

(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2004-530785  
(P2004-530785A)

(43) 公表日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08L 101/00

C08K 3/36

C08K 5/3492

F 1

C08L 101/00

C08K 3/36

C08K 5/3492

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 105 頁)

(21) 出願番号	特願2003-509025 (P2003-509025)	(71) 出願人	396023948 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホーリデイング インコーポレーテッド Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. スイス国, 4057 バーゲル, クリベック シュトラーセ 141
(86) (22) 出願日	平成14年6月20日 (2002.6.20)	(74) 代理人	100068618 弁理士 署 経夫
(85) 翻訳文提出日	平成15年12月26日 (2003.12.26)	(74) 代理人	100093193 弁理士 中村 壽夫
(86) 國際出願番号	PCT/EP2002/006847	(74) 代理人	100104145 弁理士 宮崎 嘉夫
(87) 國際公開番号	W02003/002651	(74) 代理人	100104385 弁理士 加藤 勉
(87) 國際公開日	平成15年1月9日 (2003.1.9)		
(31) 優先権主張番号	60/302,125		
(32) 優先日	平成13年6月29日 (2001.6.29)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナノスケール充填剤立体障害性とアミン系光安定剤との相乗的組み合わせ

## (57) 【要約】

【課題】ナノスケール充填剤と立体障害性アミン系光安定剤との相乗的組み合わせ

## 【解決手段】

重合体の基材と有効安定化量のナノスケール充填剤からなる重合体化合物と少なくともひとつ立體障害性アミン系光安定剤からなる群から選択される添加剤との相乗効果的混合物が、酸化、熱又は光誘発される分解の有害な効果に対して有効安定化されるものである。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (a) 重合体の基材、
- (b) 少なくとも一つのナノスケール充填剤、及び
- (c) 立体障害性アミン系光安定剤からなる群から選択される少なくとも一つの添加剤からなる酸化、熱、又は光誘発される分解の有害な効果に対し、安定化された重合体組成物。

## 【請求項 2】

充填剤が親有機性のフィロシリケート、自然界に存在するフィロシリケート、合成されたフィロシリケート又はこれらの混合物である請求項 1 記載の組成物。

10

## 【請求項 3】

成分 (b) が、成分 (a) の重量を基に、0.5ないし10質量%の量で存在する請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 4】

成分 (c) の立体障害性アミン系光安定剤が、窒素原子上でアルコキシ部分又はシクロアルコキシ部分により置換された立体障害性アミン系光安定剤、窒素原子上で更にヒドロキシ基で置換されたアルコキシ基により置換された立体障害性アミン及び、窒素原子が、水素原子、アルキル基又はアシル基で置換された慣用の立体障害性アミンからなる群より選択されるものである請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 5】

成分 (c) が、セバシン酸ビス (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル) と、2,4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジンと4,4'-ヘキサメチレンビス (アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン) の重縮合生成物との 1:1 の混合物である請求項 1 記載の組成物。

20

## 【請求項 6】

成分 (c) が、成分 (a) の重量を基に、0.01ないし10質量%の量で存在する請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 7】

(d) 更に、付加的な立体障害性アミン系光安定剤、紫外線吸収剤、フェノール系酸化防止剤、有機リン系安定剤、アミン系酸化防止剤、ヒドロキシリルアミン系安定剤、ニトロン系安定剤、ベンゾフラノン系安定剤とアミン酸化物系安定剤からなる群より選択される少なくとも一つの添加剤を含む請求項 1 記載の組成物。

30

## 【請求項 8】

酸化、熱、光誘発される分解の有害な効果を受けやすい、重合体の基材を有効に安定化させる方法であって、該方法は有効安定化量の

(b) 少なくとも一つのナノスケールの充填剤、及び

(c) 立体障害性アミン系光安定剤からなる群から選択される少なくとも一つの添加剤を配合することから成る方法。

## 【請求項 9】

(a) 重合体の基材

40

(b) 少なくとも一つのナノスケール充填剤、

(c) 窒素原子上でアルコキシ基により置換された立体障害性アミン系安定剤、窒素原子上でシクロアルコキシ部分により置換された立体障害性アミン系安定剤、及び、窒素原子上で更にヒドロキシ基で置換されたアルコキシ基により置換された立体障害性アミン系安定剤からなる群より選択される化合物の少なくとも一つ、

からなる難燃性重合体組成物。

## 【請求項 10】

(d) 更に、臭素化難燃剤、リンを含む難燃剤及び無機難燃剤からなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含む請求項 9 記載の難燃性組成物。

## 【請求項 11】

50

(a) 少なくとも一つのエチレン性不飽和重合性化合物若しくはカチオン重合性化合物  
 (b) 少なくとも一つのナノスケール充填剤、及び  
 (c) エチレン性不飽和重合性化合物若しくはカチオン重合性化合物を硬化させるのに適した光開始剤の少なくとも一つ  
 からなる組成物。

【請求項 1 2】

エチレン性不飽和重合性化合物若しくはカチオン重合可能な化合物を硬化させる方法であって、該化合物に

(b) 少なくとも一つのナノスケール充填剤、及び  
 (c) エチレン性不飽和重合性化合物若しくはカチオン重合性化合物を硬化させるのに適した光開始剤の少なくとも一つ

10

を添加すること、及び、そのようにして得られた混合物を紫外線若しくは日光又は日光に等しい光源で照射することよりなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、酸化、熱、光誘発される分解の有害な効果に対し安定化された重合体基材、及び有効安定化量のナノスケール充填剤と、少なくとも一つの立体障害性アミン系光安定剤からなる群から選択された添加剤との相乗混合物を含む新規の重合体組成物に関するものである。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

有機材料、特に重合体に対する充填剤の添加は例えば、R. ゲッヒター (Gachter)、H. ミュラー (Mueller) Eds.、プラスチック類添加剤ハンドブック、第3版、525～591頁、ハンサー出版、ミュンヘン1990年、に記載され良く知られている。重合体への充填剤の使用は、例えば重合体の物理的な特性、特に密度、硬度、剛性、衝撃強度における改良をもたらす可能性があるという点で利点を持っている。充填剤はしばしば純粋な重合体より廉価であるという理由で、高価な純粋な重合体の一部を充填剤により置きかえることが重合体のコストの削減をも導くものである。

30

【非特許文献 1】

R. ゲッヒター (Gachter)、H. ミュラー (Mueller) Eds.、プラスチック類添加剤ハンドブック、第3版、525～591頁、ハンサー出版、ミュンヘン1990年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

ナノスケール充填剤の配合により、マイクロスケールの通常の充填剤粒子が20ないし50重量%であるのにくらべ、5ないし10重量%程度のより低い濃度で、重合体の物理的な特性が改善され得る。ナノスケール充填剤を含む重合体は光沢のような改善された表面特性、加工時のより低い器具磨耗、そしてより良いリサイクルのための条件を示す。

40

【0 0 0 4】

ナノスケール充填剤またはナノ複合材料からなる重合体組成物は、優れた表面外観、韌性、延性、張力強度のような特性を示す。しかしながらこのような重合体組成物は、従来のマイクロスケール充填剤からなる組成物に等しい長期安定性をもたない。長期安定性は、例えば、熱や酸素や光下での長期間老化後の色や光沢の変化で測定される。

【0 0 0 5】

WO-A-99/41299は、ポリアミドと処理されたシリケートの重合体のナノ複合体生成物を目的としている。

【0 0 0 6】

WO-A-01/04197は、一つまたはそれ以上のポリアミド重合体または共重合体

50

、一つまたはそれ以上の層粘土材料、及び一つまたはそれ以上のアルコキル化アンモニウム陽イオンからなるポリアミド組成物を開示している。

【課題を解決するための手段】

【0007】

重合体の基材に、有効安定化量の、ナノスケール充填剤と少なくとも一つの立体障害性アミン系光安定剤からなる群から選択される添加剤との相乗混合物を配合することによって前記重合体の基材が酸化、熱、光誘発される分解の有害な効果に対して、安定化されるということが現在わかった。驚くべきことに、通常の使用水準のナノスケール充填剤と少なくとも一つの立体障害性アミン系光安定剤からなる群から選択される添加剤からなる重合体組成物は、熱と光への暴露下で長期間老化させると、通常の使用水準の従来のマイクロスケール充填剤と少なくとも一つの立体障害性アミン系光安定剤からなる群から選択される添加剤とからなる重合体組成物と同様に良い性能を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、

(a) 重合体の基材、

(b) 少なくとも一つのナノスケール充填剤、および

(c) 少なくとも一つの立体障害性アミン系光安定剤からなる群から選択される添加剤からなり、

酸化、熱、光誘発される分解の有害な効果に対して安定化された重合体組成物に関するものである。

【0009】

成分(a)の重合体の基材は、天然又は合成された重合体又は共重合体である。成分(a)の基材は例えば合成された重合体、特にポリアミドやポリオレフィンのような熱可塑性重合体である。ポリオレフィンは例えばポリプロピレン又はポリエチレンである。

【0010】

成分(a)のふさわしい重合体の基材は、例えば、以下の通りである。

【0011】

1. モノオレフィンやジオレフィンの重合体、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテ-1-エン、ポリ-4-メチルベンテ-1-エン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイソブレン又はポリブタジエン、同様に、シクロオレフィンの重合体、例えばシクロペンテン又はノルボルネンの重合体、ポリエチレン(所望により橋脚結合し得る)、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、高密度で高分子量のポリエチレン(HDPE-HMW)、高密度で超高分子量のポリエチレン(HDPE-UHMW)、中密度のポリエチレン(MDPE)、低密度のポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(VLDPE)そして(ULDPE)である。

【0012】

ポリオレフィン類、例えば、先のパラグラフで例に示したモノオレフィンの重合体、好ましくはポリエチレンとポリプロピレンは、異なる方法、特に以下の方法によって製造され得る。

【0013】

a) ラジカル重合(通常、高压昇温下)

【0014】

b) 通常一つ又はそれ以上の周期律表のIVb族、Vb族、VIb族若しくはVII族の金属を含む触媒を用いた触媒重合。これらの金属は、通常一つ又はそれ以上の配位子、典型的には、-若しくは-配位しても良い酸化物類、ハロゲン化物類、アルコラート類、エステル類、エーテル類、アミン類、アルキル類、アルケニル類及び/又はアリール類を有する。これらの金属錯体は、遊離形態にあるか又は、基材上に、典型的には、活性化された塩化マグネシウム、塩化チタン(III)、アルミナ又は酸化ケイ素上に固定されていて良い。これらの触媒は重合化媒体中で可溶若しくは不溶であり得る。触媒はそれ

