

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5324442号
(P5324442)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L	23/04	(2006. 01)	CO8L	23/04
CO8K	5/52	(2006. 01)	CO8K	5/52
CO8K	5/5393	(2006. 01)	CO8K	5/5393
CO8K	5/3435	(2006. 01)	CO8K	5/3435
CO8K	3/22	(2006. 01)	CO8K	3/22

請求項の数 15 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-521251 (P2009-521251)
(86) (22) 出願日	平成19年7月25日 (2007. 7. 25)
(65) 公表番号	特表2009-544786 (P2009-544786A)
(43) 公表日	平成21年12月17日 (2009. 12. 17)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/057647
(87) 国際公開番号	W02008/012319
(87) 国際公開日	平成20年1月31日 (2008. 1. 31)
審査請求日	平成22年7月23日 (2010. 7. 23)
(31) 優先権主張番号	06291216.7
(32) 優先日	平成18年7月25日 (2006. 7. 25)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	397054015 クラリアント ファイナンス (ビーブイ アイ) リミティド イギリス領バージン諸島, トートラ, ロー ド タウン, ビー. オー. ボックス 66 2, ウィッカムズ ケイ, シトコ ビルデ ィング
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融加工によるそれらの製造中ポリエチレン製品の改良加工条件

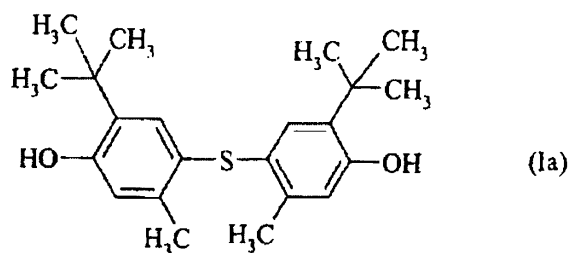
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成分A、成分B及び成分D、そして所望により成分C、成分E及び成分Fからなる群から選択される少なくとも一成分を含む組成物を使用することを特徴とするポリエチレンの安定化方法であって、

該成分Aは PCl_3 と化学式 (Ia)

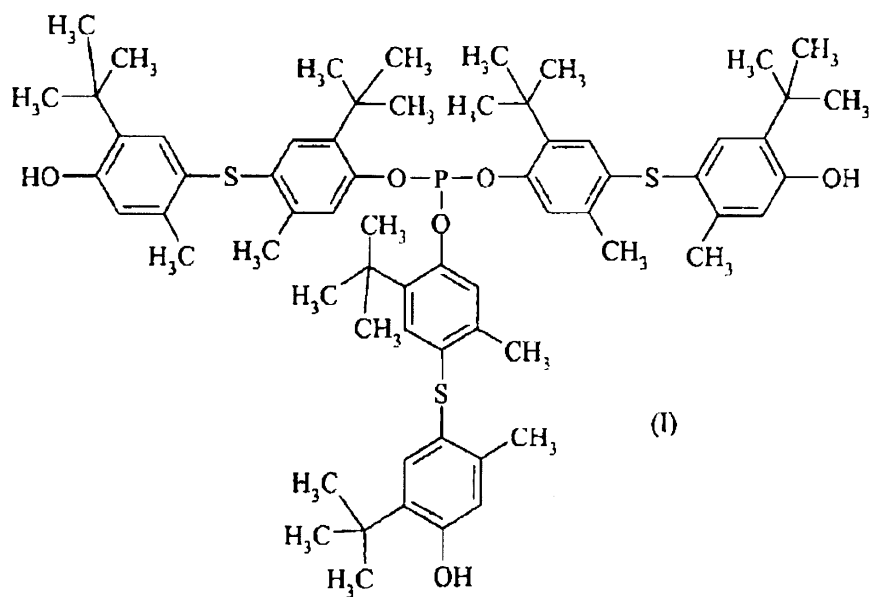
【化 1】



4, 4'-チオビス-(6-tert.-ブチル-m-クレゾール)

の化合物を反応させることにより得られる化学式 (I)

【化 2】



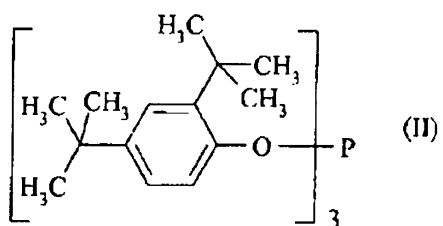
10

20

の化合物を含み；

該成分Bは化学式 (II)

【化 3】

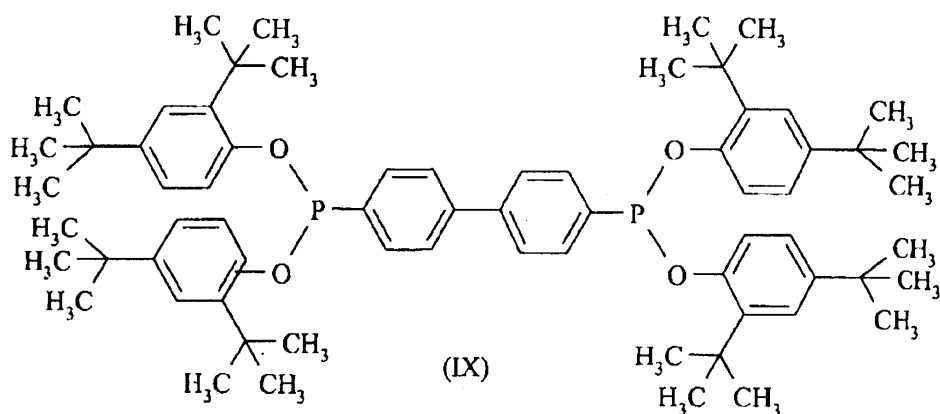


30

トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィット

及び (IX)

【化 4】

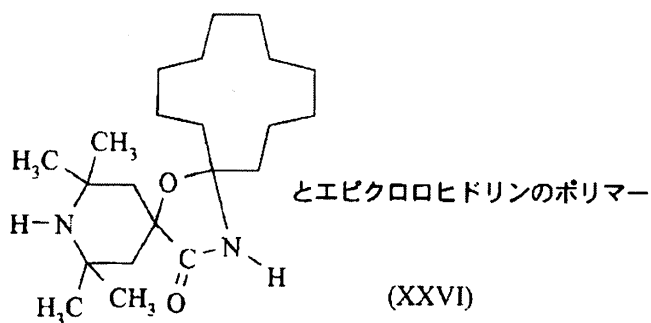


10

テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) [1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジルビスホニット

の化合物からなる群から選択され；
該成分Dは化学式 (XXVI)

【化 5】



とエピクロロヒドリンのポリマー

30

2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザジスピロ[5.1.11.2]-ヘネイコサン-21-ノン
とエピクロロヒドリンのポリマー

の化合物であり；

40

該成分Cはヒンダードフェノール系一次酸化防止剤であり、
該成分Eは紫外線吸収剤であり、及び
該成分Fは抗酸剤であることを特徴とする方法。

【請求項 2】

該組成物は成分Fを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

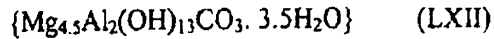
該成分Fは ZnO 、ハイドロタルサイトまたは金属ステアレートである、請求項 1 又は
2 に記載の方法。

【請求項 4】

該ハイドロタルサイトは化学式 (LXI)

50

【化 6】



を有する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

該金属ステアレートはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸ナトリウムである、請求項 3 に記載の方法。

10

【請求項 6】

該ポリエチレン加工は回転成形、押出、押出吹込成形、射出吹込成形、射出成形及びフィルム吹込成形からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

該ポリエチレン加工は回転成形であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

該ポリエチレンはMDPE、LLDPE及びエチレンヘキセンコポリマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 9】

該成分A、B、C、D、E及び / 又はFは各個成分として、配合物形態で、一以上のマスターバッチ形態でまたはこれら可能組合せで該ポリエチレンに加えられることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

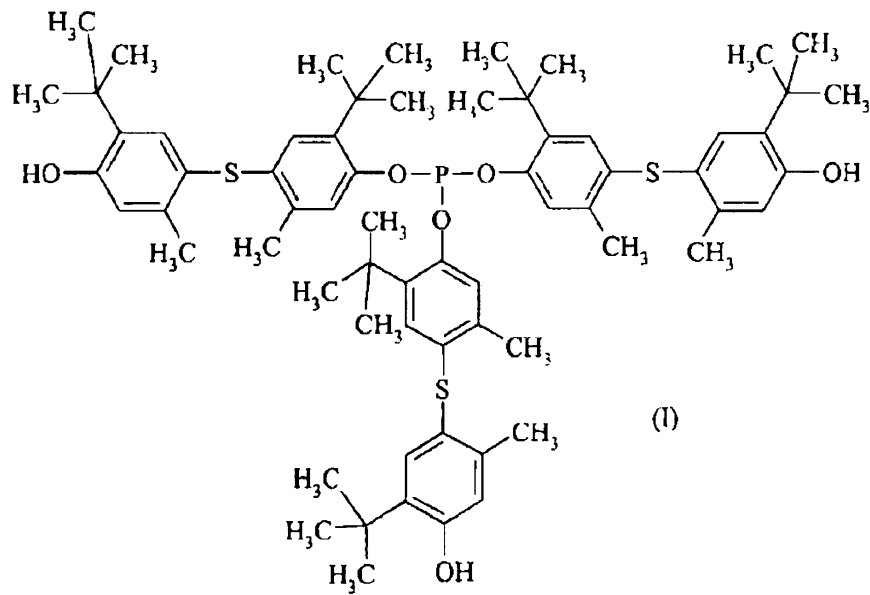
【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 の一以上の方法により製造されたポリエチレン製品。

【請求項 11】

成分A、成分B、成分Dを含む組成物であって、
成分Aは化学式 (I)

【化 7】



10

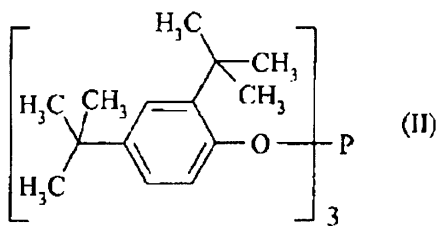
(I)

20

の化合物を含み；

成分Bは化学式 (II)

【化 8】

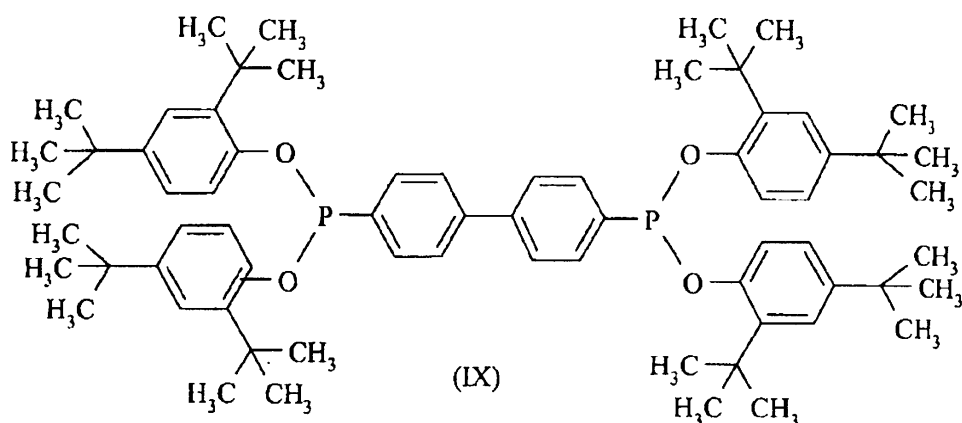


30

トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィット

及び (IX)

