

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4018766号
(P4018766)

(45) 発行日 平成19年12月5日(2007.12.5)

(24) 登録日 平成19年9月28日(2007.9.28)

(51) Int. Cl.		F I		
CO7F	9/6574	(2006.01)	CO7F	9/6574 A
CO8K	5/527	(2006.01)	CO8K	5/527

請求項の数 10 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平9-5901	(73) 特許権者	505365356
(22) 出願日	平成9年1月17日(1997.1.17)		ケムチュア コーポレイション
(65) 公開番号	特開平9-309892		アメリカ合衆国 コネチカット州 O67
(43) 公開日	平成9年12月2日(1997.12.2)		49、ミドルベリー、ペンソン ロード
審査請求日	平成15年11月4日(2003.11.4)	(74) 代理人	100066692
(31) 優先権主張番号	08/589231		弁理士 浅村 皓
(32) 優先日	平成8年1月22日(1996.1.22)	(74) 代理人	100072040
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100107504
			弁理士 安藤 克則
		(74) 代理人	100117569
			弁理士 亀岡 幹生

最終頁に続く

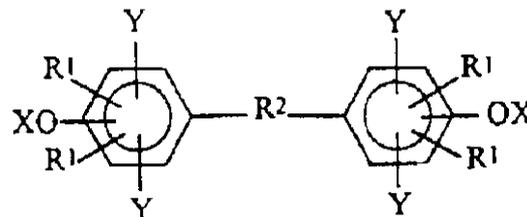
(54) 【発明の名称】 芳香族環式ビスホスファイトエステルおよびそれを含んだ重合体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

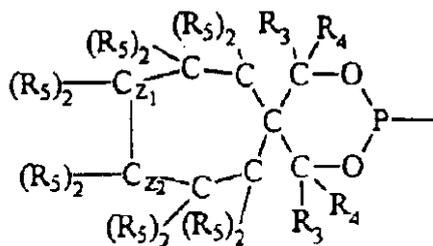
式

【化1】



(式中、 R^1 は炭素原子数1 - 9のアルキル基からなる群から個々に選ばれ、Yは水素、ハロゲンまたはアルキルからなる群から個々に選ばれ、 R^1 基とビフェニル結合がOX基に対してそれぞれオルトまたはパラの位置にあり、これによりOX基は少なくとも1つの R^1 基の存在により立体障害を受けており、 R^2 基は炭素原子数1 - 6の2価のアルキリデン基または直接結合であり、Xは式

【化2】



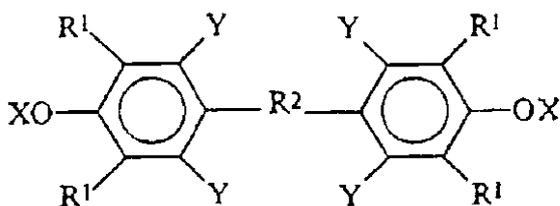
10

を有し、 R_3 、 R_4 および R_5 は水素、ハロゲンまたはアルキルからなる群から個々に選ばれ、そして z_1 および z_2 は0または1である)を有するホスファイト。

【請求項2】

ホスファイトが式

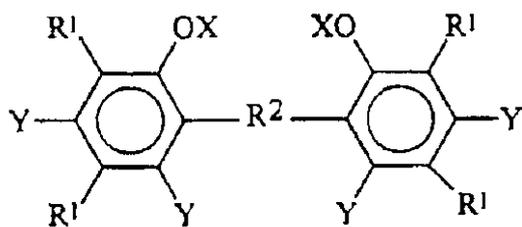
【化3】



20

または

【化4】



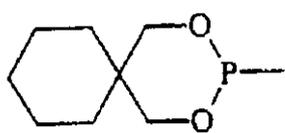
30

を有する請求項1記載のホスファイト。

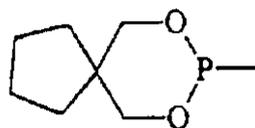
【請求項3】

Xが式

【化5】



または



40

を有する請求項1記載のホスファイト。

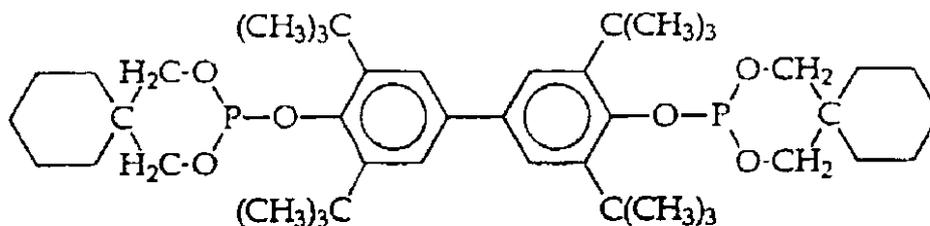
【請求項4】

R^1 がt-ブチルでYが水素である請求項3記載のホスファイト。

【請求項5】

式

【化 6】



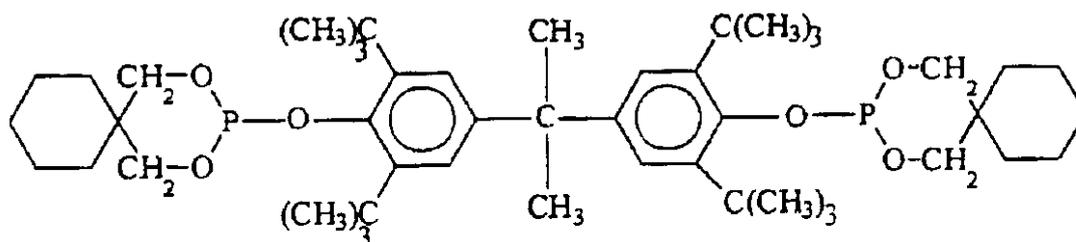
を有する請求項 3 記載のホスファイト。

10

【請求項 6】

式

【化 7】



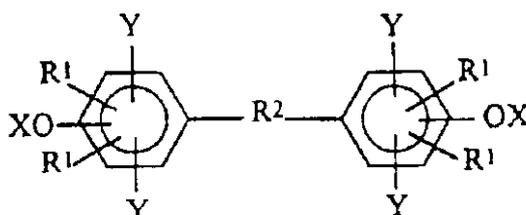
20

を有する請求項 3 記載のホスファイト。

【請求項 7】

式

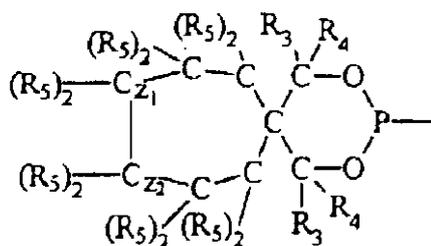
【化 8】



30

(式中、 R^1 はアルキル基からなる群から個々に選ばれ、 Y は水素、ハロゲンまたはアルキルからなる群から個々に選ばれ、 R^1 基とビフェニル結合がOX基に対してそれぞれオルトまたはパラの位置にあり、これによりOX基は少なくとも1つの R^1 基の存在により立体障害を受けており、 R^2 は炭素原子数1 - 6の2価のアルキリデン基または直接結合であり、 X は式

【化 9】



40

を有し、 R_3 、 R_4 および R_5 は水素、ハロゲンまたはアルキルからなる群から個々に選ばれ、そして z_1 および z_2 は0または1である)を有するホスファイトを安定化量含む熱可

