

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-537196

(P2017-537196A)

(43) 公表日 平成29年12月14日(2017.12.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/12 (2006.01)	CO8L 23/12	4F207
CO8K 5/098 (2006.01)	CO8K 5/098	4J002
CO8K 3/26 (2006.01)	CO8K 3/26	
B29C 47/10 (2006.01)	B29C 47/10	
B29K 23/00 (2006.01)	B29K 23:00	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2017-528114 (P2017-528114)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月6日 (2015.11.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年6月1日 (2017.6.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/059404
 (87) 国際公開番号 W02016/085634
 (87) 国際公開日 平成28年6月2日 (2016.6.2)
 (31) 優先権主張番号 62/084, 125
 (32) 優先日 平成26年11月25日 (2014.11.25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599060788
 ミリケン・アンド・カンパニー
 Milliken & Company
 アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州
 29303、スパータンバーグ、ミリケン
 ・ロード 920、エム-495
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100103034
 弁理士 野河 信久
 (74) 代理人 100153051
 弁理士 河野 直樹
 (74) 代理人 100179062
 弁理士 井上 正

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレンを押し出す方法

(57) 【要約】

ポリプロピレンおよび第2の酸スカベンジャーならびに約10ppm未満の成核剤を含む組成物を押し出すことを含む、ポリプロピレンを押し出す方法。

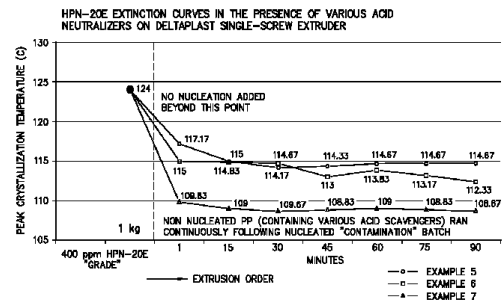


FIG. -1-

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 第 1 の組成物を押出して第 1 の押出物を形成することであり、第 1 の組成物が、第 1 のポリプロピレン、成核剤および第 1 の酸スカベンジャーを含み、成核剤が少なくとも約 50 ppm の量である、第 1 の押出物を形成することと、

b) 第 2 の組成物を押出して第 2 の押出物を形成することであり、第 2 の組成物が、第 2 のポリプロピレンおよび第 2 の酸スカベンジャーを含み、第 2 の酸スカベンジャーが、第 2 の押出物を形成する脂肪酸のカリウム塩であり、第 2 の押出物が、成核剤を約 10 ppm 未満含有する、第 2 の押出物を形成することと

を順番に含む、ポリプロピレンを押出す方法。

10

【請求項 2】

第 1 の酸スカベンジャーが、ステアリン酸カルシウムおよびヒドロタルサイトからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

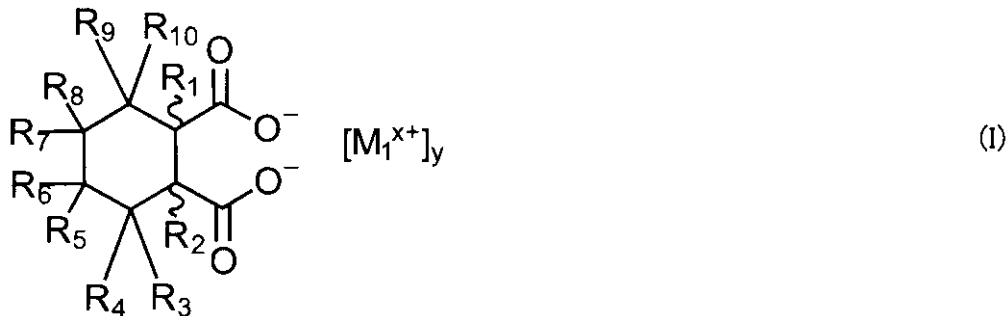
【請求項 3】

成核剤が、脂環式金属塩を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

成核剤が、式 (I)

【化 1】



20

(式中、 M_1 は、有機または無機カチオンであり、 x は 1 ~ 2 の整数であり、 y は 1 または 2 であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素、 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_9$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_9$ アルキレンオキシ、アミン、 $C_1 \sim C_9$ アルキルアミン、ハロゲンおよびフェニルからなる群から個々に選択され、ただし、このような基がアルキルであるとき、任意の 2 つのビシナルまたはジェミナルアルキル基は結合して、最大 6 個の炭素原子の炭素環を形成し、式 (I) のカルボキシル部分は、シス配置で存在する)

30

の構造に適合する、少なくとも 1 種の金属塩を含む、請求項 1 に記載の方法。

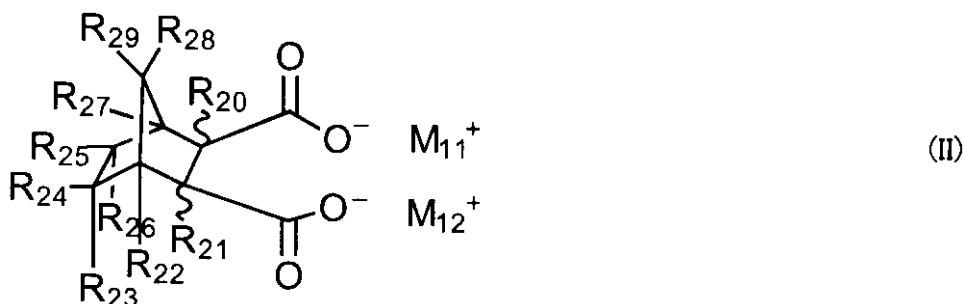
【請求項 5】

$R_1 \sim R_{10}$ が水素であり、 M_1 がカルシウムカチオンである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

成核剤が、式 (II)

【化 2】



40

(式中、 M_{11} および M_{12} は同一もしくは異なるか、または M_{11} および M_{12} は結合して、単一部分を形成し、金属もしくは有機カチオンからなる群から独立に選択され、 R_{20} 、 R_{21}

50

、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} および R_{29} は、水素、 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_9$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_9$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_9$ アルキレンオキシ、アミンおよび $C_1 \sim C_9$ アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキニルフェニルならびにジェミナルまたはビシナル $C_1 \sim C_9$ 炭素環からなる群から独立に選択される)の構造に適合する、二環式化合物を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

$R_{20} \sim R_{29}$ が水素であり、 M_{11} および M_{12} がナトリウムカチオンである、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

第2の押出物が、成核剤を約1ppm未満の量で含む、請求項1に記載の方法。

10

【請求項9】

第2の押出物が、ペレット化された樹脂を形成する、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

第2の酸スカベンジャーが、カリウムカチオンおよび $C_3 \sim C_{22}$ 脂肪酸アニオンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

第2の酸スカベンジャーが、ステアリン酸カリウムを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

第2の押出物中の全成核剤の含有量が、10ppm未満である、請求項1に記載の方法。

20

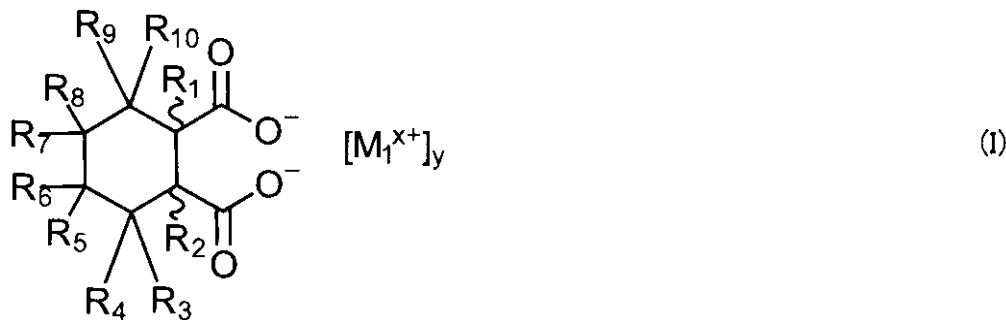
【請求項13】

第1の押出物の T_c と第2の押出物の T_c との差異が約5℃超である、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

少なくとも1層を含む二軸延伸ポリプロピレンフィルムであって、フィルムの少なくとも1層が、成核剤、脂肪酸のカリウム塩およびポリプロピレンから本質的になる熱可塑性物質を含み、フィルム中の全成核剤の含有量が、10ppm未満であり、フィルム層中の熱可塑性物質すべてが、ポリプロピレンから本質的になり、成核剤が、式(I)

【化3】



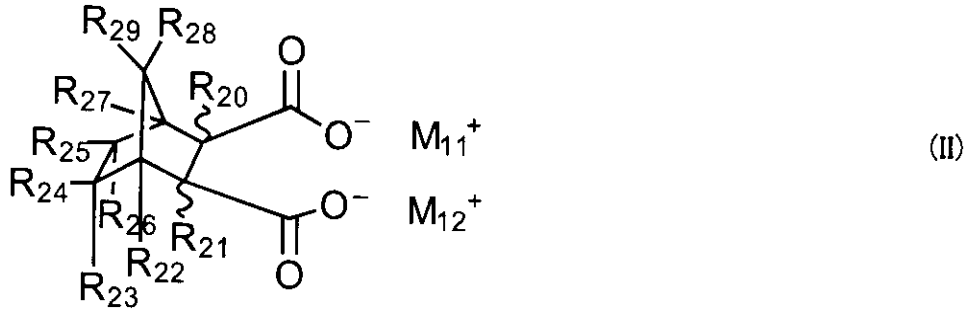
30

(式中、 M_1 は、有機または無機カチオンであり、 x は1~2の整数であり、 y は1または2であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素、 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_9$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_9$ アルキレンオキシ、アミン、 $C_1 \sim C_9$ アルキルアミン、ハロゲンおよびフェニルからなる群から個々に選択され、ただし、このような基がアルキルであるとき、任意の2つのビシナルまたはジェミナルアルキル基は結合して、最大6個の炭素原子の炭素環を形成してもよく、式(I)のカルボキシル部分は、シス配置で存在する)

40

または式(II)

【化 4】



(式中、 M_{11} および M_{12} は同一もしくは異なるか、または M_{11} および M_{12} は結合して、単一部分を形成し、金属もしくは有機カチオンからなる群から独立に選択され、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} および R_{29} は、水素、 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_9$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_9$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_9$ アルキレンオキシ、アミンおよび $C_1 \sim C_9$ アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキニルフェニルならびにジェミナルまたはビシナル $C_1 \sim C_9$ 炭素環からなる群から個々に選択される)の構造に適合する、フィルム。

【請求項 15】

第2の酸スカベンジャーが、カリウムカチオンおよび $C_3 \sim C_{22}$ 脂肪酸アニオンを含む、請求項17に記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【発明の技術分野】

【0001】

[0001]本発明は、酸スカベンジャーおよび少量の成核剤を含むポリプロピレン組成物を押出す方法を対象とする。

【背景】

【0002】

[0002]いくつかの無核ポリプロピレン(PP)等級、例えば、二軸延伸ポリプロピレン(BOPP)があり、そこでは一貫したベースライン結晶化温度が必要とされる。BOPPにおいて、晶析速度の変化は、いくつかの処理変数：フィルムをクエンチする(または凍結させる)処理点、フィルムを首尾よく延伸させる温度、および標準的な処理条件下で得ることができる延伸量に影響を与える可能性がある。BOPPフィルムが意図せずに核形成された場合、処理問題に遭遇し得ることが業界で周知であり、これらの問題のうち主なものは、フィルムが、横方向に延伸されているため、機械方向に裂けるか、または分裂することである。

【0003】

[0003]同様に、射出成形ポリプロピレン等級が意図せずに核形成された場合、収縮特性が、変化し得る可能性がある。したがって、厳しい寸法公差を有する射出成形品は、意図せずに核形成された組成物で作られている場合、過度に収縮し、仕様から外れる可能性がある。

