

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5615425号  
(P5615425)

(45) 発行日 平成26年10月29日(2014.10.29)

(24) 登録日 平成26年9月19日(2014.9.19)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 101/00 (2006.01)** CO8L 101/00  
**CO8L 23/04 (2006.01)** CO8L 23/04

請求項の数 11 (全 50 頁)

|               |                               |           |                               |
|---------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2013-500478 (P2013-500478)  | (73) 特許権者 | 508020155                     |
| (86) (22) 出願日 | 平成23年3月23日 (2011. 3. 23)      |           | ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア          |
| (65) 公表番号     | 特表2013-523904 (P2013-523904A) |           | ア                             |
| (43) 公表日      | 平成25年6月17日 (2013. 6. 17)      |           | BASF SE                       |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2011/054387             |           | ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)  |
| (87) 国際公開番号   | W02011/117266                 |           | D-67056 Ludwigshafen, Germany |
| (87) 国際公開日    | 平成23年9月29日 (2011. 9. 29)      | (74) 代理人  | 100114890                     |
| 審査請求日         | 平成24年11月26日 (2012. 11. 26)    |           | 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト       |
| (31) 優先権主張番号  | 10157805.2                    | (74) 代理人  | 100099483                     |
| (32) 優先日      | 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)      |           | 弁理士 久野 琢也                     |
| (33) 優先権主張国   | 欧州特許庁 (EP)                    |           |                               |
| (31) 優先権主張番号  | 61/317310                     |           |                               |
| (32) 優先日      | 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)      |           |                               |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       |           |                               |

最終頁に続く

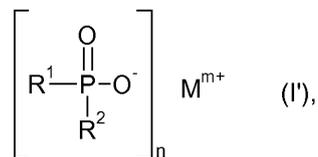
(54) 【発明の名称】 ホスフィン酸塩およびニトロキシル誘導体の難燃性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) ホスフィン酸の塩であって、以下の式

【化 1】



(上記式中、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のうちの一方が水素を表し、かつ、もう一方がC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>-アルキルを表すか；または、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がどちらもC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>-アルキルを表し；

Mは、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル)<sub>4</sub>N、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル)<sub>3</sub>NH、(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルOH)<sub>4</sub>N、(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルOH)<sub>3</sub>NH、(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルOH)<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルOH)<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH、NH<sub>4</sub>、メラミン、グアニジン、アルカリ金属イオンもしくはアルカリ土類金属イオン、またはアルミニウムイオン、亜鉛イオン、鉄イオンもしくはホウ素イオンを表し；

mは、1~3の数であり、M上の正電荷の数を示し；かつ、

n は、1 ~ 3 の数であり、かつ、M<sup>m+</sup>に対応するホスフィン酸アニオンの数を示す）  
によって表されるホスフィン酸の塩；

b) 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン - 1 - オキシド、1 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン、1 - アルコキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン、1 - アシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン、1 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペラジン、1 - アルコキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペラジン、および 1 - アシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペラジン からなる群から選択されるテトラアルキルピペリジンまたはテトラアルキルピペラジン誘導体；

ならびに

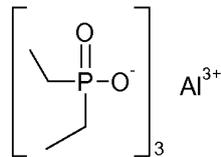
c) ポリマー基体  
を含む組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物であって、

前記の成分 a) のホスフィン酸の塩が、以下の式

【化 2】



10

20

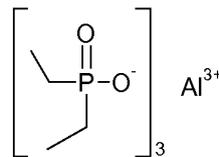
によって表される、  
組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の組成物であって、

a) 以下の式

【化 3】



30

によって表されるホスフィン酸のアルミニウム塩；

b) 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン - 1 - オキシド、1 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン、1 - アルコキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジンおよび 1 - アシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン からなる群から選択されるテトラアルキルピペリジン誘導体；

ならびに

c) 熱可塑性ポリマー基体  
を含む組成物。

【請求項 4】

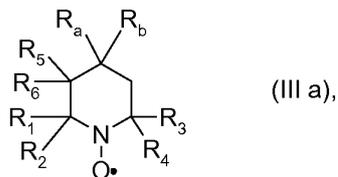
請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の組成物であって、

成分 b) として、少なくとも 1 種のテトラアルキルピペリジン誘導体を含み、ここで、当該テトラアルキルピペリジン誘導体は、

以下の式

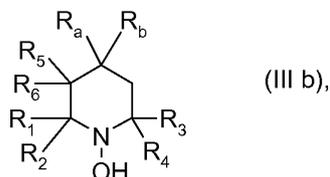
40

## 【化4】



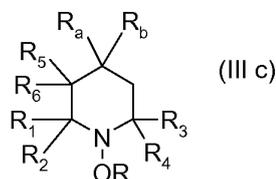
の 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン - 1 - オキシド ;  
以下の式

## 【化5】



の 1 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン ;  
以下の式

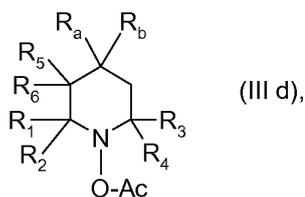
## 【化6】



の 1 - アルコキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン ;  
ならびに

以下の式

## 【化7】



の 1 - アシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン  
(ただし、上述の各式中、

R<sub>a</sub>およびR<sub>b</sub>のうちの一方が、水素もしくはN置換基を表し、かつ、もう一方が、O置換基もしくはC置換基を表すか；または、R<sub>a</sub>およびR<sub>b</sub>が、どちらも、水素、O置換基もしくはC置換基を表し；

Rは、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>6</sub>-シクロアルキルを表すか、または、さらなる置換基を有するC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>6</sub>-シクロアルキルもしくはC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルケニルを表し；

A cは、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>カルボン酸のアシル基を表し；かつ、

R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>はそれぞれC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルを表し；かつ、

R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、互いに独立して、水素または、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>-アルキルフェニルおよびフェニルからなる群から選択される置換基を表し；または、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は一緒になってオキソを表す)

からなる群から選択されている、

10

20

30

40

50

組成物。

【請求項5】

請求項4に記載の組成物であって、

前記の成分b)のテトラアルキルピペリジン誘導体IIIIa、IIIIb、IIIIcまたはIIII dとして、

R<sub>a</sub>およびR<sub>b</sub>のうちの一方が、水素もしくはN置換基を表し、かつ、もう一方が、O置換基もしくはC置換基を表すか；または、R<sub>a</sub>およびR<sub>b</sub>が、どちらも、水素、O置換基もしくはC置換基を表し；

Rが、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>6</sub>-シクロアルキルを表すか、または、さらなる置換基を有するC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>6</sub>-シクロアルキルもしくはC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>アルケニルを表し；

Acが、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>カルボン酸のアシル基を表し；かつ、

R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>が、それぞれメチルであり；かつ、

R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>が、それぞれ水素を表す、

テトラアルキルピペリジン誘導体を少なくとも1種を含む、組成物。

【請求項6】

請求項4に記載の組成物であって、

前記の成分b)のテトラアルキルピペリジン誘導体IIIIa、IIIIb、IIIIcまたはIIII dとして、

R<sub>a</sub>およびR<sub>b</sub>のうちの一方が、水素もしくはN置換基を表し、かつ、もう一方が、O置換基もしくはC置換基を表すか；または、R<sub>a</sub>およびR<sub>b</sub>が、どちらも、O置換基またはC置換基を表し；

Rは、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>6</sub>-シクロアルキルを表すか、または、ヒドロキシによって置換されたC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>6</sub>-シクロアルキルもしくはC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>アルケニルを表し；

Acは、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>カルボン酸のアシル基を表し；かつ、

R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は、それぞれメチルであり；かつ、

R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、それぞれ水素を表す、

テトラアルキルピペリジン誘導体を少なくとも1種を含む、組成物。

【請求項7】

請求項4に記載の組成物であって、

成分b)として、テトラアルキルピペリジン誘導体IIIIcまたはIIII dを少なくとも1種含み、ここで、当該テトラアルキルピペリジン誘導体IIIIcまたはIIII dは、

1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-オクタデシルアミノピペリジン；

ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート；

2,4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミノ]-6-(2-ヒドロキシエチルアミノ-s-トリアジン；

ビス(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート；

2,4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミノ]-6-クロロ-s-トリアジン；

1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン；

1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン；

10

20

30

40

50

1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 4 - オクタデカノイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジン ;

ビス (1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケート ;

ビス (1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) アジペート ;

2 , 4 - ビス { N - [ 1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ] - N - ブチルアミノ } - 6 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - s - トリアジン ;

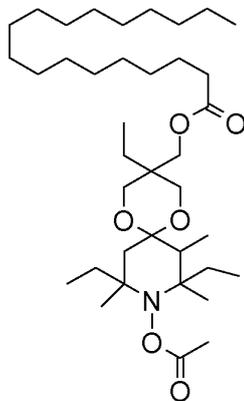
2 , 4 - ビス [ ( 1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) ブチルアミノ ] - 6 - クロロ - s - トリアジンの N , N ' - ビス ( 3 - アミノプロピル ) エチレンジアミン ) との反応生成物 ;

2 , 4 - ビス [ ( 1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) ブチルアミノ ] - 6 - ( 2 - ヒドロキシエチルアミノ - s - トリアジン ) ;

4 , 4 ' - ヘキサメチレンビス ( アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン ) および 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス ( ジブチルアミノ ) - s - トリアジンでエンドキャップされた 2 , 4 - ジクロロ - 6 - [ ( 1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) ブチルアミノ ] - s - トリアジンの縮合生成物であるオリゴマー化合物 ;

以下の式

【化 8】



の化合物 ;

ならびに

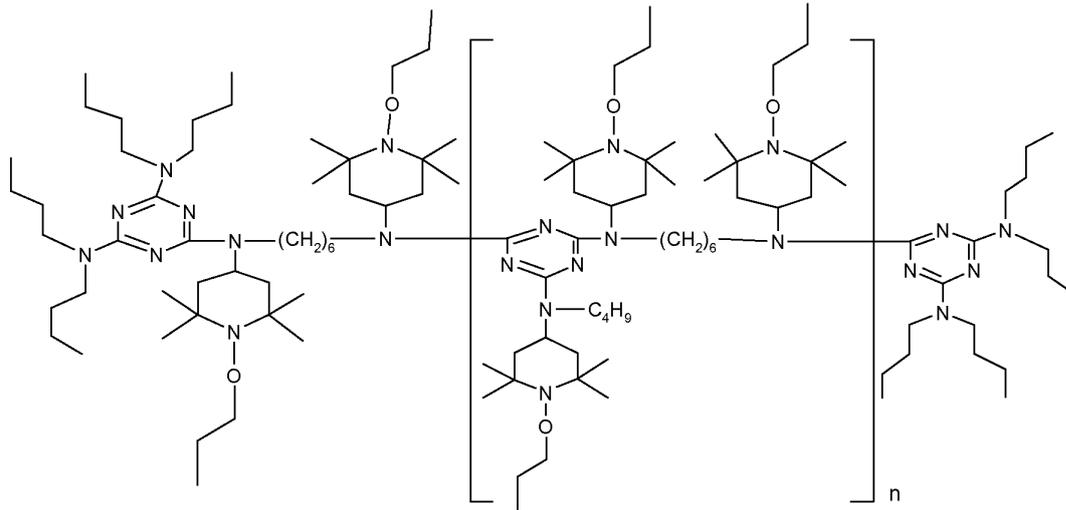
以下の式

10

20

30

## 【化 9】



10

の化合物（上記式中、 $n$ は1～15である）  
 からなる群から選択されている、  
 組成物。

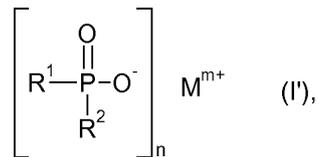
## 【請求項 8】

20

請求項 1 に記載の組成物であって、

a) ホスフィン酸の塩であって、以下の式

## 【化 10】



（上記式中、

30

$\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ のうちの一方が水素を表し、かつ、もう一方が $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルを表すか；または、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ がどちらも $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルを表し；

$\text{M}$ は、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル) $_4\text{N}$ 、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル) $_3\text{NH}$ 、 $(\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ -アルキルOH) $_4\text{N}$ 、 $(\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ -アルキルOH) $_3\text{NH}$ 、 $(\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ -アルキルOH) $_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ -アルキルOH) $_2\text{NHCH}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_4\text{N}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_3\text{NH}$ 、 $\text{NH}_4$ 、メラミン、グアニジン、アルカリ金属イオンもしくはアルカリ土類金属イオン、またはアルミニウムイオン、亜鉛イオン、鉄イオンもしくはホウ素イオンを表し；

$m$ は、1～3の数であり、 $\text{M}$ 上の正電荷の数を示し；かつ、

$n$ は、1～3の数であり、かつ、 $\text{M}^{m+}$ に対応するホスフィン酸アニオンの数を示す）  
 によって表されるホスフィン酸の塩；

40

b) テトラアルキルピペリジン誘導体であって、

1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-オクタデシルアミノピペリジン；

ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート；

2,4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミノ]-6-(2-ヒドロキシエチルアミノ-s-トリアジン；

ビス(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-

50

イル) アジペート;i

2, 4 - ビス [ ( 1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) ブチルアミノ ] - 6 - クロロ - s - トリアジン;i

1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン;i

1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン;i

1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 4 - オクタデカノイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン;i

ビス ( 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケート;i

ビス ( 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) アジペート;i

2, 4 - ビス { N - [ 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ] - N - ブチルアミノ } - 6 - ( 2 - ヒドロキシエチルアミノ ) - s - トリアジン;i

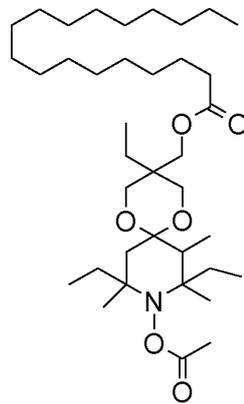
2, 4 - ビス [ ( 1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) ブチルアミノ ] - 6 - クロロ - s - トリアジンの N, N' - ビス ( 3 - アミノプロピル) エチレンジアミン) との反応生成物;i

2, 4 - ビス [ ( 1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) ブチルアミノ ] - 6 - ( 2 - ヒドロキシエチルアミノ - s - トリアジン );i

4, 4' - ヘキサメチレンビス ( アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン ) および 2 - クロロ - 4, 6 - ビス ( ジブチルアミノ ) - s - トリアジンでエンドキャップされた 2, 4 - ジクロロ - 6 - [ ( 1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) ブチルアミノ ] - s - トリアジンの縮合生成物であるオリゴマー化合物;i

以下の式

【化 1 1】



の化合物;i

および

以下の式

10

20

30

40



2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン、1 - アルコキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジンおよび 1 - アシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン からなる群から選択されるテトラアルキルピペリジン誘導体を含む混合物。

【請求項 1 1】

ポリマー基体に難燃性を付与するための方法であって、当該ポリマー基体に、請求項 1 0 に記載の混合物を添加する工程を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、いわゆる立体障害型ニトロキシル誘導体と組み合わせてホスフィン酸塩を含む難燃性ポリマー組成物に関する。組成物は、熱可塑性ポリマー、特にポリオレフィンホモポリマーおよびコポリマーならびにビニルモノマーとのコポリマーベースの難燃性組成物の製造に特に有用である。

【0002】

難燃剤を（合成または天然の）ポリマー材料に添加して、ポリマーの難燃性特性を増強する。それらの組成に応じて、難燃剤は、固相、液相または気相で、化学的に、例えば窒素の遊離によって泡として、および/または物理的に、例えば、泡被覆の生成のいずれかによって作用し得る。難燃剤は、燃焼過程の特定の段階中、例えば、加熱、分解、着火または火炎拡散の間に干渉する。

【0003】

異なるポリマー基体で使用可能な改善された特性を有する難燃性組成物が依然として必要とされている。安全性および環境要件に関して基準が上がった結果、規制がさらに厳しくなる。特に公知のハロゲン含有難燃剤は、もはや全ての必要要件に適合するわけではない。したがって、ハロゲンフリー難燃性は、特に、火に関連する煙濃度に関してそれらのより良好な性能の観点から好ましい。改善された熱安定性および低い腐食性挙動は、ハロゲンフリー難燃性組成物のさらなる利点である。

