

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-530869

(P2005-530869A)

(43) 公表日 平成17年10月13日(2005. 10. 13)

(51) Int. Cl.⁷

C09K 3/00

C08K 5/12

C08L 101/00

F I

C09K 3/00

C08K 5/12

C08L 101/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 61 頁)

(21) 出願番号 特願2004-503549 (P2004-503549)
 (86) (22) 出願日 平成15年5月12日 (2003. 5. 12)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年12月22日 (2004. 12. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2003/001908
 (87) 国際公開番号 W02003/095543
 (87) 国際公開日 平成15年11月20日 (2003. 11. 20)
 (31) 優先権主張番号 10/145, 366
 (32) 優先日 平成14年5月14日 (2002. 5. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596081005
 クラリアント・インターナショナル・リミ
 テッド
 スイス国、ツエーハー 4 1 3 2 ・ ムツテ
 ンツ、ロータウスシュトラセ・ 6 1
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100113332
 弁理士 一入 章夫
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100103920
 弁理士 大崎 勝真
 (74) 代理人 100124855
 弁理士 坪倉 道明

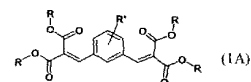
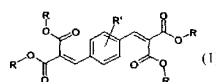
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体基体の保護用安定剤混合物

(57) 【要約】

一般式、(1)(1A)しかし好ましくは(1)の1つ以上の化合物の安定剤混合物であって、基Rは、独立して、アルキル-およびシクロアルキル-、アラルキル-、またはアリール基-残基を表し、その芳香族環は、同一であっても異なってもよい1つ以上の基R'によって場合によっては置換されてもよく、その基R'は、アリール基-、飽和または不飽和のアルキル-、アラルキル-またはシクロアルキル基、ならびに、ハロゲン、アミノ-、アミノアルキル-、アミノシクロアルキル-、シアノ-、チオシアノ-、またはニトロ基、および紫外線吸収剤、ヒンダードアミン安定剤、立体障害性フェノール、オルガノ亜リン酸塩、オルガノホスホナイト、オルガノホスフィンまたはその混合物であることができる。本発明は、重合体が長期間の貯蔵によって光曝露されるとき有害な影響から、様々な重合体の基体を保護するのに役立つ。この効果は、特にいわゆるエンジニアリングプラスチック(例えばPCおよびPET、PBT、ABS、TPU等)において発揮される。

【化39】

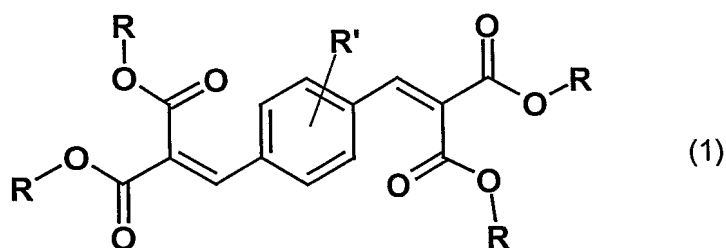


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

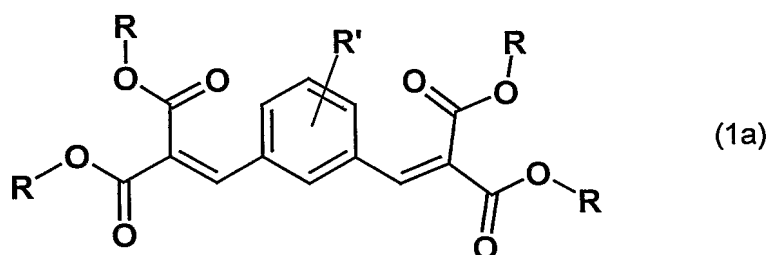
一般式(1)を有する1つ以上の化合物を含む化合物の混合物であって、

【化1】



10

or (1A)



20

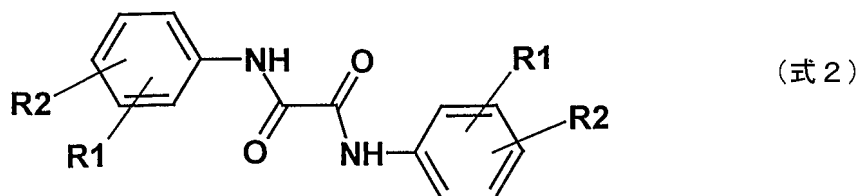
式中、基 R は、独立して、1つのアルキル -、シクロアルキル -、アラルキル -、またはアリール残基を表し、この芳香族環系は、1つ以上の同一であっても異なってもよい基 R' によって場合によって置換されてもよく、その基 R' は、アリール -、飽和または不飽和のアルキル -、アラルキル - またはシクロアルキル - 基、ならびに、ハロゲン、アミノ -、アミノアルキル -、アミノシクロアルキル -、またはシアノ -、チオシアノ -、ニトロ - 基であることができる化合物と、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン安定剤、立体障害性フェノール、オルガノホスフィン、オルガノ - ホスファイト、オルガノホスホナイト、およびこれらの混合物からなる群から選択される化合物との混合物。

30

【請求項 2】

前記紫外線吸収剤が、式 2 の化合物である請求項 1 に記載の化合物の混合物：

【化 2】



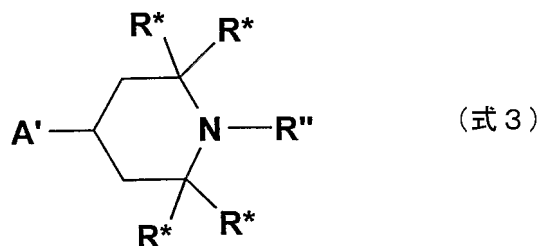
40

(式中、R₁ と R₂ は各々独立して、水素であるか、同一であるか、または直鎖および分岐しているアルキル -、または、2 から 12 個の炭素原子および 1 から 4 個の酸素原子を有するアルコキシ - 基から選択された、異なる置換基である。)

【請求項 3】

前記ヒンダードアミン安定剤が、式 3 または 4 の化合物である請求項 1 に記載の化合物の混合物：

【化 3】



(式中、A' は、アミンである官能基を含むか、または A' は加水分解性基、例えば、アミンを生成するアミドを含む、あるいは A' はアミドを生成する基であり、R* は、メチルか、または他の低級な (C₂ - C₄ アルキル) であり、R'' は、水素、1 から 3 個の炭素のアルキルおよび -OR₃ からなる群から選択され、この R₃ は、水素、メチル、および 1 から 7 個の炭素を含むアルキルからなる群から選択され、

10

【化 4】

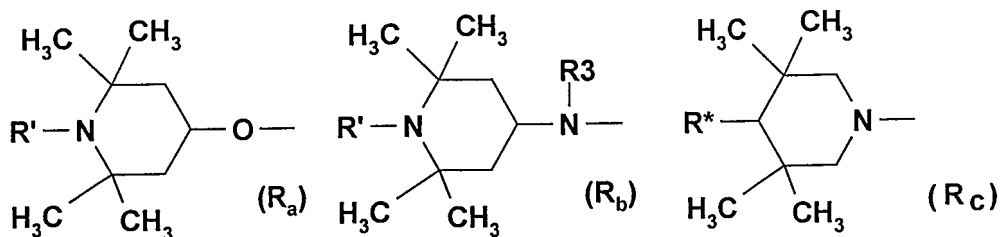


n = 2、3、または 4

20

式中、2 量体と 3 量体を含み、R₄ の少なくとも 1 つは、-OH、-OR であり、また、R₄ の少なくとも 1 つは R_a、R_b または R_c であり、

【化 5】



30

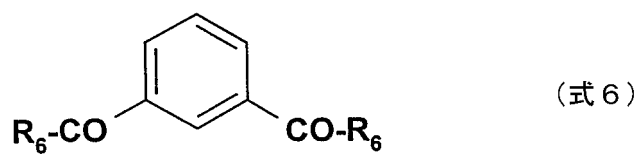
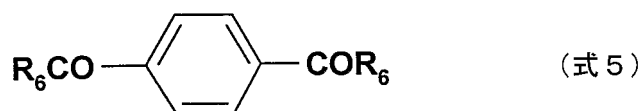
式中、R* は上に定義されているものであり、R' は上述の A' と同じ意味を有する。

R₅ は、水素、アルキルまたは 1 から 6 個の炭素原子を有するシクロアルキルからなる群から選択される。))

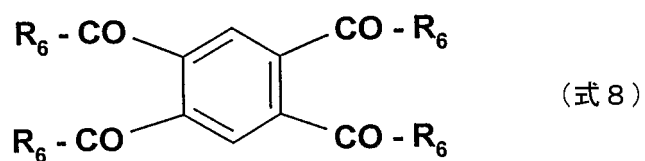
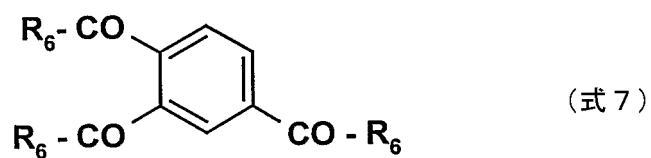
【請求項 4】

前記ヒンダードアミンが、式 (5) から (11) によって表わされる化合物である請求項 3 に記載の化合物の混合物：

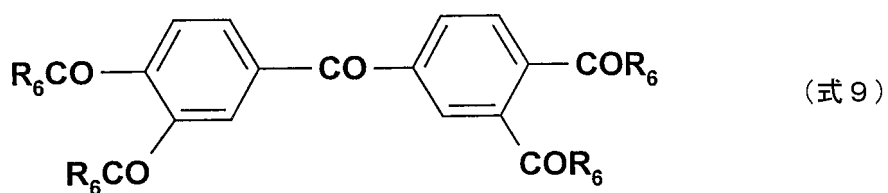
【化 6】



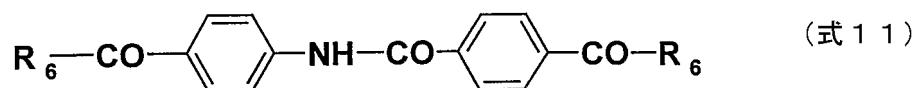
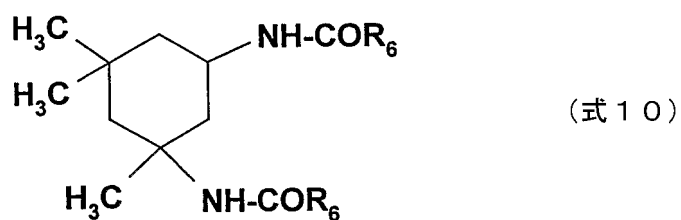
10



20



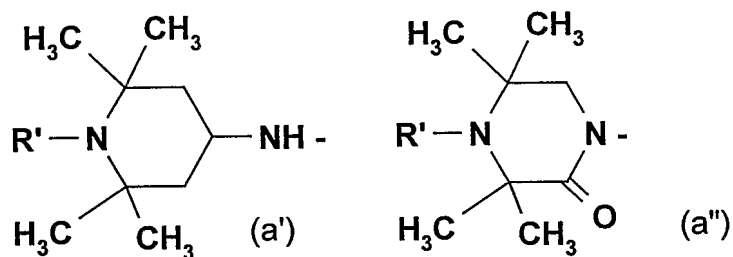
30



40

(式中、式 5 から 11 の式においては、 R_6 は、式 (a') または (a'') のいずれかであることができ、

【化 7】



10

式中、a' と a'' の中の R' は、水素、C₁ - C₆ アルキルまたはシクロアルキル - 、例えば、-CH₃、-CH₂CH₃、C₁ - C₄ アルコキシ、例えば、-OCH₃、-OCH₂CH₃、または -CO-C₁ - C₄ アルキル、例えば、-O-CO-CH₃、-O-CO-CH₂CH₃ である。)

【請求項 5】

前記ヒンダードアミンが、以下のものから選択される化合物である請求項 3 に記載の化合物の混合物：

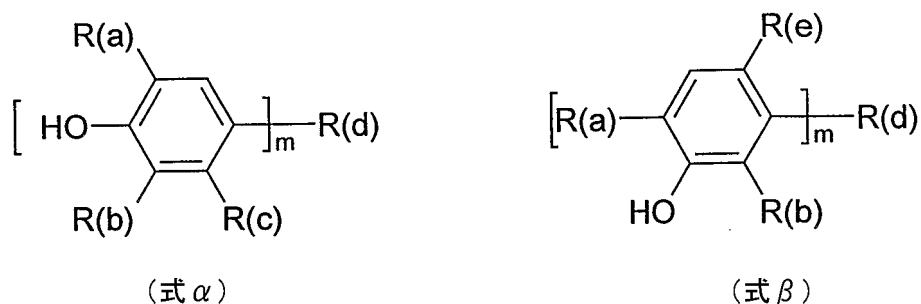
- 4 - アミノ - 2, 2', 6, 6' - テトラメチルピペリジン、
- 4 - アミノアルキル - 2, 2', 6, 6' - テトラメチルピペリジン、
- 4 - アミノアリール - 2, 2', 6, 6' - テトラメチルピペリジン、
- 3 - アミノアルキル - 2, 2', 6, 6' - テトラメチルピペリジン、
- 3 - アミノアリール - 2, 2', 6, 6' - テトラメチルピペリジン、
- 2, 2', 6, 6' - テトラメチル - 4 - ピペリジン - アルキルカルボン酸、
- 2, 2', 6, 6' - テトラメチル - 4 - ピペリジンアリールカルボン酸、
- 2, 2', 6, 6' - テトラメチル - 3 - ピペリジンアルキルカルボン酸、
- 2, 2', 6, 6' - テトラメチル - 3 - ピペリジン - アリールカルボン酸。

20

【請求項 6】

前記立体障害性フェノールが、式、式、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 に記載の化合物の混合物：

【化 8】



30

(式中、

m は 1 または 3 の数字であり、

R(a) は、C₁ - C₁₈ アルキル、C₅ - C₁₂ シクロ - アルキル、フェニル、または C₇ - C₉ フェニル - アルキルであり、

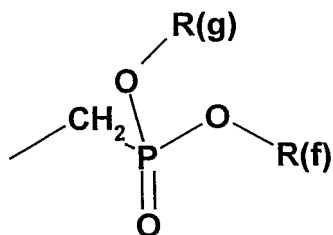
R(b) は、水素、C₁ - C₁₈ アルキル、C₅ - C₁₂ シクロ - アルキル、フェニル、または C₇ - C₉ フェニル - アルキルであり、

R(c) は水素またはメチルであり；

m が 1 である場合、R(d) は水素、C₁ - C₄ アルキル、または、

40

【化 9】

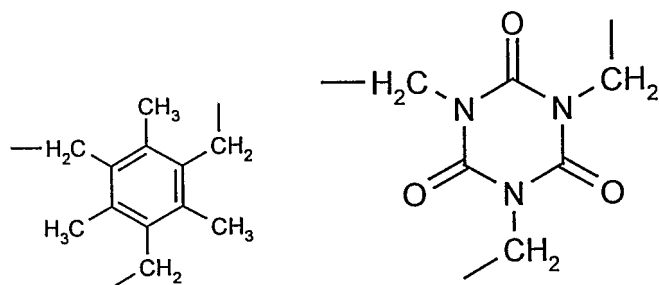


であり、

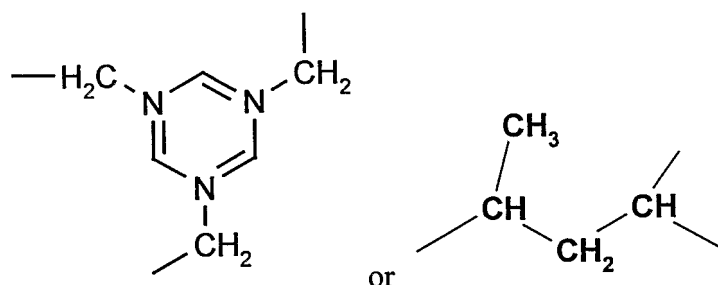
m が 3 である場合、R (d) は

10

【化 10】



20



30

であり、

R (e) は水素またはメチルであり、

R (f) は水素、C₁ - C₂₀ アルキル、置換基を有さない、または C₁ - C₄ アルキル置換されたフェニルまたはナフチルであり、

R (g) は、C₁ - C₂₀ アルキル、置換基を有さない、または C₁ - C₄ アルキル置換されたフェニルまたはナフチルであり、特に以下の化合物 (I) - (V I I I) である：

ビス - [3 , 3 - ビス - (4 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t e r t - ブチル) - ブタン酸] グリコールエステル (I) 、

4 , 4 ' , 4 " - [(2 , 4 , 6 - トリメチル - 1 , 3 , 5 - ベンゼントリイル) トリス (メチレン)] - トリス [2 , 6 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) フェノール] (I I) 、

1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン - 1 , 3 , 5 - トリス [[4 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルフェニル] メチル] (I I I) 、

フェノール、4 , ' 4 , 4 " - (1 - メチル - 1 - プロパニル - 3 - イリデン) トリス [2 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 5 - メチル (I V) 、

フェノール、2 , 6 - ビス [[3 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル] オクタ - ヒドロ - 4 , 7 - メタノ - 1 H - インデニル] - 4 - メチル (V) 、

50

ベンゼンプロパン酸、3 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチル - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサ - スピロ [5 . 5] ウンデカン - 3 , 9 - ジイル - ビス (2 , 2 - ジメチル - 2 , 1 - エタン - ジイル) エステル (V I) ,

テトラキスメチレン (3 , 5 - ジ - t e r t ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - ヒドロシナメート (V I I)

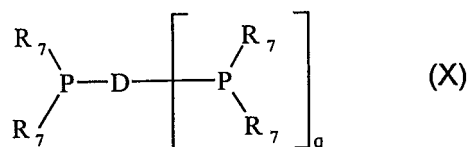
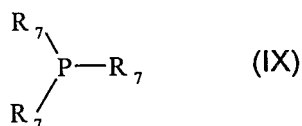
オクタデシル - 3 , 5 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシベンゼンプロパノエート (V I I I) 。)

