



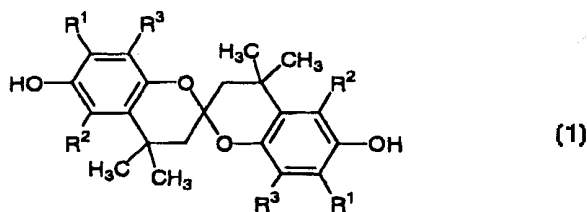
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08K 5/1575, 5/524, 5/13, 5/53, 5/527, 5/521, C08L 101/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/52090</p> <p>(43) 国際公開日 2000年9月8日(08.09.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01052</p> <p>(22) 国際出願日 2000年2月24日(24.02.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/51769 1999年2月26日(26.02.99)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 吉富ファインケミカル株式会社 (YOSHITOMI FINE CHEMICALS, LTD.)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 勝山和樹(KATSUYAMA, Kazuki)[JP/JP] 常陰明人(TSUNEKAGE, Akito)[JP/JP] 〒113-0034 東京都文京区湯島一丁目6番7号 吉富ファインケミカル株式会社 東京事業所内 Tokyo, (JP) 井上 健(INOUE, Takeshi)[JP/JP] 〒871-8550 福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉富ファインケミカル株式会社 研究開発部研究所内 Fukuoka, (JP)</p>	<p>堀江松一(HORIE, Shoichi)[JP/JP] 〒510-0103 三重県三重郡楠町大字北五味塚1480番地 吉富ファインケミカル株式会社 研究開発部研究所 久寿分室内 Mie, (JP)</p> <p>須賀 守(SUGA, Mamoru)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号 吉富ファインケミカル株式会社 研究開発部開発部内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 高島 一(TAKASHIMA, Hajime) 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町三丁目3番9号 (湯木ビル) Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, ID, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: POLYMERIC MATERIAL COMPOSITION AND STABILIZER COMPOSITION BOTH CONTAINING SPIROCHROMAN COMPOUND

(54)発明の名称 スピロクロマン化合物を含有する高分子材料組成物および安定剤組成物

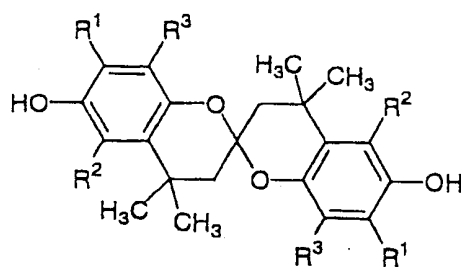


(57) Abstract

A stabilizer composition for organic polymeric materials which comprises (a) a compound represented by general formula (1) (wherein R¹, R², and R³ each represents hydrogen, hydroxy, C₁₋₄ alkoxy, or C₁₋₄ linear or branched alkyl), (b) a phenolic antioxidant, and (c) a phosphorus compound antioxidant, the amount of the ingredient (a) and the sum of the ingredients (b) and (c) being 0.5 to 10 wt.% and 99.5 to 90 wt.%, respectively, based on the total amount of the ingredients (a), (b), and (c); and an organic polymeric material composition obtained by compounding an organic polymer with the stabilizer composition. Using the stabilizer composition as a stabilizer for an organic polymeric material gives a stabilized organic polymeric material having excellent processing stability and satisfactory heat resistance.

(57)要約

本発明は、(a)一般式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ水素原子、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基、または炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基を示す。)により表される化合物、(b)フェノール系酸化防止剤、および(c)リン系酸化防止剤を含有し、これらの総量に対して、一般式(1)により表される化合物を0.5~10重量%、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との総量を99.5~90重量%の割合で含有する有機高分子材料用安定剤組成物に関する。本発明はまた、有機高分子に上記の安定剤組成物を配合してなる有機高分子材料組成物に関する。本発明の安定剤組成物を、有機高分子材料の安定剤として使用することにより、加工安定性に優れ、加えて耐熱性も良好な安定化された有機高分子材料を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レント	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

スピロクロマン化合物を含有する高分子材料組成物および安定剤組成物

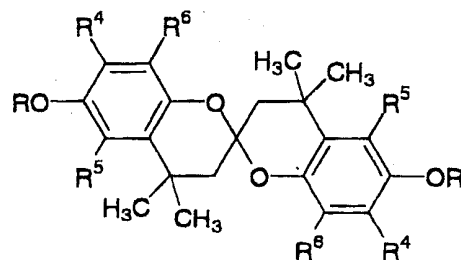
技術分野

本発明は安定化された有機高分子材料組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、酸化、熱、光により劣化を起こす有機高分子材料に対して、加工時および使用時に熱履歴を受けても、物性変化や外観変化などの品質低下を起こしにくい安定化された有機高分子材料組成物に関する。本発明はまた、そのような安定化された有機高分子材料組成物を得るために用いる添加剤である有機高分子材料用安定剤に関する。

背景技術

天然高分子、合成高分子、油脂、潤滑油、作動油などの有機化合物よりなる有機高分子材料は、酸化、熱、光などにより劣化を受けて有用性を減じるので、種々の酸化防止剤とよばれる安定剤が研究開発されて、これら有機高分子に添加し、劣化を受けにくい有機高分子材料組成物を得ている。

特公昭59-44343号公報には、本発明における有機高分子材料用安定剤の必須構成成分の類似化合物である一般式(2)



(式中、Rは置換または未置換のアルキル基や水素原子などを、R⁴、R⁵およびR⁶は、水素原子、置換または未置換のアルキル基などを示す。)により表される化合物が、有機合成高分子材料、油脂類および石油類の酸化防止剤として請求の範囲に記載されている。特公昭59-44343号公報には、一般に一般式

(2)の酸化防止剤は、安定化しようとする材料に対しその0.001~30重量%の割合で添加され使用されることが記載されている。さらに、その他の酸化防止剤と併用して使用できることも記載されているが、実施例には有機高分子材料に対して0.05重量%以下の量を配合した例はなく、また他の成分との併用についても具体例は記載されておらず、加工安定性に関しては記載も示唆もされていない。

また、特公昭49-20977号公報には、下記一般式(1)により表される化合物またはその類似化合物が、カラー写真の色素像に対する褐色化防止剤として使用できることが記載されている。

本発明における有機高分子材料用安定剤のもう一つの必須構成成分であるフェノール系酸化防止剤は、1930年代に研究開発され、有機高分子材料の酸化防止剤としてよく知られて、広範囲に用いられている。

本発明における有機高分子材料用安定剤の構成成分として用いられるリン系酸化防止剤は、1940年代に研究開発され、有機高分子材料の酸化防止剤としてよく知られて、広範囲に用いられている。

また、異なった効果を同時に発現させたり相乗効果を得るために、複数の種類の酸化防止剤を組み合わせ使用することも行なわれている。例えば、特公昭56-5417号公報および特公昭56-32339号公報には、ホスファイト化合物やホスホナイト化合物を有機高分子材料の加工時安定化剤として、ヒンダードフェノール化合物と併用して使用することにより、加工時の安定性に優れ、着色も抑制されることを特徴とする有機高分子材料を得られることが記載されている。

ところで、特開平7-233160号公報の段落番号0226に記載された実施例14には、3-(3,4-ジメチルフェニル)-5,7-ジ第3級ブチルー3H-ベンゾフラン-2-オン(同公報では、化合物103と表記)が記載されている。この化合物は、1997年2月23日~26日に米国テキサス州ヒューストンにて行われたポリオレフィンに関する国際会議(Polyolefins X international conference)にて発表された、「ポリマー安定化による飛躍的な

進歩 (A major breakthrough in polymer stabilization)」と題する C. K r o h n k e による講演の資料にも記載されており、フェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤の相乗化剤として記載されている。しかしながら、有機高分子材料の安定化における相乗化効果は満足できるものではなかった。

高速成型のための高温化やエンジニアリングプラスチック等とのアロイによる高温成型などにも対応できる耐熱性に加えて、特に、加工安定性に対して少量で効果のある優れた酸化防止剤の要求に答える方策が求められている。

発明の開示

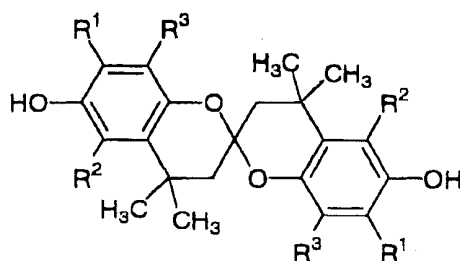
本発明の目的は、加工安定性に優れ、加えて耐熱性も良好な有機高分子材料を得るための酸化防止剤を提供することにある。

また、本発明の目的は、加工安定性に優れ、加えて耐熱性も良好な有機高分子材料を提供することにある。

本発明者らは、上記課題について解決するために鋭意検討した結果、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤に、ごく少量の下記一般式 (1) により表されるヒドロキシースピロビスクロマン化合物を配合することにより、顕著に優れた耐熱性や加工安定性の改良効果を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下に関する。

[1]:(a) 一般式 (1)



(式中、R¹、R²およびR³は、互いに同じであっても異なってもよく、そ

れぞれ水素原子、水酸基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、または炭素数 1～4 の直鎖または分岐のアルキル基を示す。) により表される化合物、

(b) フェノール系酸化防止剤、および

(c) リン系酸化防止剤を含有し、

これらの総量に対して、一般式 (1) により表される化合物を 0.5～10 重量%、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との総量を 99.5～90 重量%の割合で含有する有機高分子材料用安定剤組成物。

[2]: 一般式 (1) により表される化合物とフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との総量に対して、一般式 (1) により表される化合物を 1～5 重量%、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との総量を 99～95 重量%の割合で含有する [1] に記載の安定剤組成物。

[3]: フェノール系酸化防止剤の配合量とリン系酸化防止剤の配合量との重量比が 1:0.1～1:10 である [1] または [2] に記載の安定剤組成物。

[4]: フェノール系酸化防止剤が、A 群より選ばれた少なくとも 1 種であり、リン系酸化防止剤が、B 群より選ばれた少なくとも 1 種である [1]～[3] のいずれかに記載の安定剤組成物。

[5]: R^1 、 R^2 および R^3 が、互いに同じであっても異なってもよく、それぞれ水素原子、水酸基、または炭素数 1～4 の直鎖または分岐のアルキル基を示す [1]～[4] のいずれかに記載の安定剤組成物。

[6]: R^1 がメチル基であり、 R^2 および R^3 が水素原子である [5] に記載の安定剤組成物。

[7]: R^1 が水酸基であり、 R^2 および R^3 が水素原子である [5] に記載の安定剤組成物。

[8]: 有機高分子に、[1]～[7] のいずれかに記載の有機高分子材料用安定剤組成物を配合してなる有機高分子材料組成物。

[9]: さらに硫黄系酸化防止剤および/または光安定剤を含有する [8] に記載の有機高分子材料組成物。

- [10]: (a) 一般式(1)により表される化合物、
(b) フェノール系酸化防止剤、
(c) リン系酸化防止剤、および
(d) 有機高分子を含有する有機高分子材料組成物であって、有機高分子材料組成物100重量部に対して、一般式(1)により表される化合物を0.0005~0.025重量部の範囲で含有する有機高分子材料組成物。
- [11]: 有機高分子材料組成物100重量部に対して、一般式(1)により表される化合物を0.001~0.005重量部の範囲で含有する[10]に記載の有機高分子材料組成物。
- [12]: フェノール系酸化防止剤の配合量とリン系酸化防止剤の配合量との重量比が1:0.1~1:10である[10]または[11]に記載の有機高分子材料組成物。
- [13]: フェノール系酸化防止剤が、A群より選ばれた少なくとも1種であり、リン系酸化防止剤が、B群より選ばれた少なくとも1種である[10]~[12]のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。
- [14]: R^1 、 R^2 および R^3 が、互いに同じであっても異なってもよく、それぞれ水素原子、水酸基、または炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基を示す[10]~[13]のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。
- [15]: R^1 がメチル基であり、 R^2 および R^3 が水素原子である[14]に記載の有機高分子材料組成物。
- [16]: R^1 が水酸基であり、 R^2 および R^3 が水素原子である[14]に記載の有機高分子材料組成物。
- [17]: 有機高分子が、合成樹脂である[10]~[16]のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。
- [18]: 有機高分子が、ポリオレフィン系樹脂である[10]~[16]のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。
- [19]: 有機高分子が、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエ

チレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂との混和物または相溶性重合体、ポリエチレン系樹脂および／またはポリプロピレン系樹脂を含む相溶性重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、またはエチレン-プロピレン共重合体である [10] ~ [16] のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

[20]: さらに硫黄系酸化防止剤および／または光安定剤を含有する [10] ~ [16] のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

ここで、A群とは、

n-オクタデシル・3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、

テトラキス[3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、

1,3,5-トリス(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、および

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンからなる群を意味する。

また、B群とは、

トリス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、

テトラキス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、

テトラキス(2,4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、

ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス(2,6-ジ第3級ブチル-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、

2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第3級ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、

ビスー [2-メチル-4, 6-ビス (1, 1-ジメチルエチル) フェニル] エチルホスファイト、

2, 2', 2''-ニトリロ [トリエチルトリス (3, 3', 5, 5'-テトラ-第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル) ホスファイト]、および

6-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ第3級ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピンからなる群を意味する。

本発明の特徴は、汎用のフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤と一般式 (1) で表される化合物との総量に対して、一般式 (1) により表される化合物が0.5~10重量%、好ましくは1~7重量%、より好ましくは1~5重量%、中でも特に好ましくは2~5重量%の割合で含有されていることにある。

あるいは、本発明の特徴は、有機高分子材料組成物中の一般式 (1) の化合物の含有量が、有機高分子材料組成物100重量部に対して、0.0005重量部~0.025重量部、好ましくは0.0005重量部~0.01重量部、特に好ましくは0.001重量部~0.005重量部の割合で含有されていることにもある。

上記範囲より少ない量の一般式 (1) の化合物を添加しても、加工安定性について十分な相乗効果は得られない。また、上記範囲より多い量の一般式 (1) の化合物を添加すると、樹脂の着色が生じる。

フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との重量比は、好ましくは1:0.1~1:10、より好ましくは1:0.25~1:4である。

一般式 (1) の化合物における置換基について説明する。

R¹、R²およびR³で表される炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基が挙げられる。

R¹、R²およびR³で表される炭素数1~4のアルコキシ基は、直鎖または分

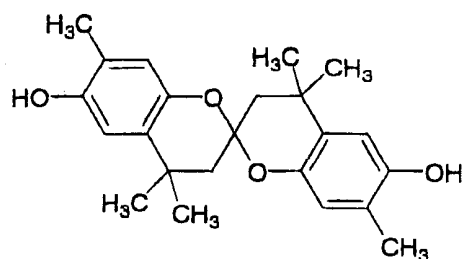
岐のアルコキシ基であってよく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基、第2級ブトキシ基、第3級ブトキシ基が挙げられる。

好ましくは、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同じであっても異なってもよく、それぞれ水素原子、水酸基、または炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基を示す。

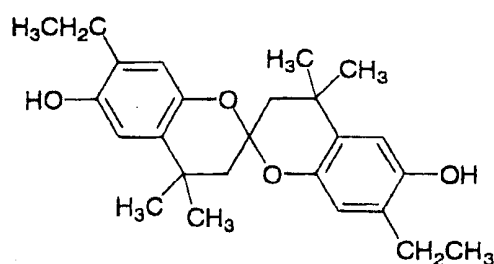
より好ましくは、 R^1 は水酸基、または炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基であり、 R^2 および R^3 は水素原子である。さらに好ましくは、 R^1 は水酸基またはメチル基であり、 R^2 および R^3 は水素原子である。

一般式(1)により表される化合物としては、

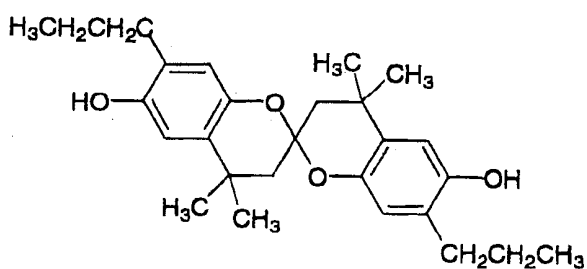
6, 6'-ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4', 7, 7'-ヘキサメチル-2, 2'-スピロビスクロマン



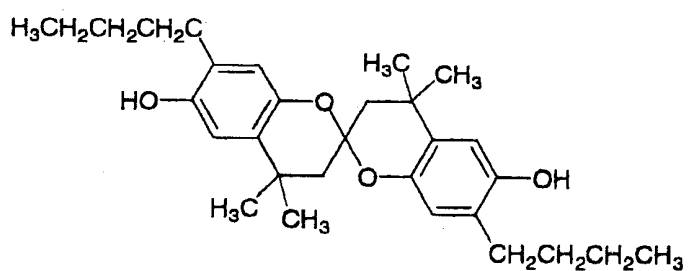
6, 6'-ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4'-テトラメチル-7, 7'-ジエチル-2, 2'-スピロビスクロマン



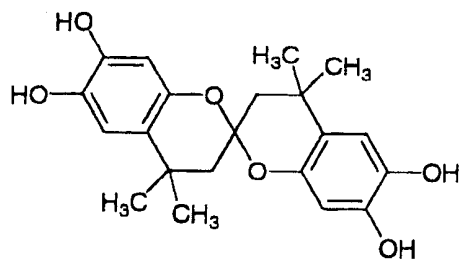
6, 6'-ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4'-テトラメチル-7, 7'-ジプロピル-2, 2'-スピロビスクロマン



6, 6'-ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4'-テトラメチル-7, 7'-ジブチル-2, 2'-スピロビスクロマン



4, 4, 4', 4'-テトラメチル-2, 2'-スピロビスクロマン-6, 6', 7, 7'-テトラオール

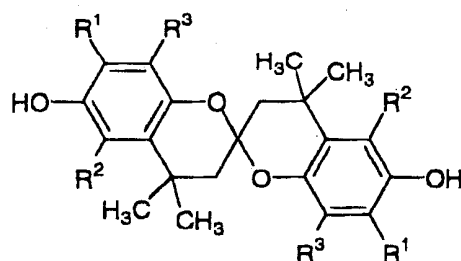


などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

一般式(1)により表される化合物としては、好ましくは、6, 6'-ジヒド

ロキシ-4, 4, 4', 4', 7, 7'-ヘキサメチル-2, 2'-スピロビス
 クロマンまたは4, 4, 4', 4'-テトラメチル-2, 2'-スピロビス
 クロマン-6, 6', 7, 7'-テトラオールであり、より好ましくは、6,
 6'-ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4', 7, 7'-ヘキサメチル-2, 2'-
 スピロビスクロマンである。

本発明に用いられる一般式(1)



(式中の各記号は前記のとおり)により表される化合物は、特公昭49-209
 77号公報に記載のある方法に準じて合成できる。また、市販品を用いることも
 できる。一般式(1)により表される化合物は溶媒和物であってもよい。

本発明の安定剤組成物により安定化される有機高分子としては、合成有機高分
 子、天然有機高分子が挙げられる。

合成有機高分子としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などの合成樹脂が挙げ
 られる。

熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、含ハロゲン系重合体、
 スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、
 芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレンオキシド樹脂、
 ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリウレタン樹脂、石油樹脂、
 ポリ酢酸ビニル樹脂、ビニルアセタール樹脂、繊維素(セルロース)系樹脂、ポ
 リエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルケトン
 樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリオキシベンゾイル樹脂、ポリイミド樹脂、

ポリマレイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、フッ素樹脂、アイオノマー、熱可塑性エラストマーなどが挙げられ、これらの混合物を使用することもできる。

前記ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン、ポリ-3-メチルブチレンなどの炭素数2~8の α -オレフィン単独重合体；エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・ブテン-1ランダム共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン-1ランダム共重合体などの α -オレフィン共重合体；無水マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体などの α -オレフィンと他の単量体との共重合体などが挙げられ、これらの2種類以上または、これらと他の相溶性重合体との混合物を使用することもできる。

これらのポリオレフィン系樹脂は重合後、触媒残渣を除去する工程を入れた僅かに精製処理を行ったものや、比較的高度に精製したもののほかに、高活性触媒を用い、触媒除去工程を経ていないか、または簡略化して得られる触媒残渣を含有するポリオレフィン系樹脂、特に、ハロゲン含有マグネシウム化合物を触媒担体とするチーグラ型触媒やクロム系触媒を用いて得られ、未だ触媒残留物除去工程を経ていない結晶性ポリオレフィン系樹脂であってもよい（特公昭62-4418号公報、特公平3-56245号公報、米国特許4115639号明細書参照）。さらに、メタロセン系シングルサイト触媒によって得られる分子量分布の非常に狭いポリオレフィン系樹脂であってもよい（ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、ポリマー・ケミストリー・エディション（Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition）第23巻，2151頁（1985年））。

前記含ハロゲン系重合体としては、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、塩化ビニル・アクリル酸アル

キルエステル共重合体、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。

前記スチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・MMA共重合体、ABS樹脂、AES樹脂、ACS樹脂、AAS樹脂、EES樹脂など、およびこれらの混合物などが挙げられる。

前記アクリル系樹脂としては、例えば、ポリアクリレート、ポリメタクリレートなどが挙げられる。

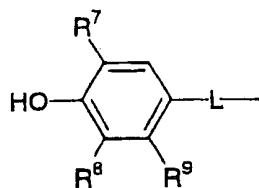
前記熱可塑性ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。

前記ポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン4・6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン7、ナイロン8、ナイロン12、ナイロン6・12、ナイロン11・12、アラミドなど、およびこれらの混合物などが挙げられる。

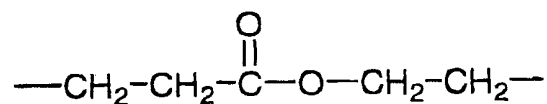
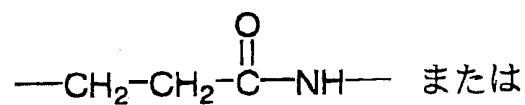
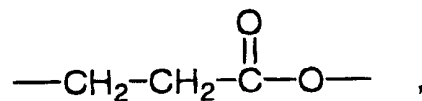
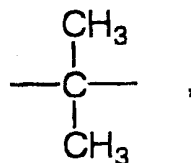
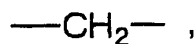
また、熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、ジアルキルフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂、フラン樹脂などが挙げられる。

本発明の有機高分子材料組成物に用いられる有機高分子（特に合成樹脂）としては、特にポリオレフィン系樹脂、なかでも α -オレフィン単独重合体または α -オレフィン共重合体が好適である。このような有機高分子に本発明の安定剤組成物を配合した場合、優れた酸化防止効果を示す。かかる α -オレフィンとして最も好適であるのはプロピレンまたはエチレンである。本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂として最も好適であるのはポリプロピレンまたはポリエチレンである。

本発明で用いられるフェノール系酸化防止剤としては、一般式(3)

