

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 3 月 3 日(03.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/031505 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 15/08 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) *C09K 15/32* (2006.01)
C08K 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/072149
- (22) 国際出願日: 2015 年 8 月 4 日(04.08.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-173319 2014 年 8 月 27 日(27.08.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 根岸 由典 (NEGISHI Yoshinori); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 本間 靖大 (HONMA Yasuhiro); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 瀬川 昌希 (SEGAWA Masaki); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 株式会社 A D E K A 内 Saitama

(JP). 石塚 勇人 (ISHIZUKA Yuto); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 石井 真理子 (ISHII Mariko); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 本多 一郎 (HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 1 4 番 1 号 郵政福祉琴平ビル 6 階 本多国際特許事務所 Tokyo (JP).

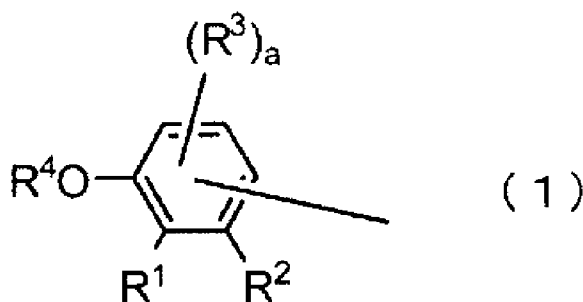
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: THERMAL STABILIZER COMPOSITION AND SYNTHETIC RESIN COMPOSITION INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: 熱安定剤組成物およびこれを用いた合成樹脂組成物



(57) Abstract: Provided are a thermal stabilizer composition that does not generate a phosphorus-based antioxidant odor, and a synthetic resin composition including the same. The stabilizer composition comprises 100 parts by mass of a phosphorus-based antioxidant having a phosphite structure and 0.001-10 parts by mass of a phenolic antioxidant having a substructure represented by general formula (1), (1) (In the general formula (1), R¹, R², R³, and R⁴ are each independently a hydrogen atom, or a hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms, a is an integer of 0-2, and when a is 2, the plurality of R³s may be the same or different.).

(57) 要約: リン系酸化防止剤の臭気が発生しない熱安定剤組成物およびこれを用いた合成樹脂組成物を提供する。ホスファイト構造を有するリン系酸化防止剤 100 質量部、および下記一般式 (1)、(一般式 (1) 中、R¹、R²、R³ および R⁴ は、各々独立して、水素原子、炭素原子数 1~10 の炭化水素基を表し、a は、0~2 の整数を表し、a が 2 の場合、複数の R³ は同じであってもよく、異なるものであってもよい。) で表される部分構造を有するフェノール系酸化防止剤 0.001~10 質量部が含有されてなる安定剤組成物である。



WO 2016/031505 A1



ロツパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：熱安定剤組成物およびこれを用いた合成樹脂組成物 技術分野

[0001] 本発明は、熱安定剤組成物およびこれを用いた合成樹脂組成物に関し、より詳細には、リン系酸化防止剤の臭気が発生しない熱安定剤組成物およびこれを用いた合成樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、結晶性樹脂、非結晶性樹脂、生分解性樹脂、非生分解性樹脂、エンジニアリング樹脂、ポリマーアロイ、天然または合成ゴム、潤滑油、接着剤、塗料等の有機材料は、熱、酸素、光等の作用を受けると、分子切断、分子架橋によって有機材料の強度物性の低下や着色等の外観悪化を伴い、商品価値を著しく損ねることが知られている。このような問題を解決する目的で、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ラクトン系安定剤、ヒドロキシルアミン系酸化防止剤、ビタミンE系酸化防止剤、ヒンダードアミン系安定剤、紫外線吸収剤等の種々の安定剤を併用することで、有機材料を安定化させることが行われている。

[0003] これらの安定剤の中でも、リン系酸化防止剤は、特に加工時の劣化防止効果に優れており、他の安定剤と相乗効果を発揮することができ、プラスチック材料として用いられている樹脂であれば殆どの樹脂に使用可能であり広く用いられている。リン系酸化防止剤は種々の構造の化合物が利用されているが、高温環境下に曝されたり、長期保管されたりすることによって、経時で、独特な臭気のアスファルト臭が発生する場合がある。臭気が発生しているリン系酸化防止剤を樹脂に配合した場合、成形加工時に異臭が発生したり、成形品に臭気が発生したりする場合がある。

[0004] 成形品の臭気改善に関する検討は多数報告されており、例えば、特許文献1では、脂肪酸セルロースエステル系樹脂組成物に融点が40℃を超える亜

リン酸エステル化合物を用いることが提案されている。また、特許文献2では、エポキシ化植物油組成物の臭気の改善を目的として、フェノール系酸化防止剤とホスファイト化合物を含有させることが提案されている。さらに、特許文献3では、塩化ビニル樹脂組成物にエポキシ化植物油を添加したときの臭気の改善を目的として、有機カルボン酸亜鉛塩、アルキルホスファイト化合物を含有させることが提案されている。

[0005] さらにまた、特許文献4では、塩化ビニル系樹脂製のホースを通水させたときに生じる臭気を改善する目的で、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系酸化防止剤を塩化ビニル系樹脂組成物に含有させることが提案されている。また、特許文献5では、メタロセン系ポリエチレンの臭気を改善する目的で、フェノール系酸化防止剤および、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトや(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジ-ホスファイトのリン系安定剤を樹脂組成物に含有させることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平10-306175号公報
特許文献2：特開平6-212185号公報
特許文献3：特開2001-316549号公報
特許文献4：特開平10-330567号公報
特許文献5：特開平11-49890号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、これら特許文献1～5では、成形品(製品)の臭気を改善する方法は提案されているが、リン系酸化防止剤自体のホスファイト臭に対しては何ら検討がなされていない。また、吸着材を用いてホスファイト臭を

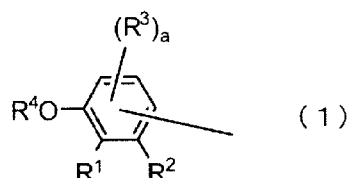
除くことが知られているが、ホスファイト臭の発生を抑制することは困難であった。このように、従来、リン系酸化防止剤の臭気改善については、具体的に検討されていないのが現状である。

[0008] そこで、本発明の目的は、リン系酸化防止剤の臭気が発生しない熱安定剤組成物およびこれを用いた合成樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

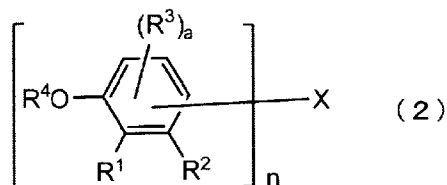
[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ホスファイト構造を有するリン系酸化防止剤と、所定の構造を有するフェノール系酸化防止剤と、を所定の割合で併用することで、上記課題を解消することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明の熱安定剤組成物は、ホスファイト構造を有するリン系酸化防止剤 100 質量部、および下記一般式 (1)、



(一般式 (1) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立して、水素原子、炭素原子数 1～10 の炭化水素基を表し、 a は、0～2 の整数を表し、 a が 2 の場合、複数の R^3 は同じであってもよく、異なるものであってもよい。) で表される部分構造を有するフェノール系酸化防止剤 0.001～10 質量部が含有されてなることを特徴とするものである。

[0011] 本発明の樹脂組成物においては、前記フェノール系酸化防止剤は、下記一般式 (2)、

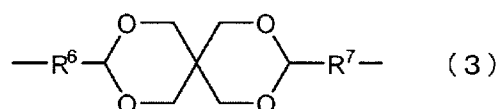


(一般式 (2) 中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、各々独立して、水素原子、炭素原子数 1～10 の炭化水素基を表し、 a は、0～2 の整数を表し、 a が 2 の場

合、複数の R^3 は同じものであっても異なるものであってもよく、 n は1～4の整数であり、

n が1の場合、 X は、炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数1～40のアルコキシ基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、またはこれらの組み合わせを表し、 R^4 は水素原子を表し、

n が2の場合、 X は、炭素原子数1～40のアルキリデン基、炭素原子数6～40のアリーレン基、または下記一般式(3)、



(一般式(3)中、 R^6 および R^7 は、各々独立して、炭素原子数1～40のアルキリデン基、炭素原子数6～40のアリーレン基を表す。)で表される基を表し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基を表すが、少なくとも一つの R^4 は水素原子を表し、

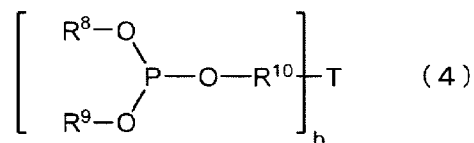
n が3の場合、 X は、炭素原子数1～40のアルカントリイル基、炭素原子数6～40の三価の環状基の何れかを表し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基を表すが、少なくとも一つの R^4 は水素原子を表し、

n が4の場合、 X は、炭素原子数1～40のアルカンテトライル基を表し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基を表すが、少なくとも一つの R^4 は水素原子を表し、

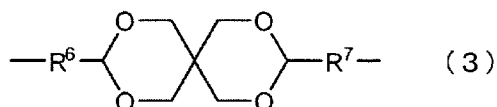
前記アルキル基、前記アルコキシ基、前記アリーレンアルキル基、前記アルキリデン基、前記アルカントリイル基、および前記アルカンテトライル基中のメチレン基は、 $>C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NR^5-$ 、ホスフィン、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスファイト、ホスホラン、ホスホネートまたはこれらの組み合わせで置換されていてもよく、また分岐を有するものであってもよく、 R^5 は、水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)で表される化合物で

あることが好ましい。

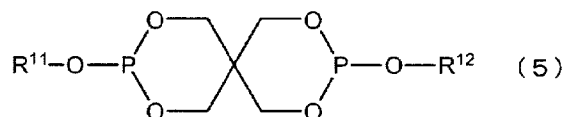
[0012] 本発明の熱安定剤組成物においては、前記リン系酸化防止剤が、下記一般式（４）～（８）、



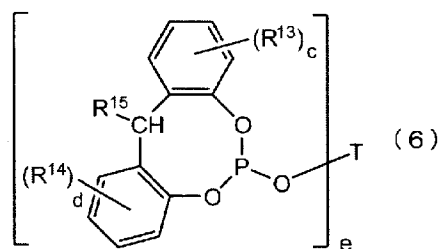
（一般式（４）中、 R^8 および R^9 は、各々独立して、炭素原子数１～４０のアルキル基、炭素原子数６～４０のアリール基、炭素原子数７～４０のアリールアルキル基、炭素原子数３～２５の複素環含有基、またはこれらの組み合わせを表し、 R^8 および R^9 は結合して環状基を形成してもよく、 R^{10} は、直接結合、炭素原子数１～４０のアルキリデン基、炭素原子数６～４０のアリーレン基を表し、 b は、１～３の整数であり、 T は、 b が１の場合、水素原子、炭素原子数１～４０のアルキル基、炭素原子数６～４０のアリール基、炭素原子数３～２５の複素環含有基を表し、 b が２の場合、 T は、炭素原子数１～４０のアルキリデン基、炭素原子数６～４０のアリーレン基、 $-\text{S}-$ 、または下記一般（３）、



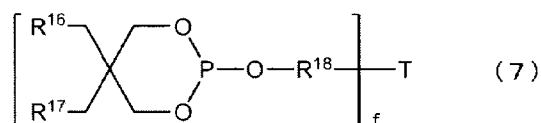
（一般式（３）中、 R^6 および R^7 は、各々独立して、炭素原子数１～４０のアルキリデン基、炭素原子数６～４０のアリーレン基を表す。）を表し、 b が３の場合、 T は、炭素原子数１～４０のアルカントリイル基を表す。）



