

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4204305号
(P4204305)

(45) 発行日 平成21年1月7日(2009.1.7)

(24) 登録日 平成20年10月24日(2008.10.24)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G	63/16	(2006.01)	C08G 63/16
C08K	5/10	(2006.01)	C08K 5/10
C08L	27/04	(2006.01)	C08L 27/04
C08L	67/02	(2006.01)	C08L 67/02

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2002-325976 (P2002-325976)

(22) 出願日

平成14年11月8日 (2002.11.8)

(65) 公開番号

特開2004-161801 (P2004-161801A)

(43) 公開日

平成16年6月10日 (2004.6.10)

審査請求日

平成17年8月12日 (2005.8.12)

(73) 特許権者 000000387

株式会社 A D E K A

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

(72) 発明者 兄部 真二

埼玉県さいたま市白幡5丁目2番13号

旭電化工業株式会社内

(72) 発明者 岩波 清立

埼玉県さいたま市白幡5丁目2番13号

旭電化工業株式会社内

(72) 発明者 荒井 照夫

埼玉県さいたま市白幡5丁目2番13号

旭電化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリエステル系可塑剤及び塩素含有樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール 1 0 0 モル部、 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール 1 0 ~ 1 0 0 0 モル部、 及びその他の脂肪族ジオール 0 ~ 1 0 0 0 モル部からなるジオール成分 (a) 、 アジピン酸 1 0 0 モル部、 及びその他の有機ジカルボン酸 0 ~ 1 0 0 モル部からなる有機ジカルボン酸成分 (b) 、 並びに、 一価の脂肪族アルコール又は一価の脂肪族有機酸からなる末端停止剤 (c) を反応させて得られる、 数平均分子量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 であるポリエステル系可塑剤。

【請求項 2】

塩素含有樹脂 1 0 0 質量部、 請求項 1 記載のポリエステル系可塑剤 1 0 ~ 1 0 0 質量部 10 、 及びその他の添加剤成分 0 ~ 1 0 0 質量部からなる塩素含有樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 特定のポリエステル系可塑剤及び該可塑剤を含有する塩素含有樹脂組成物に関し、 詳しくは、 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオールと 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールとを必須成分とするジオール成分、 アジピン酸を必須成分とする有機ジカルボン酸成分、 及び末端停止剤を反応させて得られるポリエステル系可塑剤、 並びに該可塑剤を含有する塩素含有樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸から得られるポリエステル化合物は、合成樹脂の可塑剤として有用であり、特に塩化ビニル系樹脂等の塩素含有樹脂の可塑剤として広く用いられている。

【0003】

脂肪族ジオールとして2-メチル-1,3-プロパンジオールを用いることにより低温柔軟性を改善したポリエステル系可塑剤が、下記特許文献1に報告されている。しかし、このポリエステル系可塑剤は、可塑化効率が低く、また、塩素含有樹脂に充分な耐油性を付与することができるものではなかった。

【0004】

従って、本発明の目的は、可塑化効率に優れ、且つ塩素含有樹脂等の合成樹脂に優れた耐油性を付与することができるポリエステル系可塑剤、及び該ポリエステル系可塑剤を含有する塩素含有樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【特許文献1】

特開昭61-78827号公報

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、検討を重ねた結果、特定の原料から得られるポリエステル化合物が、上記課題を解決し得ることを知見した。

【0007】

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、2-メチル-1,3-プロパンジオール100モル部、3-メチル-1,5-ペンタンジオール10~1000モル部、及びその他の脂肪族ジオール0~1000モル部からなるジオール成分(a)、アジピン酸100モル部、及びその他の有機ジカルボン酸0~100モル部からなる有機ジカルボン酸成分(b)、並びに、一価の脂肪族アルコール又は一価の脂肪族有機酸からなる末端停止剤(c)を反応させて得られる、数平均分子量が500~5000であるポリエステル系可塑剤を提供するものである。

また、本発明は、塩素含有樹脂100質量部、上記ポリエステル系可塑剤10~100質量部、及びその他の添加剤成分0~100質量部からなる塩素含有樹脂組成物を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明のポリエステル系可塑剤は、ジオール成分(a)、有機ジカルボン酸成分(b)及び末端停止剤(c)を反応させて得られる。