【請求項 7】

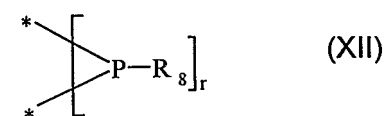
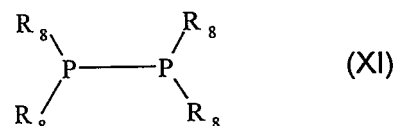
前記オルガノホスフィンが、次のものからなる群から選択される請求項 1 に記載の化合物の混合物：

10

【化 1 1】



20



30

(式中、

R_7 は、 C_{1-24} の直鎖または分岐しているアルキル (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{5-30} シクロアルキル (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{1-30} アルキルアリール、 C_{6-24} アリール、 C_{4-24} ヘテロアリール (単一のもしくは複数の (直鎖または分岐している) C_{1-18} アルキルによって置換されている)、 C_{5-12} シクロアルキルまたは C_{1-18} アルコキシであり；

40

R_8 は、 C_{4-24} の直鎖または分岐しているアルキル (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{5-30} シクロアルキル (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{1-30} のアルキルのアリール、 C_{6-24} のアリール、 C_{4-24} ヘテロアリール (単一のもしくは複数の (直鎖または分岐している) C_{1-18} アルキルによって置換されている)、 C_{5-12} のシクロアルキルまたは C_{1-18} のアルコキシである。

D は、直鎖または分岐している C_{1-30} のアルキレン (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{2-30} アルキリデン (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{5-12} シクロアルキレン (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、または C_{6-24} のアリーレン / C_{4-24} ヘテロアリーレン (

50

(直鎖または分岐している) C_{1-18} アルキルによって置換されている)、 C_{5-12} シクロアルキルまたは C_{1-18} アルコキシ、 $-O-$ 、 $-S-$ であり；

Q は 1 から 5 であり；

R は 3 から 6 であり；

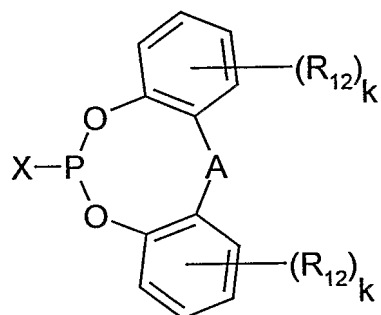
式中、式 (XII) の中の基 $P-R_8$ は、この P - 原子から来る結合で * によって示される P を含んでいる環構造の部分であることができる。))

【請求項 8】

前記オルガノホスホナイトが、次のものからなる群から選択される請求項 1 に記載の化合物の混合物：

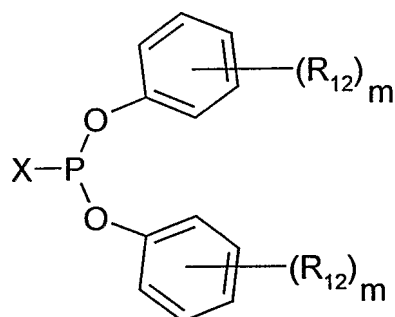
【化 12】

10



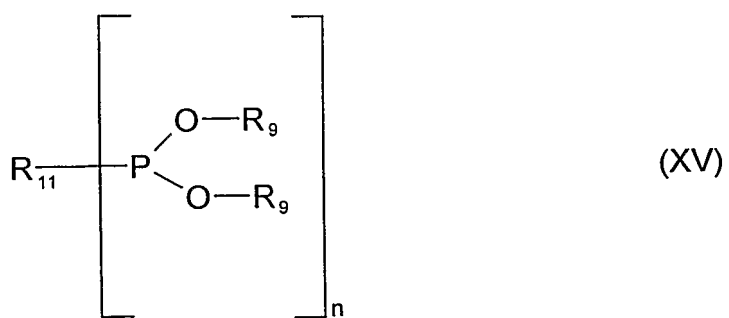
(XIII)

20

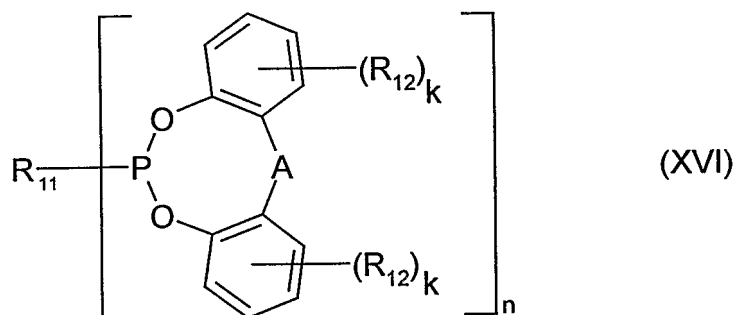


(XIV)

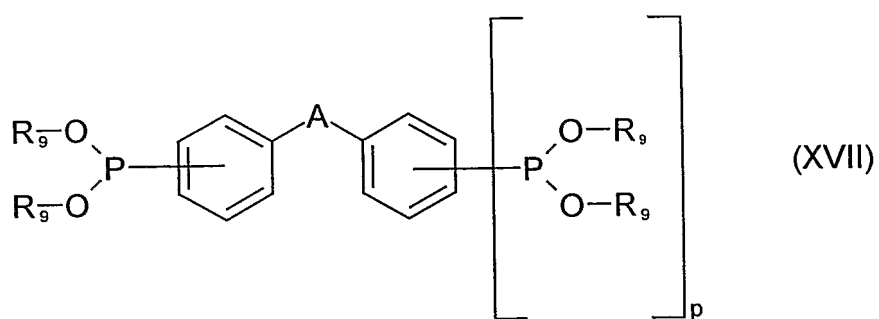
30



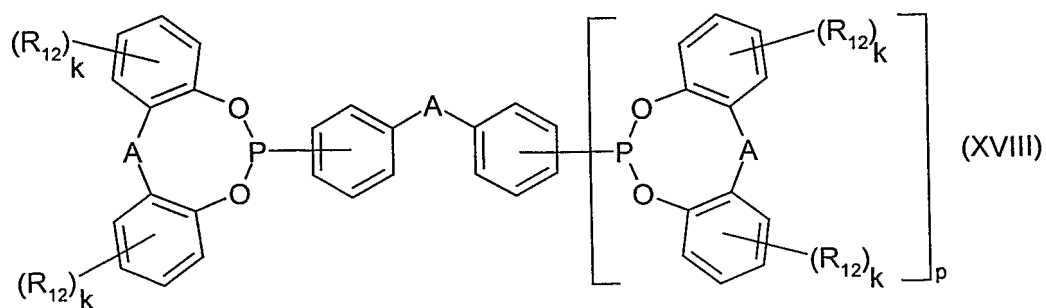
10



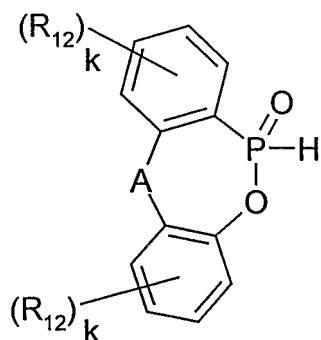
20



30

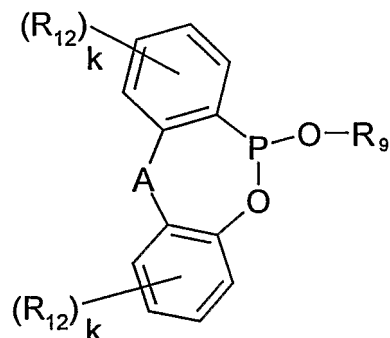


40



(XIX)

10



(XX)

20

(式中、互いに独立して、

R_9 は、 $C_1 - C_{24}$ アルキル (直鎖、または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_5 - C_{30}$ シクロアルキル、(適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_1 - C_{30}$ アルキルアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール (基 $C_1 - C_{18}$ アルキル (直鎖、または分岐している)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシで置換されている) ;

R_{11} は、 $C_1 - C_{30}$ アルキレンタイプの n 価の基、(直鎖、または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_1 - C_{30}$ アルキリデン (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキレンまたは $C_6 - C_{24}$ アリーレン (適切な位置で $C_1 - C_{18}$ アルキル (直鎖、または分岐している)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシで置換されている) であり ;

R_{12} は、 $C_1 - C_{24}$ アルキル (直鎖、または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_5 - C_{30}$ シクロアルキル (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_1 - C_{30}$ アルキルアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール ($C_1 - C_{18}$ アルキル (直鎖か分岐している) 基で置換されている)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシであり ;

A は、直接の結合、 $C_1 - C_{30}$ アルキリデン (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $>NH$ 、 $>NR_8$ 、 $-S-$ 、 $>S(O)$ 、 $>S(O)_2$ 、 $-O-$ であり ;

X は、Cl、Br、F、OH (結果的に得られる $>P(O)H$ の互変異性体を含む) であり ;

k は 0 から 4 であり ;

n は 1 から 4 であり ;

m は 0 から 5 であり ;

p は 0 または 1 である。)

【請求項 9】

前記オルガノホスファイトが次のものからなる群から選択される請求項 1 に記載の化合

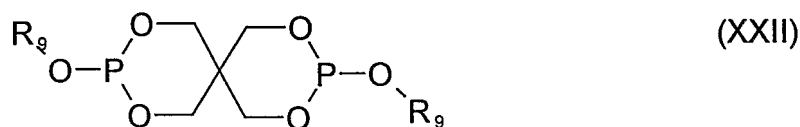
30

40

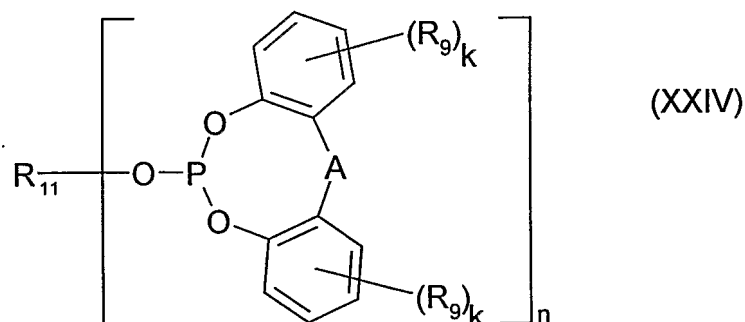
50

物の混合物：

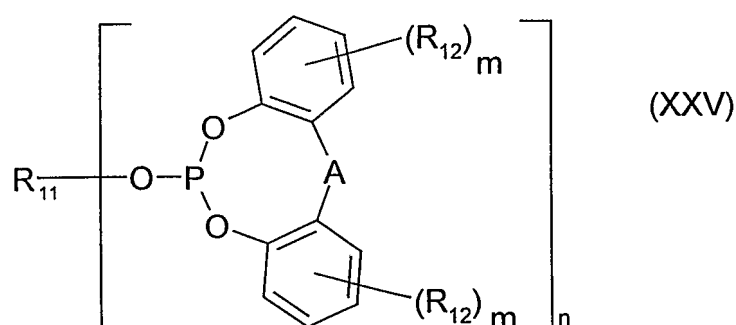
【化 1 3】



10



20



30

(式中、互いに独立して、

40

R₉は、C₁ - C₂₄ アルキル（直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、C₅ - C₃₀ シクロアルキル、（適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、C₁ - C₃₀ アルキルアリール、C₆ - C₂₄ アリールまたはヘテロアリール、C₆ - C₂₄ アリールまたはヘテロアリール（基 C₁ - C₁₈ アルキル（直鎖または分岐している）、C₅ - C₁₂ シクロアルキルまたは C₁ - C₁₈ アルコキシで置換されている）であり；

R₁₀は、H、C₁ - C₂₄ アルキル（直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、C₅ - C₃₀ シクロアルキル、（適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、C₁ - C₃₀ アルキルアリール、C₆ - C₂₄ アリールまたはヘテロアリール、C₆ - C₂₄ アリールまたはヘテロアリール（基 C₁ - C₁₈ アルキル

50

(直鎖または分岐している)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシで置換されている)であり;

R_{11} は、 $C_1 - C_{30}$ アルキレンタイプの n 価の基 (直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_1 - C_{30}$ アルキリデン (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキレンまたは $C_6 - C_{24}$ アリーレン (適切な位置で $C_1 - C_{18}$ アルキル (直鎖または分岐している)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシで置換されている)であり;

R_{12} は、 $C_1 - C_{24}$ アルキル (直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_5 - C_{30}$ シクロアルキル (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_1 - C_{30}$ アルキルアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール ($C_1 - C_{18}$ アルキル (直鎖または分岐している)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシ基で置換されている)であり;

A は、直接の結合、 $C_1 - C_{30}$ アルキリデン (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $>NH$ 、 $>NR_8$ 、 $-S-$ 、 $>S(O)$ 、 $>S(O)_2$ 、 $-O-$ であり;

X は、Cl、Br、F、OH (結果的に得られる $>P(O)H$ の互変異性体を含む)であり;

k は 0 から 4 であり;

n は 1 から 4 であり;

m は 0 から 5 であり;

p は 0 または 1 である。) 20

【請求項 10】

式 1 の化合物が使用されている請求項 1 に記載の化合物の混合物。

【請求項 11】

有機物基体へ請求項 1 に記載の化合物の混合物を添加するステップを含む有機物基体を安定化する方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のプロセスによって作られる安定化された有機物基体。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の化合物の混合物を含むエンジニアリングプラスチック。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ベンジリデン - ビス - マロネート類の化合物を、他の安定剤、特に他の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン安定剤、および立体障害性フェノールと組み合わせて使用する場合に得られる、驚くべき相乗効果に関し、その効果は重合体の長期間の貯蔵による光曝露の有害な影響から、様々な重合体の基体を保護する際に現れる。

【背景技術】

【0002】

ベンジリデン - ビス - マロネート類が紫外線吸収剤として働くことは知られている。このファミリーの化合物のほとんどのものは、UVA (320 nm から 360 nm) のより低い波長、および UVB スペクトル (290 nm から 320 nm) のより高い波長の両方に重なるある限定されたある吸収スペクトル内で吸収を行う。ベンジリデン - ビス - マロネート類 (下記の式 1 を参照) は、低揮発性であるとともに、色相的に中性であること、および高い吸光性を与える点において技術的な要求を満たし、これについては、米国特許 3,634,320 号に既に開示されている。 40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

驚くべきことに、よく知られている安定剤および式 1 (以下に示す) の 1 つ以上の化合 50

物を含む混合物が、非常に広範囲な重合体基体の物性に対して改良された保護作用を有することが明らかになった。この発見は、最先端技術において重要な技術的な改良となる。

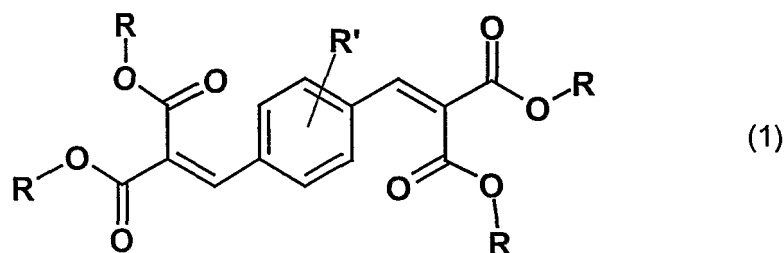
【課題を解決するための手段】

【0004】

したがって、本発明は、一般式(1)の化合物、

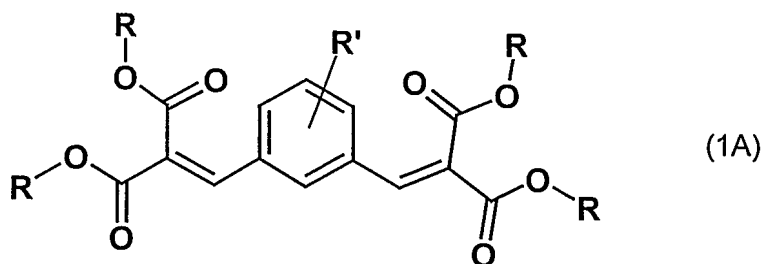
【0005】

【化14】



10

and (1A)



20

しかし、好ましくは(1)の化合物であって、

式中、基Rは、独立して、アルキル -、シクロアルキル -、アラルキル -、またはアリー
ル - 残基を表わし、その芳香族環は、場合によっては、同一であるかまたは異なってい
てもよい1つ以上の基R'によって置換されてもよく、その基R'は、アリール -、飽和ま
たは不飽和アルキル -、アラルキル -、またはシクロアルキル - 基、ならびにハロゲン、
アミノ -、アミノアルキル -、アミノシクロアルキル -、シアノ -、チオシアノ -、また
はニトロ基である1つ以上の化合物と、

30

紫外線吸収剤、ヒンダードアミン安定剤、立体障害性フェノール、オルガノホスファイト
、オルガノホスホナイト、オルガノホスフィン、またはこれらの混合物のうちの任意の1
つとの混合物に関する。

【0006】

紫外線吸収剤類は、o - ヒドロキシ - ベンゾフェノン、またはo - ヒドロキシフェニル
- ベンゾトリアゾール類、またはベンゾエート類、シンナメート類、オキサニリド類、ま
たはサリチレート類である。ヒンダードアミン安定剤は、アミノ - テトラ - アルキル - ピ
ペリジン類のよく知られている誘導体である。立体障害性フェノール類は重合体用に最も
広く用いられている安定剤であり、置換基による立体障害、例えば、例えば、2 - また6
- 位における第3級ブチル基は、中間体として生成するフェノキシ遊離基の安定性に影響
を及ぼす。これらの化合物は、「プラスチック添加剤ハンドブック」(第5版)、編集、
H. Zweifel、Hanser出版、Munich、Germany(2001)およびHanser Gardener出版、Cincinnati、米国(2000)(1
・ 5、1・ 2章、11から13ページに記載されている。