【化 9】



10

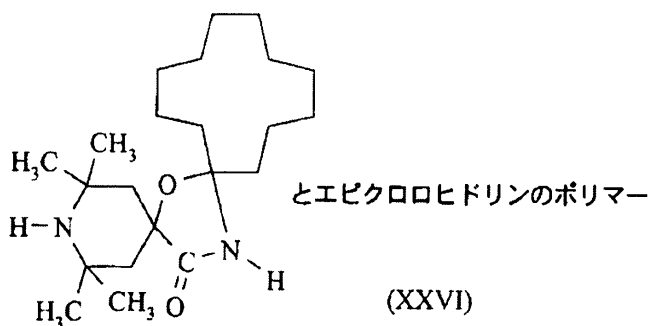
テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) [1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジルビスホニット

の化合物からなる群から選択され；

20

成分Dは化学式 (XXVI)

【化 10】



30

2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-ジスピロ[5.11.2]-ヘネイコサン-21-ノン
とエピクロロヒドリンのポリマー

の化合物である、組成物。

40

【請求項 1 2】

成分Fを含み、該成分Fは金属ステアレートである、請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

該各個成分の物理的混合による請求項 1 1 又は 1 2 に記載の組成物の調製方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 1 又は 1 2 に記載の組成物の、ポリエチレン安定化のための使用。

【請求項 1 5】

回転成形中のポリエチレン安定化のための請求項 1 4 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は特定組合せ安定剤により驚くほどに達せられることができる改良色及び加工条件でポリエチレン基材壁体製品の製造に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

ポリオレフィン及び他の熱可塑性樹脂は常温及び高温で酸素作用を受けやすい。酸化防止剤と加工安定剤は押出、成形品生産（射出成形、ブロー成形、回転成形等）及び最終使用中に重合体酸化を遅延する。酸化防止剤と加工安定剤は重合体色彩とメルトフローの調節を助け、ポリマー物理的一般性質の維持を助ける。もっと要求のきびしい加工条件に向く傾向は安定「系」手段方法の必要をもたらした。フェノール系酸化防止剤と亜磷酸エステル基剤加工安定剤の併用は加工中に色彩とメルトフローを改良することができる一方で長時間熱安定性を維持する。この系手段方法はポリマーを配合、成形加工、及び粉碎再生操作中に分解から保護する。ポリマー系の全配合成分は（１）安定剤活性に環境提供し、及び（２）影響を及ぼして発生する安定化反応にあずかる可能性を有する。

10

【 0 0 0 3 】

それらの安定化成分は規定厚さの壁体からなる一定組立を特徴とする連続のポリエチレン基材プラスチック製品について経済的重要性がある。実用例はポリエチレンタンク、収納溜めます、円錐底タンク、架橋ポリエチレンタンクであり、二層構造も、しかしまためっき用バレル、懸垂物、商業、工業、農業及び個人用のプラスチックかごにも相当する。

【 0 0 0 4 】

20

特別の焦点は回転成形法または回転注型法用途にある。下記にこれらの特別用途はプラスチックから追加的にガラス繊維で補強されることができより大形中空体を生産するためによく適用される回転成形手順として半和される。手順は次のとおり出現する：プラスチック材料は型に充填され、その後に閉じられる。この装置はプラスチック材料の融解範囲を明らかに越えて加熱され、低速で異軸まわりに回転されて、回転装置の内壁面にプラスチック融液付着に導く。冷却後に中空プラスチック製品は取出されることができ。この方法で、中密度ポリエチレン（MDPE、MDPEは大抵高密度ポリエチレンHDPEとしても分類される）または低線密度ポリエチレン（LLDPE）から製造される運搬車及び固定貯蔵目的タンクおよびコンテナのような製品は生産されることができ。MDPEまたはLLDPEホモポリマーより好ましくはエチレンブテン共重合体（MDPE-またはLLDPE-ブテンコポリマー）、より好ましくはエチレンヘキセンまたはオクタン共重合体（MDPE-またはLLDPE-ヘキセンコポリマーまたはMDPE-またはLLDPE-オクテン共重合体）は必要耐久性並びに剛性成形品を提供する一方で加工は同様メルトインデックスを有する他の回転成形用樹脂ほど容易に起こる。他の例は大形農業用並びに薬品貯蔵コンテナと水槽並びにボート、カヤック及びカヌーに向けている。

30

【 0 0 0 5 】

通常は手順中の要求オープン温度は250 超過であり、時には400 の温度さえも超える。それらの苛酷条件は適ポリマー種類のほかに安定剤の用心選択を必要とする。回転成形用ポリオレフィン等級は加工中に広プロセス窓、（すなわち、傑色メルトフロー安定性）、良耐酸化性を供給しなければならず、加工後製品の良好解離にできるだけ低い型粘着性を有するであろう。高剛性とすぐれた機械的性質をもって上述ポリエチレン成形製品は現今では架橋ポリエチレン、繊維ガラス及び鋼製品をまでも代用することができる。

40

【 0 0 0 6 】

ホスフィットまたはホスホニットとポリオレフィンでの立体障害フェノール基剤酸化防止剤及び/又は立体障害アミン基剤安定剤（HAS）の安定剤組合せ使用はアール・ガヘター、エイチ・ミュラー（R. Gaechter, H. Mueller）、「プラスチック添加剤便覧（Plastics Additives Handbook）」、ハンサー・パブリシャーズ（Hanser Publishers）、p. 40-71（1990年）、から知られる。

【 0 0 0 7 】

米国特許出願公開第2003146542号明細書は回転成形ポリオレフィン重合体製品の調製法

50

を開示する。

【 0 0 0 8 】

国際公開第0162832号パンフレットは紫外線安定剤を含む安定剤の存在において回転成形で用いるためのポリオレフィン重合体粉末を開示する。

【 0 0 0 9 】

米国特許第3755610号明細書は4,4'-チオビス-(6-tert.-ブチル-m-クレゾール)とPCl₃を反応させることにより得られる生成物を開示する。

【 0 0 1 0 】

残念ながら既知安定剤系統はある程度はポリエチレン製品の成形に関する要求条件ばかりかなうだけである。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 1 】

【特許文献1】米国特許出願公開第2003/146542号明細書

【特許文献2】国際公開第01/62832号パンフレット

【特許文献3】米国特許第3755610号明細書

【非特許文献】

【 0 0 1 2 】

【非特許文献1】アール・ガヘター、エイチ・ミュラー(R. Gaechter, H. Mueller)著、「プラスチック添加剤便覧(Plastics Additives Handbook)」、ハンサー・パブリシヤーズ(Hanser Publishers)、1990年、p. 40-71

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

驚くほどに安定剤のある一定組合せはポリエチレン型ポリマー加工技術の現状を改良しうることがわかった。

【課題を解決するための手段】

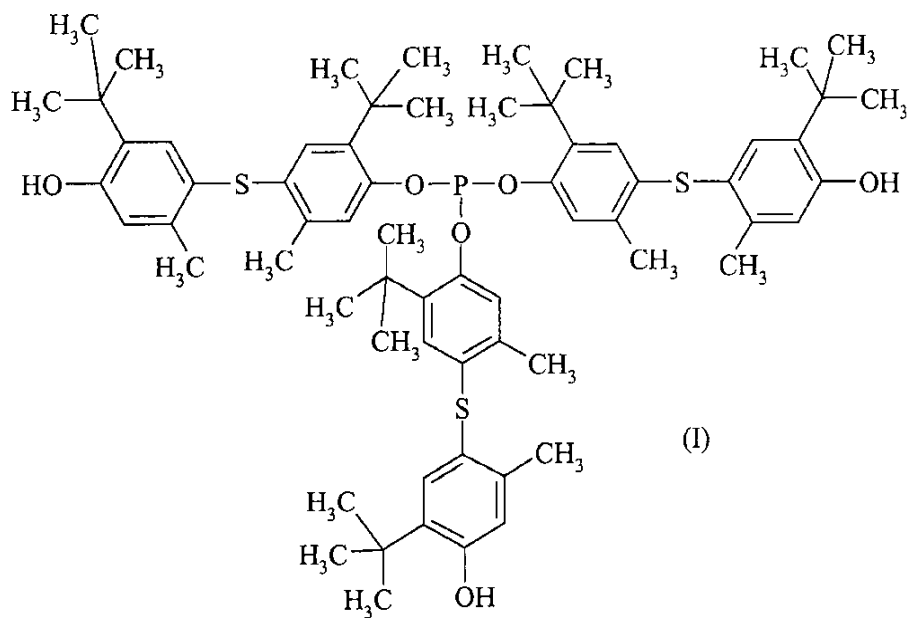
【 0 0 1 4 】

この発明の主題は組合せCOMB化合物の使用を特徴とするポリエチレンの安定化方法であって、組合せCOMBは成分A、成分B及び成分D、そして所望により成分C、成分E及び成分Fからなる群から選択された少なくとも一成分を含み、成分Aは化学式(Ia)の化合物とPCl₃を反応させることにより得られるものである化学式(I)の化合物を含み、成分Bは化学式(II)、(IV)及び(IX)の化合物からなる群から選択され、及び成分Dは化学式(XV)、(XXVI)、(XXVII)、(XXVIII)、(XXIX)、(XXXI)及び(LIII)の化合物そして化学式(XXV)並びに化学式(XXVIII)の化合物の組合せからなる群から選択され；成分Cは第一立体ヒンダードフェノール基剤酸化防止剤であり、成分Eは紫外線吸収剤であり、及び成分Fは抗酸剤である。

30

【 0 0 1 5 】

【化 1】

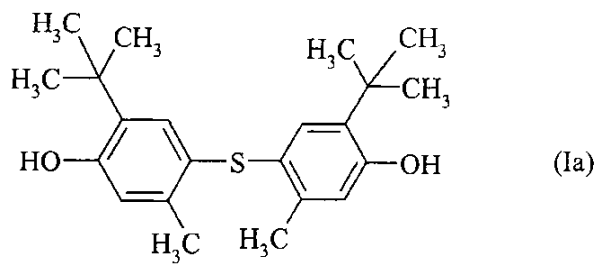


10

20

【 0 0 1 6 】

【化 2】



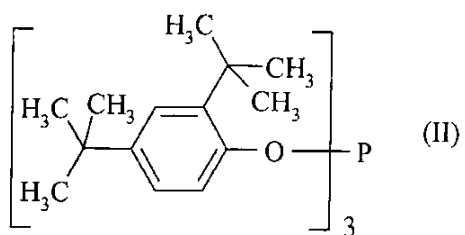
30

【 0 0 1 7 】

4,4'-チオビス-(6-tert.-ブチル-m-クレゾール)