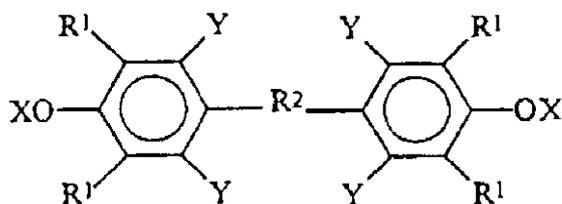
50

塑性組成物。

【請求項 8】

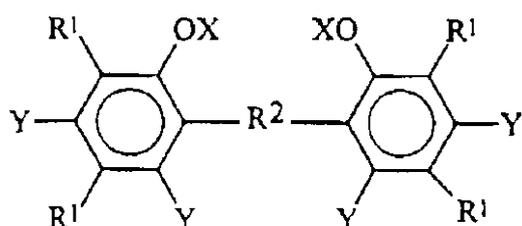
ホスファイトが式

【化 10】



または

【化 11】

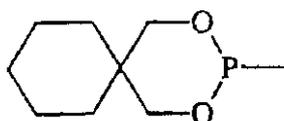


を有する請求項 7 記載の熱可塑性組成物。

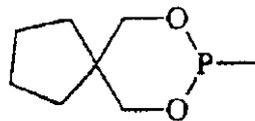
【請求項 9】

X が式

【化 12】



または



を有する請求項 7 記載の熱可塑性組成物。

【請求項 10】

熱可塑性樹脂および組成物の全重量に基づいて 0.01 - 1.0 重量%の請求項 7 記載のホスファイト組成物を含む熱可塑性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明はビスホスファイト類に係わり、特にネオ置換炭素基を含有する芳香族二環式ホスファイト並びにかかるとホスファイトを含む安定化作用のある組成物および安定化された樹脂に係わる。

40

関連技術の記述

Dever 等の米国特許第 3,467,733 号明細書にはゴムおよびポリ塩化ビニルのような有機組成物に対する安定化剤として有用なビス(1,3,2-ジオキサホスホリナニル-2-オキシ)アリアルカン類およびモノおよびビス(1,3,2-ジオキサホスホリナニル-2-オキシ)ベンゼン類のような環式ホスファイト類およびジホスファイト類が記載されている。その第 3 欄第 63 - 65 行に「ベンゼン環上に立体障害をうけた 2,6-置換を持たないヒドロキシ化合物またはフェノールを使用することが好ましい」と述べられていることに注意されたい。

50

【 0 0 0 2 】

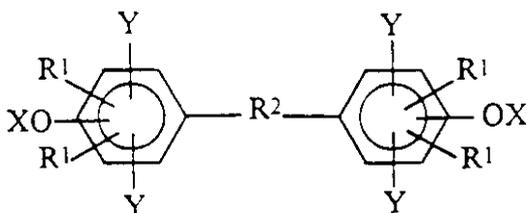
しかしながら、これらのホスファイトの多くは熱安定性の問題、加水分解安定性の問題および/または紫外線変色の問題に遭遇する可能性がある。それ故に、ホスファイト組成物のこうした種々の特性を向上させる必要性が今尚残されている。

発明の要約

本発明は次式の芳香族二環式ホスファイト類に係わる。

【 0 0 0 3 】

【 化 1 3 】



10

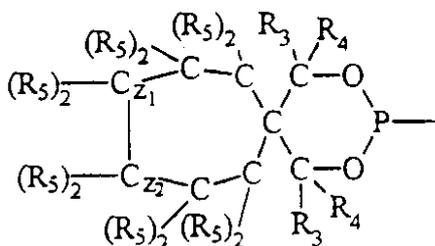
【 0 0 0 4 】

上記化合物において、ビスホスファイト基はホスファイト部分を構成するOX基を含む。OX基は少なくとも1つのR¹により立体障害を受けている。R¹は炭素原子数1 - 9のアルキル基からなる群から個々に選ばれる。第二または第三分岐アルキル基が好ましく、第三アルキル基が最も好ましい。加水分解抵抗性の向上ため、R¹基とフェニル基はOX基に対してそれぞれオルトまたはパラの位置にある。R²基は炭素原子数1 - 6の2価のアルキリデン基または直接結合である。Yは水素、ハロゲンまたは炭素原子数1 - 9のアルキル基からなる群から個々に選ばれる。Xは次式を有する。

20

【 0 0 0 5 】

【 化 1 4 】



30

【 0 0 0 6 】

上記式中、z₁ および z₂ は0または1であることができる。z₁ および z₂ が共に0なら、環は5員環となる。z₁ および z₂ の一つが1でもう一つが0なら、環は6員環となる。z₁ および z₂ が共に1なら、環は7員環となる。R₃、R₄ および R₅ は水素、ハロゲンまたはアルキル基好ましくは炭素原子数1 - 6最も好ましくは炭素原子数1 - 3の置換されていないアルキル基からなる群から個々に選ばれる。好ましくは、R₃基は水素である。環構造内の - 炭素が少なくとも1つの水素置換基を含んでいることが好ましい。後により十分に説明されるように、上記のホスファイト構成要素は典型的には即ち2の位置がアルキルまたは環状アルキル基でブロックされた1, 3アルカンジオールから形成される。

40

【 0 0 0 7 】

有機物質を熱酸化的劣化に対して安定化するのに有用なこのホスファイト類は向上した加水分解安定性を示しそしてUVによる黄色化に対して抵抗性である。本発明は更に上記の

50

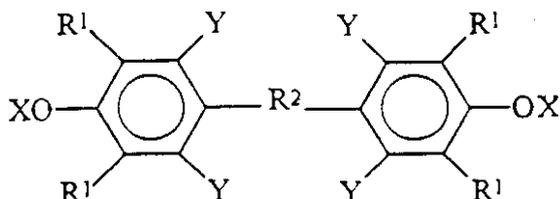
ホスファイトを含有する非晶質のホスファイト組成物およびこれから得られる安定化作用のあるブレンドをも包含する。

発明の詳細な記述

フェニル基がOX基に対してパラ位にある場合には、OX基はR¹基によってそれぞれのオルト位で立体障害を受ける。この場合の式は次のように示される。

【0008】

【化15】



10

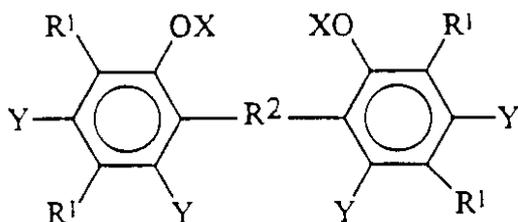
【0009】

一方、R¹基がOX基に対してパラ位にある場合には、オルト位の一つは置換されたフェニル基により占められそして別のオルト位はR¹基により占められる。この場合の式は次のように示される。

20

【0010】

【化16】



30

【0011】

上記の芳香族分子部分において、R¹基は好ましくは前記に記載したとおりであり、そしてより好ましくは炭素原子数3 - 6の分岐アルキル基であり、最も好ましくはイソプロピル、イソブチルおよびイソアミルである。第二ブチルおよび第三ブチルが最も好ましく、とりわけ第三ブチルが特に好ましい。R²基は好ましくは炭素原子数1 - 3のアルキリデン基または直接結合である。Yは水素、ハロゲンまたは炭素原子数1 - 9のアルキルからなる群から個々に選ばれる。

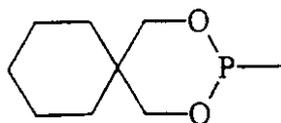
【0012】

上に示したホスファイト化合物の環式ホスファイト分子部分Xは最も好ましくは次式を有する。

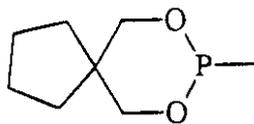
40

【0013】

【化17】



または



【0014】

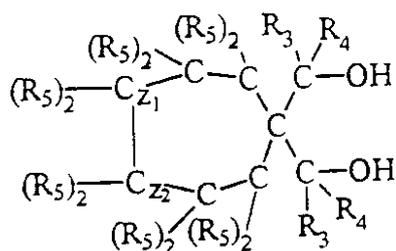
本発明のホスファイトエステルの製造の最初の工程は適当なジオールを PZ_3 （式中 Z はハロゲン好ましくは Br または Cl である）と反応させることである。 PCl_3 が好ましい反応物質である。

10

使用されるジオールは、即ち 2, 2 位置が完全に置換されている。これらのジオールは次式を有する。

【0015】

【化18】



20

【0016】

式中、 R_{3-5} は前記に記載したとおりである。

使用しうるアルキルジオールにはシクロアルキル - 1, 1 - ジメタノール（シクロアルキル基の炭素原子数は 4 - 7 である）例えばシクロペンタン - 1, 1 - ジメタノール、シクロヘキサン - 1, 1 - ジメタノールおよびシクロヘプタン - 1, 1 - ジメタノールが含まれる。