【0009】

上記のジオール成分(a)は、2-メチル-1,3-プロパンジオール及び3-メチル-1,5-ペンタンジオールを必須成分とし、その他の脂肪族ジオールを任意成分とする、脂肪族ジオールの混合物からなる。

【0010】

上記のその他の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、3,5-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール等が挙げられる。

【0011】

上記のジオール成分(a)における3-メチル-1,5-ペンタンジオールの使用量は、

10

20

30

40

50

2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール 100 モル部に対して、 10 ~ 1000 モル部であり、 10 ~ 200 モル部が好ましく、 20 ~ 100 モル部がより好ましい。 10 モル部より少ないと充分な低温柔軟性を得ることができず、 1000 モル部を超えると耐油性が悪化する。

【 0012 】

上記のジオール成分 (a) におけるその他の脂肪族ジオールの使用量は、 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール 100 モル部に対して、 0 ~ 1000 モル部であり、 0 ~ 500 モル部が好ましく、 0 ~ 200 モル部がより好ましい。 1000 モル部を超えると優れた可塑化効率や耐油性が得られなくなる。

【 0013 】

また、前記の有機ジカルボン酸成分 (b) は、アジピン酸を必須成分とし、その他の有機ジカルボン酸を任意成分とするものである。

【 0014 】

上記のその他の有機ジカルボン酸としては、 シュウ酸、 マロン酸、 コハク酸、 グルタル酸、 ピメリン酸、 スペリン酸、 アゼライン酸、 セバシン酸、 ドデカン二酸、 2 - メチルコハク酸、 2 - メチルアジピン酸、 3 - メチルアジピン酸、 3 - メチルペンタン二酸、 2 - メチルオクタン二酸、 3 , 8 - ジメチルデカン二酸、 3 , 7 - ジメチルデカン二酸、 水添ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類、 フタル酸、 テレフタル酸、 イソフタル酸、 オルトフタル酸、 ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類、 1 , 2 - シクロペンタンジカルボン酸、 1 , 3 - シクロペンタンジカルボン酸、 1 , 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、 1 , 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、 1 , 4 - ジカルボキシルメチレンシクロヘキサン等の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。

【 0015 】

これらのその他の有機カルボン酸の使用量は、 アジピン酸 100 モル部に対して、 0 ~ 100 モル部であり、 0 ~ 50 モル部が好ましく、 0 ~ 20 モル部がより好ましい。 100 モル部を超えると優れた可塑化効率や耐油性が得られなくなる。

【 0016 】

前記の末端停止剤 (c) は、 一価の脂肪族アルコール又は一価の脂肪族有機酸からなる。 一価の脂肪族アルコールとしては、 メタノール、 エタノール、 1 - プロパノール、 2 - ブロパノール、 ブタノール、 2 - ブタノール、 イソブチルアルコール、 第三ブチルアルコール、 アミルアルコール、 ヘキサノール、 イソヘキサノール、 ヘプタノール、 2 - ヘプタノール、 オクタノール、 イソオクタノール、 2 - エチルヘキサノール、 ノナノール、 イソノナノール、 デカノール、 イソデカノール、 ウンデカノール、 イソウンデカノール、 ドデカノール、 ベンジルアルコール、 2 - ブチルオクタノール、 2 - ブチルデカノール、 2 - ヘキシルオクタノール、 2 - ヘキシルデカノール、 ステアリルアルコール、 2 - オクチルデカノール、 2 - ヘキシルドデカノール、 2 - オクチルドデカノール、 2 - デシルテトラデカノール、 トリデシルアルコール、 イソトリデシルアルコール等が挙げられ、 これらは単独で又は二種類以上の混合物として用いられる。

【 0017 】

一価の脂肪族有機酸としては、 蟻酸、 酢酸、 プロピオン酸、 酪酸、 イソ酪酸、 吉草酸、 カプロン酸、 カプリル酸、 2 - エチルヘキサン酸、 ペラルゴン酸、 カプリン酸、 ネオデカン酸、 ウンデカン酸、 ラウリン酸、 トリデカン酸、 ミリスチン酸、 ペンタデカン酸、 パルミチン酸、 マルガリン酸、 ステアリン酸、 やし油脂肪酸等が挙げられ、 これらは単独で又は二種類以上の混合物として用いられる。