【 0 0 1 8 】

【化 3】



40

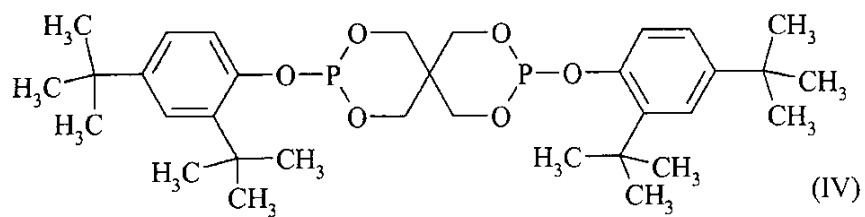
【 0 0 1 9 】

50

トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィット

【 0 0 2 0 】

【 化 4 】



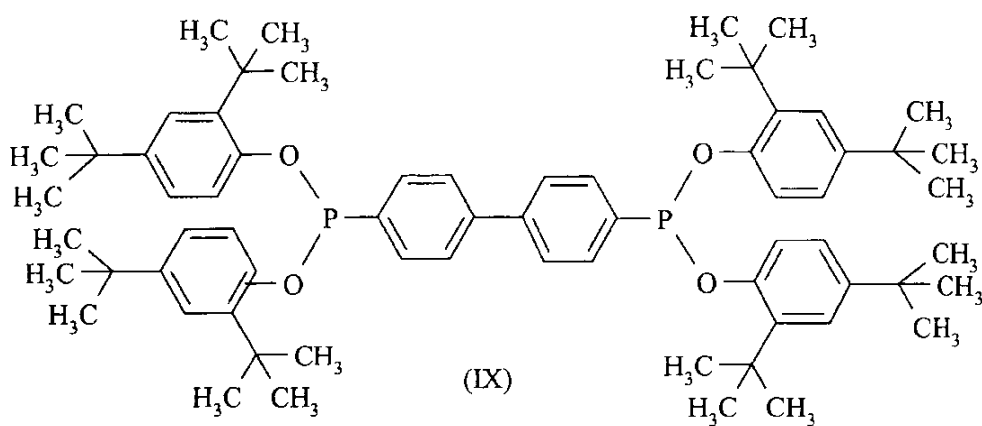
10

【 0 0 2 1 】

ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット

【 0 0 2 2 】

【 化 5 】



20

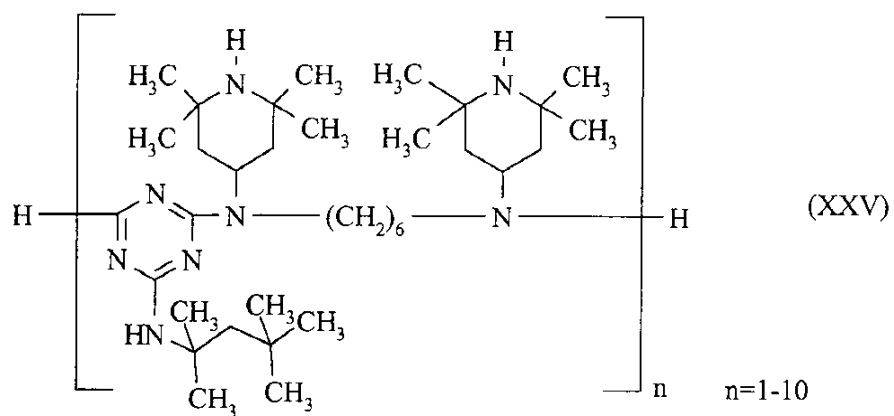
30

【 0 0 2 3 】

テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1,1-ビフェニル]-4,4'ジルビスホニット

【 0 0 2 4 】

【化 6】



10

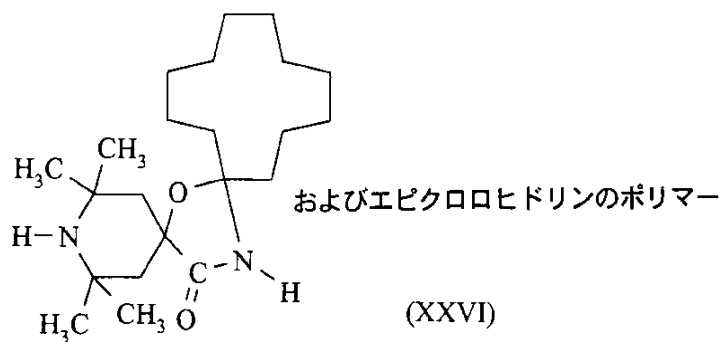
【 0 0 2 5】

重合体[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/2,4-ジクロロ-N-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-1,3,5-トリアジン-2-アミン]

【 0 0 2 6】

【化 7】

20



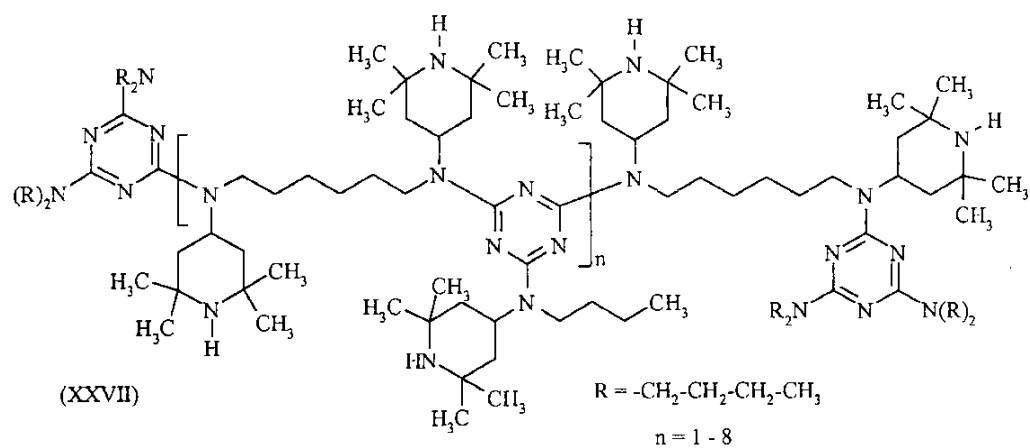
30

【 0 0 2 7】

2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-ジスピロ[5.1.11.2]-ヘネイコサン-21-ノンとエピクロロヒドリンのポリマー

【 0 0 2 8】

【化 8】



10

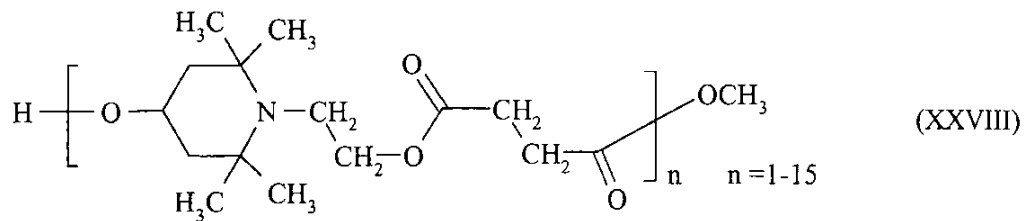
【 0 0 2 9 】

N-ブチル-1-ブタナミンとN-ブチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジナミンの反応生成物2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジンに有する1,6-ヘキサンジアミン、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-ポリマー

20

【 0 0 3 0 】

【化 9】



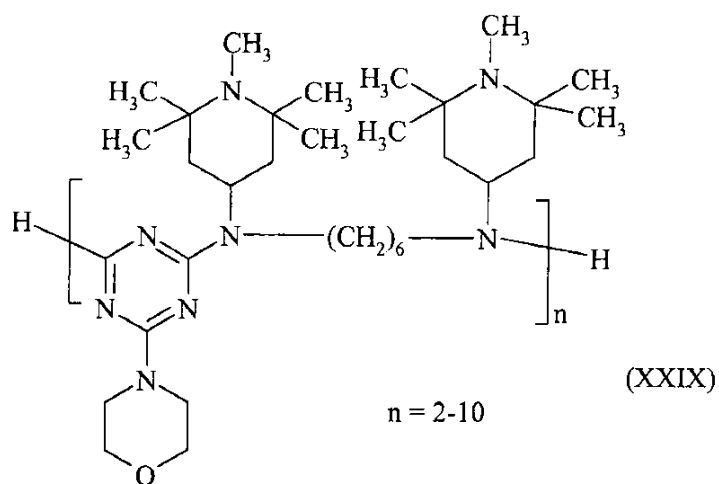
30

【 0 0 3 1 】

ポリ-[1-(2'-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジルスクシネート

【 0 0 3 2 】

【化 1 0】



10

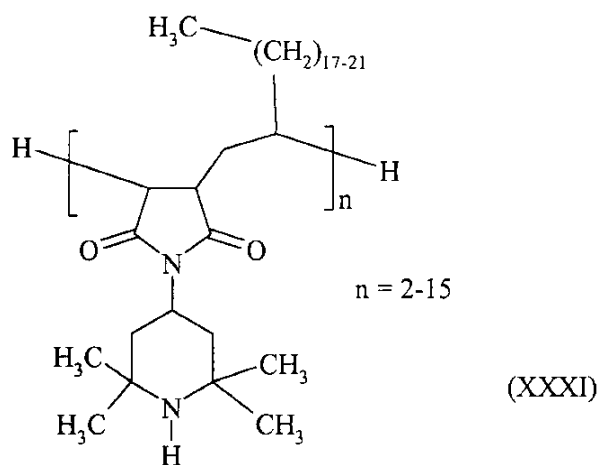
【 0 0 3 3】

ポリ-[(6-モルホリノ-s-トリアジン-2,4-ジル)[2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]-ヘキサメチレン-[(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジル)イミノ]]

20

【 0 0 3 4】

【化 1 1】



30

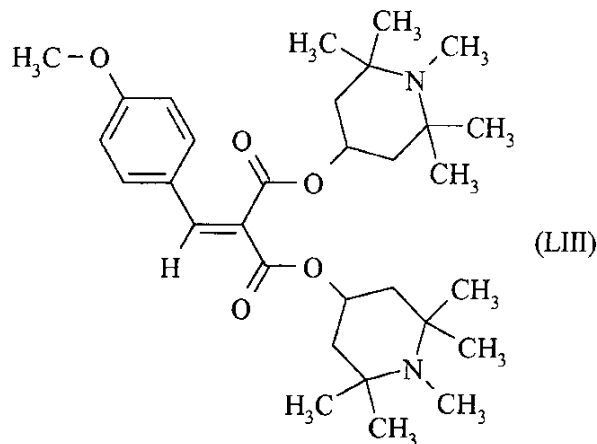
【 0 0 3 5】

1,3-ビス-[2'-シアノ-3',3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]-2,2-ビス-{[2'-シアノ-3',3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]メチル}プロパン

40

【 0 0 3 6】

【化 1 2】



10

【 0 0 3 7】

[(4-メトキシフェニル)-メチレン]プロパンジオイック酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)エステル

20

【 0 0 3 8】

好ましい実施形態において組合せCOMBは成分Fを含む。

【 0 0 3 9】

別の好ましい実施形態において組合せCOMBは成分Cを含む。

【 0 0 4 0】

さらに好ましい実施形態において組合せCOMBは成分Cと成分Fを含む。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 1】

成分A、B、C、D、E及びFはエイチ・ツヴァイフェル(H. Zweifel)編、「プラスチック添加剤便覧(Plastics Additives Handbook)」、第5版、ハンサー・パブリッシャーズ(Hanser Publishers)、ミュンヘン(2001年)のような文献から知られる成分である。主に「プラスチック添加剤便覧(Plastics Additives handbook)」に挙げられている全成分A、B、C及びDは使用されることができる。

30

【 0 0 4 2】

成分Aは好ましくは、成分Aの全重量基準で化学式(I)の化合物を少なくとも10重量%、好ましくは20重量%、より好ましくは30重量%、もっとより好ましくは40重量%、格別には50重量%含有する。成分Aの残部は常用は化学式(I)の化合物の製造中に形成する別生成物からなる。

【 0 0 4 3】

化学式(I)の化合物を含む成分Aは好ましくは商業的入手性製品ホスタノクス(Hostanox)OSP-1である。

40

【 0 0 4 4】

成分Aはまた化学式(I)の化合物からなることもできる。

【 0 0 4 5】

好ましくは成分Bは化学式(II)の配合物(好ましくはホスタノクス(Hostanox)PAR 24)または化学式(IX)の配合物(好ましくはサンドスタブ(Sandostab)P-EPQ)である。

【 0 0 4 6】

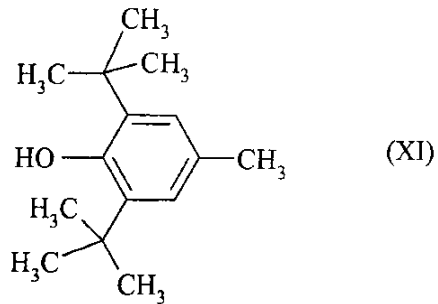
好ましくは成分Dは化学式(XXVI)の配合物(好ましくはホスタヴェ(Hostavin)N30)である。

【 0 0 4 7】

50

この発明のすべての実施形態及び望ましい実施形態において、好ましくは成分Cは化学式 (XI)、(XII)、(XIII)、(XIV)、(XV)、(XVI)、(XVII)、(XVIII)、(XIX)、(XXXII)、(LXXIII)、(LXXIV) および (LXXV) の化合物からなる群；

