

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4324940号
(P4324940)

(45) 発行日 平成21年9月2日 (2009.9.2)

(24) 登録日 平成21年6月19日 (2009.6.19)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 101/00 (2006.01)

CO8K 3/00 (2006.01)

CO8K 5/3435 (2006.01)

CO8L 101/00

CO8K 3/00

CO8K 5/3435

請求項の数 5 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2003-584163 (P2003-584163)	(73) 特許権者	396023948
(86) (22) 出願日	平成15年4月10日 (2003.4.10)		チバ ホールディング インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2005-527669 (P2005-527669A)		Ciba Holding Inc.
(43) 公表日	平成17年9月15日 (2005.9.15)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/003726	(74) 代理人	100068618
(87) 国際公開番号	W02003/087211		弁理士 萼 経夫
(87) 国際公開日	平成15年10月23日 (2003.10.23)	(74) 代理人	100104145
審査請求日	平成18年2月23日 (2006.2.23)		弁理士 宮崎 嘉夫
(31) 優先権主張番号	02405310.0	(74) 代理人	100093193
(32) 優先日	平成14年4月17日 (2002.4.17)		弁理士 中村 壽夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100104385
			弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシルアミンエステル含有難燃性ポリマー組成物

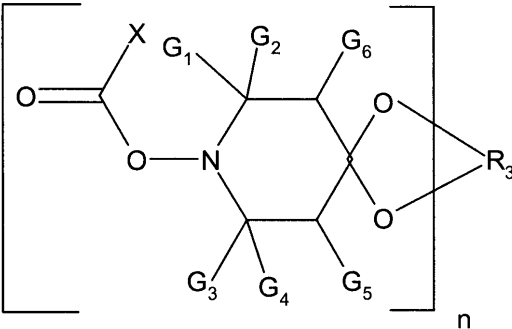
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 熱可塑性ポリマー状基材、及び

(b) (i) 式 (C)

【化 1】



(C)

10

(式中、

G₁、G₂、G₃及びG₄は、メチル基を表わすか、又は、G₁及びG₃がメチル基を表わし、G₂及びG₄がエチル基を表わし、

G₅及びG₆は、独立して、水素原子又はメチル基を表わし、

nは、1を表わし、

20

R₃は、炭素原子数 2 ないし 8 のアルキレン基、又はヒドロキシアルキレン基、又は炭素原子数 4 ないし 3 6 のアシロキシアルキレン基を表わし、

X は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 3 6 のアルキル基、又は炭素原子数 6 ないし 1 0 のアリール基を表わす。)で表わされるヒドロキシルアミンエステル、及び

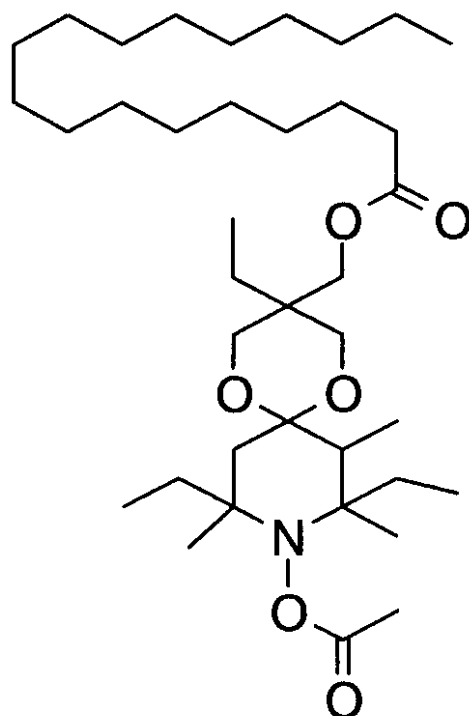
(i i) ハロゲン化、リン、硼素、シリコン及びアンチモン化合物、金属水酸化物、金属水和物、金属酸化物、及びそれらの混合物からなる群から選択される難燃性化合物の混合物、

を含む難燃性組成物。

【請求項 2】

前記式 (C) で表わされるヒドロキシルアミンエステルが

【化 2】



9 - アセトキシ - 7 , 8 , 1 0 - トリメチル - 3 , 8 , 1 0 - トリエチル - 1 , 5 - ジオキサ - 9 - アザスピロ [5 . 5] ウンデシ - 3 - イルメチルステアレートである請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

更に、紫外線吸収剤、立体障害性アミン、フェノール性抗酸化剤、ホスフィット又はホスホナイト、及びベンゾフラノン又はインドリノンからなる群から選択される更なる添加剤を含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

熱可塑性ポリマー中に、

(i) 式 (C)

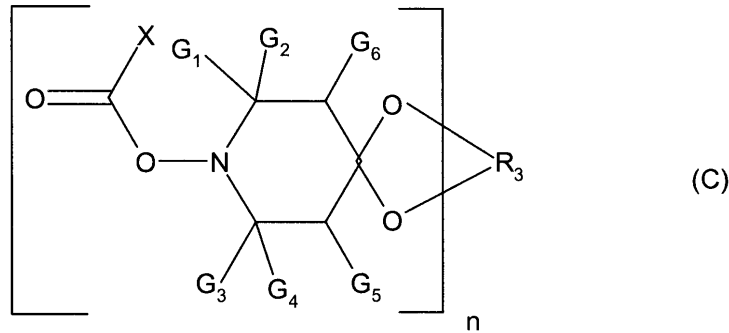
10

20

30

40

【化 3】



10

(式中、

G_1 、 G_2 、 G_3 及び G_4 は、メチル基を表わすか、又は、 G_1 及び G_3 がメチル基を表わし、 G_2 及び G_4 がエチル基を表わし、

G_5 及び G_6 は、独立して、水素原子又はメチル基を表わし、

n は、1を表わし、

R_3 は、炭素原子数2ないし8のアルキレン基、又はヒドロキシアルキレン基、又は炭素原子数4ないし36のアシロキシアルキレン基を表わし、

X は、水素原子、炭素原子数1ないし36のアルキル基、又は炭素原子数6ないし10のアリール基を表わす。)で表わされるヒドロキシシリアミンエステル、及び

20

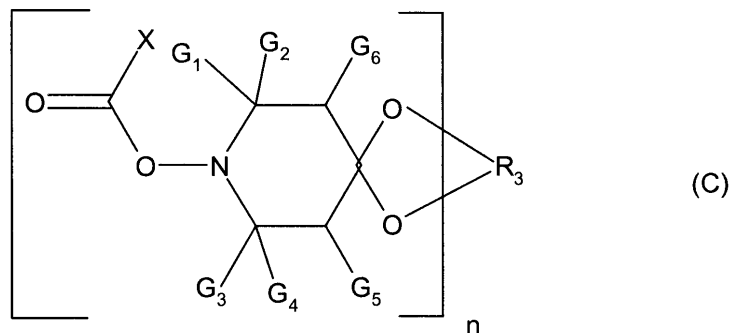
(ii) ハロゲン化、リン、硼素、シリコン及びアンチモン化合物、金属水酸化物、金属水和物、金属酸化物、及びそれらの混合物からなる群から選択される難燃性化合物の混合物、

を配合することによる、熱可塑性ポリマーを難燃化する方法。

【請求項5】

(i) 式(C)

【化 4】



30

(式中、

G_1 、 G_2 、 G_3 及び G_4 は、メチル基を表わすか、又は、 G_1 及び G_3 がメチル基を表わし、 G_2 及び G_4 がエチル基を表わし、

40

G_5 及び G_6 は、独立して、水素原子又はメチル基を表わし、

n は、1を表わし、

R_3 は、炭素原子数2ないし8のアルキレン基、又はヒドロキシアルキレン基、又は炭素原子数4ないし36のアシロキシアルキレン基を表わし、

X は、水素原子、炭素原子数1ないし36のアルキル基、又は炭素原子数6ないし10のアリール基を表わす。)で表わされるヒドロキシシリアミンエステル、及び

(ii) ハロゲン化、リン、硼素、シリコン及びアンチモン化合物、金属水酸化物、金属水和物、金属酸化物、及びそれらの混合物からなる群から選択される難燃性化合物、を含む難燃性混合物。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、慣用の難燃剤及びヒドロキシルアミンエステル、特に、テトラアルキルピペリジンヒドロキシルアミンエステルを含む熱可塑性有機ポリマーに関する。本発明の更なる態様は、難燃剤としてのヒドロキシルアミンエステルの使用、及び熱可塑性有機ポリマーの難燃性を改良するための方法である。

【背景技術】

【0002】

米国特許第5,393,812号明細書は、ハロゲン化ヒドロカルビルホスフェート又はホスホネートエステル難燃剤を添加することにより難燃性が与えられ、アルコキシアミン官能性ヒンダートアミンを用いて紫外線による分解に対して安定化されたポリオレフィン組成物を開示している。欧州特許出願公開第792911号明細書は、ポリオレフィンの難燃性を改善するための、アルコキシアミン官能性ヒンダートアミンの使用を提案している。難燃剤としてのアルコキシアミン官能性ヒンダートアミン単独の活性は、国際公開第99/00450号パンフレットに開示されている。しかしながら、慣用の難燃剤と一緒に、難燃剤としてのヒドロキシルアミンエステルを示唆した従来技術での開示はない。

10

【特許文献1】米国特許第5,393,812号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第792911号明細書

【特許文献3】国際公開第99/00450号パンフレット

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明のヒドロキシルアミンエステルは、例えば、重金属に対する相乗剤系(synergist system)を提供する(例えば、ABSにおける酸化アンチモンの代替物)。良好な難燃性は、本発明のヒドロキシルアミンエステル存在下において、より少量の典型的な難燃剤を使用することによって達成され得る。

【課題を解決するための手段】

【0004】

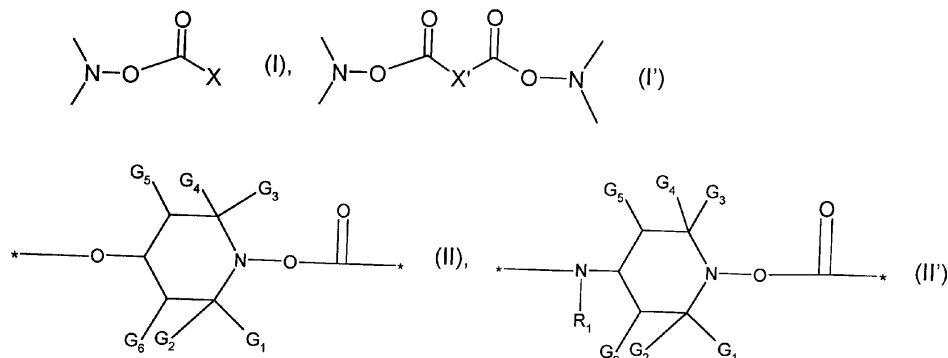
従って、本発明は、

30

(a) 熱可塑性ポリマー状基材、及び

(b) (i) 式(I)又は式(I')で表わされる構造要素を有するヒドロキシルアミンエステル、もしくは式(II)又は(II')で表わされる繰返し構造単位を有するポリマー状ヒドロキシルアミンエステル

【化8】



40

(式中、

Xは、水素原子、炭素原子数1ないし36のアルキル基、炭素原子数2ないし36のアルケニル基、炭素原子数2ないし18のアルキニル基、炭素原子数6ないし10のアリール基、-O-炭素原子数1ないし18のアルキル基、-O-炭素原子数6ないし10のア

50

リール基、-NH-炭素原子数1ないし18のアルキル基、-NH-炭素原子数6ないし10のアリール基、-N(炭素原子数1ないし6のアルキル)₂基を表わし、

X'は、直接結合、又は炭素原子数1ないし36のアルキレン基、炭素原子数2ないし36のアルケニレン基、炭素原子数2ないし36のアルキニレン基、-(炭素原子数1ないし6のアルキレン)-フェニレン-(炭素原子数1ないし6のアルキレン)-、もしくは二量体酸からの基を表わし、

G₁、G₂、G₃及びG₄は、独立して、1ないし4の炭素原子を有するアルキル基を表わすか、又は、G₁及びG₂が一緒になり、かつG₃及びG₄が一緒になって、もしくはG₁及びG₂が一緒になるか、又はG₃及びG₄が一緒になって、ペンタメチレン基を表わし、

G₅及びG₆は、独立して、水素原子又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表わし、

R₁は、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のアルケノイル基又はベンゾイル基を表わす。)、及び

(ii)ハロゲン化、リン、硼素、シリコン及びアンチモン化合物、金属水酸化物、金属水和物、金属酸化物、及びそれらの混合物からなる群から選択される難燃性化合物の混合物、

からなる難燃性組成物を提供する。

【0005】

典型的な難燃剤は、良く知られており、ほとんど商業品目である。

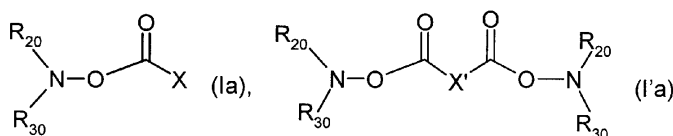
【0006】

本発明の組成物における成分(ii)として有用なハロゲン化難燃剤は、ハロゲン化ベンゼン、ビスフェニル、フェノール、それらのエーテル又はエステル、ビスフェノール、ジフェニルオキシド、芳香族カルボン酸又はポリ酸、それらの無水物、アミド又はイミドのような有機芳香族ハロゲン化化合物；有機脂環式又は多脂環式ハロゲン化化合物；及び、ハロゲン化パラフィン、オリゴマー又はポリマー、アルキルホスフェート又はアルキルイソシアヌレートのような有機脂肪族ハロゲン化化合物から選択され得る。これら化合物は従来技術でほとんど知られており、例えば、米国特許第4,579,906号明細書(例えば、第三段落30ないし41行)、米国特許第5,393,812号明細書を参照；Plastics Additives Handbook, H. Zweifelにより編集、第5版、Hanser Publ., Munich 2001, 681ないし698頁をまた参照のこと。

【0007】

本発明の好ましい態様において、ヒドロキシルアミンエステルは、式(Ia)又は(I'a)

【化9】



(式中、

Xは、水素原子、炭素原子数1ないし36のアルキル基、炭素原子数2ないし36のアルケニル基、炭素原子数2ないし18のアルキニル基、炭素原子数6ないし10のアリール基、-O-炭素原子数1ないし18のアルキル基、-O-炭素原子数6ないし10のアリール基、-NH-炭素原子数1ないし18のアルキル基、-NH-炭素原子数6ないし10のアリール基、-N(炭素原子数1ないし6のアルキル)₂基を表わし、

X'は、直接結合、又は炭素原子数1ないし36のアルキレン基、炭素原子数3ないし36のアルケニレン基、炭素原子数3ないし36のアルキニレン基、-(炭素原子数1ないし6のアルキレン)-フェニレン-(炭素原子数1ないし6のアルキレン)-、もしくは二量体酸からの基を表わし、

10

20

30

40

50

R_{20} 及び R_{30} は、独立して、未置換の、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 2 ないし 18 のアルケニル基、炭素原子数 2 ないし 18 のアルキニル基、又は、ハロゲン原子、 CN 、 NO_2 もしくは $-COOR_{40}$ で置換された、又は、 O もしくは NR_{40} で中断された、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 2 ないし 18 のアルケニル基又は炭素原子数 2 ないし 18 のアルキニル基を表わし、

R_{40} は、 H 、フェニル基又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表わすか、又は、

R_{20} 及び R_{30} は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、窒素原子又は酸素原子によって中断され得り、かつ 1 個以上の、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、カルボキシル基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルカノイルオキシ基によって置換され得る 5 又は 6 員環を形成する。) で表わされるものである。

10

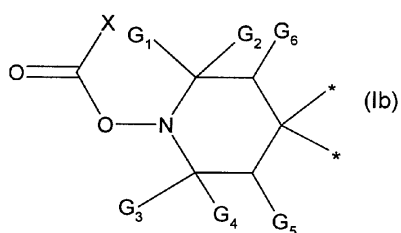
【0008】

R_{20} 及び R_{30} は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、5 又は 6 員環、特に、6 員環を形成することが好ましい。

【0009】

例えば、式 (I) で表わされる構造要素は、式 (Ib)

