

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4359846号
(P4359846)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 9/6574 (2006.01)

C O 7 F 9/6574 C S P Z

C O 8 K 5/524 (2006.01)

C O 8 K 5/524

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00

請求項の数 5 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2004-509695 (P2004-509695)
 (86) (22) 出願日 平成15年5月22日(2003.5.22)
 (65) 公表番号 特表2005-528447 (P2005-528447A)
 (43) 公表日 平成17年9月22日(2005.9.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/005371
 (87) 国際公開番号 W02003/102004
 (87) 国際公開日 平成15年12月11日(2003.12.11)
 審査請求日 平成18年4月25日(2006.4.25)
 (31) 優先権主張番号 02405429.8
 (32) 優先日 平成14年5月30日(2002.5.30)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベッ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100068618
 弁理士 萼 経夫
 (74) 代理人 100104145
 弁理士 宮崎 嘉夫
 (74) 代理人 100093193
 弁理士 中村 壽夫
 (74) 代理人 100104385
 弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィットの非晶質ソリッド改質物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

59ないし63の範囲で溶融すること、及び特色のないX線回折図形を特徴とする、非晶質ソリッド形態のビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット。

【請求項2】

非晶質ソリッド形態のビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィットの製造方法であって、該方法は、前記化合物を溶融し、その溶融液を急速に冷却することからなる製造方法。

【請求項3】

請求項2記載の方法で得られる非晶質ソリッド形態のビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット。

【請求項4】

(a) 酸化、熱又は光誘発分解を受け易い有機材料、及び
 (b) 請求項1記載の非晶質ソリッド形態のビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット

からなる組成物。

【請求項5】

更に、前記成分(a)及び(b)の他に、更なる添加剤を含む請求項4記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

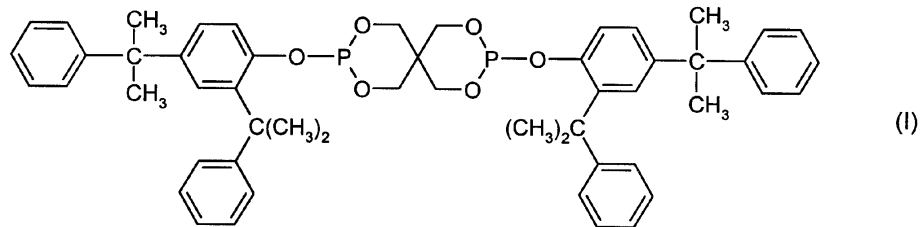
【0001】

本発明は、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィットの非晶質ソリッド改質物、前記改質物の製造方法、及び酸化、熱又は光誘発分解に対して、有機材料を安定化させるための、その使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィットは、式I【化1】



で表わされる化合物である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

式Iで表わされるこの化合物は、例えば、米国特許第5,364,895号明細書、米国特許第5,438,086号明細書、米国特許出願公開第2001/0023270号明細書、又は米国特許出願公開第2002/0040081号明細書に教示されるように、有機材料のための加工安定剤として有用である。式Iで表わされる化合物は、230ないし232で熔融する結晶生成物として開示されている[米国特許第5,438,086号明細書、実施例3、16欄、14行]。HDPEの吹込み成形及び天然ゴムの加工のように、比較的低い温度で加工する有機ポリマーを安定化する場合、結晶生成物形態の式Iで表わされる化合物の比較的高い融点は問題となる。その結果、添加剤は有機ポリマー内に均一に分布せず、添加剤安定剤の安定化性能に問題が生じる。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明によると、前記したより高い熔融生成物に関連する問題を受けない、非晶質形態の式Iで表わされる化合物が得られる。この新しい非晶質形態は、59ないし63の範囲内のガラス転移温度(T_g)及び特色のないX線回折図形を特徴とする。

【0005】

本発明はまた、非晶質ソリッド形態の、式Iで表わされるビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィットの製造方法であって、該方法は、前記化合物を熔融し、その熔融液を急速に冷却することからなる製造方法に関する。

【0006】

好ましい方法は、熔融材料を、30以下、より好ましくは、20近くに維持された冷却表面上に注ぐこと、好ましくは、滴下することからなる。好ましくは、冷却表面は、金属表面、例えば、サンドビック ロトフォーマー(登録商標: Sandvik Rotoformer)中にある金属表面である。熔融材料はまた、冷却表面上に、冷却ガスと共に、好ましくは、ノズルを通して噴霧され、非晶質の球状グラニュールを形成し得る。冷却ガスの温度は、好ましくは、30以下である。成形が熔融液からなされる場合、好ましくは、熔融液分布装置が、均一なペレットを形成するために使用される。このようにして得られた非晶質ソリッドは、慣用の方法によって、いかなる所望の粒子サイズまでも、更に粉碎又は粗砕され得る。

【0007】

本発明はまた、前記化合物を熔融し、その熔融液を急速に冷却することによって得られ

得る、59ないし63の範囲で溶融すること、及び特色のないX線回折図形を特徴とする、非晶質ソリッド形態のビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリートルジホスフィットに関する。

【0008】

本発明に従った非晶質ソリッドは、酸化、熱又は光誘発分解に対して、有機材料を安定化するために非常に適当である。

【0009】

このような有機材料の例は以下の通りである：

1. モノオレフィン及びジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテ-1-エン、ポリ-4-メチルペンテ-1-エン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイソプレン又はポリブタジエン、並びにシクロオレフィン、例えばシクロペンテン又はノルボルネンのポリマー、ポリエチレン(所望により架橋され得る)、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、高密度及び高分子量ポリエチレン(HDPE-HMW)、高密度及び超高分子量ポリエチレン(HDPE-UHMW)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(VLDPE)及び(ULDPE)である。

