

## プラスチック用安定剤の構造と活性に関する研究

### ポリプロピレンの銅害劣化防止剤

#### Study on Structure -Activity Relationship of Stabilizers for Plastics

#### Stabilizer Against Copper-Catalyzed Deterioration of Polypropylene

吉川俊夫\*  
Toshio Yoshikawa \*

**Abstract** N-acyl-derivatives of salicyloylhydrazine, isophthalic dihydrazide, and naphthalene-2,6-dicarboxylic dihydrazide were added to polypropylene together with an antioxidant and copper powder. The copper-deactivating activity of these N-acyl hydrazides were evaluated by measuring the life-time of the polypropylene. N-acyl groups having from 2 to 20 acyl carbons were introduced to the hydrazides and the optimum carbon number to give the longest life time of polypropylene were determined.

#### 1. はじめに

本研究は、ケーブル被覆材料として使われているプラスチックの添加安定剤(銅害防止剤<sup>1)</sup>)に関するものである。銅導体と接触しているプラスチック被覆材料は銅イオンの酸化触媒作用によって著しく早期に酸化劣化する。この「銅害」を防止するため銅イオンを不活性化するキレート化剤を「銅害防止剤」として添加する必要がある。

我々はジアシルヒドラジン基(R—CONHNHCO—R') (R, R'は置換基)を持つ化合物(ヒドラジド類)が銅害防止作用を持つことを見出し<sup>2~12, 21)</sup>,更に左右の置換基の化学構造と「銅害防止」作用との関係を追求している<sup>13~20)</sup>。置換基の選択により銅害防止作用の大きいジアシルヒドラジンを見出すためである。

前報までに、我々はテレフタル酸ジヒドラジドのジアルカノイル置換体(Fig. 1(a))のアルカノイル基(—CO(CH<sub>2</sub>)<sub>n-2</sub>CH<sub>3</sub>)の炭素数nと銅害防止作用の関係調べ、最適炭素数を求めた<sup>18,20)</sup>。

本研究ではこれを類似化合物に展開し、長鎖アルカノイル基を持つ一群の化合物について同様にアルカノイル基の炭素数n(鎖長)と銅害防止作用の関係調べることとした。これらの一般式をFig. 1(b)~(g)に示す。(b)群の化合物はイソフタル酸ジヒドラジドのアルカノイル置換体であり、左右のアシル基のメチレン基(CH<sub>2</sub>)数の異なる一連の同族体を合成した。(c)群の化合物はナフタレ

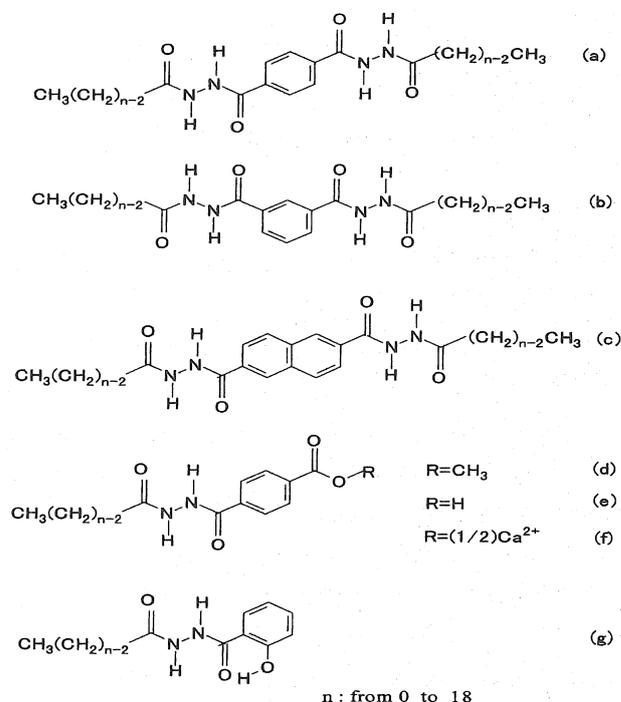


Fig.1 The Diacylhydrazines

ン-2,6-ジカルボン酸ジヒドラジドのアルカノイル置換体の同族体である。(d), (e), および(f)の化合物はテレフタル酸核を持つ同族体である。左側のアルカノイル基によって脂溶性が調節され、ま

\*愛知工業大学 総合技術研究所(豊田市)

た右側のメチルエステル基, カルボキシル基, カルシウム塩構造によって極性が調節できる。(g)群の化合物はサリチル酸同族体であり, ジアルカノイルヒドラジン基のキレート作用のみでなくサリチル基の酸化防止作用も期待できる。

## 2. 実験

### 2.1 材料

#### 2.1.1 ポリプロピレン(PP)

日石製ポリプロピレンペレット(J170G)を熱キシレンから再沈殿して精製した。

#### 2.1.2 銅粉末

試薬銅粉末をヘキサンで洗浄し乾燥した。

#### 2.1.3 酸化防止剤

Tetrakis-[methylene-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate]-methane(商品名:Irganox1010)の市販品を酸化防止剤(以下図表中ではAntioxidant)としてそのまま使用した。

#### 2.1.4 合成原料

酸ヒドラジド(RCONHNH<sub>2</sub>), 酸クロリド(RCOCl), メチルエステル類の試薬(一級品)を購入して合成原料として使用した。ジメチルアセトアミド(DMA), ピリジンなどの溶剤類は市販品をそのまま使用した。これらの合成原料は下記の基本的な反応によって各種の中間体やFig.1のヒドラジド類に誘導された。



### 2.2 中間原料及びヒドラジド類の合成

#### 2.2.1 1,3-benzenedicarboxylic acid bis(2-alkanoyl)hydrazide(Fig.1(b))

イソフタル酸ヒドラジドと直鎖脂肪酸クロリド RCOClとのDMA/ピリジン中の脱塩化水素反応によって合成した(A法)。ただし, アルカノイル炭素数(n)が2, 13, 15, および19の化合物についてはイソフタル酸クロリドとアシルヒドラジン RCONHNH<sub>2</sub>(C)で合成法を述べる)の反応によって合成した。(B法)

