(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4831860号
(P4831860)

(45)発行日　平成23年12月7日(2011.12.7)　(24)登録日　平成23年9月30日(2011.9.30)

(51)Int.Cl.			F I		
C09K	***15/32***	***(2006.01)***	C09K	15/32	C
C07F	*9/145*	*(2006.01)*	C07F	9/145	
C07F	*9/48*	*(2006.01)*	C07F	9/48	

請求項の数 10　(全 11 頁)

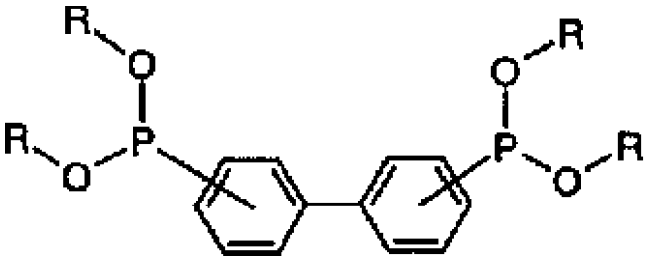
(21)出願番号	特願2000-335999 (P2000-335999)
(22)出願日	平成12年11月2日 (2000.11.2)
(65)公開番号	特開2001-164246 (P2001-164246A)
(43)公開日	平成13年6月19日 (2001.6.19)
審査請求日	平成19年11月2日 (2007.11.2)
(31)優先権主張番号	99810997.9
(32)優先日	平成11年11月2日 (1999.11.2)
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(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，ピー．オー．ボックス　６６２，ウィッカムズ　ケイ，シトコ　ビルディング
(74)代理人　100068618
弁理士　亀　経夫
(74)代理人　100104145
弁理士　宮崎　嘉夫
(74)代理人　100104385
弁理士　加藤　勉
(74)代理人　100156889
弁理士　小山　京子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低塩素化合物安定剤の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ａ）次式Ｉ
【化１】

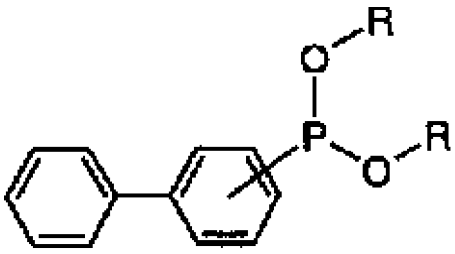


(I),

で表されるジホスホナイト５０ないし８０重量％
ｂ）次式ＩＩ

10

【化２】

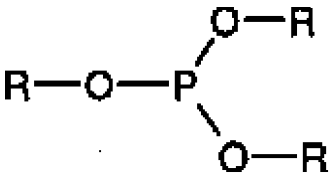


(II)

で表されるモノホスホナイト５ないし２５重量％、および

ｃ）次式ＩＩＩ

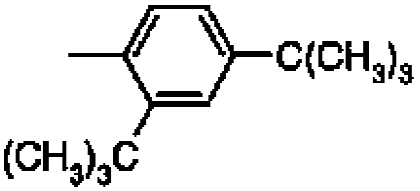
【化３】



(III)

で表されるホスフィット５ないし２５重量％（式Ｉ、ＩＩおよびＩＩＩ中、Ｒは次式ＩＶ

【化４】

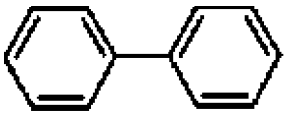


(IV)

で表される基を表す。）からなり、そして式Ｉ、ＩＩおよびＩＩＩで表される化合物の全量が１００重量％より多くなく、且つ５０００ｍｇ／ｋｇより低い量の塩素化合物を含む安定剤混合物を、

フリーデルークラフツ反応条件下で次式Ｖ

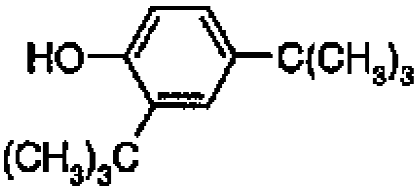
【化５】



(V)

で表されるビフェニルを三塩化リンおよび三塩化アルミニウムと反応させ、続いて得られた生成物混合物を第三アミンまたは芳香族アミンおよび溶媒の存在下で次式ＶＩ

【化６】



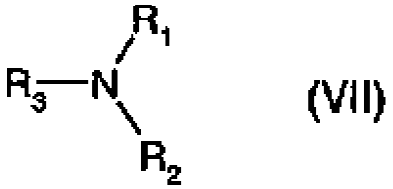
(VI)