【0010】

ポリオレフィン、すなわち前の段落において例示したモノオレフィンのポリマー、好ましくは、ポリエチレン及びポリプロピレンは、異なる方法によりそしてとりわけ以下の方法により調製され得る：

a) ラジカル重合(通常は高圧下及び高温において)。

b) 周期表のIVb、Vb、VIb又はVIIII群の金属の一つ又はそれ以上を通常含む触媒を使用した触媒重合。これらの金属は通常、一つ又はそれ以上の配位子、典型的には-又は-配位し得るオキシド、ハロゲン化物、アルコレート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニル及び/又はアリールを有する。これらの金属錯体は遊離形態であるか、又は基材に、典型的には活性化塩化マグネシウム、チタン(III)クロリド、アルミナ又は酸化ケイ素に固定され得る。これらの触媒は、重合媒体中に可溶又は不溶であり得る。該触媒は重合においてそのまま使用され得、又は他の活性化剤、典型的には金属アルキル、金属ヒドリド、金属アルキルハライド、金属アルキルオキシド又は金属アルキルオキサンであって、該金属が周期表のIa、IIa及び/又はIIIIa群の元素であるものが使用され得る。活性化剤は、他のエステル、エーテル、アミン又はシリルエーテル基で都合良く変性され得る。これらの触媒系は大抵、フィリップス、スタンダード・オイル・インディアナ、チグラ-(-ナッタ)、TNZ(デュボン)、メタロセン又はシングルサイト触媒(SSC)と命名される。

【0011】

2. 1) で言及されたポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレン、ポリプロピレンとポリエチレン(例えば、PP/HDPE、PP/LDPE)の混合物、及び異なる型のポリエチレンの混合物(例えば、LDPE/HDPE)。

【0012】

3. モノオレフィン及びジオレフィンの互いの又は他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン/プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)及びその低密度ポリエチレン(LDPE)との混合物、プロピレン/ブテ-1-エンコポリマー、プロピレン/イソブチレンコポリマー、エチレン/ブテ-1-エンコポリマー、エチレン/ヘキセンコポリマー、エチレン/メチルペンテンコポリマー、エチレン/ヘプテンコポリマー、エチレン/オクテンコポリマー、エチレン/ビニルシクロヘキサニコポリマー、エチレン/シクロオレフィニコポリマー(例えば、エチレン/ノルボルネン様COC)、1-オレフィンが現場で生成されるエチレン/1-オレフィニコポリマー；プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソプレンコポリマー、エチレン/ビニルシクロヘキセンコポリマー、エチレン/アルキルアクリレートコポリマー、エチレン/アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー又はエチレン/アクリル

酸コポリマー及びそれらの塩（アイオノマー）並びにエチレンとプロピレン及びヘキサジエン、ジシクロペンタジエン又はエチリデン・ノルボルネンのようなジエンとのターポリマー；及びそのようなコポリマーの互いの及び１）で上述したポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン／エチレン・プロピレンコポリマー、ＬＤＰＥ／エチレン・酢酸ビニルコポリマー（ＥＶＡ）、ＬＤＰＥ／エチレン・アクリル酸コポリマー（ＥＡＡ）、ＬＬＤＰＥ／ＥＶＡ、ＬＬＤＰＥ／ＥＡＡ及び交互の又はランダムのポリアルキレンノ－酸化炭素コポリマー及びそれらの他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物。

【００１３】

４．水素化変性物（例えば粘着付与剤）を含む炭化水素樹脂（例えば炭素原子数５ないし９）及びポリアルキレン及びデンブンの混合物。

10

１．）ないし４．）のホモポリマー及びコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ・アイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有し得り；アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーもまた含まれる。

【００１４】

５．ポリスチレン、ポリ（ｐ－メチルスチレン）、ポリ（－メチルスチレン）。

【００１５】

６．スチレン、－メチルスチレン、ビニルトルエンの全ての異性体、とりわけｐ－ビニルトルエン、エチルスチレン、プロピルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセンの全ての異性体、及びそれらの混合物を含む芳香族ビニルモノマーから誘導された芳香族ホモポリマー及びコポリマー。ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ・アイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有し得り；アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーもまた含まれる。

20

【００１６】

６ａ．上述された芳香族ビニルモノマー及びエチレン、プロピレン、ジエン、ニトリル、酸、マレイン酸無水物、マレイミド、酢酸ビニル及び塩化ビニル又はアクリル誘導体及びその混合物から選択されたコモノマーを含むコポリマー、例えば、スチレン／ブタジエン、スチレン／アクリロニトリル、スチレン／エチレン（共重合体）、スチレン／アルキルメタクリレート、スチレン／ブタジエン／アルキルアクリレート、スチレン／ブタジエン／アルキルメタクリレート、スチレン／マレイン酸無水物、スチレン／アクリロニトリル／メチルアクリレート；スチレンコポリマー及び他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマー又はエチレン／プロピレン／ジエンターポリマーの高耐衝撃性の混合物；及びスチレン／ブタジエン／スチレン、スチレン／イソブレン／スチレン、スチレン／エチレン／ブチレン／スチレン又はスチレン／エチレン／プロピレン／スチレンのようなスチレンのブロックコポリマー。

30

【００１７】

６ｂ．６．）で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー、とりわけアタクチックポリスチレンを水素化することにより調製されるポリシクロヘキシルエチレン（ＰＣＨＥ）を含み、それはしばしばポリビニルシクロヘキサン（ＰＶＣＨ）として言及される。

40

【００１８】

６ｃ．６ａ．）で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー。ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ・アイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有し得り；アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーもまた含まれる。

【００１９】

７．スチレン又は－メチルスチレンのような芳香族ビニルモノマーのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン・スチレン又はポリブタジエン・アクリロニトリルコポリマーにスチレン；ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリル（又はメタクリロニトリル）；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びメ

50

チルメタクリレート；ポリブタジエンにスチレン及びマレイン酸無水物；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びマレイン酸無水物又はマレイミド；ポリブタジエンにスチレン及びマレイミド；ポリブタジエンにスチレン及びアルキルアクリレート又はメタクリレート；エチレン／プロピレン／ジエンターポリマーにスチレン及びアクリロニトリル；ポリアルキルアクリレート又はポリアルキルメタクリレートにスチレン及びアクリロニトリル；アクリレート／ブタジエンコポリマーにスチレン及びアクリロニトリル、並びにそれらの6)に列挙されたコポリマーとの混合物、例えばABS、MBS、ASA又はAESポリマーとして既知であるコポリマー混合物。