(A) 法 イソフタル酸ヒドラジド5mmolをDMA10mlとピリジン5mlに溶解し, 氷冷攪拌して液温を30℃以下に保ちながら, 酸クロリド10mmolのDMA(10ml)溶液を滴下した。一晩室温に放置後, 蒸留水100mlを加え, 析出した沈殿を濾過, 乾燥し, エタノール20mlを加えて加熱還流し, 冷却後析出結晶を濾取し真空乾燥した。

(B) 法 アシルヒドラジン10mmolをDMA10mlとピリジン5mlに溶解し, イソフタル酸クロリド5mmolのDMA(10ml)溶液を滴下した。操作及び後処理の条件は(A)法と同様である。

(A),(B)両操作の生成物は熱メタノール処理により精製した。

#### (C)法 アシルヒドラジンの合成

n=13,15,17,19の直鎖脂肪酸メチルエステルとヒドラジンの反応により合成した。例えば, methyl n-heptadecanoate 0.0347mol, 及び, 80%hydrazine hydrate 0.10molをメタノール100mlに溶解して約10時間加熱還流させ, 反応物を蒸発乾固後, 残渣をベンゼン100mlで再結晶し, n-heptadecanoylhydrazine 7.17g (95.7%, m.p.114.32℃)を得た。ベンゼン濾液からは未反応エステル1.14gを回収した。同様な操作により n-tridecanoylhydrazine(57.3%, 106.44℃), n-pentadecanoylhydrazine(93.3%, 109.06℃), n-nonadecanoylhydrazine(84.3%, 115.62℃)を得た。

#### 2.2.2 2,6-Naphthalenedicarboxylic acid bis(2-alkanoyl)hydrazide(Fig.1(c))

(A) 2,6-naphthalenedicarboxylic acid dihydrazide (合成中間体) 2,6-naphthalenedicarboxylic acid dimethylester 8.3g(0.075mol), 水とヒドラジン(80%)46g(0.75mol)及びメタノール300mlを混合し, 約20時間加熱還流した。冷却後, 析出物を濾取し, DMA100mlを加えて130℃に加熱して溶解し, 冷却後析出結晶をメタノールで洗浄した。

(B) 上記(A)で合成したヒドラジド4mmolをDMA10mlとピリジン5mlに溶解し, 攪拌しながら酸クロリド9.6mmolのDMA(10ml)溶液を滴下した。この間, 酸クロリドの反応性に対応して液温を20℃ないし90℃に保った。一晩室温に放置後, 結晶が析出している場合は濾取し, エタノールまたはメタノールで再結晶した。炭素数の多い場合はN-メチルピロリジンで再結晶した。結晶が析出していない場合(炭素数の少ない酸クロリドを使用した場合は反応液に水100mlを加えて結晶を析出させた)。

#### 2.2.3 N-Alkanoyl-N'-(4-methoxycarbonylbenzoyl)hydrazine(Fig.1(d))

(A) terephthalic acid monomethyl hydrazide(合成中間体) (4-MeOCO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CONHNH<sub>2</sub>) テレフタル酸ジメチル(DMT)33g(0.16mol), 80%包水ヒドラジン13g(0.16mol), メタノール300mlの混合物を約6時間加熱還流し, 冷却後, 析出結晶を濾取し真空乾燥した。熱ベンゼン200mlで2回処理することにより未反応のDMTを溶解除去した。収量19.41g(62.5%), m.p. (DSCピーク)202.16℃

(B) N-alkanoyl-N'-(4-methoxycarbonylbenzoyl)hydrazine terephthalic acid monomethylhydrazide 10mmolをDMA20ml, ピリジン10mlに溶解し, 氷冷攪拌して10℃以下に保ちながら酸クロリド10mmolのDMA(10ml)溶液を滴下した。室温で約3時間攪拌して反応させ, 水を加えて結晶を析出させ, 濾取乾燥し, 熱メタノールまたはメタノール/水系により再結晶をした。

#### 2.2.4 N-Alkanoyl-N'-(4-carboxybenzoyl)hydrazine(Fig.1(e))

2.2.3で合成した化合物のメチルエステル基の加水分解によって合成した。

N-alkanoyl-N'-(4-methoxycarbonylbenzoyl)hydrazine 1.6mmolを7

wt.%NaOH水溶液10ml,及びメタノール10~20ml(またはエタノール20~40ml)の混合溶液に加え,40ないし80°Cに10分ないし180分加熱攪拌した.酸クロリド炭素数が多い場合は溶剂量を増加し,反応温度を高く,反応時間を長くすることが必要であった.反応後冷却し,希塩酸を加えて酸性とし,析出結晶を濾取,水洗後真空乾燥した.

### 2.2.5 カルシウム塩型ヒドラジド (Fig.1(f))

2.2.4 で合成した末端に COOH 基を持つヒドラジド類をエタノールに溶解し同当量の水酸化カルシウムを含む水溶液を加え,不溶分を濾去してから濾液をシャーレに入れ蒸発乾固した.

### 2.2.6 N-Alkanoyl-N'-salicyloylhydrazines (Fig.1(g))

サリチル酸ヒドラジド 10mmolをDMA10mlとピリジン5mlに溶解し,氷冷攪拌して 20°C以下に保ちながら,酸クロリド 10mmolのDMA(10ml)溶液を数分かけて滴下した.一晩室温で放置後,蒸留水 100ml を加え析出物を濾別し,エチルアルコール/水系により再結晶した.

### 2.3 融点,転移点および熱分解点の測定と構造確認

合成したヒドラジド類の融点と転移点を島津示差走査熱量計DSC-50で,また熱分解点は同社熱重量分析計TGA-50によって測定した.いずれも窒素気流中昇温速度10°C/min.で測定した.IR-スペクトル(KBr錠剤法)中のヒドラジド特性吸収の存在及び元素分析によって確認した. Fig. 2に転移点及び融点を示すDSCチャート例を示した.

