등의 가공 기기로 용융 혼련하는 방법을 예로 들 수 있고, 조작성의 면에서 단축 압출기, 2축 압출기가 바람직하다. 2축 압출기를 사용하는 경우에는, 스크루 회전 방향이 동일한 방향, 상이한 방향을 구별하지 않고 사용할 수 있다. 또한, 품질이나 작업 환경의 개선을 위해 불활성가스에 의한 치환이나 1단계 및 다단계 벤트로 탈기하는 것이

바람직하다.

- [0366] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀 수지 조성물은, 압출 성형, 사출 성형, 중공 성형, 블로우 성형, 압축 성형, 펠트 블로우법 등의 공지의 성형 방법으로 성형할 수 있다. 필름의 용도는, 특별히 한정되지 않고, 종래의 올레핀의 필름 용도 전반에 본 발명의 제조 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 식품 포장 재료로서, 랩, 올레핀 필름을 외층으로 하는 라미네이트 필름, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 또는 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 등을 적층한 것을 들 수 있고, 보일링, 레토르트(retort)용 백형(bag type) 포장재로서 이용하는 경우에는, 알루미늄 박 등의 산소 불투과성 필름을 내층에 적층한 것을 들 수 있다. 섬유 재료 용도로서는, 예를 들면, 자동차, 열차, 항공기, 극장 등의 좌석용 시트 커버, 타이어 등의 쿠션재, 의료용 감염 방지 부직포, 제균 와이프스, 생리용품, 기저귀, 기저귀 커버 등의 위생 용품의 탑 시트, 양말, 속옷, 백의, 커버, 시트, 커튼, 테이블클로스, 매트, 배깅잇, 화장실 용품, 벽지 등의 벽장재, 와이퍼, 행주, 웨트 티슈 등의 닦는 천 용도, 커피, 홍차 등의 티백 형식의 식품 포재(包材), 여과용 필터 등의 성형품을 들 수 있다. 또한, 유리 섬유, 카본 섬유 등을 배합하여 섬유 강화 플라스틱으로 만들 수도 있다.
- [0367] [본 발명의 제4 태양의 제2 실시형태]
- [0368] 본 발명의 제4 태양의 제2 실시형태에 따른 위생 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법(이하, 「본 발명의 제조 방법」이라고도 칭함)에 대하여, 이하에서 상세하게 설명한다.
- [0369] 본 발명에 사용되는 조핵제 성분으로서는, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해하는 조핵제를 예로 들 수 있다. 용해되지 않는 것은 수지중으로의 분산성이 좋지 못하여 본 발명의 효과를 얻을 수 없는 경우가 있다. 조핵제 성분의 용해성에 대해서는, 본 발명의 제조 방법을 실시하기 전에 미리 확인해 둘 필요가 있다. 용해하는지의 여부는, 조핵제를, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시켜, 잔존물이 발생하는지를 육안에 의해 확인함으로써 판단할 수 있다.
- [0370] 구체적인 화합물로서는, 예를 들면, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물, 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 아마이드 화합물 등이 있지만, 유기 알루미늄 화합물에 의해 분해하는 조핵제는 중합체를 착색시키거나 중합 활성을 저해하는 경우가 있으므로, 본 발명의 제조 방법에서는 채용할 수 없다.
- [0371] 본 발명에 있어서는, 상기 조핵제는 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0372] 본 발명에서 사용되는 조핵제 성분으로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0373] 본 발명에서의 상기 아마이드화합물로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0374] 또한, 상기한 것 이외의 아마이드 화합물로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0375] 상기 조핵제 성분의, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대한 사용량은, 0.001~0.5 질량부의 범위가 바람직하고, 0.005~0.3 질량부의 범위가 더욱 바람직하다. 0.001 질량부보다 적으면, 조핵제의 작용 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 0.5 질량부 이상의 배합은, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 단독으로 성형 가공한 경우, 첨가 효과를 얻을 수 없는 경우가 있어 경제적이지 않다.
- [0376] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 조핵제 성분이 유기 알루미늄 화합물, 또는 유기 알루미늄 및 유기 용제에 용해된 것을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하지만, 첨가 개소로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 중합계, 촉매계, 배합관 중 어디에도 첨가할 수 있다.
- [0377] 상기 조핵제 성분을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하는 경우에는, 조핵제 성분 및 유기 알루미늄 화합물을 혼합한 것이라도 되고, 유기용매 중에 상기 조핵제를 분산시킨 후에 유기 알루미늄 화합물을 부가하여, 조핵제 성분을 용해시킨 것이라도 된다. 이에 따라, 조핵제 성분이, 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹되는 것으로 여겨진다.
- [0378] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 상기와 동일한 것을 마찬가지로 사용할 수 있다.
- [0379] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리된 것을 물, 알코올, 산 등의 수소 공여성 화합물로 처리함으로써, 재생 가능하게 된 유기 알루미늄 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0380] 상기 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 혼합비로서는, 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 알루미늄 분의 몰비가, 1/1000~1/0.3이 바람직하다.1/0.3보다 조핵제 성분이 많으면 과잉의 조핵제 성분이 올레핀 모노머

의 중합 활성에 악영향을 미치는 경우가 있고, 1/1000보다 조핵제 성분이 적으면 중합 후에 유기 알루미늄 화합물이 올레핀 중합체에 잔류하여, 올레핀 중합체의 물성이 저하되거나, 촉매 금속의 성분에 영향을 미쳐 원하는 중합을 행할 수 없는 경우가 있다.

- [0381] 상기 유기 용제로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다. 이들 유기용매는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0382] 상기 유기용매 중, n-헥산, 또는 n-헵탄이 바람직하게 사용된다. 유기용매 중의 유기 알루미늄 화합물의 농도는, 0.001~0.5 mol/l의 범위가 바람직하고, 특히 바람직하게는, 0.01~0.1 mol/l이다.
- [0383] 본 발명에 사용되는 올레핀 모노머로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0384] 본 발명의 위생 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 상기 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에, 조핵제를 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용매에 용해시킨 것을 배합하여, 올레핀 모노머를 중합하는 공정을 포함하는 것에 특징을 가진다. 올레핀 모노머와 조핵제 성분의 비율은, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.001~0.5 질량부가 되도록 조정한다.
- [0385] 올레핀 중합체에 대하여, 조핵제 성분을 상기한 배합량으로 조정하는 방법으로서, 조핵제 성분을 부가하지 않고 중합한 경우의 중합 활성을 구하고, 얻어지는 중합체에 대하여, 원하는 배합량의 조핵제 성분이 되도록, 조핵제를 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기용매에 용해시킨 것을 부가하여, 조핵제 성분을 부가하지 않는 경우와 동일 조건 하에서 중합하는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 각 성분의 첨가량을 조정하는 기기를 중합 설비에 도입하여, 조핵제 성분이 상기 배합량이 되도록 조정하여 중합할 수도 있다.
- [0386] 본 발명에서의 중합체는, 상기 올레핀 모노머의 단독 중합, 또는 올레핀 모노머를 포함하는 공중합에 의해 얻어지는 것이며, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0387] 올레핀 모노머의 중합은, 중합 촉매의 존재 하에서, 질소 등의 불활성 가스 분위기 중에서 행할 수 있지만, 상기한 유기 용제 중에서 행할 수도 있다. 또한, 중합을 저해하지 않는 범위에서, 활성 수소 화합물, 미립자형 담체, 유기 알루미늄 화합물, 이온 교환성 층상 화합물, 무기 규산염을 첨가할 수도 있다.
- [0388] 본 발명에 있어서는, 상기 중합 촉매는, 특별히 한정되지 않고, 공지 중합 촉매를 이용 가능하며, 상기와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0389] 본 발명에 있어서는, 올레핀 모노머의 중합 방법은, 특별히 제한하지 않고 공지의 방법을 채용할 수 있으며, 예를 들면, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소, 가솔린 유분, 수소화 디젤 유분 등의 불활성 용매 중에서의 중합인 슬러리 중합법, 중합을 기상 중에서 실시하는 기상 중합법, 올레핀 모노머 자체를 용매로서 사용하는 벌크 중합법, 폴리머를 액상으로 생성시키는 용액 중합법, 또는 이들을 조합한 중합법, 1단계 중합법 또는 다단계 중합법에 의해, 올레핀 모노머를 중합하여, 올레핀 단독 중합체를 제조하는 방법이나, 프로필렌과 탄소 원자수 2~12의 올레핀 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀(프로필렌을 제외함) 단위를 공중합하여 공중합체를 제조하는 방법의 중합 방법이 있고, 또한, 배치식, 연속식의 생산 방식을 구별하지 않고 채용할 수 있다.
- [0390] 상기 중합법에서 사용되는 중합조로서는, 기존의 중합 설비에서의 연속 반응 조를 그대로 사용하면 되고, 사이즈, 형상, 재질 등, 중합의 중합 설비에 대하여 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.
- [0391] 본 발명에 있어서 중합에 악영향을 미치지 않는 범위에 있어서, 필요에 따라, 올레핀 수지에 통상 사용되는 다른 첨가제를 올레핀 모노머의 중합시에 더 첨가할 수 있다. 올레핀 모노머의 중합시에 첨가하는 경우에 있어서, 그 외의 첨가제, 조핵제 및 유기 알루미늄 화합물을 혼합·교반한 것을 사용할 수도 있다. 이 방법에 의한 반응에 있어서, 부생성된 화합물이 중합물에 영향을 미치지 않는 경우에는 그대로 사용할 수 있지만, 부생성된 화합물이 중합물에 악영향을 미치는 경우에는, 상기 화합물을 감압 하에서 증류 제거 등에 의해 제거한 후에 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 올레핀의 중합 후에 배합할 수도 있다.
- [0392] 또한, 그 외의 첨가제가, 직접 첨가하면 중합에 악영향이 있는 것이라도, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹함으로써, 중합에 대한 영향을 억제할 수 있는 경우에는, 본 발명의 위생 재료용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 사용할 수 있다.
- [0393] 상기 그 외의 첨가제로서는, 상기 본 발명의 제1 태양과 동일한 것을 예로 들 수 있다.