【0020】

8. ポリクロロプレン、塩化ゴム、イソブチレン-イソプレンの塩化及び臭化コポリマー（ハロブチルゴム）、塩化又はスルホ塩化ポリエチレン、エチレン及び塩化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ-及びコポリマー、とりわけハロゲン原子含有ビニル化合物のポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン並びに塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニル又は塩化ビニリデン／酢酸ビニルコポリマーのようなそれらのコポリマーのようなハロゲン原子含有ポリマー。

10

【0021】

9. , - 不飽和酸から誘導されたポリマー及びポリアクリレート及びポリメタクリレートのようなその誘導体；ブチルアクリレートで耐衝撃改善されたポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド及びポリアクリロニトリル。

20

【0022】

10. 9)で言及されたモノマーの互いの又は他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル／ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル／アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル／アルコキシアルキルアクリレート又はアクリロニトリル／ビニルハライドコポリマー又はアクリロニトリル／アルキルメタクリレート／ブタジエンターポリマー。

【0023】

11. 不飽和アルコール及びアミンから誘導されたポリマー又はそれらのアシル誘導体又はアセタール、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレエート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート又はポリアリルメラミン；並びに上の1)で言及されたオレフィンとそれらのコポリマー。

30

【0024】

12. ポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はビスグリシジルエーテルとそれらのコポリマーのような環式エーテルのホモポリマー及びコポリマー。

【0025】

13. ポリオキシメチレンのようなポリアセタール及びコモノマーとしてエチレンオキシドを含むポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリレートまたはMBSで変性されたポリアセタール。

40

【0026】

14. ポリフェニレンオキシド及びスルフィド、及びポリフェニレンオキシドとスチレンポリマー又はポリアミドとの混合物。

【0027】

15. 一方はヒドロキシル末端化されたポリエーテル、ポリエステル及びポリブタジエンと、他方は脂肪族又は芳香族のポリイソシアナートから誘導されたポリウレタン、並びにそれらの前駆体。

【0028】

16. ジアミシとジカルボン酸から及び／又はアミノカルボン酸又は対応するラクタムから誘導されたポリアミド及びコポリアミド、例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリ

50

アミド 6 / 6、6 / 10、6 / 9、6 / 12、4 / 6、12 / 12、ポリアミド 11、ポリアミド 12、m - キシレンジアミン及びアジピン酸から開始した芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミン及びイソフタル酸及び / 又はテレフタル酸から及び変性剤としてのエラストマーを用いて又は用いずに調製されたポリアミド、例えばポリ - 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド又はポリ - m - フェニレンイソフタルアミド；及び上述されたポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマー又は化学的に結合されたか又はグラフトされたエラストマーとのブロックコポリマー；又は例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルとのブロックコポリマー；ならびに EPDM 又は ABS で変性されたポリアミド又はコポリアミド；及び加工の間に縮合されたポリアミド (RIM ポリアミド系)。

10

【 0029 】

17. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミド - イミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントイン及びポリベンズイミダゾール。

【 0030 】

18. ジカルボン酸とジアルコールから及び / 又はヒドロキシカルボン酸又は対応するラクトンから誘導されたポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ - 1, 4 - ジメチロールシクロヘキサントテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート (PAN) 及びポリヒドロキシベンゾエート、並びにヒドロキシル末端化ポリエーテルから誘導されたブロックコポリエーテルエステル；及びまたポリカーボネート又は MBS で変性されたポリエステル。

20

【 0031 】

19. ポリカーボネート及びポリエステルカーボネート。

【 0032 】

20. ポリケトン。

【 0033 】

21. ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルケトン。

【 0034 】

22. フェノール / ホルムアルデヒド樹脂、尿素 / ホルムアルデヒド樹脂及びメラミン / ホルムアルデヒド樹脂のような一方はアルデヒド、他方はフェノール、尿素及びメラミンから誘導された架橋ポリマー。

30

【 0035 】

23. 乾性及び非乾性アルキド樹脂。

【 0036 】

24. 飽和及び不飽和ジカルボン酸と、架橋剤としての多価アルコール及びビニル化合物とのコポリマーから誘導される不飽和ポリエステル樹脂、及びまたその低易燃性のハロゲン含有変性体。

【 0037 】

25. 置換されたアクリレートから誘導された架橋性アクリル樹脂、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート又はポリエステルアクリレート。

40

【 0038 】

26. メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアネート、イソシアヌレート、ポリイソシアネート又はエポキシ樹脂で架橋されたアルキド樹脂、ポリエステル樹脂及びアクリレート樹脂。

【 0039 】

27. 脂肪族、脂環式、複素環式又は芳香族グリシジル化合物、例えば、促進剤あり、又はなしで、無水物又はアミン等の慣用の硬化剤を使用して架橋された、ビスフェノール A 及びビスフェノール F のグリシジリエーテルの生成物から誘導される架橋されたエポキシ樹脂。

【 0040 】

50

28．セルロース、ゴム、ゼラチン及び化学的に変性された、相同種類のそれらの誘導体、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース及び酪酸セルロース、又はメチルセルロースのようなセルロースエーテル；並びに、ロジン及びそれらの誘導体のような天然ポリマー。

【0041】

29．前述されたポリマーのブレンド（ポリブレンド）、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDM又はABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBT/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6及びコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS又はPBT/PET/PC。

10

【0042】

30．純粋なモノマー性化合物又はこのような化合物の混合物である、天然発生及び合成の有機材料、例えばミネラルオイル、動物又は植物性油脂、オイル及びワックス、又は合成エステル（例えばフタレート、アジペート、ホスフェート又はトリメリテート）に基づくオイル、脂肪及びワックス、及びまたいかなる重量比におけるミネラルオイルと合成エステルの混合物、典型的には、紡糸組成物として使用されるもの、並びに、このような材料の水性エマルジョン。