で表される２，４－ジ第三ブチルフェノールと反応させ、形成された二つの層から前記安定剤混合物を含む溶媒層を分離することにより製造する方法であって、該溶媒層を水、塩基および乾燥剤で処理すること、該処理した溶媒層から沈殿物を分離し、そして溶媒を蒸発させることを含む製造方法。

【請求項２】

第三アミンが次式ＶＩＩ

【化７】



(VII)

（式中、R_1、R_2およびR_3は同一であるか、または異なっており、炭素原子数１ないし２４のアルキル基、酸素原子１個もしくはそれより多くにより中断された炭素原子数４ないし２４のアルキル基、フェニル基、炭素原子数７ないし９のフェニルアルキル基、炭素原子数７ないし９のアルキルフェニル基を表すか；あるいはR_1、R_2およびR_3の２つはそれらが結合している窒素原子と一緒になって、任意により更なる酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を含み、そして任意により炭素原子数１ないし４のアルキル基１個もしくはそれより多くにより置換された５－、６－または７員環複素環式残基を形成し、そしてR_1、R_2およびR_3の残りの１つは炭素原子数１ないし２４のアルキル基または酸素原子１個もしくはそれより多くにより中断された炭素原子数４ないし２４のアルキル基を表す。）で表される化合物である請求項１記載の方法。

【請求項３】

芳香族アミンが、任意により炭素原子数１ないし４のアルキル基１個もしくはそれより多くにより置換されたピリジンである請求項１記載の方法。

【請求項４】

溶媒が、任意により塩素原子または炭素原子数１ないし４のアルキル基１個もしくはそれより多くにより置換されたベンゼンである請求項１記載の方法。

【請求項５】

塩基が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩または四ホウ酸塩である請求項１記載の方法。

【請求項６】

乾燥剤が、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩もしくは酸化物、モレキュラシーブまたは酸化アルミニウムである請求項１記載の方法。

【請求項７】

前記処理した溶媒層から沈殿物を分離する前に、該溶媒層を付加的にろ過助剤で処理することを含む請求項１記載の方法。

【請求項８】

ろ過助剤が酸性白土または滴虫土である請求項７記載の方法。

【請求項９】

温度範囲０ないし２５℃で溶媒層を水、塩基および乾燥剤で処理することを含む請求項１記載の方法。

【請求項１０】

溶媒層を、溶媒層の重量を基準として０．１ないし１０重量％の量の水で処理することを含む請求項１記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化、熱または光により誘発された分解に対して有機材料を安定化するために適する、低量の塩素化合物を含む安定剤混合物製造のための新しい製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

米国特許第４０７５１６３号には、酸化、熱または光により誘発された分解に対して有機材料を安定化するために適する、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の合成が記載されている（第７欄、表１、化合物１２）。この化合物は、例えばクラリアント社（Clariant）（スイス国）からサンドスタブ（Sandostab）

P-EPQ （RTM）として市販品で入手可能である。

欧州特許第０６３３２８７号公報では、実施例１に上記市販品で入手可能なサンドスタブ（Sandostab） P-EPQ （RTM）がａ）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６５重量％、ｂ）ビス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）ビフェニレンモノホスホナイト１５重量％、ｃ）トリス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）ホスホナイト１３重量部、ｄ）２，４－ジ第三ブチルフェノール１．５重量部、ｅ）塩素化合物１重量％まで（１００００ｍｇ／ｋｇまで）、ｆ）揮発性物質０．５重量％まで、およびｇ）酸化テトラキス（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４ないし５重量％からなるいくつかの成分の混合物であることが記載されている。

【０００３】

ホスフィットおよびホスホナイトは加水分解に対して非常に不安定である（米国特許第４０７５１６３号の実施例２９を参照せよ）。従って、サンドスタブ（Sandostab） P-EPQ （RTM）の合成時、反応混合物が水と接触しないようにしなければならない。サンドスタブ（Sandostab） P-EPQ （RTM）の実際的な大規模製造においては、残渣の三塩化アルミニウム／ピリジン／塩酸錯体の中和は気体アンモニアにより行われる（本明細書比較例２を参照せよ）。しかしながら、例えば塩化アンモニウムのような形成塩の幾分かが最終製品に残留する。これらの塩不純物は、最終安定剤混合物がわずかに濁りを有するものとなる原因となり得る。このような濁りを有する安定剤をポリオレフィンに使用することによりポリオレフィン中に曇りが誘発されるので、これはいくつかの用途に対しては明らかに望ましくない。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

