

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4707784号
(P4707784)

(45) 発行日 平成23年6月22日 (2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日 (2011.3.25)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G	79/02	(2006.01)	C O 8 G	79/02	
C O 8 J	3/22	(2006.01)	C O 8 J	3/22	C E S
C O 8 K	3/32	(2006.01)	C O 8 K	3/32	
C O 8 K	5/36	(2006.01)	C O 8 K	5/36	
C O 8 L	23/00	(2006.01)	C O 8 L	23/00	

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-76237
 (22) 出願日 平成11年3月19日 (1999.3.19)
 (65) 公開番号 特開平11-322940
 (43) 公開日 平成11年11月26日 (1999.11.26)
 審査請求日 平成18年3月6日 (2006.3.6)
 (31) 優先権主張番号 19812224:1
 (32) 優先日 平成10年3月20日 (1998.3.20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 597109656
 クラリアント・プロダクテ・(ドイツ
 ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ
 レンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、65929フランク
 ルト・アム・マイン、ブリューニングスト
 ラーセ、50
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相乗的安定剤混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

PC1₃ と 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジ第三ブチル
 ジフェニル-スルフィドとの部分縮合によって得ることのできる、燐含有量 2 ~ 4 重量 %
 でそして 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジ第三ブチルジフェ
 ニル-スルフィドの含有量 0.5 ~ 50 重量 % のオリゴマー安定剤混合物とグリコールピ
 ス〔3, 3-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-第三ブチルフェニル)ブタノエート〕と
 よりなる相乗安定剤混合物。

【請求項 2】

オリゴマー安定剤混合物の燐含有量が 2.3 ~ 3.5 重量 % でそして 2, 2'-ジメチ
 ル-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジ第三ブチルジフェニル-スルフィドの含有量
 が 8 ~ 35 重量 % である、請求項 1 に記載の相乗安定剤混合物。

10

【請求項 3】

酸素、光および熱の有害な作用に対してポリオレフィンを安定化するための請求項 1 ま
 たは 2 に記載の相乗安定剤混合物。

【請求項 4】

ポリオレフィンが金属または金属イオンと接触している請求項 3 に記載の相乗安定剤混
 合物。

【請求項 5】

請求項 1 のオリゴマー安定剤混合物を 0.01 ~ 5 重量 % の濃度で含有する、請求項 1

20

の相乗安定剤混合物を含有するポリオレフィン組成物。

【請求項 6】

ポリオレフィンが、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリエチレンまたはポリプロピレンのコポリマー、または架橋したポリオレフィンである請求項 5 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 7】

チオ - 補助安定剤または燐酸塩も存在する請求項 5 または 6 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 8】

マスターバッチである請求項 6 または 7 に記載のポリオレフィン組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、金属化合物によって促進される、有機物質、特に有機ポリマーの分解 - および劣化を著しく遅くする新規の安定剤混合物に関する。

【0002】

有機物質、特に合成樹脂は金属、金属イオンおよび金属含有化合物と色々な形で接触している。この種の接触は、特に合成樹脂を製造するために使用される金属触媒が残留する場合に避けることが不可能である。有機ポリマーを加工する間にも該ポリマーが金属表面と接触する沢山の形態がある。更に種々の金属含有化合物は特別な効果を達成するために合成樹脂に意図的に混入される。それらの例には金属含有安定剤、顔料およびフィラーがある。更に有機ポリマーは、ケーブル用被覆材料、パイプおよび電子部品の場合に一般的である様に、最終的用途において金属と直接的に非常にたびたび接触している。

20

【0003】

全ての有機化合物と同様に合成樹脂も自然に劣化する。機能的性質に損傷を及ぼしそして最終的には有機物質の分解をも伴うこの劣化の過程は促進剤によって促進される恐れがありそして安定剤によって遅延させることができる。金属および金属含有化合物が一般にこの種の分解および劣化過程を促進させることは公知である (R.Gaechter, H.Mueller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive(プラスチック用添加剤ハンドブック)、Carl Hanser Verlag Munich、Vienna; 第 3 版、1989; 第 2 章、第 109 頁以降参照)。