【化 1 3】



10

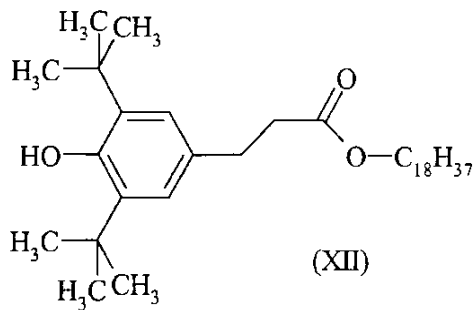
【 0 0 4 8 】

2,6-ジ-tert.-ブチル-4-メチル-フェノール

【 0 0 4 9 】

【化 1 4】

20



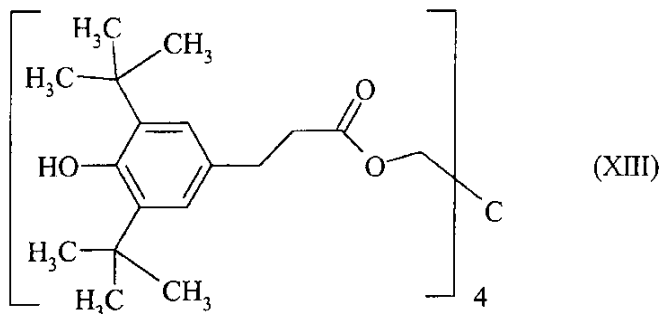
30

【 0 0 5 0 】

オクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-ヒドロキシヒドロシンナメート

【 0 0 5 1 】

【化 1 5】



40

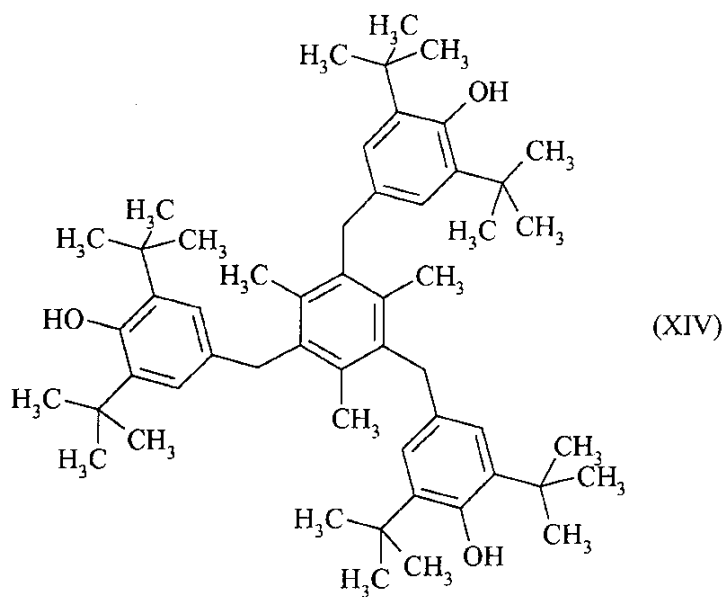
【 0 0 5 2 】

テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチルヒドロキシヒドロシンナメート)]-メタン

50

【 0 0 5 3 】

【 化 1 6 】



10

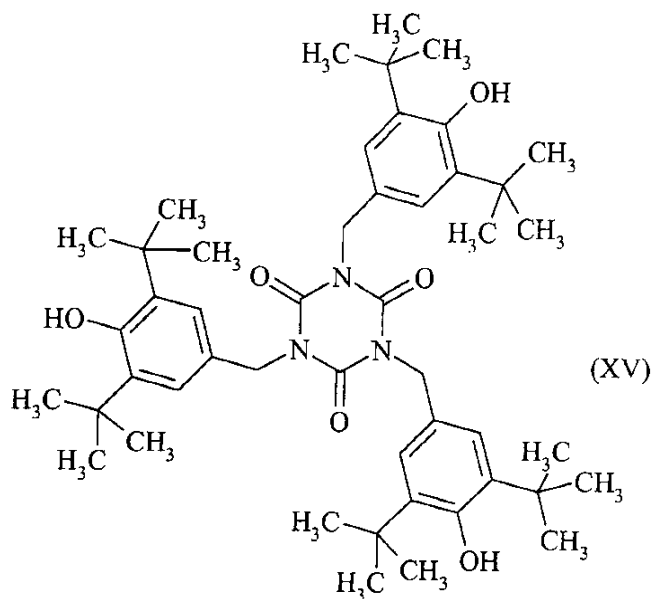
20

【 0 0 5 4 】

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン

【 0 0 5 5 】

【 化 1 7 】



30

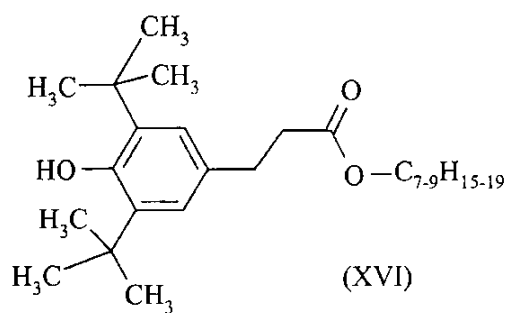
40

【 0 0 5 6 】

1,3,5-トリス (3,5-ジ-tert-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート

【 0 0 5 7 】

【化 18】



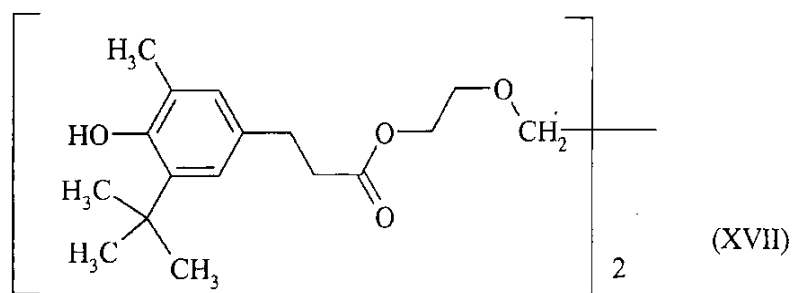
10

【 0 0 5 8 】

3,5-ビス(1,1-ジメチル-エチル)-4-ヒドロキシ-C₇-C₉-アルキルエステル

【 0 0 5 9 】

【化 19】



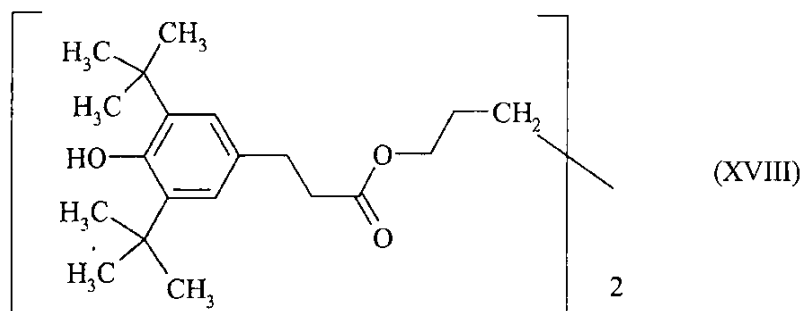
20

【 0 0 6 0 】

トリエチレングリコールビス-3-(3-tert-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオネート

【 0 0 6 1 】

【化 20】



40

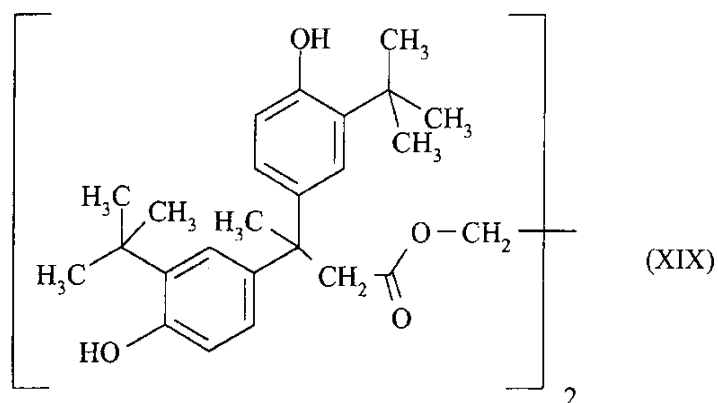
【 0 0 6 2 】

1,6-ヘキサンジオールビス-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

50

【 0 0 6 3 】

【 化 2 1 】



10

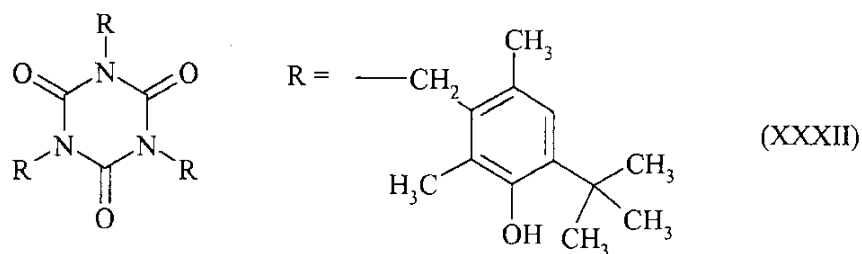
【 0 0 6 4 】

ビス [3,3-ビス- (4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル) ブタン酸] -グリコールエステル

20

【 0 0 6 5 】

【 化 2 2 】



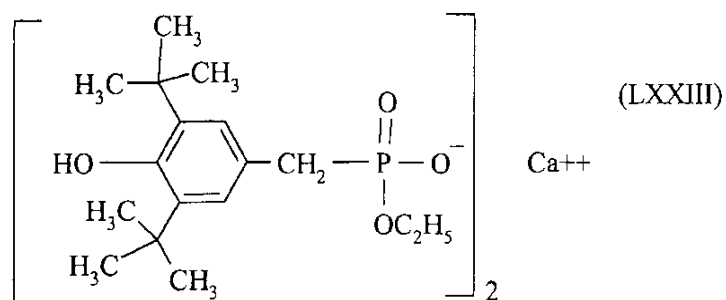
30

【 0 0 6 6 】

1,3,5-トリス (4-tert-ブチル-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル) -1,3,5-トリアジン-2,4,6- (1H、3H、5H) -トリオン

【 0 0 6 7 】

【 化 2 3 】



40

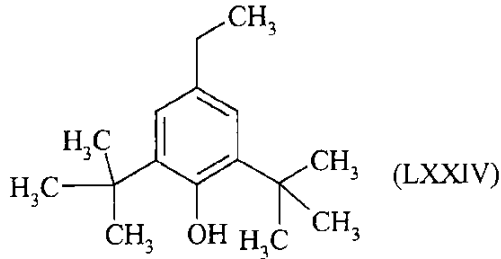
50

【 0 0 6 8 】

ジエチルホスホネートカルシウムビス（（（3,5-ビス（1,1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシフェニル）メチル）

【 0 0 6 9 】

【 化 2 4 】



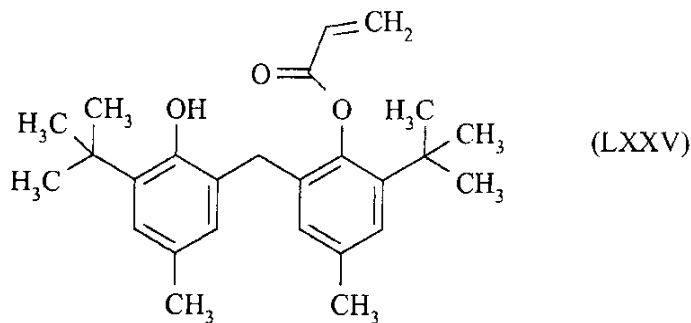
10

【 0 0 7 0 】

2,6-ジ-tert.-ブチル-4-エチル-フェノール

【 0 0 7 1 】

【 化 2 5 】



30

【 0 0 7 2 】

2-（1,1-ジメチルエチル）-6-〔3-（1,1-ジメチルエチル）-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル〕-4-メチルフェニル-アクリレート