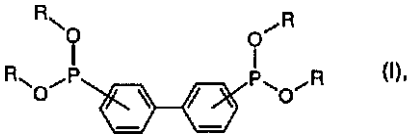
従って本発明の目的は、低量の塩素化合物を含み、そして濁りを有さない製品を形成し、合成ポリマー中にいかなる曇りを誘発しないサンドスタブ（Sandostab） P-EPQ （RTM）の合成に関して、改良された製造方法を見出すことである。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

従って本発明は、ａ）次式Ｉ

【化８】

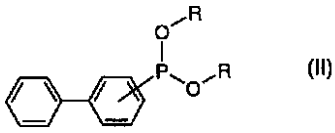


(I),

で表されるジホスホナイト５０ないし８０重量％

ｂ）次式ＩＩ

【化９】

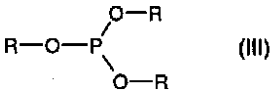


(II)

で表されるモノホスホナイト５ないし２５重量％、および

ｃ）次式ＩＩＩ

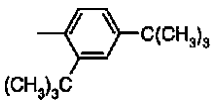
【化１０】



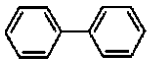
(III)

で表されるホスフィット５ないし２５重量％（式Ｉ、ＩＩおよびＩＩＩ中、Ｒは次式ＩＶ

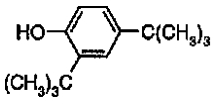
【化１１】


(IV)

で表される基を表す。）からなり、そして式Ｉ、ＩＩおよびＩＩＩで表される化合物の全量が１００重量％より多くない、低量の塩素化合物を含む安定剤混合物を、
フリーデル－クラフツ反応条件下で次式Ｖ
【化１２】

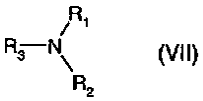

(V)

で表されるビフェニルを三塩化リンおよび三塩化アルミニウムと反応させることにより、そして第三アミンまたは芳香族アミンおよび溶媒の存在下で生成物混合物を次式ＶＩ
【化１３】


(VI)

で表される２，４－ジ第三ブチルフェノールと反応させ、形成された二つの層を分離することにより製造する方法であって、溶媒層を水、塩基および乾燥剤で処理すること、安定剤混合物を含む溶液から沈殿物を分離し、そして溶媒を蒸発させることを含む製造方法に関する。

【０００６】
【発明の実施の形態】
好ましくは、第三アミンは次式ＶＩＩ
【化１４】


(VII)

（式中、R_1、R_2およびR_3は同一であるか、または異なっており、炭素原子数１ないし２４のアルキル基、酸素原子１個もしくはそれより多くにより中断された炭素原子数４ないし２４のアルキル基、フェニル基、炭素原子数７ないし９のフェニルアルキル基、炭素原子数７ないし９のアルキルフェニル基を表すか；あるいはR_1、R_2およびR_3の２つはそれらが結合している窒素原子と一緒になって、任意により更なる酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を含み、そして任意により炭素原子数１ないし４のアルキル基１個もしくはそれより多くにより置換された５－、６－または７員環複素環式残基を形成し、そしてR_1、R_2およびR_3の残りの１つは炭素原子数１ないし２４のアルキル基または酸素原子１個もしくはそれより多くにより中断された炭素原子数４ないし２４のアルキル基を表す。）で表される化合物である。

【０００７】
２４個までの炭素原子を有するアルキル基は、分枝鎖状もしくは非分枝鎖状の基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、第二ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、２－エチルブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、１－メチルペンチル基、１，３－ジメチルブチル基、ｎ－ヘキシル基、１－メチルヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、イソヘプチル基、１，１，３，３－テトラメチルブチル基、１－メチルヘプチル基、３－メチルヘプチル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基、１，１，３－トリメチルヘキシル基、１，１，３，３－テトラメチルペンチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、１－メチルウンデシル基、ドデシル基、１，１，３，３，５，５－ヘキサメチルヘキシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、エイコシル基またはドコシル基である。R_1、R_2およびR_3の好ましい定義の一つは、例えば炭素原子数２ないし１８のアルキル基である。R_1、R_2およびR_3の特に好ましい定義は炭素原子数２ないし８のアルキル基、例えばエチル基である。