40

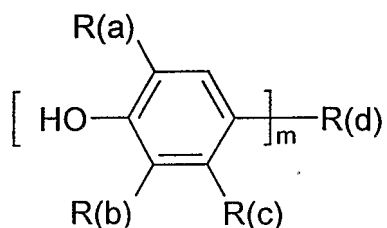
【0007】

一般的な、かつ非限定的な本発明に有用なフェノール類は、式 および式 で与えられ

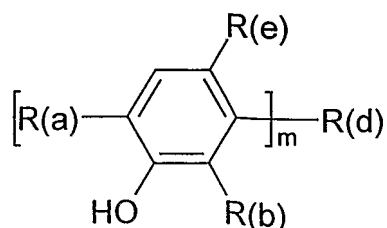
50

【 0 0 0 8 】

【 化 1 5 】



(式 α)



(式 β)

10

式中、

m は 1 または 3 であり、

R (a) は、C₁ - C₁₈ アルキル、C₅ - C₁₂ - シクロアルキル、フェニル、または C₇ - C₉ フェニル - アルキルであり、R (b) は、水素、C₁ - C₁₈ アルキル、C₅ - C₁₂ シクロ - アルキル、フェニル、または C₇ - C₉ フェニル - アルキルであり、

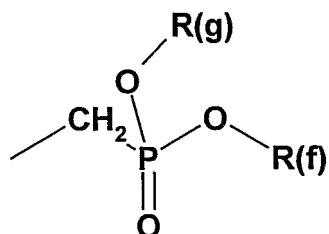
R (c) は水素またはメチルであり；

m が 1 である場合、R (d) は水素、C₁ - C₄ アルキル、または

20

【 0 0 0 9 】

【 化 1 6 】



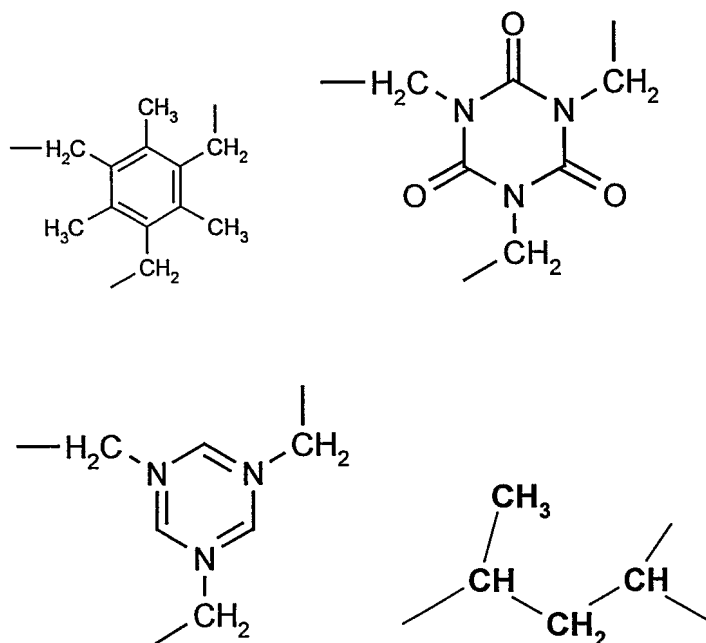
30

であり、

m が 3 である場合、R (d) は

【 0 0 1 0 】

【化 17】



10

であり、

20

R (e) は水素またはメチルであり、

R (f) は水素、C₁ - C₂₀ アルキル、置換基を有さない、または C₁ - C₄ アルキル置換されたフェニルまたはナフチルであり、R (g) は、C₁ - C₂₀ アルキル、置換基を有さない、または C₁ - C₄ アルキル置換されたフェニルまたはナフチルである。

【 0 0 1 1 】

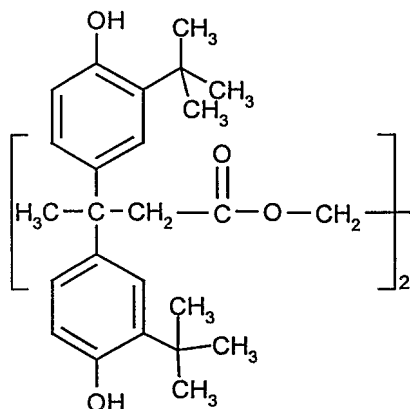
以下の立体障害性フェノール類（化合物 I - V I I I ）は、単独でまたは混合物として使用することができる：

すなわち、

ビス - [3 , 3 - ビス - (4 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t e r t ブチル) - ブタン酸] グリコールエステル (I) 、 30

【 0 0 1 2 】

【化 18】



40

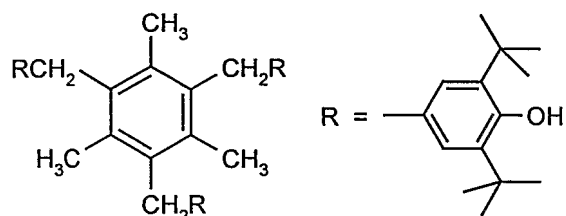
【 0 0 1 3 】

4 , 4 ' , 4 " - [(2 , 4 , 6 - トリメチル - 1 , 3 , 5 - ベンゼントリイル) トリス (メチレン)] - トリス [2 , 6 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) フェノール] (I I) 、

【 0 0 1 4 】

50

【化 19】



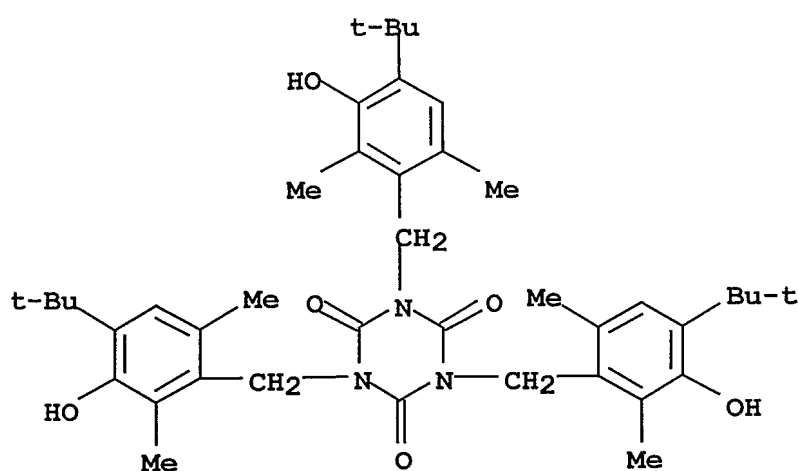
【0015】

10

1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン - 1, 3, 5 -
 トリス [4 - (1, 1 - ジメチルエチル) - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルフェニル
] メチル] (III)、

【0016】

【化 20】



20

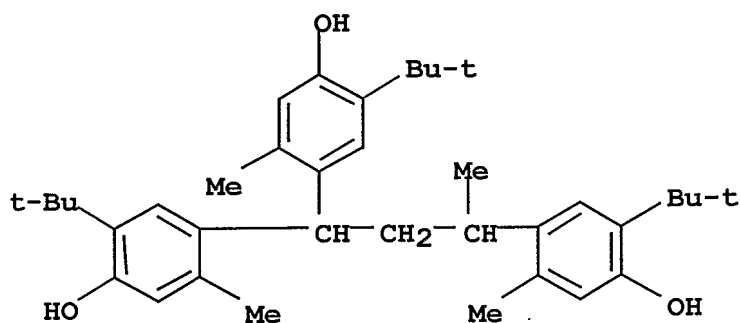
【0017】

30

フェノール、4, 4', 4'' - (1 - メチル - 1 - プロパニル - 3 - イリデン) トリス
 [2 - (1, 1 - ジメチルエチル) - 5 - メチル (IV)、

【0018】

【化 21】



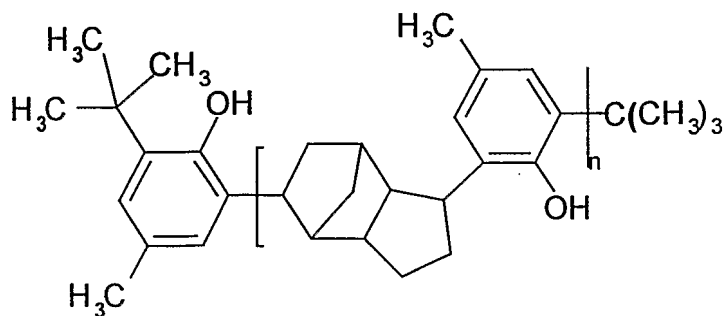
40

【0019】

フェノール、2, 6 - ビス [[3 - (1, 1 - ジメチルエチル) - 2 - ヒドロキシ - 5
 - メチルフェニル] オクタヒドロ - 4, 7 - メタノ - 1H - インデニル] - 4 - メチル (V)、

【0020】

【化 2 2】



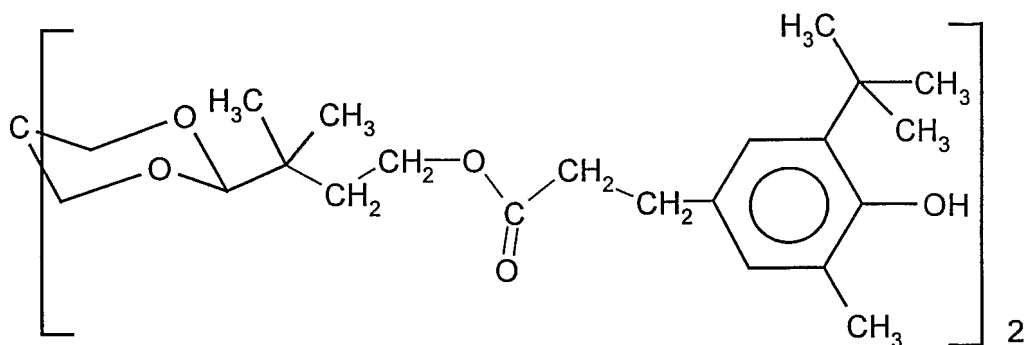
10

【0021】

ベンゼンプロパン酸，3 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチル - , 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサ - スピロ [5 . 5] ウンデカン - 3 (9 - ジイル - ビス (2 , 2 - ジメチル - 2 , 1 - エタンジイル) エステル (V I) 、

【0022】

【化 2 3】



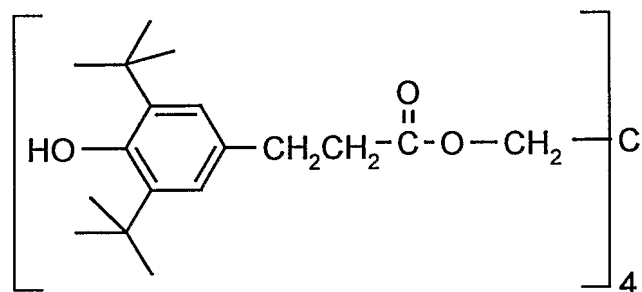
20

【0023】

テトラキスメチレン (3 , 5 - ジ - t e r t ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - ヒド 30
ロシンナメート (V I I)

【0024】

【化 2 4】



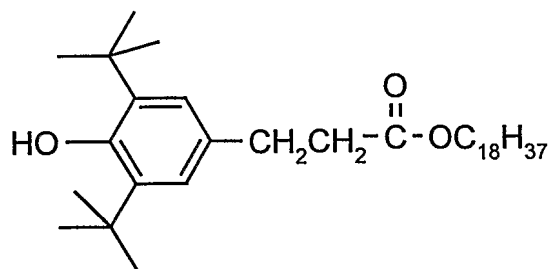
40

【0025】

オクタデシル - 3 , 5 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシベンゼンブ 30
ロパノエート (V I I I) 、

【0026】

【化 2 5】



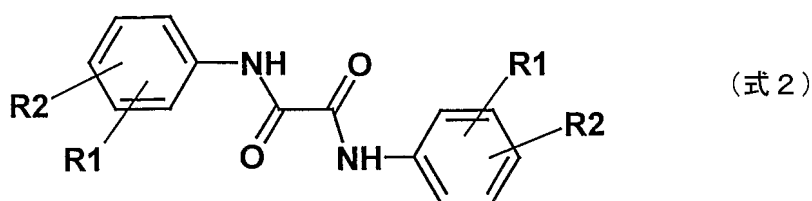
【0027】

10

好ましくは、式 2 のベンジリデン - ビス - マロネート類および式 2 の化合物の混合物が本発明において用いられる。

【0028】

【化 2 6】



20

式中、 R_1 と R_2 は各々独立して、水素または 2 から 12 個の炭素原子を有する直鎖および分岐しているアルキル - またはアルコキシ - 基とから、ならびに 1 から 4 個の酸素原子から選択される同一か異なる置換基である。

【0029】

好ましくは、それぞれ環の上の 1 つの R 基は水素であり、一方はエチルであり、他方は C_1 から C_4 アルコキシ基である。

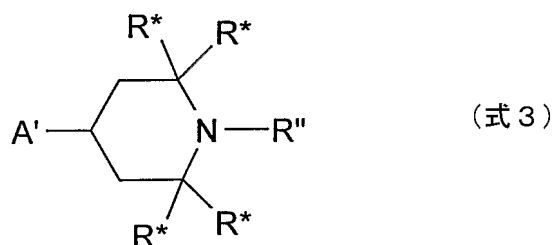
【0030】

特に好ましくは、ベンジリデン - ビス - マロネート類と、以下に示す式 (3) または (4) によって表わされる化合物の反応生成物との混合物が使用される。

30

【0031】

【化 2 7】



40

式中、 A' は、アミンである官能基を含むか、または A' は、加水分解性基例えば、アミンを生成するアミドを含む、あるいは A' はアミドを生成する基であり、 R^* は、メチルか、または他の低級な (C_2 から C_4 アルキル) であり、 R'' は、水素、1 から 8 個の炭素のアルキルおよび $-OR_3$ からなる群から選択され、この R_3 は、水素、メチル、および 1 から 7 個の炭素を含むアルキルからなる群から選択され；

【0032】

【化 2 8】

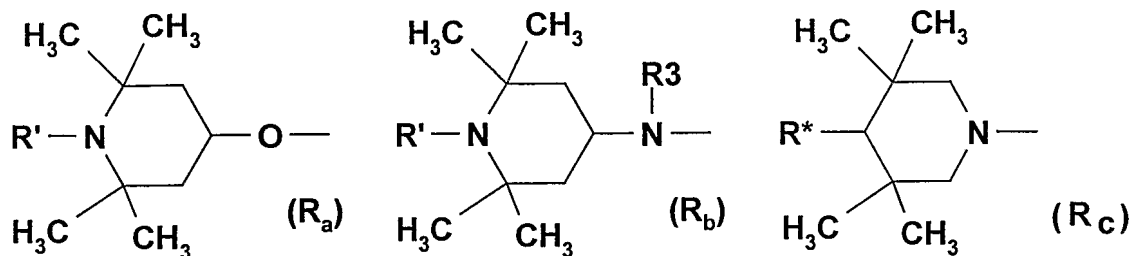
 $n = 2, 3, \text{または } 4$

式中、2 量体および 3 量体を含み、 R_4 の少なくとも 1 つは、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ であり、また、 R_4 の少なくとも 1 つは R_a 、 R_b または R_c であり、

【0033】

10

【化 2 9】



式中、 R^* は上に定義されているものであり、 R' は上述の A' と同じ意味を有する。 R_5 は、水素、アルキルまたは 1 から 6 個の炭素原子を有するシクロアルキルからなる群から選択される。

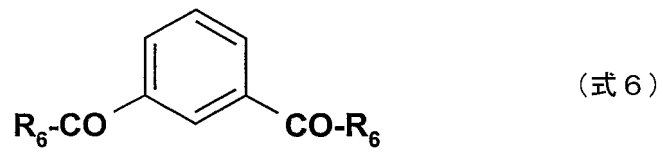
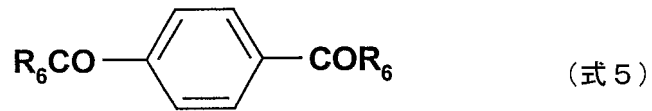
20

【0034】

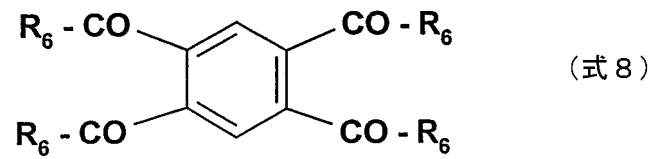
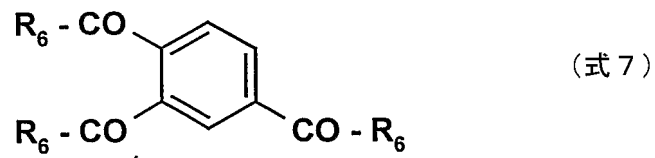
式 4 の化合物の非限定的な例は、式 (5) から (11) によって表わされる化合物である：

【0035】

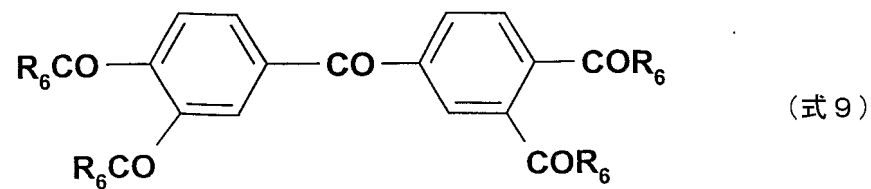
【化 3 0】



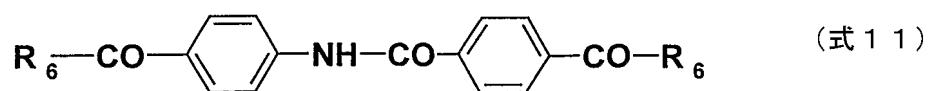
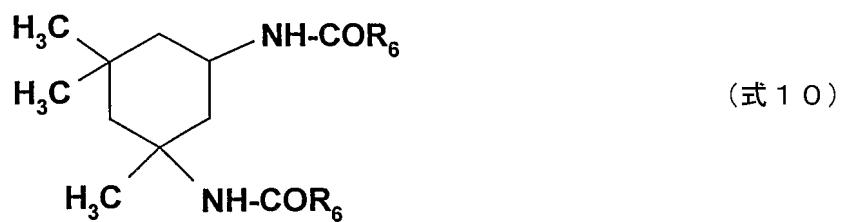
10