【0004】

いわゆる立体障害型アミンと組み合わせてホスフィン酸塩がポリマー基体に添加される場合、優れた難燃性特性を有するポリマー組成物が製造されることが意外にも見出された。

【0005】

本発明の組成物のさらなる利点は、ハロゲン化FR系の使用と比較して、改善された電気的特性（CTI = 比較トラッキング指数）および改善された耐光性である。さらに、難燃性組成物は、いわゆるリーチングに対して耐性である。水との接触は、それらの難燃性活性を減弱させない。

【0006】

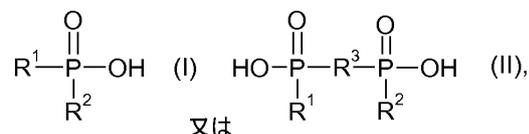
本発明による難燃性組成物の使用により、ハロゲン含有難燃剤、例えばデカブロモジフェニルオキシド、アンチモン化合物、およびフィラーは、大部分、低減または置換され得ることが意外にも見出された。

【0007】

本発明は組成物、特に、

a) 構造式

【化 1】



（式中、

10

20

30

40

50

$R^1$ および $R^2$ のうち的一方は、水素もしくは $C_1 \sim C_8$ アルキルを表す；または $R^1$ および $R^2$ はどちらも $C_1 \sim C_8$ アルキルを表す；そして

$R^3$ は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン、フェニレンによって中断された $C_2 \sim C_{10}$ アルキレン、フェニレン、( $C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1-3}$ フェニレン、またはフェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキレンを表す)によって表されるホスフィン酸の塩；

b) 2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン-1-オキシド、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン、1-アルコキシ-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン、1-アシルオキシ-2, 2, 6, 6-ピペリジン、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペラジン、1-アルコキシ-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペラジン、および1-アシルオキシ-2, 2, 6, 6-ピペラジンからなる群から選択されるテトラアルキルピペリジンまたはテトラアルキルピペラジン誘導体；ならびに

c) ポリマー基体を含む難燃剤組成物に関する。

【0008】

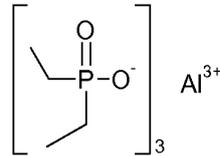
難燃剤として使用するための前記定義の組成物は、本発明の別の実施形態である。

【0009】

本発明の好ましい実施形態は、組成物、特に難燃剤組成物に関し、この組成物は

a) 式

【化2】



によって表されるジエチルホスフィン酸(I)のアルミニウム塩

b) 2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン-1-オキシド、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン、1-アルコキシ-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジンおよび1-アシルオキシ-2, 2, 6, 6-ピペリジンからなる群から選択されるテトラアルキルピペリジン誘導体；および

c) 熱可塑性ポリマー基体を含む。

【0010】

本発明による組成物は、低濃度の成分a)およびb)で優れた難燃性特性を示す。ポリマー基体中の成分a)およびb)の濃度に応じて、UL-94(Underwriter's Laboratories Subject 94)によるV-2評価および関連する試験法における他の優れた評価が得られる。

【0011】

前記で定義したように、組成物は、以下の成分を含む：

成分a)

ホスフィン酸という用語は、その範囲内に、ホスフィン酸の誘導体、 $H_2P(=O)OH$ も含み、式中、リン原子に直接結合した1または2個の水素原子は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルなどの有機置換基によって置換されている。

【0012】

ホスフィン酸という用語は、その範囲内に、互変異性形態 $HP(OH)_2$ も含み、式中、リン原子に直接結合する水素原子は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルなどの有機置換基によって置換されている。

【0013】

ホスフィン酸の塩という用語は、その範囲内に、好ましくは、金属塩、例えばアルカリ

10

20

30

40

50

金属またはアルカリ土類金属塩、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウムもしくはカルシウム塩または鉄(II)、鉄(III)、亜鉛もしくはホウ素塩を含む。

【0014】

$C_1 \sim C_8$ アルキルと定義される $R^1$ および $R^2$ は、直線状または、可能な場合、分枝状 $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチルまたは2-エチルヘキシルである。

【0015】

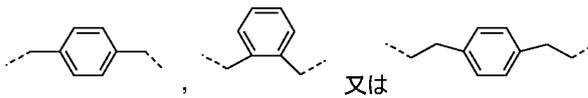
$C_1 \sim C_{10}$ アルキレンと定義される $R^3$ は、直鎖または、可能な場合、分枝状 $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン、例えば、メチレン、エチレン、1,2-もしくは1,3-プロピレンまたは1,2-、1,3-もしくは1,4-ブチレンである。

10

【0016】

フェニレンによって中断された $C_2 \sim C_{10}$ アルキレンと定義される $R^3$ は、例えば、部分式

【化3】



の二価基であり、式中、点線は炭素原子の結合を指す。

20

【0017】

フェニレンと定義される $R^3$ は、1,2-、1,3-または1,4-フェニレンである。

【0018】

$(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1 \sim 3}$ フェニレンと定義される $R^3$ は、例えば、1~3個のメチルまたはエチル基で置換された1,2-、1,3-または1,4-フェニレンである。

【0019】

フェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキレンと定義された $R^3$ は、例えば、フェニルによって置換された前述の $C_1 \sim C_8$ アルキル基のうちの1つである。

【0020】

好ましい実施形態によれば、組成物は、ジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩を含む。

30

【0021】

別の実施形態によれば、塩という用語は、非金属塩、例えば、ホスフィン酸の、アンモニウム、アミンまたはアミド、例えば $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_4N^+$ 、 $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_3NH^+$ 、 $(C_2 \sim C_4$ アルキルOH) $_4N^+$ 、 $(C_2 \sim C_4$ アルキルOH) $_3NH^+$ 、 $(C_2 \sim C_4$ アルキルOH) $_2N(CH_3)_2^+$ 、 $(C_2 \sim C_4$ アルキルOH) $_2NHCH_3^+$ 、 $(C_6H_5)_4N^+$ 、 $(C_6H_5)_3NH^+$ 、 $(C_6H_5CH_3)_4N^+$ 、 $(C_6H_5CH_3)_3NH^+$ 、 $NH_4^+$ 、メラミンまたはグアニジン塩との反応によって得られる酸付加塩を含む。

【0022】

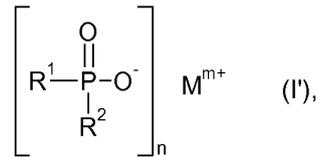
酸付加塩のうち、アンモニウム、 $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1 \sim 4}$ アンモニウムまたは(2-ヒドロキシエチル) $_{1 \sim 4}$ アンモニウム、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、メラミンまたはグアニジン塩が特に好ましい。

40

【0023】

特に好ましい実施形態によれば、ホスフィン酸(I)の塩は、式

## 【化4】



によって表され、

(式中、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のうち的一方は水素もしくはC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキルを表す；またはR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はどちらもC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキルを表す；

Mは、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル)<sub>4</sub>N、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル)<sub>3</sub>NH、(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルキルOH)<sub>4</sub>N、(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルキルOH)<sub>3</sub>NH、(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルキルOH)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルキルOH)<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH、NH<sub>4</sub>、メラミン、グアニジン、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属イオン、またはアルミニウム、亜鉛、鉄もしくはホウ素イオンを表す；

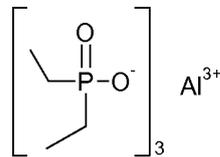
mは1~3の数であり、M上の正電荷の数を示す；そして

nは1~3の数であり、M<sup>m+</sup>に対応するホスフィン酸アニオンの数を示す。

## 【0024】

特に好ましい実施形態によれば、成分a)のホスフィン酸(I)の塩は、式

## 【化5】



によって表される。

## 【0025】

成分a)は、好ましくは、本発明による難燃性組成物中に、ポリマー基体成分c)の質量規準で、0.1~45.0質量%、好ましくは1~30.0質量%の量で含まれ、そして成分b)は、好ましくは、0.05~5.0質量%、好ましくは0.1~2.0質量%の量で含まれる。成分a):b)の好ましい比は、50:1~1:5、好ましくは20:1~1:2である。

## 【0026】

本発明のさらなる実施形態は、

a)式中、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のうち的一方は水素もしくはC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキルを表す；またはR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はどちらもC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキルを表す；そして

R<sup>3</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキレン、フェニレンによって中断されたC<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>アルキレン、フェニレン、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル)<sub>1-3</sub>フェニレン、またはフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキレンを表す、構造式(I)または(II)によって表されるホスフィン酸の塩；および

b)2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン-1-オキシド、1-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン、1-アルコキシ-2,2,6,6-テトラアルキルピペリジンおよび1-アシルオキシ-2,2,6,6-ピペリジンからなる群から選択されるテトラアルキルピペリジン誘導体を含む混合物に関する。

## 【0027】

混合物はポリマー基体に難燃性を付与するのに有用である。

## 【0028】

本発明のさらなる実施形態は、ポリマー基体に難燃性を付与する方法であって、成分 c ) のポリマー基体に前記定義の成分 a ) および b ) の混合物を添加することを含む方法に関する。

【0029】

成分 b )

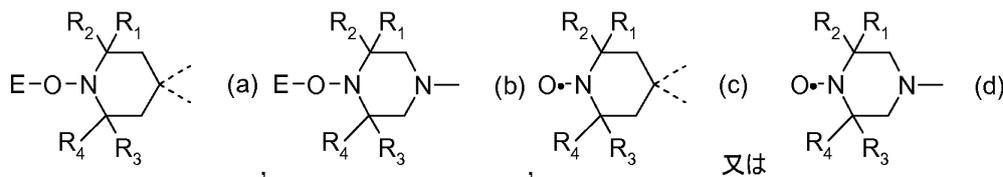
好適なテトラアルキルピペリジンまたはテトラアルキルピペラジン誘導体は、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン - 1 - オキシド、1 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン、1 - アルコキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン、1 - アシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - ピペリジン、1 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペラジン、1 - アルコキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペラジン、および 1 - アシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - ピペラジンからなる群から選択される。

10

【0030】

そのような化合物は、部分式

【化6】



20

によって表すことができ、

式中、 $R_1 \sim R_4$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはメチルまたはエチルを表す。好ましい実施形態によれば、 $R_1$ および $R_2$ の一方ならびに $R_3$ および $R_4$ の一方はエチルを表し、もう一方はメチルを表すか、あるいは $R_1 \sim R_4$ はすべてメチルを表す；そして

Eは、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_6$ シクロアルキルもしくは $C_2 \sim C_{20}$ アルキル、更なる置換基を有する $C_5 \sim C_6$ シクロアルキルもしくは $C_2 \sim C_{20}$ アルケニルを表す；または $C_1 \sim C_{20}$ モノカルボン酸または $C_2 \sim C_{20}$ ジカルボン酸のアシル基を表す。

【0031】

部分式 a に対応する化合物において、ピペリジンの 4 位の点線の一方は水素または N 置換基に対する結合を表し、もう一方は O 置換基または C 置換基に対する結合を表す。

30

【0032】

別の方法では、ピペリジンの 4 位の点線はどちらも、水素、O 置換基もしくは C 置換基に対する結合を表すか、または酸素に対する二重結合を表す。

【0033】

部分式 b に対応する化合物において、ピペラジンの 4 位の窒素は水素または炭素置換基に結合している。

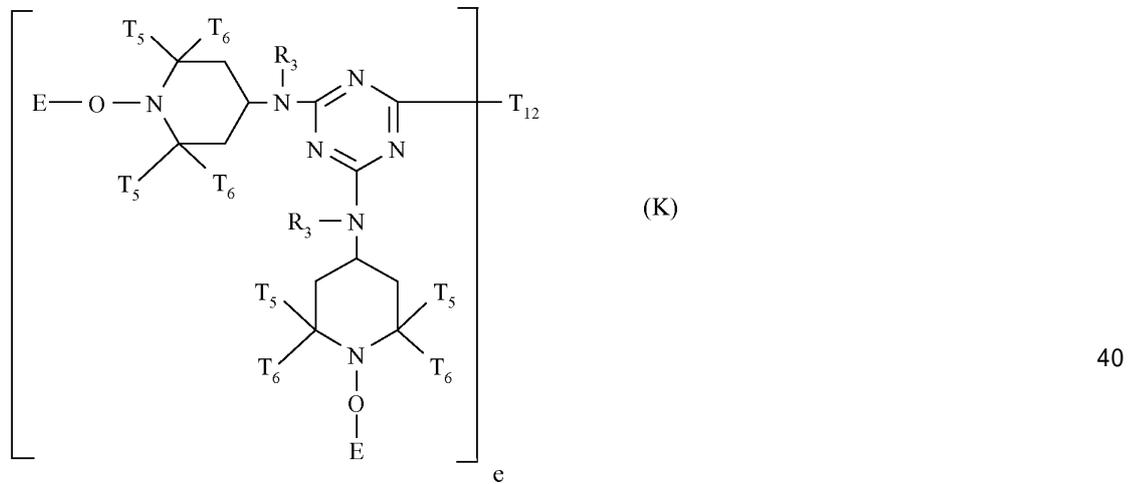
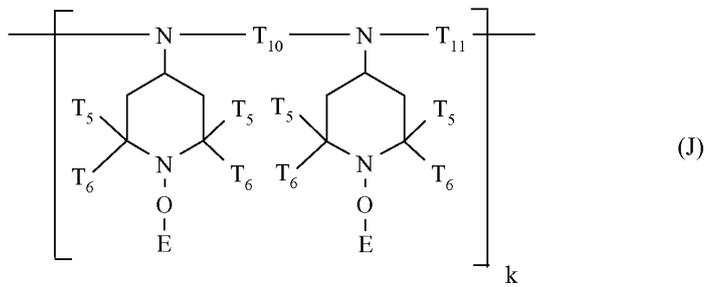
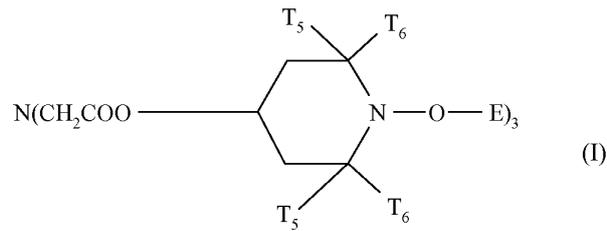
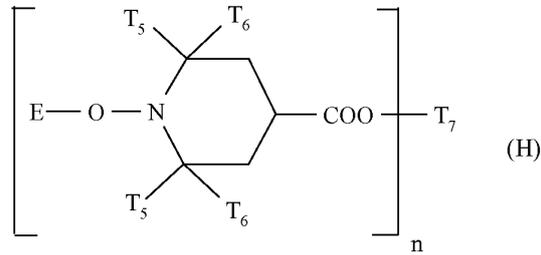
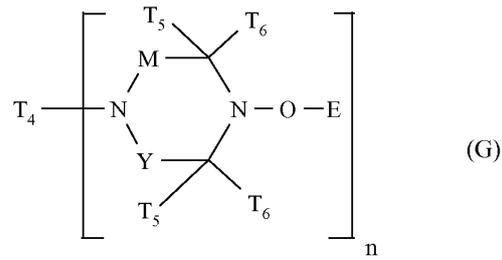
【0034】

