

(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.C1.	F 1	テーマコード (参考)
CO8L 67/04 (2006.01)	CO8L 67/04 Z B P	4 J 002
CO8K 5/34 (2006.01)	CO8K 5/34	4 J 200
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 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホーリデイング インコーポレーテッド Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ クシュトラーセ 141
(86) (22) 出願日 平成16年7月9日 (2004.7.9)	(74) 代理人 100068618 弁理士 署 経夫
(85) 翻訳文提出日 平成18年3月15日 (2006.3.15)	(74) 代理人 100104145 弁理士 宮崎 嘉夫
(86) 國際出願番号 PCT/EP2004/051436	(74) 代理人 100080908 弁理士 館石 光雄
(87) 國際公開番号 WO2005/014706	(74) 代理人 100093193 弁理士 中村 善夫
(87) 國際公開日 平成17年2月17日 (2005.2.17)	
(31) 優先権主張番号 60/488,340	
(32) 優先日 平成15年7月18日 (2003.7.18)	
(33) 優先権主張国 米国(US)	

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、

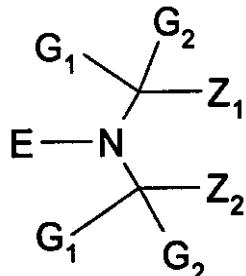
(i i) 有機ハロゲン化物難燃剤、燐含有物難燃剤、イソシアヌレート難燃剤及びメラミンベースの難燃剤からなる群から選択された少なくとも 1 種の慣用の難燃剤との相乗混合物、

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 :

【化 1】



[式中、

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、一緒になってペント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 はオキシリル基、ヒドロキシリル基、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、

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リル基は、 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 :

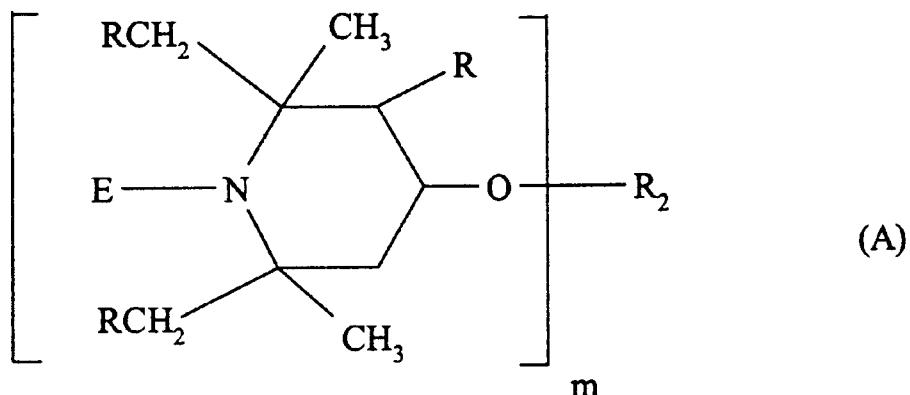
10

20

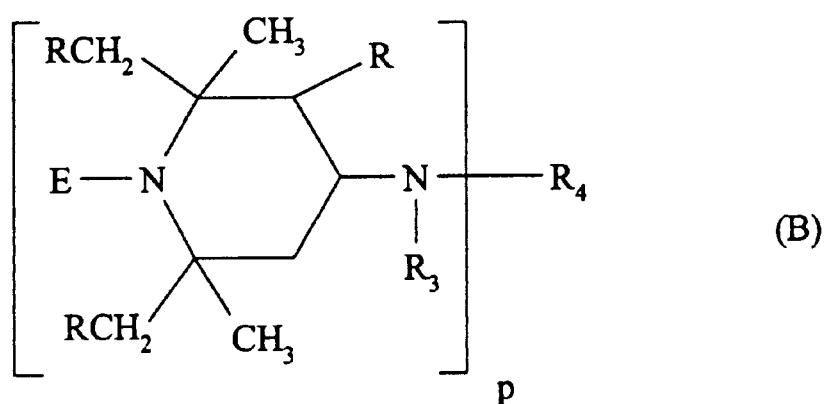
30

40

【化2】

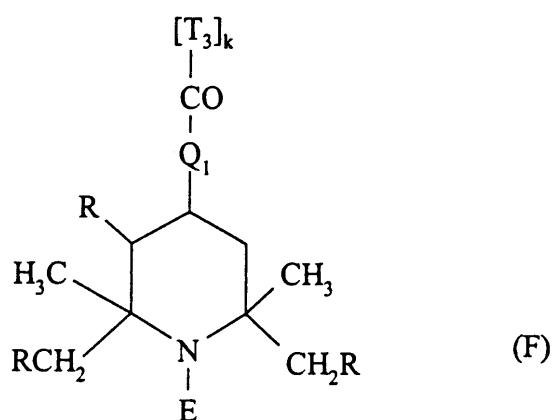
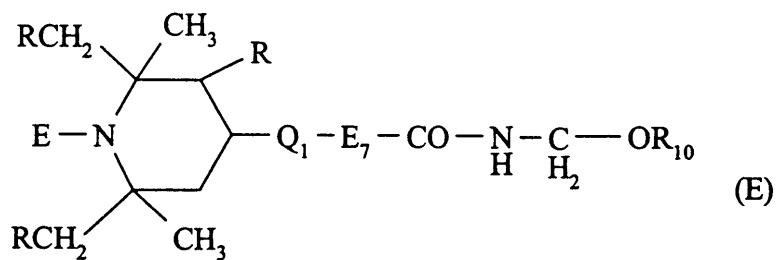
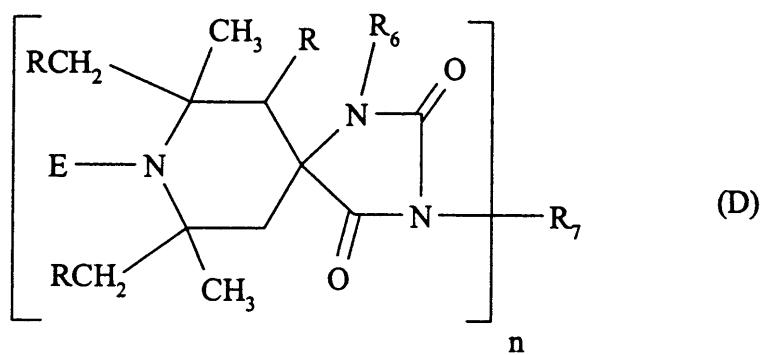
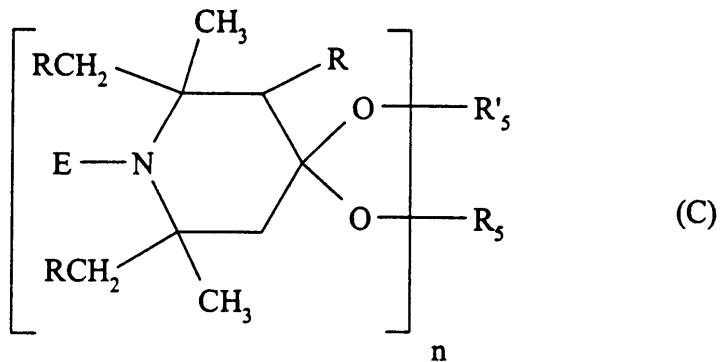


10

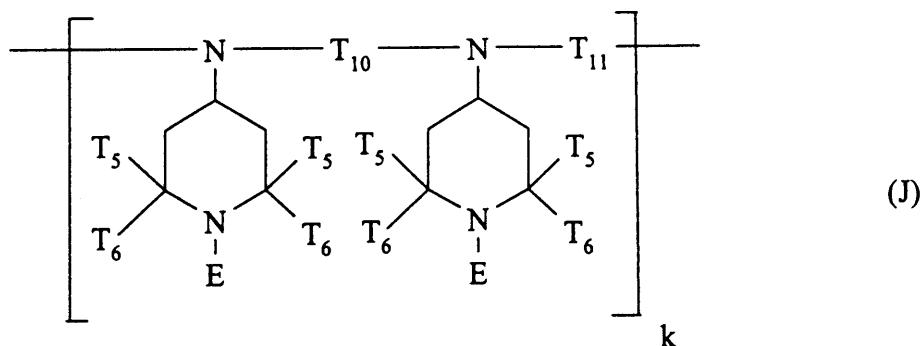
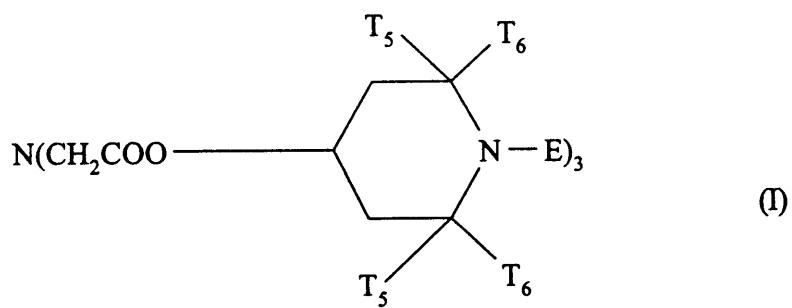
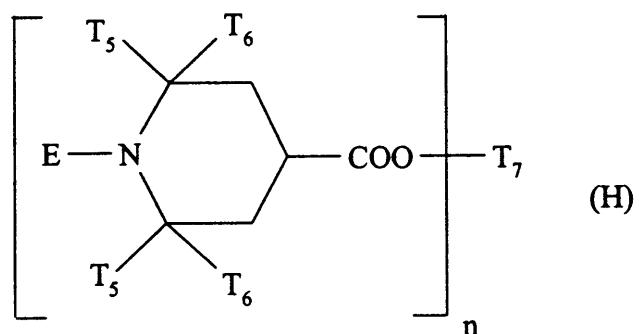
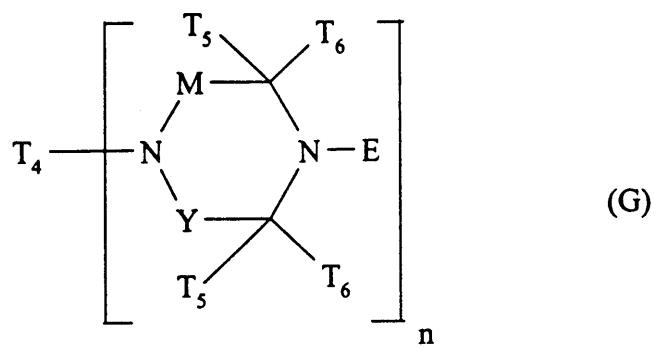


20

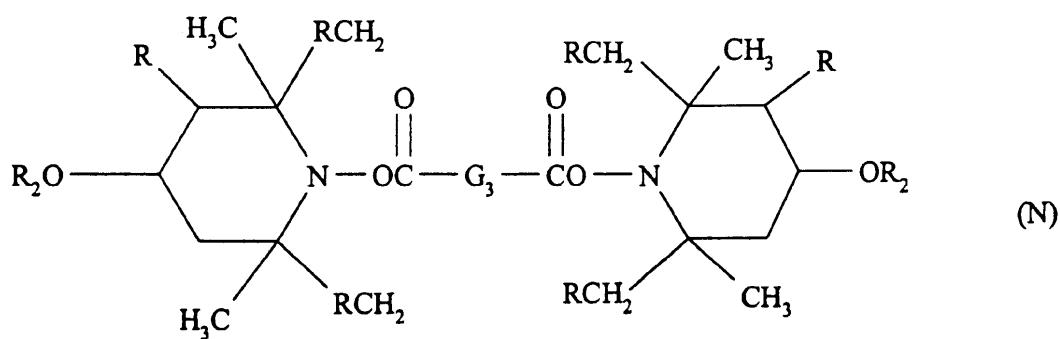
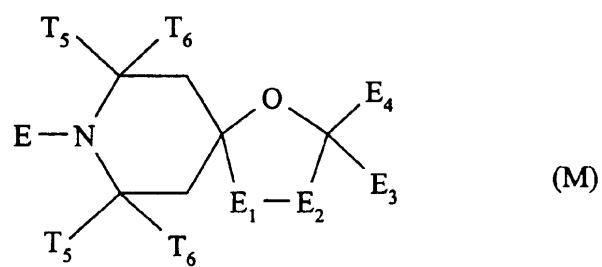
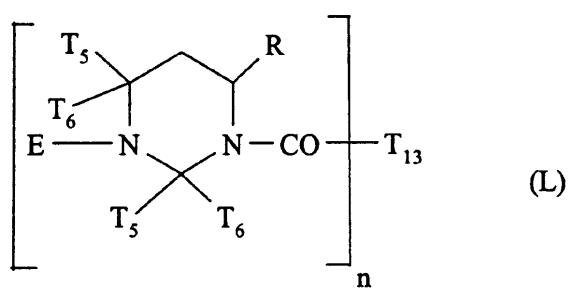
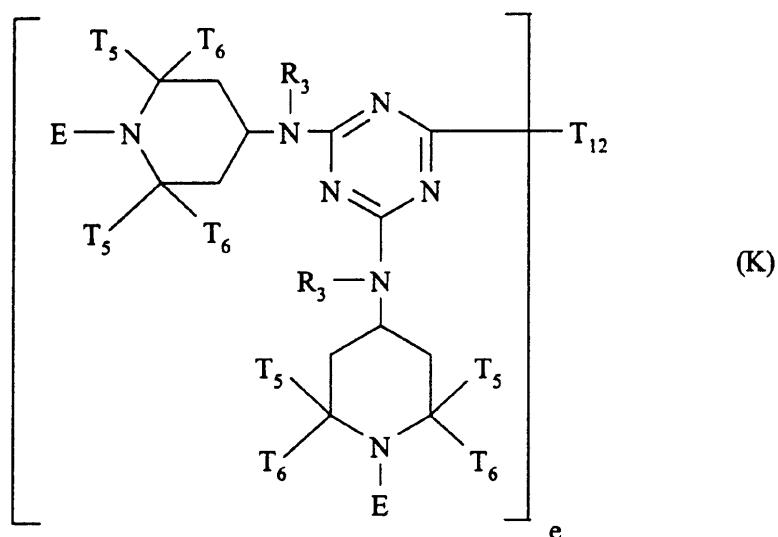
【化3】



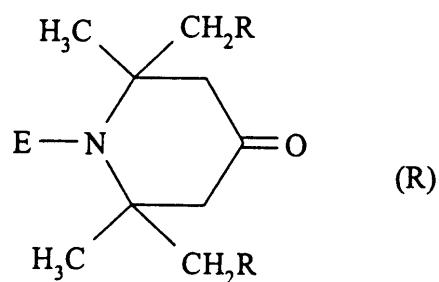
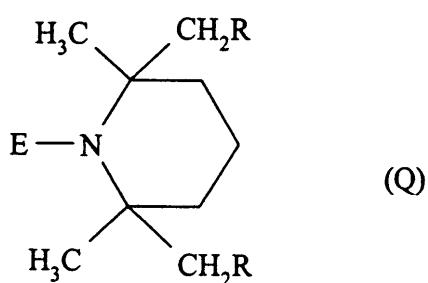
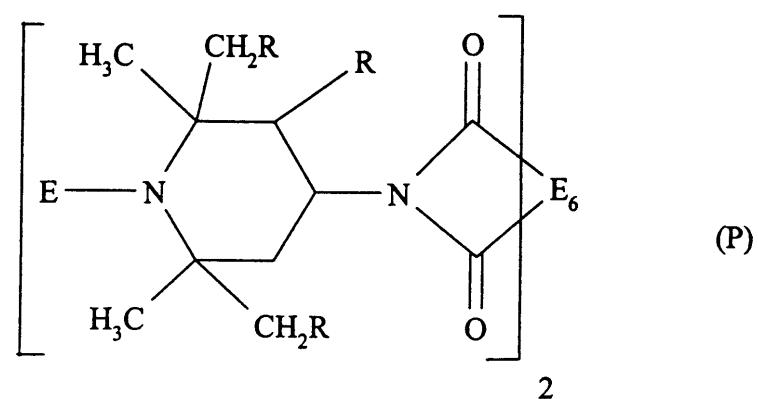
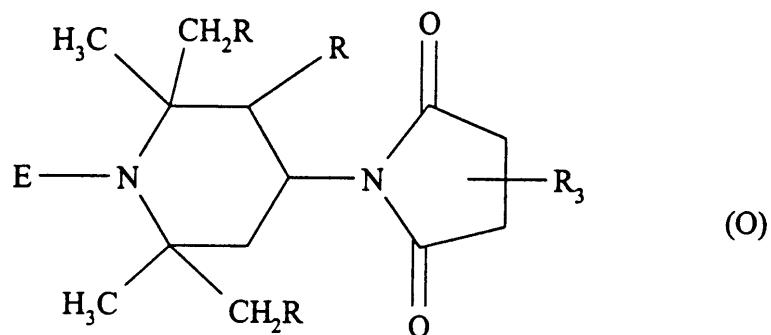
【化4】