【０００８】
酸素原子１個もしくはそれより多くにより中断された炭素原子数４ないし２４のアルキル基は、例えば２－エトキシプロピル基、１－メトキシプロピル基、１－メトキシブチル基、ｎ－ブトキシエチル基、１－メトキシオクチル基、１－メトキシデシル基、１－メトキシドデシル基、１－メトキシヘキサデシル基、１－メトキシエイコシル基、１－メトキシテトラエイコシル基および２－メトキシエトキシメチル基を含む。
炭素原子数７ないし９のフェニルアルキル基は、例えばベンジル基、α－メチルベンジル基、α，α－ジメチルベンジル基または２－フェニルエチル基である。好ましくはベンジル基である。
R_1、R_2およびR_3の２個により形成された複素環式基は、好ましくは６員環であり、例えばピペリジノ環、モルホリノ環、チオモルホリノ環および４－炭素原子数１ないし４のアルキル－ピペラジノ環である。
【０００９】
好ましい芳香族アミンはピリジンであり、任意により炭素原子数１ないし４のアルキル基１個もしくはそれより多くにより置換されている。
任意により炭素原子数１ないし４のアルキル基１個もしくはそれより多くにより置換されているピリジンは、例えば２，３－ルチジン、２，４－ルチジン、２，５－ルチジンまたは３，４－ルチジンである。
好ましい溶媒はベンゼンであり、任意により塩素原子または炭素原子数１ないし４のアルキル基１個もしくはそれより多くにより置換されているものである。
任意により塩素原子または炭素原子数１ないし４のアルキル基１個もしくはそれより多くにより置換されているベンゼンは、例えばクロロベンゼン、トルエンまたはキシレンである。好ましくはクロロベンゼンである。
【００１０】
好ましい塩基は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩または四ホウ酸塩である。
アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩または四ホウ酸塩は、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウムまたは四ホウ酸ナトリウム十水和物である。
有利には、上記塩基は溶媒層重量を基準として０．１ないし１０重量％、特に０．１ないし５重量％、例えば０．１ないし２重量％の量で使用される。
【００１１】
好ましい乾燥剤は、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩もしくは酸化物、モレキュラーシーブまたは酸化アルミニウムである。
アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩もしくは酸化物、モレキュラーシーブまたは酸化アルミニウムは、例えば酸化マグネシウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、モレキュラーシーブ３Å、モレキュラーシーブ４Å、粉末状酸化アルミニウム、塩基性酸化アルミニウム、焼成酸化アルミニウム、溶融酸化アルミニウム、顆粒状酸化アルミニウムまたは焼結酸化アルミニウムである。
有利には、上記乾燥剤は溶媒層重量を基準として０．１ないし１０重量％、特に０．１ないし５重量％、例えば０．１ないし２重量％の量で使用される。
例えば硫酸ナトリウムのようないくつかの乾燥剤は、カチオン性沈殿物としても作用し得る。
【００１２】
安定剤混合物を含む溶液から沈殿物を分離する前に、溶媒層を付加的にろ過助剤で処理することを含む、低量の塩素化合物を含む安定剤混合物の製造方法は興味深い。
好ましいろ過助剤は、例えば酸性白土［メルクインデックス（Merck Index）第１０版，４１６２（１９８３）］または滴虫土［メルクインデックス（Merck Index）第１０版

，４８５７（１９８３）］であり、フロリジン；ケイ酸アルミニウムマグネシウム、多孔質珪藻土（キーゼルグール）、セライト、例えばヒフロ スーパー セル（Hyflo Super Cel）［（RTM），アルドリッチ（Aldrich）３９，２５４－５］のような珪藻土を含む非プラスチック性の種々のカオリンを含む。

有利には、上記ろ過助剤は溶媒層重量を基準として０．１ないし１０重量％、特に０．１ないし５重量％、例えば０．１ないし２重量％の量で使用される。

【００１３】

水を、塩基に存在する結晶水の形態で添加することを含む、低量の塩素化合物を含む安定剤混合物の製造方法は特に興味深い。

好ましい、結晶水を含む塩基は、例えば四ホウ酸ナトリウム十水和物（$Na_2B_4O_7 10H_2O$）、$Na_2HPO_4 12H_2O$または$Na_2CO_3 10H_2O$である。

【００１４】

温度範囲０ないし２５℃、例えば５ないし２０℃で溶媒層を水、塩基および乾燥剤で処理することを含む、低量の塩素化合物を含む安定剤混合物の製造方法が好ましい。

溶媒層を水、塩基および乾燥剤で処理して、ｐＨ範囲を７．０ないし１３、特に７．５ないし１２、例えば８ないし１２とすることを含む、低量の塩素化合物を含む安定剤混合物の製造方法も好ましい。