【0043】

31．天然又は合成ゴムの水性エマルジョン、例えば、天然ラテックス、又は、カルボキシ化スチレン/ブタジエンコポリマーのラテックス類。

20

【0044】

従って、本発明はまた、(a)酸化、熱又は光誘発分解を受け易い有機材料、及び(b)非晶質ソリッド形態のビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィットからなる組成物に関する。

【0045】

好ましくは、保護される有機材料は、天然、半合成又は合成ポリマーである。特に好ましいものは、熱可塑性ポリマー、とりわけ、ポリオレフィン、特に、ポリエチレン及びポリプロピレンである。

【0046】

30

熱及び酸化分解に対する、特に、熱可塑性プラスチックの加工中に起こるような、熱応力下における、本発明に従った化合物の作用が特に言及され得る。従って、非晶質ソリッド形態のビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィットは、加工安定剤としての使用において非常に適当である。

【0047】

好ましくは、本発明に従った非晶質ソリッド形態のビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィットは、安定化される有機材料の重量に対して、0.01ないし10%、例えば、0.01ないし5%、好ましくは、0.05ないし3%、特に、0.05ないし1%の量で、安定化される材料へ添加される。

【0048】

40

本発明に従った組成物は、非晶質ソリッド形態のビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィットの他に、更なる添加剤、例えば、以下のものを含み得る：

1．抗酸化剤

1.1．アルキル化モノフェノール、

例えば、2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノール、2-第三ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール

50

、2, 4, 6 - トリシクロヘキシルフェノール、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メトキシメチルフェノール、線状又は側鎖において分岐したノニルフェノール、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。

【0049】

1. 2. アルキルチオメチルフェノール、

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

10

【0050】

1. 3. ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン、

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

20

【0051】

1. 4. トコフェロール、

例えば、 α - トコフェロール、 β - トコフェロール、 γ - トコフェロール、 δ - トコフェロール及びそれらの混合物(ビタミンE)。

【0052】

1. 5. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、

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

30

【0053】

1. 6. アルキリデンビスフェノール、

例えば、2, 2' - メチレンビス(6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(6 - 第三ブチル - 4 - エチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス[4 - メチル - 6 - (- メチルシクロヘキシル) - フェノール]、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(6 - ノニル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス(4, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス(6 - 第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス[6 - (- メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、2, 2' - メチレンビス[6 - (- ジメチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、4, 4' - メチレンビス(6 - 第三ブチル - 2 - メチルフェノール)、1, 1 - ビス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、2, 6 - ビス(3 - 第三ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェノール、1, 1, 3 - トリス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、1, 1 - ビス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - n - ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3, 3 - ビス(3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) ブチレート]、ビス(3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ジシクロペンタジエン、ビス[2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルベンジル) - 6 - 第三ブチル - 4 - メ

40

50

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。

【0054】

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。

10

【0055】

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、ビス - [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。

20

【0056】

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。

【0057】

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 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート。

30

40

【0058】

1. 11. ベンジルホスホネート、

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

【0059】

50

1. 12. アシルアミノフェノール、

例えば、4 - ヒドロキシラウラニリド、4 - ヒドロキシステアラニリド、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。

【0060】

1. 13. - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、n - オクタノール、i - オクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N' - ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

【0061】

1. 14. - (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸のエステルであって、一価または多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、n - オクタノール、i - オクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N' - ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン；3, 9 - ビス[2 - {3 - (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ} - 1, 1 - ジメチルエチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5] - ウンデカンとのエステル。

【0062】

1. 15. - (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N' - ビス(ヒドロキシエチル) - オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

【0063】

1. 16. 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N' - ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

【0064】

1. 17. - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド、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 (ユニロイヤル社製ナウガードXL - 1; 登録商標: Naugard)。

【0065】

1. 18. アスコルビン酸 (ビタミンC)

10

【0066】

1. 19. アミン酸化防止剤、

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 - メチルヘブチル) - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジシクロヘキシル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス (2 - ナフチル) - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1 - メチルヘブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、4 - (p - トルエンスルファモイル) ジフェニルアミン、N, N' - ジメチル - N, N' - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N - アリルジフェニルアミン、4 - イソプロボ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ジフェニルアミンの混合物、2, 3 - ジヒドロ - 3, 3 - ジメチル - 4H - 1, 4 - ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルフェノチアジンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三オクチルフェノチアジンの混合物、N - アリルフェノチアジン、N, N, N', N' - テトラフェニル - 1, 4 - ジアミノブテ - 2 - エン。

20

30

40

【0067】

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、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 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (5' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェニル) 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) - 5 - クロロベン

50

ゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)
 - 5 - クロロ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) 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) 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) ベンゾトリアゾール、2 - (3' , 5' - ビス (, - ジメチルベンジ
 ル) - 2' - ヒドロキシフェニル) 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
 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) 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) 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) 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) 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) ベンゾトリアゾール、2 , 2' - メチレンビス [4 - (1 , 1 , 3
 , 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾレ - 2 - イルフェノール] ; 2 - [3
 ' - 第三ブチル - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル) - 2' - ヒドロキシ - フェニ
 ル] - 2 H - ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール 300 とのエステル交換生成
 物 ; R が 3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - 2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イ
 ルフェニル基を表す [R - CH₂CH₂ - COO - CH₂CH₂ -]₂ - 、2 - [2' - ヒド
 ロキシ - 3' - (, - ジメチルベンジル) - 5' - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチル
 ブチル) フェニル] ベンゾトリアゾール ; 2 - [2' - ヒドロキシ - 3' - (1 , 1 ,
 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 5' - (, - ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾ
 トリアゾール。

10

20

【0068】

2 . 2 . 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、

例えば、4 - ヒドロキシ、4 - メトキシ、4 - オクチルオキシ、4 - デシルオキシ、4
 - ドデシルオキシ、4 - ベンジルオキシ、4 , 2' , 4' - トリヒドロキシ及び2' - ヒ
 ドロキシ - 4 , 4' - ジメトキシ誘導体。