【化10】



20

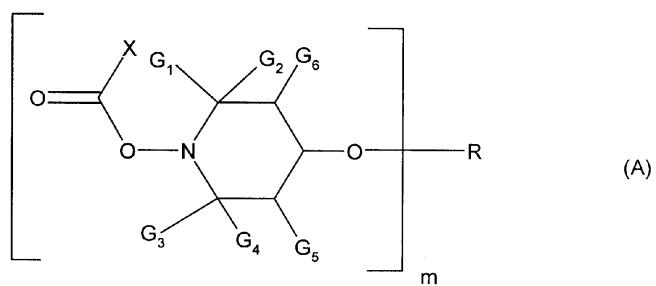
(式中、

* は、結合を表わし、他の置換基は上記で定義した通りである。) で表わされる構造要素である。

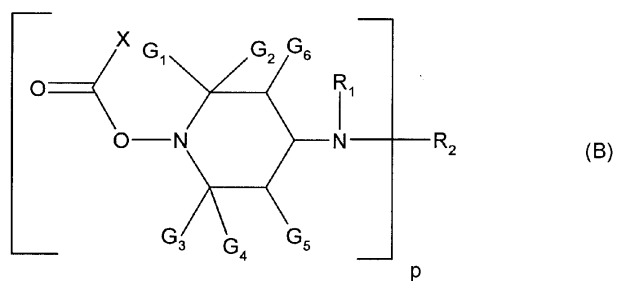
【0010】

式 (Ib) で表わされる構造要素が式 A 又は S で表わされる例を、以下に示す。

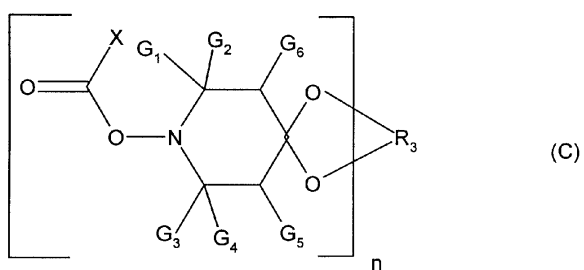
【化 1 1】



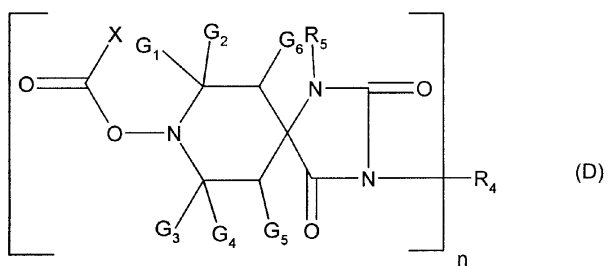
10



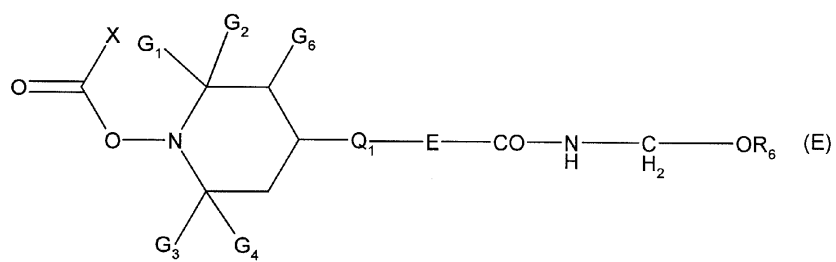
20



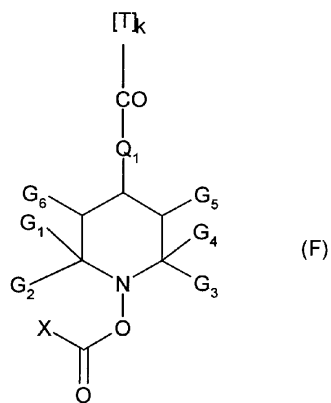
30



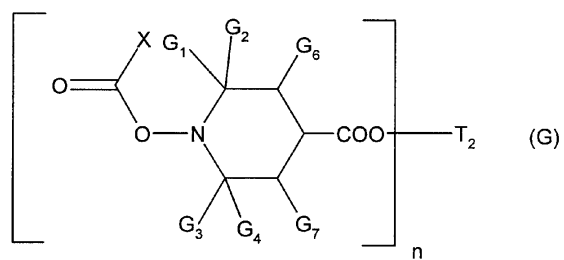
【化 1 2】



10

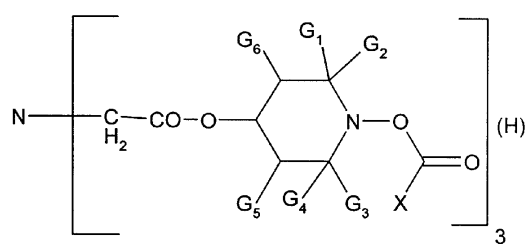


20

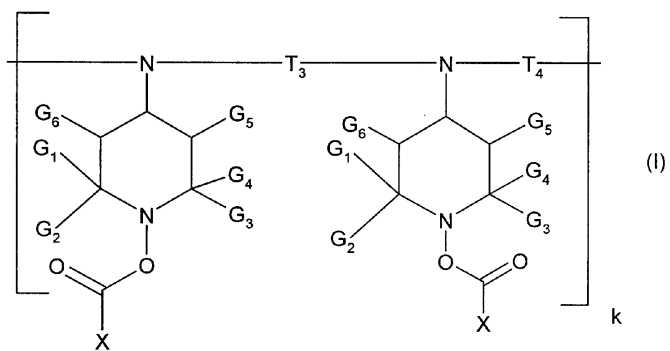


30

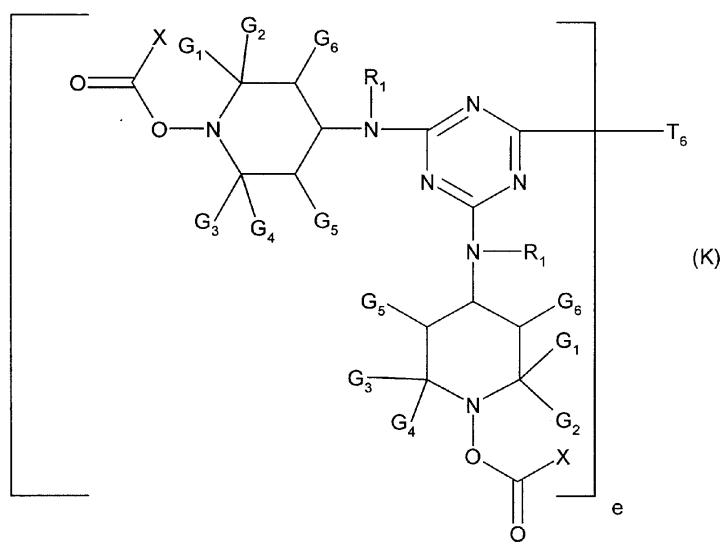
【化 1 3】



10

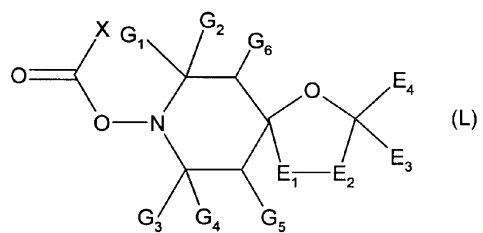


20

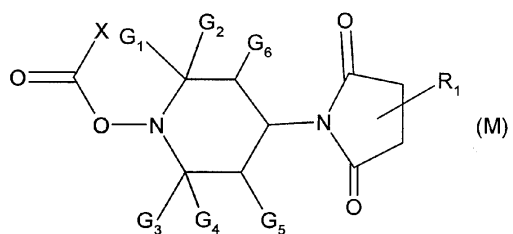


30

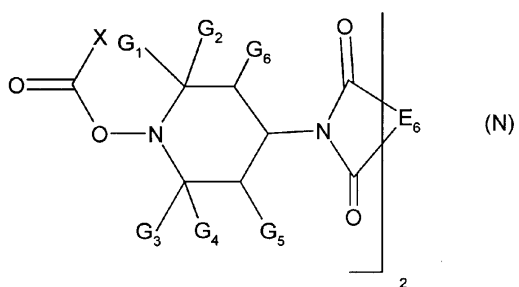
【化 1 4】



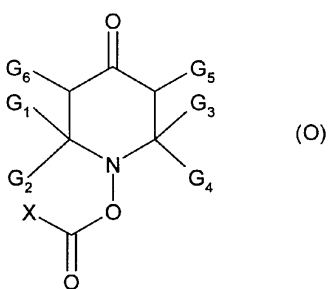
10



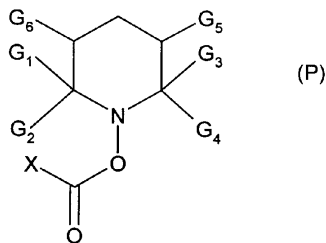
20



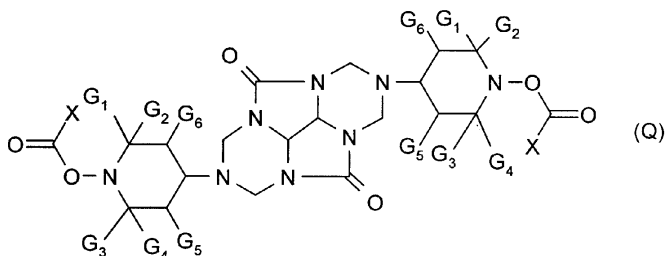
30



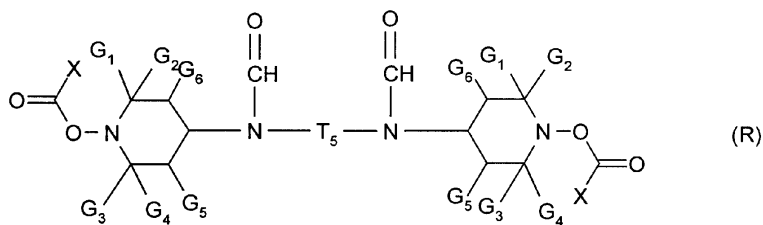
【化 1 5】



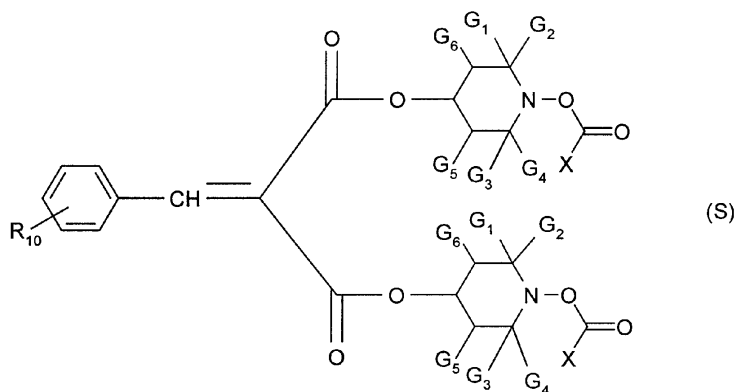
10



20



30



[式中、

G_1 、 G_2 、 G_3 及び G_4 は、独立して、1ないし4の炭素原子を有するアルキル基を表わすか、又は、 G_1 及び G_2 が一緒になり、かつ G_3 及び G_4 が一緒になって、もしくは G_1 及び G_2 が一緒になるか、又は G_3 及び G_4 が一緒になって、ペンタメチレン基を表わし、

40

G_5 及び G_6 は、独立して、水素原子又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表わし、
 m が1を表わす場合、 R は、水素原子、未中断の炭素原子数1ないし18のアルキル基、又は1個以上の酸素原子によって中断された炭素原子数2ないし18のアルキル基、シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、2ないし18個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の一価の基、7ないし15個の炭素原子を有する脂環式カルボン酸の一価の基、又は3ないし5個の炭素原子を有する、
 - 不飽和カルボン酸、又は7ないし15個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価の基を表わし、ここで、各々のカルボン酸は、脂肪族、脂環式、又は芳香族部位中を、1ないし3個の $-COOZ_{12}$ 基(式中、 Z_{12} は

50

、H、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数3ないし12のアルケニル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、フェニル基又はベンゾイル基を表わす。)によって置換され得るか；又は、

Rは、カルバミン酸又はリン含有酸の一価の基、もしくは一価のシリル基を表わし、

mが2を表わす場合、Rは、炭素原子数2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、2ないし36個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸の、8ないし14個の炭素原子を有する脂環式又は芳香族ジカルボン酸の、8ないし14個の炭素原子を有する脂環式又は芳香族ジカルバミン酸の2価の基を表わし、ここで、各々のジカルボン酸は、脂肪族、脂環式、又は芳香族部位中を、1又は2個の-COOZ₁₂基によって置換され得るか；又は、

Rは、リン含有酸の二価の基、もしくは二価のシリル基を表わし、

mが3を表わす場合、Rは、脂肪族、脂環式、又は芳香族部位中が、-COOZ₁₂基によって置換され得る、脂肪族、脂環式、又は芳香族トリカルボン酸の3価の、芳香族トリカルバミン酸の、又はリン含有酸の三価の基を表わすか、又は三価のシリル基を表わし、

mが4を表わす場合、Rは、脂肪族、脂環式、又は芳香族テトラカルボン酸の四価の基を表わし、

pは、1、2又は3を表わし、

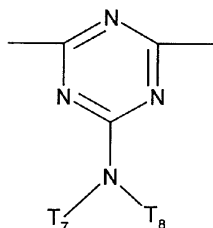
R₁は、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし8のアラルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基又はベンゾイル基を表わし、

pが1を表わす場合、R₂は、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、未置換の、又はシアノ基、カルボニル基又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のアルケニル基を表わすか、もしくは、グリシジル基、式-CH₂CH(OH)-Z、又は、式-CO-Zもしくは-CONH-Z(式中、Zは水素原子、メチル基又はフェニル基を表わす。)で表わされる基を表わし、又、pが2を表わす場合、R₂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、キシリレン基、-CH₂CH(OH)CH₂-O-B-O-CH₂CH(OH)CH₂-基(式中、B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15のアリーレン基又は炭素原子数6ないし12のシクロアルキレン基を表わす。)を表わすか、又は、R₁がアルカノイル基、アルケノイル基又はベンゾイル基を表わさないという条件で、R₂は、脂肪族、脂環式、又は芳香族ジカルボン酸もしくはジカルバミン酸の二価のアシル基も表わし得るか、もしくは、基-CO-を表わし得るか；又は、

pが1を表わす場合、R₁及びR₂は一緒になって、脂肪族又は芳香族1,2-もしくは1,3-ジカルボン酸の環状アシル基を表わし得るか；又は、

R₂は、基

【化16】



(式中、T₇及びT₈は、独立して、水素原子、1ないし18個の炭素原子を有するアルキル基を表わすか、又は、T₇及びT₈は一緒になって、4ないし6個の炭素原子を有するアルキレン基又は3-オキサペンタメチレン基を表わす。)を表わし、

pが3を表わす場合、

R₂は、2,4,6-トリアジニル基を表わし、

nが1を表わす場合、

10

20

30

40

50

R_3 は、炭素原子数2ないし8のアルキレン基、又はヒドロキシアルキレン基、又は炭素原子数4ないし36のアシロキシアルキレン基を表わし、又、

n が2を表わす場合、

R_3 は、 $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ を表わし、

n が1を表わす場合、

R_4 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、式 $-(CH_2)_m-COO-Q$ 又は式 $(CH_2)_m-O-CO-Q$ (式中、 m は1又は2を表わし、 Q は炭素原子数1ないし4のアルキル基又はフェニル基を表わす。)で表わされる基を表わし、又、

n が2を表わす場合、

R_4 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、基 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-D-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ (式中、 D 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のアリーレン基又は炭素原子数6ないし12のシクロアルキレン基を表わす。)、又は基 $-CH_2CH(OZ_1)CH_2-(OCH_2CH(OZ_1)CH_2)_2-$ (式中、 Z_1 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のアルカノイル基又はベンゾイル基を表わす。)を表わし、

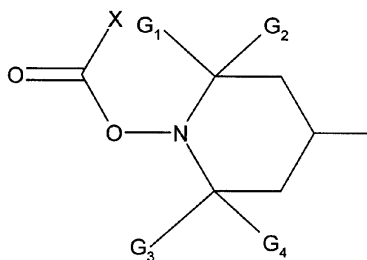
R_5 は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、アリル基、ベンジル基、グリシジル基又は炭素原子数2ないし6のアルコキシアルキル基を表わし、

Q_1 は、 $-N(R_7)-$ 又は $-O-$ を表わし、

E は、炭素原子数1ないし3のアルキレン基、基 $-CH_2CH(R_8)-O-$ (式中、 R_8 は、水素原子、メチル基又はフェニル基を表わす。)、基 $-(CH_2)_3-NH-$ 又は直接結合を表わし、