から選択される。

【 0 0 7 3 】

より好ましくは成分Cは化学式（XII）、（XIII）、（XIV）、（XV）、（XIX）及び（XXXI）の化合物からなる群から選択される。

【 0 0 7 4 】

さらにより好ましくは成分Cは化学式（XII）の配合物（好ましくはホスタノクス(Hostanox) 016）、化学式（XIII）の配合物（好ましくはホスタノクス(Hostanox) 010）、化学式（XIX）の配合物（好ましくはホスタノクス(Hostanox) 03）からなる群から選択される。

40

【 0 0 7 5 】

格別に好ましくは成分Cは化学式（XII）の配合物（好ましくはホスタノクス(Hostanox) 016）である。

【 0 0 7 6 】

この発明のすべての実施形態及び好ましい実施形態において、好ましくは成分Eはヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシフェニルトリアジン

50

、シアノアクリレート、桂皮酸誘導体、ベンジリデンマロネート、オキサリアニリド、ベンズオキサジノン、酸化亜鉛、二酸化チタン、カーボンブラック及びニッケル消光材からなる群から選択される。

【 0 0 7 7 】

より好ましくは成分Eはヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシフェニルトリアジン及びベンジリデンマロネートからなる群から選択される。

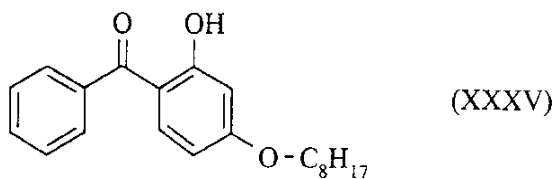
【 0 0 7 8 】

さらにより好ましくは成分Eは化学式 (XXXV)、(XXXVI)、(XXXVII)、(XXXVIII)、(XXXIX)、(XL)、(XLI)、(XLII)、(XLIV)、(XLV)、(XLVI)、(XLVII)、(XLVIII)、(XLIX)、(L)、(LI)、(LII)、(LIII)、(LIV)、(LV)、(LVI)、(LVII)、(LVIII)、(LIX) および (LXXII) の化合物からなる群；

10

【 0 0 7 9 】

【 化 2 6 】



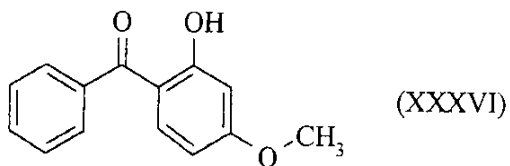
20

【 0 0 8 0 】

2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン

【 0 0 8 1 】

【 化 2 7 】



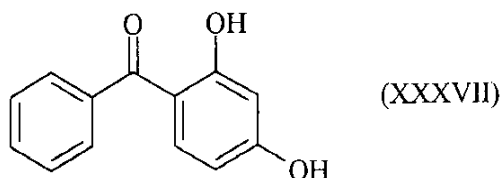
30

【 0 0 8 2 】

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

【 0 0 8 3 】

【 化 2 8 】



40

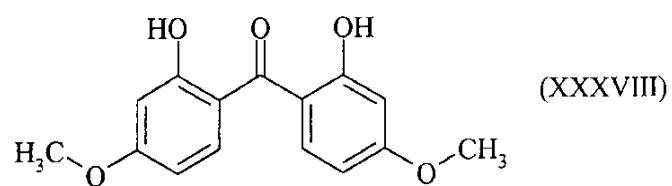
【 0 0 8 4 】

2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン

50

【 0 0 8 5 】

【 化 2 9 】



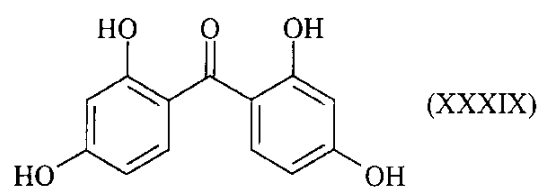
10

【 0 0 8 6 】

ビス-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)メタノン

【 0 0 8 7 】

【 化 3 0 】



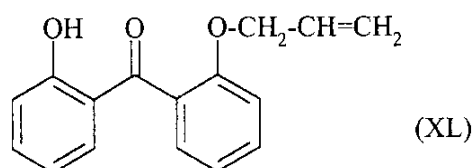
20

【 0 0 8 8 】

2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン

【 0 0 8 9 】

【 化 3 1 】



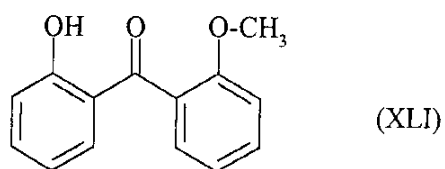
30

【 0 0 9 0 】

2-ヒドロキシ-2'-アリルオキシベンゾフェノン

【 0 0 9 1 】

【 化 3 2 】



40

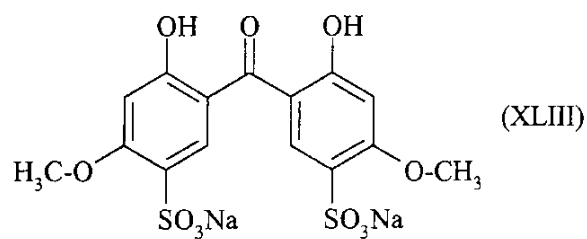
【 0 0 9 2 】

50

2-ヒドロキシ-2'-メトキシベンゾフェノン

【 0 0 9 3 】

【 化 3 3 】



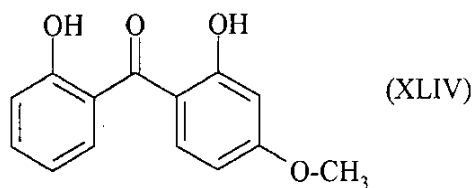
10

【 0 0 9 4 】

2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン-5,5'-ジスルホン酸ナトリウム塩

【 0 0 9 5 】

【 化 3 4 】



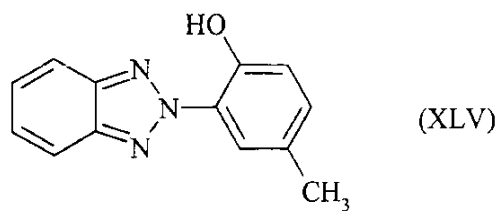
20

【 0 0 9 6 】

2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

【 0 0 9 7 】

【 化 3 5 】



30

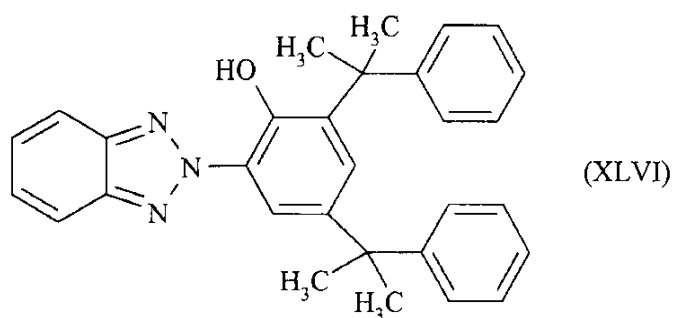
【 0 0 9 8 】

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

【 0 0 9 9 】

40

【化 3 6】



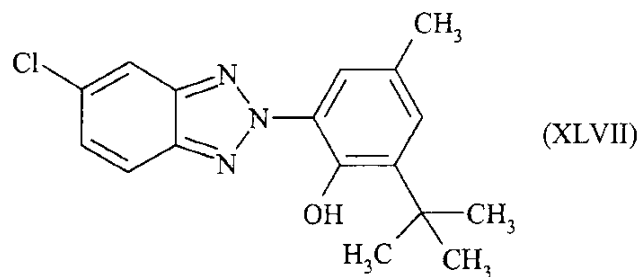
10

【 0 1 0 0】

2- [2-ヒドロキシ-3,5-ジ- (a,a-ジメチルベンジル) フェニル] -2H-ベンゾトリアゾール

【 0 1 0 1】

【化 3 7】



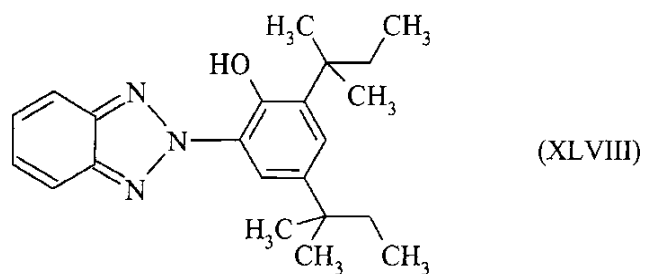
20

【 0 1 0 2】

2- (5-クロロベンゾトリアゾル-2-イル) -4-メチル-6-tert-ブチル-フェノール

【 0 1 0 3】

【化 3 8】



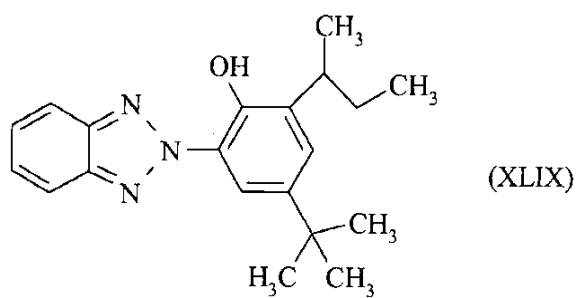
40

【 0 1 0 4】

2- (2'-ヒドロキシ-3',5'-ジtert-ブチルフェニル) -ベンゾトリアゾール

【 0 1 0 5】

【化 3 9】



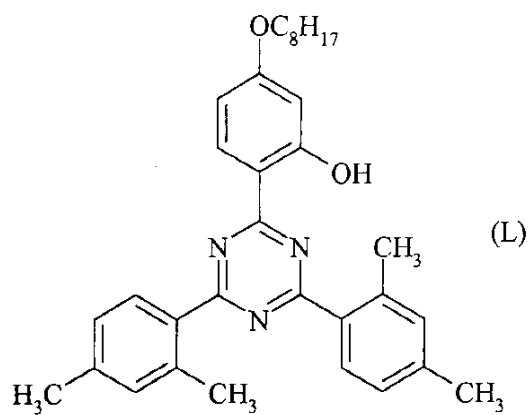
10

【 0 1 0 6】

2- (2H-ベンゾトリアゾル-2-イル) -4- (tert-ブチル) -6- (sec-ブチル) フェノール

【 0 1 0 7】

【化 4 0】



20

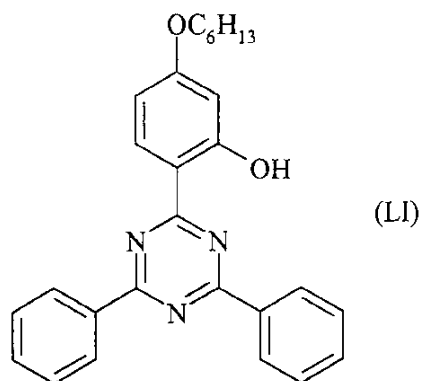
30

【 0 1 0 8】

2- (4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル) -5- [(ヘキシル)オキシ] -フェノール

【 0 1 0 9】

【化 4 1】



40

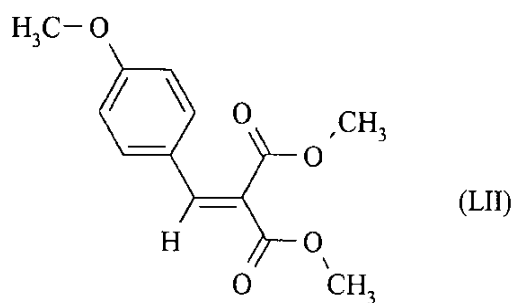
50

【 0 1 1 0 】

- (4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル) -5- [(ヘキシル)オキシ] -フェノール