【0004】

[0004]部品の成形加工(part fabrication)が無核ポリプロピレンで最初に確立された場合に、入ってくるポリプロピレンが意図せずに核形成されるならば、同様の処理問題および/または物理的特性の問題が広範な部品の成形加工に関して存在し得る。

【0005】

[0005]したがって、無核ポリプロピレン等級においていかなる残留核形成も低減するか、または排除することができる添加剤および方法が必要とされる。

【発明の概要】

【0006】

[0006]第1の組成物を押出して第1の押出物を形成すること、次いで第2の組成物を押出して2の押出物を形成することを含む、ポリプロピレンを押出す方法。第1の組成物は

、第1のポリプロピレン、成核剤および第1の酸スカベンジャーを含有し、この成核剤は、少なくとも約50ppmの量である。第2の組成物は、第2のポリプロピレンおよび第2の酸スカベンジャーを含有し、この第2の押出物は、成核剤を約10ppm未満含有する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】[0007]図1は、例5、6および7の配合物のT_g対時間を示すグラフである。

【詳細な説明】

【0008】

[0008]以下の定義は、本出願全体で使用する用語のいくつかを定義するために提供される。

【0009】

[0009]「ステアリン酸」という用語を本出願で使用する時、該用語は、金属カチオンおよびその価数に応じて、モノ、ジおよびトリステアリン酸を含むために用いられる。さらに、化合物が「ステアリン酸」と称されるとき、化合物は、少量の他の脂肪酸、例えば、パルミチン酸、ミリスチン酸等を含有していてもよく、これは、商業等級のステアリン酸の特性である。「脂肪酸」という用語は、化学誘導体、例えば（これだけに限定されないが）12-ヒドロキシステアレート、ラクチレート（lactylate）および乳酸エステルを含んでいてもよい。

【0010】

[0010]ここで使用する「酸中和剤」または「酸スカベンジャー」という用語は、ポリプロピレンの製造において重合反応で使用した残留量の触媒に関連するか、またはそれにより生じる酸性種を中和するために使用してもよい添加剤のクラスを指す。これらの中和剤またはスカベンジャーは、また、配合物において同様に他の目的、例えば、色調の改善、潤滑性、または離型剤としての目的を果たしてもよい。

【0011】

[0011]別段の指示がない限り、条件は、25℃、1気圧および50%相対湿度であり、濃度は、重量であり、分子量は、重量平均分子量に基づく。本出願で使用する「ポリマー」という用語は、少なくとも5000重量平均分子量（M_w）を有する材料を示す。用語「コポリマー」は、広義で用いられ、2つ以上の異なるモノマー単位を含有するポリマー、例えば、ターポリマーを含み、別段の指示がない限り、ランダム、ブロックおよびインパクトコポリマーを含む。特定の相または異相組成物中のエチレンまたはプロピレンの濃度は、あらゆる賦形剤または他の非ポリオレフィン系添加剤は除く、各々特定の相または異相組成物中のポリオレフィンポリマーの全重量に対する、反応したエチレンの単位またはプロピレンの単位の重量に基づく。全異種ポリマー組成物の各相の濃度は、あらゆる賦形剤または他の非ポリオレフィン添加剤もしくはポリマーは除く、異相組成物中のポリオレフィンポリマーの全重量に基づく。

【0012】

[0012]方法は、第1の組成物を押出して第1の押出物を形成することから好ましくは開始し、この第1の組成物は、第1のポリプロピレン、成核剤および第1の酸スカベンジャーを含む。第1の組成物は、押出機に入る組成物として定義され、第1の押出物は、押出金型を出る組成物として定義される。第1の組成物は、少なくとも約50ppmの量で成核剤を含有し、成核剤は、リン酸エステル塩、安息香酸ナトリウム、安息香酸リチウム、ビス(4-tert-ブチル安息香酸)アルミニウムヒドロキシド(A1-PTBBAとしても商業的に知られている)、タルク、および以下に例示する式(I)または式(II)の構造に適合する化合物からなる群から選択される。

【0013】

[0013]本発明の第1の押出物は、熱可塑性物品を製造するのに有用である。第1の押出物は、第2の操作で使用してもよい完成品または樹脂を生成するために用いられてもよい。第1の押出物は、任意の適当な技術、例えば、射出成形、ブロー成形（例えば、射出ブ

10

20

30

40

50

ロー成形または射出ストレッチブロー成形)、押出、押出ブロー成形、熱成形、回転成形、フィルムインフレーション(インフレーションフィルム)、フィルムキャスト(キャストフィルム)、圧縮成形などにより所望の熱可塑性物品に形成できる。第1の押出物を、二軸延伸し、BOPPフィルム(二軸延伸ポリプロピレン)を形成し、繊維中に押出すか、またはパイプ中に押出してもよく、中間樹脂(ペレット状または粉末状)として使用して、次いでそれを別のプロセスに送り、完成品を生成してもよい。

【0014】

[0014]第1の押出物は、好ましくは意図的に核形成されたポリプロピレンであり、これは、第1のポリプロピレンを顕著に核形成させるのに十分な量で、成核剤を第1の組成物に意図的に添加することを意味する。そのようなものとして、結晶化温度(T_c)は、成核剤の不在下でのPPの結晶化温度より高い。さらに、ポリマーの結晶形態は、ポリマーと独特な核形成基材との間のエピタキシャル整合により決定される配向において異なってもよい。市販の成核剤を意図的に充填することにより、ポリマーの結晶化温度を15~30増加させてもよい。

10

【0015】

[0015]有核ポリプロピレンは、製造業者および/またはエンドユーザーにもたらず属性により、多くの市場で非常に所望されている。部品が、より早く、より高い温度で凝固するため、有核ポリプロピレンに関連したより高い結晶化温度は、一般に、より早い処理速度に置き換えられる。成核剤により生じる結晶サイズの減少も、より高い透明性および光沢に置き換えられてよい。物理的特性に関して、有核ポリプロピレンは、組み込まれている成核剤の種類に依存して、より高い弾性率、より優れた温度耐性および独特の収縮特性を一般に有する。さらに、引張強度を改善してもよいが、これは引張伸びの低下を伴う可能性がある。これらの種類の特性が、一般に望ましいが、これらの属性は、これらの属性が所望されない状況、および導入するポリプロピレン組成物における核形成の程度の変動に合わせるために、方法に適合させることが必要とされているが、それを容易に行うことができない状況では、問題となり得る。

20

【0016】

[0016]第1のポリプロピレンは、ポリプロピレンホモポリマー、ポリプロピレンコポリマー[ポリプロピレンブロックコポリマー(例えば、インパクトコポリマー)、ポリプロピレンランダムコポリマーおよびミニランダムコポリマー]およびそれらの混合物を含む、任意の適当なポリプロピレンであってよい。コポリマーは、エチレン、ブテンまたはペンテンのコモノマーを含有していてもよい。

30

【0017】

[0017]第1の組成物は、成核剤を少なくとも約50ppm、より好ましくは少なくとも約100ppmの量で含む。別の態様において、第1の組成物は、成核剤を少なくとも約300ppm、より好ましくは少なくとも約500ppmの量で含む。別の態様において、第1の組成物は、成核剤を少なくとも約1000ppm、より好ましくは少なくとも約2000ppmの量で含む。

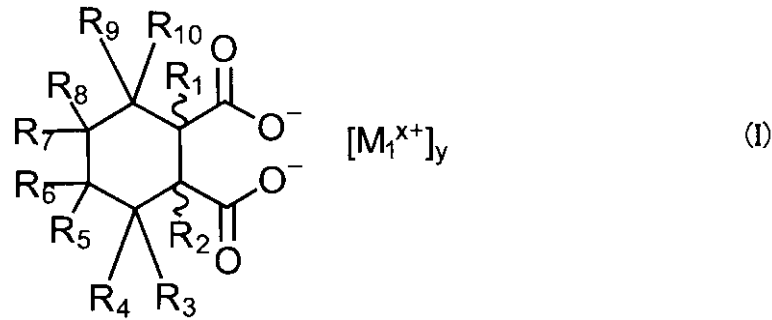
【0018】

[0018]一態様において、成核剤は、脂環式金属塩である。一態様において、成核剤は、ヘキサヒドロフタル酸(および、ここではHHPAとして称される)の特定の金属塩を含む。この態様において、成核剤は、式(I)

40

【0019】

【化1】



10

【0020】

の構造に適合する。

【0021】

[0019] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、同一または異なり、水素、 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_9$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_9$ アルキレンオキシ、アミン、 $C_1 \sim C_9$ アルキルアミン、ハロゲンおよびフェニルからなる群から個々に選択される。 M_1 は、金属または有機カチオンであり、 x は1~2の整数であり、 y は1~2の整数である。好ましくは、 M_1 は、カルシウム、ストロンチウム、リチウムおよび一塩基性アルミニウムの群から選択される。

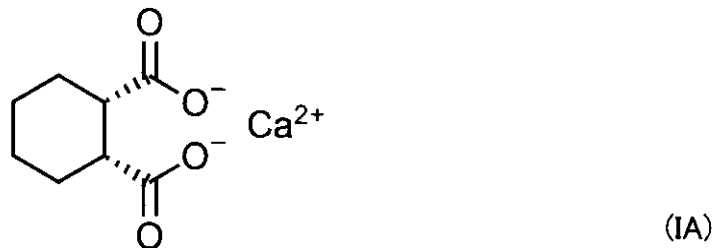
20

【0022】

[0020]一つの好ましい態様において、 M_1 は、カルシウムカチオンであり、 $R_1 \sim R_{10}$ は水素である。ここで称されるCaHHPAは、式(IA)を示す。Milliken & Company of Spartanburg、S.C製のHYPERFORM(商標)HPN-20Eを使用してもよく、それは、市販されており、CaHHPAを含み、例えば、その内容全体が参照によりここに組み込まれている、米国特許第6599971号に記載されている。

【0023】

【化2】



30

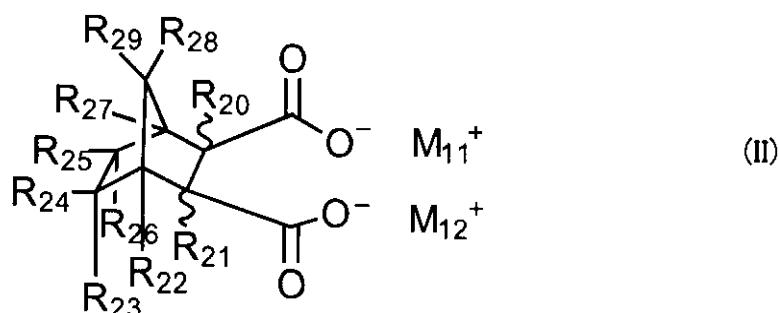
【0024】

[0021]別の態様において、成核剤は、例えば、米国特許第6465551号および第6534574号に記載されている、二環式ジカルボン酸金属塩である。成核剤は、式(II)

【0025】

40

【化3】



【0026】

50

[式中、 M_{11} および M_{12} は同一もしくは異なるか、または M_{11} および M_{12} は結合して、単一部分を形成し、金属もしくは有機カチオンからなる群から独立に選択される。好ましくは、 M_{11} および M_{12} （または結合した M_{11} および M_{12} による単一部分）は、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、リチウム、亜鉛、マグネシウムおよび一塩基性アルミニウムからなる群から選択される。 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} および R_{29} は、水素および $C_1 \sim C_9$ アルキルからなる群から独立に選択され、さらに任意の2つの隣接して位置する $R_{22} \sim R_{29}$ アルキル基は、任意に結合して炭素環を形成してもよい。好ましくは、 $R_{20} \sim R_{29}$ は水素であり、 M_{11} および M_{12} はナトリウムカチオンである]