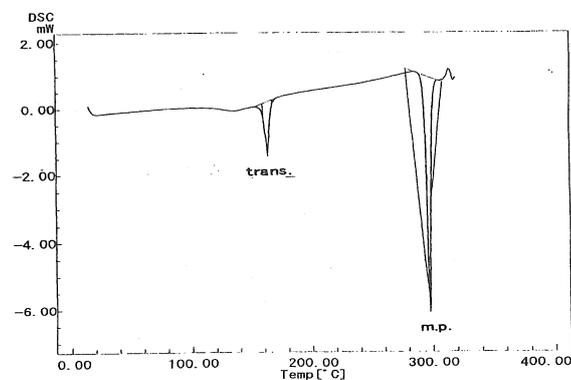


Fig. 2 An example of DSC chart giving the transition point and melting point of a hydrazide

### 2.4 ポリプロピレンフィルムの作製

合成したヒドラジド類を酸化防止剤,銅粉末とともにPPに添加して測定用フィルムを作製した.

PP組成物の共通処方方はPP100gに対して:

酸化防止剤	0.5g
ジアシルヒドラジン	0.5g
銅粉末	3.0g

とし,比較のための対照処方方は

blank 1	酸化防止剤 0.5g
---------	------------

blank 2	酸化防止剤 0.5g
	銅粉末 3.0g

とした.

これら添加物とPP粉末を自動乳鉢で混合粉砕し,200°Cでプレスし,厚さ0.1mm,直径約7cmのフィルムを作製した.

### 2.5 ポリプロピレンの結晶化温度(Tc)の測定

PPの結晶化温度Tcは添加したヒドラジドの結晶核発生作用の指標である.上記PPフィルムから直径約6mmの円板を打ち抜き測定試料とした.2.3のDSC装置により下記の条件でPP試料の結晶化温度を測定した.

参照試料:アルミナ粉末

雰囲気:窒素(流量20ml/min.)

昇温速度:10°C/min. 最高温度:190°C, 同温度保持:10min.

冷却速度:2.5°C/min. 最低温度:60°C, 同温度保持:5min.

この梯形のサイクルを繰り返し,冷却過程でのPP結晶化による発熱ピークを測定した.3回のサイクルの平均値を取りTcとした. Fig. 3に1回のサイクルでのPPのm.p.及びTcピークの例を示す.

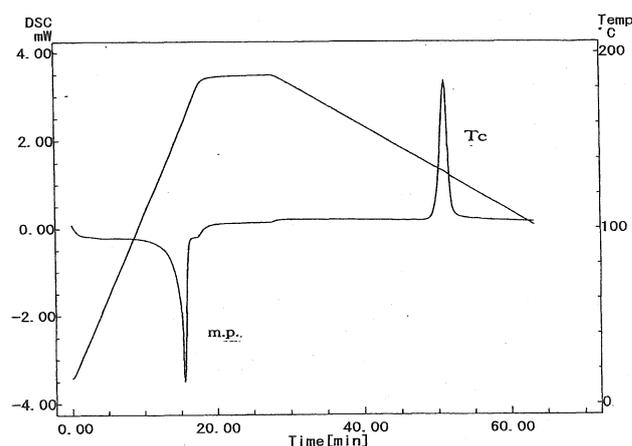


Fig. 3 Differential scanning calorimetry of a PP composition containing a diacylhydrazine

### 2.6 PPのライフタイム(LT)の測定

PPのライフタイムは添加したヒドラジドの銅害防止作用の指標である.2.4で調製したPPフィルムを30mm x 10mmの矩形にカットしてテストピースとした.150°Cに加熱した熱風乾燥機にフィルムをセットし,各組成について3枚のテストピースが脆化するまでの加熱日数をライフタイムLT(days)とした.

## 3. 結果と考察

### 3.1 1,3-Benzenedicarboxylic acid bis(2-alkanoyl)hydrazide(Fig.1(b))

このグループのヒドラジドの合成結果をTable1に示す.この群の化合物は融点以下において転移点(DSCでの吸熱ピーク)を示す

ことが特徴である。また 300°C付近で分解する。これらの結果を Fig. 4に示した。前報の研究において、テレフタル酸ヒドラジド置換体 (Fig.1(a)) ではヒドラジドの融点, PP のライフタイム, 及びPP の結晶化温度の3者の相関性が高いことがわかった。また、炭素数(n)に対するLTとTcのレスポンス曲線が相似していることもわかった。(b) グループの化合物について、n/Tc/LT系のレスポンス曲線をFig.5に示した。また、n/Tc/m.p.系のレスポンス曲線を Fig.6に示した。今回の(b)グループの化合物についても銅害防止作用と核剤作用の間には相関性が高いこと、またそれらが炭素数に依存していることもわかる。従って迅速に測定できるヒドラジド類の融点とPP の結晶化温度によって測定に長時間を要するPP のライフタイム(寿命)を予測することができる。Fig.7は m.p.とTcを独立変数とした下の重回

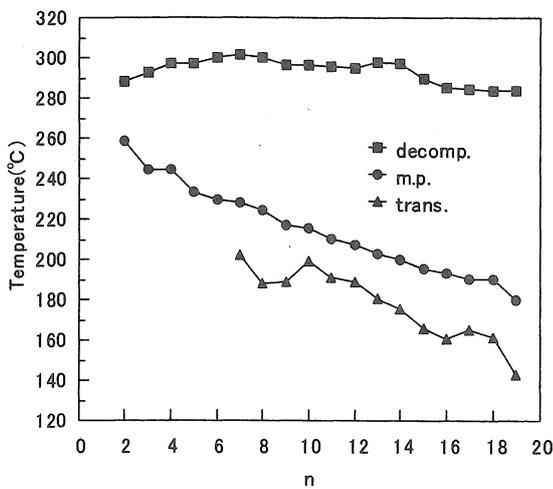


Fig. 4 Thermal properties of hydrazides of group(b)  
decomp.:decomposition temperature  
m.p.:melting point  
trans.:transition point