【００１５】

溶媒層を、溶媒層の重量を基準として０．１ないし１０重量％、特に０．１ないし５重量％、例えば０．１ないし２重量％の量の水で処理することを含む、低量の塩素化合物を含む安定剤混合物の製造方法は特に興味深い。

最終製品混合物における塩素化合物の量が５０００ｍｇ／ｋｇより低い、特に１５００ｍｇ／ｋｇより低い、例えば５００ｍｇ／ｋｇより低い安定剤混合物の製造方法も特に興味深い。

【００１６】

フリーデル－クラフツ反応条件下での、式Ｖで表されるビフェニルの三塩化リンおよび三塩化アルミニウムとの反応において、三塩化リンは、好ましくは試薬および溶媒として使用される。従って、１モルのビフェニルの反応に対して、３ないし１０モル、特に３ないし８モル、例えば３ないし５モルの三塩化リンが使用される。好ましくは、反応は、４ないし１０時間、特に４ないし８時間、例えば５ないし７時間還流下に保たれる。好ましくは、過剰量の三塩化リンが留去される。続く、第三アミンまたは芳香族アミンおよび溶媒の存在下での上記粗製製品混合物と２，４－ジ第三ブチルフェノールとの反応において、温度範囲は、有利には１０ないし１００℃、特に１０ないし８０℃、例えば２０ないし８０℃である。反応混合物の濃度は、有利には１０ないし８０重量％、特に１０ないし６０重量％である。第三アミンまたは芳香族アミンは、２，４－ジ第三ブチルフェノールのモル量を基準として、１０ないし１００％、特に２０ないし８０％、例えば３０ないし７０％の過剰量で有利に使用される。

【００１７】

上記改良されたサンドスタブ（Sandostab） P-EPQ （RTM）は、以下の節においてＬＣＴ（低塩素化合物透明性）安定剤混合物と命名される。このＬＣＴ安定剤混合物は、酸化、熱または光により誘発された分解に対して有機材料を安定化するために適当である。

【００１８】

以下の実施例は、本発明をさらに説明するものである。部または百分率は重量に関する。

実施例１：安定剤混合物の粗製クロロベンゼン溶液（３５％ｗ／ｗ）の製造

メカニカルスターラーおよび還流冷却器を取り付けた１．５リットルジャケット付ガラス反応器中、ビフェニル９０ｇ（０．５８４モル）、無水塩化アルミニウム２０４ｇ（１．５３モル）および三塩化リン３０５ｇ（２．２１８モル）の混合物を窒素雰囲気下で、内部温度７５℃で６時間撹拌しながら還流した。その間、塩酸ガスが発生するので、これを水によりスクラバー塔に捕捉した。該反応混合物を冷却し、過剰量の三塩化リンを、内

部温度６３ないし６５℃、および４００ないし１８０ｍｂａｒの減圧下で留去した。粗製溶融物を３５℃まで冷却し、クロロベンゼン２２０ｇで希釈した。

【００１９】

上記粗製溶液を、メカニカルスターラーおよび外部水冷を伴う還流冷却器を取り付けた２．５リットルジャケット付ガラス反応器中の２，４－ジ第三ブチルフェノール４８２ｇ（２．３３４モル）、ピリジン３６２ｇ（４．５７６モル）およびクロロベンゼン６００ｇからなる撹拌溶液に添加した。反応は発熱性であり、内部温度は８０℃以下に保たれた。添加の終了時、該混合物は３時間、内部温度６３ないし６５℃に保たれた。静置して、反応混合物を二層に分離した。下層の複合層を分離し、上層の有機層をクロロベンゼン４３０ｇで希釈し、安定剤混合物を含む粗製クロロベンゼン溶液（３５％ｗ／ｗ）１６５０ｇを導く。該粗製溶液の酸塩基滴定により、溶液１ｋｇに対してＫＯＨ０．１２５モルの平均消費量が得られる。

この溶液はＬＣＴ安定剤混合物の製造に関する以下の例に使用される。

【００２０】

実施例２：比較例

実施例１で得られた安定剤混合物の粗製クロロベンゼン溶液（３５％ｗ／ｗ）１０００ｇを撹拌下、１時間、－１０℃まで冷却した。沈降残渣$AlCl_3$－ピリジン錯体から、上記混合物をろ過する。０ないし５℃で、気体アンモニア（４．０ｇ）を該ろ液中に吹込み、その温度で１時間保持した。水により撹拌されたアリコートは、８ないし９のｐＨ値を示した。１００ないし１１０℃／３５０ないし３１０ｍｂａｒで、そして最終的には１７０℃／＜１０ｍｂａｒで、真空回転式蒸発機を使用して、溶媒を蒸発させた。残渣として、淡黄色の、濁りのあるガラス状固体（Ｔｇ＝６５℃）の安定剤混合物３５０ｇが得られる。残留塩素化合物含有量は５０００ｍｇ／ｋｇより多い。