代表的な構造式を以下に記載する：

40

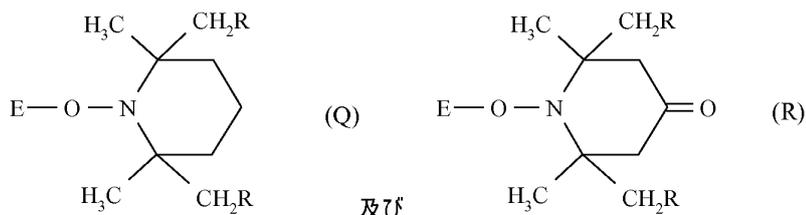
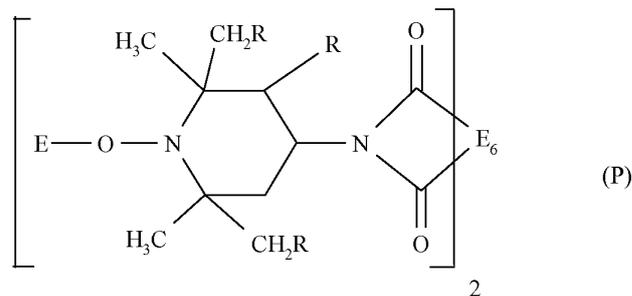
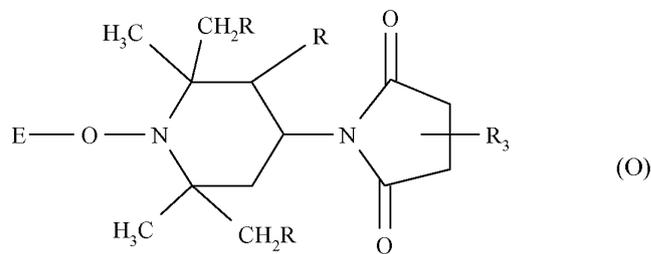
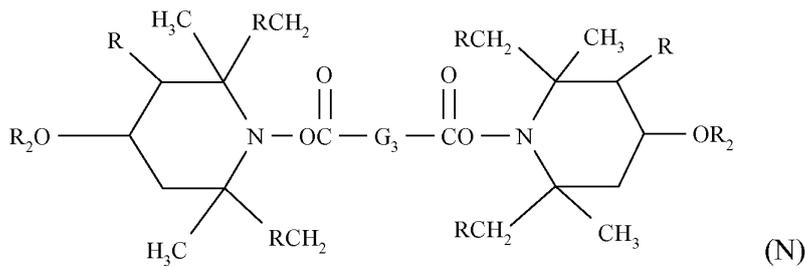
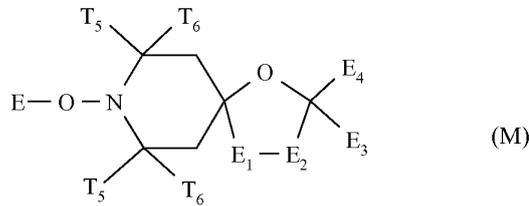
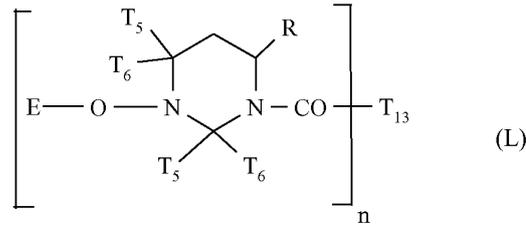


【化 8】



【 0 0 3 6 】

## 【化9】



## 【0037】

これらの化合物(A)~(R)において

Eは、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>6</sub>シクロアルキルもしくはC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、さらなる置換基を有するC<sub>5</sub>~C<sub>6</sub>シクロアルキルもしくはC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルケニルを表す；またはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>モノカルボン酸もしくはC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>ジカルボン酸のアシル基を表す；あるいは、別の方法では、>N-O-E基が>N-O基で置換されている。

## 【0038】

10

20

30

40

50

アルキルは、直線状または分枝状であり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ヘキサデシルまたは*n*-オクタデシルである。

## 【0039】

シクロアルキル基としては、シクロペンチルおよびシクロヘキシルが挙げられ；典型的なシクロアルケニル基としてはシクロヘキセニルが挙げられ；一方、典型的なアラルキル基としては、ベンジル、アルファ-メチル-ベンジル、アルファ、アルファ-ジメチルベンジルまたはフェネチルが挙げられる。

## 【0040】

$C_1 \sim C_{20}$ モノカルボン酸のアシル基として定義されるEは、好ましくは、 $-C(=O)-H$ 、 $-C(=O)-C_1 \sim C_{19}$ アルキル、 $-C(=O)-C_2 \sim C_{19}$ アルケニル、 $-C(=O)-C_2 \sim C_4$ アルケニル- $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $-C(=O)-C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $-C(=O)-O-C_1 \sim C_6$ アルキル、 $-C(=O)-O-C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $-C(=O)-NH-C_1 \sim C_6$ アルキル、 $-C(=O)-NH-C_6 \sim C_{10}$ アリールおよび $-C(=O)-N(C_1 \sim C_6 \text{アルキル})_2$ からなる群から選択されるアシル基である。

## 【0041】

$C_2 \sim C_{20}$ ジカルボン酸のアシル基として定義されるEは、例えば、C基および2つの酸官能基を有する一塩基性有機酸から誘導されるジアシル基、例えば脂肪族、芳香族または脂環式ジカルボン酸から誘導されるジアシル基である。

## 【0042】

好適な脂肪族ジカルボン酸は2~40個のC原子を有し、例えば、シュウ酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、ピメリン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸およびダイマー酸（不飽和脂肪族カルボン酸、例えばオレイン酸の二量化生成物）、アルキル化マロン酸およびコハク酸、例えばオクタデシルコハク酸である。

## 【0043】

好適な脂環式ジカルボン酸は、例えば、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-および1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-および1,4-(ジカルボキシメチル)シクロヘキサンまたは4,4'-ジシクロヘキシルジカルボン酸である。

## 【0044】

この群の好ましいメンバーとしては、シュウ酸、アジピン酸、コハク酸、スベリン酸、セバシン酸、フタル酸、ジブチルマロン酸、ジベンジル-マロン酸またはブチル-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロン酸、またはピシクロヘプテンジカルボン酸のアシル基が挙げられ、具体例としてスクシネート、セバケート、フタレートおよびイソフタレートが挙げられる。

## 【0045】

Eがジカルバミン酸の二価アシル基である場合、これは、例えば、ヘキサメチレンジカルバミン酸のアシル基または2,4-トルイレンジカルバミン酸のアシル基である；

Tは、1~18個のC原子を有する直線状もしくは分枝鎖アルキレン、5~18個のC原子を有するシクロアルキレン、5~18個のC原子を有するシクロアルケニレン、フェニルによって置換されているか、または1~4個のC原子を有する1もしくは2個のアルキル基によって置換されているフェニルによって置換されている、1~4個のC原子を有する直線状もしくは分枝鎖アルキレンである；

bは、1、2または3であり、ただし、bはT中のC原子の数を超えないものとし、bが2または3である場合、各ヒドロキシル基はTの異なるC原子に結合するものとする；

Rは水素またはメチルである；そして

mは1~4である。

## 【0046】

10

20

30

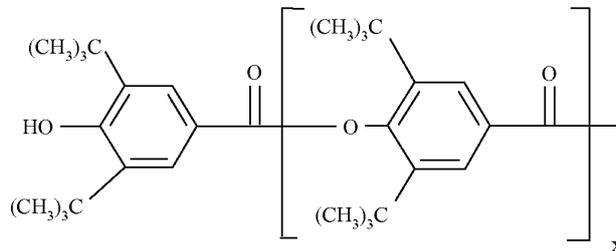
40

50

前記化合物において、変数  $m$  が 1 である場合、

$R_2$  は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキルもしくは場合により 1 以上の酸素原子によって中断された前記アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$  アルケニル、 $C_6 \sim C_{10}$  アリール、 $C_7 \sim C_{18}$  アラルキル、グリシジル、脂肪族、脂環式もしくは芳香族カルボン酸の一価アシル基、またはカルバミン酸、例えば 2 ~ 18 個の C 原子を有する脂肪族カルボン酸のアシル基、5 ~ 12 個の C 原子を有する脂環式カルボン酸のアシル基もしくは 7 ~ 15 個の C 原子を有する芳香族カルボン酸のアシル基であるか、または部分式

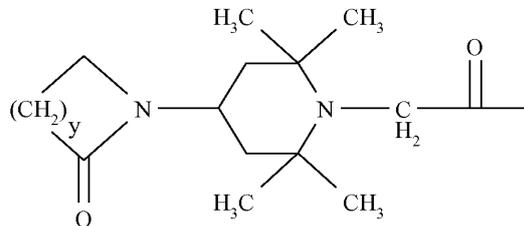
【化 10】



10

(式中、 $x$  は 0 または 1 である)

【化 11】



20

(式中、 $y$  は 2 ~ 4 である)

の基を表す；

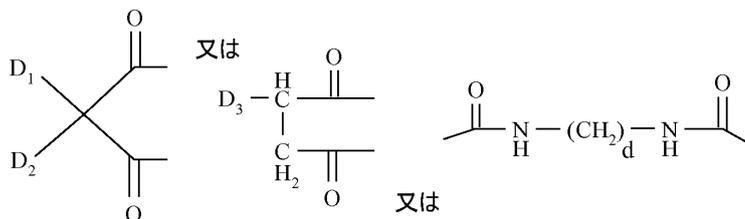
$m$  が 2 である場合、

$R_2$  は、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキレン、 $C_4 \sim C_{12}$  アルケニレン、キシリレン、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族もしくは芳香族ジカルボン酸の二価アシル基またはジカルバミン酸の二価アシル基、例えば、2 ~ 18 個の C 原子を有する脂肪族ジカルボン酸のアシル基、8 ~ 14 個の C 原子を有する脂環式もしくは芳香族ジカルボン酸のアシル基、または 8 ~ 14 個の C 原子を有する脂肪族、脂環式もしくは芳香族ジカルバミン酸のアシル基である；

30

または部分式

【化 12】



40

の基を表し、

式中、

$D_1$  および  $D_2$  は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、アリールもしくはアラルキル、例えば 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル基である；

$D_3$  は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキルまたは  $C_1 \sim C_{20}$  アルケニルである；そして

$d$  は 0 ~ 20 である；

$m$  が 3 である場合、

$R_2$  は、脂肪族、不飽和脂肪族、脂環式、または芳香族トリカルボン酸の三価アシル基

50

である；

mが4である場合、

R<sub>2</sub>は、飽和もしくは不飽和脂肪族または芳香族テトラ - カルボン酸、例えば、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - ブト - 2 - エンテトラカルボン酸、ならびに1, 2, 3, 5 - および1, 2, 4, 5 - ペンタンテトラカルボン酸の四価アシル基である；

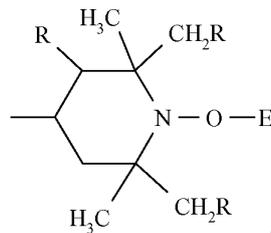
前述の化合物において、変数pが1、2または3である場合、

R<sub>3</sub>は、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub>アルキル、C<sub>5</sub> ~ C<sub>7</sub>シクロアルキル、C<sub>7</sub> ~ C<sub>9</sub>アラルキル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>18</sub>アルカノイル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>5</sub>アルケノイルまたはベンゾイルである；

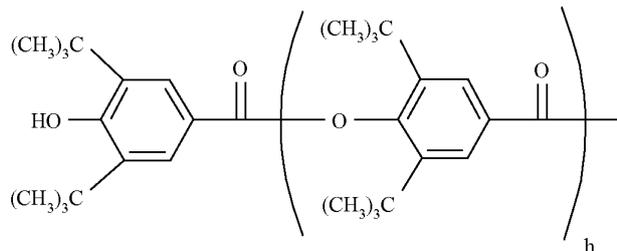
pが1である場合、

R<sub>4</sub>は、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>5</sub> ~ C<sub>7</sub>シクロアルキル、非置換またはシアノ、カルボニルもしくはカルバミドによって置換されたC<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub>アルケニルであるか、あるいはアリール、アラルキル、もしくはグリシジル、部分式 - CH<sub>2</sub> - CH(OH) - Zまたは部分式 - CO - Zもしくは - CONH - Z（式中、Zは、水素、メチルまたはフェニルである）の基であるか、または、部分式

【化13】



又は



（式中、hは0または1である）

の基を表す；

R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は一緒になって、pが1である場合、4 ~ 6個のC原子を有するアルキレンまたは2 - オキシ - ポリアルキレン、あるいは脂肪族または芳香族1, 2 - または1, 3 - ジカルボン酸の環状アシル基を表す；

pが2である場合、

R<sub>4</sub>は、直接結合であるか、またはC<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub>アルキレン、C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>アリーレン、キシリレン、-CH<sub>2</sub>CH(OH)-CH<sub>2</sub>基または部分式 - CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-X-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-（式中、Xは、C<sub>2</sub> ~ C<sub>10</sub>アルキレン、C<sub>6</sub> ~ C<sub>15</sub>アリーレンもしくはC<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>シクロアルキレンである）の基である；または、R<sub>3</sub>がアルカノイル、アルケノイルまたはベンゾイル以外であるとする、R<sub>4</sub>は、さらに脂肪族、脂環式もしくは芳香族ジカルボン酸またはジカルバミン酸の二価アシル基を表すか、あるいは基 - CO - を表す；あるいは

R<sub>4</sub>は、部分式

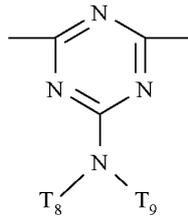
10

20

30

40

## 【化 1 4】



(式中、 $T_8$ および $T_9$ は独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるか、または $T_8$ および $T_9$ は一緒になって、 $C_4 \sim C_8$ アルキレンもしくは3 - オキサペンタメチレンを表し、例えば $T_8$ および $T_9$ は一緒になって3 - オキサペンタメチレンである)の基を表す；

10

$p$ が3である場合、

$R_4$ は2, 4, 6 - トリアジニルである；

$n$ は1または2である；

$n$ が1である場合、

$R_5$ および $R'_5$ は、独立して、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_7 \sim C_{12}$ アラルキルであるか、または $R_5$ はさらに水素を表すか、あるいは $R_5$ および $R'_5$ は一緒になって、 $C_2 \sim C_8$ アルキレンもしくはヒドロキシアルキレンまたは $C_4 \sim C_{24}$ アシルオキシアルキレンである；

20

$n$ が2である場合、

$R_5$ および $R'_5$ は一緒になって、部分式 $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ の基である；

$R_6$ は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、アリル、ベンジル、グリシジルもしくは $C_2 \sim C_6$ アルコキシアルキルである；または

$n$ が1である場合、

$R_7$ は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_3 \sim C_5$ アルケニル、 $C_7 \sim C_9$ アラルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシアルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、グリシジル、部分式 $-(CH_2)_t-COO-Q$ の基または部分式 $-(CH_2)_t-O-CO-Q$ (式中、 $t$ は1もしくは2であり、 $Q$ は $C_1 \sim C_4$ アルキルもしくはフェニルである)の基である；または

30

$n$ が2である場合、

$R_7$ は、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_6 \sim C_{12}$ アリーレン、部分式 $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ の基であり、式中、 $X$ は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキレン、 $C_6 \sim C_{15}$ アリーレンもしくは $C_6 \sim C_{12}$ シクロアルキレン、または部分式

$-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)_2-$

の基であり、

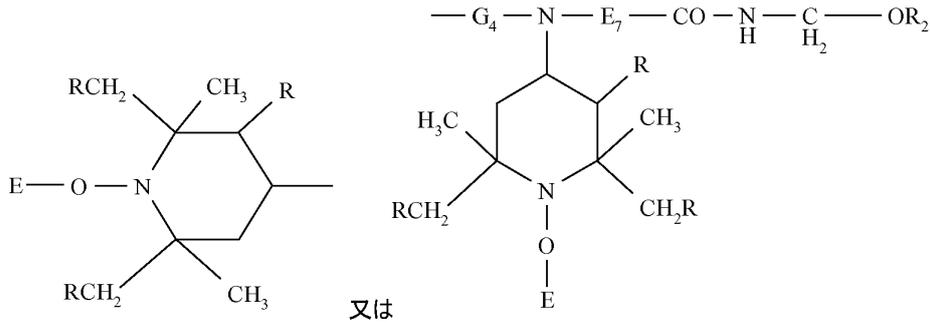
式中、 $Z'$ は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、アリル、ベンジル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルまたはベンゾイルである；

$Q_1$ は、 $-N(R_8)-$ または $-O-$ である； $E_7$ は、 $C_1 \sim C_3$ アルキレン、 $-CH_2-CH(R_9)-O-$ 基(式中、 $R_9$ は、水素、メチルもしくはフェニルである)、 $-(CH_2)_3-NH-$ 基または直接結合である；

40

$R_{10}$ は、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、 $R_8$ は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{12}$ アラルキル、シアノエチル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $-CH_2-CH(R_9)-OH$ 基(式中、 $R_9$ は前記定義の意味を有する)である；または部分式

【化 1 5】



10

の基を表し、

式中、G<sub>4</sub>は、C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキレンもしくはC<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>アリーレンである；またはR<sub>8</sub>は、部分式 - E<sub>7</sub> - CO - NH - CH<sub>2</sub> - OR<sub>10</sub>の基である；

式Fは、T<sub>3</sub>がエチレンまたは1, 2 - プロピレンであるポリマーの反復構造単位を示し、アルキルアクリレートまたはメタクリレートとのアルファ - オレフィンコポリマー；例えば、エチレンおよびエチルアクリレートのコポリマーから誘導される反復構造単位であり、ここで、kは2～100である；