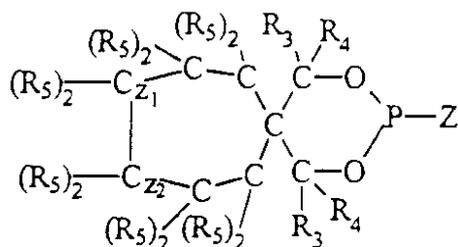
30

【0017】

得られる生成物は次式を有する中間体のホスホロハライド塩である。

【0018】

【化19】



40

【0019】

式中、各 R 基は記述の通りである。

中間体のホスホロハライド塩を形成する前記ジオールと PZ_3 （ Z はハロゲン、好ましくは、 Br または Cl ）との間の反応の実施は溶剤を使用しても使用しなくてもよい。典型

50

的には、 PZ_3 をジオールに添加してもあるいはジオールを PZ_3 に添加してもよい。好ましくは、 PZ_3 をジオールに添加しそして反応混合物を約 5 - 50 の温度に維持する。この温度は PZ_3 の添加速度を調節することにより制御しうる。添加を遅くすれば低い温度に有利である。反応の間反応混合物を冷却することが好ましい。 PZ_3 を化学量論量より若干過剰に使用することが好ましい。溶剤が存在しないと反応は全く発熱性であるが、激しい HZ の発生による冷却効果により温度緩和効果もたらされる。それ故に、 PZ_3 の添加を効果的に制御すれば、この反応は 5 - 15 の温度範囲において自己調節性になしうる。

【0020】

利用しうる望ましい溶剤は中性の溶剤である。代表的な溶剤はトルエン、ヘプタン、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、およびベンゼンである。好ましい溶剤はメチレンクロライド、ヘプタンまたはキシレンである。

10

反応が完結に至ったら、HCl のような副生物 HZ の大部分は反応生成物の温度を室温乃至約 50 に穏やかに上昇させることにより随意に除去することができる。使用された溶剤は典型的には真空を適用して除去し、中間体のホスホロハライド塩生成物を残留させる。

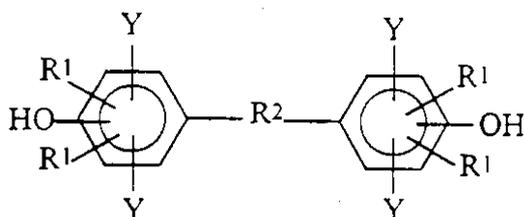
【0021】

本発明のホスファイトエステル安定剤を生成するには、上記のホスホロハライド中間体生成物を次いで次式のヒドロキシアリアル化合物と反応させる。

【0022】

20

【化20】



30

【0023】

上記式中、 R^1 、 R^2 および Y は上記に記載の通りである。これに対して適当な反応方法は英国特許第 2087399A 号明細書、Spivak 等の 1982 年付け米国特許第 4318845 号明細書および J. D. Spivak 等の Phosphorous & Sulfur Journal 中の論文、1983, vol. 15, pp. 9 - 13 に記載されている。

【0024】

ホスホロハライド中間体生成物とヒドロキシアリアル化合物との間の反応はホスファイトエステル安定剤の粗生成物を生成するのに使用した同じ反応容器中で単にこの反応器中にヒドロキシアリアル化合物を導入することにより行うことができる。この反応は 20 - 150 好ましくは約 35 - 約 125 の適当な反応温度で行うことができる。反応系の圧力は約 50 mmHg 絶対圧から大気圧の間に維持される。実質的な完結までの反応時間は典型的には 1 - 約 24 時間である。好ましくは、約 3 - 約 10 時間の時間内に最大量の生成物を与えるような温度および圧力条件にて反応を操作することが望ましい。

40

【0025】

反応物質の最終的な割合は少なくとも略化学量論的割合である。これらの反応物質の一方を少なくとも化学量論量より若干過剰にして反応を操作することが望ましい。

R^1 がアルキル基であるので、反応はアミンのような塩基の受容体の存在下で行うことが望ましい。このアミンは場合に応じて塩化水素および/または臭化水素を捕集するスカベンジャーとして機能する任意のアミンでよい。このアミンは脂肪族、環式または芳香族で

50

よい。所望により、単一のアミンあるいは複数のアミンの混合物を使用できる。この環式アミン類は通常少なくとも約5個好ましくは5 - 約10個の炭素原子を含有している。これらの例にはN - メチルピロリジン、N - メチルピペリジン、N - フェニルモルホリンおよび1, 8 - ジアザピシクロ[5, 4, 0]ウンデク - 7 - オンが含まれる。この芳香族アミン類はしばしば少なくとも5個の炭素原子を含んでおり、好ましくは5 - 15個の炭素原子を含んでいる。これらの例にはN, N - ジメチルアニリン、N, N - ジメチルキシリジン、ピリジンおよびピリジンのアルキル誘導体が含まれる。これらには重合体に支持されたアミン類も含まれる。

【0026】

殆どの場合、使用されるこのアミンは少なくとも3個の炭素原子を含んでいる。通常このアミンは3 - 約18個の炭素原子を含有する。このアミン受容体として好ましいのはトリアルキルアミンであり、トリプロピルアミン、トリブチルアミンおよびトリヘプチルアミンが最も好ましい。R¹ がt - アルキル例えばt - ブチルの時には、アミン受容体が化学量論的な量存在することが望ましい。

10

【0027】

反応が完結した後、反応混合物中に存在するアミン受容体は溶剤の添加によって除去することができる。この目的に適する代表的な溶剤はヒンダード（立体障害をうけた）アルコールであり、イソプロピルアルコールが好ましい。反応混合物中のアミン受容体はこのような溶剤によって可溶化されて反応混合物から除去され、これによりホスファイト安定剤が残留し、このホスファイト安定剤は蒸留あるいは晶出により純粋な形態で回収することができる。典型的にはこのビスフェニルビスホスファイトエステルはトルエンやヘプタンのような適当な有機溶剤から晶出或いは蒸留することができる。或いは又、ビスフェニルホスファイトを適当な溶剤で可溶化して反応混合物から取り出しそれから溶剤から分離することも可能であると考えられる。

20

【0028】

上記に記載されたビスフェニルビスホスファイトは加水分解安定性を改善するためにOX基に対するオルト位の全てがフェニルまたはR¹の何れかでブロックされている。この結合に対するパラ位もR¹基またはフェニル基の何れかでブロックされホスファイトの紫外光による黄色化を抑制されている。パラ位におけるこのブロックは望ましくない副反応を抑制する。このパラ位に水素が存在すると、ホスファイトはUV黄色化に対して敏感になる可能性がある。

30

【0029】

ホスファイト安定剤が結晶の形態で単離されたときには、本発明ではホスファイト安定剤を固体の非晶質の形態で利用できることが考慮されている。非晶質のホスファイト組成物はホスファイトの融解物を急速に冷却することにより形成される。このような融解物はホスファイトとポリアミンの混合物である可能性があり、急速に冷却されると固体非晶質のホスファイト組成物を形成する。同じ成分を含んだ結晶性の組成物に比較して組成物の非晶質の性質は固体の組成物の加水分解安定性を向上する。これらのいずれの組成物においてもそれぞれの量のアミン好ましくは脂肪族ポリアミンを更に含有しうる。

【0030】

非晶質の組成物の調製では、結晶性のホスファイト或いは結晶性のホスファイトとアミンまたはその他の所望の成分との配合物を融解して融解配合物が形成される。得られた融解配合物を冷却すれば非晶質の固体のホスファイト組成物が形成される。このプロセスはまた周囲温度において[おそらくは湿気のある(相対湿度60%以上の)条件下で]10日を越える期間にわたりホスファイトを貯蔵してから、このホスファイト組成物をポリオレフィン例えばポリプロピレンのような熱可塑性重合体の熱酸化安定性を計るためにかかる熱可塑性重合体と配合することを含むこともある。

