

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-528254

(P2006-528254A)

(43) 公表日 平成18年12月14日(2006.12.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 67/04 (2006.01)	CO8L 67/04 ZBP	4J002
CO8K 5/34 (2006.01)	CO8K 5/34	4J200
CO8L 101/16 (2006.01)	CO8L 101/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 76 頁)

(21) 出願番号	特願2006-520825 (P2006-520825)	(71) 出願人	396023948
(86) (22) 出願日	平成16年7月9日 (2004.7.9)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成18年3月15日 (2006.3.15)		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/051436		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(87) 国際公開番号	W02005/014706		
(87) 国際公開日	平成17年2月17日 (2005.2.17)	(74) 代理人	100068618
(31) 優先権主張番号	60/488,340		弁理士 粂 経夫
(32) 優先日	平成15年7月18日 (2003.7.18)	(74) 代理人	100104145
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 宮崎 嘉夫
		(74) 代理人	100080908
			弁理士 館石 光雄
		(74) 代理人	100093193
			弁理士 中村 壽夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリ乳酸

(57) 【要約】

【課題】 難燃性ポリ乳酸を提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸は、(i) 少なくとも1種の立体障害性アミン安定剤と、(ii) 有機ハロゲン化物難燃剤、燐含有物難燃剤、イソシアヌレート難燃剤及びメラミンベースの難燃剤からなる群から選択された少なくとも1種の慣用の難燃剤との相乗混合物を配合することにより難燃性になる。本発明の組成物は、光安定性及び良好な機械的性質と良好な難燃性とを併有する。本発明は、少なくとも1種の立体障害性アミン安定剤と、少なくとも1種の慣用の難燃剤との相乗性混合物を添加することにより、ポリ乳酸を難燃化する新規方法に関するものである。本発明は、少なくとも1種の立体障害性アミン安定剤と、少なくとも1種の慣用の難燃剤とを配合することにより、光、熱及び酸素に対して安定化され且つ難燃化されたポリ乳酸の繊維、フィルム、成形品及び発泡品にも関するものである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ乳酸ポリマー基材、及び

(i) 少なくとも 1 種の立体障害性アミン安定剤と、

(i i) 有機ハロゲン化物難燃剤、燐含有物難燃剤、イソシアヌレート難燃剤及びメラミンベースの難燃剤からなる群から選択された少なくとも 1 種の慣用の難燃剤との相乗混合物、

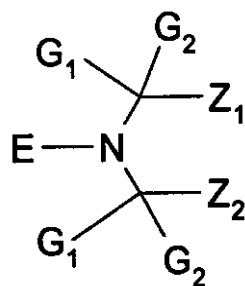
を含む難燃性ポリ乳酸ポリマー組成物。

【請求項 2】

前記成分 (i) の安定剤が次式：

10

【化 1】



[式中、

20

G_1 及び G_2 は独立して炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表わし、又は、一緒になってペンタメチレン基を表わし、

Z_1 及び Z_2 はそれぞれメチル基を表わし、又は、 Z_1 及び Z_2 は一緒になって、エステル基、エーテル基、アミド基、アミノ基、カルボキシ基又はウレタン基により更に置換され得る結合部分を形成し、そして、

E はオキシシル基、ヒドロキシシル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルアルコキシ基、アリールオキシ基； $-O-CO-OZ_3$ 基、 $-O-Si(Z_4)_3$ 基、 $-O-PO(OZ_5)_2$ 基又は $-O-CH_2-OZ_6$ 基（これらの式中、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 及び Z_6 は水素原子、脂肪族部分、芳香脂肪族部分及び芳香族部分からなる群から選択されている。）を表わし、或いは、 E は $-O-T-(OH)_b$ 基を表わし、

30

T は炭素原子数 1 ないし 18 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、炭素原子数 5 ないし 18 のシクロアルキレン基、炭素原子数 5 ないし 18 のシクロアルケニレン基；フェニル基により又は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 個又は 2 個により置換されたフェニル基により置換された炭素原子数 1 ないし 4 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を表わし、そして、

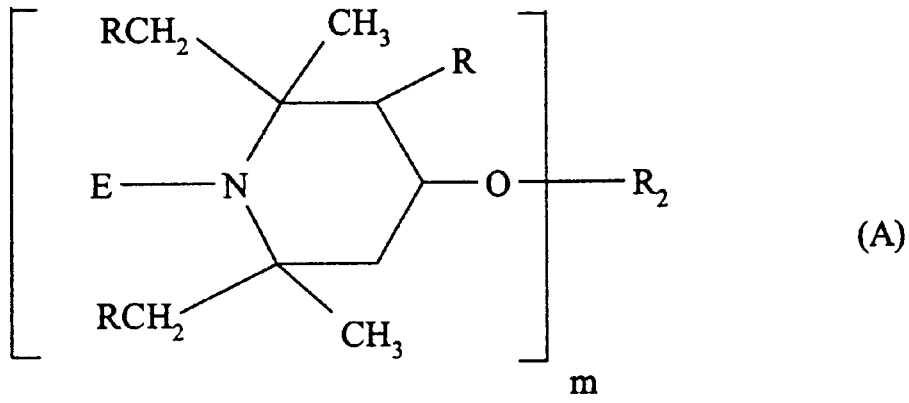
b は 1、2 又は 3 を表わすが、但し、該 b は T における炭素原子数を越えることができず、そして、 b が 2 又は 3 を表わす場合、それぞれのヒドロキシシル基は、 T の異なる炭素原子に結合されている。] で表わされるものである請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

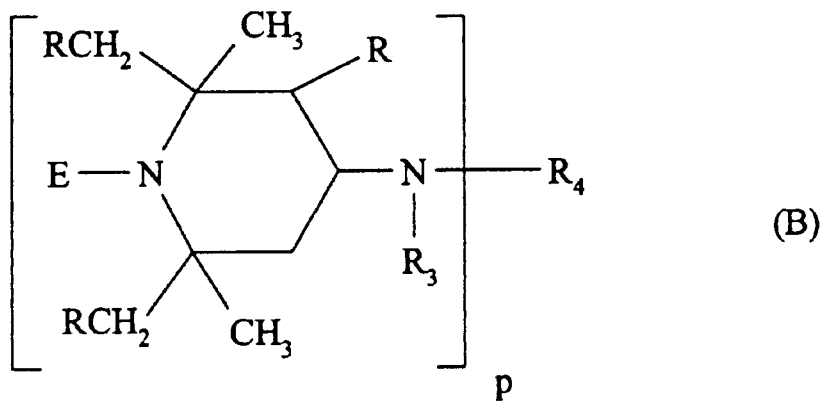
前記成分 (i) の安定剤が次式 A ないし R：

40

【化 2】

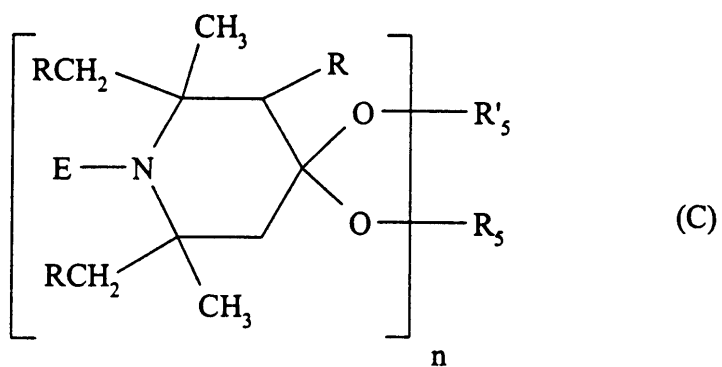


10

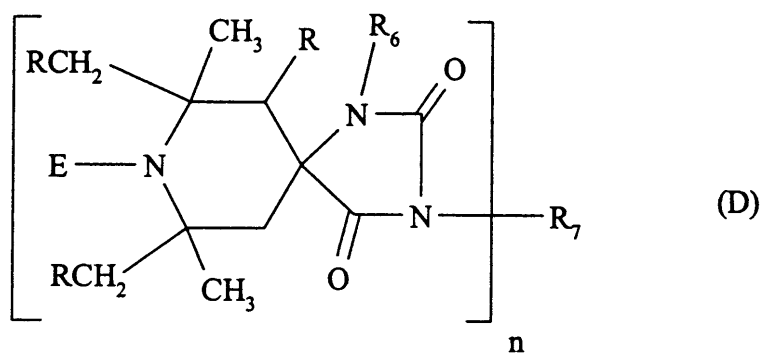


20

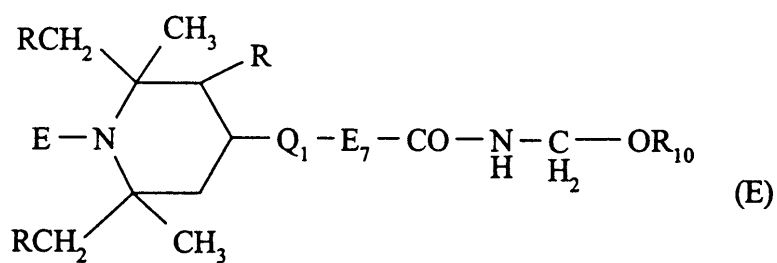
【化 3】



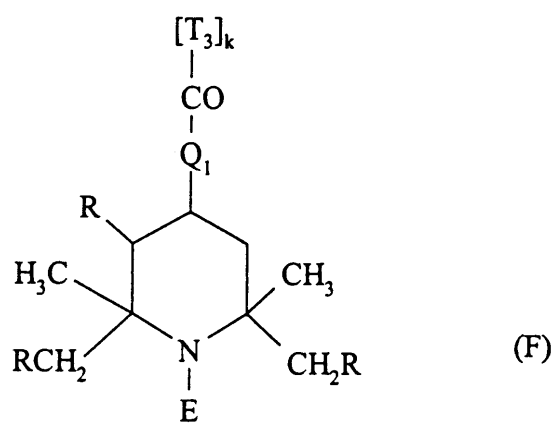
10



20

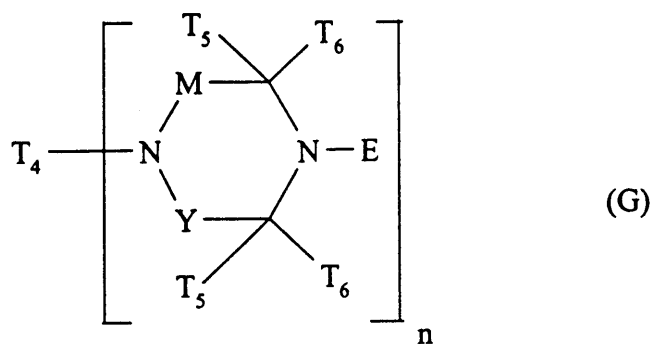


30

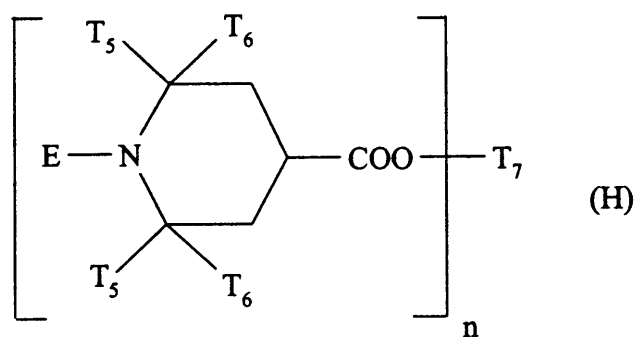


40

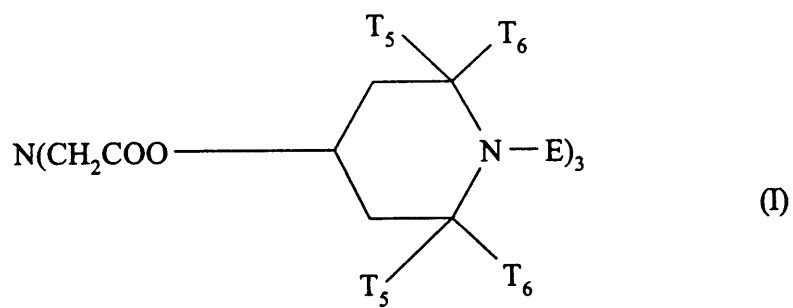
【化 4】



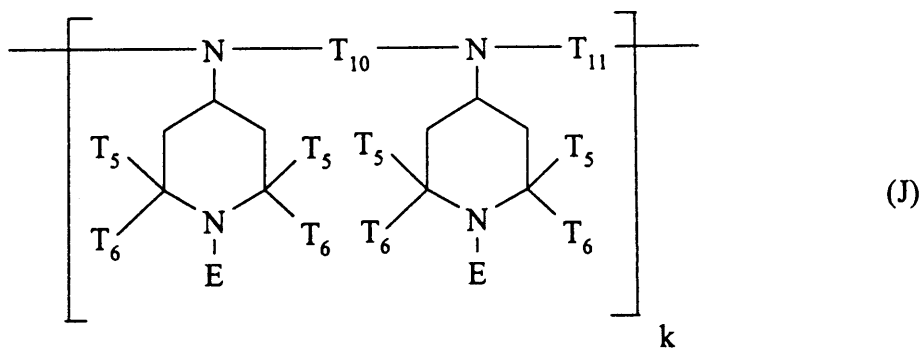
10



20

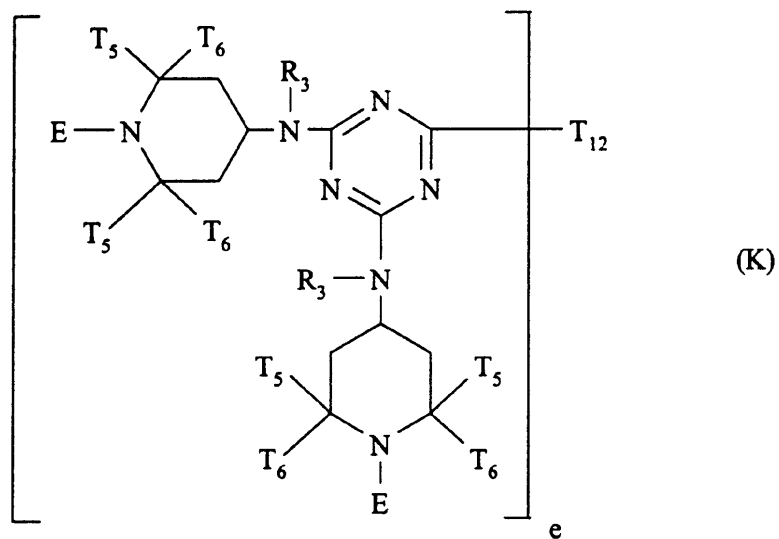


30

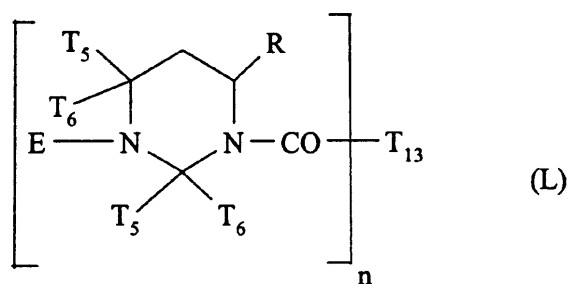


40

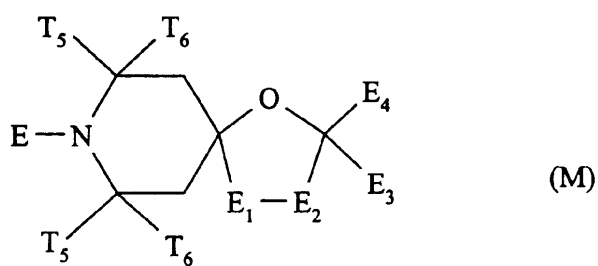
【化 5】



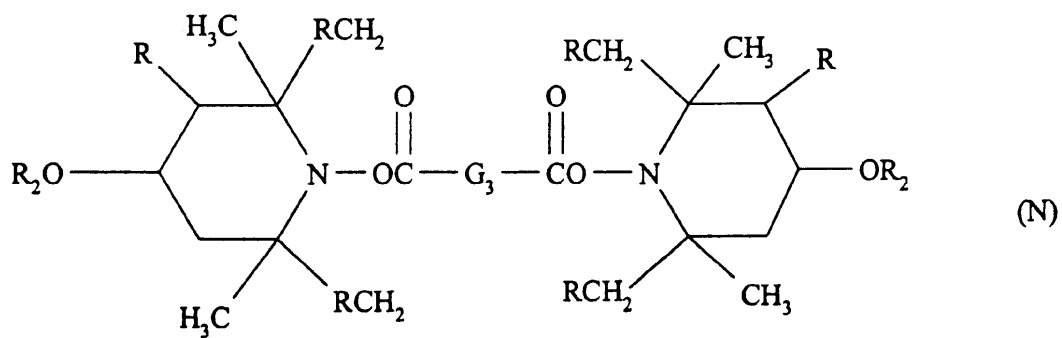
10



20

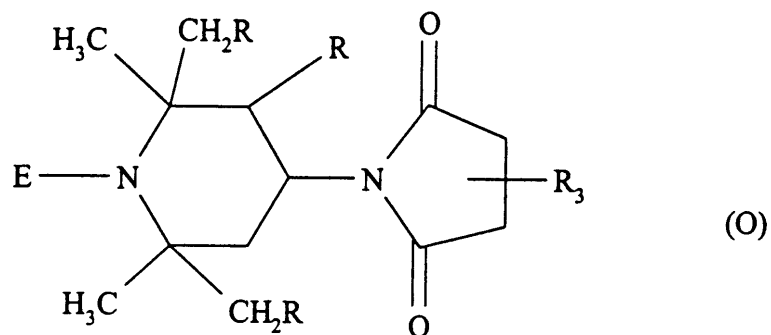


30

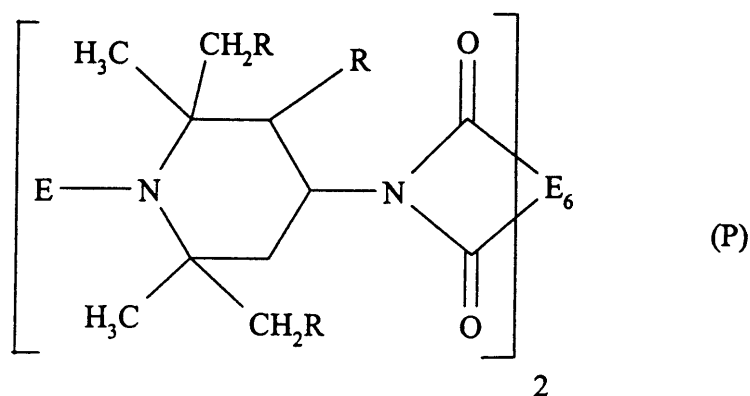


40

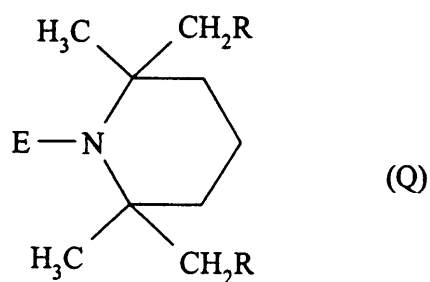
【化 6】



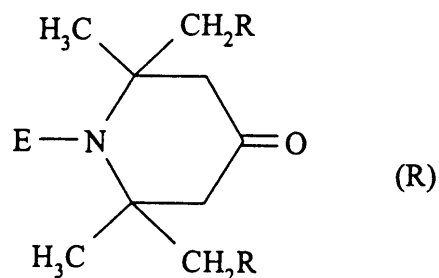
10



20



30



40

[これらの式中、

E はオキシ基、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルコキシ基又は炭素原子数 7 ないし 15 のアルアルコキシ基を表わし、或いは、E は - O - T - (OH)₆ 基を表わし、

T は炭素原子数 1 ないし 18 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、炭素原子数 5 ないし 18 のシクロアルキレン基、炭素原子数 5 ないし 18 のシクロアルケニレン基；フェニル基により又は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 個又は 2 個により置換されたフェニル基により置換された炭素原子数 1 ないし 4 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を表わし

50

b は 1、2 又は 3 を表わすが、但し、該 b は T における炭素原子数を越えることができず、そして、b が 2 又は 3 を表わす場合、それぞれのヒドロキシル基は、T の異なる炭素原子に結合されており、

R は水素原子又はメチル基を表わし、

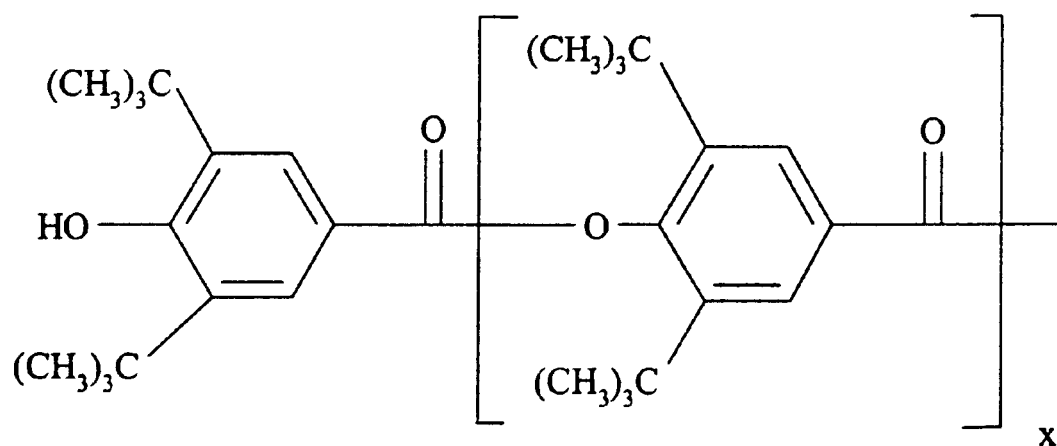
m は 1 ないし 4 を表わし、

m が 1 を表わす場合、

R₂ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は、所望により、1 個又はそれより多くの酸素原子により中断された前記アルキル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルケニル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、炭素原子数 7 ないし 18 のアルアルキル基、グリシジル基；脂肪族、脂環式又は芳香族カルボン酸の、或いはカルバミン酸の、5 個ないし 12 個の炭素原子を有する脂環式カルボン酸の、或いは 7 個ないし 15 個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価アシル基、或いは、次式：

10

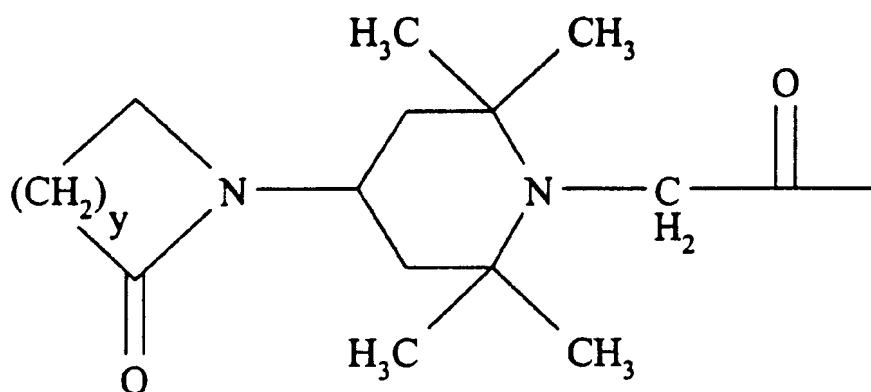
【化 7】



20

(式中、x は 0 又は 1 を表わす。) で表わされる基、次式：

【化 8】



30

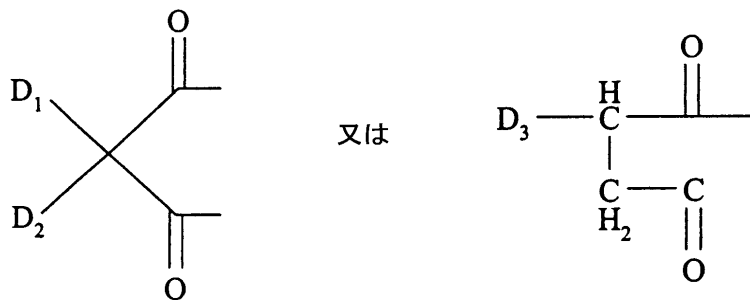
(式中、y は 2 ないし 4 を表わす。) で表わされる基を表わし、

m が 2 を表わす場合、

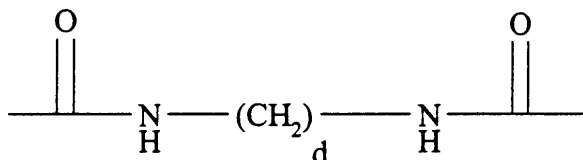
R₂ は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 4 ないし 12 のアルケニレン基、キシリレン基；脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族ジカルボン酸の、或いはジカルバミン酸の、2 個ないし 18 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸の、8 個ないし 14 個の炭素原子を有する脂環式又は芳香族ジカルボン酸の、或いは 8 個ないし 14 個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式又は芳香族ジカルバミン酸の二価アシル基、次式：

40

【化 9】



10



(式中、 D_1 及び D_2 は独立して水素原子、8個までの炭素原子を含むアルキル基、3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル基を含むアリール又はアルアルキル基を表わし、 D_3 は水素原子或いは、18個までの炭素原子を含むアルキル又はアルケニル基を表わし、そして、 d は0ないし20を表わす。) で表わされる基を表わし、

20

m が3を表わす場合、

R_2 は脂肪族、不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族トリカルボン酸の三価アシル基を表わし、

m が4を表わす場合、

R_2 は1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - ブト - 2 - エン - テトラカルボン酸並びに、1, 2, 3, 5 - 及び1, 2, 4, 5 - ペンタンテトラカルボン酸を含む飽和又は不飽和脂肪族或いは芳香族テトラカルボン酸の四価アシル基を表わし、

p は1、2又は3を表わし、

R_3 は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし9のアルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基又はベンゾイル基を表わし、

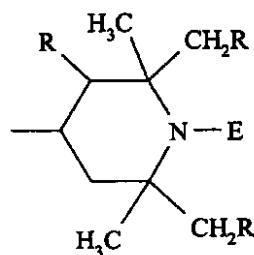
30

p が1を表わす場合、

R_4 は水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基；非置換又はシアノ基、カルボニル基又はカルバミド基により置換された炭素原子数2ないし8のアルケニル基；アリール基、アルアルキル基を表わし、或いは、 R_4 はグリシジル基、式 - $CH_2 - CH(OH) - Z$ で表わされる基又は式 - $CO - Z$ 若しくは式 - $CONH - Z$ で表わされる基（これらの式中、 Z は水素原子、メチル基又はフェニル基を表わす。）を表わし；或いは、次式：