- [0394] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 올레핀 중합체에 사용되는, 본 발명에서 사용되는 첨가제의 바람직한 사용량의 범위는, 상기와 동일하게 할 수 있다. 그리고, 이 경우의 사용량은, 본 발명의 제조 방법으로 제조된 올레핀 수지 조성물을 사용하여 성형된 성형품 중의 각 첨가제의 최종적인 사용량을 나타낸 것이다.
- [0395] 본 발명의 위생 재료용 올레핀 수지 조성물을 성형하는 시에는, 일반 플라스틱과 마찬가지로, 압출 성형, 사출 성형, 중공 성형, 블로우 성형, 진공 성형, 압축 성형 등의 성형을 행할 수 있고, 필름, 시트, 봉, 병, 용기, 섬유, 중공 성형품 등의 각종 성형품을 용이하게 얻을 수 있고, 식품용 용기·식품용 포장품, 주사통 등의 의료용 기구, 종이 기저귀, 위생용 냅킨 등의 생리용품, 수도용 파이프 등에 사용할 수 있다.
- [0396] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 올레핀 수지 조성물은, 조핵제의 배합에 의해 물성이 개선되고, 또한 배합한 조핵제의 표면이나 외부로의 이행이 억제되므로, 다양한 것과 접촉이 예정되는 위생 재료용으로서 바람직하다. 특히, 바람직하게는 ISO-6452(국제 표준화 기구에 의해 책정된 국제표준규격)에 규정된 포깅 시험에 있어서, 가열 온도 100℃, 가열 시간 5시간, 냉각 온도 50℃의 조건 하에서 포깅하지 않는 올레핀 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0397] [본 발명의 제4 태양의 제3 실시형태]
- [0398] 본 발명의 제4 태양의 제3 실시형태에 따른 올레핀 수지 조성물의 제조 방법(이하, 「본 발명의 제조 방법」이라고도 칭함)에 대하여, 이하에서 상세하게 설명한다.
- [0399] 본 발명의 제조 방법은, ISO178(국제 표준화기구에 의해 책정된 국제표준규격)에 준거하여 측정된 휨 탄성율이 1600 MPa 이상인 성형품을 얻을 수 있는 올레핀 수지 조성물의 제조 방법이다. ISO178은, 두께×폭×길이=4×10×80 mm의 시험편을 사용하여, 시험편 중앙의 압자(壓子)의 변위에 따른 강력을 측정하고, 변위와 강력한 직선 관계가 성립하는 영역에서 탄성율을 구하고, 항복점에서의 강력으로부터 휨 강도를 구하는 측정 방법이다. ISO178에 준거하여 측정된 휨 탄성율이 2000 MPa 이상인 성형품을 얻을 수 있는 올레핀 수지 조성물을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0400] 본 발명의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 그에 따라 제조된 올레핀 수지 조성물로부터 상기한 바와 같이 강성이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 한편, 성형품의 외관 불량이 억제된 올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있다.
- [0401] 본 발명에 사용되는 조핵제 성분으로서는, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해하는 조핵제를 예로 들 수 있다. 용해되지 않는 것은 수지중으로의 분산성이 좋지 못하여 본 발명의 효과를 얻을 수 없는 경우가 있다. 조핵제 성분의 용해성에 대해서는, 본 발명의 제조 방법을 실시하기 전에 미리 확인해 둘 필요가 있다. 용해하는지의 여부는, 조핵제를, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시켜, 잔존물이 발생하는지를 육안에 의해 확인함으로써 판단할 수 있다.
- [0402] 구체적인 화합물로서는, 예를 들면, 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물, 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-di-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 아마이드 화합물 등이 있지만, 유기 알루미늄 화합물에 의해 분해하는 조핵제는 중합체를 착색시키거나 중합 활성을 저해하는 경우가 있으므로, 본 발명의 제조 방법에서는 채용할 수 없다.
- [0403] 본 발명에 있어서는, 상기 조핵제는 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0404] 본 발명에서 사용되는 조핵제 성분으로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0405] 본 발명에서의 상기 아마이드 화합물로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0406] 또한, 상기한 것 이외의 아마이드 화합물로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0407] 상기 조핵제 성분의, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대한 사용량은, 0.001~0.5 질량부의 범위가 바람직하고, 0.005~0.3 질량부의 범위가 더욱 바람직하다. 0.001 질량부보다 적으면, 조핵제의 작용 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 0.5 질량부 이상의 배합은, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 단독으로 성형 가공한 경우, 첨가 효과를 얻을 수 없는 경우가 있어 경제적이지 않다.
- [0408] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 조핵제 성분이 유기 알루미늄 화합물, 또는 유기 알루미늄 및 유기 용제에 용해된 것을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하지만, 첨가 개소로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 중합계, 촉매계, 배합관 중 어디에도 첨가할 수 있다.

- [0409] 상기 조핵제 성분을 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가하는 경우에는, 조핵제 성분 및 유기 알루미늄 화합물을 혼합한 것이라도 되고, 유기용매 중에 상기 조핵제를 분산시킨 후에 유기 알루미늄 화합물을 부가하여, 조핵제 성분을 용해시킨 것이라도 된다. 이에 따라, 조핵제 성분이, 유기 알루미늄 화합물에 의해 마스킹 되는 것으로 여겨진다.
- [0410] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 상기와 동일한 것을 마찬가지로 사용할 수 있다.
- [0411] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹 처리된 것을 물, 알코올, 산 등의 수소 공여 성 화합물로 처리함으로써, 재생 가능하게 된 유기 알루미늄 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0412] 상기 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 혼합비로서는, 조핵제 성분과 유기 알루미늄 화합물의 알루미늄 분의 몰비가, 1/1000~1/0.3이 바람직하다. 1/0.3보다 조핵제 성분이 많으면 과잉의 조핵제 성분이 올레핀 모노머의 중합 활성에 악영향을 미치는 문제가 있고, 1/1000보다 조핵제 성분이 적으면 중합 후에 유기 알루미늄 화합물이 올레핀 중합체에 잔류하여, 올레핀 중합체의 물성이 저하되거나, 촉매 금속의 성분에 영향을 미쳐 원하는 중합을 행할 수 없는 경우가 있다.
- [0413] 상기 유기 용제로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다. 이들 유기용매는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0414] 상기 유기용매 중, n-헥산, 또는 n-헵탄이 바람직하게 사용된다. 유기용매 중의 유기 알루미늄 화합물의 농도는, 0.001~0.5 mol/l의 범위가 바람직하고, 특히 바람직하게는, 0.01~0.1 mol/l이다.
- [0415] 본 발명에 사용되는 올레핀 모노머로서는, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0416] 본 발명의 조핵제 마스터배치의 제조 방법은, 상기 올레핀 모노머의 중합 전 또는 중합 중에, 조핵제를 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해시킨 것을 배합하여, 올레핀 모노머를 중합하는 공정을 포함하는 것에 특징을 가진다. 올레핀 모노머와 조핵제 성분의 비율은, 올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분이 0.001~0.5 질량부가 되도록 조정한다.
- [0417] 올레핀 중합체에 대하여, 조핵제 성분을 상기한 배합량으로 조정하는 방법으로서, 조핵제 성분을 부가하지 않고 중합한 경우의 중합 활성을 구하고, 얻어지는 중합체에 대하여, 원하는 배합량의 조핵제 성분이 되도록, 조핵제를 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기용매에 용해시킨 것을 부가하여, 조핵제 성분을 부가하지 않는 경우와 동일 조건 하에서 중합하는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 각 성분의 첨가량을 조정하는 기기를 중합 설비에 도입하여, 조핵제 성분이 상기 배합량이 되도록 조정하여 중합할 수도 있다.
- [0418] 본 발명에서의 올레핀 중합체는, 상기 올레핀 모노머의 단독 중합, 또는 올레핀 모노머를 포함하는 공중합에 의해 얻어지는 것이며, 상기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.
- [0419] 올레핀 모노머의 중합은, 중합 촉매의 존재 하에서, 질소 등의 불활성 가스 분위기 중에서 행할 수 있지만, 상기한 불활성인 용매 중에서 행할 수도 있다. 또한, 중합을 저해하지 않는 범위에서, 활성 수소 화합물, 미립자형 담체, 유기 알루미늄 화합물, 이온 교환성 층상 화합물, 무기 규산염을 첨가할 수도 있다.
- [0420] 본 발명에 있어서는, 상기 중합 촉매는, 특별히 한정되지 않고, 공지 중합 촉매를 이용 가능하며, 상기와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0421] 본 발명에 있어서는, 올레핀 모노머의 중합 방법은, 특별히 제한하지 않고 공지의 방법을 채용할 수 있으며, 예를 들면, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소, 가솔린 유분, 수소화 디젤 유분 등의 불활성 용매 중에서의 중합인 슬러리 중합법, 중합을 기상 중에서 실시하는 기상 중합법, 올레핀 모노머 자체를 용매로서 사용하는 벌크 중합법, 폴리머를 액상으로 생성시키는 용액 중합법, 또는 이들을 조합한 중합법, 1단계 중합법 또는 다단계 중합법에 의해, 올레핀 모노머를 중합하여, 올레핀 단독 중합체를 제조하는 방법이나, 프로필렌과 탄소 원자수 2~12의 올레핀 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀(프로필렌을 제외함) 단위를 공중합하여 공중합체를 제조하는 방법의 중합 방법이 있고, 또한, 배치식, 연속식의 생산 방식을 구별하지 않고 채용할 수 있다.
- [0422] 상기 중합법에서 사용되는 중합조로서는, 기존의 중합 설비에서의 연속 반응조를 그대로 사용하면 되고, 사이즈, 형상, 재질 등, 종래의 중합 설비에 대하여 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.
- [0423] 본 발명에 있어서 중합에 악영향을 미치지 않는 범위에 있어서, 필요에 따라, 올레핀 수지에 통상 사용되는 다

른 첨가제를 올레핀 모노머의 중합시에 더 첨가할 수 있다. 올레핀 모노머의 중합시에 첨가하는 경우에 있어서, 그 외의 첨가제, 조핵제 및 유기 알루미늄 화합물을 혼합·교반한 것을 사용할 수도 있다. 이 방법에 의한 반응에 있어서, 부생성된 화합물이 중합물에 영향을 미치지 않는 경우에는 그대로 사용할 수 있지만, 부생성된 화합물이 중합물에 악영향을 미치는 경우에는, 상기 화합물을 감압 하에서 증류 제거 등에 의해 제거한 후에 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 올레핀의 중합 후에 배합할 수도 있다.

[0424] 또한, 그 외의 첨가제가, 직접 첨가하면 중합에 악영향이 있는 것이라도, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹함으로써, 중합에 대한 영향을 억제할 수 있는 경우에는, 본 발명의 조핵제 마스터배치의 제조 방법에서 사용할 수 있다.

[0425] 상기 그 외의 첨가제로서는, 상기 본 발명의 제1 태양과 동일한 것을 예로 들 수 있다.

[0426] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 올레핀 수지 조성물에 사용되는 첨가제의 바람직한 사용량의 범위는, 상기와 동일하게 할 수 있다. 그리고, 이 경우의 사용량은, 본 발명의 제조 방법으로 제조된 올레핀 수지 조성물을 성형한 성형품 중의 각 첨가제의 최종적인 사용량을 나타낸 것이다.

[0427] 본 발명의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 올레핀 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형품은, 우수한 강성을 가지므로, 각종 생활 자재용 제품, 자동차 부품이나 가전 기기 부품 등 각종 공업 부품용 등의 성형 재료로서의 실용적인 성능을 가지고 있고, 그 중에서도, 자동차용 내외장 부재, 특히, 트림(trim), 필러(pillar), 도어 트림, 인스트루먼트 패널, 콘솔 등의 내장 부품용 성형 재료로서 바람직하다. 즉, 본 발명의 올레핀 수지 조성물의 제조 방법은, 생활 자재용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법, 자동차 내외장 부품용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법, 내장 부품용 올레핀 수지 조성물의 제조 방법으로서 바람직하다.