40

【0031】

本発明の非晶質の安定剤組成物は安定剤組成物の全重量に基づいて好ましくは少なくとも50重量%、より好ましくは80重量%乃至99.9重量%、更に好ましくは90 - 99

50

． 8 重量%、更により好ましくは 95 - 99 . 5 重量%、そして最も好ましくは 97 - 99 重量% のホスファイトを含む。

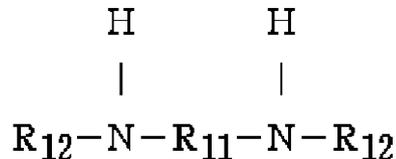
好ましい添加剤はアミンである。アミンは安定剤組成物の全重量に基づいて好ましくは 0 . 1 - 10 重量%、より好ましくは 0 . 2 - 10 重量%、更に好ましくは 0 . 6 - 5 重量%、そして最も好ましくは 1 - 3 重量% の濃度で存在する。このようなアミン安定剤組成物は粉末およびペレットのような非晶質（非結晶質）の粒子の形態にあるのが好ましい。

【 0 0 3 2 】

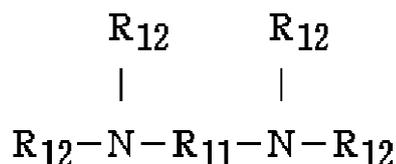
好ましいアミン添加剤はポリアミンそしてより好ましくは脂肪族ポリアミンである。この脂肪族ポリアミンは好ましくは 175 より高い、より好ましくは 190 より高いそして最も好ましくは 200 より高い沸点を有する。この脂肪族ポリアミンは第一、第二あるいは第三アミン基を含有しうる。好ましくは、アミン基は第一アミン基である。このポリアミンは 2、3 またはそれ以上のアミン基を含有することができ、従って別言すればジアミン、トリアミンまたはそれ以上多価のポリアミンであることができる。好ましいポリアミンは式



（式中、 R_{10} は $C_6 - C_{10}$ の 2 価のアルキル基から選択される）の脂肪族第一ジアミンであり、より好ましくはこのジアミンは 1, 6 - ジアミノヘキサンおよび 1, 10 - ジアミンデカンから選ばれる。適当な脂肪族第二ジアミンは一般式



（式中、 R_{11} は $C_1 - C_{10}$ の 2 価のアルキル基から選ばれそして R_{12} は $C_1 - C_{30}$ の 1 価のアルキル基から選ばれる）によって表すことができる。適当な脂肪族第三ジアミンは一般式



（式中、 R_{11} および R_{12} は上記に定義したとおりである。）によって表すことができる。最も好ましくはポリアミンは脂肪族第一ジアミンである。アミンはまたモノアミン類およびヒドロキシルアミン類例えばトリイソプロパノールアミンでもよく、即ち $R_{12}NH_2$ 、 $(R_{12})_2NH$ 、 $(R_{12})_3N$ および $(R_{12})_2NOH$ 類でもよい。

【 0 0 3 3 】

安定剤組成物は他の追加の成分を好ましくは 10 重量%未満、より好ましくは 5 重量%未満そして最も好ましくは 1 重量%未満含む。

その他の成分にはワックス、合成および石油誘導潤滑油脂のような重合体状の物質およびその他の有機物質；脂肪、牛脂、豚脂、鱈肝油、抹香鯨油等のような動物油；ひまし油、あまに油、ピーナッツ油、綿実油等のような植物油；燃料油、ジーゼル油、ガソリンなどでありうる。安定剤組成物は好ましくは他の物質を実質的に含まないのが好ましく、別言すれば他の有機物質を 1%未満しか含まないのが好ましく、そしてより好ましくは他の有機物質を含まないのが好ましい。随意には、安定剤組成物はトリイソプロピルアミンのようなモノアミンを本質的に含まない。本発明の組成物は組成物の均質性を確保するために非晶質であることが好ましい。本発明の組成物は好ましくは単純な機械的配合あるいは溶液配合によるよりもむしろ熔融混合により得る方が好ましく、驚くべきことにそして予期せぬことに、熔融混合により形成された組成物は単純な機械的（乾燥）または溶液で配合して得られた類似の組成物よりも優れた加水分解安定性を示す。

【 0 0 3 4 】

10

20

30

40

50

本発明はまた上記に記載したホスファイトを有効量含む安定化された重合体組成物にも係わる。本発明のホスファイトを含有する重合体組成物が本発明のホスファイトを含まない類似の重合体組成物と比較してその物理的特性あるいは色の特性の何れかにおいて改善された安定性を示すときは、本発明のホスファイトの量は「有効量」であると考えられる。しかしながら、殆どの重合体組成物においては、樹脂100重量部あたり約0.01 - 約2重量部(phr)に等しい量でホスファイトが存在することが好ましいであろう。殆どの組成物は約0.025 phr 或いはそれ以上含むであろうが、約0.01 - 約1 phrの量がより好ましい。重合体組成物は不飽和ポリエステル、フェノール樹脂、エポキシ、ウレタン、コーティング樹脂および架橋性ラテックスを含めた熱硬化性の性質のものでよい。

10

【0035】

重合体はまた例えばポリエステル、ポリウレタン、ポリアルキレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリイミド、ポリフェニレンエーテル、スチレン系重合体、ポリカーボネート、アクリル系重合体、ポリアミド、ポリアセタール、ハライド含有重合体およびポリオレフィンホモポリマーおよびコポリマーのような当業界に既知の熱可塑性重合体のいずれでもよい。ポリフェニレンエーテル/スチレン系樹脂ブレンド、ポリ塩化ビニル/ABSあるいはメタクリロニトリルおよびメチルスチレン含有ABSのようなその他の衝撃改質重合体、ポリエステル/ABSまたはポリカーボネート/ABSおよびポリエステル/幾つかの他の耐衝撃性改良剤のような異なる重合体の混合物も使用することができる。このような重合体は市販されておりあるいは当業界に周知の手段により製造できる。しかしながら、本発明のホスファイトは熱可塑性重合体がしばしば処理されおよび/または使用される極端な温度のために、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンエーテルおよびスチレン系重合体のような熱可塑性重合体に特に有用である。

20

【0036】

モノオレフィンおよびジオレフィンの重合体、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン-1、ポリメチルペンテン-1、ポリイソブレンあるいはポリブタジエン、並びにシクロオレフィン例えばシクロペンテンまたはノルボルネンの重合体、ポリエチレン(随意に架橋されていてもよい)例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)を使用しうる。これらの重合体の混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンの混合物(例えばPP/HDPE、PP/LDPE)および異なるタイプのポリエチレンの混合物(例えばLDPE/HDPE)も使用しうる。同じく有用なものにはモノオレフィンおよびジオレフィンの互いの共重合体またはこれらとその他のビニルモノマー類との共重合体例えばエチレン/プロピレン、LLDPEおよびこれとLDPEとの混合物、プロピレン/ブテン-1、エチレン/ヘキセン、エチレン/エチルペンテン、エチレン/ヘプテン、エチレン/オクテン、プロピレン/イソブチレン、エチレン/ブテン-1、プロピレン/ブタジエン、イソブチレン/イソブレン、エチレン/アクリルアクリレート、エチレン/アルキルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル(EVA)、エチレン/アクリル酸コポリマー(EAA)およびこれらの塩類(アイオノマー)およびエチレンとプロピレンおよびジエン例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンあるいはエチリデン-ノルボルネンとのターポリマー、並びにかかるとの混合物およびかかるコポリマーと上述した重合体との混合物たとえばポリプロピレン/エチレン・プロピレン-コポリマー、LDPE/EVA、LDPE/EAA、LLDPE/EVAおよびLLDPE/EAAが掲げられる。

30

40

【0037】

熱可塑性重合体にはまたスチレン系重合体例えばポリスチレン、ポリ-(P-メチルスチレン)、ポリ-(-メチルスチレン)、スチレンまたは -メチルスチレンとジエンまたはアクリル誘導体とのコポリマー例えばスチレン/ブタジエン、スチレン/アクリロニトリル、スチレン/アルキルアクリレート、スチレン/無水マレイン酸、スチレン/ブタジエン/エチルアクリレート、スチレン/アクリロニトリル/メチルアクリレート、スチ