（一般式（５）中、 R^{11} および R^{12} は、各々独立して、炭素原子数１～４０のアルキル基、炭素原子数６～４０のアリール基を表す。）

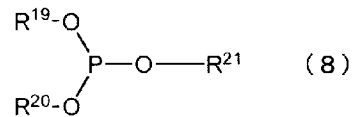


(一般式 (6) 中、 R^{13} および R^{14} は、各々独立して、水素原子、または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、 R^{15} は、水素原子または炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、 T は、前記一般式 (3) 中の T と同じものを表し、 c は、0 ～ 4 の整数を表し、 d は、0 ～ 4 の整数を表し、 e は、1 ～ 3 の整数を表し、 c が 2 以上の場合、複数ある R^{13} は、同じものであっても異なるものであってもよく、 d が 2 以上の場合、複数ある R^{14} は、同じものであっても異なるものであってもよく、 e が 1 の場合、 T は、水素原子、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 3 ～ 25 の複素環含有基を表し、 e が 2 の場合、 T は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキリデン基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリーレン基、 $-S-$ 、または前記一般式 (3) で表される基を表し、 e が 3 の場合、 T は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルカントリイル基を表す。)



(一般式 (7) 中、 R^{16} および R^{17} は、各々独立して、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 40 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 3 ～ 25 の複素環含有基を表し、 R^{18} は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキリデン基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリーレン基を表し、 f は、1 ～ 3 の整数を表し、 f が 1 の場合、 T は、水素原子、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 3 ～ 25 の複素環含有基を表し、 f が 2 の場合、 T は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキリデン基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリーレン基、 $-S-$ 、または前記一般式 (3) で表される基を表し、

f が 3 の場合、T は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルカントリイル基を表す。)



(一般式 (8) 中、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は、各々独立して、水素原子、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキル基、炭素原子 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 3 ～ 25 の複素環含有基を表すが、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は同時に水素原子にならない。) で表される化合物を少なくとも 1 種含むことが好ましい。

[0013] また、本発明の熱安定剤組成物においては、前記ホスファイト構造を有するリン系酸化防止剤の融点は 100℃ 以下であることが好ましい。さらに、本発明の熱安定剤組成物においては、前記一般式 (1) 中の R^1 は *tert*-ブチル基、 R^2 は水素原子、 R^3 はメチル基であることが好ましい。さらにまた、本発明の熱安定剤組成物においては、前記一般式 (2) 中の R^1 は *tert*-ブチル基、 R^2 は水素原子、 R^3 はメチル基であることが好ましい。また、本発明の熱安定剤組成物においては、前記フェノール系酸化防止剤の分子量は、300 ～ 2,000 の範囲内であることが好ましい。

[0014] 本発明の合成樹脂組成物は、合成樹脂 100 質量部に対して、本発明の熱安定剤組成物が 0.001 ～ 10 質量部含有されてなることを特徴とするものである。

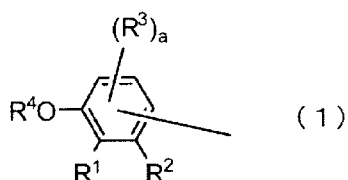
発明の効果

[0015] 本発明によれば、リン系酸化防止剤の臭気が発生しない熱安定剤組成物およびこれを用いた合成樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の熱安定剤組成物について、好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明の熱安定剤組成物は、ホスファイト構造を有するリン系酸化防止剤 100 質量部、および一般式 (1)、



で表される部分構造を有するフェノール系酸化防止剤 0.001～10質量部が含有されてなるものである。ここで、一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～10の炭化水素基を表し、 a は、0～2の整数を表し、 a が2の場合、複数の R^3 は同じであってもよく、異なるものであってもよい。

[0017] まず、本発明の熱安定剤組成物に係るフェノール系酸化防止剤について説明する。

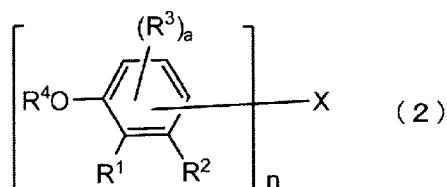
上記一般式(1)で表されるフェノール系酸化防止剤において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 で表される炭素原子数1～10の炭化水素基とは、炭素原子と水素原子で構成される官能基を表し、その分子構造としては、アルカン、アルケン、シクロアルカン、芳香族炭化水素等が挙げられる。これら炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基、イミノ基またはアリール基で中断されていてもよく、炭化水素基中の水素原子が下記の置換基で置換されたものであってもよい。これら中断または置換は組み合わせられていてもよい。

[0018] 炭化水素基中の水素原子を置換する置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルカノイルオキシ基、アルコキシカルボニル基等の鎖状脂肪族基、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ペペリジン、モルホリン、2H-ピラン、4H-ピラン、フェニル、ビフェニル、トリフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピロリジン、ピリンジン、インドリン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、キノリン、イソキノリン、又はシクロアルキル基等の環状脂肪族基が挙げられる。

[0019] 本発明において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、アルキル基、フェニル基であるも

のが好ましく、メチル、ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、*tert*-ペンチル、シクロアルキル、メチルシクロアルキル、2-フェニルプロパン-2-イルの群から選択されるものがより好ましい。特に、 R^1 および R^2 が同時に水素原子ではない化合物は、有機材料に対して優れた耐熱性を付与することができるので特に好ましい。 R^4 は、水素原子であることが好ましい。

[0020] 本発明においてフェノール系酸化防止剤は、下記一般式(2)、

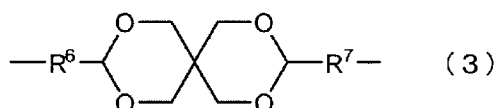


で表される化合物が好ましい。ここで、一般式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、一般式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 と同じ水素原子、炭素原子数1～10の炭化水素基を表す。ただし、 R^4 は、少なくとも一つの R^4 は水素原子である。また、上記一般式(2)中の a は、0～2の整数を表し、 a が2の場合、複数の R^3 は同じものであってもよく、異なるものであってもよい。また、 n は1～4の整数を表す。

[0021] n が1の場合、 X は、炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数1～40のアルコキシ基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、またはこれらの組み合わせの何れかを表し、 R^4 は水素原子を表す。

[0022] n が2の場合、 X は、炭素原子数1～40のアルキリデン基、炭素原子数6～40のアリーレン基、または下記一般式(3)で表される基の何れかを表し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基を表すが、少なくとも一つの R^4 は水素原子を表す。

[0023] 一般式(3)で表される基は下記の構造を有している。ここで一般式(3)中、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立して、炭素原子数1～40のアルキリデン基、炭素原子数6～40のアリーレン基を表す。



[0024] n が 3 の場合、 X は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルカントリイル基、炭素原子数 6 ～ 40 の三価の環状基の何れかを表し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基を表すが、少なくとも一つの R^4 は水素原子を表す。

[0025] n が 4 の場合、 X は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルカンテトライル基を表し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基を表すが、少なくとも一つの R^4 は水素原子を表す。

[0026] 一般式 (2) 中の X で表されるアルキル基、アルコキシ基、アリールアルキル基、アルキリデン基、アルカントリイル基、アルカンテトライル基中のメチレン基は、 $>C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NR^5-$ 、ホスフィン、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスファイト、ホスホラン、ホスホネートまたはこれらの組み合わせで置き換わっていてもよく、これらの基は分岐を有するものであってもよい。ここで、 R^5 は、水素原子または炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。

[0027] 一般式 (2) 中の X で表される炭素原子数 1 ～ 40 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、*i* s o -プロピル、シクロプロピル、ブチル、*s* e c -ブチル、*t* e r t -ブチル、*i* s o -ブチル、ペンチル、*i* s o -ペンチル、*t* e r t -ペンチル、シクロペンチル、4 -エチルー 2 -メチルヘプチル、ヘキシル、2 -メチルヘキシル、3 -メチルヘキシル、シクロヘキシル、4 -メチルシクロヘキシル、2, 4 -ジメチルヘキシル、シクロヘキシル、1, 2, 4 -トリメチルシクロヘキシル、ヘプチル、2 -ヘプチル、3 -ヘプチル、*i* s o -ヘプチル、*t* e r t -ヘプチル、1 -オクチル、*i* s o -オクチル、*t* e r t -オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、イコシル、アダマンチル、ノルボルニル等が挙げられる。

[0028] 一般式(2)中のXで表される炭素原子数1~40のアルコキシ基としては、メチルオキシ、エチルオキシ、*i*so-プロピルオキシ、ブチルオキシ、*sec*-ブチルオキシ、*tert*-ブチルオキシ、*i*so-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、*i*so-ペンチルオキシ、*tert*-ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、2-ヘキシルオキシ、3-ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、4-メチルシクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、2-ヘプチルオキシ、3-ヘプチルオキシ、*i*so-ヘプチルオキシ、*tert*-ヘプチルオキシ、1-オクチルオキシ、*i*so-オクチルオキシ、*tert*-オクチルオキシ等が挙げられる。

[0029] 一般式(2)中のXで表される炭素原子6~40のアリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、フルオレニル、インデニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-*i*so-プロピルフェニル、4-*i*so-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-*i*so-ブチルフェニル、4-*tert*-ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアリルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル、2,5-ジ-*tert*-ブチルフェニル、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル、2,4-ジ-*tert*-ペンチルフェニル、2,5-ジ-*tert*-アミルフェニル、2,5-ジ-*tert*-オクチルフェニル、2,4-ジクミルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、(1,1'-ビフェニル)-4-イル、2,4,5-トリメチルフェニル、フェロセニル等が挙げられる。

[0030] 一般式(2)中のXで表される炭素原子数7~40のアリールアルキル基としては、例えば、ベンジル、1-メチル-1-フェニルエチル、2-フェニルプロパン-2-イル、1-ナフチルメチル、9-アントラセニルメチル

ル、フルオレニル、インデニル、9-フルオレニルメチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、フェネチル、スチリル、シンアミル等が挙げられる。

[0031] 一般式(2)中のXで表される炭素原子数1~40のアルキリデン基としては、上記例示した炭素原子数1~40のアルキル基から、水素原子を1個引き抜いた基を表す。

[0032] 一般式(2)中のXで表される炭素原子数6~40のアリーレン基とは、上記炭素原子数6~40のアリール基で例示した基において、芳香族の水素原子を1個引き抜いた基等が挙げられる。

[0033] 一般式(2)中のXで表される炭素原子数1~40のアルカントリイル基としては、上記例示したアルキル基から水素原子を2個引き抜いた基等が挙げられる。

[0034] 一般式(2)において、Xで表される炭素原子数6~40の三価の環状基とは、上記炭素原子数6~40のアリール基で例示した基において芳香族の水素原子を二個引き抜いた基、イソシアヌル環を有する基、トリアジン環を有する基等が挙げられる。

[0035] 一般式(2)中のXで表される炭素原子数1~40のアルカンテトライル基としては、上記例示した炭素原子数1~40のアルキル基から、水素原子を3個引き抜いた基等が挙げられる。

[0036] 一般式(2)中のR¹、R²、R³およびR⁴で表される炭素原子数1~10の炭化水素基としては、一般式(1)中の炭素原子数1~10の炭化水素基と同じものが挙げられる。

[0037] 本発明においては、アルキル基、アルコキシ基、アリールアルキル基、アルキリデン基、アルカントリイル基、および、アルカンテトライル基中のメチレン基の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。