【 0018 】

上述したジオール成分 (a) 、 有機ジカルボン酸成分 (b) 及び末端停止剤 (c) を反応させてなる本発明のポリエステル系可塑剤は、 数平均分子量 が 500 ~ 5000 であり、 好ましくは 500 ~ 3000 、 より好ましくは 1000 ~ 3000 である。 500 より小さいと揮散性、 ブリード、 移行等の問題が起こり、 5000 より大きいと相溶性及び柔軟性の悪化が起こる。

【0019】

また、本発明のポリエステル系可塑剤の粘度は、特に制限を受けるものではなく、用途や使用方法に応じて任意に設定できる。本発明のポリエステル系可塑剤を塩素含有樹脂の可塑剤として使用する場合、粘度は通常 100 ~ 5000 mPa · s である。また、酸価は 1 以下であることが好ましく、水酸基価は 30 以下であることが好ましい。

【0020】

ジオール成分 (a)、有機ジカルボン酸成分 (b) 及び末端停止剤 (c) を反応させて本発明のポリエステル系可塑剤を製造する方法は、特に制限を受けるものではなく、周知一般のポリエステルの製造方法を適用することができる。該製造方法としては、ジオールと有機ジカルボン酸とを直接縮合させる方法、ジオールと有機カルボン酸の低級アルキルエステルとのエステル交換を用いる方法、ジオールと有機カルボン酸ハライドとを縮合させる方法等が挙げられる。これらの製造方法における反応には、エステル化触媒を用いてもよく、無触媒でもよい。末端停止剤 (c) も同様のエステル化反応を用いて導入される。また、ジオール成分 (a)、有機ジカルボン酸成分 (b) 及び末端停止剤 (c) のモル比は任意であり、数平均分子量が 500 ~ 5000 になるように設定される。10

【0021】

上記のエステル化触媒としては、硫酸、リン酸、塩化亜鉛、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、4 - クロロベンゼンスルホン酸等の酸性触媒；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等のアルコキシチタン化合物；ポリヒドロキシチタンステアレート、ポリイソプロポキシチタンステアレート等のチタンアシレート化合物；チタンアセチルアセテート、トリエタノールアミンチタネート、チタンアンモニウムラクテート、チタンエチルラクテート、チタンオクチレングリコレート等のチタンキレート化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジアセテート等のスズ化合物；酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛等の酢酸金属塩；酸化アンチモン、酸化ジルコニウム等の金属酸化物等が挙げられ、これらは単独で又は組み合わせて用いられる。20

【0022】

また、本発明のポリエステル系可塑剤においては、ジオール成分 (a)、有機ジカルボン酸成分 (b) 及び末端停止剤 (c) とともに、必要に応じて、その他の原料を反応させてもよい。その他の原料としては、12 - ヒドロキシステアリン酸、(ポリ) 12 - ヒドロキシステアリン酸、4 - ヒドロキシ安息香酸、ポリ 4 - ヒドロキシ安息香酸等のヒドロキシ酸；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ベンチトール類、グリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、テトラメチロールプロパン等の三価以上のアルコール化合物；トリメリト酸、トリメシン酸等のトリカルボン酸類等が挙げられる。その他の原料は、ジオール成分 (a)、有機ジカルボン酸成分 (b) 及び末端停止剤 (c) の合計量 100 モル部に対し、10 モル部以下で用いるのが好ましい。30

【0023】

本発明のポリエステル系可塑剤は、合成樹脂、特に塩素含有樹脂に好適に使用されるものである。40

【0024】

本発明の塩素含有樹脂組成物は、塩素含有樹脂 100 質量部、上述した本発明のポリエステル系可塑剤 10 ~ 100 質量部、及びその他の添加剤成分 0 ~ 100 質量部からなる。

【0025】

上記の塩素含有樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル - エチレン共重合体、塩化ビニル - プロピレン共重合体、塩化ビニル - スチレン共重合体、塩化ビニル - イソブチレン共重合体、塩化ビニル - 塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル - スチレン - 無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル - スチレン - アクリロニトリル三元共重合体、塩化ビニル - ブタジエン共重合体、塩化ビニル - イソプレン共重合体、塩化ビ50