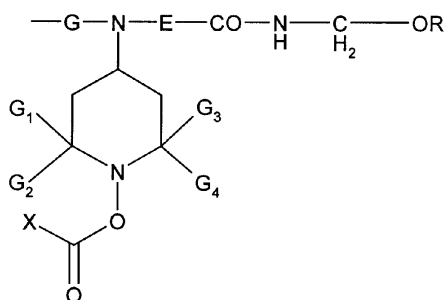
R_7 は、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし12のアラルキル基、シアノエチル基、炭素原子数6ないし10のアリール基、基 $-CH_2CH(R_8)-OH$ を表わすか；又は、式

【化17】



で表わされる基、もしくは、式

【化18】



で表わされる基

(式中、Gは、炭素原子数2ないし6のアルキレン基又は炭素原子数6ないし112のアリーレン基を表わし、Rは上記で定義した通りである。)を表わすか；又は、

R₇は、基-E-CO-NH-CH₂-OR₆を表わし、

R₆は、水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし、

式(F)は、Tがエチレン基又は1,2-プロピレン基を表わすオリゴマーの繰返し構造単位を表わすか、又はアルキルアクリレート又はメタクリレートとの-オレフィンコポリマーから誘導された繰返し構造単位を表わし、

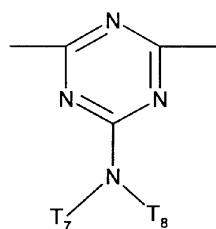
kは2ないし100を表わし、

R₁₀は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基又は炭素原子数1ないし12のアルコキシ基を表わし、

T₂は、R₄と同様の意味を有し、

T₃及びT₄は、独立して、2ないし12個の炭素原子を有するアルキレン基を表わすか、又は、T₄は、基

【化19】

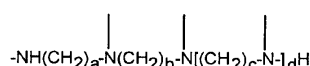


を表わし、

T₅は、炭素原子数2ないし22のアルキレン基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキレン基、炭素原子数1ないし4のアルキレンジ(炭素原子数5ないし7のシクロアルキレン)基、フェニレン基又はフェニレンジ(炭素原子数1ないし4のアルキレン)基を表わし、

T₆は、

【化20】



(式中、a、b及びcは、独立して、2又は3を表わし、dは、0又は1を表わす。)を表わし、

eは、3又は4を表わし、

T₇及びT₈は、独立して、水素原子、炭素原子1ないし18のアルキル基を表わすか、又はT₇及びT₈は、一緒になって、炭素原子数4ないし6のアルキレン基又は3-オキサペンタメチレン基を表わし、

E₁及びE₂は、-CO-又は-N(E₅)-(式中、E₅は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基又は炭素原子数4ないし22のアルコシカルボニルアルキル基を表わす。)を表わし、

E₃は、水素原子、1ないし30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、ナフチル基、塩素原子によって又は1ないし4個の炭素原子を有するアルキル基によって置換された前記フェニル基又は前記ナフチル基、又は7ないし12個の炭素原子を有するフェニルアルキル基、もしくは1ないし4個の炭素原子を有す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わし、

E₄は、水素原子、1ないし30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、ナフチル基、又は7ないし12個の炭素原子を有するフェニルアルキル基を表わすか、又は、

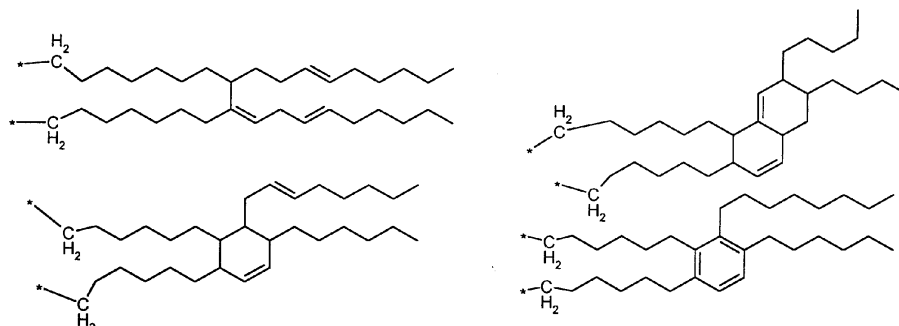
E₃及びE₄は、一緒になって、4ないし17個の炭素原子を有するポリメチレン基、又は1ないし4個の炭素原子を有するアルキル基4個までによって置換された前記ポリメチレン基を表わし、

E_6 は、脂肪族又は芳香族の四価の基を表わし、
Xは上記で定義した通りである。】。

【0011】

二量体酸は、例えば、混合物として、以下の構造物

【化21】



10

(式中、*は、カルボニル基への結合を表わす。)

を含む。これらの二量体酸は、既知であり、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5完全改訂版, 1987年, Weinheim, VCH; Vol. A8, 535-536頁; 編集長: W. ガーハーツ; 編集主任: Y. S. ヤマモト; 編者: L. カウディー, R. プフェファーコーン, J. F. ラウンサビルに記載されている。

20

【0012】

炭素原子数3ないし12のアルケニル基は、例えば、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ドデセニル基であり、それらの異性体も含む。

【0013】

炭素原子数6ないし10のアリール基は、フェニル基又はナフチル基であり、好ましくはフェニル基である。

【0014】

炭素原子数7ないし9のアラルキル基は、例えば、ベンジル基、フェニルプロピル基、
、-ジメチルベンジル基又は-メチルベンジル基である。

30

【0015】

少なくとも1個のO原子によって中断された炭素原子数2ないし18のアルキル基は、例えば、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3-$ 、 $-CH_2-CH_2-O-CH_3-$ 、又は $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3-$ である。それは、好ましくは、ポリエチレングリコールから誘導される。一般式は、 $-(CH_2)_a-O)_b-H$ / CH_3 (式中、aは、1ないし6の数を表わし、bは、2ないし10の数を表わす。)である。

【0016】

Rがカルボン酸の一価の基を表わす場合、それは、例えば、アセチル基、カプロイル基、ステアロイル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ベンゾイル基又は
-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル基である。

40

【0017】

Rが一価のシリル基を表わす場合、それは、例えば、式 $-(C_jH_{2j})-Si(Z')_2$ Z'' (式中、jは2ないし5の範囲の整数を表わし、Z'及びZ''は、互いに独立して、炭素原子数1ないし4のアルキル基又は炭素原子数1ないし4のアルコキシ基を表わす。)である。

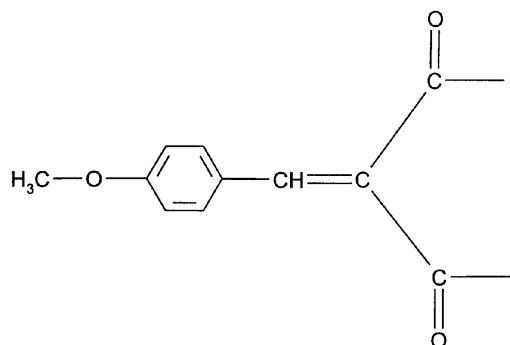
【0018】

Rがジカルボン酸の二価の基を表わす場合、それは、例えば、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、スベロイル基、セバコイル基、マレオイル基、イタコ

50

ニル基、フタロイル基、ジブチルマロニル基、ジベンジルマロニル基、ブチル（3，5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル）マロニル基又はビスクロヘプテンジカルボニル基、又は式

【化 2 2】



10

で表わされる基である。

【0019】

R がトリカルボン酸の三価の基を表わす場合、それは、例えば、トリメリトイル基（trimellityl）、シトリル基又はニトリロトリアセチル基である。

【0020】

R がテトラカルボン酸の四価の基を表わす場合、それは、例えば、ブタン - 1，2，3，4 - テトラカルボン酸又はピロメリト酸の四価の基である。

20

【0021】

R がジカルバミン酸の二価の基を表わす場合、それは、例えば、ヘキサメチレンジカルバモイル基又は 2，4 - トルイレンジカルバモイル基である。

【0022】

炭素原子数 1 ないし 18 のアルカノイル基は、例えば、ホルミル基、プロピオニル基、ブチリル基、オクタノイル基、ドデカノイル基であるが、好ましくは、アセチル基であり、炭素原子数 3 ないし 5 のアルケノイル基は、特に、アクリロイル基である。

【0023】

炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基は、例えば、エチレン基、プロピレン基、2，2 - ジメチルプロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基又はドデカメチレン基である。

30

【0024】

炭素原子数 6 ないし 15 のアリーレン置換基は、例えば、o -、m - 又は p - フェニレン基、1，4 - ナフチレン基又は 4，4' - ジフェニレン基である。

【0025】

炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基は、特に、シクロヘキシレン基である。

【0026】

ヒドロキシル -、シアノ -、アルコキシカルボニル - 又はカルバミド - 置換炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基は、例えば、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシプロピル基、2 - シアノエチル基、メトキシカルボニルメチル基、2 - エトキシカルボニルエチル基、2 - アミノカルボニルプロピル基又は 2 - （ジメチルアミノカルボニル）エチル基であり得る。

40

【0027】

炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル置換基は、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、第三ブトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、n - ブトキシエチル基、第三ブトキシエチル基、イソプロポキシエチル基又はプロポキシプロピル基である。

【0028】

例えば、ヒドロキシアミンエステルは、式 A、B 又は C で表わされるものであり、その

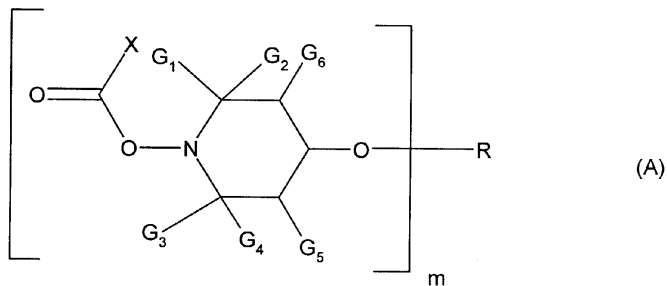
50

置換基は上記で定義した通りである。

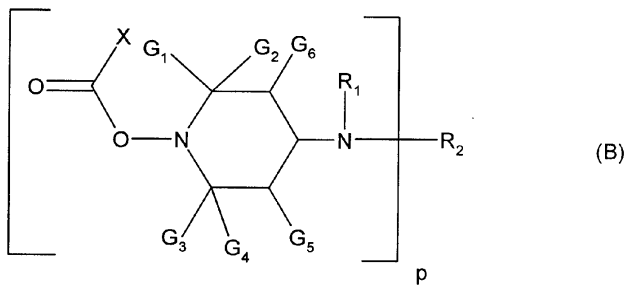
【 0 0 2 9 】

本発明の特定の態様において、ヒドロキシアミンエステルは、式 A、B 又は C

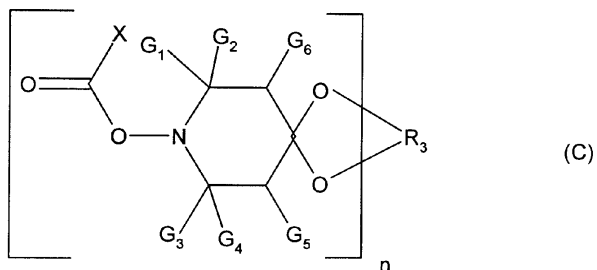
【 化 2 3 】



10



20



30

[式中、

G_1 、 G_2 、 G_3 及び G_4 は、メチル基を表わすか、又は、 G_1 及び G_3 がメチル基を表わし、 G_2 及び G_4 がエチル基を表わすか、又は、 G_1 及び G_2 がメチル基を表わし、 G_3 及び G_4 がエチル基を表わし、

G_5 及び G_6 は、独立して、水素原子又はメチル基を表わし、

m は、1を表わし、

R は、水素原子、未中断の炭素原子数1ないし18のアルキル基、又は1個以上の酸素原子によって中断された炭素原子数2ないし18のアルキル基、シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、2ないし18個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の一価の基、7ないし15個の炭素原子を有する脂環式カルボン酸の一価の基、又は3ないし5個の炭素原子を有する、-不飽和カルボン酸、又は7ないし15個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価の基を表わし、ここで、各々のカルボン酸は、脂肪族、脂環式、又は芳香族部位中を、1ないし3個の-COO Z_{12} 基(式中、 Z_{12} は、H、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数3ないし12のアルケニル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わす。)によって置換され得るか；又は、

40

R は、カルバミン酸又はリン含有酸の一価の基、もしくは一価のシリル基を表わし、

p は、1を表わし、

R_1 は、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

50

ル基、炭素原子数 7 ないし 8 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 のアルケノイル基又はベンゾイル基を表し、

R_2 は、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、未置換の、又はシアノ基、カルボニル基又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 のアルケニル基を表わすか、もしくは、グリシジル基、式 - $CH_2CH(OH) - Z$ 、又は、式 - $CO - Z$ もしくは - $CONH - Z$ (式中、 Z は水素原子、メチル基又はフェニル基を表わす。) で表わされる基を表わし、

n は、1 を表わし、

R_3 は、炭素原子数 2 ないし 8 のアルキレン基、又はヒドロキシアルキレン基、又は炭素原子数 4 ないし 36 のアシロキシアルキレン基を表わし、

X は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 36 のアルキル基、又は炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基を表わす。] で表わされるものである。

【0030】

炭素原子数 4 ないし 36 のアシロキシアルキレン基を表わす R_3 の例は、表 A の化合物 135、137 及び 138 として言及される。

【0031】

最も好ましくは、ヒドロキシルアミンエステルが、

G_1 、 G_2 、 G_3 及び G_4 が、メチル基を表わすか、又は G_1 及び G_3 がメチル基を表わし、 G_2 及び G_4 がエチル基を表わし、

G_5 及び G_6 が、独立して、水素原子又はメチル基を表わし、

m が 1 を表わし、

R が、水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、2 ないし 18 個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の一価の基、7 ないし 15 個の炭素原子を有する脂環式カルボン酸の一価の基、又は 3 ないし 5 個の炭素原子を有する、 - 不飽和カルボン酸、又は 7 ないし 15 個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価の基を表わし、

n が、1 を表わし、

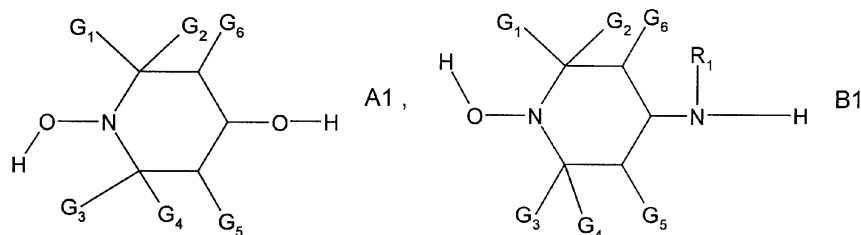
R_3 が、炭素原子数 2 ないし 8 のアルキレン基、又はヒドロキシアルキレン基、又は炭素原子数 4 ないし 36 のアシロキシアルキレン基、

X が、水素原子、炭素原子数 1 ないし 36 のアルキル基、又は炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基を表わす、式 A 又は C で表わされるものである。

【0032】

他の態様において、ヒドロキシルアミンエステルは、ジカルボン酸又はジカルボン酸誘導体と、式 A 1 又は B 1 で表わされる化合物を反応させることによって、もしくは、ジイソシアネートと式 A 1 で表わされる化合物を反応させることによって、得られ得るオリゴマー又はポリマーである。

【化 24】



(式中、置換基 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 、 G_5 、 G_6 及び R_1 は、上記で定義した通りである。)

【0033】

結果として生じるポリマーは、ポリエステル、ポリウレタン又はポリエステル - ウレタンである。ポリマーは、脂肪族、脂環式又は芳香族ジカルボン酸及び任意の更なるジオールからなるホモポリマー又はコポリマーであり得る。

【 0 0 3 4 】

ポリマーは、直接エステル化（P T A法）によって、及び又はエステル交換（D M T法）によって製造され得る。いかなる既知の触媒系も製造のために使用され得る。

【 0 0 3 5 】

脂肪族ジカルボン酸は2ないし40個の炭素原子を、脂環式ジカルボン酸は6ないし10個の炭素原子を、芳香族ジカルボン酸は8ないし14個の炭素原子を、脂肪族ヒドロキシカルボン酸は2ないし12個の炭素原子を、芳香族及び脂環式ヒドロキシカルボン酸は7ないし14個の炭素原子を、含み得る。

【 0 0 3 6 】

更なるジオールが使用される場合、これらは、脂肪族、脂環式又は芳香族ジオールであり得る。脂肪族ジオールは2ないし12個の炭素原子を、脂環式ジオールは5ないし8個の炭素原子を、芳香族ジオールは6ないし16個の炭素原子を、含み得る。