[0038] 上記置換基としては、例えば、ビニル、アリル、アクリル、メタクリル等のエチレン性不飽和基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；アセチル、2-クロロアセチル、プロピオニル、オクタノイル、アクリロイル

、メタクリロイル、フェニルカルボニル（ベンゾイル）、フタロイル、4-トリフルオロメチルベンゾイル、ピバロイル、サリチロイル、オキザロイル、ステアロイル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル、カルバモイル等のアシル基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；アミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ブチルアミノ、シクロペンチルアミノ、2-エチルヘキシルアミノ、ドデシルアミノ、アニリノ、クロロフェニルアミノ、トリイジノ、アニシジノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ、ナフチルアミノ、2-ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、ホルミルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、tert-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、スルファモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等の置換アミノ基；スルホンアミド基、スルホニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、水酸基、ニトロ基、メルカプト基、イミド基、カルバモイル基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、リン酸基またはカルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、リン酸基の塩等が挙げられる。本発明においては、各置換基は特に断らない限り、さらに置換基を有してもよい。

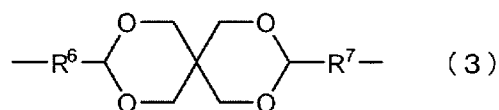
[0039] 本発明の熱安定剤組成物においては、アリール基、アリールアルキレン基、アリーレン基、三価の環状基の水素原子は置換されていてもよい。

[0040] 上記置換基としては、例えば、ビニル、アリル、アクリル、メタクリル等のエチレン性不飽和基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；アセチル、2-クロロアセチル、プロピオニル、オクタノイル、アクリロイル

、メタクリロイル、フェニルカルボニル（ベンゾイル）、フタロイル、4-トリフルオロメチルベンゾイル、ピバロイル、サリチロイル、オキザロイル、ステアロイル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル、カルバモイル等のアシル基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；アミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ブチルアミノ、シクロペンチルアミノ、2-エチルヘキシルアミノ、ドデシルアミノ、アニリノ、クロロフェニルアミノ、トルイジノ、アニシジノ、N-メチルーアニリノ、ジフェニルアミノ、ナフチルアミノ、2-ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、ホルミルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、tert-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルーメトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、スルファモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等の置換アミノ基；スルホンアミド基、スルホニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、水酸基、ニトロ基、メルカプト基、イミド基、カルバモイル基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、ホスフィン、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスファイト、ホスホラン、ホスホネート等のリン化合物またはカルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、ホスフィン、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスファイト、ホスホラン、ホスホネート等のリン化合物の塩等が挙げられ、これらの基はさらに置換されるものであってもよい。

[0041] 本発明の熱安定剤組成物に係るフェノール系酸化防止剤には、上記一般式（2）中のXが、下記一般式（3）で表される基を有する化合物も含む。ここで、一般式（3）中のR⁶、およびR⁷は、それぞれ炭素原子数1～40の

アルキリデン基、および炭素原子数6～40のアリーレン基を表すが、これらは、上記一般式(2)中のXで例示した炭素原子数1～40のアルキリデン基、および、炭素原子数6～40のアリーレン基と同じである。



[0042] 本発明の熱安定剤組成物において、上記一般式(1)で表される部分構造を有するフェノール系酸化防止剤の具体的な化合物としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。ただし、本発明は下記化合物に限定されるものではない。

[0043] 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2-tert-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、スチレン化フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス-(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4-sec-ブチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-sec-ブチルフェノール、2, 2'-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2-メチル-4, 6-ビス(オクチルスルファニルメチル)フェノール、2, 2'-イソブチリデンビス(4, 6-ジメチルフェノール)、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサン-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、2, 2'-オキサミド-ビス[エチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2-エチルヘキシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-エチレンビス(4, 6-ジ-tert-

t-ブチルフェノール)、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸およびC13-15アルキルのエステル、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、ヒンダードフェノールの重合物(アデカパルマロール社製商品名AO.OH998)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-p-クレゾール]、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルベンズ[d,f][1,3,2]-ジオキサホスフォビン、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ビス[モノエチル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネートカルシウム塩、5,7-ビス(1,1-ジメチルエチル)-3-ヒドロキシ-2(3H)-ベンゾフラノンとo-キシレンとの反応生成物、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、DL-α-トコフェノール(ビタミンE)、2,6-ビス(α-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2,6-ビス(α-メチルベンジル)-4-ノニルフェノール、ビス[3,3-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブタン酸]グリコールエステル、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、トリデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,4'-チオビス(6-tert-

t-ブチル-m-クレゾール)、2-オクチルチオ-4,6-ジ(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-s-トリアジン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス[3,3'-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-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(3,5-ジ-tert-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、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3,9-ビス[2-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルヒドロシンナモイルオキシ)-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、トリエチレングリコールビス[β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンオキシエチル]イソシアヌレート、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチ

ルー5-メチル) 4-メチルフェノール、トリス(2, 6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシフェニルメチル) イソシアヌレート、ビス(4-tert-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、2, 6-ビス(α 、 α -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2-シクロヘキシルフェノール)、N-ステアロイル-p-アミノフェノール、2, 2-[(2-ヒドロキシ-5-メチル-m-フェニレン) ビス(ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレン)]、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ジステアリル[2-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシベンジル) マロネート]、3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアミノ)-2, 4-ジオクチルチオ-s-トリアジン、2, 2'-チオビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、6-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアミノ)-2, 4-ジオクチルチオ-s-トリアジン、2, 4-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-6-オクチルチオ-s-トリアジン、ジオクタデシル-4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジルホスホネート、1, 6-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルアミノ] ヘキサン、ジエチル(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ホスホネート、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルモノエチルホスホネートのカルシウム塩、4-ホスファ-3, 5, 8-トリオキサビシクロ[2, 2, 2] オクチルメチル-3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) プロピオネート、2, 4-ジメチル-6-(α -メチルシクロヘキシル) フェノール、2, 2'-ジヒドロキシ-3, 3'-ビス(α -メチルシクロヘキシル)-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、1, 4-ベンゼンジカルボン酸ビス[2-(1, 1-ジメチルエチル)-6-[[3-(1, 1-ジメチルエチル)-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル] メ

チル] -4-メチルフェニル]、N, N' -ビス [2- [2- (3, 5-ジ-
 -tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) エチルカルボニルオキシ]
 エチル] オキサミド、4, 4' -メチレンビス (2, 6-ジ-tert-ブ
 チルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル- α -ジメチルアミノ-
 4-クレゾール、エチレンビス [3, 3' -ビス (4-ヒドロキシ-3-tert-
 ert-ブチルフェニル) ブチレート、2, 2' -ビス (4- [2- (4-
 ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキシナモイル) エトキシ
] フェニル) イソプロパン、N, N' - (1, 3-プロパンジイル) ビス [3,
 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゼンプロパンアミド]
 、オクチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロ肉桂
 酸、ステアリル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフ
 ェニル) プロピオン酸アミド、パルミチル-3- (3, 5-ジ-tert-
 ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アミド、ミリスチル-3-
 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸
 アミド、ラウリル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ
 フェニル) プロピオン酸アミド等の3- (3, 5-ジアルキル-4-ヒドロ
 キシフェニル) プロピオン酸誘導体等を挙げることができる。

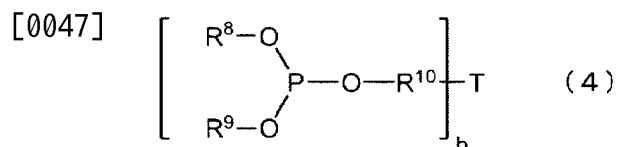
[0044] 本発明において特に好ましいフェノール系酸化防止剤としては、1, 3,
 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -
 s-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-
 ートリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソ
 シアヌレート、1, 1, 3-トリス (2-メチル-5-tert-ブチル-
 4-ヒドロキシフェニル) ブタン、4, 4' -ブチリデンビス (3-メチル
 -6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-
 4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、n-オクタデシ
 ル-3- (3', 5' -ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)
 プロピオネート、テトラキス (メチレン-3- (3, 5-ジ-tert-4-
 ヒドロキシフェニル) プロピオネート) メタン、トリエチレングリコール

ビス（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオネート、3,9-ビス{1,1-ジメチル-2-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニウオキシ}-2,4,8-10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン等、一般式（1）中のR¹およびR²が同時に水素原子ではない化合物が好ましい。

[0045] 本発明の熱安定剤組成物においては、より好ましくは、一般式（1）中のR¹はtert-ブチル基、R²は水素原子、R³はメチル基であるか、一般式（2）中のR¹はtert-ブチル基、R²は水素原子、R³はメチル基である。さらに好ましくは、分子量が300～2,000の範囲内にあるフェノール系酸化防止剤が挙げられる。分子量が300より少ないと揮発しやすくなり、加工時に異臭や成形品の外観に悪影響を与える場合があり、分子量が2,000を超えると合成樹脂との相溶性が悪くなったり、添加量に対する酸化防止効果が小さくなったりする場合がある。

[0046] 次に、本発明の熱安定剤組成物に係るリン系酸化防止剤について説明する。

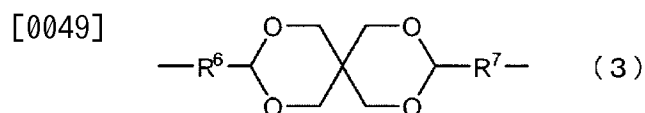
本発明の熱安定剤組成物においては、リン系酸化防止剤は、ホスファイト構造を有するものであればいずれも使用することができるが、下記一般式（4）～（8）で表される化合物が好ましい。



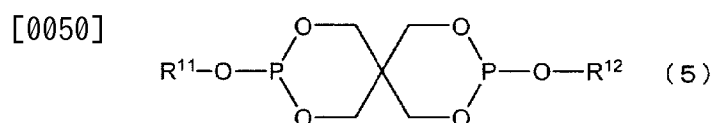
ここで、一般式（4）中、R⁸およびR⁹は、それぞれ独立して、炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子6～40のアリール基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数3～25の複素環含有基、またはこれらの組み合わせの何れかを表し、R⁸とR⁹は結合して環状基を形成してもよい。また、R¹⁰は、直接結合、炭素原子数1～40のアルキリデン基、炭

素原子数 6～40 のアリーレン基を表す。

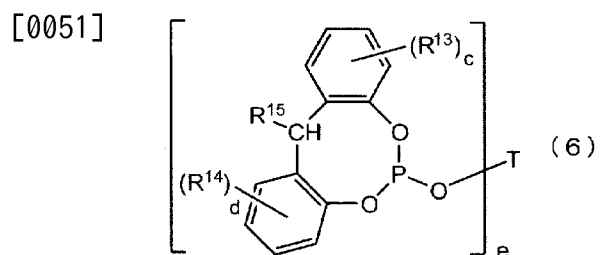
- [0048] 一般式 (4) 中の b は、1～3 の整数を表し、 T は、 b が 1 の場合、水素原子、炭素原子数 1～40 のアルキル基、炭素原子数 6～40 のアリール基、炭素原子数 3～25 の複素環含有基を表し、 b が 2 の場合、 T は、炭素原子数 1～40 のアルキリデン基、炭素原子数 6～40 のアリーレン基、 $-S-$ 、または下記一般式 (3) の基を表し、 b が 3 の場合、 T は、炭素原子数 1～40 のアルカントリイル基を表す。