50

レンコポリマーと例えばポリアクリレート、ジエンポリマーあるいはエチレン/プロピレン/ジエンターポリマーからの別のポリマーとからの耐衝撃性の高い混合物、およびスチレンのブロックコポリマー例えばスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソプレン/スチレン、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレンまたはスチレン/エチレン/プロピレン/スチレンをも包含しうる。スチレン系重合体には更に追加的あるいは代替的にスチレンまたは -メチルスチレンのグラフトコポリマー例えばポリブタジエン上へのスチレンのグラフト、ポリブタジエン - スチレンまたはポリブタジエン - アクリロニトリル上へのスチレンのグラフト、ポリブタジエンおよびそのコポリマー上へのスチレンおよびアクリロニトリル（あるいはメタクリロニトリル）のグラフト、ポリブタジエン上へのスチレンおよび無水マレイン酸またはマレイミドのグラフト、ポリブタジエン上へのスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレイミドのグラフト、ポリブタジエン上へのスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレートのグラフト、ポリブタジエン上へのスチレンおよびアルキルアクリレートまたはメタクリレートのグラフト、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマー上へのスチレンおよびアクリロニトリルのグラフト、ポリアクリレートまたはポリメタクリレート上へのスチレンおよびアクリロニトリルのグラフト、アクリレート/ブタジエンコポリマー上へのスチレンおよびアクリロニトリルのグラフトのようなグラフトコポリマー並びにこれらと上記に示したスチレン系コポリマーとの混合物を包含しうる。

10

【0038】

本発明の重合体組成物においてはニトリル重合体も有用である。これらにはアクリロニトリルおよびその類似体のホモポリマーおよびコポリマー、例えばポリメタクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル/ブタジエンポリマー、アクリロニトリル/アルキルアクリレートポリマー、アクリロニトリル/アルキルメタクリレート/ブタジエンポリマーおよびスチレン系樹脂に関して上記に参照した如き種々のABS組成物が含まれる。

20

【0039】

アクリル系モノマー類例えばアクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリル酸およびエタクリル酸並びにこれらのエステル類に基づくポリマーもまた使用しうる。このような重合体にはポリメチルメタクリレートおよびアクリロニトリルタイプの単量体の全てまたは一部がアクリル酸エステルまたはアクリル酸アミドで置換されたABSタイプのグラフト共重合体が含まれる。アクロレイン、メタクロレイン、アクリルアミドおよびメタクリルアミドのようなその他のアクリル系タイプの単量体を含む重合体も使用できる。

30

【0040】

ハロゲン含有重合体も有用である。これらにはポリクロロブレン、エピクロロヒドリンホモおよびコポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、フッ素化ポリビニリデン、臭素化ポリエチレン、塩素化ゴム、塩化ビニル - 酢酸ビニルコポリマー、塩化ビニル - エチレンコポリマー、塩化ビニル - プロピレンコポリマー、塩化ビニル - スチレンコポリマー、塩化ビニル - イソブチレンコポリマー、塩化ビニル - 塩化ビニリデンコポリマー、塩化ビニル - スチレン - 無水マレイン酸ターポリマー、塩化ビニル - スチレン - アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル - ブタジエンコポリマー、塩化ビニル - イソブレンコポリマー、塩化ビニル - 塩素化プロピレンコポリマー、塩化ビニル - 塩化ビニリデン - 酢酸ビニルターポリマー、塩化ビニル - アクリル酸エステルコポリマー、塩化ビニル - マレイン酸エステルコポリマー、塩化ビニル - メタクリル酸エステルコポリマー、塩化ビニル - アクリロニトリルコポリマーおよび内部可塑化ポリ塩化ビニルなどの樹脂が包含される。

40

【0041】

その他の有用な熱可塑性重合体には環式エーテル類のホモポリマーおよびコポリマー例えばポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはこれらとビス - グリシジルエーテルとのコポリマー；ポリアセタール例えばポリオキシメチレンおよび共単量体としてエチレンオキシドを含むタイプのポリオキシメチレン；熱可塑

50

性ポリウレタン、アクリレートまたはメタクリロニトリル含有ABSで改質されたポリアセタール；ポリフェニレンオキシドおよびスルフィドおよびポリフェニレンオキシドとポリスチレンまたはポリアミドとの混合物；ポリカーボネートおよびポリエステルカーボネート；ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトン；及びジカルボン酸およびジオールからおよび／またはヒドロキシカルボン酸または対応するラクトンから誘導されたポリエステル例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-ジメチロール-シクロヘキサンテレフタレート、ポリ2-(2,2,3(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン)テレフタレートおよびポリヒドロキシベンゾエート並びにヒドロキシ末端基を有するポリエーテルから誘導されたブロック-コポリエーテルエステルが含まれる。

10

【0042】

ジアミンおよびジカルボン酸からおよび／またはアミノカルボン酸または対応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6/6、6/10、6/9、6/12および4/6、ポリアミド11、ポリアミド12、m-キシレンジアミンとアジピン酸の縮合により得られる芳香族ポリアミド、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸および／またはテレフタル酸から調製されるポリアミドおよび随意には改質剤としてのエラストマー例えばポリ2,4,4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポリ-m-フェニレンイソフタルアミドが有用でありうる。前述のポリアミドと、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーまたは化学的に結合されたあるいはグラフトされたエラストマーとのあるいはポリエーテル例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールとのコポリマー及びEPDMまたはABSで改質されたポリアミドおよびコポリアミドも使用できる。

20

【0043】

ポリオレフィン、ポリアルキレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテルおよびスチレン系樹脂並びにこれらの混合物がより好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテルホモポリマーおよびコポリマー、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ポリカーボネートおよびABSタイプのグラフトコポリマー並びにこれらの混合物が特に好ましい。

【0044】

本発明により得られる安定化された重合体組成物はまた以下に掲げるような種々なる慣用の添加剤を随意に含むことができる。

30

1：抗酸化剤

1.1：アルキル化されたモノフェノール類例えば2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2-t-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、および2,6-ジ-t-ブチル-4-メトキシメチルフェノール。

40

【0045】

1.2：アルキル化されたヒドロキノン類例えば2,6-ジ-t-ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ-t-ブチル-ヒドロキノン、2,5-ジ-t-アミル-ヒドロキノンおよび2,6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール。

1.3：ヒドロキシル化されたチオジフェニルエーテル類例えば2,2-チオ-ビス-(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)、2,2-チオ-ビス-(4-オクチルフェノール)、4,4-チオ-ビス-(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4-チオ-ビス-(6-t-ブチル-2-メチルフェノール)。

【0046】

1.4：アルキリデン-ビスフェノール類例えば2,2-メチレン-ビス-(6-t

50

- ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2 - メチレン - ビス - (6 - t - ブチル - 4 - エチルフェノール)、2, 2 - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - (- メチルシクロヘキシル)フェノール)、2, 2 - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、2, 2 - メチレン - ビス - (6 - ノニル - 4 - メチルフェノール)、2, 2 - メチレン - ビス - (6 - ノニル - 4 - メチルフェノール)、2, 2 - メチレン - ビス - (6 - (- メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール)、2, 2 - メチレン - ビス - (6 - (, - ジメチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール)、2, 2 - メチレン - ビス - (4, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、2, 2 - エチリデン - ビス - (6 - t - ブチル - 4 - イソブチルフェノール)、4, 4 - メチレン - ビス - (2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、4, 4 - メチレン - ビス - (6 - t - ブチル - 2 - メチルフェノール)、1, 1 - ビス - (5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェノール)ブタン、2, 6 - ビス - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェノール、1, 1, 3 - トリス - (5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)ブタン、1, 1 - ビス - (5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - ドデシル - メルカプトブタン、エチレングリコール - ビス - (3, 3 - ビス - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - ブチレート) - ジ - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - ジシクロペンタジエン、ジ - (2 - (3 - t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチル - ベンジル) - 6 - t - ブチル - 4 - メチルフェニル)テレフタレート、および他のフェノール類例えばエチリジエン - ビス - 2, 4 - ジ - t - ブチルフェノールモノアクリレートエステルのようなビスフェノール類のモノアクリレートエステル類。

