

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5431300号  
(P5431300)

(45) 発行日 平成26年3月5日 (2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月13日 (2013.12.13)

(51) Int. Cl.

F I

CO 8 L 101/00 (2006.01)

CO 8 L 101/00

CO 8 K 5/5313 (2006.01)

CO 8 K 5/5313

CO 8 K 5/5357 (2006.01)

CO 8 K 5/5357

請求項の数 6 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2010-501477 (P2010-501477)  
 (86) (22) 出願日 平成20年3月25日 (2008.3.25)  
 (65) 公表番号 特表2010-523750 (P2010-523750A)  
 (43) 公表日 平成22年7月15日 (2010.7.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/053474  
 (87) 国際公開番号 W02008/119693  
 (87) 国際公開日 平成20年10月9日 (2008.10.9)  
 審査請求日 平成23年3月22日 (2011.3.22)  
 (31) 優先権主張番号 07105543.8  
 (32) 優先日 平成19年4月3日 (2007.4.3)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155  
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)  
 D-67056 Ludwigshafen, Germany  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也  
 (74) 代理人 100112793  
 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

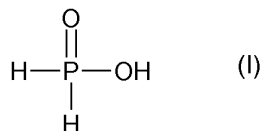
(54) 【発明の名称】 DOPO難燃性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 式

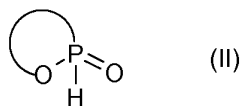
【化 1】



のホスフィン酸 (I) のアルミニウム塩と、

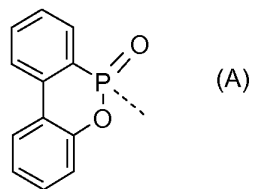
b) 式

【化 2】



で表されるオキサホスホリンオキシド (II) であって、  
 部分式

## 【化 3】



の基が存在するオキサホスホリンオキシド ( I I ) の少なくとも 1 種またはその誘導体と、

c ) ポリマー基材とを含む組成物。

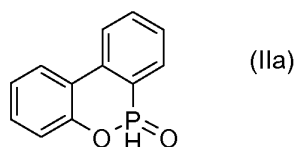
10

## 【請求項 2】

a ) ホスフィン酸 ( I ) のアルミニウム塩と、

b ) 式：

## 【化 4】



20

の 6 H - ジベンズ [ c , e ] [ 1 , 2 ] オキサホスホリン - 6 - オキシド、またはその誘導体と、

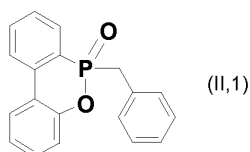
c ) ポリマー基材とを含む、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

a ) ホスフィン酸 ( I ) のアルミニウム塩と、

b ) 6 H - ジベンズ [ c , e ] [ 1 , 2 ] オキサホスホリン - 6 - オキシド ( D O P O )、  
ベンジル - D O P O：

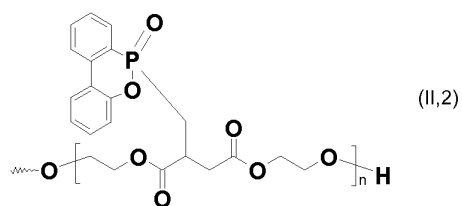
## 【化 5】



30

式：

## 【化 6】

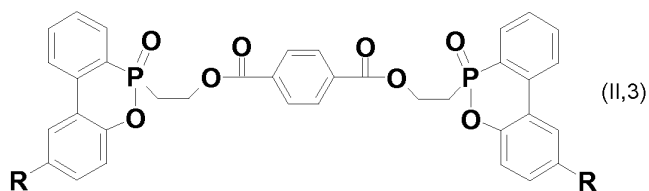


40

[ 式中、

n は、 1 ~ 3 0 の数字を表す ] のオリゴマー、  
ヒドロキシル官能化 D O P O のオリゴエステル：

## 【化 7】

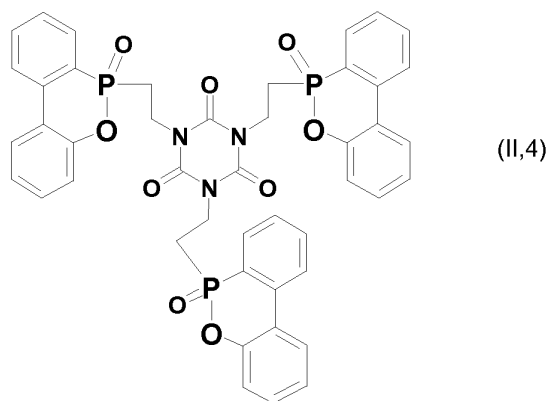


[ 式中、

R は、 $C_1 \sim C_4$  アルキルを表す ]、

DOPPO と 1, 3, 5 - トリス ( 2 - ヒドロキシエチル ) - シアヌル酸の縮合生成物 :

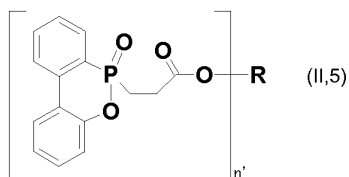
## 【化 8】



および

アクリル酸エステルに対する付加物 :

## 【化 9】



[ 式中、

$n'$  は、2 ~ 6 の数字を表し、かつ、R は、ポリヒドロキシアルコールのエステル基を表す ]

からなる群から選択される、部分式 ( A ) の基が存在するオキサホスホリンオキシド ( I ) の誘導体 少なくとも 1 種 と、

c ) ポリマー基材と

を含む、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

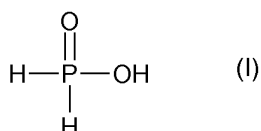
## 【請求項 4】

さらに、ポリマー安定剤およびさらなる難燃剤からなる群から選択されるさらなる添加剤を含む、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 5】

a ) 式

## 【化 10】



10

20

30

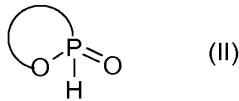
40

50

のホスフィン酸 ( I ) のアルミニウム塩と、

b) 式

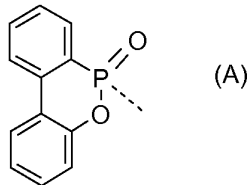
【化 1 1】



で表されるオキサホスホリンオキシド ( I I ) であって、

部分式

【化 1 2】



の基が存在するオキサホスホリンオキシド ( I I ) の少なくとも 1 種またはその誘導体と

を含む難燃剤混合物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の混合物をポリマー基材に添加する工程を含む、ポリマー基材に難燃性を付与するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホスフィン酸塩とジヒドロ - オキサ - ホスホ - フェナントレン誘導体の混合物を含む難燃性ポリマー組成物に関する。該組成物は、ポリエステル、ポリアミドおよびポリカーボネートのような重縮合物を主成分とする難燃性化合物の製造に特に有用である。

【0002】

ポリマーの難燃性を向上させるために、ポリマー材料（合成または天然）に難燃剤が添加される。それらの組成に応じて、難燃剤は、化学的に、例えば窒素の分離によって泡沫剤として、かつ/または物理的に、例えば泡被覆材を生成することによって固相、液相または気相で作用することができる。難燃剤は、燃焼プロセスの特定の段階、例えば、加熱時、分解時、着火時または炎拡散時に介入する。

【0003】

様々なポリマー基材に使用できる特性が向上した難燃性組成物が依然として必要である。安全性および環境要件に関する基準の強化が、より厳格な規則をもたらす。特に、公知のハロゲン含有難燃剤は、すべての必要な要件に対応しなくなっている。したがって、特に、火に伴う煙濃度の点で性能がより良好であることからハロゲンフリー難燃剤が好適である。熱安定性が向上していること、および腐食性がより小さいことが、ハロゲンフリー難燃性組成物のさらなる利点である。

【0004】

驚いたことに、ホスフィン酸金属塩とジヒドロ - オキサ - ホスホフェナントレン誘導体の組合せをポリマー基材に添加すると、優れた難燃性を有するポリマーが製造されることが判明した。さらに、着火時の燃焼滴下が大幅に低減される。

【0005】

本発明のさらなる利点は、ハロゲン化 FR システムを使用して達成することができない向上した電気特性 (CTI = 比較トラッキング指数) および処理時におけるポリマーマトリックスとのより弱い相互作用 (分子量低下の低減) である。よって、難燃剤は、加水分

10

20

30

40

50

解に対する抵抗性を有する（浸出試験：水、70、168時間）ため、水との接触によりそれらの難燃活性が低下し得ない。

【0006】

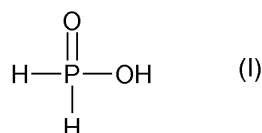
驚いたことに、本発明による当該難燃性組成物を使用することによって、ハロゲン含有難燃剤、アンチモン化合物および充填剤を大幅に削減または代替することができる。

【0007】

本発明は、

a) 式

【化1】

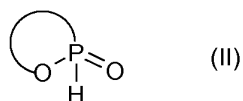


10

のホスフィン酸の少なくとも1つの塩と、

b) 式

【化2】



20

で表されるオキサホスホリンオキシドの少なくとも1つの誘導体と、

c) ポリマー基材と

を含む組成物に関する。

【0008】

本発明による組成物は、特に、従来のFRシステムが不合格になりがちであるガラス繊維強化配合物において、UL-94（アンダーライタース・ラボラトリーズ第94）による望ましいV-0レーティングおよび関連する試験における他の優れたレーティングを獲得する。

【0009】

以上に定義されている組成物は、以下の成分を含む。

【0010】

成分a)

ホスフィン酸の塩という用語は、その範囲内で、好ましくは金属塩、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウムもしくはカルシウム塩、または亜鉛もしくはホウ素塩を含む。

【0011】

好適な実施形態によれば、該組成物は、ホスフィン酸のアルミニウム塩を含む。

【0012】

代替的な実施形態によれば、塩という用語は、非金属塩、例えば、アンモニウム、(C<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>アルキル)<sub>1-4</sub>アンモニウムまたは(2-ヒドロキシエチル)<sub>1-4</sub>アンモニウム、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウムもしくは2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム塩を含む。

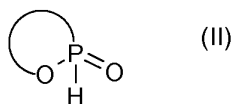
40

【0013】

化合物b)

オキサホスホリンオキシドは、環式構造を有し、以下の一般式：

## 【化 3】



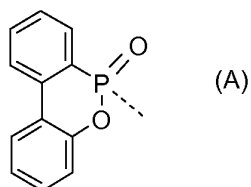
で表される。

## 【0014】

オキサホスホリンオキシド (II) において、リン原子および 1 つの酸素原子は、環式構造、特に 5 員または 6 員環の一部であり、部分式

10

## 【化 4】



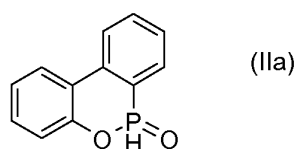
の少なくとも 1 つの基が存在する。

## 【0015】

20

好適な実施形態によれば、オキサホスホリンオキシド (II) は、6H - ジベンズ [c, e] [1, 2] オキサホスホリン - 6 - オキシド、3, 4 : 5, 6 - ジベンゾ - 2H - 1, 2 - オキサホスホリン - 2 - オキシド、または DOPPO と略記される 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスホリルフェナントレン - 1 - オキシド (C. A. R N 3 5 9 4 8 - 2 5 - 5) と命名することができる以下の構造式