10

20

30

40

50

自身重合化に使われ得るか、又は更なる活性剤、典型的にはアルキル金属、水素化金属、ハロゲン化アルキル金属、酸化アルキル金属若しくはアルキルオキサン金属を使用して良く、前記金属は周期律表の I a 族、 I I a 族及び I I I a 族に属する元素である。活性剤は、更なるエステル、エーテル、アミン又はシリルエーテル基で都合良く改質され得る。これらの触媒システムは通常フィリップス、スタンダードオイルインディアナ、チーグラー（ - ナッタ）、T N Z（デュポン）、メタロセン又はシングルサイト触媒（ S S C ）と呼ばれる

## 【 0 0 1 5 】

2 . 1 ) で述べた重合体の混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンの混合物（例えば P P / H D P E 、 P P / L D P E ）、及び違うタイプのポリエチレン同士の混合物（例えば L D P E / H D P E ）。 10

## 【 0 0 1 6 】

3 . モノオレフィン及びジオレフィンの、互いの、若しくは他のビニルモノマー類との、共重合体、例えばエチレン / プロピレン共重合体、線状低密度ポリエチレン（ L L D P E ）及び該ポリエチレンと低密度ポリエチレン（ L D P E ）との混合物、プロピレン / プテ - 1 - エン共重合体、プロピレン / イソブチレン共重合体、エチレン / プテ - 1 - エン共重合体、エチレン / ヘキセン共重合体、エチレン / メチルペンテン共重合体、エチレン / ヘプテン共重合体、エチレン / オクテン共重合体、エチレン / ビニルシクロヘキサン共重合体、エチレン / シクロオレフィン共重合体（例； C O C のようなエチレン / ノルボルネン）、エチレン / 1 - オレフィン共重合体、ここで 1 - オレフィンはその場で生成する；プロピレン / ブタジエン共重合体、イソブチレン / イソブレン共重合体、エチレン / ビニルシクロヘキセン共重合体、エチレン / アルキルアクリレート共重合体、エチレン / アルキルメタクリレート共重合体、エチレン / ビニルアセテート共重合体若しくはエチレン / アクリル酸共重合体とそれらの塩（イオノマー）、同様にエチレンのプロピレンと及びヘキサジエン、ジシクロペンタジエン又はエチリジエン - ノルボルネンのようなジエンとの三元共重合体；そしてこれらの共重合体の互いとの及び上述 1 ) の重合体との混合物、例えばポリプロピレン / エチレン - プロピレン共重合体、 L D P E / エチレン - ビニルアセテート共重合体（ E V A ）、 L D P E / エチレン - アクリル酸共重合体（ E A A ）、 L L D P E / E V A 、 L L D P E / E A A 及び交互又はランダムのポリアルキレン / カーボンモノキサイド共重合体及びそれらと例えばポリアミドなどの他の重合体との混合物。 30

## 【 0 0 1 7 】

4 . 炭素水素樹脂の水素化された改質物（例えば粘着付与剤）及びポリアルキレンと澱粉との混合物を含む炭化水素樹脂（例えば、炭素原子数 5 ないし 9 のもの）。

1 . ) ないし 4 . ) の単独重合体と共重合体はシンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミアイソタクチック、アタクチックを含むいかなる立体構造をも有してよい。ここでアタクチック重合体が好ましい。立体ブロック重合体も含まれる。

## 【 0 0 1 8 】

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）。

## 【 0 0 1 9 】

6 . スチレン、 - メチルスチレン、ビニルスチレンのすべての異性体、特に p - ビニルトルエン、エチルスチレンの全ての異性体、プロピルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセン及びそれらの混合物を含むビニル芳香族モノマーから誘導される芳香族単独重合体及び共重合体。単独重合体及び共重合体は、シンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミアイソタクチック、アタクチックを含むいかなる立体構造をも有し得る。ここでアタクチック重合体が好ましい。立体ブロック重合体も含まれる。 40

## 【 0 0 2 0 】

6 a . 前述のビニル芳香族モノマーと、エチレン、プロピレン、ジエン、ニトリル、酸、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、ビニルアセテート及び塩化ビニル、又はアクリル誘導体とそれらの混合物から選択されるコモノマーを含む共重合体、例えば、スチレン / ブ 50

タジエン、スチレン／アクリロニトリル、スチレン／エチレン（狭義の共重合体）、スチレン／アルキルメタクリレート、スチレン／ブタジエン／アルキルアクリレート、スチレン／ブタジエン／アルキルメタクリレート、スチレン／無水マレイン酸、スチレン／アクリロニトリル／メチルアクリレート；スチレンポリマーと他のポリマーとの高い衝撃強さをもつ混合物、例えばポリアクリレート、ジエンポリマー、又は、エチレン／プロピレン／ジエンの三元共重合体；そしてスチレン／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／スチレン又はスチレン／エチレン／プロピレン／スチレンのようなスチレンのブロック重合体。

## 【0021】

6b. 6. ) で述べられた重合体の水素化により誘導される水素化された芳香族重合体。  
特にしばしばポリビニルシクロヘキサン（PVCH）として言及される、アタクチックポリスチレンの水素化により製造されるポリシクロヘキシルエチレン（PCHE）を含む。

## 【0022】

6c. 6a. ) で述べられた重合体の水素化によって誘導される水素化された芳香族重合体。

## 【0023】

単独重合体と共重合体は、シンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミアイソタクチック、アタクチックを含むいかなる立体構造をも有してよい。ここでアタクチック重合体が好み。立体ブロック重合体も含まれる。

## 【0024】

7. スチレン又は - メチルスチレンのようなビニル芳香族モノマーのグラフト共重合体。例えばポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン - スチレン若しくはポリブタジエン - アクリロニトリル共重合体にスチレン；ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリル（若しくはメタアクリロニトリル）；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレート；ポリブタジエンにスチレン及び無水マレイン酸；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及び無水マレイン酸若しくはマレイン酸イミド；ポリブタジエンにスチレン及びマレイン酸イミド；ポリブタジエンにスチレン及びアルキルアクリレート若しくはメタアクリレート；エチレン／プロピレン／ジエンの三元共重合体にスチレン及びアクリロニトリル；ポリアルキルアクリレート若しくはポリアルキルメタクリレート、スチレン及びアクリロニトリルにアクリレート／ブタジエン共重合体にスチレン及びアクリロニトリル、同様にそれらと 6 ) に挙げられている共重合体との混合物、例えば ABS、SAN、MBS、ASA 若しくは AES 重合体として知られている共重合体混合物

## 【0025】

8. 次のようなハロゲン含有重合体。ポリクロロブレン、塩素化ゴム類、イソブチレン - イソブレンの塩素化臭素化重合体（ハロブチルゴム）、塩素化若しくはスルホ塩素化ポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンの共重合体、エピクロロヒドリンの単独重合体及び共重合体、特にハロゲン含有ビニル化合物の重合体、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、同様にそれら共重合体、例えば、塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／ビニルアセテート又は塩化ビニリデン／ビニルアセテート共重合体。

## 【0026】

9. - 不飽和酸とその誘導体から誘導される重合体。例えばポリアクリレート及びポリメタアクリレート；ブチルアクリレートで耐衝撃性を改良したポリメチルメタアクリレート、ポリアクリルアミド及びポリアクリロニトリル。

## 【0027】

10. 9 ) で述べたモノマー同士又は他の不飽和モノマーとの共重合体。例えばアクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／アルキルアクリレート共重合体、アクリロニトリル／アルコキシアルキルアクリレート若しくはアクリロニトリル／ハロゲン化ビニル共重合体又はアクリロニトリル／アルキルメタクリレート／ブタジエン三元共重

10

20

30

40

50

## 合体

## 【0028】

11. 不飽和アルコール類及びアミン類又はそれらのアシル誘導体類又はアセタール類、それから誘導される重合体。例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、又はポリアリルメラミン；同様に上述1)で挙げたオレフィンとそれらの共重合体。

## 【0029】

12. 次のような環状エーテルの単独重合体及び共重合体。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又は、ビスグリシジルエーテルとそれらの共重合体。  
10

## 【0030】

13. ポリオキシメチレン及びコモノマーとしてエチレンオキシドを含むポリオキシメチレン類のようなポリアセタール類。ポリウレタン、アクリレート又はMBSで改質されたポリアセタール類。

## 【0031】

14. ポリフェニレンオキシド及びポリフェニレンスルファイド、そしてスチレンの重合体若しくはポリアミド類とポリフェニレンオキシドの混合物。

## 【0032】

15. ヒドロキシ基を末端基とするポリエーテル、ポリエステル又はポリブタジエンが一方で、他方が脂肪族又は、芳香族のポリイソシアネート類から誘導されたポリウレタン類、同様にその前駆体。  
20

## 【0033】

16. ジアミン類及びジカルボン酸類から及び/又はアミノカルボン酸類若しくは対応するラクタム類から誘導されるポリアミド及びコポリアミド類。例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、ポリアミド11、ポリアミド12、m-キシレンジアミン及びアジピン酸から出発する芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸若しくは/及びテレフタル酸から、改質剤としてのエラストマーを使用して又は使用せずに調製されたポリアミド、例えば、ポリ-2,4,4,-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド若しくはポリ-m-フェニレンイソフタルアミド；そして前述のポリアミド類とポリオレフィン類、オレフィンの共重合体、異性体又は化学的に結合したか又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；又はポリエーテルとの、例えばポリエチレングリコールとの、ポリプロピレングリコールとの若しくはポリテトラメチレングリコールとのブロック共重合体；同様にEPDM又はABSで改質されたポリアミド類若しくはコポリアミド類；及び加工(RIMポリアミドシステム)の間に縮合されたポリアミド類。  
30

## 【0034】

17. ポリ尿素類、ポリイミド類、ポリアミド-イミド類、ポリエーテルイミド類、ポリエステルイミド類、ポリヒダントイン類、ポリベンズイミダゾール類。

## 【0035】

18. ジカルボン酸類とジオール類から及び/又はヒドロキシカルボン酸類若しくは対応するラクトン類から誘導されるポリエステル。例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-ジメチロールシクロヘキサンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート(PAN)とポリヒドロキシベンゾエート、同様にヒドロキシ基を末端基とするポリエーテル類から誘導されるブロックコポリエーテル類；また、ポリカーボネート類又はMBSで改質されたポリエステル。参考文献としてこの中に組み込まれた米国特許No.5,807,932(column 2, line 53)で定義されたポリエステル類及びポリエステル共重合体  
40