【0047】

1. 5 : ベンジル化合物例えば1, 3, 5 - トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、ビス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - メルカプト - アセテート、ビス - (4 - t - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)ジチオール - テレフタレート、1, 3, 5 - トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス - (4 - t - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)イソシアヌレート、ジオクタデシル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - ホスホネート、モノエチル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - ホスホネートのカルシウム塩および1, 3, 5 - トリス - (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート。

【0048】

1. 6 : アシルアミノフェノール類例えば4 - ヒドロキシ - ラウリン酸アニリド、4 - ヒドロキシ - ステアリン酸アニリド、2, 4 - ビス - オクチルメルカプト - 6 - (3, 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - s - トリアジンおよびオクチル - N - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - カルバメート。

【0049】

1. 7 : 1価または多価アルコール類例えばメタノール、ジエチレングリコール、オクタデカノール、トリエチレングリコール、1, 6 - ヘキサンジオール、ペンタエリトリット、ネオペンチルグリコール、トリス - ヒドロキシエチルイソシアヌレート、チオジエチレングリコール、ジ - ヒドロキシエチルシュウ酸ジアミドと、 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノール) - プロピオン酸とのエステル類。

【0050】

1. 8 : 1価または多価アルコール類例えばメタノール、ジエチレングリコール、オクタデカノール、トリエチレングリコール、1, 6 - ヘキサンジオール、ペンタエリトリット、ネオペンチルグリコール、トリス - ヒドロキシエチルイソシアヌレート、チオジエチレングリコール、ジヒドロキシエチルシュウ酸ジアミドと、 - (5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - プロピオン酸とのエステル類。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

1 . 9 : 1 価または多価アルコール類例えばメタノール、ジエチレングリコール、オクタデカノール、トリエチレングリコール、1 , 6 - ヘキサンジオール、ペンタエリトリット、ネオペンチルグリコール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、チオジエチレングリコール、N , N - ビス (ヒドロキシエチル) シュウ酸ジアミドと、 - (5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - プロピオン酸とのエステル類。

【 0 0 5 2 】

1 . 1 0 : - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノール) - プロピオン酸のアミド類例えばN , N - ジ - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) - ヘキサメチレンジアミン、N , N - ジ - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) - トリメチレンジアミンおよびN , N - ジ - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) - ヒドラジン。

10

【 0 0 5 3 】

2 : UV 吸収剤および光安定剤

2 . 1 : 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール類例えば、5 - メチル、3 , 5 - ジ - t - ブチル、5 - t - ブチル、5 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル)、5 - クロロ - 3 , 5 - ジ - t - ブチル、5 - クロロ - 3 - t - ブチル - 5 - メチル、3 - s - ブチル - 5 - t - ブチル、4 - オクチル - 3 , 5 - ジ - t - アミル、3 , 5 - ビス - (, - ジメチルベンジル) の各誘導体。

【 0 0 5 4 】

2 . 2 : ヒドロキシベンゾフェノン類例えば4 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ、4 - オクトキシ、4 - デシルオキシ、4 - ドデシルオキシ、4 - ベンジルオキシ、4 , 2 , 4 - トリヒドロキシおよび2 - ヒドロキシ - 4 , 4 - ジメトキシの各誘導体。

20

2 . 3 : 置換された及び置換されていない安息香酸のエステル類例えばフェニルサリチレート、4 - t - ブチルフェニル - サリチレート、オクチルフェニルサリチレート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス - (4 - t - ブチルベンゾイル) - レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2 , 4 - ジ - t - ブチル - フェニル - 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエートおよびヘキサデシル - 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート。

【 0 0 5 5 】

2 . 4 : アクリレート類例えば - シアノ - , - ジフェニルアクリル酸 - エチルエステルまたはイソオクチルエステル、 - カルボメトキシ - 桂皮酸メチルエステル、 - シアノ - - メチル - p - メトキシ - 桂皮酸メチルエステルまたはブチルエステル、 - カルボメトキシ - p - メトキシ - 桂皮酸メチルエステル、N - (- カルボメトキシ - シアノ - ビニル) - 2 - メチルインドリン。

30

2 . 5 : ニッケル化合物例えば随意にn - ブチルアミン、トリエタノールアミンまたはN - シクロヘキシル - ジエタノールアミンのような追加の配位子を伴う2 , 2 - チオ - ビス (4 - (1 , 1 , 1 , 3 - テトラメチルブチル) - フェノール) の1 : 1 または1 : 2 錯体のようなニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - ブチルベンジルホスホン酸モノアルキルエステル例えばメチル、エチルまたはブチルエステルのニッケル塩、ケトキシム例えば2 - ヒドロキシ - 4 - メチル - フェニルウンデシルケトキシムのニッケル錯体および随意に追加の配位子を伴う1 - フェニル - 4 - ラウロイル - 5 - ヒドロキシ - ピラゾールのニッケル錯体。

40

【 0 0 5 6 】

2 . 6 : 立体的に障害されたアミン類例えばビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - セバケート、ビス - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - セバケート、n - ブチル - 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロン酸ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) エステル、1 - ヒドロキシエチル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシ - ピペリジンと琥珀酸の縮合生成物、N , N - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - ヘキサメチレンジアミンと4 - t -

50

オクチルアミノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - s - トリアジンとの縮合生成物、トリス - (2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル) - ニトリロトリアセテート、テトラキス - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタン - テトラ - 炭酸および 1, 1 - (1, 2 - エタンジイル) - ビス - (3, 3, 5, 5 - テトラメチルピペラジノン)。代表的には H A L S (Hindered Amines Light Stabilizing: 立体障害アミン光安定化) と呼ばれるこれらのアミン類にはブタンテトラカルボン酸 - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリドノールエステル類が含まれる。このようなアミン類には立体障害アミンから誘導されたヒドロキシアミン類例えばジ (1 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケート、1 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ベンゾキシピペリジン、1 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ) - ピペリジンおよび N - (1 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - イル) - カプロラクタムが含まれる。

10

【0057】

2.7: シュウ酸ジアミド例えば 4, 4 - ジオクチルオキシ - オキサニリド、2, 2 - ジ - オクチルオキシ - 5, 5 - ジ - t - ブチルオキサニリド、2, 2 - ジ - ドデシルオキシ - 5, 5 - ジ - t - ブチルオキサニリド、2 - エトキシ - 2 - エチル - オキサニリド、N, N - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) - オキサニリド、2 - エトキシ - 5 - t - ブチル - 2 - エチルオキサニリド並びにその 2 - エトキシ - 2 - エチル - 5, 4 - ジ - t - ブチルオキサニリドとの混合物および o - および p - メトキシ二置換オキサニリドの混合物ならびに o - および p - エトキシ二置換オキサニリドの混合物。

20

【0058】

3: 金属不活性化剤例えば N, N - ジフェニルシュウ酸ジアミド、N - サリチラール - N - サリチロイルヒドラジン、N, N - ビス - サリチロイルヒドラジン、N, N - ビス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロフェニルプロピオニル) - ヒドラジン、サリチロイルアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾールおよびビス - ベンジリデン - シュウ酸ジヒドラジド。

【0059】

4: ホスファイトおよびホスホナイト類例えばトリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス (ノニル - フェニル) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリトリットジホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリットジホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ペンタエリトリットジホスファイト、トリステアリルソルビットトリホスファイトおよびテトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) - 4, 4 - ビフェニレンジホスファイト。

30

【0060】

5: 過氧化物スカベンジャー例えば - チオジプロピオン酸のエステル類例えばラウリルエステル、ステアリルエステル、ミリスチルエステルまたはトリデシルエステル、メルカプトベンズイミダゾールまたは 2 - メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、亜鉛 - ジブチルジチオカルバメート、ジオクタデシルジスルフィドおよびペンタエリトリットテトラキス - (ドデシルメルカプト) - プロピオネート。