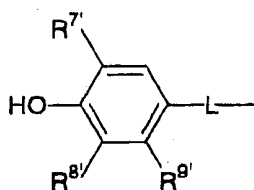


(式中、 R^7 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^8 は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^9 は水素原子またはメチル基を示し、 L は、



を示す。)により表される構造を分子内に1個または2個以上有する化合物等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤の好適な例としては、一般式(4)



(式中、 $R^{7'}$ は第3級ブチル基を示し、 $R^{8'}$ は第3級ブチル基またはメチル基を示し、 $R^{9'}$ は水素原子またはメチル基を示し、Lは前記と同義である。) により表される構造を分子内に1個または2個以上有する化合物が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤として、具体的には、例えば、

n-オクタデシル・3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、

テトラキス[3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、

1,3,5-トリス(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

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

1,1,3-トリス[2-メチル-4-[3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-第3級ブチルフェニル]ブタン、

ビス(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロヘンタジエン、

1,3,5-トリス(4-第3級ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、

3,9-ビス[2-[3-(3-第3級ブチル-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、

- 2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール、
- 2, 4-ジメチル-6-第3級ブチルフェノール、
- 2, 6-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、
- 2, 6-ジ第3級ブチル-4-エチルフェノール、
- 2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェノール、
- ブチル化ヒドロキシアニソール、
- イソオクチル・3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオネート、
- ジステアリル・(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-第3級ブチル)ベンジルマロネート、
- 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-第3級ブチルフェノール)、
- 4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ第3級ブチルフェノール)、
- 2, 2'-ブチリデンビス(4-エチル-6-第3級ブチルフェノール)、
- 4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、
- 2, 2'-チオビス(4-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、
- 4, 4'-チオビス(3-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、
- スチレン化フェノール、
- N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)、
- ビス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、
- 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3級ブチルフェニル)ブタン、
- 1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
- 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-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メチルフェノール]、

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

エチレングリコール-ビス (3, 3-ビス (3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチラート)、

2-第3級ブチル-6-(3-第3級ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリラート、

2, 2'-オキサミド-ビス [エチル・3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルアニリノ)-2, 4-ジオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、

ビス [2-第3級ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第3級ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、

3, 9-ビス [2-[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)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、

1, 3, 5-トリス [3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチルイソシアネート、

2, 2-チオジエチレン-ビス [3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ベンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ第3級ベンチルフェニルアクリレートなどが挙げられ、また、2, 4-ビス [(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、没食子酸プロピル、没食子酸オクチル、没食子酸ドデシルのそれぞれの化合物も挙げられるが、これらに限定されるものではない。

好ましいフェノール系酸化防止剤としては、

n-オクタデシル 3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、

テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、

1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

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

1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-第3級ブチルフェニル]ブタン、

2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、

ビス(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、

1, 3, 5-トリス(4-第3級ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、

3, 9-ビス[2-[3-(3-第3級ブチル-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]ウンデカンなどが挙げられる。

特に好ましいフェノール系酸化防止剤としては、

n-オクタデシル 3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、

テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、

1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-

ーヒドロキシベンジル) ベンゼンが挙げられる。

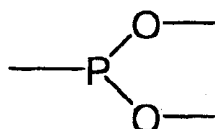
中でも特に好ましいフェノール系酸化防止剤としては、

n-オクタデシル 3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、

テトラキス[3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタンが挙げられる。

本発明において、これらのフェノール系酸化防止剤の1種または2種以上を併せて用いることができる。

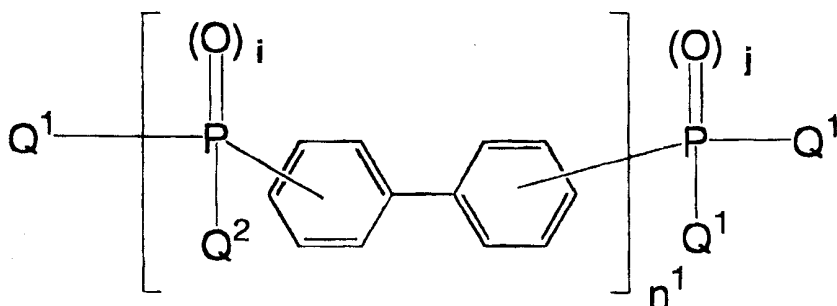
本発明で用いられるリン系酸化防止剤は、式(5)



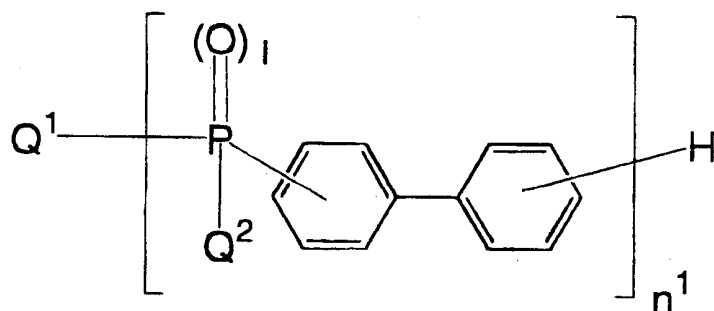
により表される構造を分子内に1個または2個以上有する酸化防止剤である。

本発明で用いられるリン系酸化防止剤の好適な例としては、次の(c-1)～(c-4)が挙げられる。

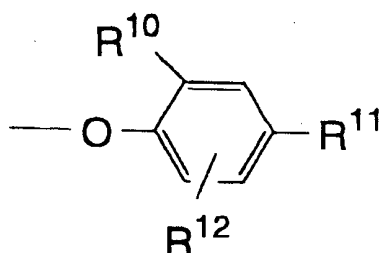
(c-1): 一般式(6)



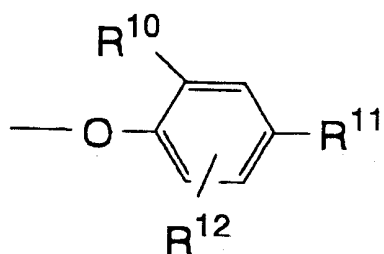
または一般式(7)



[式中、 Q^1 は一般式(8)]

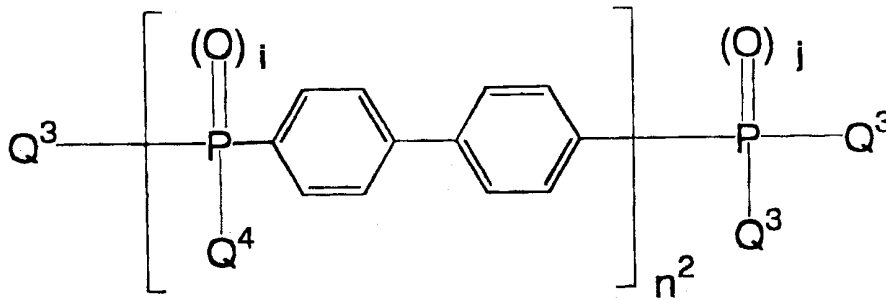


(式中、 R^{10} および R^{11} は同一または異なってもよく、それぞれ炭素数1~4のアルキル基を示し、 R^{12} は水素原子またはメチル基を示す。)を示し、 Q^2 は各々の繰り返し単位について独立して一般式(8)

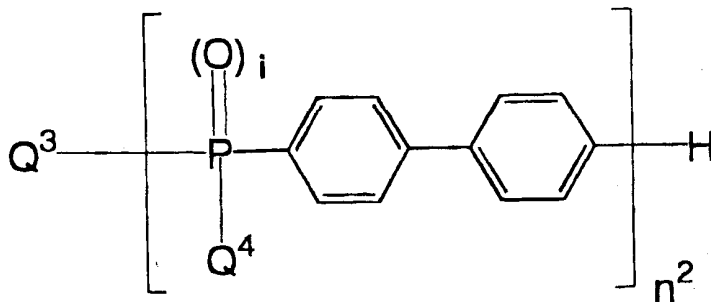


(式中、 R^{10} および R^{11} は同一または異なってもよく、それぞれ炭素数1~4のアルキル基を示し、 R^{12} は水素原子またはメチル基を示す。)を示し、 i は各々の繰り返し単位について独立して0または1を示し、 j は0または1を示し、 n^1 は1~10の整数を示す。]により表される化合物。

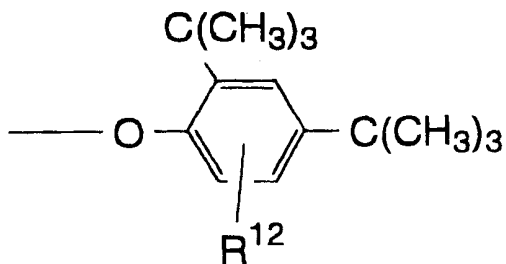
(c-1)のリン系酸化防止剤としては、より好ましくは、一般式(9)



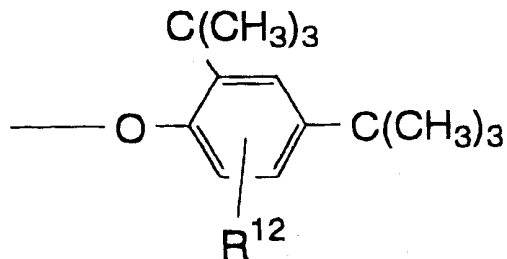
または一般式 (10)



[式中、Q³は一般式(11)]

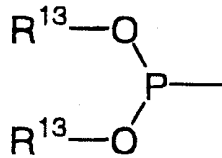


(式中、R¹²は水素原子またはメチル基を示す。)を示し、Q⁴は各々の繰り返し単位について独立して一般式(11)



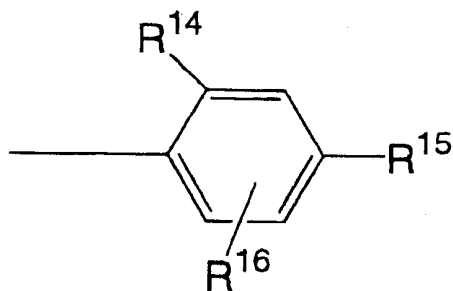
(式中、R¹²は水素原子またはメチル基を示す。)を示し、iは各々の繰り返し単位について独立して0または1を示し、jは0または1を示し、n²は1~3の整数を示す。]により表される化合物が挙げられる。

(c-2): 一般式(12)



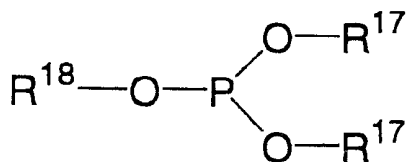
(式中、 R^{13} は、アルキル基、または1～3個のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を示す。)により表される構造を分子内に1個または2個以上有する化合物。

一般式(12)において、好ましくは、 R^{13} は炭素数1～18のアルキル基、または1～3個の炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基であり、より好ましくは、 R^{13} は一般式(13)

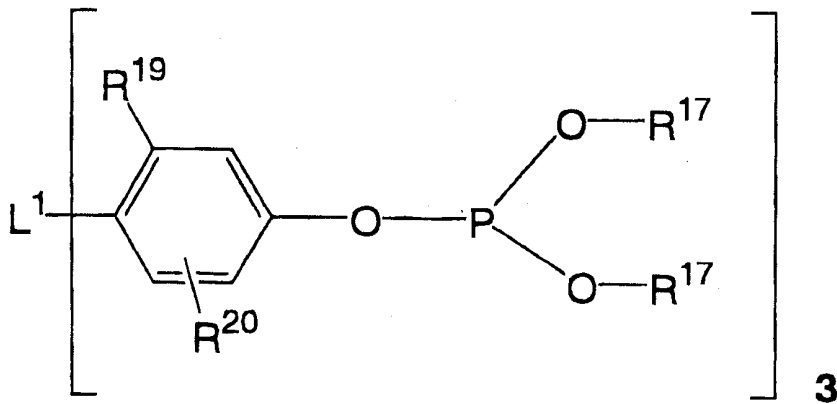


(式中、 R^{14} および R^{15} は同一または異なっていてもよく、それぞれ炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{16} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)により表される基を示す。

