

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

**特許第4137598号
(P4137598)**

(45) 発行日 平成20年8月20日 (2008. 8. 20)

(24) 登録日 平成20年6月13日 (2008. 6. 13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 15/08 (2006. 01)

C O 9 K 15/08

C O 7 D 251/34 (2006. 01)

C O 7 D 251/34

F

C O 8 K 5/134 (2006. 01)

C O 8 K 5/134

C O 8 K 5/3492 (2006. 01)

C O 8 K 5/3492

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

C O 8 L 101/00

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-324267 (P2002-324267)
 (22) 出願日 平成14年11月7日 (2002. 11. 7)
 (65) 公開番号 特開2004-155960 (P2004-155960A)
 (43) 公開日 平成16年6月3日 (2004. 6. 3)
 審査請求日 平成17年10月26日 (2005. 10. 26)

(73) 特許権者 394013644
 ケミプロ化成株式会社
 兵庫県神戸市中央区京町8 3 番地
 (74) 代理人 100094466
 弁理士 友松 英爾
 (74) 代理人 100116481
 弁理士 岡本 利郎
 (72) 発明者 福岡 直彦
 兵庫県神戸市中央区東川崎町1 丁目3 番3
 号 ケミプロ化成株式会社内
 (72) 発明者 大前 吉則
 兵庫県神戸市中央区東川崎町1 丁目3 番3
 号 ケミプロ化成株式会社内

最終頁に続く

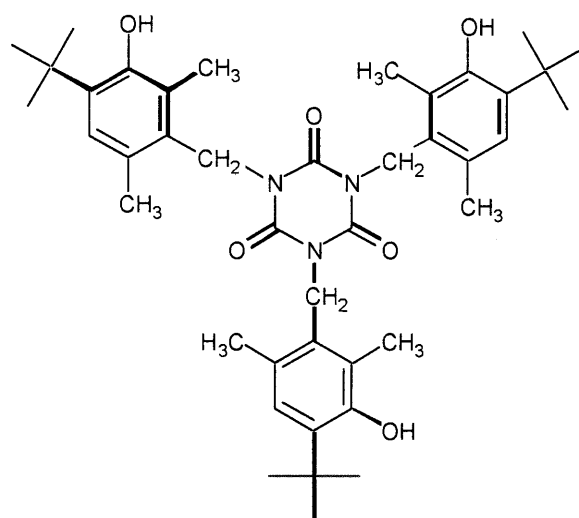
(54) 【発明の名称】新規共融混合物、その製法、それを用いた酸化防止剤、それを含む樹脂組成物およびその樹脂成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式 (1)

【化 1】



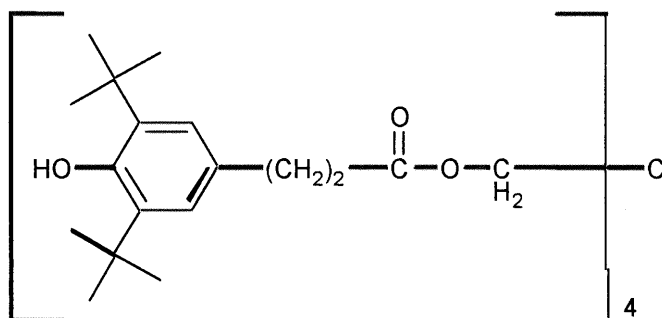
(1)

10

で示される 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) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン {以後、化合物 (1) と記載することがある} と、下記式 (2)

20

【化 2】



(2)

30

で示されるテトラキス [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 {以後、化合物 (2) と記載することがある} とからなる共融混合物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の共融混合物において、化合物 (1) と化合物 (2) の混合割合 {化合物 (1) / 化合物 (2)} (モル比) が 1 / 99 ~ 99 / 1 であることを特徴とする共融混合物。

40

【請求項 3】

化合物 (1) と化合物 (2) を混合して、165℃以上で溶解し、冷却固化することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の共融混合物の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 記載の共融混合物よりなることを特徴とするフェノール系混合酸化防止剤。