## 【化 5】



30

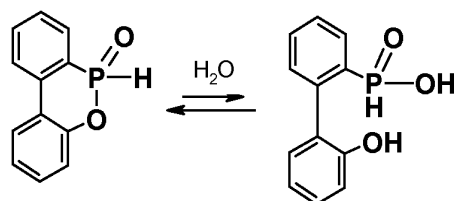
で表される。当該化合物は、商品名 Sanko - HCA で Sanko Co, Ltd. から市販されている。

## 【0016】

2 つの異なる構造式を DOPPO およびその加水分解生成物に割り当てることができる。

## 【0017】

## 【化 6】

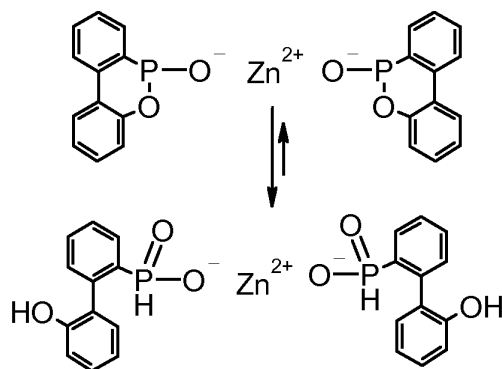


40

## 【0018】

オキサホスホリンオキシドの好適な誘導体は、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスホリルフェナントレン - 10 - オキシド (DOPPO)、亜鉛塩

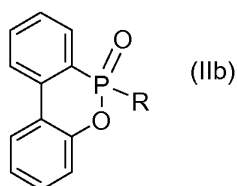
## 【化 7】



10

等の D O P O の塩、または式

## 【化 8】



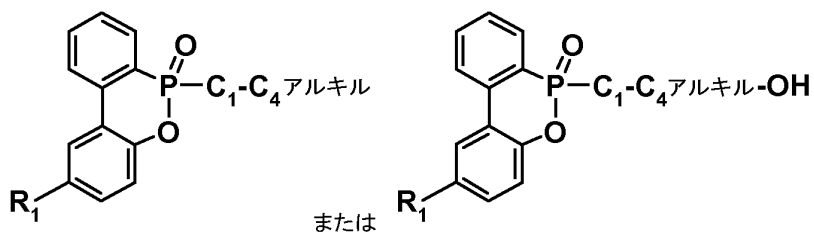
20

[ 式中、  
フェニル基は、さらなる置換基で置換されていてもよく、R は、さらなる置換基で置換されていてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキルまたは C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub> アリールを表す ] の R 置換オキサホスホリンオキシドである。

## 【 0 0 1 9 】

代表的な化合物 ( I I b ) は、式：

## 【化 9】



30

[ 式中

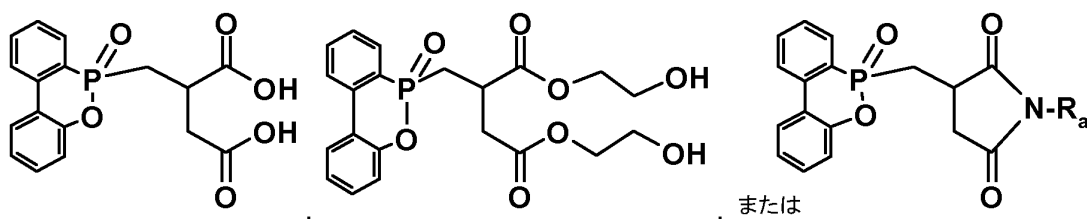
R<sub>1</sub> は、水素または C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルを表す ] の化合物である。

## 【 0 0 2 0 】

他の代表的な化合物 ( I I b ) は、R がカルボキシアルキル、ヒドロキシアルキルでエステル化されたカルボキシアルキル、またはカルボキシイミドアルキルを表す化合物、例えば式：

40

## 【化 1 0】



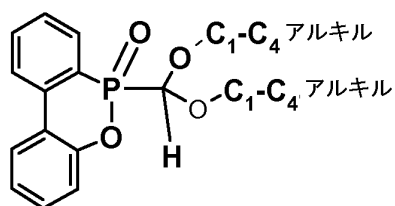
[ 式中、

R<sub>a</sub> は、水素もしくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルを表す ] の化合物；アルコキシアルキルを表す化

50

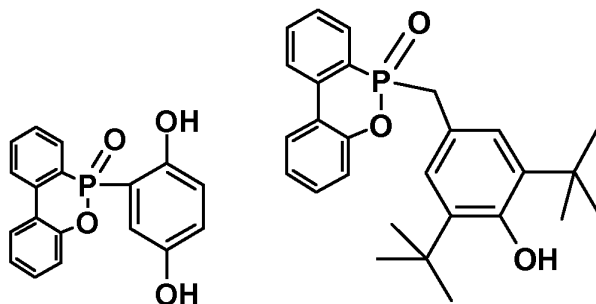
合物、例えば式

【化 1 1】



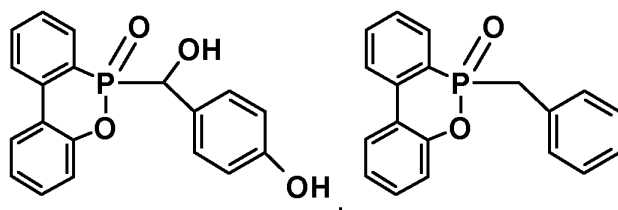
の化合物；アリールを表す化合物、例えば式

【化 1 2】



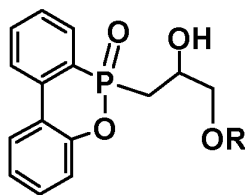
の化合物；又は R がアリールアルキルを表す化合物、例えば式

【化 1 3】



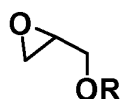
の化合物；又は R がヒドロキシで置換されたアルコキシアリールを表す化合物、例えば式

【化 1 4】



の化合物（これは D O P O とエポキシド

【化 1 5】



の反応によって得られる）である。

【 0 0 2 1】

代替的な実施形態によれば、オキサホスホリンオキシドの好適な誘導体は、部分式

10

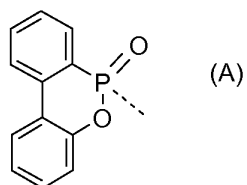
20

30

40



## 【化 16】



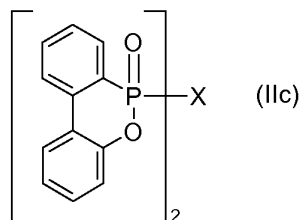
の 2 つの基の存在によって特徴づけられる。

## 【0022】

これらの基は、二価の架橋基 X と結合されており、例えば式

10

## 【化 17】



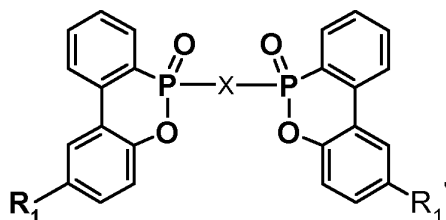
[ 式中、  
フェニル基は、さらなる置換基で置換されていてもよい ] の化合物である。

20

## 【0023】

これらの化合物の代表例は、式：

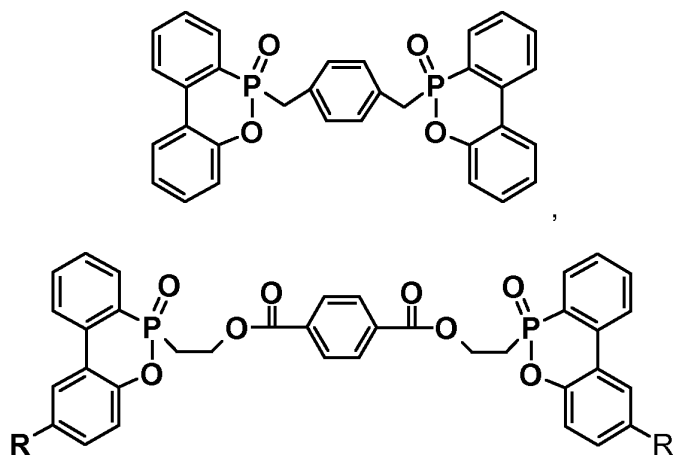
## 【化 18】



30

[ 式中、  
X は、C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキレンを表し、R<sub>1</sub> および R<sub>1</sub>' は、水素または C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルを表す ] ；

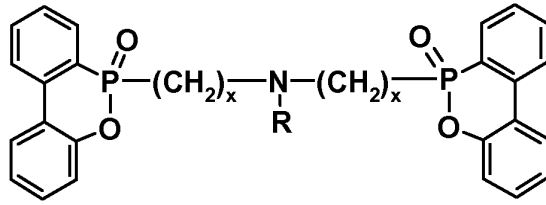
## 【化 19】



40

[ 式中、  
R および R' は、水素または C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルを表す ] ；

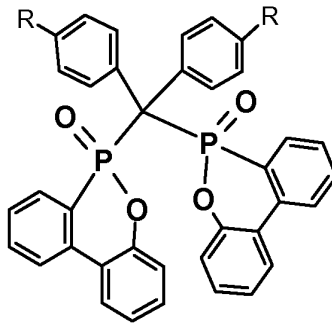
【化 2 0】



[ 式中、  
 $x$  は、2 ～ 4 の数字を表し、 $R$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキルまたは  $C_6 \sim C_{10}$  アリールまたはト  
 シルを表す ] ；

10

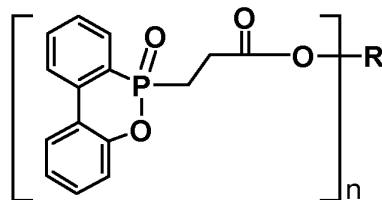
【化 2 1】



20

[ 式中、  
 $R$  は、水素またはアミノを表す ] ；

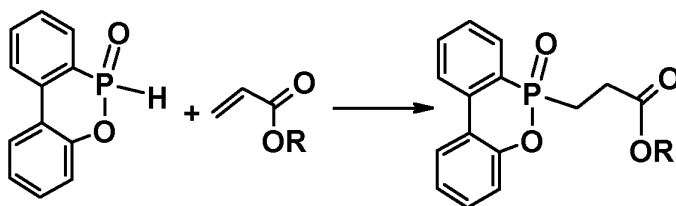
【化 2 2】



30

[ 式中、  
 $n$  は、2 ～ 6 の数字を表し、 $R$  は、ジ、トリまたはテトラヒドロキシアルコール、例えば、エチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトール等のポリヒドロキシアルコールからのエステル基を表す ] ( D O P O とアクリル酸 -  $R$  - エステルの反応、および続くエステル交換：

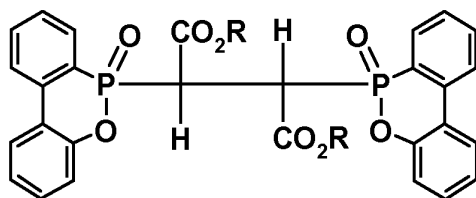
【化 2 3】



40

によって得られる ) ；

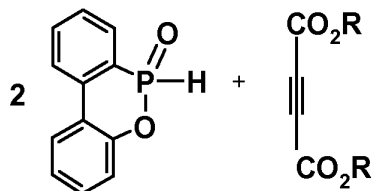
【化 2 4】



[ 式中、  
R は、 $C_1 \sim C_4$  アルキルを表す ] (

10

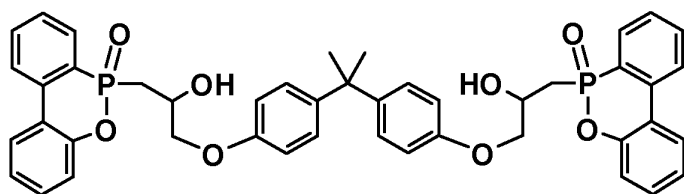
【化 2 5】



の反応によって得られる) ;