ニル - 塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル - 塩化ビニリデン - 酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル - マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル - メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル - アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル - 各種ビニルエーテル共重合体等の塩素含有樹脂、及びこれらの相互のブレンド品、更に、これらの塩素含有樹脂と塩素を含まない合成樹脂、例えば、アクリロニトリル - スチレン共重合体、アクリロニトリル - スチレン - ブタジエン三元共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - エチル(メタ)アクリレート共重合体、ポリエステル等との、ブレンド品、ブロック共重合体、グラフト共重合体等が挙げられる。

【0026】

本発明の塩素含有樹脂組成物において、本発明のポリエステル系可塑剤の使用量は、用途により必要な柔軟性を付与できる範囲であればよく、上記の塩素含有樹脂100質量部に対して、通常10~100質量部である。 10

【0027】

前記のその他の添加剤成分としては、本発明のポリエステル系可塑剤以外の可塑剤； -ジケトン化合物；絶縁性向上剤；各種金属塩；ポリオール類；エポキシ化合物；有機ホスファイト化合物、フェノール系又は硫黄系抗酸化剤；紫外線吸収剤；ヒンダードアミン系光安定剤；無機系安定剤；充填剤；防曇剤；防霧剤；安定化助剤；有機スズ化合物等の、周知一般の添加剤成分が挙げられる。

【0028】

本発明のポリエステル系可塑剤以外の可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ブチルヘキシリフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジシクロヘキシリフタレート、ジオクチルテレフタレート等のフタル酸系可塑剤；ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジ(ブチルジグリコール)アジペート等のアジピン酸系可塑剤；テトラヒドロフタル酸系可塑剤、アゼライン酸系可塑剤、セバチン酸系可塑剤、ステアリン酸系可塑剤、クエン酸系可塑剤、トリメリット酸系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、ビフェニレンポリカルボン酸系可塑剤が挙げられる。これらの可塑剤の使用量は、本発明のポリエステル系可塑剤100質量部に対して、100質量部以下とするのが好ましい。 20

【0029】

上記の -ジケトン化合物としては、例えば、ジベンゾイルメタン、ベンゾイルアセトン、ステアロイルベンゾイルメタン、カプロイルベンゾイルメタン、デヒドロ酢酸、トリベニゾイルメタン、1,3-ビス(ベンゾイルアセチル)ベンゼン、或いはこれらの金属塩(リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛等)等が挙げられる。これらの -ジケトン化合物の使用量は、塩素含有樹脂100質量部に対して、0.01~10質量部が好ましい。0.01質量部より少ないと充分な添加効果が得られず、また、10質量部を超えると添加効果の向上が得られないばかりか、耐熱性が悪くなる場合がある。 30

【0030】

また、上記の絶縁性向上剤としては、特開昭57-177040号、特開平5-262943号、特開平5-179090号、特開平9-324089号公報等に記載されている非晶性珪酸カルシウム(水和物)、 -ダイカルシウムシリケートハイドレートと水酸化カルシウムからなる組成物、アルミニウム又はアルカリ土類金属の珪酸塩等が挙げられる。これらの中でも、非晶性珪酸カルシウム(水和物)が、絶縁性及び耐熱性に優れるので好ましい。 40

【0031】

該非晶性珪酸カルシウム(水和物)としては、トバモライトゲル、CSH(I)、CSH(II)等が挙げられる。該非晶性珪酸カルシウム(水和物)の使用量は、塩素含有樹脂100質量部に対して、0.001~3質量部が好ましく、0.01~1質量部がより好ましい。0.001質量部より少ないと添加効果が殆ど見られず、3質量部より大きいと耐 50

熱性低下や着色が起こる場合がある。

【0032】

また、上記の各種金属塩としては、例えば、有機酸類又はフェノール類の金属（Li、Na、K、Ca、Ba、Mg、Sr、Zn、Cd、Sn、Cs、Al、有機Sn）塩や有機リン酸類の金属（Li、Na、K、Ca、Ba、Mg、Sr、Cd、Sn、Cs、Al、有機Sn）塩等が挙げられ、その使用量は、塩素含有樹脂100質量部に対し、好ましくは0.05～10質量部である。