の構造に適合する。

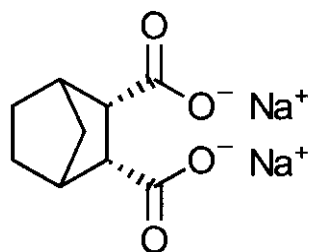
10

【0027】

[0022]特に、適当な二環式ジカルボン酸金属塩としては、ジナトリウムビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシレート、カルシウムビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシレートおよびそれらの組み合わせが挙げられる。Milliken & Company of Spartanburg, S.C製のHYPERFORM(商標)HPN-68またはHPN-68Lを使用してもよい。HPN-68Lは、市販されており、式(IIA)

【0028】

【化4】



IIA

20

【0029】

で示されるジナトリウムビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシレートを含む。

【0030】

[0023]別の態様において、成核剤は、リン酸エステル塩である。核形成および/または清澄剤として使用するのに適したリン酸エステル塩としては、ナトリウム2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート[旭電化工業(株)製、「NA-11(商標)」として知られる]、アルミニウムヒドロキシビス[2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート]およびミリスチン酸リチウム[旭電化工業(株)製、「NA-21(商標)」として知られる]、ならびに他のこのようなリン酸エステル、例えば、米国特許第5342868号および第4463113号に開示されている、例えば、NA-71(リチウムリン酸塩およびステアリン酸リチウム)が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0031】

[0024]別の態様において、成核剤は、安息香酸ナトリウムである。成核剤が安息香酸ナトリウムであるとき、安息香酸ナトリウムは、成核剤と酸スカベンジャーの両方として機能してもよく、したがって別個のおよび追加の酸スカベンジャーは不要としてもよい。成核剤が安息香酸ナトリウムである一態様において、酸スカベンジャーは、成核剤と同じ組成物(安息香酸ナトリウム)である。

40

【0032】

[0025]別の態様において、成核剤は安息香酸リチウムである。別の態様において、成核剤は、ビス(4-tert-ブチル安息香酸)アルミニウムヒドロキシド(AL-PTBB Aとしても商業的に知られている)である。別の態様において、成核剤は、タルク(含水ケイ酸マグネシウム)である。

50

【 0 0 3 3 】

[0026]ある種のおそらく好ましい態様において、第1の組成物は、第1のポリプロピレンおよび成核剤に加えて、第1の酸スカベンジャーを含む。本発明の組成物での使用に適した酸スカベンジャーは、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マンガン、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸セリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸鉄、ステアリン酸ニッケル、乳酸カルシウム、ステアロイル乳酸カルシウム (calcium stearoyl lactylate)、合成ハイドロタルサイト、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムを含むが、これらに限定されない、任意の適当な酸スカベンジャーであってよい。好ましくは、第1の酸スカベンジャーは、ステアリン酸の金属塩、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムおよびそれらの混合物からなる群から選択される。ステアリン酸カルシウムは、低コスト、低着色性および良好な性能によりいくつかの用途で好まれ得る。別の態様において、第1の酸スカベンジャーは、有効性および低い移動特性によりハイドロタルサイト (すなわち、DHT-4A) である。一態様において、第1の酸スカベンジャーは、2種以上の酸スカベンジャーのブレンドである。

10

【 0 0 3 4 】

[0027]第1の酸スカベンジャーが組成物中に存在するとき、第1の組成物中に任意の適当な量で存在できる。酸スカベンジャー (第1および第2) の量は、重合触媒の性質、残留触媒の量、および/または組成物を効果的に安定させるのに必要な量に基づき選択されてもよい。

20

【 0 0 3 5 】

[0028]好ましくは、第1の酸スカベンジャーは、第1の組成物の全重量に対して約250ppm~約2500ppmの量で組成物中に存在する。第1の酸スカベンジャーは、第1の組成物の全重量に対して、より好ましくは約400ppm~約1500ppmの量、最も好ましくは約500ppm~約1200ppmの量で組成物中に存在する。

【 0 0 3 6 】

[0029]樹脂押出機が、無核ポリプロピレンのランを伴って有核ポリプロピレンに続くこともある。方法の第2の工程において、第2の組成物を押出して第2の押出物を形成し、この第2の組成物は、第2のポリプロピレンおよび第2の酸スカベンジャーを含み、第2の押出物は、成核剤を約10ppm未満含有する。

30

【 0 0 3 7 】

[0030]第2のポリプロピレンは、第1のポリプロピレンに関して開示したポリプロピレンの種類を含む、任意の適当なポリプロピレンであってよい。第2のポリプロピレンは、第1のポリプロピレンと同一または異なるポリプロピレンであってよい。

【 0 0 3 8 】

[0031]一態様において、第2の押出物は、成核剤を約5ppm未満、より好ましくは約1ppm未満含有する。別の態様において、第2の押出物は、成核剤を約0.1ppm未満、より好ましくは約0.01ppm未満含有する。別の態様において、第2の押出物は、成核剤を約0.01ppm~1ppm含有する。

40

【 0 0 3 9 】

[0032]好ましくは、追加の成核剤は、第2の組成物の調製および押出中のいかなる時点でも第2の組成物に意図的に添加されない。成核剤は、押出金型/スクリーン/バレル、ホッパー、フィーダー、供給ライン、添加剤マスターバッチブレンダーまたは押出システムの任意の他の部分に保持された残留量の成核剤を通じて、第2の組成物に意図せずに添加される可能性がある。残留する少量の成核剤およびある種の酸スカベンジャーを含有する押出されたポリプロピレンにより、意図せずに核形成されたポリプロピレンが生成されることが判明した。この核形成は、所望されず、意図せずに核形成されたポリプロピレンにおいて望まれない特性、例えば、高い結晶化温度 (T_c)、および破れることなくBOPPフィルムを製造する上での問題が生じる可能性がある。

50

【 0 0 4 0 】

[0033]一態様において、第2の押出物中の全成核剤の含有量は、10 ppm未満、より好ましくは5 ppm未満、より好ましくは1 ppm未満、より好ましくは0.1 ppm未満、より好ましくは0.01 ppm未満である。

【 0 0 4 1 】

[0034]好ましくは、第2の押出物の T_c は、第2のポリプロピレンが夾雑していないベースライン状態の T_c の約5以内である。所与のポリプロピレンのこのベースライン状態を決定する方法は、明細書の試験方法の項に定義されている。別の態様において、第2の押出物の T_c は、第2のポリプロピレンが夾雑していないベースライン状態の T_c の約3以内、より好ましくは約1.5以内である。ポリプロピレンがホモポリマーポリプロピレンを含む別の態様において、第2の押出物の T_c は、約115未満、より好ましくは約112未満、より好ましくは約110未満である。

10

【 0 0 4 2 】

[0035]好ましくは、第1の押出物の T_c と第2の押出物の T_c との差異は、約5超、より好ましくは約10超、さらにより好ましくは約15~20、最も好ましくは約25超である。

【 0 0 4 3 】

[0036]任意の単一の理論に拘束されずに、好ましい第2の酸スカベンジャーは、残留量の成核剤を不活性化すると考えられていると仮定される。この不活性化を、残留する成核剤と酸中和剤との間のイオン交換メカニズムにより可能にし、それにより核形成種の化学的性質を変化させてもよい。この不活性化を、成核剤の表面を覆う酸中和剤により起こし、それにより成核剤とポリプロピレンとの間のエピタキシャル整合を変化させてもよい。

20

【 0 0 4 4 】

[0037]一態様において、第2の酸スカベンジャーは、脂肪酸のカリウム塩である。脂肪酸のカリウム塩は、上記および同様のすべての公知の成核剤によるポリプロピレンの核形成を低減させることが判明した。好ましくは、第2の酸スカベンジャーは、カリウムカチオンおよび $C_3 \sim C_{22}$ 脂肪酸アニオンを含む。より好ましくは、第2の酸スカベンジャーは、ステアリン酸カリウムを含む。一態様において、第2の酸スカベンジャーは、2種以上の酸スカベンジャーのブレンドである。

【 0 0 4 5 】

[0038]成核剤が式(I)に対応する組成物である態様において、第2の酸スカベンジャーは、好ましくは脂肪酸の金属塩であり、この金属塩は、リチウム、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムからなる群から選択される金属カチオンを含む。一態様において、第2の酸スカベンジャーは、カリウムまたはナトリウムカチオン、および $C_3 \sim C_{22}$ 脂肪酸アニオンを含有する。一態様において、第2の酸スカベンジャーは、リチウムまたはマグネシウムカチオンおよび $C_3 \sim C_{22}$ 脂肪酸アニオンを含有する。好ましい態様において、第2の酸スカベンジャーは、ステアリン酸カリウムである。別の好ましい態様において、第2の酸スカベンジャーは、ステアリン酸ナトリウムである。ステアリン酸カリウムおよびステアリン酸ナトリウムは、式(I)に対応する、少量の残留成核剤を有するポリプロピレン押出物のあらゆる不要な核形成を防ぐか、または顕著に低減することができることが判明した。一態様において、第2の酸スカベンジャーは、2種以上の酸スカベンジャーのブレンドである。一態様において、第2の酸スカベンジャーは、二酸化チタン、ケイ酸カルシウムおよびシリカからなる群から選択される。

30

40

【 0 0 4 6 】

[0039]成核剤が式(II)に対応する組成物である態様において、第2の酸スカベンジャーは、金属ステアロイル-2-ラクチレート、珪灰石($CaSiO_3$)およびマグネシウムオキシスルフェート、シリカ、ならびに脂肪酸の金属塩からなる群から選択され、この金属塩は、アルミニウム、マンガン、亜鉛、カリウムおよびマグネシウムからなる群から選択される金属のカチオンを含む。一態様において、第2の酸スカベンジャーは、カリウムまたはアルミニウムカチオンおよび $C_3 \sim C_{22}$ 脂肪酸アニオンを含有する。好ましい

50

態様において、第2の酸スカベンジャーは、ステアリン酸カリウムである。別の好ましい態様において、第2の酸スカベンジャーは、ステアリン酸アルミニウムである。ステアリン酸カリウムおよびステアリン酸アルミニウムは、式(II)に対応する、少量の残留成核剤を有するポリプロピレン押出物のあらゆる不要な核形成を防ぐか、または顕著に低減することができることが判明した。別の好ましい態様において、第2の酸スカベンジャーは、ステアロイル乳酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛または12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウムであってよい。一態様において、第2の酸スカベンジャーは、2種以上の酸スカベンジャーのブレンドである。

【0047】

[0040]成核剤がリン酸エステル塩、安息香酸ナトリウム、安息香酸リチウム、ビス(4-tert-ブチル安息香酸)アルミニウムヒドロキシド(A1-ptbbaとして商業的に知られている)、タルクである態様において、第2の酸スカベンジャーは、好ましくは脂肪酸の金属塩であり、この金属塩は、ナトリウム、アルミニウムおよびカリウムからなる群から選択される金属のカチオンを含む。一態様において、第2の酸スカベンジャーは、2種以上の酸スカベンジャーのブレンドである。

10

【0048】

[0041]一態様において、第1の酸スカベンジャーおよび第2の酸スカベンジャーは同じ組成物である。これは、コストを低減し、原材料の流れを簡便にするため、製造環境において好まれ得る。

【0049】

[0042]方法は、残留量の成核剤による望まれない核形成を顕著に低減させた、ポリプロピレン完成品または樹脂を形成するために用いられてもよい。一態様において、二軸延伸ポリプロピレンフィルムが製造されてもよい。本明細書において、二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、延伸ポリマーフィルム、例えば、幅出しまたはインフレーションポリプロピレンフィルムを含むと定義される。