【化 2 6】

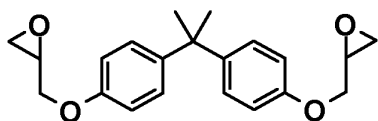
20



( D O P O と

【化 2 7】

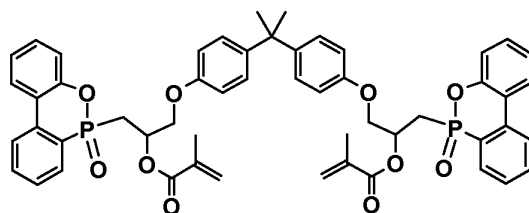
30



の反応によって得られる) または式

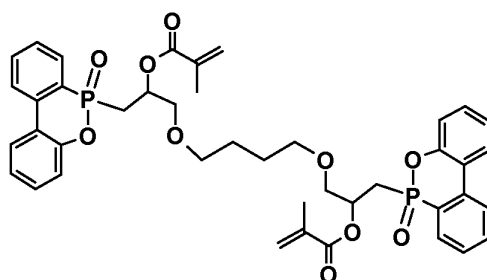
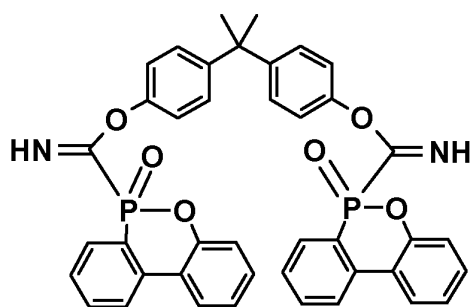
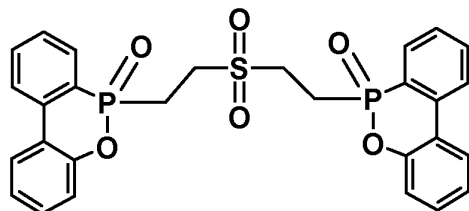
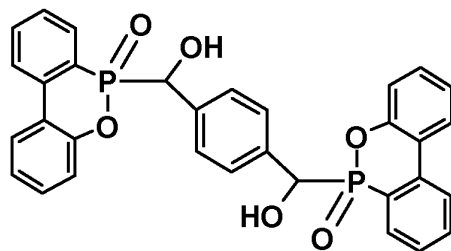
【化 2 8】

40



のその対応するジアシル誘導体 (アシル : (メタ) アクリロイル) の化合物、あるいは式

【化 2 9】

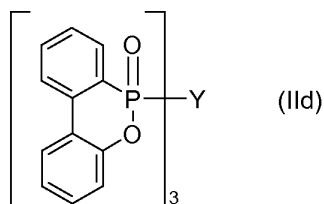


の化合物である。

【 0 0 2 4】

代替的な実施形態によれば、オキサホスホリンオキシドの好適な誘導体は、部分式 (A) の 3 つの基の存在によって特徴づけられる。これらの基は、式

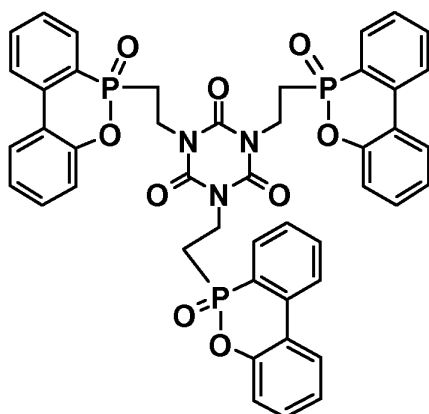
【化 3 0】



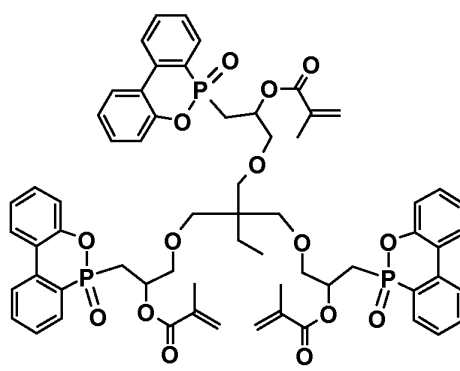
[ 式中、フェニル基は、さらなる置換基で置換されていてもよい ] の化合物等の三価の基 Y によって結合されている。

【 0 0 2 5】

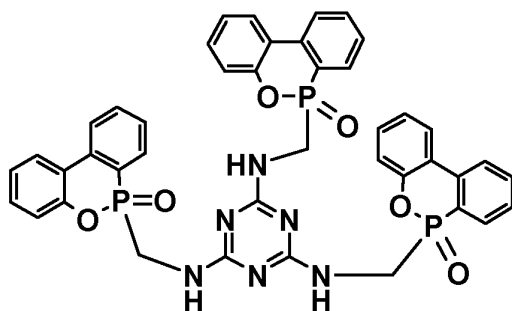
これらの化合物の代表例は、式  
【化 3 1】



10



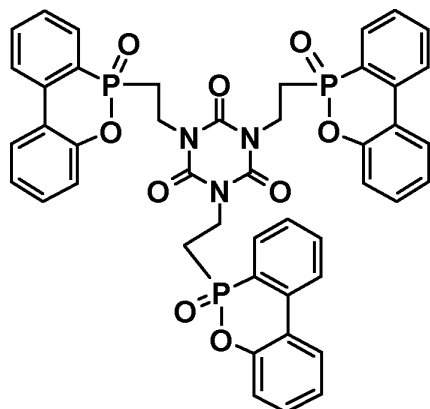
20



30

(メラミンとDOPPOおよびホルムアルデヒドとの縮合によって得られる) ; または

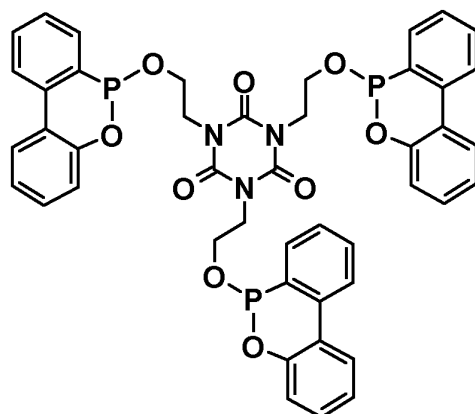
【化 3 2】



10

(分子内ミカエリス・アルブーゾフ反応によって、

【化 3 3】



20

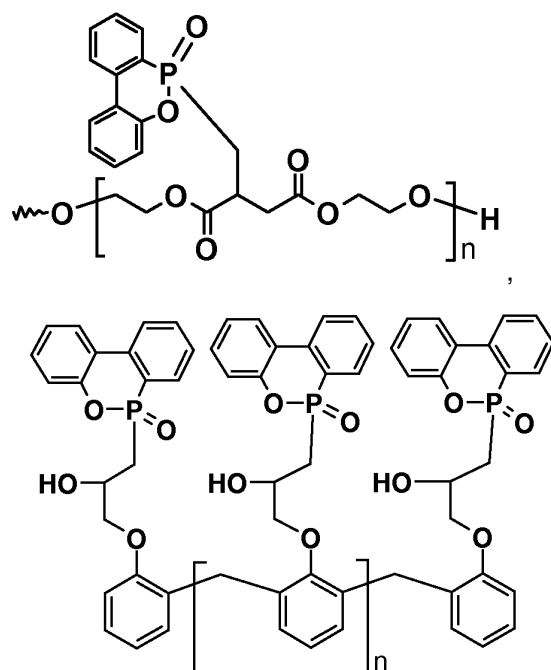
から得られる)の化合物である。

【0026】

30

代替的な実施形態によれば、オキサホスホリンオキシドの好適な誘導体は、構造式

【化 3 4】



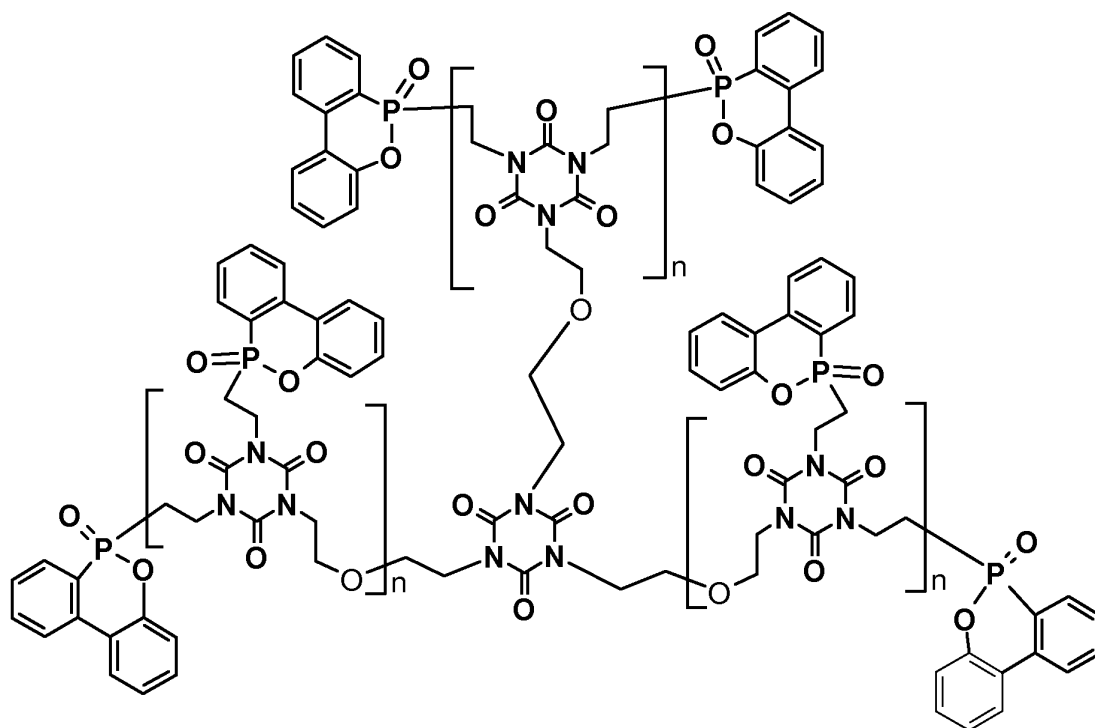
10

20

[ 式中、  
n は、1 ~ 30、より好ましくは 2 ~ 10 の数字を表す ] により、部分式 ( A ) の 4 つ以上  
の基の存在によって特徴づけられる。

【 0 0 2 7 】

【化 3 5】



30

40

【 0 0 2 8 】

以上に定義されているオキサホスホリンオキドは、公知の化合物であるか、または公知の方法によって製造され得る。それらのいくつかは、市販されている。

【 0 0 2 9 】

成分 c )

50

ポリマー基材という用語は、その範囲内で、熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーを含む。

【 0 0 3 0 】

好適な合成ポリマーのリストを以下に示す。

【 0 0 3 1 】

1. モノオレフィンおよびジオレフィンのポリマー、例えば、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブト - 1 - エン、ポリ - 4 - メチルペン - 1 - エン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイソブレンまたはポリブタジエン、ならびにシクロオレフィン、例えば、シクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー、(場合により架橋され得る) ポリエチレン、例えば、高密度ポリエチレン (H D P E)、高密度および高分子量ポリエチレン (H D P E - H M W)、高密度およ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)、直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E)、(V L D P E) および (U L D P E)。