30

【0069】

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。

40

【0070】

2 . 4 . アクリレート、

例えば、エチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、イソオクチル - シア
 ノ - , - ジフェニルアクリレート、メチル - カルボメトキシシンナメート、メチル
 - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、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。

【0071】

2 . 5 . ニッケル化合物、

50

例えば、*n*-ブチルアミン、トリエタノールアミン又は*N*-シクロヘキシルジエタノールアミンのような他の配位子を伴うか又は伴わない1:1又は1:2錯体のような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、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、例えば4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第三ブチルベンジルホスホン酸のメチル又はエチルエステル、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、他の配位子を伴うか又は伴わない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。

【0072】

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)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)*n*-ブチル-3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸の縮合物、*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-第三オクチルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンの線状又は環状縮合物、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)スクシネート、*N, N'*-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレンジアミンと4-モルホリノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンの線状又は環状縮合物、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)エタンの縮合物、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)エタンの縮合物、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-と4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンの混合物、*N, N'*-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-シクロヘキシルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンの縮合物、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物(CAS登録番号[136504-96-6]); 1, 6-ヘキサンジアミンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン並びに*N, N*-ジブチルアミンと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物(CAS登録番号[192268-64-7]); *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

10

20

30

40

50

- 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) エテン、 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。

10

【 0 0 7 3 】

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 - 第三ブトキサニリド、 2 , 2 ' - ジドデシルオキシ - 5 , 5 ' - ジ - 第三ブトキサニリド、 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及び o - 及び p - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。

20

【 0 0 7 4 】

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

例えば、 2 , 4 , 6 - トリス (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - (2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - (2 , 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 - オクチルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (4 - メチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 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 - トリデシルオキシフェニル) - 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 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシプロポキシ) フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシプロポキシ) フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - [4 - (ドデシルオキシ / トリデシルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) - 2 - ヒドロキシフェニル] - 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 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシルオキシプロポキシ) 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 - ヘキシルオキシ) 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 , 4 , 6 - トリス [2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - ブトキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) フェニル] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 6 - フェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - { 2 - ヒドロキシ - 4 - [3 - (2 - エチルヘキシル - 1 - オキシ) - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ] 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。

30

40

【 0 0 7 5 】

3 . 金属奪活剤、

例えば、 N , N ' - ジフェニルオキサミド、 N - サリチラル - N ' - サリチロイル - ヒ

50

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。

【0076】

4. ホスフィット及びホスホナイト、

例えば、トリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキルホスフィット、フェニルジアルキルホスフィット、トリス (ノニルフェニル) ホスフィット、トリラウリルホスフィット、トリオクタデシルホスフィット、ジステアリルペンタエリトリールジホスフィット、トリス (2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル) ホスフィット、ジイソデシルペンタエリトリールジホスフィット、ビス (2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル) ペンタエリトリールジホスフィット、ビス (2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリトリールジホスフィット、ジイソデシルオキシペンタエリトリールジホスフィット、ビス (2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル) ペンタエリトリールジホスフィット、トリス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 - 12 H - ジベンズ [d, g] - 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、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - 第三ブチル - 12 - メチル - ジベンズ [d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、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、5 - ブチル - 5 - エチル - 2 - (2, 4, 6 - トリ - 第三ブチルフェノキシ) - 1, 3, 2 - ジオキサホスフィラン。

【0077】

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、水素化牛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。

【0078】

6. ニトロソ、

例えば、N - ベンジル - - フェニルニトロソ、N - エチル - - メチルニトロソ、N - オクチル - - ヘプチルニトロソ、N - ラウリル - - ウンデシルニトロソ、N - テトラデシル - - トリデシルニトロソ、N - ヘキサデシル - - ペンタデシルニトロソ、N - オクタデシル - - ヘプタデシルニトロソ、N - ヘキサデシル - - ヘプタデシルニトロソ、N - オクタデシル - - ペンタデシルニトロソ、N - ヘプタデシル - - ヘプタデシルニトロソ、N - オクタデシル - - ヘキサデシルニトロソ、水素化牛脂アミンから誘導された N, N - ジアルキルヒドロキシルアミンから誘導されたニトロソ。

【0079】

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。

【0080】

8. 過酸化物捕捉剤、

例えば、 α -チオジプロピオン酸のエステル、例えば、ラウリル、ステアリル、ミリスチ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の亜鉛塩、亜鉛ジブチルジチオカルバメート、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリトリールテトラキス(α -ドデシルメルカプト)プロピオネート。

【0081】

9. ポリアミド安定剤

例えば、ヨウ化物及び/又はリン化合物と組み合わせた銅塩及び二価マグネシウムの塩。

【0082】

10. 塩基性補助安定剤

例えば、メラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアンジアミド、トリアリルシアヌレート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、例えばカルシウムステアレート、亜鉛ステアレート、マグネシウムベヘネート、マグネシウムステアレート、ナトリウムリシノレート及びカリウムパルミテート、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。

【0083】

11. 核剤、

例えば、タルクのような無機物質、二酸化チタン、酸化マグネシウムのような金属酸化物、好ましくは、アルカリ土類金属のホスフェート、炭酸塩又は硫酸塩；モノ-又はポリカルボン酸のような有機化合物及びそれらの塩、例えば、4-第三ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウム又は安息香酸ナトリウム；イオンコポリマー(アイオノマー)のようなポリマー化合物。特に好ましいものは、1,3:2,4-ビス(3',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ジ(パラメチルベンジリデン)ソルビトール、及び1,3:2,4-ジ(ベンジリデン)ソルビトールである。

【0084】

12. 充填剤及び強化剤、

例えば、炭酸カルシウム、シリケート、ガラス繊維、ガラス球、アスベスト、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物及び金属水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉及び他の天然物の粉末又は繊維、合成繊維。

【0085】

13. 他の添加剤

例えば、可塑剤、滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、触媒、流れ調整剤、蛍光増白剤、防炎加工剤、静電防止剤及び発泡剤。