20

【0050】

[0043]一態様において、BOPPフィルムは、成核剤、脂肪酸のカリウム塩およびポリプロピレンから本質的になる熱可塑性物質を含む。フィルム中の全成核剤の含有量は、10ppm未満であり、この成核剤は、好ましくは式(I)または(II)の構造に適合する。フィルムは、1つ以上の層を含んでいてもよく、層の少なくとも1層は、成核剤、脂肪酸のカリウム塩およびポリプロピレンから本質的になる熱可塑性物質を含有し、このフィルム中の全成核剤の含有量は、10ppm未満であり、成核剤は、式(I)または(II)の構造に適合する。好ましくは、フィルム中の熱可塑性ポリマーはすべて、ポリプロピレンから本質的になる。本出願において、「ポリプロピレンから本質的になる」とは、ポリプロピレンポリマーが、他の熱可塑性ポリマーを10重量%未満含有することを意味する。

30

試験方法

[0044]ピーク結晶化温度(T_c) - 20 /分の速度で50 から220 まで加熱し、2分間保持し、20 /分の速度で冷却して50 に戻すプロファイルで修正した、ASTM D3418-08に従って、すべての例のピーク結晶化温度(T_c)を決定した。これらの条件下で、次いでピーク T_c を結晶化発熱から決定した。Mettler Toledo DSC822およびMettler Toledo DSC 1Starの2台の計器が、試料の測定に関与した。2台の計器間の T_c バイアスは約1 であった。

40

【0051】

[0045]ベースライン T_c - 107.5 のベースライン値を、a) PRO-FAX (商標) 6301の反応器フレーク (reactor flake)、IRGANOX (商標) 1010 500ppm、IRGAFOS (商標) 168 1000ppmおよびステアリン酸カルシウム500ppmからなる0.5kgのバッチを製造し、b)バッチを無菌プラスチックバック中で勢いよく混合し、c)230 の温度で13000psiの油圧をかける

50

Carver Pressを用いて、粉末混合物を1.27mm厚のディスクに成形し、d) 示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得、e) ASTM D3418-08 (20 /分の速度で50 から220 まで加熱し、2分間保持し、20 /分の速度で冷却して50 まで戻すプロファイルで修正) に従ってピーク結晶化温度(T_c)を決定することにより確立し、それによりピーク T_c 値を、結晶化発熱から決定した。この方式で、 T_c を標準的な添加剤パッケージを有するポリマーから決定することにより、ポリマーを核形成させる可能性がある夾雑物質が導入されるリスクを本質的に排除できた。

【0052】

例セット1

[0046]いくつかのポリプロピレン押出システムは、最初に成核剤(50ppm超の量)を有するポリプロピレンを押出し、次いで無核等級のポリプロピレンに切り替える。無核等級のポリプロピレンもやはり残留量(1ppm)の成核剤を含有し得る。この例は、残留量の成核剤を有する無核等級のポリプロピレンおよびポリプロピレン組成物の T_c に対する様々な酸スカベンジャーの影響をシミュレートする。

10

【0053】

[0047]少量の成核剤を有するポリプロピレン組成物を生成するために、以下の成分: IRGANOX (商標) 1010を500ppmの量で、IRGAFOS (商標) 168を1000ppmの量で、およびMILLIKEN & COMPANY (商標) から入手できるHYPERFORM (商標) HPN-68L (本出願ではHPN-68Lと省略する) またはMILLIKEN & COMPANY (商標) から入手できるHYPERFORM (商標) HPN-20E (本出願ではHPN-20Eと省略する) の成核剤を1000ppmの量でPRO-FAX (商標) 6301 12MFR PPホモポリマーの反応器フレークに添加することにより、濃縮した成核剤混合物を最初に形成した。1kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を10LのHENSCHEL (商標) ミキサー中で1分間高強度ブレンドし、濃縮した成核剤混合物を生成した。

20

【0054】

[0048]次に、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製造するために使用したポリプロピレンホモポリマーの反応器フレークに、以下の成分: IRGANOX (商標) 1010を500ppmの量で、IRGAFOS (商標) 168を1000ppmの量でおよび濃縮した成核剤混合物を1000ppmの量で添加した。この一連の希釈により、配合物中の成核剤は約1ppmになった。さらに、選別されるべき酸スカベンジャーも、市販の配合物でのその使用量と一致する濃度で添加した。0.5kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を4LのHENSCHEL (商標) ミキサー中で1分間高強度ブレンドした。

30

【0055】

[0049]次いで、30:1のL/D比を有する25mm一軸スクリーを有し、MADDOCKS (商標) ミキサーを備えた、DELTA PLAST (商標) 押出機(約6kg/時の典型的な出力)で、希釈した配合物を混和した。パレル温度プロファイルを、最大ゾーン設定の約230 で設定した。溶融したポリマーを60メッシュのスクリーンバックから濾過し、次いで、ストランドダイから押出した。次いで、ストランドを水浴でクエンチし、乾燥し、ペレット化した。

40

【0056】

[0050]230 の温度で13000psiの油圧をかけるCarver Pressを用いて、押出されたペレットを1.27mm厚のディスクに成形した。示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得た。

【0057】

【表 1】

表1. 例1～4の成核剤の配合量、酸スカベンジャーの配合量およびピークT_c。

	成核剤の配合量		酸スカベンジャーの配合量			ピークT _c (°C)
	HPN-20E	HPN-68L	ステアリン酸 カリウム	ステアリン酸 ナトリウム	ステアリン酸 アルミニウム	
例 1	1 ppm	-	500 ppm	-	-	105.8
例 2	1 ppm	-	-	500 ppm	-	109.2
例 3	-	1 ppm	500 ppm	-	-	107.5
例 4	-	1 ppm	-	-	500 ppm	106.3

10

【0058】

[0051]二軸延伸フィルムを製造するために使用したポリプロピレンのベースラインT_cは107.3であった。表1に示した結果から分かるように、例1～4のT_cはBOPP等級のポリプロピレンのT_cの+/-2以内であった。これらのデータは、残留量のHPN-20EおよびHPN-68Lによる悪影響（すなわち、ベースラインを5～10上回るT_c値）を好ましい酸スカベンジャーの選択により本質的に排除できることを例示している。ベースラインは、試験方法の項に記載した方式で測定されなかった（例セット1のみ）。107.3のこのベースライン値を、a)対象のポリプロピレンの反応器フレック、Irganox 1010 500 ppm、Irganox 1010 1000 ppmおよびステアリン酸カルシウム500 ppmからなる0.1kgのバッチを製造し、b)バッチを無菌プラスチックバック中で勢いよく混合し、c)230の温度で13000 psiの油圧をかけるCarver Pressを用いて、粉末混合物を1.27mm厚のディスクに成形し、d)示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得、e)ASTM D3418-08（20/分の速度で50から220まで加熱し、2分間保持し、20/分の速度で冷却して50まで戻すプロファイルで修正）に従ってピーク結晶化温度（T_c）を決定することにより確立し、それによりピークT_c値を、結晶化発熱から決定した。この方式で、ポリマーを核形成させる可能性がある夾雑物質が導入されるリスクを、本質的に排除できる、標準的な添加剤パッケージを有するポリマーからT_cを決定した。

20

【0059】

例セット2

[0052]好ましい酸中和剤が、残留核形成による不要な影響をいかに早く低減できたかを例示するために、MADDOCKS（商標）ミキサー（約6kg/時の典型的な出力）を備えたDELTAPLAST（商標）25mm一軸スクリュウ押出機（30:1L/d）での実験を計画した。パレル温度プロファイルを、最大ゾーン設定の約230で設定した。溶融したポリマーを60メッシュのスクリーンバックから濾過し、次いで、ストランドダイから押出した。次いで、ストランドを水浴でクエンチし、乾燥し、ペレット化した。

30

【0060】

[0053]押出す前に、すべての試料を10LのHENSCHHEL（商標）高強度ミキサーで1分間ブレンドした。試料を押出機に導入する前に、押出機を市販の無核1.8MFRポリプロピレンホモポリマー5kgでパージした。

40

【0061】

[0054]5kgのパージに次いで、1kgの有核「夾雑」バッチをストランドに押し出し、次いでストランドを水冷し、ペレット状に切断した。このバッチは、PRO-FAX（商標）6301ホモポリマーおよび以下の添加剤パッケージ：IRGANOX（商標）1010 500 ppm、IRGAFOS（商標）168 1000 ppm、DHT-4A 400 ppmおよびHPN-20E 400 ppmからなる。

【0062】

[0055]230の温度で13000 psiの油圧をかけるCarver Pressを

50

用いて、「夾雑」バッチ由来の押出されたペレットを1.27mm厚のディスクに成形した。示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得た。

【0063】

[0056]「夾雑」バッチの直後に、PRO-FAX（商標）6301ホモポリマーおよび以下の添加剤パッケージ：IRGANOX（商標）1010 500ppm、IRGAFOS（商標）168 1000ppmおよびステアリン酸ナトリウム500ppmからなる化合物を90分間押出し、例7を形成した。

【0064】

[0057]押出されたペレット試料を、1、15、30、45、60、75および90分後に回収した。230の温度で13000psiの油圧をかけるCarver Pressを用いて、押出されたペレットを1.27mm厚のディスクに成形した。示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得、ピーク結晶化温度(T_c)を決定した。

10

【0065】

[0058]ステアリン酸カルシウムをステアリン酸ナトリウムの代用とした以外は、例セット2の工程を繰り返し、例6を形成した。DHT-4A（合成ヒドロタルサイト）をステアリン酸ナトリウムの代用とした以外は、例セット2の工程を繰り返し、例5を形成した。

【0066】

[0059]図1から分かるように、例7の配合物（ステアリン酸ナトリウムを含有）の T_c は、ポリプロピレンのベースライン（107.5）までほぼ直ぐに低下し、一般に用いられる酸中和剤、DHT-4Aおよびステアリン酸カルシウムを含有する例5および6よりも5~8低い。試験の残り89分間、例5（DHT-4A）では、約115で横ばい状態であったようで、例6（Cast）ではわずかな低下のみ観察された。例5および6は、まさに無核の結晶化値を得ることを可能にするための、押出システムからの成核剤の除去の問題を象徴している。一方で、十分に理解されていないメカニズムにより、ステアリン酸ナトリウム（例7）は、システム中に残る残留量のHPN-20Eを不活性化しているようである。

20

【0067】

例セット3

[0060]いくつかのポリプロピレン押出システムは、最初に成核剤（50ppm超の量）を有するポリプロピレンを押出し、次いで無核等級のポリプロピレンに切り替える。無核等級のポリプロピレンもやはり残留量（1ppm）の成核剤を含有し得る。この例は、残留量の様々な市販の成核剤を有する無核等級のポリプロピレンおよび様々な好ましい酸スカベンジャーのポリプロピレン組成物の T_c に対する影響をシミュレートする。

30

【0068】

[0061]少量の成核剤を有するポリプロピレン組成物を生成するために、以下の成分：IRGANOX（商標）1010を500ppmの量で、IRGAFOS（商標）168を1000ppmの量でおよび成核剤[FLUID ENERGY（商標）安息香酸ナトリウム、旭電化（商標）NA-11、旭電化（商標）NA-21、旭電化（商標）NA-71、GCHアルミニウムp-第3級ブチル安息香酸（Al-PTBBAとしても知られており、ビス（4-tert-ブチル安息香酸）アルミニウムヒドロキシドでもある）、IMERYS（商標）Jetfine3CAタルクまたはSIGMA ALDRICH（商標）安息香酸リチウム]を1000ppmの量で、PRO-FAX（商標）6301 12MFR PPホモポリマーの反応器フレークに添加することにより、濃縮した成核剤混合物を最初に形成した。0.5kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を4LのHENSCHHELミキサー中で1分間高強度ブレンドし、濃縮した成核剤混合物を形成した。