[0428] 실시예

[0429] 이하에서, 제조예, 실시예 및 비교예를 예로 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예 등에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0430] [제1 실시예]

[0431] [제조예 1-1-1~제조예 1-1-3]

[0432] (고체 촉매 성분의 조제)

[0433] 무수 염화 마그네슘 4.76 g(50 mmol), 테칸 25 ml 및 2-에틸헥실알코올 23.4 ml(150 mmol)를 부가하고, 130℃에서 2시간 가열 반응을 행하여 균일 용액으로 만든 후, 또한 무수 프탈산 1.11 g(7.5 mmol)을 첨가하고, 130℃를 유지하면서 1시간 교반하여, 무수 프탈산을 상기 균일 용액에 용해시켰다. 다음으로, 균일 용액을 실온에서 냉각시키고, -20℃로 유지된 사염화 티탄 200 ml(1.8 mol) 중에 1시간에 걸쳐 전체량을 적하 장입(裝入)하였다. 장입 종료 후, 4시간에 걸쳐 110℃까지 승온(昇溫)하였다. 110℃에 도달한 후, 디부틸프탈레이트 2.68 ml(12.5 mmol)를 부가하고, 110℃를 유지하면서 2시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 고온 여과(hot filtration)에 의해 잔사를 채취하고, 상기 잔사를 200 ml의 사염화 티탄에 의해 재현탁시킨 후, 다시 110℃까지 가열하여 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 다시 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 110℃의 테칸 및 헥산에 의해, 세척(洗液) 중에 유리(遊離)하고 있는 티탄 화합물이 검출되지 않을 때까지 충분히 세정하여 고체 촉매 성분을 얻었다. 이 고체 촉매 성분의 일부를 샘플링하여 건조하고, 촉매 조성을 분석한 바, 티탄 3.1 질량%, 염소 56.0 질량%, 마그네슘 17.0 질량% 및 디부틸프탈레이트 20.9 질량%였다.

[0434] (예비 중합)

[0435] 올레핀 중합체 중의 조핵제의 배합량을 조정하기 위하여, 조핵제 용액을 첨가하지 않는 경우의 중합 활성을 구하였다. 중합 조건은 하기와 같다.

[0436] (중합 조건)

[0437] 질소 치환한 오토클레이브(autoclave)에 헵탄 600 ml, 트리에틸알루미늄 303 mg, 디시클로펜틸디메톡시실란 0.26 mmol 및 상기한 방법으로 제조한 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리(Ti 환산으로 0.013 mmol)를 순차적으로 부가하고, 교반하였다. 오토클레이브 내를 프로필렌 분위기로 치환하고, 프로필렌으로 1 kgf/cm²G의 압력을 가하고 50℃에서 5분간 프리 중합하였다. 프로필렌을 퍼징(purging)한 후, 수소 340 ml(23℃)를 불어넣고, 70℃까지 승온하고, 오토클레이브 내에 프로필렌으로 6 kgf/cm²G의 압력을 가하고 70℃에서 1시간 중합 반응을 행하였다.

질소 가스로 계대를 치환한 후 40℃에서 에탄올 5 ml를 부가하여 중합 반응을 정지시킨 후, 50℃에서 감압하에서 탈용매를 행하고, 이어서, 진공중, 40℃에서 폴리머를 5시간 건조함으로써, 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체의 중합 활성은, 촉매 1 g당 8.0 kg이었다.

[0438] (조핵제 성분의 용액의 조제)

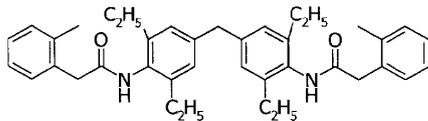
[0439] 질소 치환한 플라스크에, 표 1에 기재된 배합으로, 조핵제 성분에 헵탄을 부가하고, 교반하면서 트리에틸알루미늄을 적하하여, 조핵제 성분이 20 mg/ml인 조핵제 성분의 용액을 조제하였다. P-2는, 상기에서 예시한 조핵제 성분의 구체예의 하나이다. 조핵제 성분이 용해한 경우에는 "○"로, 용해하지 않는 경우에는 "×"로, 각각 표 1에 기재했다.

[0440] [표 1]

	조핵제 성분		유기 용매		유기 알루미늄 화합물		용해성
	화합물명	배합 [g]	화합물명	용량 [ml]	화합물명	용량 [ml]	
제조예 1-1-1	P-2	3.3	헵탄	160	트리에틸알루미늄	6.9	○
제조예 1-1-2	화합물 1	3.3	헵탄	154	트리에틸알루미늄	11.5	○
제조예 1-1-3	Na-Bz	0.6	헵탄	38	트리에틸알루미늄	12.0	×

[0441]

[0442] (1) 화합물 1: 하기 구조의 화합물



[0443]

[0444] (2) Na-Bz: 벤조산 나트륨염

[0445] [제조예 1-2-1~제조예 1-2-5]

[0446] (중합 방법)

[0447] 상기 예비 중합의 중합 조건에 있어서, 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리를 부가하기 직전에, 중합에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분 용액을 표 2에 기재된 배합량으로 부가하고, 오토클레이브 중의 용액이 전체적으로 600 ml가 되도록 헵탄의 양을 첨가한 점 이외에는, 상기한 예비 중합과 동일한 조건 하에서 중합하여, 마스터배치를 얻었다.

[0448] [표 2]

제조예	조핵제 성분			중합 활성
	화합물명	조핵제 성분 용액의 배합량 [ml]	중합체 100질량부에 대한 조핵제 성분의 배합량 [질량부]	[g/촉매 1g]
예비 중합	없음	0	0	8.0×10^3
제조예 1-2-1	P-2	150	1.81	8.2×10^3
제조예 1-2-2	화합물 1	150	1.72	8.2×10^3
제조예 1-2-3	P-2	1.5	0.022	8.0×10^3
제조예 1-2-4	화합물 1	7.5	0.092	8.1×10^3
제조예 1-2-5	Na-Bz	10	—	2.5×10^2

[0449]

[0450] 표 2의 제조예 1-2-1~1-2-4에 의해, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기 용제에 용해한

조핵제를 공급한 경우, 중합 활성에 영향이 없는 것을 확인할 수 있었고, 제조예 1-2-5에 의해, 유기 알루미늄 화합물과 유기용매에 용해되지 않는 벤조산 나트륨염을 사용한 경우, 중합 활성이 현저하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

- [0451] (성형 가공)
- [0452] 상기한 제조예에서 제조한 각각의 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 표 3 또는 표 4에 기재된 배합량이 되도록, 마스터배치, 및/또는, 각종 첨가제를 첨가·혼합하고, 시험실용 소형 사출 성형기(DSM Xplore사 제조, Compounder15, Injection molder 12)에 의해 230℃에서 용융 혼련하여 스트랜드(strand)를 얻었다. 스트랜드를 펠레타이징(pelletizing)한 후, 상기 시험실용 소형 사출 성형기를 사용하여, 사출 온도 230℃, 금형 온도 40℃의 조건 하에서 사출 성형하여, 50 mm×50 mm×2 mm의 평판형 시험편을 얻었다.
- [0453] 실시예 1-1-1 및 실시예 1-2-1은, 올레핀 중합체에 대하여, 각각 표 중에 기재된 제조예에서 얻어진 마스터배치를 배합하고, 조립 시에 또한 각종 첨가제를 배합했다.
- [0454] 비교예 1-1-1, 1-1-2, 1-2-1 및 1-2-2는, 올레핀 중합체에 대하여, 마스터배치 대신 예비 중합에 의해 얻어진 올레핀 중합체를 배합하고, 조립 시에 또한 각종 첨가제를 배합했다.
- [0455] 비교예 1-1-3 및 비교예 1-2-3은, 올레핀 중합체에 대하여, 마스터배치는 배합하지 않고, 올레핀 중합체의 중합 시에, 표 중에 기재된 조핵제(20 mg/ml가 되도록 조정할 것)를 배합하고, 조립 시에 또한 각종 첨가제를 배합했다.
- [0456] (평가)
- [0457] 상기 제조 방법으로 얻어진 스트랜드 및 평판형 시험편을 사용하여, 하기의 평가를 행하였다. 이들 결과에 대하여, 각각 표 3 또는 표 4에 나타내었다.
- [0458] 그리고, 표 3의 마스터배치의 배합량은, 수지 성분으로서, 각각의 제조예에 의해 얻어진 올레핀 중합체(마스터배치)와 예비 중합에 의해 얻은 올레핀 중합체와의 총계를 100 질량부로 했을 때, 각각의 제조예에 의해 얻어진 올레핀 중합체(마스터배치)의 배합량을 나타낸다. 중합시 첨가한 첨가제 및 조립시 첨가한 첨가제의 배합량은, 수지 성분 100 질량부에 대한 각 첨가제의 배합량을 나타낸다. 단, 비교예 1-1-1 및 비교예 1-1-2는, 예비 중합에 의해 얻어진 올레핀 중합체뿐이며, 제조예에 의해 얻어진 올레핀 중합체(마스터배치)는 배합하고 있지 않다.
- [0459] 또한, 표 4의 마스터배치의 배합량은, 각각의 제조예에서 얻어진 올레핀 중합체(마스터배치)와 예비 중합에 의해 얻어진 올레핀 중합체와의 총계를 100 질량부로 했을 때, 각각의 제조예에 의해 얻어진 올레핀 중합체(마스터배치)의 배합량을 나타낸다. 단, 비교예 1-2-1 및 비교예 1-2-2는, 예비 중합에 의해 얻어진 올레핀 중합체뿐이며, 제조예에 의해 얻어진 올레핀 중합체(마스터배치)는 배합하고 있지 않다.
- [0460] (결정화 온도)
- [0461] 상기에서 얻어진 스트랜드를 소량 잘라내고, 시차 주사 열량 측정기(다이아몬드·피킨엘머사 제조)를 사용하여 결정화 온도를 측정하였다. 측정 방법은, 실온으로부터 50℃/min의 속도로 230℃까지 승온하고, 10분간 유지한 후, -10℃/min의 속도로 50℃까지 냉각하여 얻어진 차트에 있어서, 흡열 반응이 피크탑(peak top)이 되는 온도를 결정화 온도로 하고, 이들 결과에 대하여 하기 표 3 또는 표 4에 각각 나타내었다.
- [0462] (Haze)
- [0463] 상기 얻어진 평판형 시험편은, 사출 성형 후 23℃의 항온조에서 48시간 이상 정지(靜置)한 후, 헤이즈·가드 II(가부시키가이샤 도요 제작소 제조)에 의해, 시험편의 Haze를 구하였다. 이들 결과에 대하여 하기 표 3 또는 표 4에 각각 나타내었다.

