

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4378574号
(P4378574)

(45) 発行日 平成21年12月9日 (2009. 12. 9)

(24) 登録日 平成21年10月2日 (2009. 10. 2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 K 5/3435 (2006. 01)

C O 8 K 5/3435

C O 8 L 101/00 (2006. 01)

C O 8 L 101/00

C O 9 K 21/10 (2006. 01)

C O 9 K 21/10

請求項の数 3 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願平11-505840
 (86) (22) 出願日 平成10年6月25日 (1998. 6. 25)
 (65) 公表番号 特表2002-507238 (P2002-507238A)
 (43) 公表日 平成14年3月5日 (2002. 3. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/013469
 (87) 国際公開番号 W01999/000450
 (87) 国際公開日 平成11年1月7日 (1999. 1. 7)
 審査請求日 平成17年6月20日 (2005. 6. 20)
 (31) 優先権主張番号 60/051, 331
 (32) 優先日 平成9年6月30日 (1997. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者

チバ スペシャルティ ケミカルズ ホー
 ルディング インコーポレーテッド
 スイス国, 4 0 5 7 バーゼル, クリベッ
 クシュトラーセ 1 4 1

(74) 代理人

弁理士 粁 経夫

(74) 代理人

弁理士 中村 壽夫

(72) 発明者

ホーゼイ, ダグラス ワイン
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 0 5 1
 O, ブリアークリフ マナー シンプソン
 ロード 5

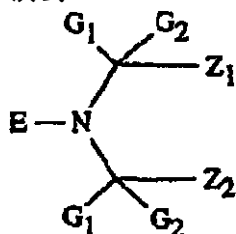
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式



[式中、

G₁ および G₂ は独立して炭素原子 1 ないし 4 個からなるアルキル基を表すか、または一緒になってペンタメチレン基を表し、

Z₁ および Z₂ は各々メチル基を表すか、または Z₁ と Z₂ は一緒になって架橋部分を形成し、該架橋部分はさらにエステル基、エーテル基、アミド基、アミノ基、カルボキシ基またはウレタン基によって置換されることができ、そして

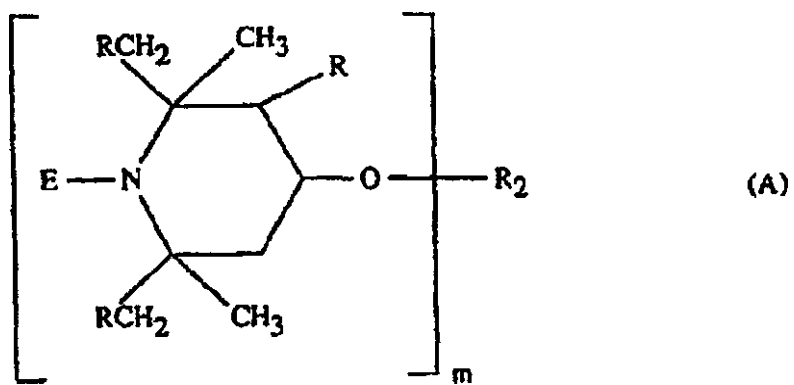
E は炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 7 ないし 25 のアラルコキシ基、炭素原子数 6 ないし 12 のアリールオキシ基を表す。] で表される基を含む立体障害アミン化合物のポリマー性基材のための難燃剤としての使用。

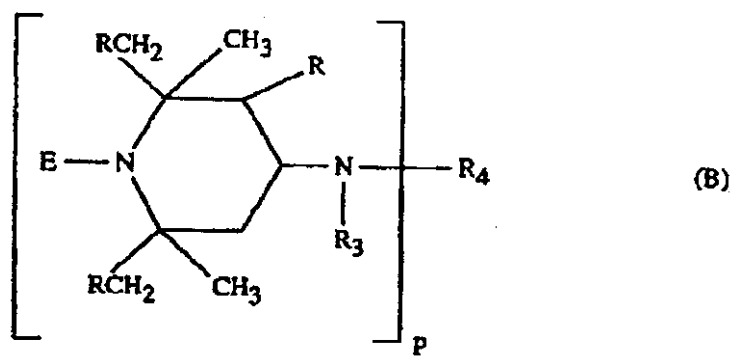
【請求項 2】

立体障害アミン化合物は次式

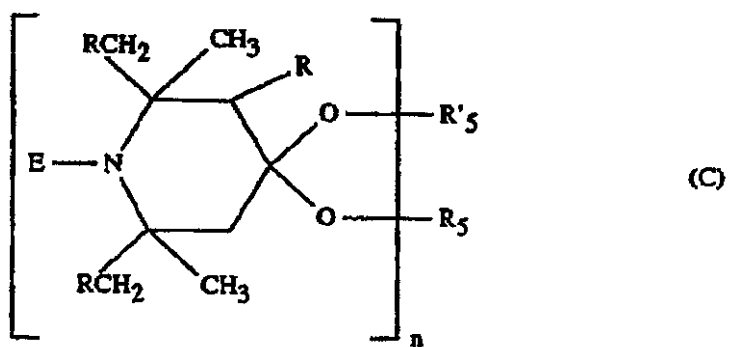
10

20

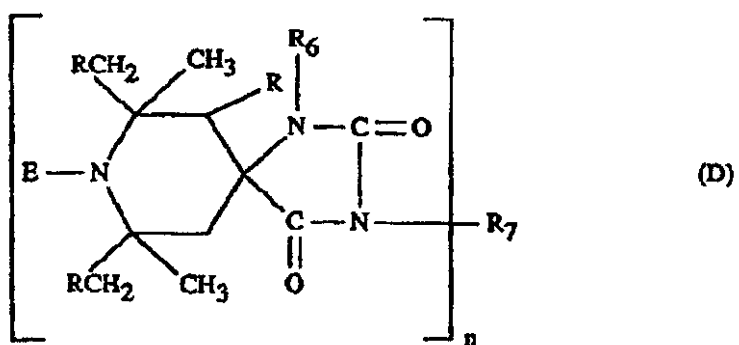




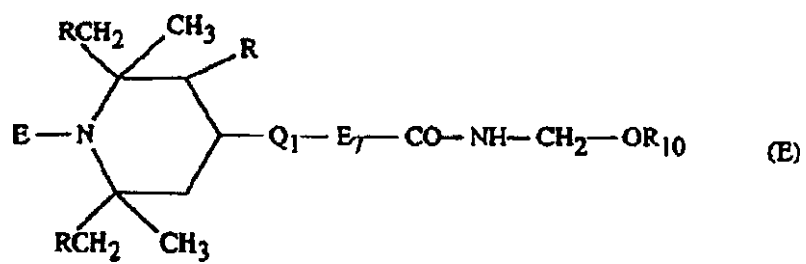
10



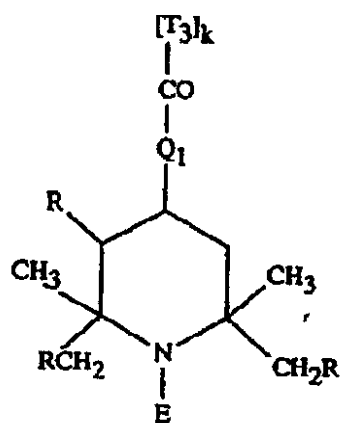
20



30

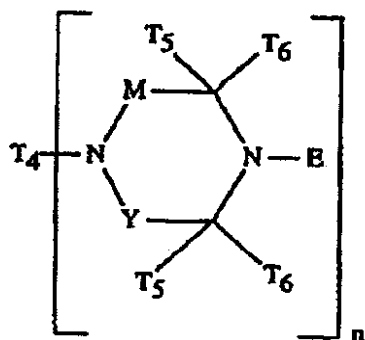


40



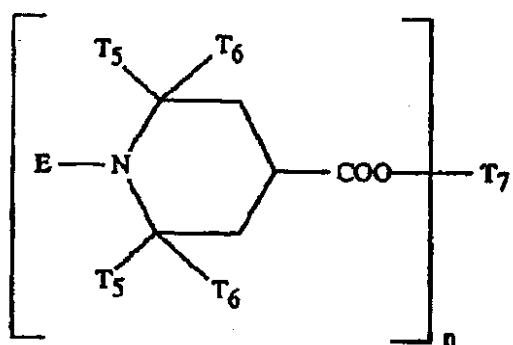
(F)

10



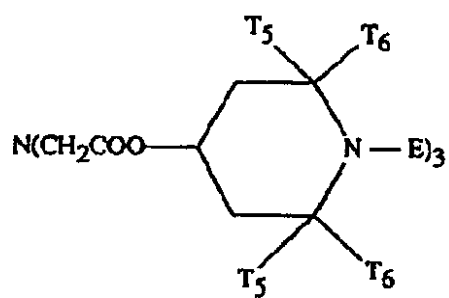
(G)

20



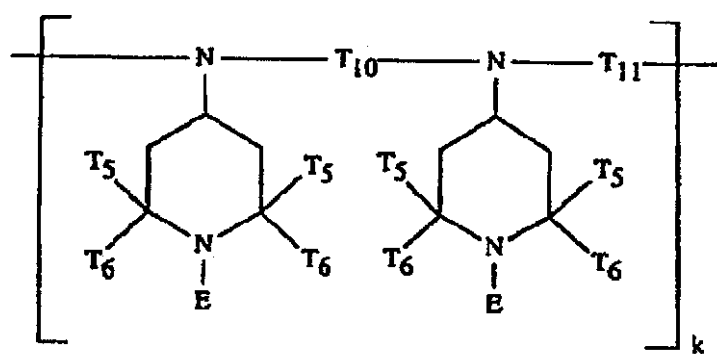
(H)

30

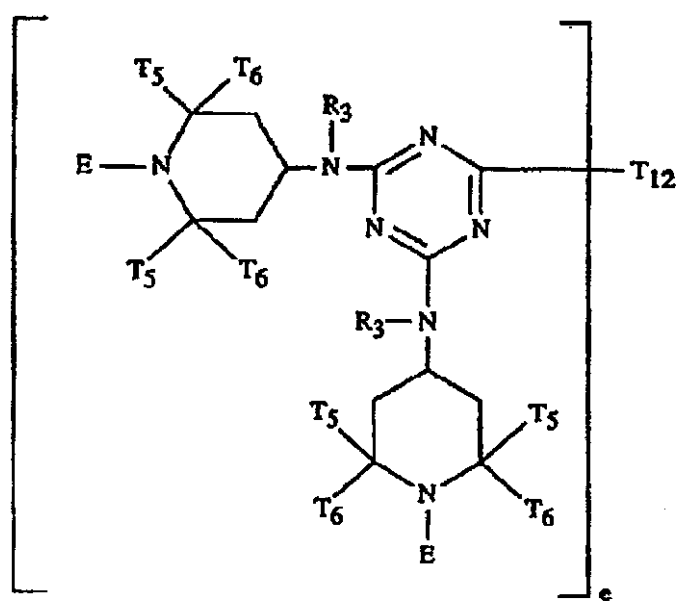


(I)

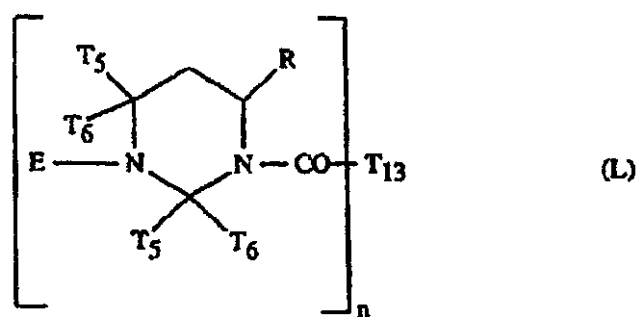
40



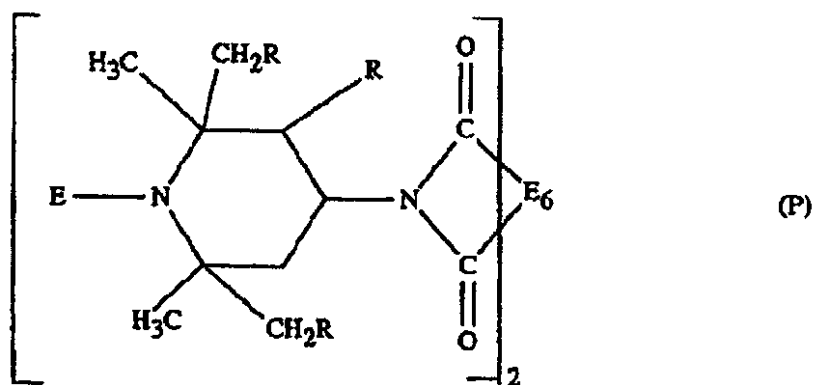
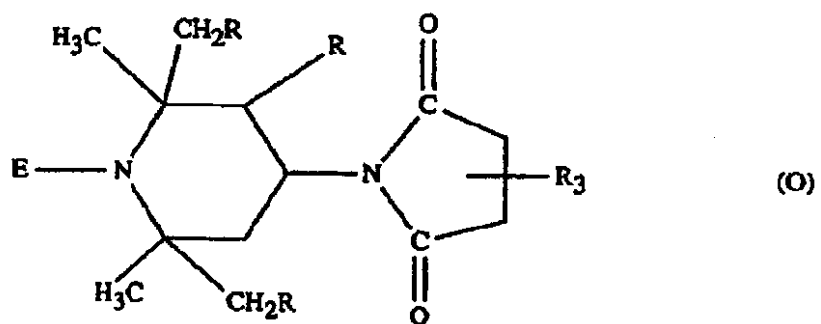
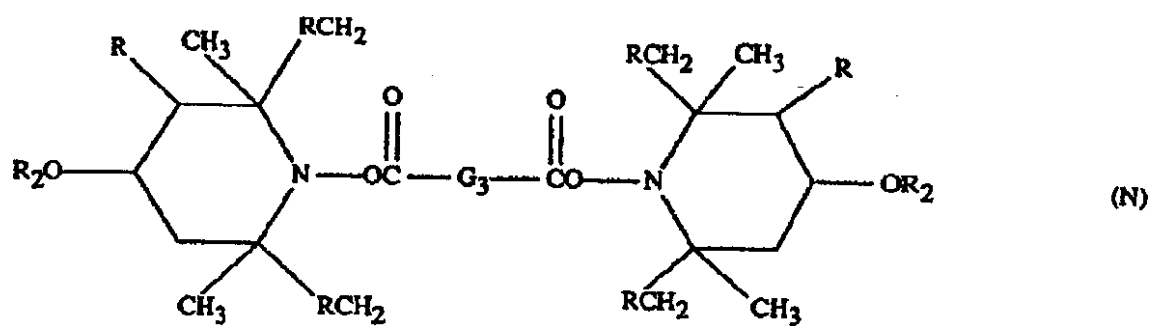
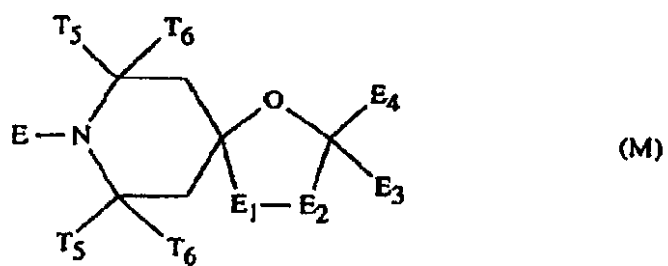
10

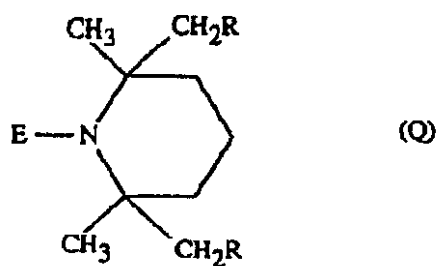


20



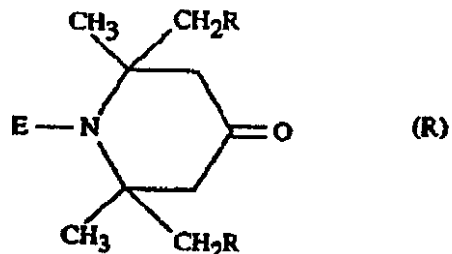
30





及び

10



[化合物(A) - (M) 及び (O) - (R) 中、
E は炭素原子 5 ないし 12 個からなるシクロアルコキシ基または炭素原子 7 ないし 15 個
からなるアラルコキシ基を表し、