10

【 0 0 3 2 】

先の段落に例示されているポリオレフィン、すなわちモノオレフィンのポリマー、好ましくはポリエチレンおよびポリプロピレンを異なる方法、特に以下の方法によって製造することができる。

【 0 0 3 3 】

a) ラジカル重合 (通常、高圧および高温下)。

【 0 0 3 4 】

b) 通常、周期表の I V b 族、V b 族、V I b 族または V I I I 族の 1 つ以上の金属を含む触媒を使用する触媒重合。これらの金属は、通常、 - または - 結合されていてもよい 1 つ以上のリガンド、典型的には、酸化物、ハロゲン化物、アルコール、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニルおよび / またはアリールを有する。これらの金属錯体は、遊離形態であっても、または基体、典型的には活性化塩化マグネシウム、塩化チタン (I I I)、アルミナまたは酸化ケイ素上に固定されていてもよい。これらの触媒は、重合媒体に可溶または不溶であってもよい。該触媒を単独で重合に使用することができ、またはさらなる活性体、典型的には、金属アルキル、金属ハロゲン化物、金属アルキルハロゲン化物、金属アルキル酸化物または金属アルキルオキサン等のさらなる活性体を使用することができ、前記金属は、周期表の I a、I I a および / または I I I a 族の元素である。それらの活性体を便利にはさらなるエステル、エーテルおよびアミンまたはシリルエーテル基で変性することができる。これらの触媒系は、通常、フィリップス、スタンダードオイルインディアナ、チグラ - ( - ナッタ)、T N Z (D u P o n t)、メタロセンまたはシングルサイト触媒 (S S C) と称されるものである。

20

30

【 0 0 3 5 】

2. 1) に記載されているポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンとの混合物 (例えば、P P / H D P E、P P / L D P E) および異なる種類のポリエチレンの混合物 (例えば、L D P E / H D P E)。

【 0 0 3 6 】

3. モノオレフィンおよびジオレフィンの相互のコポリマー、または他のビニルモノマーとのコポリマー、例えば、エチレン / プロピレンコポリマー、直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E) およびそれらと低密度ポリエチレン (L D P E) との混合物、プロピレン / ブト - 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 / ブト - 1 - エンコポリマー、エチレン / ヘキセンコポリマー、エチレン / メチルペンテンコポリマー、エチレン / ヘプテンコポリマー、エチレン / オクテンコポリマー、エチレン / ビニルシクロヘキセンコポリマー、エチレン / シクロオレフィンコポリマー (例えば、C O C のようなエチレン / ノルボルネン)、1 - オレフィンが i n - s i t u 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

40

50



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またはエチレン/アクリル酸コポリマーおよびそれらの塩（アイオノマー）、ならびにエチレンとプロピレン、およびヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデン-ノルボルネン等のジエンとのターポリマー；ならびに当該コポリマーの相互の混合物、および1)に記載されているポリマーとの混合物、例えば、ポリプロピレン/エチレン-プロピレンコポリマー、LDPE/エチレン酢酸ビニルコポリマー（EVA）、LDPE/エチレンアクリル酸コポリマー（EAA）、LLDPE/EVA、LLDPE/EAAおよび交互またはランダムポリアルキレンノ一酸化炭素コポリマー、ならびにそれらと他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物。

【0037】

10

4. それらの水素化変性物（例えば粘着剤）およびポリアルキレンとデンブンの混合物を含む炭化水素樹脂（例えばC<sub>5</sub>~C<sub>9</sub>）。

【0038】

以上に記載されているホモポリマーおよびコポリマーは、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またはアタクチックを含む立体構造を有することができ、アタクチックポリマーが好適である。ステレオブロックポリマーも含まれる。

【0039】

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)。

【0040】

6. スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、特にp-ビニルトルエンのすべての異性体、エチルスチレン、プロピルスチレン、ビニルピフェニル、ビニルナフタレンおよびビニルアントラセンのすべての異性体、ならびにそれらの混合物を含むビニル芳香族モノマーから誘導された芳香族ホモポリマーおよびコポリマー。ホモポリマーおよびコポリマーは、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またはアタクチックを含む立体構造を有することができ、アタクチックポリマーが好適である。ステレオブロックポリマーも含まれる。

20

【0041】

a) エチレン、プロピレン、ジエン、ニトリル、酸、無水マレイン酸、マレイミド、酢酸ビニルおよび塩化ビニルまたはアクリル誘導体ならびにそれらの混合物から選択される前記ビニル芳香族モノマーおよび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/無水マレイン酸、スチレン/アクリロニトリル/メチルアクリレート；高耐衝撃強度のスチレンコポリマーと別のポリマーとの混合物、例えば、ポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン/プロピレン/ジエンターポリマー；ならびにスチレン/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/スチレンまたはスチレン/エチレン/プロピレン/スチレン等のスチレンのブロックコポリマー。

30

【0042】

b) 特に、しばしばポリビニルシクロヘキサン（PVCH）と称する、アタクチックポリスチレンを水素化することによって製造されるポリシクロヘキシルエチレン（PCH E）を含む6.)に記載のポリマーの水素化により誘導される水素化芳香族ポリマー。

40

【0043】

c) 6a.)に記載のポリマーの水素化により誘導される水素化芳香族ポリマー。ホモポリマーおよびコポリマーは、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またはアタクチックを含む立体構造を有することができ、アタクチックポリマーが好適である。ステレオブロックポリマーも含まれる。

【0044】

7. スチレンまたは-メチルスチレン等のビニル芳香族モノマーのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエン上スチレン、ポリブタジエン上スチレンまたはポリブ

50

タジエン - アクリロニトリルコポリマー；ポリブタジエン上スチレンおよびアクリロニトリル（またはメタアクリロニトリル）；ポリブタジエン上スチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレート；ポリブタジエン上スチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエン上スチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレイミド；ポリブタジエン上スチレンおよびマレイミド；ポリブタジエン上スチレンおよびアルキルアクリレートまたはメタクリレート；エチレン／プロピレン／ジエンターポリマー上スチレンおよびアクリロニトリル；ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレート上スチレンおよびアクリロニトリル；アクリレート／ブタジエンコポリマー上スチレンおよびアクリロニトリル；ならびにこれらと6)に挙げられているコポリマーとの混合物、例えば、ABS、MBS、ASAまたはAESポリマーとして公知のコポリマー混合物。

10

【0045】

8．ポリクロロブレン、塩素化ゴム、イソブチレン - イソプレンの塩素化および臭素化コポリマー（ハロブチルゴム）、塩素化またはスルホ塩素化ポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ - およびコポリマー等のハロゲン含有ポリマー、特に、ハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ならびに塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン／酢酸ビニルコポリマー等のそれらのコポリマー。

【0046】

9．ポリアクリレートおよびポリメタクリレート；アクリル酸ブチルで耐衝撃性が改良されたポリメチルメタクリレート、ポリアクリルイミドおよびポリアクリロニトリル等の、  
、  
 - 不飽和酸およびそれらの誘導体から誘導されたポリマー。

20

【0047】

10．9)に記載されているモノマーの相互のコポリマー、また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またはアクリロニトリル／ハロゲン化ビニルコポリマー、また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。

【0048】

11．不飽和アルコールおよびアミンまたはそれらのアシル誘導体もしくはアセタールから誘導されたポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレートまたはポリアリルメラミン；ならびにそれらと上記1．に記載のオレフィンとのコポリマー。

30

【0049】

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、またはそれらのコポリマーとビスグリシジルエーテルとのコポリマー等の環式エーテルのホモポリマーおよびコポリマー。

【0050】

13．ポリオキシメチレン、およ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等のポリアセタール。

40

【0051】

14．ポリフェニレンオキシドおよびスルフィド、ならびにポリフェニレンオキシドとスチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物。

【0052】

15．一方ではヒドロキシル末端ポリエーテル、ポリエステルまたはポリブタジエンから、他方では脂肪族または芳香族ポリイソシアネートから誘導されたポリウレタン、ならびにそれらの前駆体。

【0053】

50

16. ジアミンおよびジカルボン酸および／またはアミノカルボン酸または対応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド、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および12/12、ポリアミド11、ポリアミド12、m-キシレンジアミンおよびアジピン酸から生成する芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンおよびイソフタル酸および／またはテレフタル酸から、エラストマーを変性剤として用いて、または用いずに製造されたポリアミド、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またはポリ-m-フェニレンイソフタルアミド；および前記ポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーまたは化学結合またはグラフトエラストマーとのブロックコポリマー；あるいはポリエーテル、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またはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマー；ならびにEPDMまたはABSで変性されたポリアミドまたはコポリアミド；処理中に縮合されたポリアミド(RIM-ポリアミド系)。

10

【0054】

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、ポリヒダントインおよびポリベンズイミダゾール。

【0055】

18. ジカルボン酸およびジオールおよび／またはヒドロキシカルボン酸また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)およびポリヒドロキシベンゾエート、ならびにヒドロキシ末端ポリエーテルから誘導されたブロックコポリエステル；およびポリカーボネートまたはMBSで変性されたポリエステル。

20

【0056】

19. ポリケトン。

【0057】

20. ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトン。

【0058】

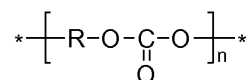
21. 前記ポリマーのブレンド(ポリブレンド)、例えば、PP/EPDM、ポリアミド/EPDMまたはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBT/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6およびコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABSまたはPBT/PET/PC。

30

【0059】

22. 一般式：

【化36】



40

に対応するポリカーボネート。

【0060】

当該ポリカーボネートは、界面法または溶融法(触媒エステル交換)によって得られる。ポリカーボネートは、構造が分枝状または直鎖状であってよく、任意の官能性置換基を含むことができる。ポリカーボネートコポリマーおよびポリカーボネートブレンドも本発明の範囲内である。ポリカーボネートという用語は、他の熱可塑性樹脂とのコポリマーおよびブレンドを包含するものと解釈されるべきである。ポリカーボネートの製造方法は、例えば、米国特許明細書第3,030,331号；同第3,169,121号；同第4,130,458号；同第4,263,201号；同第4,286,083号；同第4,5

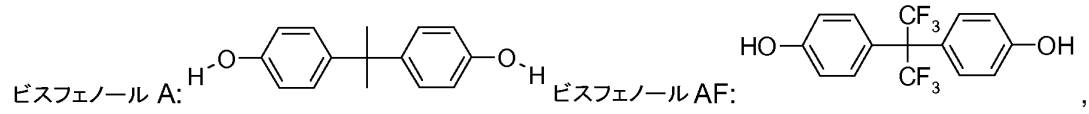
50

52, 704号; 同第5, 210, 268号; および同第5, 606, 007号から公知である。分子量が異なる2つ以上のポリカーボネートの組合せを使用することができる。