一般式 (3) 中、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立して、炭素原子数 1～40 のアルキリデン基、炭素原子数 6～40 のアリーレン基を表す。なお、一般式 (4) 中の R^8 および R^9 で表される炭素原子数 1～40 のアルキル基、炭素原子 6～40 のアリール基、炭素原子数 7～40 のアリールアルキル基は、上記一般式 (2) 中の X で表される、炭素原子数 1～40 のアルキル基、炭素原子 6～40 のアリール基、炭素原子数 7～40 のアリールアルキル基と同じものを表す。



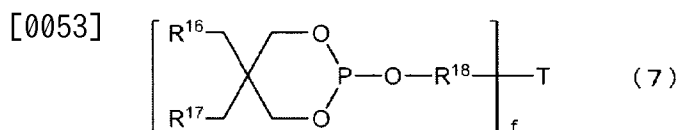
一般式 (5) 中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、炭素原子数 1～40 のアルキル基、炭素原子数 6～40 のアリール基を表す。



一般式 (6) 中、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立して、水素原子、または、炭素原子数 1～10 のアルキル基を表し、 R^{15} は、水素原子または炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す。 T は、上記一般式 (4) 中の T と同じも

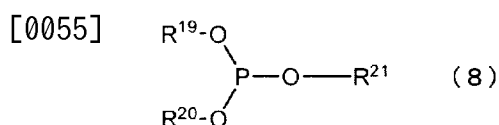
のを表し、 c は、0～4の整数を、 d は、0～4の整数を、 e は、1～3の整数をそれぞれ表す。

- [0052] c が2以上の場合、複数ある R^{13} は、同じものであってもよく、異なるものであってもよい。また、 d が2以上の場合、複数ある R^{14} も、同じものであってもよく、異なるものであってもよい。 e が1の場合、 T は、水素原子、炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数3～25の複素環含有基を表し、 e が2の場合、 T は、炭素原子数1～40のアルキリデン基、炭素原子数6～40のアリーレン基、 $-S-$ 、または上記一般式(3)の基を表し、 e が3の場合、 T は、炭素原子数1～40のアルカントリイル基を表す。



一般式(7)中、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ独立して、炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数1～40のアルコキシ基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数3～25の複素環含有基を表し、 R^{18} は、炭素原子数1～40のアルキリデン基、炭素原子数6～40のアリーレン基を表し、 f は、1～3の整数を表す。

- [0054] f が1の場合、 T は、水素原子、炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数3～25の複素環含有基を表し、 f が2の場合、 T は、炭素原子数1～40のアルキリデン基、炭素原子数6～40のアリーレン基、 $-S-$ 、または上記一般式(3)の基を表し、 f が3の場合、 T は、炭素原子数1～40のアルカントリイル基を表す。



一般式(8)中、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子6～40のアリール基、炭素

原子数 7 ～ 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 3 ～ 25 の複素環含有基を表すが、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は同時に水素原子となることはない。

[0056] 一般式 (4) 中の R^8 および R^9 の炭素原子数 1 ～ 40 のアルキル基、炭素原子 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 40 のアリールアルキル基としては、一般式 (2) 中のものと同じものを挙げるができる。

[0057] 一般式 (4) 中の R^8 および R^9 で表される炭素原子数 3 ～ 25 の複素環含有基としては、ピリジル、ピリミジル、ピリダジル、ピペリジル、ピラニル、ピラゾリル、トリアジル、ピロリル、キノリル、イソキノリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、トリアゾリル、フリル、フラニル、ベンゾフラニル、チエニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、チアジアゾリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、インドリル、2-ピロリジノン-1-イル、2-ピペリドン-1-イル、2, 4-ジオキシイミダゾリジン-3-イル、2, 4-ジオキソキサゾリジン-3-イル、ベンゾトリアゾイル、イソシアヌル環を有する基等が挙げられる。

[0058] 一般式 (4) 中の R^8 および R^9 が結合してなる環状基としては、上記例示したアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、複素環含有基等が連結してリン原子を環状構造に含む基を表し、炭素原子数 3 ～ 25 の範囲内であれば、単環、複合環、集合環等を別途、上記環状構造に含むことができる。

[0059] 一般式 (4) 中の R^{10} で表される炭素原子数 1 ～ 40 のアルキリデン基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリーレン基は、一般式 (3) 中の R^6 および R^7 と同じものを表す。

[0060] 一般式 (4) 中のTで表される炭素原子数 1 ～ 40 のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキリデン基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリーレン基、炭素原子数 1 ～ 40 のアルカントリイル基としては、一般式 (2) 中のXと同じ炭素原子数 1 ～ 40 のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキリデン基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリーレン基、炭素原子数 1 ～ 40 のアルカントリイル基

を表す。

[0061] 一般式(4)中のTで表される炭素原子数3～25の複素環含有基としては、上記R⁸およびR⁹で例示した複素環含有基と同じものを表す。

[0062] 一般式(5)中のR¹¹およびR¹²で表される炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数6～40のアリール基としては、一般式(4)中のR⁸およびR⁹で表される炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数6～40のアリール基と同じものを表す。

[0063] 一般式(6)中のR¹³およびR¹⁴で表される炭素原子数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、*i*so-プロピル、シクロプロピル、ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*i*so-ブチル、ペンチル、*i*so-ペンチル、*tert*-ペンチル、シクロペンチル、4-エチル-2-メチルヘプチル、ヘキシル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、2,4-ジメチルヘキシル、シクロヘキシル、1,2,4-トリメチルシクロヘキシル、ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、*i*so-ヘプチル、*tert*-ヘプチル、1-オクチル、*i*so-オクチル、*tert*-オクチル等が挙げられる。

[0064] 一般式(6)中のR¹⁵で表される炭素原子数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、*i*so-プロピル、シクロプロピル、ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*i*so-ブチル等が挙げられる。

[0065] 一般式(6)中のTは、上記一般式(4)中のbをeに置き換えた以外は、一般式(4)中のTと同じものを表す。

[0066] 一般式(7)中のR¹⁶およびR¹⁷で表される炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数1～40のアルコキシ基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基としては、一般式(2)中のXで例示した炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数1～40のアルコキシ基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数7～40のアリー

ルアルキル基が挙げられる。

- [0067] 一般式(7)中の R^{18} で表される炭素原子数1～40のアルキリデン基、炭素原子数6～40のアリーレン基としては、上記一般式(3)中の R^6 および R^7 と同じものが挙げられる。
- [0068] 一般式(7)中の R^{16} および R^{17} で表される炭素原子数3～25の複素環含有基としては、一般式(4)中の R^8 および R^9 で表される炭素原子数3～25の複素環含有基と同じものを挙げることができる。
- [0069] 一般式(8)中の R^{19} 、 R^{20} および R^{21} で表される炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、および炭素原子数3～25の複素環含有基としては、一般式(4)中の R^8 および R^9 と同じものを挙げるすることができる。
- [0070] 本発明の熱安定剤組成物においては、上記リン系酸化防止剤は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ガソリン留分、水素化ジゼル留分等の不活性溶媒に添加してブレンドしたもの、または、乳化させたもの、複数のリン系酸化防止剤をブレンドしたものも含む。
- [0071] 本発明の熱安定剤組成物においては、リン系酸化防止剤のアルキル基、アルコキシ基、またはアリールアルキル基、アルキリデン基、アルカントリイル基、アルカンテトライル基のメチレン基の部位において、以下の置換基で置換されていてもよく、これらの基が分岐を有するものであってもよい。
- [0072] 置換基としては、例えば、ビニル、アリル、アクリル、メタクリル等のエチレン性不飽和基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；アセチル、2-クロロアセチル、プロピオニル、オクタノイル、アクリロイル、メタクリロイル、フェニルカルボニル(ベンゾイル)、フタロイル、4-トリフルオロメチルベンゾイル、ピバロイル、サリチロイル、オキザロイル、ステアロイル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル、カルバモイル等のアシ

ル基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；アミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ブチルアミノ、シクロペンチルアミノ、2-エチルヘキシルアミノ、ドデシルアミノ、アニリノ、クロロフェニルアミノ、トルイジノ、アニシジノ、N-メチルーアニリノ、ジフェニルアミノ、ナフチルアミノ、2-ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、ホルミルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、tert-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルーメトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、スルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等の置換アミノ基；スルホンアミド基、スルホニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基、水酸基、ニトロ基、メルカプト基、イミド基、カルバモイル基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、リン酸基またはカルボキシ基、スルホ基、ホスホン酸基、リン酸基の塩等が挙げられる。本発明においては、各置換基は特に断らない限り、さらに上記の置換基で置換されていてもよい。また、上記置換基が炭素原子を含む場合は、上記の各基の炭素原子数は、これら置換基中の炭素原子を含む。

[0073] 本発明におけるホスファイト構造を有するリン系酸化防止剤の具体的な構造を下記に例示するが、本発明は下記の化合物に限定されるものではない。

[0074] 一般式（4）で表されるリン系酸化防止剤としては、例えば、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジイソオクチルホスファイト、ヘプタキストリホスファイト、トリイソデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジイソオクチルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェ

ニルトリデシルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジフェニルホスファイト、トリス（ジプロピレングリコール）ホスファイト、ジノニルフェニルビス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（4-ヒドロキシ-2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、ジフェニルモノ-ortho-フェニルホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、ジイソデシルモノフェニルホスファイト、トリス（トリデシル）ホスファイト、ジフェニルモノ-2-エチルヘキシルホスファイト、ジフェニルモノトリデシルホスファイト、ジフェニルヒドロゲンホスファイト、1, 1'-ジメチル-2, 2'-オキシジエチレンビス（ジフェニルホスファイト）、ビス（2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル）-エチルホスフィット、ジオレイルヒドロゲンホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス（トリデシル）ホスファイト、ジ（デシル）モノフェニルホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル）ホスファイト、トリス〔2-tert-ブチル-4-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ）-5-メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、トリステアリルホスファイト等が挙げられる。

[0075] 一般式（5）で表されるリン系酸化防止剤としては、例えば、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ（トリデシル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、3, 9-ビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェノキシ）-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ〔5. 5〕ウンデカン、3, 9-ビス（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ〔5. 5〕ウンデカン、ビス（2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール

ジホスファイト、ビス（２，４－ジクミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラフェニル－テトラ（トリデシル）ペンタエリスリトールテトラホスファイト、３，９－ビス（４－ノニルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスフェススピロ〔５，５〕ウンデカン等が挙げられる。

[0076] 一般式（６）で表されるリン系酸化防止剤としては、例えば、２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－*tert*－ブチルフェニル）オクチルホスファイト、２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－*tert*－ブチルフェニル）－２－エチルヘキシルホスファイト、２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－*tert*－ブチルフェニル）ノニルホスファイト、２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－*tert*－ブチルフェニル）－オクタデシルホスファイト、６，６’，６’’－〔ニトリロトリス（エチレンオキシ）〕トリス（２，４，８，１０－テトラ－*tert*－ブチルジベンゾ〔*d*，*f*〕〔１，３，２〕ジオキサホスフェピン）、ビス〔２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－*tert*－アミルフェニル）－４，４’－イソプロピリデンジフェニルジホスファイト等が挙げられる。

[0077] 一般式（７）で表されるリン系酸化防止剤としては、例えば、５，５－ジエチル－２－（２，４，６－トリ－*tert*－ブチルフェノキシ）－１，３，２－ジオキサホスフィナン等が挙げられる。

[0078] 一般式（８）で表されるリン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、デシルジフェニルホスファイト、トリオクチルフェニルホスファイト、オクタデシルジフェニルホスファイト、トリス（メチルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（エチルフェニル）ホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリス（トリデシルホスファイト）、トリオクタデシルホスファイト、ジラウリルヒドロゲンホスファイト等が挙げられる。