【００２１】

実施例３：低量の塩素化合物を含むＬＣＴ安定剤混合物の製造

実施例１で得られた安定剤混合物の粗製クロロベンゼン溶液（３５％ｗ／ｗ）１０００ｇを撹拌下、５ないし１０℃まで冷却した。この混合物に、四ホウ酸ナトリウム十水和物（$Na_2B_4O_7 10H_2O$）５．０ｇ（０．０１モル）、水２．５ｇ（０．１４モル）および硫酸ナトリウム５．０ｇ（０．０４モル）を添加し、そして、その間溶液の透明度を上げながら、１時間撹拌した。その後、粉末水酸化カルシウム８．０ｇ（０．１１モル）、酸化カルシウム５．０ｇ（０．０９モル）およびキーゼルグール　クラルセル　ＤＩＦ　Ｂ（Kieselgur Clarcel DIF B）（RTM）５．０ｇを添加し、３時間２５℃で撹拌した。ろ過後、１００ないし１１０℃／３５０ないし３１０ｍｂａｒで、そして最終的には１７０℃／＜１０ｍｂａｒで、真空回転式蒸発機を使用して、ろ液を蒸発させた。残渣として、透明の、明黄色固体（Ｔｇ＝６５℃）のＬＣＴ安定剤混合物３５０ｇが得られる。残留塩素化合物含有量は１０００ｍｇ／ｋｇである。

【００２２】

実施例４：低量の塩素化合物を含むＬＣＴ安定剤混合物の製造

実施例１で得られた安定剤混合物の粗製クロロベンゼン溶液（３５％ｗ／ｗ）１０００ｇを撹拌下、２０℃まで冷却した。この混合物に、硫酸ナトリウム５．０ｇ（０．０４モル）を添加し、続いて四ホウ酸ナトリウム十水和物（$Na_2B_4O_7 10H_2O$）１１．１ｇ（０．０２９モル）、水１１．０ｇ（０．６１モル）および水酸化ナトリウム３．０ｇ（０．０７５モル）からなる中和剤溶液を添加した。上記混合物を、その間溶液の透明度を上げながら、１時間撹拌した。その後、粉末水酸化カルシウム２．０ｇ（０．０２７モル）、酸化カルシウム５．０ｇ（０．０９モル）およびキーゼルグール　クラルセル　ＤＩＦ　Ｂ（Kieselgur Clarcel DIF B）（RTM）５．０ｇを添加し、３時間２５℃で撹拌した。ろ過後、１００ないし１１０℃／３５０ないし３１０ｍｂａｒで、そして最終的には１７０℃／＜１０ｍｂａｒで、真空回転式蒸発機を使用して、ろ液を蒸発させた。残渣として、透明の、明黄色固体（Ｔｇ＝６５℃）のＬＣＴ安定剤混合物３５０ｇが得られる。残留塩素化合物含有量は４００ｍｇ／ｋｇである。

【００２３】
実施例５：低量の塩素化合物を含むＬＣＴ安定剤混合物の製造
実施例１で得られた安定剤混合物の粗製クロロベンゼン溶液（３５％ｗ／ｗ）１０００ｇを撹拌下、２０℃まで冷却した。この混合物に、硫酸ナトリウム５．０ｇ（０．０４モル）を添加し、続いて四ホウ酸ナトリウム十水和物（$Na_2B_4O_7 10H_2O$）１０．０ｇ（０．０２６モル）を添加した。上記混合物を、その間溶液の透明度を上げながら、１時間撹拌した。その後、四ホウ酸ナトリウム十水和物（$Na_2B_4O_7 10H_2O$）６．６ｇ（０．０１７モル）、水酸化ナトリウム１．８ｇ（０．０４５モル）および水６．６ｇ（０．３７モル）からなる中和剤溶液を添加した。上記混合物を室温で３０分間撹拌した。その後、水酸化カルシウム２．０ｇ（０．０２７モル）、酸化カルシウム６．０ｇ（０．１０７モル）およびキーゼルグール　クラルセル　ＤＩＦ　Ｂ（Kieselgur Clarcel DIF B）（RTM）５．０ｇを添加し、３時間２５℃で撹拌した。ろ過後、１００ないし１１０℃／３５０ないし３１０ｍｂａｒで、そして最終的には１７０℃／＜１０ｍｂａｒで、真空回転式蒸発機を使用して、ろ液を蒸発させた。残渣として、透明の、明黄色固体（Ｔｇ＝６５℃）のＬＣＴ安定剤混合物３５０ｇが得られる。残留塩素化合物含有量は３００ｍｇ／ｋｇである。