20



30

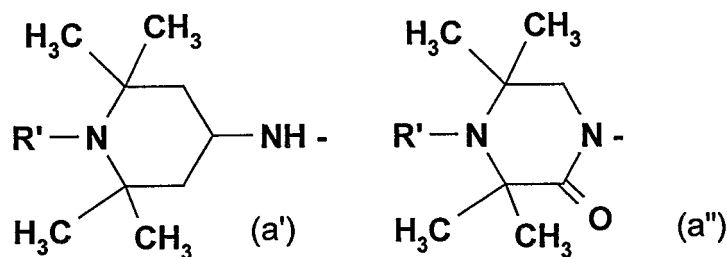


40

式 5 から 11 の化合物では、 R_6 は、式 (a') または (a'') のいずれかであることができ、

【0036】

【化 3 1】



式中、a' と a'' の中の R' は、水素、C₁ - 8 アルキル、例えば、-CH₃、-CH₂CH₃、C₁ - 4 アルコキシ、例えば -OCH₃、-OCH₂CH₃、または CO - C₁ - 4 アルキル、例えば、O - CO - CH₃ (-O - CO - CH₂CH₃) である。

【0037】

A' がアミノ官能性である場合、R' は、好ましくは以下の基から選択されるものである、すなわち、-(NH)R₅、ただし R₅ は、水素または 1 から 8 個の炭素のアルキルであり；カルボキシル；カルボン酸誘導体；-(CH₂)_x(NH)R'₅、ただし、x は 1 から 6 の整数、また R'₅ は水素、または 1 から 8 個の炭素のアルキルであり；-(CH₂)_yCOOH、ただし y は 1 から 6 の整数であり；-(CH₂)_yCOOH の酸誘導体、ただし y は 1 から 6 の整数である。最も好ましくは、R' は -NH₂、-COOH または -COOH の酸の誘導体である。好ましい -COOH 誘導体はイソフタル酸とテレフタル酸である。

【0038】

極めて好ましくは、ベンジリデン - ビス - マロネート類と式 3 または 4 の化合物の反応生成物との混合物を使用することであり、その場合、式 3 の化合物は、以下の化合物の 1 つ以上である、すなわち：

3 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - アミノアルキル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - アミノアリール - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、3 - アミノアルキル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、3 - アミノアリール - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジン、1 - シクロヘキシロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン、1 - ヘキシロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - アルキル - カルボン酸、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - アリールカルボン酸、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 3 - アルキルカルボン酸、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 3 - アリールカルボン酸。

【0039】

式 4 の好ましい誘導体はイソフタル酸とテレフタル酸である。本発明による混合物の別の好ましい群は、ベンジリデン - ビス - マロネート類と上述のような立体障害性フェノールとの混合物である。

【0040】

本発明に使用するに適しているオルガノホスフィンハリスト 1 に挙げるものであるが、これに限定されるものではない。

【0041】

このリスト中において、R₇ は、C₁ - 24 の直鎖または分岐しているアルキル（ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても）、C₅ - 30 シクロアルキル（ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても）、C₁ - 30 アルキルアリール、C₆ - 24 アリール、C₄ - 24 ヘテロアリール（単一のもしくは複数の（直鎖または分岐している）C₁ - 18 アルキルによって置換されている）、C₅ - 12 シクロアルキルまたは C₁ - 18 アルコキシであり；R₈ は、C₄ - 24 の直鎖または分岐しているアルキル（ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても）、C₅ - 30 シクロアルキル（ヘ

10

20

30

40

50

テロ原子NおよびO、P、Sを含む場合においても)、 C_{1-30} アルキルアリール、 C_{6-24} アリール、 C_{4-24} ヘテロアリール(単一のもしくは複数の(直鎖または分岐している) C_{1-18} アルキルによって置換されている)、 C_{5-12} シクロアルキルまたは C_{1-18} アルコキシである。Dは、直鎖または分岐している C_{1-30} アルキレン(ヘテロ原子NおよびO、P、Sを含む場合においても)、 C_{2-30} アルキリデン(ヘテロ原子NおよびO、P、Sを含む場合においても)、 C_{5-12} シクロアルキレン(ヘテロ原子NおよびO、P、Sを含む場合においても)、または C_{6-24} アリーレン/ C_{4-24} ヘテロアリーレン((直鎖または分岐している) C_{1-18} アルキルによって置換されている)、 C_{5-12} シクロアルキルまたは C_{1-18} アルコキシ、-O-、-S-であり;

10

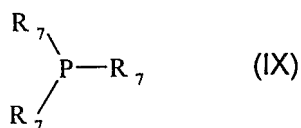
Qは1から5であり; Rは3から6であり;ただし、式(XII)の中の基P-R₈は、このP-原子から来る結合で*によって示されるPを含んでいる環構造の部分であることができる。

【0042】

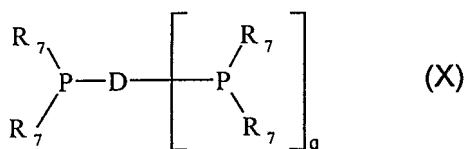
リスト1

【0043】

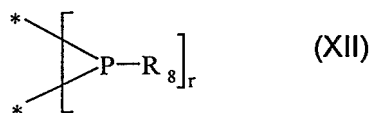
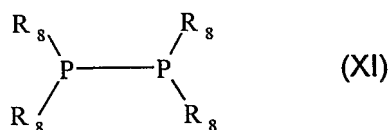
【化32】



20



30



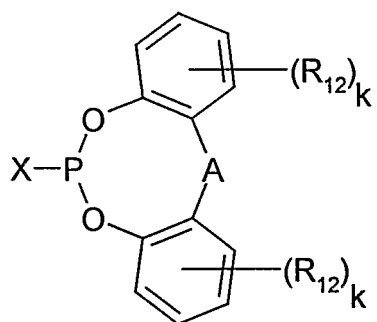
40

【0044】

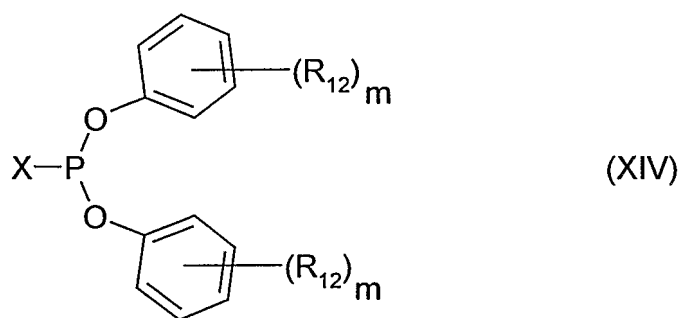
本発明に有用であり得るオルガノホスホナイトの非限定的な例としては、以下のものが挙げられる。すなわち、

【0045】

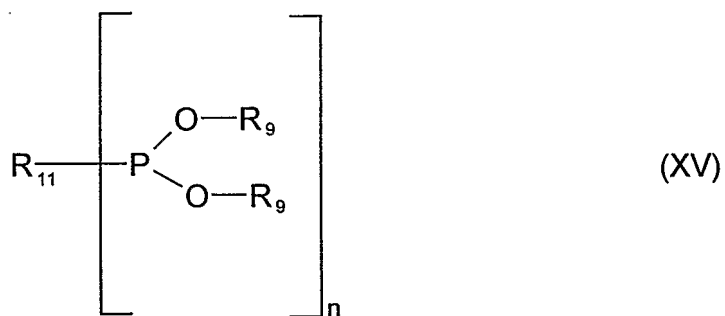
【化 3 3】



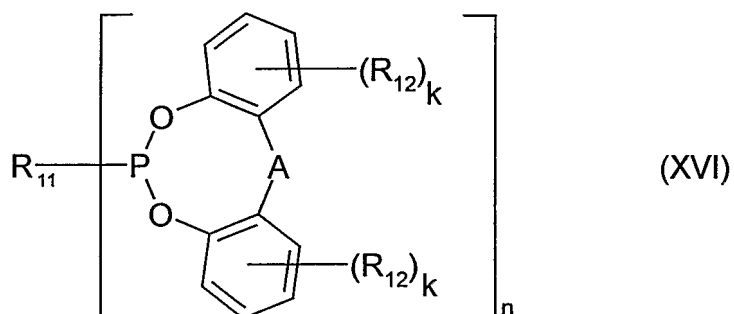
(XIII)



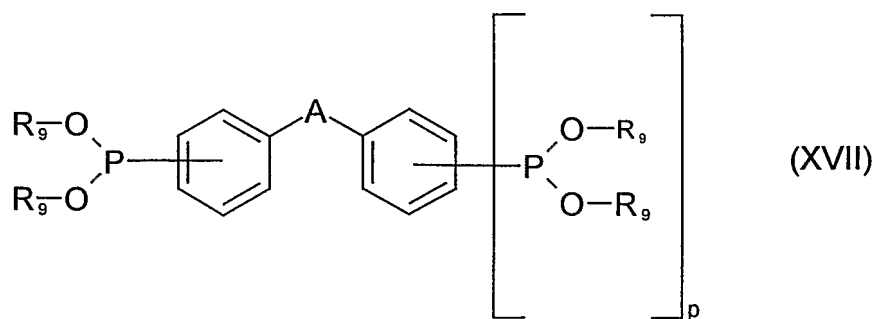
10



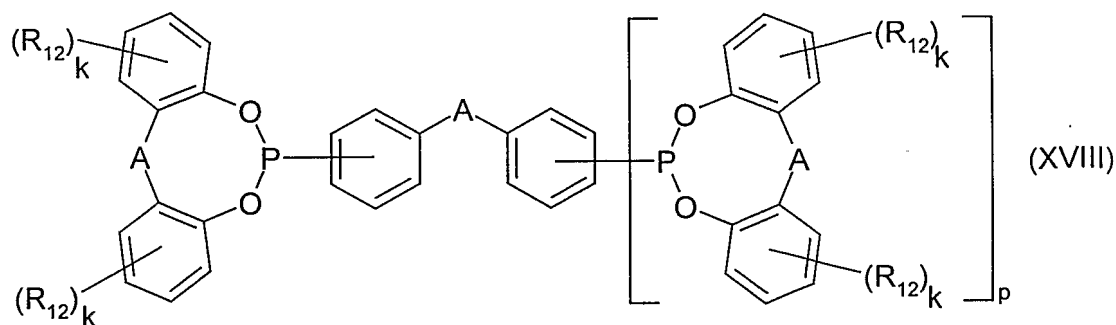
20



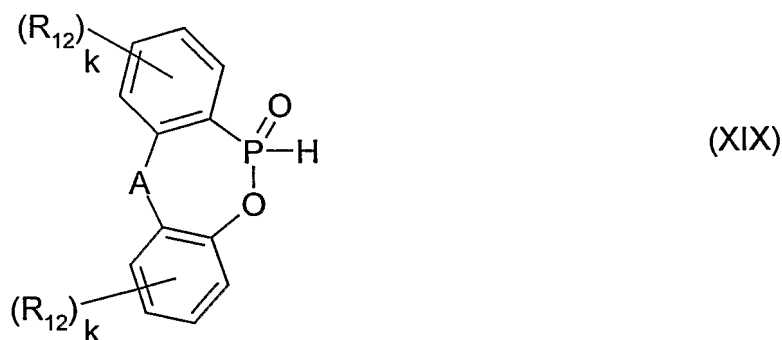
30



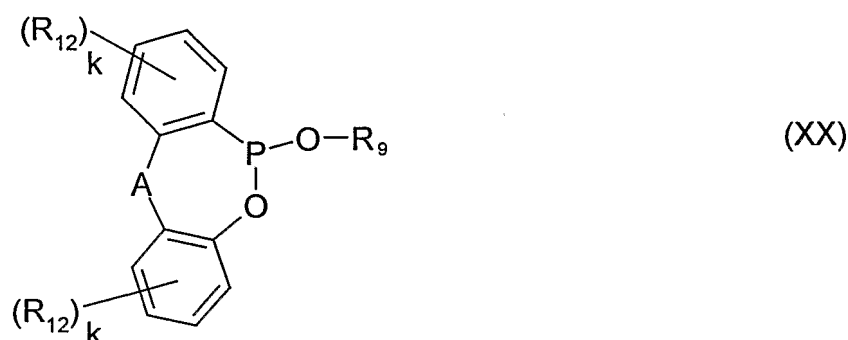
40



10



20



30

式中、互いに独立して、

R_9 は、 $C_1 - C_{24}$ アルキル（直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、 $C_5 - C_{30}$ シクロアルキル、（適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、 $C_1 - C_{30}$ アルキルアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール（基 $C_1 - C_{18}$ アルキル（直鎖または分岐している）、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシで置換されている）であり；

40

R_{11} は、 $C_1 - C_{30}$ アルキレンタイプの n 価の基（直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、 $C_1 - C_{30}$ アルキリデン（適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキレンまたは $C_6 - C_{24}$ アリーレン（適切な位置で $C_1 - C_{18}$ アルキル（直鎖または分岐している）、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシで置換されている）であり；

R_{12} は、 $C_1 - C_{24}$ アルキル（直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、 $C_5 - C_{30}$ シクロアルキル（適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、 $C_1 - C_{30}$ アルキルアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール（ $C_1 - C_{18}$ アルキル（直鎖か分岐している）基で置換されている）、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$

50

アルコキシ)であり；

Aは、直接の結合、 $C_1 - C_{30}$ アルキリデン(適切な位置にヘテロ原子N、O、P、Sも含む)、 $>NH$ 、 $>NR_8$ 、 $-S-$ 、 $>S(O)$ 、 $>S(O)_2$ 、 $-O-$ であり；

Xは、Cl、Br、F、OH(結果的に得られる $>P(O)H$ の互変異性体を含む)であり；

kは0から4であり；

nは1から4であり；

mは0から5であり；

pは0または1である。

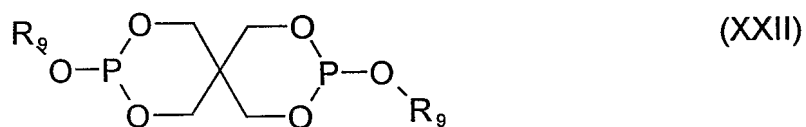
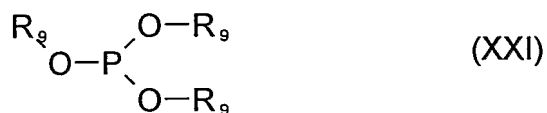
【0046】

10

本発明に有用であり得るオルガノホスファイトの非限定的な例としては、以下のものが挙げられる。すなわち、

【0047】

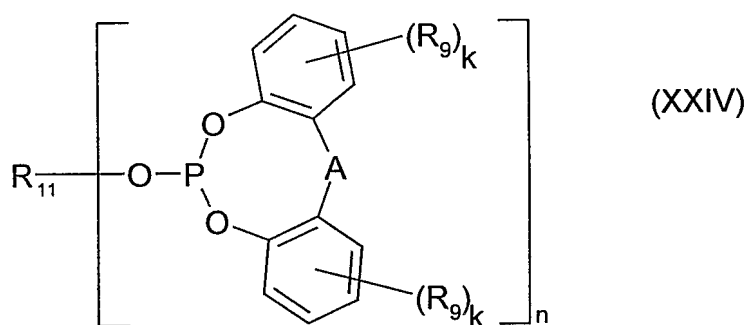
【化34】



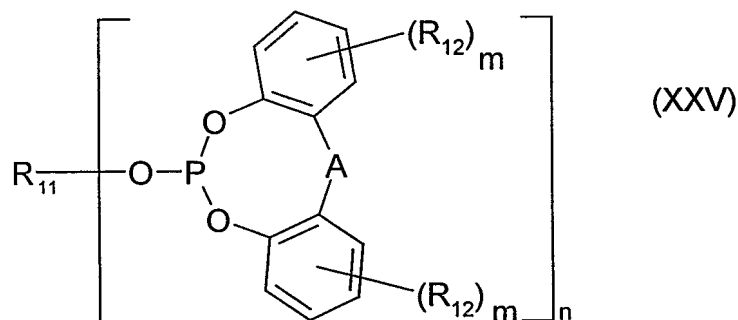
20



30



10



20

式中、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 A 、 X 、 k 、 n 、 m および p は前記定義の通りであり、
 R_{10} は、 H 、 $\text{C}_1 - \text{C}_{24}$ アルキル（直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N 、 O 、 P 、 S も含む）、 $\text{C}_5 - \text{C}_{30}$ シクロアルキル（適切な位置にヘテロ原子 N 、 O 、 P 、 S も含む）、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルキルアリール、 $\text{C}_6 - \text{C}_{24}$ アリールまたはヘテロアリール、 $\text{C}_6 - \text{C}_{24}$ アリールまたはヘテロアリール（ $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル（直鎖または分岐している）、 $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -アルコキシの基で置換されている）である。

【0048】

本発明による混合物中の2つの構成成分に使用される比率は、大幅に変動させることができ、使用する化合物および用途条件に依存して、1：99から99：1、好ましくは、1：10から10：1、より好ましくは、1：2から2：1であることができる。