【0033】

該金属塩に用いられる有機酸類としては、例えば、カプロン酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、2-エチルヘキシル酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ウンデシレン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、クロロステアリン酸、12-ケトステアリン酸、フェニルステアリン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレイン酸、オレイン酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、プラシジン酸及び類似酸、並びに、獣脂脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、桐油脂肪酸、大豆油脂肪酸及び綿実油脂肪酸等の、天然に産出する上記有機酸の混合物、安息香酸、p-第三ブチル安息香酸、エチル安息香酸、イソプロピル安息香酸、トルイル酸、キシリル酸、サリチル酸、5-第三オクチルサリチル酸、ナフテン酸、シクロヘキサンカルボン酸、アジピン酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。また、上記の金属塩に用いられるフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、シクロヘキシルフェノール、ノニルフェノール、ラウリルフェノール等が挙げられる。また、上記の金属塩に用いられる有機リン酸類としては、例えば、モノ又はジオクチルリン酸、モノ又はジラウリルリン酸、モノ又はジステアリルリン酸、モノ又はジ（ノニルフェニル）リン酸、ホスホン酸ノニルフェニルエステル、ホスホン酸ステアリルエステル等が挙げられる。

【0034】

これらの各種金属塩のなかでも、有機酸亜鉛塩及び／又は有機酸アルカリ土類金属塩が、着色防止性、耐熱性及びコストの点で有利なので好ましい。

【0035】

また、前記のポリオール類としては、例えば、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールのステアリン酸ハーフエステル、ビス（ジペンタエリスリトール）アジペート、グリセリン、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、ソルビトール、マンニトール、トレハロース等が挙げられる。

【0036】

また、前記のエポキシ化合物としては、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化桐油、エポキシ化魚油、エポキシ化牛脂油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化サフラワー油等のエポキシ化動植物油、エポキシ化ステアリン酸メチル、エポキシ化ステアリン酸ブチル、エポキシ化ステアリン酸-2-エチルヘキシル、エポキシ化ステアリン酸ステアリルエステル、エポキシ化ポリブタジエン、トリス（エポキシプロピル）イソシアヌレート、エポキシ化トール油脂肪酸エステル、エポキシ化亜麻仁油脂肪酸エステル、ビニルシクロヘキセンジエポキサイド、ジシクロヘキセンジエポキサイド、3,4-エポキシシクロヘキセンメチルエポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ヘキサンジオールポリグリシジルエーテル、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールポリグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0037】

また、前記の有機ホスファイト化合物としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス（2,4-ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2,5-ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェ

10

20

30

40

50

ニル) ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(ネオペンチルグリコール)・1,4-シクロヘキサンジメチルジホスフィト、ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,5-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(C12-15混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス[2,2'-メチレンビス(4,6-ジアミルフェニル)]・イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラトリデシル・4,4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)・1,1,3-トリス(2-メチル-5-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン・トリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、トリス(2-[2,4,7,9-テトラキス第三ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン-6-イル)オキシ]エチル)アミン、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2-ブチル-2-エチルブロパンジオール・2,4,6-トリ第三ブチルフェノールモノホスファイトが挙げられる。
。

【0038】

また、前記のフェノール系抗酸化剤としては、例えば、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、トリデシル・3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス[(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2-オクチルチオ-4,6-ジ(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-s-トリアジン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス[3,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(2,6-ジ第三ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ第三ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、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(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、1,3,5-トリス[(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3,9-ビス[2-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルヒドロシンナモイルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、トリエチレングリコールビス[-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]が挙げられる。

【0039】

また、前記の硫黄系抗酸化剤としては、例えば、チオジプロピオン酸の、ジラウリル、ジミリストル、ミリストルステアリル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類、及びペンタエリスリトールテトラ(- ドデシルメルカプトプロピオネート)等のポリオールの - アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0040】