帰式によるライフタイムの実測値と予測値の関係を示す:

$$LT = a \cdot m.p. + b \cdot Tc + C$$

ここで a=0.47 b=2.08 C=-329

なお、この重回帰式の寄与率R2は0.91である。

一見関係のないように思われる核発生作用と銅害防止作用の間の相関が大きい理由については前<sup>13, 15)</sup>において論じた。要約すればPPの結晶核として固定された銅害防止剤結晶がPP中に安定して保持されるため長期間にわたって銅害防止剤分子を放出するためと思われる。また、結晶核発生作用によってPPのモルフォロジーが変化して安定化したとも考えられる。一方、group(b)のヒドラジド類が銅イオンと無関係な「酸化防止作用」を持っていることも考えられる。そこでPP処方から銅粉末を除いた処方にヒドラジドを添加した場合のライフタイムを測定した結果ををも含めて Fig.8に示した。同図下部の「9days」の水平線はPPに銅粉末と酸化防止剤

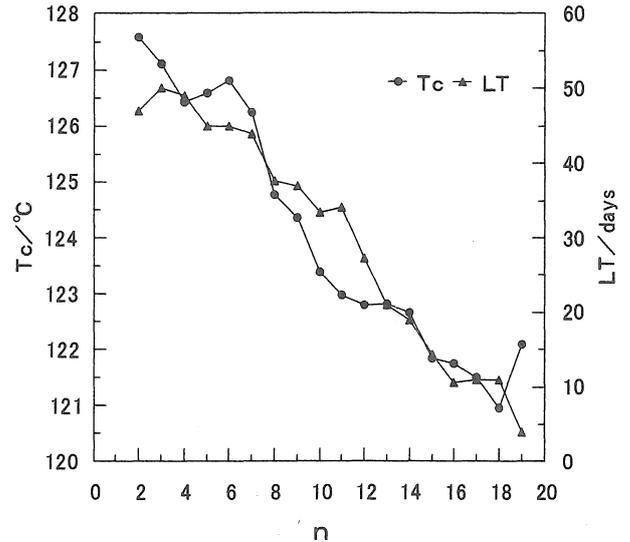


Fig. 5 Tc/LT Response plot for hydrazides of group(b)  
Tc:crystallization temperature of PP  
LT:Life time of PP

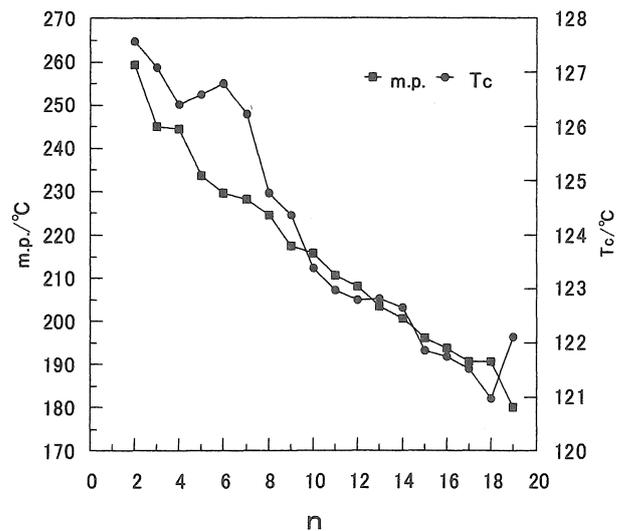


Fig. 6 Tc/m.p. Response plot for hydrazides of group(b)  
m.p.:melting point of hydrazid

のみを添加した Blank2 の場合であり、著しく早くPPが脆化することがわかる。この処方に group(b)のヒドラジド類を添加すると銅害防止効果が発揮され、ライフタイムが改善されること、また、炭素数nの少ないヒドラジドほど銅害防止効果が高いことがわかる。

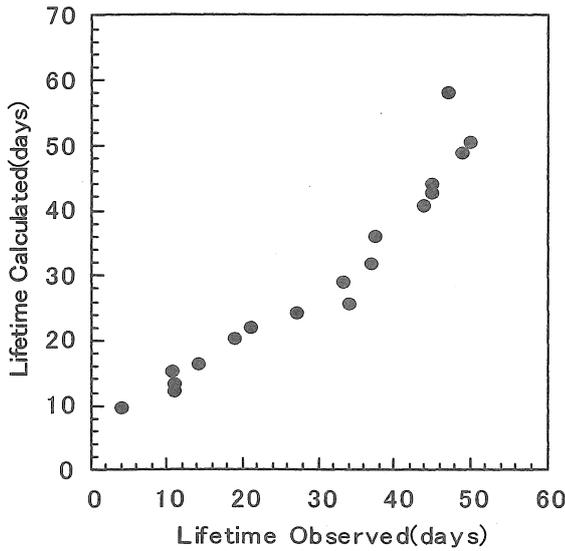


Fig. 7 Multivariate analysis for LT of group(b) hydrazides with Tc and m.p. as independent variables

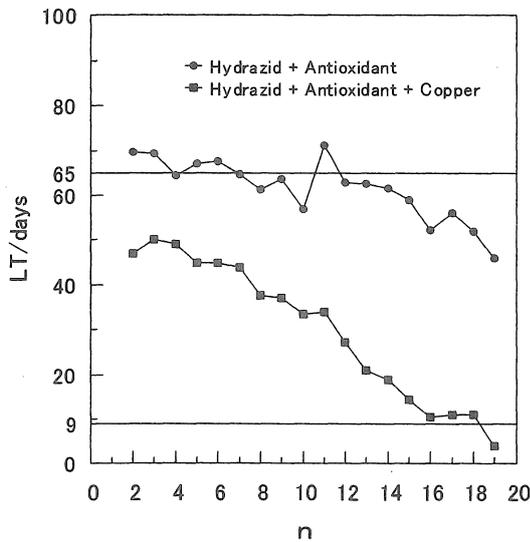


Fig. 8 Stabilization effect of group(b) hydrazides under the presence and absence of copper powder  
9days:Life time of PP containing antioxidant and copper  
65days:Life time of PP containing antioxidant