30

【0004】

三塩化燐 (1) と 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィド (2) とから製造される縮合生成物を他の化学品との混合物状態で使用することはドイツ特許出願公開 (A) 第 1, 153, 894 号明細書に記載されている。しかしながらこの生成物自体の安定化効果に関しては指摘がない。この縮合生成物はこの文献においてはノニルフェノールとアセトンとから製造される縮合生成物と組合せておよびジラウリル - チオジプロピオナートと組み合わせられて使用されていない (比較例 5)。ドイツ特許出願公開 (A) 第 1, 153, 894 号明細書には、銅で汚染されたポリプロピレンへの熱および酸素の有害な作用に対して上記混合物の安定化作用が説明されている。

40

【0005】

(1) と (2) とで製造された縮合生成物だけの能力および有機物質に対する安定剤としてのその用途はドイツ特許出願公開 (A) 第 3, 029, 176 号明細書まで開示されなかった。そこに記載された化合物は全ての有機溶剤に不溶性である三次元架橋したポリマーであり、4.9%の燐含有量を有している (ドイツ特許出願公開 (A) 第 3, 029, 176 号明細書、第 2 頁第 17 行; 第 5 頁、実施 3)。この文献は 50 ~ 500 の重合度を有する高分子量の不溶性縮合生成物の対重合体安定化作用を説明している (第 3 頁第 45 行)。酸素および熱の有害な作用に対する安定化が説明されている。そこで使用される原料 (1) および (2) は縮合生成物を製造するために少量のジメチルホルムアミドの存在下にキシレン中でたった 50 で 15 分の間、一緒に導入され、1 時間 (50 で)

50

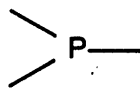
化合物図 2 : 化合物 (1) と (2) とからの可能な架橋形態

化合物(1) : (2) の比 可能な架橋形態

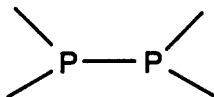
【 0 0 1 5 】

【 化 2 】

1:3

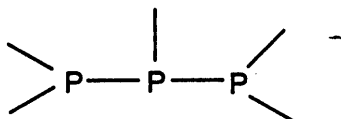


1:(2.5)

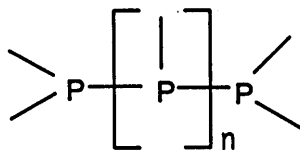


10

1:(2.33)

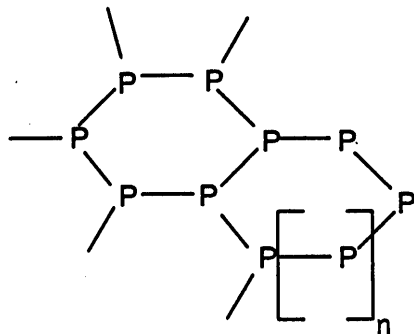


1:2



20

1:1



30

更に不均化または部分酸化が P^{IV} および P^V 化合物も生じさせ得る。比較的に不安定なフェニル - S - フェニル結合の分解が、部分縮合を経て新規な安定剤混合物に再び組み入れ得る化合物 (2) のフラグメントを生じさせ得る。

【 0 0 1 6 】

新規の安定剤混合物は三塩化燐 (1) と 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィド (2) とを燐 - 酸素結合の形成および同時に塩化水素の放出下に部分縮合することによって製造される。新規の安定剤混合物は、ドイツ特許出願公開 (A) 第 3, 0 2 9, 1 7 6 号明細書に記載される化合物と反対に、純粋の縮合生成物の他に一部の 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィドも含有しており、有機溶剤に非常に良好に溶解しそして 2.0 ~ 4.0 重量 % の P 含有量を有している。