20

化合物(A) - (F)、(L) 及び (N) - (R) 中、

R は水素原子またはメチル基を表し、

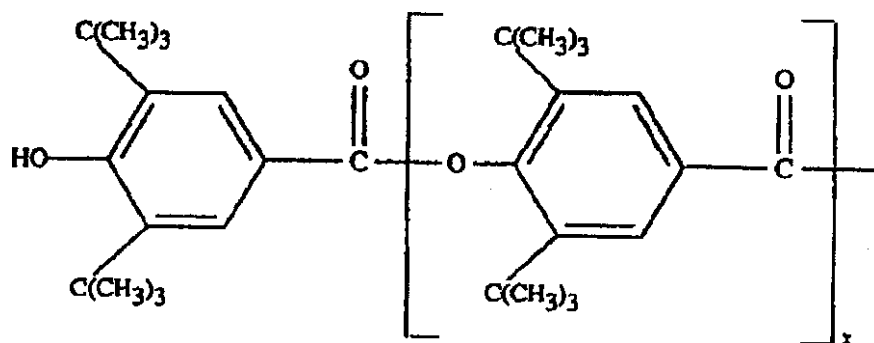
化合物(A) 中、

m は 1 ないし 4 を表し、

m が 1 を表すとき、

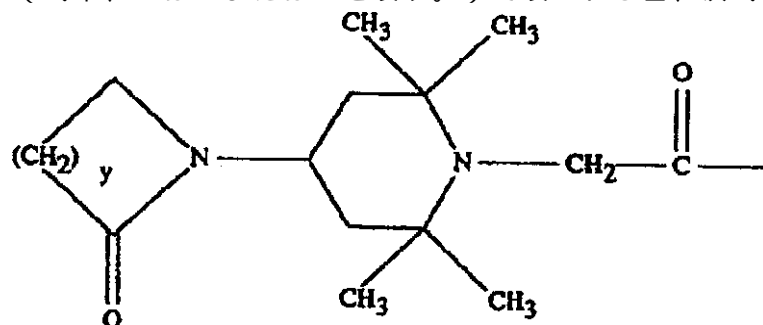
R₂ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基もしくは 1 個またはそれ以上の酸
素原子によって所望により中断された前記アルキル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルケ
ニル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、炭素原子数 7 ないし 18 のアラルキル基
、グリシジル基、脂肪族、環式脂肪族もしくは芳香族のカルボン酸もしくはカルバミン酸
の一価アシル基または次式

30



(式中、x は 0 または 1 を表す。) で表される基、次式

40

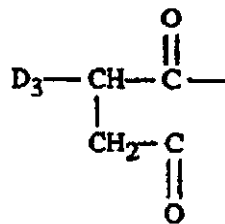
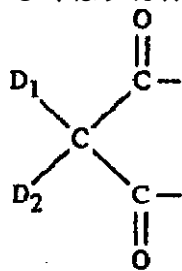


(式中、y は 2 ないし 4 を表す。) で表される基を表し、

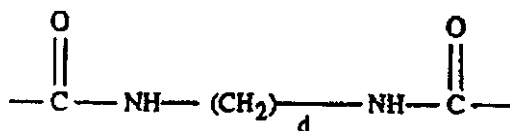
50

m が 2 を表すとき、

R_2 は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 4 ないし 12 のアルケニレン基、キシリレン基、脂肪族、環式脂肪族、芳香族脂肪族もしくは芳香族のジカルボン酸もしくはジカルバミン酸の二価アシル基、次式



または次式



(各式中、 D_1 および D_2 は独立して水素原子、8 個までの炭素原子を含むアルキル基、アリール基またはアラルキル基であって 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル基を含む基を表し、 D_3 は水素原子または 18 個までの炭素原子を含むアルキル基もしくはアルケニル基を表し、そして d は 0 ないし 20 を表す。) で表される基を表し、

m が 3 を表すとき、 R_2 は脂肪族、不飽和脂肪族、環式脂肪族または芳香族のトリカルボン酸の三価アシル基を表し、

m が 4 を表すとき、 R_2 は飽和または不飽和の脂肪族または芳香族のテトラカルボン酸であって 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - プテ - 2 - エンテトラカルボン酸および 1, 2, 3, 5 - または 1, 2, 4, 5 - ペンタンテトラカルボン酸を含むカルボン酸の四価アシル基を表し、

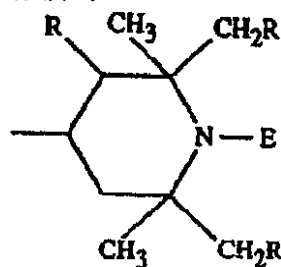
化合物 (B) 中、

p は 1、2 または 3 を表し、

R_3 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のアラルキル基、炭素原子数 2 ないし 18 のアルカノイル基、炭素原子数 3 ないし 5 のアルケノイル基またはベンゾイル基を表し、

p が 1 を表すとき、

R_4 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、未置換またはシアノ基、カルボニル基もしくはカルバミド基によって置換された炭素原子数 2 ないし 8 のアルケニル基、アリール基、アラルキル基を表すか、またはグリシジル基、次式 - $CH_2 - CH(OH) - Z$ または次式 - $CO - Z$ もしくは - $CONH - Z$ (各式中、Z は水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。) で表される基または次式



(式中、E 及び R は化合物 (A) において定義したものを表す。)

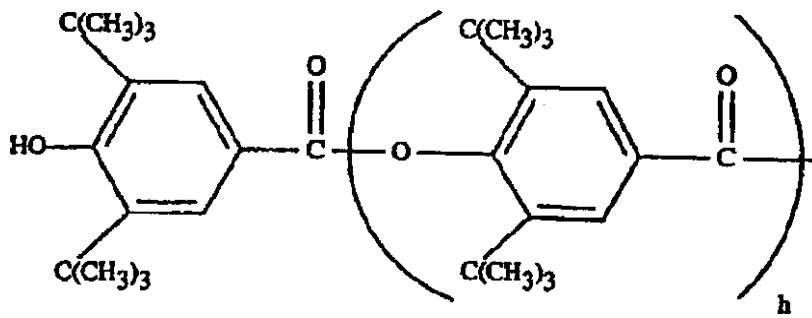
で表される基または次式

10

20

30

40

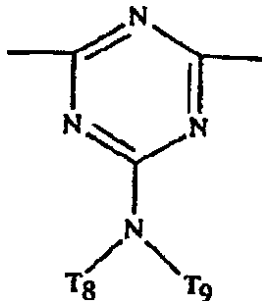


(式中、 h は0または1を表す。)で表される基を表し、
 p が1を表すとき、 R_3 と R_4 は一緒になって炭素原子4ないし6個からなるアルキレン基
 10 または2 - オキシ - ポリアルキレン基、脂肪族または芳香族の1, 2 - または1, 3 - ジ
 カルボン酸の環式アシル基を表すことができ、

p が2を表すとき、

R_4 は直接結合を表すか、または炭素原子数1ないし12のアルキレン基、炭素原子数6
 ないし12のアリーレン基、キシリレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 基または次式 -
 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{X}-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ (式中、 X は炭素原子数2
 ないし10のアルキレン基、炭素原子数6ないし15のアリーレン基または炭素原子数6
 ないし12のシクロアルキレン基を表す。)で表される基を表すか、または R_3 がアルカ
 ノイル基、アルケノイル基またはベンゾイル基を表さない条件の下で、 R_4 は脂肪族、環
 式脂肪族または芳香族のジカルボン酸またはジカルバミン酸の二価アシル基をも表すこと
 20 ができる、または基 $-\text{CO}-$ を表すことができ、または

R_4 は次式



(式中、 T_8 および T_9 は独立して水素原子、炭素原子1ないし18個からなるアルキル基
 を表すか、または T_8 と T_9 は一緒になって炭素原子4ないし6個からなるアルキレン基ま
 たは3 - オキサペンタメチレン基を表す。)で表される基を表し、

p が3を表すとき、

R_4 は2, 4, 6 - トリアジニル基を表し、

化合物(C)、(D)、(G)、(H)及び(L)中、

n は1または2を表し、

化合物(C)中、

n が1を表すとき、

R_5 および R'_5 は独立して炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数2ないし1
 2のアルケニル基、炭素原子数7ないし12のアラルキル基を表すか、または R_5 は水素
 原子をも表し、または R_5 と R'_5 は一緒になって炭素原子数2ないし8のアルキレン基も
 しくはヒドロキシアルキレン基または炭素原子数4ないし22のアシルオキシアルキレン
 基を表し、

n が2を表すとき、

R_5 と R'_5 は一緒になって $(-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2-)_2$ を表し；または

化合物(D)中、

R_6 は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、アリル基、ベンジル基、グリシ
 ジル基または炭素原子数2ないし6のアルコキシアルキル基を表し、

n が1を表すとき、

10

20

30

40

50

R_7 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 5 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のアラルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 4 のヒドロキシアルキル基、炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、グリシジル基、次式 - $(CH_2)_t - COO - Q$ または次式 - $(CH_2)_t - O - CO - Q$ (各式中、 t は 1 または 2 を表し、そして Q は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基またはフェニル基を表す。) で表される基を表すか、または

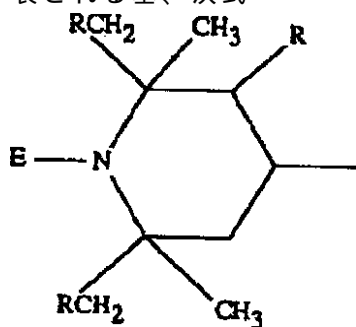
n が 2 を表すとき、

R_7 は炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基、次式 - $CH_2CH(OH)CH_2O - X - OCH_2CH(OH)CH_2 -$ (式中、 X は炭素原子数 2 ないし 10 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 15 のアリーレン基または炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基を表す。) で表される基、または次式 - $CH_2CH(OZ')CH_2 - (OCH_2CH(OZ')CH_2)_2 -$ (式中、 Z' は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルカノイル基またはベンゾイル基を表す。) で表される基を表し、

化合物 (E) 中、

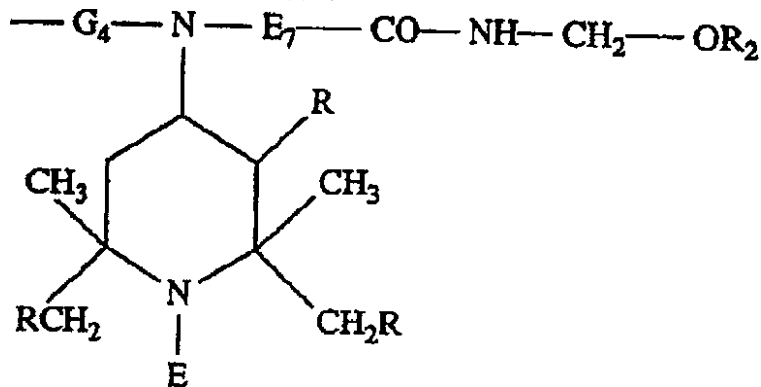
Q_1 は - $N(R_8) -$ または - $O -$ を表し、 E_7 は炭素原子数 1 ないし 3 のアルキレン基、次式 - $CH_2 - CH(R_9) - O -$ (式中、 R_9 は水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。) で表される基、基 - $(CH_2)_3NH -$ または直接結合を表し、

R_{10} は水素原子または炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表し、 R_8 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ないし 12 のアラルキル基、シアノエチル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、次式 - $CH_2 - CH(R_9) - OH$ (式中、 R_9 は上記で定義した意味を有する。) で表される基、次式



(式中、 E 及び R は化合物 (A) において定義したものを表す。)

で表される基または次式



(式中、 G_4 は炭素原子数 2 ないし 6 のアルキレン基または炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基を表し、 E 、 R 及び R_2 は化合物 (A) において定義したものを表す。) で表される基を表すか、または R_8 は次式

- $E_7 - CONHCH_2 - OR_{10}$ で表される基を表し、

式 F は、式中、 T_3 はエチレン基または 1,2-プロピレン基、そしてまたアルキルアク

リレートもしくはメタクリレートとの - オレフィンコポリマーを表し、そして k は 2 ないし 100 を表すところのポリマーの反復構造単位を示し、

化合物 (G) 中、

T_4 は、化合物 (A) において p が 1 または 2 を表すときの R_4 と同じ意味を有し、

化合物 (G)、(H)、(I)、(J)、(K)、(L) 及び (M) 中、

T_5 はメチル基を表し、

T_6 はメチル基またはエチル基を表すか、または T_5 と T_6 は一緒になってテトラメチレン基またはペンタメチレン基を表し、

化合物 (G) 中、

M および Y は独立してメチレン基またはカルボニル基を表し、そして n が 2 を表す場合、

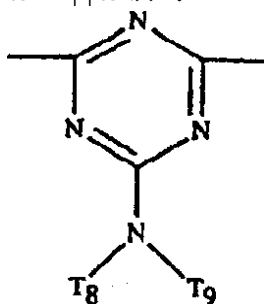
T_4 はエチレン基を表し、

化合物 (H) 中、

T_7 は R_7 と同じものを表し、

化合物 (J) 中、

T_{10} および T_{11} は独立して炭素原子 2 ないし 12 個からなるアルキレン基を表すか、または T_{11} は次式



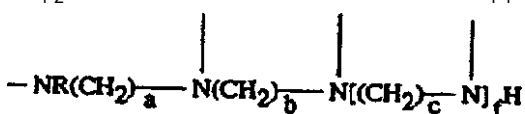
(式中、 T_8 及び T_9 は化合物 (B) において定義したものを表す。)

で表される基を表し、

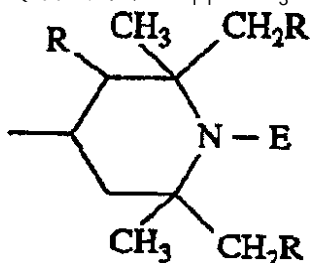
また、 k は化合物 (F) において定義したものを表し、

化合物 (K) 中、

T_{12} はピペラジニル基、次式 $-NR_{11}-(CH_2)_d-NR_{11}-$ または次式



(各式中、 R_{11} は R_3 と同じものを表すか、または次式



(式中、 E 及び R は化合物 (A) において定義したものを表す。)

で表される基をも表す。) で表される基を表し、

a 、 b および c は独立して 2 または 3 を表し、そして f は 0 または 1 を表し、

また、 d は化合物 (A) において定義したものを表し、そして

e は 2、3 または 4 を表し、

化合物 (L) 中、

T_{13} は R_2 と同じものを表すが、但し、 n が 1 をあらわすとき、 T_{13} は水素原子以外のものを表し、

化合物 (M) 中、

E_1 および E_2 は、異なって、各々 $-CO-$ または次式 $-N(E_5)-$ (式中、 E_5 は水素原

10

20

30

40

50

子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基または炭素原子数 4 ないし 22 のアルコキシカルボニルアルキル基を表す。) で表される基を表し、

E_3 は水素原子、炭素原子 1 ないし 30 個からなるアルキル基、フェニル基、ナフチル基、塩素原子によってもしくは炭素原子 1 ないし 4 個からなるアルキル基によって置換された前記フェニル基もしくは前記ナフチル基または炭素原子 7 ないし 12 個からなるフェニルアルキル基または炭素原子 1 ないし 4 個からなるアルキル基によって置換された前記フェニルアルキル基を表し、

E_4 は水素原子、炭素原子 1 ないし 30 個からなるアルキル基、フェニル基、ナフチル基または炭素原子 7 ないし 12 個からなるフェニルアルキル基を表すか、または

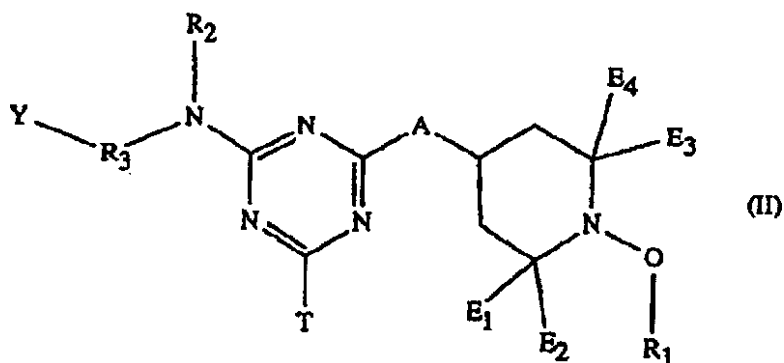
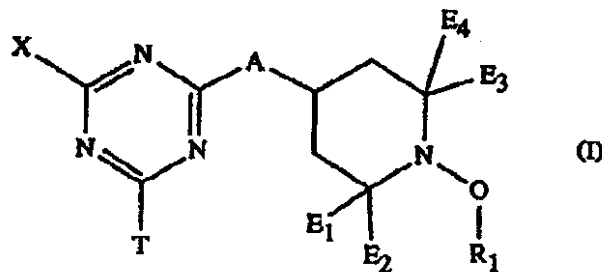
E_3 と E_4 は一緒になって炭素原子 4 ないし 17 個からなるポリメチレン基または 4 個までの炭素原子 1 ないし 4 個からなるアルキル基によって置換されたポリメチレン基を表し、化合物 (N) 中、

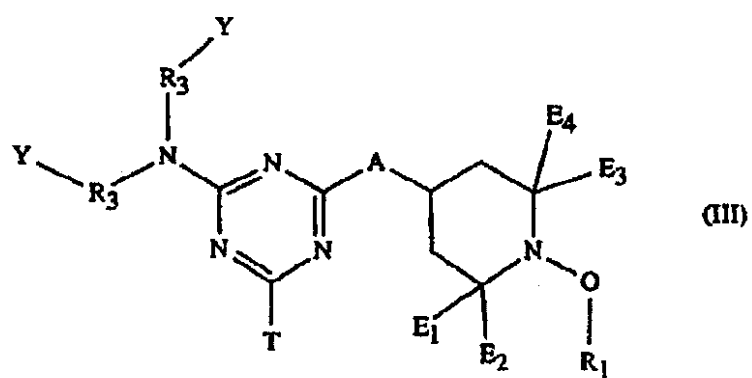
R_2 は、化合物 (A) において m が 1 を表すときに定義したものと同一意味を表し、

G_3 は直接結合、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキレン基、フェニレン基または次式 - N H - G' - N H - (式中、G' は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキレン基を表す。) で表される基を表し、