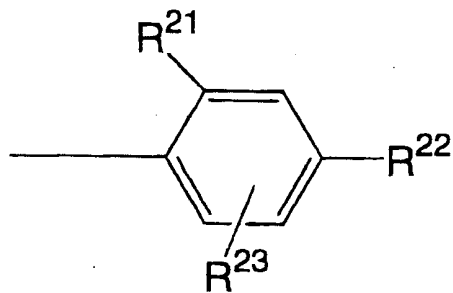
(c-2)のリン系酸化防止剤としては、より好ましくは、一般式(14)



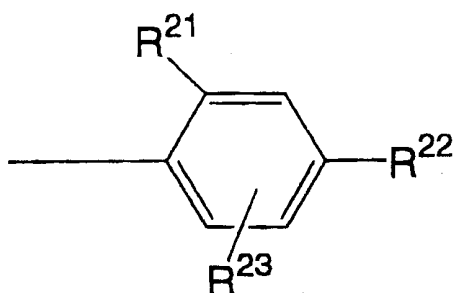
または一般式(15)



[式中、 R^{17} は、同一または異なってもよく、それぞれ炭素数1～18のアルキル基、フェニル基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニル基、または一般式(16)

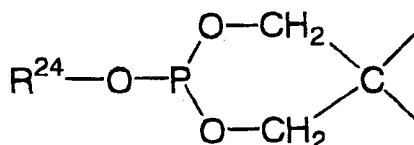


(式中、 R^{21} および R^{22} は同一または異なってもよく、それぞれ炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{23} は水素原子またはメチル基を示す。)により表される基を示し、 R^{18} は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、炭素数1～9のアルキル基で置換されたフェニル基、または一般式(16)



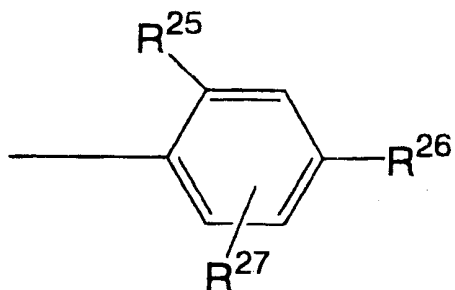
(式中、 R^{21} および R^{22} は同一または異なってもよく、それぞれ炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{23} は水素原子またはメチル基を示す。)により表される基を示し、 R^{19} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{20} は炭素数1～4のアルキル基を示し、 L^1 は1, 1, 3-ブタントリイル基を示す。]により表される化合物が挙げられる。

(c-3): 一般式(17)



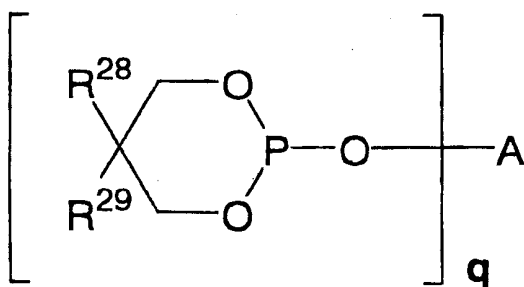
(式中、 R^{24} は、アルキル基、またはアルキル基、アリール基およびフェニルアルキル基からなる群より選ばれる1～3個の置換基で置換されていてもよいフェニル基を示す。好ましくは、 R^{24} は、アルキル基またはアリール基で置換されていてもよいフェニル基を示す。)により表される構造を分子内に1個または2個以上有する化合物。

一般式(17)において、好ましくは、 R^{24} は炭素数1～18のアルキル基、または炭素数1～4のアルキル基、フェニル基および炭素数7～9のフェニルアルキル基からなる群より選ばれる1～3個の置換基で置換されていてもよいフェニル基であり、より好ましくは、 R^{24} は炭素数1～18のアルキル基、または一般式(18)

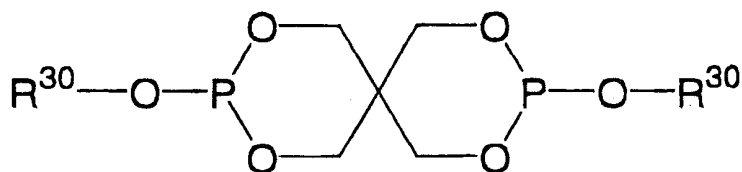


(式中、 R^{25} および R^{26} は同一または異なっていてもよく、それぞれ炭素数1～4のアルキル基または炭素数7～9のフェニルアルキル基を示し、 R^{27} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)により表される基を示す。

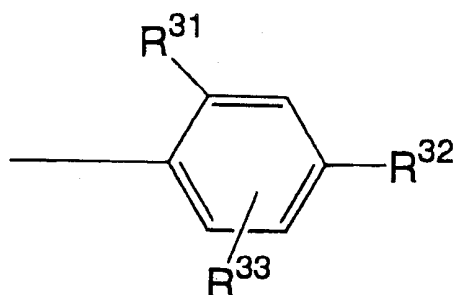
(c-3)のリン系酸化防止剤としては、より好ましくは、一般式(19)



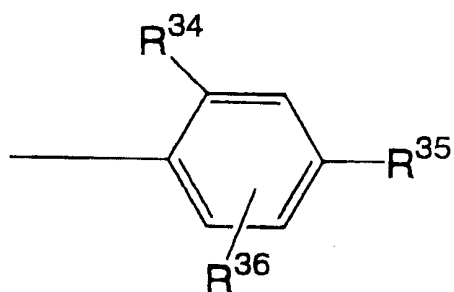
または一般式(20)



[式中、 q は1または2を表し、 A は q が1を表す場合、一般式(21)]

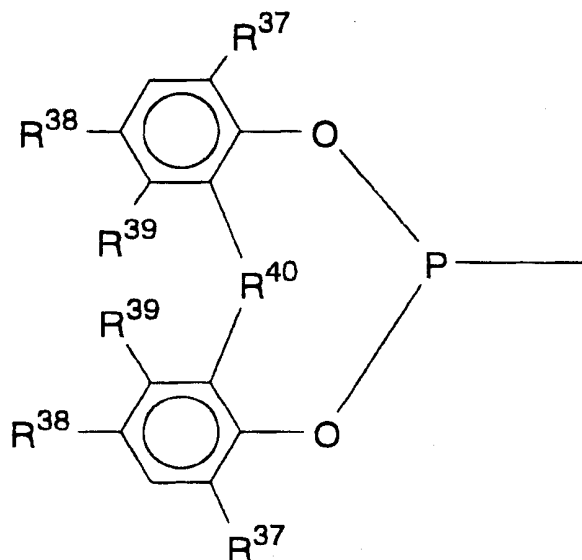


(式中、 R^{31} および R^{32} は同一または異なってもよく、それぞれ炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{33} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)により表される基を示し、Aはqが2を表す場合、炭素数2～18のアルキレン基、p-フェニレン基またはp-ビフェニレン基を示し、 R^{28} および R^{29} は、互いに独立して炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{30} は互いに独立して炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、または一般式(22)



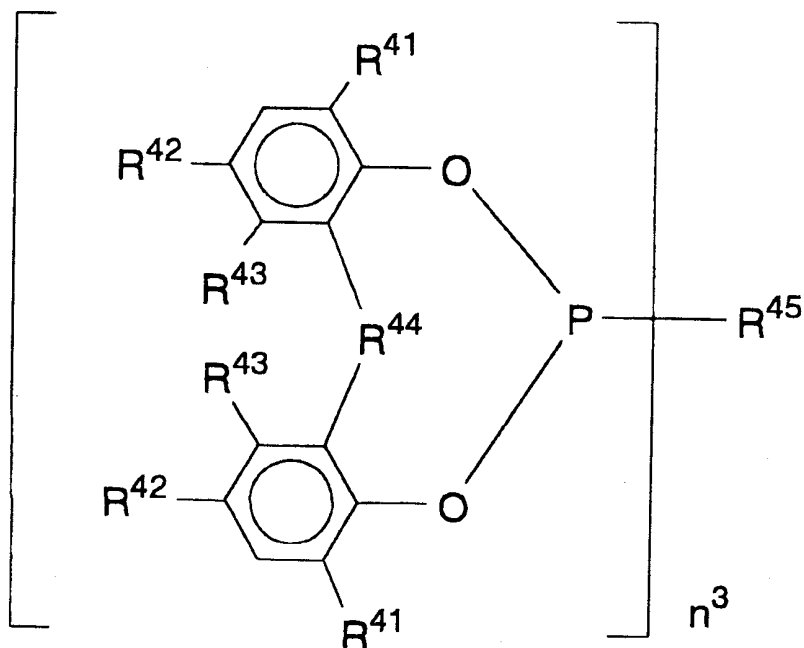
(式中、 R^{34} および R^{35} は同一または異なってもよく、それぞれ炭素数1～4のアルキル基または炭素数7～9のフェニルアルキル基を示し、 R^{36} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)により表される基を示す。]により表される化合物が挙げられる。

(c-4): 一般式(23)



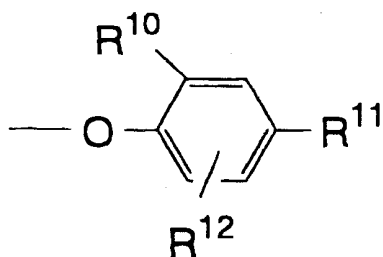
(式中、 R^{37} は炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^{38} は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^{39} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{40} は直接結合、炭素数1～5のアルキレン基または硫黄原子を示す。)により表される構造を分子内に1個または2個以上含有する化合物。

(c-4)のリン系酸化防止剤としては、より好ましくは、一般式(24)



〔式中、 R^{41} は炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^{42} は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^{43} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{44} は直接結合、メチレン基、 $-\text{CH}(R^{46})-$ 基(R^{46} は炭素数1～4のアルキル基を示す)、または硫黄原子を示し、 n^3 は1または3を示し、 n^3 が3の場合 R^{45} は $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_3$ により表される基を示し、 n^3 が1の場合 R^{45} は炭素数1～18のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～8のアルコキシ基、または $-\text{OR}^{47}$ (R^{47} はフェニル(C_1-C_4)アルキル基またはフェニル(C_1-C_4)アルキルカルボニルオキシ(C_1-C_4)アルキル基を示し、これらの基はフェニル環上に炭素数1～4のアルキル基および水酸基からなる群より選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい。)を示す。〕により表される化合物が挙げられる。

(c-1)のリン系酸化防止剤の好適な例について、さらに詳細に説明する。
一般式(6)または(7)における置換基 Q^1 または Q^2 である一般式(8)



における R¹⁰ および R¹¹ は、同一または異なってもよく、それぞれ炭素数 1～4 のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第 3 級ブチル基が挙げられ、第 3 級ブチル基が好ましい。なかでも、R¹⁰ と R¹¹ の双方とも第 3 級ブチル基であることが特に好ましい。

上記一般式 (8) により表される基における R¹² は、水素原子またはメチル基であり、R¹² がメチル基の場合、R¹² が一般式 (8) のフェニル環上の 5 位または 6 位に置換したものが特に好ましく、5 位に置換したものが最も好ましい。

一般式 (8) により表される基の特に好ましい例としては、2, 4-ジ第 3 級ブチルフェノキシ基、2, 4-ジ第 3 級ブチル-5-メチルフェノキシ基が挙げられる。