【化5】



【化6】



[これらの式中、

Eはオキシリル基、ヒドロキシリル基、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)_n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、

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リル基は、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、

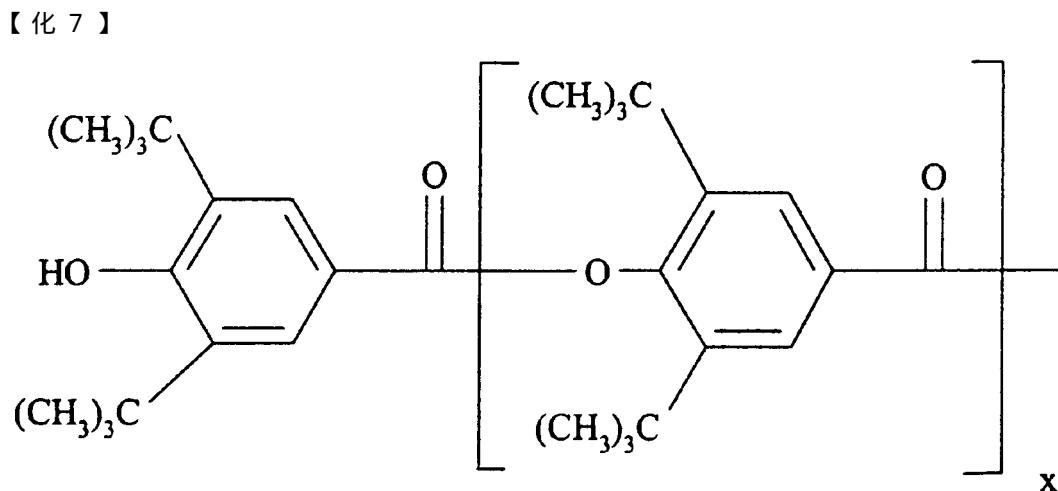
mは1ないし4を表わし、

mが1を表わす場合、

R_2 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

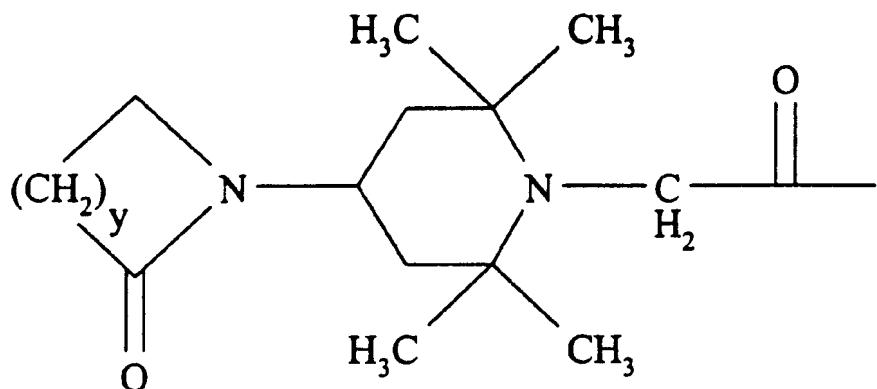
20



(式中、xは0又は1を表わす。)で表わされる基、次式：

【化8】

30



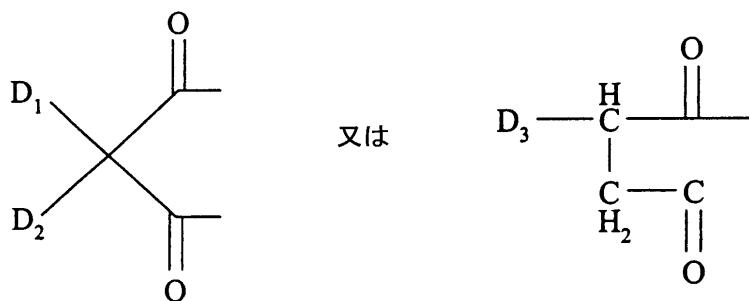
40

(式中、yは2ないし4を表わす。)で表わされる基を表わし、

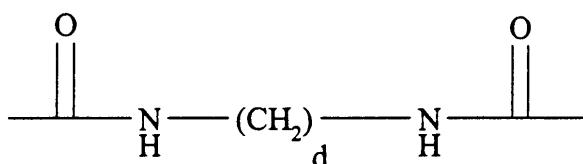
mが2を表わす場合、

R_2 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：

【化9】



10



(式中、D₁ 及び D₂ 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、D₃ 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、

R₂ 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リル基を表わし、

mが4を表わす場合、

R₂ 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リル基を表わし、

30

pは1、2又は3を表わし、

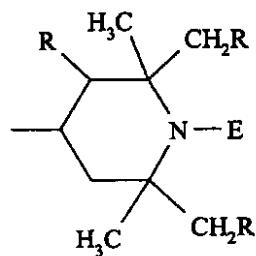
R₃ は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし9のアルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基又はベンゾイル基を表わし、

pが1を表わす場合、

R₄ 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、R₄ はグリシジル基、式-C₂H₂-CH(OH)-Zで表わされる基又は式-CO-Z若しくは式-COONH-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：

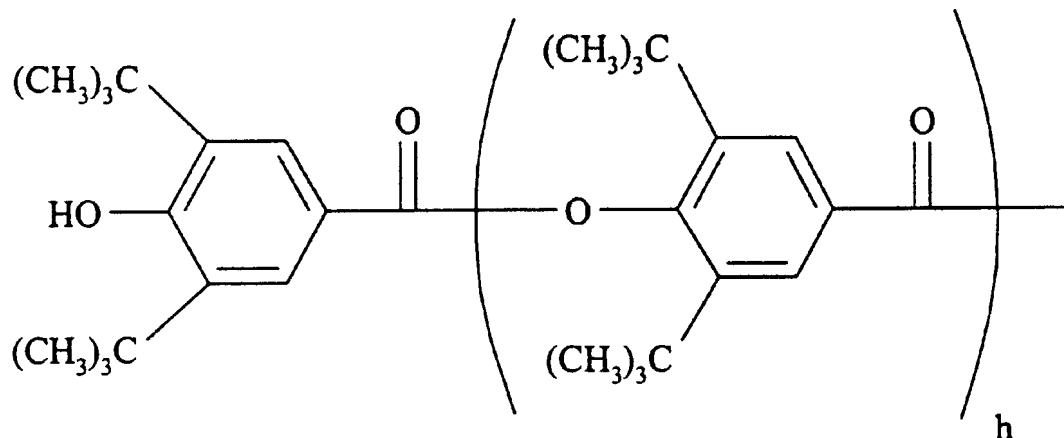
40

【化10】



又は次式：

【化11】



(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、

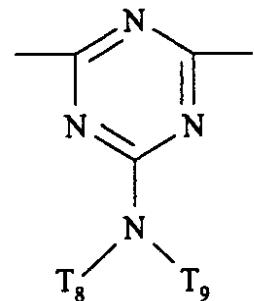
R_3 及び R_4 は一緒になって炭素原子数4ないし6のアルキレン基又は2-オキソポリ
アルキレン基；脂肪族又は芳香族1,2-又は1,3-ジカルボン酸の環状アシル基を表
わし、

pが2を表わす場合、

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1
2のアリーレン基、キシリレン基、-CH₂CH(OH)-CH₂-基又は基-CH₂C
H(OH)-CH₂-O-X-O-CH₂CH(OH)-CH₂-（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12】



(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、

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

10

20

30

40

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 は一緒にあって $(- C H_2)_2 C (C H_2 -)_2$ 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 $- (C H_2)_{t-1} COO - Q$ 又は式 $- (C H_2)_t - O - CO - Q$ (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、

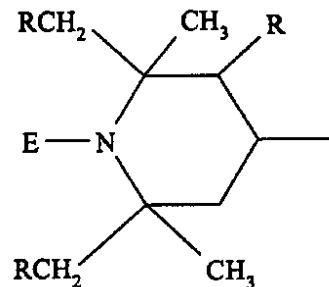
R_7 は炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基、基 $- C H_2 CH(OH) - C H_2 - O - X - O - C H_2 CH(OH) - C H_2 -$ (式中、 X は炭素原子数 2 ないし 10 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 15 のアリーレン基又は炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基を表わす。) を表わし、又は、基 $- C H_2 CH(OZ')CH_2 - (OCH_2 - CH(OZ)CH_2)_2 -$ (式中、 Z' は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、アリル基、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 $- C H_2 - C H(R_9) - O -$ (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 $- (C H_2)_3 - NH -$ 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 $- C H_2 - C H(R_9) - O H$ (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：

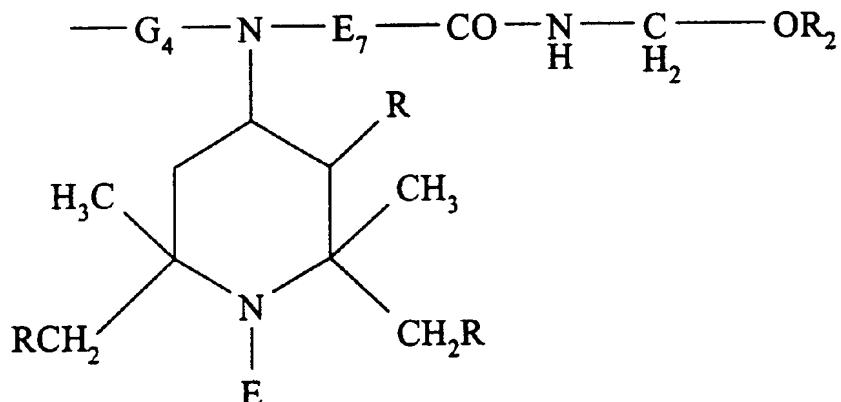
10

20

30

40

【化14】



(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 H₂ - OR₁₀ 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、

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、

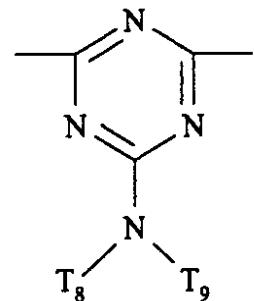
T_6 はメチル基又はエチル基を表わし、或いは、 T_5 及び T_6 は一緒になってテトラメチレン基又はペントメチレン基を表わし、

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15】



で表わされる基を表わし、

T_{12} はピペラジニル基、 - NR₁₁ - (CH₂)_d NR₁₁ - 基 (式中、R₁₁ は R₃ における意味と同じ意味を表わすか、或いは、更に次式：

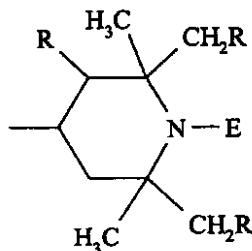
10

20

30

40

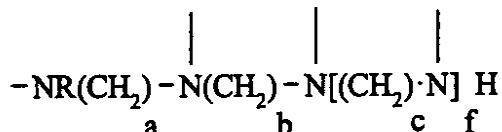
【化16】



で表わされる基を表わし、又は次式：

10

【化17】



(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、ナル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、

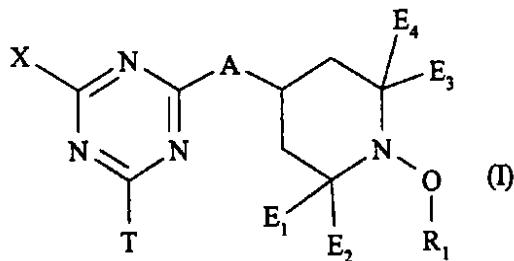
G₁は直接結合、炭素原子数1ないし12のアルキレン基、フェニレン基又は-NH-G'-NH-基(式中、G'は炭素原子数1ないし12のアルキレン基を表わす。)を表わす。]で表わされるものであり、

或いは、

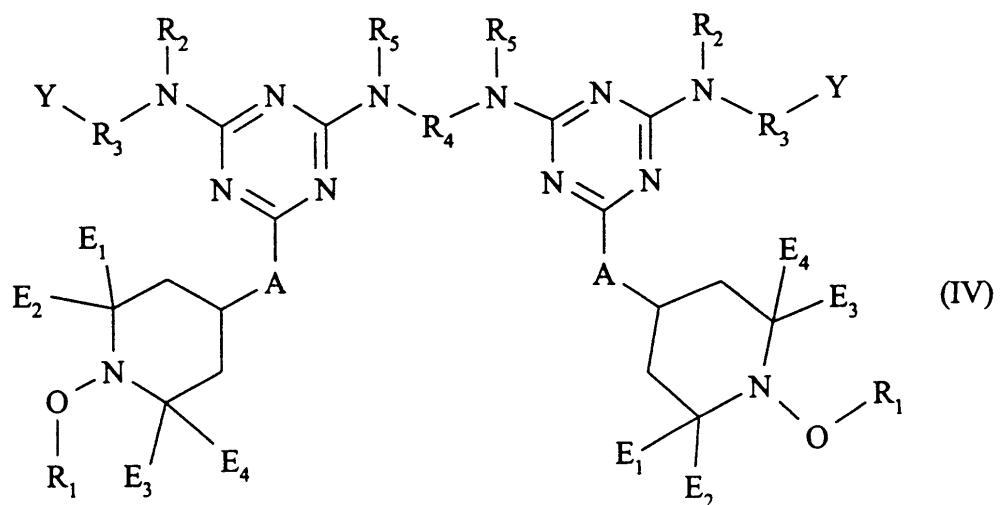
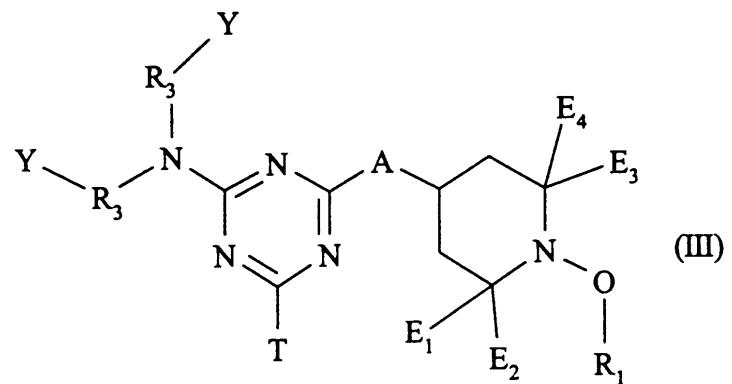
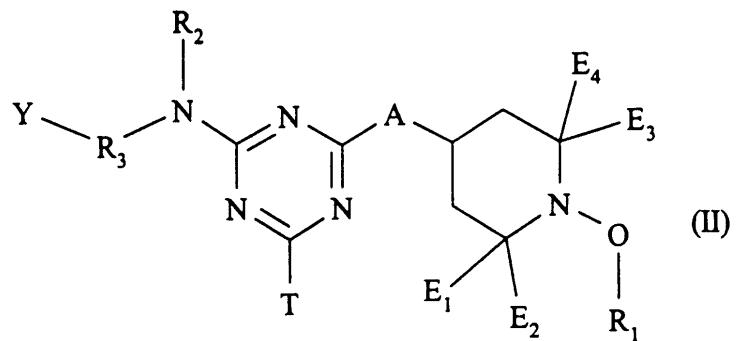
前記立体障害性アミン化合物は次式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X又はXI：