30

【0049】

使用する好ましい混合物の量は、特定の重合体基体の量に対して、重合体の100の部当たり0.001部から3.000部までである。

【0050】

特に好ましい量は、重合体の100部につき0.01から1.00部である。

【0051】

本発明による混合物は、いわゆる「エンジニアリング」プラスチックと称される重合体基体の安定化に特に適しており、この例として、以下のものが挙げられる。すなわち、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリカーボネート類、ポリスチレンおよびスチレンの共重合体、特にポリアクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリウレタン類および特に熱可塑性ポリウレタン樹脂類（TPU）、ポリアセタール類、ポリアリールスルフィド類およびポリアリールスルホン類、ポリイミド類、特に熱可塑性ポリイミド類、ポリエーテルイミド類、ポリアクリレート類およびポリメタクリレート類（PMMA）、エチレン-アクリルおよびメタクリル共重合体およびそれらの金属塩（「アイオノマー」）、ポリアリールエーテルケトン類およびポリフェニレンエーテルブレンド物、ポリベンズイミダゾール類、ポリシロキサン類、液体の結晶性重合体類、コポリエステルアミド、熱可塑性加硫物、ポリビニルピリジン、セルロースエステル。

40

【0052】

50

本発明を使用することによって得られる特に有利な効果は、以下の「エンジニアリング」プラスチックでも得られる。すなわち、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリアクリロニトリルブタジエンスチレン（ＡＢＳ）、熱可塑性ポリウレタン樹脂類（ＴＰＵ）、ポリアセタール類、ポリアリールスルフィド類およびポリアリールスルホン類、熱可塑性ポリイミド樹脂類、ポリアクリレート類およびポリメタクリレート類（ＰＭＭＡ）、エチレン・アクリルおよびメタクリル共重合体およびそれらの金属塩類（「アイオノマー」）、ポリアリールエーテルケトン類、ポリフェニレンエーテルブレンド物、ポリベンズイミダゾール類、ポリシロキサン類、液体結晶性重合体、コポリエステルアミド類、熱可塑性加硫物、ポリビニルピリジン類、セルロースエステル類。

【００５３】

10

しかしながら、本発明による混合物はいかなる高分子材料をも安定させるために使用してもよく、これらの非限定的な例としては以下のものが挙げられる：

１．モノおよびオレフィン重合体類、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－メチルペント－１－エン、ポリイソブレンまたはポリブタジエンおよびシクロペンテンまたはノルボルネン等のシクロオレフィンの重合体；さらにポリエチレン（場合によっては架橋されてもよい）、例えば高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、分岐している低密度ポリエチレン（ＢＬＤＰＥ）。ポリオレフィン、すなわちモノオレフィンの重合体、特に、ポリエチレンとポリプロピレンは特に下記方法によって様々なプロセスによって調製することができる：

20

ａ）フリーラジカル法（通常高圧と高温下で）。

【００５４】

ｂ）触媒を使用する方法。該触媒は、通常ⅤⅤｂ、ⅤⅤ、ⅤⅠⅤまたはⅤⅠⅠⅠ族の１つ以上の金属を含む。これらの金属は、通常１つ以上の、酸化物、ハロゲン化物、アルコキシド類、エステル類、エーテル類、アミン類、アルキル、アルケニル類および／またはアリール類等のリガンドを有し、これらは、または位のいずれかに配位しているものとする。これらの金属錯体はフリーであっても、または担持体に固定されていてもよく、これらの例としては、活性化塩化マグネシウム、塩化チタン、酸化アルミニウムまたはシリコン酸化物がある。これらの触媒は、重合媒体に可溶でも不溶でもあることができる。この触媒は、重合中等に活性であることができ、または他の活性体を使用することができ、例えば金属アルキル類、金属水素化物類、金属ハロゲン化アルキル類、金属アルキル酸化物類または金属アルキルオキサン類であり、この金属は、Ⅰａ、ⅠⅠａおよび／またはⅠⅠⅠａ族の元素である金属である。この活性体は、さらにエステル、エーテル、アミンまたはシリルエーテルの基と共に変性されていることができる。これらの触媒系は、Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler（Natta）、TNZ（DuPont）、メタロセンまたはシングルサイト触媒（SSC）と通常称されている。

30

【００５５】

２．上記１で述べた重合体の混合物、例えば、ポリイソブチレンとポリプロピレン、ポリプロピレンとポリエチレン（例えばPP/HDPE、PP/LDPE）、および異なるタイプのポリエチレン（例えばLDPE/HDPE）の混合物。

40

【００５６】

３．モノまたジオレフィン類の互いとの、または他のビニルモノマーとの共重合体、例えばエチレン・プロピレン共重合体、鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）およびこれらの混合物と以下のものとの共重合体、すなわち、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）およびプロピレン・ブト－１－エン共重合体類、プロピレン・イソブチレン共重合体類、エチレン・ブト－１－エン共重合体類、エチレン・ヘキセン共重合体類、エチレン・メチルペンテン共重合体類、エチレン・ヘプテン共重合体類、エチレン・オクテン共重合体類、プロピレン・ブタジエン共重合体類、イソブチレンおよびイソブレン共重合体類、エチレン・アルキルアクリレート共重合体類、エチレンアルキルメタクリレート共重合体類、エチ

50

レン - 酢酸ビニル共重合体類、およびこれらの共重合体と一酸化炭素またはエチレン - アクリル酸共重合体、およびそれらの塩類（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のようなジエンとのターポリマー類；さらに、この種の互いの、および1で述べた重合体との共重合体の混合物、例えば1で述べた重合体としては、以下のものがあり、すなわち、ポリプロピレン/エチレン プロピレン共重合体類、LDPE - エチレン - 酢酸ビニル共重合体類、LDPE / エチレン - アクリル酸共重合体類、LLDPE / エチレン - 酢酸ビニル共重合体類、LLDPE / エチレン - アクリル酸共重合体類および、交互またはランダムポリアルキレン - 一酸化炭素共重合体類、ポリアミド類等の他の重合体とこれらの混合物である。

10

【0057】

4. 水素化変性体（例えば粘着付与剤樹脂）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C₅ - C₉）。

【0058】

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）。

【0059】

6. スチレンまたは - メチルスチレンの以下のものとの共重合体類、すなわち、ジエンまたはアクリルの誘導体類、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 - 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タクリレート；スチレン共重合体と別の重合体の高耐衝撃性混合物、例えば、ポリアクリレート、ジエン重合体、またはエチレン - プロピレン - ジエンターポリマー；スチレンのブロック共重合体、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。

20

【0060】

7. スチレンまたは - メチルスチレンのグラフト共重合体、例えば、ポリブタジエンに対してスチレン、ポリブタジエン - スチレン、ポリブタジエン - アクリロニトリル共重合体に対してスチレン、ポリブタジエンに対してスチレンおよびアクリロニトリル（またはメタクリロニトリル）；ポリブタジエンに対してスチレン、アクリロニトリルおよびメタクリル酸メチル；ポリブタジエンに対してスチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエンに対してスチレン、アクリロニトリル、および無水マレイン酸、またはマレインイミド；ポリブタジエンに対してスチレンおよびマレインイミド；ポリブタジエンに対してスチレンおよびアルキルアクリレート、またはアルキルメタクリレート、エチレンプロピレンジエンターポリマーに対して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に対して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共重合体に対してスチレンおよびアクリロニトリルのグラフト共重合体、ならびに、例えば、ABS、MBS、ASA、またはAES重合体として知られている6で述べた共重合体とこれらの混合物。

30

【0061】

8. ポリクロロブレン、塩素化ゴム、塩素化またはスルホ塩素化ポリエチレン等のハロゲン含有重合体類、エチレンと塩素化エチレン、エピクロロヒドリンホモおよび共重合体との共重合体類、特にハロゲン含有ビニル化合物の重合体類、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、これらの塩化ビニル - 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 - 酢酸ビニル等共重合体類。

40

【0062】

9. , 不飽和酸およびこれらの誘導体由来する重合体類、例えば、ポリアクリレートおよびポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミドおよび耐衝撃性ブチルアクリレート変性ポリアクリロニトリル。

50

【 0 0 6 3 】

10 . 9で述べたモノマーの互い同士のまたは以下に述べる他の不飽和モノマーとの共重合体類、すなわち、例えば、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体類、アクリロニトリル - アルキルアクリレート共重合体類、アクリロニトリル - アルコキシアルキルアクリレート共重合体類、アクリロニトリル - ビニルハロゲン化物共重合体類、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。

【 0 0 6 4 】

11 . 不飽和アルコールとアミン類に由来する重合体類、またはアシル誘導体、またはこれらのアセタール類、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレエート、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、1で述べたオレフィンとの共重合体類。

10

【 0 0 6 5 】

12 . 環状エーテルのホモポリマー類および共重合体類、例えば、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、またはこれらのビスグリシジルエーテルとの共重合体。

【 0 0 6 6 】

13 . ポリオキシメチレン、およびエチレンオキシド等のコモノマーを含むポリオキシメチレン類等のポリアセタール類；熱可塑性ポリウレタン樹脂、アクリレートまたはMBSで変性したポリアセタール類。

20

【 0 0 6 7 】

14 . ポリフェニレンオキシド類およびポリフェニレンスルフィド類、およびスチレン重合体またはポリアミド類とのこれらの混合物。

【 0 0 6 8 】

15 . 一方の末端に水酸基末端を有し、他の末端に脂肪族芳香族ポリイソシアネートを有するポリエーテル、ポリエステルおよびポリブタジエンから誘導されたポリウレタン類、ならびにこれらのプリカーサ類。

【 0 0 6 9 】

16 . ジアミン類およびジカルボン酸類および/またはアミノのカルボン酸類、または対応するラクタム類から誘導されたポリアミド類およびコポリアミド類、例えば、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、ナイロン11、ナイロン12、m-キシレン、ジアミンおよびアジピン酸を開始化合物とする芳香族ポリアミド類；ヘキサメチレンジアミンおよびイソフタル/および/またはテレフタル酸から調製され、改質剤としてのエラストマーを添加したまたはしていないポリアミド類、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、前述のポリアミドとポリオレフィン、オレフィン共重合体類、アイオノマー類、化学結合された、またはグラフト結合したエラストマーとのブロック共重合体類；または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等のポリエーテル類とのブロック共重合体。加えて、ポリアミド類またはEPDMまたはABSで変性されたコポリアミド類、および(「RIMポリアミドシステム」)処理中に縮合したポリアミド類。

30

40

【 0 0 7 0 】

17 . ポリ尿素類、ポリイミド類、ポリアミドイミド類およびポリベンズイミダゾール類。

【 0 0 7 1 】

18 . ジカルボン酸類、ジアルコール類からおよび/またはヒドロキシカルボン酸類または対応するラクトン類から誘導されたポリエステル類、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-ジメチルシクロヘキサントテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエート、ならびに、水酸基末端のポリエーテルから誘導されたブロックポリエーテルエステル類；さらにポリカーボネートまたはMBSで変性した

50

ポリエステル類。

【 0 0 7 2 】

19. ポリカーボネート類およびポリエステル炭酸エステル類。

【 0 0 7 3 】

20. ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類およびポリエーテルケトン類。

【 0 0 7 4 】

21. 一方の末端にアルデヒド、別の末端にフェノール、尿素、またはメラミンを有するものから誘導される橋架重合体類、例えば、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂類、ユリア - ホルムアルデヒド樹脂類、およびメラミン - ホルムアルデヒド樹脂類。

【 0 0 7 5 】

22. 乾性および非乾性アルキド樹脂類。

【 0 0 7 6 】

23. 飽和および不飽和のジカルボン酸のコポリエステルと、架橋剤としての多価アルコール類およびビニル化合物、およびまたそのハロゲン含有低燃焼性変性体とから誘導される不飽和ポリエステル樹脂類。

【 0 0 7 7 】

24. 置換アクリレート類、例えば、エポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類、またはポリエステルアクリレート類から誘導された架橋性アクリル樹脂類。

【 0 0 7 8 】

25. メラミン樹脂類、尿素樹脂類、ポリイソシアナール類、またはエポキシ樹脂類と架橋しているアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、およびアクリレート樹脂。

【 0 0 7 9 】

26. ポリエポキシド類から、例えば、ビス - グリシジルエーテル脂環式のジエポキシド類から誘導された架橋エポキシ樹脂類。

【 0 0 8 0 】

27. 天然高分子類、例えば、ポリマー同族体法によって化学的に変性されたセルロース、天然ゴム、ゼラチンおよびこれらの誘導体、例えばセルロースアセテート、セルロースプロピオナート、およびセルロースブチレート、またはメチルセルロース等のセルロースエーテル；ならびにロジン類および誘導体。

【 0 0 8 1 】

28. 前述の重合体の混合物（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/アクリレート類、POM/加熱可塑性PUR、PC/加熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6および共重合体類、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO。

【 0 0 8 2 】

29. 天然もしくは合成の有機物であって、純粋なモノマーの化合物またはその混合物を構成するもの、例えば、鉱物油類、動物または植物性油脂類、油脂類すなわちワックス類、また、合成エステル（例えばフタレート類、アジペート類、ホスフェート類、またはトリメリテート類）に基づく油類、ワックス類および脂肪類、ならびに合成エステル類の重量で任意の好ましい割合での鉱物油との例えば、紡糸油剤として使用するブレンド物またその水性エマルジョン。

【 0 0 8 3 】

30. 天然または合成ゴムの水性エマルジョン類、天然ゴムラテックス、またはカルボキシル化スチレン - ブタジエン共重合体のラテックス類。

【 0 0 8 4 】

例えばこれらの重合体では、以下に述べるさらなる添加剤を存在させてもよい、すなわち：

1. 酸化防止剤

10

20

30

40

50

1. 1 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 - 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, 4 a - 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、2, 6 - ジノニル - 4 - メチルフェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチルウンデカ - 1' - イル) フェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチルヘプタデシル) フェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチルトリデカ - 1' - イル) フェノールおよびこれらの混合物。

10

【0085】

1. 2 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。

【0086】

1. 3 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。

20

【0087】

1. 4 トコフェロール、例えば、 α - トコフェロール、 β - トコフェロール、 γ - トコフェロール、 δ - トコフェロールおよびこれらの混合物 (ビタミン E)。

【0088】

1. 5 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) ジスルフィック。

30

【0089】

1. 6 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 - 1 - 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、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

40

50

t - 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。

10

【 0 0 9 0 】

1 . 7 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。

【 0 0 9 1 】

1 . 8 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、ジ [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。

20

【 0 0 9 2 】

1 . 9 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 - テトラメチルベンゾット、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。

30

【 0 0 9 3 】

1 . 10 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 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート。

40

【 0 0 9 4 】

1 . 11 ベンジルホスホネート、例えば、ジメチル 2 , 5 - ジ - tert - 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 - tert - 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 - tert - ブチル - 4 - ヒ

50

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 C a 塩。

【 0 0 9 5 】

1 . 1 2 アシルアミノフェノール、4 - ヒドロキシラウラミド、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) カルバメート。

【 0 0 9 6 】

1 . 1 3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と 1 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 - 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) オキサリアミド、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。

10

【 0 0 9 7 】

1 . 1 4 - (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 1 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 - 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) オキサリアミド、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。

20

【 0 0 9 8 】

1 . 1 5 - (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 1 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 - 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) オキサリアミド、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。

30

【 0 0 9 9 】

1 . 1 6 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸と 1 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 - 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) オキサリアミド、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。

40

【 0 1 0 0 】

1 . 1 7 - (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、例えば、N , N ' - ビス - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフ

50

エニルプロピオニル)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)ヒドラジンのアミド。

【0101】

2. UV吸収剤および光安定剤

2.1 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' - オクトキシフェニル)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と、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と、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と、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)ベンゾトリアゾールと、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と、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と、2 - (3' - ドデシル 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾールと、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との混合物、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]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、 $[R - CH_2CH_2 - COO(CH_2)_3]_2$ (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)。

【0102】

2.2 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' - トリヒドロキシおよび2' - ヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシ誘導体。

【0103】

2.3 置換または非置換安息香酸のエステル、例えば、サリチル酸4 - tert - ブチル - フェニル、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチルフェニル、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4 - tert - ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、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。

【 0 1 0 4 】

2 . 4 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またはイソオクチル - 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またはブチル - 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。

【 0 1 0 5 】

2 . 5 ニッケル化合物、例えば、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、例えば、1 : 1 または 1 : 2 錯体、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などの追加の配位子ありまたはなし、ニッケルジブチルジチオカルバメート、メチルまたはエチルエステルなどのモノアルキルエステルの、4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルベンジルホスホン酸のニッケル塩、ケトキシムの、例えば、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニルウンデカイルケトキシムのニッケル錯体、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、追加の配位子ありまたはなし。

【 0 1 0 6 】

2 . 6 立体ヒンダードアミン、例えば、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) セバケート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) スクシネート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) セバケート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) n - ブチル - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - マロネート、1 - ヒドロキシエチル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合生成物、N , N ' - ビス - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ヘキサメチレンジアミンと 4 - t e r t - オクチルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - s - トリアジンとの縮合生成物、トリス - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ニトリロトリアセテート、テトラキス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラオエート、1 , 1 ' - (1 , 2 - エタンジイル) - ビス - (3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルピペラジノン) 、 4 - ベンゾイル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタ - メチルピペリジル) 2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルベンジル) マロネート、3 - n - オクチル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [4 . 5] デ - カン - 2 , 4 - ジオン、ビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) セバケート、ビス - (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) コハク酸、N , N ' - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラ - メチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 4 - モルホリノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの縮合生成物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ - (4 - n - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス - (3 - アミノプロピルアミノ) エタンとの縮合生成物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ - (4 - n - ブチルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス - (3 - アミノプロピルアミノ) エタンとの縮合生成物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [4 . 5] デカン - 2 , 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラ - メチル - 4 - ピペリジル) ピロリジン - 2 , 5 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) ピロリジン - 2 , 5 - ジオン。