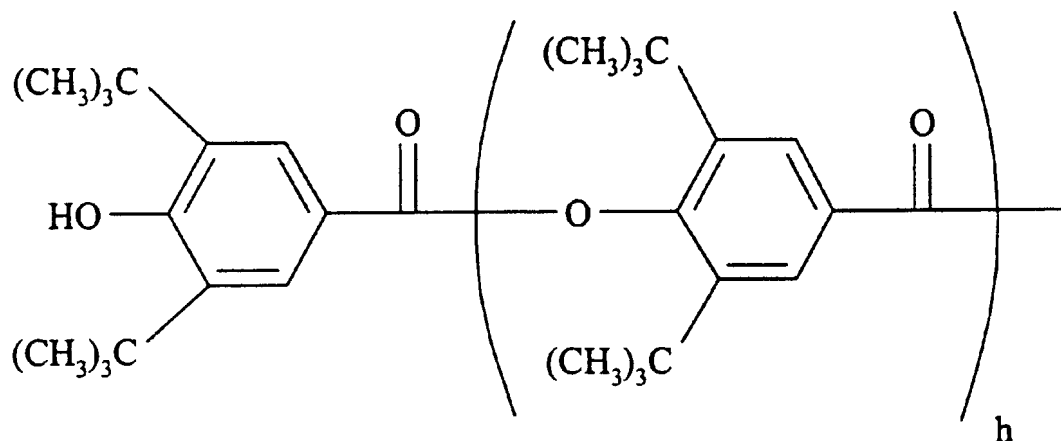
【化 10】

40



又は次式：

【化 1 1】



10

(式中、 h は0又は1を表わす。)で表わされる基を表わし、

p が1を表わす場合、

R_3 及び R_4 は一緒になって炭素原子数4ないし6のアルキレン基又は2 - オキソポリアルキレン基；脂肪族又は芳香族1, 2 - 又は1, 3 - ジカルボン酸の環状アシル基を表わし、

p が2を表わす場合、

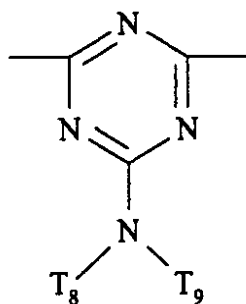
20

R_4 は直接結合又は、炭素原子数1ないし12のアルキレン基、炭素原子数6ないし12のアリーレン基、キシリレン基、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 基又は基 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ (式中、 X は炭素原子数2ないし10のアルキレン基、炭素原子数6ないし15のアリーレン基又は炭素原子数6ないし12のシクロアルキレン基を表わす。)を表わし；或いは、 R_3 がアルカノイル基、アルケノイル基又はベンゾイル基表わさないという条件において、 R_4 はまた脂肪族、脂環式又は芳香族ジカルボン酸の又は、ジカルバミン酸の二価アシル基を表わし得、又は、基 $-CO-$ を表わし得、或いは、

R_4 は次式：

【化 1 2】

30



(式中、 T_8 及び T_9 は独立して水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし、又は、 T_8 及び T_9 は一緒になって炭素原子数4ないし6のアルキレン基又は3 - オキサペンタメチレン基を表わす。)を表わし、

40

p が3を表わす場合、

R_4 は2, 4, 6 - トリアジニル基を表わし、

n は1又は2を表わし、

n が1を表わす場合、

R_5 及び R'_5 は独立して炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数2ないし12のアルケニル基、炭素原子数7ないし12のアルアルキル基を表わし、或いは R_5 はまた水素原子を表わし、或いは、 R_5 及び R'_5 は一緒になって炭素原子数2ないし8のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基又は炭素原子数4ないし22のアシルオキシア

50

ルキレン基を表わし、

n が 2 を表わす場合、

R_5 及び R'_5 は一緒になって $(-CH_2)_2 C(CH_2-)_2$ 基を表わし、

R_6 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、グリシジル基又は炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル基を表わし、

n が 1 を表わす場合、

R_7 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 5 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のアルアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 4 のヒドロキシアルキル基、炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、グリシジル基；式 $-(CH_2)_t - COO - Q$ 又は式 $-(CH_2)_t - O - CO - Q$ (これらの式中、 t は 1 又は 2 を表わし、そして Q は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又はフェニル基を表わす。) で表わされる基を表わし、或いは、

n が 2 を表わす場合、

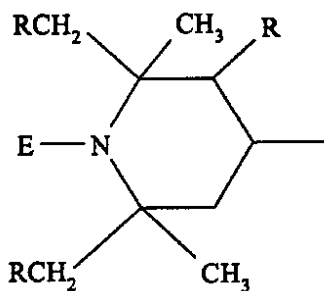
R_7 は炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基、基 $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2CH(OH)-CH_2-$ (式中、 X は炭素原子数 2 ないし 10 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 15 のアリーレン基又は炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基を表わす。) を表わし、又は、基 $-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ)CH_2)_2-$ (式中、 Z' は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルカノイル基又はベンゾイル基を表わす。) を表わし、

Q_1 は $-N(R_8)-$ 基又は $-O-$ 基を表わし； E_7 は炭素原子数 1 ないし 3 のアルキレン基、基 $-CH_2-CH(R_9)-O-$ (式中、 R_9 は水素原子、メチル基又はフェニル基を表わす。)、基 $-(CH_2)_3-NH-$ 又は直接結合を表わし、

R_{10} は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表わし、

R_8 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ないし 12 のアルアルキル基、シアノエチル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、基 $-CH_2-CH(R_9)-OH$ (式中、 R_9 は上で定義された意味を有する。)、次式：

【化 13】



で表わされる基又は次式：

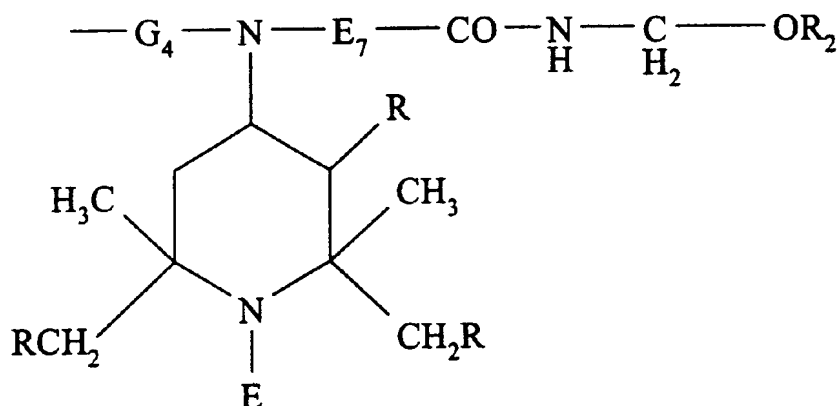
10

20

30

40

【化 1 4】



10

(式中、 G_4 は炭素原子数 2 ないし 6 のアルキレン基又は炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基を表わす。) で表わされる基を表わし、又は、 R_8 は基 - E_7 - CO - NH - C_{H_2} - OR_{10} を表わし、

ポリマーの反復構造単位を示す式 F (式中、 T_3 はエチレン基又は 1, 2 - プロピレンを表わす。) は、アルキルアクリレート又はメタクリレートとの - オレフィンのコポリマーから誘導された繰り返し構造単位であり、そして前記式中、 k は 2 ないし 100 を表わし、

20

T_4 は、 p が 1 又は 2 を表わす場合の R_4 における意味と同じ意味を有し、

T_5 はメチル基を表わし、

T_6 はメチル基又はエチル基を表わし、或いは、 T_5 及び T_6 は一緒になってテトラメチレン基又はペンタメチレン基を表わし、

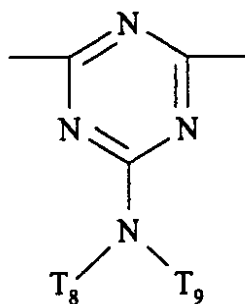
M 及び Y は独立してメチレン基又はカルボニル基を表わし、そして n が 2 を表わす場合、 T_4 はエチレン基を表わし、

T_7 は R_7 における意味と同じ意味を表わし、

T_{10} 及び T_{11} は独立して炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基を表わし、又は、 T_{11} は次式：

【化 1 5】

30

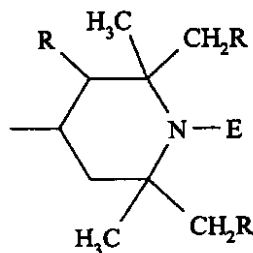


で表わされる基を表わし、

40

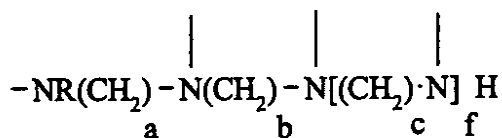
T_{12} はピペラジニル基、- NR_{11} - (CH_2) $_d$ - NR_{11} - 基 (式中、 R_{11} は R_3 における意味と同じ意味を表わすか、或いは、更に次式：

【化 1 6】



で表わされる基を表わし、又は次式：

【化 1 7】



(式中、a、b及びcは独立して2又は3を表わし、そしてfは0又は1を表わす。)で表わされる基を表わし、そして、

eは2、3又は4を表わし、

T₁₃はR₂における意味と同じ意味を表わすが、但し、T₁₃は、nが1を表わす場合に、水素原子を表わし得ず、

E₁及びE₂は異なっており、それぞれ-CO-基又は-N(E₅)-基(式中、E₅は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基又は炭素原子数4ないし22のアルコキシカルボニルアルキル基を表わす。)を表わし、

E₃は水素原子、炭素原子数1ないし30のアルキル基、フェニル基、ナフチル基；塩素原子により又は炭素原子数1ないし4のアルキル基により置換された前記フェニル基又は前記ナフチル基、或いは炭素原子数7ないし12のフェニルアルキル基、或いは炭素原子数1ないし4のアルキル基により置換された前記フェニルアルキル基を表わし、

E₄は水素原子、炭素原子数1ないし30のアルキル基、フェニル基、ナフチル基又は炭素原子数7ないし12のフェニルアルキル基を表わし、或いは、

E₃及びE₄は一緒になって炭素原子数4ないし17のポリメチレン基、又は炭素原子数1ないし4のアルキル基4個までにより置換された前記ポリメチレン基を表わし、

E₆は脂肪族又は芳香族四価基を表わし、

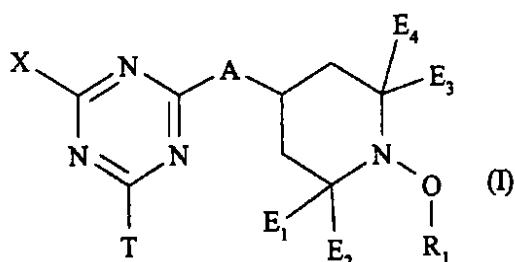
式NのR₂は、mが1を表わす場合に先に定義された意味を表わし、

G₁は直接結合、炭素原子数1ないし12のアルキレン基、フェニレン基又は-NH-G'-NH-基(式中、G'は炭素原子数1ないし12のアルキレン基を表わす。)を表わす。]で表わされるものであり、

或いは、

前記立体障害性アミン化合物は次式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X又はXI：

【化 1 8】



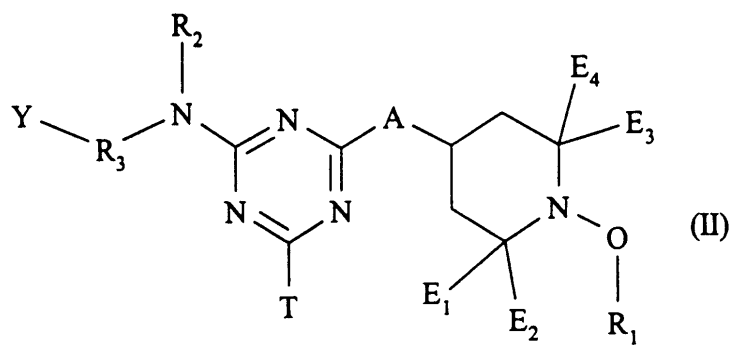
10

20

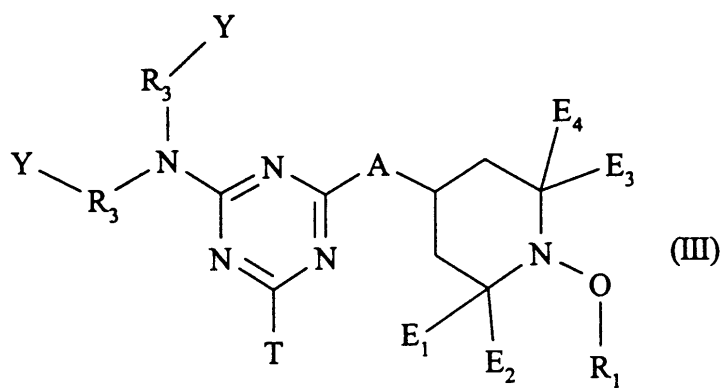
30

40

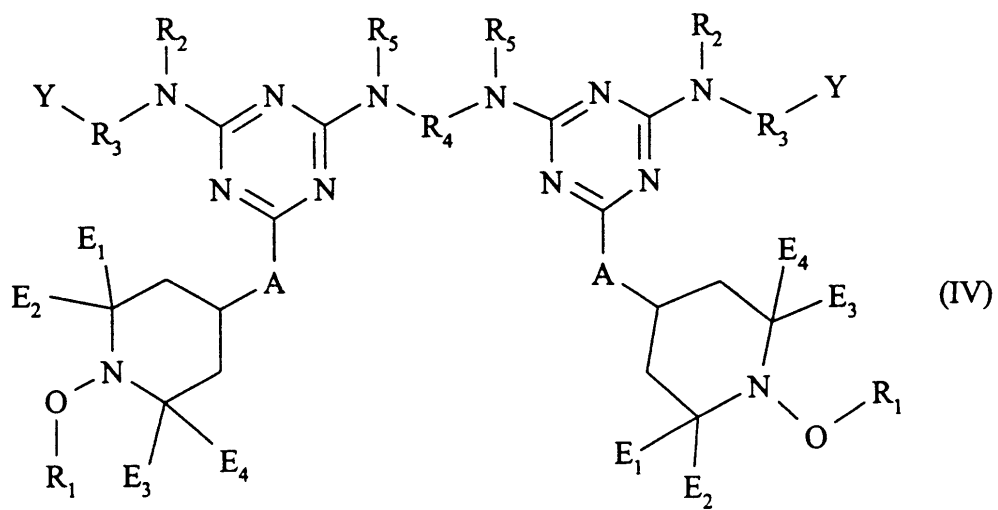
【化 1 9】



10

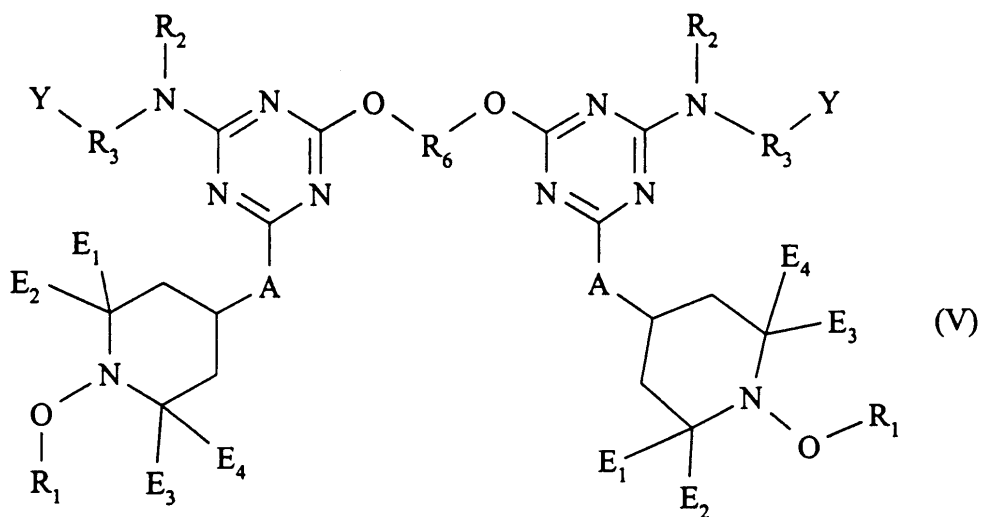


20

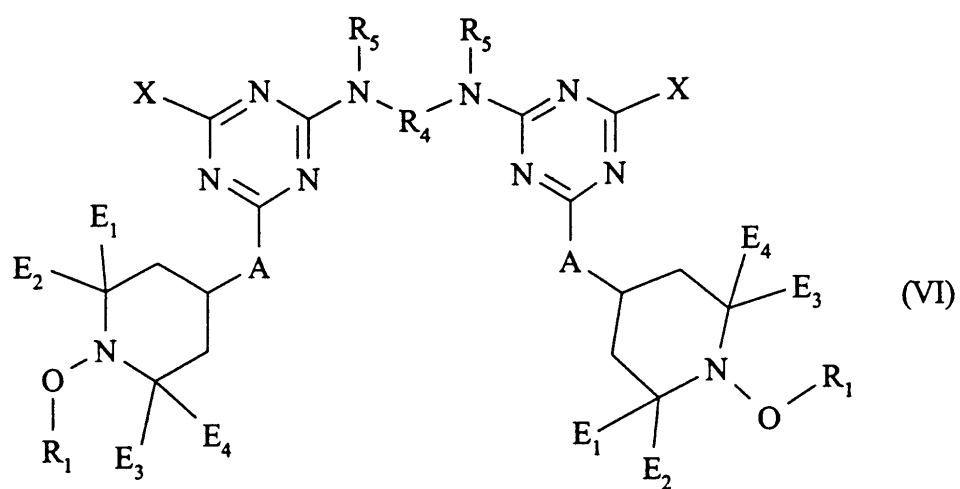


30

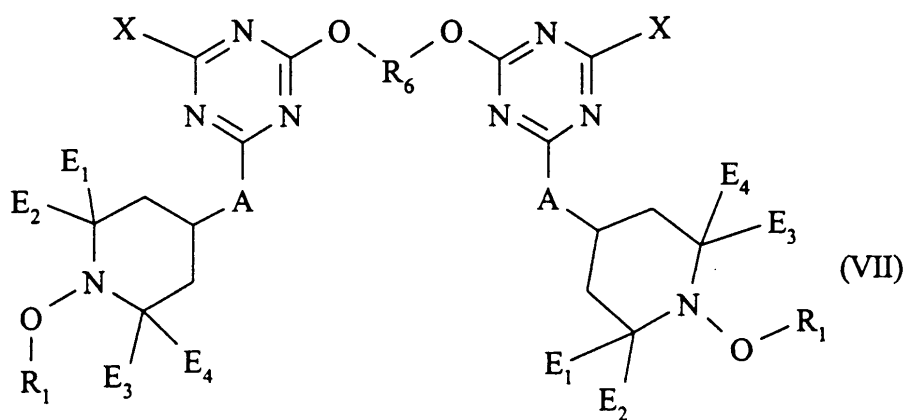
【化 2 0】



10



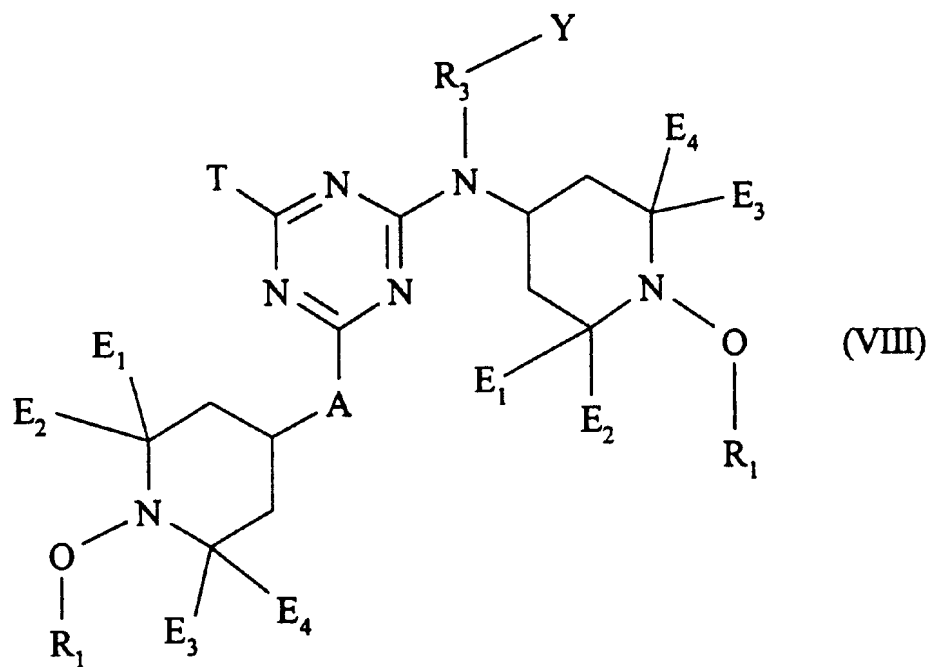
20



30

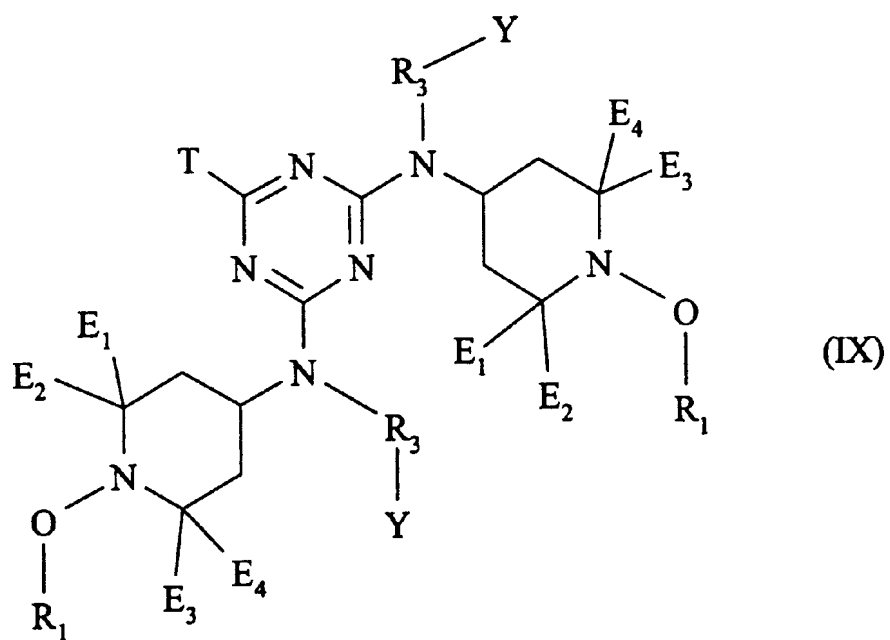
40

【化 2 1】



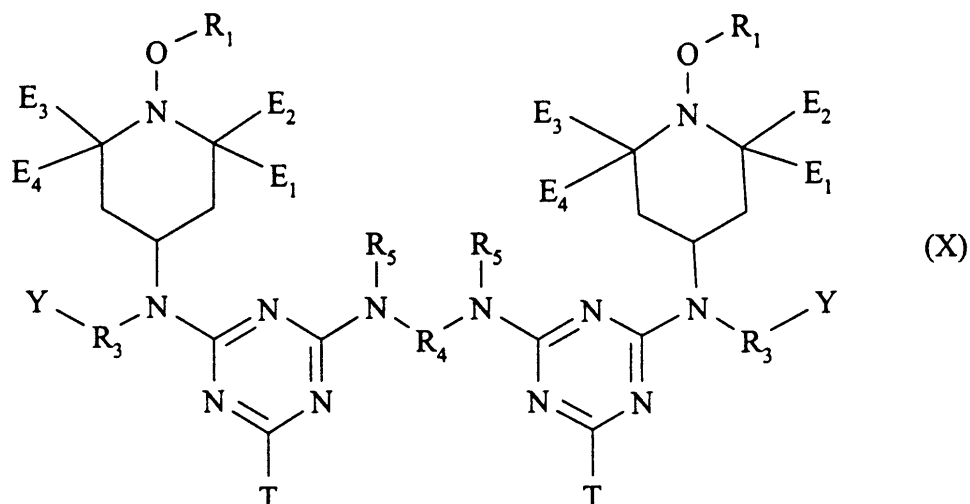
10

20

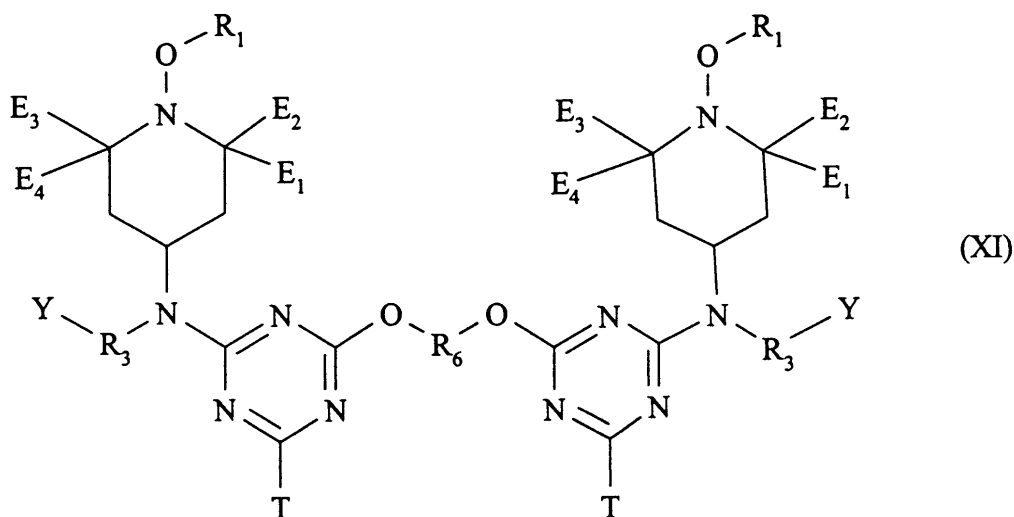


30

【化 2 2】



10



20

30

[式中、

E_1 、 E_2 、 E_3 及び E_4 は独立して炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし、又は E_1 及び E_2 は独立して炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし、そして E_3 及び E_4 は一緒になってペンタメチレン基を表わし、又は E_1 及び E_2 は、並びに E_3 及び E_4 は、それぞれ一緒になってペンタメチレン基を表わし、

R_1 は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ないし 12 の二環式又は三環式炭化水素基、炭素原子数 7 ないし 15 のフェニルアルキル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基 1 個ないし 3 個により置換された前記アリール基を表わし、

40

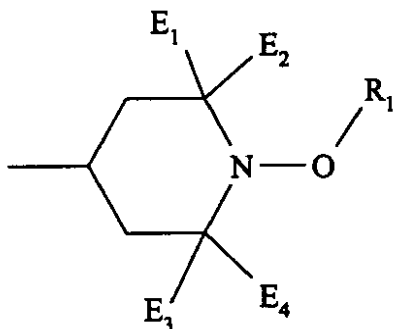
R_2 は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表わし、

R_3 は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキレン基を表わし、或いは R_3 は -CO- 基、-CO- R_4 - 基、-CONR₂- 基又は -CO-NR₂- R_4 - 基を表わし、