40

【0069】

[0062]次に、PRO-FAX（商標）6301 12MFR PPホモポリマーの反応器フレークに、以下の成分：IRGANOX（商標）1010を500ppmの量で、I

50

R G A F O S (商標) 168を1000 ppmの量でおよび濃縮した成核剤混合物を1000 ppmの量で添加した。この一連の希釈により、配合物中の成核剤は1 ppmになった。さらに、選別されるべき酸スカベンジャーも、市販の配合物でのその使用量と一致する濃度で添加した。0.5 kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を4 LのH E N S C H E L (商標) ミキサー中で1分間高強度ブレンドした。

【0070】

[0063]次いで、30 : 1のL / D比を有する25 mm一軸スクリューを有し、M A D D O C K S (商標) ミキサーを備えた、D E L T A P L A S T (商標) 押出機(約6 kg / 時の典型的な出力)で、希釈した配合物を混和した。平行温度プロファイルを、最大ゾーン設定の約230 で設定した。溶融したポリマーを60メッシュのスクリーンバックから濾過し、次いで、ストランドダイから押出した。次いで、ストランドを水浴でクエンチし、乾燥し、ペレット化した。

10

【0071】

[0064]230 の温度で13000 psiの油圧をかけるCarver Pressを用いて、押出されたペレットを1.27 mm厚のディスクに成形した。示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得、ピーク結晶化温度(T_c)を決定した。

【0072】

【表 2 - 1】

表2. 例8～28の成核剤の配合量、酸スカベンジャーの配合量およびピークT_c

	成核剤の配合量	ステアリン酸 カリウムの 配合量	ステアリン酸 ナトリウムの 配合量	ステアリン酸 アルミニウム の配合量	ピークT _c (°C)
例 8	安息香酸ナトリウム 1 ppm	500 ppm	-	-	105.8
例 9	安息香酸ナトリウム 1 ppm	-	500 ppm	-	107.0
例 10	安息香酸ナトリウム 1 ppm	-	-	500 ppm	106.0
例 11	旭電化 NA-11 1 ppm	500 ppm	-	-	106.0
例 12	旭電化 NA-11 1 ppm	-	500 ppm	-	112.3
例 13	旭電化 NA-11 1 ppm	-	-	500 ppm	105.8
例 14	旭電化 NA-21 1 ppm	500 ppm	-	-	104.7
例 15	旭電化 NA-21 1 ppm	-	500 ppm	-	108.0
例 16	旭電化 NA-21 1 ppm	-	-	500 ppm	105.8
例 17	旭電化 NA-71 1 ppm	500 ppm	-	-	104.8
例 18	旭電化 NA-71 1 ppm	-	500 ppm	-	109.3
例 19	旭電化 NA-71 1 ppm	-	-	500 ppm	105.3
例 20	p-第3級ブチル安息香酸 アルミニウム 1 ppm	500 ppm	-	-	104.5

【 0 0 7 3 】

10

20

30

【表 2 - 2】

例 21	P-第3級ブチル安息香酸 アルミニウム 1 ppm	-	500 ppm	-	106.3
例 22	P-第3級ブチル安息香酸 アルミニウム 1 ppm	-	-	500 ppm	105.7
例 23	タルク 1 ppm	500 ppm	-	-	108.2
例 24	タルク 1 ppm	-	500 ppm	-	109.0
例 25	タルク 1 ppm	-	-	500 ppm	107.8
例 26	安息香酸リチウム 1 ppm	500 ppm	-	-	105.3
例 27	安息香酸リチウム 1 ppm	-	500 ppm	-	107.0
例 28	安息香酸リチウム 1 ppm	-	-	500 ppm	104.5

10

20

【0074】

[0065]例 8 ~ 28 を総説すると、残留量の様々な成核剤と共に使用したとき、各例では、ベースライン未満であるか、またはベースラインを約 5 以下で上回る、付与された T₀ 値になった。残留量の様々な成核剤と共に使用したとき、例 8 ~ 11 および 13 ~ 28 では、ベースライン未満であるか、またはベースラインを約 2 以下で上回る、付与された T₀ 値になった。したがって、好ましいステアリン酸は、ベースライン T₀ 性能が所望される、無核ポリプロピレンでの使用に対して広範な適用性を有すると思われる。

30

【0075】

例セット 4

[0066]いくつかのポリプロピレン押出システムは、最初に成核剤 (50 ppm 超の量) を有するポリプロピレンを押出し、次いで無核等級のポリプロピレンに切り替える。無核等級のポリプロピレンもやはり残留量 (1 ppm) の成核剤を含有し得る。この例は、残留量の HPN - 20E を有する無核等級のポリプロピレンおよびステアリン酸の金属塩を含むクラスからの様々な酸スカベンジャーの影響をシミュレートする。

【0076】

[0067]少量の HPN - 20E 成核剤を有するポリプロピレン組成物を生成するために、以下の成分: IRGANOX (商標) 1010 を 500 ppm の量で、IRGAFOS (商標) 168 を 1000 ppm の量でおよび HPN - 20E 成核剤を 1000 ppm の量で、PRO-FAX (商標) 6301 12MFR PP ホモポリマーの反応器フレイクに添加することにより、濃縮した成核剤混合物を最初に形成した。0.5 kg のバッチサイズを利用して、これらの成分を 4 L の HENSCHHEL (商標) ミキサー中で 1 分間高強度ブレンドし、濃縮した HPN - 20E 成核剤混合物を形成した。

40

【0077】

[0068]次に、PRO-FAX (商標) 6301 12MFR PP ホモポリマーの反応器フレイクに、以下の成分: IRGANOX (商標) 1010 を 500 ppm の量で、IRGAFOS (商標) 168 を 1000 ppm の量でおよび濃縮した成核剤混合物を 1000 ppm の量で添加した。この一連の希釈により、配合物中の HPN - 20E 成核剤は

50

1 ppmになった。さらに、選別されるべき酸スカベンジャーも、市販の配合物でのその使用量と一致する濃度で添加した。0.5 kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を4 LのHENSCHHEL（商標）ミキサー中で1分間高強度ブレンドした。

【0078】

[0069]次いで、30 : 1のL / D比を有する25 mm一軸スクリューを有し、MADDOCKS（商標）ミキサーを備えた、DELTA PLAST（商標）押出機（約6 kg / 時の典型的な出力）で、希釈した配合物を混和した。バレル温度プロファイルを、最大ゾーン設定の約230 で設定した。溶融したポリマーを60メッシュのスクリーンパックから濾過し、次いで、ストランドダイから押出した。次いで、ストランドを水浴でクエンチし、乾燥し、ペレット化した。

10

【0079】

[0070]230 の温度で13000 psiの油圧をかけるCarver Pressを用いて、押出されたペレットを1.27 mm厚のディスクに成形した。示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得、ピーク結晶化温度（ T_c ）を決定した。

【0080】

【表 3 - 1】

表3. 例29～48の成核剤の配合量、酸スカベンジャーの配合量およびピークT_c

	成核剤の 配合量	酸スカベンジャーの配合量	ピークT _c (°C)
例 29	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 Li 500 ppm	110.7
例 30	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 Na 500 ppm	111.0
例 31	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 K 500 ppm	107.6
例 32	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 Mg 500 ppm	115.3
例 33	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 Ca 500 ppm	116.2
例 34	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 Mn 500 ppm	115.7
例 35	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 Co 500 ppm	116.7
例 36	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 Cu 500 ppm	117.3
例 37	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 Zn 500 ppm	116.7
例 38	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 Ba 500 ppm	116.8
例 39	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 Al 500 ppm	115.3
例 40	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸 La 500 ppm	116.5

10

20

30

【 0 0 8 1 】

【表 3 - 2】

例 41	HPN-20E 1 ppm	12-ヒドロキシステアリン酸 Li 500 ppm	116.8
例 42	HPN-20E 1 ppm	12-ヒドロキシステアリン酸 Mg 500 ppm	112.8
例 43	HPN-20E 1 ppm	12-ヒドロキシステアリン酸 Ca 500 ppm	117.0
例 44	HPN-20E 1 ppm	12-ヒドロキシステアリン酸 Zn 500 ppm	114.7
例 45	HPN-20E 1 ppm	Ca ステアロイルラクチレート (Pationic 930)	116.3
例 46	HPN-20E 1 ppm	Ca(OH) ₂ で過塩基化した Ca ステアロイルラクチレート (Pationic 940)	117.7
例 47	HPN-20E 1 ppm	乳酸 Ca (Pationic 1230)	116.5
例 48	HPN-20E 1 ppm	Ca(OH) ₂ で過塩基化した乳酸 Ca (Pationic 1240)	117.5

10

20

【 0 0 8 2 】

[0071] 一般に、残留量の HPN - 20E と共に使用したとき、ステアリン酸の一価金属塩（例 29 ~ 31）では、最も低いピーク結晶化温度になり、ベースラインを約 3 . 5 の範囲内で上回る T_g 値になった。これらの種類の中では、ステアリン酸カリウムで、最も低い T_g 反応が示された。この例セットにおいて、上記の例との顕著な差異は、試験した二価と三価の塩の間では見られなかった。

【 0 0 8 3 】

例セット 5

[0072] いくつかのポリプロピレン押出システムは、最初に成核剤（50 ppm 超の量）を有するポリプロピレンを押出し、次いで無核等級のポリプロピレンに切り替える。無核等級のポリプロピレンもやはり残留量（1 ppm）の成核剤を含有し得る。この例は、残留量の HPN - 68L を有する無核等級のポリプロピレンおよび金属脂肪酸塩を含むクラスからの様々な酸スカベンジャーの影響をシミュレートする。

【 0 0 8 4 】

[0073] 少量の HPN - 68L 成核剤を有するポリプロピレン組成物を形成するために、以下の成分：IRGANOX（商標）1010 を 500 ppm の量で、IRGAFOS（商標）168 を 1000 ppm の量でおよび HPN - 68L 成核剤を 1000 ppm の量で、PRO - FAX（商標）6301 12 MFR PP ホモポリマーの反応器フレークに添加することにより、濃縮した成核剤混合物を最初に生成した。0 . 5 kg のバッチサイズを利用して、これらの成分を 4 L の HENSCHHEL（商標）ミキサー中で 1 分間高強度ブレンドし、濃縮した HPN - 68L 成核剤混合物を形成した。

40

【 0 0 8 5 】

[0074] 次に、PRO - FAX（商標）6301 12 MFR PP ホモポリマーの反応器フレークに、以下の成分：IRGANOX（商標）1010 を 500 ppm の量で、IRGAFOS（商標）168 を 1000 ppm の量でおよび濃縮した成核剤混合物を 1000 ppm の量で添加した。この一連の希釈により、配合物中の HPN - 68L 成核剤は 1 ppm になった。さらに、選別されるべき酸スカベンジャーも、市販の配合物でのその

50

使用量と一致する濃度で添加した。0.5 kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を4 LのHENSCHHEL（商標）ミキサー中で1分間高強度ブレンドした。

【0086】

[0075]次いで、30：1のL/D比を有する25 mm一軸スクリーを有し、MADDOCKS（商標）ミキサーを備えた、DELTA PLAST（商標）押出機（約6 kg / 時の典型的な出力）で、希釈した配合物を混和した。バレル温度プロファイルを、最大ゾーン設定の約230 で設定した。溶融したポリマーを60メッシュのスクリーンバックから濾過し、次いで、ストランドダイから押出した。次いで、ストランドを水浴でクエンチし、乾燥し、ペレット化した。