40

【 0 0 1 7 】

本発明は新規の安定剤混合物を製造する方法にも関する。

【 0 0 1 8 】

驚くべきことに重合体有機物質を安定化するための優れた適性を有する安定剤混合物は、適当な雰囲気中で、好ましくは不活性ガス中で有機溶剤中に、好ましくは芳香族溶剤、特にトルエン、o - キシレン中に 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィド (2) を最初に導入し、20 ~ 150、好ましくは 100 ~ 140、特に 115 ~ 130 の温度で三塩化燐 (1) と反応させた場合に

50

生じる。その際に(1):(2)のモル比は1:2.1~1:4.3としそして三塩化磷(1)を0.5~8時間、好ましくは3~5時間の間ゆっくりかつ均一に添加しそしてその反応混合物を同じ温度で3~20時間、好ましくは8~14時間攪拌しそして生成物から揮発性成分を2~10時間、好ましくは4~8時間の間、190 までの温度および30 mbarまで減圧されていてもよい圧力のもとで除く。

【0019】

上記の方法によれば0.5~50重量%、好ましくは5~30重量%、特に好ましくは8~35重量%の2,2'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシ-5,5'-ジ第三ブチルジフェニル-スルフィドを含有しそしてドイツ特許出願公開(A)第3,029,176号明細書に掲載された架橋した高分子量の不溶性化合物と反対に有機溶剤、例えばo-キシレンへの溶解性が優れておりそして2.0~4.0重量%、2.3~3.5重量%の燐含有量を有しそして重合体有機物質のための安定剤として優れた適性を有する安定剤混合物が得られる。

10

【0020】

更に、1:3(=PCl₃:2,2'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシ-5,5'-ジ第三ブチルジフェニル-スルフィド)のモル比でも化合物図2に示した分離した分子が生じないことは驚くべきことである。反応式2に示した分離した分子は生じない。むしろ、例えば1:3のモル比の場合には費用の掛かる後続の後処理なしに直接的に経済的に新規混合物を得ることができる。反応の誘導次第で新規混合物中の2,2'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシ-5,5'-ジ第三ブチルジフェニル-スルフィドの含有量は例えば0.5~50重量%が可能である(例1および2、実験部分参照)。生成物混合物中に残留する2,2'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシ-5,5'-ジ第三ブチルジフェニル-スルフィドの残留含有量に関する結果は二種類の原料相互のモル比(1):(2)から引き出すことができない。残留含有量は反応の誘導によって所望の通り広い範囲で調整することができる。多くの場合には有機溶剤への良好な溶解性および2.0~4.0重量%のP含有量を有する生成物混合物が得られる。

20

【0021】

新規の安定剤混合物は、軟化点範囲が70~140、好ましくは105~135である脆弱な樹脂である。安定化すべき有機物質に重合の前、間または後で固体状態でまたは溶融した状態でまたは溶剤に溶解してまたはマスターバッチとして添加することができる。新規の安定剤混合物は、固体状態で使用する場合には微細粉碎した状態が特に有利である。特に適するマスターバッチは新規の安定剤混合物を1~80重量%、好ましくは5~30重量%の濃度で含有しており、このマスターバッチの残りの成分は安定化すべきポリマーと相容性のあるポリマーである。溶解した状態での混入が特に適しており、この場合溶液は例えば5~80重量%の濃度で新規の安定剤混合物を含有している。溶液またはマスターバッチは追加的に他の安定剤または活性物質、例えば紫外線吸収剤、立体障害アミンをベースとする光安定剤、失活剤、酸化防止剤、顔料、酸捕捉剤またはフィラーを含有し得る。新規の安定剤混合物は、安定化すべきポリマー中に単独でまたは他の添加物と組み合わせで0.001~5重量%、好ましくは0.02~2重量%の濃度で存在する様に使用するのが有利である。有機物質の例には合成樹脂、塗料、被覆剤および油の前駆体、特に合成樹脂、塗料、被覆剤および油自身がある。