【 0 1 1 1 】

【 化 4 2 】



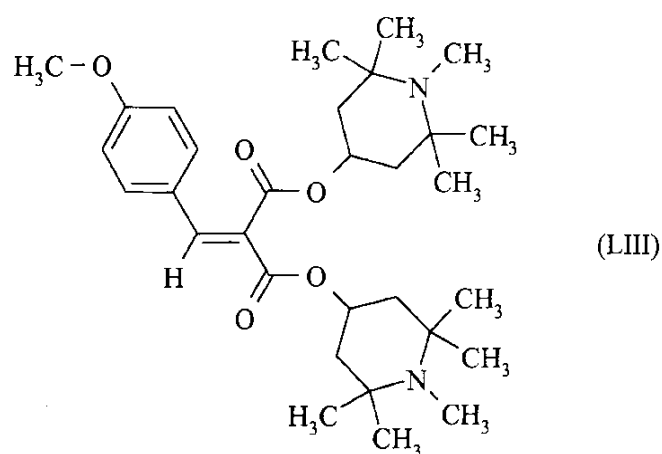
10

【 0 1 1 2 】

プロパンジオイック酸 [(4-メトキシフェニル) -メチレン] -ジメチルエステル

【 0 1 1 3 】

【 化 4 3 】



30

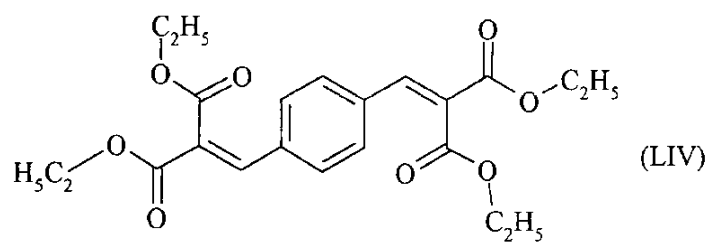
【 0 1 1 4 】

[(4-メトキシフェニル) -メチレン] プロパンジオイック酸-ビス (1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) エステル

【 0 1 1 5 】

40

【化 4 4】



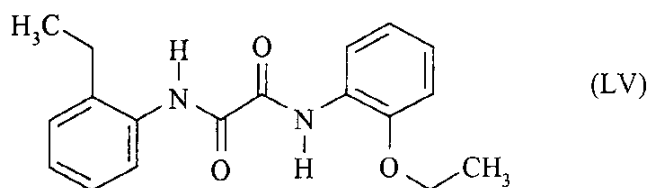
10

【 0 1 1 6】

テトラ-エチル-2,2'-(1,4-フェニレン-ジメチリデン)-ビスマロネート

【 0 1 1 7】

【化 4 5】



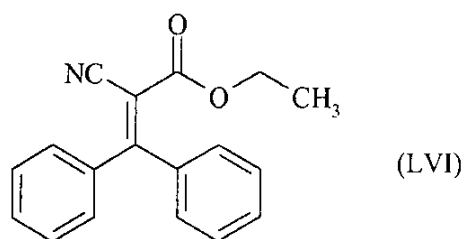
20

【 0 1 1 8】

2-エチル, -2'-エトキシ-オキサリアニリド

【 0 1 1 9】

【化 4 6】



30

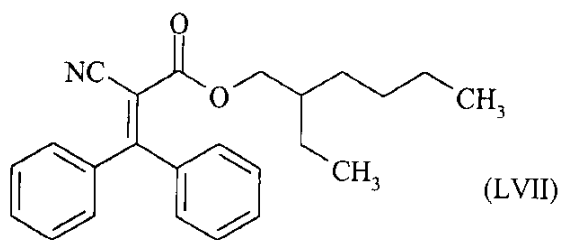
【 0 1 2 0】

エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート

【 0 1 2 1】

40

【化 4 7】



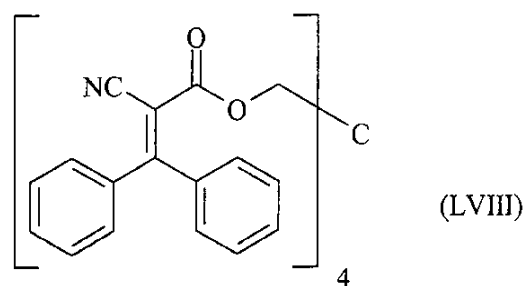
10

【 0 1 2 2】

(2-エチルヘキシル)-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート

【 0 1 2 3】

【化 4 8】



20

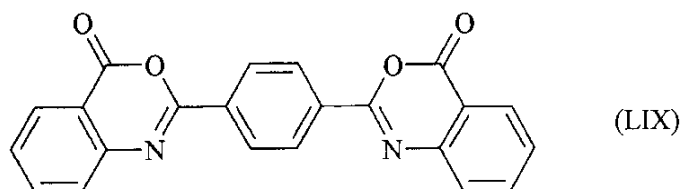
【 0 1 2 4】

1,3-ビス-[(2'-シアノ-3',3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]-2,2-ビス-{[(2'-シアノ-3',3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]メチル}-プロパン

30

【 0 1 2 5】

【化 4 9】



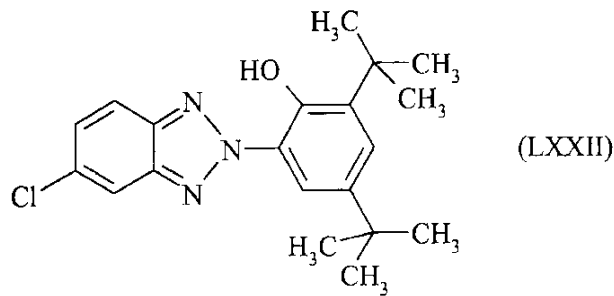
40

【 0 1 2 6】

2,2'-(1,4-フェニレン)ビス[4H-3,1-ベンゾオキサジ-4-ノン]

【 0 1 2 7】

【化 5 0】



10

【 0 1 2 8】

2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾル-2-イル)フェノールから選択される。

【 0 1 2 9】

格別に好ましくは成分Eは化学式 (XXXV)、(XLVII)、(XLVIII)、(L)、(LI)、および (LXXII) の化合物からなる群から選択される。

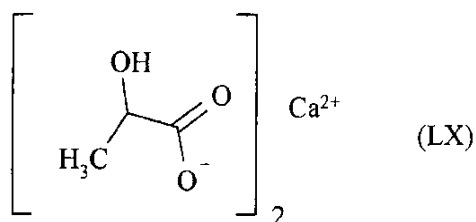
【 0 1 3 0】

20

この発明のすべての実施形態及び望ましい実施形態において、好ましくは成分Fは化学式 (LX) の乳酸カルシウム、ヒドロタルサイト、安息香酸ナトリウム、化学式 (LXIX) の酸化亜鉛及び金属ステアレートからなる群から選択される；ヒドロタルサイトは好ましくは化学式 (LXI)、(LXII)、(LXIII) 及び (LXIV) からなる群から選択される；安息香酸ナトリウムは好ましくは化学式 (LXV) を有する；金属ステアレートは好ましくは化学式 (LXVI) のステアリン酸カルシウム、化学式 (LXVII) のステアリン酸亜鉛または化学式 (LXVIII) のステアリン酸ナトリウムからなる群から選択され、より好ましくはステアリン酸亜鉛である；

【化 5 1】

30



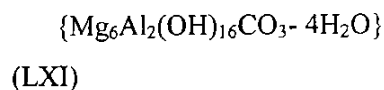
【 0 1 3 1】

40

乳酸カルシウム

【 0 1 3 2】

【化 5 2】



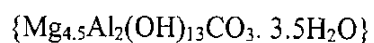
【 0 1 3 3】

50

、天然鉱物質ハイドロタルサイト

【 0 1 3 4 】

【 化 5 3 】



(LXII)

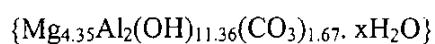
10

【 0 1 3 5 】

、好ましくは合成ハイドロタルサイトDHT-4A

【 0 1 3 6 】

【 化 5 4 】



(LXIII)

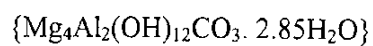
20

【 0 1 3 7 】

、好ましくは合成ハイドロタルサイトL-55RII

【 0 1 3 8 】

【 化 5 5 】



(LXIV)

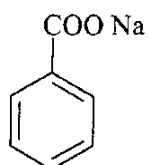
30

【 0 1 3 9 】

、好ましくは合成ハイドロタルサイト・ペロ波尔 (Baeropol) MC 6280

【 0 1 4 0 】

【 化 5 6 】



(LXV)

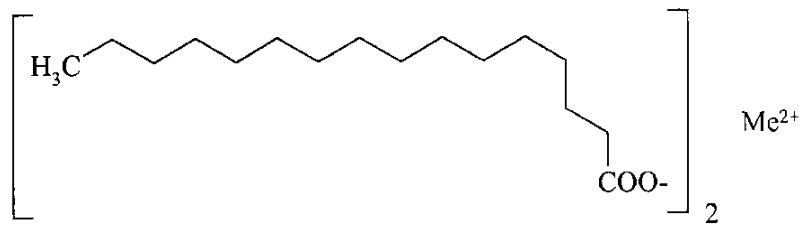
40

【 0 1 4 1 】

ナトリウムベンゾエート

【 0 1 4 2 】

【化 5 7】



10

【 0 1 4 3 】

金属ステアレート：

(LXVI)：Me = Ca、カルシウムステアレート

(LXVII)：Me = Zn、亜鉛ステアレート

(LXVIII)：Me = Na⁺、ステアレートナトリウム

【 0 1 4 4 】

ZnO

(LXIX)、酸化亜鉛。

【 0 1 4 5 】

より好ましくは成分FはZnO、ヒドロタルキットまたは金属ステアレートである；ヒドロタルキットは好ましくは化学式(LXI)、(LXII)、(LXIII)及び(LXIV)からなる群から選択され、より好ましくは化学式(LXII)のヒドロタルキットである；金属ステアレートは好ましくはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸ナトリウム、より好ましくはステアリン酸亜鉛である。

20

【 0 1 4 6 】

さらに好ましくは成分FはZnO、化学式(LXII)のヒドロタルキット、または金属ステアレートである；金属ステアレートは好ましくはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸ナトリウム、より好ましくはステアリン酸亜鉛である。

【 0 1 4 7 】

もっとさらに好ましくは成分Fは金属ステアレートである；金属ステアレートは好ましくはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸ナトリウム、より好ましくはステアリン酸亜鉛である。

30

【 0 1 4 8 】

特別に好ましくはこの発明の主体は、特徴は組合せCOMB化合物の使用であり、組合せCOMBは成分A、成分B及び成分D、そして所望により成分C、成分E及び成分Fからなる群から少なくとも一選択成分を含み、

成分Aは化学式(I)の化合物を含み；

成分Bは化学式(II)、(IV)及び(IX)の化合物、好ましくは化学式(II)及び(IX)の化合物からなる群から選択され；及び

40

成分Dは2,2,4,4-テトラメチル1,7-オキサ-3,20-ジアザ-ジスピロ[5.1.11.2]-ヘンエイコサン-21-ノンとエピクロヒドリンの重合体である；

成分Cはオクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチルヒドロキシヒドロシナメート)]-メタン及びビス[3,3-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブタン酸]-グリコールエステルからなる群から選択され；

成分Eは2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2-(5-クロロベンゾトリアゾル-2-イル)-4-メチル-6-tert-ブチル-フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチルオキシ)フェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-ト

50

リアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール及び2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5クロロベンゾトリアゾル-2-イル)フェノールからなる群から選択され; 及び成分Fは金属ステアレートである、ポリエチレンの安定化方法である。

【0149】

さらに特別に好ましくは、この発明の主体は、特徴は組合せCOMB化合物の使用であり、組合せCOMBは成分A、成分B、成分C及び成分D、そして所望により成分E及び成分Fからなる群から少なくとも一選択成分を含み、

成分Aは化学式(I)の化合物を含み;