一般式 (6) または一般式 (7) における n¹ は、1～10 の整数であり、1 または 2 が好ましく、特に 1 が好ましい。i、j は 0 または 1 であり、0 であることが好ましい。

成分 (c) が (c-1) である場合、一般式 (6) の化合物が主成分であることが好ましく、一般式 (7) の化合物は含まれていなくてもよい。

一般式 (6) または (7) により表される化合物としては以下のものが挙げられる。

特公昭 50-35096 号公報に記載されているテトラキス (2, 4-ジ第 3 級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイトを代表とする 4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト化合物、

特開平 1-254744 号公報に記載されているテトラキス (2, 4-ジ第 3 級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイトと対応するビフェ

ニレンモノホスホナイトを含有する組成物、

特開平2-270892号公報に記載されているテトラキス(2,4-ジ第3級ブチル-6-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどからなる組成物、

特開平5-202078号公報に記載されているテトラキス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホネートなどからなる組成物、

特開平5-178870号公報に記載されているテトラキス(2,4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトを代表とする4,4'-ビフェニレンジホスホナイト化合物、

特開平8-231568号公報に記載されている

2,4-ジ第3級ブチルフェニルビス[4'-ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスファニルビフェニル-4-イル]ホスフィナイト(または(2,4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ビス[4'-[ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスフィノ]ビフェニル-4-イル]ホスフィンともよばれる)、

2,4-ジ第3級ブチルフェニル[4'-ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスファニルビフェニル-4-イル][4'-ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスホリルビフェニル-4-イル]ホスフィナイト、

2,4-ジ第3級ブチルフェニルビス[4'-ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスファニルビフェニル-4-イル]ホスフィネート、

2,4-ジ第3級ブチルフェニル[4'-ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスファニルビフェニル-4-イル][4'-ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスホリルビフェニル-4-イル]ホスフィネート、

2,4-ジ第3級ブチルフェニルビス[4'-ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスホリルビフェニル-4-イル]ホスフィナイト、

2,4-ジ第3級ブチルフェニルビス[4'-ビス(2,4-ジ第3級ブチ

ルフェノキシ) ホスホリルピフェニル-4-イル] ホスフィネート、

2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル ビス [4'-ビス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ) ホスファニルピフェニル-4-イル] ホスフィナイト (または (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ) ビス [4'-[ビス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ) ホスフィノ] ピフェニル-4-イル] ホスフィンともよばれる)、

2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル [4'-ビス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ) ホスファニルピフェニル-4-イル] [4'-ビス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ) ホスホリルピフェニル-4-イル] ホスフィナイト、

2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル ビス [4'-ビス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ) ホスファニルピフェニル-4-イル] ホスフィネート、

2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル [4'-ビス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ) ホスファニルピフェニル-4-イル] [4'-ビス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ) ホスホリルピフェニル-4-イル] ホスフィネート、

2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル ビス [4'-ビス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ) ホスホリルピフェニル-4-イル] ホスフィナイト、

2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル ビス [4'-ビス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ) ホスホリルピフェニル-4-イル] ホスフィネート、

2, 4-ジ第3級ブチルフェニル (ピフェニル-4-イル) [4'-ビス (2, 4-ジ第3級ブチルフェノキシ) ホスファニルピフェニル-4-イル] ホスフィナイト、

2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル (ピフェニル-4-イル)

[4'-ビス(2,4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ)ホスファニル
ビフェニル-4-イル]ホスフィナイト、

2,4-ジ第3級ブチル-6-メチルフェニル(ビフェニル-4-イル)

[4'-ビス(2,4-ジ第3級ブチル-6-メチルフェノキシ)ホスファニル
ビフェニル-4-イル]ホスフィナイト、

2,4-ジ第3級ブチルフェニル(ビフェニル-4-イル)[4'-ビス(2,
4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスホリルビフェニル-4-イル]ホスフィ
ナイト、

2,4-ジ第3級ブチルフェニル(ビフェニル-4-イル)[4'-ビス(2,
4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスファニルビフェニル-4-イル]ホスフィ
ネート、

2,4-ジ第3級ブチルフェニル(ビフェニル-4-イル)[4'-ビス(2,
4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスホリルビフェニル-4-イル]ホスフィ
ネートなどの化合物。

(c-1)のリン系酸化防止剤としては、好ましくは、

テトラキス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジ
ホスホナイト、

テトラキス(2,4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4,4'-
ビフェニレンジホスホナイトが挙げられる。

(c-1)のリン系酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤100重量%中に
テトラキス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジ
ホスホナイトを50重量%以上、好ましくは60重量%以上含有するリン系酸化防
止剤を使用することもできる。当該リン系酸化防止剤は、テトラキス(2,4-
ジ第3級ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトに加えてさ
らに、

(2,4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ビス[4'-[ビス(2,4-ジ第3
級ブチルフェノキシ)ホスフィノ]ビフェニル-4-イル]ホスフィン、

[(2, 4-ジ第3級ブチルフェノキシ)ホスフィノ]ピフェニル、
トリス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイトなどを含有していてもよい。

(c-1)のリン系酸化防止剤としては、また、リン系酸化防止剤100重量%中にテトラキス(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ピフェニレンジホスホナイトを50重量%以上、好ましくは60重量%以上含有するリン系酸化防止剤を使用することもできる。当該リン系酸化防止剤は、テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ピフェニレンジホスホナイトに加えてさらに、

(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ)ビス[4'-[ビス(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ)ホスフィノ]ピフェニル-4-イル]ホスフィン、

[(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェノキシ)ホスフィノ]ピフェニル、

トリス(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)ホスファイトなどを含有していてもよい。

(c-2)のリン系酸化防止剤の好適な例について、さらに詳細に説明する。

一般式(14)および一般式(15)のR¹⁷、および一般式(14)のR¹⁸における炭素数1~18のアルキル基は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチルブタン-1-イル基、2-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブタン-3-イル基、2-メチルブタン-4-イル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基などが挙げられ、好ましくはドデシル基、トリデシル基、オクタデシル基で

ある。

一般式(14)および一般式(15)の R^{17} 、および一般式(14)の R^{18} における炭素数1~9のアルキル基で置換されたフェニル基としては、例えば、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、第2級ブチルフェニル基、第3級ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基などが挙げられる。

一般式(14)の R^{18} における炭素数7~9のフェニルアルキル基はアルキル部分が直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基などが挙げられる。

一般式(15)における R^{19} は水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第3級ブチル基が挙げられる。 R^{19} は好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

一般式(15)における R^{20} は炭素数1~4のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第3級ブチル基が挙げられ、第3級ブチル基が好ましい。 R^{20} は L^1 に対してフェニル環上の5位または6位に置換したものが好ましく、特に5位に置換したものが好ましい。

一般式(16)により表される基における R^{21} および R^{22} は同一または異なってもよく、それぞれ炭素数1~4のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第3級ブチル基が挙げられ、第3級ブチル基が好ましい。なかでも、 R^{21} および R^{22} がともに第3級ブチル基であることが特に好ましい。

一般式(16)により表される基における R^{23} は、水素原子またはメチル基であり、 R^{23} がメチル基の場合、 R^{23} がフェニル環上の5位または6位に置換したものが好ましい。

一般式(16)により表される基の好ましい例としては、2,4-ジ第3級ブチルフェニル基、2,4-ジ第3級ブチル-6-メチルフェニル基が挙げられる。

一般式(14)における R^{17} の好ましい例としては、ドデシル基、オクタデシル基、フェニル基、ノニルフェニル基、2,4-ジ第3級ブチルフェニル基、2,4-ジ第3級ブチル-6-メチルフェニル基が挙げられる。

一般式(14)における R^{18} の好ましい例としては、メチル基、エチル基、ドデシル基、オクタデシル基、フェニル基、ノニルフェニル基、2,4-ジ第3級ブチルフェニル基、2,4-ジ第3級ブチル-6-メチルフェニル基が挙げられる。

一般式(15)における R^{17} の好ましい例としては、ドデシル基、トリデシル基、オクタデシル基、フェニル基、ノニルフェニル基、2,4-ジ第3級ブチルフェニル基、2,4-ジ第3級ブチル-6-メチルフェニル基が挙げられ、より好ましくはトリデシル基である。

(c-2)のリン系酸化防止剤としては、例えば、

トリス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、
ビス-[2-メチル-4,6-ビス(1,1-ジメチルエチル)フェニル]エチルホスファイト、
トリフェニルホスファイト、
ジフェニルアルキルホスファイト、
フェニルジアルキルホスファイト、
トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、
トリラウリルホスファイト、
トリオクタデシルホスファイト、
ビス(2,4-ジ第3級ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスファイト、

ヘキサトリデシル 1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3級ブチルフェニル) ブタントリホスファイトなどが挙げられる。

(c-2) のリン系酸化防止剤としては、好ましくは、

トリス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル) ホスファイト、

ビス- [2-メチル-4, 6-ビス (1, 1-ジメチルエチル) フェニル] エチルホスファイトが挙げられる。

(c-3) のリン系酸化防止剤の好適な例について、さらに詳細に説明する。

一般式 (21) により表される基における R^{31} および R^{32} は同一または異なってもよく、それぞれ炭素数 1~4 のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第3級ブチル基が挙げられ、メチル基、第3級ブチル基が好ましい。

一般式 (21) により表される基における R^{33} は、水素原子または炭素数 1~4 のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第3級ブチル基が挙げられる。 R^{33} としては、水素原子、第3級ブチル基が好ましい。 R^{33} が炭素数 1~4 のアルキル基の場合、 R^{33} がフェニル環上の 5 位または 6 位に置換したものが好ましく、特に 6 位に置換したものが好ましい。

一般式 (21) により表される基の好ましい例としては、2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェニル基、2, 4-ジ第3級ブチルフェニル基、2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル基が挙げられる。

一般式 (19) の A における炭素数 2~18 のアルキレン基は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、エチレン基、エチリデン基、トリメチレン基、イソプロピリデン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などが挙げられる。

q が 1 を示す場合、A の好ましい例としては、2, 4, 6-トリ第3級ブチル

フェニル基、2, 4-ジ第3級ブチルフェニル基、2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル基が挙げられる。

一般式(19)におけるqは1が好ましい。

一般式(19)における R^{28} および R^{29} は、同一または異なっていてもよく、それぞれ炭素数1~4のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第3級ブチル基が挙げられる。

一般式(20)の R^{30} における炭素数1~18のアルキル基は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチルブタン-1-イル基、2-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブタン-3-イル基、2-メチルブタン-4-イル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、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、オクタデシル基などが挙げられ、好ましくはオクタデシル基である。

一般式(20)の R^{30} における炭素数7~9のフェニルアルキル基はアルキル部分が直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基などが挙げられる。

一般式(22)の R^{34} および R^{35} における炭素数1~4のアルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第3級ブチル基が挙げられ、メチル基、第3級ブチル基が好ましい。

一般式(22)の R^{34} および R^{35} における炭素数7~9のフェニルアルキル基はアルキル部分が直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、ベンジ

ル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基などが挙げられる。

一般式(22)により表される基における R^{36} は、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第3級ブチル基が挙げられる。 R^{36} としては、水素原子、第3級ブチル基が好ましい。 R^{36} が炭素数1~4のアルキル基の場合、 R^{36} がフェニル環上の5位または6位に置換したものが好ましく、特に6位に置換したものが好ましい。

R^{30} の好ましい例としては、2, 4-ジ第3級ブチルフェニル基、2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル基、2, 4-ジ(1-フェニル-1, 1-ジメチルメチル)フェニル基、2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェニル基、オクタデシル基、イソデシル基が挙げられる。