【0087】

[0076]230 の温度で13000 psiの油圧をかけるCarver Pressを用いて、押出されたペレットを1.27 mm厚のディスクに成形した。示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得、ピーク結晶化温度（ T_c ）を決定した。

【0088】

【表4 - 1】

表4. 例49～68の成核剤の配合量、酸スカベンジャーの配合量およびピーク T_c

	成核剤の 配合量	酸中和剤の配合量	ピーク T_c (°C)
例 49	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 Li 500 ppm	117.3
例 50	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 Na 500 ppm	117.6
例 51	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 K 500 ppm	109.5
例 52	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 Mg 500 ppm	111.5
例 53	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 Ca 500 ppm	117.2
例 54	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 Mn 500 ppm	110.2

【0089】

10

20

30

【表 4 - 2】

例 55	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 Co 500 ppm	113.5
例 56	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 Cu 500 ppm	114.3
例 57	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 Zn 500 ppm	111.3
例 58	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 Ba 500 ppm	116.2
例 59	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 Al 500 ppm	109.0
例 60	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸 La 500 ppm	113.2
例 61	HPN-68L 1 ppm	12-ヒドロキシステアリン酸 Li 500 ppm	116.8
例 62	HPN-68L 1 ppm	12-ヒドロキシステアリン酸 Mg 500 ppm	107.5
例 63	HPN-68L 1 ppm	12-ヒドロキシステアリン酸 Ca 500 ppm	117.2
例 64	HPN-68L 1 ppm	12-ヒドロキシステアリン酸 Zn 500 ppm	108.0
例 65	HPN-68L 1 ppm	Ca ステアロイルラクチレート (Pationic 930) 500 ppm	109.2
例 66	HPN-68L 1 ppm	Ca(OH) ₂ で過塩基化した Ca ステアロイルラクチレート(Pationic 940) 500 ppm	117.8
例 67	HPN-68L 1 ppm	乳酸 Ca (Pationic 1230) 500 ppm	115.0
例 68	HPN-68L 1 ppm	Ca(OH) ₂ で過塩基化した乳酸 Ca (Pationic 1240) 500 ppm	116.3

10

20

30

40

【 0 0 9 0 】

[0077] 塩を残留量の Hyperform HPN-68L と共に使用したとき、ステアリン酸金属の価数とピーク結晶化温度との間には相関関係が存在しないようであった。実際に、低い T_c 値が、一価のカリウム塩（例 51）、二価のマグネシウム、マンガンおよび亜鉛の塩（各々例 52、54、57）、ならびに三価のアルミニウム塩（例 59）で観察された。これらの先に記載した塩すべてで、ベースラインを約 3.8 の範囲内で上回る T_c 値になった。

【 0 0 9 1 】

[0078] ステアリン酸カリウム（例 31 および 51）では、HPN-68L または HPN-20E のいずれかの存在下で低い T_c 反応となり、それは好ましい。12-ヒドロキシ

50

ステアリン酸（例 6 1 ~ 6 4）に関しては、マグネシウムおよび亜鉛の塩では、ベースラインを約 0 . 5 の範囲内で上回る T_c 値になった。

【 0 0 9 2 】

[0079] 乳酸カルシウムおよびラクチレート（例 6 5 ~ 6 8）に関しては、ステアロイル乳酸カルシウム（Pat i o n i c 9 3 0）を除いて、いずれも、残留量の HPN - 6 8 L 成核剤の存在下で望ましい低いピーク結晶化温度にならなかった。HPN - 2 0 E または HPN - 6 8 L のいずれかの存在下で低いピーク結晶化温度になった酸中和剤は、Ca 塩だけである。

【 0 0 9 3 】

[0080] 残留量の HPN - 6 8 L 対 HPN - 2 0 E を使用したとき、ステアリン酸カリウムを除いて、試験したステアリン酸塩はすべて、PP 組成物のピーク結晶化温度に関して異なる反応を有するようである。

【 0 0 9 4 】

例セット 6

[0081] いくつかのポリプロピレン押出システムは、最初に成核剤（5 0 p p m 超の量）を有するポリプロピレンを押出し、次いで無核等級のポリプロピレンに切り替える。無核等級のポリプロピレンもやはり残留量（1 p p m）の成核剤を含有し得る。この例は、残留量の HPN - 2 0 E を有する無核等級のポリプロピレン、ならびに様々な無機添加剤および酸スカベンジャーの影響をシミュレートする。

【 0 0 9 5 】

[0082] 少量の HPN - 2 0 E 成核剤を有するポリプロピレン組成物を形成するために、以下の成分：IRGANOX（商標）1 0 1 0 を 5 0 0 p p m の量で、IRGAFOS（商標）1 6 8 を 1 0 0 0 p p m の量でおよび HPN - 2 0 E 成核剤を 1 0 0 0 p p m の量で、PRO - FAX（商標）6 3 0 1 1 2 MFR PP ホモポリマーの反応器フレークに添加することにより、濃縮した成核剤混合物を最初に形成した。0 . 5 k g のバッチサイズを利用して、これらの成分を 4 L の HENSCHHEL（商標）ミキサー中で 1 分間高強度ブレンドし、濃縮した HPN - 2 0 E 成核剤混合物を形成した。

【 0 0 9 6 】

[0083] 次に、PRO - FAX（商標）6 3 0 1 1 2 MFR PP ホモポリマーの反応器フレークに、以下の成分：IRGANOX（商標）1 0 1 0 を 5 0 0 p p m の量で、IRGAFOS（商標）1 6 8 を 1 0 0 0 p p m の量でおよび濃縮した成核剤混合物を 1 0 0 0 p p m の量で添加した。この一連の希釈により、配合物中の HPN - 2 0 E 成核剤は 1 p p m になった。さらに、選別されるべき無機添加剤および酸スカベンジャーをすべて 1 0 0 0 p p m の濃度で添加した。0 . 5 k g のバッチサイズを利用して、これらの成分を 4 L の HENSCHHEL（商標）ミキサー中で 1 分間高強度ブレンドした。

【 0 0 9 7 】

[0084] 次いで、3 0 : 1 の L / D 比を有する 2 5 m m 一軸スクリーを有し、MADDOCKS（商標）ミキサーを備えた、DELTA PLAST（商標）押出機（約 6 k g / 時の典型的な出力）で、希釈した配合物を混和した。バレル温度プロファイルを、最大ゾーン設定の約 2 3 0 で設定した。溶融したポリマーを 6 0 メッシュのスクリーンバックから濾過し、次いで、ストランドダイから押出した。次いで、ストランドを水浴でクエンチし、乾燥し、ペレット化した。

【 0 0 9 8 】

[0085] 2 3 0 の温度で 1 3 0 0 0 p s i の油圧をかける Carver Press を用いて、押出されたペレットを 1 . 2 7 m m 厚のディスクに成形した。示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得、ピーク結晶化温度（ T_c ）を決定した。

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

【表5】

表5. 例69～78の成核剤の配合量、添加剤／酸スカベンジャーの配合量
およびピークT_c

	成核剤の 配合量	無機添加剤／酸中和剤の配合量	ピーク T _c (°C)
例 69	HPN-20E 1 ppm	マグネシウムオキシルスルフェート - 1000 ppm (Milliken Hyperform HPR-803i)	115.7
例 70	HPN-20E 1 ppm	酸化マグネシウム - 1000 ppm (Sigma Aldrich)	117.2
例 71	HPN-20E 1 ppm	二水酸化マグネシウム- 1000 ppm (Huber Vertex 60HST)	116.5
例 72	HPN-20E 1 ppm	酸化カルシウム - 1000 ppm (Polycal OS325)	118.2
例 73	HPN-20E 1 ppm	USP 酸化亜鉛 - 1000 ppm (ZCA USP)	117.2
例 74	HPN-20E 1 ppm	二酸化チタン - 1000 ppm (TR-23)	114.3
例 75	HPN-20E 1 ppm	炭酸カルシウム- 1000 ppm (Imerys Supercoat)	116.3
例 76	HPN-20E 1 ppm	ケイ酸カルシウム- 1000 ppm (NYCO Nyglos 8)	114.0
例 77	HPN-20E 1 ppm	シリカ - 1000 ppm (WR Grace Perkasil SM660)	113.2
例 78	HPN-20E 1 ppm	合成ハイドロタルサイト - 1000 ppm (Kyowa DHT-4A)	118.4

10

20

30

【0100】

[0086]表5から分かるように、いくつかの無機添加剤も、残留量のHPN-20E成核剤の存在下でT_cを低下させるのに有効である。より高い性能を示すもの(performer)の一部(すなわち、二酸化チタン、ケイ酸カルシウムおよびシリカ、各々例74、76および77)では、ポリプロピレンのベースライン結晶化温度を5.7~6.8上回った。

【0101】

例セット7

[0087]いくつかのポリプロピレン押出システムは、最初に成核剤(50ppm超の量)を有するポリプロピレンを押出し、次いで無核等級のポリプロピレンに切り替える。無核等級のポリプロピレンもやはり残留量(1ppm)の成核剤を含有し得る。この例は、残留量のHPN-68Lを有する無核等級のポリプロピレン、ならびに様々な無機添加剤および酸スカベンジャーの影響をシミュレートする。

40

【0102】

[0088]少量のHPN-68L成核剤を有するポリプロピレン組成物を生成するために、以下の成分: IRGANOX(商標)1010を500ppmの量で、IRGAFOS(商標)168を1000ppmの量でおよびHPN-68L成核剤を1000ppmの量

50

で、PRO-FAX (商標) 6301 12 MFR PPホモポリマーの反応器フレークに添加することにより、濃縮した成核剤混合物を最初に形成した。0.5 kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を4 LのHENSCHHEL (商標) ミキサー中で1分間高強度ブレンドし、濃縮したHPN-68 L成核剤混合物を形成した。

【0103】

[0089]次に、PRO-FAX (商標) 6301 12 MFR PPホモポリマーの反応器フレークに、以下の成分：IRGANOX (商標) 1010を500 ppmの量で、IRGAFOS (商標) 168を1000 ppmの量でおよび濃縮した成核剤混合物を1000 ppmの量で添加した。この一連の希釈により、配合物中のHPN-68 L成核剤は1 ppmになった。さらに、選別されるべき無機添加剤および酸スカベンジャーをすべて1000 ppmの濃度で添加した。0.5 kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を4 LのHENSCHHEL (商標) ミキサー中で1分間高強度ブレンドした。

10

【0104】

[0090]次いで、30:1のL/D比を有する25 mm一軸スクリューを有し、MADDOCKSミキサーを備えた、DELTA PLAST (商標) 押出機 (約6 kg/時の典型的な出力) で、希釈した配合物を混和した。パレル温度プロファイルを、最大ゾーン設定の約230 で設定した。溶融したポリマーを60メッシュのスクリーンバックから濾過し、次いで、ストランドダイから押出した。次いで、ストランドを水浴でクエンチし、乾燥し、ペレット化した。

【0105】

[0091]230 の温度で13000 psiの油圧をかけるCarver Pressを用いて、押出されたペレットを1.27 mm厚のディスクに成形した。示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得、ピーク結晶化温度 (T_c) を決定した。