同図上方の「65days」の水平線はPPに酸化防止剤のみを加えたblank1の場合を示す。この場合は銅害現象は存在しない。これにヒドラジドを加えた場合は下部の場合のようなライフタイム増加作用は見られず酸化防止作用がないことがわかる。

3-2 2, 6-Naphthalenedicarboxylic acid bis(2-alkanoyl) hydrazide(Fig.1(c))

Table2 にこのグループの化合物の合成結果を示した。Fig. 9は

n	yield (%)	m.p. (°C)	t.p. (°C)	d.p. (°C)
2	83.8	259.25	-	288.60
3	79.7	245.07	-	293.06
4	93.4	244.46	-	297.73
5	76.2	233.70	-	297.16
6	66.7	229.63	-	300.03
7	84.7	228.38	202.56	302.12
8	75.8	224.47	188.67	300.10
9	83.9	217.36	189.41	296.76
10	58.9	215.65	199.75	296.62
11	85.7	210.47	191.84	296.10
12	91.0	208.06	189.43	295.09
13	71.3	203.43	181.16	298.12
14	78.5	200.57	175.78	297.40
15	71.9	196.01	166.10	275.29
16	88.9	193.76	160.98	285.38
17	81.7	190.58	165.89	222.78
18	89.8	190.67	161.68	284.13
19	20.1	180.19	143.51	284.00

Table 1 Synthesis and properties of 1,3-benzenedicarboxylic acid bis(2-alkanoyl)hydrazide(Fig.1(b))

n:carbon number of alkanoyl substituent  
m.p.:melting point  
t.p.: transition point  
d.p.:decomposition point

熱的性質について炭素数との関係を示す。このグループでも融点以外に転移点(吸熱ピーク)が観察された。熱分解点は 400°C以上であった。

Fig. 10はFig. 8と同様に銅粉末を添加した場合と添加しない場合の炭素数nに対するライフタイムのレスポンス曲線を示す。上部の銅を添加しない場合はブランク(65days)と比べるとヒドラジドの添加によってライフタイムが増加し、n=10 (n-decanoyl 誘導体)に極大値が見られる。これに対して同図下部の銅が存在する場合のグラフにはピークが2箇所あり、銅害防止作用については炭素数に対するレスポンスがライフタイムと異なることがわかる。このプロットを結晶核発生作用(Tc)と対比して示したものがFig. 11である。炭素数nに対する極大値が2箇所存在するレスポンス曲線が類似しており、このグループの銅害防止作用が結晶核発生作用と相関性が高いことがわかる。このことはFig.12(TcとLTの散布図)で確認できる。この場合の重相関係数R<sup>2</sup>は0.766であった。

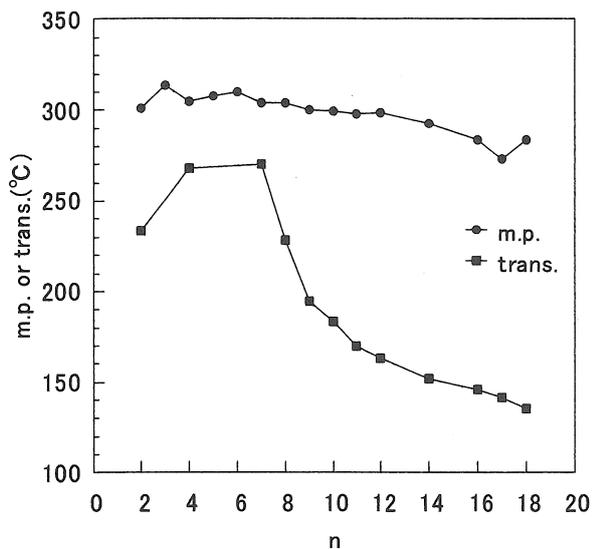


Fig. 9 Thermal properties for hydrazides of group (c)

n	Yield (%)	m.p. (°C)	t.p. (°C)
2	20.8	301.03	233.92
3	33.7	314.05	-
4	46.2	304.77	268.10
5	52.8	307.97	-
6	77.3	309.91	-
7	63.6	304.07	270.15
8	72.1	303.90	228.73
9	64.9	300.44	194.43
10	73.8	299.28	183.50
11	85.6	298.21	124.67
12	62.9	298.78	163.32
14	58.0	292.49	151.90
16	60.4	283.99	146.03
17	49.8	273.29	141.54
18	64.4	284.11	135.50

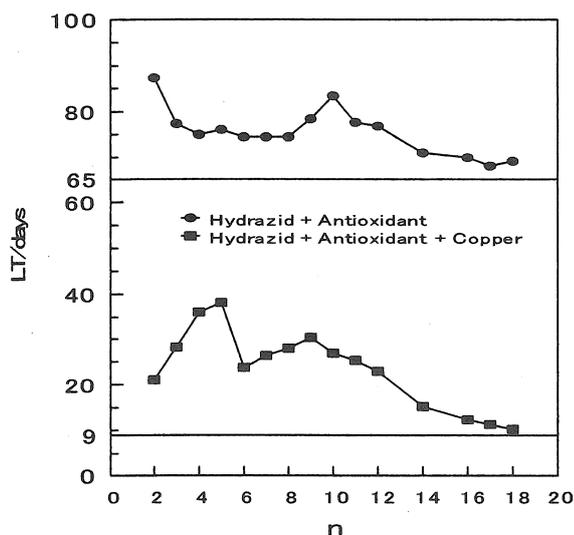


Fig. 10 Stabilization effect for hydrazides of group(c) under the presence and absense of copper powder