40

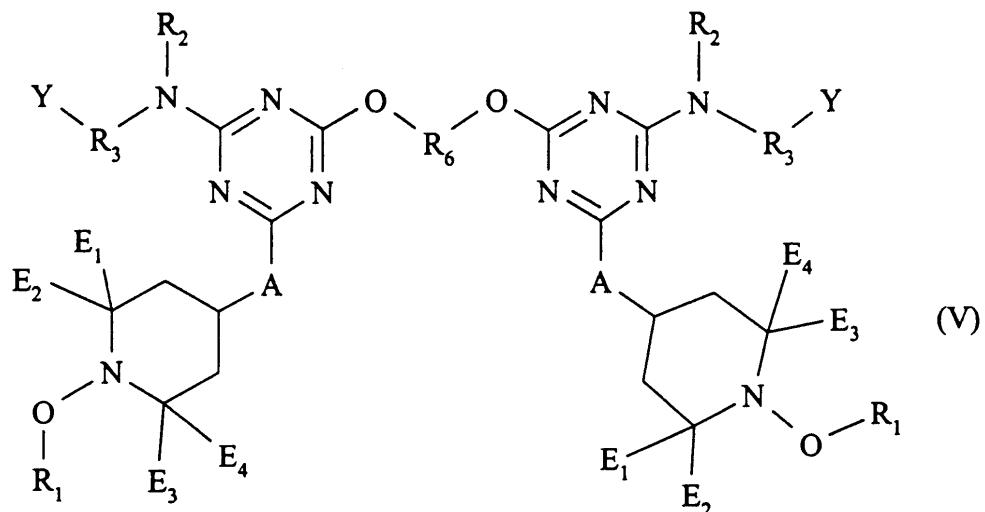
【化18】



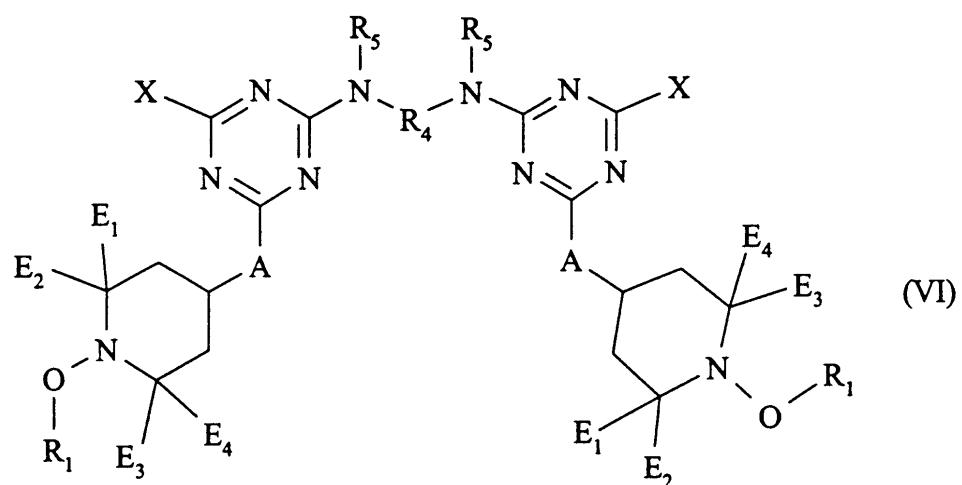
【化19】



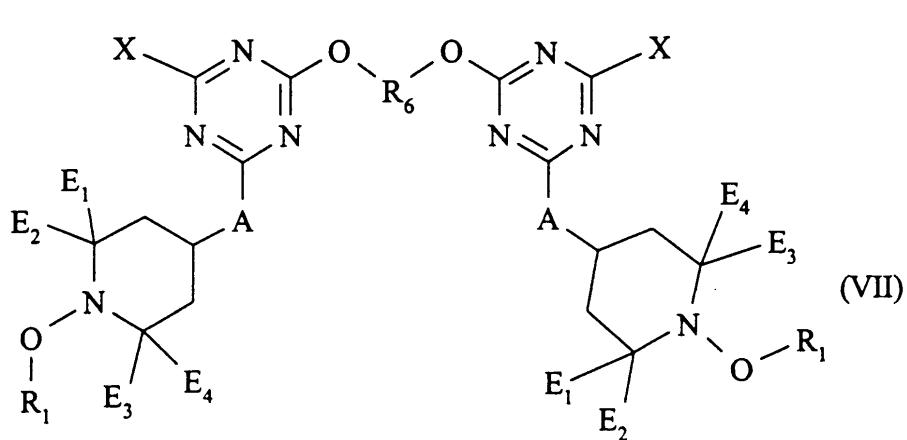
【化 2 0】



10



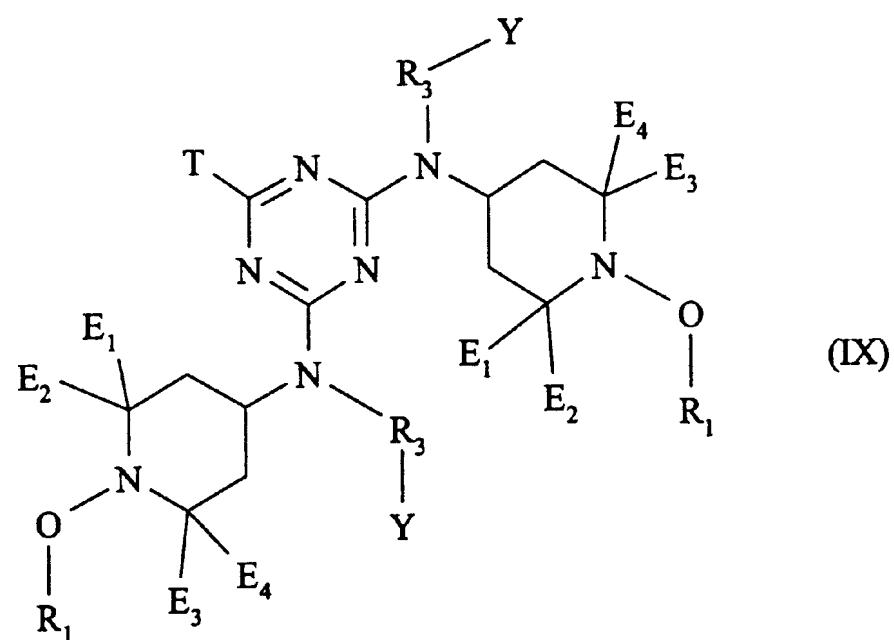
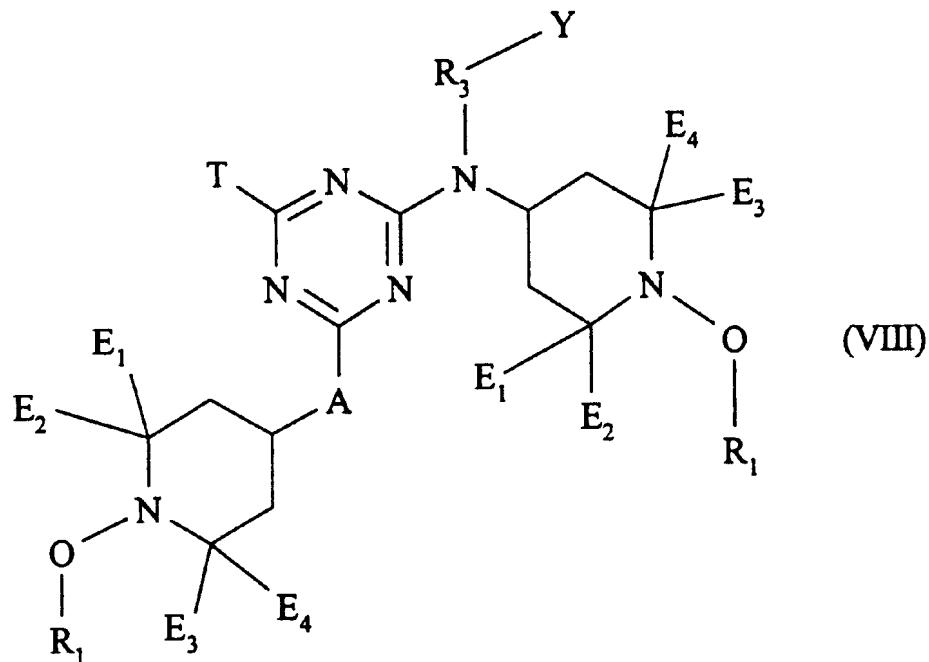
20



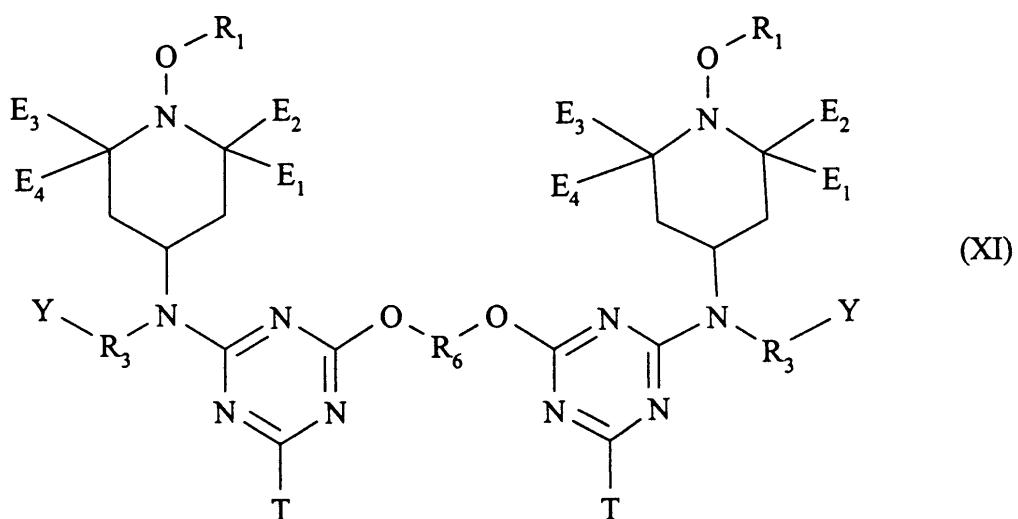
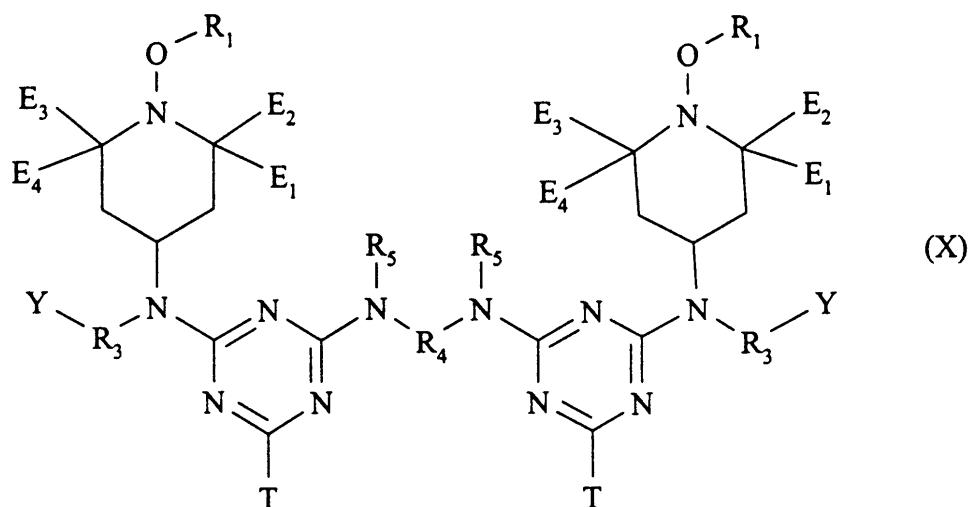
30

40

【化 2 1】



【化22】



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ト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ト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

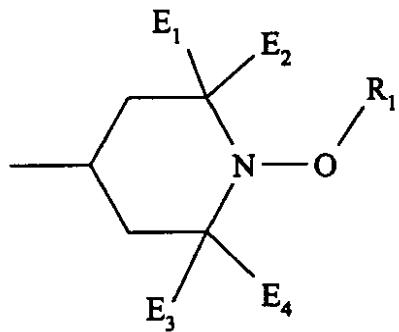
R_2 は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表わし、

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、 -C-O-R₄- 基、 -CONR₂- 基又は -CO-NR₂-R₄- 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23】



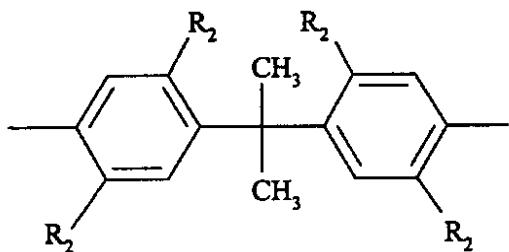
10

で表わされる基を表わし、或いは、

R_4 がエチレン基を表わす場合、2個の R_5 メチル置換基は、トリアジン結合基 - N (R_5) - R_4 - N (R_5) - 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、

R_6 は炭素原子数 2 ないし 8 のアルキレン基を表わし、又は R_6 は次式；

【化24】



20

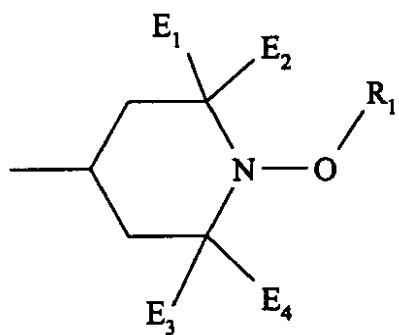
で表わされる基を表わすが、但し、Y は、 R_6 が上記構造を表わす場合、- OH 基を表わさず、

A は - O - 基又は - NR7 - 基（式中、

R_7 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 R_7 は次式：

30

【化25】

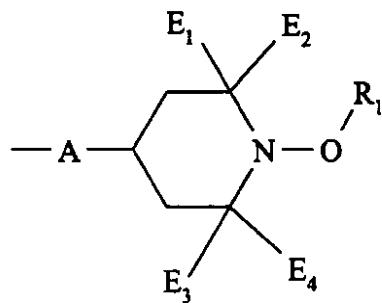


40

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 (R_2)2 基（但し、式中、 R_2 は水素原子を表わさない。) を表わし、或いは T は次式：

【化26】



10

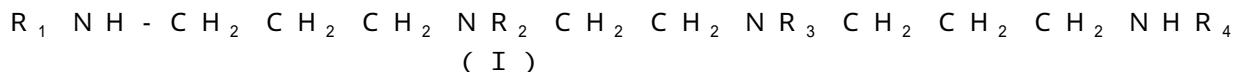
で表わされる基を表わし、

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

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フルアミン；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フルアミン、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、

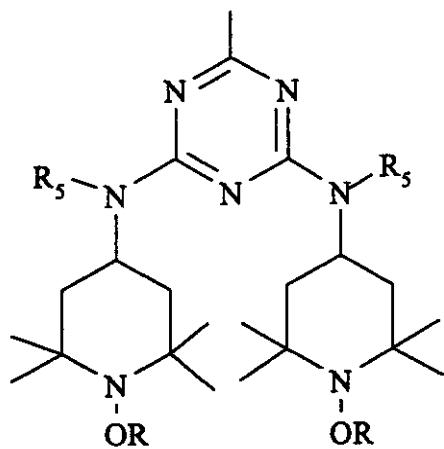
前記式Iで表わされるテトラアミンにおいて、

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、

Eは次式：

40

【化27】



10

で表わされる基を表わし、

Rはメチル基、プロピル基、シクロヘキシリ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、

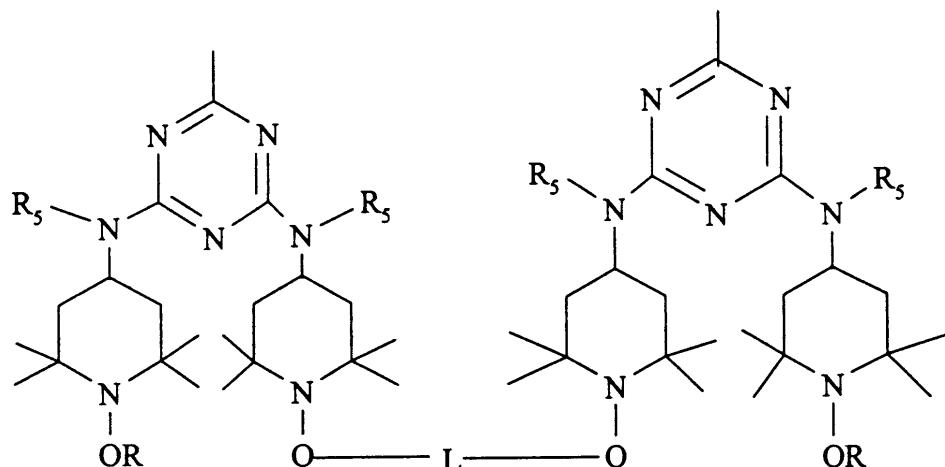
前記式I-II又はII-Aで表わされる化合物において、Rがプロピル基、シクロヘキシリル基又はオクチル基を表わす場合、

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28】



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-IIA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、

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-II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

40

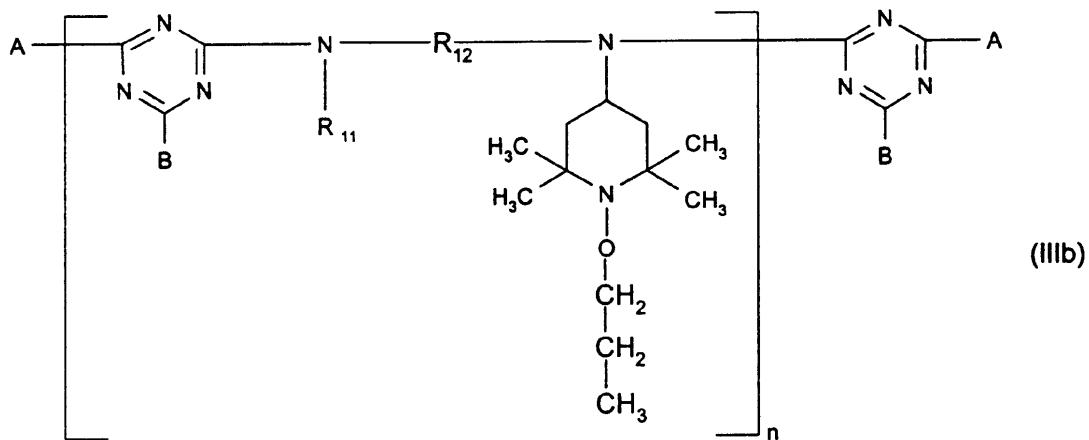
50

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) 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 II b :