## 【0036】

19. ポリカーボネート類及びポリエステルカーボネート類。

10

20

30

40

50

【0037】

20. ポリケトン類

【0038】

21. ポリスルフォン類、ポリエーテルスルフォン類、及びポリエーテルケトン類

【0039】

22. フェノール／ホルムアルデヒド樹脂、尿素／ホルムアルデヒド樹脂、及びメラミン／ホルムアルデヒド樹脂のような、一方がアルデヒド類、他方がフェノール類、尿素類及びメラミン類から誘導される架橋重合体。

【0040】

23. 乾性ないし不乾性のアルキド樹脂

10

【0041】

24. 架橋剤としての多価アルコール及びビニル化合物を有する飽和及び不飽和ジカルボン酸類のコポリエステルから誘導される不飽和のポリエステル樹脂及びそれらの難燃性のハロゲン含有改質物

【0042】

25. 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、又はポリエステルアクリレート類から誘導される架橋性アクリル樹脂。

【0043】

26. メラミン樹脂類、尿素樹脂類、イソシアネート類、イソシアヌレート類、ポリイソシアネート類、又は、エポキシ樹脂で橋かけしたポリアルキド樹脂類、ポリエステル樹脂とアクリレート樹脂。

【0044】

27. 脂肪族、環状脂肪族、複素環式又は芳香族のグリシジル化合物から誘導される架橋エポキシ樹脂。例えば、促進剤を使用して又は不使用で、無水物類やアミン類のような慣用の硬化剤で架橋された、ビスフェノールA及びビスフェノールFのジグリシジルエーテルの生成物。

【0045】

28. セルロース、ゴム、ゼラチンのような天然の重合体及び化学的に改質されたそれらの同族列誘導体。例えばセルロースアセテート類、セルロースプロピオネート類、セルロースブチレート類、又はメチルセルロースのようなセルロースエーテル類；同様にロジンとその誘導体。

【0046】

29. 前述の重合体の混合物（ポリブレンド）。例えばPP/EPD M、ポリアミド/E PD M又はABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6と共に重合体、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS又はPBT/PET/PC。

【0047】

30. 純水なモノマー性化合物又はそのような化合物の混合物である自然に存在する有機材料及び合成有機材料。例えば鉱物油、動物性及び植物性脂肪、油とワックス、又は合成エステルをベースとした油、脂肪、ワックス（例、フタレート類、アジペート類、ホスフェート類、トリメリテート類）、及び、合成エステルと鉱物油のあらゆる重量比での混合物、典型的には、紡績組成物として使用されるもの、またそのような素材の水性エマルジョン。

【0048】

31. 天然又は合成ゴムの水性エマルジョン。例えば天然のラテックス又はカルボキシ化されたスチレン/ブタジエン共重合体のラテックス類

【0049】

32. ポリシロキサン類。例えば米国特許No. 4,259,467に記載されているよ

40

50

うな軟質の、親水性のポリシロキサン類；及び例えば米国特許No. 4,355,147に記載されているような硬質有機ポリシロキサン類。

【0050】

33. 不飽和アクリルポリアセトアセテート樹脂又は不飽和アクリル樹脂と組み合わさったポリケチミン類。不飽和のアクリル樹脂はウレタンアクリレート類、ポリエーテルアクリレート類、不飽和の側基を持つビニル又はアクリル共重合体、そしてアクリル化メラミン類を含む。ポリケチミン類は酸触媒の存在下ポリアミン類とケトン類から製造される。

【0051】

34. エチレン性不飽和モノマー又はオリゴマー及びポリ不飽和脂肪族オリゴマーの重合体を含む放射線硬化性組成物。

10

【0052】

35. LSE-4103 (モンサト; M o n s a n t o ) のようなエポキシ官能性エーテル化ハイソリッドのメラミン樹脂によって架橋された光安定性エポキシ樹脂のようなエポキシメラミン樹脂。

【0053】

成分(a)の重合体基材は、特に例えばポリアミド類又はポリオレフィン類などの熱可塑性重合体からなる群から選択される。ポリオレフィン類は、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレンである。

【0054】

成分(a)の特に興味深いものは、ポリアミド、例えばポリプロピレン若しくはポリエチレンのような熱可塑性ポリオレフィン、ABS若しくは耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)である。

20

【0055】

"nanoclays (ナノ粘土)"としても言及されるナノスケール充填剤は例えば米国特許No. 5,853,886及びNo. 6,020,419に開示されており、その関連開示内容は参考文献としてここに組み込まれている。

【0056】

本発明におけるナノスケール充填剤は、例えばフィロシリケート類又はスマクタイト粘土、例えば親有機性のフィロシリケート類、天然のフィロシリケート類、合成フィロシリケート類若しくはそのようなシリケート類の混合である。本ナノスケール充填剤は、例えばモンモリロナイト、ペントナイト、バイデライト、ヘクトライト、サボナイト若しくはスチーブンサイトなどである。

30

【0057】

例えば、ナノスケールのモンモリロナイトは、"平らな"又は小板状の構造を持っている。その小板状のものは通常厚さ約2nm以下の厚さを有する。その小板又は粒子は通常平均直径20ないし30,000nmであり、長さと幅の比率は30,000:1と20:1の間である。このような構造の商業的に入手可能なナノスケールのモンモリロナイトは、ナノコール社製のナノマー(Nanomer<sup>R</sup>) I.42E及びサザンクレイ社製のクロイサイト(Cloisite<sup>R</sup>) 30Bがある。

40

【0058】

ナノスケール充填剤は高い表面エネルギーを有する極端に広い表面を持つ。それゆえ、表面エネルギーの不活性化及びナノスケール充填剤と重合体の相溶化は、凝固を避けるため及び、重合体の中でナノスケール充填剤が良好に分散するために、一般的なマイクロスケール充填剤とのそれにくらべより重要である。フィロシリケートのようなナノスケール充填剤は例えば、アルキルアンモニウム塩とのイオン交換によって親有機性にさせる。このようなナノスケールの親有機性のフィロシリケートはより膨潤性が良く、重合体マトリックスの中により分散しやすい。

【0059】

処理されたナノスケール充填剤は"処理された層状粘土物質(treated clayed clay material)"又は"有機粘土(organoclay)"とも

50

言われる。

【0060】

成分(b)のナノスケール充填剤は、成分(a)の重量に基づき0.5ないし10重量%の濃度で本発明の組成物の中に存在し、例えば成分(a)の重量に基づき、1ないし9重量%、3ないし7重量%、例えば5重量%である。

【0061】

成分(c)の立体障害性アミン光安定剤(HALS)は、窒素原子上でアルコキシ部分若しくはシクロアルコキシ部分で置換された立体障害性アミン、窒素原子上でヒドロキシ基で更に置換されたアルコキシ基により置換された立体障害性アミン、及び窒素原子が水素原子、アルキル基、アシル基などの類により置換された従来の立体障害性アミンからなる群より選択される。

【0062】

アルコキシ基は、25個までの炭素原子を有する枝分かれ又は直鎖の基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基である。本アルコキシ基は、1ないし12個の炭素原子を有してよく、例えば1ないし8個の炭素原子、例えば、1ないし6個の炭素原子を有する。

【0063】

シクロアルコキシ基は、例えば炭素原子数5ないし12のシクロアルコキシ基で、例えば、シクロペンチルオキシ又はシクロヘキシルオキシである。

【0064】

アルキル基は、25個までの炭素原子を有する枝分かれ又は直鎖の基で、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第二ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、2-エチルブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルペニチル基、1,3-ジメチルブチル基、n-ヘキシル基、1-メチルヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、1-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、1,1,3-トリメチルヘキシル基、1,1,3,3-テトラメチルペニチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、1-メチルウンデシル基、ドデシル基、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル基、トリデシル、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、イソシル基若しくはドコシル基である。

【0065】

窒素原子上でアルコキシ部分若しくはシクロアルコキシ部分により置換された立体障害性アミンは、当業界で良く知られている。これらは米国特許No.5,204,473中で詳細に記載され、関連部分が参考文献としてこの中に組み込まれている。

【0066】

窒素原子上でアルコキシ部分、シクロアルコキシ部分又はベンジルオキシ部分により置換された本発明に有用な立体障害性アミンは、次のようなものを含んでいる。

【0067】

ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート；

ビス(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート；

1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-オクタデシルアミノピペリジン；

2,4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミノ]-6-(2-ヒドロキシエチルアミノ-s-トリアジン；

ビス(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート；

10

20

30

40

50

4 , 4' - ヘキサメチレンビス (アミノ - (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン) と 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス (ジブチルアミノ) - s - トリアジンを末端に付加された 2 , 4 - ジクロロ - 6 - [ (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) ブチルアミノ] - s - トリアジンとの縮合生成物である、オリゴマー状化合物；

4 , 4' - ヘキサメチレンビス (アミノ - (1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン) ) と 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス (ジブチルアミノ) - s - トリアジンを末端に付加された 2 , 4 - ジクロロ - 6 - [ (1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) ブチルアミノ] - s - トリアジンの縮合生成物であるオリゴマー状化合物；

4 , 4' - ヘキサメチレンビス (アミノ - (1 - プロピルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン) ) と 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス (ジブチルアミノ) - s - トリアジンを末端に付加された 2 , 4 - ジクロロ - 6 - [ (1 - プロピルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) ブチルアミノ] - s - トリアジンの縮合生成物であるオリゴマー状化合物 (以下の対応する N - H 立体障害性アミンの n - プロポキシ誘導体)；

4 , 4' - ヘキサメチレンビス (アミノ - (1 - アセトイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン) ) と 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス (ジブチルアミノ) - s - トリアジンを末端に付加された 2 , 4 - ジクロロ - 6 - [ (1 - アセトイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) ブチルアミノ] - s - トリアジンの縮合生成物であるオリゴマー状化合物；

1 - メトキシ - 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン；

1 - オクチルオキシ - 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン；

1 - シクロヘキシルオキシ - 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン；

1 - メトキシ - 4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン；

1 - オクチルオキシ - 4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン；

1 - シクロヘキシルオキシ - 4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン；

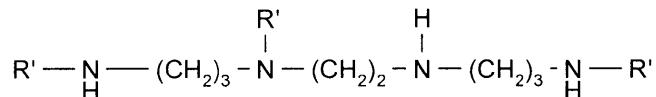
ビス (1 - ヘプチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケート；