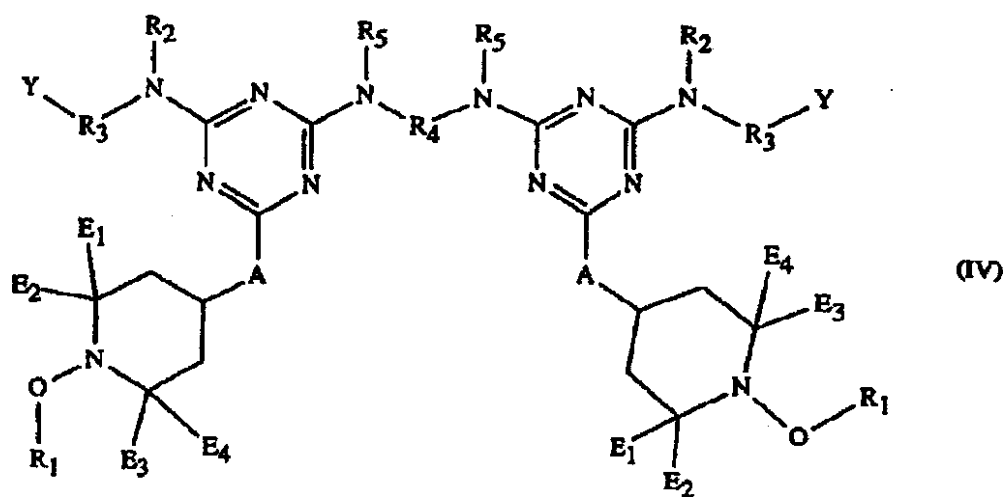
化合物 (P) 中、

E_6 は脂肪族または芳香族の四価の基を表す。] で表される化合物の群から選択されるか、または立体障害アミン化合物は次式 I、III、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X または XI

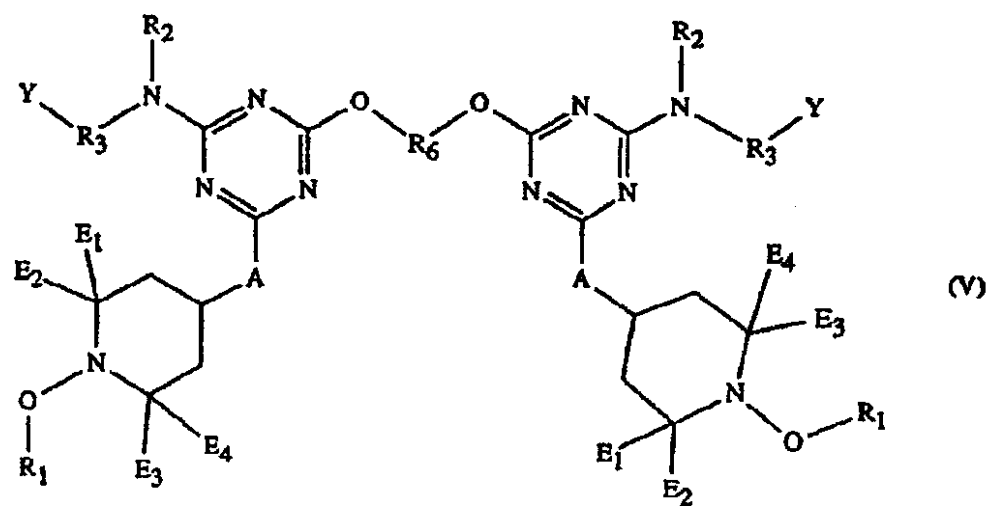




10

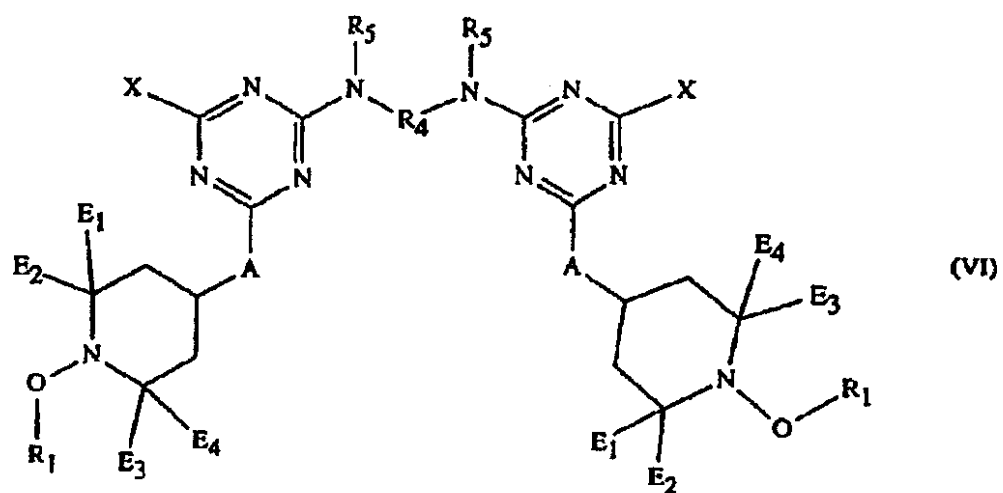


20

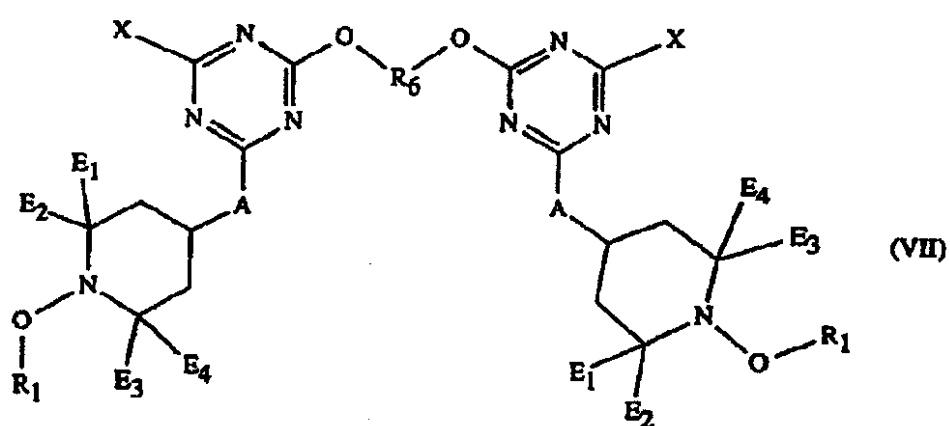


30

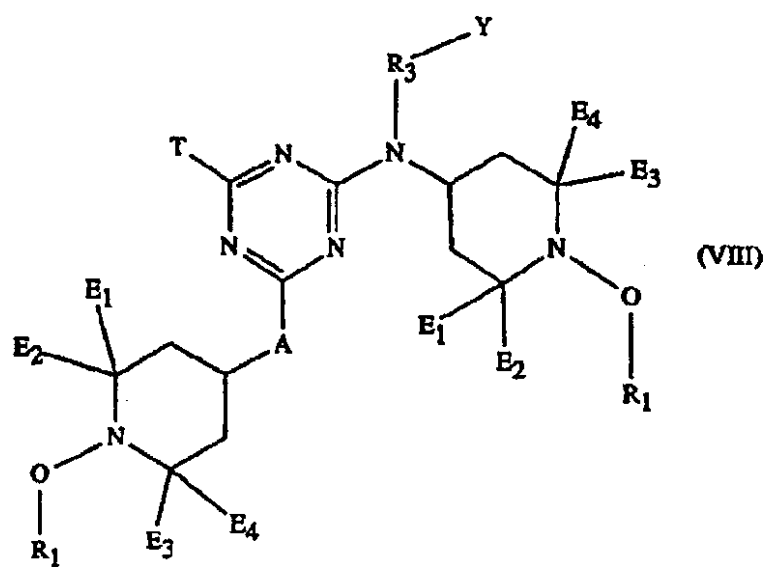
40



10

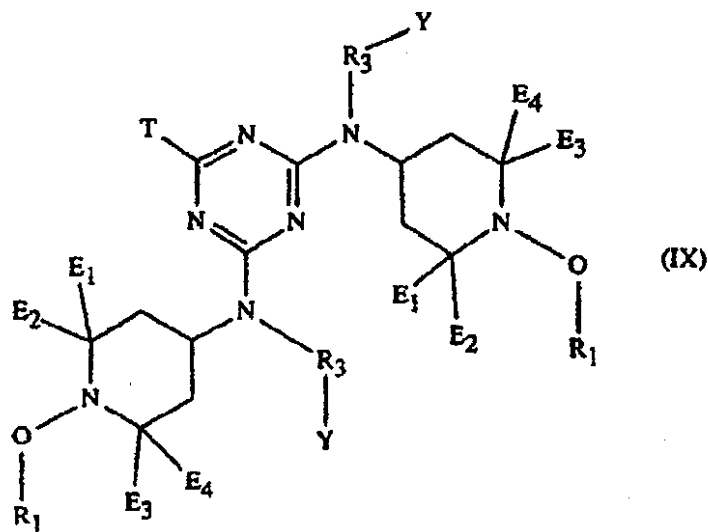


20

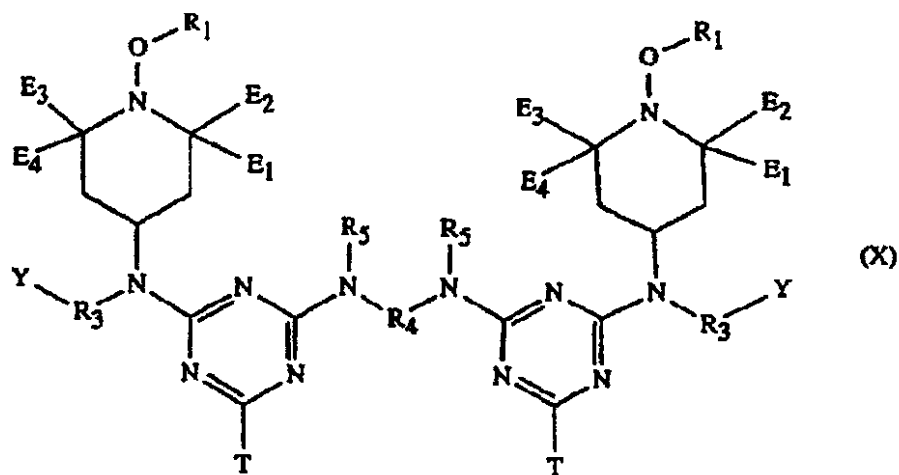


30

40

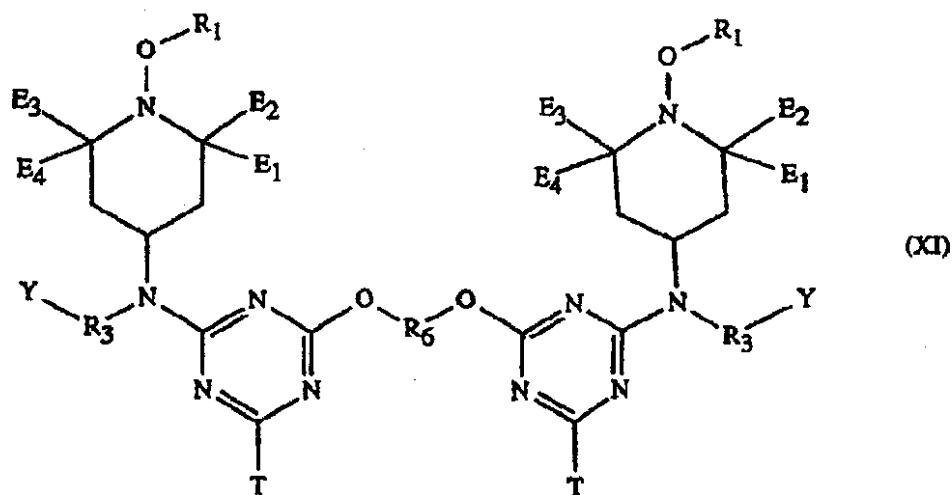


10



20

30



40

[式中、

E₁、E₂、E₃およびE₄は独立して炭素原子1ないし4個からなるアルキル基を表すか、またはE₁およびE₂は独立して炭素原子1ないし4個からなるアルキル基を表し、そしてE₃とE₄は一緒になってペンタメチレン基を表すか、またはE₁とE₂およびE₃とE₄は各々一緒になってペンタメチレン基を表し、

50

R_1 は炭素原子5ないし12個からなるシクロアルキル基、炭素原子7ないし12個からなる二環式もしくは三環式の炭化水素基、炭素原子7ないし15個からなるフェニルアルキル基、炭素原子6ないし10個からなるアリール基または炭素原子1ないし8個からなるアルキル基1ないし3個によって置換された前記アリール基を表し、

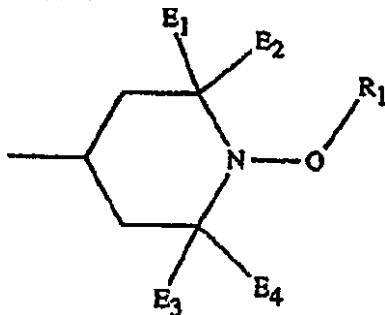
R_2 は水素原子または炭素原子1ないし12個からなる直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、

R_3 は炭素原子1ないし8個からなるアルキレン基を表すか、または R_3 は -CO-、-CO- R_4 -、-CON R_2 -または-CON R_2 - R_4 -を表し、

R_4 は炭素原子1ないし8個からなるアルキレン基を表し、

R_5 は水素原子、炭素原子1ないし12個からなる直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基または次式

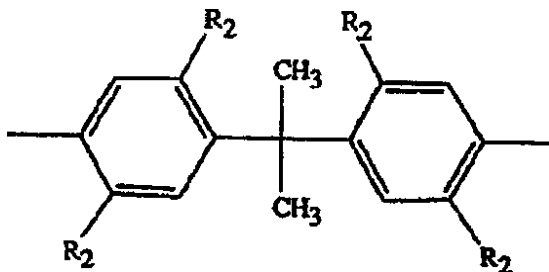
10



で表される基を表すか、または R_4 がエチレン基を表すとき、二つの R_5 メチル置換基は、トリアジン架橋基 -N(R_5)- R_4 -N(R_5)- がピペラジン-1,4-ジイル部分を表すように、直接結合によって架橋されることができ、

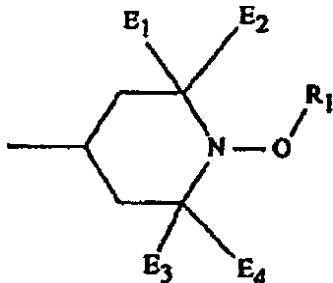
20

R_6 は炭素原子2ないし8個からなるアルキレン基を表すか、または R_6 は次式



30

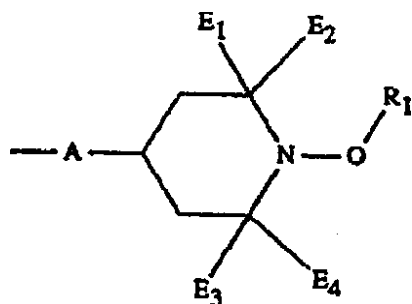
で表される基を表すが、但し、 R_6 が上記式の構造を表すとき、 Y は -OHを表さず、 A は -O- または次式 -N R_7 - (式中、 R_7 は水素原子、炭素原子1ないし12個からなる直鎖または分岐鎖のアルキル基を表すか、または R_7 は次式



40

で表される基を表す。)で表される基を表し、

T はフェノキシ基、炭素原子1ないし4個からなるアルキル基1または2個によって置換されたフェノキシ基、炭素原子1ないし8個からなるアルコキシ基または、 R_2 が水素原子を表さないことを条件に、-N(R_2) $_2$ を表すか、または T は次式



で表される基を表し、

Xは -NH₂、-NCO、-OH、-O-グリシジル基または -NHNH₂を表し、そして Yは -OH、-NH₂、次式 -NHR₂ (式中、R₂は水素原子を表さない。) で表される基を表すか、またはYは -NCO、-COOH、オキシラニル基、-O-グリシジル基または -Si(OR₂)₃を表すか、またはR₃-Y-の組み合わせは次式 -CH₂CH(OH)R₂ (式中、R₂はアルキル基または1ないし4個の酸素原子によって中断された前記アルキル基を表す。) で表される基を表すか、またはR₃-Y-は -CH₂OR₂を表す。] で表される化合物であるところの、請求項1記載の使用。

【請求項3】

ポリマー基材は、ポリオレフィン、熱可塑性オレフィン、スチレン性ポリマーおよびコポリマー並びにABSからなる樹脂の群より選択されるところの、請求項1記載の使用。

【発明の詳細な説明】

本発明は、選択した立体障害アミン化合物の難燃化有効量をポリマー性基材に添加することによるポリマー性基材の難燃化方法に関する。

発明の背景

立体障害アミンは、酸素、熱または化学線によって誘発される崩壊を受ける多数の有機材料のための光安定剤および/または熱安定剤として長い間認識されてきた。特許および学術刊行文献は、これらの立体障害アミン化合物およびそれらの有益な安定化効力に関して多数記載している。立体障害アミン自身がそれ自体で難燃剤でもあることは、あらゆるそのような文献において言及も示唆もされていない。

特別な関連文献は、合衆国特許第5,004,770号、同第5,096,950号、同第5,204,473号および同第5,300,544号並びに一部継続出願第08/885,613号である。これらの参考文献は、様々なN-ヒドロカルビルオキシ置換された立体障害アミン(所謂、NOR-立体障害アミン)およびそれらを用いて安定化された様々な組成物に関する。上述したように、これらの参考文献はいずれもNOR-立体障害アミンで安定化された組成物が難燃剤であることを開示も、または暗示もさえもしていない。この固有の特性は本発明がなされるまで発見されておらず、偶然に発見し得るものでさえなかった。このため、立体障害アミン安定剤の相当な当業者でさえこの予期し得ない発見により大いに驚かされたことは自明である。従って、その中にNOR-立体障害アミンを混入することによりポリマー性基材難燃剤を与える方法は驚くべきことであり、予期し得ずまたこの安定剤の当業者には明らかに明白でない。本発明は、あらゆる従来技術の参考文献から拾い集めることのできない難燃化ポリマーのための有益な方法を社会に提供