【請求項 5】

請求項 4 記載のフェノール系混合酸化防止剤を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 5 記載の樹脂組成物からなることを特徴とする樹脂成形品。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はフェノール系酸化防止剤として有用な、化合物（１）および化合物（２）を混合溶解固化することにより得られた新規共融混合物、その製造方法、それよりなる酸化防止剤それを含む樹脂組成物および樹脂成形品に関する。

【0002】

【従来技術】

近年、各種プラスチック、合成ゴム、ナイロン繊維、樹脂塗料などのポリマーは様々な種類が知られており、例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリイミドなどの熱硬化性樹脂や、塩化ビニル、ポリビニルアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリロニトリルスチレン樹脂（ＡＳ樹脂）、アクリロニトリル－ブタジエンスチレン樹脂（ＡＢＳ樹脂）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂など多種にわたる。それらプラスチックは軽量性、加工性、電気的特性、耐水性、耐薬品性、機械的強度などの優位性により、電気器具、自動車部品、機械部品などの工業用品から、食器、玩具などの家庭用品に至るまで様々な分野で幅広く活用されているが、これらは主として空気中の酸素、熱、光などに起因する過酸化物の生成による劣化を受けることが知られている。

【0003】

これらプラスチックの劣化を抑制する目的として、アルキルフェノール類のような１価フェノール類、ビスフェノール類のような多価フェノール類などのフェノール系酸化防止剤、亜リン酸エステル類などのリン系酸化防止剤、チオエーテル類などのイオウ系酸化防止剤などが用いられている。

【0004】

特にフェノール系酸化防止剤は、プラスチック類の酸化防止剤として古くから様々な研究がされている。一般式（１）で示される化合物の製造方法については特許文献１、特許文献２、特許文献３に記載されており、酸化防止効果については特許文献４に記載されている。また、一般式（２）で示される化合物の製造方法については特許文献５、特許文献６、特許文献７に記載されている。これらの化合物は有効な酸化防止剤として公知である。

【0005】

また、フェノール系酸化防止剤に、イオウ系やリン系の酸化防止剤などを併用し、酸化防止能力を高めた組成物についても様々な提案がされており、例えば、特許文献８にはポリエチレン組成物、特許文献９、特許文献１０、特許文献１１には結晶性プロピレン重合体組成物、特許文献１２にはポリオレフィン系組成物、特許文献１３にはポリスチレン系組成物などについて記載されている。

【0006】

また、酸化防止剤として有効なフェノール系酸化防止剤は、それ自体単独で使用されることがあるが、要求される酸化防止能力としては十分でなく、実用的でないために、特許文献１４にはフェノール系酸化防止剤同士の混合によって、それぞれの化合物単独では得られなかった高い酸化防止効果を得る組み合わせが記載されている。

【0007】

しかしながら、高分子材料との混練や加工時において、酸化防止剤の揮発性の低さや相溶性のよさが重要であり、低分子量の酸化防止剤は比較的相溶性がよいが加工時における揮発性が高いという問題があった。また、高分子量のものは揮発性を抑えることができるが、それ自体の融点が高く相溶性に問題があった。さらに２種以上の酸化防止剤を併用する場合、融点の違いにより酸化防止剤の相溶性が異なり、加工時の混練ムラなどの問題があり、十分満足できるものではない。また、粉体で取り扱われる場合の多くは、粉塵の飛散、流動性などの問題があり、粉体特性の向上が要求されている。さらに、一般式（１）で示される酸化防止剤は、長期保存すると経時的に黄変が生じ、その着色のため酸化防止剤の使用範囲を制限されるなどの問題があり、安定化が要求されている。

【0008】

【特許文献1】

米国特許第3531483号明細書

【特許文献2】

米国特許第3723427号明細書

【特許文献3】

米国特許第3862053号明細書

【特許文献4】

特開昭59-10753号公報

【特許文献5】

米国特許第3644482号明細書

【特許文献6】

米国特許第4228297号明細書

【特許文献7】

米国特許第4405807号明細書

【特許文献8】

特公平1-36495号公報

【特許文献9】

特開昭62-256849号公報

【特許文献10】

特開平1-240544号公報

【特許文献11】

特公平5-13181号公報

【特許文献12】

特開平2-75641号公報

【特許文献13】

特開平8-302117号公報

【特許文献14】

特願2001-324009号明細書

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、それぞれの化合物単独では得られなかった高い酸化防止効果を有し、なおかつ混練時の相溶性が高く、粉塵の発生が少なく、使用時の作業性に優れ、経時変化による変色がなく保存安定性に優れた新規共融混合物、その製造方法、およびそれを用いた酸化防止剤、それを含む樹脂組成物およびその樹脂成形品を提供することにある。