10

【 0 0 3 7 】

150ないし4000の分子量を有するポリオキシアルキレングリコールもまた使用され得る。

【 0 0 3 8 】

芳香族ジオールは、2個のヒドロキシル基が1個の芳香族炭化水素基又は複数の異なる芳香族炭化水素基に結合したものである。

【 0 0 3 9 】

適当なジカルボン酸は、直鎖の、又は枝分かれした飽和脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸及び脂環式ジカルボン酸である。

20

【 0 0 4 0 】

適当な脂肪族ジカルボン酸は、2ないし40個の炭素原子を含むもの、例えば、蔞酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、琥珀酸、ピメリン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸及び二量体酸（オレイン酸のような不飽和脂肪族カルボン酸の二量体化生成物。）、アルキル化マロン酸及びオクタデシル琥珀酸のようなアルキル化琥珀酸である。

【 0 0 4 1 】

適当な脂環式ジカルボン酸は、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-及び1,4-(ジカルボキシルメチル)シクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルジカルボン酸である。

30

【 0 0 4 2 】

適当な芳香族ジカルボン酸は、特に、テレフタル酸、イソフタル酸、o-フタル酸、及び1,3-、1,4-、2,6-又は2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、1,1,3-トリメチル-5-カルボキシ-3-(p-カルボキシフェニル)インダン、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス-p-(カルボキシルフェニル)メタン又はビス-p-(カルボキシルフェニル)エタンである。

【 0 0 4 3 】

芳香族ジカルボン酸、特に、テレフタル酸、イソフタル酸及び2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

40

【 0 0 4 4 】

他の適当なジカルボン酸は、-CO-NH-基を含むものであり、それらは、欧州特許出願公開第2414349号明細書に記載されている。N-複素環式環を含むジカルボン酸も適当であり、例えば、カルボキシルアルキル化、カルボキシルフェニル化又はカルボキシベンジル化モノアミン-s-トリアジンジカルボン酸（すなわち、欧州特許出願公開第2121184号明細書及び欧州特許出願公開第2533675号明細書）、モノ-又はビスヒダントイン、所望によりハロゲン化されたベンズイミダゾール又はパラバン酸から誘導されるものである。この場合、カルボキシアルキル基は、3ないし20個の炭素原

50

子を含み得る。

【 0 0 4 5 】

適当な脂肪族ジオールは、直鎖の、及び枝分かれした脂肪族グリコール、特に、分子中に 2 ないし 12 個の、好ましくは、2 ないし 6 個の炭素原子を含むものであり、例えば、エチレングリコール、1, 2 - 及び 1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - 、1, 3 - 、2, 3 - 又は 1, 4 - ブタンジオール、ペンチルグリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 12 - ドデカンジオールである。適当な脂環式ジオールは、例えば、1, 4 - ジヒドロキシシクロヘキサンである。他の適当な脂肪族ジオールは、例えば、1, 4 - ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、p - キシレングリコール又は 2, 5 - ジクロロ - p - キシレングリコールのような芳香族 - 脂肪族ジオール、2, 2 - (- ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、そして又、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールのようなポリオキシアルキレングリコールである。アルキレンジオールは、好ましくは、直鎖であり、かつ好ましくは、2 ないし 4 個の炭素原子を含む。

10

【 0 0 4 6 】

好ましいジオールは、アルキレンジオール、1, 4 - ジヒドロキシシクロヘキサン及び 1, 4 - ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンである。特に好ましいものは、エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール及び 1, 2 - 及び 1, 3 - プロピレングリコールである。

【 0 0 4 7 】

20

他の適当な脂肪族ジオールは、2, 2 - ビス[4' - (- ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパンのような、 - ヒドロキシアルキル化ビスフェノール、特に、 - ヒドロキシエチル化ビスフェノールである。他のビスフェノールは、下記で言及する。

【 0 0 4 8 】

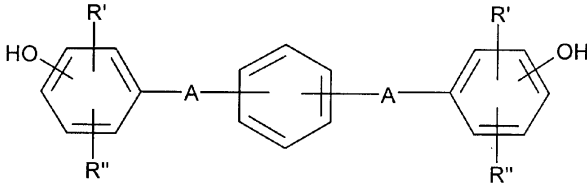
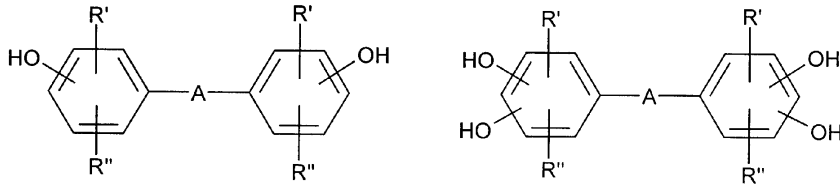
適当な脂肪族ジオールの他の群は、欧州特許出願公開第 1 8 1 2 0 0 3 号明細書、欧州特許出願公開第 2 3 4 2 4 3 2 号明細書、欧州特許出願公開第 2 3 4 2 3 7 2 号明細書に記載された複素環式ジオール、例えば、N, N' - ビス(- ヒドロキシエチル) - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、N, N' - ビス(- ヒドロキシプロピル) - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、メチレンビス[N - (- ヒドロキシエチル) - 5 - メチル - 5 - エチルヒダントイン]、メチレンビス[N - (- ヒドロキシエチル) - 5, 5 - ジメチルヒダントイン]、N, N' - ビス(- ヒドロキシエチル)ベンズイミダゾロン、N, N' - ビス(- ヒドロキシエチル) - (テトラクロロ)ベンズイミダゾロン又は N, N' - ビス(- ヒドロキシエチル) - (テトラプロモ)ベンズイミダゾロンである。

30

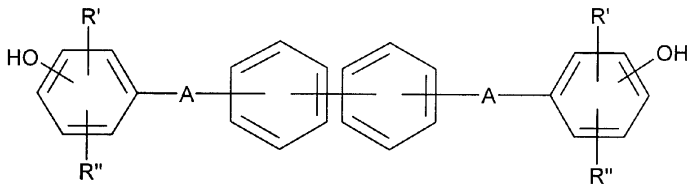
【 0 0 4 9 】

適当な芳香族ジオールは、単核ジフェノール、及び、特に、各々の芳香族核においてヒドロキシル基を有する二核ジフェノールである。芳香族は、好ましくは、フェニレン又はナフチレンのような炭化水素芳香族基を意味すると理解され得る。例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール又は 1, 5 - 、2, 6 - 及び 2, 7 - ジヒドロキシナフタレンの他にも、ビスフェノール、特に以下の式

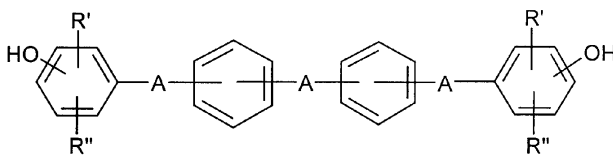
【化 2 5】



10

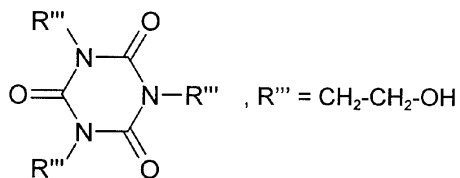
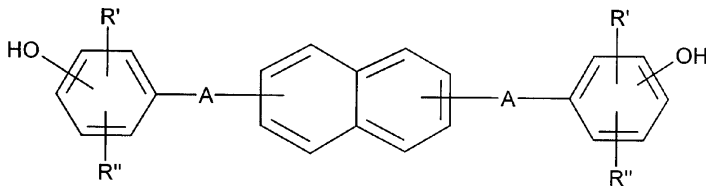


20



【化 2 6】

30



40

で表わされるものが言及される。

【0050】

ヒドロキシシル基は、m - 位、好ましくは、p - 位に存在し得り、これらの式において、 R' 及び R'' は、1 ないし 6 個の炭素原子を含むアルキル基、塩素原子又は臭素原子のようなハロゲン原子、及び、特に水素原子を表わし得る。A は、直接結合、又は - O - 、 - S - 、 - (O) S (O) - 、 - C (O) - 、 - P (O) (炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル) - 、未置換又は置換アルキリデン基、シクロアルキリデン基又はアルキレン基を

50

表わし得る。

【 0 0 5 1 】

未置換又は置換アルキリデン基の例は、エチリデン基、1、1 - 又は2，2 - プロピリデン基、2，2 - ブチリデン基、1，1 - イソブチリデン基、ペンチリデン基、ヘキシリデン基、ヘプチリデン基、オクチリデン基、ジクロロエチリデン基、トリクロロエチリデン基である。

【 0 0 5 2 】

未置換又は置換アルキレン基の例は、メチレン基、エチレン基、フェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、メチルフェニルメチレン基である。シクロアルキリデン基の例は、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基及びシクロオク

10

【 0 0 5 3 】

ビスフェノールの例は、ビス(p - ヒドロキシフェニル)エーテル又はビス(p - ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ビス(p - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2，2' - ビスフェニル、フェニルヒドロキノン、1，2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)エタン、1 - フェニルビス(p - ヒドロキシフェニル)エタン、ジフェニルビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン、ジフェニルビス(p - ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(3，5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3，5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - p - ジイソプロピルベンゼン、ビス(3，5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - m - ジイソプロピルベンゼン、2，2 - ビス(3'，5' - ジメチル - 4' - ヒドロキシフェニル)プロパン、1，1 - 又は2，2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)ブタン、2，2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1，1 - ジクロロ - 又は1，1，1 - トリクロロ - 2，2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)エタン、1，1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、及び、特に、2，2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)及び1，1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールC)である。

20

【 0 0 5 4 】

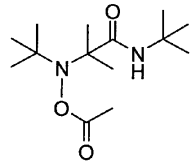
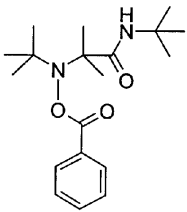
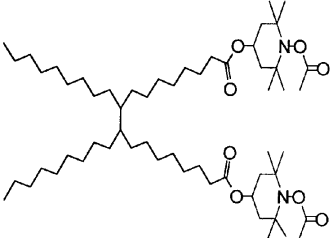
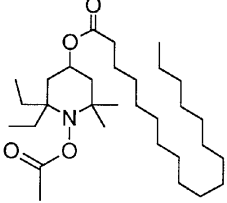
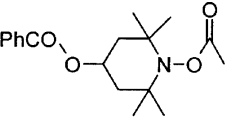
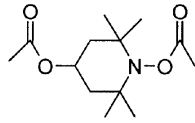
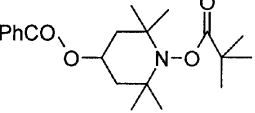
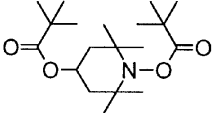
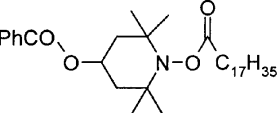
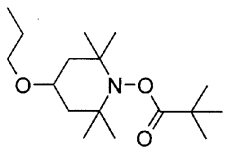
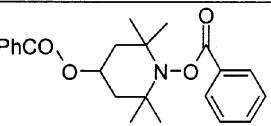
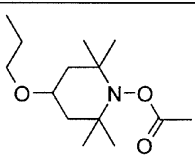
ヒドロキシカルボン酸の適当なポリエステルは、例えば、ポリカプロラクトン、ポリピバロラクトン、又は4 - ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、2 - ヒドロキシ - 6 - ナフタレンカルボン酸又は4 - ヒドロキシ安息香酸のポリエステルである。

30

【 0 0 5 5 】

特に有用な化合物を表Aにまとめる。

【表 1】

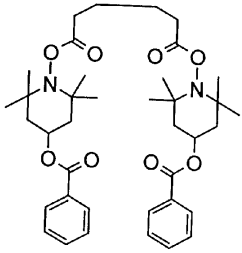
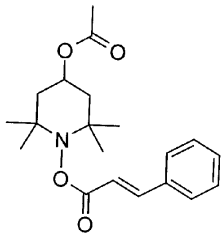
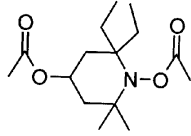
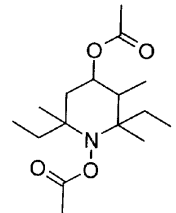
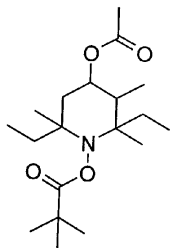
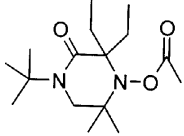
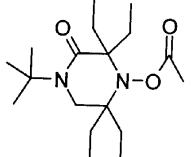
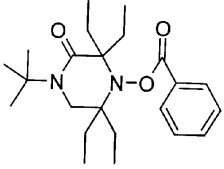
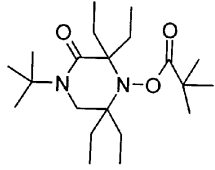
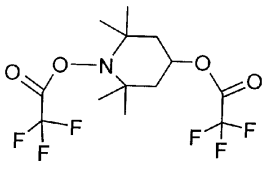
番号	式	番号	式
101		102	
103		104	
105		106	
107		108	
109		110	
111		112	

10

20

30

【表 2】

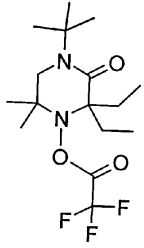
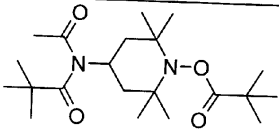
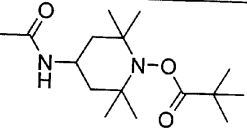
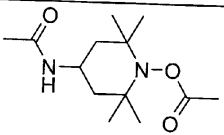
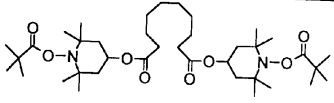
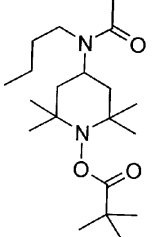
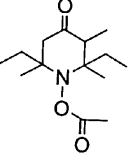
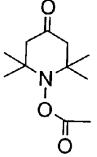
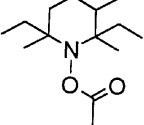
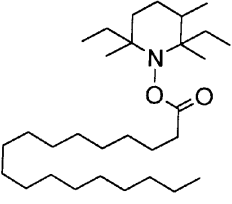
番号	式	番号	式
113		114	
115		116	
117		118	
119		120	
121		122	

10

20

30

【表 3】

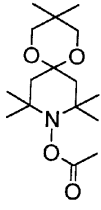
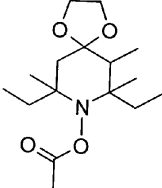
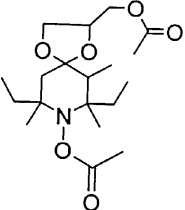
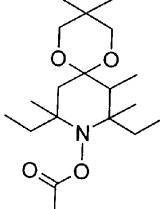
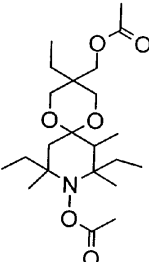
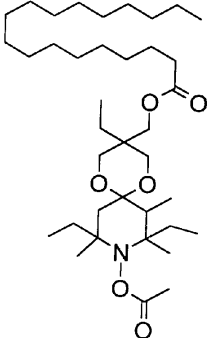
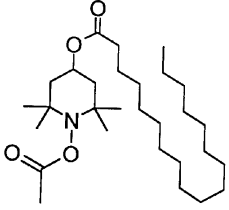
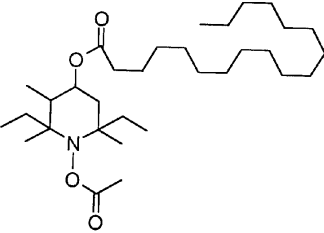
番号	式	番号	式
123		124	
125		126	
127		128	
129		130	
131		132	