する。
合衆国特許第5,393,812号は、アルコキシアミン官能性立体障害アミンと組み合わせたハロゲン化ヒドロカルビルホスフェートまたはホスホネートエステル難燃剤との組み合わせによって難燃剤をなすポリオレフィン組成物を記載するが、立体障害アミン自身が難燃性の原因である旨の示唆は存在せず、むしろ立体障害アミンはこれらのポリオレフィン組成物中で生じる艶消化および他の望ましくない効果を防止する旨の示唆が存在する。

仮特許出願番号第60/051,331号の出願日の後に刊行された欧州特許出願第0792911A2は、アルコキシアミン官能性立体障害アミンがトリス(トリハロゲノペンチル)ホスフェート難燃剤の難燃性能を増大するために使用され得ることを開示する。

今日の難燃剤（F R）市場は、化学的および／または物理的な手段によって燃焼過程と干渉するように機能する生成物からなる。機械的に、これらのF Rは、気相、凝縮相またはその双方のいずれかでの物品の燃焼の間に機能することが提案されている。有機ハロゲンは、ポリマー素材からの遊離ラジカル有機“燃料”と気相で干渉するハロゲン種（例えば、H X）を発生することが提案されている。相乗剤は、アンチモンハロゲン化物および水蒸気を形成する酸化アンチモンとH Xとの反応のように、H Xと反応して気相で燃焼と干渉するさらなる化学種を形成することが提案されている。しかしながら、他の種類の難燃剤は、ポリエステル上に保護炭化層を形成し、泡沸を形成し、またはポリマー表面上を発泡させるように“凝縮”相で効力を与えることが提案されている。炭化層または泡沸層は、有機燃料がポリマーから燃料が燃焼することができる気相へ移動することを防止し、または炭化は熱障壁として作用してその下層のポリマー物品を熱誘発される崩壊および燃料の発生から保護すると考えられている。様々な種類のリン化合物（例えばハロ−または非ハロゲン化）がその例である。さらにしかしながら、他の種類の化合物は、凝縮相および／または気相で機能することが提案されている。金属水和物または金属酸化物は熱条件下で水蒸気を発生し、該水が燃焼区域における燃料混合を希釈しまた水の蒸気への転換を介して火災区域から熱を除去することが提案されている。アルミナ三水和物、水酸化マグネシウムまたは酸化マグネシウムおよび他の化合物がこの様式において機能することが報告されている。

10

上記したこれらの従来技術の化学物質は、既に述べた有効な難燃化特質に加えて様々な有害な面を有する。ある有機ヨウ化化合物は、製造または燃焼の間の毒性副生物、例えばポリヨウ化ジフェニルオキシドからのジオキサンの発生のために政府の監視下にある。ある金属含有難燃剤、特に酸化アンチモンは作業員への暴露および毒性の理由のために監視下にある。酸化アンチモンはしばしば発癌物質であることが疑われる砒素化合物の痕跡量を含む。全体として、火災の間にこれらの難燃剤から放出される煙および毒性ガスの発生に関して関心が増大してきている。古典的なF Rは有効な燃焼抑制剤であるけれども、それらが形成する毒性ガスは人間への暴露に脅威を与える。

20

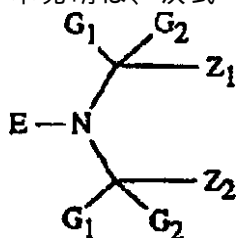
本発明は、市販の難燃剤が与える現在の従来技術の有害な面のいくつかを軽減する。本発明のN O R - 立体障害アミンは非ハロゲン化でありかつ重金属を有さないのので、汚染するH Xガスの発生を避けまた毒性金属への暴露を避ける。いくつかの適用において、本発明は現在のF R系のための直接代替物を提供し、その他の場合でも本発明のN O R 化合物は、良好な難燃性が本発明のN O R 化合物の存在下でより少量の古典的なF R剤を使用することにより達成されることができるところの、重金属のための賞賛されるべき増大系または相乗作用系（例えば、A B S 中の酸化アンチモン代替物）を提供する。

30

従って、これらのN O R - 立体障害アミン化合物はまた全く未知で全く予期し得ない特性、即ち、広範囲の種類のポリマー性基材に混入したとき、それらは、組成物が認定された難燃性能スクリーニング試験手順に合格することができるに十分な難燃性能をポリマー性組成物に与えることが今や見いだされた。

詳細な開示

本発明は、次式



40

[式中、

G₁およびG₂は独立して炭素原子1ないし4個からなるアルキル基を表すか、または一緒になってペンタメチレン基を表し、

Z₁およびZ₂は各々メチル基を表すか、またはZ₁とZ₂は一緒になって架橋部分を形成し、該架橋部分はさらにエステル基、エーテル基、アミド基、アミノ基、カルボキシ基また

50

はウレタン基によって置換されることができ、そして

E は炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 7 ないし 25 のアラルコキシ基、炭素原子数 6 ないし 12 のアリアルコキシ基を表す。J で表される基を含む立体障害アミン化合物の難燃化有効量をポリマー性基材に添加することによる、ポリマー性基材の難燃化方法に関する。

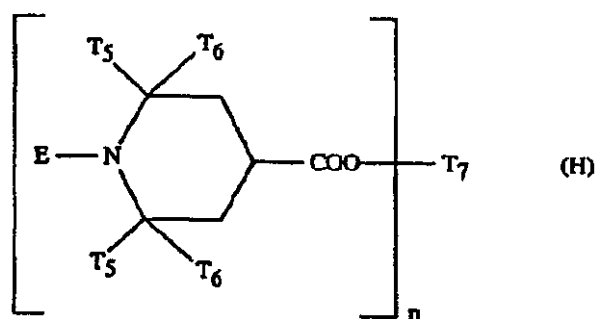
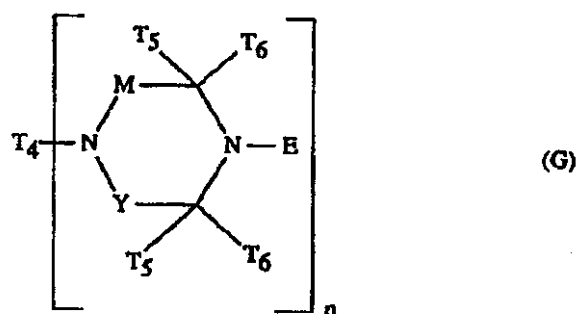
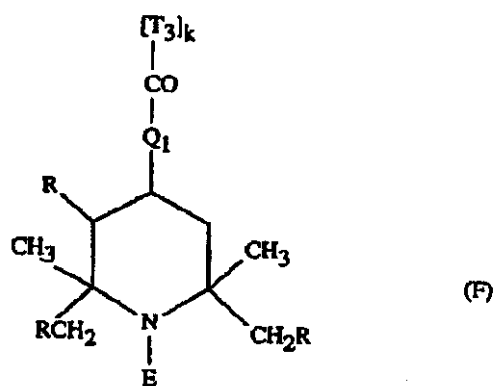
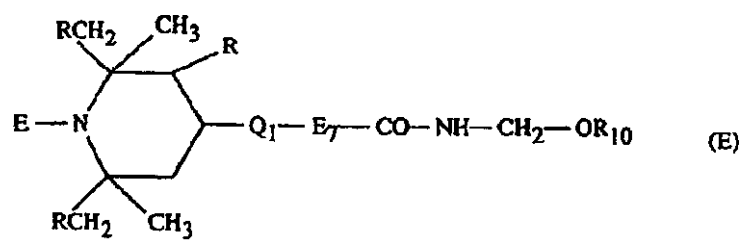
好ましくは、架橋部分としての Z₁ および Z₂ はそれらが結合する構造と一緒に 6 員環、とくに置換されたピペリジン環を形成する。好ましい立体障害アミン化合物は置換された 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンである。

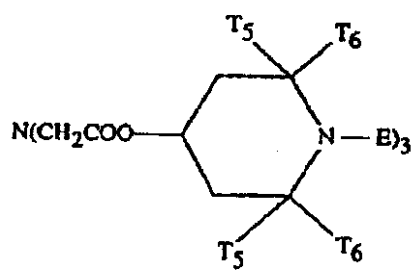
好ましくは、E はアルコキシ基、シクロアルコキシ基またはアラルコキシ基、特にメトキシ基、プロポキシ基、シクロヘキシルオキシ基またはオクチルオキシ基を表す。最も好ましくは、E はプロポキシ基、シクロヘキシルオキシ基またはオクチルオキシ基を表す。

好ましくは、ポリマー性基材がポリプロピレンであるとき、立体障害アミンはビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)セバケートでなく、かつ難燃剤はハロゲン化ヒドロカルビルホスフェートまたはホスホネートでない。

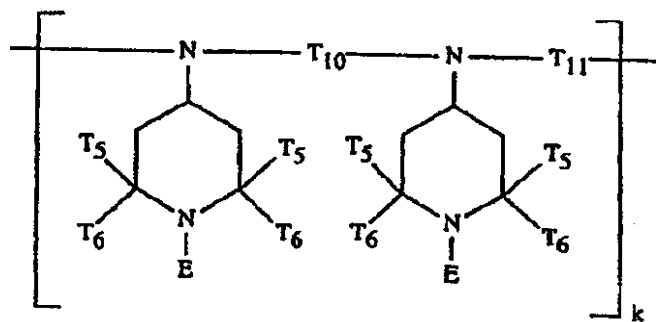
より特に、本発明は、次式の構造 A ないし R



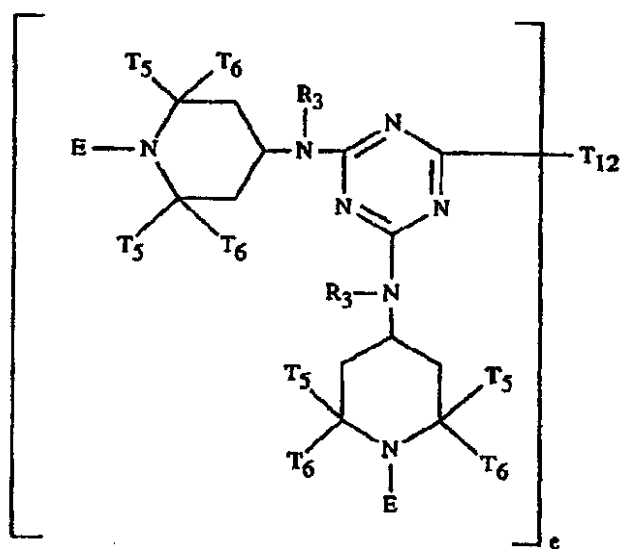




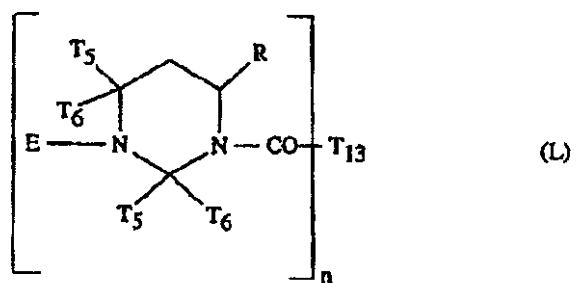
(I)



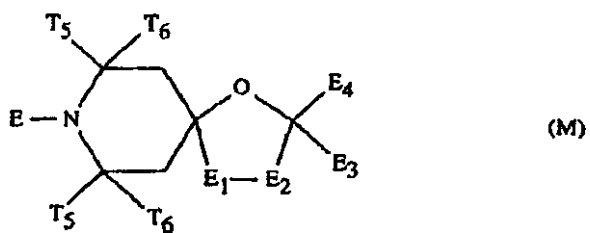
(J)



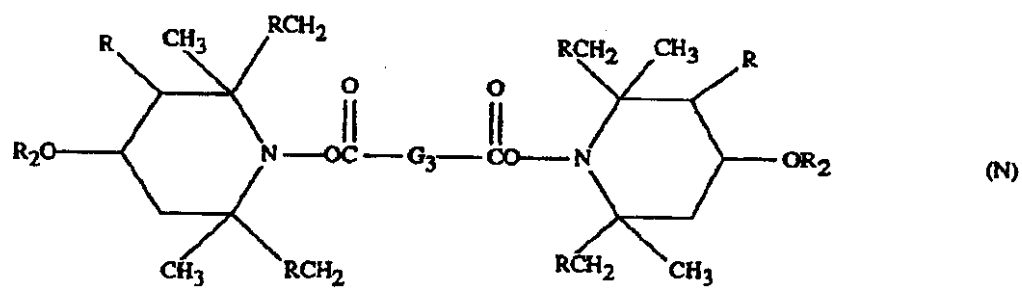
(K)



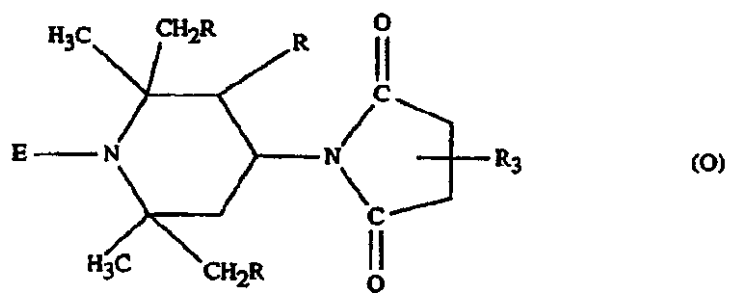
(L)



(M)



(N)

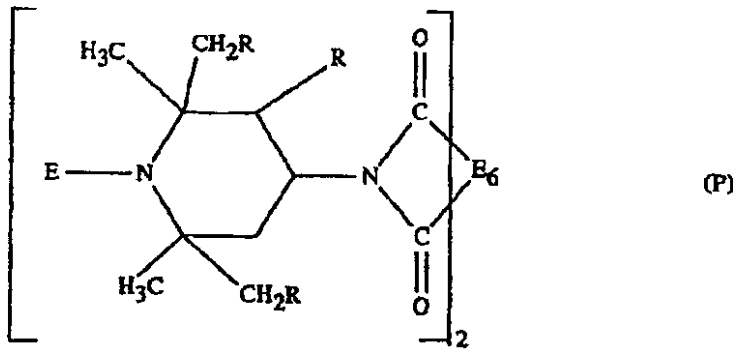


(O)

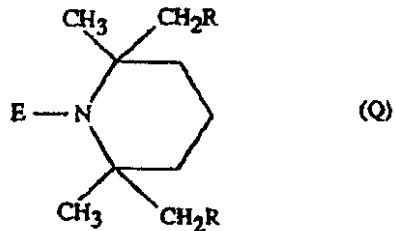
10

20

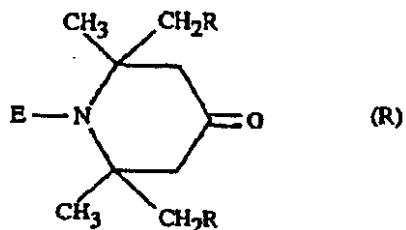
30



10



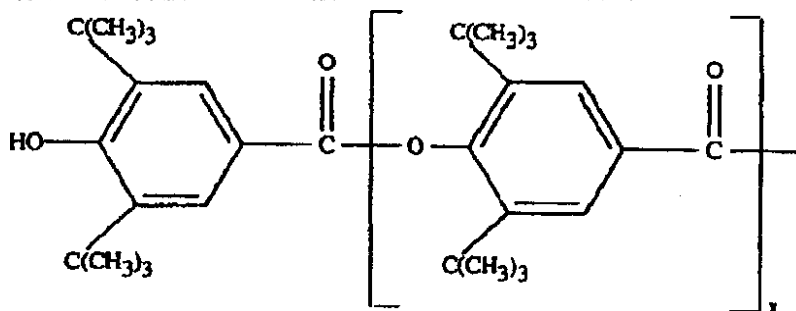
20



[化合物(A) - (M) 及び (O) - (R) 中、
 E は炭素原子 1 ないし 18 個からなるアルコキシ基、炭素原子 5 ないし 12 個からなるシクロアルコキシ基または炭素原子 7 ないし 15 個からなるアラルコキシ基を表し、
 化合物(A) - (F)、(L) 及び (N) - (R) 中、
 R は水素原子またはメチル基を表し、
 化合物(A) 中、
 m は 1 ないし 4 を表し、
 m が 1 を表すとき、
 R₂ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基もしくは 1 個またはそれ以上の酸素原子によって所望により中断された前記アルキル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルケニル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、炭素原子数 7 ないし 18 のアラルキル基、グリシジル基、脂肪族、環式脂肪族もしくは芳香族のカルボン酸もしくはカルバミン酸の一価アシル基、好ましくは炭素原子 2 ないし 18 個を有する脂肪族カルボン酸の、炭素原子 5 ないし 12 個を有する環式脂肪族カルボン酸のもしくは炭素原子 7 ないし 15 個を有する芳香族カルボン酸のアシル基または次式