【0086】

14. ベンゾフラノ-2-オン及びインドリノン、

例えば、米国特許第4,325,863号明細書；米国特許第4,338,244号明細書；米国特許第5,175,312号明細書；米国特許第5,216,052号明細書；米国特許第5,252,643号明細書；独国特許出願公開第4316611号明細書；独国特許出願公開第4316622号明細書；独国特許出願公開第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るもの、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-ベンゾフラノ-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]ベンゾフラノ-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)ベンゾフラノ-2-オン]、5,7-ジ-第三ブチル-3-(4-エトキシフェニル)ベンゾフラノ-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ノ-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ノ-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ノ-2-オン、3-(2,3-ジメチルフ

10

20

30

40

50

ェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン。

【 0 0 8 7 】

1 4 で列挙されたベンゾフラノ - 2 - オンを除いて、補助安定剤は、例えば、安定化される材料の総重量に対して、0 . 0 1 ないし 1 0 % の濃度で添加される。

【 0 0 8 8 】

1 4 で列挙されたベンゾフラノ - 2 -オンは、安定化される材料の総重量に対して、0 . 0 0 0 5 ないし 1 0 % 、好ましくは、0 . 0 0 1 ないし 5 % 、特に、0 . 0 1 ないし 2 % の濃度で添加される。

【 0 0 8 9 】

更なる好ましい組成物は、成分 (a) 及び (b) の他に、更なる添加剤、特に、フェノール系抗酸化剤、光安定剤及び / 又は加工安定剤を含む。

10

【 0 0 9 0 】

好ましい加工安定剤は、例えば、ホスフィット、ホスホナイト及び / 又はベンゾフラノ - 2 - オンである。

【 0 0 9 1 】

特に好ましい添加剤は、フェノール系抗酸化剤 (リストの項目 1) 、立体障害性アミン (リストの項目 2 . 6) 、ホスフィット及びホスホナイト (リストの項目 4) 、ペルオキシド破壊化合物 (リストの項目 5) 及びベンゾフラノ - 2 - オン (リストの項目 1 4) である。

【 0 0 9 2 】

20

ポリマー状有機材料中への非晶質ソリッド形態のビス (2 , 4 - ジクミルフェニル) ペンタエリトリートルジホスフィット、及び所望による更なる添加剤の配合は、例えば、成形前又は間の既知の方法によって、もしくは、溶解又は分散した化合物をポリマー状有機材料に適用し、適当ならば、その後、溶媒をゆっくり蒸発させることによって行われる。本発明に従った非晶質ソリッド改質物はまた、例えば、2 . 5 ないし 2 5 重量 % の濃度で、それらを含むマスターバッチの形態で、安定化される材料へ添加され得る。

【 0 0 9 3 】

本発明に従った非晶質ソリッド改質物はまた、重合前又は間、もしくは架橋前に添加され得る。

【 0 0 9 4 】

30

本発明に従った非晶質ソリッド改質物は、純粋な形態で、又はワックス、オイルもしくはポリマー中にカプセル化された形態で安定化される材料中に配合され得る。

【 0 0 9 5 】

本発明に従った非晶質ソリッド改質物はまた、安定化されるポリマー上に噴霧され得る。本発明に従った非晶質ソリッド改質物は、他の添加剤 (例えば、上記した慣用の添加剤) 又はそれらの熔融液を希釈することができるため、これらの添加剤と一緒に、安定化されるポリマー上に噴霧することもできる。重合触媒の失活間の噴霧による添加は、特に有利であり、それは、例えば、失活のために使用されるスチームとして、噴霧において使用することができる。

【 0 0 9 6 】

40

粒状重合されたポリオレフィンの場合、例えば、噴霧によって、所望による他の添加剤と共に、本発明に従った非晶質ソリッド改質物を適用することは有利であり得る。

【 0 0 9 7 】

このように安定化された材料は、多種多様な形態で、例えば、フィルム、ファイバー、テープ、成形組成物、異形材、又はペイント、接着剤又はセメントのためのバインダーとして使用され得る。

【 0 0 9 8 】

既に言及したように、保護される有機材料は、好ましくは、有機、特に、合成ポリマーである。これらのうち、保護される材料は、特に有利な熱可塑性材料、とりわけ、ポリオレフィンである。加工安定剤 (熱安定剤) としての、非晶質ソリッド形態のビス (2 , 4

50

- ジクミルフェニル) ペンタエリトリールジホスフィットの優れた有効性は、特に言及されるべきである。このために、その加工前又は間に、ポリマーに添加することは有利である。しかしながら、分解、例えば、光誘発又は熱酸化分解に対して、他のポリマー、例えば、エラストマー、滑剤又は圧媒液も安定化させることもできる。エラストマーの場合、上記の可能な有機材料のリストを参照。

【0099】

適当な滑剤及び圧媒液は、例えば、鉱油、又は合成油、又はそれらの混合物ベースである。滑剤は当業者にとって既知であり、関連した技術文献中、例えば、Dieter Klammann, "Schmierstoffe und verwandte Produkte" (パーラグ ケミ, ウェインハイム 1982年)、Schewe-Kobek, "Das Schmiermittel-Taschenbuch" (ドクター・アルフレッド ヒューシグ-パーラグ, ヘidelberg, 1974年) 及び "Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie" 13巻、85-94頁 (パーラグ ケミ, ウェインハイム 1977年) に記載されている。

10

【0100】

従って、本発明の好ましい態様は、酸化、熱又は光誘発分解に対する有機材料のための安定剤としての、非晶質ソリッド形態のビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィットの使用である。

【0101】

本発明に従った非晶質ソリッド改質物は、好ましくは、熱可塑性ポリマーの加工安定剤(熱安定剤)として使用される。

20

【0102】

本発明はまた、非晶質ソリッド形態のビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィットを、有機材料中に配合すること、又は有機材料に適用することからなる、酸化、熱又は光誘発分解に対し、有機材料を安定化するための方法を提供する。