40

【0061】

6: ポリアミド安定剤例えば沃化物および / または燐化合物と銅塩の組み合わせおよび 2 価のマンガンの塩。

7: 塩基性共安定剤例えばメラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアンジアミド、トリアリルシアヌレート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン類、ポリアミド類、ポリウレタン類、高級脂肪酸のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩例えばステアリン酸 Ca、乳酸カルシウムステアロイル、乳酸カルシウム、ステアリン酸 Zn、ステアリン酸 M

50

g、リシノール酸Naおよびパルミチン酸K、ピロカテコールアンチモン塩またはピロカテコール亜鉛塩、並びに中和剤例えばハイドロタルク石および合成ハイドロタルク石およびLi、Na、Mg、CaおよびAlヒドロキシ炭酸塩。

【0062】

8：核形成剤例えば4-t-ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、メチレン-ビス-2,4-ジブチルフェニル環式ホスフェートエステルナトリウム塩、ソルビトトリス-ベンズアルデヒドアセタールおよびビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスフェートのナトリウム塩。

9：充填剤および強化剤例えば炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、アスベスト、タルク、カオリン、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物および水酸化物、カーボンブラックおよびグラファイト。

10

【0063】

10：本発明に組み合わせて使用しうるアミノキシプロパノエート誘導体例えばメチル-3-(N,N-ジベンジルアミノキシ)プロパノエート、エチル-3-(N,N-ジベンジルアミノキシ)プロパノエート、1,6-ヘキサメチレンビス(3-(N,N-ジベンジルアミノキシ)プロパノエート)、メチル-(2-メチル)-3-(N,N-ジベンジルアミノキシ)プロパノエート、オクタデシル-3-(N,N-ジベンジルアミノキシ)プロパノエート、テトラキス(N,N-ジベンジルアミノキシ)エチルカルボニルオキシメチルメタン、オクタデシル-3-(N,N-ジエチルアミノキシ)プロパノエート、3-(N,N-ジベンジルアミノキシ)プロパン酸カリウム塩および1,6-ヘキサメチレンビス(3-(N-アリル-N-ドデシルアミノキシ)プロパノエート)。

20

【0064】

11：その他の添加剤例えば可塑剤、エポキシ化植物油例えばエポキシ化大豆油、潤滑油、乳化剤、顔料、ヒドロキシルアミン例えば R_2NOH (Rは C_1-C_{30} のアルキル基例えばプロピルまたはステアリル基)、光学的光沢剤、防炎剤、静電防止剤、発泡剤およびチオ相乗剤例えばジラウリルチオジプロピオネートまたはジステアリルチオジプロピオネート。

【0065】

12：ニトロン類例えばN-ベンジル-フェニルニトロン、N-エチル-メチルニトロン、N-オクチル-ヘプチルニトロン、N-ラウリル-ウンデシルニトロン、N-テトラデシル-トリデシルニトロン、N-ヘキサデシル-ペンタデシルニトロン、N-オクタデシル-ヘプタデシルニトロン、N-ヘキサデシル-ヘプタデシルニトロン、N-オクタデシル-ペンタデシルニトロン、N-ヘプタデシル-ヘプタデシルニトロン、N-オクタデシル-ヘキサデシルニトロン、水素添加された獣脂アミンから誘導されたN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンから誘導されたニトロン。

30

【0066】

重合体物質の安定化のためには、重合体粒子を本発明の安定剤組成物単独またはこれと他の安定剤との組み合わせにより被覆することができる。粒子は球状の形にできそしてP.Galli & J.C.Hallock, "The Reactor Granule - A Unique Technology for the Production of a New Generation of Polymer Blends", Society of Plastics Engineers, Polyolefin III International Conference, February 24 - 27, 1991に開示されておりまた"Process for the Stabilization of Spherically Polymerized Polyolefins"と題するPedrazzeth等の1987年11月24日付け米国特許第4708979号明細書に開示されている"Reactor Granule Technology"のようなプロセスによって製造できる。粒子の形成は支持されたチーグラ-ナッタ触媒系により得ることができる。適当な商業的なプロセスはSpheripol、AddipolおよびSpherileneの商標名で知られている。

40

【0067】

オレフィン重合体は限定されるわけではないが例えば随意にシリカまたはその他の物質上

50

に支持された $MgCl_2$ 、クロム塩およびこれらの錯体のような随意に支持体上に支持されたチーグラ-ナッタ触媒の存在下でオレフィンを重合することにより製造しうる。これらの重合体はまた金属のシクロペンタジエン錯体典型的には Ti および Zr の錯体を基質とする触媒を利用して製造しうる。

【0068】

本発明との一貫性において、本発明の非晶質安定剤組成物は重合体の物品への製作前あるいは製作中の如何なる時点においても重合体に添加することができそして予め配合することによってまたは物品製作装置に直接供給することによるなどして当業界に知られた種々なる手段の中の任意の手段によって重合体と組み合わせることができる。

【0069】

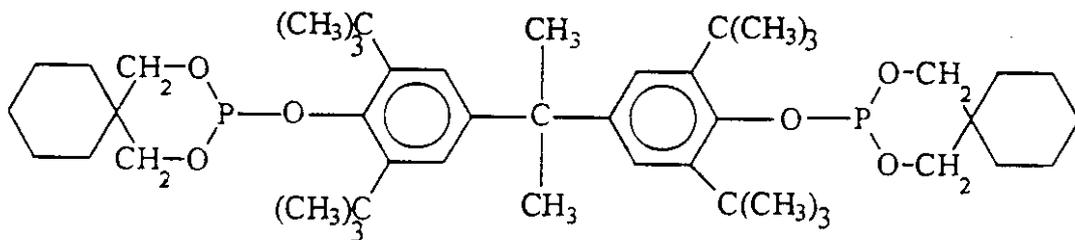
次に実施例によって本発明を例示する。

実施例 1

次式

【0070】

【化21】



【0071】

の組成物をシクロヘキサン - 1, 1 - ジメタノール 108.69 g、三塩化燐 130.69 g およびメチレンクロライド 250 g から調製した。500 ml の三首フラスコに還流水凝縮器および添加漏斗を装着した。このフラスコにシクロヘキサン - 1, 1 - ジメタノールとメチレンクロライドを添加した。塩氷浴中に置いてこのフラスコを 0 - 5 に冷却した。三塩化燐を添加漏斗に入れそして 5 時間にわたり反応フラスコにゆっくりと滴下して加えその間温度を 10 以下に維持した。フラスコを 2 時間かけて室温まで温めさせた。メチレンクロライドを留去しそして淡黄色の液体を 3.5 mmHg、114 - 116 で真空蒸留して純粋で無色のシクロヘキサン - 1, 1 - ジメタノールクロロホスファイト 146.29 g を 93.04% の収率で回収した。別の 500 ml 三首フラスコに温度探針、凝縮器および添加漏斗を装備した。2, 2 - ビス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン 22.63 g およびトリブチルアミン 100 g をこのフラスコに添加した。この反応混合物を磁気攪拌棒により十分攪拌した。シクロヘキサン - 1, 1 - ジメチルアルコールクロロホスファイト 23.01 g をトルエン約 5.0 g に溶解して添加漏斗に入れそして 5 分間で反応混合物中に添加した。この反応フラスコをゆっくりと 70 に加熱してほぼ 2 時間維持し 80 - 95 に 7 時間保持した。反応混合物を最後に 60 に冷却させた。反応生成物をアミンから分離するために、イソプロピルアルコール 200 ml を反応混合物中に加えて攪拌した。反応生成物を焼結ガラス漏斗を通して濾過した。可溶化されたアミンを含有する液体部分を分離しそして残留する白色の生成物を単離した。粗混合物を再びイソプロピルアルコール 200 ml 中で攪拌し、濾過しそして乾燥して生成物 21.0 g を 52% の収率で単離した。この生成物は上記に同定した式を有していた。融点は 204 - 214 であった。ヘプタンから白色の結晶小板体として結晶化された試料は 214 - 215.5 の融点を有していた。