[0079] また、一般式（４）～（８）以外のホスファイト構造を有するリン系酸化

防止剤としては、例えば、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)フルオロホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、テトラフェニルジプロピルグリコールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリレンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-n-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタントリホスファイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニルジトリデシル)ホスファイト、トリス(2-[(2, 4, 8, 10-テトラキス-tert-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-6-イル)オキシ]エチル)アミン、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニル-2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールホスファイト等が挙げられる。

[0080] 本発明の熱安定剤組成物においては、本発明に係るホスファイト構造を有するリン系酸化防止剤は、2種以上を混合して使用してもよい。

[0081] 本発明の熱安定剤組成物に係るリン系酸化防止剤としては、融点が100℃以下である化合物が、本発明の効果が顕著となるので、好ましく用いることができる。融点が100℃以下のホスファイト化合物としては、例えば、トリデシルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビスノニルフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、ビスフェノールAと炭素原子数12~15の混合アルコールのホスファイト、ジフェニル-2-エチルヘキシルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、1, 1-ブチリデンビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)とトリデシルアルコールのホスファイト、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-

ブチルフェニル) ブタンとトリデシルアルコールのホスファイト等が挙げられる。

[0082] 本発明の熱安定剤組成物は、上記ホスファイト構造を有するリン系酸化防止剤100質量部に対して、フェノール系酸化防止剤0.001~10質量部含有されてなるものである。好ましくは、0.01~5質量部、より好ましくは、0.03~3質量部である。0.001質量部より少ないと、本発明の効果が得られなくなる場合があり、10質量部を超えると、リン系酸化防止剤にフェノール系酸化防止剤が溶解できずに残留する場合がある。フェノール系酸化防止剤が残留すると、加工時に液体でフィードする際にスクリーンが目詰まりして加工性に悪影響する場合があるので好ましくない。

[0083] 本発明の熱安定剤組成物には、本発明の所期の効果を損なわない範囲で、通常一般に用いられる樹脂添加剤を配合することができる。樹脂添加剤としては、例えば、チオエーテル系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、造核剤、難燃剤、難燃助剤、滑剤、充填剤、金属石鹸、ハイドロタルサイト類、帯電防止剤、顔料、染料等を挙げることができる。これら樹脂添加剤は、本発明の熱安定剤組成物に含有させてもよいが、本発明の熱安定剤組成物とは別に合成樹脂に添加してもよい。

[0084] 上記チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、テトラキス[メチレン-3-(ラウリルチオ)プロピオネート]メタン、ビス(メチル-4-[3-n-アルキル(C12/C14)チオプロピオニルオキシ]5-tert-ブチルフェニル)スルファイド、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ラウリル/ステアリルチオジプロピオネート、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、ジステアリル-ジサルファイドが挙げられる。

[0085] 上記チオエーテル系酸化防止剤を用いる場合、本発明の熱安定剤組成物を合成樹脂に配合した際に、合成樹脂100質量部に対し、チオエーテル系酸

化防止剤 0.001～10 質量部、より好ましくは、0.01～0.5 質量部となるようにチオエーテル系酸化防止剤を用いることが好ましい。

[0086] 上記紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5,5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-tert-オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステル、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-アクリロイルオキシエチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-tert-ブチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-tert-オクチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-tert-ブチルフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-tert-アミル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロ

キシ-4-(2-メタクリロイルオキシメチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール等の2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；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-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-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-(3-C12~13混合アルコキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)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-(2-アクリロイルオキシエトキシ)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-(2,4-ジヒドロキシ-3-アリルフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン等の2-(2-ヒドロキシフェニル)-4,6-ジアリール-1,3,5-トリアジン類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクチル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ドデシル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、テトラデシル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ヘキサデシル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、オクタデシル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ベヘニル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリド等の置

換オキザニリド類；エチル- α -シアノ- β ， β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類；各種の金属塩、または金属キレート、特にニッケル、クロムの塩、またはキレート類等が挙げられる。

[0087] 上記紫外線吸収剤を用いる場合、本発明の熱安定剤組成物を合成樹脂に配合した際に、合成樹脂100質量部に対し、紫外線吸収剤0.001～5質量部、より好ましくは、0.01～0.5質量部となるように紫外線吸収剤を用いることが好ましい。

[0088] 上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1,2,2,4,4-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3,5-ジ-tert-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-ピペリジノール／コハク酸ジエチル重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン／2,4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン／2,4-ジクロロ-6-tert-オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1,5,8,12-テトラキス〔2,4-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テト

ラメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] -1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] -1, 5, 8-12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] アミノウンデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] アミノウンデカン、ビス{4-(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル) ピペリジル} デカンジオナート、ビス{4-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ウンデシルオキシ) ピペリジル} カーボナート、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 T I N U V I N NOR 371 等が挙げられる。

[0089] 上記ヒンダードアミン系光安定剤を用いる場合、本発明の熱安定剤組成物を合成樹脂に配合した際に、合成樹脂100質量部に対し、ヒンダードアミン系光安定剤0.001~5質量部、より好ましくは、0.005~0.5質量部となるようにヒンダードアミン系光安定剤を用いることが好ましい。

[0090] 上記造核剤としては、例えば、安息香酸ナトリウム、4-tert-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウムおよび2ナトリウムビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボキシレート等のカルボン酸金属塩、ナトリウムビス(4-tert-ブチルフェニル)ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェートおよびリチウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート等のリン酸エステル金属塩、ジベンジリデンソルビトール、ビス(メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(3, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、およびビス(ジメチルベンジリデン)ソルビトール等の多価アルコール誘導体、N, N', N''-トリス〔2-メチルシク

ロヘキシル] - 1, 2, 3-プロパントリカルボキサミド、N, N', N' - トリシクロヘキシル-1, 3, 5-ベンゼントリカルボキサミド、N, N' - ジシクロヘキシルナフタレンジカルボキサミド、1, 3, 5-トリ (ジメチルイソプロピルアミノ) ベンゼン等のアミド化合物等を挙げることができる。

[0091] 上記造核剤を用いる場合、本発明の熱安定剤組成物を合成樹脂に配合した際に、合成樹脂100質量部に対し、造核剤0.001～5質量部、より好ましくは、0.005～0.5質量部となるように造核剤を用いることが好ましい。

[0092] 上記難燃剤としては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2, 6-ジキシレニルホスフェート、レゾルシノールビス (ジフェニルホスフェート)、(1-メチルエチリデン)-4, 1-フェニレンテトラフェニルジホスフェート、1, 3-フェニレンテトラキス (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート、株式会社ADEKA製 商品名アデカスタブFP-500、株式会社ADEKA製 商品名アデカスタブFP-600、株式会社ADEKA製 商品名アデカスタブFP-800等の芳香族リン酸エステル、フェニルホスホン酸ジビニル、フェニルホスホン酸ジアリル、フェニルホスホン酸 (1-ブテニル) 等のホスホン酸エステル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸メチル、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体等のホスフィン酸エステル、ビス (2-アリルフェノキシ) ホスファゼン、ジクレジルホスファゼン等のホスファゼン化合物、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸ピペラジン、ピロリン酸ピペラジン、ポリリン酸ピペラジン、リン含有ビニルベンジル化合物および赤リン等のリン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ヘキ

サブプロモベンゼン、ペンタプロモトルエン、エチレンビス（ペンタプロモフェニル）、エチレンビステトラプロモフタルイミド、1，2-ジプロモ-4-（1，2-ジプロモエチル）シクロヘキサン、テトラプロモシクロオクタン、ヘキサプロモシクロドデカン、ビス（トリプロモフェノキシ）エタン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリスチレンおよび2，4，6-トリリス（トリプロモフェノキシ）-1，3，5-トリアジン、トリプロモフェニルマレイミド、トリプロモフェニルアクリレート、トリプロモフェニルメタクリレート、テトラプロモビスフェノールA型ジメタクリレート、ペンタプロモベンジルアクリレート、および、臭素化スチレン等の臭素系難燃剤等を挙げることができる。これら難燃剤はフッ素樹脂等のドリップ防止剤や多価アルコール、ハイドロタルサイト等の難燃助剤と併用することが好ましい。

[0093] 上記難燃剤を用いる場合、本発明の熱安定剤組成物を合成樹脂に配合した際に、合成樹脂100質量部に対し、難燃剤0.01～50質量部、より好ましくは、10～30質量部となるように難燃剤を用いることが好ましい。

[0094] 上記滑剤は、成形体表面に滑性を付与し傷つき防止効果を高める目的で加えられる。滑剤としては、例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド；ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド等を挙げることができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0095] 上記滑剤を用いる場合、本発明の熱安定剤組成物を合成樹脂に配合した際に、合成樹脂100質量部に対し、滑剤0.01～2質量部、より好ましくは、0.03～0.5質量部となるように滑剤を用いることが好ましい。

[0096] 上記充填剤としては、例えば、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ガラス粉末、ガラス繊維、クレー、ドロマイト、シリカ、アルミナ、チタン酸カリウムウィスカー、ワラステナイト、繊維状マグネシウムオキシサルフ

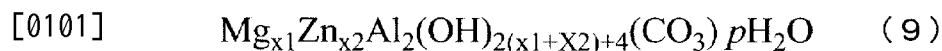
エート等を挙げることができ、粒子径（繊維状においては繊維径や繊維長およびアスペクト比）を適宜選択して用いることができる。また、充填剤は、必要に応じて表面処理したものをを用いることができる。

[0097] 上記充填剤を用いる場合、本発明の熱安定剤組成物を合成樹脂に配合した際に、合成樹脂 100 質量部に対し、充填剤 0.01～80 質量部、より好ましくは、1～50 質量部となるように充填剤を用いることが好ましい。

[0098] 上記金属石鹸としては、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛等の金属と、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の飽和または不飽和脂肪酸の塩が用いられる。

[0099] 上記金属石鹸を用いる場合、本発明の熱安定剤組成物を合成樹脂に配合した際に、合成樹脂 100 質量部に対し、金属石鹸 0.001～10 質量部、より好ましくは、0.01～5 質量部となるように用いることが好ましい。

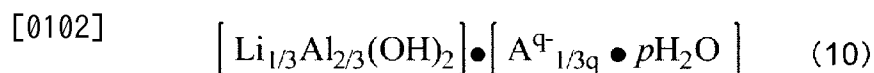
[0100] 上記ハイドロタルサイト類としては、天然物や合成物として知られるマグネシウム、アルミニウム、水酸基、炭酸基および任意の結晶水からなる複合塩化合物であり、マグネシウムまたはアルミニウムの一部をアルカリ金属や亜鉛等他の金属で置換したものや水酸基、炭酸基を他のアニオン基で置換したものが挙げられる。具体的には、例えば、下記一般式（9）で表されるハイドロタルサイトの金属をアルカリ金属に置換したもの、また、A⁺—Li⁺系のハイドロタルサイト類としては、下記一般式（10）で表される化合物も用いることができる。



ここで、一般式（9）中、 x_1 および x_2 はそれぞれ下記式、

$$0 \leq x_2 / x_1 < 10, \quad 2 \leq x_1 + x_2 \leq 20$$

で表される条件を満たす数を表し、 p は 0 または正の数を表す。



ここで、一般式（10）中、 A^{q-} は、 q 価のアニオンを表し、 p は 0 または正の数を表す。また、上記ハイドロタルサイト類における炭酸アニオンは、

一部を他のアニオンで置換したものでもよい。

[0103] 上記ハイドロタルサイト類は、結晶水を脱水したものであってもよく、ステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイン酸アルカリ金属塩等の高級脂肪酸金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩等の有機スルホン酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステルまたはワックス等で被覆されたものであってもよい。