また、前記の紫外線吸収剤としては、例えば、2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - 第三ブチル - 4' - (2 - メタクロイルオキシエトキシエトキシ)ベンゾフェノン、5 , 5' - メチレンビス(2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン)等の2 - ヒドロキシベンゾフェノン類；2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)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)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ第三ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - C7 ~ 9混合アルコキシカルボニルエチルフェニル)トリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 , 2' - メチレンビス(4 - 第三オクチル - 6 - ベンゾトリアゾリルフェノール)、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステル等の2 - (2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシロキシフェニル) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - アクリロイルオキシエトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン等の2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、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、2 , 4 - ジ第三アミルフェニル - 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等のベンゾエート類；2 - エチル - 2' - エトキシオキザニリド、2 - エトキシ - 4' - ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類；エチル - - シアノ - - , - ジフェニルアクリレート、メチル - 2 - シアノ - 3 - メチル - 3 - (p - メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類が挙げられる。

【0041】

また、前記のヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルステアレート、1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルステアレート、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルベンゾエート、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(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 - オクトキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、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、テトラキス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)・ビス(トリデシル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)・ビス(トリデシル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - ブチル - 2 - (3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)マロネート、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノール / コハク酸ジエチル重縮合物、1 , 6 - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリ

10

20

30

40

50

ジルアミノ)ヘキサン/ジブロモエタン重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2,4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2,4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1,5,8,12-テトラキス[2,4-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,5,8,12-テトラキス[2,4-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,6,11-トリス[2,4-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、1,6,11-トリス[2,4-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-[トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ]エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-[トリス(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オキシ)ブチルカルボニルオキシ]エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等が挙げられる。

【0042】

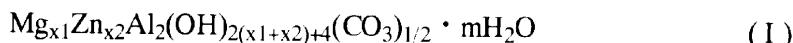
また、前記の無機系安定剤としては、例えば、ハイドロタルサイト、リン酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、非結晶性アルミニノシリケート、ゼオライト結晶構造を有するアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属のアルミニノシリケート、粉末珪酸(シリカ)類、過塩基性炭酸カルシウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸マグネシウム及び過塩素酸バリウム等が挙げられる。

【0043】

上記のハイドロタルサイトとは、例えば、下記一般式(I)で表わされる如く、マグネシウム及び/又はアルカリ金属並びにアルミニウム、或いは、亜鉛、マグネシウム及びアルミニウムからなる複合塩化合物であり、結晶水を脱水したものであってもよい。

【0044】

【化1】



(式中、 x_1 および x_2 は各々下記式で表わされる条件を満たす数を示し、 m は0または正の数を示す。 $0 \leq x_2/x_1 < 1.0$, $2 \leq x_1 + x_2 \leq 2.0$)

【0045】

上記のハイドロタルサイトは、ステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイン酸アルカリ金属塩等の高級脂肪酸金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩等の有機スルホン酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル又はワックス等で被覆されていてよい。

【0046】

上記のハイドロタルサイトは、天然物であってもよく、また合成品であってもよい。該合成品の合成方法としては、特公昭46-2280号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭51-29129号公報、特公平3-36839号公報、特開昭61-174270号公報、特開平5-179052号公報等に記載されている公知の方法が挙げられる。また、上記ハイドロタルサイトは、その結晶構造、結晶粒子系等に制限されることなく使用することができる。

【0047】

10

20

30

40

50

また、前記の充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、ガラスビーズ、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、アスペスト、ウォラストナイト、チタン酸カリウム、PMF、石膏纖維、ゾノライト、MOS、ホスフェートファイバー、ガラス纖維、炭酸纖維、アラミド纖維等が挙げられる。

【0048】

また、前記の防曇剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノパルミテート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレート、ペンタエリスリトールモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノベヘネート、ソルビタンジステアレート、ジグリセリンジオレートナトリウムラウリルサルフェート、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、デシルアミン塩酸塩、ラウリン酸ラウリルアミドエチルリン酸塩、トリエチルセチルアンモニウムイオダイド、オレイルアミノジエチルアミン塩酸塩、デシルピリジニウム塩等が挙げられる。

10

【0049】

また、前記の防霧剤としては、例えば、アニオン系含フッ素界面活性剤、カチオン系含フッ素界面活性剤、両性含フッ素界面活性剤、ノニオン系含フッ素界面活性剤、含フッ素オリゴマー等の含フッ素化合物が挙げられる。