R_4 は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキレン基を表わし、

R_5 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表わし、又は、次式：

【化 2 3】



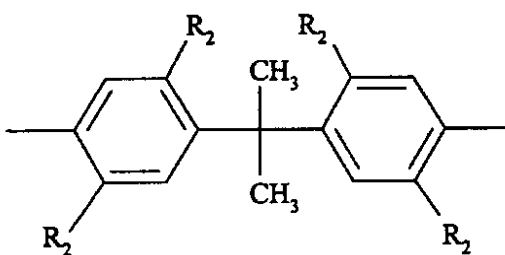
10

で表わされる基を表わし、或いは、

R₄ がエチレン基を表わす場合、2 個の R₅ メチル置換基は、トリアジン結合基 - N (R₅) - R₄ - N (R₅) - がピペラジン - 1 , 4 - ジイル部分を表わすよう直接結合により結合され得、

R₆ は炭素原子数 2 ないし 8 のアルキレン基を表わし、又は R₆ は次式；

【化 2 4】



20

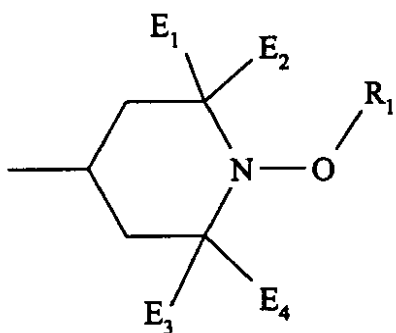
で表わされる基を表わすが、但し、Y は、R₆ が上記構造を表わす場合、- O H 基を表わさず、

A は - O - 基又は - N R₇ - 基（式中、

R₇ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表わし、又は R₇ は次式：

30

【化 2 5】

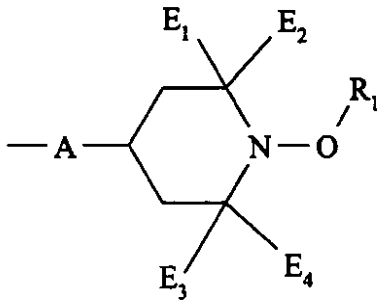


40

で表わされる基を表わす。)を表わし、

T はフェノキシ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 個又は 2 個により置換されたフェノキシ基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基又は - N (R₂)₂ 基（但し、式中、R₂ は水素原子を表わさない。)を表わし、或いは T は次式：

【化 2 6】



10

で表わされる基を表わし、

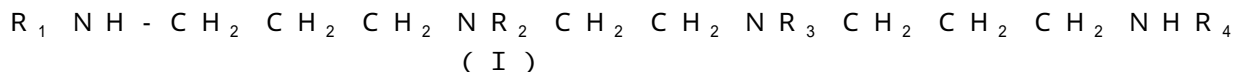
X は - NH₂ 基、- NCO 基、- OH 基、- O - グリシジル基又は - NHNH₂ 基を表わし、そして、

Y は - OH 基、- NH₂ 基、- NHR₂ 基（式中、R₂ は水素原子を表わさない。）を表わし、或いは Y は - NCO 基、- COOH 基、オキシラニル基、- O - グリシジル基又は - Si(OR₂)₃ を表わし、或いは組み合わせ基 R₃ - Y - は - CH₂CH(OH)R₂ 基（式中、R₂ はアルキル基又は、酸素原子 1 個ないし 4 個により中断された前記アルキル基を表わす。）を表わし、或いは基 R₃ - Y - は - CH₂OR₂ 基を表わす。］で表わされる化合物であり、

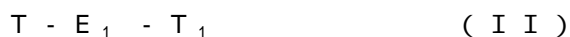
或いは

20

前記立体障害性アミン化合物は 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プルアミン ; 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プルアミン、並びに次式 I、II、IIA 及び III :



30



により記載される架橋誘導体の混合物を表わし、

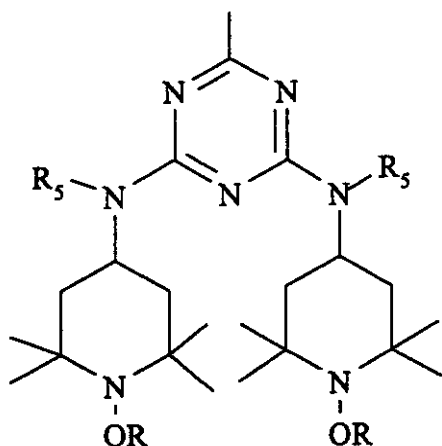
前記式 I で表わされるテトラアミンにおいて、

R₁ 及び R₂ は s - トリアジン部分 E を表わし、そして R₃ 及び R₄ の一方は s - トリアジン部分 E を表わし、R₃ 及び R₄ の他方は水素原子を表わし、

40

E は次式 :

【化 2 7】



10

で表わされる基を表わし、

R はメチル基、プロピル基、シクロヘキシル基又はオクチル基を表わし、

R₅ は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表わし、

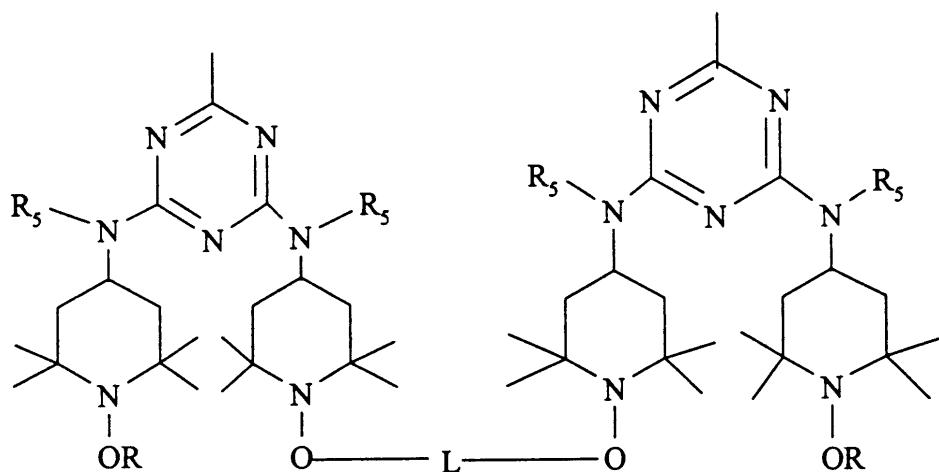
前記式 I I 又は I I A で表わされる化合物において、R がプロピル基、シクロヘキシル基又はオクチル基を表わす場合、

T 及び T₁ はそれぞれ、式 I において定義されたものと同じ R₁ ないし R₄ により置換されたテトラアミンを表わし、

(1) それぞれのテトラアミンにおける s - トリアジン部分 E の 1 個は、2 個のテトラアミン T 及び T₁ の間の橋を形成する基 E₁ により置換されており、

E₁ は次式：

【化 2 8】



30

で表わされる基を表わし、或いは、

(2) 基 E₁ は、テトラアミンの E 部分の 2 個が 1 個の E₁ 基により置換されている式 I I A における場合と同様にテトラアミン T において両閉鎖端を有し得、或いは、

(3) テトラアミン T の 3 個の s - トリアジン置換基の全ては、1 個の E₁ が T 及び T₁ に結合し且つ第二の E₁ がテトラアミン T における両閉鎖端を有するよう、E₁ であり得、

40

L はプロパンジイル基、シクロヘキサンジイル基又はオクタンジイル基を表わし、

前記式 I I I で表わされる化合物において、

G、G₁ 及び G₂ はそれぞれ、前記式 I において定義された R₁ ないし R₄ により置換されたテトラアミンを表わし、但し、G と G₁ の間に橋が存在し、且つ G₁ と G₂ の間に第二の橋が存在するよう G 及び G₂ はそれぞれ、E₁ により置換された s - トリアジン部

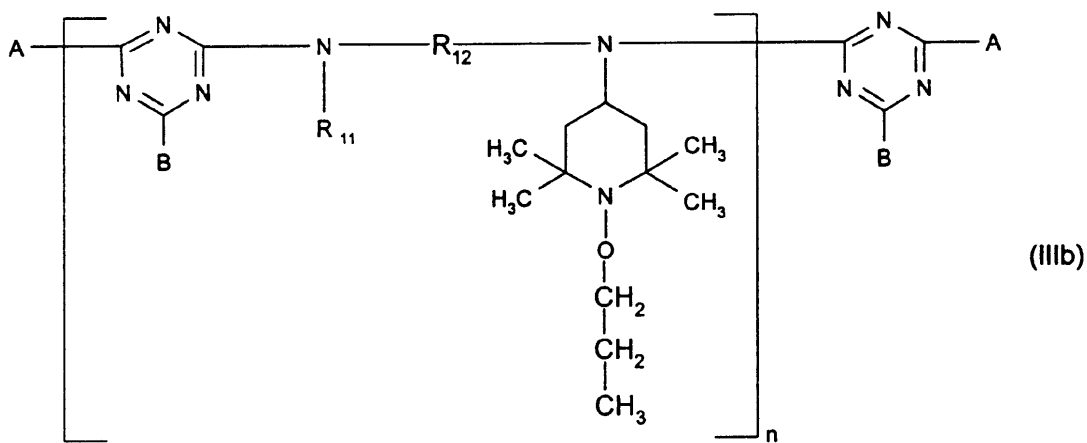
50

分 E 1 個を有し、そして G₁ は E₁ により置換された前記トリアジン部分 E 2 個を有し、
前記混合物は、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 2 ないし 4 当
量を N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン 1 当量と反応させることに
より製造され、

或いは、

前記立体障害性アミンは次式 I I I b :

【化 2 9】



10

20

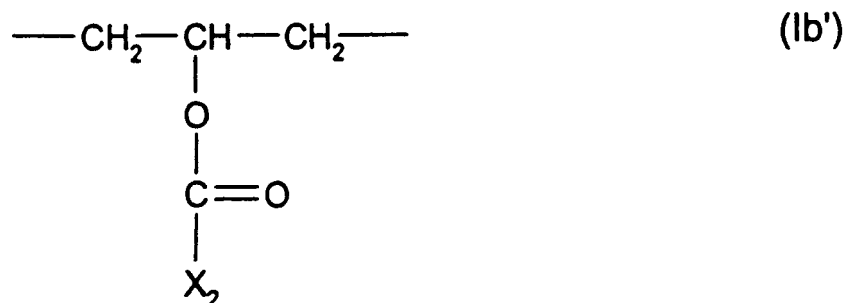
[式中、

指数 n は 1 ないし 15 の範囲を表わし、

R₁₂ は炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 4 ないし 12 のアルケニレン基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキレン基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキレンジ (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレン) 基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレンジ (炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキレン) 基、フェニレンジ (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレン) 基、或いは ; 1, 4 - ピペラジンジイル基、- O - 基又は > N - X₁ 基 (式中、X₁ は炭素原子数 1 ないし 12 のアシル基を表わす。) 又は (炭素原子数 1 ないし 12 のアルコキシ) カルボニル基により中断された、又は、水素原子以外の以下で与えられた R₁₄ の定義の一つを有する、炭素原子数 4 ないし 12 のアルキレン基を表わし、或いは、R₁₂ は下記式 I b' 又は I c' :

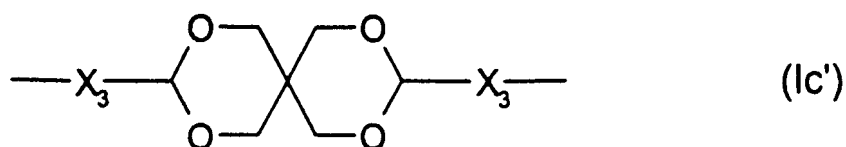
30

【化 3 0】



40

【化 3 1】



50

で表わされる基を表わし、

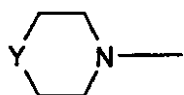
これらの式中、 m は2又は3を表わし、

X_2 は炭素原子数1ないし18のアルキル基、非置換又は炭素原子数1ないし4のアルキル基1個、2個若しくは3個により置換された炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基；非置換又は炭素原子数1ないし4のアルキル基若しくは炭素原子数1ないし4のアルコキシ基1個、2個若しくは3個により置換されたフェニル基；非置換又は炭素原子数1ないし4のアルキル基1個、2個若しくは3個によりフェニル基が置換された炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表わし、そして、

基 X_3 は互いに独立して炭素原子数2ないし12のアルキレン基を表わし、

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は同一又は異なり、水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、非置換又は炭素原子数1ないし4のアルキル基1個、2個若しくは3個により置換された炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基；炭素原子数3ないし18のアルケニル基、非置換又は炭素原子数1ないし4のアルキル基若しくは炭素原子数1ないし4のアルコキシ基1個、2個若しくは3個により置換されたフェニル基；非置換又は炭素原子数1ないし4のアルキル基1個、2個若しくは3個によりフェニル基が置換された炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基；テトラヒドロフルフリル基、或いは、 $-OH$ 基、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、ジ（炭素原子数1ないし4のアルキル）アミノ基又は次式I e'：

【化32】

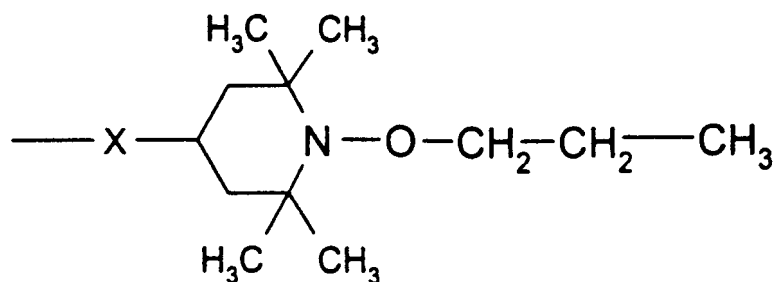


(Ie')

（式中、 Y は $-O-$ 基、 $-CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基又は $>N-CH_3$ 基を表わす。）で表わされる基により2位、3位又は4位が置換された炭素原子数2ないし4のアルキル基を表わし、又は、 $-N(R_{14})(R_{15})$ は更に前記式I e'で表わされる基を表わし、

基Aは互いに独立して $-OR_{13}$ 基、 $-N(R_{14})(R_{15})$ 基又は次式IIId：

【化33】

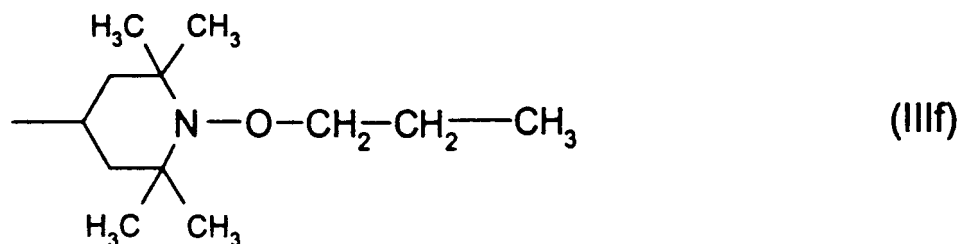


(IIId)

（式中、 X は $-O-$ 基又は $>NR_{16}$ 基を表わす。）で表わされる基を表わし、

R_{16} は水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、非置換又は炭素原子数1ないし4のアルキル基1個、2個若しくは3個により置換された炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基；非置換又は炭素原子数1ないし4のアルキル基1個、2個若しくは3個によりフェニル基が置換された炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基；テトラヒドロフルフリル基、次式IIIf：

【化 3 4】



で表わされる基或いは、-OH基、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、ジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基又は式I e'で表わされる基により2位、3位又は4位が置換された炭素原子数2ないし4のアルキル基を表わし、

R₁₁はR₁₆のために与えられた定義の一つを有し、そして、

基Bは互いに独立してAのために与えられた定義の一つを有する。]で表わされる化合物である請求項1記載の組成物。

【請求項4】

前記成分(i)の立体障害性アミン安定剤が、

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)アジベート、

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、

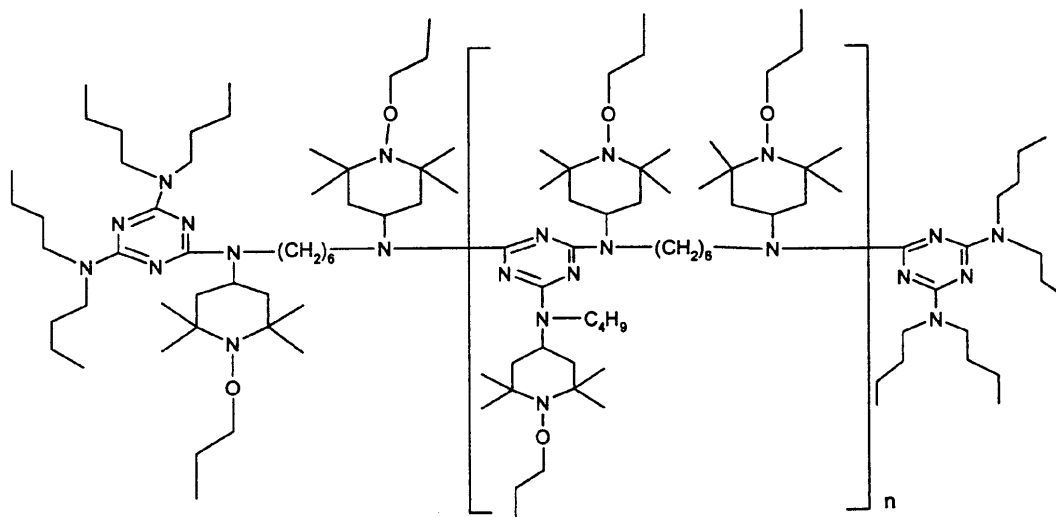
ビス(1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジベート、

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-トリアジンと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、並びに、

次式：

【化 3 5】



10

(式中、 n は1ないし15を表わす。)で表わされる化合物からなる群から選択されている請求項1記載の組成物。

【請求項5】

前記成分(i)の立体障害性アミン安定剤が、ポリ乳酸ポリマー基材の質量に基づいて、0.05質量%ないし20質量%存在する請求項1記載の組成物。

20

【請求項6】

前記成分(ii)の慣用の難燃剤が、
 ポリ臭素化ジフェニルオキシド、
 デカブロモジフェニルオキシド、
 トリス[3-ブロモ-2,2-ビス(プロモメチル)プロピル]ホスフェート、
 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、
 ビス(N,N'-ヒドロキシエチル)テトラクロロフェニレンジアミン、
 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)、
 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)、
 ビス(ヘキサクロロシクロペンタジエノ)シクロオクタン、
 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、
 テトラブロモ-ビスフェノールA、
 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)、
 ビス(ヘキサクロロシクロペンタジエノ)シクロオクタン、
 ポリテトラフルオールエチレン、
 トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、及び、
 エチレン-ビス-テトラブロモフタルイミド、
 テトラフェニルレゾルシノールジホスフィット、
 テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムスルフィド、
 ジエチル-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、

30

40

50

燐酸のヒドロキシアルキルエステル、
 ポリ燐酸アンモニウム、
 レゾルシノールジホスフェートオリゴマー、
 ホスファゼン難燃剤、
 エチレンジアミンジホスフェート、
 ポリイソシアヌレート、
 イソシアヌル酸のエステル、
 イソシアヌル酸塩、
 ヒドロキシアルキルイソシアヌレート、
 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、
 メラミンポリホスフェート、
 メラミンピロホスフェート、
 メラミンポリ燐酸アンモニウム、
 メラミンピロ燐酸アンモニウム、
 ホスホネート及びそれらの金属塩、並びに、
 ホスフィネート及びそれらの金属塩
 からなる群から選択されている請求項 1 記載の組成物。

10

【請求項 7】

20

前記成分 (i i) の慣用の難燃剤が、ポリ乳酸ポリマー基材の質量に基づいて、0.5 質量%ないし 4.5 質量%の量存在する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】

ヒドロタルサイト及び非晶質の塩基性炭酸アルミニウムマグネシウムからなる群から選択された酸掃去剤を更に含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】

前記酸掃去剤が、ポリ乳酸ポリマー基材の質量に基づいて、0.1 質量%ないし 1.0 質量%存在する請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】

顔料、染料、可塑化剤、酸化防止剤、チキソトロップ剤、均展助剤、塩基性共安定剤、
 ニトロソ安定剤、アミノオキシド安定剤、ベンゾフラノン安定剤、紫外線吸収剤、立体障
 害性アミン、金属不活性化剤、金属酸化物、有機燐化合物、ヒドロキシルアミン、及びこ
 れらの混合物からなる群から選択された別の成分を含む請求項 1 記載の組成物。

30

【請求項 11】

フェノール性酸化防止剤、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ホスフィット
 安定剤及びホスホナイト安定剤、ベンゾフラノン安定剤；2 - (2' - ヒドロキシフェニ
 ル) ベンゾトリアゾール類及び 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 . 5 - トリアジ
 ン類の紫外線吸収剤、並びに立体障害性アミンからなる群から選択された別の成分を含む
 請求項 1 記載の組成物。

【請求項 12】

40

(i) 少なくとも 1 種の立体障害性アミン安定剤と、
 (i i) 有機ハロゲン化物難燃剤、燐含有物難燃剤、イソシアヌレート難燃剤及びメラミ
 ンベースの難燃剤からなる群から選択された少なくとも 1 種の慣用の難燃剤との相乗混合
 物の、
 ポリ乳酸ポリマー基材に光安定性及び難燃性を付与するための使用。

【請求項 13】

ポリ乳酸ポリマー基材に光安定性及び難燃性を付与する方法であって、前記ポリマー基
 材に

(i) 少なくとも 1 種の立体障害性アミン安定剤、

(i i) 有機ハロゲン化物難燃剤、燐含有物難燃剤、イソシアヌレート難燃剤及びメラミ

50

ンベースの難燃剤からなる群から選択された少なくとも１種の慣用の難燃剤を添加することからなる方法。

【請求項１４】

ポリ乳酸ポリマー基材、及び

(i) 少なくとも１種の立体障害性アミン安定剤と、

(i i) 有機ハロゲン化物難燃剤、燐含有物難燃剤、イソシアヌレート難燃剤及びメラミンベースの難燃剤からなる群から選択された少なくとも１種の慣用の難燃剤との相乗混合物、

を含む成形されたポリ乳酸ポリマー物品。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【０００１】

本発明は、少なくとも１種の立体障害性アミン安定剤と、少なくとも１種の慣用の難燃剤との相乗性混合物を添加することにより、ポリ乳酸を難燃化する新規方法に関するものである。本発明は、少なくとも１種の立体障害性アミン安定剤と、少なくとも１種の慣用の難燃剤とを配合することにより、光、熱及び酸素に対して安定化され且つ難燃化されたポリ乳酸の繊維、フィルム、成形品及び発泡品にも関するものである。

【背景技術】

【０００２】

米国特許第５０９６９５０号明細書は、ポリプロピレンにおける、特定のNOR（N - アルコキシ）立体傷害性アミンと臭素化されたSb₂O₃含有難燃剤との共同使用を開示している。

20

米国特許第５３９３８１２号明細書は、ハロゲン化されたヒドロカルビルホスフェート又はホスホネートエステル難燃剤とアルコキシアミン官能性立体傷害性アミンとを併用した組み合わせにより難燃性にされたポリオレフィン組成物を開示している。

米国特許第５８４４０２６号明細書は、特定のNOR立体傷害性アミンと特定の伝統的な難燃剤とを含むポリオレフィン組成物を開示している。

米国特許第６１１７９９５号明細書は、特定のN - アルコキシ立体傷害性アミンが有機ポリマー用難燃剤として使用され得ることを開示している。

米国特許第６２７１３７７号明細書は、N - ヒドロキシアルコキシ立体傷害性アミンとハロゲン化された難燃剤とを含むポリオレフィン組成物を開示している。

30

米国特許第６３０９９８７号明細書及び国際特許出願公開第９９／５４５３０号パンフレットは、N - アルコキシアミンを含むポリオレフィン不織難燃性織物を教示しています。

米国特許第６２６２１６１号明細書は、ランダム共重合体、例えば、エチレン及び／又は１種又はそれより多くの - オレフィンモノマーと、１種又はそれより多くのビニル芳香族モノマーとのポリマーであって、充填材及び立体傷害性アミンで有り得る少なくとも１種の他の成分を含み改良された着火抵抗性を持つポリマーを開示している。

「画期的な、ポリオレフィン用の紫外線に安定な難燃剤システム（A Revolutionary UV Stable Flame Retardant System for Polyolefins）」、アール・スリニヴァサン（R. Srinivasan）、エイ・グプタ（A. Gupta）及びディー・ホーセイ（D. Horsey）、Int. Conf. Addit. Polyolefins、１９９８年、第６９～８３頁は、特定のNOR立体傷害性アミンと共に、ハロゲン原子及び燐原子を含む伝統的な難燃剤を含むポリオレフィンを教示している。

40

「画期的な、ポリオレフィン用の難燃剤システムの開発（Advances in a Revolutionary Flame Retardant System for Polyolefins）」、アール・スリニヴァサン（R. Srinivasan）、ビー・ロツツィンガー（B. Rotzinger）、Polyolefins 2000、Int. Conf. Polyolefins、2000年、第５７１～５８１頁は

50

、特定のNOR立体傷害性アミンと共に、臭素化され且つ燐原子を含む伝統的な難燃剤を含むポリオレフィンを教示している。

欧州特許出願公開第0792911号明細書は、アルコキシアミン官能性立体傷害性アミンとトリス(トリハロゲノペンチル)ホスフェート難燃剤とを含むポリオレフィン組成物を開示している。

米国特許第6472456号明細書及び、2000年11月16日に提出された同時係属の米国特許出願第09/714717号明細書は、特定のN-アルコキシ立体傷害性アミンの難燃剤としての使用を開示している。

欧州特許第1038912号明細書は、難燃剤としての、特別なヒドロカルビルオキシ立体傷害性アミンを開示している。

10

リサーチ ディスクロージャー、2000年9月、第437087号、同2000年6月、第434095号及び同2000年12月、第440128号もまた、特定のヒドロカルビルオキシ立体傷害性アミン化合物の難燃剤としての有効性を開示している。

今日の難燃剤(FR)市場は、化学的及び/又は物理的手段により燃焼過程を妨げるよう機能する製品から成る。機構上は、これらのFRは、気相、凝縮相又はその両方において、物品の燃焼中機能するために提案された。有機ハロゲン化合物は、ポリマー基材からの遊離基有機"燃料"を気相において妨げるハロゲン種(例えば、HX)を発生させるために提案されている。アンチモンハロゲン化合物及び水蒸気を形成するためのアンチモンとHXとの反応のように、気相において燃焼を妨げる更なる化学種を形成するためHXと反応させるために、相乗剤が提案されている。三酸化アンチモンのようなアンチモン化合物もまた、アンチモンハロゲン化合物を形成する遊離基掃去剤として機能する。従って、それは、炎の伝播を阻害し得る。