30

40

【0022】

新規の安定剤混合物はフィルム、繊維、テープ状物、マルチフィラメント、織物、押出成形物、ブロー成形物、射出成形物、熱成形物、粉末塗料、印刷インキ、トナーインキ、写真材料、顔料、ステイン、レザー、建築用塗料、鉄鋼製品用保護ペイント、潤滑油、マシン油、ピチューメンまたはアスファルトを安定化するのに特に適しており、特に安定化有機物質が金属または金属化合物と接触するかまたは金属化合物を例えば触媒残留物の状態で含有する用途分野に適している。

【0023】

新規の安定剤混合物は他の安定剤と組み合わせて有利に使用することもできる。その例に

50

は紫外線吸収剤との、立体障害アミンをベースとする光安定剤との、失活剤との、酸化防止剤との、顔料との、酸捕捉剤とのまたはフィラーとの組合せがある。これらの新規の組合せから得られる混合物は、個々の成分のそれよりも優れている性質像、例えば新規の安定化有機物質の劣化過程での抑制作用において相乗効果を示す。

【 0 0 2 4 】

本発明は、上記の濃度で新規の安定剤混合物を含有する、光、酸素および熱の作用に対して安定化された有機物質、特に合成樹脂、塗料、被覆剤または油にも関する。

【 0 0 2 5 】

この種の物質の例はドイツ特許出願第 1 9 7 1 9 9 4 4 . 5 号明細書第 4 4 ~ 5 0 頁に記載されている。このドイツ特許出願の内容をここに記載したものとする。

10

【 0 0 2 6 】

新規の安定剤混合物またはこの安定剤混合物との適当な組合せで安定化された有機物質は場合によっては他の添加物、例えば酸化防止剤、光安定剤、他の金属奪活性化剤(metal deactivator)、帯電防止剤、防炎剤、滑剤、成核剤、酸捕捉剤(基本的補助安定剤)、顔料およびフィラーを含有していてもよい。新規の化合物または組合せ物に添加できる酸化防止剤および光安定剤の例には立体障害アミン類または立体障害フェノール類をベースとする化合物または硫黄または燐を含有する補助安定剤がある。この種の化合物の例はドイツ特許出願第 1 9 7 1 9 9 4 4 . 5 号明細書第 5 1 ~ 6 5 頁のポイント 1 ~ 1 5 に記載されている。この内容をここに記載したものとする。

20

【 0 0 2 7 】

実験部分：

例 1 (実施例)：三塩化燐(1)と 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィド(2)との部分縮合による新規の安定剤混合物の製法 A

6 4 . 4 g (1 8 0 m m o l) の化合物(2)を 4 5 m L の o - キシレン中に 2 0 ° で最初に導入する。ガス(窒素)雰囲気中で 8 . 7 g (6 3 m m o l) の化合物(1)を 0 . 5 時間にわたって添加し、その際に反応混合物の温度が 6 0 ° に上昇する。この混合物を 1 2 0 ° で 6 時間攪拌し、1 6 0 ° に加熱しそして攪拌下に 1 5 0 m b a r の減圧状態で別の 6 時間の間に揮発性成分を除く。約 2 0 ° に冷却した熔融物を液体窒素を使用して小さい粒子に破碎する。この生成物は 1 0 7 ~ 1 0 9 ° の軟化点範囲、2 . 6 重量%の燐含有量、5 0 重量%の 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィド(2)含有量および 2 3 . 5 % の揮発成分割合(揮発成分の測定は次の通り：最初に 5 0 0 m g を秤量する；1 2 0 K / 時で加熱する；雰囲気は 1 分当たり 1 L の窒素；蒸発皿は P t 製で、3 c m² の面積を有する；3 0 0 ° に加熱しそしてこの温度を 3 0 分維持する；揮発成分は 3 0 0 ° で 3 0 分後の損失重量である)を有している。

30

【 0 0 2 8 】

例 2 (実施例)：三塩化燐(1)と 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィド(2)との部分縮合による新規の安定剤混合物の製法 B