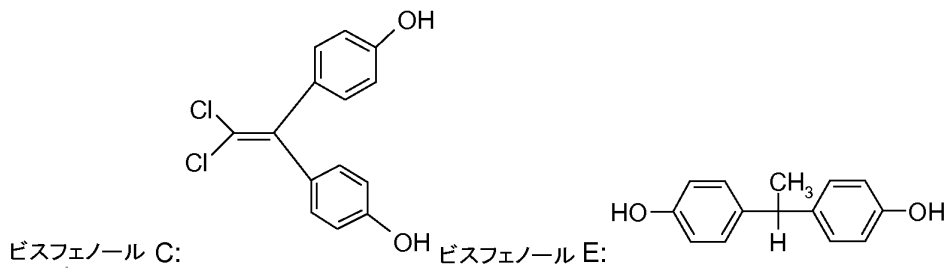
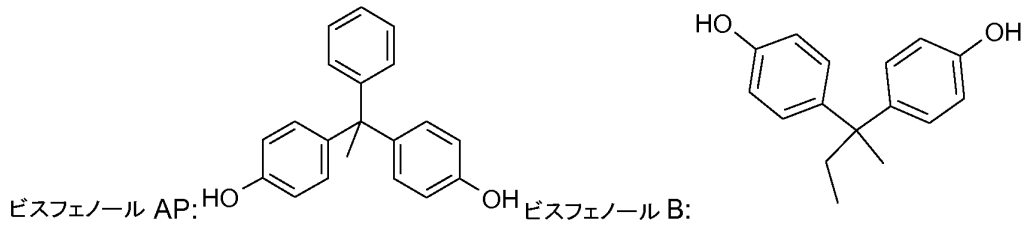
【0061】

ビスフェノールA等のジフェノールとカーボネート源との反応によって得られるポリカーボネートが好適である。好適なジフェノールの例は、

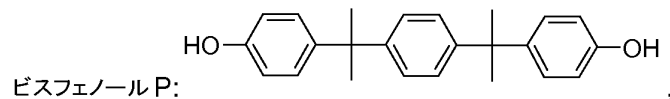
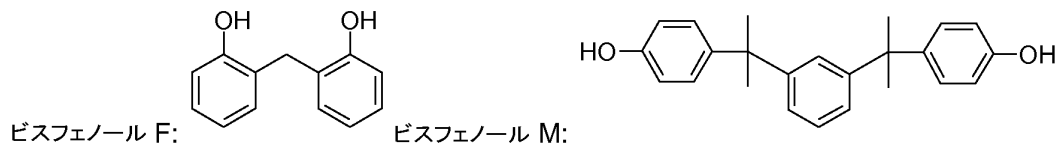
【化37】



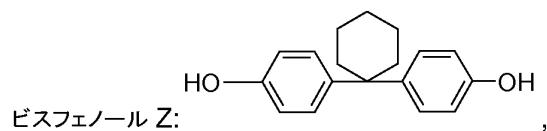
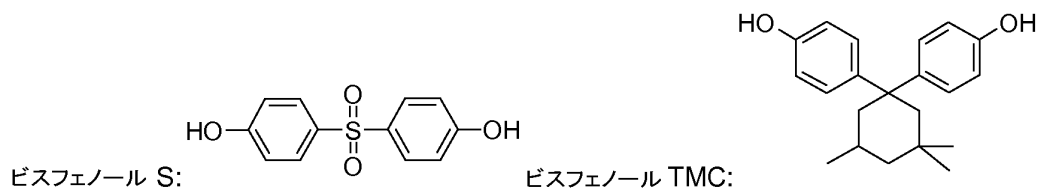
10



20

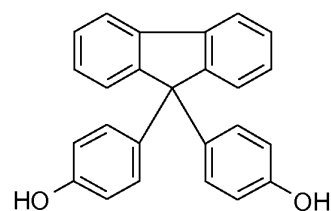


30



40

4, 4'-(2-ノルボルニリデン)ビス(2, 6-ジクロロフェノール); または  
フルオレン-9-ビスフェノール



50

である。

【 0 0 6 2 】

カーボネート源は、ハロゲン化カルボニル、カーボネートエステルまたはハロホルメートであってよい。好適なハロゲン化カーボネートは、ホスゲンまたはカルボニルプロミドである。好適なカーボネートエステルは、ジメチルまたはジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート、ジフェニルカーボネート、フェニル - トリルカーボネート等のフェニル - アルキルフェニルカーボネート、ジメチルまたはジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート、ジ - ( クロロフェニル ) カーボネート、ジ - ( ブロモフェニル ) カーボネート、ジ - ( トリクロロフェニル ) カーボネートまたはジ - ( トリクロロフェニル ) カーボネート等のジ - ( ハロフェニル ) カーボネート、ジ - トリルカーボネート等のジ - ( アルキルフェニル ) カーボネート、ナフチルカーボネートおよびジクロロナフチルカーボネート等である。

10

【 0 0 6 3 】

ポリカーボネートまたはポリカーボネートブレンドを含む上記のポリマー基材は、イソフタレート / テレフタレート - レソルシノールセグメントが存在するポリカーボネート - コポリマーである。当該ポリカーボネートは、市販されており、例えば Lexan ( 登録商標 ) SLX ( General Electric Co. ( 米国 ) ) である。成分 b ) の他のポリマー基材は、混合物またはコポリマーとしての形で、好適な相溶化剤を含むポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリ ( メタ ) アクリレート、熱可塑性ポリウレタン、ポリスルホン、ポリアセタールおよび PVC を含む様々な合成ポリマーをさらに含むことができる。例えば、ポリマー基材は、ポリオレフィン、熱可塑性ポリウレタン、スチレンポリマーおよびそれらのコポリマーからなる樹脂群から選択される熱可塑性ポリマーをさらに含むことができる。具体的な実施形態は、ポリプロピレン ( PP )、ポリエチレン ( PE )、ポリアミド ( PA )、ポリブチレンテレフタレート ( PBT )、ポリエチレンテレフタレート ( PET )、グリコール変性ポリシクロヘキシレンメチレンテレフタレート ( PCTG )、ポリスルホン ( PSU )、ポリメチルメタクリレート ( PMMA )、熱可塑性ポリウレタン ( TPU )、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン ( ABS )、アクリロニトリル - スチレン - アクリル酸エステル ( ASA )、アクリロニトリル - エチレン - プロピレン - スチレン ( AES )、スチレン - 無水マレイン酸 ( SMA ) または耐衝撃性ポリスチレン ( HIPS ) を含む。

20

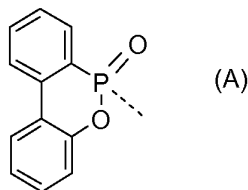
30

【 0 0 6 4 】

本発明の好適な実施形態は、

- a ) ホスフィン酸 ( I ) の少なくとも 1 つの塩と、
- b ) 部分式

【 化 3 8 】



40

の基が存在するオキサホスホリンオキシド ( I ) の少なくとも 1 つの誘導体と、

- c ) ポリマー基材と

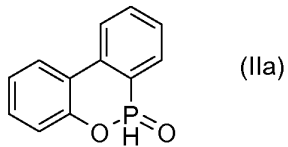
を含む組成物の関する。

【 0 0 6 5 】

特に好適な実施形態は、

- a ) ホスフィン酸 ( I ) のアルミニウム、カルシウム、マグネシウムまたは亜鉛塩と、
- b ) 式 :

## 【化 3 9】



の 6 H - ジベンズ [ c , e ] [ 1 , 2 ] オキサホスホリン - 6 - オキシド、またはその誘導体と、

c ) ポリマー基材と  
を含む組成物に関する。

10

## 【 0 0 6 6 】

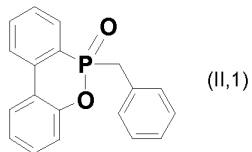
本発明の極めて好適な実施形態は、

a ) ホスフィン酸 ( I ) のアルミニウム塩と、

b ) 6 H - ジベンズ [ c , e ] [ 1 , 2 ] オキサホスホリン - 6 - オキシド ( D O P O )、

ベンジル - D O P O :

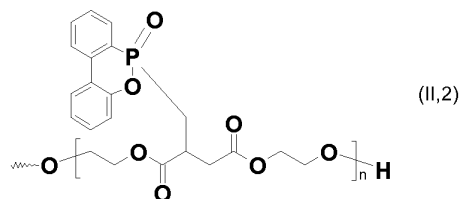
## 【化 4 0】



20

式：

## 【化 4 1】

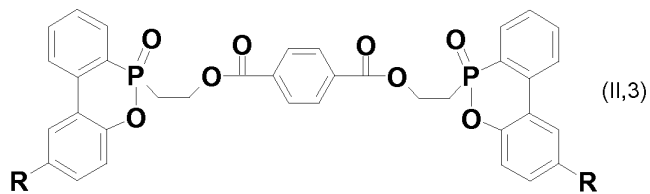


30

のオリゴマー、

ヒドロキシル官能化 D O P O からのオリゴエステル：

## 【化 4 2】



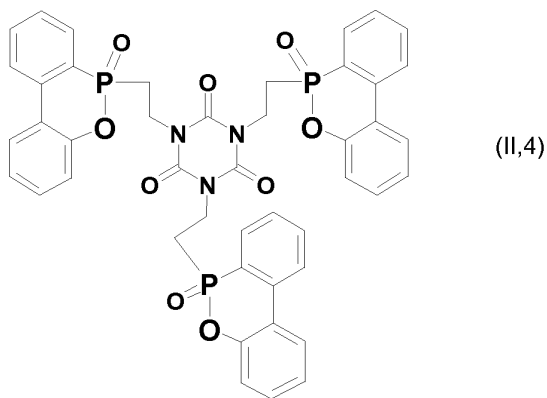
40

[ 式中、

R は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルを表す ]、

D O P O と 1 , 3 , 5 - トリス ( 2 - ヒドロキシエチル ) - シアヌル酸の縮合生成物：

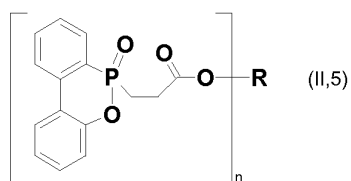
## 【化 4 3】



10

およびアクリル酸エステルに対する付加物

## 【化 4 4】



20

[ 式中、

n は、2 ～ 6 の数字を表し、R は、ポリヒドロキシアルコールのエステル基、例えば、エチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールを表す ] からなる群から選択される、部分式 ( A ) の基が存在するオキサホスホリンオキシド ( I ) の少なくとも 1 つの誘導体と、

c ) ポリマー基材とを含む組成物に関する。

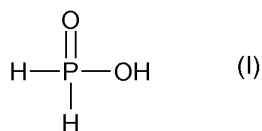
## 【 0 0 6 7 】

さらなる実施形態は、

a ) 式

30

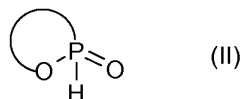
## 【化 4 5】



のホスフィン酸の少なくとも 1 つの塩と、

b ) 式

## 【化 4 6】



40

で表されるオキサホスホリンオキシドの少なくとも 1 つの誘導体とを含む難燃剤混合物に関する。

## 【 0 0 6 8 】

成分 a ) と b ) の混合物が、約 0 . 1 ～ 3 0 . 0 質量 %、好ましくは 0 . 2 ～ 2 0 質量 % の量で成分 c ) の基材に添加される。

## 【 0 0 6 9 】

成分 a ) と b ) の質量で表される比は、2 0 : 1 ～ 1 : 2 0、好ましくは 1 0 : 1 ～ 1

50

: 10 の範囲である。

【0070】

さらなる実施形態は、難燃性をポリマー基材に付与するための方法であって、以上に定義されている混合物をポリマー基材に添加することを含む方法に関する。

【0071】

さらなる成分

本発明は、さらに、以上に定義されている成分 a )、b ) および c ) に加えて、いわゆる抗滴下剤、ポリマー安定剤、ならびにリン含有難燃剤、窒素含有難燃剤、ハロゲン化難燃剤および無機難燃剤等のさらなる難燃剤からなる群から選択されるさらなる添加剤を含む組成物に関する。