【化 29】



20

20

[式中、

指数 n は 1 ないし 15 の範囲を表わし、

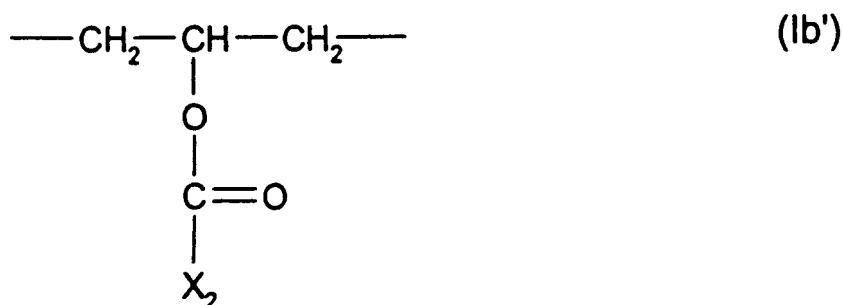
R₁₂ は炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 4 ないし 12 のアルケニレン基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキレン基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキレンジ (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレン) 基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレンジ (炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキレン) 基、フェニレンジ (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレン) 基、或いは ; 1, 4 - ピペラジンジイル基、- O - 基又は > N - X₁ 基 (式中、X₁ は炭素原子数 1 ないし 12 のアシル基を表わす。) 又は (炭素原子数 1 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

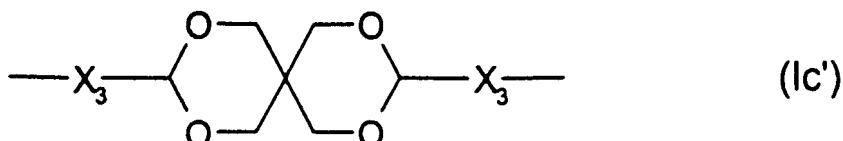
30

40

【化 30】



【化 31】



50

で表わされる基を表わし、

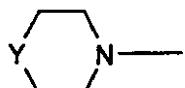
これらの式中、 m は2又は3を表わし、

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Ie'：

【化32】



(Ie')

10

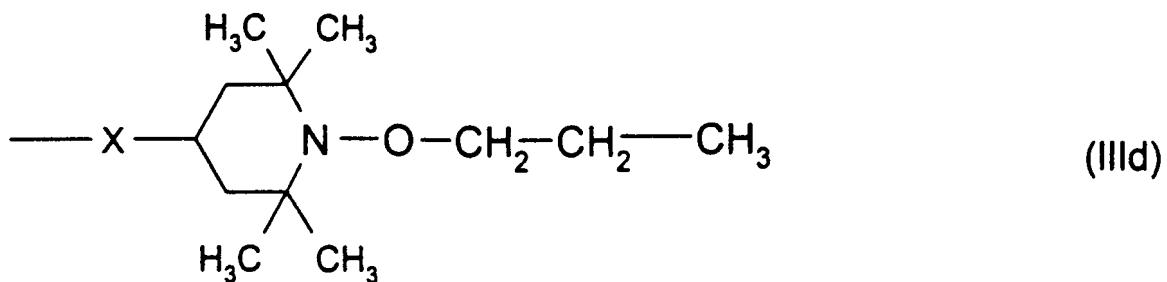
20

(式中、 Y は-O-基、-CH₂-基、-CH₂CH₂-基又は>N-CH₃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(R₁₄)(R₁₅)は更に前記式Ie'で表わされる基を表わし、

基Aは互いに独立して-O R₁₃基、-N(R₁₄)(R₁₅)基又は次式IIId：

【化33】

30

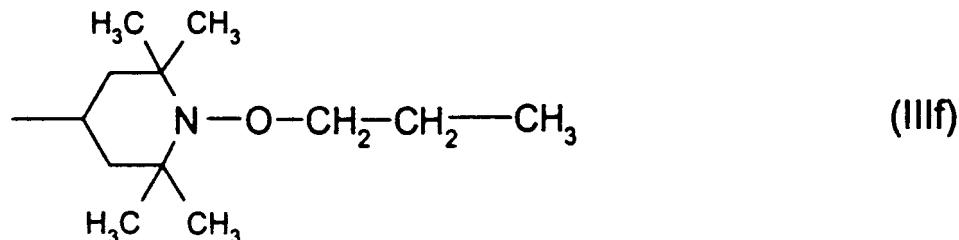


(式中、 X は-O-基又は>NR₁₆基を表わす。)で表わされる基を表わし、

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：

40

【化34】



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、
10

R_{11} は R_{16} 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 - シクロヘキシリオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - オクタデシリアミノピペリジン、
20

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 - シクロヘキシリオキシ - 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、
30

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

2 , 4 - ビス [(1 - シクロヘキシリオキシ - 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、
30

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

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

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

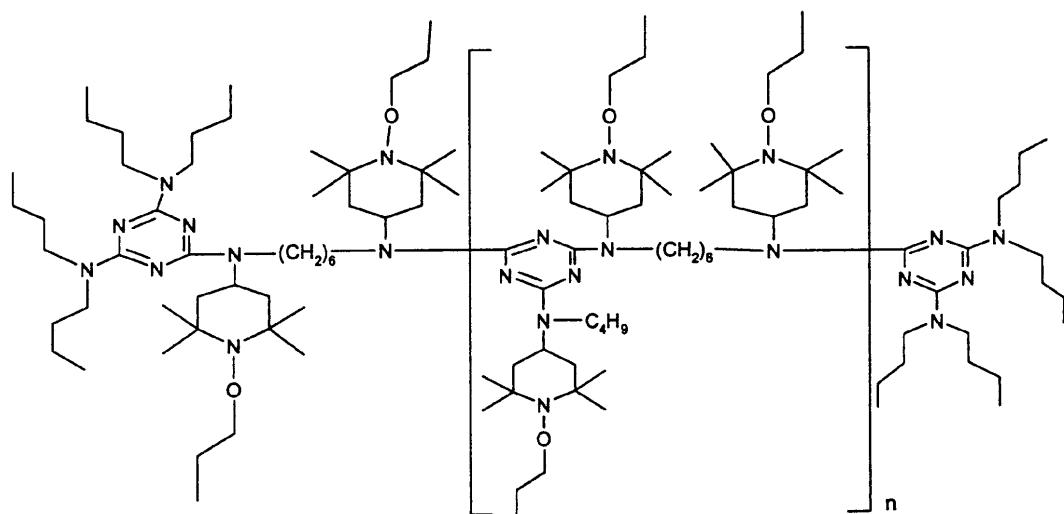
ビス (1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) アジペート、

2 , 4 - ビス { N - [1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル] - N - ブチルアミノ } - 6 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - s - トリアジン、
40

2 , 4 - ビス [(1 - シクロヘキシリオキシ - 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35】



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 20
0.05質量%ないし20質量%存在する請求項1記載の組成物。

【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(ブロモメチル)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)、
臭素化工ポキシ樹脂、

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トジエノ)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トジエン誘導体、

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トジエノ)シクロオクタン、
ポリテトラフルオルエチレン、

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ット、

30

40

50

磷酸のヒドロキシアルキルエステル、
 ポリ磷酸アンモニウム、
 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、
 メラミンポリ磷酸アンモニウム、
 メラミンピロ磷酸アンモニウム、
 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。

【請求項7】

前記成分(iii)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、チキソトロープ剤、均展助剤、塩基性共安定剤、ニトロン安定剤、アミンオキシド安定剤、ベンゾフラノン安定剤、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、有機磷酸化合物、ヒドロキシリアルアミン、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。

【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】

(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、
 (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

10

20

30

40

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となる方法。

【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、

(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、

を含む成形されたポリ乳酸ポリマー物品。

【発明の詳細な説明】

【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。

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。

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。

「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

、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。

欧洲特許出願公開第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。

欧洲特許第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

【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. Sriniwasan)、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 30

【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. Sriniwasan)、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】欧洲特許出願公開第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、シリコーン、ガラス纖維、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。

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。

【課題を解決するための手段】

10

20

【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】

30

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。

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”と考えられるに充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、Sb₂O₃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、ヒドロキシベンタン酸、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。10

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-ラクチドノ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。20

純粹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。30

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。40

【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。

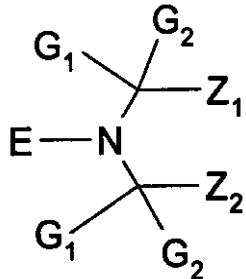
【0010】

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は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:

【化1】



[式中、

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、一緒になってペント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 はオキシリル基、ヒドロキシリル基、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、

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リル基は、 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 は例えは、オキシリル基、ヒドロキシリル基、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。例えは、 E はメトキシ基、プロポキシ基、シクロヘキシリルオキシ基又はオクチルオキシ基を表わす。

【0011】

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

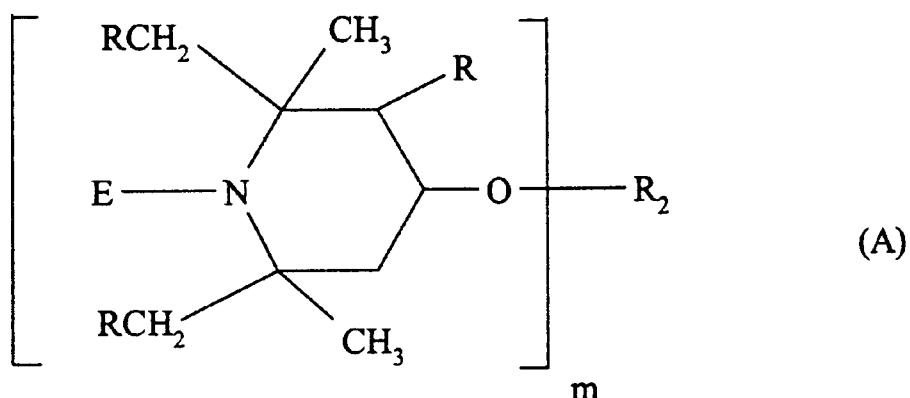
10

20

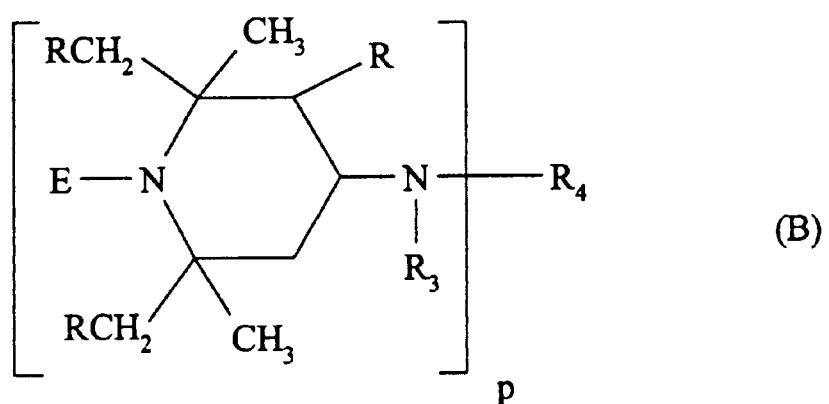
30

40

【化2】

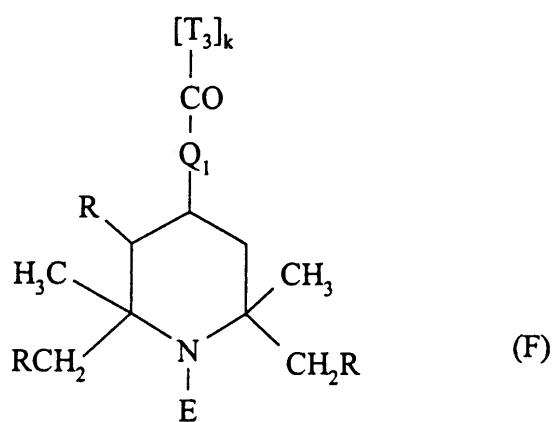
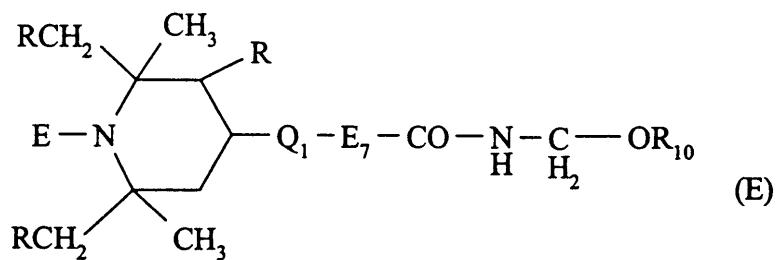
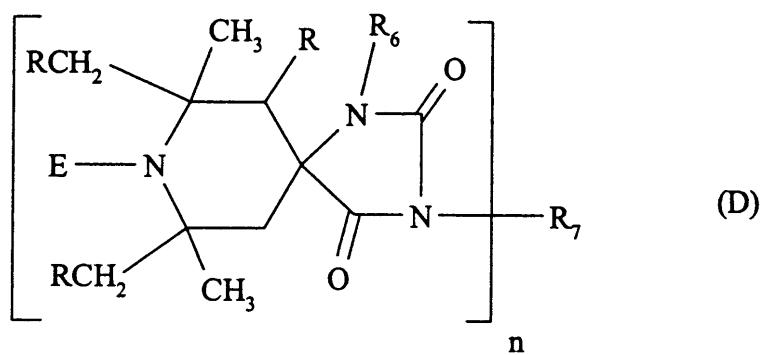
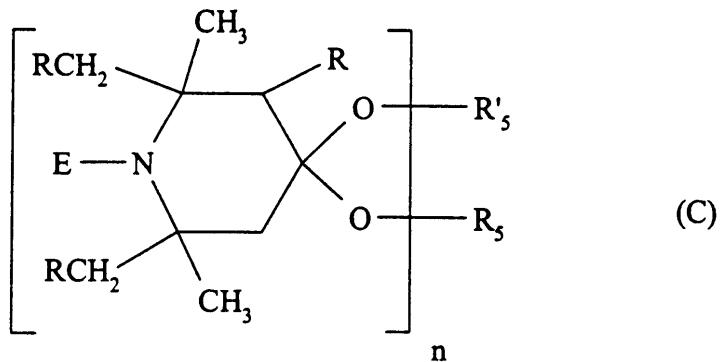


10

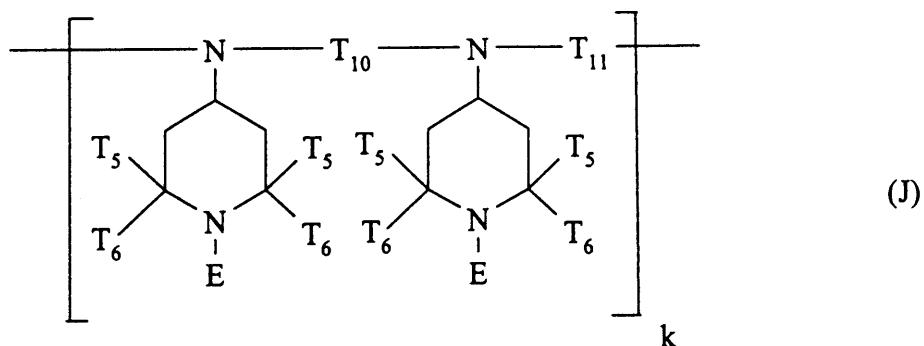
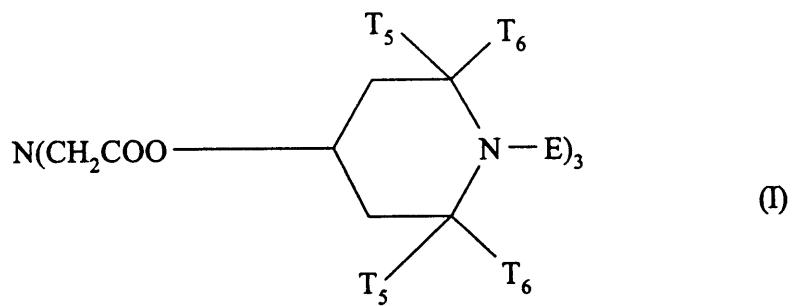
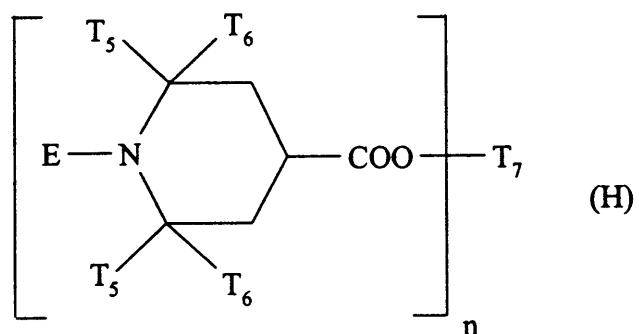
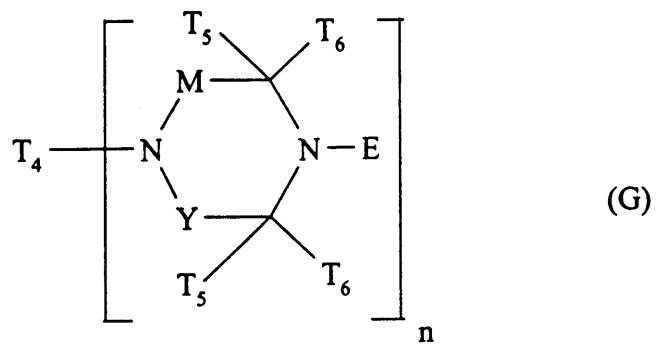