[0464] [표 3]

	제조예	마스터 배치	중합시 첨가한 첨가제		조립시 첨가한 첨가제		평가 결과	
		배합량 【질량부】	화합물	배합량 【질량부】	화합물	배합량 【질량부】	결정화 온도 【°C】	Haze 【%】
실시예 1-1-1	제조예 1-2-1	1.21	P-2	0.022	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	133	69.4
비교예 1-1-1	예비 중합	100	—	—	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	118	90.3
비교예 1-1-2	예비 중합	100	—	—	P-2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.022 0.05 0.05 0.05 0.08	128	87.8
비교예 1-1-3	제조예 1-2-3	100	P-2	0.022	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	132	75.7

[0465]

[0466]

[0467]

[0468]

[0469]

[0470]

(3) AO-1: 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄

(4) AO-2: 트리소(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트

(5) DHT-4A: 교와 가가쿠고교 가부시키가이샤에서 제조한 하이드로탈사이트, 상품명

(6) Na-St: 스테아르산 나트륨염

[표 4]

	제조예	마스터 배치	중합시 첨가한 첨가제		조립시 첨가한 첨가제		평가 결과	
		배합량 【질량부】	화합물	배합량 【질량부】	화합물	배합량 【질량부】	결정화 온도 【°C】	Haze 【%】
실시예 1-2-1	제조예 1-2-2	5.34	화합물 1	0.092	AO-1 AO-2 DHT-4A	0.05 0.05 0.05	126	86.9
비교예 1-2-1	예비 중합	100	—	—	AO-1 AO-2 DHT-4A	0.05 0.05 0.05	117	90.0
비교예 1-2-2	예비 중합	100	—	—	화합물 1 AO-1 AO-2 DHT-4A	0.092 0.05 0.05 0.05	118	89.3
비교예 1-2-3	제조예 1-2-4	100	화합물 1	0.092	AO-1 AO-2 DHT-4A	0.05 0.05 0.05	119	88.1

[0471]

- [0472] 비교예 1-1-1 및 비교예 1-2-1의 조핵제를 배합하고 있지 않은 프로필렌 수지 조성물에 비해, 비교예 1-1-2 및 비교예 1-2-2의 조핵제를 프로필렌 중합체와 용융 혼련한 것의 결정화 온도나 투명성이 다소 개선되었다.
- [0473] 또한, 비교예 1-1-3 및 비교예 1-2-3의 결과로부터, 조핵제를 조립시에 첨가한 것보다, 조핵제를 중합시에 첨가한 것을 사용한 쪽이, 결정화 온도 및 투명성이 우수하였지만, 그 개선 효과는 작았다.
- [0474] 이들에 비해, 실시예 1-1-1 및 실시예 1-2-1의 결과로부터, 본 발명의 제조 방법으로 제조한 마스터배치를 사용하는 것에 의해, 결정화 온도나 투명성을 더욱 개선할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 실시예 1-2-1에 따르면, 아미드 화합물은, 마스터배치로 첨가한 경우의 결정화 온도의 상승이 현저했다.
- [0475] 이상으로부터, 본 발명의 조핵제 마스터배치의 제조 방법으로 얻어진 조핵제 마스터배치를 사용함으로써, 조핵제의 작용 효과가 우수한 올레핀 수지 조성물을 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0476] [제2 실시예]
- [0477] [제조예 2-1]
- [0478] [실시예 2-1~2-2, 비교예 2-1~2-5]
- [0479] (고체 촉매 성분의 조제)
- [0480] 무수 염화 마그네슘 4.76 g(50 mmol), 데칸 25 mL 및 2-에틸헥실알코올 23.4 mL(150 mmol)를 부가하고, 130℃에서 2시간 가열 반응을 행하여 균일 용액으로 만든 후, 또한 무수 프탈산 1.11 g(7.5 mmol)을 첨가하고, 130℃를 유지하면서 1시간 교반하여, 무수 프탈산을 상기 균일 용액에 용해시켰다. 다음으로, 균일 용액을 실온에서 냉각시키고, -20℃로 유지된 사염화 티탄 200 mL(1.8 mol) 중에 1시간에 걸쳐 전체량을 적하 장입하였다. 장입 종료 후, 4시간에 걸쳐 110℃까지 승온하였다. 110℃에 도달한 후, 디이소부틸프탈레이트 2.68 mL(12.5 mmol)를 부가하고, 110℃를 유지하면서 2시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 상기 잔사를 200 mL의 사염화 티탄에 의해 재현탁시킨 후, 다시 110℃까지 가열하여 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 다시 고온 여과로 잔사를 채취하고, 110℃의 데칸 및 헥산에 의해, 세액 중에 유리하고 있는 티탄 화합물이 검출되지 않을 때까지 충분히 세정하여 고체 촉매 성분을 얻었다. 이 고체 티탄 촉매 성분의 일부를 샘플링하여 건조하고, 촉매 조성을 분석한 바, 티탄 3.1 질량%, 염소 56.0 질량%, 마그네슘 17.0 질량% 및 이소부틸프탈레이트 20.9 질량%였다.
- [0481] (조핵제 성분의 용액의 조제)
- [0482] 질소 치환한 플라스크에, 헵탄 10 mg, 트리에틸알루미늄 22 mg 및 표 5에 기재된 화합물을 부가하고, 혼합 교반하여, 표 1에 기재된 화합물이 16 mg/mL인 조핵제 성분의 용액을 조제하였다. P-2는, 상기에서 예시한 조핵제 성분의 구체예의 하나이다.
- [0483] 표 5의 중합시에 첨가한 첨가제의 잔여 화합물이 기재되어 있지 않은 경우에는, 헵탄 10 mg 및 트리에틸알루미늄 22 mg의 혼합액을 사용하였다.
- [0484] (중합)
- [0485] 질소 치환한 오토클레이브에 헵탄 600 mL, 트리에틸알루미늄 303 mg, 상기 조핵제 용액을 중합체 100 질량부에 대하여, 표 5에 기재된 배합량이 되도록 첨가하고, 디시클로펜틸디메톡시실란 0.26 mmol 및 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리(Ti 환산으로 0.013 mmol)를 순차적으로 부가하고, 교반하였다. 오토클레이브 내를 프로필렌 분위기로 치환하고, 프로필렌으로 1 kgf/cm²G의 압력을 가하고 50℃에서 5분간 프리 중합하였다. 프로필렌을 퍼징한 후, 수소 340 mL(23℃)를 붙여넣고, 70℃까지 승온하고, 오토클레이브 내에 프로필렌으로 6 kgf/cm²G의 압력을 가하고 70℃에서 1시간 중합 반응을 행하였다. 질소 가스로 계내를 치환한 후 40℃에서 에탄올 5 mL를 부가하여 중합 반응을 정지시킨 후, 50℃에서 감압하에서 탈용매를 행하고, 이어서, 진공중, 40℃에서 폴리머를 5시간 건조함으로써, 중합체를 얻었다.
- [0486] [제조예 2-2]
- [0487] [실시예 2-3]
- [0488] (조핵제 성분의 용액의 조제)

- [0489] 상기 제조에 2-1과 동일한 수순에 의해, 조핵제 성분이 P-2의 용액을 조제하였다.
- [0490] (페녹시드 용액의 조제)
- [0491] 질소 치환한 플라스크에, 헵탄 10 ml, 트리에틸알루미늄 54 mg 및 페놀계 산화 방지제의 스테아릴-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 아마이드 161 mg를 혼합·교반하여 페놀계 산화 방지제를 마스킹하고, 페놀계 산화 방지제의 농도가 16 mg/ml인 안정제 용액을 조제하였다.
- [0492] (포스파이트 용액의 조제)
- [0493] 질소 치환한 플라스크에, 인계 산화 방지제의 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 144 mg를 부가하고, 헵탄 6 mL를 첨가하여 혼합·교반하여, 인계 산화 방지제 24 mg/mL의 포스파이트 용액을 조제하였다.
- [0494] (중합)
- [0495] 질소 치환한 오토클레이브에, 헵탄 600 ml, 트리에틸알루미늄 303 mg, 상기 조핵제 용액, 상기 페녹시드 용액 및 상기 포스파이트 용액을 중합체 100 질량부에 대하여, 표 5에 기재된 배합량이 되도록 첨가하고, 디시클로펜틸디메톡시실란 0.26 mmol 및 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리(Ti 환산으로 0.013 mmol)를 순차적으로 부가하고, 교반하였다. 고체 촉매 성분은, 실시예 2-1에서 조제한 것과 동일한 것을 사용하였다. 오토클레이브 내를 프로필렌 분위기로 치환하고, 프로필렌으로 1 kgf/cm²G의 압력을 가하고 50℃에서 5분간 프리 중합하였다. 프로필렌을 퍼징한 후, 수소 340 ml(23℃)를 붙여넣고, 70℃까지 승온하고, 오토클레이브 내에 프로필렌으로 6 kgf/cm²G의 압력을 가하고 70℃에서 1시간 중합 반응을 행하였다. 질소 가스로 계내를 치환한 후 40℃에서 에탄올 5 ml를 부가하여 중합 반응을 정지시킨 후, 50℃에서 감압하에서 탈용매를 행하고, 이어서, 진공중, 40℃에서 폴리머를 5시간 건조함으로써 중합체를 얻었다.
- [0496] (성형 가공)
- [0497] 상기 제조에 2-1, 2-2에서 제조한 각각의 중합체 100 질량부에 대하여, 표 5에 기재된 배합량으로 각 첨가제를 첨가·혼합하고, 시험실용 소형 사출 성형기(DSM Xplore사 제조, Compounder15, Injection molder 12)에 의해 230℃에서 용융 혼련하여 스트랜드를 얻었다. 또한, 상기 시험실용 소형 사출 성형기를 사용하여, 사출 온도 230℃, 금형 온도 40℃의 조건 하에서 사출 성형하여, 50 mm×90 mm×2 mm의 평판형 시험편을 얻었다.
- [0498] (평가)
- [0499] 상기한 제조 방법으로 얻어진 스트랜드 및 평판형 시험편을 사용하여, 하기의 평가를 행하였다. 이들 결과에 대하여, 각각 표 5에 나타내었다.
- [0500] (결정화 온도)
- [0501] 상기 얻어진 스트랜드를 소량 잘라내고, 시차 주사 열량 측정기(다이아몬드; 퍼킨엘머사 제조)를 사용하여 결정화 온도를 측정하였다. 측정 방법은, 실온으로부터 50℃/min의 속도로 230℃까지 승온하고, 10분간 유지한 후 -10℃/min의 속도로 50℃까지 냉각하여 얻어진 차트에 있어서, 흡열 반응이 피크탑이 되는 온도를 결정화 온도로 하였다. 이들 결과에 대하여 하기 표 5에 각각 나타내었다.
- [0502] (Haze)
- [0503] 상기 얻어진 평판형 시험편은, 사출 성형 후 23℃의 항온조에서 48시간 이상 정치한 후, 헤이즈·가드 II(가부시키가이샤 도요정기제작소 제조)에 의해, 시험편의 Haze를 구하였다. 이들 결과에 대하여 하기 표 5에 각각 나타내었다.

[0504] [표 5]

	중합시 첨가한 첨가제 (제1 공정)		조립시 첨가한 첨가제 (제2 공정)		결정화 온도 [°C]	Haze [%]
	화합물	배합량 [질량부]	화합물	배합량 [질량부]		
실시예 2-1	P-2	0.02	Na-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.08 0.05 0.05 0.05	131.8	75.6
실시예 2-2	P-2	0.02	Li-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.08 0.05 0.05 0.05	128.4	75.1
실시예 2-3	P-2 AO-2 AO-3	0.02 0.075 0.025	Li-St DHT-4A	0.08 0.05	128.3	75.0
비교예 2-1	—	—	AO-1 AO-2 DHT-4A	0.05 0.05 0.05	117.9	>90
비교예 2-2	P-2	0.02	AO-1 AO-2 DHT-4A	0.05 0.05 0.05	118.0	89.4
비교예 2-3	—	—	P-2 Na-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.02 0.08 0.05 0.05 0.05	127.6	87.8
비교예 2-4	—	—	P-2 Li-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.02 0.08 0.05 0.05 0.05	127.8	75.3
비교예 2-5	—	—	Na-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.08 0.05 0.05 0.05	118.0	>90

[0505]

[0506]

1) Na-St: 스테아르산 나트륨염

[0507]

2) Li-St: 스테아르산 리튬염

[0508]

3) AO-1: 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄

[0509]

4) AO-2: 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트

[0510]

5) AO-3: 스테아릴-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 아마이드

[0511]

6) DHT-4A: 하이드로탈사이트(교와 화학공업사 제조)

[0512]

비교예 2-2에 의해, 제2 공정에서 지방족 카르복시산 금속염을 배합하지 않는 경우에는, 결정화 촉진 효과가 작은 것이 확인되었다.