20

【特許文献1】米国特許第5096950号明細書

【特許文献2】米国特許第5393812号明細書

【特許文献3】米国特許第5844026号明細書

【特許文献4】米国特許第6117995号明細書

【特許文献5】米国特許第6271377号明細書

【特許文献6】米国特許第6309987号明細書

【特許文献7】国際特許出願公開第99/54530号パンフレット

【特許文献8】米国特許第6262161号明細書

30

【非特許文献1】「画期的な、ポリオレフィン用の紫外線に安定な難燃剤システム(A Revolutionary UV Stable Flame Retardant System for Polyolefins)」、アール・スリニヴァサン(R. Srinivasan)、エイ・グプタ(A. Gupta)及びディー・ホーセイ(D. Horsey)、Int. Conf. Addit. Polyolefins、1998年、第69~83頁

【非特許文献2】「画期的な、ポリオレフィン用の難燃剤システムの開発(Advances in a Revolutionary Flame Retardant System for Polyolefins)」、アール・スリニヴァサン(R. Srinivasan)、ビー・ロツツィンガー(B. Rotzinger)、Polyolefins 2000、Int. Conf. Polyolefins、2000年、第571~581頁

40

【特許文献9】欧州特許出願公開第0792911号明細書

【特許文献10】米国特許第6472456号明細書

【特許文献11】米国特許出願第09/714717号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

アンチモン化合物はコストパフォーマンスの点で効果的であるが、ハロゲン化された難燃剤の存在下での燃焼中に形成される副生成物の毒性の故に、最近、多くの疑念が生じた

50

。アンチモン酸化物はしばしば、発癌物質であると疑われている極微量の砒素化合物を含む。これらの環境上の疑念の故に、現在の市販の難燃剤の用途におけるアンチモン酸化物を置換するための動機が存在する。しかしながら、環境に優しく且つコストパフォーマンスに関して効果的であるという双方で有効な相乗剤を見出すことは非常に困難である。

難燃剤を添加する他の理由は、炎に晒されている間の滴りを防止することである。燃焼中の滴りは、液滴形状においてマトリックスからポリマー部分が分離するプロセスである。殆どの場合、前記液滴は燃え立ており、そして火災拡大への甚大な危険性を与える。前記ポリマーに、機械的性質に関して幾分不利な結果を伴う、滑石のような充填材を多量に添加することが一般的な方策である。随時使用される充填材は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硼酸亜鉛、シリケート、シリコン、ガラス繊維、ガラス球、石綿、陶土、雲母、硫酸バリウム、硫酸カルシウム；金属の酸化物、水和物及び水酸化物、例えば酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、アルミナ 3 水和物；シリカ、珪酸カルシウム及び珪酸マグネシウムを包含する。

10

立体障害性アミン安定剤が、慣用の有機ハロゲン化物難燃剤、燐含有物難燃剤、イソシアヌレート難燃剤又はメラミンベースの難燃剤と一緒に添加される場合、良好な難燃性を持つポリ乳酸ポリマーが製造されることが見出された。この組み合わせを用いると、難燃充填材又は慣用の充填材は、大きく減少され得るか又は置換され得る。本発明における立体障害性アミン化合物は安定剤として動作するので、本発明のポリマー組成物は、光、酸素及び/又は熱の有害作用から効果的に保護される。

20

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、ポリ乳酸ポリマー基材、及び

(i) 少なくとも1種の立体障害性アミン安定剤と、

(ii) 有機ハロゲン化物難燃剤、燐含有物難燃剤、イソシアヌレート難燃剤及びメラミンベースの難燃剤からなる群から選択された少なくとも1種の慣用の難燃剤との相乗混合物、

を含む難燃性ポリ乳酸ポリマー組成物に関するものである。

【0005】

難燃充填材は、難燃性を向上させ且つ、例えば、UL-94 燃焼試験（後記）における高い等級を達成するためには必要とされない。従って、本発明の組成物は僅か少量の、例えば、ポリ乳酸ポリマー成分の3質量%未満、例えば1質量%未満、例えば0.1質量%未満の難燃充填材を含み得、例えば、本発明の組成物は、基本的に難燃充填材を含まない。

30

難燃充填材は従来技術において公知であり、そして、水酸化マグネシウム、アルミニウム 3 水和物及び硼酸亜鉛からなる群から選択される。難燃充填材は難燃性のために、そして“充填材”と考えられるに十分な高濃度で用いられる無機化合物である。

燃焼液滴（難燃剤自体でなく）の拡大を減少させるために、滑石、炭酸カルシウムなどのような慣用の充填材が、例えば流動性のために通常用いられるとき、このような慣用の充填材はまた、本発明の組成物の使用により減少させ得る。例えば、本発明の組成物は、僅か少量の、例えば、ポリ乳酸ポリマー成分の3質量%未満、例えば1質量%未満、例えば0.1質量%未満の慣用の充填材を含み得、例えば、本発明の組成物は、基本的に慣用の充填材を含まない。

40

更に、本発明は、より高価な難燃充填材に代えて、慣用の充填材を用いることを可能にする。

【0006】

本発明の組成物は、少量の、例えば、ポリ乳酸ポリマー成分の1質量%未満、例えば0.1質量%未満の、 Sb_2O_3 のようなアンチモン化合物を含むのみであり、例えば、本発明の組成物は、基本的にアンチモン化合物を含まないにも係わらず、難燃剤規格に適合する。

ポリ乳酸

50

ポリ乳酸は、米国特許第5447962号明細書、同第5484881号明細書、同第6114495号明細書及び同第6214967号明細書に開示されたようなポリマー及びコポリマーであり、関連する開示は、参照として本明細書に取り込まれている。

本発明において使用するためのポリ乳酸又は、乳酸とヒドロキシカルボン酸とのコポリマーは、乳酸又はラクチド、即ち乳酸の環状二量体、及びヒドロキシカルボン酸を原料として使用することにより製造される。

例えば、ヒドロキシカルボン酸はグリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシペンタン酸、ヒドロキシカプロン酸及びヒドロキシヘプタン酸を包含する。とりわけ、グリコール酸、3-ヒドロキシ乳酸、4-ヒドロキシ乳酸、3-ヒドロキシ吉草酸又は6-ヒドロキシカプロン酸を使用することが好ましい。特別な場合には、他のモノマーが混合物として適切に使用され得る。

乳酸ポリマーは、脱水重縮合により乳酸から直接製造され得、又は、ラクチドの開環重合により製造され得る。

低分子量のポリマーが許容される場合、前記ポリマーは乳酸の脱水縮合により得られる。高分子量のポリマーが必要とされる場合、前記ポリマーはラクチドの開環重合により得られる。

【0007】

開環重合のために使用され得るラクチドはL-ラクチド、D-ラクチド、メソ-ラクチド及びこれらラクチドの混合物である。反対の光学活性を有するラクチドとのD-ラクチドとL-ラクチドの混合物が好ましい。D-ラクチド又はL-ラクチド/光学対掌体の混合比率は、例えば、95/5ないし50/50の間にある。

純粋な光学異性体又は異なるブレンドを重合させることにより、異なる立体化学構造を有し、それによる弾性及び結晶性並びに更に機械的及び熱的性質を示すポリマーが得られ得る。

乳酸ベースのポリマーの重合度は、例えば、150ないし20000の範囲内にある。

重合は、溶剤の存在下又は不存在下で行われ得る。溶剤回収の問題を考慮すると、溶剤を用いないバルク重合が工業的に好ましい。

ラクチド及びグリコリドの開環重合による乳酸ベースのポリマーの製造方法を、後記本文中に例示する。

【0008】

開環重合は触媒の存在下で行われる。使用され得る触媒は、一般的に、亜鉛又は錫の塩化物又はカルボン酸塩であり、そして、例えば、オクタン酸錫、四塩化錫、塩化亜鉛、四塩化チタン、塩化鉄、三弗化硼素エーテル錯体、塩化アルミニウム、三弗化アンチモン、酸化鉛及び他の多価金属含有化合物を包含する。前記多価金属は特に限定されない。錫化合物及び亜鉛化合物を使用することが好ましい。しかしながら、生物適合性材料及び食品用の発泡体に使用する場合、これらの金属は、毒性を考慮して選択されるべきである。

使用される触媒の量は、例えば、ラクチドの質量又はラクチド及びグリコリドの全質量に対して、0.001質量%ないし0.1質量%である。

公知の鎖延長剤が重合のために使用され得る。好ましい鎖延長剤は、ラウリルアルコールのような高級アルコール並びに、乳酸及びグリコール酸のようなヒドロキシ酸である。重合速度は鎖延長剤の存在下で増大し、そして、短時間でポリマーが得られ得る。前記ポリマーの分子量はまた、前記鎖延長剤の量を変更することにより調節される。しかしながら、前記鎖延長剤の量が多すぎると、形成されるポリマーの分子量が減少する傾向がある。それ故、前記鎖延長剤の量は、ラクチドの質量又はラクチド及びグリコリドの全質量に対して、好ましくは0.1質量%である。

【0009】

重合又は共重合は、溶剤の存在下又は不存在下で行われ得る。高分子量のポリマーを得るために、ラクチド又はグリコリドの溶融状態におけるバルク重合を行うことが好ましい。

溶融重合の場合、重合温度は一般的に、モノマーであるラクチド又はラクチド及びグリ

10

20

30

40

50

コリドの融点（90 前後）を越え得る。クロロホルムのような溶剤を使用する溶液重合の場合、重合は、ラクチド又はラクチド及びグリコリドの融点より低い温度で行われ得る。どのような場合においても、250 を越える重合温度は、形成されたポリマーの分解が進行し得るので、好ましくない。

【0010】

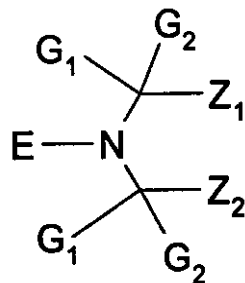
成分（i）の立体障害性アミン安定剤

本発明における立体障害性アミンは例えばモノマー状化合物であるか又は、オリゴマー状若しくはポリマー状化合物である。

本発明における成分（i）の立体障害性アミン安定剤は公知であり、そして例えば、次式：

10

【化1】



[式中、

20

G_1 及び G_2 は独立して炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表わし、又は、一緒になってペンタメチレン基を表わし、

Z_1 及び Z_2 はそれぞれメチル基を表わし、又は、 Z_1 及び Z_2 は一緒になって、エステル基、エーテル基、アミド基、アミノ基、カルボキシ基又はウレタン基により更に置換され得る結合部分を形成し、そして、

E はオキシシル基、ヒドロキシシル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルアルコキシ基、アリールオキシ基； $-O-CO-OZ_3$ 基、 $-O-Si(Z_4)_3$ 基、 $-O-PO(OZ_5)_2$ 基又は $-O-CH_2-OZ_6$ 基（これらの式中、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 及び Z_6 は水素原子、脂肪族部分、芳香脂肪族部分及び芳香族部分からなる群から選択されている。）を表わし、或いは、E は $-O-T-(OH)_b$ 基を表わし、

30

T は炭素原子数 1 ないし 18 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、炭素原子数 5 ないし 18 のシクロアルキレン基、炭素原子数 5 ないし 18 のシクロアルケニレン基；フェニル基により又は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 個又は 2 個により置換されたフェニル基により置換された炭素原子数 1 ないし 4 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を表わし、そして、

b は 1、2 又は 3 を表わすが、但し、該 b は T における炭素原子数を越えることができず、そして、b が 2 又は 3 を表わす場合、それぞれのヒドロキシシル基は、T の異なる炭素原子に結合されている。］で表わされるものである。

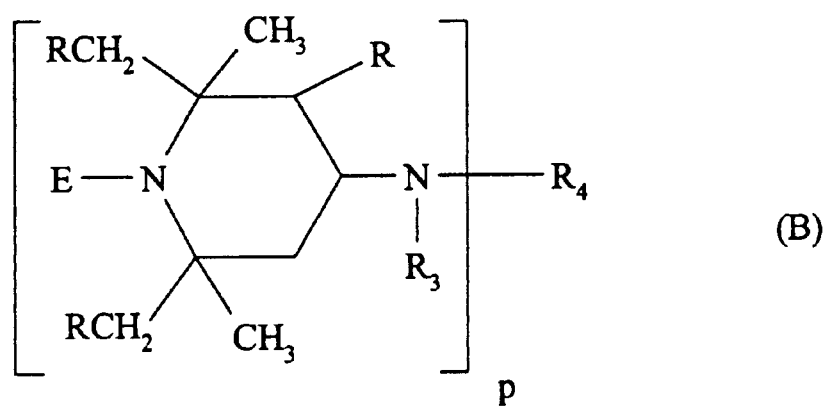
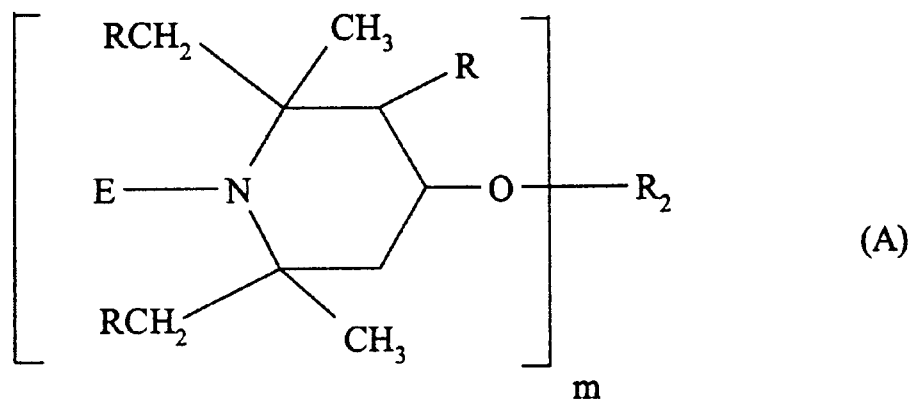
E は例えば、オキシシル基、ヒドロキシシル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基又はアルアルコキシ基を表わす。例えば、E はメトキシ基、プロポキシ基、シクロヘキシルオキシ基又はオクチルオキシ基を表わす。

40

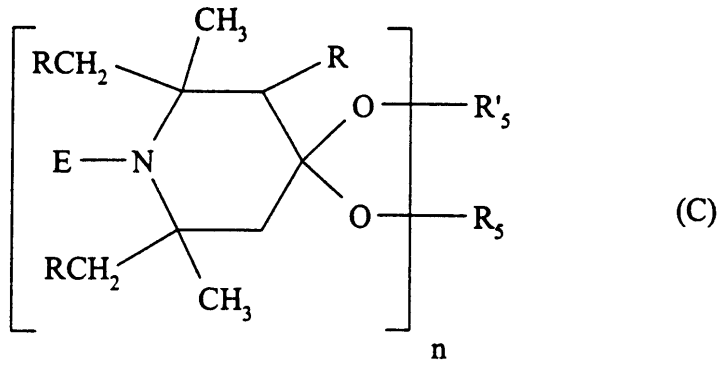
【0011】

本発明における成分（i）の立体障害性アミン安定剤は、例えば、次式 A ないし R：

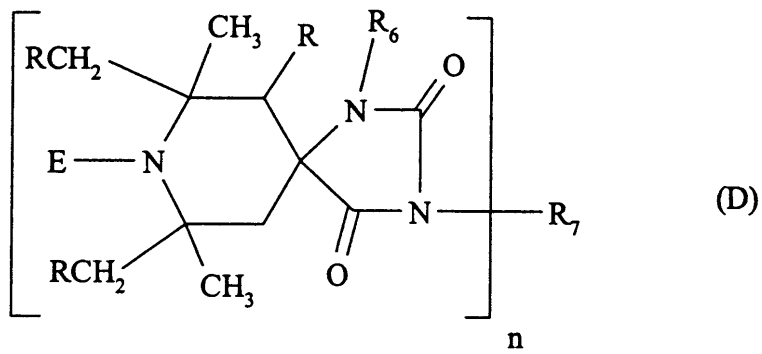
【化 2】



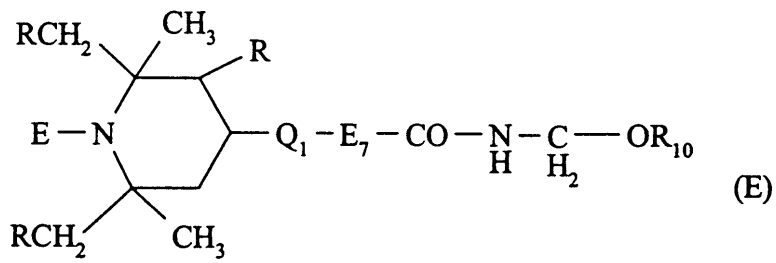
【化 3】



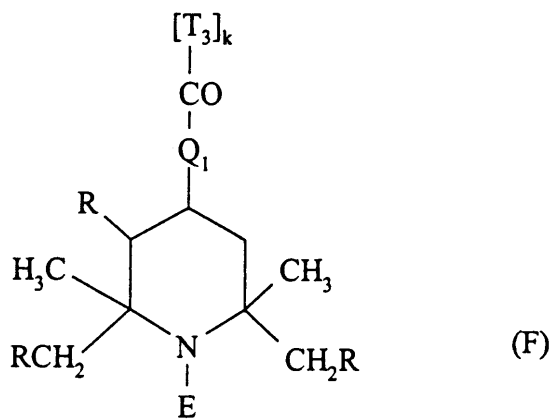
10



20

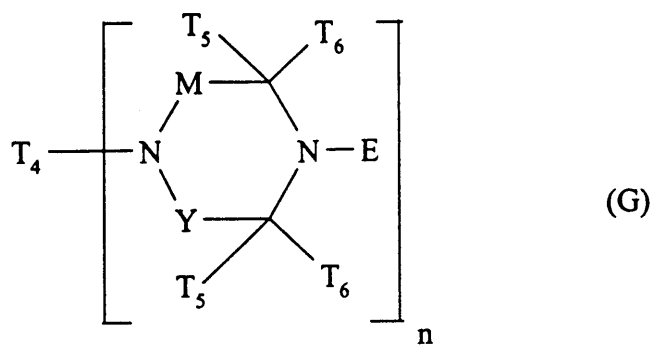


30

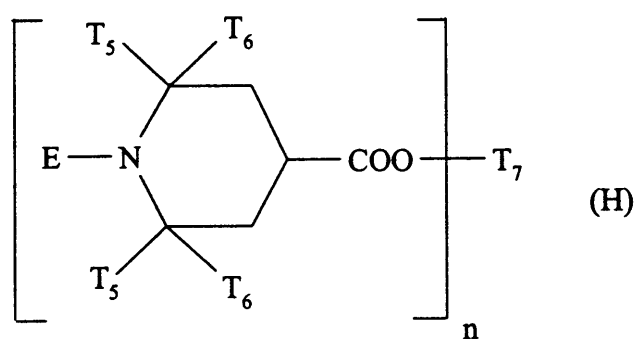


40

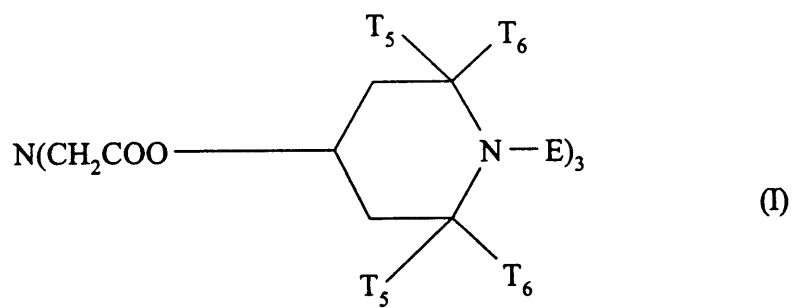
【化 4】



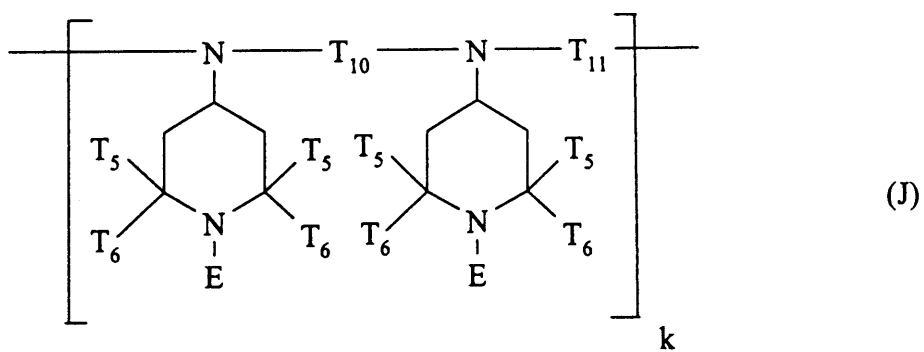
10



20

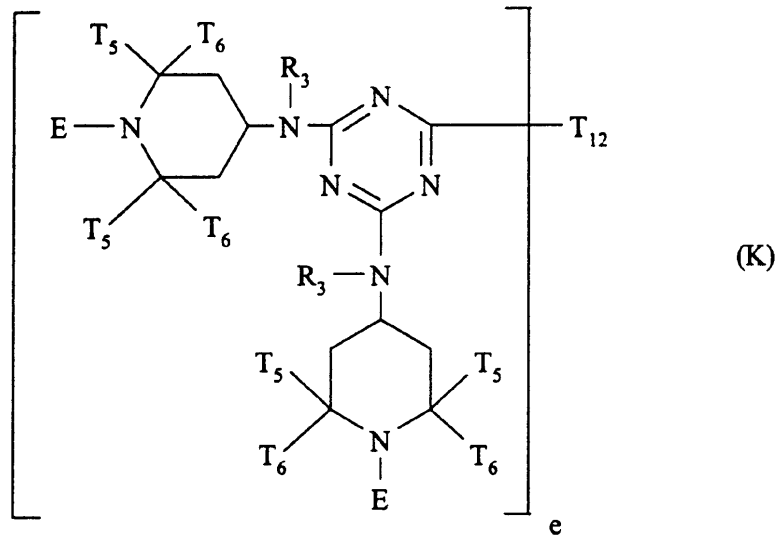


30

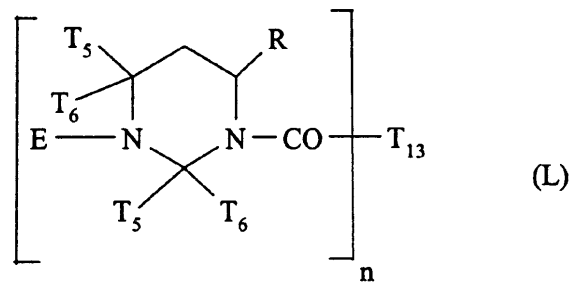


40

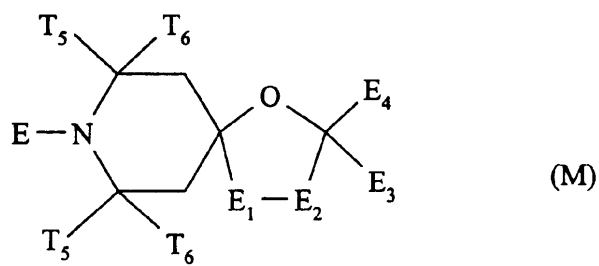
【化 5】



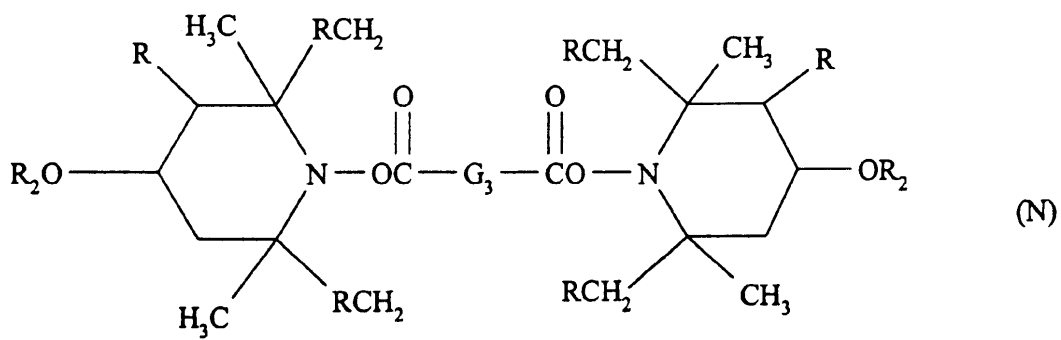
10



20

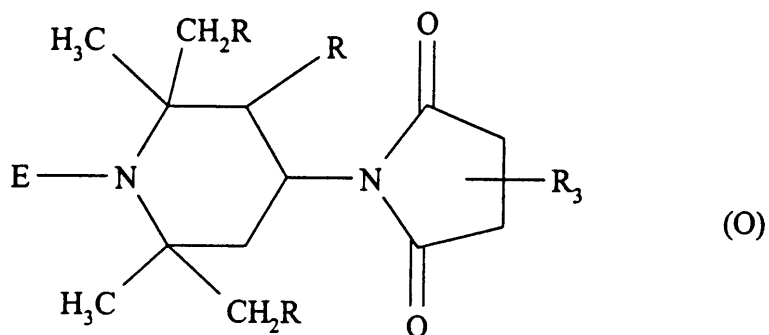


30

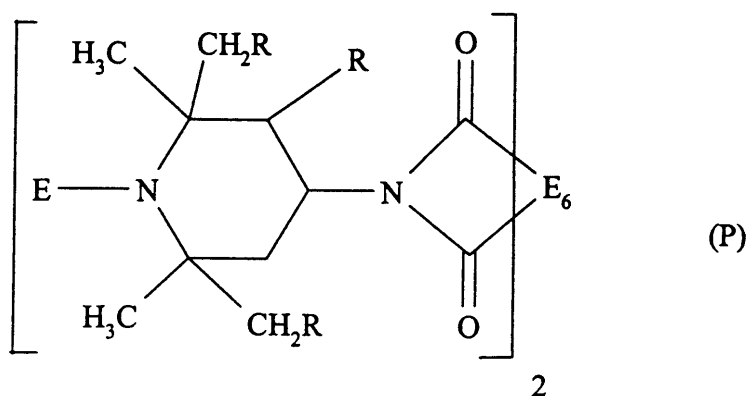


40

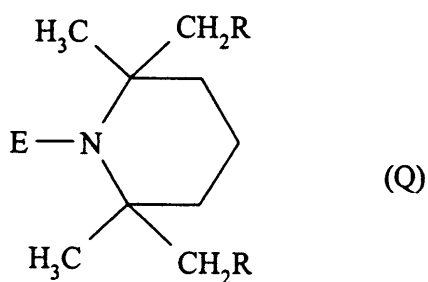
【化 6】



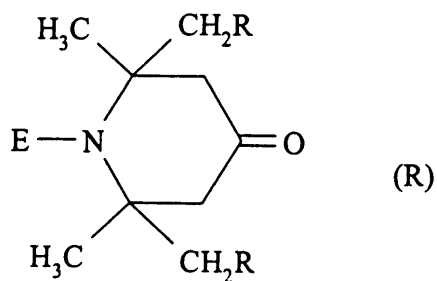
10



20



30



40

[これらの式中、

Eはオキシ基、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし18のアルコキシ基、炭素原子数5ないし12のシクロアルコキシ基又は炭素原子数7ないし15のアルアルコキシ基を表わし、或いは、Eは-O-T-(OH)₂基を表わし、