T<sub>4</sub>は、pが1または2である場合のR<sub>4</sub>と同じ意味を有する；

T<sub>5</sub>はメチルである；

20

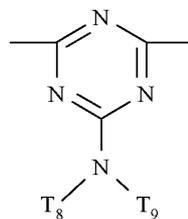
T<sub>6</sub>はメチルもしくはエチルであるか、またはT<sub>5</sub>およびT<sub>6</sub>は一緒になって、テトラメチレンまたはペンタメチレンであり、例えばT<sub>5</sub>およびT<sub>6</sub>はそれぞれメチルである；

MおよびYは、独立して、メチレンまたはカルボニルであり、そしてT<sub>4</sub>はエチレンであり、ここで、nは2である；

T<sub>7</sub>はR<sub>7</sub>として定義されたとおりであり、そしてT<sub>7</sub>は例えばオクタメチレンであり、ここで、nは2である；

T<sub>10</sub>およびT<sub>11</sub>は、独立して2～12個のC原子を有するアルキレンである；またはT<sub>11</sub>は、部分式

【化 1 6】

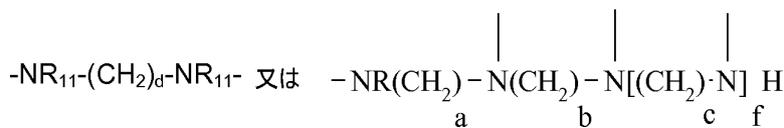


30

の基を表す

T<sub>12</sub>はピペラジニルであるか、または部分式

【化 1 7】

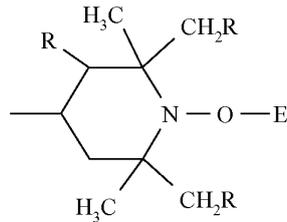


40

の基を表し、

式中、R<sub>11</sub>は、R<sub>3</sub>として定義されたとおりであるか、またはさらに部分式

## 【化 1 8】



の基を表す

a、bおよびcは、独立して、2または3であり、fは0または1であり、例えば、a およびcはそれぞれ3であり、bは2であり、fは1である；そして 10

eは、2、3または4であり、例えば4である；

T<sub>13</sub>は、R<sub>2</sub>と同じである。ただし、T<sub>13</sub>は、nが1である場合は水素以外であるとする；

E<sub>1</sub>およびE<sub>2</sub>は、異なり、それぞれ、-CO-または-N(E<sub>5</sub>)-（式中、E<sub>5</sub>は水素、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルもしくはC<sub>4</sub>~C<sub>24</sub>アルコキシカルボニルアルキルである）であり、例えばE<sub>1</sub>は-CO-であり、E<sub>2</sub>は-N(E<sub>5</sub>)-である；

E<sub>3</sub>は、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>アルキル、フェニル、ナフチル、塩素もしくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルによって置換された前記フェニルまたは前記ナフチル、またはC<sub>7</sub>~C<sub>12</sub>フェニルアルキル、あるいは1~4個のC原子を有するC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルによって置換された前記フェニルアルキルである； 20

E<sub>4</sub>は、水素、1~30個のC原子を有するアルキル、フェニル、ナフチルもしくは7~12個のC原子を有するフェニルアルキルであるか、または

E<sub>3</sub>およびE<sub>4</sub>は、一緒になって、4~17個のC原子を有するポリメチレン、または4個までのC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル基、例えばメチルによって置換された前記ポリメチレンである；

E<sub>6</sub>は、脂肪族または芳香族四価基である；

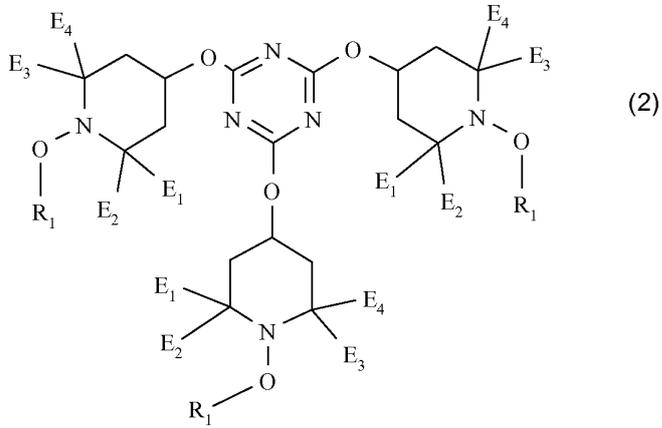
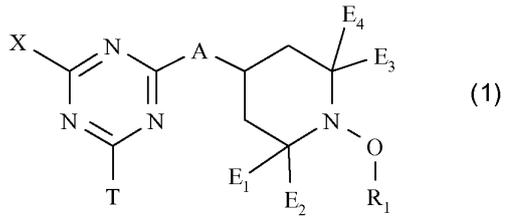
式(N)のR<sub>2</sub>は、mが1である場合に、前記定義のとおりである；

G<sub>1</sub>は、直接結合、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキレン、フェニレンまたは-NH-G'-NHであり、式中、G'はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキレンである。 30

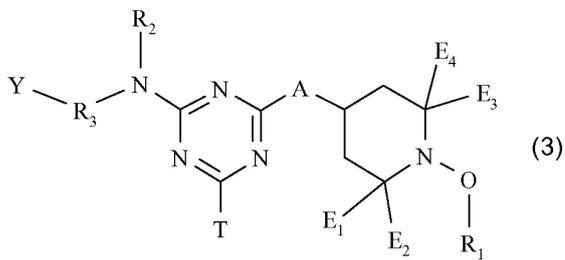
## 【0047】

好適なテトラアルキルピペリジンまたはテトラアルキルピペラジン誘導体は、例えば、式1~12の化合物である；

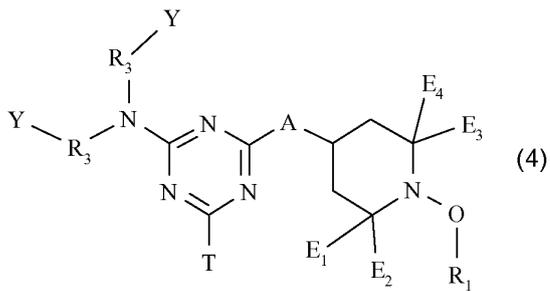
## 【化 19】



10



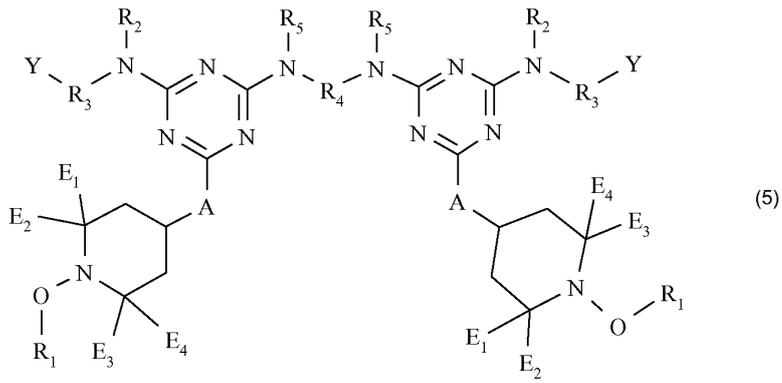
20



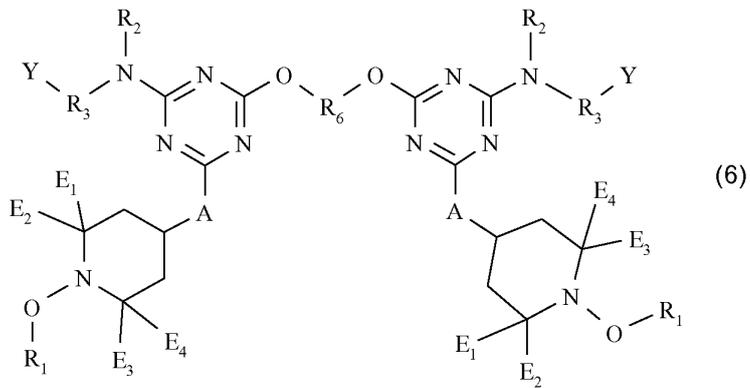
30

## 【 0 0 4 8 】

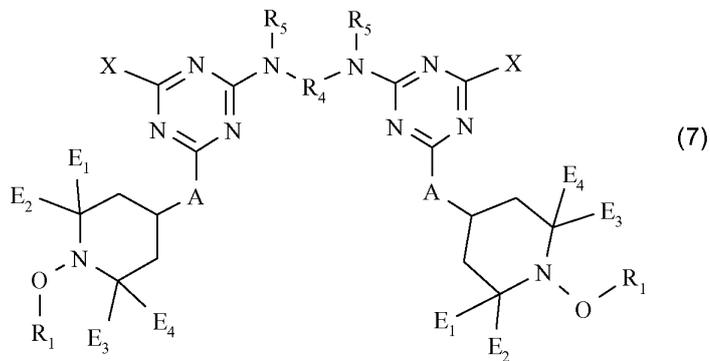
【化 2 0】



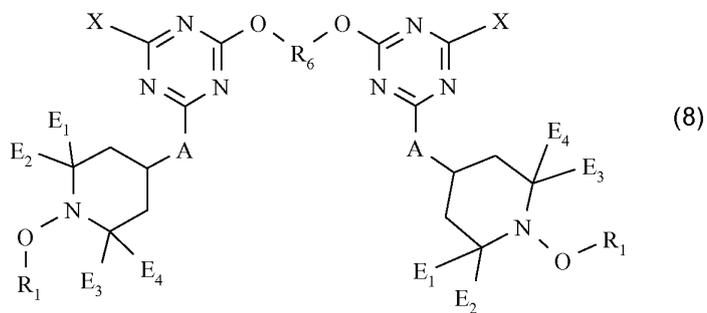
10



20



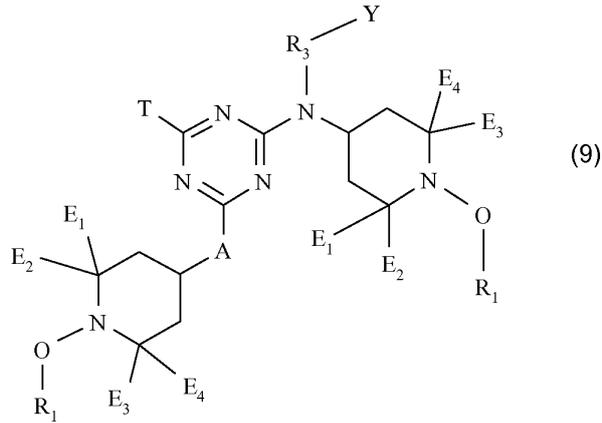
30



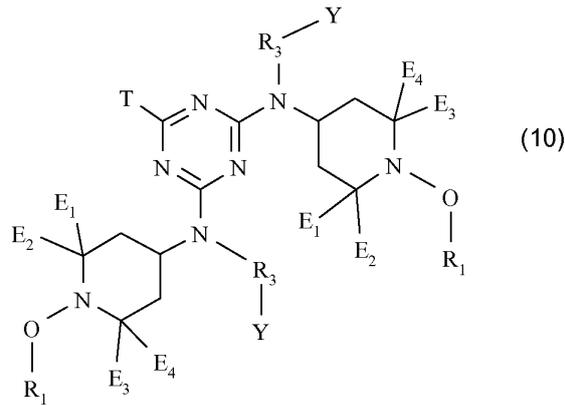
40

【 0 0 4 9 】

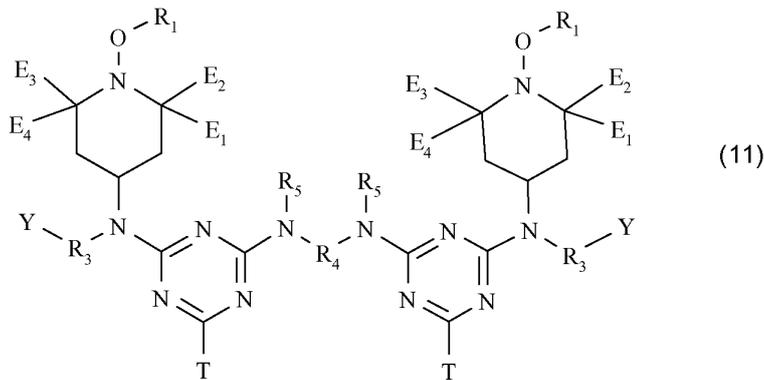
## 【化 2 1】



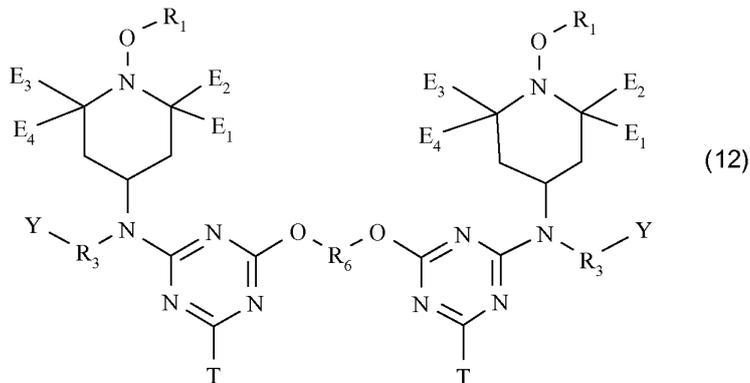
10



20



30



40

## 【 0 0 5 0 】

式中、

$E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ および $E_4$ は独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるか、または $E_1$ および $E_2$ は独立して $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 $E_3$ および $E_4$ は一緒になってペンタメチレンであるか、または $E_1$ と $E_2$ ；および $E_3$ と $E_4$ はそれぞれ一緒になってペンタメチレンである；

50

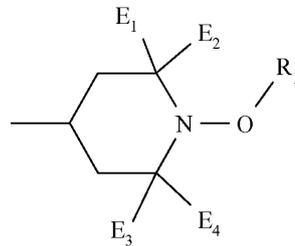
$R_1$ は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、7～12個の炭素原子を有する二環式もしくは三環式炭化水素基、 $C_7 \sim C_{15}$ フェニルアルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールまたは1～3個の $C_1 \sim C_8$ アルキルによって置換された前記アリールである；

$R_2$ は、水素または直線状もしくは分枝鎖 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである；

$R_3$ は、1～8個の炭素原子を有するアルキレンであるか、または $R_3$ は、 $-CO-$ 、 $-CO-R_4-$ 、 $-CONR_2-$ 、もしくは $-CO-NR_2-R_4$ である；

$R_4$ は $C_1 \sim C_8$ アルキレンである；

$R_5$ は、水素、直線状もしくは分枝鎖 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、または部分式【化22】



10

の基を表す。

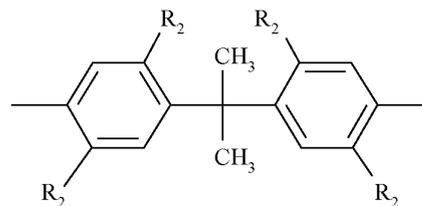
【0051】

あるいは、 $R_4$ がエチレンである場合、2個の $R_5$ メチル置換基は、直接結合によってトリアジン架橋基 $-N(R_5)-R_4-N(R_5)-$ で結合することができ、ピペラジン-1,4-ジイル基を形成する；

20

$R_6$ は $C_2 \sim C_8$ アルキレンであるか、または部分式

【化23】



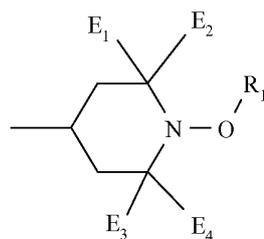
30

の基を表す

ただし、 $R_6$ が前記構造である場合、Yは $-OH$ 以外であるとする；

Aは、 $-O-$ または $-NR_7-$ であり、ここで、 $R_7$ は、水素、直線状もしくは分枝鎖 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである；または $R_7$ は、部分式

【化24】

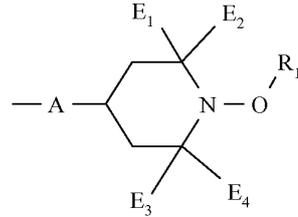


40

の基である

Tは、フェノキシ、1もしくは2個の $C_1 \sim C_8$ アルキルまたは $C_1 \sim C_8$ アルコキシによって置換されたフェノキシ、あるいは $-N(R_2)_2$ であり、ただし、 $R_2$ は水素以外であるとする；あるいはTは部分式