[0513]

또한, 비교예 2-3 및 비교예 2-4에 의해, 제1 공정에서 조핵제 성분을 중합시에 첨가하지 않는 경우에는, 결정화 촉진 효과는 만족할 수 없었다.

[0514]

이들에 비해, 실시예 2-1~2-2에 의해, 본 발명의 방법으로 제조한 중합체는, 결정화 촉진 효과가 우수하고, 투명성의 개선 효과도 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이상으로부터, 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 중합체를 성형 가공함으로써, 결정화촉진 효과 및 투명성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

[0515]

또한, 실시예 2-3에 의해, 일반식(1)으로 표시되는 조핵제 성분과 다른 첨가제를 중합체에 첨가한 경우라도, 성

형품의 물성에 대한 영향은 적은 것을 확인할 수 있었다.

[0516] 또한, 본 발명의 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조 방법에 있어서, 제1 공정에서 얻어지는 중합체를 마스터배치로서 사용하는 경우에는, 중합체 100 질량부에 대하여, 일반식(1)으로 표시되는 조핵제 성분을 10 질량부 이상 배합하여 마스터배치를 제조할 수도 있다.

[0517] [제3 실시예]

[0518] (고체 촉매 성분의 조제)

[0519] 무수 염화 마그네슘 4.76 g(50 mmol), 데칸 25 ml 및 2-에틸헥실알코올 23.4 ml(150 mmol)를 부가하고, 130℃에서 2시간 가열 반응을 행하여 균일 용액으로 만든 후, 또한 무수 프탈산 1.11 g(7.5 mmol)을 첨가하고, 130℃를 유지하면서 1시간 교반하여, 무수 프탈산을 상기 균일 용액에 용해시켰다. 다음으로, 균일 용액을 실온에서 냉각시키고, -20℃로 유지된 사염화 티탄 200 ml(1.8 mol) 중에 1시간에 걸쳐 전체량을 적하 장입하였다. 장입 종료 후, 4시간에 걸쳐 110℃까지 승온하였다. 110℃에 도달한 후, 디부틸프탈레이트 2.68 ml(12.5 mmol)를 부가하고, 110℃를 유지하면서 2시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 상기 잔사를 200 ml의 사염화 티탄에 의해 재현탁시킨 후, 다시 110℃까지 가열하여 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 다시 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 110℃의 데칸 및 헥산에 의해, 세액 중에 유리하고 있는 티탄 화합물이 검출되지 않을 때까지 충분히 세정하여 고체 촉매 성분을 얻었다. 이 고체 촉매 성분의 일부를 샘플링하여 건조하고, 촉매 조성을 분석한 바, 티탄 3.1 질량%, 염소 56.0 질량%, 마그네슘 17.0 질량% 및 디부틸프탈레이트 20.9 질량%였다.

[0520] (예비 중합)

[0521] 올레핀 중합체 중의 조핵제의 배합량을 조정하기 위하여, 조핵제 용액을 첨가하지 않는 경우의 중합 활성을 구하였다. 중합 조건은 하기와 같다.

[0522] (중합 조건)

[0523] 질소 치환한 오토클레이브에 헵탄 600 ml, 트리에틸알루미늄 303 mg, 디시클로펜틸디메톡시실란 0.26 mmol 및 상기한 방법으로 제조한 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리(Ti 환산으로 0.013 mmol)를 순차적으로 부가하고, 교반하였다. 오토클레이브 내를 프로필렌 분위기로 치환하고, 프로필렌으로 1 kgf/cm²G의 압력을 가하고 50℃에서 5분간 프리 중합하였다. 프로필렌을 퍼징한 후, 수소 340 ml(23℃)를 불어넣고, 70℃까지 승온하고, 오토클레이브 내에 프로필렌으로 6 kgf/cm²G의 압력을 가하고 70℃에서 1시간 중합 반응을 행하였다. 질소 가스로 계내를 치환한 후 40℃에서 에탄올 5 ml를 부가하여 중합 반응을 정지시킨 후, 50℃에서 감압하에서 탈용매를 행하고, 이어서, 진공중, 40℃에서 폴리머를 5시간 건조함으로써, 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체의 중합 활성은, 촉매 1 g당 8.0 kg이었다.

[0524] (조핵제 성분의 용액의 조제)

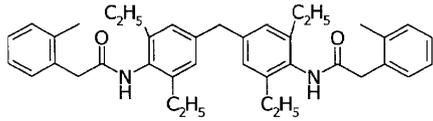
[0525] 질소 치환한 플라스크에, 표 6에 기재된 배합으로, 조핵제 성분에 헵탄을 부가하고, 교반하면서 트리에틸알루미늄을 적하하여, 조핵제 성분이 20 mg/ml인 조핵제 성분의 용액을 조제하였다. P-2는, 상기에서 예시한 조핵제 성분의 구체예의 하나이다.

[0526] [표 6]

	조핵제 성분		유기 용매		유기 알루미늄 화합물		용해성
	화합물명	첨가량 [g]	화합물명	용량 [ml]	화합물명	용량 [ml]	
용액 A	P-2	3.3	헵탄	160	트리에틸알루미늄	6.9	○
용액 B	화합물 1	3.3	헵탄	154	트리에틸알루미늄	11.5	○
혼합물 C	Na-Bz	0.6	헵탄	38	트리에틸알루미늄	12.0	×

[0527]

[0528] (1) 화합물 1: 하기 구조의 화합물



[0529]

[0530] (2) Na-Bz: 벤조산 나트륨염

[0531] (중합)

[0532] 상기 예비 중합의 중합 조건에 있어서, 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리를 부가하기 직전에, 중합에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분 용액을 표 7에 기재된 배합량이 되도록 부가하고, 오토클레이브 중의 용액이 전체적으로 600 ml가 되도록 헵탄의 양을 첨가한 점 이외에는, 상기한 예비 중합과 동일 조건 하에서 중합하였다. 에탄올은 미첨가였다.

[0533] 단, 혼합물 C를 올레핀 모노머의 중합에 공급한 경우, 중합 활성이 낮아, 성형 가공에 필요한 양의 올레핀 중합체를 얻을 수 없었다.

[0534] [실시예 3-1-1]

[0535] 시판 중인 고순도 질소 가스를 물에 통과시켜, 수분량이 질소 1에 대하여 용적비로 1.2×10^{-3} 인 질소 가스를 얻었다. 다음으로, 상기한 제조 방법으로 얻어진 각각의 올레핀 중합체를, 용매를 포함한 채로 퍼지 컬럼으로 이송하고, 용매는 질소 분위기 하에서 플레어 라인으로 이송하고, 탈용제했다. 탈용제한 올레핀 중합체에 대하여, 원통 용기의 바닥부로부터 상기 질소 가스를 100 ml/min의 유량으로 2시간 흐르게 하고, 올레핀 중합체에 포함되는 조핵제 성분의 재생 처리를 실시하였다.

[0536] [실시예 3-1-2]

[0537] 상기 실시예 3-1-1에 있어서, 수분량이 질소 1에 대하여 용적비로 1.2×10^{-3} 인 질소 가스를, 수분량이 질소 1에 대하여 용적비로 1.0×10^{-2} 인 질소 가스로 대신한 점 이외에는, 상기 실시예 3-1-1과 동일하게 실시하였다.

[0538] [실시예 3-1-3]

[0539] 상기 실시예 3-1-1에 있어서, 물을 메탄올로 대신한 점 이외에는, 상기 실시예 3-1-1과 동일하게 실시하였다.

[0540] [실시예 3-1-4]

[0541] 상기 실시예 3-1-1에 있어서, 물을 에탄올로 대신한 점 이외에는, 상기 실시예 3-1-1과 동일하게 실시하였다.

[0542] [실시예 3-1-5]

[0543] 상기 제조예 3-1-1에서 얻은 올레핀 중합체를, 용매를 포함한 채로 퍼지 컬럼으로 이송하고, 용매는 질소하에서 플레어 라인으로 이송하여 탈용제했다. 다음으로, 퍼지 컬럼의 원통 상의 컬럼 아래쪽으로부터, 5 kPa의 스팀을 100 ml/min의 유량으로 2시간 흐르게 하여, 올레핀 중합체에 접촉시켰다.

[0544] [비교예 3-1-1]

[0545] 상기 실시예 3-1-1에 있어서, 질소 가스를 물에 통과시키지 않고 그대로 사용한 점 이외에는, 상기 실시예 3-1-1과 동일하게 실시하였다.

[0546] [비교예 3-1-2]

[0547] 상기 실시예 3-1-1에 있어서, 수분을 포함한 질소 가스 대신, 물(스팀이 아님)을 사용한 점 이외에는, 상기 실시예 3-1-1과 동일하게 실시하였다.

[0548] (평가)

[0549] 얻어진 각각의 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 페놀계 산화 방지제로서, 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄 0.05 질량부, 인계 산화 방지제로서, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 0.05 질량부, 하이드로탈사이트로서, 교와 가가쿠고교 가부시키가이샤에서 제조한 상품명: DHT-4A.05 질량부, 지방족 카르복시산 금속염으로서, 스테아르산 나트륨염 0.08 질량부를 배합하고, 각 첨가제

를 첨가·혼합하고, 시험실용 소형 사출 성형기(DSM Xplore사 제조, Compounder15, Injection molder 12)에 의해 230℃에서 용융 혼련하여 스트랜드를 얻었다. 스트랜드를 펠레타이징한 후, 상기 시험실용 소형 사출 성형기를 사용하여, 사출 온도 230℃, 금형 온도 40℃의 조건 하에서 사출 성형하여, 50 mm×50 mm×2 mm의 평판형 시험편을 얻었다.

[0550] (백탁)

[0551] 얻어진 평판형 시험편 상태를 육안으로 관찰했다. 이들 결과에 대하여, 각각 하기 표 7에 나타내었다.

[0552] (휘발량)

[0553] 얻어진 스트랜드를 절취하고, 5 mg으로 칭량하여, 측정 시료로 하였다. 휘발량은, 가부시키가이샤 리가쿠에서 제조한 서모 플러스2/(TG-DTA 시리즈)를 사용하여, 질소 분위기 하(유량: 200 ml/min), 측정 시료: 5 mg, 승온 속도: 50℃/min의 조건 하에서, 실온으로부터 150℃에 도달했을 때의 중량 감소량을 측정하고, 하기 식에 의해, 휘발량(%)을 산출하였다.

[0554] 휘발량(%)=(중량 감소량)/(측정 시료 중량-중량 감소량)×100

[0555] 이들 결과에 대하여, 각각 하기 표 7에 나타내었다.