40

6 4 . 4 g (1 8 0 m m o l) の化合物(2)を 4 5 m L の o - キシレン中にガス(窒素)雰囲気中で 1 2 0 ° に加熱する。8 . 7 g (6 3 m m o l) の化合物(1)を強い攪拌下に 3 時間にわたってゆっくり均一に添加する。この混合物を 1 2 0 ° で 6 時間攪拌し、1 8 5 ° で、1 5 0 m b a r の減圧状態で別の 6 時間の間に揮発性成分を攪拌下に除く。6 時間後に熔融物を約 2 0 ° に冷却しそして液体窒素を使用して小さい粒子に破碎する。この生成物は 1 1 8 ~ 1 2 0 ° の軟化点範囲、3 . 0 重量%の燐含有量、2 5 重量%の 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィド(2)含有量および 1 6 . 9 % の揮発成分割合(揮発成分の測定は次の通り：最初に 5 0 0 m g を秤量する；1 2 0 K / 時で加熱する；雰囲気は 1 分当たり 1 L の窒素；蒸発皿は P t 製で、3 c m² の面積を有する；3 0 0 ° に加熱しそしてこの温度を 3 0 分維持す

50

る；揮発成分は300 で30分後の損失重量である）を有している。

【0029】

例3～12：銅と接触するポリプロピレンにおける新規の部分縮合した安定剤混合物の安定化作用

100部のポリプロピレン粉末を0.2部のステアリン酸カルシウムおよび表1に記載した量の安定剤と一緒に、長さ450mmおよびL/D比20の短い圧縮領域のスクリュウ式押出機で200、230 および230 の3つの加熱領域を通してペレット化し、次いで36mmのスクリュウ直径および25のL/D比にて210、220、230 および240 の4つの加熱領域を通してこのペレットから1mmの厚さのシート状物に射出成形する。還元されたばかりの表面を有する銅製薄板を二枚のシートの間に置き、二枚のポリエステルフィルムの間で実験室用プレスにて、190 で2分加熱、2分の接触時間および10MN/m²の圧縮圧で2分圧縮して全面的に1mmの厚さとする。新たに還元された銅表面は銅製薄板を赤熱するまで加熱しそしてメタノールで急冷することで得ることができる。得られる試験体を、変色またはひび割れにより視覚的に分解が認められるかまたは180°曲げた時に試験体が割れるまで、温度制御された空気循環炉中で記載の温度で貯蔵する。空気循環炉で促進される劣化において脆化するまでが大きい値は良好な安定性を実証している。

【0030】

表1：銅製薄板と接触する日数で示すポリプロピレンの長期間熱安定性：

例番号	安定剤	濃度 [phr]	脆化時間 40 での日数
3	ノニルフェノールとアセトンとの縮合生成物 + 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロ キシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィドとPCl ₃ との反応生成物 ¹⁾	0.5 + 0.5	2 ¹⁾
4	2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - ス ルフィドとPCl ₃ とから製造される部分縮 合生成物（例2に従う）	0.5	8
5	ノニルフェノールとアセトンとの縮合生成物 + ラウリルチオジプロピオナート / 2, 2' - - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ 5, 5' - ' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィドと PCl ₃ との反応生成物 ¹⁾	0.5 + 0.5 + 0.5	7 ¹⁾
6	グリコールビス [3, 3 - ビス (4' - ヒド ロキシ - 3' - 第三ブチルフェニル) ブタノ エート]	0.2	5
7	グリコールビス [3, 3 - ビス (4' - ヒド ロキシ - 3' - 第三ブチルフェニル) ブタノ エート] + 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフ ェニル - スルフィドとPCl ₃ とから製造さ れる部分縮合生成物（例2に従う）	0.2 + 0.5	3 ¹⁾