## 【化 2 5】



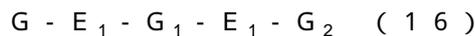
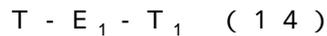
の基である

Xは、 $-NH_2$ 、 $-NCO$ 、 $-OH$ 、 $-O$ -グリシジル、または $-NHNH_2$ であり、そして

Yは、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_2$ であり、ここで、 $R_2$ は水素以外である；またはYは、 $-NCO$ 、 $-COOH$ 、オキシラニル、 $-O$ -グリシジル、もしくは $-Si(OR_2)_3$ である；

あるいは組み合わせ $R_3-Y$ は、 $-CH_2CH(OH)R_2$ であり、ここで、 $R_2$ はアルキルまたは1~4個の酸素原子によって中断された前記アルキルであるか、あるいは $R_3-Y$ は $-CH_2OR_2$ である；あるいは

ここで、ヒンダードアミン化合物は、 $N, N', N''$ -トリス{2, 4-ビス[(1-ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アルキルアミノ]-s-トリアジン-6-イル}-3, 3'-エチレンジイミノジプロピルアミン； $N, N', N''$ -トリス{2, 4-ビス[(1-ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アルキルアミノ]-s-トリアジン-6-イル}-3, 3'-エチレンジイミノジプロピルアミン、および式



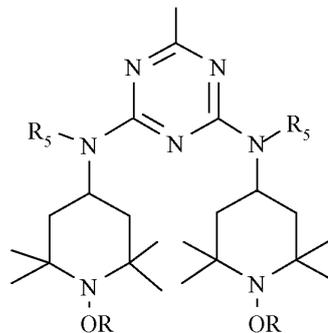
により記載されるような架橋誘導体の混合物である

ここで、テトラアミン(13)において、

$R_1$ および $R_2$ はs-トリアジン部分Eである； $R_3$ および $R_4$ の一方はs-トリアジン部分Eであり、 $R_3$ または $R_4$ のもう一方は水素である；

Eは

## 【化 2 6】



である

Rは、メチル、プロピル、シクロヘキシルまたはオクチル、例えばシクロヘキシルである；

$R_5$ は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、例えばn-ブチルである；

ここで、式(14)および(15)の化合物において、Rがプロピル、シクロヘキシルまたはオクチルである場合、Tおよび $_1$ は、式13で定義されるように、それぞれ $R_1 \sim R_4$ によって置換されたテトラアミンであり、ここで

10

20

30

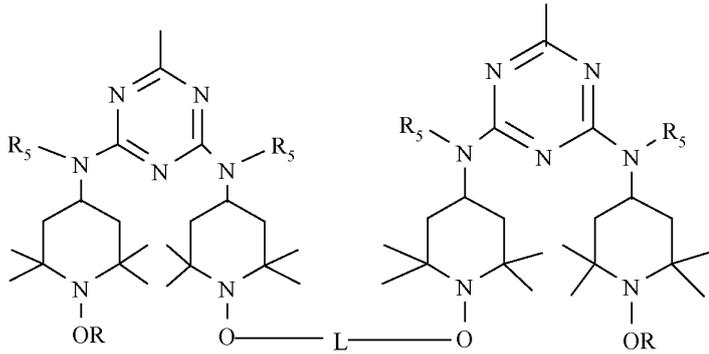
40

50

(1) 各テトラアミン中の *s*-トリアジン部分 E のうちの 1 つは、基  $E_1$  によって置換され、これは 2 つのテトラアミン T と  $T_1$  の間にブリッジを形成する；

$E_1$  は、部分式

【化 27】



10

の基である、または

(2) 基  $E_1$  は、式 15 と同じテトラアミン T において両末端を有し得、ここで、テトラアミンの 2 つの E 部分は、1 つの  $E_1$  基により置換される；または

(3) テトラアミン T の 3 つの *s*-トリアジン置換基は全て  $E_1$  であり得、したがって 1 つの  $E_1$  が T および  $T_1$  と結合し、第 2 の  $E_1$  はテトラアミン T で両端を有する；

L は、プロパンジイル、シクロヘキサンジイルまたはオクタンジイルである；

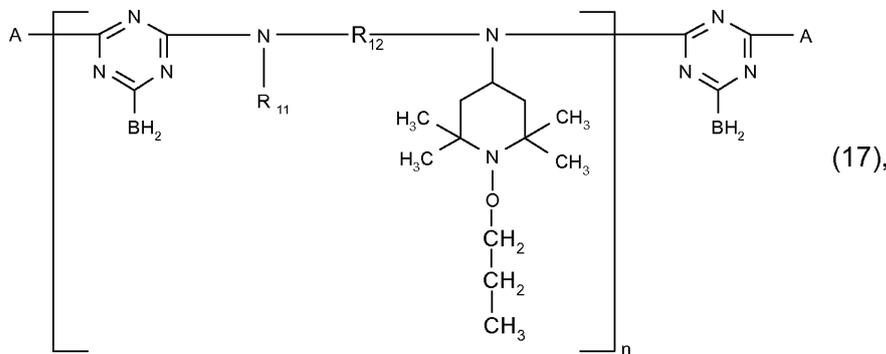
ここで、化合物 (16) において、

G、 $G_1$  および  $G_2$  はそれぞれ、G および  $G_2$  がそれぞれ  $E_1$  によって置換された *s*-トリアジン部分 E の 1 つを有し、 $G_1$  が  $E_1$  によって置換された 2 つのトリアジン部分 E を有し、したがって、G と  $G_1$  の間にブリッジがあり、 $G_1$  と  $G_2$  の間に第 2 のブリッジがある以外、式 I で定義されるような  $R_1 \sim R_4$  によって置換されたテトラアミンである；

この混合物は、2 ~ 4 当量の 2, 4 - ビス [ (1 - ヒドロカルビル - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) プチルアミノ ] - 6 - クロロ - *s*-トリアジンを 1 当量の N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミンと反応させることによって製造される；

あるいは、ヒンダードアミンは、式 (17)

【化 28】



(17),

40

の化合物である

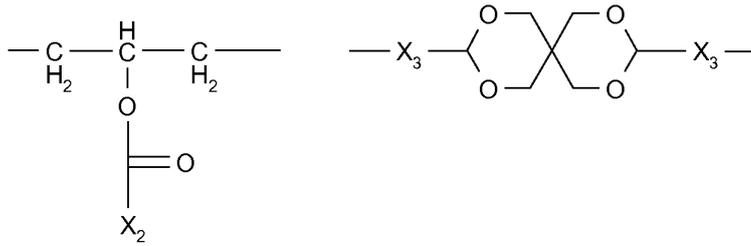
式中、添字 n は 1 ~ 15 であり；

$R_{12}$  は、 $C_2 \sim C_{12}$  アルキレン、 $C_4 \sim C_{12}$  アルケニレン、 $C_5 \sim C_7$  シクロアルキレン、 $C_5 \sim C_7$  シクロアルキレン - ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキレン)、 $C_1 \sim C_4$  アルキレン - ジ ( $C_5 \sim C_7$  シクロアルキレン)、フェニレン - ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキレン) または 1, 4 - ピペラジンジイル、- O - もしくは  $>N - X_1$  によって中断された  $C_4 \sim C_{12}$  アルキレンであり、 $X_1$  は  $C_1 \sim C_{12}$  アシルもしくは ( $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ) カルボニルであるか、または

50

水素以外の下記の  $R_{14}$  の定義の 1 つを有するか；または  $R_{12}$  は部分式：

【化 29】



10

の基である

$X_2$  は、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、置換されていないか、または 1、2 もしくは 3 個の  $C_1 \sim C_4$  アルキルで置換された  $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルキル；置換されていないか、または 1、2 もしくは 3 個の  $C_1 \sim C_4$  アルキルもしくは  $C_1 \sim C_4$  アルコキシにより置換されたフェニル；置換されていないか、またはフェニル上で 1、2 もしくは 3 個の  $C_1 \sim C_4$  アルキルにより置換された  $C_7 \sim C_9$  フェニルアルキルである；そして

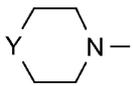
$X_3$  基は、互いに独立して、 $C_2 \sim C_{12}$  アルキレンである；

$R_{13}$ 、 $R_{14}$  および  $R_{15}$  は、同一または異なり、水素、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、置換されていないか、または 1、2 もしくは 3 個の  $C_1 \sim C_4$  アルキルにより置換された  $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルキル； $C_3 \sim C_{18}$  アルケニル、置換されていないか、または 1、2 もしくは 3 個の  $C_1 \sim C_4$  アルキルもしくは  $C_1 \sim C_4$  アルコキシにより置換されたフェニル；置換されていないか、またはフェニル上で 1、2 もしくは 3 個の  $C_1 \sim C_4$  アルキルによって置換された  $C_7 \sim C_9$  フェニルアルキル；テトラヒドロフルフリルまたは

20

2、3 もしくは 4 位で  $-OH$ 、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシ、ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) アミノまたは部分式：

【化 30】



30

の基により置換された  $C_2 \sim C_4$  アルキルであり、

$Y$  は、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$  もしくは  $>N-CH_3$  であるか、または  $-N$  ( $R_{14}$ ) ( $R_{15}$ ) はさらに基

【化 31】

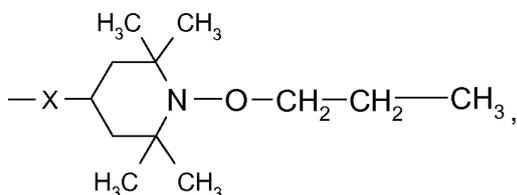


である；

$A$  基は、互いに独立して、 $-OR_{13}$ 、 $-N(R_{14})(R_{15})$  または部分式：

40

【化 32】



の基である

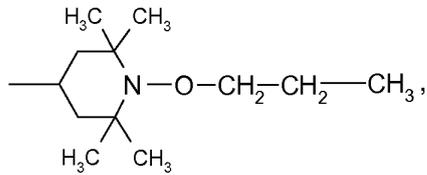
ここで、

50

X は - O - または > N - R<sub>16</sub> である ;

R<sub>16</sub> は、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>18</sub> アルケニル、置換されていないか、または 1、2 もしくは 3 個の C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルにより置換された C<sub>5</sub> ~ C<sub>12</sub> シクロアルキル ; 置換されていないか、またはフェニル上で 1、2 もしくは 3 個の C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルにより置換された C<sub>7</sub> ~ C<sub>9</sub> フェニルアルキル ; テトラヒドロフルフリル、部分式 :

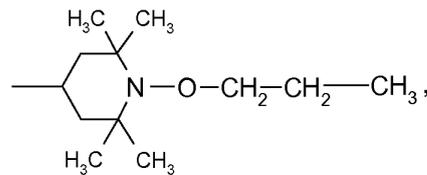
【化 3 3】



10

の基、または 2、3 もしくは 4 位で、- O H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルコキシ、ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) アミノまたは部分式

【化 3 4】



20

の基により置換された C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルである、

R<sub>11</sub> は、R<sub>16</sub> についての定義のうちの 1 つを有する ; そして

B 基は、互いに独立して、A について記載した定義のうちの 1 つを有する。

【0052】

テトラアルキルピペリジンおよびテトラアルキルピペラジン化合物は、当該技術分野で公知であり、N - アルコキシヒンダードアミンおよび NOR - ヒンダードアミンまたは NOR - ヒンダードアミン光安定剤または NOR - HALS としても知られ、例えば米国特許明細書第 5,004,770 号、同第 5,204,473 号、同第 5,096,950 号、同第 5,300,544 号、同第 5,112,890 号、同第 5,124,378 号、同第 5,145,893 号、同第 5,216,156 号、同第 5,844,026 号、同第 6,117,995 号または同第 6,271,377 号で開示されているものである。

30

【0053】

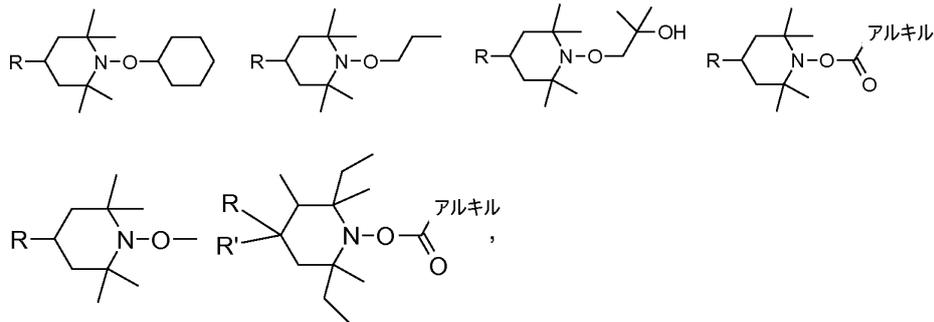
米国特許明細書第 6,271,377 号、および 2000 年 2 月 17 日に出願された、公開された米国特許出願第 09/505,529 号、ならびに 2001 年 2 月 27 日に出願された第 09/794,710 号は、ヒンダードヒドロキシアルコキシアミン安定剤を開示する。ヒンダードヒドロキシアルコキシアミン安定剤は、N - ヒドロキシアルコキシヒンダードアミン、または NOR o l - HALS として知られている。

【0054】

代表的構造は次のとおりである :

40

## 【化 3 5】



10

## 【0055】

ここで、R および R' の定義は、N -、O - または C 置換基を含む。

## 【0056】

基 E が - O - C ( O ) - C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキルである場合、化合物はヒドロキシルアミンエステルである。

## 【0057】

ヒドロキシルアミンを酸誘導体と反応させて、最終ヒドロキシルアミンエステルを形成する。そのようなエステル化法は公知であり、文献で記載されている。

## 【0058】

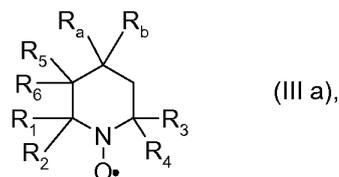
特に好適な化合物の製造は、国際特許出願第 WO 0 1 / 9 0 1 1 3 号に記載されている。

20

## 【0059】

好ましい実施形態によれば、テトラアルキルピペリジン誘導体は、

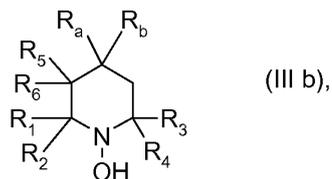
## 【化 3 6】



30

の 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン - 1 - オキシド、

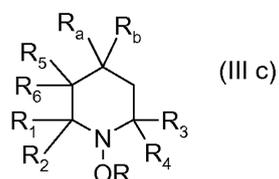
## 【化 3 7】



40

の 1 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン、

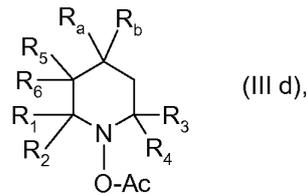
## 【化 3 8】



50

の 1 - アルコキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン、  
式

【化 3 9】



10

の 1 - アシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - ピペリジン  
の群から選択され、

式中、

$R_a$  および  $R_b$  の一方は

水素もしくは N 置換基を表し、もう一方は O 置換基もしくは C 置換基を表す；または

$R_a$  および  $R_b$  はどちらも水素、O 置換基または C 置換基を表す；

$R$  は、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_5 \sim C_6$  シクロアルキルもしくは  $C_2 \sim C_{20}$  アルキル、さらなる置換基を有する  $C_5 \sim C_6$  シクロアルキルもしくは  $C_2 \sim C_{20}$  アルケニルを表す；

$Ac$  は、 $C_1 \sim C_{20}$  モノカルボン酸または  $C_1 \sim C_{20}$  ジカルボン酸のアシル基を表す；そして

20

$R_1 \sim R_4$  は、それぞれ  $C_1 \sim C_4$  アルキルを表す；そして

$R_5$  および  $R_6$  は、互いに独立して、水素または、 $C_1 \sim C_4$  - アルキル、 $C_1 \sim C_3$  アルキルフェニルおよびフェニルからなる群から選択される置換基を表す；そして

$R_5$  および  $R_6$  は一緒になってオキソを表す。

【0060】

好ましい実施形態によれば、組成物は、成分 b) として、少なくとも 1 つのテトラアルキルピペリジン誘導体 III a、III b、III c または III d を含み、