(c-3)のリン系酸化防止剤としては、例えば、

ビス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス(2, 6-ジ第3級ブチル-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、

ジステアрилペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス[2, 4-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ペンタエリスリトールジホスファイト、

(2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェニル)-2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールホスファイト、

ビスイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト

ビス(2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

(c-3)のリン系酸化防止剤としては、好ましくは、

ビス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス(2, 6-ジ第3級ブチル-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-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ペンタエリスリトールジホスファイト、

(2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェニル)-2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールホスファイト、

ジステアрилペンタエリスリトールジホスファイトが挙げられる。

(c-4)のリン系酸化防止剤の好適な例について、さらに詳細に説明する。

一般式(24)における R^{41} は各々同一または異なってもよく炭素数1~5のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチルブタン-1-イル基、2-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブタン-3-イル基、2-メチルブタン-4-イル基、ネオペンチル基などが挙げられる。 R^{41} としては、第3級ブチル基が好ましい。

一般式(24)における R^{42} は各々同一または異なってもよく水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第3級ブチル基が挙げられる。 R^{42} としては、第3級ブチル基が好ましい。

一般式(24)における R^{43} は各々同一または異なってもよく水素原子またはメチル基であり、好ましくは水素原子である。

一般式(24)における R^{46} は炭素数1~4のアルキル基であり、当該アルキル基は直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第3級ブチル基が

挙げられる。R⁴⁶としては、メチル基が好ましい。

一般式(24)におけるR⁴⁴の好ましい例としては、直接結合、メチレン基、エチリデン基が挙げられる。

一般式(24)のR⁴⁵における炭素数1~18のアルキル基は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチルブタン-1-イル基、2-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブタン-3-イル基、2-メチルブタン-4-イル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、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、オクタデシル基などが挙げられる。

一般式(24)のR⁴⁵におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。

一般式(24)のR⁴⁵における炭素数1~8のアルコキシ基は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、第2級ブチルオキシ基、第3級ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基などが挙げられ、好ましくは2-エチルヘキシルオキシ基である。

一般式(24)において、n³が1の場合、R⁴⁵の好ましい例としては、フッ素原子、2-エチルヘキシルオキシ基が挙げられる。

(c-4)のリン系酸化防止剤としては、例えば、

2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、

2, 2', 2''-ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5'-テトラ-第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスファイト]、

2, 2-エチリデン-ビス (4, 6-ジ第3級ブチルフェニル) フルオロホスホナイト、

2, 10-ジメチル-4, 8-ジ第3級ブチル-6-{2-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エトキシ}-12H-ジベンゾ [d, g] [1, 3, 2] ジオキサホスホシン、

6-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ第3級ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェビンなどが挙げられる。

好ましいリン系酸化防止剤としては、

トリス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル) ホスファイト、

テトラキス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、

テトラキス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、

ビス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス (2, 6-ジ第3級ブチル-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、

2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ第3級ブチルフェニル) -2-エチルヘキシルホスファイト、

ビス-[2-メチル-4, 6-ビス (1, 1-ジメチルエチル) フェニル] エチルホスファイト、

2, 2', 2''-ニトリロ [トリエチルトリス (3, 3', 5, 5'-テトラ-第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル) ホスファイト]、

2, 2-エチリデン-ビス (4, 6-ジ第3級ブチルフェニル) フルオロホスホナイト、

2, 10-ジメチル-4, 8-ジ第3級ブチル-6-{2-[3-(3-第3

級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エトキシ] -1,2H-ジベンゾ [d, g] [1, 3, 2] ジオキサホスホシン、

ビス [2, 4-ビス (α , α -ジメチルベンジル) フェニル] ペンタエリスリトールジホスファイト、

(2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェニル) -2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールホスファイト、

6-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ] -2, 4, 8, 10-テトラ第3級ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェビンが挙げられる。

特に好ましいリン系酸化防止剤としては、

トリス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル) ホスファイト、

テトラキス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、

テトラキス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、

ビス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス (2, 6-ジ第3級ブチル-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、

2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ第3級ブチルフェニル) -2-エチルヘキシルホスファイト、

ビス- [2-メチル-4, 6-ビス (1, 1-ジメチルエチル) フェニル] エチルホスファイト、

2, 2', 2''-ニトリロ [トリエチルトリス (3, 3', 5, 5'-テトラ-第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル) ホスファイト]、

6-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ] -2, 4, 8, 10-テトラ第3級ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3,

2] ジオキサホスフェピンなどが挙げられる。

なかでも特に好ましいリン系酸化防止剤としては、

トリス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、

テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジ
ホスホナイト、

テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビ
フェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

本発明において、これらのリン系酸化防止剤の1種または2種以上を併せて用
いることができる。

上記のフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤は既知の化合物であり、そ
れらの多くは酸化防止剤として販売されており、一般に入手可能なものである。

本発明の有機高分子材料組成物に、さらに硫黄系酸化防止剤を配合することに
より、より安定性に優れた有機高分子材料を得ることができる。

硫黄系酸化防止剤としては、特に限定されないが、好ましくは

ジラウリルチオジプロピオネート、

ラウリルステアリルチオジプロピオネート、

ジミリスチルチオジプロピオネート、

ジステアリルチオジプロピオネート、

ジトリデシルチオジプロピオネート、

テトラキス[(3-ラウリルチオプロピオニルオキシ)メチル]メタン、

テトラキス[(3-ステアリルチオプロピオニルオキシ)メチル]メタン、

ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキル(C₁₂~C₁₄)チオプロピオニ
ルオキシ)-5-第3級ブチルフェニル]スルフィドなどが挙げられる。

本発明の有機高分子材料組成物には、1種または2種以上の硫黄系酸化防止剤
を添加することができる。硫黄系酸化防止剤は、有機高分子材料組成物100重
量部に対し、好ましくは0.005~5重量部、より好ましくは0.01~1重
量部の割合で配合することができる。2種以上の硫黄系酸化防止剤を使用する場

合は、その総量が上記範囲となるよう添加することが好ましい。

本発明の有機高分子材料組成物に、さらに紫外線吸収剤または光安定剤を配合することにより、より安定性に優れた有機高分子材料を得ることができる。

紫外線吸収剤または光安定剤としては、サリチル酸系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル系化合物、またはピペリジン系化合物などが挙げられる。

紫外線吸収剤として用いることができるサリチル酸系化合物としては、フェニルサリチレート、

p-第3級ブチルフェニルサリチレート、

p-オクチルフェニルサリチレートなどが挙げられる。

紫外線吸収剤として用いることができるベンゾフェノン系化合物として、

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, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、

ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトシキフェニル)メタン、

2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン・トリハイドレート、

2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシベンゾフェノンなどの化合物が挙げられる。

紫外線吸収剤として用いることができるベンゾトリアゾール系化合物として、

- 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-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、
- 2 - (2-ヒドロキシ-3-第3級ブチル-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, 5-ジ第3級ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、
- 2 - [2-ヒドロキシ-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, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル) フェニル] -2H-ベンゾトリアゾール、
- メチル・3-[3-第3級ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル] プロピオネートと、ポリエチレングリコールとの縮合物、
- 2 - (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級-アミルフェニル) 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-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール]、
- 2 - (2-ヒドロキシ-5-第3級オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、
- 2 - [2-ヒドロキシ-3-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル] ベンゾトリアゾールなどの化合物が挙げられる。
- 光安定剤として用いることができるベンゾエート系化合物として、
- n-ヘキサデシル・3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、
- 2, 4-ジ第3級ブチルフェニル・3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどの化合物が挙げられる。
- 紫外線吸収剤として用いることができるシアノアクリレート系化合物として、
- エチル・2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、

オクチル・2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

紫外線吸収剤として用いることができるニッケル系化合物として、

2-エチルヘキシルアミン・ニッケル、

ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル、

[2,2'-チオビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノラート]]-n-ブチルアミン・ニッケル、

[2,2'-チオビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノラート]]ニッケルなどの化合物が挙げられる。

光安定剤として用いることができるピペリジン系化合物として、

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-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)-2-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、

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、

ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-s-トリアジン-2,4-ジイル][(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-4-ピペリジル)イミノ]]、

ポリ[(6-モルホリノ-s-トリアジン-2,4-ジイル)[(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-4-ピペリジル)イミノ]](塩化シアヌル/第3級オクチルアミン/1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン縮合物)、

1-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
/コハク酸縮合物、

N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチルジアミン/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]
-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物などの化合物が挙げられる。

紫外線吸収剤または光安定剤として用いることができる好ましい化合物として、

2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、

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-3-第3級ブチル-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, 5-ジ第3級ブチルフェニル)-5-クロロベン
ゾトリアゾール、

ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、

ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-s-トリアジ
ン-2, 4-ジイル][(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-4-ピペリジル)イミ
ノ]](塩化シアヌル/第3級オクチルアミン/1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-
テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン縮合物)などが挙げられる。

本発明の有機高分子材料組成物には、1種または2種以上の紫外線吸収剤また
は光安定剤を添加することができる。紫外線吸収剤または光安定剤は、有機高分
子材料組成物100重量部に対し、好ましくは0.005~5重量部、より好ま
しくは0.01~1重量部の割合で配合することができる。2種以上の紫外線吸
収剤または光安定剤を使用する場合は、その総量が上記範囲となるよう添加する
ことが好ましい。

一般式(1)により表される化合物、フェノール系酸化防止剤、およびリン系
酸化防止剤に加えて、さらに必要に応じて硫黄系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光
安定剤を、有機高分子材料に配合することにより、さらに安定化された有機高分

子材料組成物を得ることができる。

さらに必要に応じて、本発明の有機高分子材料組成物の性能を著しく損なわない程度の他の添加物、たとえばヒドロタルサイト類、ステアリン酸カルシウムなどの金属石鹸、ヒドラジン系化合物などの重金属不活性化剤、モノアルキル錫トリス（チオグリコール酸オクチルエステル）、ジアルキル錫トリス（チオグリコール酸オクチルエステル）、モノアルキル錫トリス（マレイン酸モノアルキルエステル）またはジアルキル錫トリス（マレイン酸モノアルキルエステル）などの有機錫安定剤、エポキシ化大豆油またはエポキシオクチルステアレートなどのエポキシ化合物、各種の有機顔料、リン酸エステルなどの難燃剤、カチオン系またはアニオン系界面活性剤などの帯電防止剤、脂肪族アミドまたは脂肪酸の低級アルコールエステル類などの滑剤、アクリル系高分子加工助剤、ジ-2-エチルヘキシルフタレートまたはジ-2-エチルヘキシルアジベートなどの可塑剤、酸化アルミニウムなどの充填剤、重炭酸ナトリウムまたはアソジカルボンアミドなどの発泡剤などの1種以上と併用することもできる。

また、本発明の有機高分子材料組成物に、必要に応じて、結晶核剤、透明化剤などを配合することもできる。

結晶核剤、透明化剤として、

ビス（p-第3級ブチル安息香酸）ヒドロキシアルミニウム、

ビス（4-第3級ブチルフェニル）ホスフェートナトリウム、

2, 2'-メチレンビス（4, 6-ジ第3級ブチルフェニル）ホスフェートナトリウム塩、

ジベンジリデンソルビトール、

ビス（p-メチルベンジリデン）ソルビトール、

ビス（p-エチルベンジリデン）ソルビトール、

ビス（p-クロルベンジリデン）ソルビトールなどが挙げられる。

上記安定剤を有機高分子に配合する方法は、特に限定されず、従来公知の方法などが挙げられ、たとえば、有機高分子と安定剤を混合した後、混練り、押し出

しなどの工程を経て処理する方法などが挙げられる。

本発明の安定剤組成物は、一般式（１）により表される化合物、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤安定剤を従来公知の方法で混合することにより調製することができる。混合した安定剤組成物は、１年以上の長期保存後も外観の変化やべとつきはなく、粉体特性に変化は見られない。また、長期保存後の安定剤組成物を用いた有機高分子材料組成物の加工安定性についても、安定剤組成物を混合後すぐに使用したときと性能の差異は見られない。