【0010】

【発明を解決するための手段】

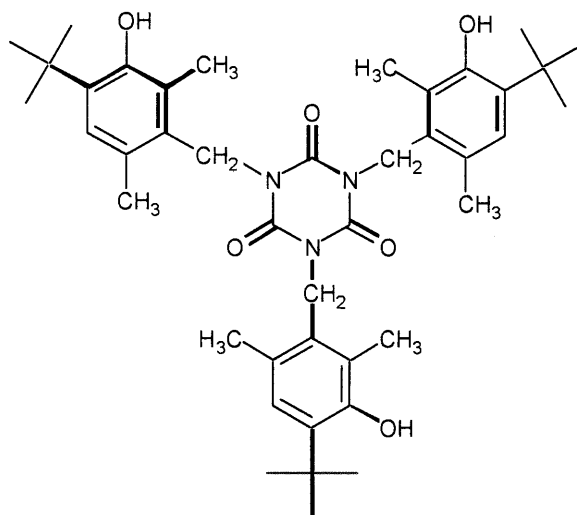
本発明の第1は、下記式(1)

【化3】

10

20

30



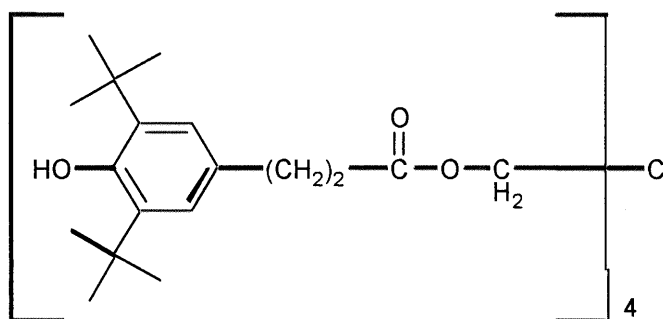
(1)

10

で示される 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) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリアジン {化合物 (1)} と、下記式 (2)

20

【化 4】



(2)

30

で示されるテトラキス [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 {化合物 (2)} とからなる共融混合物に関する。

本発明の第 2 は、請求項 1 記載の共融混合物において、化合物 (1) と化合物 (2) の混合割合 {化合物 (1) / 化合物 (2)} (モル比) が 1 / 99 ~ 99 / 1 であることを特徴とする共融混合物に関する。

本発明の第 3 は、化合物 (1) と化合物 (2) を混合して、165℃以上で溶解し、冷却固化することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の共融混合物の製造方法に関する。

40

本発明の第 4 は、請求項 1 または 2 記載の共融混合物よりなることを特徴とするフェノール系混合酸化防止剤に関する。

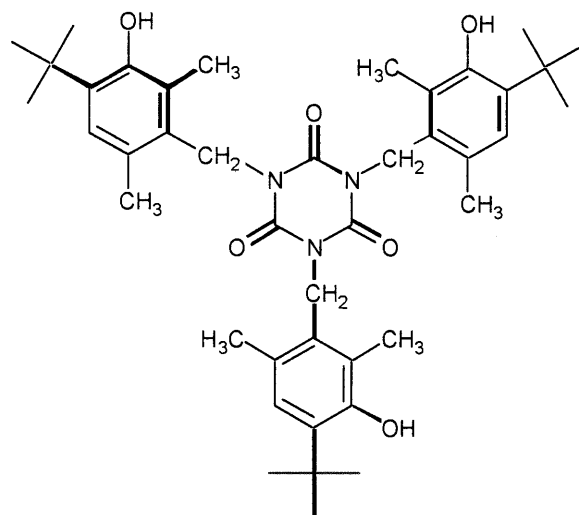
本発明の第 5 は、請求項 4 記載のフェノール系混合酸化防止剤を含有することを特徴とする樹脂組成物に関する。

本発明の第 6 は、請求項 5 記載の樹脂組成物からなることを特徴とする樹脂成形品に関する。

【0011】

公知の方法で得られた下記式 (1)