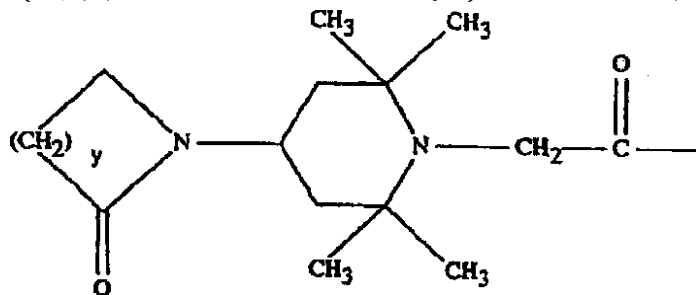
30

40



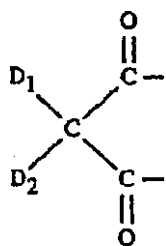
50

(式中、xは0または1を表す。)で表される基、次式

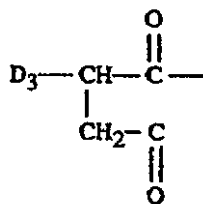


(式中、yは2ないし4を表す。)で表される基を表し、
mが2を表すとき、

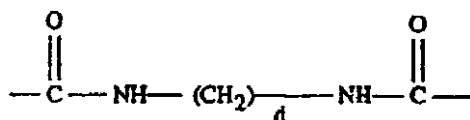
R_2 は炭素原子数1ないし12のアルキレン基、炭素原子数4ないし12のアルケニレン基、キシリレン基、脂肪族、環式脂肪族、芳香族脂肪族もしくは芳香族のジカルボン酸もしくはジカルバミン酸の二価アシル基、好ましくは炭素原子2ないし18個を有する脂肪族ジカルボン酸の、炭素原子8ないし14個を有する環式脂肪族もしくは芳香族のジカルボン酸のもしくは炭素原子8ないし14個を有する脂肪族、環式脂肪族もしくは芳香族のジカルバミン酸のアシル基、次式



または次式



または次式



(各式中、 D_1 および D_2 は独立して水素原子、8個までの炭素原子を含むアルキル基、アリール基またはアラルキル基であって3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル基を含む基を表し、 D_3 は水素原子または18個までの炭素原子を含むアルキル基もしくはアルケニル基を表し、そしてdは0ないし20を表す。)で表される基を表し、
mが3を表すとき、 R_2 は脂肪族、不飽和脂肪族、環式脂肪族または芳香族のトリカルボン酸の三価アシル基を表し、

mが4を表すとき、 R_2 は飽和または不飽和の脂肪族または芳香族のテトラカルボン酸であって1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ブテ-2-エンテトラカルボン酸並びに1,2,3,5-および1,2,4,5-ペンタンテトラカルボン酸を含むカルボン酸の四価アシル基を表し、

化合物(B)中、

pは1、2または3を表し、

R_3 は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし9のアラルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基またはベンゾイル基を表し、

pが1を表すとき、

R_4 は水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、未置換またはシアノ基、カルボニル基もしくはカルバミド基によって置換された炭素原子数2ないし8のアルケニル基、アリール基、アラルキル基を表すか、またはグリシジル基、次式- $CH_2-CH(OH)-Z$ または次式- $CO-Z$ もしくは- $CONH-Z$ (各式中、Zは水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。)で表される基また

10

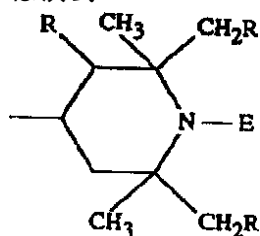
20

30

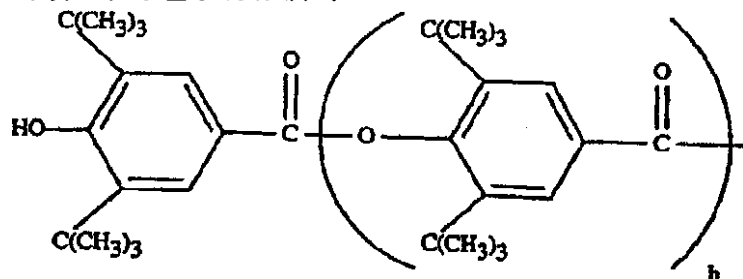
40

50

は次式



(式中、E 及び R は化合物 (A) において定義したものを表す。)
で表される基または次式



10

(式中、h は 0 または 1 を表す。) で表される基を表し、

p が 1 を表すとき、 R_3 と R_4 は一緒になって炭素原子 4 ないし 6 個からなるアルキレン基または 2 - オキソポリアルキレン基、脂肪族または芳香族の 1, 2 - または 1, 3 - ジカルボン酸の環式アシル基を表すことができ、

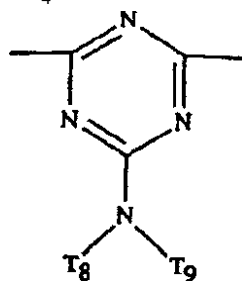
20

p が 2 を表すとき、

R_4 は直接結合を表すか、または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基、キシリレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 基または次式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{X}-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ (式中、X は炭素原子数 2 ないし 10 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 15 のアリーレン基または炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基を表す。) で表される基を表すか、または R_3 がアルカノイル基、アルケノイル基またはベンゾイル基を表さない条件の下で、 R_4 は脂肪族、環式脂肪族または芳香族のジカルボン酸またはジカルバミン酸の二価アシル基をも表すことができ、または基 $-\text{CO}-$ を表すことができ、または

30

R_4 は次式



(式中、 T_8 および T_9 は独立して水素原子、炭素原子 1 ないし 18 個からなるアルキル基を表すか、または T_8 と T_9 は一緒になって炭素原子 4 ないし 6 個からなるアルキレン基または 3 - オキサペンタメチレン基を表し、好ましくは T_8 と T_9 は一緒になって 3 - オキサペンタメチレン基を表す。) で表される基を表し、

40

p が 3 を表すとき、

R_4 は 2, 4, 6 - トリアジニル基を表し、

化合物 (C)、(D)、(G)、(H) 及び (L) 中、

n は 1 または 2 を表し、

化合物 (C) 中、

n が 1 を表すとき、

R_5 および R'_5 は独立して炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 2 ないし 1

50

2 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 12 のアラルキル基を表すか、または R_5 は水素原子をも表し、または R_5 と R'_5 は一緒になって炭素原子数 2 ないし 8 のアルキレン基もしくはヒドロキシアルキレン基または炭素原子数 4 ないし 22 のアシルオキシアルキレン基を表し、

n が 2 を表すとき、

R_5 と R'_5 は一緒になって $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ を表し、

化合物 (D) 中、

R_6 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、グリシジル基または炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル基を表し、

n が 1 を表すとき、

R_7 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 5 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のアラルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 4 のヒドロキシアルキル基、炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、グリシジル基、次式 $-(CH_2)_t-COO-Q$ または次式 $-(CH_2)_t-O-CO-Q$ (各式中、 t は 1 または 2 を表し、そして Q は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基またはフェニル基を表す。) で表される基を表すか、または

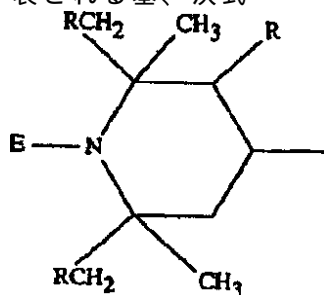
n が 2 を表すとき、

R_7 は炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基、次式 $-CH_2CH(OH)CH_2O-X-OCH_2CH(OH)CH_2-$ (式中、 X は炭素原子数 2 ないし 10 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 15 のアリーレン基または炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基を表す。) で表される基、または次式 $-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2CH(OZ')CH_2)_2-$ (式中、 Z' は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルカノイル基またはベンゾイル基を表す。) で表される基を表し、

化合物 (E) 中、

Q_1 は $-N(R_8)-$ または $-O-$ を表し、 E_7 は炭素原子数 1 ないし 3 のアルキレン基、次式 $-CH_2-CH(R_9)-O-$ (式中、 R_9 は水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。) で表される基、基 $-(CH_2)_3NH-$ または直接結合を表し、

R_{10} は水素原子または炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表し、 R_8 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ないし 12 のアラルキル基、シアノエチル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、次式 $-CH_2-CH(R_9)-OH$ (式中、 R_9 は上記で定義した意味を有する。) で表される基、次式



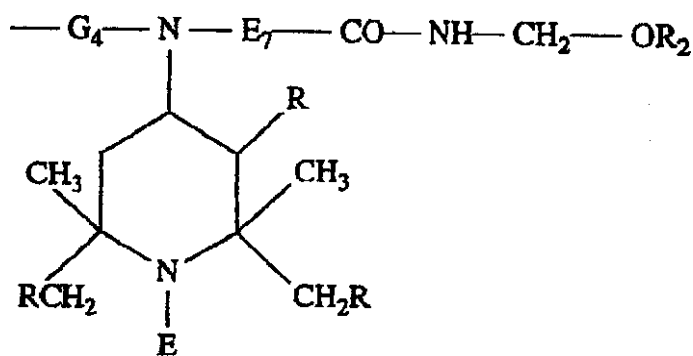
(式中、 E 及び R は化合物 (A) において定義したものを表す。) で表される基または次式

10

20

30

40



(式中、 G_4 は炭素原子数2ないし6のアルキレン基または炭素原子数6ないし12のアリーレン基を表し、 E 、 R 及び R_2 は化合物(A)において定義したものを表す。)で表される基を表すか、または R_8 は次式

- E_7 - CONHCH₂ - OR₁₀で表される基を表し、

式Fは、式中、 T_3 はエチレン基または1,2-プロピレン基、そしてまたアルキルアクリレートもしくはメタクリレートとの - オレフィンコポリマー、好ましくはエチレンとエチルアクリレートとのコポリマーから誘導された繰返構造単位を表し、そして k は2ないし100を表すところのポリマーの反復構造単位を示し、

化合物(G)中、

T_4 は、化合物(A)において p が1または2を表すときの R_4 と同じ意味を有し、

化合物(G)、(H)、(I)、(J)、(K)、(L)及び(M)中、

T_5 はメチル基を表し、

T_6 はメチル基またはエチル基を表すか、または T_5 と T_6 は一緒になってテトラメチレン基またはペンタメチレン基を表し、好ましくは T_5 および T_6 は各々メチル基を表し、

化合物(G)中、

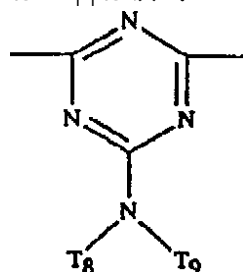
M および Y は独立してメチレン基またはカルボニル基を表し、そして n が2を表す場合、 T_4 はエチレン基を表し、

化合物(H)中、

T_7 は R_7 と同じものを表し、そして n が2を表す場合、 T_7 は好ましくはオクタメチレン基を表し、

化合物(J)中、

T_{10} および T_{11} は独立して炭素原子2ないし12個からなるアルキレン基を表すか、または T_{11} は次式



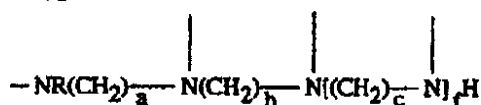
(式中、 T_8 及び T_9 は化合物(B)において定義したものを表す。)

で表される基を表し、

また、 k は化合物(F)において定義したものを表し、

化合物(K)中、

T_{12} はピペラジニル基、次式 - NR₁₁ - (CH₂)_d - NR₁₁ - または次式



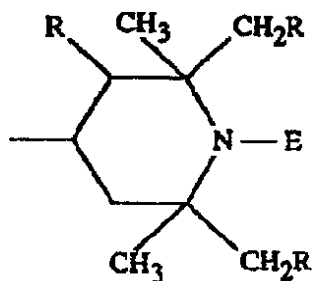
(各式中、 R_{11} は R_3 と同じものを表すか、または次式

10

20

30

40



(式中、E 及び R は化合物 (A) において定義したものを表す。)

で表される基をも表す。) で表される基を表し、

a、b および c は独立して 2 または 3 を表し、そして f は 0 または 1 を表し、好ましくは a および c は各々 3 を表し、b は 2 を表し、そして f は 1 を表し、そして

また、d は化合物 (A) において定義したものを表し、

e は 2、3 または 4、好ましくは 4 を表し、

化合物 (L) 中、

T_{13} は R_2 と同じものを表すが、但し、n が 1 をあらわすとき、 T_{13} は水素原子以外のものを表し、

化合物 (M) 中、

E_1 および E_2 は、異なって、各々 -CO- または次式 -N(E_5)- (式中、 E_5 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基または炭素原子数 4 ないし 22 のアルコシカルボニルアルキル基を表す。) で表される基を表し、好ましくは E_1 は -CO- を表し、そして E_2 は -N(E_5)- を表し、

E_3 は水素原子、炭素原子 1 ないし 30 個からなるアルキル基、フェニル基、ナフテル基、塩素原子によってもしくは炭素原子 1 ないし 4 個からなるアルキル基によって置換された前記フェニル基もしくは前記ナフチル基または炭素原子 7 ないし 12 個からなるフェニルアルキル基または炭素原子 1 ないし 4 個からなるアルキル基によって置換された前記フェニルアルキル基を表し、

E_4 は水素原子、炭素原子 1 ないし 30 個からなるアルキル基、フェニル基、ナフチル基または炭素原子 7 ないし 12 個からなるフェニルアルキル基を表すか、または

E_3 と E_4 は一緒になって炭素原子 4 ないし 17 個からなるポリメチレン基または 4 個までの炭素原子 1 ないし 4 個からなるアルキル基、好ましくはメチル基によって置換された前記ポリメチレン基を表し、

化合物 (N) 中、

R_2 は、化合物 (A) において m が 1 を表すときに定義したものと同一意味を表し、

G_3 は直接結合、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキレン基、フェニレン基または次式 -NH-G'-NH- (式中、G' は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキレン基を表す。) で表される基を表し、

化合物 (P) 中、

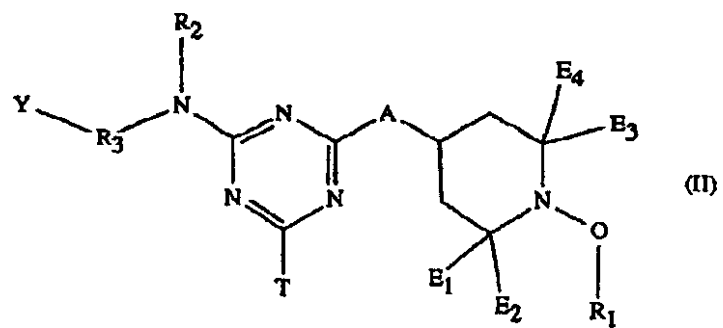
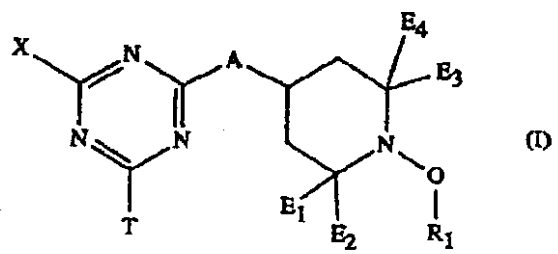
E_6 は脂肪族または芳香族の四価の基を表す。] を有するか、または立体障害アミン化合物は次式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X または XI