8	ジステアリルチオジプロピオナート	0.6	5	
9	2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィドと PCl_3 とから製造される部分縮合生成物 (例 2 に従う) + ジステアリルチオジプロピオナート	0.5 + 0.6	43	
10	グリコールビス [3, 3 - ビス (4' - ヒドロキシ - 3' - 第三ブチルフェニル) ブタノエート] + ジステアリルチオジプロピオナート	0.2 + 0.6	31	
11	3, 3 - ビス (4' - ヒドロキシ - 3' - 第三ブチルフェニル) 酪酸のビスグリコールエーテル + ジステアリルチオジプロピオナート + 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィドと PCl_3 とから製造される部分縮合生成物 (例 2 に従う)	0.2 + 0.6 + 0.5	87	
	無添加	-	1	

・ 1) ドイツ特許出願公開 (A) 第 1, 153, 894 号明細書、銅粉末と接触する場合の脆化時間酸化段階が 1 単位だけ変化し得る特定の金属イオン、一般に部分的に満たされた d - 軌道を有する金属がポリマー、特にポリオレフィン中に分解触媒として作用し得ることが判っている。銅製薄板を埋め込むことによってこの影響をシュミレーションする。表 1 の結果を比較すれば判る通り、新規の部分縮合した安定剤混合物は金属イオンの有害な影響に対して優れた保護作用を発揮する。

【 0031 】

例 4 における如き新規の部分縮合安定剤混合物の優れた安定化特性は、更に、酸化安定化効果を示すフェノールも含有していてもよいドイツ特許出願公開 (A) 第 1153894 号明細書、実施例 3 または実施例 5 に記載の架橋反応生成物よりも優れていることが判る。新規の部分的に縮合された安定剤混合物で安定化したポリマーは別の添加物なしで長期間の加工性を有している。

【 0032 】

更に相乗的安定剤混合物は部分的に縮合された安定剤混合物およびフェノール系酸化防止剤および場合によっては硫黄系の補助安定剤から造られ、個々の生成物自身よりも著しく優れた効果を示す。例えば慣用のチオ系補助安定剤またはフェノール系酸化防止剤を使用する場合の脆化時間は、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィドと PCl_3 との部分縮合生成物を使用する場合よりも短く、二～三日の期間内である。反対にこれらの成分の混合物を使用すると、加工可能期間の増加は予想できる増加量よりも遙かに多い。例 6 / 7、8 / 9 および 10 / 11 の各対は相乗効果を実証している。脆化するまでの予想された期間は 13 日 (8 + 5) であるのに、実際には 31 日を達成している。

【 0033 】

例 13 ~ 15 : 加工条件のもとでのポリオレフィンの安定化

100 部のポリプロピレン粉末を 0.1 部のステアリン酸カルシウムおよび表 2 に記載した量の安定剤と一緒に、長さ 450 mm および L / D 比が 20 の短い圧縮領域のスクリュウ式押出機で 200、230 および 230 の 3 つの加熱領域を通しペレット化

10

20

30

40

50

する。次いでこの組成物の溶融指数を測定する。加工条件のもとで有害な影響に対する安定性を試験するために、ペレット化過程を五度繰り返し、三度目と五度目の過程のペレット化段階の後で溶融指数を測定する。溶融指数の増加は加工の間にポリマーが分解することを示している。常に、低い値が望ましい。

【 0 0 3 4 】

結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 5 】

表 2 : ポリプロピレンを繰り返しペレット化した後の溶融指数

例番号	安定剤	濃度 [p h r]	ペレット化段階		
			1	3	5
1 3	無添加		1 0 . 6	1 3 . 4	1 6 . 4
1 4	グリコールビス [3 , 3 - ビ ス (4 ' - ヒドロキシ - 3 ' - 第三ブチルフェニル) ブタ ノエート] + ジステアリルジ スルフィド	0 . 2 + 0 . 3	3 . 6	4 . 1	4 . 8
1 5	2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' ' - ジヒドロキシ - 5 , 5 ' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィドと P C l ₃ とから 製造される部分縮合生成物 (例 2 に従う)	0 . 5	3 . 1	3 . 2	4 . 2