Tは炭素原子数1ないし18の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、炭素原子数5ないし18のシクロアルキレン基、炭素原子数5ないし18のシクロアルケニレン基；フェニル基により又は、炭素原子数1ないし4のアルキル基1個又は2個により置換されたフェニル基により置換された炭素原子数1ないし4の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を表わし、

50

b は 1、2 又は 3 を表わすが、但し、該 b は T における炭素原子数を越えることができず、そして、b が 2 又は 3 を表わす場合、それぞれのヒドロキシル基は、T の異なる炭素原子に結合されており、

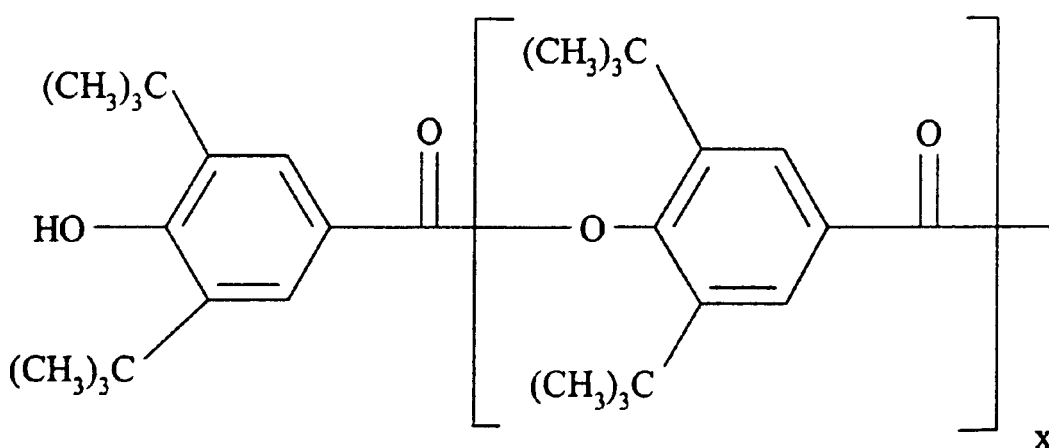
R は水素原子又はメチル基を表わし、

m は 1 ないし 4 を表わし、

m が 1 を表わす場合、

R₂ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は、所望により、1 個又はそれより多くの酸素原子により中断された前記アルキル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルケニル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、炭素原子数 7 ないし 18 のアルアルキル基、グリシジル基；脂肪族、脂環式又は芳香族カルボン酸の、或いはカルバミン酸の一価アシル基、例えば、炭素原子数 2 ないし 18 の脂肪族カルボン酸のアシル基、5 個ないし 12 個の炭素原子を有する脂環式カルボン酸の、或いは 7 個ないし 15 個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価アシル基、或いは、次式：

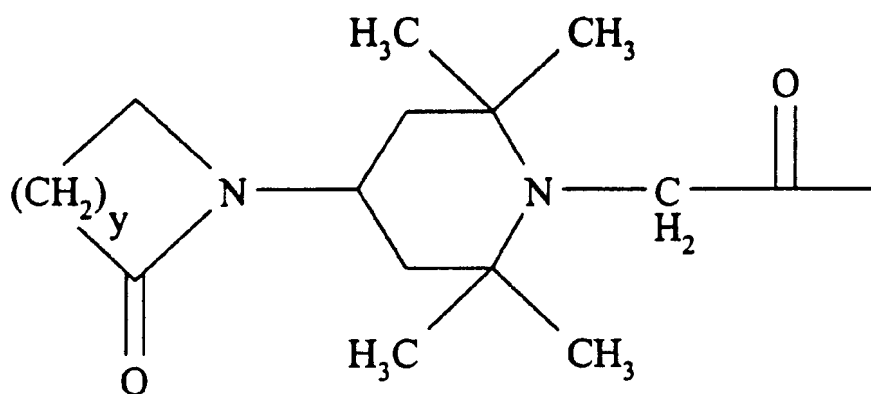
10



20

(式中、x は 0 又は 1 を表わす。) で表わされる基、次式：

【化 8】



30

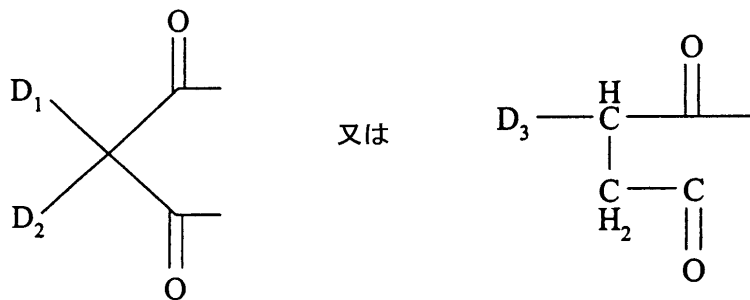
(式中、y は 2 ないし 4 を表わす。) で表わされる基を表わし、

m が 2 を表わす場合、

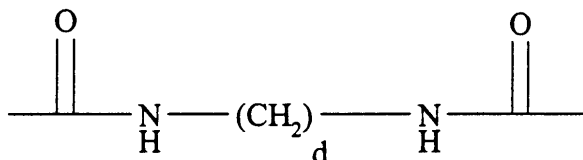
R₂ は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 4 ないし 12 のアルケニレン基、キシリレン基；脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族ジカルボン酸の、或いはジカルバミン酸の二価アシル基、例えば、2 個ないし 18 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸のアシル基、8 個ないし 14 個の炭素原子を有する脂環式又は芳香族ジカルボン酸の、或いは 8 個ないし 14 個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式又は芳香族ジカルバミン酸の二価アシル基、次式：

40

【化 9】



10



(式中、 D_1 及び D_2 は独立して水素原子、8個までの炭素原子を含むアルキル基、3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル基を含むアリール又はアルアルキル基を表わし、 D_3 は水素原子或いは、18個までの炭素原子を含むアルキル又はアルケニル基を表わし、そして、 d は0ないし20を表わす。) で表わされる基を表わし、

20

m が3を表わす場合、

R_2 は脂肪族、不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族トリカルボン酸の三価アシル基を表わし、

m が4を表わす場合、

R_2 は1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - ブト - 2 - エン - テトラカルボン酸並びに、1, 2, 3, 5 - 及び1, 2, 4, 5 - ペンタンテトラカルボン酸を含む飽和又は不飽和脂肪族或いは芳香族テトラカルボン酸の四価アシル基を表わし、

p は1、2又は3を表わし、

R_3 は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし9のアルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基又はベンゾイル基を表わし、

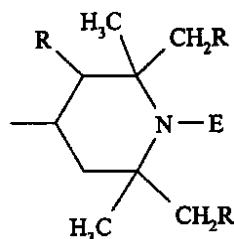
30

p が1を表わす場合、

R_4 は水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基；非置換又はシアノ基、カルボニル基又はカルバミド基により置換された炭素原子数2ないし8のアルケニル基；アリール基、アルアルキル基を表わし、或いは、 R_4 はグリシジル基、式 - $CH_2 - CH(OH) - Z$ で表わされる基又は式 - $CO - Z$ 若しくは式 - $CONH - Z$ で表わされる基（これらの式中、 Z は水素原子、メチル基又はフェニル基を表わす。）を表わし；或いは、次式：

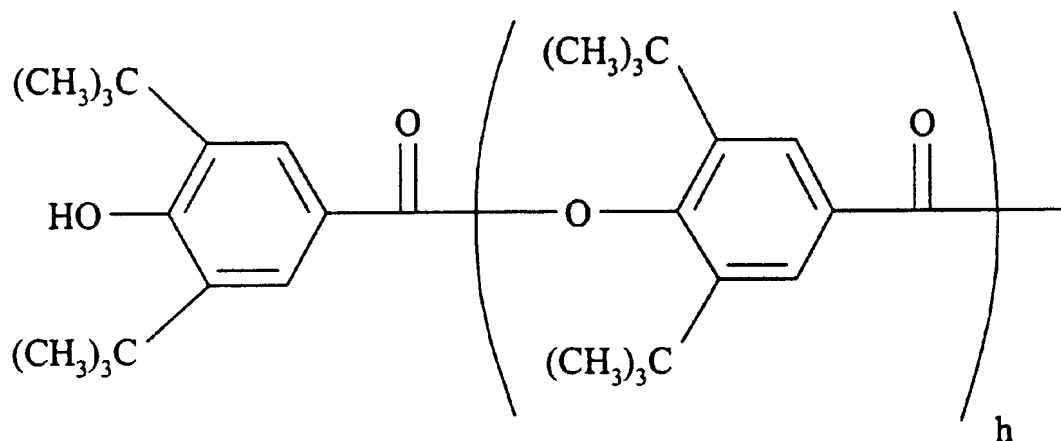
【化 10】

40



又は次式：

【化 1 1】



10

(式中、 h は0又は1を表わす。)で表わされる基を表わし、

p が1を表わす場合、

R_3 及び R_4 は一緒になって炭素原子数4ないし6のアルキレン基又は2 - オキソポリアルキレン基；脂肪族又は芳香族1, 2 - 又は1, 3 - ジカルボン酸の環状アシル基を表わし、

p が2を表わす場合、

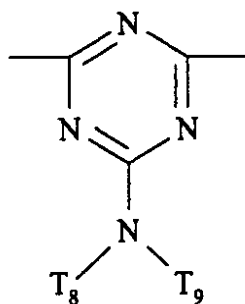
20

R_4 は直接結合又は、炭素原子数1ないし12のアルキレン基、炭素原子数6ないし12のアリーレン基、キシリレン基、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 基又は基 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ (式中、 X は炭素原子数2ないし10のアルキレン基、炭素原子数6ないし15のアリーレン基又は炭素原子数6ないし12のシクロアルキレン基を表わす。)を表わし；或いは、 R_3 がアルカノイル基、アルケノイル基又はベンゾイル基表わさないという条件において、 R_4 はまた脂肪族、脂環式又は芳香族ジカルボン酸の又は、ジカルバミン酸の二価アシル基を表わし得、又は、基 $-CO-$ を表わし得、或いは、

R_4 は次式：

【化 1 2】

30



(式中、 T_8 及び T_9 は独立して水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし、又は、 T_8 及び T_9 は一緒になって炭素原子数4ないし6のアルキレン基又は3 - オキサペンタメチレン基を表わす。)を表わし、

40

p が3を表わす場合、

R_4 は2, 4, 6 - トリアジニル基を表わし、

n は1又は2を表わし、

n が1を表わす場合、

R_5 及び R'_5 は独立して炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数2ないし12のアルケニル基、炭素原子数7ないし12のアルアルキル基を表わし、或いは R_5 はまた水素原子を表わし、或いは、 R_5 及び R'_5 は一緒になって炭素原子数2ないし8のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基又は炭素原子数4ないし22のアシルオキシア

50

ルキレン基を表わし、

n が 2 を表わす場合、

R_5 及び R'_5 は一緒になって $(-CH_2)_2 C(CH_2-)_2$ 基を表わし、

R_6 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、グリシジル基又は炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル基を表わし、

n が 1 を表わす場合、

R_7 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 5 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のアルアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 4 のヒドロキシアルキル基、炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、グリシジル基；式 $-(CH_2)_t - COO - Q$ 又は式 $-(CH_2)_t - O - CO - Q$ (これらの式中、 t は 1 又は 2 を表わし、そして Q は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又はフェニル基を表わす。) で表わされる基を表わし、或いは、

n が 2 を表わす場合、

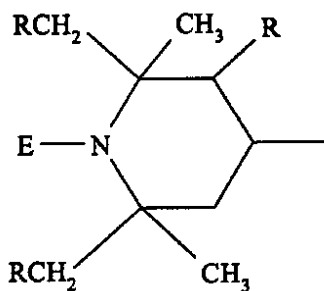
R_7 は炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基、基 $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2CH(OH)-CH_2-$ (式中、 X は炭素原子数 2 ないし 10 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 15 のアリーレン基又は炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基を表わす。) を表わし、又は、基 $-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ)CH_2)_2-$ (式中、 Z' は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルカノイル基又はベンゾイル基を表わす。) を表わし、

Q_1 は $-N(R_8)-$ 基又は $-O-$ 基を表わし； E_7 は炭素原子数 1 ないし 3 のアルキレン基、基 $-CH_2-CH(R_9)-O-$ (式中、 R_9 は水素原子、メチル基又はフェニル基を表わす。)、基 $-(CH_2)_3-NH-$ 又は直接結合を表わし、

R_{10} は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表わし、

R_8 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ないし 12 のアルアルキル基、シアノエチル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、基 $-CH_2-CH(R_9)-OH$ (式中、 R_9 は上で定義された意味を有する。)、次式：

【化 13】



で表わされる基又は次式：

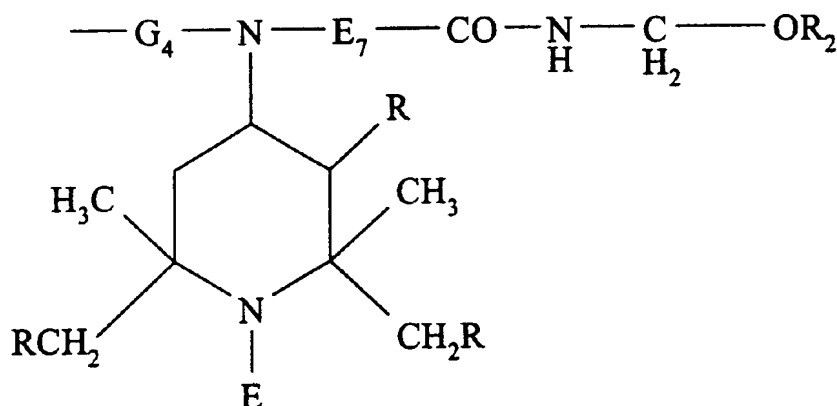
10

20

30

40

【化 1 4】



10

(式中、 G_4 は炭素原子数 2 ないし 6 のアルキレン基又は炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基を表わす。) で表わされる基を表わし、又は、 R_8 は基 - E_7 - CO - NH - CH_2 - OR_{10} を表わし、

ポリマーの反復構造単位を示す式 F (式中、 T_3 はエチレン基又は 1, 2 - プロピレンを表わす。) は、アルキルアクリレート又はメタクリレートとの - オレフィンのコポリマー、例えば、エチレンとエチルアクリレートのコポリマー、から誘導された繰返し構造単位であり、そして前記式中、 k は 2 ないし 100 を表わし、

20

T_4 は、 p が 1 又は 2 を表わす場合の R_4 における意味と同じ意味を有し、

T_5 はメチル基を表わし、

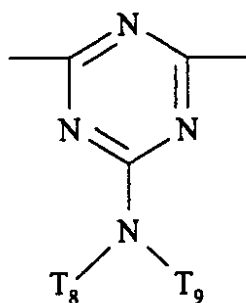
T_6 はメチル基又はエチル基を表わし、或いは、 T_5 及び T_6 は一緒になってテトラメチレン基又はペンタメチレン基を表わし、例えば、 T_5 及び T_6 は各々メチル基を表わし、

M 及び Y は独立してメチレン基又はカルボニル基を表わし、そして n が 2 を表わす場合、 T_4 はエチレン基を表わし、

T_7 は R_7 における意味と同じ意味を表わし、そして n が 2 を表わす場合、 T_7 は、例えば、オクタメチレン基を表わし、

T_{10} 及び T_{11} は独立して炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基を表わし、又は、 T_{11} は次式： 30

【化 1 5】

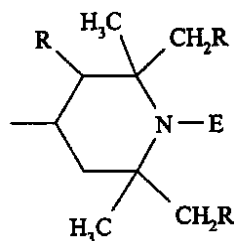


40

で表わされる基を表わし、

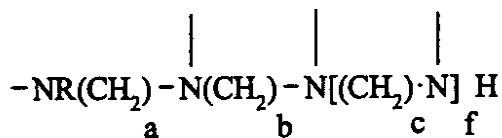
T_{12} はピラジニル基、 $-NR_{11}-(CH_2)_dNR_{11}-$ 基 (式中、 R_{11} は R_3 における意味と同じ意味を表わすか、或いは、更に次式：

【化 1 6】



で表わされる基を表わし、又は次式：

【化 1 7】



10

(式中、a、b及びcは独立して2又は3を表わし、そしてfは0又は1を表わし、例えば、a及びcは各々3を表わし、bは2を表わし、そしてfは1を表わす。)で表わされる基を表わし、そして、

eは2、3又は4、例えば、4を表わし、

T₁₃はR₂における意味と同じ意味を表わすが、但し、T₁₃は、nが1を表わす場合に、水素原子を表わし得ず、

20

E₁及びE₂は異なっており、それぞれ-CO-基又は-N(E₅)-基(式中、E₅は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基又は炭素原子数4ないし22のアルコキシカルボニルアルキル基を表わし、例えば、E₁は-CO-基を表わし、E₂は-N(E₅)-基を表わす。)を表わし、

E₃は水素原子、炭素原子数1ないし30のアルキル基、フェニル基、ナフチル基；塩素原子により又は炭素原子数1ないし4のアルキル基により置換された前記フェニル基又は前記ナフチル基、或いは炭素原子数7ないし12のフェニルアルキル基、或いは炭素原子数1ないし4のアルキル基により置換された前記フェニルアルキル基を表わし、

E₄は水素原子、炭素原子数1ないし30のアルキル基、フェニル基、ナフチル基又は炭素原子数7ないし12のフェニルアルキル基を表わし、或いは、

30

E₃及びE₄は一緒になって炭素原子数4ないし17のポリメチレン基、又は炭素原子数1ないし4のアルキル基、例えば、メチル基、4個までにより置換された前記ポリメチレン基を表わし、

E₆は脂肪族又は芳香族四価基を表わし、

式NのR₂は、mが1を表わす場合に先に定義された意味を表わし、

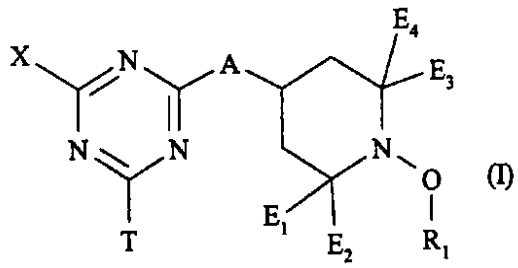
G₁は直接結合、炭素原子数1ないし12のアルキレン基、フェニレン基又は-NH-G'-NH-基(式中、G'は炭素原子数1ないし12のアルキレン基を表わす。)を表わす。]で表わされるものであり、