ビス (1 - ノニルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケート；

ビス (1 - ドデシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケート；

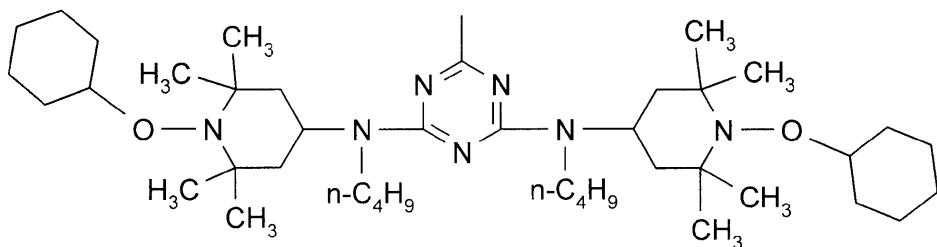
N , N' , N" , N'" - テトラキス [ (4 , 6 - ビス (ブチル - 1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジン - 4 - イル) - アミノ - s - トリアジン - 2 - イル] - 1 , 10 - ジアミノ - 4 , 7 - ジアザデカン；及び

【化 1】



式中、R' は、

【化 2】



10

である。

【0068】

この特定のヒドロカルビルオキシ立体障害性アミン安定剤、C A S # 1 9 1 6 8 0 - 8 1 - 6 は、米国特許 N o . 5 , 8 4 4 , 0 2 6 に記載されている。

【0069】

窒素原子上でヒドロキシ基置換アルコキシ基部分により置換された、本発明に有用な立体障害性アミンは、次のようなものを含んでいる。

【0070】

1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 4 - オクタデカノイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン ;  
 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン ;  
 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン ;  
 ビス ( 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) セバケート ;  
 ビス ( 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) アジペート ;  
 ビス ( 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) サクシネート ;  
 ビス ( 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) グルタレート ; 及び  
 2 , 4 - ビス { N - [ 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ] - N - ブチルアミノ } - 6 - ( 2 - ヒドロキシエチルアミノ ) - s - トリアジン。

【0071】

本発明に有用な従来の立体障害性アミン類は次のものを含む。

【0072】

4 , 4 ' - ヘキサメチレンビス ( アミノ - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン ) ) と 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス ( ジブチルアミノ ) - s - トリアジンを末端に付加された 2 , 4 - ジクロロ - 6 - [ ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) ブチルアミノ ] - s - トリアジンの縮合生成物であるオリゴマー状化合物 ;  
 ビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) セバケート ;  
 2 , 4 - ジクロロ - 6 - 第三 - オクチルアミノ - s - トリアジンと 4 , 4 ' - ヘキサメチレンビス ( アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン ) の重縮合物 ;  
 1 - ( 2 - 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琥珀酸の重縮合物 ;  
 4 , 4 ' - ヘキサメチレンビス ( アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン ) と 1 , 2 - ジブロモエタンの重縮合物 ;  
 2 , 4 - ジクロロ - 6 - 第三 - オクチルアミノ - s - トリアジンと 4 , 4 ' - ヘキサメチ

40

50

レンビス(アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)の重縮合物とビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケ-トの混合物;

2,4-ジクロロ-6-第三-オクチルアミノ-s-トリアジンと4,4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)の重縮合物と琥珀酸と1-(2-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の重縮合物の混合物;

ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)セバケート;

ジ(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ブチルマロネート;

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;

トリス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ニトリロトリアセテート;

テトラキス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート;

テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート;

2,4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジンと4,4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)の重縮合物;

2,4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジンと4,4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-(1-メチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン))の重縮合物;

N,N',N",N'"-テトラキス[(4,6-ビス(ブチル-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)-アミノ-s-トリアジン-2-イル)-1,10-ジアミノ-4,7-ジアザデカン;

オクタメチレンビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-カルボキシレート);

N-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル-n-ドデシルサクシニイミド;

N-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル-n-ドデシルサクシニイミド;

N-1-アセチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル-n-ドデシルサクシニイミド;

4-炭素原子数15ないし17のアルカノイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン;

2,4-ジクロロ-6-シクロヘキシルアミノ-s-トリアジンと4,4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)の重縮合物;

1,5-ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-1,5-ジアザ-4-オキソプロパン;

メチルメタクリレート、エチルアクリレートと2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルアクリレートの共重合体;

N-オクタデシルマレイミド、スチレンとN-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)マレイミドの共重合体;

1,3,5-トリス[3-(2,2,6,6-ピペリジン-4-イルアミノ)-2-ヒドロキシ-プロピル]イソシアヌレート;

N-[2-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)オクサルアミド-1-イル]マレイミドから誘導される構造単位を含むオレフィン共重合体;

2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-21-オキソ-ジスピロ[5,1,11,2]ヘンイコサン;

(炭素原子数12ないし14の)アルキル-3-(2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-21-オキソ-ジスピロ[5,1,11,2]ヘンイコサン

10

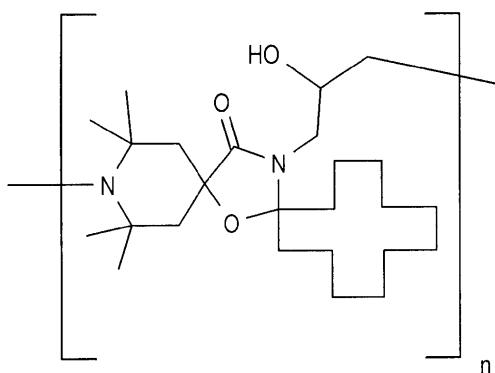
20

30

40

50

- 2 0 - イル ) プロピオネート ;  
 エピクロロヒドリンと 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 7 - オキサ - 3 , 2 0 - ジアザ -  
 2 1 - オキソ - ジスピロ [ 5 , 1 , 1 1 , 2 ] ヘンイコサンの反応生成物 ;  
 1 , 3 - ジ ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) 2 , 4 - ジトリデシ  
 ルブタンテトラカルボキシレート ;  
 1 , 3 - ジ ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジン - 4 - イル ) 2 , 4 - ジトリ  
 デシルブタンテトラカルボキシレート ;  
 3 , 9 - ビス ( 1 , 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラ  
 オクサスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン、テトラメチル 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボ  
 キシレートと 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンの重縮合物 ;  
 3 , 9 - ビス ( 1 , 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラ  
 オクサスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン、テトラメチル 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボ  
 キシレートと 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンの重縮合物  
 ;  
 1 , 4 - ビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) - 2 , 2 - ジメチ  
 ル - 1 , 4 - ジアザ - 4 - オキソプロパン ;  
 4 - アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンとテトラメチロールアセチレンジ  
 ウレアの反応生成物 ;  
 1 , 6 - ヘキサメチレンビス [ N - フォルミル - N - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピ  
 ペリジン - 4 - イル ) アミン ] ;  
 N - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) マレイミドと炭素原子数 2  
 0 ないし 2 4 の - アルファ - オレフィンの共重合体 ;  
 [ 3 - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルオキシ ) プロピル - メチル  
 - シロキサン ] 重合体 ;  
 2 , 4 - ジクロロ - 6 - [ N - ブチル - N - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン  
 - 4 - イル ) アミノ ] - s - トリアジンと 1 , 1 0 - ジアミノ - 4 , 7 - ジアザデカンの  
 縮合物 ;  
 ドデシル 3 - ( 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 7 - オキサ - 3 , 2 0 - ジアザ - 2 1 -  
 オキソ - ジスピロ [ 5 , 1 , 1 1 , 2 ] ヘンイコサン - 2 0 - イル ) プロピオネート ;  
 【 0 0 7 3 】  
 【 化 3 】



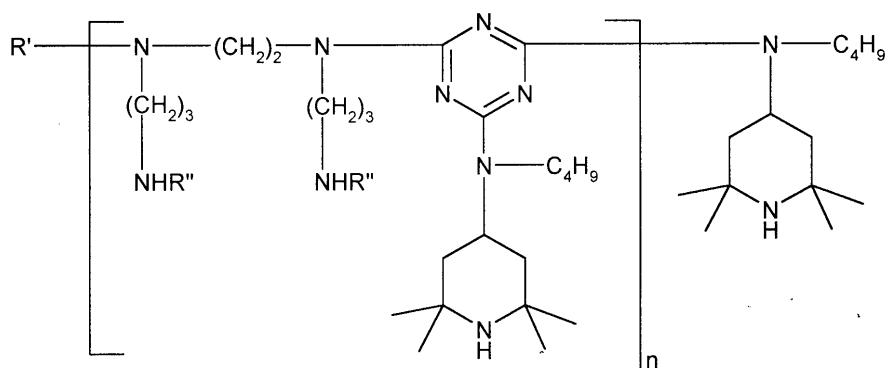
10

20

30

40

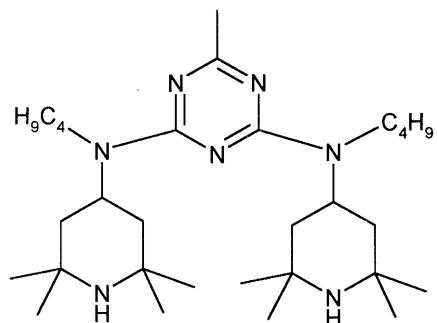
【 化 4 】



10

式中、R' = R'' 又はH、

そしてR'' は



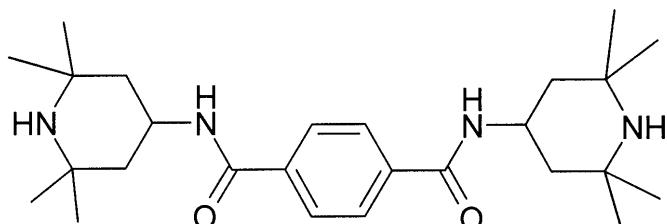
20

を表し；

【0074】

nは2から200まで範囲の数を表す；及び

【化5】



30

。

【0075】

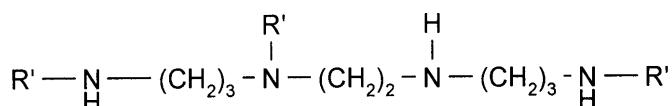
例えば、本発明で有用な立体障害性アミンは以下を含む。

【0076】

4, 4' - ヘキサメチレンビス (アミノ - (1 - プロピルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン)) と 2 - クロロ - 4, 6 - ビス (ジブチルアミノ) - s - トリアジンを末端に付加された 2, 4 - ジクロロ - 6 - [(1 - プロピルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) ブチルアミノ] - s - トリアジンの縮合生成物であるオリゴマー状化合物 (以下の対応する N - H 立体障害性アミンの n - プロポキシ誘導体)；