ここで、

$R_a$  および  $R_b$  の一方は水素もしくは N 置換基を表し、もう一方は O 置換基もしくは C 置換基を表す；または

30

$R_a$  および  $R_b$  はどちらも水素、O 置換基または C 置換基を表す；

$R$  は、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_5 \sim C_6$  シクロアルキルまたは  $C_2 \sim C_8$  アルキル、さらなる置換基を有する  $C_5 \sim C_6$  シクロアルキルまたは  $C_2 \sim C_8$  アルケニルを表す；

$Ac$  は  $C_1 \sim C_8$  カルボン酸のアシル基を表す；そして

$R_1 \sim R_4$  はそれぞれメチルである；そして

$R_5$  および  $R_6$  はそれぞれ水素を表す。

【0061】

特に好ましい実施形態によれば、組成物は、成分 b) として、少なくとも 1 つのテトラアルキルピペリジン誘導体 III a、III b、III c または III d を含み、

ここで、

40

$R_a$  および  $R_b$  の一方は水素もしくは N 置換基を表し、もう一方は O 置換基もしくは C 置換基を表す；または

$R_a$  および  $R_b$  はどちらも、O 置換基または C 置換基を表す；

$R$  は、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_5 \sim C_6$  シクロアルキルもしくは  $C_2 \sim C_8$  アルキル、またはヒドロキシによって置換された  $C_5 \sim C_6$  シクロアルキルもしくは  $C_2 \sim C_8$  アルケニルを表す；

$Ac$  は  $C_1 \sim C_8$  カルボン酸のアシル基を表す；そして

$R_1 \sim R_4$  はそれぞれメチルである；そして

$R_5$  および  $R_6$  はそれぞれ水素を表す。

【0062】

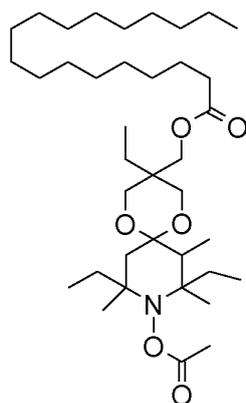
50

好ましい実施形態によれば、成分 b ) は、

- 1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - オクタデシルアミノピペリジン、  
 ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)セバケート (Tinuvin NOR371 (登録商標))、  
 2, 4 - ビス[(1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)ブチルアミノ] - 6 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ - s - トリアジン、  
 ビス(1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)アジペート、  
 2, 4 - ビス[(1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)ブチルアミノ] - 6 - クロロ - s - トリアジン、  
 1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、  
 1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、  
 1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 4 - オクタデカノイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、  
 ビス(1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)セバケート、  
 ビス(1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)アジペート、  
 2, 4 - ビス{N - [1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル] - N - ブチルアミノ} - 6 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - s - トリアジン、  
 2, 4 - ビス[(1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)ブチルアミノ] - 6 - クロロ - s - トリアジンの N, N' - ビス(3 - アミノプロピル)エチレンジアミン)との反応生成物、  
 2, 4 - ビス[(1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)ブチルアミノ] - 6 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ - s - トリアジン、  
 4, 4' - ヘキサメチレンビス(アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン)および 2 - クロロ - 4, 6 - ビス(ジブチルアミノ) - s - トリアジンでエンドキャップされた 2, 4 - ジクロロ - 6 - [(1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)ブチルアミノ] - s - トリアジンの縮合生成物であるオリゴマー化合物、

式

【化 4 0】



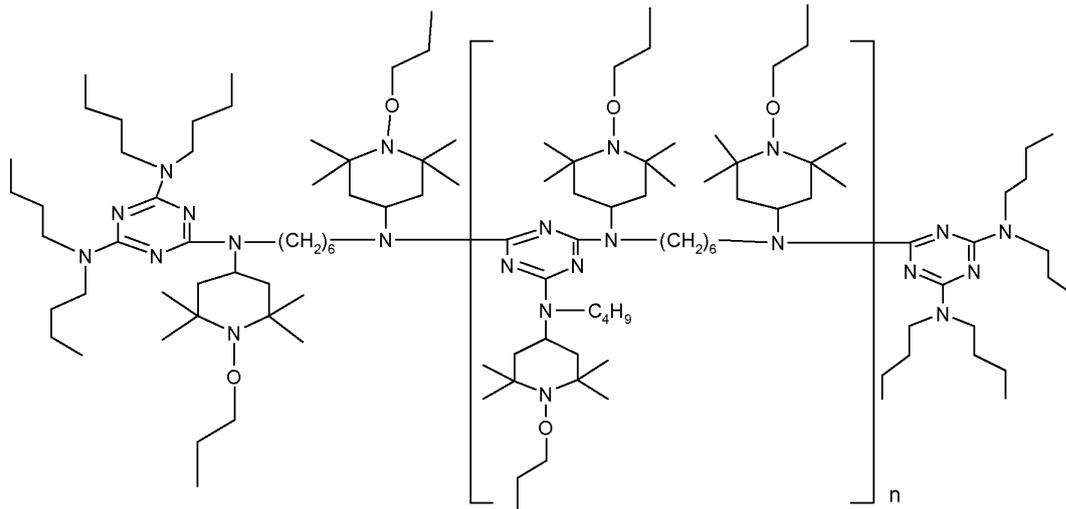
(Irgatec CR 76®)

の化合物  
および式

40

50

## 【化 4 1】



10

(式中、 $n$ は1～15である)(Flamestab NOR116(登録商標))  
の化合物

からなる群から選択される少なくとも1つのテトラアルキルピペリジン誘導体IIICまたはIIIDからなる。

20

## 【0063】

前述の化合物は、一部商品である。代表的な化合物は、Cibaにより以下の商標名Flamestab NOR116(登録商標)、Tinuvin NOR371(登録商標)またはIrgatec CR76(登録商標)で販売されている。

## 【0064】

## 成分c)

ポリマー基体という用語は、その範囲内に熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーを含む。

## 【0065】

好適な熱可塑性ポリマーのリストを以下に記載する：

30

1. モノオレフィンおよびジオレフィンのポリマー、例えば、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブト-1-エン、ポリ-4-メチルペント-1-エン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイソプレンまたはポリブタジエン、ならびにシクロオレフィンのポリマー、例えば、シクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー、ポリエチレン(これは場合により架橋し得る)、例えば高密度ポリメチレン(HDPE)、高密度および高分子量ポリエチレン(HDPE-HMW)、高密度および超高分子量ポリエチレン(HDPE-UHMW)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(VLDPE)および(ULDPE)。

## 【0066】

ポリオレフィン、すなわち前記段落で例示されたモノオレフィンのポリマー、好ましくはポリエチレンおよびポリプロピレンは、異なる方法により製造することができ、特に以下の方法で製造することができる：

40

a) ラジカル重合(通常、高圧下、高温で)。

## 【0067】

b) 周期律表のIVb、Vb、VIbまたはVII族の1以上の金属を通常含有する触媒を用いる触媒重合。これらの金属は、通常、1以上のリガンド、典型的にはオキシド、ハライド、アルコラート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニルおよび/またはアリールを有し、これは または 結合配位のいずれかであり得る。これらの金属錯体は、遊離形態であり得るか、または基体上、典型的には活性化塩化マグネシウム、塩化チタン(III)、アルミナまたは酸化ケイ素上に固定され得る。これらの触媒は、

50

重合媒体中に可溶性または不溶性であり得る。触媒を単独で重合において使用することができる、またはさらなるアクチベーター、典型的には金属アルキル、金属水素化物、金属アルキルハライド、金属アルキルオキシドまたは金属アルキルオキサンを用いることができ、前記金属は、周期律表の I a、II a および / または III a 族の元素である。アクチベーターは、好都合には、さらなるエステル、エーテル、およびアミンまたはシリルエーテル基で修飾することができる。これらの触媒系は、通常、Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler-Natta)、TNZ (Dupont)、メタロセンまたはシングルサイト触媒 (SSC) と称される。

【0068】

2.1) で記載されるポリマーの混合物、例えば、ポリプロピレンとポリイソブチレン、ポリプロピレンとポリエチレン (例えば、PP/HDPE、PP/LDPE) の混合物および異なる種類のポリエチレンの混合物 (例えば、LDPE/HDPE)。

【0069】

3. モノオレフィンおよびジオレフィンの互いの、または他のビニルモノマーとのコポリマー、例えば、エチレン/プロピレンコポリマー、直線状低密度ポリエチレン (LLDPE) およびその低密度ポリエチレン (LDPE) との混合物、プロピレン/ブト-1-エンコポリマー、プロピレン/イソブチレンコポリマー、エチレン/ブト-1-エンコポリマー、エチレン/ヘキセンコポリマー、エチレン/メチルペンテンコポリマー、エチレン/ヘプテンコポリマー、エチレン/オクテンコポリマー、エチレン/ビニルシクロヘキサンコポリマー、エチレン/シクロオレフィンコポリマー (例えば、COC のようなエチレン/ノルボルネン)、エチレン/1-オレフィンコポリマー、ここで、1-オレフィンは *in situ* で生成される; プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソプレンコポリマー、エチレン/ビニルシクロヘキセンコポリマー、エチレン/アルキルアクリレートコポリマー、エチレン/アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマーまたはエチレン/アクリル酸コポリマーおよびそれらの塩 (イオンマー) ならびに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またはエチリデン-ノルボルネンとのターポリマー; ならびにそのようなコポリマーの互いの、および前記 1) で記載したポリマーとの混合物、例えば、ポリプロピレン/エチレン-プロピレンコポリマー、LDPE/エチレン-酢酸ビニルコポリマー (EVA)、LDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー (EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA および交互またはランダムポリアルキレン/一酸化炭素コポリマーおよびそれらと他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物。

【0070】

4. 炭化水素樹脂 (例えば、C<sub>5</sub>~C<sub>9</sub>)、例えばその水素化修飾物 (例えば、粘着付与剤) ならびにポリアルキレンおよびデンブンの混合物;

前述のホモポリマーおよびコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタクチック、半アイソタクチックまたはアタクチックを包含する立体構造を有し得; ここで、アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーも含まれる。

【0071】

5. 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)。

【0072】

6. スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエンの全ての異性体、特に p-ビニルトルエン、エチルスチレンの全ての異性体、プロピルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン、およびビニルアントラセン、ならびにそれらの混合物をはじめとする、ビニル芳香族モノマーから誘導される芳香族ホモポリマーおよびコポリマー。ホモポリマーおよびコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタクチック、半アイソタクチックまたはアタクチックを包含する立体構造を有し得; ここで、アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーも含まれる;

【0073】

a) 前記ビニル芳香族モノマーと、エチレン、プロピレン、ジエン、ニトリル、酸、無

10

20

30

40

50

水マレイン酸、マレイミド、酢酸ビニルおよび塩化ビニルまたはアクリル誘導体およびそれらの混合物から選択されるモノマーを含むコポリマー、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/エチレン(インターポリマー)、スチレン/アルキルメタクリレート、スチレン/ブタジエン/アルキルアクリレート、スチレン/ブタジエン/アルキルメタクリレート、スチレン/無水マレイン酸、スチレン/アクリロニトリル/メチルアクリレート；高衝撃強度のスチレンコポリマーおよび別のポリマー、例えば、ポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン/プロピレン/ジエンターポリマーの混合物；ならびに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。

10

## 【0074】

b) 6) で記載されるポリマーの水素化から誘導される水素化芳香族ポリマー、例えば特に、しばしばポリビニルシクロヘキサン(PVCH)と称されるアタクチックポリスチレンの水素化によって製造されるポリシクロヘキシルエチレン(PCHE)。

## 【0075】

c) 6a) で記載されるポリマーの水素化から誘導される水素化芳香族ポリマー。ホモポリマーおよびコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタクチック、半アイソタクチックまたはアタクチックを包含する立体構造を有し得；ここで、アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーも含まれる。

## 【0076】

20

7. スチレンまたは -メチルスチレンなどのビニル芳香族モノマーのグラフトコポリマー、例えば、ポリブタジエン上スチレン、ポリブタジエン-スチレン上スチレンまたはポリブタジエン-アクリロニトリルコポリマー；ポリブタジエン上スチレンおよびアクリロニトリル(またはメタクリロニトリル)；ポリブタジエン上スチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレート；ポリブタジエン上スチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエン上スチレン、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；ポリブタジエン上スチレンおよびマレイミド；ポリブタジエン上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；エチレン/プロピレン/ジエンターポリマー上スチレンおよびアクリロニトリル；ポリ-アルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレート上スチレンおよびアクリロニトリル、ならびにそれらと6)で列挙されたコポリマーとの混合物、例えば、ABS、MBS、ASAまたはAESポリマーとして知られるコポリマー混合物。

30

## 【0077】

8. ハロゲン含有ポリマー、例えば、ポリクロロプレン、塩化ゴム、イソブチレン-イソプレンの塩素化および臭素化コポリマー(ハロブチルゴム)、塩素化またはスルホ塩素化ポリエチレン、エチレンおよび塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモポリマーおよびコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ならびにそのコポリマー、例えば、塩化ビニル/塩化ビニリデン、塩化ビニル/酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン/-酢酸ビニルコポリマー。

40

## 【0078】

9. , -不飽和酸およびその誘導体から誘導されるポリマー、例えば、ポリアクリレートおよびポリメタクリレート；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミドおよびポリアクリロニトリル、ブチルアクリレートで耐衝撃性改良されたもの。

## 【0079】

10. 9) で記載されたモノマーの、互いとの、または他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル/ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル/アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル/アルコキシアルキルアクリレートまたはアクリロニトリル/ハロゲン化ビニルコポリマーまたはアクリロニトリル/アルキルメタクリ

50

レート/ブタジエンターポリマー。

【0080】

11. 不飽和アルコールおよびアミンまたはそれらのアシル誘導体もしくはアセタールから誘導されるポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレートまたはポリアリルメラミン；ならびにそれらの前記1で記載のオレフィンとのコポリマー。

【0081】

12. 環状エーテル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それらのビスグリシジルエーテルとのコポリマー。

10

【0082】

13. ポリアセタール、例えばポリオキシメチレン、およびエチレンオキシドをコモノマーとして含有するポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリレートまたはMBSで修飾されたポリアセタール。

【0083】

14. ポリフェニレンオキシドおよびスルフィド、ならびにポリフェニレンオキシドとスチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物。

【0084】

15. 一方で、ヒドロキシル末端ポリエーテル、ポリエステルまたはポリブタジエンから誘導され、他方では脂肪族または芳香族ポリイソシアヌレートから誘導されるポリウレタン、ならびにそれらの前駆体。

20

【0085】

16. 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る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、4/6、12/12、ポリアミド11、ポリアミド12、m-キシレンジアミンおよびアジピン酸から出発する芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンおよびイソフタル酸または/およびテレフタル酸から、修飾剤としてのエラストマーの有無にかかわらず製造されるポリアミド、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；およびさらに前述のポリアミドのポリオレフィン、オレフィンコポリマー、イオノマーまたは化学的結合もしくはグラフト化エラストマーとのブロックコポリマー；あるいはポリエーテルとのブロックコポリマー、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ブロックコポリマー；ならびにEPDMもしくはABSで修飾されたポリアミドまたはコポリアミド；および処理中に縮合されたポリアミド(RIMポリアミド系)。

30

【0086】

17. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントインおよびポリイミダゾール。

【0087】

40

18. ジカルボン酸およびジオール由来ならびに/またはヒドロキシカルボン酸または対応するラクトン由来のポリエステル、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トテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート(PAN)およびポリヒドロキシベンゾエート、ならびにヒドロキシル末端ポリエーテルから誘導されるブロックコ-ポリエーテルエステル；ならびにポリカーボネートまたはMBSで修飾されたポリエステル。

【0088】

19. ポリケトン。

【0089】

20. 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。

50

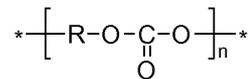
## 【 0 0 9 0 】

21. 前述のポリマーのブレンド（ポリブレンド）、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDMまたはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6およびコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABSまたはPBT/PET/PC。

## 【 0 0 9 1 】

22. 一般式：

## 【 化 4 2 】



10

に対応するポリカーボネート。

## 【 0 0 9 2 】

そのようなポリカーボネートは、界面法によって、または熔融法（触媒エステル交換反応）によって得られる。ポリカーボネートは、構造が分枝状または直線状のいずれかであり得、任意の置換基を含み得る。ポリカーボネートコポリマーおよびポリカーボネートブレンドも本発明の範囲内に含まれる。ポリカーボネートという用語は、他の熱可塑性プラスチックとのコポリマーおよびブレンドも包含すると解釈されるべきである。ポリカーボネートの製造方法は、例えば、米国特許明細書第3,030,331号；同第3,169,121号；同第4,130,458号；同第4,263,201号；同第4,286,083号；同第4,552,704号；同第5,210,268号；および同第5,606,007号から公知である。異なる分子量の2個以上のポリカーボネートの組み合わせを用いることができる。