或いは、

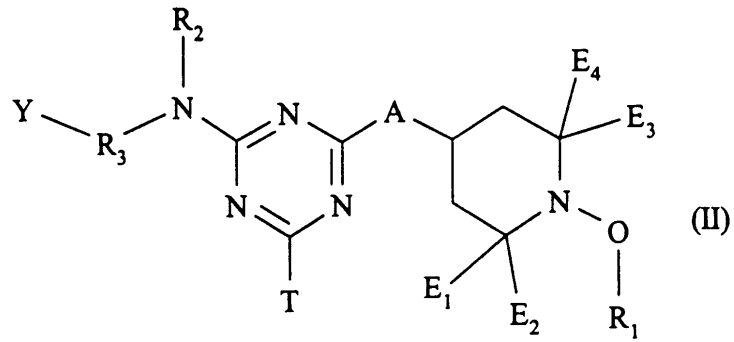
40

前記立体障害性アミン化合物は次式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X又はXI：

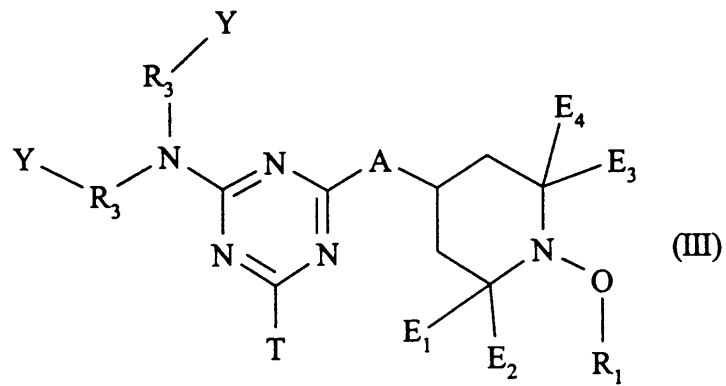
【化 1 8】



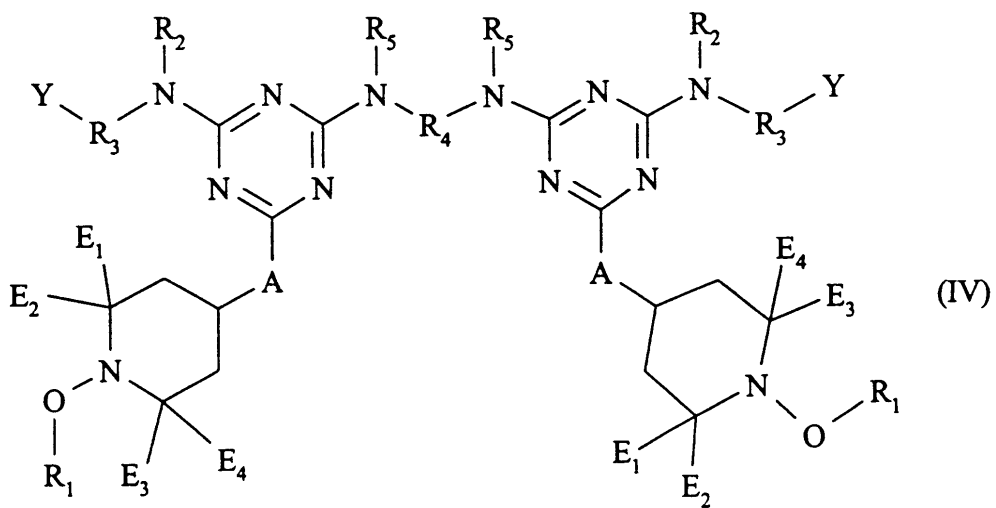
【化 1 9】



10



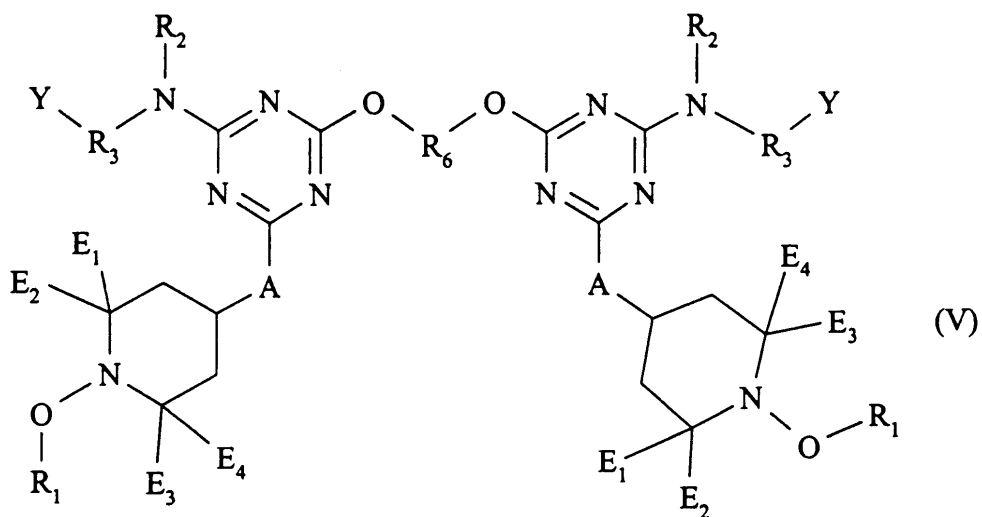
20



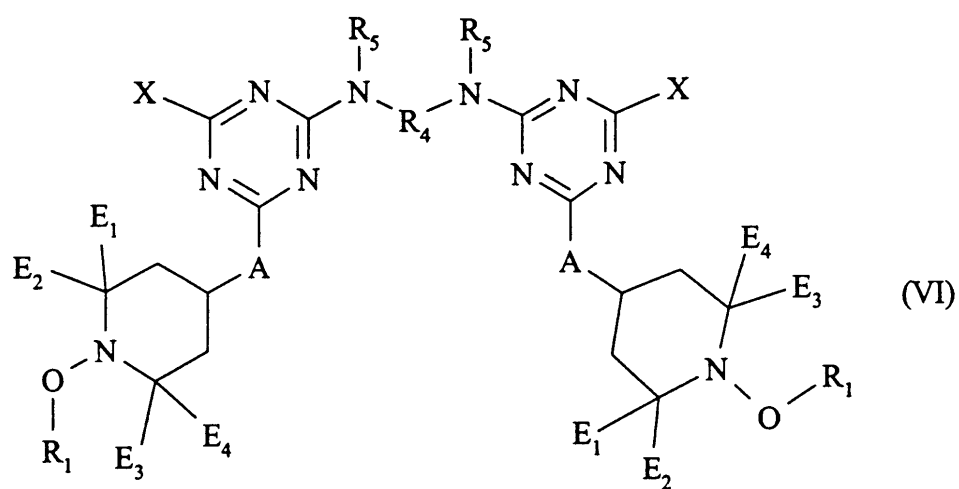
30

40

【化 20】

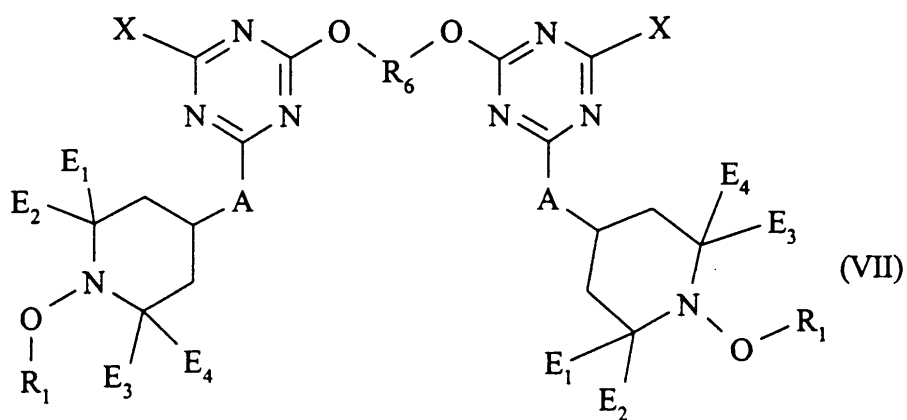


10



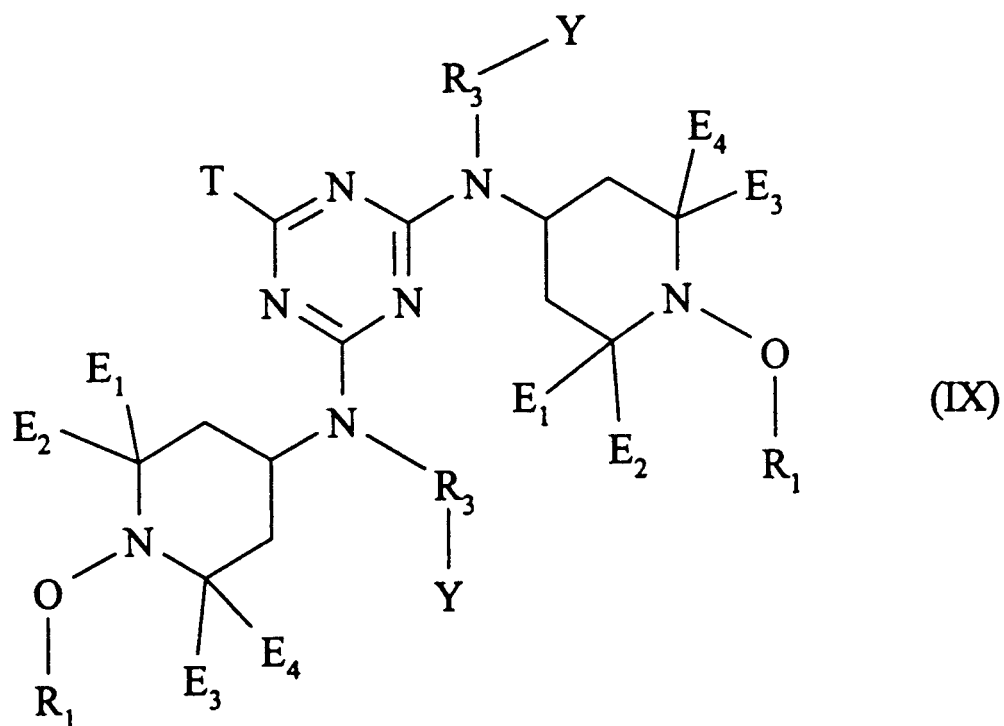
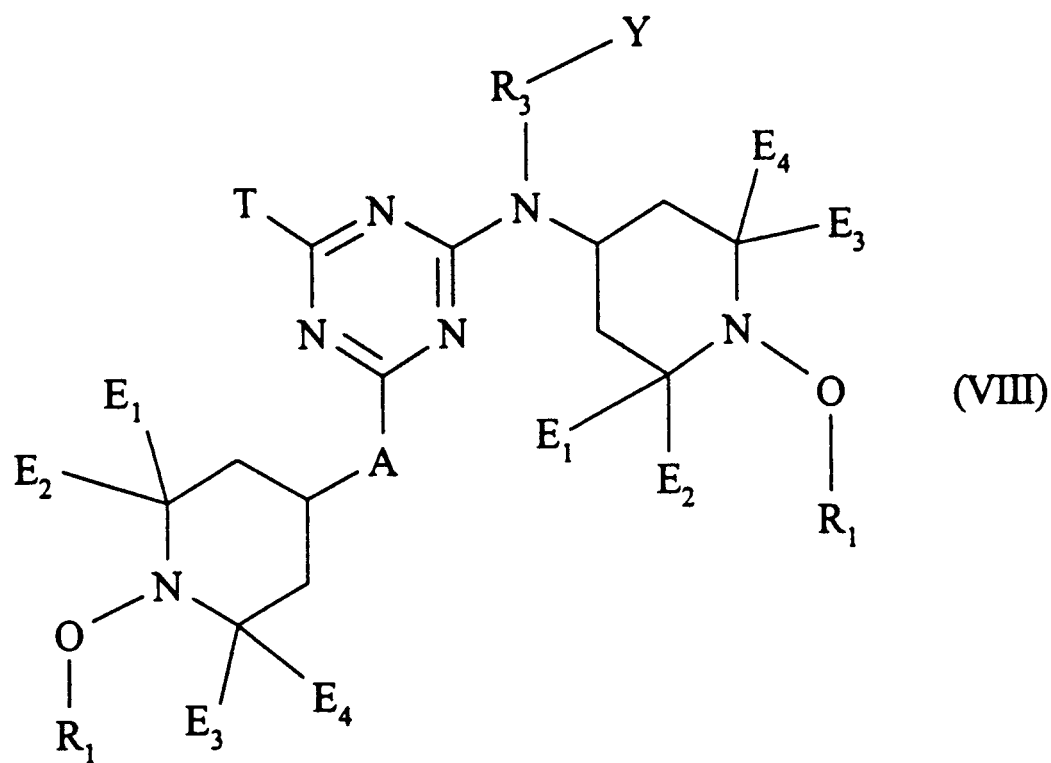
20

30

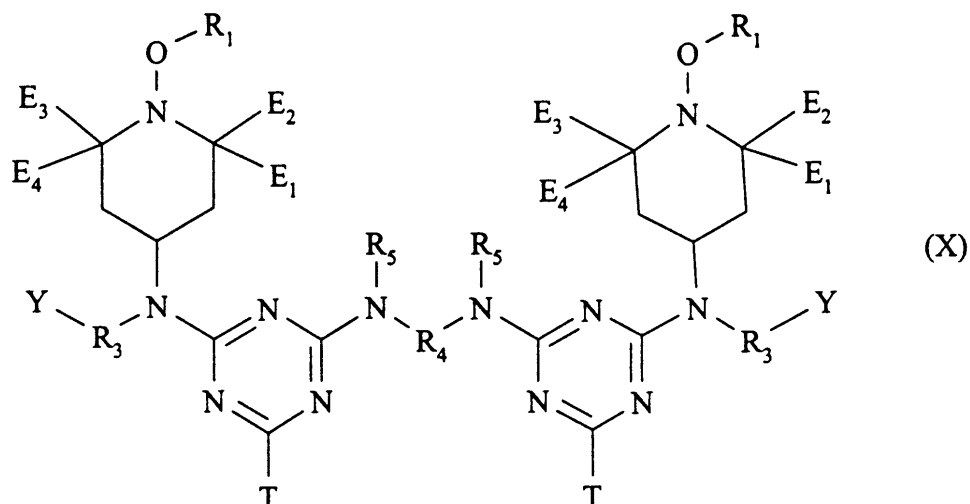


40

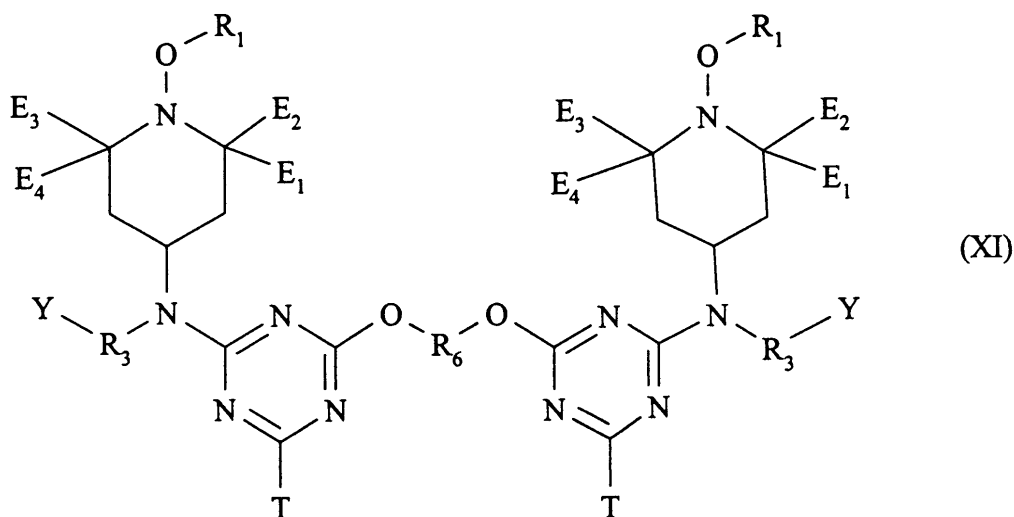
【化 2 1】



【化 2 2】



10



20

30

[式中、

E_1 、 E_2 、 E_3 及び E_4 は独立して炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし、又は E_1 及び E_2 は独立して炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし、そして E_3 及び E_4 は一緒になってペンタメチレン基を表わし、又は E_1 及び E_2 は、並びに E_3 及び E_4 は、それぞれ一緒になってペンタメチレン基を表わし、

R_1 は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ないし 12 の二環式又は三環式炭化水素基、炭素原子数 7 ないし 15 のフェニルアルキル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基 1 個ないし 3 個により置換された前記アリール基を表わし、

40

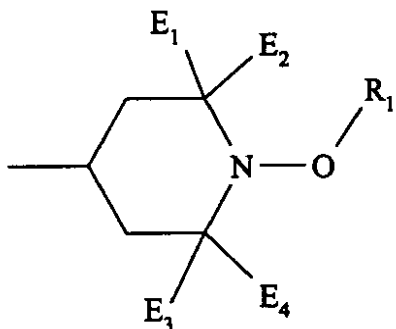
R_2 は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表わし、

R_3 は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキレン基を表わし、或いは R_3 は -CO- 基、-CO- R_4 - 基、-CONR₂- 基又は -CO-NR₂- R_4 - 基を表わし、

R_4 は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキレン基を表わし、

R_5 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表わし、又は、次式：

【化 2 3】



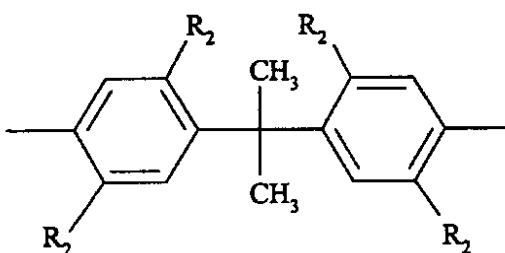
10

で表わされる基を表わし、或いは、

R₄ がエチレン基を表わす場合、2 個の R₅ メチル置換基は、トリアジン結合基 - N (R₅) - R₄ - N (R₅) - がピペラジン - 1 , 4 - ジイル部分を表わすよう直接結合により結合され得、

R₆ は炭素原子数 2 ないし 8 のアルキレン基を表わし、又は R₆ は次式；

【化 2 4】



20

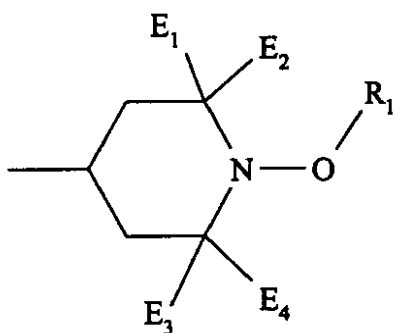
で表わされる基を表わすが、但し、Y は、R₆ が上記構造を表わす場合、- O H 基を表わさず、

A は - O - 基又は - N R₇ - 基（式中、

R₇ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表わし、又は R₇ は次式：

30

【化 2 5】

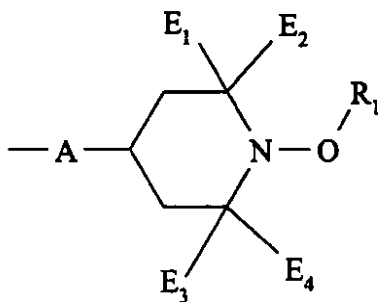


40

で表わされる基を表わす。)を表わし、

T はフェノキシ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 個又は 2 個により置換されたフェノキシ基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基又は - N (R₂)₂ 基（但し、式中、R₂ は水素原子を表わさない。)を表わし、或いは T は次式：

【化 2 6】



10

で表わされる基を表わし、

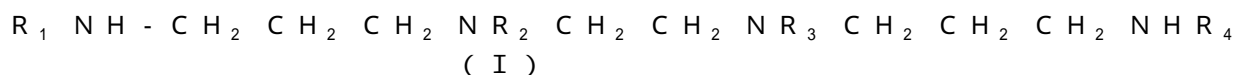
X は - NH₂ 基、- NCO 基、- OH 基、- O - グリシジル基又は - NHNH₂ 基を表わし、そして、

Y は - OH 基、- NH₂ 基、- NHR₂ 基（式中、R₂ は水素原子を表わさない。）を表わし、或いは Y は - NCO 基、- COOH 基、オキシラニル基、- O - グリシジル基又は - Si(OR₂)₃ を表わし、或いは組み合わせ基 R₃ - Y - は - CH₂CH(OH)R₂ 基（式中、R₂ はアルキル基又は、酸素原子 1 個ないし 4 個により中断された前記アルキル基を表わす。）を表わし、或いは基 R₃ - Y - は - CH₂OR₂ 基を表わす。］で表わされる化合物であり、

或いは

20

前記立体障害性アミン化合物は 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プルアミン ; 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プルアミン、並びに次式 I、II、IIA 及び III :



30



により記載される架橋誘導体の混合物を表わし、

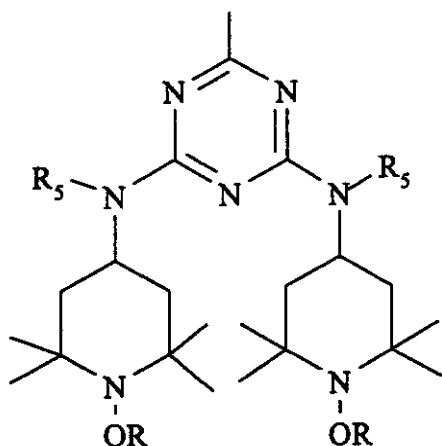
前記式 I で表わされるテトラアミンにおいて、

R₁ 及び R₂ は s - トリアジン部分 E を表わし、そして R₃ 及び R₄ の一方は s - トリアジン部分 E を表わし、R₃ 及び R₄ の他方は水素原子を表わし、

40

E は次式 :

【化 2 7】



10

で表わされる基を表わし、

R はメチル基、プロピル基、シクロヘキシル基又はオクチル基、例えば、シクロヘキシル基を表わし、

R₅ は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、例えば、n - ブチル基を表わし、

前記式 I I 又は I I A で表わされる化合物において、R がプロピル基、シクロヘキシル基又はオクチル基を表わす場合、

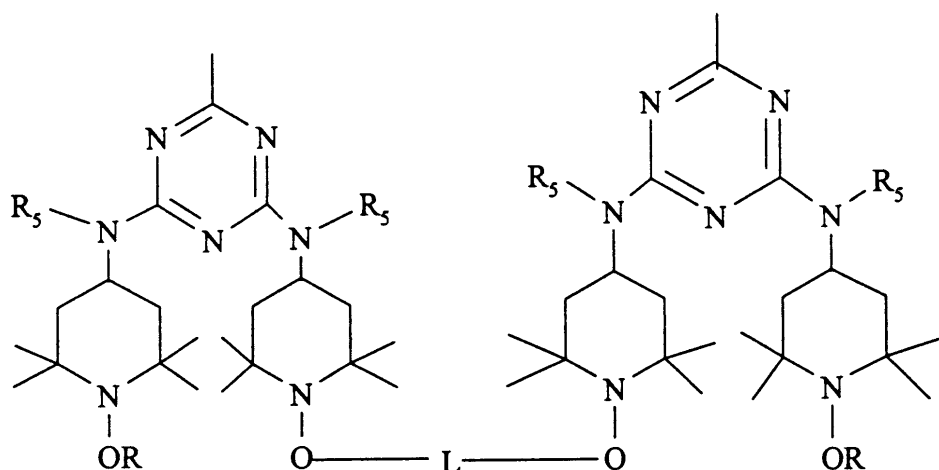
20

T 及び T₁ はそれぞれ、式 I において定義されたものと同じ R₁ ないし R₄ により置換されたテトラアミンを表わし、

(1) それぞれのテトラアミンにおける s - トリアジン部分 E の 1 個は、2 個のテトラアミン T 及び T₁ の間の橋を形成する基 E₁ により置換されており、

E₁ は次式：

【化 2 8】



30

で表わされる基を表わし、或いは、

(2) 基 E₁ は、テトラアミンの E 部分の 2 個が 1 個の E₁ 基により置換されている式 I I A における場合と同様にテトラアミン T において両閉鎖端を有し得、或いは、

(3) テトラアミン T の 3 個の s - トリアジン置換基の全ては、1 個の E₁ が T 及び T₁ に結合し且つ第二の E₁ がテトラアミン T における両閉鎖端を有するよう E₁ であり得、

40

L はプロパンジイル基、シクロヘキサンジイル基又はオクタンジイル基を表わし、

前記式 I I I で表わされる化合物において、

G、G₁ 及び G₂ はそれぞれ、前記式 I において定義された R₁ ないし R₄ により置換されたテトラアミンを表わし、但し、G と G₁ の間に橋が存在し、且つ G₁ と G₂ の間に

50

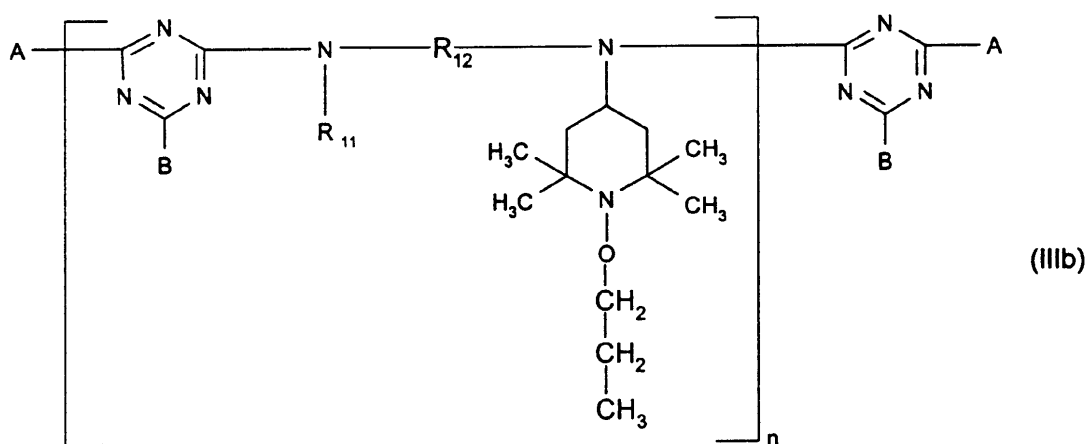
第二の橋が存在するよう G 及び G_2 はそれぞれ、 E_1 により置換された s -トリアジン部分 E 1 個を有し、そして G_1 は E_1 により置換された前記トリアジン部分 E 2 個を有し、

前記混合物は、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)ブチルアミノ]-6-クロロ- s -トリアジン 2 ないし 4 当量を N, N' -ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン 1 当量と反応させることにより製造され、

或いは、

前記立体障害性アミンは次式 I I I b :

【化 2 9】



10

20

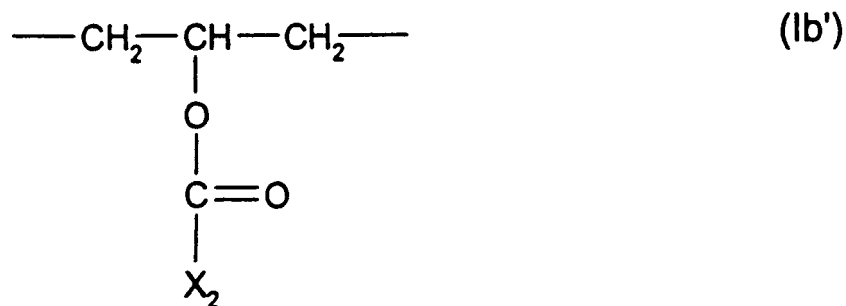
[式中、

指数 n は 1 ないし 15 の範囲を表わし、

R_{12} は炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 4 ないし 12 のアルケニレン基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキレン基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキレンジ(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレン)基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレンジ(炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキレン)基、フェニレンジ(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレン)基、或いは、1, 4-ピペラジンジイル基、-O-基又は $>N-X_1$ 基(式中、 X_1 は炭素原子数 1 ないし 12 のアシル基を表わす。)又は(炭素原子数 1 ないし 12 のアルコキシ)カルボニル基により中断された、又は、水素原子以外の以下で与えられた R_{14} の定義の一つを有する、炭素原子数 4 ないし 12 のアルキレン基を表わし、或いは、 R_{12} は下記式 I b' 又は I c' :

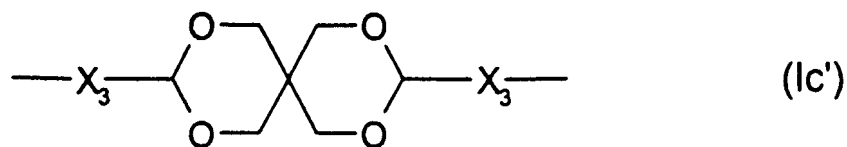
30

【化 3 0】



40

【化 3 1】



で表わされる基を表わし、

これらの式中、mは2又は3を表わし、

X_2 は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 個、2 個若しくは 3 個により置換された炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基；非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基若しくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基 1 個、2 個若しくは 3 個により置換されたフェニル基；非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 個、2 個若しくは 3 個によりフェニル基が置換された炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表わし、そして、

基 X_3 は互いに独立して炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基を表わし、

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は同一又は異なり、水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 個、2 個若しくは 3 個により置換された炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基；炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基若しくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基 1 個、2 個若しくは 3 個により置換されたフェニル基；非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 個、2 個若しくは 3 個によりフェニル基が置換された炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基；テトラヒドロフルフリル基、或いは、 $-OH$ 基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基、ジ（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）アミノ基又は次式 I e'：

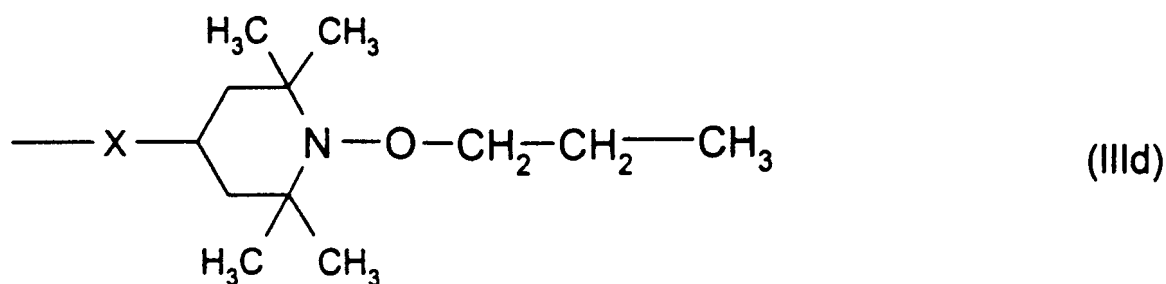
【化 3 2】



(式中、Y は $-O-$ 基、 $-CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基又は $>N-CH_3$ 基を表わす。) で表わされる基により 2 位、3 位又は 4 位が置換された炭素原子数 2 ないし 4 のアルキル基を表わし、又は、 $-N(R_{14})(R_{15})$ は更に前記式 I e' で表わされる基を表わし、

基 A は互いに独立して $-OR_{13}$ 基、 $-N(R_{14})(R_{15})$ 基又は次式 I I I d：

【化 3 3】

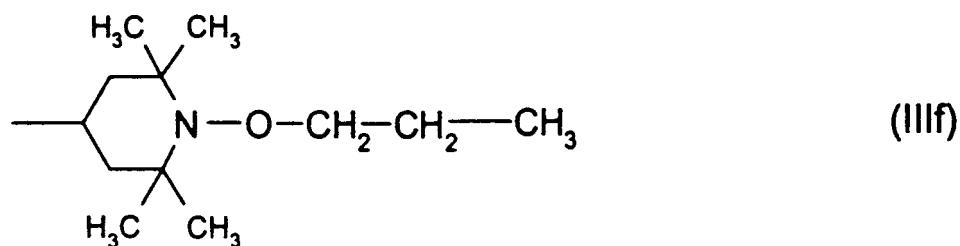


(式中、X は $-O-$ 基又は $>NR_{16}$ 基を表わす。) で表わされる基を表わし、

R_{16} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 個、2 個若しくは 3 個により置換された炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基；非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 個、2 個若しくは 3 個によりフェニル基が置換された炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表わし、

いし 9 のフェニルアルキル基；テトラヒドロフルフリル基、次式 I I I f：

【化 3 4】



10

で表わされる基或いは、-OH基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基、ジ（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）アミノ基又は式 I e' で表わされる基により 2 位、3 位又は 4 位が置換された炭素原子数 2 ないし 4 のアルキル基を表わし、

R₁₁ は R₁₆ のために与えられた定義の一つを有し、そして、

基 B は互いに独立して A のために与えられた定義の一つを有する。] で表わされる化合物である。

【0012】

アルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であり、そして例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ヘキサデシル基又は n-オクタデシル基である。

20

シクロアルキル基はシクロペンチル基及びシクロヘキシル基を含み、典型的なシクロアルケニル基はシクロヘキセニル基を含み、そして典型的なアルアルキル基はベンジル基、-メチルベンジル基、-ジメチルベンジル基又はフェネチル基を含み、そして典型的なアリール基は、例えばフェニル基又はナフチル基を含む。

【0013】

R₂ がカルボン酸の一価アシル基を表わすとき、それは例えば、酢酸、ステアリン酸、サリチル酸、安息香酸又は - (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアシル基である。

30

R₂ がジカルボン酸の二価アシル基を表わすとき、それは例えば、蔞酸、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又はブチル (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) マロン酸、或いは、ビスシクロヘプタンジカルボン酸のアシル基を表わし、スクシネート、セバケート、フタレート及びイソフタレートが具体例である。

R₂ がジカルバミン酸の二価アシル基を表わすとき、それは例えば、ヘキサメチレンジカルバミン酸の又は 2, 4-トルイレンジカルバミン酸のアシル基を表わす。

【0014】

成分 (i) の立体障害性アルコシアミン安定剤は従来技術において周知であり、また、N-アルコキシ立体障害性アミン及び NOR 立体障害性アミン又は NOR 立体障害性アミン光安定剤又は NOR HALS としても知られている。

40

それらは、例えば、米国特許第 5004770 号明細書、同第 5204473 号明細書、同第 5096950 号明細書、同第 5300544 号明細書、同第 5112890 号明細書、同第 5124378 号明細書、同第 5145893 号明細書、同第 5216156 号明細書、同第 5844026 号明細書、同第 6117995 号明細書、同第 6271377 号明細書、同第 6392041 号明細書、同第 6376584 号明細書及び同第 6472456 号明細書並びに、2000 年 11 月 16 日に提出された米国特許出願第 09/714717 号明細書及び 2001 年 8 月 15 日に提出された米国特許出願第 60/312517 号明細書に開示されている。これらの特許及び出願の関連する開示は、参照として本明細書に取り込まれている。