9days: Life time of PP containing antioxidant and copper

65days: Life time of PP containing antioxidant

Table 2 Synthesis and properties of di-alkanoyl substituted naphthalene-2,6- dicarboxylic acid dihydrazid e(Fig.1(b))

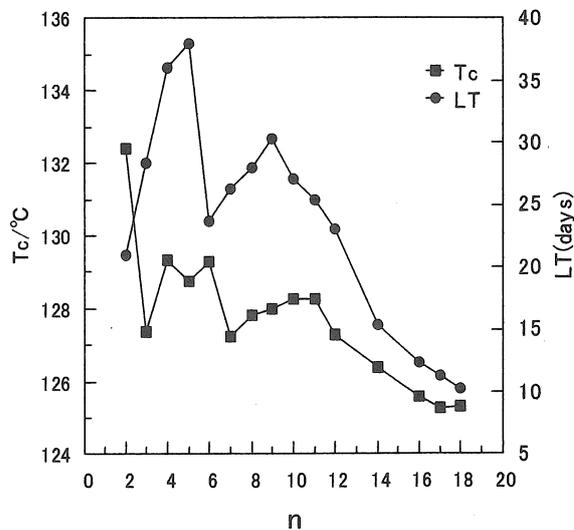


Fig. 11 Tc/n and LT/n response plots for hydrazides of group (c)

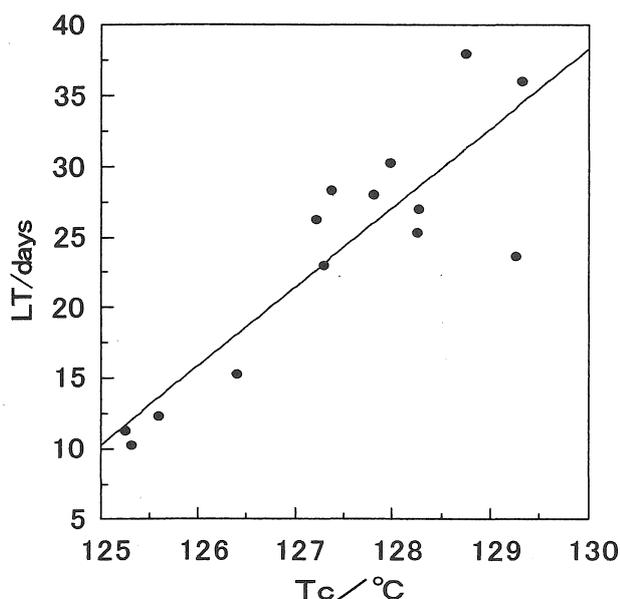


Fig. 12 Tc-LT Scatter diagram for hydrazides of group (c)

n	(d) -COOMe Type		(e) -COOH Type	
	yield (%)	m.p. (°C)	yield (%)	m.p. (°C)
2	69.7	212.89	92.2	278.88
3	60.8	192.40	66.2	274.67
4	62.5	186.98	87.5	268.76
5	80.9	169.94	87.6	262.44
6	66.8	159.55	89.9	262.76
7	86.9	166.29	94.2	259.05
8	82.8	155.46	89.9	257.57
9	85.9	155.02	93.8	255.51
10	79.6	156.17	82.3	259.18
11	74.9	155.07	82.6	257.80
12	78.7	154.71	79.9	254.88
13	66.9	154.65	91.4	253.14
14	81.1	153.26	27.2	252.71
15	59.0	150.11	-	-
16	79.6	151.53	83.7	248.23
17	76.7	146.93	-	-
18	83.0	148.49	91.1	248.1
19	67.9	144.52	-	-

Table 3 Synthesis and properties of N-alkanoyl-N'-(4-methoxy-carbonylbenzoyl) hydrazine (Fig.1 (d),COOMe type), and N-alkanoyl-N'-(4-carboxy-benzoyl) hydrazine (Fig.1(e),COOH type)

3・3 N-Alkanoyl-N'-(4-methoxycarbonylbenzoyl) hydrazine(Fig.1(d))

Table3 にこのグループの化合物の合成結果を示した。Fig. 13にこのグループの化合物のTcとLTのアルカノイル炭素数nに対するレスポンス曲線を示した。ここで注目されるのはTc即ち核発生作用が炭素数nに対して鋸歯状の形状を示すことである。

前報<sup>18,20)</sup>でのテレフタル酸ヒドラジド誘導体(Fig. 1(a))ではTcのみでなくLTも炭素数nに対するレスポンスプロットは鋸歯状を呈したがこの群ではTcのみにその性質が見られる。このような鋸歯状のレスポンスが見られる原因については前報で議論した。このグループの化合物はLTの絶対値が低く、銅害防止作用が低いことがわかる。

3・4 N-Alkanoyl-N'-(4-carboxybenzoyl)hydrazine(Fig.1(e))

3. 3の化合物の加水分解物であり、極性基-COOHを導入したため結晶核発生作用が改善されることを期待したものである。Fig.14に示したようにLTはFig.13の場合よりも向上していることがわかるが核発生作用(Tc)の鋸歯状の特性が消えていることがわかる。

3・5 カルシウム塩型ヒドラジド(Fig. 1(f)ほか)

極性基を持つ化合物には結晶核発生作用を持つものも多く見られる。そのため、キレート作用を持つヒドラジド類に極性基である塩構造を導入するため前節の化合物及びその他のCOOH基を持つ化合物を水酸化カルシウムと反応させてそれらのCa塩:

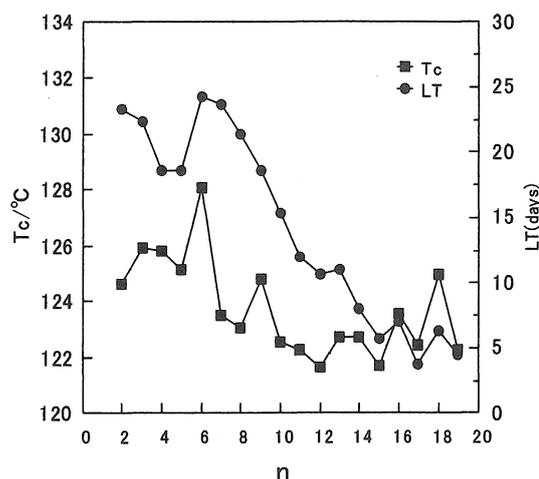


Fig. 13 Tc-n and LT-n response plot for hydrazides of group (d)

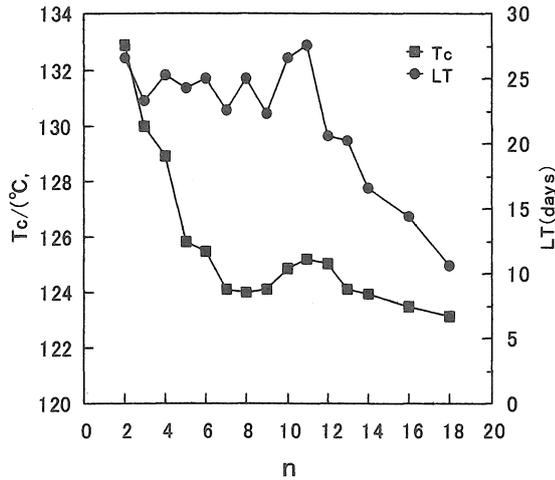


Fig. 14 Tc-n and LT-n response plots for hydrazides of group (e)

を合成した。Table 4 にはそれらの構造(R-CO基名)と融点m. p. およびPPに添加した場合の結晶化温度Tc, ライフタイムLTを示した。それらの化合物は予想通りに融点は高く, また, PPのTcが著しく上昇しておりPPに対する結晶核発生能力も大きいことがわかった。しかしながら, 銅害防止効果(LT)は非常に低く, 殆どのヒドラジドでblank1の値(9days)よりも低いことがわかった。塩の形態の化合物になったためPPに対する溶解性が著しく低下したためPP中の銅イオンを不活性化するために十分な濃度に達しなかったと思われる。

RCO- Group	m. p. (°C)	Tc (°C)	LT (days)
acetyl	360.7	127.3	8.0
phenylacetyl	313.1	125.5	8.0
hydrocinnamoyl	319.8	128.1	10
lauroyl	311.6	130.4	4.0
stearoyl	151.5	124.7	5.0
benzoyl	334.8	127.7	7.0
4-methoxybenzoyl	334.2	127.1	6.0
4-tert-butylbenzoyl	310.0	123.5	10.0
4-phenylbenzoyl	360.8	129.5	5.0
4-nitrobenzoyl	333.4	124.4	7.0
salicyloyl	293.2	134.6	18.0
cinnamoyl	111.9	126.4	6.0
isonicotinoyl	320.8	123.8	5.0
$\beta$ -naphthoyl	314.4	130.5	4.0
4-hydroxybenzoyl	297.8	126.2	4.0

Table 4 Properties of calcium salts of N-Acyl-N'-(4-carboxybenzoyl)hydrazines(Fig. 1(f))

### 3. 6 N-Alkanoyl-N'-salicyloylhydrazines(Fig.1(g))

Table5にこのグループのヒドラジドの合成結果を示した。このグループのヒドラジドには転移点は観察されなかった。これらのヒドラジドはサリチル基を持っているため, 酸化防止剤としての機能とキレート化剤としての機能を併せ持つと思われる。この群のヒドラジドのTcとLTのレスポンス曲線をFig. 15に示した。Tcは炭素数に対して鋸歯状を示しているがTc上昇効果は低く, 無添加PPの結晶化温度(120°C)に近い値である。銅害防止効果(LT)に関してはスムーズな極大値がn=10付近にあることがわかる。また, n=4のヒドラジドが急激にTc, LTともに増加していることがわかる。n=4の場合を除いてはこの群のヒドラジドの銅害防止作用は結晶核発生作用に依存していないことを示すものと思われる。

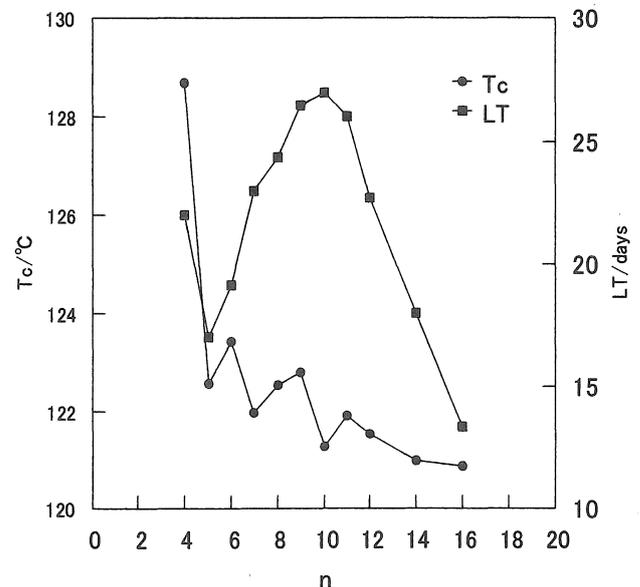


Fig. 15 Tc-n and LT-n response plots for Hydrazides of group(g)

## 4. 結論

前報<sup>18,20)</sup>ではテレフタル酸ヒドラジド誘導体(Fig.1(a))についてアルカノイル基の鎖長(炭素数)が銅害防止作用(LT)と結晶核発生作用(Tc)に与える影響を詳細に検討した結果, 両者ともに炭素数によって鋸歯状の起伏を示すこと, また Tc,LT 及びヒドラジドの融点 m.p. の三者が密接に相関していることを見出した。今回の各グループについてこれらの点を対比した。