【 0 1 0 7 】

2 . 7 オキサリアミド、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 - t e r t - ブチルオキサニリド、2 , 2 ' - ジドデシルオキシ - 5 , 5 ' - ジ - t e r t - ブチル -

10

20

30

40

50

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) - オキササルアミド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2' - エチルオキサニリドおよび2 - エトキシ - 2' - エチル - 5, 4' - ジ - tert - ブチルオキサニリドとのその混合物、ならびにo - およびp - メトキシ - 二置換オキサニリドとo - およびp - エトキシ - 二置換オキサニリドとの混合物。

【0108】

2. 8 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、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 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン。

10

20

【0109】

3. 金属奪活剤、例えば、N, N' - ジフェニルオキササルアミド、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' - ジアセチルアジ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。

【0110】

4. 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, 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、ビス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)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリステアリルソルビ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 - ジベンゾ[d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 - メチル - ジベンゾ[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。

30

40

【0111】

5. - チオジプロピオン酸のエステル類等の過氧化物スカベンジャー類、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

50

ル、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塩、ジオクタデシルジ硫化物（ペンタエリトリールテトラキス（-ドデシルメルカプト）プロピオネート）。

【0112】

6. ヨウ化物および/またはリン化合物および二価のマンガンの塩と組み合わせた銅塩類等のポリアミド安定剤。

【0113】

7. 塩基性補助安定剤、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、シアヌル酸トリアリル）、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩類およびアルカリ土類金属塩類、例えばCaステアレート、Znステアレート、Mgベヘナート、Mgステアレート、Naリシノーレート、Kパルミテート、アンチモンピロカテコレート、または錫ピロカテコレート。

【0114】

8. 安息香酸、4-tert-ブチル安息香酸、アジピン酸等の成核剤類；ジフェニル酢酸とそれらの塩類、ホスフェート類、フォスフォネート類およびフォスフィネート類、およびそれらのエステルおよび塩、またはジベンジリデンソルピトールの誘導体等のクラリファイヤー類。

【0115】

9. 炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、石綿、滑石、カオリン、雲母、硫酸バリウム、金属酸化膜および水酸化物、カーボンブラック、黒鉛等のフィラー類と補強剤類。

【0116】

10. 可塑剤、滑剤、乳化剤、ピグメント、蛍光増白剤、防炎加工剤、帯電防止、発泡剤等の他の添加剤類。

【0117】

いかなる付加的な添加剤も、本発明の安定剤混合物の添加の前に、ともに、または後に重合体に添加することができる。この場合、本発明のこれらの添加剤および安定剤混合物は、固体として、溶液で、または溶融状態で、ならびに、固体または液体の混合物、またはマスターバッチ/濃縮物の形態で添加することができる。

【0118】

本発明による混合物の有利な作用を、以下の例によって示すが、同様の分野への適用可能性をこれによって限定するものではない。

【実施例1】

【0119】

ポリブチレンテレフタレート（PBT）中の効果

PBTでマスターバッチを溶融調合し、このマスターバッチをPBT樹脂へ混合して安定化し、次いで紡糸した。次いで、ファイバー中の添加剤濃度の分析を行ってから、紫外線曝露を行った。未加工の無着色のバルク連続フィラメント（BCF）の紡糸を265で行い、3.5:1の比でインラインで延伸した。

【0120】

UVB-313ランプを備えているQ（石英）UV.促進耐候試験装置中でASTM D 4329-84に従ってこのファイバーのカードラップの一方の側を曝露した。このサイクルでは、60で8時間の紫外線曝露工程および50で4時間の凝縮工程を交互に行った。それぞれの配合で多数の試験片を試験に使用し、評価中に周期的な間隔で取り出した。

【0121】

同様に、UVA-340ランプを装備した促進耐候試験装置中でカードラップのPBTファイバーの曝露を行った。試験手順は、同様にASTM D-4329-84に基づいて行った。UVA-340ランプを装備したQUV機は、60で8時間のUV照射、また40で4時間の凝縮と設定した。このセットの条件は、24時間当たり紫外線曝露16時間、および湿雰囲気8時間になる。試験時間は720時間の総使用時間が推奨さ

10

20

30

40

50

れた。それぞれのサンプルの色の測定は、分光光度計測定でデルタ b * 変色で行った。

【 0 1 2 2 】

Q U V 促進耐候試験試験装置は、日光、雨および結露によって引き起こされる損傷を再生することができる。Q U Vでは、制御された高温で、光と湿気のサイクルを交互に繰り返し、材料を曝露することによってその材料を試験する。Q U Vでは、蛍光性の紫外線（U V）ランプで日光の影響をシミュレートする。この試験は、湿度を凝縮させ、散水することで、結露および雨をシミュレートする。曝露条件は、様々な最終用途環境をシミュレートするために変動させることができる。

【 0 1 2 3 】

表 1 A および 1 B に結果を示す。1 7 0、3 1 1 および 4 8 8 時間の露光時間後の、個々の配合と、変色の測定値として対応する b * 値とをともに示す。

10

【 0 1 2 4 】

【 表 1 】

表 1 A

Q U V 3 1 3 機器の通常ウェットおよびドライサイクルを使用する

P B T チップー U V 安定化検討における P B T ファイバー MB 低下

| | 170時間 | 311時間 | 485時間 |
|-----------------------|--------------|-------|-------|
| 安定剤の組み合わせ | Δb^* | | |
| 対照A | 9.84 | 14.67 | 24.02 |
| 対照B | 9.23 | 15.96 | 21.16 |
| | | | |
| 0.23%SEED | 8.82 | 15.04 | 27.47 |
| 0.19%SEEDおよび0.26%化合物1 | 7.57 | 12.99 | 25.22 |
| | | | |
| 0.24%SEEDおよび0.31%化合物1 | 7.37 | 12.99 | 25.39 |
| 0.25%化合物1 | 8.24 | 13.07 | 25.57 |
| | | | |
| 0.21%SEEDおよび0.58%化合物1 | | 12.37 | 20.07 |
| 0.59%化合物1 | | 12.87 | 24.94 |

20

30

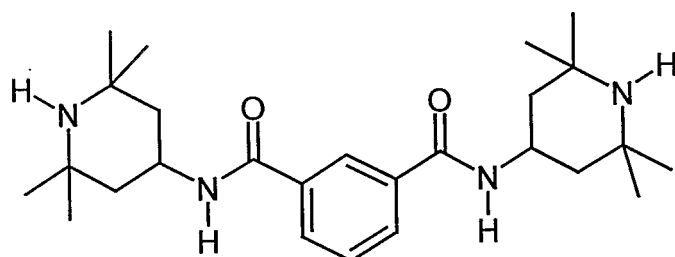
【 0 1 2 5 】

S E E D は、1, 3 - ベンゼンジカルボキサミド, N, N' - ビス - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) を表す。

【 0 1 2 6 】

【 化 3 5 】

40



(式 1 3)

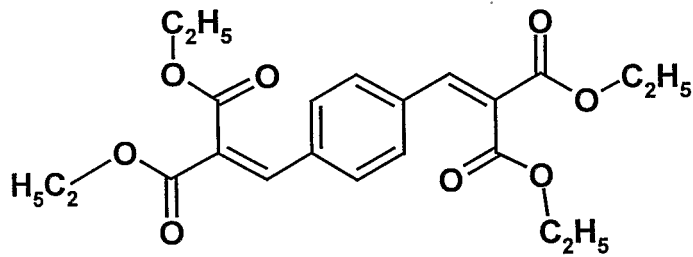
【 0 1 2 7 】

化合物 1 は以下の式を有する。

50

【 0 1 2 8 】

【 化 3 6 】



(化合物 1)

10

【 0 1 2 9 】

【 表 2 】

表 1 B

QUV 3 4 0 機器の通常ウェットおよびドライサイクルを使用する

PBT チップーUV 安定化検討における PBT ファイバー MB 低下

| | 170時間 | 311時間 | 485時間 |
|-----------------------|--------------|-------|-------|
| サンプル : | Δb^* | | |
| 対照A | 7.81 | 10.13 | 16.43 |
| 対照B | 6.62 | 8.91 | 14.13 |
| | | | |
| 0.55%化合物1 | 6.36 | 8.87 | 13.51 |
| 0.19%SEEDおよび0.26%化合物1 | 4.76 | 6.78 | 12.77 |
| | | | |
| 0.59%化合物1 | 4.9 | 12.87 | 24.94 |
| 0.21%SEEDおよび0.58%化合物1 | 4.31 | 6.18 | 11.93 |

20

30

【 実施例 2 】

【 0 1 3 0 】

射出成形ポリエチレンテレフタレート (PET) への影響

230 から 280 (ランピングモード) に加熱されている 8 つの温度帯を装備する単軸押出機中で、ポリエチレンテレフタレート、商品名、Arnite (生産者 DSM、Netherlands) 100 部と、オルガノ亜リン酸塩系安定剤トリス - (2, 4 - ジ - tert - ブチル亜リン酸塩) 商品名 Hostanox PAR 24 の 0.2 部と、フェノールオクタデシル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシ

ンナメート、商品名、Hostanox O 16 の 0.05 部と、紫外線吸収剤または 2 元紫外線吸収剤複合剤 (1 : 1) 0.025 部とを混合した。85 毎分回転数の回転数とした。次いで、個々の混合物を、回転数 20 rpm、210 の温度で単軸押し出し機タイプ Haendle 中で予備押し出しした。あらかじめ押し出しした配合物を使用して、タイプ Arburg の射出成形機を使用して、50 パールの圧力、300、減圧 (20 パール) と冷却期間 19.5 秒として、合計成形時間 27.3 秒以内に射出成形を行い、サンプル板 (寸法 75 x 50 x 1 mm) を調製した。

40

【 0 1 3 1 】

紫外線照射下のエージングによる処理を行い、様々な紫外線吸収剤および紫外線吸収剤複合剤の影響を検討した。このため、ASTM D 5208、サイクル A による UV -

50

CON A 処理を使用して光放射 $\leq 340\text{ nm}$ の蛍光ランプで行った。このサイクルは、水凝縮なしで 50 で 20 時間の曝露、次いで水凝縮ありで 40 で 4 時間の期間という方式である。

【0132】

他の試験では、人工老化サンプルの物理的な評価を、「プラスチックフィルムおよび固体プラスチックの鏡面光沢の標準試験法」ASTM 規定 D 2457 - 97 の規則による光沢測定で行った。この方法は、プラスチック用 ASTM 委員会 D - 20 の規則に則っており、光学的性質に関する小委員会 D 20 . 40 の直接の責任下にある。現行版は 1997 年 1 月 10 日 (1997 年 5 月に公表された) に承認された。本方法は、プラスチックフィルムおよび固体のプラスチックの不透明、透明の双方の光沢の測定の工程について記述しており、異なる光沢角度を含む。使用する機器は、光沢計タイプ微細 - TRI 光沢 (生産者 Byk - Gardner) とした。

10

【0133】

実際のシリーズでは、60 度および 85 度の反射の入射角とし、白色バックグラウンドと比較した。

【0134】

表 2 A および 2 B に、UV - A 処理の継続時間に依存する、異なる配合物の結果を示す。これらの結果から、化合物 2 と、ここでは VSU と略称する 2 - エチル - 2' - エトキシ - オキサニリド (商品名 Sanduvor VSU) 等他の紫外線吸収剤との複合剤が改良された光沢を示すことが判る。

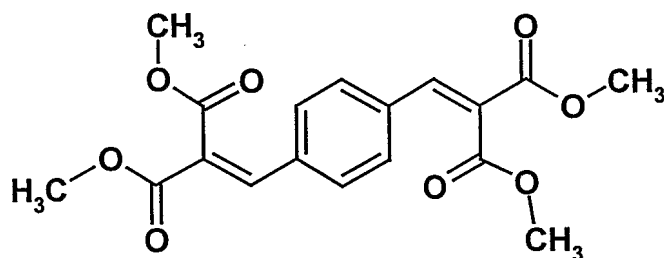
20

【0135】

化合物 2 は以下の式を有する。

【0136】

【化 37】



(化合物 2)

30

【0137】

【表 3】

表 2 A

紫外線吸収剤を含むPET配合物の光沢（入射角60度）に対する
UV-A曝露の影響

| 紫外線吸収剤（複数可） /% | UV-A曝露継続時間/ 時間 | 光沢 |
|-----------------------|-------------------|-----|
| 0.025 VSU | 600 | 129 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 600 | 131 |
| | | |
| 0.025 VSU | 1050 | 79 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 1050 | 102 |
| | | |
| 0.025 VSU | 1800 | 32 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 1800 | 42 |
| | | |
| 0.025 VSU | 2200 | 16 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 2200 | 29 |
| | | |
| 0.025 VSU | 3000 | 12 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 3000 | 23 |

サンプルは、さらにすべてHostanox PAR 24の0.200%と、
Hostanox O 16の0.050%とを含む。

【表 4】

表 2 b

紫外線吸収剤を含むPET配合物の光沢（入射角85度）に対する

UV-A曝露の影響

| 紫外線吸収剤（複数可）/％ | UV-A曝露継続時間/ 時間 | 光沢 |
|-----------------------|-------------------|----|
| 0.025 VSU | 1050 | 73 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 1050 | 83 |
| | | |
| 0.025 VSU | 1500 | 65 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 1500 | 67 |
| | | |
| 0.025 VSU | 2200 | 30 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 2200 | 69 |

10

サンプルは、すべてHostanox PAR 24の0.200%と、
Hostanox O 16の0.05%とを含む。

20

【0139】

他の物理的、技術的に重要なパラメーターは透明度であり、これはある長期にわたる使用期間にできるだけ高い水準で維持されなければならないものである。光沢測定と同様に、PETサンプルを人工UV-A曝露の前後で検討した。透明度測定は、「プラスチックシートの透明度の標準試験法」によって行った。この方法は以下のものである。ASTM規格D 1746-96；現行版1996年8月10日（公表1997年2月）承認され、もとはD 1746-60として公表されたものである。測定に関しては、分光光度計（タイプMinolta CM 3500 D）を700nmの波長で使用した。

30

【0140】

この結果は、表2Cに要約する。

【0141】

表2Cを見れば、ビス-ベンジリデンマロネート、および本発明による他の紫外線吸収剤を使用すれば、改良された透明度が得られることが判る。

【0142】

【表 5】

表 2 C

紫外線吸収剤を含むPET配合物の透明度に対するUV-A曝露の影響

| 紫外線吸収剤（複数可） /% | UV-A曝露 継続時間/時間 | 波長700nm における透明度 |
|-----------------------|-------------------|--------------------|
| 0.025 VSU | 0 | 87.14 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 0 | 87.19 |
| 0.025 VSU | 150 | 87.42 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 150 | 87.49 |
| 0.025 VSU | 300 | 87.54 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 300 | 87.58 |
| 0.025 VSU | 600 | 87.37 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 600 | 87.53 |
| 0.025 VSU | 1200 | 86.06 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 1200 | 86.11 |
| 0.025 VSU | 1500 | 82.37 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 1500 | 83.64 |
| 0.025 VSU | 1800 | 82.01 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 1800 | 85.01 |
| 0.025 VSU | 3000 | 81.96 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 3000 | 84.31 |

サンプルはすべて、Hostanox PAR 24の0.200%と、

Hostanox O16の0.05%とを含む。

【0143】

他の重要な技術的な考察は、黄色度指数（YI）の制御であり、これは、プラスチックが光への長期被曝で黄色化する傾向の尺度である。この測定のプロセスは、DIN 6167（「ほぼ白色の材料またはほぼ無色の材料の黄色度の解説」）に開示されており、この方法をこの実施例のサンプルに適用した。透明度測定において既に言及したように、この試験に使用した機器は分光光度計Minolta CM 3500 Dタイプである。表2Dに、単一の紫外線吸収剤VSUと、またベンジリデン-ビス-マロネート化合物2との複合剤とのデータを比較するYI値を示す。

【0144】

【表 6】

表 2 D

紫外線吸収剤を含むPET配合物の黄色度指数 (YI) に対する

UV-A曝露の影響

| 紫外線吸収剤 (複数可) /% | UV-A曝露 継続時間/時間 | YI |
|-----------------------|-------------------|-------|
| 0.025 VSU | 150 | 2.77 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 150 | 2.41 |
| 0.025 VSU | 300 | 3.26 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 300 | 2.7 |
| 0.025 VSU | 600 | 4.29 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 600 | 3.39 |
| 0.025 VSU | 900 | 5.03 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 900 | 4.27 |
| 0.025 VSU | 1200 | 6.37 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 1200 | 5.62 |
| 0.025 VSU | 1500 | 9.16 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 1500 | 7.12 |
| 0.025 VSU | 1800 | 10.87 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 1800 | 7.36 |
| 0.025 VSU | 3000 | 10.8 |
| 0.0125化合物2、0.0125%VSU | 3000 | 8.4 |

サンプルは、すべてHostanox PAR 24の0.200%と、

Hostanox O16の0.05%とを含む。

【実施例 3】

【0145】

アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (ABS) 中における効果

本発明による立体障害性フェノールと組み合わせたベンジリデン - ビス - マロネートの印象的な有効性を、ABSを使用して実証する。ABSはアクリロニトリル、ブタジエンおよびスチレンの共重合体であると知られている。ABSは、標準的なプラスチック (PVC、ポリエチレン、ポリスチレンなど) とエンジニアリングプラスチック (ポリアクリル、ナイロン、ポリアセタールなど) の間で、コストおよび性能における境界に位置するものとしてしばしば使用される。ABSは、ほぼ1000の異なるグレードで市販されて