本発明に係る有機高分子材料組成物を調製するには、一般式（１）により表される化合物、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤と、さらに必要に応じて、硫黄系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、あるいはその他の添加剤とを、それぞれ所定量秤量し、有機高分子に混合すればよく、混合した後に混練してもよい。

混合する際には、有機高分子に添加物を混合する際に従来から使用されている混合機、例えば、ボールミル、ヘブルミル、タンブルミキサー、チェンジカンミキサー、スーパーミキサー（ヘンシェルミキサー）などが挙げられ、混練する際には、有機高分子に添加物を混練する際に従来から使用されている混練機、例えば、ミキシングロール、バンバリーミキサー、Σ羽根型混合機、高速二軸連続ミキサー、押出機型混練機などが挙げられる。

本発明に係る有機高分子材料組成物は、従来から知られている有機高分子材料の各種成形法、例えば、射出成形法、押出成形法、カレンダー成形法、吹込み成形法、圧縮成形法などによって、目的の製品に成形することができる。製品は特に制限がなく、屋内で使用されるもの、屋外で使用されるもののいずれでもよく、具体的には、電気製品の部品、電子製品の部品、農業機械の部品、農業用製品、水産機械の部品、水産用製品、自動車の部品、日用品、雑貨品などが挙げられる。

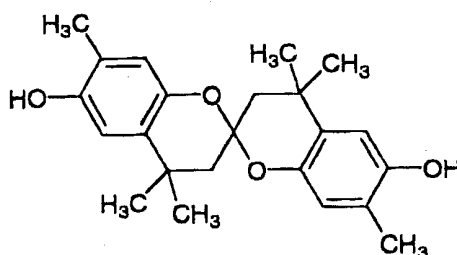
実施例

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例 1

攪拌機及び還流冷却器の付いた5リットルの三ツ口フラスコに、メチルヒドロキノン620g(5.0モル)、氷酢酸1500ml、アセトン580g(10.0モル)及び濃塩酸850mlを攪拌しながら順次加えると、混合物は僅かに発熱し、次第に均一に溶解し淡褐色の液体になった。

ついで、反応混合物を油浴上で攪拌しながら7~9時間加熱還流した後、室温に放置した。数日放置した後、析出した黒色の沈殿物を濾取した。濾過した後の黒色の反応母液に60mlのアセトンを加えて、さらに室温に放置すると、下記式で表される6,6'-ジヒドロキシ-4,4,4',4',7,7'-ヘキサメチル-2,2'-スピロビスクロマン(別名:3,3',4,4'-テトラヒドロ-4,4,4',4',7,7'-ヘキサメチル-2,2'-スピロビ[2H-1-ベンゾピラン]-6,6'-ジオール)の白色結晶50gが得られた。融点201~207℃。



元素分析値:	炭素原子	75.05%
	水素原子	7.57%
元素分析理論値:	炭素原子	75.00%
	水素原子	7.61%

流動性の尺度として有機高分子材料、特に合成樹脂の成形加工性を予想したり、規格表示や品質管理を行う目的で、メルトインデックス(以下、MIともいう。)が、工業的に広く用いられている。MIは一定温度で溶融した高分子重合体を規定の長さや径の円形ダイから一定荷重で押出すとき、10分間の流量を重

量（g 単位）で表した数値であり、溶融粘度の指標として使われている。高分子重合体のうち、ポリプロピレンの場合にはその数値が小さいほど加工安定性がよく、大きいほど加工安定性が悪いと考えられる。また、MI を繰り返し測定することにより、その数値の変動の少ないものが、加工安定性に優れているとされている。

また、添加剤を有機高分子材料、特に合成樹脂に練り込んだ場合、変色度の尺度として黄色度（以下、YI ともいう。）も一般的に広く用いられている。黄色度（YI）はカラーメーターにより測定し、数値の大きいほど変色度または着色度が大きいことを示し、小さいほど加工時の着色が少なく優れているとされている。

実施例 1

表 1 に示した配合処方により配合した配合物を、タンブラーミキサーを用いて 5 分間ドライ混合した後、直径 20 mm の押し出し機を用い、ダイス設定温度 280 °C で押し出し、造粒してペレットを得た。これを 3 回繰り返した。加工安定性を見るために各回毎に押し出したペレットを JIS K 7210 に準じて測定温度 230 °C、測定荷重 2.16 kgf にて MI を測定した。全ての組成物において、酸化防止剤の全量は 0.1 重量%とした。

その測定結果を表 1 に示す。

表 1

	配合量 (重量部)										MI		
	PP	Ca-St	酸化防止剤				酸化防止剤中のS-17の重量% ¹⁾	PP組成物中のS-17の重量%	MI1	MI2	MI3		
			P-1	A0-2	S-17	A0-2:P-1							
本発明組成物	99.825	0.0750	0.0633	0.0317	0.0050	1:2	5	0.005	3.5	5.0	16.0		
比較例組成物	99.825	0.0750	0.0653	0.0327	0.0020	1:2	2	0.002	1.2	7.5	23.0		
	99.825	0.0750	0.0670	0.0330	-	1:2	0	0	5.5	18.0	×		
	99.825	0.0750	0.0980	-	0.0020	-	2	0.002	6.0	×	×		
	99.825	0.0750	-	0.0980	0.0020	-	2	0.002	5.2	15.0	28.0		

1) P P 組成物中に配合した酸化防止剤の総量に対する S - 1 7 の重量%

表1に記載した記号の意味は以下の通りである。

PP：ポリプロピレン

Ca-St：ステアリン酸カルシウム

S-17：6, 6'-ジヒドロキシ-4, 4', 4', 7, 7'-ヘキサメチル-2, 2'-スピロビスクロマン（合成例1により合成したものを用了。）

AO-2：テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン（吉富ファインケミカル株式会社製、商品名：「トミノックスTT」）

P-1：トリス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト（吉富ファインケミカル株式会社製、商品名：「トミホス202」）

MI1：1回目に得たペレットにより測定したMI値を示した。

MI2：2回目に得たペレットにより測定したMI値を示した。

MI3：3回目に得たペレットにより測定したMI値を示した。

×：樹脂の劣化でストランド方式による樹脂の引き取りができず、ペレットを得ることができなかった。

表1に示した結果から、フェノール系酸化防止剤(AO-2)、リン系酸化防止剤(P-1)およびスピロクロマン化合物(S-17)の総量に対して、スピロクロマン化合物(S-17)を5重量%または2重量%含有する本発明の安定剤組成物を、有機高分子に配合した有機高分子材料組成物(配合1、2)は、比較例組成物(配合3、4、5)に比べて、MI値が小さく加工安定性が優れていることが判明した。特に、スピロクロマン化合物を少量添加することにより顕著な相乗効果を示し、良好な加工安定性を示していることがわかる。

実施例2

表2に示した配合処方により配合した配合物を、実施例1と同様な方法で混合し、繰り返し押し出し、造粒したペレットについてMIを測定した。全ての組成物において、酸化防止剤の全量は0.125重量%とした。

その測定結果を表 2 に示す。

表 2

	配合量 (重量部)										PP組成物中の化合物の重量%	MI		
	PP	Ca-St	酸化防止剤				酸化防止剤の化合物の種類	酸化防止剤の化合物の重量% ¹⁾	酸化防止剤の化合物の重量%	MI1		MI2	MI3	
			P-1	A0-2	化合物	化合物								A0-2 : P-1
本発明組成物	99.775	0.1000	0.0600	0.0600	0.0050	S-17	1:1	4	0.005	3.4	5.5	6.9		
比較例組成物	99.775	0.1000	0.0600	0.0600	0.0050	S-18	1:1	4	0.005	3.4	5.6	7.2		
比較例組成物	99.775	0.1000	0.0600	0.0600	0.0050	S-16	1:1	4	0.005	3.4	6.8	22.0		
比較例組成物	99.775	0.1000	0.0600	0.0600	0.0050	S-10	1:1	4	0.005	3.5	6.5	18.0		
比較例組成物	99.775	0.1000	0.0625	0.0625	-	-	1:1	0	0	3.7	7.4	22.0		

1) P P 組成物中に配合した酸化防止剤の総量に対する化合物の重量%

表2に記載した記号の意味は以下の通りである。

PP：ポリプロピレン（ホモポリマー）

Ca-St：ステアリン酸カルシウム

AO-2：テトラキス〔3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル〕メタン（吉富ファインケミカル株式会社製、商品名：「トミノックスTT」）

P-1：トリス（2，4-ジ第3級ブチルフェニル）ホスファイト（吉富ファインケミカル株式会社製、商品名：「トミホス202」）

本発明組成物に用いた化合物

S-17：6，6'-ジヒドロキシ-4，4，4'，4'，7，7'-ヘキサメチル-2，2'-スピロビスクロマン（合成例1により合成したものをを用いた。）

S-18：6，6'-ジヒドロキシ-4，4，4'，4'，7，7'-ヘキサメチル-2，2'-スピロビスクロマンの溶媒和物（富士写真フイルム株式会社製、商品名：「OHM-SP」）

比較例組成物に用いた化合物

S-16：2，6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール（吉富ファインケミカル株式会社製、商品名：「ヨシノックスBHT」）

S-10：3-（3，4-ジメチルフェニル）-5，7-ジ第3級ブチル-3H-ベンゾフラン-2-オン（特開平7-233160号公報に記載の方法に準じて合成した。）

表2に示した結果から、スピロクロマン化合物（S-17またはS-18）を配合した本発明組成物（配合6、7）は、比較例組成物（配合10）に比べて、MIの値が小さく加工安定性が優れていることが明らかである。スピロクロマン化合物を少量添加することにより相乗効果を示し、良好な加工安定性を示していることがわかる。

また、2，6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール（S-16）を配合し

た組成物（配合8）や3-（3，4-ジメチルフェニル）-5，7-ジ第3級ブチル-3H-ベンゾフラン-2-オン（S-10）を配合した組成物（配合9）のMI値は、これらの化合物を配合しない組成物（配合10）のMI値と同程度であり、これらの化合物を配合した効果はほとんど認められなかった。

実施例3

表3に示した配合処方により配合した配合物を、実施例1と同様な方法で混合し、繰り返し押し出し、造粒したペレットについてMIを測定した。また、各回毎に押し出したペレットについてJIS K 7103に準じて黄色度（YI）を測定した。その測定結果を表3に示す。全ての組成物において、酸化防止剤の全量は0.1重量%とした。

表 3

	配合量 (重量部)							PP組成物中のS-17の重量%	MI		YI	
	PP	Ca-St	酸化防止剤				酸化防止剤中のS-17の重量% ¹⁾		MI1	MI2	YI1	YI2
			P-1	A0-2	S-17	A0-2:P-1						
本発明組成物	99.825	0.0750	0.0660	0.0330	0.0010	1:2	1	5.0	10.0	1.7	4.5	
	99.825	0.0750	0.0653	0.0327	0.0020	1:2	2	4.2	7.5	1.5	4.3	
	99.825	0.0750	0.0633	0.0317	0.0050	1:2	5	3.5	5.0	1.7	4.6	
	99.825	0.0750	0.0620	0.0310	0.0070	1:2	7	3.2	4.8	1.8	6.2	
比較例組成物	99.825	0.0750	0.0667	0.0333	-	1:2	0	5.5	18.0	1.7	5.7	