10

【0072】

好適な実施形態によれば、本発明は、ポリマー安定剤およびさらなる難燃剤からなる群から選択されるさらなる添加剤をさらに含む組成物に関する。

【0073】

別の実施形態によれば、本発明は、さらなる成分として、いわゆる抗滴下剤をさらに含む組成物に関する。

【0074】

これらの抗滴下剤は、熱可塑性ポリマーのメルトフローを低下させ、高温での液滴の形成を抑制する。米国特許明細書第 4, 263, 201 号等の様々な文献には、難燃性組成物への抗滴下剤の添加が記載されている。

20

【0075】

高温での液滴の形成を抑制する好適な添加剤としては、ガラス繊維、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、高温エラストマー、炭素繊維およびガラス球等が挙げられる。

【0076】

異なる構造のポリシロキサンの添加が、様々な文献に提示されてきた (米国特許明細書第 6, 660, 787 号、同第 6, 727, 302 号または同第 6, 730, 720 号参照)。

【0077】

安定剤は、好ましくは、ハロゲンフリーであり、ニトロキシル安定剤、ニトロン安定剤、アミンオキシド安定剤、ベンゾフラノン安定剤、ホスファイトおよびホスホナイト安定剤、キノンメチド安定剤ならびに 2, 2' - アルキリデンビスフェノールのモノアクリル酸エステル安定剤から選択される。

30

【0078】

この成分のさらなる難燃剤は、公知の成分もしくは商品であり、または公知の方法によって得ることが可能である。

【0079】

代表的なリン含有難燃剤は、成分 a ) に関して以上に定義されているものに加えて、例えば、

テトラフェニルレソルシノールジホスファイト (FYROLFLEX (登録商標) RDP, Akzo Nobel)、テトラキス (ヒドロキシメチル) ホスホニウムスルフィド、トリフェニルホスフェート、ジエチル - N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - アミノ - メチルホスホネート、リン酸のヒドロキシアルキルエステル、アンモニウムポリホスフェート (APP) または (HOSTAFLEX (登録商標) AP750)、レソルシノールジホスフェートオリゴマー (RDP)、ホスファゼン難燃剤およびエチレンジアミンジホスフェート (EDAP) である。

40

【0080】

窒素含有難燃剤は、例えば、ポリイソシアヌレート、イソシアヌル酸のエステルまたはイソシアヌレート等のイソシアヌレート難燃剤である。代表例は、トリス - (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、トリス (ヒドロキシメチル) イソシアヌレート、トリス (3 - ヒドロキシ - n - プロピル) イソシアヌレートまたはトリグリシジルイソシアヌレ

50



ートである。

【0081】

窒素含有難燃剤は、メラミン系難燃剤を含む。代表例は、シアヌル酸メラミン、ホウ酸メラミン、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、メラミンアンモニウムポリホスフェートおよびメラミンアンモニウムピロホスフェートである。

【0082】

さらなる例は、ベンゾグアナミン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、アラントイン、グリコールウリル、シアヌル酸メラミン、リン酸メラミン、リン酸ジメラミン、ピロリン酸メラミン、シアヌル酸尿素、ポリリン酸メラミン、ホウ酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、メラミンアンモニウムポリホスフェートもしくはメラミンアンモニウムピロホスフェート、メレム、メラム、メロンおよび/またはより高密度化合物系列からのメラミンの縮合生成物、またはメラミンとリン酸の反応生成物、および/またはメラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物、あるいはそれらの混合物である。

【0083】

ピロリン酸ジメラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メレム、ポリリン酸メラム、および/または当該種類の混合ポリ塩、特にポリリン酸メラミンが特に強調されるべきである。

【0084】

代表的な有機ハロゲン難燃剤は、例えば、  
 ポリ臭素化ジフェニルオキシド(DE-60F、Great Lakes Corp.)  
 、デカブロモジフェニルオキシド(DBDPO; SAYTEX(登録商標)102E)、  
 トリス[3-ブromo-2,2-ビス(ブromoメチル)プロピル]ホスフェート(PB370(登録商標)FMC Corp.)、トリス(2,3-ジブromoプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、クロレンド酸、テトラクロロフタル酸、テトラブromoフタル酸、ポリ- -クロロエチルトリホスホネート混合物、テトラブromoビスフェノールAビス(2,3-ジブromoプロピルエーテル)(PE68)、臭素化エポキシ樹脂、エチレン-ビス(テトラブromoフタルイミド)(SAYTEX(登録商標)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(DECLORANE PLUS(登録商標))、塩素化パラフィン、オクタブロモジフェニルエーテル、ヘキサクロロシクロペンタジエン誘導体、1,2-ビス(トリブromoフェノキシ)エタン(FF680)、テトラブromoビスフェノールA(SAYTEX(登録商標)RB100)、エチレンビス-(ジブromo-ノルボルナンジカルボキシミド)(SAYTEX(登録商標)BN-451)、ビス-(ヘキサクロロシクロエンタデノ)シクロオクタン、PTFE、トリス-(2,3-ジブromoプロピル)-イソシアヌレートおよびエチレン-ビス-テトラブromoフタルイミドである。

【0085】

上記の難燃剤は、慣例的に、無機酸化物相乗剤と組み合わせられる。亜鉛またはアンチモン酸化物、例えば、 $Sb_2O_3$ または $Sb_2O_5$ がこの用途に最も一般的である。ホウ素化合物も好適である。

【0086】

上記さらなる難燃剤類は、有利には、有機ポリマー基材の約0.5質量%~約45質量%、例えば、ポリマーの約1.0質量%~約40.0質量%、約5.0質量%~約35.0質量%の量で本発明の組成物に含まれる。

【0087】

以上に記載したように、本発明による組成物は、例えば、顔料、染料、可塑剤、酸化防止剤、チキソトロップ剤、均質化剤、塩基性共安定剤、金属不動態化剤、金属酸化物、有機リン化合物、さらなる光安定剤およびそれらの混合物、特に顔料、フェノール酸化防止剤、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、2-ヒドロキシ-ベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールおよび/または2-(2-ヒドロキシ-フェニル)-1,3,5-トリアジン基のUV吸収剤から選択される1つ以上の従来

の添加剤をさらに含むことができる。より具体的な例は、以下の成分である。

【 0 0 8 8 】

1. 酸化防止剤

アルキル化モノフェノール、例えば、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - tert - ブチル - 4, 6 - ジ - 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, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - tert - 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 - tert - ブチル - 4 - メトキシメチルフェノール、側鎖が直鎖状または分枝状であるノニルフェノール、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' - メチルヘプタデク - 1' - イル ) フェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - ( 1' - メチルウンデク - 1' - イル ) フェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - ( 1' - メチルトリデク - 1' - イル ) フェノールおよびそれらの混合物。

10

【 0 0 8 9 】

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 - tert - 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。

20

【 0 0 9 0 】

ヒドロキノンおよびアルキル化ヒドロキノン、例えば、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メトキシフェノール、2, 5 - ジ - tert - ブチルヒドロキノン、2, 5 - ジ - tert - 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 - tert - ブチルヒドロキノン、2, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルステアレート、ビス ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) アジペート。

【 0 0 9 1 】

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

30

【 0 0 9 2 】

ヒドロキシ化チオジフェニルエーテル、例えば、2, 2' - チオビス ( 6 - tert - 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 - tert - ブチル - 3 - メチルフェノール ) 、4, 4' - チオビス ( 6 - tert - ブチル - 2 - メチルフェノール ) 、4, 4' - チオビス ( 3, 6 - ジ - sec - 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。

【 0 0 9 3 】

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 - 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 - 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 - tert - ブチルフェノール ) 、2, 2' - エチリデンビス ( 4, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール ) 、2, 2' - エチリデンビス ( 6 - tert - 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 - tert - ブチルフェノール ) 、4, 4' - メチレンビス ( 6 - tert - ブチル - 2 - メチル

40

50

フェノール)、1,1-ビス(5-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス(3-tert-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'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(5-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタン。

#### 【0094】

O-、N-およびS-ベンジル化合物、例えば、3,5,3',5'-テトラ-tert-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-tert-ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-アミン、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、ビス(3,5-ジ-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。

#### 【0095】

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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート。

#### 【0096】

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-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、1,4-ビス(3,5-ジ-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-フェノール。

#### 【0097】

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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-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(4-tert-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-tert-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-tert-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

10

20

30

40

50

シル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート。

【 0 0 9 8 】

ベンジルホスホネート、例えば、ジメチル - 2 , 5 - ジ - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 0 9 9 】

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 - ヒドロキシステアラニリド、オクチル N - ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル )

10

カルバメート。

【 0 1 0 0 】

- ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸と、一価または多価アルコール、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、ペンタエリスリトール、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

20

ンジオール、トリメチロールプロパン、I r g a n o x ( 登録商標 ) 1 0 7 6 の様な市販製品等の 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。

【 0 1 0 1 】

- ( 5 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル ) プロピオン酸と、一価または多価アルコール、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、ペンタエリスリトール、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

30

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 - トリオキサビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン ; 3 , 9 - ビス [ 2 - { 3 - ( 3 - t e r t - 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 , 1 0 - テトラオキサスピロ [ 5 , 5 ] - ウンデカンとのエステル。

【 0 1 0 2 】

- ( 3 , 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸と、一価または多価アルコール、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

40

- 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、ペンタエリスリトール、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 - トリオキサビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタンとのエステル。

【 0 1 0 3 】

3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸と、一価または多価アルコール、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 -

50

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、ペンタエリスリトール、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 - トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

【0104】

- (3, 5 - ジ - tert - 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、N, N' - ビス(3, 5 - ジ - tert - 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ン、N, N' - ビス(3, 5 - ジ - tert - 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ン、N, N' - ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル) ヒドラジン、N, N' - ビス[2 - (3 - [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] オキサミド (Naugard (登録商標) XL - 1、Uniroyal により供給)。

【0105】

アスコルビン酸(ビタミンC)

2. 光安定剤

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 - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (5' - tert - 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 - 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 - tert - 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' - tert - 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' - sec - ブチル - 5' - tert - 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 - tert - 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' - tert - 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 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - 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' - tert - 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' - tert - 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' - tert - 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' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - イソ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, 2' - メチレンビス[4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェノール]; 2 - [3' - tert - 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] - 2H - ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換生成物; [R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - COO - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - ]<sub>2</sub> - (式中、R = 3' - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェニルである)、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; TINUVIN 234、326、329、3

10

20

30

40

50

50、360またはTINUVIN1577等のTinuvin(登録商標)シリーズの市販の光安定剤等の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。

【0106】

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'-トリヒドロキシおよび2'-ヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ誘導体。

【0107】

置換および非置換の安息香酸のエステル、例えば、4-tert-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、ジベンゾイルレソルシノール、ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)レソルシノール、ベンゾイルレソルシノール、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、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、2-メチル-4,6-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。

【0108】

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およびN-( -カルボメトキシ- -シアノビニル)-2-メチルインドリン。

【0109】

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またはN-シクロヘキシルジエタノールアミン等のさらなるリガンドを含む、または含まない1:1または1:2錯体等の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、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル、4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルホスホン酸のモノアルキルエステル、例えばメチルまたはエチルエステルのニッケル塩、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、さらなるリガンドを含む、または含まない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。

【0110】

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-tert-ブトキサニリド、2,2'-ジドデシルオキシ-5,5'-ジ-tert-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-tert-ブチル-2'-エトキサニリドおよびその2-エトキシ-2'-エチル-5,4'-ジ-tert-ブトキサニリドとの混合物、o-およびp-メトキシ-二置換オキサニリドの混合物ならびにo-およびp-エトキシ-二置換オキサニリドの混合物。