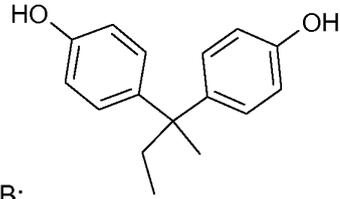
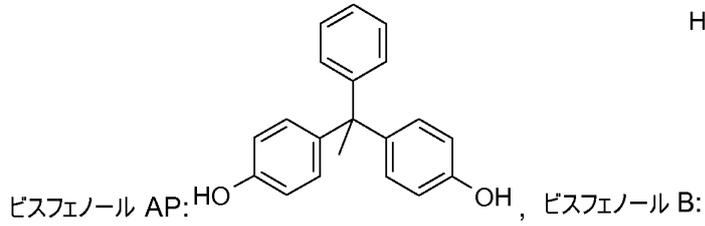
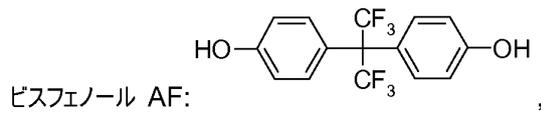
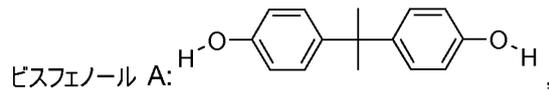
20

## 【 0 0 9 3 】

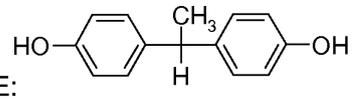
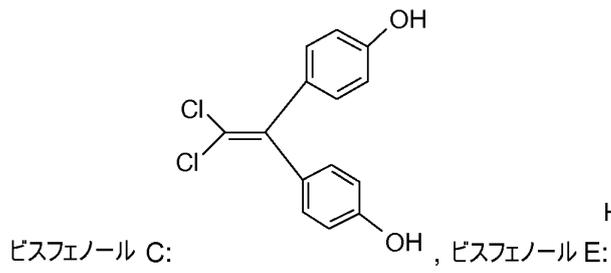
ジフェノール、例えばビスフェノールAの、カーボネート源との反応によって得られるポリカーボネートが好ましい。好適なジフェノールの例は：

30

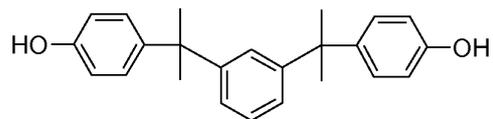
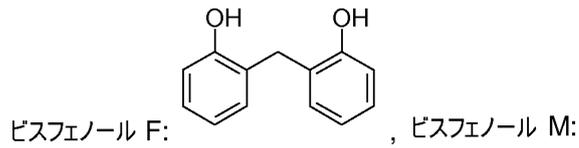
## 【化43】



10



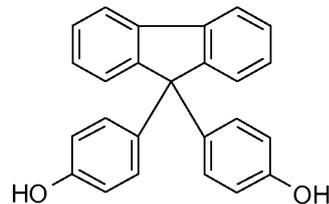
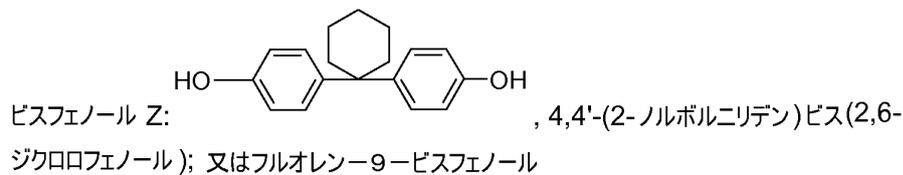
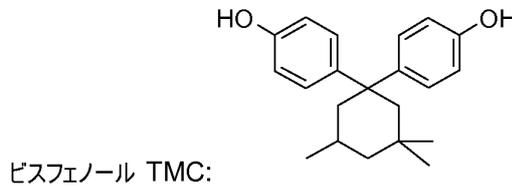
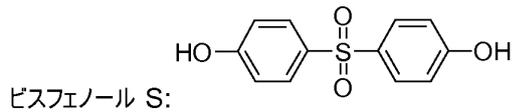
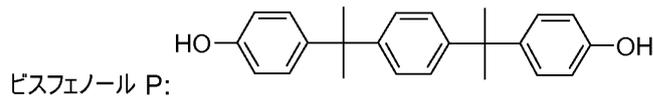
20



30

## 【0094】

## 【化 4 4】



である。

## 【 0 0 9 5 】

カーボネート源は、ハロゲン化カルボニル、カーボネートエステルまたはハロホルメートであり得る。好適なカーボネートハライドは、ホスゲンまたはカルボニルプロミドである。好適なカーボネートエステルは、ジアルキルカーボネート、例えばジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、フェニルアルキルフェニルカーボネート、例えばフェニル-トリルカーボネート、ジアルキルカーボネート、例えばジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネート、ジ(ハロフェニル)カーボネート、例えばジ(クロロフェニル)カーボネート、ジ(プロモフェニル)カーボネート、ジ(トリクロロフェニル)カーボネートまたはジ(トリクロロフェニル)カーボネート、ジ(アルキルフェニル)カーボネート、例えばジ-トリルカーボネート、ナフチルカーボネート、ジクロロナフチルカーボネートなどである。

## 【 0 0 9 6 】

ポリカーボネートまたはポリカーボネートブレンドを含む前述のポリマー基体は、イソフタレート/テレフタレート-レゾルシノールセグメントが存在するポリカーボネートコポリマーである。そのようなポリカーボネートは市販されており、例としてLexan(登録商標)SLX(General Electric Co. USA)が挙げられる。成分b)の他のポリマー基体は、混合物またはコポリマーなどの形態で、種々の合成ポリマー、例えば、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリ(メタ)アクリレート、熱可塑性ポリウレタン、ポリスルホン、ポリアセタールおよびPVC、例えば好適な相溶化剤をさらに含有し得る。例えば、ポリマー基体は、ポリオレフィン、熱可塑性ポリウレタン、スチレンポリマーおよびそれらのコポリマーからなる樹脂の群から選択される熱可塑性ポリマーをさらに含み得る。具体的な実施形態としては、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ポリアミド(PA)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、グリコール修飾ポリシクロヘキシレンメチレンテレフタレート(PCTG)、ポリスルホン(PS

10

20

30

40

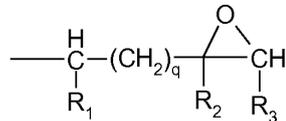
50

U)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、熱可塑性ポリウレタン(TPU)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)、アクリロニトリル-スチレン-アクリル酸エステル(ASA)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン(AES)、スチレン-無水マレイン酸(SMA)または高衝撃ポリスチレン(HIPS)が挙げられる。

【0097】

23. 二官能性または多官能性エポキシド化合物からなるエポキシ樹脂であって、部分式

【化45】



10

の少なくとも2つのエポキシ基が存在し、これは、炭素、酸素、窒素または硫黄原子に直接結合し、ここで、qはゼロを表し、R<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>はどちらも水素を表し、R<sub>2</sub>は水素またはメチルを表す；または、qは0または1を表し、R<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>は、一緒になって、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-または-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-基を形成し、R<sub>2</sub>は水素を表す。

【0098】

好適な硬化剤成分は、例えば、アミンおよび無水物硬化剤、例えばポリアミン、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ジアミノジフェニルメタン[DDM]、DDMのアルキル置換誘導体、イソホロンジアミン[IPD]、ジアミノジフェニルスルホン[DDS]、4,4'-メチレンジアニリン[MDA]、またはm-フェレンジアミン[MPDA]、ポリアミド、アルキル/アルケニルイミダゾール、ジシアンジアミド[DI CY]、1,6-ヘキサメチレン-ビス-シアノグアニジン、または酸無水物、例えばドデセニルコハク酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、フタル酸無水物、ピロメリット酸無水物、およびそれらの誘導体である。

20

【0099】

本発明の好ましい実施形態は、成分c)として熱可塑性ポリマーを含む組成物に関する。好ましい熱可塑性ポリマーとしては、ポリオレフィンホモポリマーおよびコポリマー、オレフィンビニルモノマーのコポリマー、そのスチレン系ホモポリマーおよびコポリマーが挙げられる。

30

【0100】

有利には、メラミンおよびグアニジン塩(I)および(II)を平均粒子サイズ100 μm未満の微粉末に粉砕した後、ポリマー基体にそれらを適用する。なぜなら、本発明の組成物の難燃性特性は小さな粒子サイズによって改善されることが観察されるからである。

【0101】

#### さらなる成分

本発明はさらに、前記定義の成分a)、b)およびc)に加えて、任意の成分として、さらなる難燃剤ならびにいわゆる抗ドリッピング剤およびポリマー安定剤からなる群から選択されるさらなる添加剤を含む組成物に関する。

40

【0102】

代表的なリン含有難燃剤は、例えば：

テトラフェニルレゾルシノールジホスフェート(Fyroflex(登録商標)RDP、Akzo Nobel)、レゾルシノールジホスフェートオリゴマー(RDP)、トリフェニルホスフェート、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート、エチレンジアミンジホスフェート(EDAP)、アンモニウムポリホスフェート、ジ

50

エチル - N , N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) - アミノメチルホスホネート、リン酸のヒドロキシアルキルエステル、[ R X 1 ] 次リン酸 ( H<sub>3</sub>P O<sub>2</sub> ) の塩、特に C a<sup>2+</sup>、Z n<sup>2+</sup>、または A l<sup>3+</sup>塩、テトラキス ( ヒドロキシメチル ) ホスホニウムスルフィド、トリフェニルホスフィン、9 , 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスホリルフェナンスレン - 10 - オキシド ( D O P O ) の誘導体、およびホスファゼン難燃剤である。

【 0 1 0 3 】

窒素含有難燃剤は、例えば、イソシアヌレート難燃剤、例えば、ポリイソシアヌレート、イソシアヌル酸のエステルまたはイソシアヌレートである。代表例として、ヒドロキシアルキルイソシアヌレート、例えばトリス - ( 2 - ヒドロキシエチル ) イソシアヌレート、トリス ( ヒドロキシメチル ) イソシアヌレート、トリス ( 3 - ヒドロキシ - n - プロイル ) イソシアヌレートまたはトリグリシジルイソシアヌレートが挙げられる。

10

【 0 1 0 4 】

窒素含有難燃剤としては、さらなるメラミン系難燃剤が挙げられる。代表例として：メラミンシアヌレート、メラミンボレート、メラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェート、メラミンアンモニウムポリホスフェート、メラミンアンモニウムピロホスフェート、ジメラミンホスフェートおよびジメラミンピロホスフェートが挙げられる。

【 0 1 0 5 】

さらなる例として：ベンゾグアナミン、トリス ( ヒドロキシエチル ) イソシアヌレート、アラントイン、グリコルリル、メラミンシアヌレート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、尿素シアヌレート、アンモニウムポリホスフェート、m e l e m、m e l a m、m e l o n シリーズからのメラミンの縮合生成物および / または高次縮合化合物またはメラミンのリン酸との反応生成物またはそれらの混合物が挙げられる。

20

【 0 1 0 6 】

代表的な有機ハロゲン難燃剤は、例えば以下のものである：

ポリ臭素化ジフェニルオキシド ( D E - 6 0 F、G r e a t L a k e s C o r p . )、デカブロモジフェニルオキシド ( D B D P O ; S a y t e x ( 登録商標 ) 1 0 2 E )、トリス [ 3 - ブロモ - 2 , 2 - ビス ( ブロモメチル ) プロピル ] ホスフェート ( P B 3 7 0 ( 登録商標 )、F M C C o r p . )、トリス ( 2 , 3 - ジブロモプロピル ) ホスフェート、トリス ( 2 , 3 - ジクロロプロピル ) ホスフェート、クロレンド酸、テトラクロロフタル酸、テトラブロモフタル酸、ポリ - - クロロ - エチルトリホスホネート混合物、テトラブロモビスフェノール A ビス ( 2 , 3 - ジブロモプロピルエーテル ) ( P E 6 8 )、臭素化エポキシ樹脂、エチレン - ビス ( テトラブロモフタルイミド ) ( S a y t e x ( 登録商標 ) B T - 9 3 )、ビス ( ヘキサクロロシクロペンタジエン ) シクロオクタン ( D e c l o r a n e P l u s ( 登録商標 ) )、塩素化パラフィン、オクタブロモジフェニルエーテル、ヘキサクロロシクロペンタジエン誘導体、1 , 2 - ビス ( トリブロモ - フェノキシ ) エタン ( F F 6 8 0 )、テトラブロモ - ビスフェノール A ( S a y t e x ( 登録商標 ) R B 1 0 0 )、エチレンビス - ( ジブロモ - ノルボルナンジカルボキシイミド ) ( S a y t e x ( 登録商標 ) B N - 4 5 1 )、ビス - ( ヘキサクロロシクロエンタデノ ) シクロオクタン、P T F E、トリス - ( 2 , 3 - ジブロモプロピル ) - イソシアヌレート、およびエチレン - ビス - テトラブロモフタルイミド。

30

40

【 0 1 0 7 】

前述の有機ハロゲン難燃性剤を、通常、無機オキシド共力剤と組み合わせる。この使用について最も一般的なものは、酸化亜鉛または酸化アンチモン、例えば、S b<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはS b<sub>2</sub>O<sub>5</sub>である。ホウ素化合物も好適である。

【 0 1 0 8 】

代表的な無機難燃剤としては、例えば、三水酸化アルミニウム ( A T H )、ペーマイト ( A l O O H )、二水酸化マグネシウム ( M D H )、ホウ酸亜鉛、C a C O<sub>3</sub>、( 有機的に修飾された ) 層状ケイ酸塩、( 有機的に修飾された ) 層状複水酸化物、およびそれらの混合物が挙げられる。

50

## 【0109】

前述のさらなる難燃剤クラスは、有利には、本発明の組成物中、約0.5%～約60.0質量%の有機ポリマー基体；例えば、約1.0%～約40.0%；例えば約5.0%～約35.0質量%のポリマーまたは組成物の総質量基準の量で含まれる。

## 【0110】

別の実施形態によれば、本発明は、さらなる成分として、いわゆる抗ドリッピング剤をさらに含む組成物に関する。

## 【0111】

これらの抗ドリッピング剤は、熱可塑性ポリマーのメルトフローを低減し、高温での液滴の形成を抑制する。米国特許明細書番号第4,263,201号など種々の参考文献が、抗ドリッピング剤の難燃性組成物への添加を記載している。

10

## 【0112】

高温での液滴の形成を阻害する好適な添加剤としては、ガラス繊維、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、高温エラストマー、炭素繊維、ガラス球などが挙げられる。

## 【0113】

異なる構造のポリシロキサンの添加は、種々の参考文献で提案されている；米国特許明細書番号第6,660,787号、同第6,727,302号または同第6,730,720号を参照のこと。

## 【0114】

安定剤は、好ましくはハロゲンを含まず、ニトロキシル安定剤、ニトロン安定剤、アミンオキシド安定剤、ベンゾフラノン安定剤、ホスファイトおよびホスホナイト安定剤、キノンメチド安定剤および2,2'-アルキリデンビスフェノール安定剤のモノアクリレートエステルからなる群から選択される。

20

## 【0115】

前述のように、本発明による組成物は、顔料、染料、可塑剤、抗酸化剤、チキソトロピー剤、レベリング助剤、塩基性共安定剤、金属不動態化剤、金属酸化物、有機リン化合物、さらなる光安定剤およびそれらの混合物から選択する1以上の通常の添加剤、特に顔料、フェノール系抗酸化剤、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、2-ヒドロキシ-ベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾールおよび/または2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン基のUV吸収剤をさらに含有することができる。