10

20

30

【表 4】

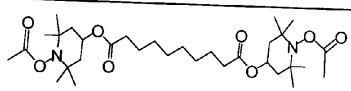
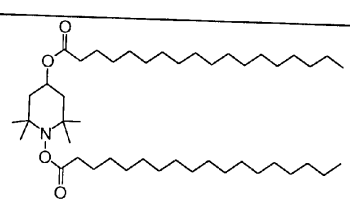
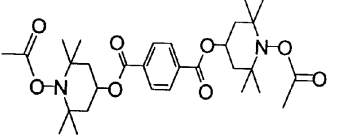
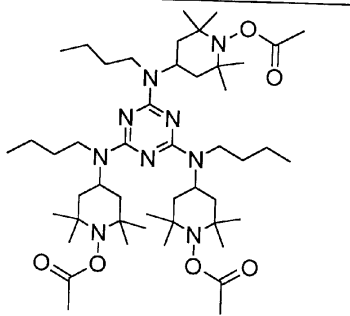
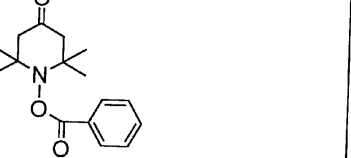
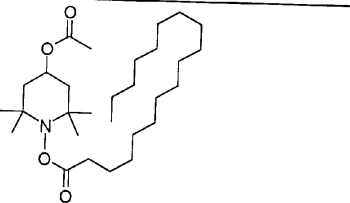
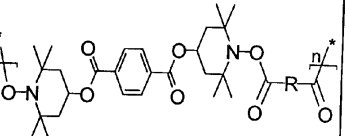
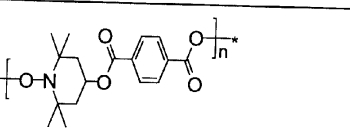
番号	式	番号	式
133		134	
135		136	
137		138	
139		140	

10

20

30

【表 5】

番号	式	番号	式
141		142	
143		144	
145		146	
147		148	

【 0 0 5 6 】

表において、Ph は、フェニル基の略語である。最も好ましいものは、化合物 1 0 6、1 1 6 及び 1 3 8 である。

【 0 0 5 7 】

本発明のヒドロキシルアミンエステル前駆体の製造は、例えば、以下の米国特許に開示されている；米国特許第 4, 5 9 0, 2 3 1 号明細書、米国特許第 5, 3 0 0, 6 4 7 号明細書、米国特許第 4, 8 3 1, 1 3 4 号明細書、米国特許第 5, 2 0 4, 4 7 3 号明細書、米国特許第 5, 0 0 4, 7 7 0 号明細書、米国特許第 5, 0 9 6, 9 5 0 号明細書、米国特許第 5, 0 2 1, 4 7 8 号明細書、米国特許第 5 1 1 8, 7 3 6 号明細書、米国特許第 5, 0 2 1, 4 8 0 号明細書、米国特許第 5, 0 1 5, 6 8 3 号明細書、米国特許第 5, 0 2 1, 4 8 1 号明細書、米国特許第 5, 0 1 9, 6 1 3 号明細書、米国特許第 5, 0 2 1, 4 8 6 号明細書、米国特許第 5, 0 2 1, 4 8 3 号明細書、米国特許第 5, 1 4 5, 8 9 3 号明細書、米国特許第 5, 2 8 6, 8 6 5 号明細書、米国特許第 5, 3 5 9, 0 6 9 号明細書、米国特許第 4, 9 8 3, 7 3 7 号明細書、米国特許第 5, 0 4 7, 4 8 9 号明細書、米国特許第 5, 0 7 7, 3 4 0 号明細書、米国特許第 5, 0 2 1, 5 7 7 号明細書、米国特許第 5, 1 8 9, 0 8 6 号明細書、米国特許第 5, 0 1 5, 6 8 2 号明細書、米国特許第 5, 0 1 5, 6 7 8 号明細書、米国特許第 5, 0 5 1, 5 1 1 号明細書、米国特許第 5, 1 4 0, 0 8 1 号明細書、米国特許第 5, 2 0 4, 4 2 2 号明細書、米国特許第 5, 0 2 6, 7 5 0 号明細書、米国特許第 5, 1 8 5, 4 4 8 号明細書、米国特許

第 5 , 1 8 0 , 8 2 9 号明細書、米国特許第 5 , 2 6 2 , 5 3 8 号明細書、米国特許第 5 , 3 7 1 , 1 2 5 号明細書、米国特許第 5 , 2 1 6 , 1 5 6 号明細書、米国特許第 5 , 3 0 0 , 5 4 4 号明細書。

【 0 0 5 8 】

ヒドロキシルアミンを、適当な酸誘導体と反応させ、最終のヒドロキシルアミンエステルを形成する。このようなエステル化方法は既知であり、化学文献に記載されている。

【 0 0 5 9 】

特に適当な化合物の製造は、国際特許出願公開第 0 1 / 9 0 1 1 3 号パンフレットに記載されている。

【 0 0 6 0 】

好ましくは、ヒドロキシルアミンエステルは、ポリマーの重量に基づき、0 . 1 ないし 1 5 重量%、より好ましくは、0 . 5 ないし 1 0 重量%、最も好ましくは、0 . 5 ないし 5 重量%の量で存在する。

【 0 0 6 1 】

本発明に従って、難燃性を与えられ得る適当なポリマーを以下に示す。

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

【 0 0 6 2 】

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

a) ラジカル重合（通常は高圧下及び高温において）。

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

【 0 0 6 3 】

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

【 0 0 6 4 】

3 . モノオレフィン及びジオレフィンの互いの又は他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン / プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン（L L D P E）及びその低密度ポリエチレン（L D P E）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

10

20

30

40

50

ン／ヘキセンコポリマー、エチレン／メチルペンテンコポリマー、エチレン／ヘプテンコポリマー、エチレン／オクテンコポリマー、エチレン／ビニルシクロヘキサンコポリマー、エチレン／シクロオレフィンコポリマー（例えば、エチレン／ノルボルネン様COC）、1-オレフィンが現場で生成されるエチレン／1-オレフィンコポリマー；プロピレン／ブタジエンコポリマー、イソブチレン／イソブレンコポリマー、エチレン／ビニルシクロヘキセンコポリマー、エチレン／アルキルアクリレートコポリマー、エチレン／アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン／酢酸ビニルコポリマー又はエチレン／アクリル酸コポリマー及びそれらの塩（アイオノマー）並びにエチレンとプロピレン及びヘキサジエン、ジシクロペンタジエン又はエチリデン・ノルボルネンのようなジエンとのターポリマー；及びそのようなコポリマーの互いの及び1)で上述したポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン／エチレン・プロピレンコポリマー、LDPE／エチレン・酢酸ビニルコポリマー（EVA）、LDPE／エチレン・アクリル酸コポリマー（EAA）、LLDPE／EVA、LLDPE／EAA及び交互の又はランダムのポリアルキレンノール酸炭素コポリマー及びそれらの他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物。

10

【0065】

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

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

20

【0066】

5．ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(-メチルスチレン)。

【0067】

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

30

【0068】

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

40

【0069】

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

【0070】

6c．6a.)で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー。ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ・アイソ

50

タクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有し；アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーもまた含まれる。

【 0 0 7 1 】

7．スチレン又は - メチルスチレンのような芳香族ビニルモノマーのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン - スチレン又はポリブタジエン - アクリロニトリルコポリマーにスチレン；ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリル（又はメタクリロニトリル）；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレート；ポリブタジエンにスチレン及びマレイン酸無水物；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びマレイン酸無水物又はマレイミド；ポリブタジエンにスチレン及びマレイミド；ポリブタジエンにスチレン及びアルキルアクリレート又はメタクリレート；エチレン／プロピレン／ジエンターポリマーにスチレン及びアクリロニトリル；ポリアルキルアクリレート又はポリアルキルメタクリレートにスチレン及びアクリロニトリル；アクリレート／ブタジエンコポリマーにスチレン及びアクリロニトリル、並びにそれらの6) に列挙されたコポリマーとの混合物、例えばABS、MBS、ASA又はAESポリマーとして既知であるコポリマー混合物。

10

【 0 0 7 2 】

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

20

【 0 0 7 3 】

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

【 0 0 7 4 】

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

30

【 0 0 7 5 】

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

【 0 0 7 6 】

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

40

【 0 0 7 7 】

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

【 0 0 7 8 】

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

50

【 0 0 7 9 】

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

【 0 0 8 0 】

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

10

【 0 0 8 1 】

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

20

【 0 0 8 2 】

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

【 0 0 8 3 】

19．ポリカーボネート及びポリエステルカーボネート。

30

【 0 0 8 4 】

20．ポリケトン。

【 0 0 8 5 】

21．ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルケトン。

【 0 0 8 6 】

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

40

【 0 0 8 7 】

ポリマー状基材は、ポリオレフィン、ポリスチレン樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン及びPVCを含む様々な種類のポリマー類のいかなるものでもある一方、ポリマー基材は、好ましくは、ポリオレフィン、熱可塑性オレフィン、スチレン系ポリマー及びコポリマー、及びそれらのブレンド又は混合物からなる樹脂の群から選択される。

【 0 0 8 8 】

特に好ましいものは、ポリプロピレン、ポリエチレン、熱可塑性オレフィン（TPO）、ポリスチレン、ABS、高衝撃性ポリスチレン、発泡性ポリスチレン（EPS）及び押出発泡ポリスチレンである。

50

【 0 0 8 9 】

ポリマー状基材の物理形態は、フィルム、繊維、射出成形部品、押出製品、吹込み成形品、粒子発泡体 (p a r t i c l e f o a m s)、押出发泡体、射出成形発泡体を含む、様々な種類のものであり得る。

【 0 0 9 0 】

特に好ましいものは、スチレン、エチレン、プロピレン及び E P D M ベースのポリマーからの発泡製品である。

【 0 0 9 1 】

最も好ましいものは、添加剤が、スチレン重合の開始及び E P S (発泡性ポリスチレン) ビーズの発泡間の各工程において添加され得る、E P S の組成物である。他の好ましい態様は、添加剤が、熔融加工及びポリスチレンの発泡の各工程中に添加され得る、X P S (押出发泡ポリスチレン) である。

10

【 0 0 9 2 】

発泡体は、一般的に、化学的な又は物理的な発泡剤使用した、ポリマービーズの発泡によって、又は、押出もしくは射出成形によって、製造され得る。ポリスチレンベースの発泡体は、通常、物理的な又は化学的な発泡剤と一緒に、発泡性ポリスチレン (E P S) を、典型的には約 1 2 0 で発泡させることによって、又は、典型的には、1 8 0 以上の温度でのポリスチレンの熔融押出によって、製造される (押出发泡ポリスチレン = X P S)。

【 0 0 9 3 】

20

発泡性ポリスチレン (E P S) は、例えば、物理的な発泡剤として、ペントンを添加したスチレンの懸濁重合によって製造される。難燃性を達成するために、臭化難燃剤 (例えば、ヘキサブROMシクロデカン) 及び、難燃相乗剤としての任意のペルオキシド (例えば、ジクミルペルオキシド) が、スチレン懸濁重合中に添加される (例えば、国際特許出願第 9 8 / 5 1 7 3 5 号パンフレット又は米国特許第 4 , 2 7 2 , 5 8 3 号明細書及びそれらに引用された文献参照)。これらの難燃相乗剤 (ペルオキシド) は、1 4 0 以上の温度で分解し、それらの難燃活性を失う。加工温度が、通常、ペルオキシドの分解温度以上であるため、発泡押出加工 (X P S) においてそれらを使用する事は不可能である。

【 0 0 9 4 】

ここに開示されるように、新しい系は、分解なしに熔融加工され得るため、難燃相乗効果が発泡押出加工においても達成され得る。

30

【 0 0 9 5 】

慣用の難燃剤成分 (i i) は、好ましくは、

テトラフェニルレゾルシノールジホスフィット (フィロルフレックス (登録商標 : F Y R O L F L E X) R D P)、

クロロアルキルホスフェートエステル (アンチブレーズ (登録商標 : A N T I B L A Z E) A B - 1 0 0 又はフィロル (登録商標 : F Y R O L) F R - 2)、

ポリ臭素化ジフェニルオキシド (D E - 6 0 F)、

デカブROMジフェニルオキシド (D B D O P)、

三酸化アンチモン (S b ₂ O ₃)、

五酸化アンチモン (S b ₂ O ₅)、

トリス [3 - ブROM - 2 , 2 - (ブROMメチル) プロピル] ホスフェート (P B 3 7 0 (登録商標))、

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ROMプロピルエーテル) (P E 6 8)、

アンモニウムポリホスフェート (A P P) 又は (ホスタフラム (登録商標 : H O S T A F L A M) A P 7 5 0)、

レゾルシノールジホスフェートオリゴマー (R D P)、

臭素化エポキシ樹脂、

テトラブROMビスフェノール A - ビス - (アリルエーテル)、

40

50

ヘキサブロモシクロドデカン、
 ジブロモシクロヘキサン、
 トリブロモフェノール - シアヌレート (デッド シー (登録商標: Dead Sea)
 、FR - 245)、
 エチレン - ビス (テトラブロモフタルイミド) (BT - 93)、
 ビス (ヘキサクロロシクロペンタジエノ) シクロオクタン (デクロレーン プラス (登録商標: DECLORANE PLUS))、
 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 (セイテックス (登録商標: SAYTEX) RB100)、
 セイテックス (登録商標: Saytex) BC - 56HS (アルベマール (Albemarle))、
 水酸化マグネシウム、
 アルミナ三水和物、
 ホウ酸亜鉛、及び
 エチレンジアミンジホスフェート (EDAP)、
 オリゴマー状ジイソプロピルベンゼン

10

からなる群から選択される。

【0096】

慣用の難燃剤は、上記で言及した種類のものの混合物でもあり得る。

【0097】

最も好ましいものは、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)、ヘキサブロモシクロドデカン、テトラブロモビスフェノール A - ビス - (アリルエーテル)、ジブロモシクロヘキサン及びセイテックス BC - 56HS (アルベマール) である。

30

【0098】

慣用の難燃剤成分 (ii) は、ポリマーの重量に基づき、好ましくは、0.1ないし30重量%、より好ましくは、1ないし15重量%の量で存在する。

【0099】

成分 (i) と (ii) の重量比は、好ましくは、10:1ないし1:100、より好ましくは、5:1ないし1:20、最も好ましくは、2:1ないし1:10である。

【0100】

本発明の他の態様において、有機ペルオキシド及び/又は他のラジカル発生剤が更に存在することは利点がある。

40

【0101】

有機ペルオキシドの例は、ジクミルペルオキシドであり、他のラジカル発生剤の例は、オリゴマー状ジイソプロピルベンゼンであり、それらは、例えば、国際特許出願第98/51735号パンフレットに記載されているように、EPS中にしばしば使用される。

【0102】

前記で言及した成分に加えて、紫外線吸収剤、立体障害性アミン、フェノール性抗酸化剤、ホスフィット又はホスホナイト、及びベンゾフラノン又はインドリノンからなる群から選択される更なる添加剤が所望により存在し得る。

【0103】

50

適当な例を以下で言及する。

1. 抗酸化剤

1. 1. アルキル化モノフェノール、

例えば、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - 第三ブチル - 4, 6 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール、2, 6 - ジシクロペンチル - 4 - メチルフェノール、2 - (- メチルシクロヘキシル) - 4, 6 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジオクタデシル - 4 - メチルフェノール、2, 4, 6 - トリシクロヘキシルフェノール、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メトキシメチルフェノール、線状又は側鎖において分岐したノニルフェノール、例えば、2, 6 - ジ - ノニル - 4 - メチルフェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチルウンデシ - 1' - イル)フェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチルヘプタデシ - 1' - イル)フェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチルトリデシ - 1' - イル)フェノール及びそれらの混合物。

10

【0104】

1. 2. アルキルチオメチルフェノール、

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

【0105】

1. 3. ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン、

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

【0106】

1. 4. トコフェロール、

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

30

【0107】

1. 5. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、

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

【0108】

1. 6. アルキリデンビスフェノール、

例えば、2, 2' - メチレンビス(6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(6 - 第三ブチル - 4 - エチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス[4 - メチル - 6 - (- メチルシクロヘキシル) - フェノール]、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(6 - ノニル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス(4, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス(6 - 第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス[6 - (- メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、2, 2' - メチレンビス[6 - (, - ジメチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、4, 4' - メチレンビス(6 - 第三ブチル -

40

50

2 - メチルフェノール)、1, 1 - ビス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)ブタン、2, 6 - ビス(3 - 第三ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェノール、1, 1, 3 - トリス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)ブタン、1, 1 - ビス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - n - ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3, 3 - ビス(3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス(3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルベンジル) - 6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル]テレフタレート、1, 1 - ビス - (3, 5 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス - (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - n - ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5 - テトラ(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)ペンタン。

【0109】

1. 7. O -、N - 及び S - ベンジル化合物、

例えば、3, 5, 3', 5' - テトラ - 第三ブチル - 4, 4' - ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル - 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル - 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル - 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。