【００２４】
実施例６：低量の塩素化合物を含むＬＣＴ安定剤混合物の製造
実施例１で得られた安定剤混合物の粗製クロロベンゼン溶液（３５％ｗ／ｗ）１０００ｇを撹拌下、２０℃まで冷却した。この混合物に、硫酸ナトリウム５．０ｇ（０．０４モル）を添加し、続いて四ホウ酸ナトリウム十水和物（$Na_2B_4O_7 10H_2O$）１７．０ｇ（０．０４４モル）を添加した。上記混合物を、その間溶液の透明度を上げながら、１時間撹拌した。その後、水酸化カルシウム５．０ｇ（０．０６８モル）、酸化カルシウム５．０ｇ（０．０８９モル）を添加し、そして１時間撹拌した。次いで、キーゼルグール　クラルセル　ＤＩＦ　Ｂ（Kieselgur Clarcel DIF B）（RTM）５．０ｇを添加し、３時間２５℃で撹拌した。ろ過後、１００ないし１１０℃／３５０ないし３１０ｍｂａｒで、そして最終的には１７０℃／＜１０ｍｂａｒで、真空回転式蒸発機を使用して、ろ液を蒸発させた。残渣として、透明の、明黄色固体（Ｔｇ＝６５℃）のＬＣＴ安定剤混合物３５０ｇが得られる。残留塩素化合物含有量は２００ｍｇ／ｋｇである。

【００２５】
実施例７：低量の塩素化合物を含むＬＣＴ安定剤混合物の製造
実施例１で得られた安定剤混合物の粗製クロロベンゼン溶液（３５％ｗ／ｗ）１０００ｇを撹拌下、２０℃まで冷却した。この混合物に、炭酸ナトリウム５．０ｇ（０．０４７モル）を添加し、続いて四ホウ酸ナトリウム十水和物（$Na_2B_4O_7 10H_2O$）１０．０ｇ（０．０２６モル）を添加した。上記混合物を、その間溶液の透明度を上げながら、１時間撹拌した。その後、四ホウ酸ナトリウム十水和物（$Na_2B_4O_7 10H_2O$）９．９ｇ（０．０２６モル）、水酸化ナトリウム１．８ｇ（０．０４５モル）および水９．９ｇ（０．５５モル）からなる中和剤溶液を添加した。上記混合物を室温で３０分間撹拌した。その後、水酸化カルシウム２．０ｇ（０．０２７モル）、酸化カルシウム５．０ｇ（０．０８９モル）およびキーゼルグール　クラルセル　ＤＩＦ　Ｂ（Kieselgur Clarcel DIF B）（RTM）５．０ｇを添加し、３時間２５℃で撹拌した。ろ過後、１００ないし１１０℃／３５０ないし３１０ｍｂａｒで、そして最終的には１７０℃／＜１０ｍｂａｒで、真空回転式蒸発機を使用して、ろ液を蒸発させた。残渣として、透明の、明黄色固体（Ｔｇ＝６５℃）のＬＣＴ安定剤混合物３５０ｇが得られる。残留塩素化合物含有量は４００ｍｇ／ｋｇである。

【００２６】
実施例８：低量の塩素化合物を含むＬＣＴ安定剤混合物の製造
実施例１で得られた安定剤混合物の粗製クロロベンゼン溶液（３５％ｗ／ｗ）１０００ｇを撹拌下、２０℃まで冷却した。この混合物に、硫酸ナトリウム５．０ｇ（０．０３５モル）を添加し、続いて四ホウ酸ナトリウム十水和物（$Na_2B_4O_7 10H_2O$）５．０ｇ