50

上記米国特許第 6 2 7 1 3 7 7 号明細書、同第 6 3 9 2 0 4 1 号明細書及び同第 6 3 7 6 5 8 4 号明細書は、立体障害性ヒドロキシアлкоキシアミン安定剤が開示されている。本発明の目的のために、前記立体障害性ヒドロキシアлкоキシアミン安定剤は立体障害性アルコキシアミン安定剤の下位群であり、そして本発明における成分 (i) の一部であると考えられる。立体障害性ヒドロキシアлкоキシアミン安定剤はまた、N - ヒドロキシアлкоキシ立体障害性アミン又は NOR o l H A L S としても知られている。

【 0 0 1 5 】

適する成分 (i) の立体障害性アミンは、例えば、

NOR 1 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

NOR 2 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、

NOR 3 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、

NOR 3 ' 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、

NOR 4 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、

NOR 5 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、

20

NOR 6 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、

NOR 7 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、

NOR 8 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、

NOR 9 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、

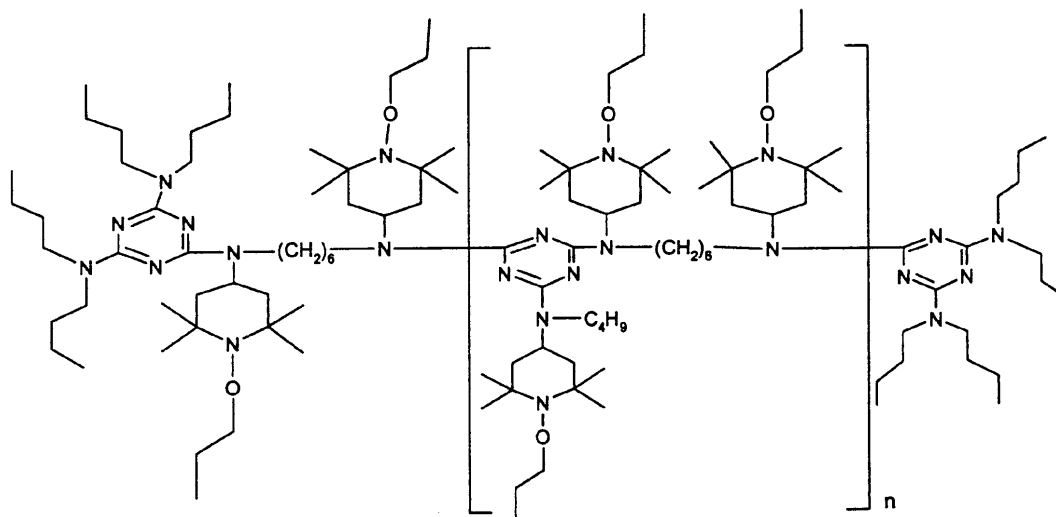
NOR 1 0 2 , 4 - ビス { N - [1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル] - N - ブチルアミノ } - 6 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - s - トリアジン、

30

NOR 1 1 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 - トリアジンと 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 (ケミカルアブストラクト登録第 1 9 1 6 8 0 - 8 1 - 6 号) 、並びに、

NOR 1 2 次式：

【化 3 5】



10

(式中、 n は1ないし15を表わす。)で表わされる化合物を包含する。

化合物NOR12は米国特許第6117995号明細書の実施例2に開示されている。

前記成分(i)の立体障害性アミン安定剤は、都合良くは、ポリ乳酸ポリマー基材に基づいて、0.05質量%ないし20質量%、例えば0.1質量%ないし10質量%、例えば0.2質量%ないし8質量%、例えば0.5質量%ないし3質量%の量、本発明の組成物中に含まれる。例えば、前記成分(i)の安定剤は、前記ポリ乳酸基材に基づいて、0.05質量%ないし15質量%、0.05質量%ないし10質量%、0.05質量%ないし5質量%又は0.05質量%ないし3質量%存在する。例えば、前記成分(i)の安定剤は、前記ポリ乳酸基材に基づいて、0.1質量%ないし20質量%、0.2質量%ないし20質量%、0.5質量%ないし20質量%又は1質量%ないし20質量%存在する。

20

【0016】

成分(ii)の慣用の難燃剤

有機ハロゲン難燃剤は、例えば、

ポリ臭素化ジフェニルオキシド[DE-60F、グリートレイクス社(Great Lakes Corp.)製]、

30

デカブロモジフェニルオキシド[DBDPO、セイテックス(SAYTEX;登録商標)102E]、

トリス[3-プロモ-2,2-ビス(プロモメチル)プロピル]ホスフェート[PB370、FMC社(FMCCorp.)製]、

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、

40

ビス(N,N'-ヒドロキシエチル)テトラクロロフェニレンジアミン、

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)(PE68)、

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)[セイテックス(SAYTEX;登録商標)BT-93]、

ビス(ヘキサクロロシクロペンタジエノ)シクロオクタン[デクロランプラス(DECLORANE PLUS;登録商標)]、

塩素化パラフィン、

50

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(FF680)、
 テトラブロモ - ビスフェノール A [セイテックス(SAYTEX; 登録商標)RB100]、
 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) [セイテックス(SAYTEX; 登録商標)BN-451]、
 ビス(ヘキサクロロシクロペンタジエノ)シクロオクタン、
 ポリテトラフルオルエチレン(PTFE)、
 トリス(2, 3 - ジブロモプロピル)イソシアヌレート、及び、
 エチレン - ビス - テトラブロモフタルイミドである。

10

【0017】

燐原子を含む難燃剤は、例えば、
 テトラフェニルレゾルシノールジホスフィット [フィロルフレックス(FYROLFLEX; 登録商標)RDP、アクゾ ノーベル(Akzo Nobel)社製]、
 テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムスルフィド、
 ジエチル - 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、
 燐酸のヒドロキシアシルキルエステル、
 ポリ燐酸アンモニウム(APP)又は[ホスタフラム(HOSTAFLAM; 登録商標)AP750]、
 レゾルシノールジホスフェートオリゴマー(RDP)、
 ホスファゼン難燃剤、
 エチレンジアミンジホスフェート(EDAP)、
 ホスホネート及びその金属塩、並びに、
 ホスフィネート及びその金属塩である。

20

【0018】

イソシアヌレート難燃剤はポリイソシアヌレート、イソシアヌル酸のエステル及びイソシアヌル酸塩を包含する。例えば、ヒドロキシアシ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)イソシアヌレート又はトリグリシジルイソシアヌレートである。

30

【0019】

メラミンベースの難燃剤は、例えば、
 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、
 メラミンポリホスフェート、
 メラミンピロホスフェート、
 メラミンポリ燐酸アンモニウム、
 メラミンピロ燐酸アンモニウムである。
 硼酸は、難燃剤として含まれ得る。

40

【0020】

本発明において有用なハロゲン化難燃剤は有機芳香族ハロゲン化合物、例えばハロゲン化ベンゼン、ピフェニル、フェノール、それらのエーテル及びエステル、ビスフェノール、ジフェニルオキシド、芳香族カルボン酸又はポリ酸、酸無水物、それらのアミド又はイミド；有機脂環式又はポリ脂環式水素化合物；並びに、有機脂環式ハロゲン化合物、例えばハロゲン化パラフィン、オリゴマー又はポリマー、アルキルホスフェート又はアルキルイソシアヌレートから選択され得る。これらの成分は、従来技術において広く知られている[例えば、米国特許第4579906号明細書(例えば、第3章、第30行ないし第41行)、同第5393812号明細書を参照；更に、プラスチック添加剤ハンドブ

50

ック (Plastics Additives Handbook)、ハー・ツバイフェル (H. Zweifel) 編、第5版、ハンザー出版 (Hanser Publ.)、ミュンヘン、2001年、第681頁ないし第698頁を参照]。

【0021】

ホスファゼン難燃剤は、従来技術において周知である。これらは、例えば、欧州特許第1104766号明細書、特開平07-292233公報、ドイツ国特許第19828541明細書、ドイツ国特許第1988536明細書、特開平11-263885公報、米国特許第4107108明細書、同特許第4108805明細書及び同特許第4079035明細書及び同特許第6265599明細書に開示されている。前記米国特許の関連する開示は、参照として、本明細書中に取り込まれている。

10

PTFE [ポリテトラフルオロエチレン (例えば、テフロン (登録商標) 6C; イー・アイ・デュボン (E. I. Du Pont)] は、都合良くは、2001年、8月15日提出の米国特許出願第60/312517号明細書に開示されているような付加的な難燃剤として、本発明の組成物に添加され得る。

【0022】

成分 (ii) は、都合良くは、ポリ乳酸ポリマー基材の0.5質量%ないし45質量% ; 例えば3質量%ないし40質量% ; 例えばポリ乳酸ポリマー基材の5質量%ないし35質量%、本発明の組成物中に含まれる。例えば、前記成分 (ii) は、前記ポリ乳酸基材に基づいて、0.5質量%ないし10質量%、1質量%ないし10質量%、3質量%ないし10質量%又は5質量%ないし10質量%用いられる。例えば、前記成分 (ii) は、前記ポリ乳酸基材に基づいて、0.5質量%ないし8質量%、0.5質量%ないし6質量%、0.5質量%ないし5質量%又は0.5質量%ないし3質量%用いられる。

20

成分 (i) 対成分 (ii) の比率 (質量部) は、例えば1:5ないし1:200、例えば1:50ないし1:100又は1:10ないし1:25である。例えば、成分 (i) 対成分 (ii) の比率は、1:10ないし1:200、1:25ないし1:200、1:50ないし1:200又は1:100ないし1:200である。例えば、成分 (i) 対成分 (ii) の質量比は、1:5ないし1:100、1:5ないし1:50、1:5ないし1:25又は1:5ないし1:10である。

使用される成分 (ii) の量はまた、具体的な化合物及び具体的な用途の種類における効果に依存する。

30

本発明の組成物は、酸掃去剤を更に含み得る。

【0023】

酸掃去剤は、例えば、ヒドロタルサイト及び非晶質の塩基性炭酸アルミニウムマグネシウム、例えば、米国特許第4427816明細書、同第5106898明細書及び同第5234981明細書に記載されたものであり、これらの関連する開示は、参照として、本明細書中に取り込まれている。ヒドロタルサイトはまた、ハイサイト又はDHT4Aとして知られている。

ヒドロタルサイトは天然物又は合成物である。天然のヒドロタルサイトは構造 $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2 O$ を有すると考えられる。

合成ヒドロタルサイトの典型的な実験に基づいた式は $Al_2 Mg_{4.35} (OH)_{11.36} (CO_3)_{1.67} \cdot x H_2 O$ である。

40

合成生成物の例は $Mg_{0.7} Al_{0.3} (OH)_2 (CO_3)_{0.15} \cdot 0.54 H_2 O$ 、 $Mg_{4.5} Al_2 (OH)_{13} CO_3 \cdot 3.5 H_2 O$ 及び $Mg_{4.2} Al (OH)_{12.4} CO_3$ を包含する。

前記酸掃去剤は、前記ポリ乳酸ポリマー状組成物中に、該ポリ乳酸成分の質量に基づいて、例えば0.1質量%ないし1.0質量%の濃度で存在する。例えば、本発明における酸掃去剤は、前記ポリ乳酸成分の質量に基づいて、0.2質量%ないし0.8質量%又は0.4質量%ないし0.6質量%存在する。例えば、本発明における酸掃去剤は、前記ポリ乳酸成分の質量に基づいて、0.1質量%ないし0.8質量%、0.1質量%ないし0.6質量%、0.1質量%ないし0.4質量%又は0.1質量%ないし0.2質量%存在

50

する。例えば、本発明における酸掃去剤は、前記ポリ乳酸成分の質量に基づいて、0.2質量%ないし1.0質量%、0.4質量%ないし1.0質量%、0.6質量%ないし1.0質量%又は0.8質量%ないし1.0質量%存在する。

前記酸掃去剤は色、臭い及び安定性において本発明の組成物を補助する。

【0024】

本発明のポリマー状組成物は別の添加剤を含み得る。これらの更なる添加剤は主に、熱安定剤及び/又は光安定剤からのものである。熱安定化は加工及び使用の両方（長期安定性）に関連する。前記添加剤は当業者に知られており、そして、それらの大部分は市販品を入手可能である。

【0025】

適する更なる添加剤は例えば以下のものである。

1. 酸化防止剤

1.1. アルキル化モノフェノール

例えば2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェノール、2-第三ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ第三ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ第三ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ第三ブチル-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、2,6-ジ第三ブチル-4-メトキシメチルフェノール、直鎖状又は側鎖が分岐しているノニルフェノール、例えば2,6-ジノニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシ-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシ-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシ-1'-イル)フェノール及びそれらの混合物。

1.2. アルキルチオメチルフェノール

例えば2,4-ジオクチルチオメチル-6-第三ブチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2,6-ジドデシルチオメチル-4-ノニルフェノール。

1.3. ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン

例えば2,6-ジ第三ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ第三ブチルヒドロキノン、2,5-ジ第三アミルヒドロキノン、2,6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2,6-ジ第三ブチルヒドロキノン、2,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレート、ビス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジペート。

1.4. トコフェロール

例えば -トコフェロール、 -トコフェロール、 -トコフェロール、 -トコフェロール及びこれらの混合物（ビタミンE）。

1.5. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル

例えば2,2'-チオビス(6-第三ブチル-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-第三ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(3,6-ジ第二アミルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド。

【0026】

1.6. アルキリデンビスフェノール

例えば2,2'-メチレンビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-第三ブチル-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

10

20

30

40

50

- 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ第三ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス(4, 6 - ジ第三ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス(6 - 第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール)、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]、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ第三ブチルフェノール)、4, 4' - メチレンビス(6 - 第三ブチル - 2 - メチルフェノール)、1, 1 - ビス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)ブタン、2, 6 - ビス(3 - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)ブタン、1, 1 - ビス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - n - 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' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス(3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルベンジル) - 6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル]テレフタレート、1, 1 - ビス(3, 5 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - n - ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5 - テトラ(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)ペンタン。

10

【0027】

20

1. 7. O - , N - 及び S - ベンジル化合物

例えば3, 5, 3', 5' - テトラ第三ブチル - 4, 4' - ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ第三ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。

1. 8. ヒドロキシベンジル化マロネート

例えばジオクタデシル - 2, 2 - ビス(3, 5 - ジ第三ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル)マロネート、ジオクタデシル - 2 - (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル)マロネート、ジドデシルメルカプトエチル - 2, 2 - ビス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)マロネート、ジ[4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェニル] - 2, 2 - ビス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)マロネート。

30

1. 9. 芳香族ヒドロキシベンジル化合物

例えば1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、1, 4 - ビス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルベンゼン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)フェノール。

40

1. 10. トリアジン化合物

例えば2, 4 - ビス(オクチルメルカプト) - 6 - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 2, 3 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)イソシアヌレート、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、1,

50

3, 5 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキサ
 ヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、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。

【 0 0 2 8 】

1 . 1 1 . ベンジルホスホネート

例えばジメチル 2, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチ
 ル 3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル 3, 5
 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル 5 - 第三ブチル
 - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルベンジルホスホネート、3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒド
 ロキシベンジルホスホン酸モノエチルエステルのカルシウム塩。

10

1 . 1 2 . アシルアミノフェノール

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、オ
 クチル N - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) カルバメート。

1 . 1 3 . - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の下記
 の一価又は多価アルコールとのエステル

例えばメタノール、エタノール、n - オクタノール、イソオクタノール、オクタデカノ
 ール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1,
 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレ
 ングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス (ヒドロキシエ
 チル) イソシアヌレート、N, N' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウ
 ンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロ
 ールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン。

20

1 . 1 4 . - (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸
 の下記の一価又は多価アルコールとのエステル

例えばメタノール、エタノール、n - オクタノール、イソオクタノール、オクタデカノ
 ール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1,
 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレ
 ングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス (ヒドロキシエ
 チル) イソシアヌレート、N, N' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウ
 ンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロ
 ールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン。

30

1 . 1 5 . - (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の
 下記の一価又は多価アルコールとのエステル

例えばメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサ
 ジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、
 ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチ
 レングリコール、ペンタエリトリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート
 、N, N' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チア
 ペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒド
 ロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン。

40

【 0 0 2 9 】

1 . 1 6 . 3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸の下記の一価又は多価ア
 ルコールとのエステル

例えばメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサ
 ジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、
 ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチ
 レングリコール、ペンタエリトリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート
 、N, N' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チア

50

ペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン。

1.17. (3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド

例えばN,N'-ビス(3,5-ジ第三ブチル-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ド、N,N'-ビス(3,5-ジ第三ブチル-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ド、N,N'-ビス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジド、N,N'-ビス[2-(3-[3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニルオキシ)エチル]オキサミド[ユニロイアル(Uniroyal)社により供給されるナウガード(Naugard)XL-1(登録商標)]。

10

1.18. アスコルビン酸(ビタミンC)

1.19. アミン型酸化防止剤

例えばN,N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ第二ブチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1,4-ジメチルベンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-エチル-3-メチルベンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-メチルヘブチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジシクロヘキシル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1-メチルヘブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、4-(p-トルエンスルファモイル)ジフェニルアミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジ第二ブチル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N-アリルジフェニルアミン、4-イソプロポキシジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-(4-第三オクチルフェニル)-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン；オクチル化ジフェニルアミン、例えばp,p'-ジ第三-オクチルジフェニルアミン；4-n-ブチルアミノフェノール、4-ブチルアミノフェノール、4-ノナノイルアミノフェノール、4-ドデカノイルアミノフェノール、4-オクタデカノイルアミノフェノール、ビス(4-メトキシフェニル)アミン、2,6-ジ第三ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール、2,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N,N',N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,2-ビス[(2-メチルフェニル)アミノ]エタン、1,2-ビス(フェニルアミノ)プロパン、(o-トリル)ビグアニド、ビス[4-(1',3'-ジメチルブチル)フェニル]アミン、第三オクチル化N-フェニル-1-ナフチルアミン、モノ-及びジアルキル化第三ブチル/第三オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ-及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ-及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ-及びジアルキル化イソプロピル/イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ-及びジアルキル化第三ブチルジフェニルアミンの混合物、2,3-ジヒドロ-3,3-ジメチル-4H-1,4-ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ-及びジアルキル化第三ブチル/第三オクチルフェノチアジンの混合物、モノ-及びジアルキル化第三オクチルフェノチアジンの混合物、N-アリルフェノチアジン、N,N,N',N'-テトラフェニル-1,4-ジアミノブテ-2-エン、N,N-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジ-4-イル-ヘキサメチレンジアミン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジ-4-イル)セバケート、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オール。

20

30

40

【0030】

2. 紫外線吸収剤及び光安定剤

2.1.2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール

例えば公知の市販のヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール並びに、米国特許第3004896号明細書；同第3055896号明細書；同第3072585号明細書

50

; 同第3074910号明細書; 同第3189815号明細書; 同第3218332号明細書; 同第3230194号明細書; 同第4127586号明細書; 同第4226763号明細書; 同第4275004号明細書; 同第4278589号明細書; 同第4315848号明細書; 同第4347180号明細書; 同第4383863号明細書; 同第4675352号明細書; 同第4681905号明細書; 同第4853471号明細書; 同第5268450号明細書; 同第5278314号明細書; 同第5280124号明細書; 同第5319091号明細書; 同第5410071号明細書; 同第5436349号明細書; 同第5516914号明細書; 同第5554760号明細書; 同第5563242号明細書; 同第5574166号明細書; 同第5607987号明細書; 同第5977219号明細書及び同第6166218号明細書に開示されているベンゾトリアゾール、例えば

10 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ第三ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - 第三ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - クロロ - 2 - (3, 5 - ジ第三ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - クロロ - 2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第二ブチル - 5 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ第三アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ビス - クミル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2

20 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - (ヒドロキシ - オクタ(エチレンオキシ)カルボニル - エチル) - フェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - ドデシル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - オクチルオキシカルボニル)エチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、ドデシル化された2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 5 - (2 - (2 - エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル) - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - メトキシカルボニル

30 エチル)フェニル) - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル)フェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 5 - (2 - (2 - エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル) - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレン - ビス(4 - 第三オクチル - (6 - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル)フェノール)、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - 3 - 第三オクチル - 5 - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - フルオロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリア

40 ゴール、5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル) - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、メチル3 - (5 - トリフルオロメチル - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート、5 - ブチルス

50

ルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾ - ル、 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - 第三ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾ - ル、 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ第三ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾ - ル、 5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾ - ル、 5 - ブチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ第三ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾ - ル及び 5 - フェニルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ第三ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾ - ル。

【 0 0 3 1 】

2 . 2 . 2 - ヒドロキシベンゾフェノン

例えば 4 - ヒドロキシ - 、 4 - メトキシ - 、 4 - オクチルオキシ - 、 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 - 及び 2 ' - ヒドロキシ - 4 , 4 ' - ジメトキシ誘導体。

2 . 3 . 置換された及び非置換の安息香酸のエステル

例えば 4 - 第三ブチルフェニルサリチレート、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 - 第三ブチルベンゾイル) レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、 2 , 4 - ジ第三ブチルフェニル 3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル 3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、 2 - メチル - 4 , 6 - ジ第三ブチルフェニル 3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベン

2 . 4 . アクリルレート

例えばエチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート又はイソオクチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、メチル - カルボメトキシシンナメート、メチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート又はブチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、メチル - カルボメトキシ - p - メトキシシンナメート及び N - (- カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチルインドリン。

2 . 5 . ニッケル化合物

例えば付加的な配位子、例えば n - ブチルアミン、トリエタノールアミン又は N - シクロヘキシルジエタノールアミンを持つか又は持たない、 2 , 2 ' - チオビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェノール] のニッケル錯体、例えば 1 : 1 又は 1 : 2 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 - ジ第三ブチルベンジルホスホン酸のモノアルキルエステル例えばメチル又はエ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、付加的な配位子を持つか又は持たない、 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。

【 0 0 3 2 】

2 . 6 . 立体障害性アミン

例えばビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) スクシネート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) n - ブチル - 3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロネート ; 1 - (2 - 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コハク酸との縮合生成物 ; N , N ' - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 4 - 第三オクチルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの直鎖状又は環状縮合生成物 ; トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - 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 - ブタンテトラカルボキシレート、 1 , 1 ' - (1 , 2 - エタンジイル) ビス (3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルピペ

10

20

30

40

50

ラジノン)、4 - ベンゾイル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステア
 ルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペン
 タメチルピペリジル) - 2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ第三ブチル
 ベンジル)マロネート、3 - n - オクチル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8
 - トリアザスピロ[4.5]デカン - 2, 4 - ジオン、ビス(1 - オクチルオキシ - 2,
 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2,
 6, 6 - テトラメチルピペリジル)スクシネート; N, N' - ビス(2, 2, 6, 6 -
 テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - モルホリノ - 2, 6 - ジ
 クロロ - 1, 3, 5 - トリアジンとの直鎖状又は環状縮合生成物; 2 - クロロ - 4, 6 -
 ビス(4 - n - ブチルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル) - 1, 3, 5 10
 - トリアジンと1, 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物; 2 -
 クロロ - 4, 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリ
 ジル) - 1, 3, 5 - トリアジンと1, 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンと
 の縮合生成物; 8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3,
 8 - トリアザスピロ[4.5]デカン - 2, 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2, 2,
 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2, 5 - ジオン、3 - ドデシル -
 1 - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2, 5 - ジオ
 ン; 4 - ヘキサデシルオキシ - 及び4 - ステアシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチ
 ルピペリジン混合物; N, N' - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)
)ヘキサメチレンジアミンと4 - シクロヘキシルアミノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 20
 - トリアジンとの縮合生成物; 1, 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンと2,
 4, 6 - トリクロロ - 1, 3, 5 - トリアジン並びに4 - ブチルアミノ - 2, 2, 6, 6 -
 テトラメチルピペリジンの縮合生成物[ケミカルアブストラクト登録第136504 -
 96 - 6号]; N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - n - ドデシル
 スクシンイミド、N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - n - ド
 デシルスクシンイミド、2 - ウンデシル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1 - オキサ -
 3, 8 - ジアザ - 4 - オキソ - スピロ[4.5]デカン; 7, 7, 9, 9 - テトラメチル
 - 2 - シクロウンデシル - 1 - オキサ - 3, 8 - ジアザ - 4 - オキソ - スピロ[4.5]
 デカンとエピクロロヒドリンとの反応生成物、1, 1 - ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペン
 タメチル - 4 - ピペリジールオキシカルボニル) - 2 - (4 - メトキシフェニル)エタン、 30
 N, N' - ビスホルミル - N, N' - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリ
 ジル)ヘキサメチレンジアミン、4 - メトキシメチレンマロン酸と1, 2, 2, 6, 6 -
 ペンタメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ[メチルプロピル - 3 -
 オキシ - 4 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)]シロキサン、マレイ
 ン酸無水物 - オレフィンコポリマーと2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - アミノピペ
 リジン又は1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジンとの反応生成物。

【0033】

2. 7. オキサミド

例えば、4, 4' - ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2' - ジエトキシオキサニリ
 ド、2, 2' - ジオクチルオキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルオキサニリド、2, 2' - ジ
 ドデシルオキシ - 5, 5' - ジ第三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)オキサミド、2 - エトキシ
 - 5 - 第三ブチル - 2' - エトキサニリド及びその2 - エトキシ - 2' - エチル - 5, 4
 ' - ジ第三ブトキサニリドとの混合物、o - 及びp - メトキシ - 二置換オキサニリドの混
 合物並びにo - 及びp - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。 40

2. 8. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン

例えば公知の市販のトリス - アリール - o - ヒドロキシフェニル - s - トリアジン並び
 に、国際特許出願公開第96/28431号パンフレット及び米国特許第3843371
 号明細書; 同第4619956号明細書; 4740542号明細書; 同第5096489
 号明細書; 同第5106891号明細書; 同第5298067号明細書; 同第53004 50

14号明細書；同第5354794号明細書；同第5461151号明細書；同第5476937号明細書；同第5489503号明細書；同第5543518号明細書；同第5556973号明細書；同第5597854号明細書；同第5681955号明細書；同第5726309号明細書；同第5736597号明細書；同第5942626号明細書；同第5959008号明細書；同第5998116号明細書；同第6013704号明細書；同第6060543号明細書；同第6187919号明細書；同第6242598号明細書及び同第6255483号明細書に開示されているトリアジン、例えば4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-s-トリアジン、シテック(Cyttec)社製のシアソルブ(Cyasorb)1164(登録商標)、4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)-6-(4-クロロフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-6-(4-クロロフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス[2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-6-(4-プロモフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス[2-ヒドロキシ-4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル]-6-(4-クロロフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(4-ピフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシカルボニルエチリデンオキシフェニル)-s-トリアジン、2-フェニル-4-[2-ヒドロキシ-4-(3-第二ブチルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]-6-[2-ヒドロキシ-4-(3-第二アミルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(3-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)フェニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-n-ブチルオキシフェニル)-6-(2,4-ジ-n-ブチルオキシフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(3-ノニルオキシ^{*}-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)-5-クミルフェニル]-s-トリアジン(^{*}はオクチルオキシ基、ノニルオキシ基及びデシルオキシ基の混合物を表わす。)、メチレンビス{2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(3-ブチルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-s-トリアジン}、3:5'位、5:5'位及び3:3'位において比率5:4:1で結合した、メチレン結合した二量体混合物、2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシカルボニルイソプロピリデンオキシフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-5-クミルフェニル)-s-トリアジン、2-(2,4,6-トリメチルフェニル)-4,6-ビス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブチルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)フェニル]-s-トリアジン、2,4,6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-第二ブチルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]-s-トリアジン、4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-2-(2-ヒドロキシ-4-(3-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)-s-トリアジン及び4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-2-(2-ヒドロキシ-4-(3-トリデシルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)-s-トリアジン、チバスペシャルティケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)社製のチヌヴィン(Tinuvin;登録商標)400、4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-2-(2-ヒドロキシ-4-(3-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)-s-トリアジン及び4,6-ジフェニル-2-(4-ヘキシルオキシ-2-ヒドロキシフェニル)s-トリアジン。