成分Bは化学式(II)、(IV)及び(IX)の化合物、好ましくは化学式(II)及び(IX)の化合物からなる群から選択され;

成分Cはオクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチルヒドロキシヒドロシナメート)]-メタンまたはビス[3,3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブタン酸]-グリコールエステルからなる群から選択され; 及び

成分Dは2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-ジスピロ[5.1.11.2]-ヘンエイコサン-21-ノンとエピクロルヒドリンの重合体である;

成分Eは2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2-(5-クロロベンゾトリアゾル-2-イル)-4-メチル-6-tert-ブチル-フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジtert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチルオキシ)フェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール及び2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5クロロベンゾトリアゾル-2-イル)フェノールからなる群から選択され; 及び成分Fは金属ステアレートである、ポリエチレンの安定化方法である。

【0150】

またさらに特別に好ましくは、この発明の主体は、特徴は組合せCOMB化合物の使用であり、組合せCOMBは成分A、成分B、成分D、成分Fそして所望により成分C及び成分Eからなる群から少なくとも一選択成分を含み、

成分Aは化学式(I)の化合物を含み;

成分Bは化学式(II)、(IV)及び(IX)の化合物、好ましくは化学式(II)及び(IX)の化合物からなる群から選択され;

成分Dは2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-ジスピロ[5.1.11.2]-ヘンエイコサン-21-ノンとエピクロルヒドリンの重合体である;

成分Fは金属ステアレート、好ましくはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸ナトリウム、より好ましくはステアリン酸亜鉛であり;

成分Cはオクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチルヒドロキシヒドロシナメート)]-メタン及びビス[3,3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブタン酸]-グリコールエステルからなる群から選択され; 及び

成分Eは2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2-(5-クロロベンゾトリアゾル-2-イル)-4-メチル-6-tert-ブチル-フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジtert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチルオキシ)フェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール及び2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5クロロベンゾトリアゾル-2-イル)フェノールからなる群から選択される、ポリエチレンの安定化方法である。

【0151】

もっとさらに特別に好ましくは、この発明の主体は、特徴は組合せCOMB化合物の使用であり、組合せCOMBは成分A、成分B、成分C、成分D及び成分F、そして所望により成分Eからなる群から少なくとも一選択成分を含み、

成分Aは化学式(I)の化合物を含み;

成分Bは化学式(II)、(IV)及び(IX)の化合物、好ましくは化学式(II)及び(IX)の化合物からなる群から選択され；

成分Cはオクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチルヒドロキシヒドロシンナメート)]-メタン及びビス[3,3-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブタン酸]-グリコールエステルからなる群から選択され；

成分Dは2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-ジスピロ[5.1.11.2]-ヘンエイコサン-21-ノンとエピクロルヒドリンの重合体である；及び

成分Fは金属ステアレート、好ましくはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸ナトリウム、より好ましくはステアリン酸亜鉛であり；

成分Eは2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2-(5-クロロベンゾトリアゾル-2-イル)-4-メチル-6-tert-ブチル-フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジtert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチルオキシ)フェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール及び2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾル-2-イル)フェノールからなる群から選択される、ポリエチレンの安定化方法である。

【0152】

さらなるこの発明の主体は成分A、成分B、成分Dを含む組成物であって、

成分Aは化学式(I)の化合物を含み；

成分Bは化学式(II)、(IV)及び(IX)の化合物、好ましくは化学式(II)及び(IX)の化合物からなる群から選択され；

成分Dは化学式(XXV)、(XXVI)、(XXVII)、(XXVIII)、(XXIX)、(XXXI)及び(LIII)の化合物ならびに化学式(XXV)の化合物と(XXVIII)の化合物との組合せからなる群から選択される、組成物である。

【0153】

さらなるこの発明の主体は成分A、成分B、成分D及び成分Fを含む組成物であって、

成分Aは化学式(I)の化合物を含み；

成分Bは化学式(II)、(IV)及び(IX)の化合物、好ましくは化学式(II)及び(IX)の化合物からなる群から選択され；

成分Dは化学式(XXV)、(XXVI)、(XXVII)、(XXVIII)、(XXIX)、(XXXI)及び(LIII)の化合物と化学式(XXV)並びに(XXVIII)の化合物の組合せからなる群から選択される；及び

成分Fは金属ステアレートであり、金属ステアレートは好ましくはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸ナトリウム、より好ましくはステアリン酸亜鉛である、を含む組成物である。

【0154】

さらなるこの発明の主体は成分A、成分B、成分Dを含む組成物であって、

成分Aは化学式(I)の化合物を含み；

成分Bは化学式(II)、(IV)及び(IX)の化合物、好ましくは化学式(II)及び(IX)の化合物からなる群から選択され；

成分Dは2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-ジスピロ[5.1.11.2]-ヘンエイコサン-21-ノンとエピクロルヒドリンのポリマーである、を含む組成物である。

【0155】

さらなるこの発明の主体は成分A、成分B、成分D及び成分Fを含む組成物であって、

成分Aは化学式(I)の化合物を含み；

成分Bは化学式(II)、(IV)及び(IX)の化合物、好ましくは化学式(II)及び(IX)の化合物からなる群から選択され；

成分Dは2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-ジスピロ[5.1.11.2]-ヘンエイコサン-21-ノンとエピクロルヒドリンのポリマーであり；及び

成分Fは金属ステアレートであり、金属ステアレートは好ましくはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸ナトリウム、より好ましくはステアリン酸亜鉛である、を含む組成物である。

【0156】

さらなるこの発明の主体は成分A、成分B、成分Dを含む組成物であって、成分Aは化学式(Ⅰ)の化合物を含み；成分Bは化学式(Ⅱ)または(Ⅸ)の化合物である；成分Dは2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-ジスピロ[5.1.11.2]-ヘンエイコサン-21-ノンとエピクロルヒドリンのポリマーである、を含む組成物である。

【0157】

さらなるこの発明の主体は成分A、成分B、成分D及び成分Fを含む組成物であって、成分Aは化学式(Ⅰ)の化合物を含み；成分Bは化学式(Ⅱ)または(Ⅸ)の化合物である；成分Dは2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-ジスピロ[5.1.11.2]-ヘンエイコサン-21-ノンとエピクロルヒドリンのポリマーであり；及び成分Fは金属ステアレートであり、金属ステアレートは好ましくはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸ナトリウム、より好ましくはステアリン酸亜鉛である、を含む組成物である。

【0158】

成分A、B及びDを含む組成物と成分A、B、D及びFを含む組成物の成分Aは化学式(Ⅰ)の化合物を成分Aの全重量基準で少なくとも10wt%、好ましくは20wt%、より好ましくは30wt%、さらにより好ましくは40wt%、格別には50wt%含有する。好ましくは化学式(Ⅰ)の化合物は化学式(Ⅰa)の化合物とPCl₃を反応させることにより得られる。成分Aの残部分は通常は、化学式(Ⅰ)の化合物の製造中に形成する別生成物からなる。

【0159】

成分Aはまた化学式(Ⅰ)の化合物からなることもできる。

【0160】

成分A、B及びDを含む組成物と成分A、B、D及びFを含む組成物は組成物全重量基準で成分A、B及びDの重量和または成分A、B、D及びFの重量和それぞれの少なくとも50重量%、好ましくは75重量%、より好ましくは90重量%からなる。成分A、B及びDを含む組成物と成分A、B、D及びFを含む組成物はまたそれぞれ成分A、B及びDと成分A、B、D及びFのみに存することもできる。成分B及びDの総合重量または成分B、D及びFの総合重量と成分Aの重量の相対比は1:20~20:1、好ましくは1:10~10:1、より好ましくは1:5~5:1であることができる。

【0161】

成分A、B及びDを含む組成物と成分A、B、D及びFを含む組成物はさらに、好ましくは第一立体ヒンダードフェノール基剤酸化防止剤、抗酸剤、紫外線吸収剤、金属奪活剤、硫黄基剤チオエーテル、静電防止剤及び滑剤からなる群から選択される成分を含むことができる。

【0162】

成分A、B及びDを含む組成物と成分A、B、D及びFを含む組成物は各個成分を物理的混合することにより、好ましくはブレンディングまたは混合により調製されることができ、ブレンディングまたは混合は好ましくは配合物の固体または熔融状態でなされる；好ましくはブレンディングまたは混合はドライブレンディングによりなされる。それによってさらなるこの発明の主体は各個成分を物理的配合することによる成分A、B及びDを含む組成物または成分A、B、D及びFを含む組成物の調製方法である。

【0163】

さらなるこの発明の主体はポリエチレンの安定化に好ましくはポリエチレンの回転成形中に成分A、B及びDを含む組成物または成分A、B、D及びFを含む組成物の使用である。

【0164】

さらなるこの発明の主体は成分A、B及びDを含む組成物または成分A、B、D及びFを含む組成物のポリエチレンに対するポリエチレン加工中、好ましくは回転成形中の添加により製造中に安定化されたポリエチレンの製品である。

【0165】

好ましくはポリエチレンはHDPE、MDPE、LDPE、LLDPE及びエチレンのブテン、ヘキセンまたはオクテン共重合体、より好ましくはHDPE、MDPE、LLDPE及びそれらブテン、ヘキセンまたはオクテン基剤コポリマー、さらにより好ましくはMDPE、LLDPE及びそれらのエチレンヘキセンまたはそれらのエチレンオクテンコポリマーからなる群から選択される。

【0166】

好ましくはMDPEは $0.92 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するのに対してLLDPEは好ましくは $0.91 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する。 10

【0167】

成分Aはポリエチレン重量基準で好ましくは $0.01 \sim 1.0 \text{ wt\%}$ より好ましくは $0.02 \sim 0.2 \text{ wt\%}$ の量で使用される。

【0168】

成分B、C、D、E及びFは各自、個別的に及び互いから独立にポリエチレン重量基準で好ましくは $0.01 \sim 5 \text{ wt\%}$ 、より好ましくは $0.02 \sim 0.5 \text{ wt\%}$ の量で使用される。

【0169】

各成分B、C、D、E及び/又はFの一以上、例えば、成分Aを二相異成分B及び一成分Dと共に使用することは可能であり、組合せ成分Aの重量和はポリエチレン重量基準で上記重量範囲に従っている；同様のことは各B、C、D、E及びF組合せ成分の重量和にあてはまる。 20

【0170】

成分A、B、C、D、E及び/又はFはポリエチレンに各個成分として配合物形態で、一以上のマスターバッチ形態でまたはこれらの可能性を組み合わせる加えられることができる；各組成または親練りはすべての可能組合せにおいて成分A、B、C、D、E及び/又はFの一以上を含むことができる。

【0171】

成分A、B、C、D、E及び/又はFの添加はポリエチレン加工前または中のいつでも実行される。

【0172】 30

好ましくは成分Aと成分B、C、D E及びFは各個成分として、マスターバッチ形態または両方を組み合わせるポリエチレン加工前または中に、好ましくは押出、より好ましくは熔融押出前または中に、ポリエチレンに加えられ、ポリエチレンと成分A～Fを含むポリエチレン配合物を生じ、このポリエチレン配合物はよくポリエチレン成形材料と称される。好ましくはこのポリエチレン成形材料は好ましくは回転成形法、熔融押出法、押出吹込成形、射出吹込成形法、射出成形及びインフレーション法、より好ましくは回転成形法である後続の加工より前に細砕されるであろう。

【0173】

成分Aと成分B、C、D、E及び/又はFの結合はすべての挙げられた望ましい実施形態及び組合せにおいてポリエチレン加工中にポリエチレンの安定化のために、好ましくは熱安定度、抗酸化性を改良し、ポリエチレンの加工中変色を防止し、そしてポリエチレン加工端で成形品取出し能力を向上する加工安定剤として使用される。好ましくは成分A、B、C、D、E及び/又はFの組合せはすべての挙げられた望ましい実施形態及び組合せにおいてポリエチレンの安定化に使用され、回転成形、押出、熔融押出、押出吹込成形、射出吹込成形、射出成形及びインフレーション前または中に、より好ましくは回転成形前または中に加えられる。 40