【化 5】



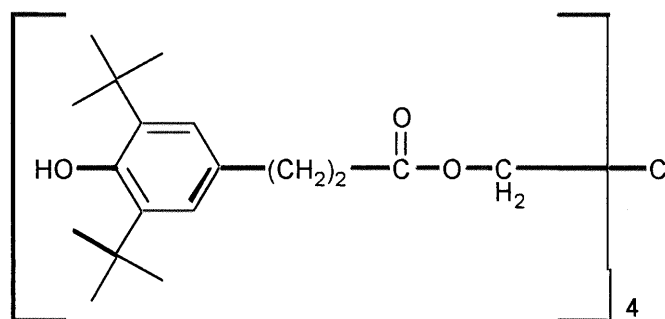
(1)

10

で示される 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)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリ
オンの粉末と、下記式 (2)

20

【化 6】



(2)

30

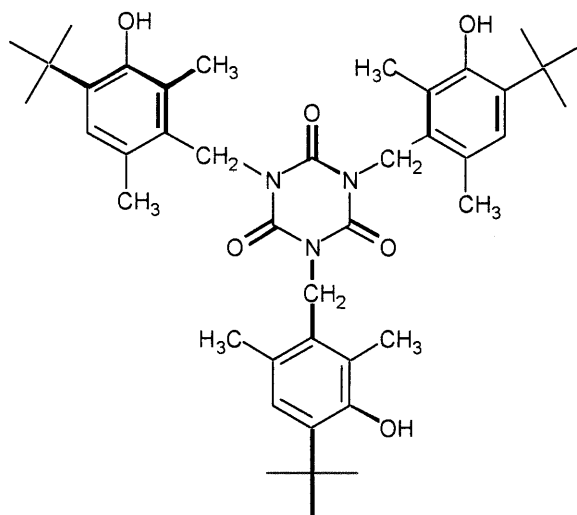
で示されるテトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒ
ドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンの粉体を、加工時に粉体混合により併用する
場合、融点の違いから樹脂混練時の相溶性に差が生じる問題がある。また、混合などの取
り扱いにおいて、粉塵の飛散、流動性などの問題や長期保存において経時的な黄変が発生
するなどの問題がある。

【0012】

本発明者らは、これらの問題点を解決するため鋭意研究をした結果、下記式 (1)

【化 7】

40



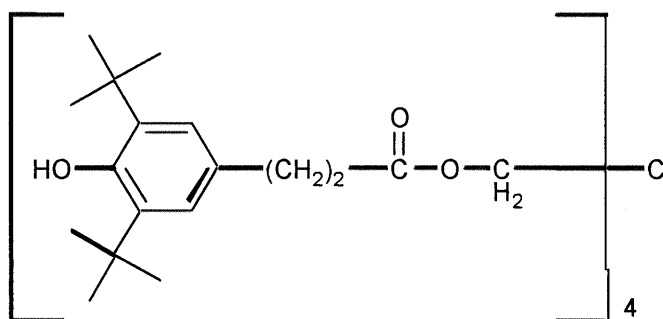
(1)

10

で示される 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) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリアジンと、下記式 (2)

20

【化 8】



(2)

30

で示されるテトラキス〔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〕メタンを混合し、無溶媒または溶媒を含んだ状態で、常圧に限らず、減圧下または加圧下においても、165℃以上、好ましくは170~200℃の範囲で溶解し、ついで共融混合物の融点以下の温度まで冷却固化することで、フレーク状などの固体が得ることを見出した。さらに、本発明者らは、得られた固体が混合物でありながら、示差走査熱量計測定（以後DSC測定と記す）から、その融点が1つである新規な共融混合物であることを見出し、融点の違いによる相溶性の問題点までも一挙に解決するに至った。また、得られた共融混合物について、Cu-Kα線による粉末X線回折分析を行ったところ、明確な回折ピークを示さず、ハローを示す無定形であった。

40

【0013】

つまり、本発明によると、化合物(1)と化合物(2)をモル比1/1で混合し170℃で溶融した後、冷却することで、フレーク状などの固体で得ることができ、DSC測定（実施例記載の測定条件で測定）で69.6℃に吸熱ピークを1本有する新規な共融混合物を得ることができる。さらに本発明者らは、化合物(1)と化合物(2)の混合割合を変えることにより、図4に示すように共融混合物の融点が50℃から120℃の範囲で任意で得られることを見出した。