【0111】

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

10

20

30

40

50

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ピルオキシ)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。

#### 【0112】

3. 金属不活性化剤、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 - tert - 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' - ジアセチルアチ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。

#### 【0113】

4. さらなるホスファイトおよびホスホナイト、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - 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、ビス (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、ジイソデシルオキシペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス (2, 4, 6 - トリス (tert - ブチル - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、トリスステアリルソルピトールトリホスファイト、テトラキス (2, 4 - ジ - tert - 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 - tert - 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 - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) メチルホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) エチルホスファイト、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - 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'' - ニトロ [トリエチルトリス (3, 3'', 5, 5' - テトラ - tert - ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2, 2' - ジイル) ホスファイト]、2 - エチルヘキシル (3, 3'', 5, 5' - テトラ - tert - ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2, 2' - ジイル) ホスファイト、5 - ブチル - 5 - エチル - 2 - (2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルフェノキシ) - 1

10

20

30

40

50

, 3, 2 - ジオキサホスフィラン。

【0114】

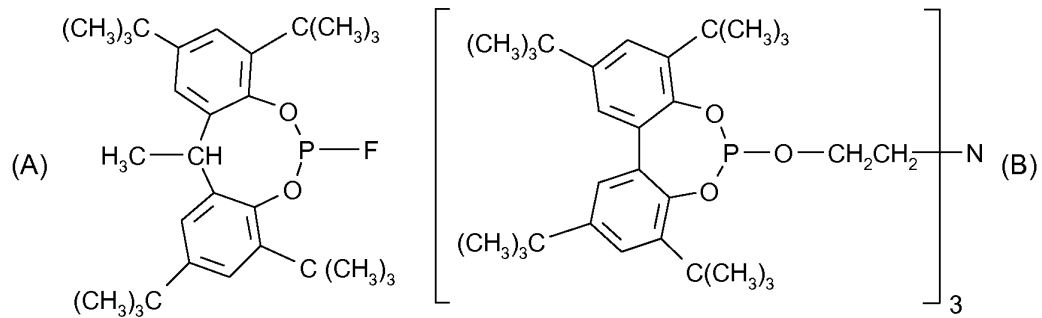
以下のホスファイトが特に好適である。

【0115】

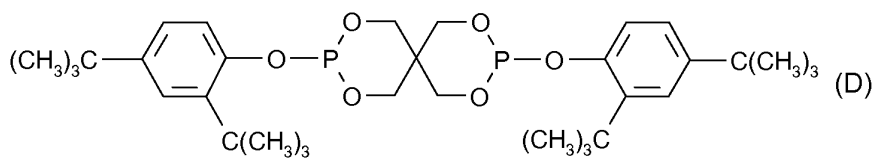
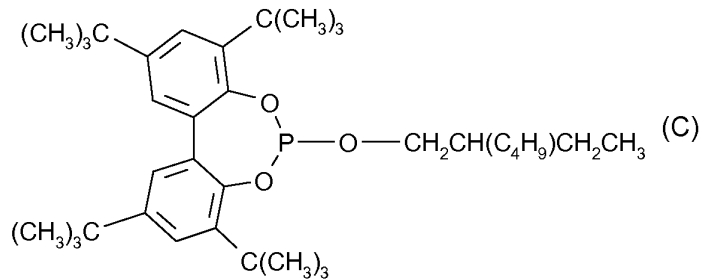
トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト(Irgafos(登録商標)168、Ciba Specialty Chemicals)、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、



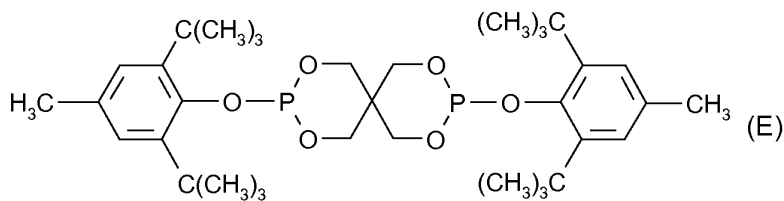
## 【化 4 7】



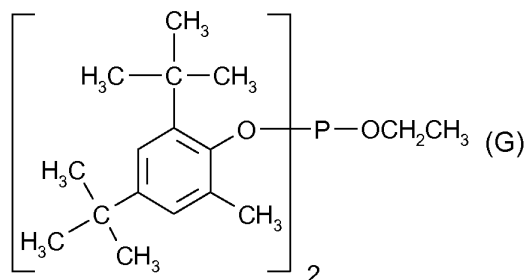
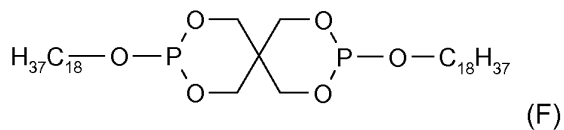
10



20



30



40

## 【 0 1 1 6 】

5 . さ ら な る ニ ト ロ ン 、 例 え ば 、 N - ベ ン ジ ル - フェ ニ ル ニ ト ロ ン 、 N - エ チ ル - メ チ ル ニ ト ロ ン 、 N - オ ク チ ル - ヘ プ チ ル ニ ト ロ ン 、 N - ラ ウ リ ル - ウ ン デ シ ル ニ ト ロ ン 、 N - テ ト ラ デ シ ル - ト リ デ シ ル ニ ト ロ ン 、 N - ヘ キ サ デ シ ル - ペ ン タ デ シ ル ニ ト ロ ン 、 N - オ ク タ デ シ ル - ヘ プ タ デ シ ル ニ ト ロ ン 、 N - ヘ キ サ デ シ ル - ヘ プ タ デ シ ル ニ ト ロ ン 、 N - オ ク タ デ シ ル - ペ ン タ デ シ ル ニ ト ロ ン 、 N - ヘ プ タ デ シ ル - ヘ プ タ

50

デシルニトロソ、N - オクタデシル - ヘキサデシルニトロソ、ハロゲン化獣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。

【0117】

6. チオ相乗剤、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリルまたはチオジプロピオン酸ジステアリル。

【0118】

7. 過氧化物スカベンジャー、例えば、 - チオジプロピオン酸のエステル、例えば、ラウリル、ステアリル、ミリスチルまたはトリデシルエステル、メルカプトベンズイミダゾール、または2 - メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリスリトールテトラキス( - ドデシルメルカプト)プロピオネート。

10

【0119】

8. ポリアミド安定剤、例えば、ヨウ化物および/またはリン化合物と組合せた銅塩、および二価マンガンの塩。

【0120】

9. 塩基性共安定剤、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、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、リシノール酸ナトリウムおよびパルミチン酸カリウム、ピロカテコール酸アンチモンおよびピロカテコール酸亜鉛。

20

【0121】

10. 核剤、例えば、タルク、二酸化チタンまたは酸化マグネシウム等の金属酸化物、好ましくはアルカリ土類金属のリン酸塩、炭酸塩または硫酸塩等の無機物質；モノまたはポリカルボン酸およびそれらの塩、例えば、4 - tert - 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または安息香酸ナトリウム等の有機化合物；イオン性コポリマー(アイオノマー)等のポリマー化合物。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(パラメチルジベンジリデン)ソルビトールおよび1, 3 : 2, 4 - ジ(ベンジリデン)ソルビトールが特に好適である。

【0122】

30

11. さらになる充填剤および補強剤、例えば、炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、ガラス球、ステンレス鋼繊維、アラミド繊維、アスベスト、タルク、カオリン、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物および水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉および他の天然物の粉または繊維、合成繊維。

【0123】

12. 他の添加剤、例えば、ブレンダー相溶化剤、可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、触媒、流れ調整剤、光沢剤、難燃剤、帯電防止剤および発泡剤。

【0124】

13. さらになるベンゾフラノンおよびインドリノン、例えば、米国特許明細書第4, 325, 863号、同第4, 338, 244号、同第5, 175, 312号、同第5, 216, 052号、同第5, 252, 643号、独国特許出願公開第4316611号、同第4316622号、同第4316876号、欧州特許出願公開0589839号もしくは同第0591102号に開示されているもの、または3 - [4 - (2 - アセトキシエトキシ)フェニル] - 5, 7 - ジ - tert - ブチルベンゾフラン - 2 - オン、5, 7 - ジ - tert - ブチル - 3 - [4 - (2 - ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラン - 2 - オン、3, 3' - ビス[5, 7 - ジ - tert - ブチル - 3 - (4 - [2 - ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラン - 2 - オン]、5, 7 - ジ - tert - ブチル - 3 - (4 - エトキシフェニル)ベンゾフラン - 2 - オン、3 - (4 - アセトキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5, 7 - ジ - tert - ブチルベンゾフラン - 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 - tert - ブチ

40

50

ルベンゾフラン - 2 - オン、3 - ( 3 , 4 - ジメチルフェニル ) - 5 , 7 - ジ - t e r t - ブチルベンゾフラン - 2 - オン、3 - ( 2 , 3 - ジメチルフェニル ) - 5 , 7 - ジ - t e r t - ブチルベンゾフラン - 2 - オン。

【 0 1 2 5 】

以上に定義されている組成物に対する好適なさらなる添加剤は、上記ホスファイトおよびフェノール酸化防止剤等の加工安定剤、ならびにベンゾトリアゾール等の光安定剤である。好適な具体的な酸化防止剤としては、オクタデシル 3 - ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ( I R G A N O X 1 0 7 6 ) が挙げられる。具体的な加工安定剤としては、トリス ( 2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル ) ホスファイト ( I R G A F O S 1 6 8 ) およびテトラキス ( 2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル ) [ 1 , 1 - ビフェニル ] - 4 , 4 ' - ジイルビスホスホナイト ( I R G A F O S P - E P Q ) が挙げられる。具体的な光安定剤としては、2 - ( 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 , 6 - ビス ( 1 - メチル - 1 - フェニルエチル ) フェノール ( T I N U V I N 2 3 4 ) 、 2 - ( 5 - クロロ ( 2 H ) - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 - ( メチル ) - 6 - ( t e r t - ブチル ) フェノール ( T I N U V I N 3 2 6 ) 、 2 - ( 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ) フェノール ( T I N U V I N 3 2 9 ) 、 2 - ( 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 - ( t e r t - ブチル ) - 6 - ( s e c - ブチル ) フェノール ( T I N U V I N 3 5 0 ) 、 2 , 2 ' - メチレンビス ( 6 - ( 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ) フェノール ) ( T I N U V I N 3 6 0 ) および 2 - ( 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 5 - [ ( ヘキシル ) - オキシ ] - フェノール ( T I N U V I N 1 5 7 7 ) が挙げられる。

【 0 1 2 6 】

上記の添加剤は、好ましくは、ポリマー基材 c ) の質量に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 . 0 % 、特に 0 . 0 5 ~ 5 . 0 % の量で含有される。

【 0 1 2 7 】

添加剤成分 a ) および b ) ならびに任意のさらなる成分のポリマー成分 c ) への組込みは、粉末の形での乾式混合、または例えば不活性溶媒、水もしくは油中の溶液、分散液もしくは懸濁液の形での湿式混合等の公知の方法によって実施される。添加剤成分 a ) および b ) ならびに任意のさらなる添加剤を、例えば、成形前または成形後に、あるいは後の溶媒または懸濁 / 分散剤の蒸発を伴って、または伴わずに、溶解または分散した添加剤または添加剤混合物をポリマー材料に塗布することによって組み込むことができる。それらを、例えば、乾燥混合物または粉末として、あるいは溶液または分散液または懸濁液または溶融物として加工装置 ( 例えば押出機、内部ミキサー等 ) に直接加えることができる。