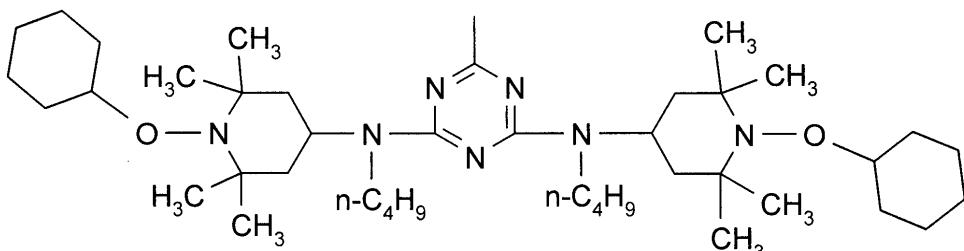
【化6】

40



式中、R' は

【化7】



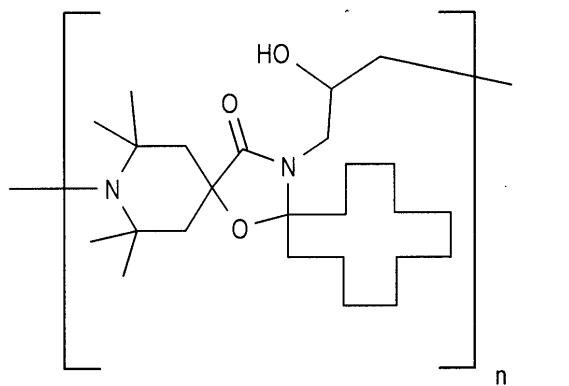
10

を表す。

【0077】

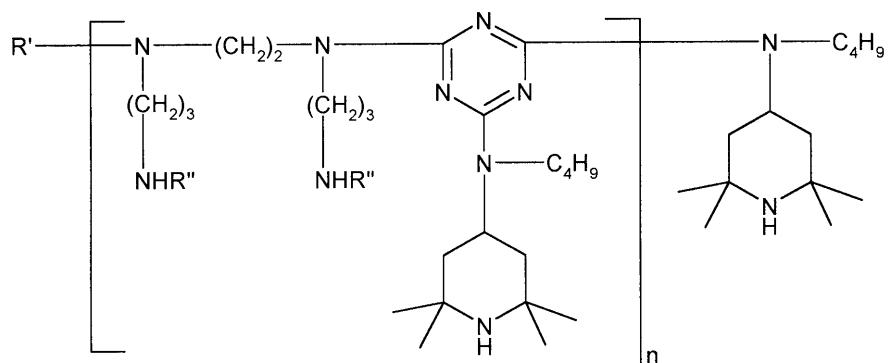
4, 4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン))と2-クロロ-4, 6-ビス(ジブチルアミノ)-s-トリアジンを末端に付加された2, 4-ジクロロ-6-[ (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミノ]-s-トリアジンの縮生成物であるオリゴマー状化合物；  
 ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート；  
 2, 4-ジクロロ-6-第三-オクチルアミノ-s-トリアジンと4, 4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)の重縮合物；  
 1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンと琥珀酸の重縮合物；  
 2, 4-ジクロロ-6-第三-オクチルアミノ-s-トリアジンと4, 4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)の重縮合物とビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケートの混合物；  
 2, 4-ジクロロ-6-第三-オクチルアミノ-s-トリアジンと4, 4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)の重縮合物と、琥珀酸と1-(2-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の重縮合物の混合物；  
 ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)セバケート；  
 ジ(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ブチルマロネート；  
 2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジンと4, 4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)の重縮合物；  
 2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジンと4, 4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-(1-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン))の重縮合物；  
 N, N', N', N''-テトラキス[(4, 6-ビス(ブチル-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)-アミノ-s-トリアジン-2-イル]-1, 10-ジアミノ-4, 7-ジアザデカン；

【化8】



10

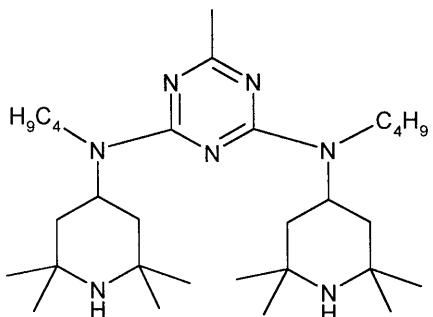
【化 9 】



20

ここで  $R' = R''$  又は  $H$

そしてR”は



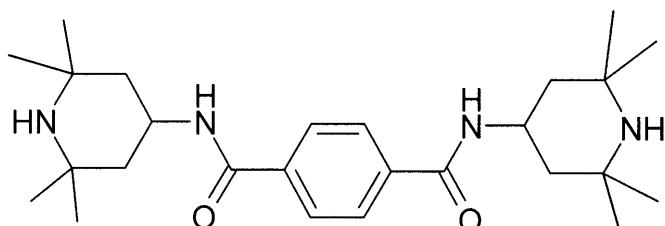
30

を表し；

〔 0 0 7 8 〕

$n$  は 2 から 200 までの範囲の数を表す；及び

【化 1 0】



40

○

【 0 0 7 9 】

好ましくは、成分 (c) は、2, 4-ジクロロ-6-第三-オクチルアミノ-s-トリアジンと4, 4'-ヘキサメチレンビス(アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジ

50

ン)の重縮合物とビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケートの1:1の混合物である。

【0080】

N-アルコキシ又はシクロヘキシリオキシ置換の混合物で立体障害性アミンの混合物; N-ヒドロキシ-アルコキシ置換立体障害性アミンの混合物; 及びこれらの二つのタイプの立体障害性アミンの混合物が本発明で用い得ることが考えられる。実際、これらのタイプの立体障害性アミンの混合物もまた、N原子上で水素原子、アルキル基、アシル基、等で置換された従来の立体障害性アミンと共に本発明に有用なものと考えられる。

【0081】

更に、安定化された組成物は、付加的な立体障害性アミン系光安定剤、紫外線吸収剤、フェノール系酸化防止剤、有機リン系安定剤、アミン系酸化防止剤、ヒドロキシリアルアミン系安定剤、ニトロン系安定剤、ベンゾフラノン系安定剤、ヒアミン酸化物系安定剤からなる群より選択される少なくとも一つの安定剤も含んで良い。

【0082】

従って、本発明は、

(a) 重合体の基材、

(b) 少なくとも一つのナノスケール充填剤

(c) 少なくとも一つの立体障害性アミン系光安定剤からなる群から選択される添加剤、及び

(d) 付加的な立体障害性アミン系光安定剤、紫外線吸収剤、フェノール系酸化防止剤、有機リン系安定剤、アミン系酸化防止剤、ヒドロキシリアルアミン系安定剤、ニトロン系安定剤、ベンゾフラノン系安定剤、及びヒアミン酸化物系安定剤からなる群より選択される少なくとも一つの添加剤、

からなる重合体組成物であって、酸化、熱、又は光誘発される分解の有害な効果に対し安定化された重合体組成物にも関する。

【0083】

成分(d)の紫外線吸収剤(UVA's又はUVabsorbers)は、例えばベンゾトリアゾール、ベンゾフェニルノン、-シアノアクリレート、オキサニリド、s-トリアジン、シンナメート、マロネート、ベンゾエート、サリチレート及びベンゾキサジン-4-オン紫外線吸収剤からなる群から選択される。

【0084】

成分(d)の紫外線吸収剤は例えばベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン及びs-トリアジン紫外線吸収剤からなる群から選択される。

【0085】

紫外線吸収剤は、化学線にさらされることにより生じる分解から基材を安定化させる分野で周知である。本発明に用いられ得る紫外線吸収剤の例は、以下を含む:

【0086】

a) 4-オクチルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン;

b) 4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン;

c) 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール;

d) 2-(2-ヒドロキシ-5-第三-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール;

e) 2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三-アミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール;

f) オクチル3-(ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート;

g) 2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール;

h) 2-(2-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール;

i) 5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール;

10

20

30

40

50

- j ) 5 - クロロ - 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - メチルフェニル ) - 2 H - ベンゾトリアゾール；  
 k ) 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - 第二 - ブチル - 5 - 第三ブチルフェニル ) - 2 H - ベンゾトリアゾール；  
 l ) 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 2 H - ベンゾトリアゾール；  
 m ) 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシル - 5 - メチルフェニル ) - 2 H - ベンゾトリアゾール；  
 n ) 2 - [ 2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ( , - ジメチルベンジル ) フェニル ] - 2 H - ベンゾトリアゾール；  
 o ) 2 - [ 2 - ヒドロキシ - 3 - ( , - ジメチルベンジル ) - 5 - 第三 - オクチルフェニル ] - 2 H - ベンゾトリアゾール；  
 p ) 2 - { 2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - [ 2 - ( オメガ - ヒドロキシ - オクタ ( エチレネオキシ ) カルボニル ) エチル ] フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール；  
 q ) 2 - { 2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - [ 2 - ( オクチルオキシ ) カルボニル ) エチル ] フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール；  
 r ) 2 - エチルヘキシル p - メトキシシナメート；  
 s ) 4 - メトキシ - 2 , 2 ' - ジヒドロキシベンゾフェノン；  
 t ) 4 , 4 ' - ジメトキシ - 2 , 2 ' - ジヒドロキシベンゾフェノン；  
 u ) 2 , 4 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 6 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - s - トリアジン；  
 v ) 2 , 4 - ジフェニル - 6 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシフェニル ) - s - トリアジン；  
 w ) 2 , 4 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 6 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 3 - トリデシルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ ) フェニル ] - s - トリアジン；及び  
 x ) 2 , 4 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 6 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 3 - トリデシルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ ) - 5 - カミルフェニル ] - s - トリアジン。

## 【0087】

他の実施態様において、紫外線吸収剤は、

## 【0088】

- a ) 4 - オクチルオキシ - 2 - ヒドロキシベンゾフェノン；  
 b ) 4 - メトキシ - 2 - ヒドロキシベンゾフェノン；  
 d ) 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - 第三 - オクチルフェニル - 2 H - ベンゾトリアゾール；  
 o ) 2 - [ 2 - ヒドロキシ - 3 - ( , - ジメチルベンジル ) - 5 - 第三 - オクチルフェニル ] - 2 H - ベンゾトリアゾール；  
 p ) 2 - { 2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - [ 2 - ( オメガ - ヒドロキシ - オクタ ( エチレンオキシ ) カルボニル ) エチル ] フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール；又は  
 q ) 2 - { 2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - [ 2 - ( オクチルオキシ ) カルボニル ) エチル ] フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾールである。