20

【0106】

【表 6】

表6. 例79～88の成核剤の配合量、添加剤／酸スカベンジャーの配合量
およびピークT_c

	成核剤の 配合量	無機添加剤／酸中和剤の配合量	ピーク T _c (°C)
例 79	HPN-68L 1 ppm	マグネシウムオキシルスルフェート- 1000 ppm (Milliken Hyperform HPR-803i)	112.2
例 80	HPN-68L 1 ppm	酸化マグネシウム- 1000 ppm (Sigma Aldrich)	114.7
例 81	HPN-68L 1 ppm	二水酸化マグネシウム- 1000 ppm (Huber Vertex 60HST)	113.7
例 82	HPN-68L 1 ppm	酸化カルシウム - 1000 ppm (Polycal OS325)	116.0
例 83	HPN-68L 1 ppm	USP 酸化亜鉛 - 1000 ppm (ZCA USP)	114.2
例 84	HPN-68L 1 ppm	二酸化チタン- 1000 ppm (TR-23)	110.2
例 85	HPN-68L 1 ppm	炭酸カルシウム- 1000 ppm (Imerys Supercoat)	113.7
例 86	HPN-68L 1 ppm	ケイ酸カルシウム - 1000 ppm (NYCO Nyglos 8)	108.8
例 87	HPN-68L 1 ppm	シリカ - 1000 ppm (WR Grace Perkasil SM660)	111.8
例 88	HPN-68L 1 ppm	合成ハイドロタルサイト- 1000 ppm (Kyowa DHT-4A)	119.5

10

20

30

【 0 1 0 7 】

【0092】ケイ酸カルシウム（例 8 6）および二酸化チタン（例 8 4）では、残留量の HPN - 6 8 L 成核剤の存在下で、ピーク結晶化値が大幅に低下した。これらの場合、いずれもポリプロピレンのベースライン結晶化温度を約 2 . 7 の範囲内で上回った。同様に、マグネシウムオキシルスルフェート（例 7 9）およびシリカ（例 8 7）では、ピーク結晶化温度が抑制され、ポリプロピレンのベースライン結晶化温度を約 4 . 7 の範囲内で上回ることが判明した。

40

【 0 1 0 8 】

例セット 8

【0093】先の試験は、ステアリン酸カリウムにより、残留量の HPN - 2 0 E と HPN - 6 8 L の両方の存在下で、好ましい低いピーク結晶化温度になることを示している。一方で、ステアリン酸カルシウムでは、残留量の HPN - 2 0 E と HPN - 6 8 L の両方の存在下で、一貫して不必要に高いピーク結晶化温度になった。この試験は、炭素鎖長が、カリウムまたはカルシウム脂肪酸塩のいずれかの作用に影響を及ぼすかどうかを理解するために行われた。

【 0 1 0 9 】

【0094】少量の Hyperform HPN - 6 8 L 成核剤を有するポリプロピレン組成

50

物を生成するために、以下の成分：IRGANOX（商標）1010を500ppmの量で、IRGAFOS（商標）168を1000ppmの量でおよびHPN-68L成核剤を1000ppmの量で、PRO-FAX（商標）6301 12MFR PPホモポリマーの反応器フレックに添加することにより、濃縮した成核剤混合物を最初に形成した。0.5kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を4LのHENSCHEL（商標）ミキサー中で1分間高強度ブレンドし、濃縮したHPN-68L成核剤混合物を形成した。

【0110】

[0095]次に、PRO-FAX（商標）6301 12MFR PPホモポリマーの反応器フレックに、以下の成分：IRGANOX（商標）1010を500ppmの量で、IRGAFOS（商標）168を1000ppmの量でおよび濃縮した成核剤混合物を500ppmまたは1000ppmのいずれかの量で添加した。さらに、選別されるべき酸スカベンジャーも、市販の配合物でのその使用量と一致する濃度で添加した。この一連の希釈により、配合物中のHPN-68L成核剤は0.5ppmまたは1ppmのいずれかになった。0.5kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を4LのHENSCHEL（商標）ミキサー中で1分間高強度ブレンドした。

10

【0111】

[0096]次いで、30：1のL/D比を有する25mm一軸スクリーを有し、MADDOCKS（商標）ミキサーを備えた、DELTA PLAST（商標）押出機（約6kg/時の典型的な出力）で、希釈した配合物を混和した。バレル温度プロファイルを、最大ゾーン設定の約230で設定した。溶融したポリマーを60メッシュのスクリーンパックから濾過し、次いで、ストランドダイから押出した。次いで、ストランドを水浴でクエンチし、乾燥し、ペレット化した。

20

【0112】

[0097]230の温度で13000psiの油圧をかけるCarver Pressを用いて、押出されたペレットを1.27mm厚のディスクに成形した。示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得、ピーク結晶化温度(T_c)を決定した。

【0113】

【表 7 - 1】

表7. 例89～104の成核剤の配合量、スカベンジャーの配合量およびピーク T_c

	成核剤の 配合量	酸中和剤の配合量	ピーク T_c (°C)
例 89	HPN-68L 0.5 ppm	プロピオン酸カルシウム(C ₃) 500 ppm	115.7
例 90	HPN-68L 0.5 ppm	オクタノン酸カルシウム (C ₈) 500 ppm	114.8
例 91	HPN-68L 0.5 ppm	カプリン酸カルシウム(C ₁₀) 500 ppm	115.0
例 92	HPN-68L 1 ppm	ミリスチン酸カルシウム(C ₁₄) 500 ppm	117.3
例 93	HPN-68L 0.5 ppm	ペンタデカン酸カルシウム(C ₁₅) 500 ppm	115.3
例 94	HPN-68L 0.5 ppm	ヘプタデカン酸カルシウム(C ₁₇) 500 ppm	116.2
例 95	HPN-68L 0.5 ppm	ステアリン酸カルシウム(C ₁₈) 500 ppm	116.5
例 96	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸カルシウム (C ₁₈) 500 ppm	117.2
例 97	HPN-68L 0.5 ppm	ノナデカン酸カルシウム(C ₁₉) 500 ppm	116.5
例 98	HPN-68L 1 ppm	ベヘン酸カルシウム(C ₂₂) 500 ppm	118.2
例 99	HPN-68L 0.5 ppm	プロピオン酸カリウム(C ₃) 500 ppm	112.7
例 100	HPN-68L 0.5 ppm	オクタノン酸カリウム(C ₈) 500 ppm	109.8

【 0 1 1 4 】

【表 7 - 2】

例 101	HPN-68L 0.5 ppm	カプリン酸カリウム(C ₁₀) 500 ppm	110.7
例 102	HPN-68L 1 ppm	ミリスチン酸カリウム(C ₁₄) 500 ppm	109.0
例 103	HPN-68L 0.5 ppm	ステアリン酸カリウム (C ₁₈) 500 ppm	110.2
例 104	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸カリウム(C ₁₈) 500 ppm	109.5

【 0 1 1 5 】

[0098]カルシウム塩（例 8 9 ~ 9 8）の複合ピーク結晶化温度は、1 1 6 . 3 + / - 1 . 1 であり、カリウム塩（例 9 9 ~ 1 0 4）の複合ピーク結晶化温度は、1 1 0 . 3 + / - 1 . 3 であった。

【 0 1 1 6 】

[0099]これらのデータは、炭素鎖長が、残留核形成を抑制する酸中和剤の能力に対してあまり顕著な影響を与えないことを示している。一方で、脂肪酸塩に結合する金属は、ポリプロピレン組成物の所望の低い結晶化温度をもたらす酸中和剤の能力に関して最も重要な因子であると思われる。

【 0 1 1 7 】

例セット 9

[00100]先の試験はすべて、ある種の酸中和剤により、1 p p m以下の残留量の成核剤を含有するポリプロピレン系において、いかに所望の低いまたはベースライン結晶化温度にすることができるのかを例示している。この実験は、ステアリン酸カリウムが、1 0 p p mから従来の使用量（usage loading）の5 0 0 p p mおよび1 0 0 0 p p mまでの濃度の成核剤を有するP P系における核形成にいかに影響を与えるのかを評価する。ステアリン酸カリウムよりもステアリン酸カルシウムを含有する同様の有核系についても比較した。

【 0 1 1 8 】

[00101]様々な量のHPN - 6 8 L成核剤を含有するポリプロピレン組成物を生成するために、以下の成分：IRGANOX（商標）1 0 1 0を5 0 0 p p mの量で、IRGAFOS（商標）1 6 8を1 0 0 0 p p mの量でおよびHPN - 6 8 L成核剤を1 0 0 0 p p mの量で、PRO - FAX（商標）6 3 0 1 1 2 MFR P Pホモポリマーの反応器フレークに添加することにより、濃縮した成核剤混合物を最初に形成した。0 . 5 k gのバッチサイズを利用して、これらの成分を4 LのHENSCHHEL（商標）ミキサー中で1分間高強度ブレンドし、濃縮したHPN - 6 8 L成核剤混合物を形成した。

【 0 1 1 9 】

[00102]次に、PRO - FAX（商標）6 3 0 1 1 2 MFR P Pホモポリマーの反応器フレークに、以下の成分：IRGANOX（商標）1 0 1 0を5 0 0 p p mの量で、IRGAFOS（商標）1 6 8を1 0 0 0 p p mの量でおよび濃縮した成核剤混合物を0 . 1 % ~ 1 0 0 %の範囲の量で添加した。さらに、選別されるべき酸スカベンジャーも、市販の配合物でのその使用量と一致する濃度で添加した。この一連の希釈により、配合物中のHPN - 6 8 L成核剤は1 ~ 1 0 0 0 p p mの範囲の最終濃度になった。0 . 5 k gのバッチサイズを利用して、これらの成分を4 LのHENSCHHEL（商標）ミキサー中で1分間高強度ブレンドした。

【 0 1 2 0 】

[00103]次いで、3 0 : 1のL / D比を有する2 5 m m一軸スクリーを有し、MADDOCKS（商標）ミキサーを備えた、DELTAPLAST（商標）押出機（約6 k g / 時の典型的な出力）で、希釈した配合物を混和した。バレル温度プロファイルを、最大ゾーン設定の約2 3 0 で設定した。熔融したポリマーを6 0メッシュのスクリーンパックから濾過し、次いで、ストランドダイから押出した。次いで、ストランドを水浴でクエンチし、乾燥し、ペレット化した。

【 0 1 2 1 】

[00104]2 3 0 の温度で1 3 0 0 0 p s iの油圧をかけるCarver Pressを用いて、押出されたペレットを1 . 2 7 m m厚のディスクに成形した。示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得、ピーク結晶化温度（T_c）を決定した。

【 0 1 2 2 】

10

20

30

40

【表 8】

表8. 例105～115の成核剤の配合量、酸スカベンジャーの配合量
およびピーク T_c

	成核剤の 配合量	酸中和剤の配合量	ピーク T_c (°C)
例 105	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸カリウム 500 ppm	109.5
例 106	HPN-68L 10 ppm	ステアリン酸カリウム 500 ppm	115.3
例 107	HPN-68L 50 ppm	ステアリン酸カリウム 500 ppm	118.3
例 108	HPN-68L 100 ppm	ステアリン酸カリウム 500 ppm	120.3
例 109	HPN-68L 250 ppm	ステアリン酸カリウム 500 ppm	122.5
例 110	HPN-68L 500 ppm	ステアリン酸カリウム 500 ppm	124.8
例 111	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸カルシウム 500 ppm	117.2
例 112	HPN-68L 10 ppm	ステアリン酸カルシウム 500 ppm	120.7
例 113	HPN-68L 250 ppm	ステアリン酸カルシウム 400 ppm	125.0
例 114	HPN-68L 500 ppm	ステアリン酸カルシウム 400 ppm	127.3
例 115	HPN-68L 1000 ppm	ステアリン酸カルシウム 500 ppm	129.0