【 0 1 2 8 】

ポリマー基材 c ) への添加剤成分の添加を、ポリマーが溶融され、添加剤と混合される従来の混合機で実施することができる。好適な混合機は、当業者に公知である。それらは、主にミキサー、混練機および押出機である。

【 0 1 2 9 】

該方法は、好ましくは、加工中に添加剤を導入することによって押出機で実施される。

【 0 1 3 0 】

特に好適な加工機は、単軸押出機、反転および共回転二軸押出機、遊星歯車押出機、環状押出機または共混練機である。真空にすることができる少なくとも 1 つの排気室を備えた加工機を使用することも可能である。

【 0 1 3 1 】

好適な押出機および混練機は、例えば、Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3 - 7, ISBN: 3 - 446 - 14339 - 4 ( Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, 1986, ISBN 3 - 446 - 14329 - 7 ) に記載

されている。

【0132】

例えば、スクリー長は、1～60スクリー直径、好ましくは35～48スクリー直径である。スクリーの回転速度は、好ましくは、10～600回転毎分（rpm）、好ましくは25～300rpmである。

【0133】

最大スループットは、スクリー直径、回転速度および駆動力による。記載のパラメータを変化させることによって、または適用量を導出する秤量機を採用することによって、本発明の方法を最大スループットより低いレベルで実施することができる。

【0134】

複数の成分が添加される場合は、これらを予め混合するか、または個々に添加することができる。

【0135】

添加剤成分a)およびb)ならびに任意のさらなる添加剤をポリマー基材c)に噴霧することもできる。添加剤混合物は、他の添加剤、例えば、以上に示されている従来の添加剤、またはそれらの熔融物を、それらがこれらの添加剤と共にポリマー基材上に噴霧できるように希釈する。重合触媒の不活性化中の噴霧による添加は、特に有利であり、この場合は、発生した水蒸気を触媒の不活性化に使用することができる。球状重合ポリオレフィンの場合は、例えば、本発明の添加剤を場合により他の添加剤と共に噴霧によって塗布することが有利であり得る。

【0136】

添加剤成分a)およびb)ならびに任意のさらなる添加剤を、該成分をポリマー中に約1.0質量%～約40.0質量%、好ましくは2.0質量%～約20.0質量%の濃度で含むマスターバッチ（「濃縮物」）の形でポリマーに添加することもできる。ポリマーは、必ずしも、添加剤が最終的に添加されるポリマーと同一の構造でない。当該処理では、ポリマーを粉末、顆粒、溶液および懸濁液の形態、または格子の形で使用することができる。

【0137】

組込みは、成形処理の前または最中に行われ得る。本明細書に記載の本発明の添加剤を含む材料は、好ましくは、成形品、例えば、ロト成形品、射出成形品およびプロファイル等、特に繊維、紡糸熔融不織布、フィルムまたは発泡体の製造に使用される。

【0138】

したがって、本発明は、さらに、本発明の組成物を含む成形または押出品、繊維、紡糸熔融不織布または発泡体に関する。

【0139】

以下の実施例は、本発明を例示するものであって、その範囲を限定するものと見なされるべきではない。

【0140】

使用成分：

ポリブチレンテレフタレート（PBT）：Grastin（登録商標）S600F10、Du Pont de Nemours GmbH（ドイツ）；

ガラス繊維：Chop Vantage（登録商標）3786（切断長さ＝4.5mm、繊維直径＝10μm）、PPG Industries, Inc.；

Exolit（登録商標）OP930（ジエチルホスフィン酸のAl塩）：Clariant GmbH（ドイツ）；

次亜リン酸Al（ホスフィン酸Al）：Anan Drug & Chemicals（インド）の市販品；

次亜リン酸Ca（ホスフィン酸Ca）：Sigma-Aldrich Chemie GmbH（ドイツ）；

試験化合物1：10-ベンジル-9-オキサ-10-ホスパフェナントレン-10-オ

10

20

30

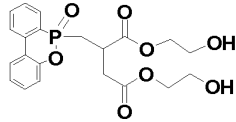
40

50

キシド、CAS - No : 113504 - 81 - 7。該製造物は、Beletskaya et al. Russ. J. Org. Chem. 2004, 40(12), 1831 - 35に記載されている。難燃剤としての使用は、国際特許出願第2006/035868号に記載されている；

試験化合物2：71～79の融点範囲を有する[UKANOL - FR50 (Schill & Seilacher) またはM - Ester (Sanko) として公知である]

#### 【化48】



10

からのオリゴ縮合生成物、CAS - No : 68816 - 19 - 3。該製造物は、独国公開特許出願第2646218号および日本国特許第2000336132号に記載されている；

試験化合物3：9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 1 - オキシド (DOPO) : Sigma - Aldrich Chemie GmbH (ドイツ)；

試験化合物4：6 - アミノウラシル (4 - アミノ - 2, 6 - ジヒドロキシピリミジン) : Sigma - Aldrich Chemie GmbH (ドイツ)。

20

#### 【0141】

難燃性を評価するための試験方法

"Flammability of Plastic Materials for in Devices and Appliances", 5<sup>th</sup> edition, October 29, 1996のUL94試験。UL94V試験によるレーティングを以下の表に集約する(試料1つ当たりの時間を示す)；

【表1】

レーティング	火炎後時間	燃焼滴下	燃焼圧縮
V-0	<10 s	なし	なし
V-1	<30 s	なし	なし
V-2	<30 s	あり	なし
nc	<30 s		あり
nc	>30 s		なし

30

nc : 分類なし

#### 【0142】

特記しない限り、第1表に列記されている難燃添加剤を乾燥混合し、90℃にて真空中で少なくとも12時間乾燥させる。得られた混合物を、2つの横型供給機および排気装置を有する共回転Werner & Pfleiderer WLE25二軸押出機で熔融混合する。

40

#### 【0143】

加工プログラムPBT：ゾーン1～11 = 60℃、225℃、265℃、260℃、260℃、255℃、真空<50mbar、回転速度 = 150rpm、スループット = 8kg/h。

#### 【0144】

横型供給装置を介して難燃性成分をポリマー溶融物に組み込み、第2の横型供給装置を

50

介してガラス繊維を加える。均質化ポリマー系を引き出し、水浴中で冷却し、次いで造粒する。

【0145】

(真空中、90 で12時間)ペレットを十分に乾燥させた後、配合物を射出成型機(Arburg 370S Allrounder)にて240~270 の熔融温度でさらに処理して、試験品(UL試験棒、厚さ1.6mm)を得る。25 および50%相対湿度で24時間調湿した後、試験品を試験し、UL94-V(Underwriter Laboratories)試験に基づいて分類する。

【0146】

特記しない限り、各シリーズのすべての実験を、比較の目的で同一の条件(例えば、温度プロファイル、スクリュー幾何構造、難燃添加剤の添加、射出成形パラメータ等)下で実施する。すべての量を、難燃剤および補強添加剤を含めて、プラスチック成形組成物に対する質量パーセントで示す。

10

【0147】

固有粘度を毛管粘度計でDIN EN ISO 1628-1に従って測定する[フェノール:ジクロロベンゼン(1:1)中1.0質量%]。比較トラッキング指数(CTI)を、AENEA(ドイツ)の測定装置PG-132を使用して、DIN EN 60112に従って測定する。

【0148】

UL棒を脱イオン水中で(168時間、70 で)保管することによって加水分解抵抗性(いわゆる「浸出量」)を測定する。サンプルを水から取り出し、雰囲気温度で乾燥させた後、難燃(FR)性をUL94-Vに従って再び試験する。「nc」レーティングの化合物は、水中保管時にFR性を向上させることが期待されない。したがって、浸出量試験を行わない。

20

【0149】

第1表:ガラス繊維補強PBT配合物(Crastin(登録商標)S600F10+30%ガラス繊維)

【表 2】

実施例	FR-成分	固有粘度	UL 94 レーティング、 1.6 mm (浸出後)	CTI [V]	全燃焼時間 [s] (浸出後)
I*	w/o	0.96	nc	400	640
II*	20.0% EXOLIT OP 930	0.79	V-0 (V-0)	550	21 (38)
III*	15.0% EXOLIT OP 930	0.80	nc	550	110
IV*	12.5% EXOLIT OP 930 + 2.5% 化合物1	0.82	nc	500	98
V*	17.5% 次亜リン酸Al	0.85	V-1 (V-1)	600	34 (39)
VI*	15% 次亜リン酸Al	0.94	nc	600	150
VII*	15% 化合物1	1.02	nc	550	310
1**	12.5% 次亜リン酸Al + 2.5% 化合物3	0.88	V-0 (nc)	550	23 (77)

10

20

【 0 1 5 0 】

30

【表 3】

実施例	FR-成分	固有粘度	UL 94 レーティング、 1.6 mm (浸出後)	CTI [V]	全燃焼時間 [s] (浸出後)
2**	12.5% 次亜リン酸Al + 7.5% 化合物1	0.90	V-0 (V-0)	550	8 (16)
3**	12.5% 次亜リン酸Al + 5% 化合物1	0.92	V-0 (V-0)	575	10 (35)
4**	12.5% 次亜リン酸Al + 2.5% 化合物1	0.95	nc	600	145
5**	13.0% 次亜リン酸Al + 4.0% 化合物1	0.93	V-0 (V-0)	600	13 (11)
6**	12.5% 次亜リン酸Al + 7.5% 化合物2	0.97	V-0 (V-0)	575	12 (25)
7**	12.5% 次亜リン酸Al + 5.0% 化合物2	0.84	V-0 (V-0)	600	7 (8)
8**	12.5% 次亜リン酸Al + 2.5% 化合物2	0.91	nc	600	177
9**	10.0% 次亜リン酸Al + 7.5% 化合物2	0.97	V-0 (V-1)	550	19 (50)

\* 参照実施例：比較

\*\* 本発明の実施例

nc：分類なし

上記の結果から、本発明による組成物は、難燃性および自己消火性を有するポリマーを与えることが明らかである。

## 【0151】

本発明の組成物のさらなる利点は、電気特性（CTI値）および加水分解抵抗性（浸出試験：水、70、168時間）の向上である。

## 【0152】

第2表：ガラス繊維補強PBT配合物（Crastin（登録商標）S600F10 + 30%ガラス繊維）

10

20

30

40

50



【表 4】

実施例	FR－成分	UL 94レーティング、 1.6 mm	全燃焼時間 [s]
10**	14.0% 次亜リン酸Al + 2.0% 化合物4 + 1.0% 化合物1	V-0	20
11**	14.0% 次亜リン酸Al + 2.0% 化合物4 + 2.0% 化合物1	V-0	14
12**	14.0% 次亜リン酸Al + 2.0% 化合物4 + 3.0% 化合物1	V-0	10
13**	14.0% 次亜リン酸Al + 2.0% 化合物4 + 4.0% 化合物1	V-0	10

10

20

\*\* 本発明の実施例

nc：分類なし

上記の結果から、本発明による組成物は、難燃性および自己消火性を有するポリマーを与えることが明らかである。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ミハエル ロート

ドイツ連邦共和国 ラウタータール ファールトアヴェーク 5

審査官 福井 美穂

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 3 8 1 9 4 ( J P , A )

特開 2 0 0 6 - 3 2 8 1 2 4 ( J P , A )

特開 2 0 0 2 - 1 6 1 2 1 1 ( J P , A )

特表 2 0 0 5 - 5 3 1 6 6 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 0 1

C 0 8 K 5