おり、モノマーの成分および分子レベル結合の比率に依存してある範囲の物性を与えることができる。正しい安定剤の選択が、重要なプラスチック材料としてABSの使用の本質的なファクターである。これには、ポリマーバックボーンからの水素の引き抜きを防ぐことができる立体障害性フェノールを使用することによって得られる、熱-酸化分解反応に対する長期的な保護が挙げられ、これは従来の文献から知られている[例えば、「大気中の酸化および酸化防止剤」G.スコット、第1版、Elsevier Publisher社、London(1965)参照]。立体障害性フェノールを使用する際の欠点としては、キノン構造との転位生成物の形成による基体の黄色度指数(YI)の増加によって、測定可能な連続的な変色がある。この生成反応は、使用するフェノールの置換パターンに依存する。[P. P. Klemchuk and P. L. Horngg, Polym Degrad. Stab. 34、333ページ(1991)参照]。 10

【0146】

驚くべきことに、ベンジリデン-ビス-マロネート類を添加すると、上述の変色を抑制することが明らかになった。この有利な効果を以下に(表3)実証する。

【0147】

実験は以下のように行った。

【0148】

230 から280 (ランピングモード)に加熱されている8つの温度帯を装備する単軸押出機中で、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン-共重合体(ABS) タイプ3513(サプライヤーClariant)100部と、フェノールオクタデシル-3,5-ジ-tertブチル-4-ヒドロキシルヒドロシナメート、商品名Hostanox O 16の0.05部と、または紫外線吸収剤0.05部と、または2つの紫外線吸収剤の2元(1:1)複合剤0.05部と、または1つの紫外線吸収剤および上記立体障害性フェノール(1:1)とを混合した。85毎分回転数の回転数とした。次いで、個々の混合物を、50rpmの回転数、220 の温度で単軸押出機タイプHaendle 20

【0149】

あらかじめ押し出した配合物を使用して、タイプArburgの射出成形機を使用して、50バールの圧力、240 、減圧(20バール)と冷却期間19.5秒として、合計成形時間27.3秒以内に射出成形を行い、サンプル板(寸法75×50×1mm)を調 30

【0150】

サンプル板は、強制空気ドラフトオープン(Memmertタイプ)で、T=80 まで加熱した。毎日、計画的に取り出して、黄色度指数 YIのオープン中熱処理前の初期値に対する変動を分光光度計、タイプMinolta CM 3500Dを使って測定した。

【0151】

表3に示す結果より、立体障害性フェノール類とベンジリデン-ビス-マロネート類の予期しない相乗効果の挙動が明白に判る。

【0152】

【表 7】

表 3

ABSサンプル板の変色に対するT=80℃でのオープン老化の影響

| 配合 | 変色 $\Delta E=2$ に達する時間/日 | 129日後の変色 ΔE |
|------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 0.05%Hostanox O 16 | 21 | 11.7 |
| 0.05%化合物1 | 86.1 | 2.4 |
| 0.05%Hostanox O 16の 0.025%+化合物1 | > 129 | 1.89 |
| | | |
| 0.05%化合物2 | 123 | 2.1 |
| 0.05%Hostanox O 16の 0.025%+化合物1 | > 129 | 1.82 |

10

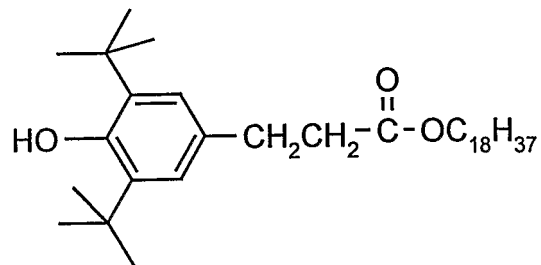
【0153】

実施例中で使用するHostanox O 16は以下の式を有する。

【0154】

20

【化38】



【手続補正書】

【提出日】平成16年11月11日(2004.11.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

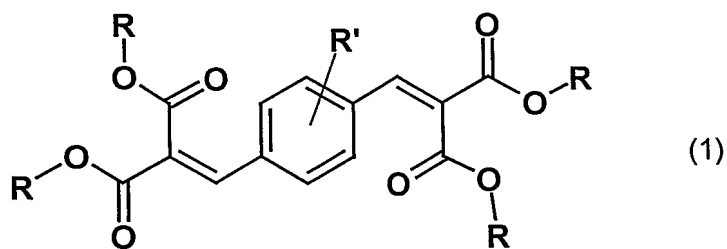
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

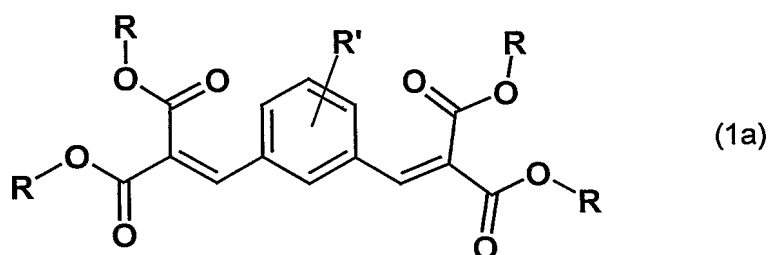
【請求項1】

一般式(1)を有する1つ以上の化合物を含む化合物の混合物であって、

【化 1】



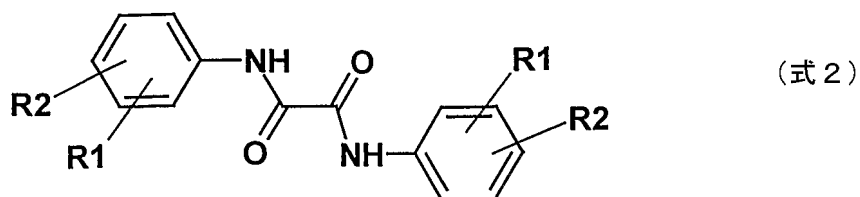
or (1A)



式中、基 R は、独立して、1つのアルキル -、シクロアルキル -、アラルキル -、またはアリール残基を表し、この芳香族環系は、1つ以上の同一であっても異なってもよい基 R' によって場合によって置換されてもよく、その基 R' は、アリール -、飽和または不飽和のアルキル -、アラルキル - またはシクロアルキル - 基、ならびに、ハロゲン、アミノ -、アミノアルキル -、アミノシクロアルキル -、またはシアノ -、チオシアノ -、ニトロ - 基であることができる化合物と、

式 2

【化 2】

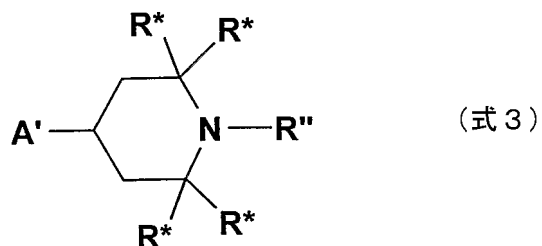


(式中、R₁ と R₂ は各々独立して、水素であるか、同一であるか、または直鎖および分岐しているアルキル -、または、2 から 12 個の炭素原子および 1 から 4 個の酸素原子を有するアルコキシ - 基から選択された、異なる置換基である。) の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン安定剤、立体障害性フェノール、オルガノホスフィン、オルガノ - ホスファイト、オルガノホスホナイト、およびこれらの混合物からなる群から選択される化合物との混合物。

【請求項 2】

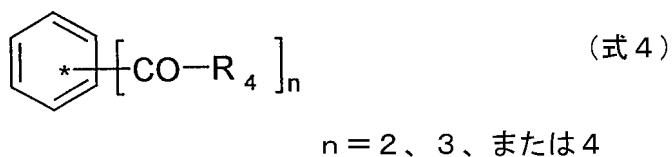
前記ヒンダードアミン安定剤が、式 3 または 4 の化合物である請求項 1 に記載の化合物の混合物：

【化 3】



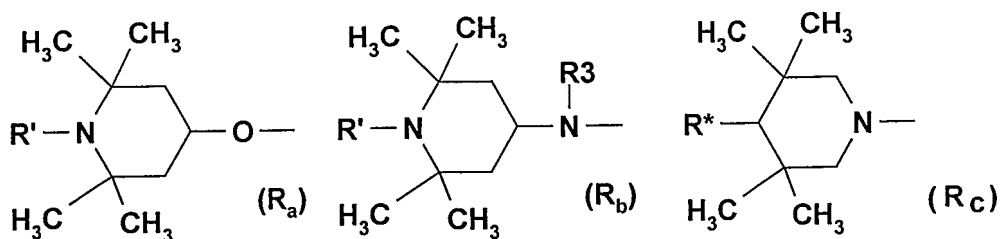
(式中、A' は、アミンである官能基を含むか、または A' は加水分解性基、例えば、アミンを生成するアミドを含む、あるいは A' はアミドを生成する基であり、R* は、メチルか、または他の低級な (C₂ - C₄ アルキル) であり、R'' は、水素、1 から 3 個の炭素のアルキルおよび -OR₃ からなる群から選択され、この R₃ は、水素、メチル、および 1 から 7 個の炭素を含むアルキルからなる群から選択され、

【化 4】



式中、2 量体と 3 量体を含み、R₄ の少なくとも 1 つは、-OH、-OR であり、また、R₄ の少なくとも 1 つは R_a、R_b または R_c であり、

【化 5】



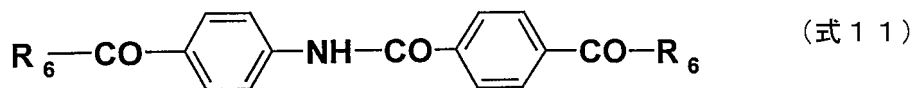
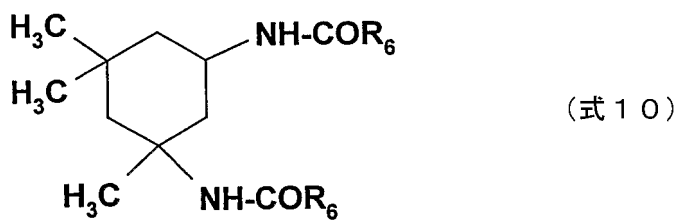
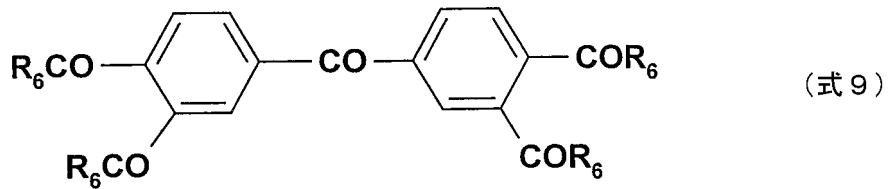
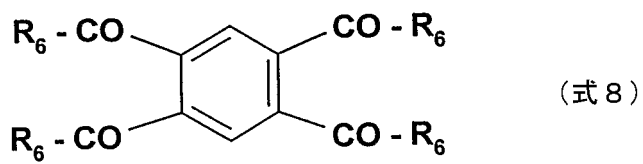
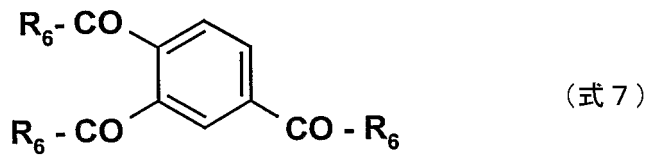
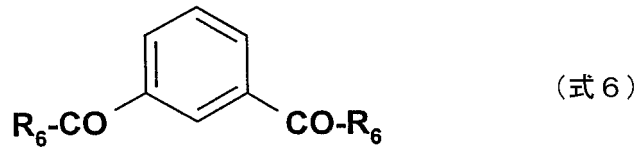
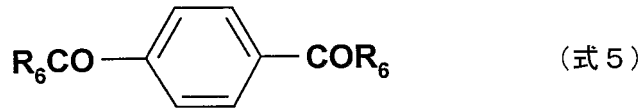
式中、R* は上に定義されているものであり、R' は上述の A' と同じ意味を有する。

R₅ は、水素、アルキルまたは 1 から 6 個の炭素原子を有するシクロアルキルからなる群から選択される。))

【請求項 3】

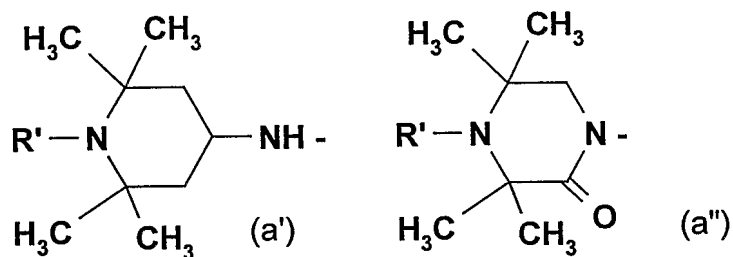
前記ヒンダードアミンが、式 (5) から (11) によって表わされる化合物である請求項 3 に記載の化合物の混合物：

【化 6】



(式中、式 5 から 11 の式においては、 R_6 は、式 (a') または (a'') のいずれかであることができ、

【化 7】



式中、a' と a'' の中の R' は、水素、C₁ - C₆ アルキルまたはシクロアルキル - 、例えば、-CH₃、-CH₂CH₃、C₁ - C₄ アルコキシ、例えば、-OCH₃、-OCH₂CH₃、または -CO-C₁ - C₄ アルキル、例えば、-O-CO-CH₃、-O-CO-CH₂CH₃ である。)

【請求項 4】

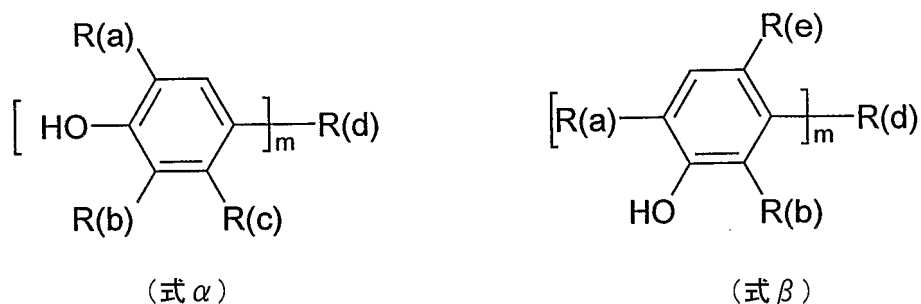
前記ヒンダードアミンが、以下のものから選択される化合物である請求項 3 に記載の化合物の混合物：

- 4 - アミノ - 2, 2', 6, 6' - テトラメチルピペリジン、
- 4 - アミノアルキル - 2, 2', 6, 6' - テトラメチルピペリジン、
- 4 - アミノアリール - 2, 2', 6, 6' - テトラメチルピペリジン、
- 3 - アミノアルキル - 2, 2', 6, 6' - テトラメチルピペリジン、
- 3 - アミノアリール - 2, 2', 6, 6' - テトラメチルピペリジン、
- 2, 2', 6, 6' - テトラメチル - 4 - ピペリジン - アルキルカルボン酸、
- 2, 2', 6, 6' - テトラメチル - 4 - ピペリジンアリールカルボン酸、
- 2, 2', 6, 6' - テトラメチル - 3 - ピペリジンアルキルカルボン酸、
- 2, 2', 6, 6' - テトラメチル - 3 - ピペリジン - アリールカルボン酸。

【請求項 5】

前記立体障害性フェノールが、式、式、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 に記載の化合物の混合物：

【化 8】



(式中、

m は 1 または 3 の数字であり、

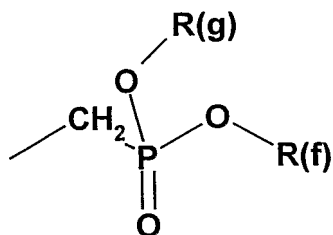
R (a) は、C₁ - C₁₈ アルキル、C₅ - C₁₂ - シクロ - アルキル、フェニル、または C₇ - C₉ フェニル - アルキルであり、

R (b) は、水素、C₁ - C₁₈ アルキル、C₅ - C₁₂ シクロ - アルキル、フェニル、または C₇ - C₉ フェニル - アルキルであり、

R (c) は水素またはメチルであり；

m が 1 である場合、R (d) は水素、C₁ - C₄ アルキル、または、

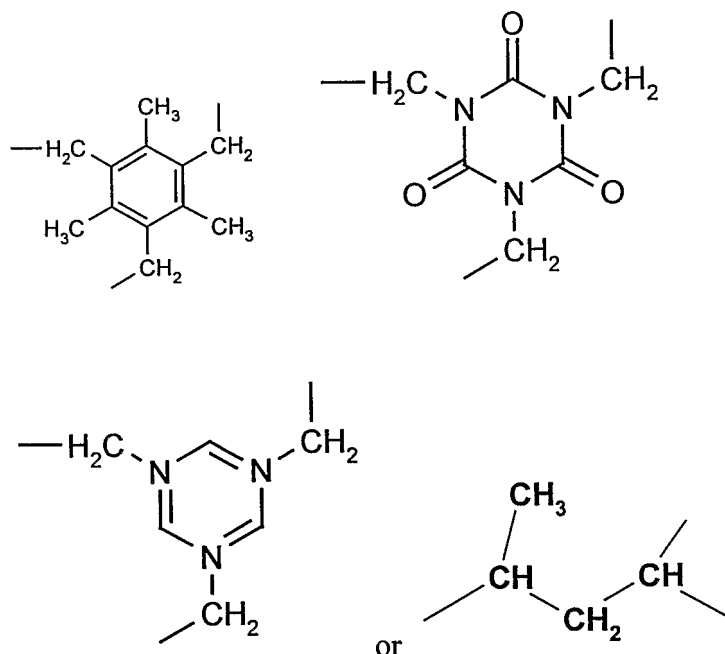
【化 9】



であり、

m が 3 である場合、R (d) は

【化 10】



であり、

R (e) は水素またはメチルであり、

R (f) は水素、C₁ - C₂₀ アルキル、置換基を有さない、または C₁ - C₄ アルキル置換されたフェニルまたはナフチルであり、

R (g) は、C₁ - C₂₀ アルキル、置換基を有さない、または C₁ - C₄ アルキル置換されたフェニルまたはナフチルであり、特に以下の化合物 (I) - (V I I I) である：