20

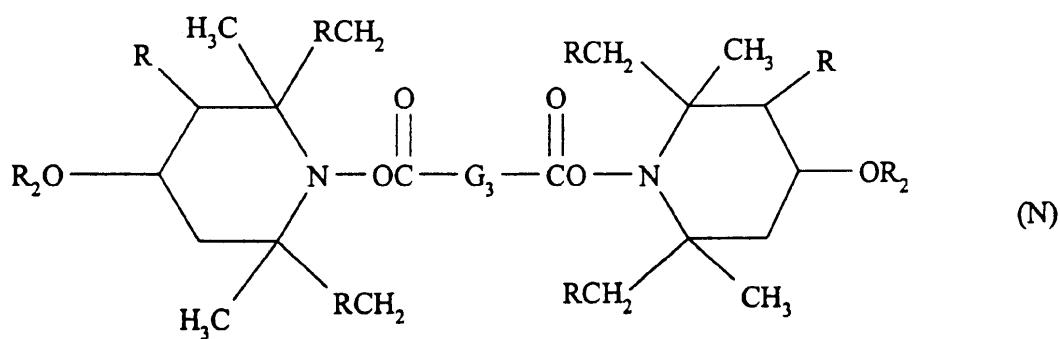
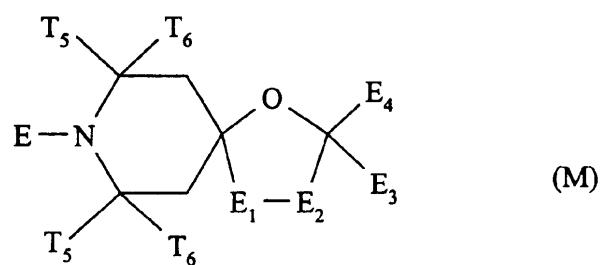
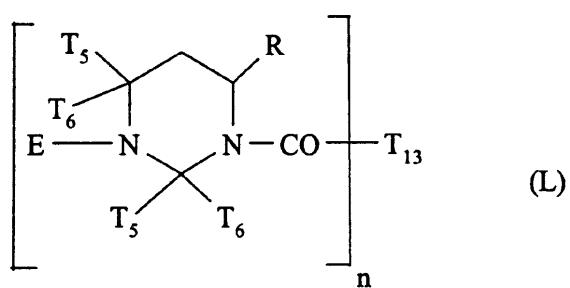
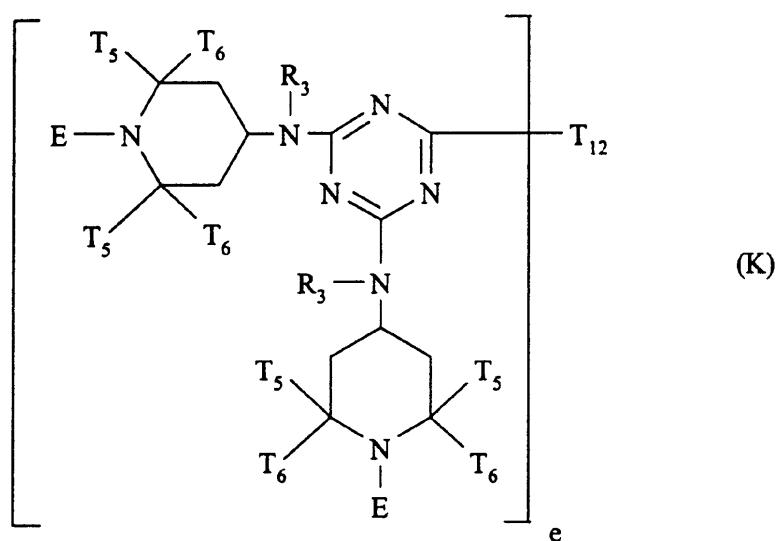
【化3】



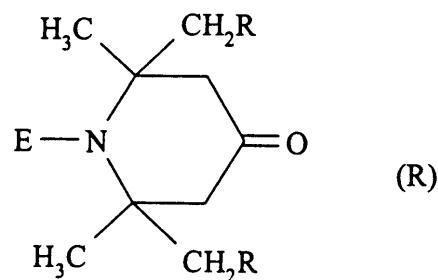
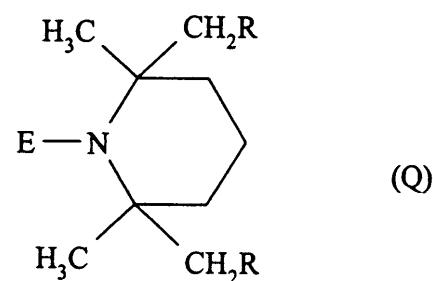
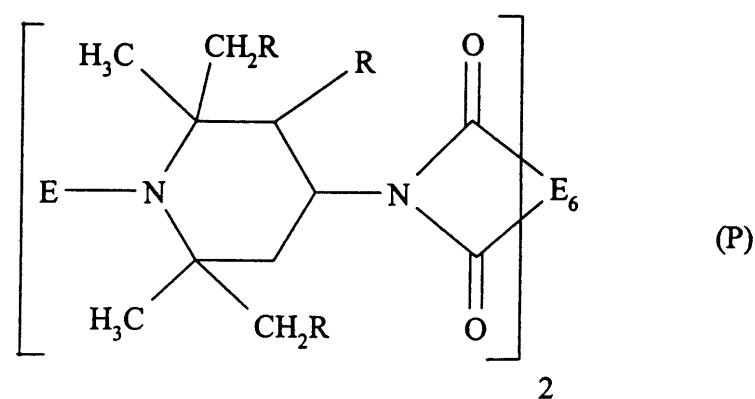
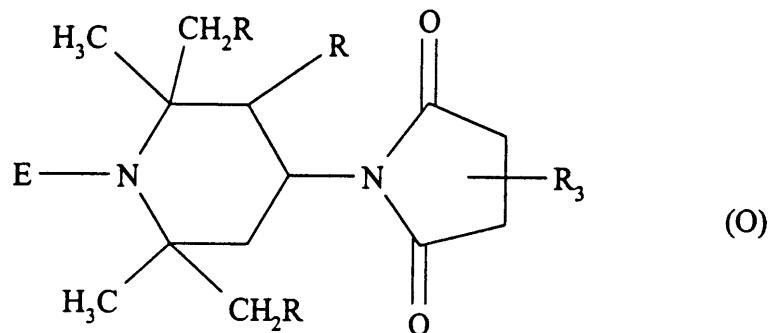
【化4】



【化5】



【化6】



[これらの式中、

Eはオキシリル基、ヒドロキシリル基、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)_n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、

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リル基は、Tの異なる炭素原子に結合されており、

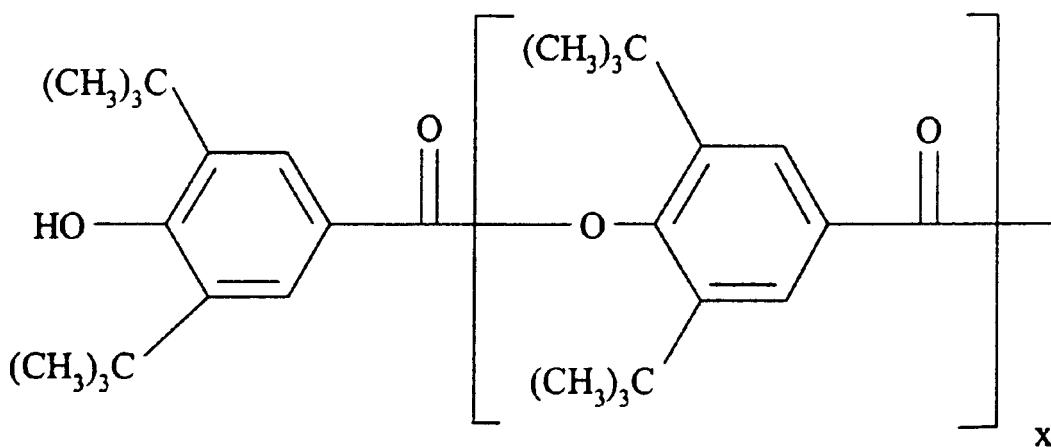
Rは水素原子又はメチル基を表わし、

mは1ないし4を表わし、

mが1を表わす場合、

R_2 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：

【化7】



10

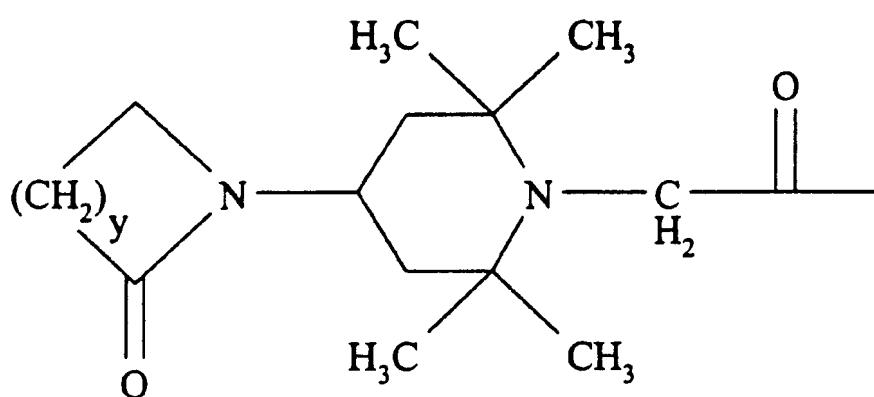
20

30

40

(式中、xは0又は1を表わす。)で表わされる基、次式：

【化8】

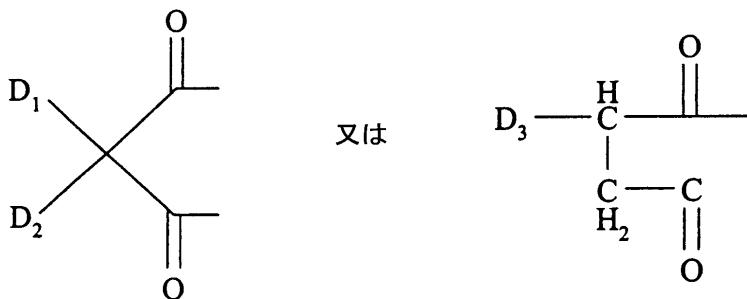


(式中、yは2ないし4を表わす。)で表わされる基を表わし、

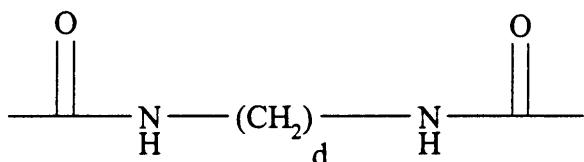
mが2を表わす場合、

R_2 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一価アシル基、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一価アシル基、次式：

【化9】



10



(式中、D₁ 及び D₂ 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、D₃ 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、

R₂ 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リル基を表わし、

mが4を表わす場合、

R₂ 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リル基を表わし、

pは1、2又は3を表わし、

R₃ 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、

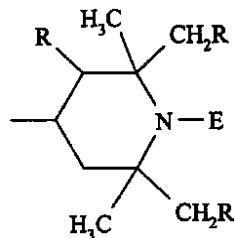
30

pが1を表わす場合、

R₄ 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、R₄ はグリシジル基、式-C₂H₂-CH(OH)-Zで表わされる基又は式-CO-Z若しくは式-COONH-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：

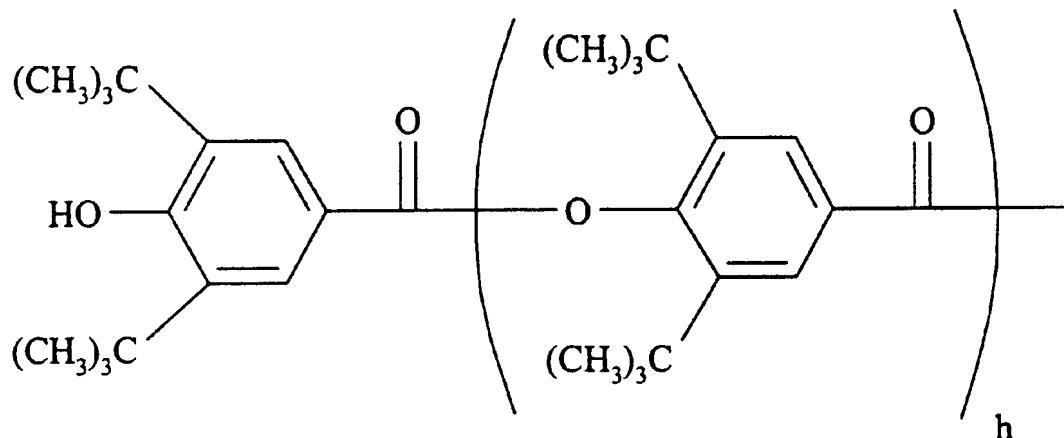
40

【化10】



又は次式：

【化11】



(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、

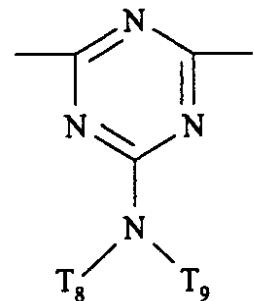
R_3 及び R_4 は一緒になって炭素原子数4ないし6のアルキレン基又は2-オキソポリ
アルキレン基；脂肪族又は芳香族1,2-又は1,3-ジカルボン酸の環状アシル基を表
わし、

pが2を表わす場合、

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1
2のアリーレン基、キシリレン基、-CH₂CH(OH)-CH₂-基又は基-CH₂C
H(OH)-CH₂-O-X-O-CH₂CH(OH)-CH₂-（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12】



(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、

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

10

20

30

40

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 は一緒にあって $(- C H_2)_2 C (C H_2 -)_2$ 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 $- (C H_2)_{t-1} COO - Q$ 又は式 $- (C H_2)_t - O - CO - Q$ (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、

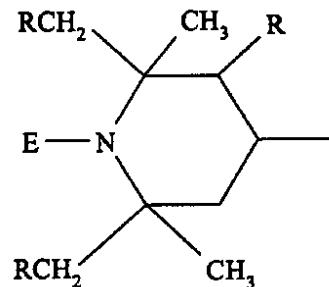
R_7 は炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基、基 $- C H_2 CH(OH) - C H_2 - O - X - O - C H_2 CH(OH) - C H_2 -$ (式中、 X は炭素原子数 2 ないし 10 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 15 のアリーレン基又は炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基を表わす。) を表わし、又は、基 $- C H_2 CH(OZ')CH_2 - (OCH_2 - CH(OZ)CH_2)_2 -$ (式中、 Z' は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、アリル基、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 $- C H_2 - C H(R_9) - O -$ (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 $- (C H_2)_3 - NH -$ 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 $- C H_2 - C H(R_9) - O H$ (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：

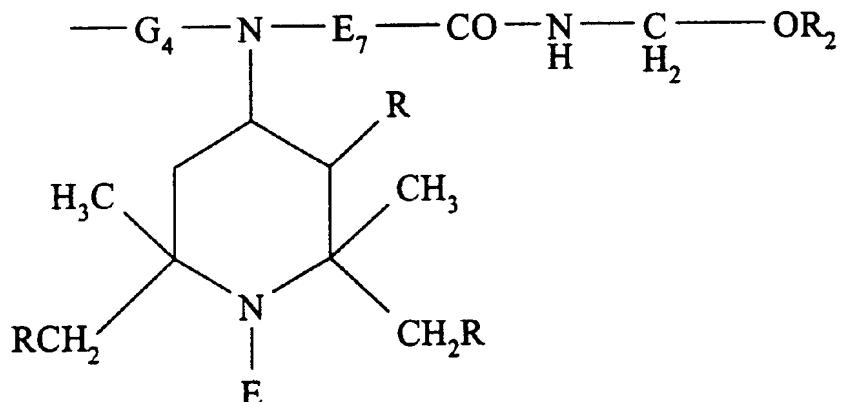
10

20

30

40

【化14】



(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 H₂ - OR₁₀ 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、