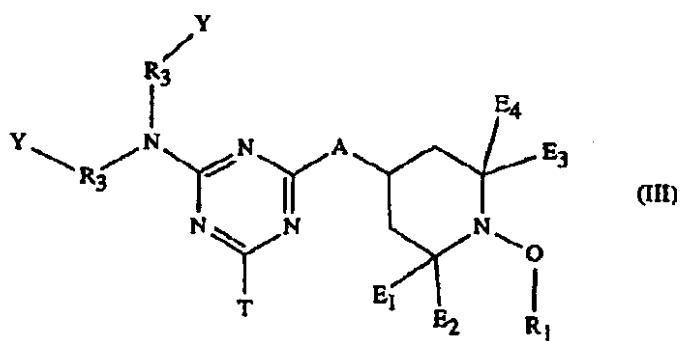
10

20

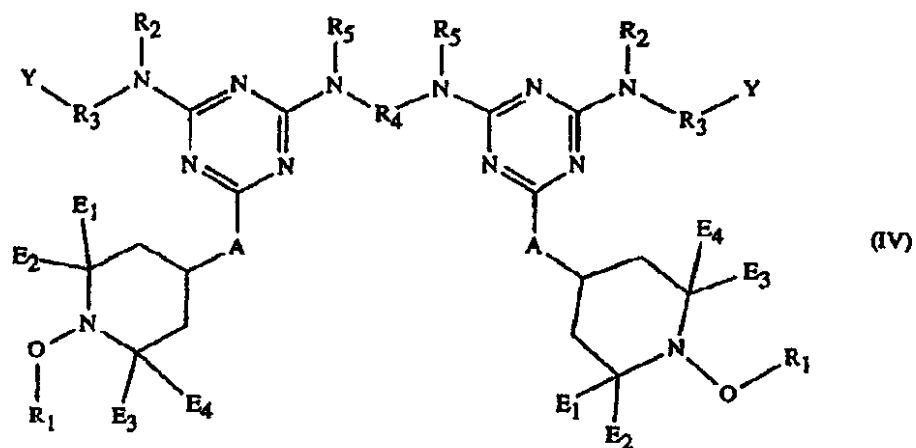
30

40

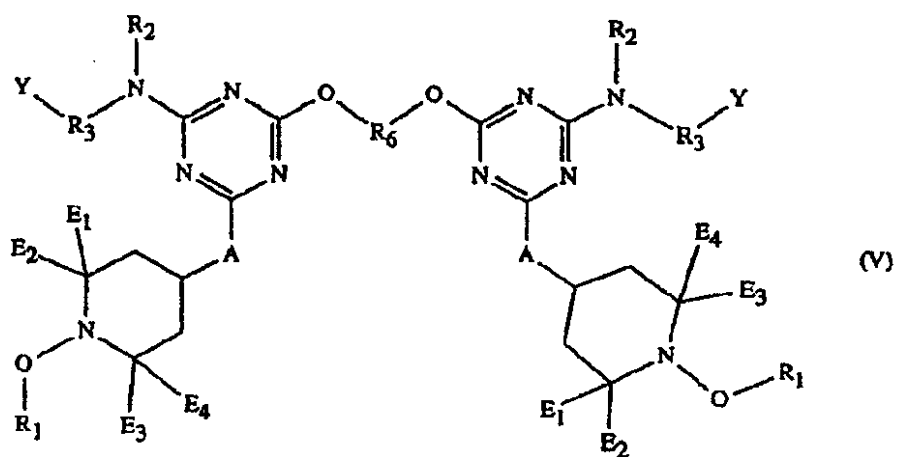




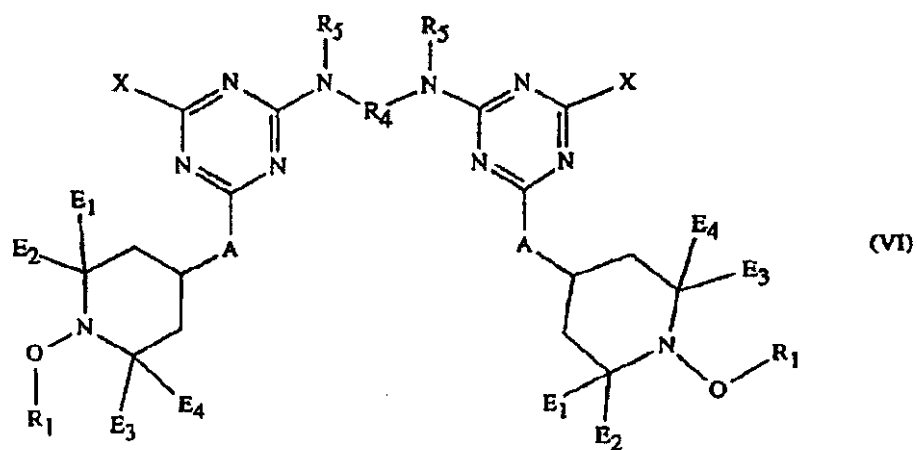
10



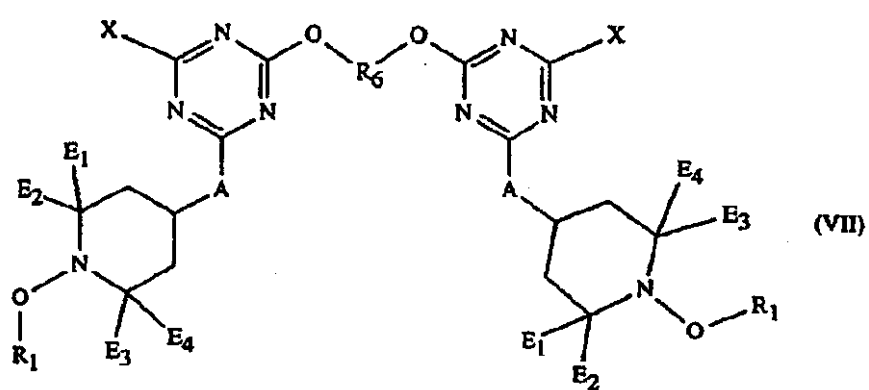
20



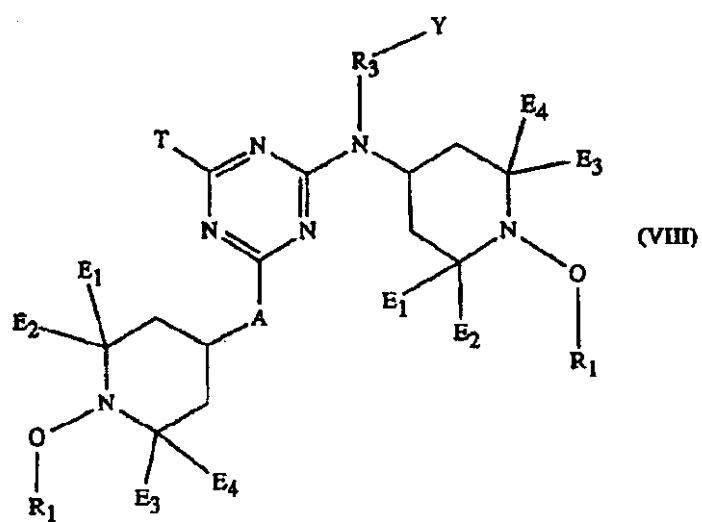
30



10

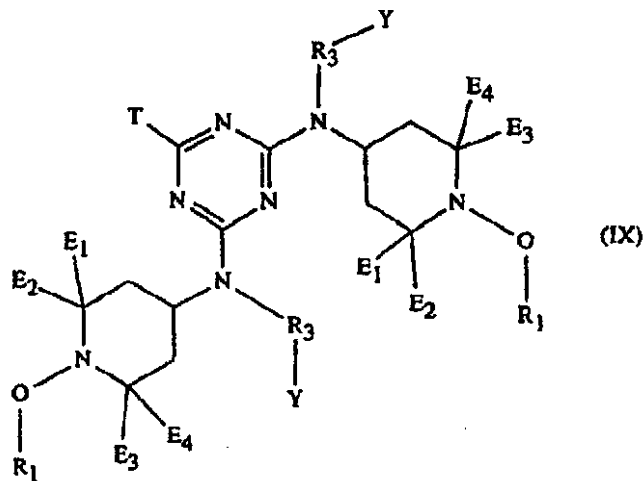


20

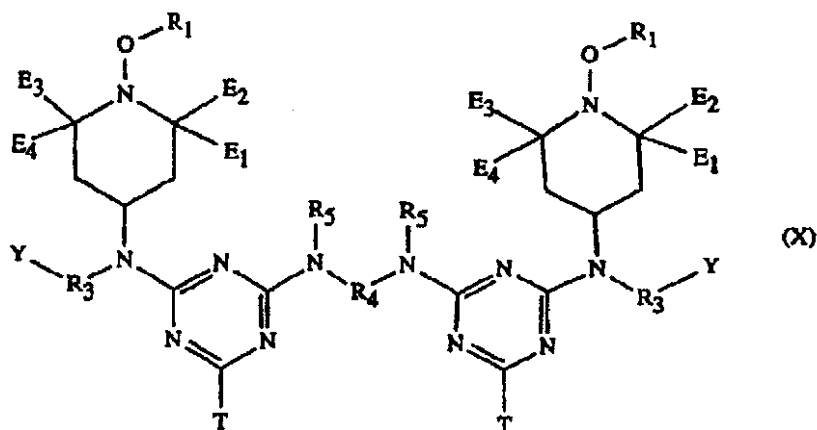


30

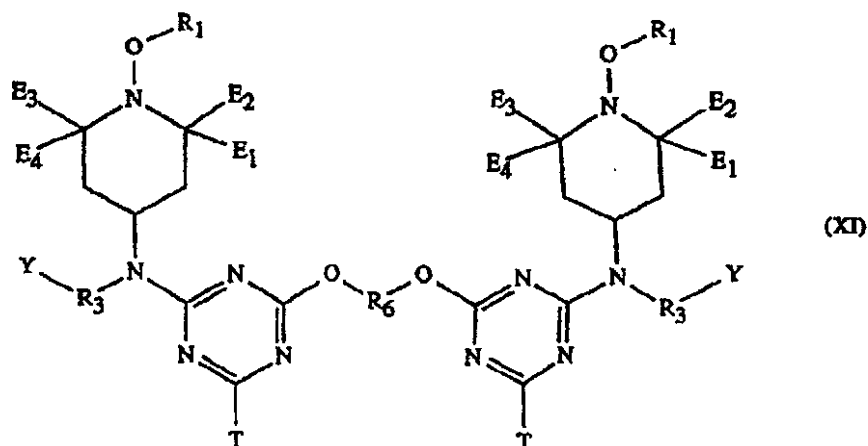
40



10



20



30

40

[式中、

E_1 、 E_2 、 E_3 および E_4 は独立して炭素原子1ないし4個からなるアルキル基を表すか、または E_1 および E_2 は独立して炭素原子1ないし4個からなるアルキル基を表し、そして E_3 と E_4 は一緒になってペンタメチレン基を表すか、または E_1 と E_2 および E_3 と E_4 は各々一緒になってペンタメチレン基を表し、

R_1 は炭素原子1ないし18個からなるアルキル基、炭素原子5ないし12個からなるシクロアルキル基、炭素原子7ないし12個からなる二環式もしくは三環式の炭化水素基、炭素原子7ないし15個からなるフェニルアルキル基、炭素原子6ないし10個からなるアリール基または炭素原子1ないし8個からなるアルキル基1ないし3個によって置換さ

50

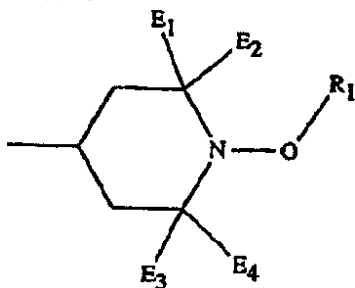
れた前記アリール基を表し、

R_2 は水素原子または炭素原子 1 ないし 12 個からなる直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、

R_3 は炭素原子 1 ないし 8 個からなるアルキレン基を表すか、または R_3 は $-CO-$ 、 $-CO-R_4-$ 、 $-CONR_2-$ または $-CONR_2-R_4-$ を表し、

R_4 は炭素原子 1 ないし 8 個からなるアルキレン基を表し、

R_5 は水素原子、炭素原子 1 ないし 12 個からなる直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基または次式

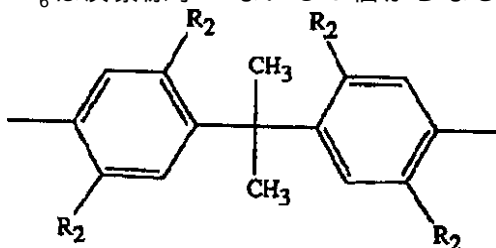


10

で表される基を表すか、または R_4 がエチレン基を表すとき、二つの R_5 メチル置換基は、トリアジン架橋基 $-N(R_5)-R_4-N(R_5)-$ がピペラジン - 1, 4 - ジイル部分を表すように、直接結合によって架橋されることができ、

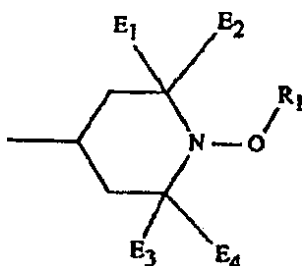
R_6 は炭素原子 2 ないし 8 個からなるアルキレン基を表すか、または R_6 は次式

20



で表される基を表すが、但し、 R_6 が上記式の構造を表すとき、 Y は $-OH$ を表さず、 A は $-O-$ または次式 $-NR_7-$ (式中、 R_7 は水素原子、炭素原子 1 ないし 12 個からなる直鎖または分岐鎖のアルキル基を表すか、または R_7 は次式

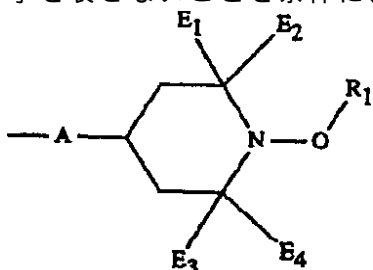
30



で表される基を表す。)で表される基を表し、

T はフェノキシ基、炭素原子 1 ないし 4 個からなるアルキル基 1 または 2 個によって置換されたフェノキシ基、炭素原子 1 ないし 8 個からなるアルコキシ基または、 R_2 が水素原子を表さないことを条件に、 $-N(R_2)_2$ を表すか、または T は次式

40



で表される基を表し、

X は $-NH_2$ 、 $-NCO$ 、 $-OH$ 、 $-O-$ グリシジル基または $-NHNH_2$ を表し、そして

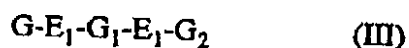
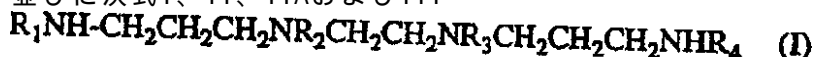
50

Y は - OH、- NH₂、次式 - NHR₂ (式中、R₂ は水素原子を表さない。) で表される基を表すか、または Y は - NCO、- COOH、オキシラニル基、- O - グリシジル基または - Si(OR₂)₃ を表すか、または R₃ - Y - の組み合わせは次式 - CH₂CH(OH)R₂ (式中、R₂ はアルキル基または 1 ないし 4 個の酸素原子によって中断された前記アルキル基を表す。) で表される基を表すか、または R₃ - Y - は - CH₂OR₂ を表す。] で表される化合物であり、または立体障害アミン化合物は

N, N', N'' - トリス { 2, 4 - ビス [(1 - ヒドロカルビルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) アルキルアミノ] - s - トリアジニ - 6 - イル } - 3, 3' - エチレンジイミノジプロピルアミン、
N, N', N'' - トリス { 2, 4 - ビス [(1 - ヒドロカルビルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) アルキルアミノ] - s - トリアジニ - 6 - イル } - 3, 3' - エチレンジイミノジプロピルアミン

10

並びに次式 I、II、IIA および III



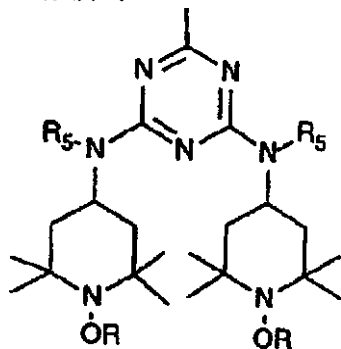
20

[式中、

式 I で表されるテトラアミンにおいて、

R₁ および R₂ は s - トリアジン部分 E を表し、そして R₃ と R₄ の一方は s - トリアジン部分 E を表しかつ R₃ または R₄ の他方は水素原子を表し、

E は次式



30

で表される基を表し、

R はメチル基、プロピル基、シクロヘキシル基またはオクチル基、好ましくはシクロヘキシル基を表し、

R₅ は炭素原子 1 ないし 12 個からなるアルキル基、好ましくは n - ブチル基を表し、

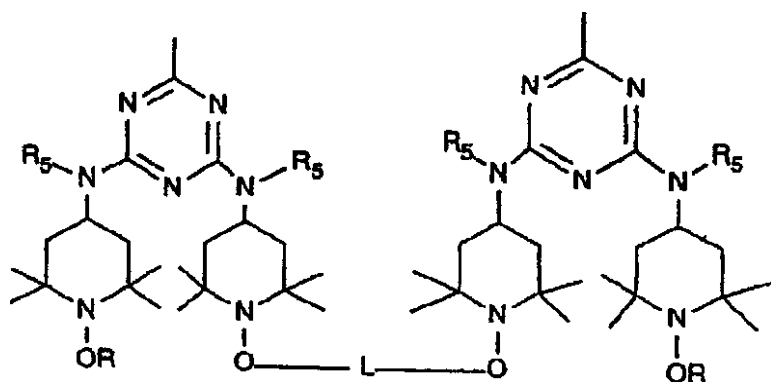
R がプロピル基、シクロヘキシル基またはオクチル基を表すとき、式 II または IIA で表される化合物において、

40

T および T₁ は各々 R₁ ないし R₄ によって置換された式 I について定義されたものを表し、ここで

(1) 各々のテトラアミン中の s - トリアジン部分 E の一つが、二つのテトラアミン T および T₁ の間に架橋を形成する基 E₁ によって代替されており、

E₁ は次式



10

で表される基を表すか、または

(2) 基 E_1 は、テトラアミンの E 部分のうちの二つが一つの E_1 基によって代替されているところの式 IIA におけるのと同じテトラアミン T 中に双方の末端を有することができ、または

(3) テトラアミン T の三つ全ての s - トリアジン置換基が、一つの E_1 が T および T_1 を架橋しそして第二の E_1 がテトラアミン T 中に双方の末端を有し得るような E_1 を表し、L はプロパンジイル基、シクロヘキサンジイル基またはオクタンジイル基を表し、式 III で表される化合物において、

G、 G_1 および G_2 は、G と G_1 との間の架橋および G_1 と G_2 との間の第二の架橋が存在するように、G および G_2 の各々が E_1 によって代替された一つの s - トリアジン部分 E を有しそして G_1 は E_1 によって代替された二つのトリアジン部分を有することを除いて、各々式 I について定義されているような R_1 ないし R_4 によって置換されたテトラアミンを表す。] によって示されるような架橋誘導体からなる混合物であって、2 ないし 4 当量の 2, 4 - ビス [(1 - ヒドロカルビルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ブチルアミノ] - 6 - クロロ - s - トリアジンを 1 当量の N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミンと反応させることによって製造される混合物であるところの立体障害アミンの難燃化有効量をポリマー性基材に添加することよりなる、ポリマー性基材の難燃化方法に関する。

20

構造 A ないし R において、あらゆる置換基がアルキル基である場合、それらは主に炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、n - ノニル基、n - デシル基、n - ウンデシル基、n - ドデシル基、n - トリデシル基、n - テトラデシル基、n - ヘキサデシル基または n - オクタデシル基である。典型的なシクロアルキル基はシクロペンチル基およびシクロヘキシル基を含み、典型的なシクロアルケニル基はシクロヘキセニル基を含み、一方典型的なアラルキル基はベンジル基、アルファ - メチルベンジル基、アルファ、アルファ - ジメチルベンジル基またはフェネチル基を含む。炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基およびシクロヘキシル基が好ましい。