1) P P 組成物中に配合した酸化防止剤の総量に対する S - 1 7 の重量%

表3に記載した記号の意味は実施例1と同様である。

MI 1 : 1回目に得たペレットにより測定したMI値を示した。

MI 2 : 2回目に得たペレットにより測定したMI値を示した。

YI 1 : 1回目に得たペレットにより測定したYI値を示した。

YI 2 : 2回目に得たペレットにより測定したYI値を示した。

表3に示した結果から、スピロクロマン化合物(S-17)を配合した本発明組成物(配合11、12、13、14)は、比較例組成物(配合15)と比べて、MIの値が小さく加工安定性が優れていることが明らかである。スピロクロマン化合物を少量添加することにより相乗効果を示し、良好な加工安定性を示していることがわかる。

特に、スピロクロマン化合物(S-17)を、有機高分子材料組成物100重量%に対して0.002重量%含有する組成物(配合12)、および0.005重量%含有する組成物(配合13)は、比較例組成物(配合15)に比べて、顕著に良好なMI値、YI値を示している。また、スピロクロマン化合物(S-17)を、有機高分子材料組成物100重量%に対して0.001重量%含有する組成物(配合11)、および0.007重量%含有する組成物(配合14)は、比較例組成物(配合15)に比べて、良好なMI値を示している。YI値については、スピロクロマン化合物(S-17)を、有機高分子材料組成物100重量%に対して0.001重量%含有する組成物(配合11)は、比較例組成物(配合15)に比べて、良好なYI値を示している。

実施例4

線状低密度ポリエチレン(LLDPE)について加工安定性を見るために、ラボプラストミル(東洋精機製作所)を用いて210°C、60rpmの条件で混練し、トルクが上昇し始めるまでの時間(以下、トルク上昇開始時間という)を求めた。トルク上昇開始時間が長いほど加工時の熱安定性が良好であるといえる。全ての組成物において、酸化防止剤の全量は0.1重量%とした。

配合処方を表4に示す。

表 4

	配合量 (重量部)				酸化防止剤中のS-17の重量% ¹⁾	LLDPE組成物中のS-17の重量%	トルク上昇開始時間 (分)
	LLDPE	酸化防止剤					
		P-2	A0-1	S-17			
本発明組成物	99.9	0.0495	0.0010	1:1	1	0.001	4.0
比較例組成物	99.9	0.0475	0.0050	1:1	5	0.005	13.5
比較例組成物	99.9	0.0500	—	1:1	0	0	2.5

1) P P 組成物中に配合した酸化防止剤の総量に対する S - 1 7 の重量%

表4に記載した記号の意味は以下の通りである。

LLDPE：線状低密度ポリエチレン

AO-1：n-オクタデシル・3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(吉富ファインケミカル株式会社製、商品名：「トミノックスSS」)

P-2：テトラキス(2,4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、(吉富ファインケミカル株式会社製、商品名：「GSY-P101」)

S-17：6,6'-ジヒドロキシ-4,4,4',4',7,7'-ヘキサメチル-2,2'-スピロビスクロマン(合成例1により合成したものを用了。)

表4から、フェノール系酸化防止剤(AO-1)、リン系酸化防止剤(P-2)および(S-17)の総量に対して、スピロクロマン化合物(S-17)を1重量%、5重量%含有する本発明の安定剤組成物を配合した有機高分子材料組成物(配合16、17)は、スピロクロマン化合物(S-17)を含有しない比較例組成物(配合18)に比較して、極めて良好な加工安定性を示すことが判明した。

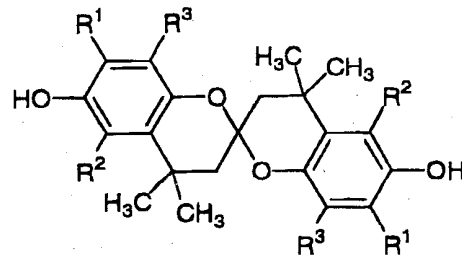
産業上の利用可能性

本発明の安定剤組成物を有機高分子材料(特に合成樹脂)の安定剤として使用することにより、加工安定性に優れ、加えて耐熱性も良好な、極めて有用な安定化された有機高分子材料(特に合成樹脂)組成物を得ることができる。

本出願は、日本で出願された平成11年特許願第51769号を基礎としておりその内容は本明細書に全て包含されるものである。

請求の範囲

1. (a) 一般式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同じであっても異なってもよく、それぞれ水素原子、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基、または炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基を示す。)により表される化合物、

(b) フェノール系酸化防止剤、および

(c) リン系酸化防止剤を含有し、

これらの総量に対して、一般式(1)により表される化合物を0.5～10重量%、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との総量を99.5～90重量%の割合で含有する有機高分子材料用安定剤組成物。

2. 一般式(1)により表される化合物とフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との総量に対して、一般式(1)により表される化合物を1～5重量%、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との総量を99～95重量%の割合で含有する請求項1に記載の安定剤組成物。

3. フェノール系酸化防止剤の配合量とリン系酸化防止剤の配合量との重量比が1:0.1～1:10である請求項1または2に記載の安定剤組成物。

4. フェノール系酸化防止剤が、

n -オクタデシル・3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、

テトラキス[3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ

ピオニルオキシメチル]メタン、

1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、および

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種であり、リン系酸化防止剤が、

トリス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、

テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、

テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、

ビス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス(2, 6-ジ第3級ブチル-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、

2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、

ビス-[2-メチル-4, 6-ビス(1, 1-ジメチルエチル)フェニル]エチルホスファイト、

2, 2', 2''-ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5'-テトラ-第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスファイト]、および

6-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ第3級ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピンからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1~3のいずれかに記載の安定剤組成物。

5. R^1 、 R^2 および R^3 が、互いに同じであっても異なってもよく、それ

それぞれ水素原子、水酸基、または炭素数 1～4 の直鎖または分岐のアルキル基を示す請求項 1～4 のいずれかに記載の安定剤組成物。

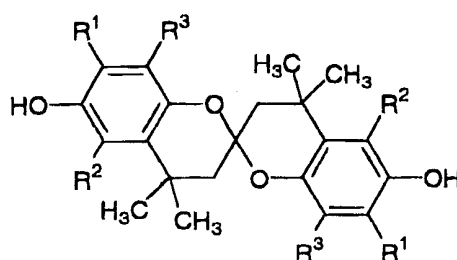
6. R^1 がメチル基であり、 R^2 および R^3 が水素原子である請求項 5 に記載の安定剤組成物。

7. R^1 が水酸基であり、 R^2 および R^3 が水素原子である請求項 5 に記載の安定剤組成物。

8. 有機高分子に、請求項 1～7 のいずれかに記載の有機高分子材料用安定剤組成物を配合してなる有機高分子材料組成物。

9. さらに硫黄系酸化防止剤および/または光安定剤を含有する請求項 8 に記載の有機高分子材料組成物。

10. (a) 一般式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同じであっても異なってもよく、それぞれ水素原子、水酸基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、または炭素数 1～4 の直鎖または分岐のアルキル基を示す。) により表される化合物、

(b) フェノール系酸化防止剤、

(c) リン系酸化防止剤、および

(d) 有機高分子を含有する有機高分子材料組成物であって、有機高分子材料組成物 100 重量部に対して、一般式 (1) により表される化合物を 0.0005～0.025 重量部の範囲で含有する有機高分子材料組成物。

11. 有機高分子材料組成物 100 重量部に対して、一般式 (1) により表さ

れる化合物を0.001~0.005重量部の範囲で含有する請求項10に記載の有機高分子材料組成物。

12. フェノール系酸化防止剤の配合量とリン系酸化防止剤の配合量との重量比が1:0.1~1:10である請求項10または11に記載の有機高分子材料組成物。

13. フェノール系酸化防止剤が、

n-オクタデシル・3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、

テトラキス[3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、

1,3,5-トリス(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、および

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種であり、リン系酸化防止剤が、

トリス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、

テトラキス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、

テトラキス(2,4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、

ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス(2,6-ジ第3級ブチル-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、

2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第3級ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、

ビス-[2-メチル-4,6-ビス(1,1-ジメチルエチル)フェニル]エ

チルホスファイト、

2, 2', 2''-ニトリロ [トリエチルトリス (3, 3', 5, 5' -テトラ第3級ブチル-1, 1' -ビフェニル-2, 2' -ジイル) ホスファイト]、および

6 - [3 - (3 - 第3級ブチル-4 - ヒドロキシ-5 - メチルフェニル) プロポキシ] - 2, 4, 8, 10 - テトラ第3級ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェニンからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項10~12のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

14. R¹、R²およびR³が、互いに同じであっても異なってもよく、それぞれ水素原子、水酸基、または炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基を示す請求項10~13のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

15. R¹がメチル基であり、R²およびR³が水素原子である請求項14に記載の有機高分子材料組成物。

16. R¹が水酸基であり、R²およびR³が水素原子である請求項14に記載の有機高分子材料組成物。

17. 有機高分子が、合成樹脂である請求項10~16のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

18. 有機高分子が、ポリオレフィン系樹脂である請求項10~16のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

19. 有機高分子が、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂との混和物または相溶性重合体、ポリエチレン系樹脂および/またはポリプロピレン系樹脂を含む相溶性重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、またはエチレン-プロピレン共重合体である請求項10~16のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

20. さらに硫黄系酸化防止剤および/または光安定剤を含有する請求項10~16のいずれかに記載の有機高分子材料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08K5/1575, 5/524, 5/13, 5/53, 5/527, 5/521,
C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB, 2260764, A (SANDOZ AG), 28 April, 1993 (28.04.93), Claims & JP, 05-214254, A Claims & DE, 4233973, A1	1-20
PA	WO, 9954394, A1 (YOSHITOMI FINE CHEM LTD), 28 October, 1999 (28.10.99), Claims (Family: none)	1-20
A	JP, 54-109083, A (Konishiroku Photo Ind. Co., Ltd.), 27 August, 1979 (27.08.79), Claims (Family: none)	1-20
A	JP, 52-119652, A (Ciba-Geigy Corporation), 07 October, 1977 (07.10.77), Claims & DE, 2702661, A & GB, 1560863, A & US, 4360617, A & JP, 58065738, A	1-20
PA	WO, 9918154, A1 (YOSHITOMI FINE CHEM LTD), 15 April, 1999 (15.04.99), Claims (Family: none)	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 April, 2000 (26.04.00)	Date of mailing of the international search report 16.05.00
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C08K5/1575, 5/524, 5/13, 5/53, 5/527, 5/521,
 C08L101/00

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	GB, 2260764, A (SANDOZ AG) 28. 4月. 1993 (28. 04. 93), 特許請求の範囲 & JP, 05-214254, A, 特許請求の範囲 & DE, 4233973, A1	1-20
PA	WO, 9954394, A1 (YOSHITOMI FINE CHEM LTD) 28. 10月. 1999 (28. 10. 99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 26. 04. 00

国際調査報告の発送日
 16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 藤本 保 印
 4J 9552
 電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 54-109083, A (小西六写真工業株式会社) 27. 8月. 1979 (27. 08. 79), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP, 52-119652, A (チバ・ガイギー・アクチエンゲゼルシャフト) 7. 10月. 1977 (07. 10. 77), 特許請求の範囲 & DE, 2702661, A & GB, 1560863, A & US, 4360617, A & JP, 58065738, A	1-20
PA	WO, 9918154, A1 (YOSHITOMI FINE C HEM LTD) 15. 4月. 1999 (15. 04. 99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20