## 【0089】

ヒドロキシルアミン安定剤は、例えば、米国特許N o . 4 , 5 9 0 , 2 3 1 , 4 , 6 1 2 , 3 9 3 , 4 , 6 4 9 , 2 2 1 , 4 , 6 6 8 , 7 2 1 , 4 , 6 9 1 , 0 1 5 , 4 , 6 9 6 , 9 6 4 , 4 , 7 0 3 , 0 7 3 , 4 , 7 2 0 , 5 1 7 , 4 , 7 5 7 , 1 0 2 , 4 , 7 8 2 , 1 0 5 , 4 , 8 3 1 , 1 3 4 , 4 , 8 7 6 , 3 0 0 , 5 , 0 0 6 , 5 7 7 , 5 , 0 1 9 , 2 8 5 , 5 , 0 6 4 , 8 8 3 , 5 , 1 8 5 , 4 4 8 及び 5 , 2 3 5 , 0 5 6 、に開示されている。

## 【0090】

ニトロン安定剤は、米国特許N o . 4 , 8 9 8 , 9 0 1 に記載されている。

## 【0091】

10

30

40

50

特定のアミン酸化物は、例えば、ジ(炭素原子数16ないし18の)アルキルメチルアミン酸化物、C A S # 2 0 4 9 3 3 - 9 3 - 7で、ジェノックスE P (G e n o x (E P) )である。

【0092】

例えば、米国特許N o . 4 , 6 6 6 , 9 6 2 , 4 , 6 6 6 , 9 6 3 , 4 , 6 7 8 , 8 2 6 、4 , 7 5 3 , 9 7 2 , 4 , 7 5 7 , 1 0 2 , 4 , 7 6 0 , 1 7 9 , 4 , 9 2 9 , 6 5 7 、5 , 0 5 7 , 5 6 3 , 5 , 0 2 1 , 4 7 9 , 5 , 0 4 5 , 5 8 3 及び5 , 1 8 5 , 4 4 8は、さまざまに置換されたヒドロキシルアミン系安定剤の有機材料の安定剤としての使用を開示している。

【0093】

例えば、米国特許N o . 5 , 0 8 1 , 3 0 0 , 5 , 1 6 2 , 4 0 8 , 5 , 8 4 4 , 0 2 9 、5 , 8 8 0 , 1 9 1 及び5 , 9 2 2 , 7 9 4は飽和炭化水素アミン酸化物系安定剤を開示している。

【0094】

ベンゾフラノン系安定剤は、例えば、全て参考文献としてここに導入されている米国特許N o . 4 , 3 2 5 , 8 6 3 , 4 , 3 3 8 , 2 4 4 , 5 , 1 7 5 , 3 1 2 , 5 , 2 1 6 , 0 5 2 , 5 , 2 5 2 , 6 4 3 , 5 , 3 6 9 , 1 5 9 , 5 , 4 8 8 , 1 1 7 , 5 , 3 5 6 , 9 6 6 , 5 , 3 6 7 , 0 0 8 , 5 , 4 2 8 , 1 6 2 , 5 , 4 2 8 , 1 7 7 , 5 , 6 1 4 , 5 7 2 , 5 , 8 8 3 , 1 6 5 又は5 , 5 1 6 , 9 2 0に開示されているもの、若しくは3 - (4 - (2 - アセトキシエトキシ)フェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチル - ベンゾフラノ - 2 - オン、5 , 7 - ジ - 第三ブチル - 3 - (4 - (2 - ステアロイルオキシエトキシ)フェニル)ベンゾフラノ - 2 - オン、3 , 3 ' - ビス(5 , 7 - ジ - 第三ブチル - 3 - (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル)ベンゾフラノ - 2 - オン)、5 , 7 - ジ - 第三ブチル - 3 - (4 - エトキシフェニル)ベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (4 - アセトキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチル - ベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ピバロイルオキシフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチル - ベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (3 , 4 - ジメチルフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチル - ベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (2 , 3 - ジメチルフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチル - ベンゾフラノ - 2 - オンである。

【0095】

そのような酸化防止剤及びヒドロキシルアミン類の例は、以下を含む。

【0096】

4 , 4 ' - ジ - - クミル - ジフェニルアミン(C A S # 1 0 0 8 1 - 6 7 - 1)モノ - 及びジアルキル化 - 第三ブチル / 第三 - オクチル - ジフェニルアミン(イルガノックス(登録商標)L 5 7)、n - オクタデシル3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシドロシナメート、ネオペンタンテトライルテトラキス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシドロシナメート)、ジ - n - オクタデシル3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、1 , 3 , 5 - トリス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

チオジエチレンビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシドロシナメート)、1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

3 , 6 - ジオクサオクタメチレンビス(3 - メチル - 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシドロシナメート)、

2 , 6 - ジ - 第三ブチル - p - クレゾール、

2 , 2 ' - エチリデン - ビス(4 , 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、

1 , 3 , 5 - トリス(2 , 6 - ジメチル - 4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

1 , 1 , 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 第三ブチルフェニル)ブタン、

1 , 3 , 5 - トリス[2 - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシドロシナモイル

10

20

30

40

50

オキシ)エチル]イソシアヌレート、

3,5-ジ-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)メシトール、  
ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)、  
1-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシアニリモ)-3,5-ジ(オクチルチオ)  
)-s-トリアジン、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-  
ヒドロキシヒドロシナマミド)、カルシウムビス(エチル3,5-ジ-第三ブチル-4-  
ヒドロキシベンジルホスホネート)、エチレンビス[3,3-ジ(3-第三ブチル-4-  
ヒドロキシフェニル)ブチレート]、オクチル3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシ  
ベンジルメルカプトアセテート、ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロ  
シナモイル)ヒドラジド、N,N'-ビス[2-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロ  
キシヒドロシナモイルオキシ)-エチル]オキサミド、及びジ(水素化牛脂)アミンから  
直接の酸化によって製造されたN,N-ジアルキルヒドロキシルアミン。

【0097】

例えば、フェノール系酸化防止剤は、

ネオペンタンテトライルテトラキス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロシ  
ナメート)、n-オクタデシル3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメ  
ト、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒド  
ロキシベンジル)ベンゼン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロ  
キシベンジル)イソシアヌレート、2,6-ジ-第三ブチル-p-クレゾール又は  
2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-第三ブチルフェノール)である。

【0098】

付加的な立体障害性アミン系光安定剤、紫外線吸収剤、フェノール系酸化防止剤、有機リ  
ン系安定剤、アミン系酸化防止剤、ヒドロキシルアミン系安定剤、ニトロン系安定剤、ベ  
ンゾフラノン系安定剤及びアミン酸化物系安定剤、から選択される任意の安定剤と組み合  
わせる、本発明の成分(c)の有効量は、成分(a)の重量に基づき、0.01ないし1  
0重量%；例えば、成分(a)のポリマーに基づき、0.1ないし2重量%；例えば、成分  
(a)に基づき0.1ないし1.0重量%である。

【0099】

更に成分(b)に加えて、本発明の安定化された組成物は、例えば、以下に挙げる物質の  
ような他の酸化防止剤、他の紫外線吸収剤、他の立体障害性アミン、他の亜リン酸塩類又  
はリン酸塩類、ベンゾフラノ-2-オン類、含硫黄相乗剤、ポリアミド系安定剤、ステア  
リン酸金属塩類、核剤、充填剤、補強剤、潤滑剤、乳化剤、染料、顔料、蛍光増白剤、難  
燃剤、帯電防止剤、発泡剤等又はその混合物から選択される他の汎用の添加剤を含み得る。  
これらの所望による更なる添加剤は、この場合化合物のトータルの重量に基づいて0.  
01ないし10重量%、好ましくは0.025ないし5重量%、そして最も好ましくは0.  
1ないし3重量%で存在する。

【0100】

これら他の汎用の添加剤は例えば以下のものから選択される

【0101】

1. 酸化防止剤

【0102】

1.1. アルキル化モノフェノール類、例えば2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェ  
ノール、2-第三ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-4-  
エチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ-  
第三ブチル-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-(1-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-第三ブチル-4-メトキシメチルフェノール、直鎖若しくは側鎖によ  
つて枝分かれしたノニルフェノール類例えば、2,6-ジ-ノニル-4-メチルフェノール、2,4  
-ジメチル-6-(1-メチルウンデシ-1-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6

10

20

30

40

50

- (1-メチルヘプタデシ-1-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1-メチルトリデシ-1-イル)フェノールとそれらの混合物。

## 【0103】

1.2. アルキルチオメチルフェノール類、例えば2,4-ジオクチルチオメチル-6-第三ブチルフェノール、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。

## 【0104】

1.3. ヒドロキノン類とアルキル化ヒドロキノン類、例えば2,6-ジ-第三ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ-第三ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-第三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-第三ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレート、ビス-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジペート。

## 【0105】

1.4. トコフェロール類、例えば-トコフェロール、-トコフェロール、-トコフェロール、-トコフェロール及びそれらの混合物(ビタミンE)。

## 【0106】

1.5. 水酸化チオジフェニルエーテル類、例えば、2,2'-チオビス(6-第三ブチル-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-第三ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3,6-ジ-第二-アミルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド。

## 【0107】

1.6. アルキリデンビスフェノール類、例えば、2,2'-メチレンビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-第三ブチル-4-エチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(2-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-第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(6-第三ブチル-4-イソブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(2-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-(2-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-第三ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-第三ブチル-2-メチルフェノール)、1,1-ビス(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2,6-ビス(3-第三ブチル-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-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(5-第三ブチル-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-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス(3-第三ブチル-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'-第三ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-6-第三ブチル-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-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(5-第三ブチル-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-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタン。

## 【0108】

10

20

30

40

50

1.7. ベンジル化合物類、例えば、3, 5, 3', 5' - テトラ - 第三ブチル - 4, 4' - ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル - 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル - 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)アミン、1, 3, 5 - トリ - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、ジ - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)サルファイド、3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - メルカプト - 酢酸イソオクチルエステル、ビス - (4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)ジチオールテレフタレート、1, 3, 5 - トリス - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)イソシアヌレート、3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - リン酸ジオクタデシルエステル及び3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - リン酸モノエチルエステルカルシウム塩。

## 【0109】

1.8. ヒドロキシベンジル化マロン酸塩類、例えばジオクタデシル - 2, 2 - ビス - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - マロネート、ジ - オクタデシル - 2 - (3 - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)マロネート、ビス[4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェニル] - 2, 2 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)マロネート。

## 【0110】

1.9. 芳香族ヒドロキシベンジル化合物類、例えば1, 3, 5 - トリス - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルベンゼン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)フェノール。

## 【0111】

1.10. トリアジン化合物類、例えば2, 4 - ビス(オクチルメルカプト) - 6 - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 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。