[0104] 上記ハイドロタルサイト類は、天然物であってもよく、また合成品であってもよい。該化合物の合成方法としては、特公昭46-2280号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭51-29129合公報、特公平3-36839号公報、特開昭61-174270号公報、特開平5-179052号公報等に記載されている公知の方法が挙げられる。また、上記ハイドロタルサイト類は、その結晶構造、結晶粒子等に制限されることなく使用することができる。

[0105] 上記ハイドロタルサイト類を用いる場合、本発明の熱安定剤組成物を合成樹脂に配合した際に、合成樹脂100質量部に対し、ハイドロタルサイト類0.001～5質量部、より好ましくは、0.05～3質量部となるようにハイドロタルサイト類を用いることが好ましい。

[0106] 上記帯電防止剤としては、例えば、脂肪酸第四級アンモニウムイオン塩、ポリアミン四級塩等のカチオン系帯電防止剤；高級アルコールリン酸エステル塩、高級アルコールEO付加物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アニオン型のアルキルスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルコールエチレンオキシド付加物硫酸エステル塩、高級アルコールエチレンオキシド付加物リン酸エステル塩等のアニオン系帯電防止剤；多価アルコール脂肪酸エステル、ポリグリコールリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル等のノニオン系帯電防止剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等の両性型アルキルベタイン、イミダゾリン型両性活性剤等の両性帯電防止剤等を挙げることができる。かかる帯電防止剤は単独で用いてもよく、また、2種類以上の帯電防止剤を組み合わせ用いてもよい。

[0107] 上記帯電防止剤を用いる場合、本発明の熱安定剤組成物を合成樹脂に配合した際に、合成樹脂100質量部に対し、帯電防止剤0.03～2質量部、より好ましくは、0.1～0.8質量部となるように帯電防止剤を用いることが好ましい。

[0108] 上記顔料としては、市販の顔料を用いることもでき、例えば、ピグメントレッド1、2、3、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48、49、88、90、97、112、119、122、123、144、149、166、168、169、170、171、177、179、180、184、185、192、200、202、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、254；ピグメントオレンジ13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65、71；ピグメントイエロー1、3、12、13、14、16、17、20、24、55、60、73、81、83、86、93、95、97、98、100、109、110、113、114、117、120、125、126、127、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、166、168、175、180、185；ピグメントグリーン7、10、36；ピグメントブルー15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：5、15：6、22、24、56、60、61、62、64；ピグメントバイオレット1、19、23、27、29、30、32、37、40、50等が挙げられる。

[0109] 上記染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、トリアリールメタン染料、キサンテン染料、アリザリン染料、アクリジン染料、スチルベン染料、チアゾール染料、ナフトール染料、キノリン染料、ニトロ染料、インダミン染料、オキサジン染料、フタロシアニン染料、シアニン染料等の染料等が挙げられ、これらは複数を混合して用いてもよい。

[0110] 本発明の熱安定剤組成物は吸着剤を添加して処理することができる。吸着剤による処理は、臭気のさらなる抑制や不純物質を除去できるので好ましい。

。上記吸着剤としては、例えば活性白土、活性炭、ゼオライト、無機・有機系の合成吸着剤、イオン交換樹脂、吸着樹脂、シリカゲル、シリカアルミナ吸着剤、アルミナゲル、活性アルミナ、二酸化珪素等が挙げられる。

[0111] 熱安定剤組成物と吸着剤とを接触させる際の時間は、吸着剤の種類やその使用量に応じて適宜決定すればよい。また、熱安定剤組成物と吸着剤とを接触させた後はフィルター等を用いることにより、熱安定剤組成物と吸着剤とを分離することができる。

[0112] 本発明の熱安定剤組成物によって安定化可能な合成樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、結晶性樹脂、非結晶性樹脂、生分解性樹脂、非生分解性樹脂、天然産製樹脂、汎用樹脂、エンジニアリング樹脂、ポリマーアロイ等を挙げることができる。

[0113] 次に、本発明の合成樹脂組成物について説明する。

本発明の合成樹脂組成物は、合成樹脂 100 質量部に対して、本発明の熱安定剤組成物を 0.001 ~ 10 質量部含有する。本発明の合成樹脂組成物に使用できる合成樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルペンテン、ポリ-4-メチルペンテン、エチレン-プロピレン共重合体等の α -オレフィンの単重合体または共重合体、これらの α -オレフィンと共役ジエンまたは非共役ジエン等の多不飽和化合物、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等との共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート・イソフタレート、ポリエチレンテレフタレート・パラオキシベンゾエート、ポリブチレンテレフタレート等の直鎖ポリエステルや酸変性ポリエステル、脂肪族ポリエステル等の生分解性樹脂、液晶ポリエステル、ポリカプロラクタムおよびポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド、液晶ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、スチレンおよび/または α -メチルスチレンと他の単量体（例えば、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、メタクリル酸メチル、ブタジエン、アクリロニトリル等）との共重合体（例えば、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS）樹

脂、アクリロニトリル―ブタジエンスチレン共重合体（ABS）樹脂、メチルメタクリレート―ブタジエンスチレン共重合体（MBS）樹脂、耐熱ABS樹脂等）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、塩化ゴム、塩化ビニル―酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル―エチレン共重合体、塩化ビニル―塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル―塩化ビニリデン―酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル―アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル―マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル―シクロヘキシルマレイミド共重合体等の含ハロゲン樹脂、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸オクチル等の（メタ）アクリル酸エステルの重合物、ポリエーテルケトン、ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、直鎖または分岐のポリカーボネート、石油樹脂、クマロン樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、熱可塑性ポリウレタン、繊維素系樹脂等の熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性ポリウレタン等の熱硬化性樹脂；天然ゴム、3-ヒドロキシブチラート等の微生物産製脂肪族ポリエステル、微生物産製脂肪族ポリアミド、デンプン、セルロース、キチン・キトサン、グルテン・ゼラチン等天然産製樹脂、汎用樹脂、エンジニアリング樹脂、ポリマーアロイ等、いずれの種類の樹脂でもよい。ここでいうポリマーアロイとは高分子多成分系のことであり、共重合によるブロックポリマーであってもよく、混合等によるポリマーブレンドでもよい。

[0114] さらに、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブタジエンスチレン共重合ゴム、ブタジエン―アクリロニトリル共重合ゴム、アクリロニトリル―ブタジエンスチレン共重合ゴム、エチレンとプロピレン、ブテン-1等の α -オレフィンとの共重合ゴム、更にエチレン― α -オレフィンおよびエチリデンノルボルネン、シクロペンタジエン等の非共役ジエン類との三元共重合体ゴム等のエラストマー、 α -オレフィンのエラストマー、シリコン樹脂等で

あってもよく、これら樹脂および／またはエラストマーやゴムをアロイ化またはブレンドしたものであってもよい。

[0115] 上記合成樹脂は、立体規則性、比重、重合触媒の種類、重合触媒の除去の有無や程度、結晶化の度合い、温度や圧力等の重合条件、結晶の種類、X線小角散乱で測定したラメラ晶のサイズ、結晶のアスペクト比、芳香族系または脂肪族系溶媒への溶解度、溶液粘度、熔融粘度、平均分子量、分子量分布の程度、分子量分布におけるピークがいくつあるか、共重合体にあってはブロックであるかランダムであるか、各モノマーの配合比率等により安定化効果の発現に差異が生じることはあるものの、いかなる合成樹脂を選択した場合においても適用可能である。

[0116] 本発明の合成樹脂組成物においては、上記合成樹脂は、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリブテンー1、ポリー3ーメチルペンテン、ポリー4ーメチルペンテン、エチレンープロピレン共重合体等の α -オレフィンの単重合体または共重合体等のポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、塩化ゴム、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルーエチレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデンー酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーマレイン酸エステル共重合体、塩化ビニルーシクロヘキシルマレイミド共重合体等の含ハロゲン樹脂であるものが発明の効果が顕著であるので好ましい。

[0117] 本発明の熱安定剤組成物を上記合成樹脂に配合する方法としては、特に限定されず、公知の樹脂添加剤の配合技術を用いることができる。例えば、上記合成樹脂を重合する際に予め重合系に添加する方法、重合途中で添加する方法、重合後に添加する方法の何れも用いることができる。また、上記合成樹脂の重合後に配合する場合は、安定化する合成樹脂の粉末やペレットとヘンシェルミキサー等で混合したものを押出機等の加工機器を用いて混練する方法、本発明の熱安定剤組成物をマスターバッチにした後に合成樹脂に配合

する方法等を挙げることができる。用いる加工機器の種類や加工温度、加工後の冷却条件等も特に制限なく用いることができ、得られる樹脂物性が用途に適したものになるように適宜、ブレンド条件を選択することができる。また、本発明の熱安定剤組成物を単独または他の樹脂添加剤あるいは充填剤等に含浸させることで顆粒にしたものを合成樹脂に配合することができる。

[0118] 本発明の熱安定剤組成物の使用量は、上記合成樹脂 100 質量部に対して、0.001～10 質量部、好ましくは 0.01～3 質量部、より好ましくは、0.03～0.5 質量部の範囲内である。0.001 質量部未満の場合、必要な安定化効果が得られない場合があり、10 質量部を超える場合、成形品から熱安定剤組成物がブリードアウトして成形品の外観を損ねてしまう場合がある。ただし、上記の使用量は、最終製品の成形品における使用量を表すものであり、例えば、マスターバッチのように、後の工程で合成樹脂に添加して成形加工することにより、熱安定剤組成物が希釈化されて、成形品中の熱安定剤組成物の配合量が、本発明の数値範囲内になる場合、マスターバッチにおける使用量が、10 質量部を超えるものであってもよい。

[0119] 本発明の合成樹脂組成物の用途は特に限定されていないが、自動車部品、建築資材、農業用資材、包装用資材、日用雑貨、家電材料、ハウジング、繊維材料、玩具等に用いることができる。特に、食品用包装材、飲料用ボトル容器、調味料容器等臭気に敏感な用途に有益である。

[0120] 本発明の合成樹脂組成物は、公知の成形方法により成形することができる。例えば、押出成形、射出成形、中空成形、ブロー成形、フィルム、シート等の公知の成形技術を挙げることができる。

実施例

[0121] 以下、本発明の熱安定剤組成物について実施例および比較例を用いてより詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例等により制限されるものではない。

[0122] <実施例 1-1～実施例 1-10、比較例 1-1～比較例 1-10>

表 1～表 4 に示す配合で熱安定剤組成物を 10 g 調製し、ガラス製の 10

0 mL サンプル瓶に入れて密封し、50℃のオーブンに静置し、10名のパネラーにより熱安定剤組成物の臭気に関する官能試験を行った。

[0123] 比較例 1-1 は、トリイソデシルホスファイト以外は何も加えずに評価した。

比較例 1-2 は、トリイソデシルホスフェート以外は何も加えずに評価した。

比較例 1-10 は、トリイソデシルホスファイトに対し、吸着剤として協和化学工業株式会社製商品名キョーワード 300 を 2 質量% 加え、5 分間スターラーで攪拌したあと濾紙で濾別し、吸着剤を分離したトリイソデシルホスファイトを用いて評価した。

[0124] (臭気)

臭気の評価は、熱安定剤組成物の調製直後、50℃のオーブンに静置して14日経過後、および、30日経過後のそれぞれの時点において、サンプル瓶の蓋を僅かに開けて、瓶口の臭気を嗅ぐ方法で下記の評価基準に従って評価した。結果を表1～表4に併記する。