20

【0050】

また、前記の安定化助剤としては、例えば、ジフェニルチオ尿素、ジフェニル尿素、アニリノジチオトリアジン、メラミン、安息香酸、けい皮酸、p-第三ブチル安息香酸、脂肪族有機酸が挙げられる。

【0051】

また、前記の有機スズ化合物としては、例えば、ジブチル錫あるいはジオクチル錫のラウレート、マレート、メルカプト、マレートポリマーが挙げられる。

【0052】

その他の添加剤成分としては、上記に例示した成分以外に、さらに必要に応じて、通常塩素含有樹脂に使用される添加剤成分、例えば、架橋剤、帯電防止剤、よう変剤、プレートアウト防止剤、表面処理剤、滑剤、難燃剤、蛍光剤、防黴剤、殺菌剤、金属不活性化剤、離型剤、顔料、加工助剤、酸化防止剤、光安定剤、発泡剤等を用いることができる。

30

【0053】

本発明の塩素含有樹脂組成物において、その他の添加剤成分の合計使用量は、塩素含有樹脂100質量部に対して、通常0~100質量部である。

【0054】

本発明のポリエチレン系可塑剤を含有する本発明の塩素含有樹脂組成物の用途としては、壁材、床材、窓枠、壁紙等の建材；電線被覆材；自動車用内外装材；ハウス、トンネル等の農業用資材；ラップ、トレイ等の魚食品包装材；塗料、ホース、パイプ、シート、玩具、手袋等の雑貨等が挙げられる。

40

【0055】

【実施例】

以下、製造例、実施例等をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は、以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

下記製造例1~3は、本発明のポリエステル系可塑剤の実施例を示すものであり、下記実施例1~3は、下記製造例1~3それぞれにおいて得られた本発明のポリエステル系可塑剤を含有する本発明の塩素含有樹脂組成物の実施例を示すものである。また、下記比較製造例1~2は、3-メチル-1,5-ペンタンジオールを用いずに合成するポリエステル系可塑剤の実施例を示すものであり、下記比較例1~2は、下記比較製造例1~2それ

50

それにおいて得られたポリエステル系可塑剤を含有する塩素含有樹脂組成物の実施例を示すものである。

尚、下記製造例1～3及び比較製造例1～2において、「平均分子量」は「数平均分子量」を意味する。

【0056】

[製造例1]

反応フラスコに、2-メチル-1,3-プロパンジオール1.7モル部、3-メチル-1,5-ペンタンジオール1.2モル部、アジピン酸3.0モル部、イソノナノール1.1モル部、及びテトライソプロポキシチタン0.0005モル部を仕込み、窒素気流下で生成する水を留去しながら220℃で8時間反応させた後、更に、圧力4000Pa、220℃で1時間反応させて、平均分子量1800、粘度3000mPa・sのポリエステル系可塑剤No.1を得た。 10

【0057】

[製造例2]

反応フラスコに、2-メチル-1,3-プロパンジオール1.7モル部、3-メチル-1,5-ペンタンジオール0.6モル部、ネオペンチルグリコール0.6モル部、アジピン酸3.0モル部、2-エチルヘキサノール1.2モル部、及びテトライソプロポキシチタン0.0005モル部を仕込み、窒素気流下で生成する水を留去しながら220℃で8時間反応させた後、更に、圧力4000Pa、220℃で1時間反応させて、平均分子量1700、粘度3000mPa・sのポリエステル系可塑剤No.2を得た。 20

【0058】

[製造例3]

反応フラスコに、2-メチル-1,3-プロパンジオン1.8モル部、3-メチル-1,5-ペンタンジオール0.6モル部、ネオペンチルグリコール0.6モル部、アジピン酸3.0モル部、1,2-ヒドロキシステアリン酸0.3モル部、2-エチルヘキサノール1.2モル部、及びテトライソプロポキシチタン0.0005モル部を仕込み、窒素気流下で生成する水を留去しながら220℃で8時間反応させた後、更に、圧力4000Paで1時間反応させて、平均分子量1900、粘度3000mPa・sのポリエステル系可塑剤No.3を得た。 30

【0059】

[比較製造例1]