ビス - [3 , 3 - ビス - (4 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t e r t - ブチル) - ブタン酸] グリコールエステル (I) 、

4 , 4 ' , 4 " - [(2 , 4 , 6 - トリメチル - 1 , 3 , 5 - ベンゼントリイル) トリス (メチレン)] - トリス [2 , 6 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) フェノール] (I I) 、

1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン - 1 , 3 , 5 - トリス [[4 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルフェニル] メチル] (I I I) 、

フェノール、4 , ' 4 , 4 " - (1 - メチル - 1 - プロパニル - 3 - イリデン) トリス [2 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 5 - メチル (I V) 、

フェノール、2 , 6 - ビス [[3 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル] オクタ - ヒドロ - 4 , 7 - メタノ - 1 H - インデニル] - 4 - メチル (V) 、

ベンゼンプロパン酸、3 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチル - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサ - スピロ [5 . 5] ウンデカン - 3 , 9 - ジイル - ビス (2 , 2 - ジメチル - 2 , 1 - エタン - ジイル) エステル (V I) ,

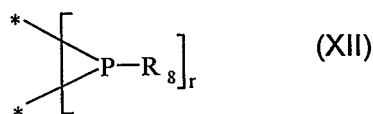
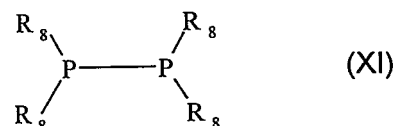
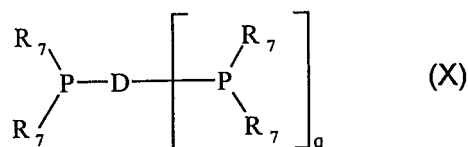
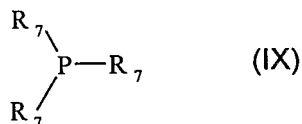
テトラキスメチレン (3 , 5 - ジ - t e r t ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - ヒドロシナメート (V I I)

オクタデシル - 3 , 5 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシベンゼンプロパノエート (V I I I) 。)

【請求項 6】

前記オルガノホスフィンが、次のものからなる群から選択される請求項 1 に記載の化合物の混合物：

【化 1 1】



(式中、

R_7 は、 C_{1-24} の直鎖または分岐しているアルキル (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{5-30} シクロアルキル (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{1-30} アルキルアリール、 C_{6-24} アリール、 C_{4-24} ヘテロアリール (単一のもしくは複数の (直鎖または分岐している) C_{1-18} アルキルによって置換されている)、 C_{5-12} シクロアルキルまたは C_{1-18} アルコキシであり；

R_8 は、 C_{4-24} の直鎖または分岐しているアルキル (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{5-30} シクロアルキル (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{1-30} のアルキルのアリール、 C_{6-24} のアリール、 C_{4-24} ヘテロアリール (単一のもしくは複数の (直鎖または分岐している) C_{1-18} アルキルによって置換されている)、 C_{5-12} のシクロアルキルまたは C_{1-18} のアルコキシである。

D は、直鎖または分岐している C_{1-30} のアルキレン (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{2-30} アルキリデン (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、 C_{5-12} シクロアルキレン (ヘテロ原子 N および O、P、S を含む場合においても)、または C_{6-24} のアリーレン / C_{4-24} ヘテロアリーレン (

(直鎖または分岐している) C_{1-18} アルキルによって置換されている)、 C_{5-12} シクロアルキルまたは C_{1-18} アルコキシ、 $-O-$ 、 $-S-$ であり；

Q は 1 から 5 であり；

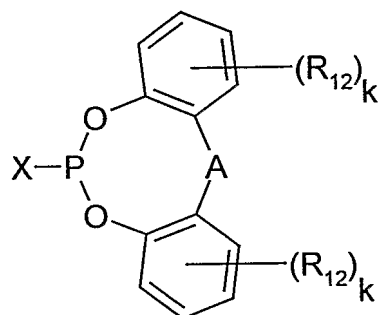
R は 3 から 6 であり；

式中、式 (XII) の中の基 $P-R_8$ は、この P -原子から来る結合で * によって示される P を含んでいる環構造の部分であることができる。))

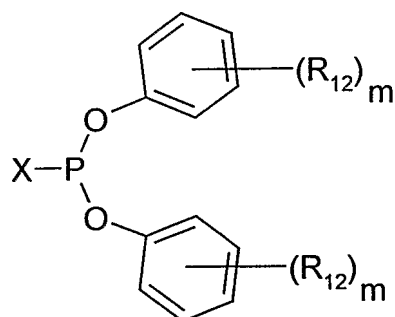
【請求項 7】

前記オルガノホスホナイトが、次のものからなる群から選択される請求項 1 に記載の化合物の混合物：

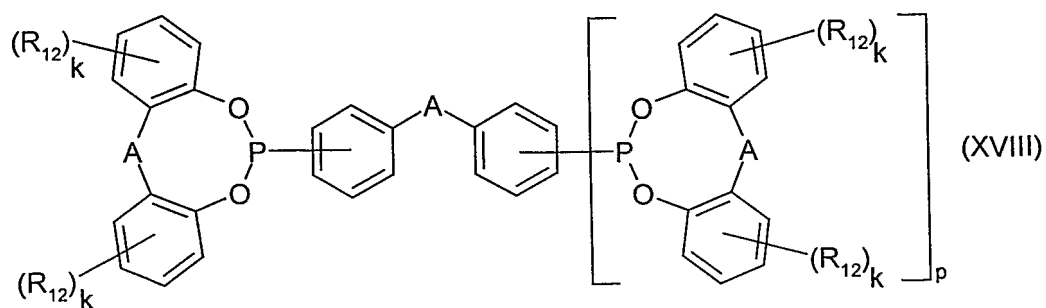
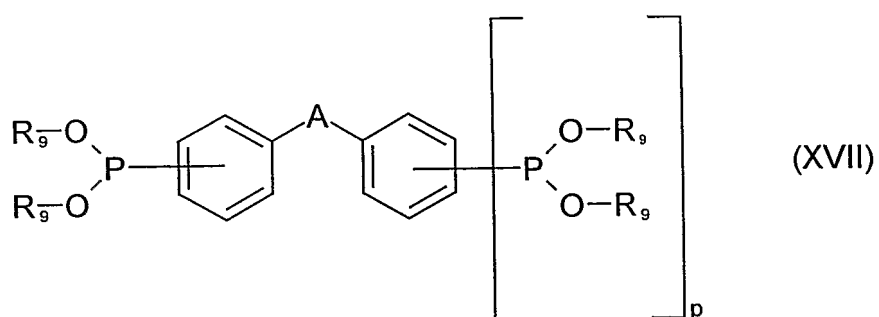
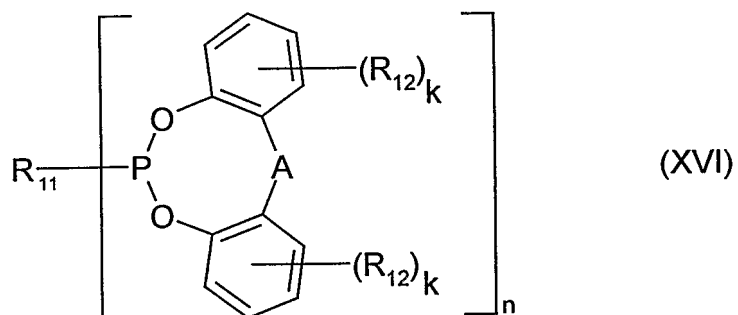
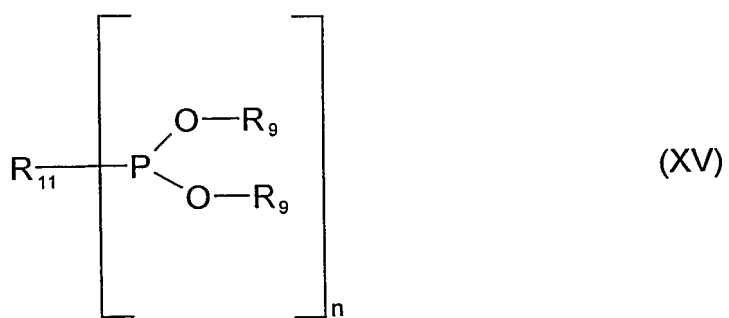
【化 12】

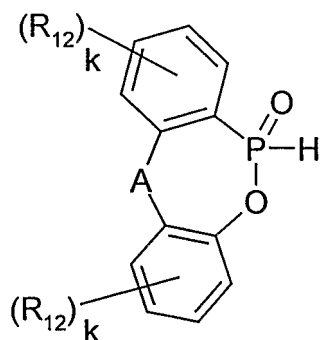


(XIII)

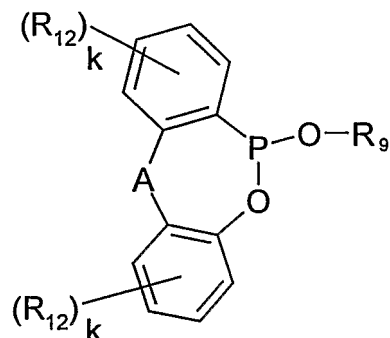


(XIV)





(XIX)



(XX)

(式中、互いに独立して、

R_9 は、 $C_1 - C_{24}$ アルキル (直鎖、または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_5 - C_{30}$ シクロアルキル、(適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_1 - C_{30}$ アルキルアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール (基 $C_1 - C_{18}$ アルキル (直鎖、または分岐している)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシで置換されている) ;

R_{11} は、 $C_1 - C_{30}$ アルキレンタイプの n 価の基、(直鎖、または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_1 - C_{30}$ アルキリデン (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキレンまたは $C_6 - C_{24}$ アリーレン (適切な位置で $C_1 - C_{18}$ アルキル (直鎖、または分岐している)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシで置換されている) であり ;

R_{12} は、 $C_1 - C_{24}$ アルキル (直鎖、または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_5 - C_{30}$ シクロアルキル (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_1 - C_{30}$ アルキルアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール ($C_1 - C_{18}$ アルキル (直鎖か分岐している) 基で置換されている)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシであり ;

A は、直接の結合、 $C_1 - C_{30}$ アルキリデン (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $>NH$ 、 $>NR_8$ 、 $-S-$ 、 $>S(O)$ 、 $>S(O)_2$ 、 $-O-$ であり ;

X は、Cl、Br、F、OH (結果的に得られる $>P(O)H$ の互変異性体を含む) であり ;

k は 0 から 4 であり ;

n は 1 から 4 であり ;

m は 0 から 5 であり ;

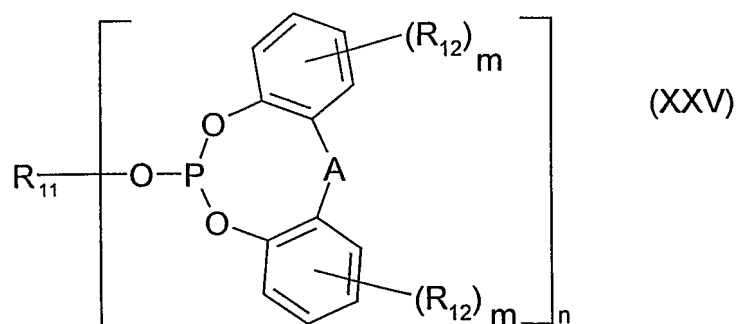
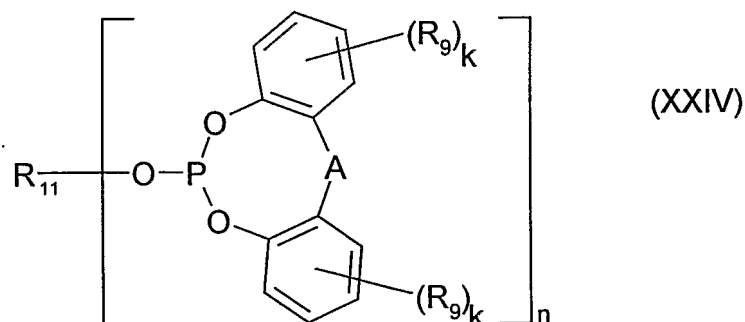
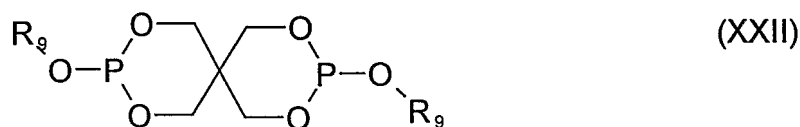
p は 0 または 1 である。)

【請求項 8】

前記オルガノホスファイトが次のものからなる群から選択される請求項 1 に記載の化合

物の混合物：

【化 1 3】



(式中、互いに独立して、

R₉は、C₁ - C₂₄ アルキル（直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、C₅ - C₃₀ シクロアルキル、（適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、C₁ - C₃₀ アルキルアリール、C₆ - C₂₄ アリールまたはヘテロアリール、C₆ - C₂₄ アリールまたはヘテロアリール（基 C₁ - C₁₈ アルキル（直鎖または分岐している）、C₅ - C₁₂ シクロアルキルまたは C₁ - C₁₈ アルコキシで置換されている）であり；

R₁₀は、H、C₁ - C₂₄ アルキル（直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、C₅ - C₃₀ シクロアルキル、（適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む）、C₁ - C₃₀ アルキルアリール、C₆ - C₂₄ アリールまたはヘテロアリール、C₆ - C₂₄ アリールまたはヘテロアリール（基 C₁ - C₁₈ アルキル

(直鎖または分岐している)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシで置換されている)であり;

R_{11} は、 $C_1 - C_{30}$ アルキレンタイプの n 価の基 (直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_1 - C_{30}$ アルキリデン (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキレンまたは $C_6 - C_{24}$ アリーレン (適切な位置で $C_1 - C_{18}$ アルキル (直鎖または分岐している)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシで置換されている)であり;

R_{12} は、 $C_1 - C_{24}$ アルキル (直鎖または分岐しており、適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_5 - C_{30}$ シクロアルキル (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $C_1 - C_{30}$ アルキルアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール、 $C_6 - C_{24}$ アリールまたはヘテロアリール ($C_1 - C_{18}$ アルキル (直鎖または分岐している)、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_1 - C_{18}$ アルコキシ基で置換されている)であり;

A は、直接の結合、 $C_1 - C_{30}$ アルキリデン (適切な位置にヘテロ原子 N、O、P、S も含む)、 $>NH$ 、 $>NR_8$ 、 $-S-$ 、 $>S(O)$ 、 $>S(O)_2$ 、 $-O-$ であり;

X は、Cl、Br、F、OH (結果的に得られる $>P(O)H$ の互変異性体を含む)であり;

k は 0 から 4 であり;

n は 1 から 4 であり;

m は 0 から 5 であり;

p は 0 または 1 である。)

【請求項 9】

式 1 の化合物が使用されている請求項 1 に記載の化合物の混合物。

【請求項 10】

有機物基体へ請求項 1 に記載の化合物の混合物を添加するステップを含む有機物基体を安定化する方法。

【請求項 11】

請求項 11 に記載のプロセスによって作られる安定化された有機物基体。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の化合物の混合物を含むエンジニアリングプラスチック。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/IB 03/01908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/101

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K C08K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 4 726 942 A (LANG GERARD ET AL) 23 February 1988 (1988-02-23) claims ----- | 1,10 |
| A | US 3 634 320 A (METZNER WOLFGANG ET AL) 11 January 1972 (1972-01-11) cited in the application claims | 1-13 |
| A | & US 4 293 468 A (RODY JEAN) 6 October 1981 (1981-10-06) column 2, line 47 - line 53 column 7, lines 20-34 ----- | 1-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2004

Date of mailing of the international search report

16/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/IB 03/01908

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4726942 A | 23-02-1988 | FR 2540380 A1 | 10-08-1984 |
| | | DE 3403846 A1 | 09-08-1984 |
| | | GB 2134390 A , B | 15-08-1984 |
| US 3634320 A | 11-01-1972 | DE 1801221 A1 | 21-05-1970 |
| | | AT 292315 B | 25-08-1971 |
| | | BE 739825 A | 16-03-1970 |
| | | CH 491991 A | 15-06-1970 |
| | | FR 2019952 A5 | 10-07-1970 |
| | | GB 1244785 A | 02-09-1971 |
| | | NL 6914785 A | 07-04-1970 |
| US 4293468 A | 06-10-1981 | AU 2482777 A | 09-11-1978 |
| | | BE 854197 A1 | 03-11-1977 |
| | | CA 1091235 A1 | 09-12-1980 |
| | | DE 2718458 A1 | 24-11-1977 |
| | | FR 2350342 A1 | 02-12-1977 |
| | | GB 1573770 A | 28-08-1980 |
| | | IT 1115519 B | 03-02-1986 |
| | | JP 1615686 C | 30-08-1991 |
| | | JP 2032298 B | 19-07-1990 |
| | | JP 52133990 A | 09-11-1977 |
| | | NL 7704920 A | 08-11-1977 |
| | | SU 797589 A3 | 15-01-1981 |
| | | US 4369275 A | 18-01-1983 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アバーン, ラヨシユ

スイス国、ツエー・ハー - 4 1 0 5、ビール - ベンケン、ブルツクマツト・1

(72)発明者 グロンマイヤー, エルンスト

スイス国、ツエー・ハー - 4 1 2 3、オールシユウイル、バーゼルマツトウエヒ・1 0 3

(72)発明者 クレーンケ, クリストフ

ドイツ国、7 9 2 0 6・ブライザハ、クラインガツセ・2 3

(72)発明者 ウェブスター, ジョーセフ・レーニ

アメリカ合衆国、ノース・カロライナ・2 8 2 7 7、シャーロット、サミット・ツリー・コート・1 0 7 0 5

Fターム(参考) 4J002 AA001 EH076 FD056

【要約の続き】