5：不快になるほどの強い臭気を感じた。

4：強い臭気を感じた。

3：臭気を感じた。

2：僅かに臭気を感じた。

1：殆ど臭気が感じられなかった。

[0125] (濁り)

濁りの評価は、熱安定剤組成物を調製した際に、濁りの有無について目視で評価した。結果を表1～表4に併記する。

[0126]

[表1]

		実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5
トリイソデシルホスファイト		100	100	100	100	100
フェノール系酸化防止剤 1		0.01	0.1	1	—	—
フェノール系酸化防止剤 2		—	—	—	0.01	0.1
フェノール系酸化防止剤 3		—	—	—	—	—
官能試験 (臭気)	製造直後	1	1	1	1	1
	14 日経過	1	1	1	1	1
	30 日経過	2	1	1	2	1
濁り		なし	なし	なし	なし	なし

[0127] [表2]

		実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9	実施例 1-10
トリイソデシルホスファイト		100	100	100	100	100
フェノール系酸化防止剤 1		—	—	—	—	—
フェノール系酸化防止剤 2		5	—	—	—	—
フェノール系酸化防止剤 3		—	0.01	0.1	5	10
官能試験 (臭気)	製造直後	1	1	1	1	1
	14 日経過	1	1	1	1	1
	30 日経過	1	2	1	1	1
濁り		なし	なし	なし	なし	なし

フェノール系酸化防止剤 1 : 1, 1, 3-トリス (2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン

フェノール系酸化防止剤 2 : 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

フェノール系酸化防止剤 3 : n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート

[0128] [表3]

		比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4	比較例 1-5
トリイデシルホスファイト		100	—	—	—	—
トリイデシルホスフェート		—	100	100	100	100
フェノール系酸化防止剤 1		—	—	—	—	—
フェノール系酸化防止剤 2		—	—	0.01	0.1	1
フェノール系酸化防止剤 3		—	—	—	—	—
HALS-1		—	—	—	—	—
チオエーテル-1		—	—	—	—	—
アミン-1		—	—	—	—	—
吸着剤-1		—	—	—	—	—
官能試験 (臭気)	製造直後	2	2	1	1	1
	14 日経過	3	3	2	1	1
	30 日経過	5	5	3	3	1
濁り		なし	なし	なし	なし	あり

HALS-1 : 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル
-1-オキシル

チオエーテル-1 : 4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール

アミン-1 : トリ-2-プロパノールアミン

吸着剤-1 : 協和化学工業株式会社製商品名キョーワード300

[0129]

[表4]

		比較例 1-6	比較例 1-7	比較例 1-8	比較例 1-9	比較例 1-10
トリイデシルホスファイト		100	100	100	100	100
トリイデシルホスフェート		—	—	—	—	—
フェノール系酸化防止剤 1		—	—	—	—	—
フェノール系酸化防止剤 2		—	—	—	—	—
フェノール系酸化防止剤 3		20	—	—	—	—
HALS-1		—	0.5	—	—	—
チオエーテル-1		—	—	0.5	—	—
アミン-1		—	—	—	0.5	—
吸着剤-1		—	—	—	—	2.0
官能試験 (臭気)	製造直後	1	2	2	2	2
	14 日経過	1	3	3	3	3
	30 日経過	1	5	5	5	5
濁り		あり	なし	なし	なし	なし

[0130] 比較例 1-1 および比較例 1-2 より、フェノール系酸化防止剤を加えていないホスファイトおよびホスフェートを配合した場合経時で臭気が強くなることが確認できた。比較例 1-3 および比較例 1-4 より、ホスフェート 100 質量部に対するフェノール系酸化防止剤の配合量が 0.1 質量部以下の熱安定剤組成物は、製造直後は臭気を抑制できたものの加熱環境下に置いた場合、臭気が強くなる結果となった。比較例 1-5 より、ホスフェートにフェノール系酸化防止剤を 1 質量部配合した場合、加熱環境下に置いても臭気を抑制できたが、ホスフェートにフェノール系酸化防止剤が溶け残り、濁りが生じていた。比較例 1-6 より、ホスファイトにフェノール系酸化防止剤を 20 質量部配合した場合、フェノール系酸化防止剤が溶け残った。比較例 1-7 ～比較例 1-9 よりフェノール以外の酸化防止剤および光安定剤を添加したが臭気の改善効果が得られなかった。また、比較例 1-10 より吸

着剤による処理を行ったが、臭気の改善には至らなかった。

[0131] これらに対し、実施例 1-1～実施例 1-10 より、ホスファイト構造のリン系酸化防止剤 100 質量部に対し、フェノール系酸化防止剤を加えることにより臭気を抑制し、加熱環境下における臭気の悪化を抑制できることを確認できた。また、実施例 1-10 より、ホスファイト構造のリン系酸化防止剤 100 質量部に対し、フェノール系酸化防止剤を 10 質量部配合した熱安定剤組成物に濁りは見られず、熱安定剤組成物としての使用に問題ないことを確認できた。

[0132] <実施例 2-1～2-2、比較例 2-1～2-5>

次に、本発明の熱安定剤組成物を合成樹脂に配合した場合の熱安定化効果について、以下の手順で評価した。

[0133] 190℃、2.16kg 荷重によるメルトフローレート (MFR) が 5g/10min である低密度ポリエチレン 100 質量部に対し、表 5 に記載の熱安定剤組成物 0.05 質量部、炭酸カルシウム 0.05 質量部、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート 0.05 質量部を添加し、ロッキングミキサーを用いて 30 分間混合した。混合後、単軸押出機株式会社ディ・ディ・エム製商品名 OEX3024) を用いて、熔融温度 230℃、スクリー速度 30rpm の加工で造粒し、ペレットを製造した。得られたペレットを繰り返し造粒することにより、熱安定化効果を評価した。熱安定剤組成物は、サンプル瓶にいれて 50℃ のオーブンに 30 日間静置したものをを用いて評価した。ただし、比較例 2-1 は熱安定剤組成物を配合しなかった以外は、実施例 2-1 と同様に造粒して評価した。

[0134] (MFR)

造粒して得られたペレットを採取し、JIS K 7210 (温度: 190℃, 2.16kg 加重) に準拠して、メルトフローレート (MFR: g/10min) を測定した。

[0135] (加工時の臭気)

造粒時における臭気について、下記の評価基準に基づいて評価した。結果を表5に併記する。

5：不快になるほどの強い臭気を感じた。

4：強い臭気を感じた。

3：臭気を感じた。

2：僅かに臭気を感じた。

1：殆ど臭気が感じられなかった。

[0136] [表5]

	実施例 2-1	実施例 2-2	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-5
トリイデシルホスファイト	100	100	—	100	—	—	—
トリイデシルホスフェート	—	—	—	—	100	100	100
フェノール系酸化防止剤1	0.1	—	—	—	—	—	1
フェノール系酸化防止剤2	—	0.1	—	—	—	0.1	—
MFR(g/10min) 1回目	4.8	4.8	4.8	4.8	4.6	4.6	4.6
MFR(g/10min) 3回目	4.8	4.8	4.6	4.7	4.4	4.1	4.2
MFR(g/10min) 5回目	4.7	4.7	4.6	4.6	4.0	4.1	4.2
加工時の臭気	1	1	1	3	3	2	1

[0137] 比較例2-2および比較例2-3より、フェノール系酸化防止剤を配合せずにホスファイトまたはホスフェートを配合した場合、加工時に臭気が発生した。比較例2-4および比較例2-5より、ホスフェートにフェノール系酸化防止剤を配合すると臭気は改善されるが、造粒を繰り返し行くと樹脂のMFRが低下した。MFRの低下は、ホスフェートによる熱安定化効果が不足して、樹脂に架橋反応が発生したり、ゲルが生成したためと考えられる。ゲルの発生は、成形品、特にフィルム・シートにおいてフィッシュアイが生じる原因となり得るものであり、成形品の外観を損ねる。

[0138] これらに対し、実施例2-1および実施例2-2より、本発明の熱安定剤組成物を用いた樹脂組成物は加工時の臭気発生を抑制することができ、樹

脂のMFRも維持することが確認できた。本発明の熱安定剤組成物を配合した合成樹脂組成物は、加工時の臭気を抑制し、かつ、樹脂に対して優れた耐熱性を有するものであることが確認できた。

[0139] <実施例3-1～実施例3-7、比較例3-1～比較例3-5>

重合度1,050の塩化ビニル樹脂100質量部に対し、ジイソノニルфтаレート50質量部、エポキシ化大豆油（株式会社ADEKA製商品名アデカスタブO-130P）3質量部、バリウム／亜鉛系安定剤（株式会社ADEKA製商品名AP-551）0.5質量部、および、予め表6および表7に記載の熱安定剤組成物1質量部を調整したものをブレンドし、加工温度170℃、ロール回転数30rpm、ロール混練時間5分間の条件でロール加工を行い、厚み0.7mmのシートを得た。

[0140] 表6および表7に記載の熱安定剤組成物は、サンプル瓶にいれて50℃のオーブンに30日間静置したものをを用いて評価した。ただし、比較例3-1は熱安定剤組成物を配合しなかった以外は、実施例3-1と同様にしてロール加工を行い、比較例3-5は、ホスファイトにフェノール系酸化防止剤を添加して熱安定剤組成物を調製することは行わずに、実施例3-2の熱安定剤組成物と同一組成になるようにホスファイトとフェノール系酸化防止剤を別々に塩化ビニル樹脂に添加した以外は、実施例3-1と同様にロール加工を行って厚み0.7mmのシートを得た。

[0141] （試験片の作成）

得られたシートを重ねて180℃に加熱して、プレスして厚み2mmのシートを作成し、これを試験片とした。試験片は室温環境下で1日静置後、分光測色計（SC-T；スガ試験機株式会社製）を用いて着色性（Y.I.）を評価した。また、ロール加工時の臭気の有無、および、試験片の加熱後の臭気について下記の方法で評価した。これらの結果について下記表6、7に示す。

[0142] （試験片加熱後の臭気）

試験片を1平方センチ大に切断したもの10gをサンプル瓶に入れて密封

し、50℃のオーブンに24時間経過後、サンプル瓶を取り出して蓋を僅かに開け、瓶口の臭気について下記の方法で評価した。

5：不快になるほどの強い臭気を感じた。

4：強い臭気を感じた。

3：臭気を感じた。

2：僅かに臭気を感じた。

1：殆ど臭気が感じられなかった。

[0143] [表6]

	実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 3-4	実施例 3-5	実施例 3-6
トリイテ [®] シルホスファイト	100	100	100	100	100	100
トリイテ [®] シルホスフェート	—	—	—	—	—	—
フェノール系酸化防止剤1	0.01	0.1	—	—	—	—
フェノール系酸化防止剤2	—	—	0.01	0.1	—	—
フェノール系酸化防止剤3	—	—	—	—	0.001	0.01
加工時の臭気	2	1	2	1	3	2
着色性(Y.I.)	35	36	37	37	36	37
成形品加熱後の臭気	2	1	2	1	3	2

[0144]

[表7]

	実施例 3-7	比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3	比較例 3-4	比較例 3-5
トリイソデシルホスファイト	100	—	100	—	—	100
トリイソデシルホスフェート	—	—	—	100	100	—
フェノール系酸化防止剤 1	—	—	—	—	0.1	0.1
フェノール系酸化防止剤 2	—	—	—	—	—	—
フェノール系酸化防止剤 3	0.1	—	—	—	—	—
加工時の臭気	1	1	5	5	3	5
着色性(Y.I.)	37	45	35	45	47	36
成形品加熱後の臭気	1	1	5	5	3	5