【0072】

実施例 2

次式

10

20

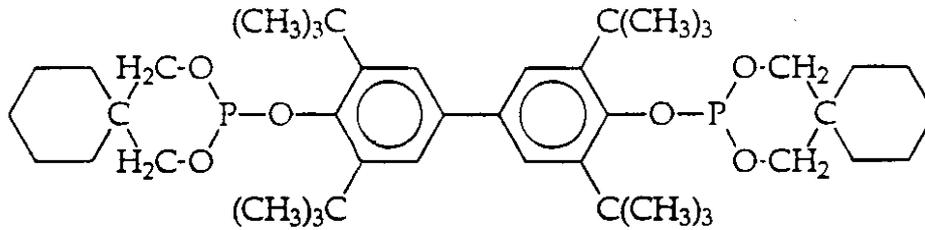
30

40

50

【 0 0 7 3 】

【 化 2 2 】



10

【 0 0 7 4 】

の組成物を実施例 1 に示したとほぼ同様の手段により調製した。この化合物はテトラブチル化ビフェノール 4 1 . 0 6 g、トリブチルアミン 1 4 5 g およびシクロヘキサン - 1 , 1 - ジメチルアルコールクロロホスファイト 4 2 . 1 4 g から調製した。この化合物 7 1 . 6 6 g を 9 4 . 9 1 % の収率で得た。この生成物は 2 9 0 より高い融点を有しておりそしてトルエンから結晶化させた試料も 2 9 0 より高い融点を有していた。

【 0 0 7 5 】

実施例 3

表 I に示される如く、実施例 1 および 2 のホスファイトそれぞれの試料の約 1 g を、各試料をガラスビンに入れそれから相対湿度 8 0 %、2 5 の湿度試験室に入れて暴露することにより加水分解安定性の比較を行った。所定時間にわたり重量増加を記録した。1 % の重量増加をこの試験調査の終点とした。これら化合物は試験終了後において自由流動性であった。実施例 1 および 2 の化合物は窒素雰囲気の下で試験した T G A 試験調査によって明らかにされたように良好な高温安定性および低い揮発性を示した。出発ホスファイトの % 重量損を温度の関数として測定した。

20

【 0 0 7 6 】

表 I

実施例 1 および 2 に対する T G A * および加水分解 ** 試験調査

化合物	5 % 重量損に 於ける温度	1 0 % 重量損に 於ける温度	加水分解安定性 : 8 0 % 相対湿度で 1 % 重量増加に 至るまでの時間
実施例 1	2 8 2	3 1 2	8 1 6
実施例 2	2 8 2	3 1 4	2 0 8 8

30

* : デュボン (D u P o n t) 2 1 0 0 ; 窒素下で室温から 5 0 0 まで 2 0 / 分の加熱速度で加熱。

40

【 0 0 7 7 】

** : 室温、8 0 % 相対湿度での 1 % 重量増加を時間の関数として測定。

実施例 4

表 II に示すように適量の添加剤を秤量しそして安定化されていない M o n t e l l (登録商標) ポリプロピレンに添加した。これら添加剤は T u r b u l a B l e n d e r (登録商標) を使用して樹脂と 3 0 分間配合し混合した。こうして安定化された樹脂組成物は K i l l i o n E x t r u d e r (登録商標) 内で 2 6 0 で 1 インチ (2 . 5 4 c m) 押出口径から 1 0 0 r p m で押し出した。

【 0 0 7 8 】

50

第1回、第3回および第5回の各押出の後に、樹脂ペレットを188で125ミル(3.2mm)厚の小板に圧縮成形しそして試験片の黄色度指数(YI)を測定した。YI値が低いほど黄色化が少ないことを示す。更に、第1回、第3回および第5回の押出の後にペレットのメルトフローレイト(g/10分)を測定した(ASTM-D-1238)。5回目の押出の後のメルトフローレイトが1回目の押出の後のメルトフローレイトに近いことはポリプロピレンの優れたプロセス安定化を示している。

【0079】

表 II

CaSt	I-1010	Ex.1	各押出後のメルト フローレイト			各押出後の黄色度 指数		
			1	3	5	1	3	5
800	800	—	5.6	6.8	8.2	3.31	4.80	5.92
800	—	800	4.4	4.8	5.0	2.14	4.53	6.96
800	800	800	4.0	4.1	4.1	1.63	1.96	2.73

10

I-1010: Ciba-Geigy Corp.市販のIrganox(登録商標)1010; テトラキス{メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタン。

20

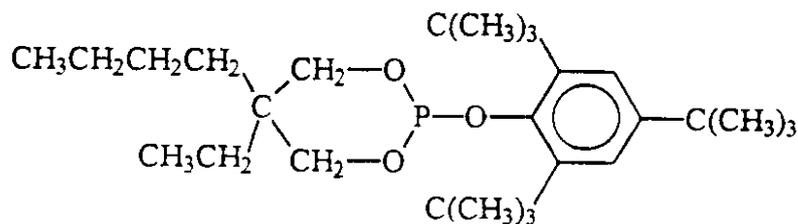
【0080】

U-626: GE Specialty Chemicals, Inc. 市販のUltranox(登録商標)ホスファイト; ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリトリット。

U-641: GE Specialty Chemicals, Inc. 市販のUltranox(登録商標)ホスファイト; 次式の化合物

【0081】

【化23】



30

【0082】

実施例 5

基礎組成物はChevron から得られる安定化されていないポリエチレン100部をI-1010の0.05部と共に含んでなっている。ホスファイトは樹脂と配合された(表III参照)。ホスファイトはTurbula Blenderを使って樹脂と30分間配合された。安定化された樹脂組成物はKillion Extruder内で230で1インチ(2.54cm)直径の開口から100rpmで押し出した。1回目の押出の後に、樹脂ペレットを188で125ミル(3.2mm)厚の小板に圧縮成形しそして試験片の黄色度指数(YI)を測定した。YI値が低いほど黄色化が少ないことを示す。

40

【0083】

表 III

I-1010	ホスファイト U-626	ホスファイト U-641	ホスファイト 実施例1	黄色度指数
500	-----	-----	-----	3.07
500	500	-----	-----	-4.06
500	-----	500	-----	-1.08
500	-----	-----	500	-3.38

10

I-1010 : Ciba-Geigy Corp.市販の I r g a n o x (登録商標) 1010 ; テトラキス{メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタン。

【0084】

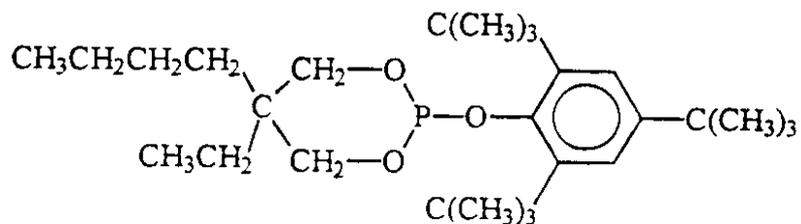
U-626 : GE Specialty Chemicals, Inc. 市販の U l t r a n o x (登録商標) ホスファイト ; ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリトリット。

U-641 : GE Specialty Chemicals, Inc. 市販の U l t r a n o x (登録商標) ホスファイト ; 次式の化合物

【0085】

【化24】

20



30

フロントページの続き

- (72)発明者 ロジャー・ダブリュー・アバキアン
アメリカ合衆国、ウェスト・バージニア州、パーカーズバーグ、バリー・ミルズ・ドライブ、36番
- (72)発明者 パイクンス・エス・プラブフ
アメリカ合衆国、ウェスト・バージニア州、ピエナ、55ティーエイチ・ストリート、518番
- (72)発明者 ウィリアム・パーマー・エンロウ
アメリカ合衆国、オハイオ州、ベルプレ、ボックス・11、ルート・2(番地なし)
- (72)発明者 カルロス・エル・グレイ
アメリカ合衆国、オハイオ州、ベルプレ、ピー・オー・ボックス・843、ルーブル・アベニュー、754番

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特開平07-145186(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/00-9/50

CA(STN)

REGISTRY(STN)