【0110】

1. 8. ヒドロキシベンジル化マロネート、

例えば、ジオクタデシル - 2, 2 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - マロネート、ジ - オクタデシル - 2 - (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル)マロネート、ジドデシルメルカプトエチル - 2, 2 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)マロネート、ビス - [4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェニル] - 2, 2 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)マロネート。

【0111】

1. 9. 芳香族ヒドロキシベンジル化合物、

例えば、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、1, 4 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルベンゼン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)フェノール。

【0112】

1. 10. トリアジン化合物、

例えば、2, 4 - ビス(オクチルメルカプト) - 6 - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 2, 3 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス(4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)イソシアヌレート、2, 4, 6 - トリス - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) - ヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート。

【 0 1 1 3 】

1 . 1 1 . ベンジルホスホネート、

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

【 0 1 1 4 】

1 . 1 2 . アシルアミノフェノール、

例えば、4 - ヒドロキシラウラニリド、4 - ヒドロキステアラニリド、オクチル N - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) カルバメート。

10

【 0 1 1 5 】

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

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

20

【 0 1 1 6 】

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

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

30

【 0 1 1 7 】

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

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

40

【 0 1 1 8 】

1 . 1 6 . 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオー

50

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

【0119】

1. 17. - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド、例えば、

10

N, N' - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサメチレンジアミド、N, N' - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)トリメチレンジアミド、N, N' - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジド、N, N' - ビス[2 - (3 - [3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル]プロピオニルオキシ)エチル]オキサミド(ユニロイヤルによって供給されるナウガードXL - 1;登録商標:Naugard)。

【0120】

1. 18. アスコルビン酸(ビタミンC)

【0121】

20

1. 19. アミン酸化防止剤、

例えば、N, N' - ジ - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス(1, 4 - ジメチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス(1 - エチル - 3 - メチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス(1 - メチルヘブチル) - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジシクロヘキシル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス(2 - ナフチル) - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1 - メチルヘブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、4 - (p - トルエンスルファモイル)ジフェニルアミン、N, N' - ジメチル - N, N' - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N - アリルジフェニルアミン、4 - イソプロボキシジフェニルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、N - (4 - 第三オクチルフェニル) - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、例えば p, p' - ジ - 第三オクチルジフェニルアミン、4 - n - ブチルアミノフェノール、4 - ブチルアミノフェノール、4 - ノナノイルアミノフェノール、4 - ドデカノイルアミノフェノール、4 - オクタデカノイルアミノフェノール、ビス(4 - メトキシフェニル)アミン、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、1, 2 - ビス[(2 - メチルフェニル)アミノ]エタン、1, 2 - ビス(フェニルアミノ)プロパン、(o - トリル)ピグアニド、ビス[4 - (1', 3' - ジメチルブチル)フェニル]アミン、第三オクチル化N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル/第三オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化イソプロピル/イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3 - ジヒドロ - 3, 3 - ジメチル - 4H - 1, 4 - ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル/第三オクチルフェノチアジンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三オクチルフェノチアジンの混合物、N - アリルフェノチアジン、N, N, N

30

40

50

’ , N ’ - テトラフェニル - 1 , 4 - ジアミノブテ - 2 - エン、N , N - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジ - 4 - イル - ヘキサメチレンジアミン、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジ - 4 - イル) セバケート、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オン、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オール。

【 0 1 2 2 】

2 . 紫外線吸収剤及び光安定剤

2 . 1 . 2 - (2 ’ - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、

例えば、2 - (2 ’ - ヒドロキシ - 5 ’ - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 ’ , 5 ’ - ジ - 第三ブチル - 2 ’ - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (5 ’ - 第三ブチル - 2 ’ - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 ’ - ヒ
10 ドロキシ - 5 ’ - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 ’ , 5 ’ - ジ - 第三ブチル - 2 ’ - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベン
ゾトリアゾール、2 - (3 ’ - 第三ブチル - 2 ’ - ヒドロキシ - 5 ’ - メチルフェニル)
- 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 ’ - 第二ブチル - 5 ’ - 第三ブチル - 2 ’ -
ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 ’ - ヒドロキシ - 4 ’ - オクチルオ
キシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 ’ , 5 ’ - ジ - 第三アミル - 2 ’ - ヒドロ
キシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 ’ , 5 ’ - ビス (, - ジメチルベンジ
ル) - 2 ’ - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 ’ - 第三ブチル - 2 ’
- ヒドロキシ - 5 ’ - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロ
20 ベンゾトリアゾール、2 - (3 ’ - 第三ブチル - 5 ’ - [2 - (2 - エチルヘキシルオキ
シ) カルボニルエチル] - 2 ’ - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール
、2 - (3 ’ - 第三ブチル - 2 ’ - ヒドロキシ - 5 ’ - (2 - メトキシカルボニルエチル
) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 ’ - 第三ブチル - 2 ’ - ヒドロ
キシ - 5 ’ - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3
’ - 第三ブチル - 2 ’ - ヒドロキシ - 5 ’ - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル)
フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 ’ - 第三ブチル - 5 ’ - [2 - (2 - エチルヘ
キシルオキシ) カルボニルエチル] - 2 ’ - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、
2 - (3 ’ - ドデシル - 2 ’ - ヒドロキシ - 5 ’ - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール
、2 - (3 ’ - 第三ブチル - 2 ’ - ヒドロキシ - 5 ’ - (2 - イソオクチルオキシカルボ
30 ニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 , 2 ’ - メチレンビス [4 - (1 , 1 , 3
 , 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾレ - 2 - イルフェノール] ; 2 - [3
 ’ - 第三ブチル - 5 ’ - (2 - メトキシカルボニルエチル) - 2 ’ - ヒドロキシ - フェニ
ル] - 2 H - ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール 3 0 0 とのエステル交換生成
物 ; R が 3 ’ - 第三ブチル - 4 ’ - ヒドロキシ - 5 ’ - 2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イ
ルフェニル基を表す [R - C H ₂ C H ₂ - C O O - C H ₂ C H ₂ -] ₂ - 、2 - [2 ’ - ヒド
ロキシ - 3 ’ - (, - ジメチルベンジル) - 5 ’ - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチル
ブチル) フェニル] ベンゾトリアゾール ; 2 - [2 ’ - ヒドロキシ - 3 ’ - (1 , 1 ,
3 , 3 - テトラメチルブチル) - 5 ’ - (, - ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾ
トリアゾール。

【 0 1 2 3 】

2 . 2 . 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、

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

【 0 1 2 4 】

2 . 3 . 置換された及び非置換の安息香酸のエステル、

例えば、4 - 第三ブチル - フェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフ
ェニルサリチレート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス (4 - 第三ブチルベンゾイル)
レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル 3 , 5 -
ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル 3 , 5 - ジ - 第三ブチル -
50

4 - ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、2 - メチル - 4 , 6 - ジ - 第三ブチルフェニル 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート。

【 0 1 2 5 】

2 . 4 . アクリレート、

例えば、エチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、イソオクチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、メチル - カルボメトキシシンナメート、メチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、ブチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、メチル - カルボメトキシ - p - メトキシシンナメート及び N - (- カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチルインドリン。

10

【 0 1 2 6 】

2 . 5 . ニッケル化合物、

例えば、n - ブチルアミン、トリエタノールアミン又は N - シクロヘキシルジエタノールアミンのような他の配位子を伴うか又は伴わない 1 : 1 又は 1 : 2 錯体のような 2 , 2 ' - チオビス - [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェノール] のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、例えば 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチルベンジルホスホン酸のメチル又はエチルエステル、ケトキシム、例えば 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル - ウンデシルケトキシムのニッケル錯体、他の配位子を伴うか又は伴わない 1 - フェニル - 4 - ラウロイル - 5 - ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体。

20

【 0 1 2 7 】

2 . 6 . 立体障害性アミン、

例えば、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) スクシネート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) n - ブチル - 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロネート、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとコハク酸の縮合物、N , N ' - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 4 - 第三オクチルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの線状又は環状縮合物、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ニトリロトリアセテート、テトラキス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、1 , 1 ' - (1 , 2 - エタンジイル) - ビス (3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルピペラジノン) 、4 - ベンゾイル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチルベンジル) マロネート、3 - n - オクチル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [4 . 5] デカン - 2 , 4 - ジオン、ビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) セバケート、ビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) スクシネート、N , N ' - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ヘキサメチレンジアミンと 4 - モルホリノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの線状又は環状縮合物、2 - クロロ - 4 , 6 - ビス (4 - n - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス (3 - アミノプロピルアミノ) エタンの縮合物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ - (4 - n - ブチルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス - (3 - アミノプロピルアミノ) エタンの縮合物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [4 . 5] デカン - 2 , 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ピロリジン - 2 , 5 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (1 , 2 , 2 , 6

30

40

50

、6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) ピロリジン - 2, 5 - ジオン、4 - ヘキサデシル
 オキシ - と 4 - ステアリルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンの混合物、
 N, N' - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジア
 ミンと 4 - シクロヘキシルアミノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンの縮合物
 、1, 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ) エタンと 2, 4, 6 - トリクロロ - 1, 3
 , 5 - トリアジン並びに 4 - ブチルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンの
 縮合物(CAS登録番号[136504-96-6])、1, 6 - ヘキサレンジアミンと 2
 , 4, 6 - トリクロロ - 1, 3, 5 - トリアジン並びに N, N - ジブチルアミンと 4 - ブ
 チルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンの縮合物(CAS登録番号[19
 2268-64-7]) ; N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - n
 - ドデシルスクシンイミド、N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)
) - n - ドデシルスクシンイミド、2 - ウンデシル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1
 - オキサ - 3, 8 - ジアザ - 4 - オキソ - スピロ[4.5]デカン、7, 7, 9, 9 - テ
 トラメチル - 2 - シクロウンデシル - 1 - オキサ - 3, 8 - ジアザ - 4 - オキソ - スピロ
 [4.5]デカンとエピクロロヒドリンの反応生成物、1, 1 - ビス(1, 2, 2, 6,
 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルオキシカルボニル) - 2 - (4 - メトキシフェニル)
 エテン、N, N' - ビス - ホルミル - N, N' - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル -
 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミン、4 - メトキシメチレンマロン酸と 1, 2, 2
 , 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ[メチルプロ
 ピル - 3 - オキシ - 4 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)] シロキサ
 ン、マレイン酸無水物 - - オレフィンコポリマーと 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4
 - アミノピペリジン又は 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジンとの
 反応生成物。

【0128】

2. 7. オキサミド、

例えば、4, 4' - ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2' - ジエトキシオキサニリ
 ド、2, 2' - ジオクチルオキシ - 5, 5' - ジ - 第三ブトキサニリド、2, 2' - ジド
 デシルオキシ - 5, 5' - ジ - 第三ブトキサニリド、2 - エトキシ - 2' - エチルオキサ
 ニリド、N, N' - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル) オキサミド、2 - エトキシ - 5
 - 第三ブチル - 2' - エトキサニリド及びその 2 - エトキシ - 2' - エチル - 5, 4' -
 ジ - 第三ブトキサニリドとの混合物、o - 及び p - メトキシ - 二置換オキサニリドの混合
 物及び o - 及び p - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。

【0129】

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

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

10

20

30

40

50

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

【0130】

10

3. 金属奪活剤、

例えば、N, N' - ジフェニルオキサミド、N - サリチラル - N' - サリチロイル - ヒドラジン、N, N' - ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N, N' - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3 - サリチロイルアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N, N' - ジアセチルアジポイルジヒドラジド、N, N' - ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N, N' - ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジド。

【0131】

4. ホスフィット及びホスホナイト、

20

例えば、トリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキルホスフィット、フェニルジアルキルホスフィット、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、トリラウリルホスフィット、トリオクタデシルホスフィット、ジステアリルペンタエリトリールジホスフィット、トリス(2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)ホスフィット、ジイソデシルペンタエリトリールジホスフィット、ビス(2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィット、ビス(2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィット、ジイソデシルオキシペンタエリトリールジホスフィット、ビス(2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィット、ビス(2, 4, 6 - トリス(第三ブチルフェニル)ペンタエリトリールジホスフィット、トリスステアリルソルビトールトリホスフィット、テトラキス(2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - 第三ブチル - 12H - ジベンズ[d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、ビス(2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル)メチルホスフィット、ビス(2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル)エチルホスフィット、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - 第三ブチル - 12 - メチル - ジベンズ[d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、2, 2', 2'' - ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5' - テトラ - 第三ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2, 2' - ジイル) - ホスフィット]、2 - エチルヘキシル(3, 3', 5, 5' - テトラ - 第三ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2, 2' - ジイル)ホスフィット、5 - ブチル - 5 - エチル - 2 - (2, 4, 6 - トリ - 第三ブチルフェノキシ) - 1, 3, 2 - ジオキサホスフィラン。

30

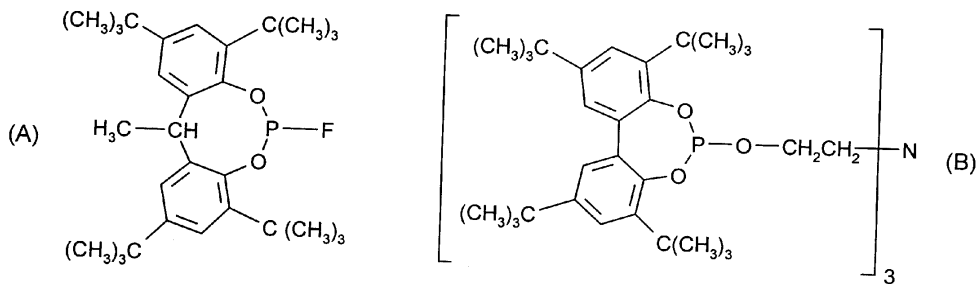
40

【0132】

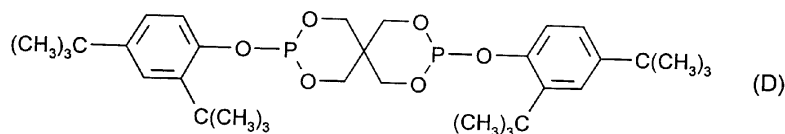
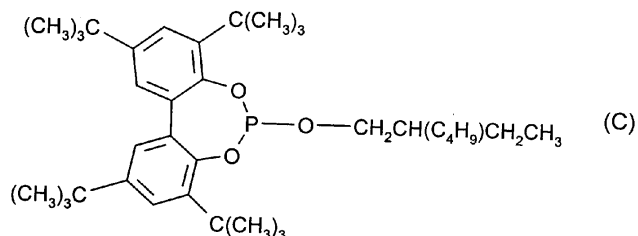
以下のホスフィットが特に好ましい：

トリス(2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)ホスフィット(イルガフォス168(登録商標：Irgafos)、チバ スペシャルティ ケミカルズ社)、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、

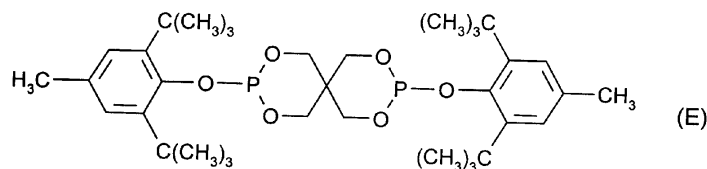
【化 27】



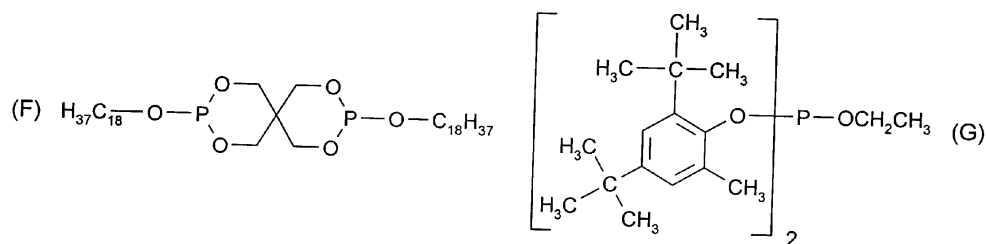
10



20



30



【 0 1 3 3 】

5. ヒドロキシルアミン、

例えば、N, N - ジベンジルヒドロキシルアミン、N, N - ジエチルヒドロキシルアミン、N, N - ジオクチルヒドロキシルアミン、N, N - ジラウリルヒドロキシルアミン、N, N - ジテトラデシルヒドロキシルアミン、N, N - ジヘキサデシルヒドロキシルアミン、N, N - ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N - ヘキサデシル - N - オクタデシルヒドロキシルアミン、N - ヘプタデシル - N - オクタデシルヒドロキシルアミン、水素化牛脂アミンから誘導されたN, N - ジアルキルヒドロキシルアミン。