#### (1) グループ(b): イソフタル酸誘導体

鋸歯状の特性は示さないが Tc,LT,m.p.間の相関は大きい。

Tc,LTともに炭素数の少ないものが効果が大きい。

#### (2) グループ(c): ナフタレンジカルボン酸誘導体

TcとLTは炭素数10と5付近に極大値を示す。

n	Yield (%)	m.p. (°C)
4	60.8	177.10
5	65.7	159.38
6	63.2	172.41
7	79.5	162.82
8	85.3	162.08
9	87.3	155.72
10	88.2	153.88
11	69.4	153.69
12	89.8	151.36
14	90.1	145.25
16	90.0	140.63
18	85.9	-

Table 5 Synthesis and properties of N-alkanoyl N'-salicyloylhydrazines (Fig.1(g))

TcとLTはある程度の相関性を持っている。

酸化防止作用を示すヒドラジドが存在する。

(3) グループ(d):テレフタル酸モノヒドラジド誘導体(エステル型)

Tcには鋸歯状の特性がわずかに見られるがその特性がLTには殆ど反映されていない。

(4) グループ(e):テレフタル酸モノヒドラジド誘導体(カルボン酸型)

Tcに関しては鋸歯状の特性は消滅したが、ここではLTに鋸歯状の特性が観察される。(3),(4)グループのヒドラジドはLTの絶対値が低いいため銅害防止剤としては他のグループのものに劣る。

(5) グループ(f):テレフタル酸モノヒドラジド誘導体(Ca塩)

ここではアルカノイル基として直鎖脂肪族基のみでなく芳香族基を持つものも検討した。カルシウム塩となっているため融点は高く、またTcも高く結晶核発生作用が大きいことがわかった。しかしながら、LTは著しく低いことがわかった。

(6) グループ(g):サリチル酸誘導体

Tcは鋸歯状の特性を示しているがLTは全く形状が異なっているためこの場合は銅害防止作用の機作が他の場合と異なると考えられる。N=4の場合は結晶核発生作用と連動しているがその他の場合はサリチル基による酸化防止効果が作用していると思われる。

## 謝辞

本課題について永年にわたりご指導をいただいている Maureen G.Chan氏(AT&T, Bell Laboratories)に感謝いたします。

## 文献

- 1) H. Muller, Plastic Additives, 4th. Edition (Hanser Publishers, 1993)
- 2) K. Yamaguchi, T. Yoshikawa, New Copper Deactivators for Polyolefins, Proc. 23th Int. Cable and Wire Symp., 97-104(1974)
- 3) K. Yamaguchi, T. Yoshikawa, New Copper Deactivators for polyolefins, Proc. 26th Int. Cable and Wire Symp., 87-91(1997)
- 4) 吉川俊夫, 坂本永吉, 栗田征幸, 大江俊二, 永森富忠, ポリオレフィン組成物, 特公昭 55-35062
- 5) 吉川俊夫, 坂本永吉, 栗田征幸, 大江俊二, 永森富忠, ポリオレフィン組成物, 特公昭 60-16460
- 6) 吉川俊夫, 坂本永吉, 栗田征幸, 大江俊二, 永森富忠, ポリオレフィン組成物, 特公昭 60-16462
- 7) 吉川俊夫, 坂本永吉, 栗田征幸, 大江俊二, 永森富忠, ポリオレフィン組成物, 特公昭 60-16463
- 8) 吉川俊夫, 坂本永吉, 栗田征幸, 大江俊二, 永森富忠, ポリオレフィン組成物, 特公昭 60-16967
- 9) 吉川俊夫, 坂本永吉, 栗田征幸, 大江俊二, 永森富忠, ポリオレフィン組成物, 特公昭 60-16968
- 10) 吉川俊夫, 坂本永吉, 栗田征幸, 大江俊二, 永森富忠, ポリオレフィン組成物, 特公昭 60-16969
- 11) 吉川俊夫, 坂本永吉, 栗田征幸, 大江俊二, 永森富忠, ポリオレフィン組成物, 特公昭 60-16970
- 12) 吉川俊夫, 坂本永吉, 栗田征幸, 大江俊二, 永森富忠, ポリオレフィン組成物, 特公昭 59-3990
- 13) 吉川俊夫, 木村圭一郎, 銅害防止剤の結晶核発生作用がポリプロピレンのエージングライフに及ぼす効果, マテリアルライフ, 10, 143-148(1998)
- 14) 吉川俊夫, 木村圭一郎, ジアシルヒドラジン類の核剤作用の熱安定性に関する研究, マテリアルライフ, 11, 183-186(1999)
- 15) 吉川俊夫, 銅害防止剤の結晶核発生作用がポリプロピレンのエージングライフに及ぼす効果, 愛総研研究報告, 1, 155-160(1999)
- 16) 吉川俊夫, 木村圭一郎, ジアシルヒドラジンの銅害防止活性の重回帰式による予測, マテリアルライフ, 12, 87-91(2000)
- 17) 吉川俊夫, ジアシルヒドラジン類の核剤作用の熱安定性に関する研究, 愛総研研究報告, 2, 59-62(2000)
- 18) 吉川俊夫, 木村圭一郎, テレフタル酸ヒドラジド類の結晶核発生作用の銅含有ポリプロピレンの熱酸化安定性に及ぼす効果, マテリアルライフ, 13, 28-31(2001)
- 19) 吉川俊夫, ジアシルヒドラジンの銅害防止活性の重回帰式による予測, 愛総研研究報告, 3, 67-70(2001)
- 20) 吉川俊夫, テレフタル酸ヒドラジド誘導体の重金属不活性化作用と核剤作用に関する構造活性相関の研究, 愛総研研究報告, 4, 51-54(2002)
- 21) 吉川俊夫, ポリプロピレン組成物, 特開 2003-02372

(受理 平成 15 年 4 月 30 日)