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、

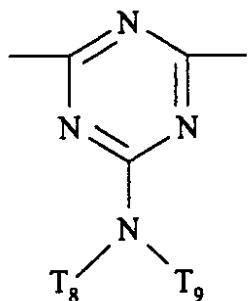
T_6 はメチル基又はエチル基を表わし、或いは、 T_5 及び T_6 は一緒になってテトラメチレン基又はペントメチレン基を表わし、例えば、 T_5 及び T_6 は各々メチル基を表わし、

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：

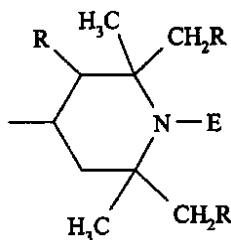
【化15】



で表わされる基を表わし、

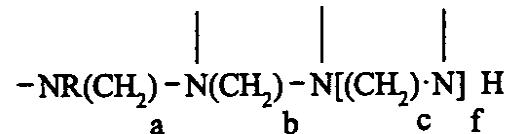
T_{12} はピペラジニル基、 - NR₁₁ - (CH₂)_d NR₁₁ - 基 (式中、 R_{11} は R_3 における意味と同じ意味を表わすか、或いは、更に次式：

【化16】



で表わされる基を表わし、又は次式：

【化17】



(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、例えれば、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、

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、例えは、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、ナル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、例えは、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、

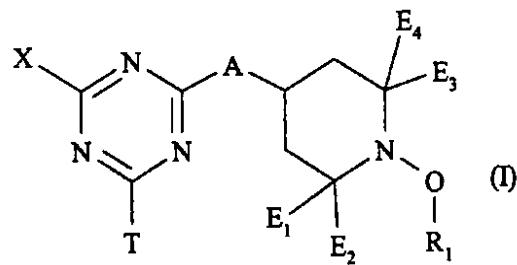
式NのR₂は、mが1を表わす場合に先に定義された意味を表わし、

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、

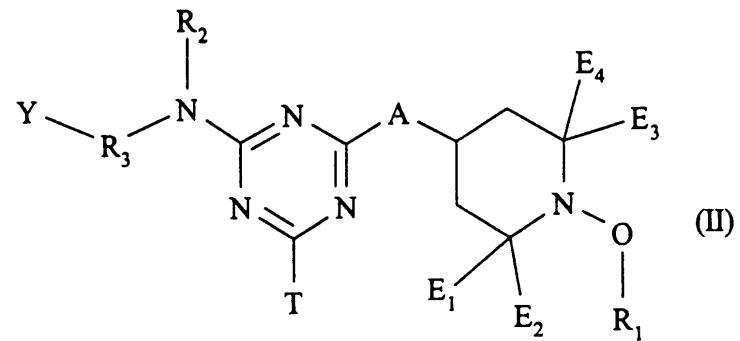
或いは、

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：

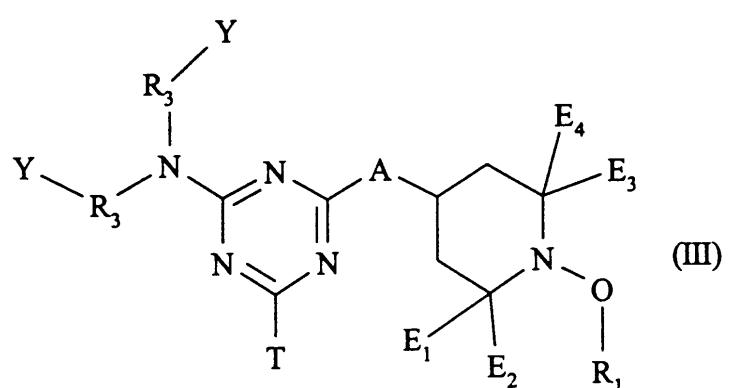
【化18】



【化19】

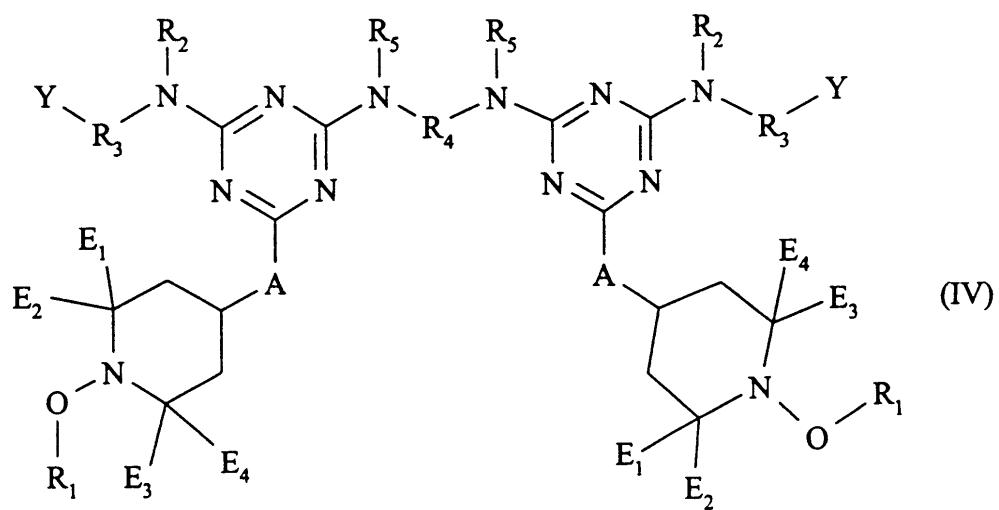


10



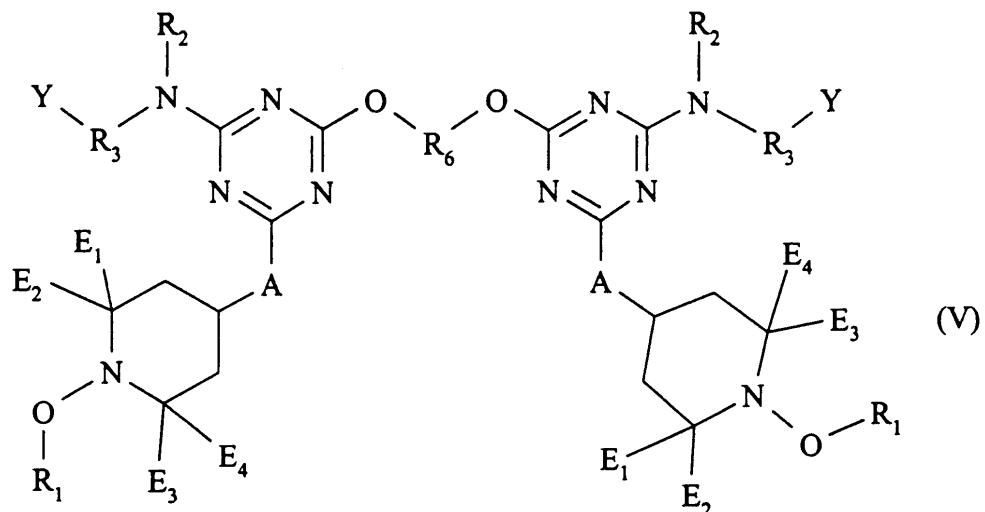
20

30

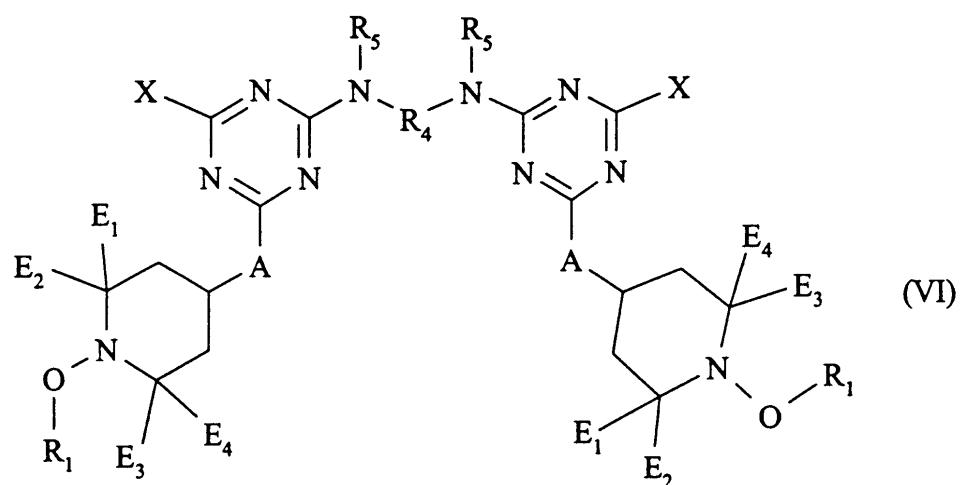


40

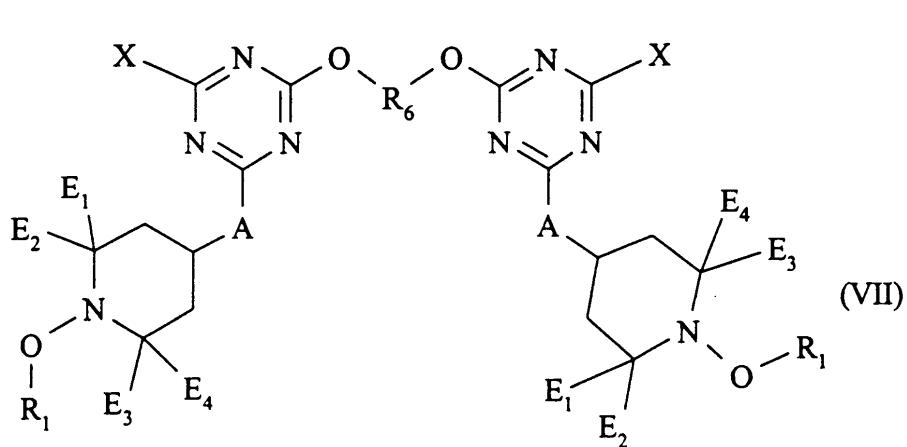
【化 2 0】



10



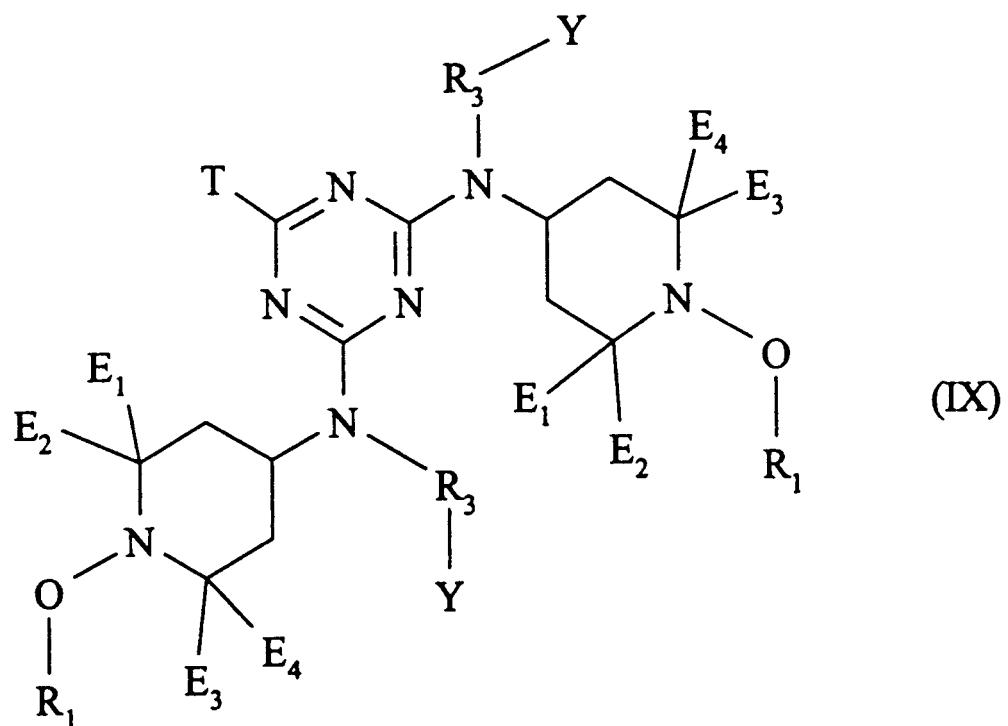
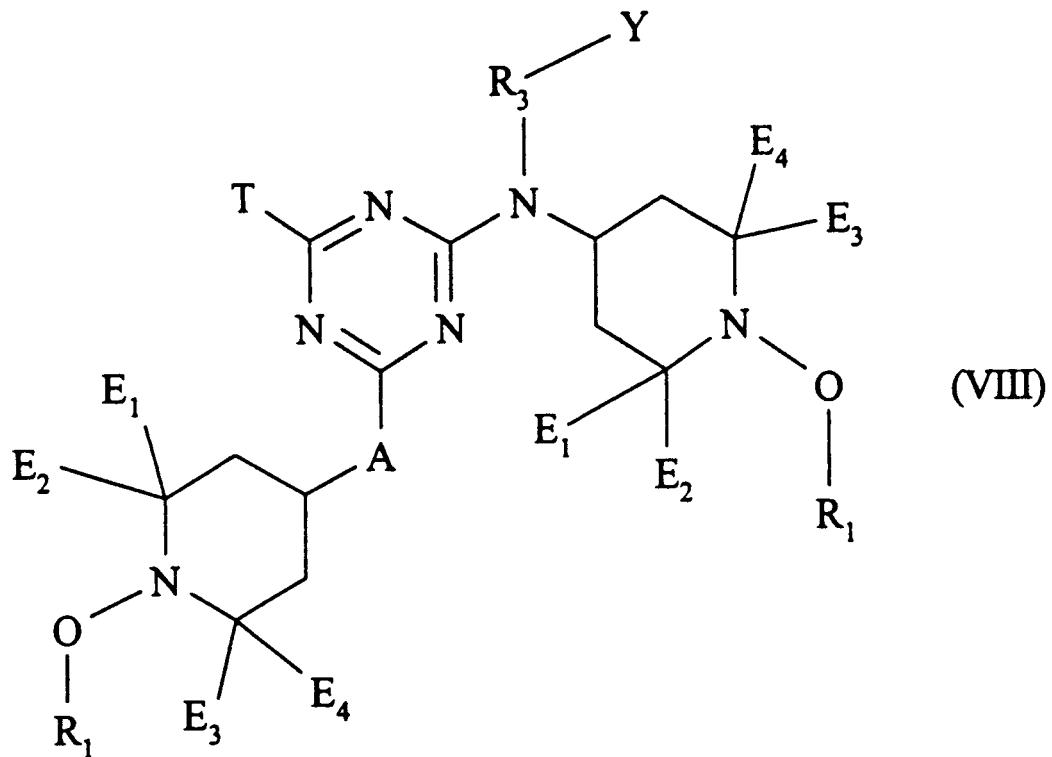
20



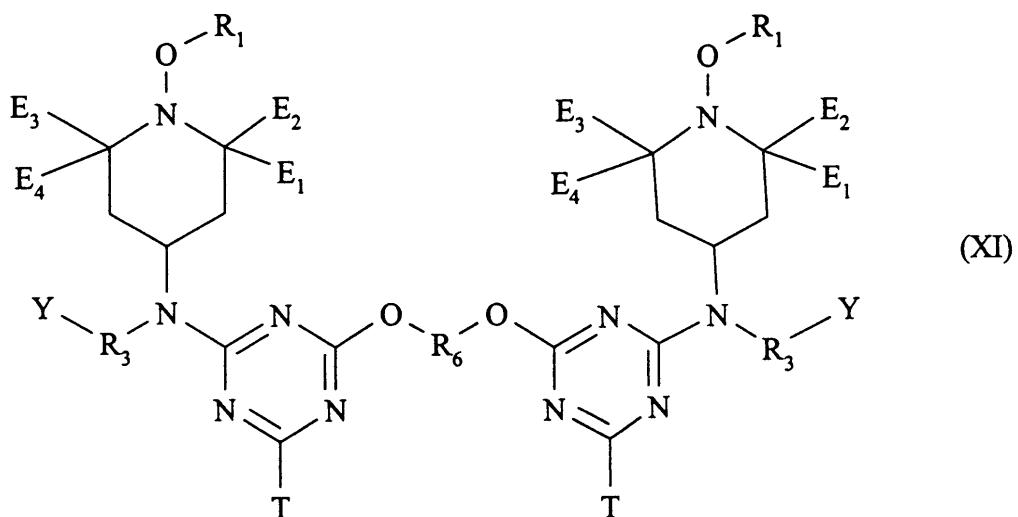
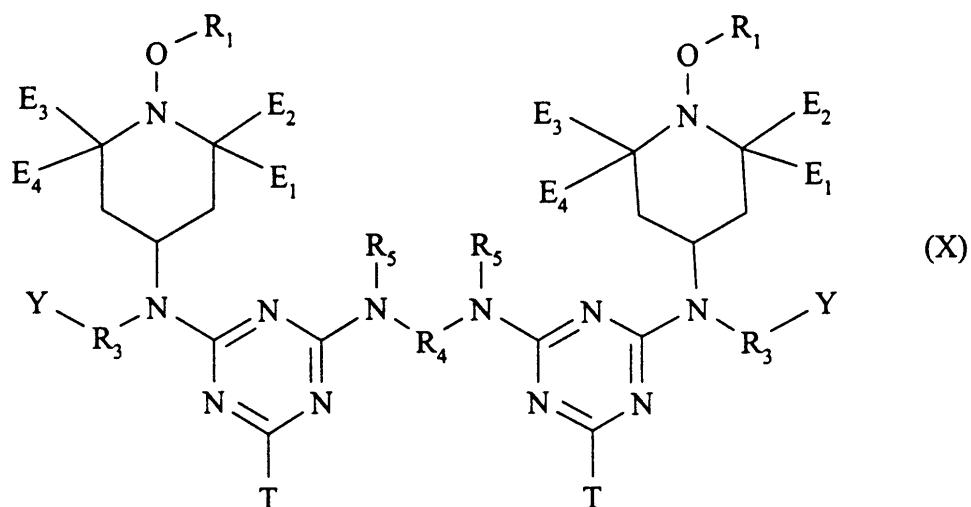
30