30

アリール基が言及されるときはいつでも、大部分の炭素原子数 6 ないし 12 のアリール基、好ましくはフェニル基またはナフチル基、特にフェニル基を意味する。アラルキル基は通常、既に定義したアルキル基であって上記のアリール基によって置換された基を表し、好ましいのは炭素原子数 7 ないし 11 のフェニルアルキル基である。アルカリール (アルキルアリール) 基は、アルキル基によって置換された上記アリール基であり、好ましいのは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によって一、二、または三置換されたフェニル基である。

40

未置換または炭素原子数 6 ないし 12 のアリール基もしくは炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基のような選択された基、例えばフェニル環もしくはシクロヘキシル環によって置換され得る基は、好ましくは未置換または一、二、もしくは三置換されており、特に好ましいのは一、または二置換されたこれらの基である。

R_2 がカルボン酸の一価アシル基を表す場合、例えば酢酸、ステアリン酸、サリチル酸、

50

安息香酸または - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアシル基である。

R₂がジカルボン酸の二価アシル基を表す場合、例えばオキサリ酸、アジピン酸、コハク酸、スベリン酸、セバシン酸、フタル酸ジブチルマロン酸、ジベンジルマロン酸またはブチル - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - マロン酸またはビスクロペンタンジカルボン酸のアシル基であり、スクシネート、セバケート、フタレートおよびイソフタレートが好ましい。

R₂がジカルバミン酸の二価アシル基を表す場合、例えばヘキサメチレンジカルバミン酸のまたは 2 , 4 - トルイレンジカルバミン酸のアシル基である。

上記したような本発明の NOR 立体障害アミン化合物は従来技術において大部分既知であり、また合衆国特許第 5 , 0 0 4 , 7 7 0 号、同第 5 , 0 9 6 , 9 5 0 号、同第 5 , 2 0 4 , 4 7 3 号および同第 5 , 3 0 0 , 5 4 4 号において並びに一部継続合衆国特許出願第 0 8 / 8 8 5 , 6 1 3 号において記載された方法に教示されるようにまたは該方法に類似して製造される。

これらの参考文献は、NOR - 立体障害アミンの安定化有効量がポリマー性基材に基づいて 5 重量 % までであるところの組成物を記載している。本願発明における NOR 化合物のできるだけ多い量はポリマー基材の重量の 1 0 重量 % までであることができ、また、

(a) ポリマー、および

(b) 該ポリマーの重量 % に基づいて上記された NOR 立体障害アミンの 5 . 1 ないし 1 0 重量 % (好ましくは 5 . 1 ないし 9 % 、最も好ましくは 5 . 1 ないし 8 %) よりなる難燃剤組成物にも関する。

ポリマー性基材は、ポリオレフィン、ポリスチレンおよび PVC を含む広範囲のあらゆる種類のポリマー種であることができるが、好ましいポリマー性基材は、ポリオレフィン、熱可塑性オレフィン、スチレン性ポリマーおよびコポリマー、ABS 並びにヘテロ原子、二重結合または芳香族環を含む以下のようなポリマーからなる樹脂の群より選択される：

1 . モノオレフィンおよ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、ポリイソプレンまたはポリブタジエン、並びにシクロオレフィン、例えばシクロペンテンまた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ることができる。) 、例えば高密度ポリエチレン (HDPE) 、高密度および高分子量ポリエチレン (HDPE - HMW) 、高密度およ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) 、分岐鎖低密度ポリエチレン (BLDPE) 。

ポリオレフィン、すなわち前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およびポリプロピレンは、異なった方法によって、また特に以下の方法によって製造されることができる。

a) ラジカル重合 (普通、高圧下および高温で) 。

b) 触媒重合であって、普通 1 種またはそれ以上の周期表の IVb , Vb , VIb または VIII 群の金属を含む触媒を使用するもの。これらの金属は通常 1 個またはそれ以上の、典型的には

- または - 配位し得るオキシド、ハライド、アルコレート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニルおよび / またはアリールのようなリガンドを有する。これらの金属錯体は遊離形態または典型的には活性化塩化マグネシウム、チタン (III) クロリド、アルミナまたは酸化ケイ素のような基材上に固定され得る。これらの触媒は重合媒体中に可溶または不溶であり得る。触媒は重合においてそれら自身により使用されることができ、または典型的には金属アルキル、金属ヒドライド、金属アルキルハライド、金属アルキルオキシドまたは金属アルキルオキシサンのようなさらなる活性化剤が使用されることができ、該金属は周期表の Ia , IIa および / または IIIa 群の元素である。活性化剤はさらなるエステル、エーテル、アミンまたはシリルエーテル基で都合良く変性され得る。これらの触媒系は通常、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 (デュポン) 、メタロセンまたはシングルサイト触媒 (SSC) と命名され

10

20

30

40

50

る。

2. 1) 以下で述べ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）との混合物および異なる型のポリエチレン（例えばLDPE/HDPE）の混合物。

3. モノオレフィンおよびジオレフィンの相互また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）および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、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/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およびそれらの一酸化炭素とのコポリマーまたはエチレン/アクリル酸コポリマーおよびそれらの塩（アイオノマー）並びにエチレンとプロピレンおよびヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデン-ノルボルネンのようなジエンとのターポリマー、およびそのようなコポリマー相互および1)において述べ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および交互またはランダムポリアルキレン/一酸化炭素コポリマーおよびそれらの他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物。

4. 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)。

5. スチレンまたは-メチルスチレンとジエンまたはアクリル誘導体とのコポリマー、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/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/無水マレイン酸、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および他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン/プロピレン/ジエンターポリマーの耐衝撃性の混合物、およびスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソプレン/スチレン、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレンまたはスチレン/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。

6. スチレンまたは-メチルスチレン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-スチレンまたはポリブタジエン-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およびアクリロニトリル（またはメタアクリロニトリル）、ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレート、ポリブタジエンにスチレンおよび無水マレイン酸、ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレイミド、ポリブタジエンにスチレンおよびマレイミド、ポリブタジエンにスチレンおよびアルキルアクリレートまたはメタクリレート、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマーにスチレンおよびアクリロニトリル、ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレートにスチレンおよ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およびアクリロニトリル、並びにそれらの6)以下に列挙したコポリマーとの混合物、例えば、ABS（アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン）、MBS、ASAまたはAESポリマーとして既知であるコポリマー混合物。

7. ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロブレン、塩素化ゴム、イソブチレン-イソプレンの塩素化および臭素化コポリマー（ハロブチルゴム）、塩素化またはスルホ塩素化ポリエチレン、エチレンおよび塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ-およびコポリマー、特にハロゲン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、並びにそれらのコポリマー、例えば塩化ビニル/塩化ビニリデン、塩化ビニル/酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン/酢酸ビニルのコポリマー。

特に好ましいのはポリプロピレン、ポリエチレン、熱可塑性オレフィン（ＴＰＯ）、ＡＢＳおよび耐撃強性ポリスチレンであり、最も好ましいのはポリプロピレン、ポリエチレン、熱可塑性オレフィン（ＴＰＯ）である。

立体障害アミンの難燃化有効量は、難燃性を評価するために使用される標準方法の一つによって測定される難燃性能を表すために必要とされる量である。これらは、ＮＦＰＡ 701・抗炎性織物およびフィルムのための火災試験の標準方法、1989年版および1996年版；装置および器具中の部品のためのプラスチック材料の燃焼性についての試験、第5版、1996年10月29日；限界酸素指数（ＬＯＩ）、ＡＳＴＭ・Ｄ-2863；およびコーン熱量計、ＡＳＴＭ・Ｅ-1354を含む。

難燃性を達成する立体障害アミンの有効量はしばしばポリマー性基材の基づいて0.25ないし10重量％、好ましくは0.5ないし8重量％、また最も好ましくは0.5ないし2重量％である。

一般に本発明のＮＯＲ-立体障害アミンはこの望ましい難燃性を有するけれども、好ましい立体障害アミンは、式中、Ｅはアルコキシ基、シクロアルコキシ基またはアラルコキシ基を表し、最も好ましくはＥはメトキシ基、プロポキシ基、オクチルオキシ基またはシクロヘキシルオキシ基、特にシクロヘキシルオキシ基を表すところのものである。ＮＯＲ-立体障害アミンがこの難燃化活性を有することは驚くべきことである。

また

(a) ポリマー性基材と、

(b) (i) 上記した立体障害アミン、および

(ii) ハロゲン化合物、リン化合物、ホウ素化合物、ケイ素化合物およびアンチモン化合物、金属水酸化物、金属水和物並びに金属酸化物またはそれらの混合物より選択される選択された難燃剤化合物

よりなるが、但し、ポリマー性基材がポリプロピレンであるとき、立体障害アミンはビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケートでなく、かつ難燃剤はハロゲン化ヒドロカルビルホスフェートまたはホスホネートでない難燃剤組成物にも関する。

好ましくは、ポリマー性基材がポリプロピレンであるとき、立体障害アミンはアルコシアミン官能性立体障害アミンでなく、かつ難燃剤はハロゲン化ヒドロカルビルホスフェートまたはホスホネートでない。

本発明の難燃剤組成物はしばしば、ＷＯ 96/28431の第20頁第5行から第29頁第14行までおよびその中で引用された刊行物中で開示されるようなさらなる慣用の添加剤を含み、これらの慣用の添加剤は、例えば酸化防止剤、ＵＶ吸収剤、立体障害アミン光安定剤、金属奪活剤、ホスフィットまたはホスホナイト、チオ相乗剤および充填剤を含む。好ましい慣用の添加剤は、

トリス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)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、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]、

テトラキス(2,4-ジブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、

ビス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ペンタエリトリルジホスフィット、2,2'-エチリデンビス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)フルオロホスフィットおよび2-ブチル-2-エチルプロパン-1,3-ジイル2,4,6-トリ-第三ブチルフェニルホスフィットからなる群より選択されるリン化合物、または

2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、

5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、

10

20

30

40

50

2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三アミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、

2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、

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、

2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクチルオキシベンゾフェノンおよび

2 , 4 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - s - トリアジンからなる群より選択される UV 吸収剤を含む。

成分 (i) および (ii) を都合良く含む相乗作用混合物 (b) の難燃化有効量は、成分 (a) に基づいて 0 . 5 ないし 3 0 重量 % である。

10

前記相乗作用混合物 (b) において、都合良い立体障害アミンの難燃化有効量は、成分 (a) に基づいて 0 . 5 ないし 1 0 重量 %、また好ましくは成分 (a) に基づいて 0 . 5 ないし 8 重量 % である。

前記相乗作用混合物 (b) において、都合良い難燃剤化合物の難燃化有効量は、成分 (a) に基づいて 0 . 5 ないし 2 0 重量 %、また好ましくは成分 (a) に基づいて 0 . 5 ないし 1 6 重量 % である。

本発明に従う組成物および難燃化方法において、ハロゲン化ヒドロカルビルホスフェートまたはホスホネート、例えばハロゲン化ホスフェートまたはホスホネートエステルは好ましくは使用されない、最も好ましくはトリス (トリハロネオペンチル) ホスフィットは使用されない。

20

特別な技術的興味のある本発明の組成物および方法において、好ましく用いられる立体障害アミンはジカルボン酸と 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとのエステル、例えば式中 m は 2 を表すところの式 A で表される化合物でなく、最も好ましくは、ビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケートまたはスクシネートでなく、特にビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケートでない。

一般に、本発明における使用のための好ましい立体障害アミン化合物は、

(a) 式中 R はシクロヘキシル基を表すところの式 I、II、IIA、III で表される化合物の混合物、

30

(b) 1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - オクタデシルアミノピペリジン、

(c) ビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) セバケート、

(d) 2 , 4 - ビス [(1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ブチルアミノ] - 6 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - s - トリアジン、

(e) ビス (1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) アジペート、

(f) 4 , 4 ' - ヘキサメチレンビス (アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン) と 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス (ジブチルアミノ) - s - トリアジンで末端キャップされた 2 , 4 - ジクロロ - 6 - [(1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ブチルアミノ] - s - トリアジンとの縮合生成物であるオリゴマー性化合物、

40

(g) 4 , 4 ' - ヘキサメチレンビス (アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン) と 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス (ジブチルアミノ) - s - トリアジンで末端キャップされた 2 , 4 - ジクロロ - 6 - [(1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ブチルアミノ] - s - トリアジンとの縮合生成物であるオリゴマー性化合物、または

(h) 2 , 4 - ビス [(1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - ピペリジニ - 4 -

50

イル)ブチルアミノ]-6-クロロ-s-トリアジンを含む。

より特に、本発明において有用な難燃剤化合物は好ましくは以下の化合物からなる群より好ましく選択される：

テトラフェニルレゾルシノールジホスフィット(FYROLFLEX^RRDP、アクゾ・ノーベル)、

クロロアルキルホスフェートエステル(ANTIBLAZE^RAB-100、オルブライト&ウイルソン; FYROL^RFR-2、アクゾ・ノーベル)、

ポリ臭化ジフェニルオキシド(DE-60F、グレート・レイク・コーポレーション)、デカプロモジフェニルオキシド(DBDPO、SAYTEX^R102E)、

三酸化アンチモン(Sb₂O₃)、

五酸化アンチモン(Sb₂O₅)、

トリス[3-ブロモ-2,2-(ブロモメチル)プロピル]ホスフェート(PB370^R, FMCコーポレーション)、

トリフェニルホスフェート、

ビスフェノールAのビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)(PE68)、

アンモニウムポリホスフェート(APP)または(HOSTAFLAM^RAP750)、

レゾルシノールジホスフェートオリゴマー(RDP)、

臭化エポキシ樹脂、

エチレン-ビス(テトラブロモフタルイミド)(BT93)、

ビス(ヘキサクロロシクロペンタジエノ)シクロオクタン(DECLORANE・PLUS^R)、

硫酸カルシウム、

塩素化パラフィン、

炭酸マグネシウム、

メラミンホスフェート、

メラミンピロホスフェート、

三酸化モリブデン、

酸化亜鉛、

1,2-ビス(トリブロモフェノキシ)エタン(FF680)、

テトラブロモ-ビスフェノールA(SAYTEX^RRB100)、

水酸化マグネシウム、

アルミナ三水和物、

ホウ素化亜鉛、

エチレンジアミンジホスフェート(EDAP)、

シリカ、

ケイ素、

ケイ酸カルシウム、および

ケイ酸マグネシウム。

以下の例は説明の目的のみを意味し、またあらゆる方法において本発明の範囲を制限すると解釈されない。

難燃剤組成物中で本発明のNOR-立体障害アミン化合物と共に使用するために有用であることが判明した補助添加剤は以下のものである：

リン化合物：

トリス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ホスフィット(IRGAFOS^R168、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)、

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(IRGAFOS^R38、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)、

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](IRGAFOS^R12、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)、

10

20

30

40

50

テトラキス(2, 4 - ジブチルフェニル) 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト (IRGAFO[®]SP - EPQ、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)、
 トリス(ノニルフェニル)ホスフィット(TNPP[®]、ゼネラル・エレクトリック)、
 ビス(2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)ペンタエリトリチルジホスフィット(ULTRANOX[®]626、ゼネラル・エレクトリック)、
 2, 2' - エチリデンビス(2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)フルオロホスフィット(ETHANOX[®]398、エチル・コーポレーション)、
 2 - ブチル - 2 - エチルプロパン - 1, 3 - ジイル 2, 4, 6 - トリ - 第三ブチルフェニルホスフィット(ULTRANOX[®]641、ゼネラル・エレクトリック)。

難燃剤：

トリス[3 - ブロモ - 2, 2 - ビス(ブロモメチル)プロピル]ホスフェート(PB370[®]、FMCコーポレーション)、
 デカブロモジフェニルオキシド(DBDPO)、
 エチレン - ビス(テトラブロモフタルイミド)(SAYTEX[®]BT - 93)、
 エチレン - ビス(ジブロモ - ノルボルナンジカルボキシミド)(SAYTEX[®]BN - 451)。

UV吸収剤：

2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - クミルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール(TINUVIN[®]234、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)、
 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール(TINUVIN[®]P、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)、
 5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三ブチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール(TINUVIN[®]327、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)、
 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三アミルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール(TINUVIN[®]328、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)、
 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - クミル - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール(TINUVIN[®]928、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)、
 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(TINUVIN[®]120、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)、
 2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクチルオキシベンゾフェノン(CHIMASSORB[®]81、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)、
 2, 4 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - s - トリアジン(CYASORB[®]I164、サイテック)。

試験方法

NFPA701・抗炎性織物およびフィルムのための火災試験の標準方法、1989年版および1996年版、
 UL94・装置および器具中の部品のためのプラスチック材料の燃焼性についての試験、第5版、1996年10月29日、
 限界酸素指数(LOI)、ASTM・D - 2863、
 コーン熱量計、ASTM・E - 1またはASTM・E1354、
 ASTM・D2633 - 82、燃焼試験。

試験化合物

HA - 1は、N, N', N'', N''' - テトラキス[4, 6 - ビス(ブチル - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジニ - 4 - イル)アミノ - s - トリアジニ - 2 - イル] - 1, 10 - ジアミノ - 4, 7 - ジアザデカン(CHIMASSORB[®]119、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)を表す。
 HA - 2は、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)セバケート(TINUVIN[®]770、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション)を表