反応フラスコに、2-メチル-1,3-プロパンジオール2.9モル部、アジピン酸3.0モル部、イソノナノール1.1モル部、及びテトライソプロポキシチタン0.0005モル部を仕込み、窒素気流下で生成する水を留去しながら220℃で8時間反応させた後、更に、圧力4000Pa、220℃で1時間反応させて、平均分子量1600、粘度3000mPa・sのポリエステル系可塑剤No.4を得た。

【0060】

[比較製造例2]

反応フラスコに、2-メチル-1,3-プロパンジオール1.7モル部、ネオペンチルグリコール1.2モル部、アジピン酸3.0モル部、2-エチルヘキサノール1.1モル部、及びテトライソプロポキシチタン0.0005モル部を仕込み、窒素気流下で生成する水を留去しながら220℃で8時間反応させた後、更に、圧力4000Pa、220℃で1時間反応させて、平均分子量1700、粘度3000mPa・sのポリエステル系可塑剤No.5を得た。 40

【0061】

[実施例1～3]

上記製造例1～3それぞれにおいて得られたポリエステル系可塑剤No.1～3を用い、下記(配合)に従って配合した塩素含有樹脂組成物を、170℃、30rpmで7分間ホール上で混練した後、180℃で5分間プレスして厚さ1mmのシートを作成した。このシートについて、引張試験(JIS K71132)及び耐油性試験(ASTM-No.50

2、oil; 100、96時間)を行った。これらの試験結果を表1に示す。

【0062】

(配合)

	重量部	
ポリ塩化ビニル樹脂(重合度1050)	100	
ポリエステル系可塑剤(表1の記載参照)	50	
エポキシ化大豆油	2	
アデカスタブ1500	0.5	
(旭電化工業社製ホスファイト化合物)		
2-エチルヘキサン酸	0.02	
炭酸バリウム	0.2	10
p-第三ブチル安息香酸亜鉛	0.05	
メタトルエン酸亜鉛	0.05	
ステアリン酸バリウム	1	
ステアリン酸亜鉛	0.4	
ハイドロタルサイト; DHT-4A(協和化学社製)	0.4	
ジベンゾイルメタン	0.1	
ビスフェノールA	0.14	

【0063】

[比較例1~2]

ポリエステル系可塑剤として、上記比較製造例1、2それぞれにおいて得られたポリエステル系可塑剤No.4、5を用いた以外は、上記実施例1と同様の配合及び方法により作成したシートについて、上記実施例1と同様にして引張試験及び耐油性試験を行った。これらの結果を表1に示す。

【0064】

【表1】

	ポリエステル系 可塑剤	引張試験			耐油性試験	
		100%モジュラス (MPa)	伸び (%)	引張強さ (MPa)	伸び残率 (%)	引張強さ 残率(%)
実施例1	No.1	11.5	370	22.8	99	105
実施例2	No.2	12.0	360	23.0	99	110
実施例3	No.3	11.8	362	23.3	100	105
比較例1	No.4	13.9	348	25.1	94	95
比較例2	No.5	13.3	322	24.6	86	86

【0065】

表1の結果から明らかなように、本発明のポリエステル系可塑剤を用いた場合、3-メチル-1,5-ペンタンジオールを用いずに合成したポリエチレン系可塑剤を同量で用いた場合に比べて、充分な引張強さを保持しながら、100%モジュラスが低く且つ伸びが大きいことが確認され、本発明のポリエステル系可塑剤は優れた可塑化効率を有していることが明らかになった。また、本発明のポリエステル系可塑剤を含有する塩素含有樹脂組成物は、耐油性試験においても、良好な伸び残率及び引張強さ残率を示し、耐油性に優れていることが確認された。

【0066】

【発明の効果】

本発明のポリエステル系可塑剤は、優れた可塑化効率を有し、合成樹脂、特に塩素含有樹脂に、優れた耐油性を付与できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 本田 知紀
埼玉県さいたま市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開平06-271731(JP,A)
特開昭61-078827(JP,A)
特開平08-059938(JP,A)
特開平07-048494(JP,A)
特開平05-331338(JP,A)
特開平07-053909(JP,A)
米国特許第04122057(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G63/00-63/91
C08L1/00-101/16
C08K5/10-5/12