【0014】

また、化合物(1)と化合物(2)を溶融混合して得られた新規な共融混合物は、粉塵の

50

発生が少ない固体で得られ、フレーカーなどにより簡便にフレーク状の固体（粉塵が発生しない）を物質としても得ることができる。さらに、その新規共融混合物は1年以上長期保存しても変色しないことを見出した。なお、フレーカーとは溶融物を冷却して板状にし、フレークをつくる機械のことである。

【0015】

本発明のフェノール系混合酸化防止剤を配合できる有機物質としては、樹脂組成物、天然ゴム、合成ゴム、繊維、紙、油脂、石鹼、石油類（鉱油、合成油、潤滑剤など）などを挙げることができる。樹脂組成物の例としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、塩化ビニル、ポリビニルアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリメチルペンテン、ポリスチレン、ポリブタジエン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル（エチル）共重合体、ポリエステル、アクリロニトリル-スチレン樹脂（AS）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂（ABS）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート（PC）、PC・ABSアロイ、PC・PETアロイ、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、不飽和ポリエステルなどが挙げられる。

10

【0016】

本発明のフェノール系混合酸化防止剤を含有する樹脂成形品は、射出成型、押出し成型、圧縮成型などで加工され、各種成形品としての用途に供される。例えば、電気器具、自動車部品、機械部品、フィルムなどの工業用品や食器、玩具などの家庭用品などを製造するための材料として幅広く有用である。

20

【0017】

また、本発明のフェノール系混合酸化防止剤、およびそれらを含有する樹脂組成物ならびに樹脂成形品は、それ自体を樹脂などに添加しても有効な酸化防止性が得られ、品質の劣化を防止できるが、従来公知の添加剤を添加してもよい。添加方法としては、本発明の共融混合物を作る段階、本発明の共融混合物を樹脂と混練する段階などで混ぜ合わせればよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、光安定剤等が挙げられる。

【0018】

併用可能な酸化防止剤として例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-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-(α -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-ジノニル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデカ-1'-イル)-フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデカ-1'-イル)-フェノールおよびそれらの混合物；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-ノニルフェノールおよびそれらの混合物；2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、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-ブチルハイドロキノン、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)アジペートおよびそれらの混合物；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

30

40

50

ーブチル-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, 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-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート
 等および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'-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)、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、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]等ならびに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)-フェノール等を挙げる事が出来る。

10

20

【0019】

併用可能な光安定剤として例えば、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-
 (2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)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-[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などのベンゾトリアゾール類；4-ヒド
 ロキシ-、4-メトキシ-、4-オクトキシ-、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-、2'-ヒドロキシ-
 4, 4'-ジメトキシ-または4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシベン
 ズフェノンなどのベンゾフェノン類；4-tert-ブチルフェニル サリシレート、フ
 エニル サリシレート、オクチルフェニル サリシレートなどのサリシレート類；ジベン
 ズイルレゾルシノール、ビス(4-tert-ブチルベンズイルレゾルシノール)、2,
 4-ジ-tert-ブチルフェニルレゾルシノールなどのレゾルシノール類；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などのベンゾエート類；エチル- α -シアノー
 β , β -ジフェニルアクリレート、イソオクチル- α -シアノー β , β -ジフェニルアク
 リレートなどのアクリレート類；メチル- α -カルボメトキシシンナメート、メチル- α -
 シアノー β -メチル-p-メトキシシンナメートなどのシンナメート類；ビス(2, 2
 , 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラ
 メチル-4-ピペリジル)サクシネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4
 -ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル
 -4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリ

30

40

50

ジル) アジペートなどの酸エステル類; 4, 4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2'-ジエトキシオキシオキサニリド、2, 2'-ジオクチルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブチルオキサニリド、2, 2'-ジドデシルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブチルオキサニリド、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)オキサニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エトキシオキサニリドなどのオキサリニド類; 2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのトリアジン類等が挙げられる。