【0034】

3. 金属奪活剤

例えば N, N' - ジフェニルオキサミド、N - サリチラル - 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 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3 - サリチロイルアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N, N' - ジアセチルアジポイルジヒドラジド、N, N' - ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N, N' - ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジド。

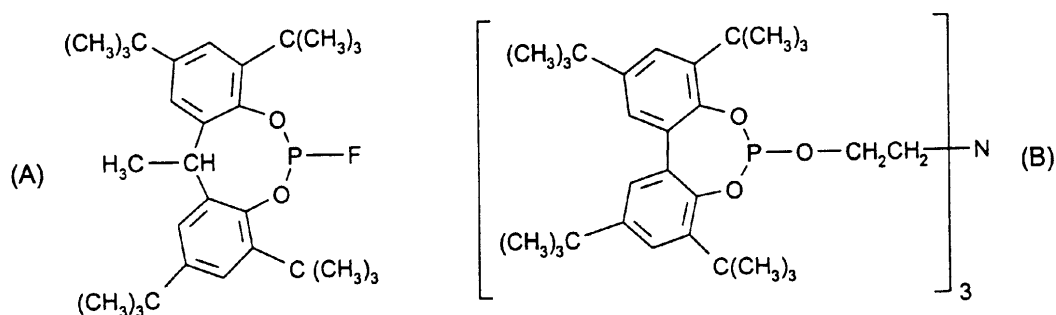
4. ホスフィット及びホスホナイト

例えばトリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキルホスフィット、フェニルジアルキルホスフィット、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、トリラウリルホスフィット、トリオクタデシルホスフィット、ジステアリルペンタエリトリールジホスフィット、トリス(2, 4 - ジ第三ブチルフェニル)ホスフィット、ジイソデシルペンタエリトリールジホスフィット、ビス(2, 4 - ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィット、ビス(2, 6 - ジ第三ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィット、ジイソデシルオキシペンタエリトリールジホスフィット、ビス(2, 4 - ジ第三ブチル - 6 - メチルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィット、ビス(2, 4, 6 - トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィット、トリステアリルソルピトールトリホスフィット、テトラキス(2, 4 - ジ第三ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ第三ブチル - 12H - ジベンゾ[d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ第三ブチル - 12 - メチル - ジベンズ[d, z] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、ビス(2, 4 - ジ第三ブチル - 6 - メチルフェニル)メチルホスフィット、ビス(2, 4 - ジ第三ブチル - 6 - メチルフェニル)エチルホスフィット、2, 2', 2'' - ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5' - テトラ第三ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2, 2' - ジイル)ホスフィット]、2 - エチルヘキシル(3, 3', 5, 5' - テトラ第三ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2, 2' - ジイル)ホスフィット。

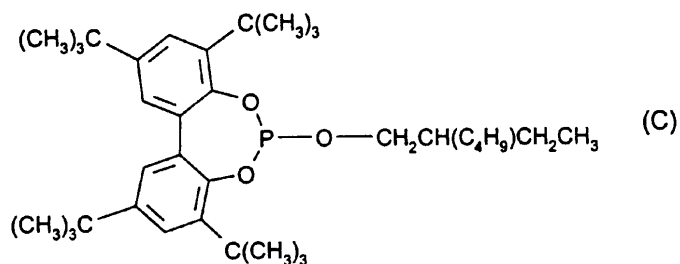
下記のホスフィットはとりわけ好ましい。

トリス(2, 4 - ジ第三ブチルフェニル)ホスフィット[チバ - ガイギ(Ciba - Geigy)社製のイルガフオス(Irgafos)168(登録商標)]、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、

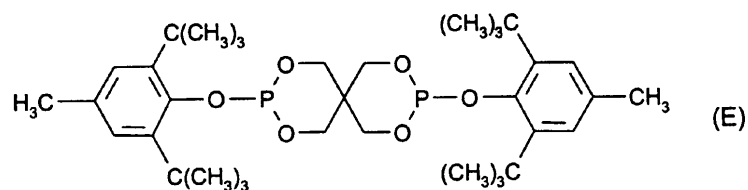
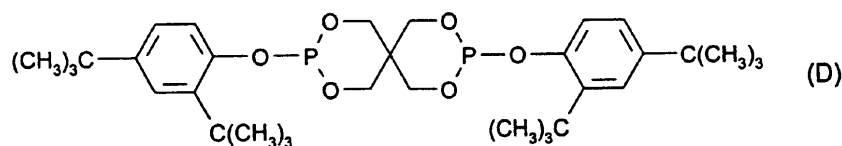
【化36】



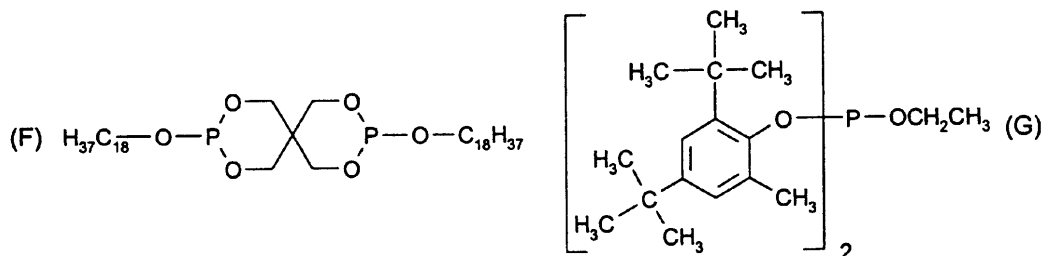
【化 3 7】



10



20



30

【 0 0 3 5 】

5 . ヒドロキシルアミン

例えば N , N - ジベンジルヒドロキシルアミン、N , N - ジエチルヒドロキシルアミン、N , N - ジオクチルヒドロキシルアミン、N , N - ジラウリルヒドロキシルアミン、N , N - ジテトラデシルヒドロキシルアミン、N , N - ジヘキサデシルヒドロキシルアミン、N , N - ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N - ヘキサデシル - N - オクタデシルヒドロキシルアミン、N - ヘプタデシル - N - オクタデシルヒドロキシルアミン、水素化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。

6 . ニトロソ

例えば N - ベンジル - - フェニルニトロソ、N - エチル - - メチルニトロソ、N - オクチル - - ヘプチルニトロソ、N - ラウリル - - ウンデシルニトロソ、N - テトラデシル - - トリデシルニトロソ、N - ヘキサデシル - - ペンタデシルニトロソ、N - オクタデシル - - ヘプタデシルニトロソ、N - ヘキサデシル - - ヘプタデシルニトロソ、N - オクタデシル - - ペンタデシルニトロソ、N - ヘプタデシル - - ヘプタデシルニトロソ、N - オクタデシル - - ヘキサデシルニトロソ、水素化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ソ。

7 . チオ相乗剤

例えばジラウリルチオジプロピオネート又はジステアリルチオジプロピオネート。

8 . 過酸化物掃去剤

例えば - チオジプロピオン酸エステル、例えばラウリルエステル、ステアリルエステ

50

ル、ミリスチルエステル又はトリデシルエステル、メルカプトベンゾイミダゾール又は、2 - メルカプトベンゾイミダゾール亜鉛塩、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、ペンタエリトリールテトラキス(- ドデシルメルカプト)プロピオネート。

9. ポリアミド安定剤

例えば、沃化物及び/又は燐化合物及び二価マンガン塩を組み合わせた銅塩。

10. 塩基性補助安定剤

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、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、例えばカルシウムステアレート、亜鉛ステアレート、マグネシウムベヘネート、マグネシウムステアレート、ナトリウムリシノレート及びカリウムバルミテート、アンチモンピロカテコレート又は亜鉛ピロカテコレート。

11. 核剤

例えば無機物質、例えば滑石、金属酸化物、例えば二酸化チタン又は酸化マグネシウム、好ましくはアルカリ土類金属の燐酸塩、炭酸塩又は硫酸塩；有機化合物、例えばモノ-又はポリ-カルボン酸及びその塩、例えば4 - 第三ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウム又は安息香酸ナトリウム；ポリマー状化合物、例えばイオン性コポリマー("イオノマー")。

12. 充填材及び強化材

例えば炭酸カルシウム、珪酸塩、ガラス繊維、ガラス球、石綿、滑石、白土、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物及び水酸化物、カーボンブラック、黒鉛、木粉及び他の天然製品の粉末及び繊維、合成繊維。

13. その他の添加剤

例えば可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、触媒、流れ改良剤、蛍光増白剤、防炎加工剤、帯電防止剤及び発泡剤。

14. ベンゾフラン及びインドリノン

例えば米国特許第4325863号明細書；米国特許第4338244号明細書；米国特許第5175312号明細書；米国特許第5216052号明細書；米国特許第5252643号明細書；ドイツ国特許出願公開第4316611号明細書；ドイツ国特許出願公開第4316622号明細書；ドイツ国特許出願公開第4316876号明細書；欧州特許出願公開第0589839号明細書又は欧州特許出願公開第0591102号明細書に開示されたもの、又は3 - [4 - (2 - アセトキシエトキシ)フェニル] - 5, 7 - ジ第三ブチル - ベンゾフラン - 2 - オン、5, 7 - ジ第三ブチル - 3 - [4 - (2 - ステアロイルオキシエトキシ)フェニル] ベンゾフラン - 2 - オン、3, 3' - ビス[5, 7 - ジ第三ブチル - 3 - (4 - [2 - ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラン - 2 - オン]、5, 7 - ジ第三ブチル - 3 - (4 - エトキシフェニル)ベンゾフラン - 2 - オン、3 - (4 - アセトキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5, 7 - ジ第三ブチル - ベンゾフラン - 2 - オン、3 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ピバロイルオキシフェニル) - 5, 7 - ジ第三ブチル - ベンゾフラン - 2 - オン、3 - (3, 4 - ジメチルフェニル) - 5, 7 - ジ第三ブチル - ベンゾフラン - 2 - オン、3 - (2, 3 - ジメチルフェニル) - 5, 7 -

【0036】

適する潤滑剤は、例えば、モンタンワックス、脂肪酸エステル、PEワックス、アミドワックス、ポリオール部分エステル、部分的に鹸化されたPEワックス、いわゆる複合エステルクロロパラフィン、グリセロールエステル；例えばドイツ国特許第4204887号明細書に記載されたような、アルカリ土類金属石鹸又は脂肪ケトンである。適する潤滑剤はまた、「合成物質添加剤ポケットブック(Taschenbuch der Kunststoffeadditive)」、アール・ゲヒター(R. Gaechter)及びエイチ・ミュラー(H. Mueller編、ハンザー出版(Hanser Verlag)、第三版、1990年、第443頁ないし第503頁に記載されている。他の潤滑剤、

特に潤滑剤組み合わせの実施態様は、欧州特許第 0 0 6 2 8 1 3 号明細書及び欧州特許第 0 3 3 6 2 8 9 号明細書中に見出される。

本発明の組成物は s - トリアジン、オキサニリド、ヒドロキシベンゾフェノン、ベンゾエート及び - シアノアクリレートからなる群から選択された他の紫外線吸収剤を更に含み得る。特に、本発明の組成物は、少なくとも 1 種の他の 2 - ヒドロキシフェニル - 2 H - ベンゾトリアゾール；他のトリス - アリール - s - トリアジン；或いは、立体障害性アミン又はその混合物の有効な安定化量を更に含み得る。例えば、更なる成分は、顔料、染料、可塑化剤、酸化防止剤、チキソトロップ剤、均展助剤、塩基性共安定剤、紫外線吸収剤及び / 又は立体障害性アミンのような更なる光安定剤、金属不活性化剤、金属酸化物、有機燐化合物、ヒドロキシルアミン、及びこれらの混合物、とりわけ、顔料、フェノール性酸化防止剤、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ホスフィット及びホスホナイト安定剤、ベンゾフラノン安定剤；2 - (2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール類及び 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 . 5 - トリアジン類の紫外線吸収剤、並びに立体障害性アミンである。

本発明の組成物は公知方法、例えば、カレンダー、ミキサー、混練機、押出機などのような機器を使用して、前記添加剤と所望により別の添加剤とをポリマーと混合することにより製造され得る。添加剤は単独で又は互いの混合して添加され得る。マスターバッチを使用することも可能である。マスターバッチにおいて、キャリアポリマーはポリ乳酸ポリマーである必要はない。このような作業において、キャリアポリマーは粉末、顆粒、溶液、懸濁液の形態で、又はラテックスの形態で使用され得る。

【 0 0 3 7 】

本発明の難燃剤で仕上げられたポリマーは、公知方法により、望ましい形態に加工され得る。このような方法は、例えば、カレンダーリング、押出、噴霧コーティング、スピニング、圧縮溶融、回転注型、サーモフォーミング又は押出ブローである。前記難燃剤で仕上げられたポリマーはまた、発泡物品に加工され得る。

仕上げられた難燃性ポリ乳酸ポリマー物品は、例えば繊維、フィルム、成形品及び発泡品である。

本発明における添加剤及び所望により他の成分は、個別に又は互いに混合されて、ポリマー材料に添加され得る。所望により、個々の成分は、ポリマー中に配合する前に、例えばドライブレンド、圧縮により、又は溶融物として、互いに混合され得る。

更に、本発明は、ポリ乳酸ポリマー基材に光安定性及び難燃性を付与する方法であって、前記ポリマー基材に

(i) 少なくとも 1 種の立体障害性アミン安定剤と、

(i i) 有機ハロゲン化物難燃剤、燐含有物難燃剤、イソシアヌレート難燃剤及びメラミンベースの難燃剤からなる群から選択された少なくとも 1 種の慣用の難燃剤との相乗混合物

を添加することからなる方法に関するものである。

(i) 少なくとも 1 種の立体障害性アミン安定剤と、

(i i) 有機ハロゲン化物難燃剤、燐含有物難燃剤、イソシアヌレート難燃剤及びメラミンベースの難燃剤からなる群から選択された少なくとも 1 種の慣用の難燃剤との相乗混合物、

を配合することにより難燃性にされた、成形されたポリ乳酸ポリマー物品は、本発明の別の対象である。

成分 (i) が上述の適する立体障害性アミンからなる群から選択されている、成形されたポリ乳酸ポリマー物品は興味がある。

成分 (i i) が上述の慣用の難燃剤からなる群から選択されている、成形されたポリ乳酸ポリマー物品もまた興味がある。

P T F E [ポリテトラフルオロエチレン (例えば、テフロン (登録商標) 6 C ; イー . アイ . デュポン (E . I . Du Pont)] が、都合良くは、2 0 0 1 年、8 月 1 5 日提出の米国特許出願第 6 0 / 3 1 2 5 1 7 号明細書に開示されているように付加的な難燃

10

20

30

40

50

剤として、本発明の組成物に添加され得ることもまた考慮される。

【0038】

成分(i)及び成分(ii)の有効な難燃化量は、難燃性を評価するために使用される標準法の一つにより測定された難燃化効果を示すために必要とされる量である。これらの方法は、「不燃性織布及びフィルムのための燃焼試験のNFPA701標準法(NFPA 701 Standard Methods of Fire Tests for Flame-Resistant Textiles and Films)」、1989年版及び1996年版；「装置及び機器における部品用プラスチック材料の燃焼性のためのUL94試験及び応用(UL94 Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances)、第5版、1996年10月29日；限界酸素指数[Limiting Oxygen Index(LOI)]、ASTM D-2863；及び、コーン熱量測定(Cone Calorimetry)、ASTM E-1354を包含する。UL94V試験に基づく評価は、下記表にまとめられている。

10

【表1】

評価	残炎時間	燃焼液滴	燃焼カス
V-0	< 10 秒	なし	なし
V-1	< 30 秒	なし	なし
V-2	< 30 秒	あり	なし
不合格	< 30 秒		あり
不合格	> 30 秒		なし

20

30

【0039】

本発明の難燃剤組成物における成分(i)と成分(ii)との本発明の組み合わせにおける使用のために特に有用であることが見出された共添加剤は、以下のものである。

40

紫外線吸収剤：

2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-クミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール[チヌヴィン(Tinuvin；登録商標)234、チバスペシャルティケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)社製]；

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール[チヌヴィン(Tinuvin；登録商標)P、チバスペシャルティケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)社製]；

5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール[チヌヴィン(Tinuvin；登録商標)327、チバスペシャルティケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)社製]；

50

2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三アミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール [チヌヴィン (Tinuvin ; 登録商標) 328、チバ スペシャルティ ケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals) 社製] ;

2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール [チヌヴィン (Tinuvin ; 登録商標) 928、チバ スペシャルティ ケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals) 社製] ;

2 , 4 - ジ第三ブチルフェニル 3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート [チヌヴィン (Tinuvin ; 登録商標) 120、チバ スペシャルティ ケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals) 社製] ;

2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクチルオキシベンゾフェノン [チマソルブ (CHIMASORB ; 登録商標) 81、チバ スペシャルティ ケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals) 社製] ; 10

2 , 4 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - s - トリアジン [シアソルブ (CYASORB ; 登録商標) 1164、チバ スペシャルティ ケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals) 社製] 。

【実施例】

【0040】

下記実施例は説明の目的のためのみであることを意図し、そして、如何なる意味においても、本発明の範囲を限定するために構成されたものではない。下記において、室温は 20 ないし 25 の範囲の温度を示す。% は、特記しない限り、ポリマー基材に対する質量 % である。 20

省略記号 :

v ; 容量部

w ; 質量部

¹Hnmr ; ¹H の核磁気共鳴 (NMR)

m / z ; 質量分析 (原子単位)

amu ; g / モルによる分子量 (= 原子単位)

PLA ; ポリ乳酸

試験方法

不燃性織布及びフィルムのための燃焼試験の NFPA 701 標準法 (NFPA 701 Standard Methods of Fire Tests for Flame - Resistant Textiles and Films) 、1989 年版及び 1996 年版、 30

「装置及び機器における部品用プラスチック材料の燃焼性のための UL 94 試験及び応用 (UL 94 Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances) 、第 5 版、1996 年 10 月 29 日、

限界酸素指数 [Limiting Oxygen Index (LOI)] 、ASTM D - 2863、 40

コーン熱量測定 (Cone Calorimetry) 、ASTM E - 1 又は ASTM E - 1354、

ASTM D - 2833 ~ 82、燃焼試験。

試験化合物

本発明における成分 (i) の立体障害性アミン :

NOR1 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、

NOR2 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、

NOR3 2 , 4 - ビス [(1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチ 50

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、

NOR 3' 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、

NOR 4 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、

NOR 5 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、

NOR 6 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、

NOR 7 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、

NOR 8 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、

NOR 9 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、

NOR 10 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、

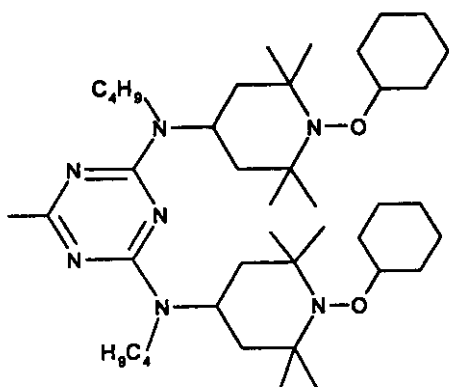
NOR 11 2, 4 - ビス[(1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) ブチルアミノ] - 6 - クロロ - s - トリアジンとN, N' - ビス(3 - アミノプロピル) エチレンジアミン) との反応生成物(ケミカルアブストラクト登録第191680 - 81 - 6号)、

ここで、NOR 11 は次式：

$R_1 \text{ NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NR}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NR}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NHR}_4$
(式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうち3個は次式：

【化38】

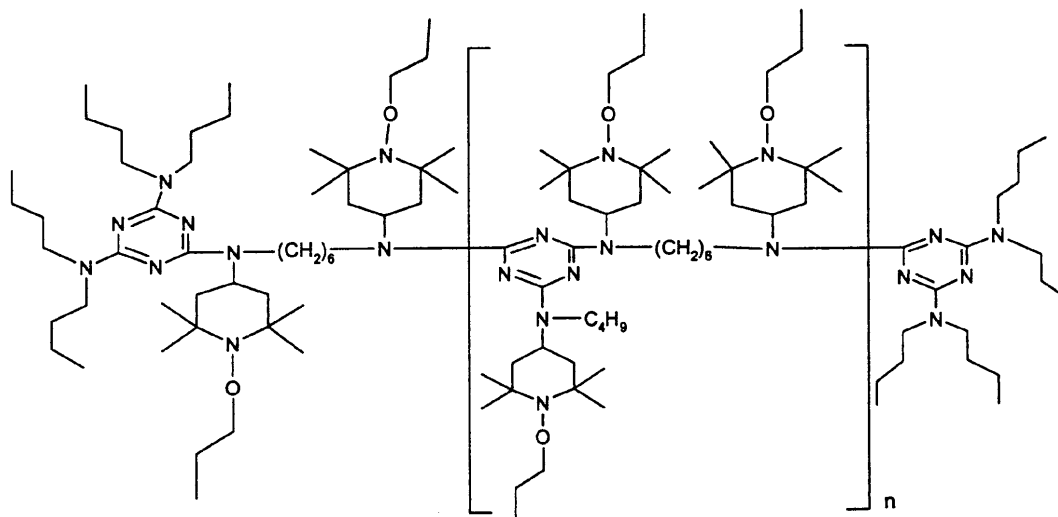


で表わされる残基を表わし、そして、

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうち1個は水素原子を表わす。) で表わされる主成分を持つ、化合物混合物として表わされる(NOR 11は、米国特許第5844026号明細書の実施例3に開示された高分子量化合物である。)、並びに、

NOR 12 次式：

10



20

30

40

50

）２軸スクリー押出機を用いて、１６０ ないし１９０ で押し出した。得られた樹脂を、カッターを用いてペレット化した。コンパウンド化されたペレットを、その後、５ ” × ０．５ ” × ０．１２５ ” （約１２．７ｃｍ × 約１．３ｃｍ × 約０．３ｃｍ）バーに射出成形した。ＵＬ９４試験により、難燃性を測定した。結果を以下に示す。添加剤は、全組成物に基づいて、質量％である。２組の試験を行った。

【表２】

NOR11	FR1	FR5	評価	
—	—	—	不合格	
0.25	—	—	不合格	10
0.5	—	—	V2	
1.0	—	—	不合格	
—	5	—	不合格	
—	10	—	V2	
—	—	5	V2	
—	—	10	V2	
1.0	5	—	V0	
0.25	10	—	V0	
0.25	—	10	V0	20

NOR11	FR1	FR5	評価	
—	—	—	不合格	
0.25	—	—	不合格	
0.5	—	—	不合格	
1.0	—	—	V2	
—	5	—	V2	
—	—	2.5	不合格	30
—	—	5.0	V2	
—	—	10	V2	
0.5	5	—	V0	
0.5	—	10	V0	

本発明の立体障害性アミンと慣用の難燃剤との難燃剤組み合わせは、ポリ乳酸において相乗性である。

NOR 1 1 は、NOR 1 ないし NOR 1 0 及び NOR 1 2 から選択された１種又はそれより多くの立体障害性アミンを用いて置き換えられ得る。FR 1 及び FR 5 は、FR 2 ないし FR 4 及び FR 6 ないし FR 1 4 から選択された１種又はそれより多くの難燃剤により置き換えられ得る。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 304 352 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 23 April 2003 (2003-04-23) paragraphs '0044!', '0045!', '0051!'; example 9 claims 1,9,11	1-14
A	EP 0 677 561 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 18 October 1995 (1995-10-18) examples 4,9 claims 1,2	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 23, 10 February 2001 (2001-02-10) -& JP 2001 164463 A (NICCA CHEMICAL CO LTD; KANEBO LTD), 19 June 2001 (2001-06-19) abstract	1-14
----- -/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2004

Date of mailing of the international search report

15/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Russell, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051436

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/00450 A (CIBA GEIGY AG ; DYAS DARRELL DAVID JR (US); PUGLISI JOSEPH STEVEN (US)) 7 January 1999 (1999-01-07) claims 9,10 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/051436

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1304352	A	23-04-2003	CN 1412250 A EP 1304352 A2 JP 2003192921 A US 2003078324 A1	23-04-2003 23-04-2003 09-07-2003 24-04-2003
EP 0677561	A	18-10-1995	EP 0677561 A1 DE 69322333 D1 DE 69322333 T2 DE 69325390 D1 DE 69325390 T2 EP 0587069 A1 JP 6330001 A KR 209818 B1 US 5489474 A US 5663288 A JP 3256350 B2 JP 6184417 A	18-10-1995 14-01-1999 02-09-1999 22-07-1999 10-02-2000 16-03-1994 29-11-1994 15-07-1999 06-02-1996 02-09-1997 12-02-2002 05-07-1994
JP 2001164463	A	19-06-2001	NONE	
WO 9900450	A	07-01-1999	AU 735643 B2 AU 8174998 A BR 9810957 A CA 2292598 A1 CN 1261904 T EP 1462481 A2 EP 0996669 A1 JP 2002507238 T RU 2207352 C2 TW 480276 B WO 9900450 A1 US 2003149143 A1 US 2003130384 A1 US 6472456 B1 US 2002010235 A1	12-07-2001 19-01-1999 26-09-2000 07-01-1999 02-08-2000 29-09-2004 03-05-2000 05-03-2002 27-06-2003 21-03-2002 07-01-1999 07-08-2003 10-07-2003 29-10-2002 24-01-2002

フロントページの続き

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

(74)代理人 100104385

弁理士 加藤 勉

(74)代理人 100109690

弁理士 小野塚 薫

(74)代理人 100131266

弁理士 高 昌宏

(74)代理人 100093414

弁理士 村越 祐輔

(72)発明者 チン, ホイ

米国, ニューヨーク 10536, カトナ, ルート 100 145

Fターム(参考) 4J002 BD152 CF181 DE268 DE288 EB107 ER007 EU076 EU086 EU096 EU187

EW157 FD036 FD132 FD137 FD208 GT00

4J200 AA04 BA14 DA17 EA11