【0103】

本発明の、非晶質ソリッド形態のビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィットは、従来技術の結晶形態のものとは比べ、ポリマー中及び滑剤中等の有機材料中に、より速い溶解速度及びより良好な溶解性を示す。これは、230ないし232で溶融する従来技術の化合物と比べて、配合中に、本発明の、非晶質ソリッド形態のビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィットと有機材料のより良好な相溶性及びより均一な分布を提供する。

30

【0104】

示差走査熱量(DSC)測定は、整列されたアルミニウム槽を備え、300まで1分当り+10で温度走査するメットラーDSC 820上で行った。

【0105】

X線回折図形は、ニッケルフィルターと共にCu-K放射線を使用して、フィリップスノレルコX線回折装置上で記録した。

【0106】

以下の実施例で本発明を更に説明する。部又はパーセントは重量に関する。

40

【0107】

実施例1：非晶質ソリッド形態のビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィットの製造

式Iで表わされる化合物、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィットを米国特許第5, 438, 086号明細書の実施例3の方法に従って製造した。透明な熔融液が得られるまで、融点が230ないし232のその結晶化合物を250まで加熱した。熔融材料を20に維持した冷却表面上にそそぐことによって、熔融液を急速に冷却し、61のT_g(DSC)(1分当り+10の標準加熱速度で測定)を有する非晶質ソリッドを得た。明澄透明のソリッドを、乳鉢及び乳棒を使用して、都合

50

良く粉碎し、白色粉末とした。Cu - K を使用して得られた X 線回折図形は特色がなかった。

【0108】

実施例 2：ビス(2, 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィットとイルガフォス 168 (登録商標：I r g a f o s 168) の非晶質ブレンド(1 : 1) の製造

実施例 1 と同様にして、透明な熔融液が得られるまで、結晶性ビス(2, 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット及びイルガフォス 168 (登録商標：I r g a f o s 168) [トリス(2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)ホスフィット；チバ スペシャルティ ケミカルズ インコーポレーテッド] の 1 : 1 混合物を 250 まで加熱した。熔融材料を 20 に維持した冷却表面上にそそぐことによって、熔融液を急速に冷却し、54 の T_g (DSC) (1 分当り + 10 の標準加熱速度で測定) を有する非晶質 1 : 1 ブレンドを得た。

【0109】

実施例 3：ビス(2, 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィットとイルガフォス 12 (登録商標：I r g a f o s 12) の非晶質ブレンド(1 : 1) の製造

実施例 1 と同様にして、透明な熔融液が得られるまで、結晶性ビス(2, 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット及びイルガフォス 12 (登録商標：I r g a f o s 12) [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' - ピフェニル - 2, 2' - ジイル)ホスフィット；チバ スペシャルティ ケミカルズ インコーポレーテッド] の 1 : 1 混合物を 250 まで加熱した。熔融材料を 25 に維持した冷却表面上にそそぐことによって、熔融液を急速に冷却し、73 の T_g (DSC) (1 分当り + 10 の標準加熱速度で測定) を有する非晶質 1 : 1 ブレンドを得た。

【0110】

実施例 4：ビス(2, 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィットとイルガフォス P - EPQ (登録商標：I r g a f o s P - EPQ) の非晶質ブレンド(1 : 1) の製造

実施例 1 と同様にして、透明な熔融液が得られるまで、結晶性ビス(2, 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット及びイルガフォス P - EPQ (登録商標：I r g a f o s P - EPQ) [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；チバ スペシャルティ ケミカルズ インコーポレーテッド] の 1 : 1 混合物を 250 まで加熱した。熔融材料を 20 に維持した冷却表面上にそそぐことによって、熔融液を急速に冷却し、63 の T_g (DSC) (1 分当り + 10 の標準加熱速度で測定) を有する非晶質 1 : 1 ブレンドを得た。

【0111】

実施例 5：ビス(2, 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィットとイルガノックス 1010 (登録商標：I r g a n o x 1010) の非晶質ブレンド(1 : 1) の製造

実施例 1 と同様にして、透明な熔融液が得られるまで、結晶性ビス(2, 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット及びイルガノックス 1010 (登録商標：I r g a n o x 1010) (ペンタエリトリトールテトラキス[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]；チバ スペシャルティ ケミカルズ インコーポレーテッド) の 1 : 1 混合物を 250 まで加熱した。熔融材料を 20 に維持した冷却表面上にそそぐことによって、熔融液を急速に冷却し、53 ないし 55 の T_g (DSC) (1 分当り + 10 の標準加熱速度で測定) を有する非晶質 1 : 1 ブレンドを得た。

【0112】

実施例 6：ビス(2, 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット、

イルガノックスHP136（登録商標：Irganox HP 136）及びイルガノックス1010（登録商標：Irganox 1010）の非晶質ブレンド（6：1：3）の製造

実施例1と同様にして、透明な熔融液が得られるまで、結晶性ビス（2，4 - ジクミルフェニル）ペンタエリトリートルジホスフィット、イルガノックスHP136（登録商標：Irganox HP 136）（構造は表2の終わりの脚注参照；チバ スペシャルティ ケミカルズ インコーポレーテッド）及びイルガノックス1010（登録商標：Irganox 1010）（ペンタエリトリートルテトラキス〔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〕；チバ スペシャルティ ケミカルズ インコーポレーテッド）の6：1：3混合物を250℃まで加熱した。熔融材料を200℃に維持した冷却表面上にそそぐことによって、熔融液を急速に冷却し、50℃のT_g（DSC）（1分当り+10℃の標準加熱速度で測定）を有する非晶質6：1：3ブレンドを得た。

【0113】

実施例7：複数押出されたポリプロピレンホモポリマーの安定化

ポリプロピレンホモポリマー（PH350）3kgを0.05%ステアリン酸カルシウム及び表1に従った添加剤と共にドライブレンドした。その後、このブレンドをベルストルフ（登録商標：Berstorf）の2軸スクリー押出機（ZSK25、L/D=46）中で、最大240℃の温度で押出した。押出物を、水槽を通して圧伸成形することによって冷却し、その後、粗砕した。このグラニュールを繰返し押出した。3回押出した後、そのメルトフローインデックス（MFI）及び黄色度指数（YI）を測定した。