【0174】

ポリエチレンの回転成形法は好ましくは 250°C 超過、より好ましくは 280°C 超過、さらにより好ましくは 300°C 超過温度で実施される。

【0175】 50

ポリエチレンの回転成形は好ましくは5分を越える、より好ましくは10分を越える、そしてさらにより好ましくは20分超過の加工時間で実施される。

【0176】

成分Aと成分B、C、D、E及び/又はFの結合COMBはすべての挙げられた望ましい実施形態及び組合せにおいて金属奪活剤、硫黄基剤チオエーテル、静電防止剤または滑剤と同様の一般使用加工添加剤をさらに含有することが可能である。

【0177】

さらなるこの発明の主体は記載された方法のどれかにより製造され、それによって組合せCOMB化合物で安定化され、組合せCOMBはすべての挙げられた望ましい実施形態及び組合せで存在するポリエチレン製品である。

【0178】

驚くほど成分A、BとC及び/又はDおよび選択的にFの組合せ使用は熱安定度と抗酸化性に関してポリエチレンの加工性を改良する。加工ポリエチレン及び製造製品の実質的酸化防止効果、高メルトフロー安定性、稀釈着色傾向及び改良された成形品取出し性は、格別には回転成形方法の壁体形成工程中に実測される。

【0179】

黄色度指数(YI)の増加により大抵実測される製品変色は減少される。成形品取出し能力(DMA)は改良され、それは着色及びメルトフロー特性に悪影響を及ぼしうる金属ステアレートのような内部用離型助剤について必要はより少ないかまたはなくなるということである。

【0180】

しかしまた金属ステアレートを使用するときには黄色度指数は成分Aの使用により相当に低下される。メルトフローインデックスは金属ステアレートと成分Aの両方を使用するときに予期しない相乗効果を示す。

【0181】

成分A、BとC及び/又はDおよび選択的にFの組合せは酸素誘導時間(OIT)により測定される改良酸化防止作用を示す：

回転成形工程中にポリマー製品は主に熱にさらされ、それは加工時間でポリマーの酸化、換言すればレジン分解をもたらす。酸化誘導時間(OIT)は回転成形プロセスでの基本要因である暴露時間が経つにつれて酸化を予防する酸化防止剤効率の指標である。

【0182】

また改良メルトフローインデックス(MFI)または溶融流量(MFR)は実測される。

【実施例】

【0183】

黄色度指数YIはDIN(ドイツ工業規格)6167によって異なる暴露時間 T_m において測定された。YIは低いほどよい。

メルトフローインデックスMFI[g/10min]はISO(国際標準化機構)1133によって決定された。MFIは高いほどよい。

酸化誘導時間OITは分で表わされ、示差走査熱量法DSCを使用して測定された：試料はDSC炉中で40 ~ 200 に20 /minで加熱され、3分間窒素雰囲気下に恒温維持された。次に循環ガスは発熱反応に関係する酸化が観測されるまで酸素に変えられた。発熱反応開始時間はOIT値を決定した。

OIT値は高いほどよい。

成形品取出し適性DMAは異なる暴露時間 T_m において実験的評価され、三分類で記述された

“E”： 易成形取出し

“M”： 中間難成形取出し

“D”： 難成形取出し

【0184】

使用物質：

10

20

30

40

50

ポリエチレン：

LLDPE-1：エチレン - ブテン共重合体、 $d = 0.938 \text{ g/cm}^3$ 、 $MFI = 4 \text{ g/10 min}$ 、粉体形態回転成形等級

【 0 1 8 5 】

成分A：

ホスタノクス (Hostanox) OSP1 (OSP-1)、化学式 (I) の化合物を含む。

【 0 1 8 6 】

成分B：

ホスタノクス (Hostanox) PAR24 (PAR24)

サンドスタブ (Sandostab) P-EPQ (P-EPQ)

【 0 1 8 7 】

成分C：

ホスタノクス (Hostanox) O16 (O16)

【 0 1 8 8 】

成分D：

ホスタヴェ (Hostvin) N30 (N30)

【 0 1 8 9 】

成分E：

紫外線吸収剤

【 0 1 9 0 】

成分F：

ステアリン酸亜鉛 (ステアレート亜鉛)

【 0 1 9 1 】

成形取出し適性及びOIT改良についての実施例1～13

LLDPE-1混合物及び成分混合物は低速ミキサー (Kenwood型式配合機) で調製され、その後アルミニウム皿に流し込まれた。

試料は次に190 の温度において換気オーブンに投入され、そこで $T_m = 15$ 分間維持された。

異なる粉末混合物についてのOIT値とDMAは表 1 に示される：

【 0 1 9 2 】

10

20

30

【表 1】

表 1		OIT	DMA
例	配合	$T_m = 15$ 分	
1	LLDPE-1	2.14	D
2	LLDPE-1 + 500 ppm O16	17.11	M
3	LLDPE-1 + 500 ppm P-EPQ	3.75	D
4	LLDPE-1 + 500 ppm PAR24	2.15	D
5	LLDPE-1 + 500 ppm N30	2.15	D
6	LLDPE-1 + 500 ppm OSP-1	23.48	E
7	LLDPE-1 + 250 ppm PAR24 + 250 ppm P-EPQ	2.13	D
8	LLDPE-1 + 500 ppm N30 + 500 ppm PAR24 + 500 ppm P-EPQ	5.88	M
9	LLDPE-1 + 500 ppm N30 + 1000 ppm PAR24	2.15	M
10	LLDPE-1 + 500 ppm O16 + 1000 ppm OSP-1	75.67	E
11	LLDPE-1 + 500 ppm N30 + 250 ppm OSP-1	51.43	E
12	LLDPE-1 + 500 ppm N30 + 250 ppm PAR24 + 250 ppm OSP-1	99.26	E
13	LLDPE-1 + 500 ppm N30 + 250 ppm P-EPQ + 250 ppm OSP-1	41.11	E

【0193】

初期結果としてHostanox OSP-1は配合に含まれるときに増進OIT値を示す。さらに驚くほど全OSP-1含有試料はすべてのほかの配合に比較して表1に規定されるように非常に成形取出し容易であることが観測された。

【0194】

色の安定度と成形取出し適性改良についての実施例20～23

LLDPE-1ポリマーと成分の混和物は低速ミキサー（Kenwood型式配合機）で調製され、その後単スクリュー押出機で押出されてペレット成形された。

処理される粒体はアルミニウム槽に流し込まれた。

試料は次に $T_m = 30, 60, 90$ 及び120分間190 の温度において換気オープンに投入された。YIの結果は表2に与えられる。

【0195】

【表 2】

表 2		T _g 後YI			
例	配合	0.5時間	1時間	1.5時間	2時間
20	1000ppm PAR24 + 500ppm N30	3.07	10.44	36.67	50.1
21	500ppm P-EPQ + 500ppm N30	4.66	7.52	18.91	33.32
22	750ppm PAR24 + 250ppm OSP-1 + 500ppm N30	4.78	5.45	6.36	7.6
23	500ppm P-EPQ + 250ppm OSP-1 + 500ppm N30	3.56	4.17	4.54	4.78

10

【0196】

Hostanox OSP-1に基づく配合についてP-EPQとN30に基剤のものを含むほかの配合に比較してすぐれた色の安定度（抗黄変性）は実測された。

DMAの結果は表3に与えられる。

【0197】

【表 3】

表 3		T _g 後DMA			
例	配合	0.5時間	1時間	1.5時間	2時間
20	1000ppm PAR24 + 500ppm N30	D	D	D	D
21	500ppm P-EPQ + 500ppm N30	M	M	M	M
22	750ppm PAR24 + 250ppm OSP-1 + 500ppm N30	E	E	E	M
23	500ppm P-EPQ + 250ppm OSP-1 + 500ppm N30	E	E	E	E

20

30

【0198】

Hostanox OSP-1含有試料はP-EPQとN30に基剤のものを含むほかの配合より随分易成形取出し適性を示した。

【0199】

色の安定度とMFI安定性についての実施例30～33

LLDPE-1と成分の混和物は低速ミキサー（Kenwood型式配合機）で調製され、その後に単

スクルー押出機で押出されてペレット成形された。

処理される粒体はアルミニウム槽に流し込まれた。

試料は次に30、60、90及び120分間190 の温度において換気オープンに投入された。

MFIとYIは表4及び表5に示される。

【0200】

40

【表 4】

表 4		T _m 後黄色度指数			
例	配合	0.5時間	1時間	1.5時間	2時間
30	500 ppm P-EPQ + 500 ppm N30	4.66	7.52	18.91	33.32
31	500 ppm P-EPQ + 500 ppm N30 + 3000 ppm ステアレート亜鉛	0.39	8.57	33.98	50.32
32	500 ppm P-EPQ + 250ppm OSP-1 + 500 ppm N30	3.56	4.17	4.54	4.78
33	500 ppm P-EPQ + 250 OSP-1 + 500 ppm N30 + 3000 ppm ステアレート亜鉛	4.77	9.91	12.27	19.2

10

【 0 2 0 1 】

【表 5】

表 5		T _m 後メルトフローインデックス			
例	配合	0.5時間	1時間	1.5時間	2時間
30	500 ppm P-EPQ + 500 ppm N30	1.92	1.47	1.08	1.28
31	500 ppm P-EPQ + 500 ppm N30 + 3000 ppm ステアレート亜鉛	2.99	2.71	2.53	2.21
32	500 ppm P-EPQ + 250ppm OSP-1 + 500 ppm N30	3.66	3.73	3.7	3.8
33	500 ppm P-EPQ + 250 OSP-1 + 500 ppm N30 + 3000 ppm ステアレート亜鉛	3.72	3.2	2.76	2.25

20

30

【 0 2 0 2 】

最多数の配合物は成形取出しまたは離型剤として金属ステアレートを含む。
離型剤として使用されるステアレート亜鉛は多少色違いとメルトフロー特性変更を誘起する不利を有する。

【 0 2 0 3 】

色の安定度：ステアレート亜鉛を含むかまたはなくてOSP-1基剤配合は硬化時間中にすぐれた色の安定度を示し、金属ステアレートと組み合わせられたP-EPQとN30基剤のものを含むほかの配合をしのごく。

40

【 0 2 0 4 】

MFI安定性：

ステアレート亜鉛なし：OSP-1基剤配合はすぐれたMFI安定性を示す。

ステアレート亜鉛配合：OSP-1基剤配合はステアレート亜鉛と組み合わせられたP-EPQとN30を基剤とした配合に対して改良MFI保護を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 8 K 5/098 (2006.01) C 0 8 K 5/098
 C 0 8 J 3/22 (2006.01) C 0 8 J 3/22 C E S

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ドンギオバンニ, エルネスト

フランス国, エフ - 6 8 3 3 0 オルブール - ウィール, リュ デュ ガズシュネイ, 2

(72)発明者 サパット, コラダ

タイ国, 4 0 0 0 2, コンケン, コンケン ユニバーシティ, ムー 1 6, 1 2 3 / 5 4 9

(72)発明者 サイスワン, ワランカナ

タイ国, 1 0 8 0 0, バンコク バンスー, リムクロンプラパ - レフト ロード, ソイ マハラブ
 , 2 4 7 / 4

(72)発明者 クレーンケ, クリストフ

ドイツ連邦共和国, 7 9 2 0 6 ブライザッハ - オベリムジンゲン, クラインガッセ 2 3

審査官 牧野 晃久

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 2 9 4 0 (J P , A)

特開平 0 2 - 0 1 6 1 3 7 (J P , A)

特開平 0 7 - 3 0 9 9 4 4 (J P , A)

特表 2 0 0 3 - 5 2 4 0 4 6 (J P , A)

特表 2 0 0 1 - 5 2 5 8 6 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 2 3 / 0 0 - 2 3 / 3 6

C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)