[0556] [표 7]

	중합시에 첨가한 조핵제		유체	프로톤 공여성 물질 [질소에 대한 용적비]	백탁	휘발량 [%]
	화합물	배합량 [질량부]				
실시예 3-1-1	P-2	0.022	질소 가스	수분 1.2×10 ⁻³	백탁 없음	1.6
실시예 3-1-2	P-2	0.022	질소 가스	수분 1.0×10 ⁻²	백탁 없음	3.3
실시예 3-1-3	P-2	0.022	질소 가스	메탄올	백탁 없음	1.7
실시예 3-1-4	P-2	0.022	질소 가스	에탄올	백탁 없음	2.0
실시예 3-1-5	P-2	0.022	스팀	—	백탁 없음	3.2
비교예 3-1-1	P-2	0.022	없음	없음	백탁 있음	-
비교예 3-1-2	P-2	0.022	물	질소 없음	백탁 없음	5<

[0557] 표 7의 비교예 3-1-1에 의하면, 물 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 및 스팀을 도입하지 않은 경우, 조핵제의 재생이 불충분하고, 성형품의 투명성은 충분치 않았다. 또한, 비교예 3-1-2에 의하면, 올레핀 중합체를, 스팀이 아닌 물로 처리한 경우, 성형품의 투명성은 개선되었지만, 올레핀 중합체의 함유량(含水量)이 많고, 성형 가공 시에 발포 현상이 발생하여 성형 가공이 안정되지 않았다.

[0559] 이들에 비해, 실시예 3-1-1 및 3-1-2에서는, 물을 포함한 질소 가스를 올레핀 중합체와 접촉시키는 본 발명의 방법으로 제조한 올레핀 수지 조성물의 성형품은, 투명성이 우수하고, 성형 가공 시에 발포 현상은 확인되지 않았다. 또한, 실시예 3-1-3 및 3-1-4에서는, 물 대신, 메탄올, 에탄올의 프로톤 공여성 물질을 사용한 경우에도 본 발명의 효과가 얻어지는 것을 확인하였다. 또한, 실시예 3-1-5에서는, 스팀을 올레핀 중합체에 접촉시킨 경우에도, 본 발명의 효과가 얻어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0560] [실시예 3-2-1]

[0561] 중합시에 유기 알루미늄 화합물로 P-2를 용해시킨 것을 표 8의 배합량이 되도록 공급하고, 올레핀 모노머를 중합하여 얻은 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 페놀계 산화 방지제로서, 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄 0.05 질량부, 인계 산화 방지제로서, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 0.05 질량부, 하이드로탈사이트로서, 교와 가가쿠 고교 가부시키가이샤에서 제조한 상품명: DHT-4A를 0.05 질량부, 지방족 카르복시산 금속염으로서, 스테아르산 나트륨염 0.08 질량부를 배합하고, 각 첨가제를 첨가·혼합하고, 2축 압출기(가부시키가이샤 이케가이 제조, PCM-30, 압출 온도: 230℃, 스크루 회전 속

도 50 rpm)로 조립하였다. 조립 시에, 올레핀 중합체를 2축 압출기에 피드할 때까지 질소하에서 행하고, 또한 2축 압출기의 헤드 부분과 스크루의 중앙부 부근에서, 벤트의 인입을 행하면서, 올레핀 중합체의 피드구로부터 벤트까지의 사이에, 스팀을 15 kPa의 압력에서, 100 ml/min의 유량으로 배럴 내에 압입하여, 펠릿을 얻었다.

[0562] [실시예 3-2-2]

[0563] 실시예 3-2-1에 있어서, 스팀 도입 대신, 수분이 질소 1에 대한 용적비로, 1.0×10^{-3} 의 질소 가스를 100 ml/min의 유량으로 도입한 점 이외에는, 실시예 3-2-1과 동일하게 실시하여 펠릿을 얻었다.

[0564] [실시예 3-2-3]

[0565] 상기 실시예 3-2-1에 있어서, 조핵제가 P-2 대신 화합물 1인 올레핀 중합체로 변경한 점 이외에는, 상기 실시예 3-2-1과 동일하게 실시하여 펠릿을 얻었다.

[0566] [실시예 3-2-4]

[0567] 상기 실시예 3-2-2에 있어서, 조핵제가 P-2 대신 화합물 1인 올레핀 중합체로 변경한 점 이외에는, 상기 실시예 3-2-2와 동일하게 실시하였다.

[0568] [비교예 3-2-1]

[0569] 상기 실시예 3-2-1에 있어서, 올레핀 중합체의 조립 시에, 스팀의 도입 및 벤트의 인입을 행하지 않은 점 이외에는, 상기 실시예 3-2-1과 동일하게 실시하여 펠릿을 얻었다.

[0570] [비교예 3-2-2]

[0571] 상기 실시예 3-2-3에 있어서, 올레핀 중합체의 조립 시에, 스팀의 도입 및 벤트의 인입을 행하지 않은 점 이외에는, 상기 실시예 3-2-3과 동일하게 실시하여 펠릿을 얻었다.

[0572] [평가]

[0573] 상기 각각의 실시예, 비교예에서 얻어진 펠릿에 대하여, 시험실용 소형 사출 성형기(DSC Xplore사 제조, Compounder15, Injection molder 12)에 의해 사출 온도 230℃, 금형 온도 40℃의 조건 하에서 사출 성형하여, 50 mm×50 mm×2 mm의 평판형 시험편을 얻었다.

[0574] 얻어진 평판형 시험편에 있어서, 백탁의 유무 확인을 행하였다. 이들 결과에 대하여, 각각 표 8에 나타내었다.

[0575] [표 8]

	중합시에 첨가한 조핵제		후처리 가공		백탁
	화합물	배합량 [질량부]	조립시에 스팀 불어넣기	조립시에 함수 질소와 접촉	
실시예 3-2-1	P-2	0.022	○	—	백탁 없음
실시예 3-2-2	P-2	0.022	—	○	백탁 없음
실시예 3-2-3	화합물 1	0.092	○	—	백탁 없음
실시예 3-2-4	화합물 1	0.092	—	○	백탁 없음
비교예 3-2-1	P-2	0.022	—	—	백탁 있음
비교예 3-2-2	화합물 1	0.092	—	—	백탁 있음

[0576]

[0577] 표 8의 비교예 3-2-1 및 3-2-2에서, 본 발명의 제조 방법을 이용하지 않은 올레핀 중합체의 성형품은, 충분한 투명성을 얻을 수 없었다. 이들에 비해, 실시예 3-2-1~3-2-4에서, 본 발명의 제조 방법으로 얻은 올레핀 중합체를 사용한 성형품은, 양호한 투명성을 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0578] 이상으로부터, 본 발명은 올레핀 중합체를 조립 가공할 때, 물 또는 프로톤 공여성 물질을 포함한 질소 가스, 또는 스팀을 압출기 내에 압입함으로써, 우수한 투명성을 나타내는 성형품을 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

다.

[0579]

[제4 실시예]

[0580]

실시예·비교예에서의 물성값은 하기의 방법에 의해 측정하였다.

[0581]

(고체 촉매 성분의 조제)

[0582]

무수 염화 마그네슘 4.76 g(50 mmol), 데칸 25 ml 및 2-에틸헥실알코올 23.4 ml(150 mmol)를 부가하고, 130℃에서 2시간 가열 반응을 행하여 균일 용액으로 만든 후, 또한 무수 프탈산 1.11 g(7.5 mmol)을 첨가하고, 130℃를 유지하면서 1시간 교반하여, 무수 프탈산을 상기 균일 용액에 용해시켰다. 다음으로, 균일 용액을 실온에서 냉각시키고, -20℃로 유지된 사염화 티탄 200 ml(1.8 mol) 중에 1시간에 걸쳐 전체량을 적하 장입하였다. 장입 종료 후, 4시간에 걸쳐 110℃까지 승온하였다. 110℃에 도달한 후, 디부틸프탈레이트 2.68 ml(12.5 mmol)를 부가하고, 110℃를 유지하면서 2시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 상기 잔사를 200 ml의 사염화 티탄에 의해 재현탁시킨 후, 다시 110℃까지 가열하여 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 다시 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 110℃의 데칸 및 헥산에 의해, 세액 중에 유리하고 있는 티탄 화합물이 검출되지 않을 때까지 충분히 세정하여 고체 촉매 성분을 얻었다. 이 고체 촉매 성분의 일부를 샘플링하여 건조하고, 촉매 조성을 분석한 바, 티탄 3.1 질량%, 염소 56.0 질량%, 마그네슘 17.0 질량% 및 디부틸프탈레이트 20.9 질량%였다.

[0583]

(예비 중합)

[0584]

올레핀 중합체 중의 조핵제의 배합량을 조정하기 위하여, 조핵제 용액을 첨가하지 않는 경우의 중합 활성을 구하였다. 중합 조건은 하기와 같다.

[0585]

(중합 조건)

[0586]

질소 치환한 오토클레이브에 헵탄 600 ml, 트리에틸알루미늄 303 mg, 디시클로펜틸디메톡시실란 0.26 mmol 및 상기한 방법으로 제조한 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리(Ti 환산으로 0.013 mmol)를 순차적으로 부가하고, 교반하였다. 오토클레이브 내를 프로필렌 분위기로 치환하고, 프로필렌으로 1 kgf/cm²G의 압력을 가하고 50℃에서 5분간 프리 중합하였다. 프로필렌을 퍼징한 후, 수소 340 ml(23℃)를 불어넣고, 70℃까지 승온하고, 오토클레이브 내에 프로필렌으로 6 kgf/cm²G의 압력을 가하고 70℃에서 1시간 중합 반응을 행하였다. 질소 가스로 계내를 치환한 후 40℃에서 에탄올 5 ml를 부가하여 중합 반응을 정지시킨 후, 50℃에서 감압하에서 탈용매를 행하고, 이어서, 진공중, 40℃에서 폴리머를 5시간 건조함으로써, 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체의 중합 활성은, 촉매 1 g당 8.0 kg이었다.

[0587]

(조핵제 성분의 용액의 조제)

[0588]

질소 치환한 플라스크에, 표 9에 기재된 배합으로, 조핵제 성분에 헵탄을 부가하고, 교반하면서 트리에틸알루미늄을 적하하여, 조핵제 성분이 20 mg/ml인 조핵제 성분의 용액을 조제하였다. P-2는, 상기에서 예시한 조핵제 성분의 구체예의 하나이다. 조핵제 성분이 용해한 경우에는 "○"로, 용해하지 않는 경우에는 "×"로 각각 표 9에 기재했다.

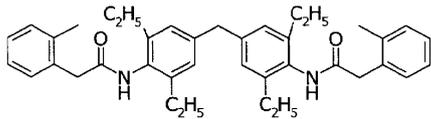
[0589]

[표 9]

	조핵제 성분		유기 용매		유기 알루미늄 화합물		용해성
	화합물명	첨가량 [g]	화합물명	용량 [ml]	화합물명	용량 [ml]	
제조예 4-1-1	P-2	3.3	헵탄	160	트리에틸알루미늄	6.9	○
제조예 4-1-2	화합물 1	3.3	헵탄	154	트리에틸알루미늄	11.5	○
제조예 4-1-3	Na-Bz	0.6	헵탄	38	트리에틸알루미늄	12.0	×

[0590]

[0591] (1) 화합물 1: 하기 구조의 화합물



[0592]

[0593] (2) Na-Bz: 벤조산 나트륨염

[0594] (중합)

[0595] 상기 예비 중합의 중합 조건에 있어서, 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리를 부가하기 직전에, 중합에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분 용액을 표 10에 기재된 배합량 부가하고, 오토클레이브 중의 용액이 전체적으로 600 ml가 되도록 헵탄의 양을 첨가한 점 이외에는, 상기한 예비 중합과 동일 조건 하에서 중합하였다. 단, 제조예 4-1-3의 조핵제 성분과 유기용매 및 유기 알루미늄 화합물의 혼합물을 공급한 경우, 중합 활성이 낮아, 성형 가공에 필요한 양의 올레핀 중합체를 얻을 수 없었다.