## 【0112】

1.11. ベンジルホスホネート類、例えば、ジメチル - 2, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル - 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル - 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルベンジルホスホネート、3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸のモノエチルエステルのカルシウム塩。

## 【0113】

1.12. アシリアルアミノフェノール類、例えば、4 - ヒドロキシ - ラウリル酸アニリド、4 - ヒドロキシ - ステアリン酸アニリド、2, 4 - ビス - オクチルメルカプト - 6 - (3

10

20

30

40

50

, 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - s - トリアジン及びオクチル - N - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - カルバメート。

## 【0114】

1. 13. - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と下記の一価若しくは多価アルコール類とのエステル、例えば、メタノール、エタノール、n - オクタノール、i - オクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペニタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N' - ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - チオキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン。

## 【0115】

1. 14. - (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸と下記の一価若しくは多価アルコール類とのエステル、例えば、メタノール、エタノール、n - オクタノール、i - オクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペニタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N' - ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン。

## 【0116】

1. 15. - (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と下記の一価若しくは多価アルコール類とのエステル、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、ペニタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N' - ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオクサビシクロ [2. 2. 2] オクタン。

## 【0117】

1. 16. 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸と下記の一価若しくは多価アルコール類とのエステル、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、ペニタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N' - ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオクサビシクロ [2. 2. 2] オクタン。

## 【0118】

1. 17. - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド類、例えば、N, N' - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル) ヘキサメチレンジアミド、N, N' - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 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ド、N, N' - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル) ヒドラジド、N, N' - ビス [2 - (3 - [3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオニロキシ) エチル] オキサミド(ユニローヤル社により提供されるナウガード(登録商標)XL - 1)。

10

20

30

40

50

【0119】

1. 18. アスコルビン酸(ビタミンC)

【0120】

1. 19. アミン系酸化防止剤、例えば、N, N' - ジ - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス(1, 4 - ジメチルベンチル) - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス(1 - エチル - 3 - メチルベンチル) - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス(1 - メチルヘプチル) - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジシクロヘキシル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス(2 - ナフチル) - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1 - メチルヘプチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、4 - (p - トルエンスルファモイル)ジフェニルアミン、N, N' - ジメチル - N, N' - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N - アリルジフェニルアミン、4 - イソプロポキシジフェニルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、N - (4 - 第三オクチルフェニル) - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、例えばp, p' - ジ - 第三 - オクチルジフェニルアミン、4 - n - ブチルアミノフェノール、4 - ブチリルアミノフェノール、4 - ノナノイルアミノフェノール、4 - ドデカノイルアミノフェノール、4 - オクタデカノイルアミノフェノール、ビス(4 - メトキシフェニル)アミン、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、1, 2 - ビス[(2 - メチルフェニル)アミノ]エタン、1, 2 - ビス(フェニルアミノ)プロパン、(o - トリル)ビグアニド、ビス[4 - (1', 3' - ジメチルブチル)フェニル]アミン、第三オクチル化N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化イソプロピル / イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化 - 第三ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3 - ジヒドロ - 3, 3 - ジメチル - 4H - 1, 4 - ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルフェノチアジンの混合物、モノ - 及びジアルキル化 - 第三 - オクチル - フェノチアジン類の混合物、N - アリルフェノチアジン、N, N, N', N' - テトラフェニル - 1, 4 - ジアミノブテ - 2 - エン、N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジ - 4 - イル - ヘキサメチレンジアミン、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジ - 4 - イル)セバケート、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オール。

【0121】

2. 紫外線吸収剤及び光安定剤

【0122】

2. 1. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール類、例えば、既知で市販のヒドロキシフェニル - 2H - ベンゾトリアゾール類及び例えば、米国特許No. 3, 004, 896、3, 055, 896、3, 072, 585、3, 074, 910、3, 189, 615、3, 218, 332、3, 230, 194、4, 127, 586、4, 226, 763、4, 275, 004、4, 278, 589、4, 315, 848、4, 347, 180、4, 383, 863、4, 675, 352、4, 681, 905、4, 853, 471、5, 268, 450、5, 278, 314、5, 280, 124、5, 319, 091、5, 410, 071、5, 436, 349、5, 516, 914、5, 554, 760、5, 563, 242、5, 574, 166、5, 607, 987、5, 977, 219及び6, 166, 218、において開示されるベンゾトリアゾール類

10

20

30

40

50

例えば、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - クロロ - 2 - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - クロロ - 2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第二ブチル - 5 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - 第三アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ビス - - クミル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - ( - ヒドロキシ - オクタ - (エチレンオキシ)カルボニル - エチル) - フェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - ドデシル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - オクチロキシカルボニル)エチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、ドデシル化2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 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 - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 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 - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 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 - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル)フェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 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) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 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) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 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 - 2 H - ベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレン - ビス (4 - 第三オクチル - (6 - 2 H - ベンゾトリアゾーリ - 2 - イル)フェノール)、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - 第三オクチル - 5 - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - 第三ブチル - 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) - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、メチル3 - (5 - トリフルオロメチル - 2 H - ベンゾトリアゾーリ - 2 - イル) - 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナンメート、5 - ブチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - 第三オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - 第三ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - ブチルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール及び5 - フェニルスルホニル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール。

2.2.2-ヒドロキシベンゾフェノン類、例えば、4-ヒドロキシ、4-メトキシ、4-オクチルオキシ、4-デシルオキシ、4-ドデシルオキシ、4-ベンジルオキシ、4,2',4'-トリヒドロオキシ及び2'-ヒドロキシ-4,4'-ジメトキシの誘導体。

## 【0124】

2.3.置換及び非置換の安息香酸のエステル、例えば4-第三ブチル-フェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4-第三ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2,4-ジ-第三ブチルフェニル3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸エステル、ヘキサデシル3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸エステル、オクタデシル3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸エステル、2-メチル-4,6-ジ-第三ブチルフェニル3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸エステル。

## 【0125】

2.4.アクリレート類及びマロン酸エステル類、例えば、-シアノ-、-ジフェニルアクリル酸エチルエステル又はイソオクチルエステル、-カルボメトキシ-ケイ皮酸メチルエステル、-シアノ-メチル-p-メトキシ-ケイ皮酸メチルエステル又はブチルエステル、-カルボメトキシ-p-メトキシ-ケイ皮酸メチルエステル、N-(カルボメトキシ-シアノビニル)-2-メチル-インドリン、サンデュボア(登録商標)PR25、ジメチルp-メトキシベンジリデンマロネート(CAS#7443-25-6)、及びサンデュボア(登録商標)PR31、ジ-(1,2,2,6,6-ペンタメチルビペリジニ-4-イル)p-メトキシベンジリデンマロネート(CAS#147783-69-5)。

## 【0126】

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]のニッケル錯体で、1:1若しくは1:2錯体で、n-ブチルアミン、トリエタノールアミン又はN-シクロヘキシリジエタノールアミンのようなさらなる配位子を伴う又は伴わないもの、ニッケルジブチルジチオカルバメート、4-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルベンジルホスホン酸のモノアルキルエステル類、例えば、メチル又はエチルエステルのニッケル塩、ケトキシム、例えば、2-ヒドロキシ-4-メチルフェニルウンデシルケトキシムのニッケル錯体、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であって、付加的な配位子が伴う又は伴わないもの。

## 【0127】

2.6.立体障害性アミン安定剤、例えば、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、1-アリル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-ベンジル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)スクシネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)n-ブチル-3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロネート、1-(2-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の縮合体、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-第三オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンの線状又は環状の縮合体、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトロトリアセテート、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-テトラカルボキシレート、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)-

10

20

30

40

50

2 - n - ブチル - 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチルベンジル ) 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 ) スクシネート、 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 - トリアジンの線状又は環状の縮合体、 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス ( 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 ) エタンの縮合体、 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 ) エタンの縮合体、 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、 4 - ヘキサデシルオキシ - と 4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンの混合物、 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 - シクロヘキシルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの縮合生成物、 1 , 2 - ビス ( 3 - アミノプロピルアミノ ) エタンと 2 , 4 , 6 - トリクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン並びに 4 - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンの縮合生成物 ( C A S R e g . N o . [ 1 3 6 5 0 4 - 9 6 - 6 ] ) 、 N - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) - n - ドデシルスクシンイミド、 N - ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) - n - ドデシルスクシンイミド、 2 - ウンデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 - オキサ - 3 , 8 - ジアザ - 4 - オキソ - スピロ [ 4 , 5 ] デカン、 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 2 - シクロウンデシル - 1 - オキサ - 3 , 8 - ジアザ - 4 - オキソスピロ [ 4 , 5 ] デカンとエピクロロヒドリンの反応生成物、 1 , 1 - ビス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルオキシカルボニル ) - 2 - ( 4 - メトキシフェニル ) エテン、 N , N ' - ビス - ホルミル - 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、 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンと 4 - メトキシ - メチレン - マロン酸のジエステル、 ポリ [ メチルプロピル - 3 - オキシ - 4 - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) ] シロキサン、 マレイン酸無水物 - - オレフィン - 共重合体と 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アミノピペリジン若しくは 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジンの反応生成物。  
 10  
 20  
 30  
 40

## 【 0 1 2 8 】

該立体障害性アミンは、 例えば、 英国特許 G B - A - 2 3 0 1 1 0 6 において成分 I - a ) 、 I - b ) 、 I - c ) 、 I - d ) 、 I - e ) 、 I - f ) 、 I - g ) 、 I - h ) 、 I - i ) 、 I - j ) 、 I - k ) 若しくは I - l ) として、 特に英国特許 G B - A - 2 3 0 1 1 0 6 の 68 頁から 73 頁に記載されている光安定剤 1 - a - 1 、 1 - a - 2 、 1 - b - 1 、 1 - c - 1 、 1 - c - 2 、 1 - d - 1 、 1 - d - 2 、 1 - d - 3 、 1 - e - 1 、 1 - f - 1 、 1 - g - 1 、 1 - g - 2 若しくは 1 - k - 1 として記載される化合物の中のひとつで有り得る。  
 40

## 【 0 1 2 9 】

該立体障害性アミンは 例えヨーロッパ特許 E P - A - 0 7 8 2 9 9 4 において記載されている化合物のひとつであり、 例え請求項 10 若しくは請求項 38 又は実施例 1 ないし 12 若しくはその中の D - 1 ないし D - 5 の中に記載されている化合物で有り得る。