【0020】

【実施例】

以下実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はそれらによって限定されるものではない。

本発明のDSC測定は、TAインスツルメント2920型DSCを用いて、試料量を1~3mg、炉内雰囲気を窒素気流50ml/min、昇温速度を10.0°C/minの条件で行った。

Cu-K α 線による粉末X線回折分析は、マックスサイエンス製TFD-18kWを用いて、対陰極Cu-K α (1.5405Å)、40kV-50mA、走査速度2.000°/min.の条件で行った。また、粉末X線回折分析による回折角(2 θ)は同一結晶型のものであれば、 $\pm 0.1^\circ$ 程度の誤差で一致するものであるため、結晶変態の違いを明確に示すものであり、回折線の相対強度は、測定試料の粒径により、強度比が変化することがある。

経時変化の測定での保管方法は、試料15gを50mlねじ口瓶に入れ密封し、ヤマト化学株式会社製DX400を用いて、40°Cで1年間の静置保存を行った。経時変化の測定方法は、保管している試料を経時ごとに取り出し、変色の有無といった外観の確認や、N, N-ジメチルアセトアミド溶液の透過率測定を行った。透過率の測定は、試料2.8gをN, N-ジメチルアセトアミド10mlで室温にて振り混ぜ溶解させ、島津製作所分光光度計UV-1600を用いて、420nmの吸収波長の透過率を測定した。

【0021】

実施例1

窒素気流下の100L攪拌機付き容器に、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)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオンと、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]メタンとを、前者12.6kg、後者21.4kg(モル比1/1)の割合で混合し、170°Cに加熱して溶解させた。フレーカーで25°Cに冷却し、フレーク状固体(粉塵の発生がない)を得た。得られたもののCu-K α 線による粉末X線回折分析の結果は、図1に示す通り明確なピークを示さず、ハローを示す無定形であった。DSC測定の結果は、図2および表1に示す通り、69.6°Cに吸熱ピークを1本示した。また、経時変化測定の結果は、表2に示す通り、1年経過後も変色しなかった。

【0022】

実施例2

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)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオンと、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]メタンとを、前者7.8kg、後者26.2kg(モル比1/2

）にすること以外は実施例 1 と同様の方法により、フレーク状固体（粉塵の発生がない）を得た。得られたものの Cu-K α 線による粉末 X 線回折分析の結果は、実施例 1 同様、明確なピークを示さず、ハローを示す無定形であった。DSC 測定の結果は、表 1 に示す通り、59.6℃に吸熱ピークを 1 本示した。また、経時変化測定の結果は、表 2 に示す通り、1 年経過後も変色しなかった。

【0023】

実施例 3

1, 3, 5-トリリス（4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-（1H, 3H, 5H）-トリオンと、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〕メタンとを、前者 0.2 kg、後者 3.2 kg（モル比 1/9）にすること以外は実施例 1 と同様の方法により、フレーク状固体（粉塵の発生がない）を得た。得られたものの Cu-K α 線による粉末 X 線回折分析の結果は、実施例 1 同様、明確なピークを示さず、ハローを示す無定形であった。DSC 測定の結果は、表 1 に示す通り、52.3℃に吸熱ピークを 1 本示した。また、経時変化測定の結果は、表 2 に示す通り、1 年経過後も変色しなかった。

【0024】

実施例 4

1, 3, 5-トリリス（4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-（1H, 3H, 5H）-トリオンと、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〕メタンとを、前者 3.2 kg、後者 0.2 kg（モル比 9/1）にすること以外は実施例 1 と同様の方法により、フレーク状固体（粉塵の発生がない）を得た。得られたものの Cu-K α 線による粉末 X 線回折分析の結果は、実施例 1 同様、明確なピークを示さず、ハローを示す無定形であった。DSC 測定の結果は、表 1 に示す通り、110.8℃に吸熱ピークを 1 本示した。また、経時変化測定の結果は、表 2 に示す通り、1 年経過後も変色しなかった。

【0025】

【表 1】

	化合物（1）／（2） （モル比）	吸熱ピーク温度（℃）
実施例 4	9／1	110.8
実施例 1	1／1	69.6
実施例 2	1／2	59.6
実施例 3	1／9	52.3