【 0 1 3 4 】

6. ニトロソ、

例えば、N - ベンジル - - フェニルニトロソ、N - エチル - - メチルニトロソ、N

40

50

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

【 0 1 3 5 】

7 . チオ相乗剤、

例えば、ジラウリルチオジプロピオネート又はジステアリルチオジプロピオネート。

【 0 1 3 6 】

8 . ポリアミド安定剤

例えば、ヨウ化物及び / 又はリン化合物と組み合わせた銅塩及び二価マンガンの塩。

【 0 1 3 7 】

9 . 塩基性補助安定剤

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

【 0 1 3 8 】

1 0 . 核剤、

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

【 0 1 3 9 】

1 1 . 充填剤及び強化剤、

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

【 0 1 4 0 】

1 2 . 他の添加剤

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

【 0 1 4 1 】

1 3 . ベンゾフラノン及びインドリノン、

例えば、米国特許第4, 325, 863号明細書；米国特許第4, 338, 244号明細書；米国特許第5, 175, 312号明細書；米国特許第5, 216, 052号明細書；米国特許第5, 252, 643号明細書；独国特許出願公開第4316611号明細書；独国特許出願公開第4316622号明細書；独国特許出願公開第4316876号明細書；欧州特許出願公開第0589839号明細書又は欧州特許出願公開第0591102号明細書に開示されるもの、又は3 - [4 - (2 - アセトキシエトキシ)フェニル] - 5, 7 - ジ - 第三ブチル - ベンゾフラノ - 2 - オン、5, 7 - ジ - 第三ブチル - 3 - [4 - (2 - ステアロイルオキシエトキシ)フェニル] ベンゾフラノ - 2 - オン、3, 3' - ビス[5, 7 - ジ - 第三ブチル - 3 - (4 - [2 - ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラノ - 2 - オン]、5, 7 - ジ - 第三ブチル - 3 - (4 - エトキシフェニル)ベンゾ

10

20

30

40

50

フラノ - 2 - オン、3 - (4 - アセトキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ピバロイルオキシフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (3 , 4 - ジメチルフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (2 , 3 - ジメチルフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン。

【 0 1 4 2 】

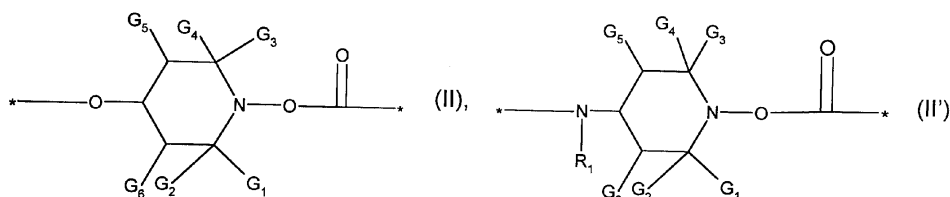
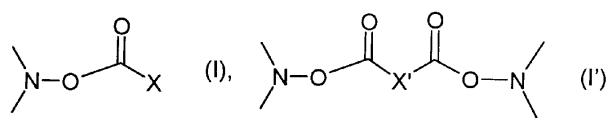
本発明の更なる局面は、

熱可塑性ポリマー中に、

(i) 式 (I) 又は式 (I ') で表わされる構造要素を有するヒドロキシルアミンエステル、もしくは式 (II) 又は (II ') で表わされる繰返し構造単位を有するポリマー状ヒドロキシルアミンエステル

10

【 化 2 8 】



20

(式中、

X は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 3 6 のアルキル基、炭素原子数 2 ないし 3 6 のアルケニル基、炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルキニル基、炭素原子数 6 ないし 1 0 のアリール基、- O - 炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基、- O - 炭素原子数 6 ないし 1 0 のアリール基、- NH - 炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基、- NH - 炭素原子数 6 ないし 1 0 のアリール基、- N (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル)₂ 基を表わし、

X ' は、直接結合、又は炭素原子数 1 ないし 3 6 のアルキレン基、炭素原子数 2 ないし 3 6 のアルケニレン基、炭素原子数 2 ないし 3 6 のアルキニレン基、- (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - フェニレン - (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - 、もしくは二量体酸からの基を表わし、

30

G₁、G₂、G₃及びG₄は、独立して、1 ないし 4 の炭素原子を有するアルキル基を表わすか、又は、G₁及びG₂が一緒になり、かつG₃及びG₄が一緒になって、もしくはG₁及びG₂が一緒になるか、又はG₃及びG₄が一緒になって、ペンタメチレン基を表わし、

G₅及びG₆は、独立して、水素原子又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし、

R₁は、炭素原子数 1 ないし 1 2 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 8 のアラルキル基、炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルカノイル基、炭素原子数 3 ないし 5 のアルケノイル基又はベンゾイル基を表わす。)、及び

(i i) ハロゲン化、リン、硼素、シリコン及びアンチモン化合物、金属水酸化物、金属水和物、金属酸化物、及びそれらの混合物からなる群から選択される難燃性化合物の混合物、

40

を配合することによる、熱可塑性ポリマーを難燃化する方法である。

【 0 1 4 3 】

上記で示された定義及び好ましいものは、方法においても適用される。

【 0 1 4 4 】

本発明の添加剤及び所望の更なる成分は、個々に又は互いに混合して、ポリマー材料に添加され得る。所望により、個々の成分は、例えばドライブレンド、圧縮成形又は溶融状態によりポリマーへの配合の前に互いに混合され得る。

【 0 1 4 5 】

50

本発明の添加剤及び所望による更なる成分のポリマーへの配合は、粉体形態でのドライブレンド、又は例えば不活性溶媒、水又はオイル中の溶液、分散液又は懸濁液の形態での湿式混合のような既知の方法により為される。本発明の添加剤及び所望の更なる成分は、例えば成形前又は後において配合され得るか、或いはまた、溶媒又は懸濁液／分散剤のその後の蒸発を為して又は為さずに、溶解されたか又は分散された添加剤混合物をポリマー材料に適用することにより配合され得る。それらは例えば、乾燥混合物又は粉体として或いは溶液又は分散液又は懸濁液又は溶融物として加工装置（例えば押出し機、内部ミキサー等）へと直接に添加されても良い。

【0146】

配合は、攪拌機に取付けられたいずれかの加熱可能な容器中で、例えばニーダー、ミキサー又は攪拌容器のような密閉された装置中で実施され得る。配合は、好ましくは、押出し機中で又はニーダー中で実施される。加工は不活性大気中で行われようと又は酸素の存在下において行われようと構わない。

【0147】

添加剤又は添加剤ブレンドのポリマーへの添加は、ポリマーが溶融され及び添加剤と混合されるすべての慣用の混合機中で実施され得る。適切な機械は当業者に既知である。それらは主に、ミキサー、ニーダー及び押出し機である。

前記プロセスは、好ましくは、押出し機中で加工の間に添加剤を導入することにより実施される。特に好ましい加工機は、一軸スクリュウ押出し機、逆回転及び同時回転二軸スクリュウ押出し機、遊星歯車押出し機、リング押出し機又はコニーダーである。真空が適用される少なくとも1つのガス除去室を有する加工機を使用することもまた可能である。

【0148】

適当な押出し機及びニーダーは例えば、Handbuch der Kunststoffextrusion, 1巻, Grundlagen, 編者 F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, 3ないし7頁, ISBN: 3-446-14339-4 (2巻 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7) に記載される。

【0149】

例えば、スクリュウの長さは1ないし60スクリュウ径であり、好ましくは、35ないし48スクリュウ径である。スクリュウの回転速度は、好ましくは、1分あたり10ないし600回転(rpm)であり、非常に特に好ましくは、25ないし300rpmである。

【0150】

最大処理量はスクリュウの直径、回転速度及び駆動力による。本発明の方法はまた、言及されたパラメータを変えることにより又は投与量を送る計量機を使用することにより最大処理量よりも低いレベルで実施され得る。

【0151】

多数の成分が添加される場合、これらは予備混合されるか又は個々に添加され得る。

【0152】

本発明の添加剤及び所望の更なる添加剤はまた、ポリマー材料に噴霧され得る。それらは他の添加剤（例えば上で示された慣用の添加剤）又はその溶融物を、それら本発明の添加剤及び付加的な他の添加剤がまたこれら他の添加剤と一緒に材料に噴霧され得るように希釈し得る。重合触媒の失活の間の噴霧による添加は特に有利であり；この場合、発生した蒸気は触媒の失活の為に使用され得る。球形に重合されたポリオレフィンの場合において、例えば、付加的に他の添加剤と一緒に、本発明の添加剤は、噴霧により適用されることが有利であり得る。

【0153】

本発明の添加剤及び所望の更なる添加剤はまた、前記ポリマーに、例えば、約1%ないし約40%、好ましくは、約2%ないし約20%の濃度でポリマー中に成分を含有するマスターバッチ（‘濃縮物’）の形態で添加され得る。該ポリマーは、添加剤が最終的に添加されるポリマーと同一の構造である必要はない。そのような操作において、該ポリマ

ーは、粉体、顆粒、溶液、懸濁液の形態で又は乳液の形態で使用され得る。

【 0 1 5 4 】

配合は、成形操作の前又は間に、もしくは、溶解又は分散化合物をポリマーに適用し、その後、所望により、溶媒を蒸発させることによって行われ得る。エラストマーの場合、これらは、ラテックスとして安定化され得る。本発明の添加剤のポリマーへの配合における更なる可能性は、対応するモノマーの重合前、重合間又は重合直後に、もしくは架橋前に、それらを添加することである。これに関して、本発明の添加剤は、そのままの形態又はカプセル形態（例えば、ワックス、オイル又はポリマー中に）で添加され得る。

【 0 1 5 5 】

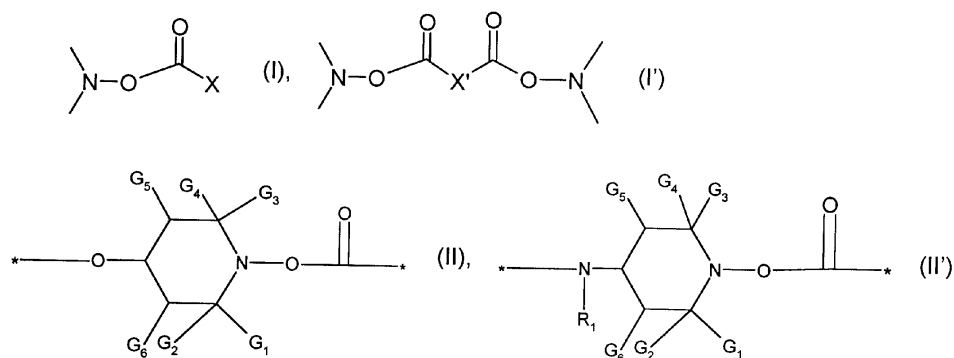
ここに記載された本発明の添加剤を含む材料は、成形品、回転成形品、射出成形品、吹込み成形品、フィルム、テープ、モノフィラメント、繊維、不織布、異形材、接着剤又はパテ、表面コーティング等の製造のために使用される。

【 0 1 5 6 】

また、本発明の更なる局面は、

(i) 式 (I) 又は式 (I ') で表わされる構造要素を有するヒドロキシルアミンエステル、もしくは式 (I I) 又は (I I ') で表わされる繰返し構造単位を有するポリマー状ヒドロキシルアミンエステル

【 化 2 9 】



(式中、

X は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 3 6 のアルキル基、炭素原子数 2 ないし 3 6 のアルケニル基、炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルキニル基、炭素原子数 6 ないし 1 0 のアリール基、- O - 炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基、- O - 炭素原子数 6 ないし 1 0 のアリール基、- NH - 炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基、- NH - 炭素原子数 6 ないし 1 0 のアリール基、- N (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル)₂ 基を表わし、

X' は、直接結合、又は炭素原子数 1 ないし 3 6 のアルキレン基、炭素原子数 2 ないし 3 6 のアルケニレン基、炭素原子数 2 ないし 3 6 のアルキニレン基、- (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - フェニレン - (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - 、もしくは二量体酸からの基を表わし、

G₁、G₂、G₃及びG₄は、独立して、1 ないし 4 の炭素原子を有するアルキル基を表わすか、又は、G₁及びG₂が一緒になり、かつG₃及びG₄が一緒になって、もしくはG₁及びG₂が一緒になるか、又はG₃及びG₄が一緒になって、ペンタメチレン基を表わし、

G₅及びG₆は、独立して、水素原子又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし、

R₁は、炭素原子数 1 ないし 1 2 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 8 のアラルキル基、炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルカノイル基、炭素原子数 3 ないし 5 のアルケノイル基又はベンゾイル基を表わす。)、及び

(i i) ハロゲン化、リン、硼素、シリコン及びアンチモン化合物、金属水酸化物、金属水和物、金属酸化物、及びそれらの混合物からなる群から選択される難燃性化合物、からなる難燃性混合物である。

【 0 1 5 7 】

本発明の更なる局面は、熱可塑性ポリマー製品のための難燃化添加剤としての、上記で定義された相乗混合物の使用、及び熱可塑性ポリマー製品のための難燃化添加剤としての、ヒドロキシルアミンそれ自体の使用である。

【 0 1 5 8 】

上記で示された全ての定義及び好ましいものは、本発明のこれらの局面にも適用される。

【 0 1 5 9 】

以下の実施例で本発明を説明する。

A) ポリスチレンにおける実施例 A 1 - A 8 及び比較例 R A 1 - R A 7

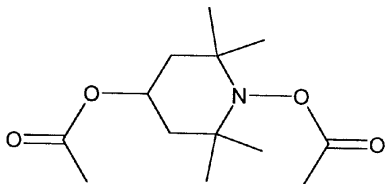
材料：

- ・ B A S F 社製ポリスチレン 1 6 5 H
- ・ デッドシー F R - 2 4 5 (= トリブロモフェノール - シアヌレート)
- ・ カムパイン社製アンチオックス 8 0 / 2 0 (ポリスチレン中に 8 0 % の三酸化アンチモンのマスターバッチ)
- ・ アルドリッチ社製 D C U P (= ジクミルベルオキシド)

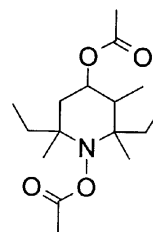
使用したヒドロキシルアミンエステル

【 化 3 0 】

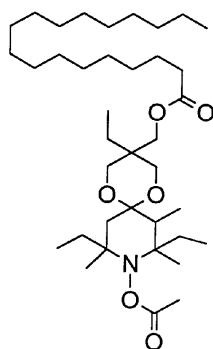
化合物106



化合物116



化合物138



標準方法：

組成物を、ドライブレンドし、二軸スクリー押出し機 W & P Z S K 2 5 中に重量測定しながら供給した。材料を以下の条件で押出した：

温度帯 1 - 6	: 2 0 0
処理量	: 6 k g / 時間
スクリー速度 (R P M)	: 1 0 0 / 分
溶融ダイ温度	: 1 9 7 - 1 9 9
ダイ溶融圧力	: 6 - 2 2 バール
トルク	: 3 7 - 5 6 %

その後、材料を粗砕し、均一なペレットを得た。そのペレットを、以下の条件において

、2度射出成形し、2つの定義した試験バー寸法にした：

【表 6】

プラック寸法 100x100x3 mm (LOI) アーブルグ (Arburg) 270-210-500 シリンダー温度帯 1-3 220-240 °C ダイ温度 240 °C 成形温度 56-57 °C 成形冷却時間 16 秒 射出圧力 600-800 バール 保持圧力 450 バール 背圧 50-80 バール 背圧時間 10 秒 射出速度 50 スケール単位 射出時間 0,5-0,6 秒	UL- 試験バー寸法 127x12,7x0,8 mm アーブルグ (Arburg) 220-350-90 シリンダー温度帯 1-4 205-220 °C ダイ温度 205 °C 成形温度 66-68 °C 成形冷却時間 7-9 秒 射出圧力 1050-1200 バール 保持圧力 700-800 バール 背圧 85-100 バール 背圧時間 3,5-5 秒 射出速度 75-80 ccm/秒 射出時間 0,18-0,23 秒
--	---