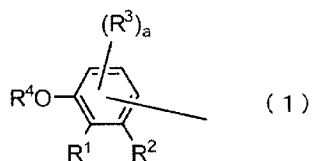
[0145] 比較例 3-3 および比較例 3-4 より、ホスフェートにフェノール系酸化防止剤を添加すると加工時および加熱環境下の成形品の臭気を抑制できるが、成形品の着色は改善できなかった。また、比較例 3-5 よりホスファイトにフェノール系酸化防止剤を添加して調製された熱安定剤組成物を配合して臭気が改善された合成樹脂組成物と同一組成であっても、合成樹脂に対して、ホスファイトとフェノール系酸化防止剤を別々に添加した場合は、臭気が改善されなかった。

[0146] これらに対し、実施例 3-1～3-7 より、本発明の合成樹脂組成物の成形品は、加工時および、加熱環境下に置かれた成形品の臭気の発生を抑制でき、熱安定剤組成物を添加していない比較例 3-1 よりも成形品の着色を抑制できることが確認できた。

[0147] 以上より、本発明は、ホスファイト臭を抑制した熱安定剤組成物を提供するものであり、当該熱安定剤組成物を配合した本発明の合成樹脂組成物は、加工時や加熱環境下における成形品におけるホスファイト臭の発生を抑え、成形品の着色も抑制でき熱安定化効果に優れる。本発明の熱安定剤組成物およびそれを配合してなる合成樹脂組成物は、ホスファイト臭が忌避される用途において、特に有用である。

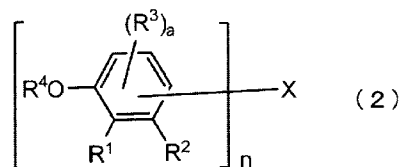
請求の範囲

[請求項1] ホスファイト構造を有するリン系酸化防止剤 100質量部、および下記一般式(1)、



(一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立して、水素原子、炭素原子数1～10の炭化水素基を表し、 a は、0～2の整数を表し、 a が2の場合、複数の R^3 は同じであってもよく、異なるものであってもよい。)で表される部分構造を有するフェノール系酸化防止剤0.001～10質量部が含有されてなることを特徴とする熱安定剤組成物。

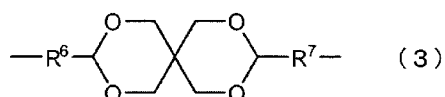
[請求項2] 前記フェノール系酸化防止剤が、下記一般式(2)、



(一般式(2)中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、各々独立して、水素原子、炭素原子数1～10の炭化水素基を表し、 a は、0～2の整数を表し、 a が2の場合、複数の R^3 は同じものであっても異なるものであってもよく、 n は1～4の整数であり、

n が1の場合、 X は、炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数1～40のアルコキシ基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、またはこれらの組み合わせを表し、 R^4 は水素原子を表し、

n が2の場合、 X は、炭素原子数1～40のアルキリデン基、炭素原子数6～40のアリーレン基、または下記一般式(3)、



(一般式(3)中、 R^6 および R^7 は、各々独立して、炭素原子数1～40のアルキリデン基、炭素原子数6～40のアリーレン基を表す。)で表される基を表し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基を表すが、少なくとも一つの R^4 は水素原子を表し、

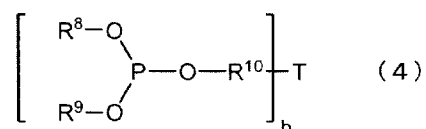
n が3の場合、 X は、炭素原子数1～40のアルカントリイル基、炭素原子数6～40の三価の環状基の何れかを表し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基を表すが、少なくとも一つの R^4 は水素原子を表し、

n が4の場合、 X は、炭素原子数1～40のアルカンテトライル基を表し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基を表すが、少なくとも一つの R^4 は水素原子を表し、

前記アルキル基、前記アルコキシ基、前記アリーレンアルキル基、前記アルキリデン基、前記アルカントリイル基、および前記アルカンテトライル基中のメチレン基は、 $>C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NR^5-$ 、ホスフィン、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスファイト、ホスホラン、ホスホネートまたはこれらの組み合わせで置換されていてもよく、また分岐を有するものであってもよく、 R^5 は、水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)で表される化合物である請求項1記載の熱安定剤組成物。

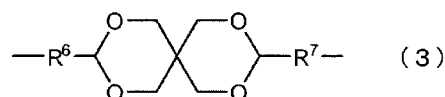
[請求項3]

前記リン系酸化防止剤が、下記一般式(4)～(8)、

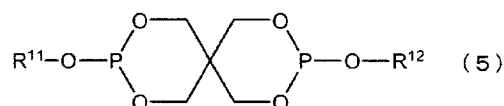


(一般式(4)中、 R^8 および R^9 は、各々独立して、炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数3～25の複素環含有基、またはこれらの組み合わせを表し、 R^8 および R^9 は結合して環状基を形成してもよく、 R^{10} は、直接結合、炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数3～25の複素環含有基、またはこれらの組み合わせを表し、 R^{10} は、直接結合、炭素原子数1～40のアルキル基、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数3～25の複素環含有基、またはこれらの組み合わせを表す。)で表される化合物である請求項3記載の熱安定剤組成物。

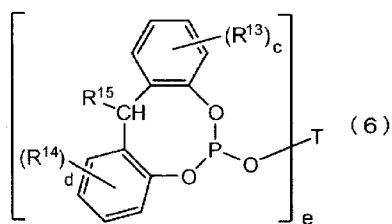
ルキリデン基、炭素原子数 6～40 のアリーレン基を表し、 b は、1～3 の整数であり、 T は、 b が 1 の場合、水素原子、炭素原子数 1～40 のアルキル基、炭素原子数 6～40 のアリール基、炭素原子数 3～25 の複素環含有基を表し、 b が 2 の場合、 T は、炭素原子数 1～40 のアルキリデン基、炭素原子数 6～40 のアリーレン基、 $-S-$ 、または下記一般 (3)、



(一般式 (3) 中、 R^6 および R^7 は、各々独立して、炭素原子数 1～40 のアルキリデン基、炭素原子数 6～40 のアリーレン基を表す。) を表し、 b が 3 の場合、 T は、炭素原子数 1～40 のアルカントリル基を表す。)

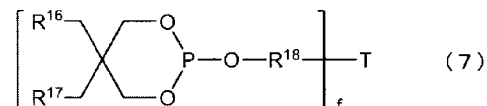


(一般式 (5) 中、 R^{11} および R^{12} は、各々独立して、炭素原子数 1～40 のアルキル基、炭素原子数 6～40 のアリール基を表す。)

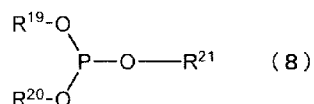


(一般式 (6) 中、 R^{13} および R^{14} は、各々独立して、水素原子、または炭素原子数 1～10 のアルキル基を表し、 R^{15} は、水素原子または炭素原子数 1～4 のアルキル基を表し、 T は、前記一般式 (3) 中の T と同じものを表し、 c は、0～4 の整数を表し、 d は、0～4 の整数を表し、 e は、1～3 の整数を表し、 c が 2 以上の場合、複数ある R^{13} は、同じものであっても異なるものであってもよく、 d が 2 以上の場合、複数ある R^{14} は、同じものであっても異なるものであってもよく、 e が 1 の場合、 T は、水素原子、炭素原子数 1～4

0 のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 3 ～ 25 の複素環含有基を表し、 e が 2 の場合、 T は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキリデン基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリーレン基、 $-S-$ 、または前記一般式 (3) で表される基を表し、 e が 3 の場合、 T は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルカントリイル基を表す。)



(一般式 (7) 中、 R^{16} および R^{17} は、各々独立して、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 40 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 3 ～ 25 の複素環含有基を表し、 R^{18} は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキリデン基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリーレン基を表し、 f は、1 ～ 3 の整数を表し、 f が 1 の場合、 T は、水素原子、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 3 ～ 25 の複素環含有基を表し、 f が 2 の場合、 T は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキリデン基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリーレン基、 $-S-$ 、または前記一般式 (3) で表される基を表し、 f が 3 の場合、 T は、炭素原子数 1 ～ 40 のアルカントリイル基を表す。)



(一般式 (8) 中、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は、各々独立して、水素原子、炭素原子数 1 ～ 40 のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 3 ～ 25 の複素環含有基を表すが、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は同時に水素原子にならない。) で表される化合物を少なくとも 1 種含む請求項 1 記載の熱安定剤組成物。

[請求項4]

前記ホスファイト構造を有するリン系酸化防止剤の融点が 100℃

以下である請求項 1 記載の熱安定剤組成物。

- [請求項5] 前記一般式 (1) 中の R^1 が *tert*-ブチル基、 R^2 が水素原子、 R^3 がメチル基である請求項 1 記載の熱安定剤組成物。
- [請求項6] 前記一般式 (2) 中の R^1 が *tert*-ブチル基、 R^2 が水素原子、 R^3 がメチル基である請求項 2 記載の熱安定剤組成物。
- [請求項7] 前記フェノール系酸化防止剤の分子量が、300～2,000 の範囲内である請求項 1 記載の熱安定剤組成物。
- [請求項8] 合成樹脂 100 質量部に対して、請求項 1 記載の熱安定剤組成物が 0.001～10 質量部含有されてなることを特徴とする合成樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/072149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K15/08(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/524(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09K15/32(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K15/08, C08K5/13, C08K5/524, C08L101/00, C09K15/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-218437 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 September 1987 (25.09.1987), claims; page 2, lower left column, line 15 to page 3, upper right column, line 10; examples 1 to 7 (particularly, examples 3, 7) & EP 238140 A2 claims 1 to 13; page 8, line 6 to page 10, line 15; examples 1 to 7 (particularly, examples 3, 7)	1-8
X	US 3950305 A (Hoechst AG), 13 April 1976 (13.04.1976), claims 1 to 4; column 2, line 14 to examples 1 to 8 & JP 48-97953 A & GB 1426650 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 October 2015 (26.10.15)

Date of mailing of the international search report
02 November 2015 (02.11.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/072149

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-212185 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 02 August 1994 (02.08.1994), claim 1; examples 1 to 4 (Family: none)	1-8
A	JP 2011-195623 A (JSR Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims 1 to 5; examples 1 to 9 (Family: none)	1-8
A	JP 62-141117 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 June 1987 (24.06.1987), claims; invention examples 1, 9 to 11 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K15/08(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/524(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09K15/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K15/08, C08K5/13, C08K5/524, C08L101/00, C09K15/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 62-218437 A (三菱レイヨン株式会社) 1987.09.25, 特許請求の範囲、第2頁左下欄15行目から第3頁右上欄10行目、実施例1-7 (特に実施例3、7) & EP 238140 A2 (請求項1-13、第8頁6行目から第10頁15行目、実施例1-7 (特に実施例3、7))	1-8
X	US 3950305 A (Hoechst Aktiengesellschaft) 1976.04.13, 請求項1-4、第2欄14行目から実施例1-8 & JP 48-97953 A & GB 1426650 A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増永 淳司

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 5 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 6-212185 A (旭電化工業株式会社) 1994.08.02, 請求項 1、実施例 1－4 (ファミリーなし)	1－8
A	JP 2011-195623 A (J S R 株式会社) 2011.10.06, 請求項 1－5、実施例 1－9 (ファミリーなし)	1－8
A	JP 62-141117 A (東洋紡績株式会社) 1987.06.24, 特許請求の範囲、本発明例 1、9－1 1 (ファミリーなし)	1－8