40

【化 2 1】



【化22】



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ト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ト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

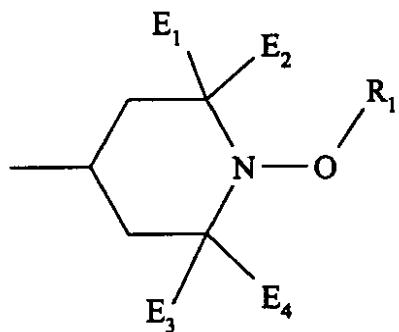
R_2 は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表わし、

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、 -C-O-R₄- 基、 -CONR₂- 基又は -CO-NR₂-R₄- 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23】



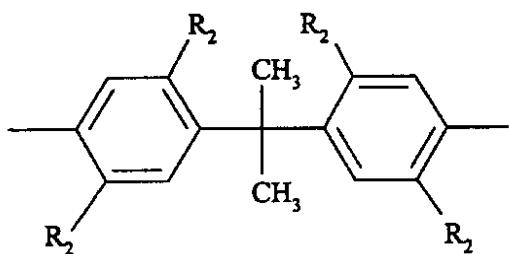
10

で表わされる基を表わし、或いは、

R_4 がエチレン基を表わす場合、2個の R_5 メチル置換基は、トリアジン結合基 - N (R_5) - R_4 - N (R_5) - 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、

R_6 は炭素原子数 2 ないし 8 のアルキレン基を表わし、又は R_6 は次式；

【化24】



20

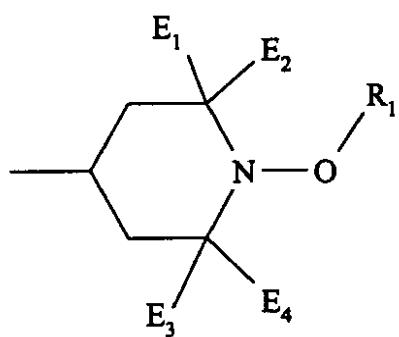
で表わされる基を表わすが、但し、Y は、 R_6 が上記構造を表わす場合、- OH 基を表わさず、

A は - O - 基又は - NR7 - 基（式中、

R_7 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 R_7 は次式：

30

【化25】

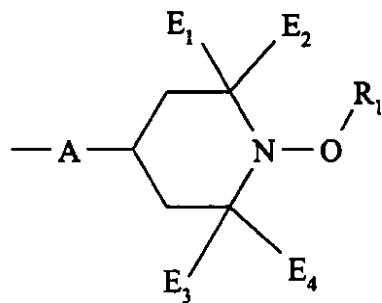


40

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 (R_2)2 基（但し、式中、 R_2 は水素原子を表わさない。) を表わし、或いは T は次式：

【化26】



10

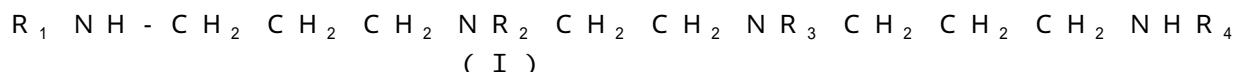
で表わされる基を表わし、

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

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フルアミン；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フルアミン、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、

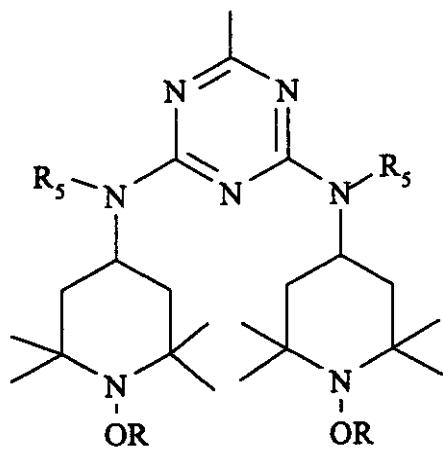
前記式Iで表わされるテトラアミンにおいて、

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、

Eは次式：

40

【化27】



10

で表わされる基を表わし、

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

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、

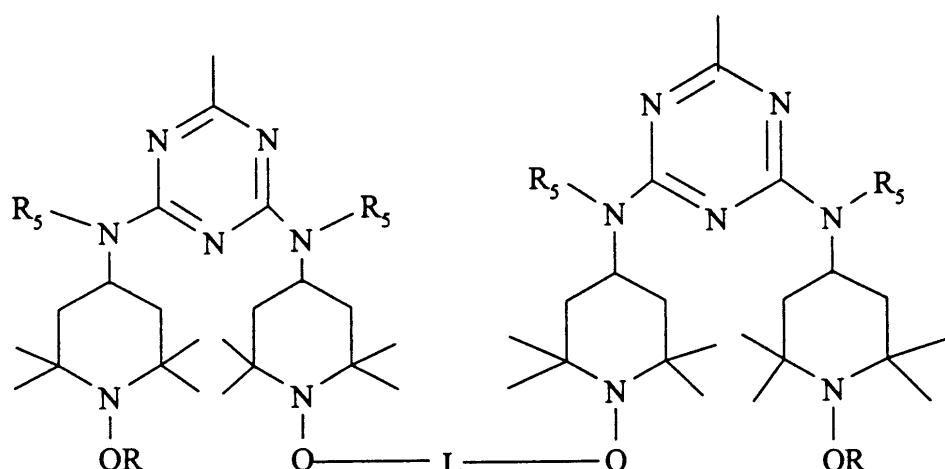
前記式II又はIIAで表わされる化合物において、Rがプロピル基、シクロヘキシリル基又はオクチル基を表わす場合、

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28】



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IIIA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、

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III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

40

50

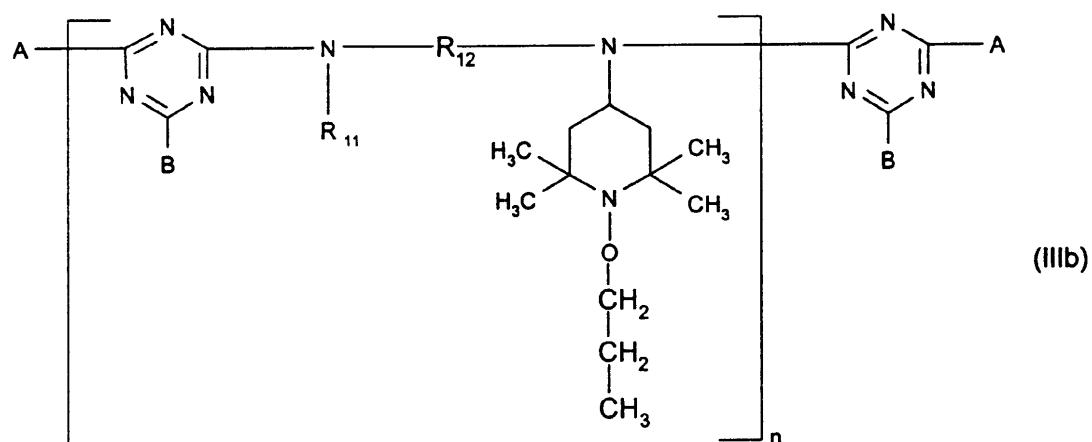
第二の橋が存在するよう G 及び G₂ はそれぞれ、 E₁ により置換された s - トリアジン部分 E 1 個を有し、そして G₁ は E₁ により置換された前記トリアジン部分 E 2 個を有し、

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 II b :

【化 29】

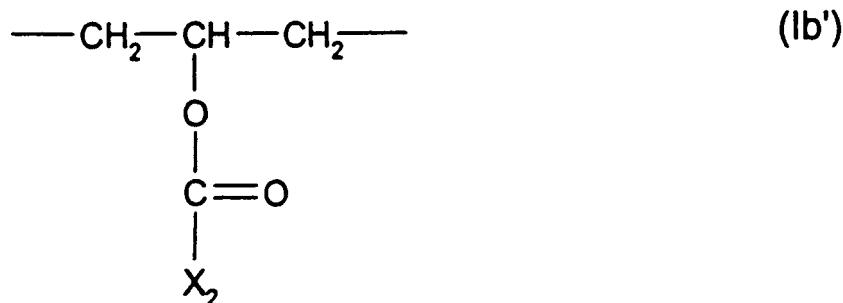


〔式中、

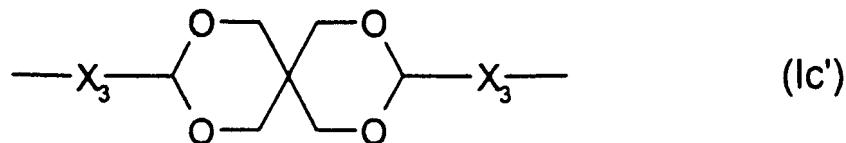
指数 n は 1 ないし 15 の範囲を表わし、

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' :

【化 30】



【化31】



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Ie'：

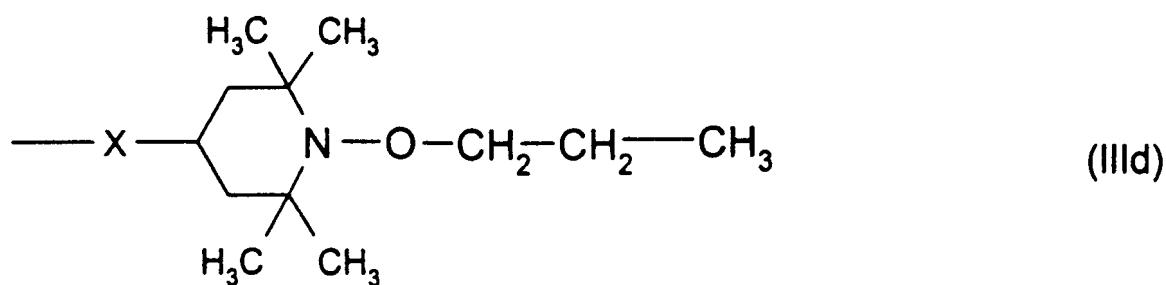
【化32】



(式中、Yは-O-基、-CH₂-基、-CH₂CH₂-基又は>N-CH₃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(R₁₄)(R₁₅)は更に前記式Ie'で表わされる基を表わし、

基Aは互いに独立して-OR₁₃基、-N(R₁₄)(R₁₅)基又は次式IIIId：

【化33】

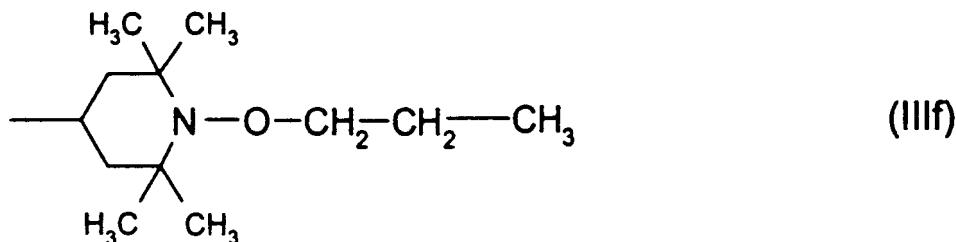


(式中、Xは-O-基又は>NR₁₆基を表わす。)で表わされる基を表わし、

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 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、

R_{11} は R_{16} 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。

【0 0 1 2】

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。

【0 0 1 3】

R_2 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

R_2 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、亜酸、アジピン酸、コハク酸、スペリン酸、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。

R_2 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。

【0 0 1 4】

成分 (i) の立体障害性アルコキ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 5 0 0 4 7 7 0 号明細書、同第 5 2 0 4 4 7 3 号明細書、同第 5 0 9 6 9 5 0 号明細書、同第 5 3 0 0 5 4 4 号明細書、同第 5 1 1 2 8 9 0 号明細書、同第 5 1 2 4 3 7 8 号明細書、同第 5 1 4 5 8 9 3 号明細書、同第 5 2 1 6 1 5 6 号明細書、同第 5 8 4 4 0 2 6 号明細書、同第 6 1 1 7 9 9 5 号明細書、同第 6 2 7 1 3 7 7 号明細書、同第 6 3 9 2 0 4 1 号明細書、同第 6 3 7 6 5 8 4 号明細書及び同第 6 4 7 2 4 5 6 号明細書並びに、2000 年 1 月 16 日に提出された米国特許出願第 0 9 / 7 1 4 7 1 7 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 6 0 / 3 1 2 5 1 7 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6271377号明細書、同第6392041号明細書及び同第6376584号明細書は、立体障害性ヒドロキシアルコ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ルコ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ルコキシアミン安定剤はまた、N-ヒドロキシアルコキシ立体障害性アミン又はNORO1 HALSとしても知られている。

【0015】

適する成分(i)の立体障害性アミンは、例えば、

NOR1 1-シクロヘキシリオキシ-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

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-シクロヘキシリオキシ-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、

NOR3' ビス(1-シクロヘキシリオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート、

NOR4 2,4-ビス(1-シクロヘキシリオキシ-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、

NOR5 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

NOR6 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、

NOR7 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、

NOR8 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、

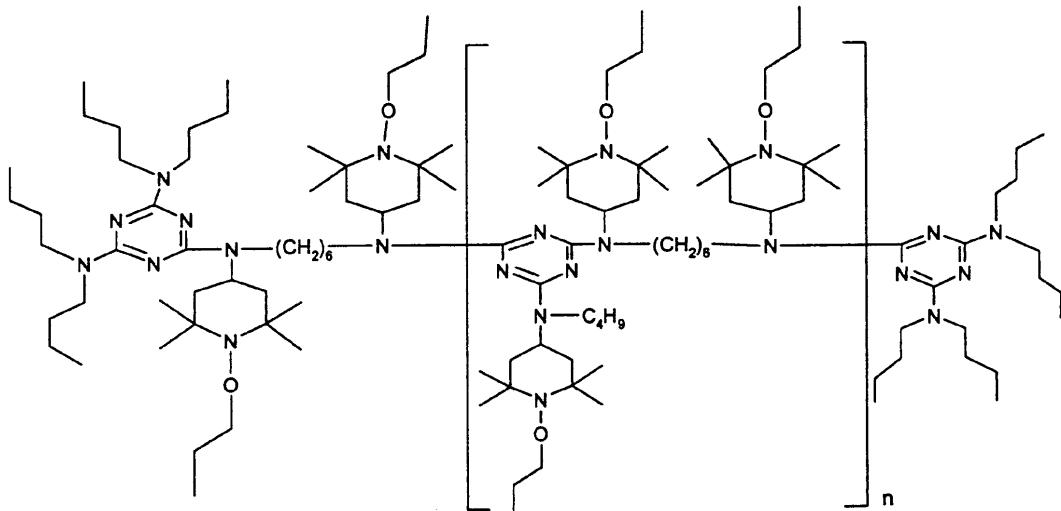
NOR9 ビス(1-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロポキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート、

NOR10 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

NOR11 2,4-ビス[(1-シクロヘキシリオキシ-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)、並びに、

NOR12 次式:

【化35】



(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N O R 1 2は米国特許第61117995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。

【0016】

成分(i)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[D E - 6 0 F、グリート レイクス社(G r e a t Lakes Corp.)製]、

デカブロモジフェニルオキシド[D B D P O、セイテックス(S A Y T E X;登録商標)102E]、

トリス[3-ブロモ-2,2-ビス(ブロモメチル)プロピル]ホスフェート[P B 370、F M C社(F M C C o r p .)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、