10

20

30

40

50

す。

NOR - 1 は、式中 R はシクロヘキシル基を表すところの式 I、II、IIA および III で表される化合物の混合物であって、2 ないし 4 当量の 2, 4 - ビス [(1 - ヒドロカルビルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ブチルアミノ] - 6 - クロロ - s - トリアジン を 1 当量の N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミンと反応させることによって製造される混合物を表す。

NOR - 2 は、1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - オクタデシルアミノピペリジンを表す。

NOR - 4 は、2, 4 - ビス [(1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ブチルアミノ] - 6 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - s - トリアジンを表す。

10

NOR - 5 は、ビス (1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) アジペートを表す。

NOR - 7 は、4, 4' - ヘキサメチレンビス (アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン) と 2 - クロロ - 4, 6 - ビス (ジブチルアミノ) - s - トリアジンで末端キャップされた 2, 4 - ジクロロ - 6 - [(1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ブチルアミノ] - s - トリアジンとの縮合生成物であるオリゴマー性化合物を表す。

NOR - 8 は、2, 4 - ビス [(1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - ピペリジニ - 4 - イル) ブチルアミノ] - 6 - クロロ - s - トリアジンを表す。

20

FR - 1 は、トリス [3 - ブロモ - 2, 2 - ビス (ブロモメチル) プロピル] ホスフェート (PB 3 7 0^R、FMC コーポレーション) を表す。

FR - 2 は、アンモニウムポリホスフェート (APP) を表す。

FR - 3 は、テトラブロモビスフェノール A のビス (2, 3 - ジブロモプロピル) エーテル (PE 6 8) を表す。

FR - 4 は、アンモニウムポリホスフェート / 相乗剤混合物、HOSTAFLAM^R AP 7 5 0 を表す。

FR - 5 は、デカブロモジフェニルオキシド、SAYTEX^R 1 0 2 E を表す。

FR - 6 は、エチレンビス (テトラブロモフタルイミド) (SAYTEX^R BT - 9 3) を表す。

30

実施例 1

カルシウムステアレート 0.05 重量% および トリス (2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル) ホスフィット 0.05 重量% 並びに N, N - ジ (水素化牛脂) アミンの直接酸化によって製造された N, N - ジヒドロキシルアミン 0.05 重量% を含む繊維等級ポリエチレンを試験添加剤とドライブレンドし、そしてその後 234 (450 ° F) でペレットに溶融コンパウンドした。ペレット化し完全に配合した樹脂をその後 246 (475 ° F) で、ヒルズ実験室型繊維押出機を使用して紡糸した。41 フィラメントの紡糸トウを 1 : 3.2 の比率で延伸して 615 / 41 の最終デニールを得た。

靴下を前記安定化したポリプロピレン繊維からローソン - ヘンフィル・アナリシス・ニッターで編み、そして NFPA 701 垂直燃焼手順で試験した。火炎を除去した後に前記編んだ靴下が消火する時間 (秒) を “ 火炎後 ” として報告した。あらゆる一回の試行についての最長時間および全 10 回の試行についての総時間を以下の表に示した。難燃剤としての効力は、難燃剤を含まない空試料に対して短い火炎後時間を観察したときに示される。

40

火炎後（時間、秒）

<u>配合物</u>	<u>最長時間</u>	<u>総時間</u>
------------	-------------	------------

空試料	55	177
-----	----	-----

HA-1 (1%)	131	231
-----------	-----	-----

臭素化難燃剤

FR-1 (3%)	0	0
-----------	---	---

10

FR-1 (1%)	10	27
-----------	----	----

NOR - 立体障害アミン

NOR-1 (1%)	0	0
------------	---	---

NOR-2 (1%)	0	0
------------	---	---

驚くべきことに、慣用の立体障害アミンは最良でも難燃性について本質的に中性の効果を有する一方、本発明の 1 - ヒドロキシカルビルオキシ (NOR) 立体障害アミンは 3 分の 1 の濃度レベルで臭素化難燃剤と同程度に有効である。

20

これらの NOR - 立体障害アミンは無機難燃剤に関連する有害な効果を有さない。

実施例 2

実施例 1 において説明した手順に従って、安定化したポリプロピレン繊維を製造した。

靴下を前記安定化したポリプロピレン繊維からローソン・ヘンフィル・アナリシス・ニッターで編み、そして NFPA 701 垂直燃焼手順下で試験した。立体障害アミンのいくつかの異なる種類を、潜在的な難燃剤として NFPA 701 試験手順を使用して NOR - 立体障害アミンと比較した。結果を以下の表に与える。

火炎後（時間、秒）

<u>配合物</u>	<u>最長時間</u>	<u>総時間</u>
空試料	26	69
FR-1 (3%)	0	0
FR-2 (0.5%)	32	70

非NOR－立体障害アミン

10

HA-1 (1%)	39	175
HA-2 (1%)	52	144

NOR－立体障害アミン

NOR-4 (1%)	0	0
NOR-5 (1%)	0	0
NOR-1 (1%)	0	0
NOR-7 (1%)	0	0
NOR-8 (1%)	0	0
NOR-1 (1%)	0	0
NOR-1 (0.5%)	0	0
NOR-1 (0.25%)	18	33

20

NOR - 立体障害アミンはポリプロピレン繊維に難燃性を与えることにおいて、いくつかのリン難燃剤と同程度に有効な群であること、およびそれらは火炎後時間を短縮することにおいて0.25重量%と同程度に低い水準で有効であることは明らかである。

30

実施例3

成形品等級ポリプロピレンを試験添加剤とドライブレンドし、そしてその後ペレットに溶解コンパウンドした。ペレット化し完全に配合した樹脂をその後ワブシュ・コンプレッション・モルダーを使用して試験試料に圧縮成形した。

試験ブラックをUL-94バーチカル・バーン試験条件下で試験した。火炎を除去した後に試験試料が消火する平均時間（秒）を報告した。難燃剤としての効力は、難燃剤を含まない空試料に関して短い火炎時間を観察したときに示される。

本発明のNOR - 立体障害アミンを含む全ての試料は初回火炎の適用後に自己消火した。これは、本発明のNOR化合物がハロゲン化難燃剤またはリン難燃剤によって与えられるものと本質的に等しい難燃剤としての識別可能な効力を示すことを表す。空試料は初回火炎の適用後に完全に燃焼した。

40

配合物初回火炎（平均時間、秒）

空試料

172

FR-3 (1.75%) +

Sb₂O₃ (1%)

5

NOR-1 (1%)

4

NOR-1 (5%)

4

NOR-1 (10%)

3

10

参考例 4

成形品等級ポリプロピレンを試験添加剤とドライブレンドし、そしてその後ペレットに溶融コンパウンドした。本発明のNOR - 立体障害アミン化合物に加えて、選択した難燃剤をも配合した。ペレット化し完全に配合した樹脂をその後ワブシュ・コンプレッション・モルダーを使用して試験試料に圧縮成形した。

試験ブラックをUL - 94 パーチカル・バーン条件下で試験した。最少3回の試行を試験した。初回および二回目の火炎を除去した後に試験試料が消火する平均時間（秒）を報告した。難燃剤としての効力は短い火炎時間を観察したときに示される。

20

<u>配合物</u>	<u>初回火炎時間</u>	<u>二回目火炎時間</u>
	<u>(平均時間、秒)</u>	<u>(平均時間、秒)</u>

空試料

172

**

FR-3 (1.75%) +

Sb₂O₃ (1%)

5

22

FR-3 (1.75%) +

Sb₂O₃ (1%) +

NOR-1 (1%)

2

1

FR-4 (10%)

103

**

FR-4 (10%) +

NOR-1 (5%)

5

4

30

40

**試料が初回火炎の適用後に完全に燃焼したために、二回目火炎についての時間は表していない。

難燃剤と共に本発明のNOR化合物を含む全ての試料は初回および二回目の火炎の適用後に自己消火した。加えて、燃焼の時間は難燃剤のみを含む配合物と比較して著しく短縮した。これは、本発明のNOR化合物がハロゲン化難燃剤またはリン難燃剤の難燃性を増大したことを表す。

実施例 5

ABSポリマー（ダウ342EZ）を試験安定剤および添加剤と混合し、そして二軸スク

50

リユー押出機で220のダイ温度で配合し、そして押出物をペレット化した。ペレットをBOY50装置で射出成形して寸法5" L × 0.5" W × 0.125" Dのバーを製造した。所望により、ABSペレットを220で圧縮成形してコーン熱量計試験のための4" L × 4" W × 0.125" Dの試験ブラックを製造した。

圧縮成形したブラックのコーン熱量計試験をASTM・E1354に従って行った。試験の結果を以下に示す。

試料*	A		B		C		D	
	試行1	試行2	試行1	試行2	試行1	試行2	試行1	試行2
PHRR	1240	1273	1007	1085	1209	1265	1200	1265
平均HRR	740	745	393	394	652	653	435	476
全HR	97	96	44	47	86	85	48	53
平均CO _y	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
平均CO _{2y}	2.4	2.4	0.8	0.9	2.3	2.3	1.4	1.5

10

20

*PHRR	ピーク熱量放出速度
平均 HRR	試験時間にわたる平均熱量放出速度
全 HR	総発熱（熱量計曲線下の面積）
平均 Coy	平均一酸化炭素収量
平均 CO _{2y}	平均二酸化炭素収量

30

試料Aは、難燃剤を伴わない空試料である。

試料Bには、15重量部のFR-5および4重量部の三酸化アンチモンを含めた。

試料Cには、4重量部のNOR-1を含めた。

試料Dには、15重量%部のFR-5および4重量部のNOR-1を含めた。

表中の結果の検討は、NOR-1を含む試料Cが、試料Aの未安定化ABS空試料と比較して、平均熱量放出速度における予期できない減少および全熱量放出における減少を与えることを表した。

40

平均熱量放出速度および全熱量放出のほぼ同等の値が、試料Bにおいて見られる市販のFR系を試料Dにおいて見られるFR-5およびNOR-1の組み合わせと比較したときに観察された。この場合、本発明のNOR-1化合物は酸化アンチモンを代替するために使用された。このことは、系から重金属（アンチモン）を除去し、かつ従来技術のFR系で達成されることができる優秀な難燃性能を犠牲にしないので有利である。

実施例6

本実施例はPVC配合物中での本発明のNOR化合物の効力を表す。そのような配合物は軟質PVCまたは硬質PVCにおいて並びにワイヤおよびケーブル用途において有用である。典型的な配合物は以下のものである：

成分	部	部	部	部
PVC樹脂	100	100	100	100
錫メルカプチド	1.5	--	2.0	--
錫カルボキシレート	--	2.5	--	2.0
加工助剤	1.5	1.5	2.0	2.0
耐衝撃性改変剤	6.0	6.0	7.0	7.0
パラフィンワックス	1.0	0.3	1.0	1.0
ポリエチルワックス	0.1	0.1	0.2	0.2
カルシウムステアレート	1.0	--	0.8	--
顔料	1.0	0.9	5.0	5.0

10

NOR化合物を含む完全に配合したPVCをペレット化し、そしてその後UL-94またはLOI試験方法を使用する難燃性の検査のための試験ブラックに射出成形した。本発明のNOR化合物を含むPVCブラックは難燃性を表した。

参考例 7

カルシウムステアレート0.05重量%、トリス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ホスフィット0.1重量%およびネオペンタンテトライルテトラキス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)0.05重量%を含むポリプロピレンベース樹脂を一軸スクリュウ押出機で425°F(218℃)で、それぞれの添加剤と共に熔融コンパウンドして以下の表において与える配合物を形成した。125ミルのブラックを400°F(204℃)で圧縮成形した。ブラックをUL94V厚形材試験によって難燃性について試験した。

20

配合物	初回火炎時間 (平均時間、秒)	二回目火炎時間 (平均時間、秒)
FR-4(5%)	252	**
FR-4(10%)	103	**
FR-4(5%)+ NOR-1(5%)	3	83
FR-4(10%)+ NOR-1(5%)	5	4
FR-4(25%)	7	11

30

40

**試料が初回火炎の適用後に完全に燃焼したために、二回目火炎についての時間は表していない。

立体障害アミンNOR-1と無機難燃剤との同一の全濃度での組み合わせは、立体障害アミン成分と組み合わせたときにより低い濃度で前記無機難燃剤を使用することを可能にするように無機難燃剤の有効性を高めることは明らかである。これは相乗効果である。

無機難燃剤が非常に高い水準で単独で使用されるときでさえも、ずっとより低い全濃度で

50

立体障害アミンと前記難燃剤との組み合わせと同程度の難燃性を与えることはできない。

参考例 8

実施例 7 の手順に従って、ポリプロピレン 10 ミルフィルムを難燃性配合物から 400 °F (204 °C) で圧縮成形した。これらのフィルムを 1989 年および 1996 年の NFPA 701 試験を使用して難燃性について試験した。

1996 年 NFPA 701 試験

配合物	燃焼ドリップ	重量損失	合格／不合格
合格限界	< 2 秒	< 40 %	
空試料	> 2 秒	39 %	不合格
NOR-1 (1%)	< 2 秒	7 %	合格
NOR-1 (5%)	> 2 秒	31 %	不合格
NOR-1 (10%)	> 2 秒	57 %	不合格

10

1989 年 NFPA 701 試験

20

配合物	火炎後時間	燃焼ドリップ	炭化長さ	合格／不合格
合格限界	< 2 秒	0 秒	< 5.5 インチ	
空試料	28 秒	> 2 秒	10 インチ	不合格
NOR-1 (1%)	< 2 秒	0 秒	3.4 インチ	合格
NOR-1 (5%)	24 秒	> 2 秒	9.3 インチ	不合格
NOR-1 (10%)	21 秒	> 2 秒	10 インチ	不合格

30

参考例 9

ポリエチレン (LDPE) を二軸スクリュウ押出機で 450 °F (232 °C) でそれぞれの添加剤と共に熔融コンパウンドして以下の表において与える配合物を形成した。125 ミルのブラックを 400 °F (204 °C) で圧縮成形した。ブラックを UL 94 V 厚形材試験によって難燃性について試験した。

配合物	初回火炎時間 (平均時間、秒)	二回目火炎時間 (平均時間、秒)
空試料	163	
NOR-1 (1%)	149	
NOR-1 (5%)	124	
FR-6 (3%) + Sb ₂ O ₃ (1%)	1	250
FR-6 (3%) + Sb ₂ O ₃ (1%) + NOR-1 (5%)	11	8
FR-4 (10%)	198	**
FR-4 (5%) + NOR-1 (5%)	118	-
FR-4 (10%) + NOR-1 (5%)	1	64

10

20

**試料が初回火炎の適用後に完全に燃焼したために、二回目火炎についての時間は表されていない。

30

立体障害アミン NOR-1 と無機難燃剤との同一の全濃度での組み合わせは、立体障害アミン成分と組み合わせたときにより低い濃度で前記無機難燃剤を使用することを可能にするように無機難燃剤の有効性を強化することは明らかである。これは相乗効果である。

実施例 10

ポリエチレン (LDPE) を二軸スクリュウ押出機で 450 °F (232 °C) でそれぞれの添加剤と共に熔融コンパウンドして以下の表において与える配合物を形成した。2 ミル厚フィルムを MPM 押出機で 400 °F (204 °C) でブローした。

フィルムを 1989 年の NFPA 701 試験によって難燃性について試験した。

40

1989年NFPA701試験

<u>配合物</u>	<u>火炎後時間</u>	<u>燃焼ドリップ</u>	<u>炭化長さ</u>	<u>合格／不合格</u>
合格限界	< 2 秒	0 秒	< 5. 5 インチ	
空試料	0 ~ 14 秒	0 ~ 2 秒	8. 5 インチ	不合格
NOR-1 (1%)	0 秒	0 秒	4. 8 インチ	合格
NOR-1 (5%)	0 秒	0 秒	4. 8 インチ	合格
NOR-1 (10%)	0 秒	0 秒	7. 9 インチ	不合格

フロントページの続き

- (72)発明者 アンドリュー，ステフェン マーク
アメリカ合衆国，コネチカット 06812，ニュー フェアフィールド イースト レイク ロード ビー5
- (72)発明者 デービス，レオナルド ハリス
アメリカ合衆国，ニューヨーク 10956，ニュー シティ タマラック アベニュー 11
- (72)発明者 デイズ，ジュニア，ダレル デービス
アメリカ合衆国，ジョージア 30101，アクワース フェアロング テラス 842
- (72)発明者 グレイ，ロバート レオ
アメリカ合衆国，インディアナ 47906，ウエスト ラファイエット ラグランジ ストリート 853
- (72)発明者 グブタ，アヌナイ
アメリカ合衆国，ニュージャージー 08817，エディソン シェルランド コート 49
- (72)発明者 ヘイン，ブルース ピンセント
アメリカ合衆国，ジョージア 30066，マリエッタ サミット ウェイ 4187
- (72)発明者 ブグリシ，ジョセフ スティーブン
アメリカ合衆国，ニューヨーク 10517，クロンボンド フォレスト レーン 47
- (72)発明者 ラビチャンドラン，ラマナザン
アメリカ合衆国，ニューヨーク 10954，ナヌエット ケンジントン コート 7
- (72)発明者 シールズ，ポール
アメリカ合衆国，ニュージャージー 07675，リバーベイル モントビュー ブレイス 636
- (72)発明者 スリニバサン，ランガラジャン
アメリカ合衆国，ニューヨーク 10591，タリータウン シャープ83エー ホワイト ブレインズ ロード 177

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開平02-289564(JP,A)
特開平02-166138(JP,A)
特開平01-132562(JP,A)
特開平02-158687(JP,A)
欧州特許出願公開第00792911(EP,A1)
米国特許第05393812(US,A)
特開平08-245619(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L101/00

C08K 5/00