【0026】

比較例 1

窒素気流下の 100 L 攪拌機付き容器に、1, 3, 5-トリリス（4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-（1H, 3H, 5H）-トリオンの粉体と、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〕メタンの粉体と

を、前者 3.2 kg、後者 0.2 kg（モル比 9／1）の割合で、窒素雰囲気下 25℃で混合した。得られた粉末（粉塵が発生する）の DSC 測定の結果は、図 3 に示す通り、161.0℃ {化合物（1）による} と 113.0℃ {化合物（2）による} の 2 本の吸熱ピークを示した。また、経時変化測定の結果は、表 2 に示す通り、4 ヶ月経過時で黄変した。

【0027】

経時変化測定の結果を下記表に示す。

【表 2】

	化合物（1）／（2） （モル比）	保管前 上部：透過率（%） 下部：外観	4 ヶ月	12 ヶ月
比較例 4	9／1 （粉体混合）	89.6 白色粉末	32.8 微黄色粉末	—
実施例 4	9／1 （熔融混合）	89.8 白色フレーク	88.7 白色フレーク	86.8 白色フレーク
実施例 1	1／1 （熔融混合）	91.2 白色フレーク	90.8 白色フレーク	89.8 白色フレーク
実施例 2	1／2 （熔融混合）	91.7 白色フレーク	91.4 白色フレーク	90.0 白色フレーク
実施例 3	1／9 （熔融混合）	91.8 白色フレーク	91.6 白色フレーク	91.3 白色フレーク

【0028】

【発明の効果】

実施例に示したように、本発明で得られた共融混合物はフレーク状などの固体として得られ、粉塵の発生が無く、かつ混合物でありながら融点が 1 つであり、高分子材料などとの相溶性に有利なことは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、実施例 1 で得た混合割合（モル比）が 1／1 {化合物（1）／化合物（2）} の新規な共融混合物の X 線回折パターンである。

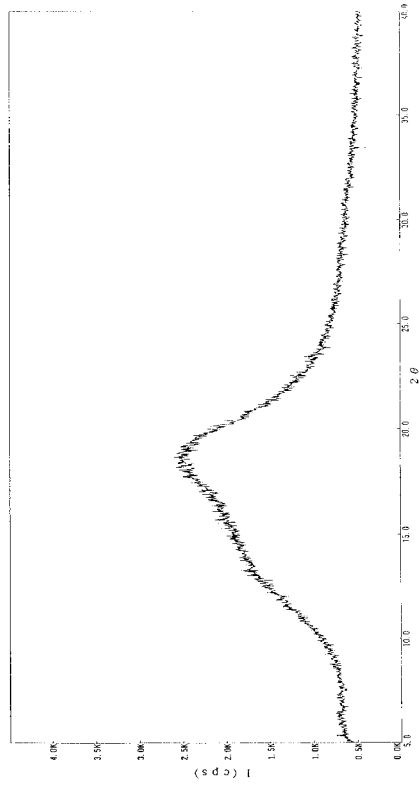
【図 2】図 2 は、実施例 1 で得た混合割合（モル比）が 1／1 {化合物（1）／化合物（2）} の新規な共融混合物の DSC チャートである。

【図 3】図 3 は、比較例 1 で得た混合割合（モル比）が 9／1 {化合物（1）／化合物（2）} の粉末混合物の DSC チャートである。

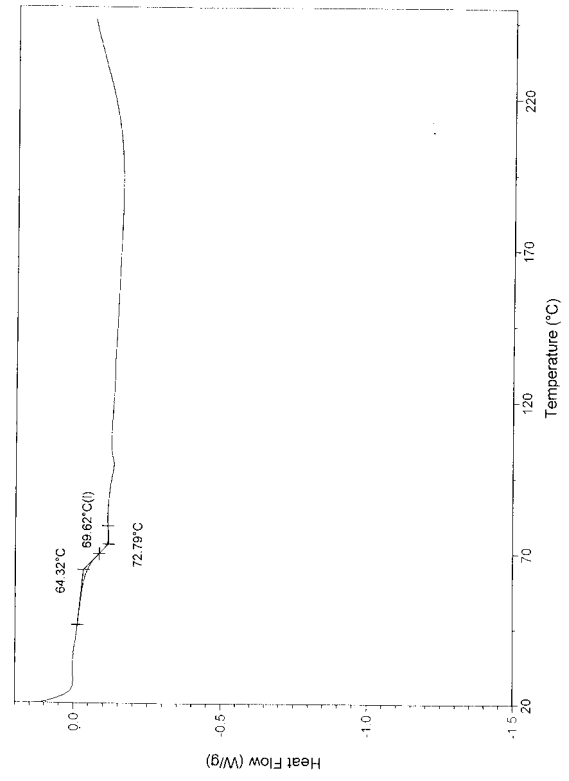
【図 4】化合物（1）と化合物（2）の共融混合物の混合割合と DSC 吸熱ピーク温度（融点）との関係を示すグラフである。なお、X 軸は共融混合物中の化合物（1）の含有割合