30

## 【0116】

前記定義の組成物の好ましいさらなる添加剤は、処理安定剤、例えば前述のホスファイトおよびフェノール系抗酸化剤、ならびに光安定剤、例えばベンゾトリアゾールである。好ましい特定の抗酸化剤としては、オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(IRGANOX 1076)、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](IRGANOX 1010)、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート(IRGANOX 3114)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(IRGANOX 1330)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート](IRGANOX 245)、および、'-ヘキサ-1,6-ジイル-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド](IRGANOX 1098)が挙げられる。特定の処理安定剤としては、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(IRGAFOS 168)、3,9-ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ-[5.5]ウンデカン(IRGAFOS 126)、2,2',2''-ニトリロ[トリエチル-トリス(3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチル-1,1'-ピフェニル-2,2'-ジイル)]ホスファイト(IRGAFOS 1

40

50

2)、およびテトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1,1-ビフェニル]-4,4'-ジイルビスホスホナイト(IRGAFOS P-E PQ)が挙げられる。特定の光安定剤としては、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール(TINUVIN 234)、2-(5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(メチル)-6-(tert-ブチル)フェノール(TINUVIN 326)、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール(TINUVIN 329)、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(tert-ブチル)-6-(sec-ブチル)フェノール(TINUVIN 350)、2,2'-メチレンビス(6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール)(TINUVIN 360)、および2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール(TINUVIN 1577)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール(TINUVIN P)、2-ヒドロキシ-4-(オクチルオキシ)ベンゾフェノン(CHIMAS-SORB 81)、1,3-ビス-[(2'-シアノ-3',3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]-2,2-ビス-{[(2'-シアノ-3',3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]メチル}-プロパン(UVINUL 3030、BASF)、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート(UVINUL 3035、BASF)、および(2-エチルヘキシル)-2-シアノ-3,3-ジフェニル-アクリレート(UVINUL 3039、BASF)が挙げられる。

10

20

## 【0117】

前述の添加剤は、好ましくは、成分c)のポリマー基体の質量に対して、0.01~10.0%、特に0.05から5.0%の量で含まれる。

## 【0118】

前記定義の成分のポリマー成分への組み入れは、粉末の形態での乾式ブレンド、または例えば、不活性溶媒、水もしくは油中の溶液、分散液もしくは懸濁液の形態での湿式混合などの公知方法により実施される。添加剤成分a)およびb)ならびに任意のさらなる添加剤を、例えば、成形前もしくは後に、または溶解もしくは分散させた添加剤または添加剤混合物をポリマー材料に適用することによっても、その後溶媒または懸濁/分散剤を蒸発させる、または蒸発させずに、組み入れることができる。それらを処理装置(例えば、押出機、内部ミキサー)に、例えば、乾燥混合物もしくは粉末として、または溶液もしくは分散液もしくは懸濁液もしくは溶融物として直接添加することができる。

30

## 【0119】

添加剤成分のポリマー基体への添加は、ポリマーを溶融させ、添加剤と混合する、通例の混合機で実施することができる。好適な機械は当業者に公知である。それらは主に、ミキサー、混練機および押出機である。

## 【0120】

方法は、好ましくは、押出機中、処理の間に添加剤を導入することによって実施される。

## 【0121】

特に好ましい処理機は、一軸スクリュウ押出機、逆回転および共回転二軸スクリュウ押出機、遊星歯車式押出機、リング押出機またはコニダールある。少なくとも1つのガス除去コンパートメントを備えた処理機を用いることができ、これに真空を適用することができる。

40

## 【0122】

好適な押出機および混練機は、例えば、Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN: 3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7)に

50

記載されている。

【0123】

例えば、スクリュー長さは、1～60スクリュー直径、好ましくは35～48スクリュー直径である。スクリューの回転速度は、好ましくは10～600回転/分(rpm)、好ましくは25～300rpmである。

【0124】

最大スループットは、スクリュー直径、回転速度および推進力に依存する。本発明の方法は、最大スループットよりも低いレベルで、記載のパラメータを変えることにより、または適用量を送達する計量機を採用することにより、実施することもできる。

【0125】

複数の成分を添加する場合、これらを予備混合することができる、または個々に添加することができる。

【0126】

添加剤成分a)および任意のさらなる添加剤もポリマー基体b)上に噴霧することができる。添加剤混合物は、他の添加剤、例えば前述の慣例の添加剤、またはそれらの溶融物を、これらの添加剤と一緒にポリマー基体上に噴霧することができるように希釈される。重合触媒の不活性化中の噴霧による添加は特に有利であり；この場合、発生する蒸気を触媒の不活性化のために用いることができる。球状重合したポリオレフィンの場合、例えば、本発明の添加剤を、場合により他の添加剤と一緒に、噴霧によって適用することが有利であり得る。

【0127】

添加剤成分a)およびb)任意のさらなる添加剤も、例えば、約1.0%～約40.0%、好ましくは2.0%～約20.0質量%がポリマー中に組み込まれた濃度で成分を含有するマスターバッチ(「濃縮物」)の形態でポリマーに添加することができる。ポリマーは、添加剤が最終的に添加されるポリマーと必ずしも同じ構造である必要はない。そのような操作では、ポリマーを、粉末、顆粒、溶液、および懸濁液の形態で、または格子の形態で用いることができる。

【0128】

組み入れは、成形操作の前、または成形操作中に起こり得る。本明細書中に記載される本発明の添加剤を含有する材料は、好ましくは成形品、例えば、回転成形品、射出成形品、プロフィールなど、および特に繊維、溶融紡糸不織布、フィルムまたはフォームの製造に使用される。

【0129】

成分a)およびb)をポリマー基体c)に、成分a)については0.1～45.0質量%、好ましくは0.1～30.0質量%そして成分b)については0.05～5.0質量%、好ましくは0.1～2.0質量%の濃度で混合する。

【0130】

成分a):b)の好ましい比は、50:1～1:5、好ましくは20:1～1:2の範囲である。

【0131】

本発明の特に好ましい実施形態は、

a)構造式(I)または(II)によって表されるホスフィン酸の塩

(式中、

$R^1$ および $R^2$ のうち的一方は水素もしくは $C_1 \sim C_8$ アルキルを表す；または $R^1$ および $R^2$ はどちらも $C_1 \sim C_8$ アルキルを表す；そして

$R^3$ は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン、フェニレンによって中断された $C_2 \sim C_{10}$ アルキレン、フェニレン、( $C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1-3}$ フェニレン、またはフェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキレンを表す)；

b)1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-オクタデシルアミノピペリジン、

10

20

30

40

50

ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、

2,4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミノ]-6-(2-ヒドロキシエチルアミノ-s-トリアジン、  
ビス(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート、

2,4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミノ]-6-クロロ-s-トリアジン、

1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、

1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、

1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-4-オクタデカノイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、

ビス(1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、

ビス(1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート、

2,4-ビス{N-[1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル]-N-ブチルアミノ}-6-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-s-トリアジン、

2,4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミノ]-6-クロロ-s-トリアジンのN,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン)との反応生成物、

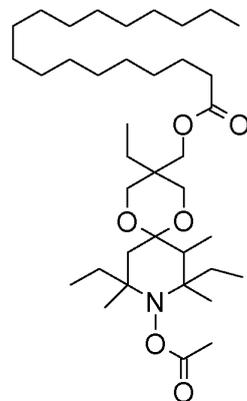
2,4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミノ]-6-(2-ヒドロキシエチルアミノ-s-トリアジン、

4,4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)と2-クロロ-4,6-ビス(ジブチルアミノ)-s-トリアジンでエンドキャップされた

2,4-ジクロロ-6-[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミノ]-s-トリアジンとの縮合生成物であるオリゴマー化合物、

式の化合物

【化46】



および式

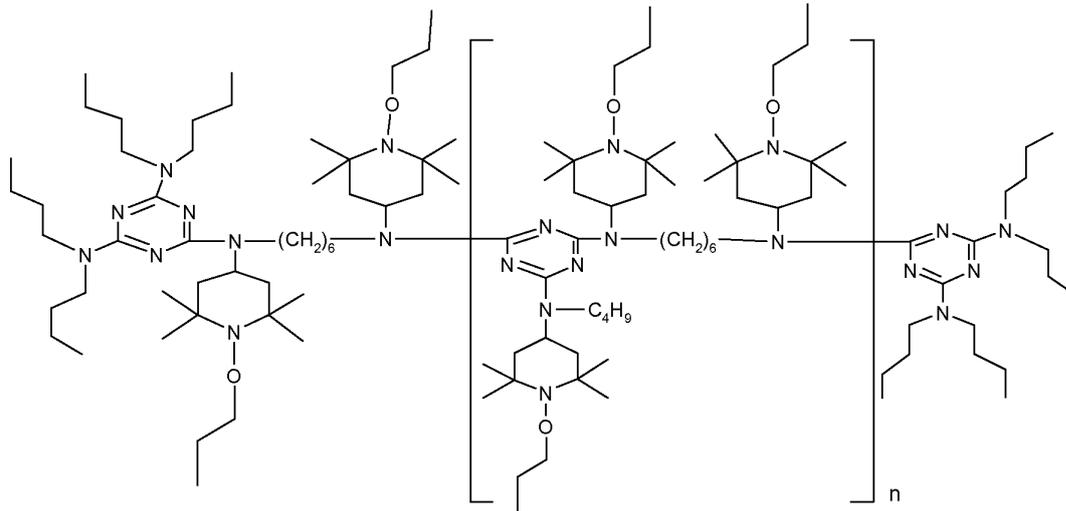
10

20

30

40

## 【化47】



10

(式中、 $n$ は1～15である)

の化合物

からなる群から選択される少なくとも1つのテトラアルキルピペリジン誘導体 III c または III d ; ならびに

20

c) ポリオレフィンホモポリマーおよびオレフィンの互いの、またはビニルモノマーとのコポリマーからなる群から選択される熱可塑性ポリマーを含む組成物、特に難燃剤組成物に関する。

## 【0132】

以下の実施例は本発明を説明するものであるが、その範囲を制限するものと解釈されるべきではない。

## 【0133】

実施例

使用した成分および試薬

Moplen (登録商標) HF500 N : 商業等級のポリプロピレン (Basell, Germany) ;  
 Tinuvin (登録商標) NOR371 (NOR1) : 商品 (Ciba Inc., Switzerland) ;  
 Flamestab (登録商標) NOR116 (NOR2) : 商品 (Ciba Inc., Switzerland) ;  
 Exolit OP (登録商標) 1240 : ジエチルホスフィン酸アルミニウム塩 (Clariant, Switzerland) 。

30

## 【0134】

難燃性を評価するための試験法

"Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", 5<sup>th</sup> edition, October 29, 1996のUL94試験。UL94V試験による評点を以下の表に集める(時間は1つの試料について表示する) :

40

## 【0135】

【表 1】

| 評点   | 燃焼後時間 [秒] | 燃焼ドリップ | クランプするまで燃焼 |
|------|-----------|--------|------------|
| V-0  | <10       | なし     | なし         |
| V-1  | <30       | なし     | なし         |
| V-2  | <30       | あり     | なし         |
| n.c. | <30       |        | あり         |
| n.c. | >30       |        | なし         |

10

n . c : 分類なし

## 【0136】

ポリマー組成物の製造 / 押出

参照実施例 1 ~ 4 による参照組成物および実施例 1 ~ 4 による本発明の組成物：ポリプロピレンホモポリマー (MOPL EN HF500N) を、共回転二軸スクリュウ押出機 ZSK25 (Coperion Werner & Pfleiderer) で温度  $T_{max}$  : 230、スループット速度 4 kg/h および回転速度 100 回転 / 分 (rpm) で押し出す。MOPL EN HF500N に、基本レベルの安定化組成物 (0.05% ステアリン酸 Ca + 0.5% IRGANOX (登録商標) B225 を添加し; IRGANOX (登録商標) B225 は、IRGAFOS (登録商標) 168 および IRGANOX (登録商標) 1010) の 1 : 1 混合物である) ならびに表 1 に記載の添加剤を添加する。

20

## 【0137】

水浴中で冷却した後、ポリマーstrand を顆粒化する。DIN4102 - B2 による UL94 - V 試験試料 (125 x 12.5 mm、厚さ = 1.6 mm のバー) および 1.0 mm のプラークを、Arburg 370S 射出成形機で 230 にて射出成形により製造する。DIN4102 - B2 によるフィルムを、圧縮成形により得る。

## 【0138】

ポリマー組成物の試験

48 時間 23、相対湿度 50% で準備した後に UL94 - V 標準にしたがって試験試料をそれらの難燃性挙動について調査する。

30

## 【0139】

試験試料を脱イオン水に 70 で 7 日間暴露した後、さらなる UL94 - V 試験を実施する (リーチング試験)。その後、試験バーを真空オーブン中 105 で 24 時間乾燥する。リーチング後に得られた結果を表 2 に示す。

## 【0140】

表 1

異なる難燃性組成物を含むポリプロピレンホモポリマーで得られた UL94V (1.6 mm) 試験結果

40

## 【0141】

【表 2】

| 実施例番号        | FR添加剤（複数可）[質量%]   | 総燃焼時間<br>[秒] | 燃焼ドリッ<br>綿着火 <sup>a)</sup> | UL94評点<br>(1.6 mm) |
|--------------|---|--------------|----------------------------|--------------------|
| 参考例1         | w/o   | 223          | 5 (5)                      | n.c.               |
| 参考例2         | 0.5% NOR 1  | 278          | 5 (5)                      | n.c.               |
| 参考例3         | 1.0% NOR 1  | 290          | 5 (5)                      | n.c.               |
| 参考例4         | 6.5% EXOLIT OP 1240                                     | 222          | 5 (5)                      | n.c.               |
| 本発明の<br>実施例1 | 6.5% EXOLIT OP 1240 +<br>0.50% NOR 1                    | 67           | 5 (5)                      | V-2                |
| 本発明の<br>実施例2 | 6.5% EXOLIT OP 1240 +<br>1.0% 臭化水素酸メラミン<br>+0.50% NOR 1 | 10           | 5 (5)                      | V-2                |
| 本発明の<br>実施例3 | 7.5% EXOLIT OP 1240 +<br>0.50% NOR 1                    | 58           | 5 (5)                      | V-2                |
| 本発明の<br>実施例4 | 7.5% EXOLIT OP 1240 +<br>0.75% NOR 2                    | 57           | 5 (5)                      | V-2                |

<sup>a)</sup> UL94 試験基準にしたがって、着火した試験バーからしたたり落ちる燃焼ドリッ  
プが試験バーの下に置かれた綿に着火する試験の回数（5回の試験のうち）。

## 【0142】

前述の結果から、本発明によるポリマー組成物は、自己消火特性とともに優れた難燃性を示すと結論付けることができる。1つの添加剤を含む参照組成物で顕著な難燃性挙動を示すものはないが、ホスフィン酸塩と代表的な立体障害型N-アルコキシアミンの本発明の組み合わせは、効率的な難燃性を提供する。

## 【0143】

表 2

脱イオン水中70 で7日間リーチングした後、本発明の難燃性組成物を含有するポリ  
プロピレンホモポリマー試験バーの特性およびUL94V(1.6mm)結果。

## 【0144】

【表 3】

| 実施例番号        | リーチング後の<br>質量損失<br>[%] | 試料厚さの変化<br>[mm] | 総燃焼時間<br>[秒] | 燃焼ドリッ<br>綿着火 <sup>a)</sup> | UL94評点<br>(1.6 mm) |
|--------------|------------------------|-----------------|--------------|----------------------------|--------------------|
| 本発明の<br>実施例3 | 0.15                   | 0.05            | 61           | 5 (5)                      | V-2                |

<sup>a)</sup> UL94 試験基準に従って、着火した試験バーからしたたり落ちた燃焼ドリッ  
プが試験バーの下に置かれた綿に着火する試験の回数（5回の試験のうち）。

## 【0145】

表 2 に示す結果から、本発明による代表的なポリマー組成物は、水に対する優れたリー  
チング耐性によって特徴づけられると結論することができる。リーチング試験後、質量損  
失および試料厚さの変化は基本的に観察されない。本発明の実施例 3 は、UL94V-2  
評点がリーチング試験の間維持されることを示す。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ライナー クサルター  
スイス国 バーゼル ヴェットシュタインアレー 61

審査官 河野 隆一朗

(56)参考文献 特開平04 - 351669 (JP, A)  
特開2004 - 263188 (JP, A)  
特開2009 - 275126 (JP, A)  
特開2008 - 038149 (JP, A)  
特表2002 - 507238 (JP, A)  
特表2003 - 524047 (JP, A)  
国際公開第2009/031284 (WO, A1)  
特開平11 - 124466 (JP, A)  
国際公開第2009/080554 (WO, A1)  
特表2006 - 528254 (JP, A)  
独国特許出願公開第10317487 (DE, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/14