表 2 の結果は、例 2 に従う新規の部分縮合生成物が例 1 5 において優れた加工安定化特性を示しそして 5 回の加工回数の後でさえポリマーの元の性質が実質的に変化していないことを示している。例 1 4 は公知の安定剤組合せ物を用いた比較例である。

【 0 0 3 6 】

例 1 6 ~ 2 0 : 銅と接触していないポリプロピレン中での新規の部分縮合安定剤混合物の安定化作用

1 0 0 部のポリプロピレン粉末を 0 . 1 部のステアリン酸カルシウムおよび表 2 に記載した量の安定剤と一緒に、長さ 4 5 0 mm および L / D 比が 2 0 の短い圧縮領域のスクリュウ式押出機で 2 0 0 、 2 3 0 および 2 3 0 の 3 つの加熱領域を通しペレット化し、次いでこのペレットから 2 1 0 、 2 2 0 、 2 3 0 および 2 4 0 の 4 つの加熱領域を通し 3 6 mm のスクリュウ直径および 2 5 の L / D 比にて 1 mm の厚さのシート状物に射出成形する。

【 0 0 3 7 】

得られる試験体を、変色またはひび割れにより視覚的に分解が認められるかまたは 1 8 0 ° 曲げた時に試験体が割れるまで、温度制御された空気循環炉中で記載の温度で貯蔵する。空気循環炉で促進される劣化において脆化するまでの高い値は良好な安定性を実証している。

【 0 0 3 8 】

表 3 : 日数で示すポリプロピレンの長期間熱安定性 :

例番号	安定剤	濃度 [p h r]	脆化時間 1 4 0 での日数

16	2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィドと PCl_3 との部分縮合生成物 (例 2 に従う)	0.5	33	
17	グリコールビス [3, 3 - ビス (4' - ヒドロキシ - 3' - 第三ブチルフェニル) ブタノエート] + ジステアリルジスルフィド	0.2 + 0.3	204	
18	グリコールビス [3, 3 - ビス (4' - ヒドロキシ - 3' - 第三ブチルフェニル) ブタノエート] + ジステアリルチオジプロピオナート + 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィドと PCl_3 との反応生成物 (例 2 に従う)	0.2 + 0.3 + 0.5	208	10
19	無添加	0.0	8	
20	2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 5, 5' - ジ第三ブチルジフェニル - スルフィドと PCl_3 との反応生成物 (例 2 に従う) + ジステアリルジスルフィド	0.5 + 0.15	186	20

例 16 に記載の新規の部分縮合安定剤混合物の安定化特性は例 19 の未安定化ポリマーに比較して明らかである。

【 0039 】

更に新規の部分縮合安定剤混合物とフェノール系酸化防止剤および場合により硫黄系補助安定剤より成る相乗安定剤混合物は個々のそれらの生成物よりも著しく優れた効果を示す。例 20 は硫黄系補助安定剤についてのこれの例を示している。

フロントページの続き

- (72)発明者 トーマス・シュテールフェルト
ドイツ連邦共和国、8 6 3 5 6 ノイゼース、ローヴァルトストラッセ、5 9
- (72)発明者 アレクサンダー・リヒトブラウ
ドイツ連邦共和国、8 6 1 5 4 アウグスブルク、ブランデルストラッセ、1 6
- (72)発明者 ゲルハルト・プファーレル
ドイツ連邦共和国、8 2 2 2 3 アイヒエンアウ、ヴェンデルシュタインストラッセ、5
- (72)発明者 カール・ガー
ドイツ連邦共和国、8 9 3 4 9 ブルテンバッハ、ウイルヘルム - レーエ - ヴエーク、9

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 英国特許第0 0 9 9 4 3 4 4 (GB, B)
国際公開第9 7 / 0 4 9 7 5 8 (WO, A 1)
ポリエチレン樹脂, 日刊工業新聞社, 1 9 7 0 年 6 月 3 0 日, 第2版, p.205
ポリプロピレン, 日刊工業新聞社, 1 9 6 1 年 2 月 1 5 日, pp.95-97

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G79/02-79/06
CA/REGISTRY(STN)