【 0 1 2 3 】

[00105]先の表は、様々な成核剤の配合量でのステアリン酸カリウムおよびステアリン酸カルシウムのポリマーの T_c に対する影響をやはり例示している。

【 0 1 2 4 】

[00106]成核剤の量が少ないと、ステアリン酸カリウムでは、ベースラインポリマーの T_c 値に近い T_c 値になる。成核剤の量を増加すると、この抑制作用が打ち破られ始め、成核剤として有効に機能し得る。 T_c は、ステアリン酸カルシウムでの T_c と同じくらい高くなることはなく、これは、材料の供給または一掃を簡便にするため、製造において有用な方法となり得る。

【 0 1 2 5 】

例セット 1 0

[00107]先の試験は、残留量の成核剤との相互作用を理解するために、典型的な商業的配合量の約 5 0 0 p p m で脂肪酸塩を評価した。この実験は、所望の低い結晶化温度が、より高い配合量の酸スカベンジャーを使用することにより、強化され得るかどうかを決定することを試みる。

10

20

30

40

50

【0126】

[00108]少量の成核剤を有するポリプロピレン組成物を形成するために、以下の成分：IRGANOX（商標）1010を約500ppmの量で、IRGAFOS（商標）168を1000ppmの量でおよび成核剤（HPN-68LまたはHPN-20Eのいずれか）を1000ppmの量で、PRO-FAX（商標）6301 12MFR PPホモポリマーの反応器フレークに添加することにより、濃縮した成核剤混合物を最初に形成した。1kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を10LのHENSCHEL（商標）ミキサー中で1分間高強度ブレンドし、濃縮した成核剤混合物を形成した。

【0127】

[00109]次に、PRO-FAX（商標）6301 12MFR PPホモポリマーの反応器フレークに、以下の成分：IRGANOX（商標）1010を500ppmの量で、IRGAFOS（商標）168を1000ppmの量でおよび濃縮した成核剤混合物を1000ppmの量で添加した。この一連の希釈により、配合物中の成核剤は1ppmになった。さらに、選別されるべき酸スカベンジャーも、市販の配合物でのその使用量と一致する濃度およびかなり高い配合量で添加した。0.5kgのバッチサイズを利用して、これらの成分を4LのHENSCHEL（商標）ミキサー中で1分間高強度ブレンドした。

10

【0128】

[00110]次いで、30：1のL/D比を有する25mm一軸スクリーを有し、MADDOCKS（商標）ミキサーを備えた、DELTA PLAST（商標）押出機（約6kg/時の典型的な出力）で、希釈した配合物を混和した。バレル温度プロファイルを、最大ゾーン設定の約230 で設定した。溶融したポリマーを60メッシュのスクリーンパックから濾過し、次いで、ストランドダイから押出した。次いで、ストランドを水浴でクエンチし、乾燥し、ペレット化した。

20

【0129】

[00111]230 の温度で13000psiの油圧をかけるCarver Pressを用いて、押出されたペレットを1.27mm厚のディスクに成形した。示差走査熱量測定用に試料をこのディスクから得、ピーク結晶化温度（ T_c ）を決定した。

【0130】

【表 9 - 1】

表9. 例116～135の成核剤の配合量、酸スカベンジャーの配合量
およびピーク T_c

	成核剤の 配合量	酸中和剤の配合量	ピーク T_c (°C)
例 116	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸カリウム 500 ppm	107.6
例 117	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸カリウム 2000 ppm	108.0
例 118	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸ナトリウム 500 ppm	111.0
例 119	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸ナトリウム 2000 ppm	111.5
例 120	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸アルミニウム 500 ppm	115.3
例 121	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸アルミニウム 2000 ppm	114.2
例 122	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸マグネシウム 500 ppm	115.3
例 123	HPN-20E 1 ppm	ステアリン酸マグネシウム 2000 ppm	113.0
例 124	HPN-20E 1 ppm	Ca ステアロイルラクチレート (Pationic 930) 500 ppm	116.3
例 125	HPN-20E 1 ppm	Ca ステアロイルラクチレート (Pationic 930) 1000 ppm	115.3
例 126	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸カリウム 500 ppm	109.5
例 127	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸カリウム 2000 ppm	111.5
例 128	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸ナトリウム 500 ppm	117.6
例 129	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸ナトリウム 2000 ppm	118.7

10

20

30

40

【表 9 - 2】

例 130	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸アルミニウム 500 ppm	109.0
例 131	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸アルミニウム 2000 ppm	109.8
例 132	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸マグネシウム 500 ppm	111.5
例 133	HPN-68L 1 ppm	ステアリン酸マグネシウム 2000 ppm	107.2
例 134	HPN-68L 1 ppm	Ca ステアロイルラクチレート (Paticonic 930) 500 ppm	109.2
例 135	HPN-68L 1 ppm	Ca ステアロイルラクチレート (Paticonic 930) 1000 ppm	111.8

10

【 0 1 3 2 】

【00112】より高い配合量の酸スカベンジャーへの移行は、ステアリン酸マグネシウムを除いて、脂肪酸と、残留量のHPN-68LまたはHPN-20Eのいずれかの成核剤との相互作用に顕著な影響を与えないようであった。この場合（例122、123、132および133）、500 ppmから2000 ppmへの移行により、HPN-20E 1 ppmおよびHPN-68L 1 ppmの存在下でTcが各々2.3 および4.3 低下した。

20

【 0 1 3 3 】

【00113】ステアリン酸マグネシウムは別として、一貫した上昇または下降傾向はなく、これは、より高い配合量の他の脂肪酸塩が、いかにポリプロピレン組成物の結晶化温度に影響を与えるのかで特定された。

【 0 1 3 4 】

【00114】ここで引用した刊行物、特許出願および特許を含むすべての参考文献は、各参考文献が、個々および具体的に示され、参照により組み込まれているのと、およびその全体がここに記載されているのと同じ程度で、参照によりここに組み込まれる。

30

【 0 1 3 5 】

【00115】本出願の主題を説明する文脈において（特に、以下の特許請求の範囲の文脈において）、「一つの（aおよびan）」および「その（the）」の用語および同様の指示語の使用は、ここに別段の指示がない限り、または文脈に明らかに矛盾しない限り、単数と複数の両方に対応すると解釈されるべきである。「含む（comprising）」、「有する（having）」、「含む（including）」および「含有する（containing）」という用語は、別段の記載のない限り、制限のない用語（すなわち、「含むが、これだけに限定されない」を意味する）と解釈されるべきである。ここで値の範囲の記述は、ここで別段の指示がない限り、その範囲内に属する各個別の値を個々に言及するための略記法としての役割を果たすことが単に意図され、各個別の値は、ここで個々に列挙されているかのように本明細書に組み込まれる。ここで説明した方法はすべて、ここに別段の指示がない限り、または文脈に明らかに矛盾しない限り、任意の適当な順番で行うことができる。ここで提供される、あらゆるおよびすべての例、または例示的な言い回し（例えば、「例えば」）の使用は、本出願の主題を良好に示すことが単に意図され、別段の主張がない限り、主題の範囲に制限を設けるものではない。本明細書のいかなる言い回しも、特許請求されていないいかなる要素も、ここで説明した主題の実施に必須なものとして示すと解釈されるべきではない。

40

【 0 1 3 6 】

50

[00116]特許請求された主題を実施するために本発明者らに公知の最良の形態を含む、本出願の主題の好ましい態様が、ここで説明されている。先の説明を一読すれば、これらの好ましい態様の変形形態が、当業者には明らかとなり得る。本発明者らは、熟練者がこのような変形形態を適宜使用することを予想しており、本発明者らは、ここで説明した主題が、ここで具体的に説明した以外の方法で実施されることを意図している。したがって、この開示は、準拠法で認められるように、添付の特許請求の範囲に列挙された主題の修正および等価物をすべて含む。さらに、それらのすべての可能な変形形態において、ここに別段の指示がない限り、または文脈に明らかに矛盾しない限り、上で説明した要素の任意の組み合わせが本開示に包含される。

【 図 1 】

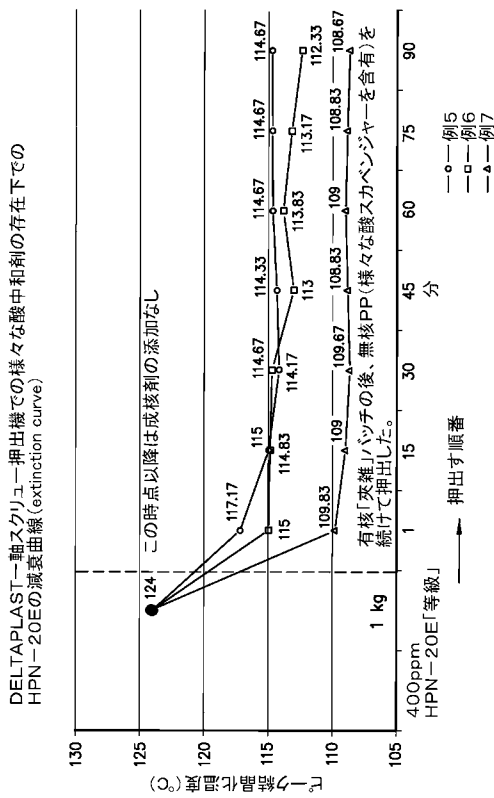


FIG. -1-

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/059404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J5/18 B32B27/32 B32B27/18 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J B32B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/044122 A1 (MILLIKEN & CO [US]; KERSCHER CHRISTOPHER S [US]; XU JIANNONG [US]) 19 April 2007 (2007-04-19) paragraphs [0013] - [0022]; claims 1-3,10,13,14; example 4; table VI -----	1-15
A	US 6 599 971 B2 (DOTSON DARIN L [US] ET AL) 29 July 2003 (2003-07-29) cited in the application column 2, line 23 - line 41; claims column 3, line 19 - line 62 column 8, line 10 - column 9, line 54 -----	1,14
A	US 6 465 551 B1 (ZHAO XIAODONG EDWARD [US] ET AL) 15 October 2002 (2002-10-15) cited in the application column 4, line 15 - line 32; claims column 2, line 64 - column 3, line 14 column 8, line 5 - column 9, line 37 -----	1,14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
27 January 2016	15/02/2016	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kanetakis, Ioannis	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/059404

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007044122	A1	US 2007080485 A1 WO 2007044122 A1	12-04-2007 19-04-2007
US 6599971	B2	AT 349308 T AU 2002257045 A1 BR 0208426 A CN 1500117 A DE 60217087 T2 EP 1379368 A2 JP 4046610 B2 JP 2004525227 A KR 20040012740 A RU 2296115 C2 US 2003027908 A1 US 2003149150 A1 US 2004132884 A1 US 2004220311 A1 WO 02078924 A2	15-01-2007 15-10-2002 06-07-2004 26-05-2004 12-07-2007 14-01-2004 13-02-2008 19-08-2004 11-02-2004 27-03-2007 06-02-2003 07-08-2003 08-07-2004 04-11-2004 10-10-2002
US 6465551	B1	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100189913

弁理士 鷗飼 健

(74)代理人 100199565

弁理士 飯野 茂

(72)発明者 レイク、ケンパー・ディー .

アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州 29307、スパータンバーグ、ヘンソン・ストリート
144

(72)発明者 コチャナピクス、クリストファー・ティー .

アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州 29303、スパータンバーグ、フラットウッド・ロード
1395

(72)発明者 ピーターソン、ジョセフ・ジェイ .

アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州 29681、シンプソンビル、レイ・クリーク・ドライブ
412

(72)発明者 ビヌム、クリフォード・エス .

アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州 29349、インマン、ヒブバード・ファーム・ロード
634

(72)発明者 ケラー、キース・エー .

アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州 29307、スパータンバーグ、タルマジジ・ドライブ
238

Fターム(参考) 4F207 AA11 AB06C AB08 KA01 KA17 KM28

4J002 BB121 DE287 EG017 EG096 FD206 FD207