（０．０１３モル）および水２．５ｇ（０．１３９モル）を添加した。上記混合物を、その間溶液の透明度を上げながら、１時間撹拌した。その後、クロロベンゼン９４ｇ中酸化カルシウム８．７ｇ（０．１５５モル）および炭酸ナトリウム十水和物２．７ｇ（０．００９モル）からなる懸濁溶液を添加した。最後に、キーゼルグール　クラルセル　ＤＩＦ　Ｂ（Kieselgur Clarcel DIF B）（RTM）５．０ｇを添加し、２時間２５℃で撹拌した。ろ過後、１００ないし１１０℃／３５０ないし３１０ｍｂａｒで、そして最終的には１７０℃／＜１０ｍｂａｒで、真空回転式蒸発機を使用して、ろ液を蒸発させた。残渣として、透明の、明黄色固体（Ｔｇ＝６５℃）のＬＣＴ安定剤混合物３５０ｇが得られる。残留塩素化合物含有量は１２００ｍｇ／ｋｇである。

【００２７】

実施例９：低量の塩素化合物を含むＬＣＴ安定剤混合物の製造

実施例１で得られた安定剤混合物の粗製クロロベンゼン溶液（３５％ｗ／ｗ）１０００ｇを撹拌下、２０℃まで冷却した。この混合物に、四ホウ酸ナトリウム十水和物（$Na_2B_4O_710H_2O$）５．０ｇ（０．０１３モル）、粉末炭酸カルシウム１０．０ｇ（０．１０モル）、硫酸ナトリウム５．０ｇ（０．０３５モル）を添加し、続いて水２．５ｇ（０．１３９モル）を添加した。上記混合物を、その間溶液の透明度を上げながら、１時間撹拌した。その後、酸化カルシウム５．０ｇ（０．０８９モル）を添加し、そして該混合物を１時間、室温で撹拌した。最後に、キーゼルグール　クラルセル　ＤＩＦ　Ｂ（Kieselgur Clarcel DIF B）（RTM）５．０ｇを添加し、２時間２５℃で撹拌した。ろ過後、１００ないし１１０℃／３５０ないし３１０ｍｂａｒで、そして最終的には１７０℃／＜１０ｍｂａｒで、真空回転式蒸発機を使用して、ろ液を蒸発させた。残渣として、透明の、明黄色固体（Ｔｇ＝６５℃）のＬＣＴ安定剤混合物３５０ｇが得られる。残留塩素化合物含有量は２１００ｍｇ／ｋｇである。

【００２８】

実施例１０：低量の塩素化合物を含むＬＣＴ安定剤混合物の製造

実施例１で得られた安定剤混合物の粗製クロロベンゼン溶液（３５％ｗ／ｗ）１０００ｇを撹拌下、１５℃まで冷却した。この混合物に、四ホウ酸ナトリウム十水和物（$Na_2B_4O_710H_2O$）１０．０ｇ（０．０２６モル）および水４．０ｇ（０．２２２モル）を添加した。上記混合物を、その間溶液の透明度を上げながら、２時間撹拌した。その後、粉末無水炭酸ナトリウム１０．１ｇ（０．０９５モル）を添加し、１時間撹拌した。次いで、酸化カルシウム５．０ｇ（０．０８９モル）を添加し、そして該混合物を１時間撹拌した。最後に、キーゼルグール　クラルセル　ＤＩＦ　Ｂ（Kieselgur Clarcel DIF B）（RTM）５．０ｇを添加し、２時間２５℃で撹拌した。ろ過後、１００ないし１１０℃／３５０ないし３１０ｍｂａｒで、そして最終的には１７０℃／＜１０ｍｂａｒで、真空回転式蒸発機を使用して、ろ液を蒸発させた。残渣として、透明の、明黄色固体（Ｔｇ＝６５℃）のＬＣＴ安定剤混合物３５０ｇが得られる。残留塩素化合物含有量は２５０ｍｇ／ｋｇである。

フロントページの続き

(74)代理人 100109690
弁理士 小野塚 薫
(74)代理人 100135035
弁理士 田上 明夫
(74)代理人 100131266
弁理士 ▲高▼ 昌宏
(74)代理人 100146237
弁理士 森 則雄
(74)代理人 100153475
弁理士 山田 清治
(74)代理人 100163360
弁理士 伴 知篤
(72)発明者 トアン，ビーン バン
スイス国，４３１０ ラインフェルデン，ハブスブルガーシュトラッセ ４
(72)発明者 サラテ，ロナルド
スイス国，４３１２ マグデン，マイエンゲスリ １

審査官 上村 直子

(56)参考文献 特公昭５０－０３５０９６（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０５－１７８８７０（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２７０８９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２２１２９０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２２１４９０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09K 15/32
C07F 9/145
C07F 9/48
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)