ビス(N,N'-ヒドロキシエチル)テトラクロル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)(P E 6 8)、

臭素化工ボキシ樹脂、

エチレン-ビス(テトラブロモフタルイミド)[セイテックス(S A Y T E X;登録商標)B T - 9 3]、

ビス(ヘキサクロロシクロペンタジエノ)シクロオクタン[デクロラン プラス(D E C L O R A N E P L U S;登録商標)]、

塩素化パラフィン、

10

20

30

40

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(FFF680)、
 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)RB10
 0]、
 エチレンビス(ジブロモ - ノルボルナンジカルボキシイミド) [セイテックス(SAY
 TEX; 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(FYROLFL
 EX; 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
)APP750]、
 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
 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。
 40

硼酸は、難燃剤として含まれ得る。

【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化合物、例えばハロゲ
 ン化ベンゼン、ビフェニル、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化合物；並びに、有機脂環式ハロゲン化化合物
 、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、参考として、本明細書中に取り込まれている。

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・デュポン(E.I.DuPont)]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(iii)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(iii)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(iii)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。

成分(i)対成分(iii)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(iii)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(iii)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(iii)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。

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、参考として、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 $Mg_6Al_{12}(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 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 $Al_2Mg_{4.35}(OH)_{11.36}(CO_3)_{1.67} \cdot xH_2O$ である。

合成生成物の例は $Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.54H_2O$ 、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 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

10

20

30

40

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-(1-メチルシクロヘキシリ)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシリ-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシリフェノール、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-ジドデシリチオメチル-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-オクタデシリオキシフェノール、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. ヒドロキシリ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-(1-メチルシクロヘキシリ)フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシリフェノール)、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)ジシクロペニタジエン、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

20

30

40

50

【0027】

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。

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。

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,

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-ジシクロヘキシリ-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート。

【0028】

1.11.ベンジルホスホネート

例えはジメチル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

1.12.アシリアルアミノフェノール

例えは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。

1.13.-(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

例えはメタノール、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、ペントエリトリトール、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

1.14.-(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

例えはメタノール、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、ペントエリトリトール、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

1.15.-(3,5-ジシクロヘキシリ-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

例えはメタノール、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、ペントエリトリトール、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

【0029】

1.16.3,5-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

例えはメタノール、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、ペントエリトリトール、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[ユニロイヤル(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-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-メチルヘプチル)-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-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-ブチリ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/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-ビペリジ-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-ビペリジ-4-イル)セバケート、2,2,6,6-テトラメチルビペリジン-4-オン、2,2,6,6-テトラメチルビペリジン-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、例えは、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、2-(3,5-ジ第三ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-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)-2H-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)-2H-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)-2H-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)-2H-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)-2H-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)-2H-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)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ビス-(2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-第三ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-(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)-2H-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)-2H-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)-2H-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)-2H-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-2H-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-2H-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)-5-クロロ-2H-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)-2H-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)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-5-第三オクチルフェニル)-2H-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)-2H-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)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-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、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3-5-第三オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3-5-第三オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3-5-第三オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3-5-第三オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3-5-第三オクチルフェニル)-2H-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)-2H-ベンゾトリアゾール、メチル3-(5-トリフルオロメチル-2H-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ンナメート、5-ブチルス

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。

【0031】

2 . 2 . 2 - ヒドロキシベンゾフェノン

10

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 - ヒドロキシベンゾエート。

20

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 - シクロヘキシリ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。

30

【0032】

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 - 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) n - ブチル - 3 , 5 - ジ第三ブチル - 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

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-ステアリルオキシ-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)スクシネット；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-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-ステアリルオキシ-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-シクロヘキシリアルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-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-ピペリジルオキシカルボニル)-2-(4-メトキシフェニル)エタン、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。

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5300450

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(Cytec)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-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-6-(4-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-ビフェニル)-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-ヘキシリオキシ-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-エチルヘキシリオキシ)-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-ヘキシリオキシ-2-ヒドロキシフェニル)s-トリアジン。

【0034】

3. 金属奪活剤

10

20

30

40

50

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。

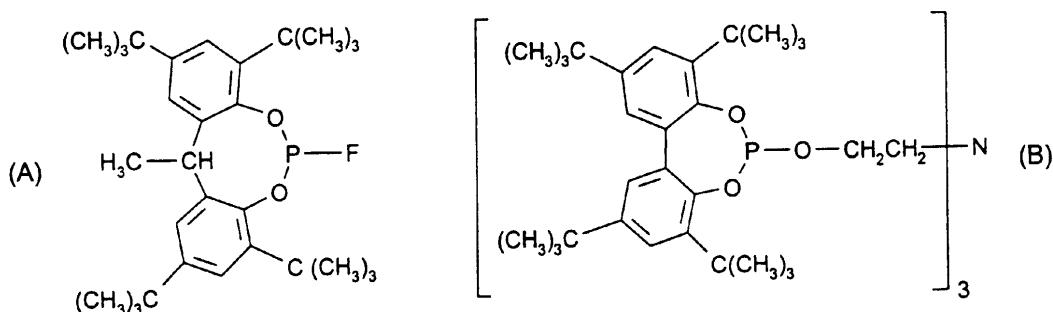
4. ホスフィット及びホスホナイト

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ト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トールジホスフィット、ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリトリト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)ペンタエリトリト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)ペンタエリトリトールジホスフィット、トリステアリルソルビ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-ジベンゾ[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fos(Irgafos)168(登録商標)]、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、

【化36】



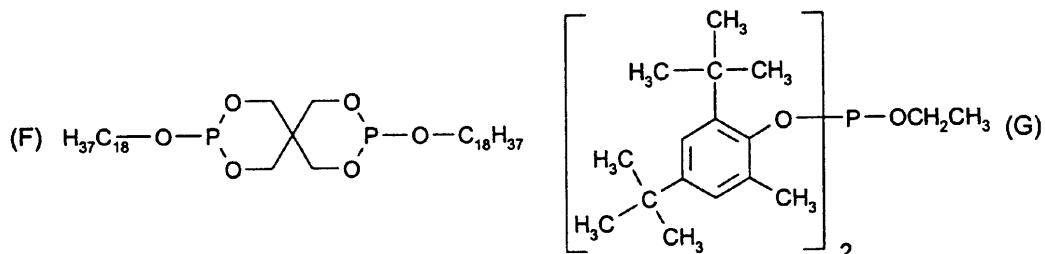
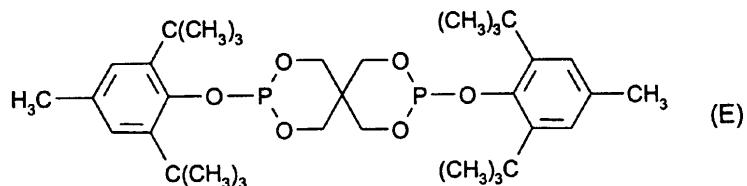
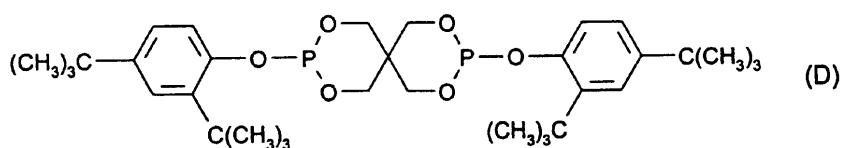
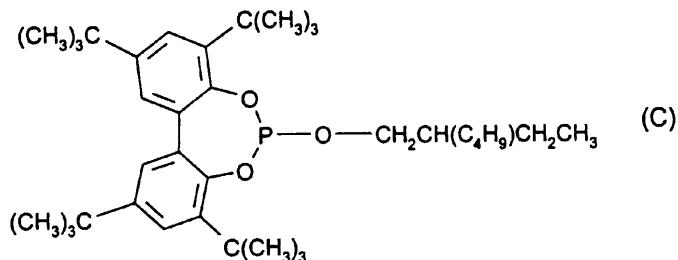
10

20

30

40

【化37】



【0035】

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. ニトロン

例えばN-ベンジル-フェニルニトロン、N-エチル-メチルニトロン、N-オクチル-ヘプチルニトロン、N-ラウリル-ウンデシルニトロン、N-テトラデシル-トリデシルニトロン、N-ヘキサデシル-ペンタデシルニトロン、N-オクタデシル-ヘプタデシルニトロン、N-ヘキサデシル-ヘプタデシルニトロン、N-オクタデシル-ヘキサデシルニトロン、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から誘導されたニトロン。

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

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、ジオクタデシリジスルフィド、ペントエリトリトルテトラキス(- 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

例えは、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

例えはメラミン、ポリビニルピロリドン、ジアンジアミド、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、例えは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パルミテート、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

例えは無機物質、例えは滑石、金属酸化物、例えは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、例えはモノ-又はポリ-カルボン酸及びその塩、例えは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、例えはイオン性コポリマー(“イオノマー”)。

12. 充填材及び強化材

例えは炭酸カルシウム、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、木粉及び他の天然産品の粉末及び繊維、合成繊維。

13. その他の添加剤

例えは可塑剤、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、帶電防止剤及び発泡剤。

14. ベンゾフラノン及びインドリノン

例えは米国特許第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-ジ第三ブチル-ベンゾフラン-2-オン。

【0036】

適する潤滑剤は、例えは、モンantan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、部分的に鹼化された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；例えはドイツ国特許第4204887号明細書に記載されたような、アルカリ土類金属石鹼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 Kunstsstoff additive)」、アル.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、

10

20

30

40

50

特に潤滑剤組み合わせの実施態様は、欧州特許第0062813号明細書及び欧州特許第0336289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-2H-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、チキソトロープ剤、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、ヒドロキシリアルアミン、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。10

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、キャリヤー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、キャリヤーポリマーは粉末、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。20

【0037】

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、例えば纖維、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。30

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、

(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、

(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、40

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(ii)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)6C; イー・アイ・デュポン(E.I.DuPont)]が、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に付加的な難燃

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(NFPA701 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。

【表1】

評価	残炎時間	燃焼液滴	燃焼力ス
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

【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。

紫外線吸収剤:

2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-4-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];

20

30

40

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 (CHIMAS SORB ; 登録商標) 81、チバ スペシャルティ ケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals) 社製]；

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。

省略記号：

v ; 容量部

w ; 質量部

¹H n m r ; ¹H の核磁気共鳴 (NMR)

m / z ; 質量分析 (原子単位)

a m u ; g / モルによる分子量 (= 原子単位)

P L A ; 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 N F P A 7 0 1 標準法 (N F P A 7 0 1 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 U L 9 4 試験及び応用 (U L 9 4 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)] 、 A S T M D - 2 8 6 3 、

コーン熱量測定 (Cone Calorimetry) 、 A S T M E - 1 又は A S T M E - 1 3 5 4 、

A S T M D - 2 8 3 3 ~ 8 2 、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：

N O R 1 1 - シクロヘキシリオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - オクタデシリアミノピペリジン、

N O R 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、

N O R 3 2 , 4 - ビス [(1 - シクロヘキシリオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチ

10

20

30

40

50

ルピペリジン - 4 - イル) プチルアミノ] - 6 - (2 - ヒドロキシルエチルアミノ - s - トリアジン、

N O R 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、

N O R 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) プチルアミノ] - 6 - クロロ - s - トリアジン、

N O R 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、

N O R 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、

N O R 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、

N O R 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、

N O R 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、

N O R 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 - プチルアミノ } - 6 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - s - トリアジン、

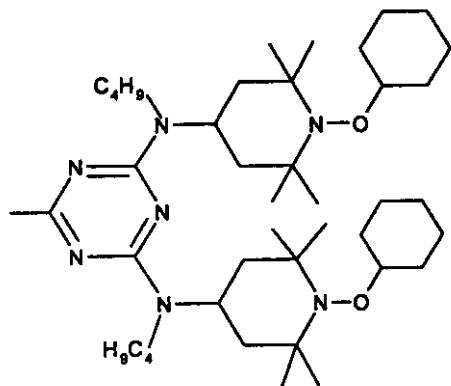
N O R 1 1 2 , 4 - ビス [(1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) プチルアミノ] - 6 - クロロ - s - トリアジンと N , N ' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン) の反応生成物 (ケミカルアブストラクト登録第 191680 - 81 - 6 号) 、

ここで、N O R 1 1 は次式 :

R₁ NH - C H₂ C H₂ C H₂ N R₂ C H₂ C H₂ N R₃ C H₂ C H₂ C H₂ N H R₄
(式中、

R₁ 、 R₂ 、 R₃ 及び R₄ 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、

R₁ 、 R₂ 、 R₃ 及び R₄ 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 (N O R 1 1 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、

N O R 1 2 次式 :

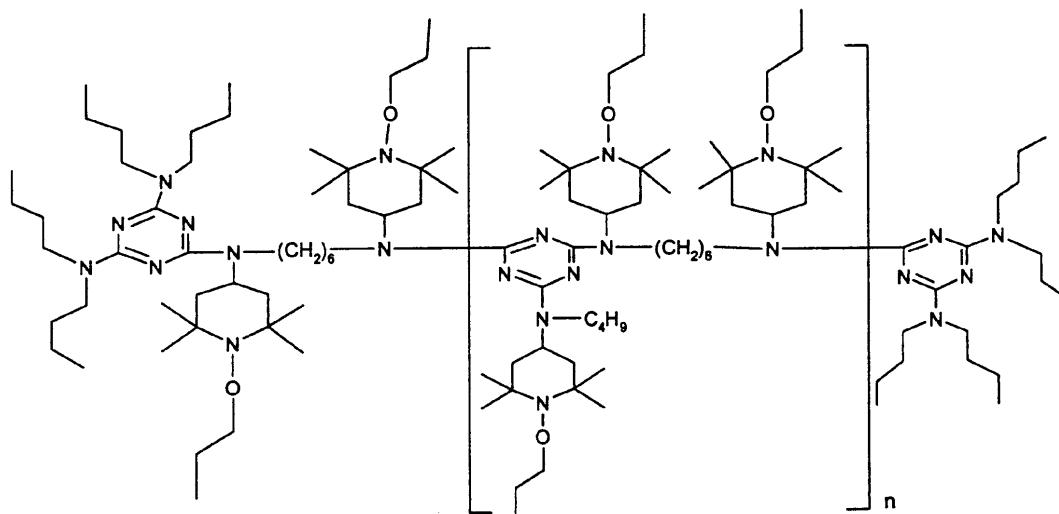
10

20

30

40

【化39】



(式中、nは1ないし15を表わす。)で表わされる化合物。

【0041】

成分(iii)の慣用の難燃剤：

DBDPOはデカブロモジフェニルオキシドを表わす。

FR1 トリス[3-ブロモ-2,2-ビス(ブロモメチル)プロピル]ホスフェート
[P B 3 7 0 (登録商標)、F M C社製]、

FR2 ポリ磷酸アンモニウム(APP)、

FR3 テトラブロモ-ビスフェノールAビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)
(P E 6 8)、

FR4 ポリ磷酸アンモニウム／相乗剤配合物[ホスタフラム(H O S T A F L A M ;
登録商標)A P 7 5 0]、

FR5 デカブロモジフェニルオキシド[DBDPO;デッドシー・ブロミン(Dead Sea Bromine)社から得られる。]、

FR6 エチレン-ビス(テトラブロモフタルイミド)[サイテックス(S Y T E X ;
登録商標)B T - 9 3]、

FR7 メラミンホスフェート[メラパー(M E L A P U R ;登録商標)P 4 6]、

FR8 ポリ磷酸アンモニウム[エキソリット(EXOLIT;登録商標)A P 7 5 2]
]、

FR9 トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、

FR10 ヘキサブロモシクロドデカン、

FR11 メラミンシアヌレート[メラパー(M E L A P U R ;登録商標)M C]、

FR12 メラミンボレート、

FR13 メラミンポリホスフェート[メラパー(M E L A P U R ;登録商標)2 0 0
]、及び、

FR14 メラミンピロホスフェート。

化合物NOR2、NOR7、NOR11、NOR12は、チバスペシャルティケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)社から入手可能な市販の安定剤である。メラパー(M E L A P U R)製品は、チバスペシャルティケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)社から入手可能である。

【0042】

実施例1

ポリ乳酸ポリマー樹脂は、15分ないし20分間ターブラミキサー(Turbula mixer)を使用することにより、試験添加剤と配合された。組成物全体の量は100gであった。その後、この混合物を、27mmライシュトリツ(Leistritz

10

20

30

40

50

) 2軸スクリュー押出機を用いて、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	10
0.25	—	—	不合格	
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	30
0.25	—	—	不合格	
0.5	—	—	不合格	
1.0	—	—	V2	
—	5	—	V2	
—	—	2.5	不合格	
—	—	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。

NOR11は、NOR1ないしNOR10及びNOR12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。FR1及びFR5は、FR2ないしFR4及びFR6ないしFR14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

Date of mailing of the international search report

11 October 2004

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