分子量の変化は、ゴートフェート メルトフローインデクサー（Gottfert melt flow indexer）及び以下に示されたような荷重で測定される、ASTM-D-1238-70に従ったメルトフローインデックス（MFI）に関して報告された。MFI測定の実験誤差は、190g及び2.16kg荷重で測定したMFIにおいて±0.03、190g及び5kg荷重で測定したMFIにおいて±0.06、及び190g及び10kg荷重で測定したMFIにおいて±0.1であると理解される。メルトインデックスの実質的な減少は、安定化が乏しいことを示す。色質は、ASTM1926-70黄色度試験に従って、グラニュールに対して決定される、黄色度指数（YI）に関して報告された。低いYI値は、試料のわずかな変色を示し、高いYI値は、試料のひどい変色を示す。結果を表1にまとめた。

表1：

【表1】

実施例	添加剤	YI 1回押 出し後	YI 3回押 出し後	MFI 1回押 出し後	MFI 3回押 出し後
実施例 7a ^{a)}	0.050 % イルガノックス1010 ^{c)} (登録商標:Irganox 1010) 0.025 % イルガフォス168 ^{d)} (登録商標:Irgafos 168) 0.025 % トベルホス S 9228T ^{e)} (登録商標:Doverphos S 9228T)	-1.16	2.01	3.67	5.83
実施例 7b ^{b)}	0.050 % イルガノックス1010 ^{c)} (登録商標:Irganox 1010) 0.050 % 実施例2の化合物	-1.16	1.62	3.60	5.27

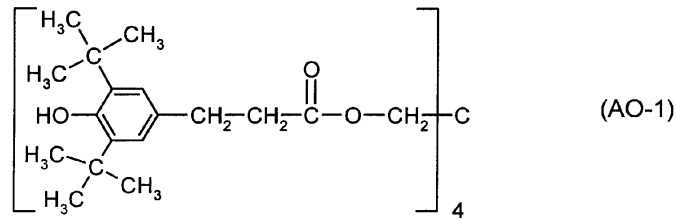
a) 比較例

b) 本発明に従った例

c) イルガノックス1010（登録商標：Irganox 1010）（チバ スペシャルティ ケミカルズ インコーポレーテッド）

ルティ ケミカルズ インコーポレーテッド) は、式 A O - 1

【化 2】



で表わされる化合物である。

d) イルガフォス 168 (登録商標: I r g a f o s 168) (チバ スペシャルティ ケミカルズ インコーポレーテッド) は、トリス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル) ホスフィットである。

e) ドベルホス S 9228 T (登録商標: D o v e r p h o s S 9228 T) は、米国特許第 5,438,086 号明細書の実施例 3 の方法に従って製造された、結晶形態のビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィット(融点 230 ないし 232)である。

【0114】

実施例 8: 複数押出されたポリプロピレンホモポリマーの安定化

ポリプロピレンホモポリマー(PH350)3kgを0.05%ステアリン酸カルシウム及び表2に従った添加剤と共にドライブレンドした。その後、このブレンドをベルストルフ(登録商標: B e r s t o r f f)の2軸スクリーウ押出機(ZSK25、L/D=46)中で、最大240の温度で押出した。押出物を、水槽を通して圧伸成形することによって冷却し、その後、粗砕した。このグラニュールを繰返し押出した。3回押出した後、そのメルトフローインデックス(MFI)及び黄色度指数(YI)を、実施例7と同様に測定した。その結果を表2にまとめた。

表 2:

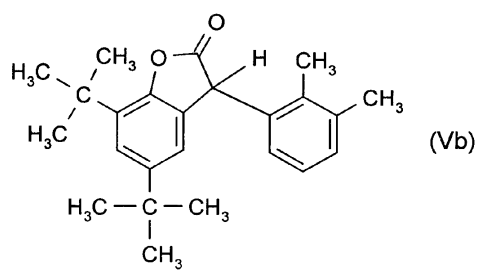
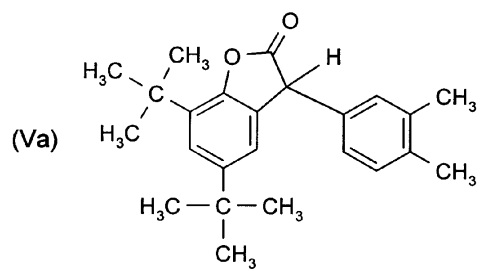
【表 2】

実施例	添加剤	YI 1回押 出し後	YI 3回押 出し後	MFI 1回押 出し後	MFI 3回押 出し後
実施例 8a ^{a)}	0.030% イルガノックス1010 ^{c)} (登録商標:Irganox 1010) 0.010% イルガノックス HP 136 ^{f)} (登録商標:Irganox HP 136) 0.060% ドベルホス S 9228T ^{e)} (登録商標:Doverphos S 9228T)	-1.75	0.94	3.35	4.44
実施例 8b ^{b)}	0.100% 実施例 6 の化合物	-1.98	-0.70	3.47	5.37

脚注 a)、b)、c) 及び e) の説明については、表 1 の端部を参照。

f) イルガノックス HP 136 (登録商標: I r g a n o x H P 136) (チバ スペシャルティ ケミカルズ インコーポレーテッド) は、式 V a で表わされる化合物約 85 重量部及び式 V b で表わされる化合物約 15 重量部の混合物である。

【化 3】



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 100131266
弁理士 高 昌宏
- (74)代理人 100093414
弁理士 村越 祐輔
- (74)代理人 100131141
弁理士 小宮 知明
- (72)発明者 ティボウ, ダニエル
フランス国, エフ - 6 8 7 3 0 プロッツヘイム, ルー アルマ, 2

審査官 本堂 裕司

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2004/164279 (US, A1)
特開平10-101944 (JP, A)
特開平8-245958 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C07F 9/6574
C08K 5/524
C08L 101/00
CA/REGISTRY(STN)