$\left\{ \text{化合物（1）} \div \left[\text{化合物（1）} + \text{化合物（2）} \right] \right\} \times 100 \text{（モル％）}$
を示す。

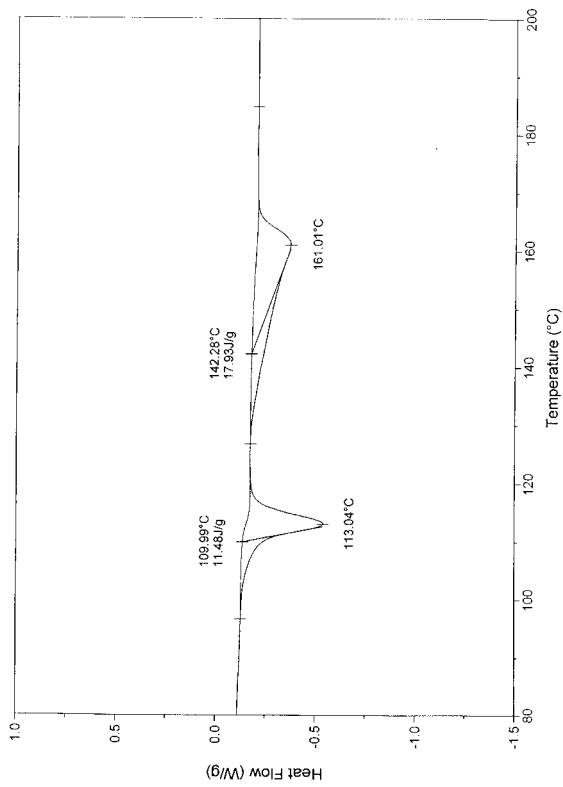
【図 1】



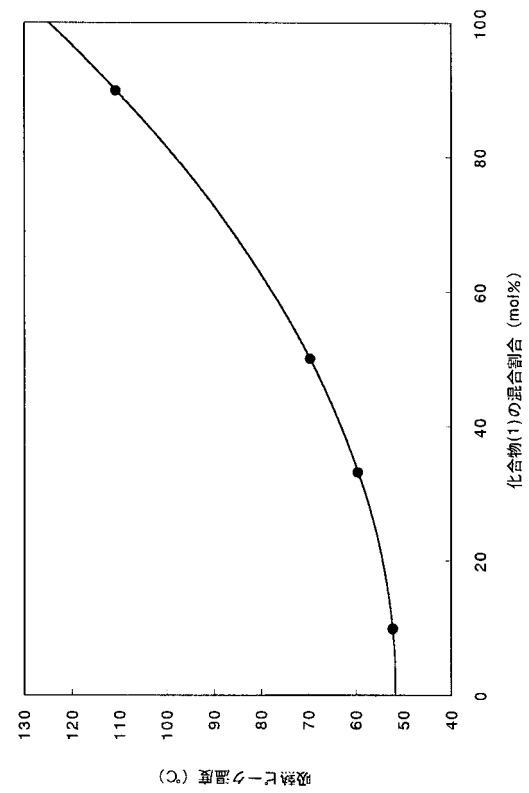
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 15/30 (2006.01) C 0 9 K 15/30

(72)発明者 金子 勇一
兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内

(72)発明者 箱崎 竜也
兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特公昭47-017904 (JP, B1)
特開平10-130426 (JP, A)
特開昭59-074182 (JP, A)
特開2003-129048 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 15/00~15/34
C08K 5/134
C08K 5/3492