[0596] (필름 재료의 성형 가공)

[0597] 상기 제조예에서 제조한 각각의 중합체 100 질량부에 대하여, 표 10에 기재된 배합량으로 각 첨가제를 첨가·혼합한 후, T-다이(die)로 압출 온도 250℃, 두께 60μm, 폭 300 mm로 압출하여 필름 시트로 성형하였다. 그리고, 비교예 4-1~4-3은, 상기 예비 중합에 의해 얻은 올레핀 중합체를 사용하여 평가했다.

[0598] (섬유 재료의 성형 가공)

[0599] 상기한 제조 방법으로 얻어진 중합체 100 질량부에 대하여, 표 10에 기재된 배합량으로 각 첨가제를 첨가·혼합한 후, 단축 압출기(장치: 가부시키가이샤 도요정기제작소 제조, 라보플라스토밀마이크로, 압출 온도 250℃, 스크루 회전 속도 50 rpm)로 혼련하고, 방사기(紡絲機)(노즐(0.45 mmΦ, 노즐 30 홀, 토출량 1.0 g/min, 에어 공급압: 0.7 kg/cm²)을 사용하여 멜트 블로우법에 의해 방사했다. 그리고, 비교예 4-1~4-3은, 상기 예비 중합에 의해 얻은 올레핀 중합체를 사용하여 평가했다.

[0600] (평가)

[0601] 상기한 제조 방법으로 얻어진 필름 및 섬유를 사용하여, 하기의 평가를 행하였다. 이들 결과에 대하여, 각각 표 10에 나타내었다.

[0602] <필름 재료의 평가>

[0603] (외관)

[0604] 하기 방법으로 얻어진 시트로부터, 플로우마크, 이물질 등을 육안 관찰에 의해 확인한 결과 이상(異常)이 없는 경우를 "○"로, 플로우마크나 이물질을 확인할 수 있었던 경우에는 "×"로 평가했다. 이들 결과에 대하여, 각각 표 10에 나타내었다.

[0605] (인장(引張) 탄성율)

[0606] 필름의 시험 방법의 ISO527-3 규격에 준하여, 인장 탄성율을 측정하였다. 시트형의 성형품으로부터, 10 mm×150 mm의 직사각형으로 잘라내어 시험편으로 하고, 잡는 간격 10 cm, 10 cm/min의 인장 속도로 시험편을 인장하여, 시험편의 인장 탄성율을 측정하였다. 이들 결과에 대하여, 각각 표 10에 나타내었다.

[0607] <섬유 재료 용도의 평가>

[0608] (방사 시의 실 끊김)

[0609] 방사 시에, 방사 노즐 근방에서 후방으로부터 광을 조사하여, 실 끊김 상황(실 끊김 발생의 유무)을 육안에 의해 관찰했다. 1시간 가공하여 실 끊김을 확인할 수 없는 경우에는 "○"로, 실 끊김이 발생한 경우에는 "×"로 평가했다. 이들 결과에 대하여, 각각 표 10에 나타내었다.

[0610] [표 10]

	중합시 첨가한 첨가제		조립시 첨가한 첨가제		평가 결과		
	화합물	배합량 [질량부]	화합물	배합량 [질량부]	필름 재료		섬유 재료
					외관	인장탄성율 [MPz]	실 끊김
실시예 4-1	P-2	0.022	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	2140	○
실시예 4-2	화합물 1	0.092	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	1930	○
비교예 4-1	-	-	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	×	1690	○
비교예 4-2	-	-	P-2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.022 0.05 0.05 0.05 0.08	×	2010	×
비교예 4-3	-	-	화합물 1 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.092 0.05 0.05 0.05 0.08	×	1850	×

[0611]

[0612] (3) AO-1: 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄

[0613] (4) AO-2: 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트

[0614] (5) DHT-4A: 교와 가가쿠고교 가부시키가이샤에서 제조한 하이드로탈사이트, 상품명

[0615] (6) Na-St: 스테아르산 나트륨염

[0616] 비교예 4-2 및 4-3에서, 조핵제를 올레핀 중합체와 혼합하여 용융 혼련한 경우, 필름 재료에 외관 불량 확인되고, 섬유 재료의 성형시에 파단하여 실 끊김이 발생하였다. 이들에 비해, 실시예 4-1 및 4-2에서는, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 올레핀 중합체는, 상기한 문제가 없을 뿐만 아니라, 새로운 물성 향상을 확인할 수 있었다.

[0617] 이상으로부터, 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀 수지 조성물은, 필름 재료나 섬유 재료에 매우 적합하며, 안정적 생산을 달성할 수 있다.

[0618] [제5 실시예]

[0619] (고체 촉매 성분의 조제)

[0620] 무수 염화 마그네슘 4.76 g(50 mmol), 데칸 25 ml 및 2-에틸헥실알코올 23.4 ml(150 mmol)를 부가하고, 130℃에서 2시간 가열 반응을 행하여 균일 용액으로 만든 후, 또한 무수 프탈산 1.11 g(7.5 mmol)을 첨가하고, 130℃를 유지하면서 1시간 교반하여, 무수 프탈산을 상기 균일 용액에 용해시켰다. 다음으로, 균일 용액을 실온에서 냉각시키고, -20℃로 유지된 사업화 티탄 200 ml(1.8 mol) 중에 1시간에 걸쳐 전체량을 적하 장입하였다. 장입 종료 후, 4시간에 걸쳐 110℃까지 승온하였다. 110℃에 도달한 후, 디부틸프탈레이트 2.68 ml(12.5 mmol)를 부가하고, 110℃를 유지하면서 2시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 상기 잔사를 200 ml의 사업화 티탄에 의해 재현탁시킨 후, 다시 110℃까지 가열하여 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 다시 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 110℃의 데칸 및 헥산에 의해, 세액 중에 유리하고 있는 티탄 화합물이 검출되지 않을 때까지 충분히 세정하여 고체 촉매 성분을 얻었다. 이 고체 촉매 성분의 일부를 샘플링하여 건조하고, 촉매 조성을 분석한 바, 티탄 3.1 질량%, 염소 56.0 질량%, 마그네슘 17.0 질량% 및 디부틸프탈레

이트 20.9 질량%였다.

[0621] (예비 중합)

[0622] 올레핀 중합체 중의 조핵제의 배합량을 조정하기 위하여, 조핵제 용액을 첨가하지 않는 경우의 중합 활성을 구하였다. 중합 조건은 하기와 같다.

[0623] (중합 조건)

[0624] 질소 치환한 오토클레이브에 헵탄 600 ml, 트리에틸알루미늄 303 mg, 디시클로펜틸디메톡시실란 0.26 mmol 및 상기한 방법으로 제조한 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리(Ti 환산으로 0.013 mmol)를 순차적으로 부가하고, 교반하였다. 오토클레이브 내를 프로필렌 분위기로 치환하고, 프로필렌으로 1 kgf/cm²G의 압력을 가하고 50℃에서 5분간 프리 중합하였다. 프로필렌을 퍼징한 후, 수소 340 ml(23℃)를 불어넣고, 70℃까지 승온하고, 오토클레이브 내에 프로필렌으로 6 kgf/cm²G의 압력을 가하고 70℃에서 1시간 중합 반응을 행하였다. 질소 가스로 계내를 치환한 후 40℃에서 에탄올 5 ml를 부가하여 중합 반응을 정지시킨 후, 50℃에서 감압하에서 탈용매를 행하고, 이어서, 진공중, 40℃에서 폴리머를 5시간 건조함으로써, 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체의 중합 활성은, 촉매 1 g당 8.0 kg이었다.

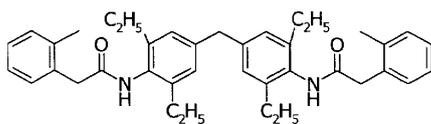
[0625] (조핵제 성분의 용액의 조제)

[0626] 질소 치환한 플라스크에, 표 11에 기재된 배합으로, 조핵제 성분에 헵탄을 부가하고, 교반하면서 트리에틸알루미늄을 적하하여, 조핵제 성분이 20 mg/ml인 조핵제 성분의 용액을 조제하였다. P-2는, 상기에서 예시한 조핵제 성분의 구체예의 하나이다. 조핵제 성분이 용해한 경우에는 "○"로, 용해하지 않는 경우에는 "×"로 표 11에, 각각 기재하였다.

[0627] [표 11]

	조핵제 성분		유기 용매		유기 알루미늄 화합물		용해성
	화합물명	배합 [g]	화합물명	용량 [ml]	화합물명	용량 [ml]	
제조예 5-1-1	P-2	3.3	헵탄	160	트리에틸알루미늄	6.9	○
제조예 5-1-2	화합물 1	3.3	헵탄	154	트리에틸알루미늄	11.5	○
제조예 5-1-3	Na-Bz	0.6	헵탄	38	트리에틸알루미늄	12.0	×

[0629] (1) 화합물 1: 하기 구조의 화합물



[0631] (2) Na-Bz: 벤조산 나트륨염

[0632] (중합)

[0633] 상기 예비 중합의 중합 조건에 있어서, 조핵제 용액을, 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리를 부가하기 직전에, 중합에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조핵제 성분 용액을 표 12에 기재된 배합량으로 부가하고, 오토클레이브 중의 용액이 전체적으로 600 ml가 되도록 헵탄의 양을 첨가한 점 이외에는, 상기한 예비 중합과 동일 조건 하에서 중합하였다.

[0634] 단, 제조예 5-1-3의 조핵제 성분과 유기용매 및 유기 알루미늄 화합물의 혼합물을 공급한 경우, 중합 활성이 낮아, 성형 가공에 필요한 양의 올레핀 중합체를 얻을 수 없었다.

[0635] (성형 가공)

[0636] 얻어진 올레핀 중합체에 대하여, 표 12에 기재된 첨가제를 첨가·혼합하고, 시험실용 소형 사출 성형기(DSM Xplore사 제조, Compounder15, Injection molder 12)에 의해 230℃에서 용융 혼련하여 스트랜드를 얻고, 펠레타이징했다. 또한, 상기 시험실용 소형 사출 성형기를 사용하여, 사출 온도 230℃, 금형 온도 40℃의 조건 하에

서 사출 성형하여, 50 mm×50 mm×2 mm의 평판형 시험편 및 80 mm×10 mm×4 mm의 휨 시험편을 얻었다. 그리고, 비교예 5-1~5-4에 대해서는, 상기 예비 중합체에서 얻어진 올레핀 중합체를 사용하여 평가를 행하였다.

[0637] (내포강성)

[0638] ISO-6452에 준거하여 포깅 시험 장치에 상기에서 얻어진 평판형 시험편을 세팅하고, 가열 온도 100℃, 가열 시간; 5시간, 냉각판 온도; 20℃의 시험 조건 하에서 처리하였다. 처리 후의 시험편의 표면을 40배의 배율로 현미경으로 관찰하여, 표면에 이상이 없는 경우를 "○"로, 표면이 거칠어져 있거나, 첨가제 성분이 표면에 나타나고 있는 경우를 "×"로 평가했다. 이들 결과에 대하여 하기 표 12에 각각 나타내었다.