10

試験方法：

20

ゴットフェルトMP - Dを使用し、ISO 1133に従ったMFR

ASTM D 2863、BS 2782 PART 141、ISO 4589に従ったLOI

酸素指数による可燃性の決定

UL 94 試験

UL 94 水平及び垂直ブンゼンバーナー試験及び関連国際標準：

- 1．水平燃焼試験；UL 94 HB (ASTM D 5048又はISO 10351)
- 2．垂直燃焼試験；UL 94 V - 0、V - 1又はV - 2 (ASTM D 3801、IEC 707又はISO 1210)。

30

以下の組成物が、押出され、射出成形され、記載された標準方法で試験された（実施例1ないし8、及び比較例（参照）1ないし7）：

表 1

【表 7】

番号	配合	LOI (%O ₂)
対照 RA1	100% ポリスチロール 165 H	18.4
実施例 A1	100% ポリスチロール 165 H 1% 化合物 106	19.1
実施例 A2	100% ポリスチロール 165 H 1% 化合物 116	18.9

40

ヒドロキシアミンエステルのみは、わずかにLOIが増加した。

表 2

【表 8】

番号	配合	LOI (%O ₂)	燃 焼 時 間 UL94 (秒.)	UL94 等級
対照 RA2	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245	21.3	14	V-2
実施例 A3	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 1% 化合物 106	22.7	6	V-2
実施例 A4	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 1% 化合物 116	21.9	3	V-2
対照 RA3	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 3,75% アンチオックス 80/20	21.2	28	
実施例 A5	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 3,75% アンチオックス 80/20 0,5% 化合物 106	21.9	2.5	V-2
実施例 A6	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 3,75% アンチオックス 80/20 1% 化合物 106	22.6	評価出来ず	
実施例 A7	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 3,75% アンチオックス 80/20 0,5% 化合物 116	22.1	6	V-2
実施例 A8	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 3,75% アンチオックス 80/20 1% 化合物 116	23.0	1.3	V-2

典型的な難燃剤と本発明のヒドロキシルアミンエステルとの組合せによって、LOI はかなり増加し、燃焼時間は実質的に減少した。

表 3 は、メルトフローに関して、加工性におけるペルオキシドの悪影響を示す。本発明に従った組成物は、MFR の増加をほとんど示さない。

表 3

10

20

30

40

【表 9】

番号	配合	MFR (200/5)
対照 RA4	100% PS 165 H; 事前の押出しなしに射出成形	3,5
対照 RA1	100% ポリスチロール 165 H	3,5
対照 RA5	100% ポリスチロール 165 H 1% DCUP	51
実施例 A1	100% ポリスチロール 165 H 1% 化合物 106	5,9
実施例 A2	100% ポリスチロール 165 H 1% 化合物 116	5,9
対照 RA2	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245	11
対照 A6	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 1% DCUP	39
実施例 A3	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 1% 化合物 106	11
対照 A3	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 3,75% アンチオックス 80/20	7.2
対照 A7	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 3,75% アンチオックス 80/20 0,5% DCUP	36
実施例 RA6	100% ポリスチロール 165 H 10% デッドシー FR-245 3,75% アンチオックス 80/20 1% 化合物 106	6,6

10

20

30

【 0 1 6 0 】

B) ポリスチレンにおける実施例 B 1 - B 2 及び比較例 R B 1

材料：

- ・ B A S F 社製ポリスチレン 1 6 5 H クリスタルクリアー
- ・ チバ スペシャルティ ケミカルズ社製イルガノックス B 9 2 1
- ・ アルドリッチ社製カルシウム - ステアレート
- ・ アルドリッチ社製 H B C D (= ヘキサブプロモシクロデカン (1 , 2 , 5 , 6 , 9 , 1 0 -))

40

ヒドロキシルアミンエステル：化合物 1 3 8

標準方法：

組成物を、ドライブレンドし、二軸スクリュウ押出し機 W & P Z S K 2 5 中に重量測定しながら供給した。材料を以下の条件で押出した：

温度：

50

	設定：	観察：
帯 1	1 8 0	1 7 8
帯 2	1 9 0	1 8 9
帯 3	1 9 0	1 9 1
帯 4	1 9 2	1 9 0
帯 5	1 9 1	1 9 0
帯 6	1 9 3	1 9 1
熔融（ダイ）		1 9 0

処理量 : 6 k g / 時間
 スクリュー速度（R P M） : 1 0 0 / 分
 ダイ熔融圧力 : 1 4 - 2 5 バール
 トルク : 7 - 2 5 %

10

その後、材料を粗砕し、均一なペレットを得た。そのペレットを、以下のように射出成形した：

【表 1 0】

UL- 試験バー寸法 127x12.7x1.6 mm	
アーブルグ（Arburg） 270-210-500	
シリンダー温度帯 1-3 184-195 °C	
ダイ温度	200 °C
成形温度	42 °C
成形冷却温度	12 秒
射出圧力	600-750 バール
保持圧力	450 バール
背圧	63 バール
背圧時間	6 秒
射出速度	35 スケール単位

20

30

試験方法

U L 9 4 試験

U L 9 4 水平ブンゼンバーナー試験及び関連国際標準：

水平燃焼試験；U L 9 4 H B（A S T M D 5 0 4 8又はI S O 1 0 3 5 1）

以下の組成物が、押出され、圧縮成形され、記載された標準方法で試験された（実施例 B 1 及び B 2、及び比較例（参照 B 1））：

表 4

40

【表 1 1】

番号	PS 195 H	Ix. B921	Ca-ステアレート	HBCD	化合物 138	V2 等級	平均燃焼時間
対照 RB1	100	0.1	0.1	2	-	等級 なし	73 秒
実施例 B1	100	0.1	0.1	1	1	あり	2 秒
実施例 B2	100	0.1	0.1	1	0.5	あり	5 秒

臭化難燃剤とヒドロキシルアミンエステルの組合せは、相乗的により良好な難燃性をも

50

たらしした。

【 0 1 6 1 】

C) 押出発泡ポリスチレンにおける実施例 C 1 - C 3 及び比較例 RC 1 - RC 2

材料：

- ・ B A S F 社製ポリスチレン 1 6 5 H クリスタルクリアー
- ・ チバ スペシャルティ ケミカルズ社製イルガノックス B 9 2 1
- ・ アルドリッチ社製カルシウム - ステアレート
- ・ アルドリッチ社製 H B C D (= ヘキサプロモシクロドデカン (1 , 2 , 5 , 6 , 9 , 1 0 -))
- ・ レーマン & ヴォス社製ルボポー 9 5 7 5 V P

10

ヒドロキシルアミンエステル：化合物 1 3 8

標準方法：

組成物を、ドライブレンドし、二軸スクリュウ押出し機 ホーク T W 1 0 0 レオコード中に重量測定しながら供給した。材料を以下の条件で押出した：

温度：

	設定：	観察：
帯 1	1 6 0	1 8 4
帯 2	1 9 5	1 9 1
帯 3	1 6 4	1 9 1
帯 4	1 3 8	測定不能
帯 5	1 8 2	1 9 1

20

スクリュウ速度 (R P M) ： 4 0 / 分

ダイ溶解圧力 ： 8 - 4 6 バール

トルク ： 8 - 4 8 N m

ダイから取除いた直後に、ストランドが発泡する。発泡密度： 4 0 0 g / l

30

試験方法：

同様の U L 9 4 - 試験

U L 9 4 水平ブンゼンバーナー試験及び関連国際標準：

水平燃焼試験；U L 9 4 H B (A S T M D 5 0 4 8 又は I S O 1 0 3 5 1)

以下の組成物が、押出され、記載された標準方法で試験された (実施例 X P S 1 / X P S 2 / Z P S 3、及び比較例 (参照) X P S - C 1 及び X P S - C 2) ；

表 5

【表 1 2】

番号	PS 195 H	Ix. B921	Ca- ステ アレート	HBCD	化 合 物 138	ルボポー 9575 VP	平均燃焼 速度 [mm/分]
対照 RC1	100	0.1	0.1	2	-	2	4.5
対照 RC2	100	0.1	0.1	3	-	2	2.6
実施例 C1	100	0.1	0.1	2	0.2	2	2.8
実施例 C2	100	0.1	0.1	2	1	2	1.8
実施例 C3	100	0.1	0.1	2	2	2	1.2

40

50

発泡ポリスチレン中において、臭化難燃剤とヒドロキシルアミンエステルとの組合せは、相乗的により良好な難燃性をもたらした。

【 0 1 6 2 】

D) 懸濁ポリスチレンにおける実施例 D 1 及び比較例 R D 1

比較例、参照 R D 1 :

材料 :

溶液 A 1 :

99% スチレン (メルク社製)	104 g	10
98% ペルオキサン PO (ペルガン社製第三ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート)	0.2176 g	
ジクミルペルオキシド (メルク社製)	0.5407 g	
トリプロモ - フェノールシアヌレート FR - 245 (デッドシー社製)	1 g	
ペンタン (メルク社製)	7.17 g	

溶液 B :

98% ポリビニルアルコール MW 13 - 23, 000 (アルドリッチ社製) 6 g を脱イオン水 300 g 中に 90 で溶解させた。

20

重合を、還流冷却器、加圧及び減圧装置、及び攪拌機を備えた二重壁 3 口フラスコ中で行った。混合物 / 溶液をアルゴンでガス抜きした。溶液 A 1 及び溶液 B を窒素雰囲気下及び 1 分あたり 200 回転の攪拌下で反応器中に充填した。圧力を 4 バールに増加させ、混合物を 1 分あたり 600 回転で攪拌し、45 分間以内に 90 まで加熱した。その反応混合物を、4 時間、90 で維持した。温度を、30 分間以内に 110 まで増加させ、更に 90 分間、110 で維持した。反応器を空にする前に、水 (0) 300 g を添加することによって、混合物を冷却した。

冷却された混合物を濾過し、平均直径 0.75 mm のポリスチレン粒子を得た。

収率 (重量測定によって) : 94 %

Mn : 101, 300 g / mol ; Mw : 240, 900 g / mol ; 多分散性 2.4。 30

分子量の特性決定は、テトラヒドロフラン中ポリマーの溶液からのサイズ排除クロマトグラフィーによって実施された。

ポリスチレン粒子は、それらを、篩中に置き、そして、篩を、沸騰水より 1 cm 上に 5 分間置くことによって、発泡させられた。発泡粒子は、110 で圧縮成形され、難燃性を試験するために、15 x 80 x 2 mm の寸法のバーに切断された。

試験バーの発泡密度 : 67 g / l

燃焼時間 : 11 秒 (6 個の試験片の平均、試験設計に類似の UL - 94 水平燃焼試験)

実施例 D 1 :

40

記載された EPS の合成方法を、溶液 A 1 の代わりに溶液 A 2 を使用した事以外は同様に繰返した :

溶液 A 2 :

99% スチレン (メルク社製)	103 g	50
98% ペルオキサン PO (ペルガン社製第三ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート)	0.2107 g	
化合物 138	0.5294 g	
トリプロモ - フェノールシアヌレート FR - 245 (デッドシー社製)	1 g	
ペンタン (メルク社製)	7.04 g	

収率（重量測定によって）：96%

Mn：94,660 g/mol；Mw：192,900 g/mol；多分散性 2.0。

分子量の特性決定は、テトラヒドロフラン中ポリマーの溶液からのサイズ排除クロマトグラフィーによって実施された。

ポリスチレン粒子は、それらを、篩中に置き、そして、篩を、沸騰水より1cm上に5分間置くことによって、発泡させられた。発泡粒子は、110で圧縮成形され、難燃性を試験するために、15×80×2mmの寸法のバーに切断された。

試験バーの発泡密度：78 g/l

燃焼時間：5秒（6個の試験片の平均、試験設計に類似のUL-94水平燃焼試験）

難燃相乗剤としての、ジクミルペルオキシドの代わりに化合物138の使用は、十分に改善された難燃性をもたらした。

【0163】

E) ポリプロピレンにおける実施例E1-E5及び比較例RE1-RE3

材料：

- ・バゼル社製ポリプロピレンプロファックスPH350
- ・チバ スペシャルティ ケミカルズ社製イルガノックスB225
- ・メルク社製ジンコキシド
- ・デッド - シー - プロミングループ社製FR-370トリプロモペンチルホスフェート
- ・デッド - シー - プロミングループ社製Deca（=デカブロモジフェニルエーテル）
- ・メルク社製DCUPジクミルペルオキシド

ヒドロキシルアミンエステル：化合物106及び化合物138

標準方法：

組成物を、ドライブレンドし、二軸スクリュウ押し機 W & P ZSK25中に重量測定しながら供給した。材料を以下の条件で押し出した：

温度：

	設定：	観察：
帯1	145	145
帯2	181	180
帯3	186	186
帯4	188	185
帯5	187	185
帯6	187	186
熔融（ダイ）	185	

処理量：4 kg / 時間
スクリュウ速度（RPM）：100 / 分
ダイ熔融圧力：9 - 15 バール
トルク：35 - 46 %

その後、材料を粗砕し、均一なペレットを得た。そのペレットを、以下のように圧縮成形した。

10

20

30

40

50

ブラック寸法 60 × 60 × 1 mm

フォンチジテーブルプレス

圧力 0.9 MPa

温度 190

方法：

1 分予熱

1 分加圧

1 分圧力開放

3 分加圧

10

試験方法：

ゴットフェルトMP-Dを使用し、ISO 1133に従ったMFR

UL 94 試験

UL 94 水平ブンゼンバーナー試験及び関連国際標準：

水平燃焼試験；UL 94 HB (ASTM D5048又はISO 10351)

以下の組成物が、押出され、圧縮成形され、記載された標準方法で試験された（実施例 E1ないし E5、及び比較例（参照 RE1ないし RE3））：

表 6

20

【表 1 3】

番号	プロファックス PH 350	Ix. B225	Zink- オキド ^o	FR-370	化合物 106	化合物 138	V2 等級	平均燃焼時間
対照 RE1	100	0.1	0.03	3.5	-	-	なし	69
実施例 E1	100	0.1	0.03	3	0.5	-	あり	20
実施例 E2	100	0.1	0.03	3	-	0.1	あり	9
				Deca				
対照 RE2	100	0.1	0.03	5.5	-	-	なし	75
実施例 E3	100	0.1	0.03	5	0.5	-	あり	17
実施例 E4	100	0.1	0.03	5	-	0.1	あり	7

30

臭化難燃剤とヒドロキシルアミンエステルとの組合せは、相乗的により良好な難燃性をもたらした。

表 7

【表 1 4】

番号	プロファックス PH 350	Ix. B225	Zink- オキド ^o	DCUP	NOR 307	MFR (230/2.16)	平均燃焼時間
対照 RE3	100	0.1	0.03	0.1	-	51	81
実施例 E5	100	0.1	0.03	-	0.5	14	68

40

ペルオキシドを添加した場合、参照 RE3 は、MFR に対して有害な影響を示す。これは、ヒドロキシルアミンエステルが NOR である場合起こらない。

フロントページの続き

- (74)代理人 100109690
弁理士 小野塚 薫
- (74)代理人 100131266
弁理士 高 昌宏
- (74)代理人 100093414
弁理士 村越 祐輔
- (74)代理人 100131141
弁理士 小宮 知明
- (72)発明者 ロース, ミカエル
ドイツ国, 6 4 6 8 6 ラウテルタル, ファルトルウェッグ 5
- (72)発明者 シモン, ディーク
ドイツ国, 6 7 1 1 2 ムッタースタッド, ビルケンストラーセ 1 3
- (72)発明者 レスリー, グラント
スイス国, シーエイチ - 4 1 0 3 ボットミンゲン, サーウィラーストラーセ 9 1
- (72)発明者 ネスバドバ, ペーター
スイス国, シーエイチ - 1 7 2 3 マーリー, ルート デス プラレッツ, 8 3 エー
- (72)発明者 キング, ロズウェル, イーストン
アメリカ合衆国, ニューヨーク州 1 0 5 0 7 0, プリーザントビル, ベアー リッジ ロード
7 0 0
- (72)発明者 カブリニディス, ニコラス
アメリカ合衆国, ニューヨーク州 1 0 0 0 1, ニューヨーク, スイート 4, ウェスト サーテ
ィース ストリート 1 8

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開平 0 2 - 1 6 6 1 3 8 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 0 7 2 3 8 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 0 7 0 5 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 1 5 0 6 7 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 2 5 0 0 1 (J P , A)
特表 2 0 0 5 - 5 0 4 1 5 8 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 2 7 6 2 7 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 3 4 3 4 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 101/00
C08K 3/00
C08K 5/00