[0639] (휨 탄성율)

[0640] 얻어진 휨 시험편은, 사출 성형 후 즉시 조 내 온도가 23℃인 항온조에서 48시간 이상 정치한 후, 휨 시험기 ((주)시마즈제작소 제조; AG-IS)에 의해, ISO178의 규정에 따라, 휨 탄성율(MPa)을 측정하였다. 이들 결과에 대하여 각각 표 12에 나타내었다.

[0641] [표 12]

	중합시 첨가한 첨가제		조립시 첨가한 첨가제		평가 결과	
	화합물	배합량 [질량부]	화합물	배합량 [질량부]	내포강성	휨 탄성율 [MPa]
실시예 5-1	P-2	0.022	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	2250
실시예 5-2	화합물 1	0.092	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	2100
비교예 5-1	-	-	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	1470
비교예 5-2	-	-	P-2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.022 0.05 0.05 0.05 0.08	○	2080
비교예 5-3	-	-	화합물 1 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.092 0.05 0.05 0.05 0.08	○	1960
비교예 5-4	-	-	화합물 2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.092 0.05 0.05 0.05 0.08	×	1720

[0642]

[0643] (3) 화합물 2: 소르비톨 핵제(Milliken사 제조, 상품명 Millad 3988)

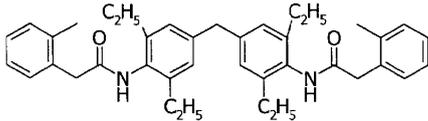
- [0644] (4) A0-1: 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄
- [0645] (5) A0-2: 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트
- [0646] (6) DHT-4A: 교와 가가쿠 고교 가부시기가이샤에서 제조한 하이드로탈사이트, 상품명
- [0647] (7) Na-St: 스테아르산 나트륨염
- [0648] 제조예 5-1-3에서, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 알루미늄 화합물과 유기용매에 용해되지 않는 조핵제를 올레핀 모노머의 중합시에 공급한 경우, 중합 활성에 악영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 표 12의 비교예 5-4에서, 조립 시에 소르비톨계 핵제를 배합한 올레핀 수지 조성물은 포강이 확인되었다.
- [0649] 한편, 실시예 5-1와 비교예 5-2, 및 실시예 5-2와 비교예 5-3의 비교예 의해, 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀 수지 조성물은, 성형품 표면으로의 조핵제의 이행이 없고 강성을 향상시키는 효과를 확인할 수 있었다. 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀 수지 조성물은, 저점가량의 조핵제로 물성을 향상시킬 수 있고, 성형품 표면으로의 조핵제의 이행이 없으므로, 위생 재료 용도에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0650] [제6 실시예]
- [0651] (고체 촉매 성분의 조제)
- [0652] 무수 염화 마그네슘 4.76 g(50 mmol), 데칸 25 ml 및 2-에틸헥실알코올 23.4 ml(150 mmol)를 부가하고, 130℃에서 2시간 가열 반응을 행하여 균일 용액으로 만든 후, 또한 무수 프탈산 1.11 g(7.5 mmol)을 첨가하고, 130℃를 유지하면서 1시간 교반하여, 무수 프탈산을 상기 균일 용액에 용해시켰다. 다음으로, 균일 용액을 실온에서 냉각시키고, -20℃로 유지된 사염화 티탄 200 ml(1.8 mol) 중에 1시간에 걸쳐 전체량을 적하 장입하였다. 장입 종료 후, 4시간에 걸쳐 110℃까지 승온하였다. 110℃에 도달한 후, 디부틸프탈레이트 2.68 ml(12.5 mmol)를 부가하고, 110℃를 유지하면서 2시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 상기 잔사를 200 ml의 사염화 티탄에 의해 재현탁시킨 후, 다시 110℃까지 가열하여 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 다시 고온 여과에 의해 잔사를 채취하고, 110℃의 데칸 및 헥산에 의해, 세액 중에 유리하고 있는 티탄 화합물이 검출되지 않을 때까지 충분히 세정하여 고체 촉매 성분을 얻었다. 이 고체 촉매 성분의 일부를 샘플링하여 건조하고, 촉매 조성을 분석한 바, 티탄 3.1 질량%, 염소 56.0 질량%, 마그네슘 17.0 질량% 및 디부틸프탈레이트 20.9 질량%였다.
- [0653] (예비 중합)
- [0654] 올레핀 중합체 중의 조핵제의 배합량을 조정하기 위하여, 조핵제 용액을 첨가하지 않는 경우의 중합 활성을 구하였다. 중합 조건은 하기와 같다.
- [0655] (중합 조건)
- [0656] 질소 치환한 오토클레이브에 헵탄 600 ml, 트리에틸알루미늄 303 mg, 디시클로헥틸디메톡시실란 0.26 mmol 및 상기한 방법으로 제조한 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리(Ti 환산으로 0.013 mmol)를 순차적으로 부가하고, 교반하였다. 오토클레이브 내를 프로필렌 분위기로 치환하고, 프로필렌으로 1 kgf/cm²G의 압력을 가하고 50℃에서 5분간 프리 중합하였다. 프로필렌을 퍼징한 후, 수소 340 ml(23℃)를 불어넣고, 70℃까지 승온하고, 오토클레이브 내에 프로필렌으로 6 kgf/cm²G의 압력을 가하고 70℃에서 1시간 중합 반응을 행하였다. 질소 가스로 계내를 치환한 후 40℃에서 에탄올 5 ml를 부가하여 중합 반응을 정지시킨 후, 50℃에서 감압하에서 탈용매를 행하고, 이어서, 진공중, 40℃에서 폴리머를 5시간 건조함으로써, 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체의 중합 활성은, 촉매 1 g당 8.0 kg이었다.
- [0657] (조핵제 성분의 용액의 조제)
- [0658] 질소 치환한 플라스크에, 표 13에 기재된 배합으로, 조핵제 성분에 헵탄을 부가하고, 교반하면서 트리에틸알루미늄을 적하하여, 조핵제 성분이 20 mg/ml인 조핵제 성분의 용액을 조제하였다. P-2는, 상기에서 예시한 조핵제 성분의 구체예의 하나이다.

[0659] [표 13]

	조색제 성분		유기 용매		유기 알루미늄 화합물		용해성
	화합물명	첨가량 [g]	화합물명	용량 [ml]	화합물명	용량 [ml]	
제조예 6-1-1	P-2	3.3	헵탄	160	트리에틸알루미늄	6.9	○
제조예 6-1-2	화합물 1	3.3	헵탄	154	트리에틸알루미늄	11.5	○
제조예 6-1-3	Na-Bz	0.6	헵탄	150	트리에틸알루미늄	12.0	×

[0660]

[0661] (1) 화합물 1: 하기 구조의 화합물



[0662]

[0663] (2) Na-Bz: 벤조산 나트륨염

[0664] (중합)

[0665] 상기 예비 중합의 중합 조건에 있어서, 고체 촉매 성분의 헵탄 슬러리를 부가하기 직전에, 중합에 의해 얻어지는 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 조색제 성분 용액을 표 14에 기재된 배합량으로 부가하고, 오토클레이브 중의 용액이 전체적으로 600 ml가 되도록 헵탄의 양을 첨가한 점 이외에는, 상기한 예비 중합과 동일 조건 하에서 중합하였다.

[0666] 단, 제조예 6-1-3의 조색제 성분과 유기용매 및 유기 알루미늄 화합물의 혼합물을 공급한 경우, 중합 활성이 낮아, 성형 가공에 필요한 양의 올레핀 중합체를 얻을 수 없었다.

[0667] (성형 가공)

[0668] 얻어진 올레핀 중합체 100 질량부에 대하여, 표 14에 기재된 배합량으로 첨가제를 첨가·혼합하고, 시험실용 소형 사출 성형기(DSM Xplore사 제조, Compounder15, Injection molder 12)에 의해 230℃에서 용융 혼련하여 스트랜드를 얻고, 펠레타이징했다. 또한, 상기 시험실용 소형 사출 성형기를 사용하여, 사출 온도 230℃, 금형 온도 40℃의 조건 하에서 사출 성형하여, 80 mm×10 mm×4 mm의 휨 시험편 및 50 mm×50 mm×2 mm의 평판형 시험편을 얻었다.

[0669] 그리고, 비교예 6-1~6-4의 올레핀 중합체는, 상기 예비 중합에 의해 얻은 올레핀 중합체를 사용하여 평가했다.

[0670] (평가)

[0671] 상기한 성형 가공에 의해 얻어진 휨 시험편, 및 평판형 시험편을 사용하여, 하기의 평가를 행하였다. 이들 결과에 대하여 각각 표 14에 나타내었다.

[0672] (휨 탄성율)

[0673] 얻어진 휨 시험편은, 사출 성형 후 즉시 조 내 온도가 23℃인 항온조에서 48시간 이상 정치한 후, 휨 시험기((주)시마즈제작소 제조; AG-IS)에 의해, ISO178의 규정에 따라, 휨 탄성율(MPa)을 측정하였다. 이들 결과에 대하여 각각 표 14에 나타내었다.

[0674] (외관)

[0675] 상기 얻어진 평판형 시험편은, 사출 성형 후 즉시 조 내 온도가 23℃인 항온조에서 48시간 이상 정치한 후, 시험편 표면을 육안 관찰에 의해 확인한 결과, 이상이 없는 경우를 "○"로, 플로우 마크, 이물질 등을 확인한 경우를 "×"로 평가했다. 이들 결과에 대하여 각각 표 14에 나타내었다.

[0676] [표 14]

	중합시 첨가한 첨가제		조립시 첨가한 첨가제		평가 결과	
	화합물	배합량 [질량부]	화합물	배합량 [질량부]	외관	휨 탄성율 [MPa]
실시예 6-1	P-2	0.022	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	2250
실시예 6-2	화합물 1	0.092	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	2100
비교예 6-1	-	-	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	×	1470
비교예 6-2	-	-	P-2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.022 0.05 0.05 0.05 0.08	×	2080
비교예 6-3	-	-	화합물 1 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.092 0.05 0.05 0.05 0.08	×	1960
비교예 6-4	-	-	화합물 2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.092 0.05 0.05 0.05 0.08	×	1720

[0677] (3) 화합물 2: 소르비톨 핵제(Milliken사 제조, 상품명 Millad 3988)

[0679] (4) AO-1: 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄

[0680] (5) AO-2: 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트

[0681] (6) DHT-4A: 교와 가가쿠고교 가부시키가이샤에서 제조한 하이드로탈사이트, 상품명

[0682] (7) Na-St: 스테아르산 나트륨염

[0683] 표 14의 비교예 6-2 및 비교예 6-3에서, 조핵제 성분을 올레핀 중합체의 중합시에 공급하지 않는 경우에는, 강성의 개선 효과가 부족하고, 성형품의 외관에 이상이 확인되었다.

[0684] 이들에 비해, 실시예 6-1 및 6-2에서는, 본 발명의 방법으로 제조한 올레핀 수지 조성물은, 비교예 6-1의 조핵제 미배합에 비해, 강성의 개선 효과가 우수하고, 성형품의 외관도 양호했다. 이상으로부터, 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 올레핀 중합체를 사용하여 성형 가공함으로써, 우수한 강성을 가지는 성형품을 얻을 수 있어 박육 경량화가 가능하게 된다.