## 【 0 1 3 0 】

2 . 7 . N 原子に - ヒドロキシ - 置換のアルコキシ基が置換した立体障害性アミン類、 例え化合物 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ ) - 4 - オクタデカノイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル

プロポキシ) - 4 - ヘキサデカノイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、第三アミルアルコールからの炭素ラジカルと 1 - オキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンとの反応生成物、1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)セバケート、ビス(1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)アジペート、ビス(1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)スクシネート、ビス(1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)グルタレート及び 2 , 4 - ビス{N - [ 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル] - N - プチルアミノ} - 6 - ( 2 - ヒドロキシエチルアミノ) - s - トリアジンのような化合物

10

20

30

40

50

## 【0131】

2 . 8 . オキサミド類、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 - 第三ブトキサニリド、2 , 2 ' - ジドデシルオキシ - 5 , 5 ' - ジ - 第三ブトキサニリド、2 - エトキシ - 2 ' - エチルオキサニリド、N , N ' - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2 - エトキシ - 5 - 第三ブチル - 2 ' - エトキサニリド単体および 2 - エトキシ - 2 ' - エチル - 5 , 4 ' - ジ - 第三ブトキサニリドとその混合物、o - と p - メトキシ - 二置換オキサニリドの混合物及び o - と p - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。

## 【0132】

2 . 9 . トリス - アリール - o - ヒドロキシフェニル - s - トリアジン類、例えば既知で市販のトリス - アリール - o - ヒドロキシフェニル - s - トリアジン類及び国際公開 WO - A - 96 / 28431 ; ヨーロッパ特許 EP - A - 0434608 、 EP - A - 0941989 、英国特許 GB - A - 2317893 、米国特許 No. 3,843,371 、 4,619,956 、 4,740,542 、 5,096,489 、 5,106,891 、 5,298,067 、 5,300,414 、 5,354,794 、 5,461,151 、 5,476,937 、 5,489,503 、 5,543,518 、 5,556,973 、 5,597,854 、 5,681,955 、 5,726,309 、 5,942,626 、 5,959,008 、 5,998,116 and 6,013,704 、において開示されているようなトリアジン類、例えば、4 , 6 - ビス - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル) - 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - s - トリアジン、シアソルブ(登録商標) 1164 、(サイテック社製)、4 , 6 - ビス - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル) - 2 - ( 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) - s - トリアジン、2 , 4 - ビス(2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) - 6 - ( 4 - クロロフェニル) - s - トリアジン、2 , 4 - ビス[2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル] - 6 - ( 4 - クロロフェニル) - s - トリアジン、2 , 4 - ビス[2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル] - 6 - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン、2 , 4 - ビス[2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル] - 6 - ( 4 - プロモフェニル) - s - トリアジン、2 , 4 - ビス[2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - アセトキシエトキシ)フェニル] - 6 - ( 4 - クロロフェニル) - s - トリアジン、2 , 4 - ビス(2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) - 6 - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン、2 , 4 - ビス(4 - ビフェニリル) - 6 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシカルボニルエチリデンオキシフェニル) - s - トリアジン、2 - フェニル - 4 - [2 - ヒドロキシ - 4 - ( 3 - 第二ブチルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル] - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - ( 3 - 第二アミルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル] - s - トリアジン、2 , 4 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - ( 3 - ベンジルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ)フェニ

ル] - s - トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-n-ブチルオキシフェニル)-6-(2,4-ジ-n-ブチロキシフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(3-ノニルオキシ\*-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-5--クミルフェニル]-s-トリアジン(\*はオクチルオキシ基、ノニルオキシ基及びデシルオキシ基の混合物を示す)、メチレンビス-{2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(3-ブチルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-s-トリアジン}，3:5'，5:5'及び3:3'の位置で5:4:1の比率でのメチレンが架橋した二量体混合物、2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシカルボニルイソプロピリデンオキシフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-5--クミルフェニル)-s-トリアジン、2-(2,4,6-トリメチルフェニル)-4,6-ビス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブチルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]-s-トリアジン、2,4,6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-第二ブチルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]-s-トリアジン、4,6-ビス-(2,4-ジメチルフェニル)-2-(2-ヒドロキシ-4-(3-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-フェニル)-s-トリアジンと4,6-ビス-(2,4-ジメチルフェニル)-2-(2-ヒドロキシ-4-(3-トリデシルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-フェニル)-s-トリアジンの混合物、チヌビン(登録商標)400(チバスペシャリティーケミカルズコーポレーション製)、4,6-ビス-(2,4-ジメチルフェニル)-2-(2-ヒドロキシ-4-(3-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシ)-フェニル)-s-トリアジン及び4,6-ジフェニル-2-(4-ヘキシルオキシ-2-ヒドロキシフェニル)-s-トリアジン。

## 【0133】

3. 金属脱活剤、例えばN,N'-ジフェニルオキサミド、N-サリチラル-N'-サリチロイルヒドラジン、N,N'-ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N,N'-ビス(3,5-ジ-第三ブチル-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、イソフタア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。

## 【0134】

4. ホスファイト類及びホスフォナイト類、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類、フェニルジアルキルホスファイト類、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トールトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトールトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ペンタエリトールトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェニル)-ペンタエリトールトールジホスファイト、ジイソデシルオキシペンタエリトールトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-第三ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリトールトールジホスファイト、ビス(2,4,6-トリス(第三ブチルフェニル)ペンタエリトール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-第三ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスフォナイト、6-イソオクチルオキシ-2,4,8,10-テトラ-第三ブチル-ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン、6-フルオロ-2,4,8,10-テトラ-第三ブチル-12-メチル-ジベンゾ[d,g][1,3,2]ジオキサホスフォシン、ビス(2,4-ジ-第三ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスファイト、ビス(2,4-ジ-第三ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、2,2',2''-ニトリロ[トリエチルトリス(3,3',5,5'-テトラ-第三ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)ホスファイト]、2-エチルヘキシル(3,3

10

20

30

40

50

’ , 5 , 5 ’ - テトラ - 第三ブチル - 1 , 1 ’ - ビフェニル - 2 , 2 ’ - ジイル ) ホスファイト .

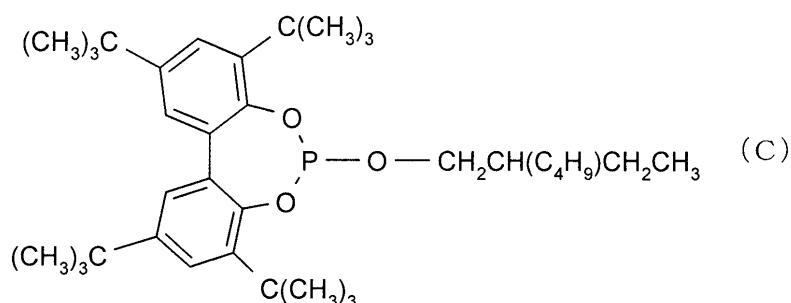
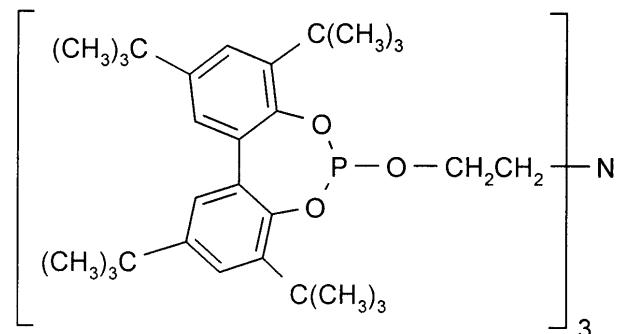
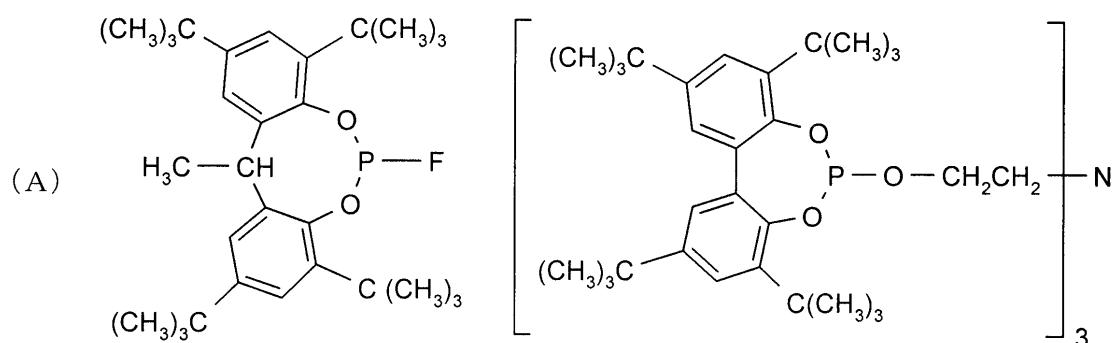
【 0135 】

次のようなホスファイト類が特に好ましい :

【 0136 】

トリス ( 2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル ) ホスファイト ( イルガフォス ( 登録商標 ) 168 、チバスペシャリティーケミカルズコーポレーション製 ) 、トリス ( ノニルフェニル ) ホスファイト 、

【 化 11 】



20

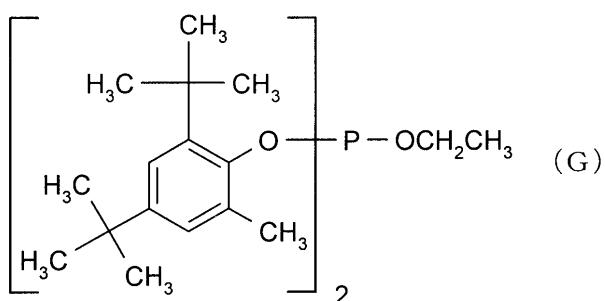
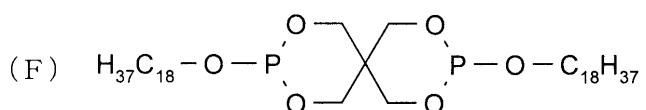
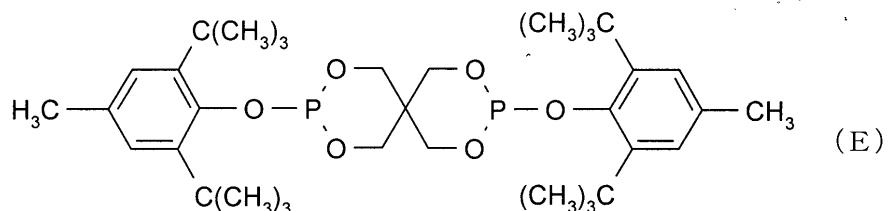
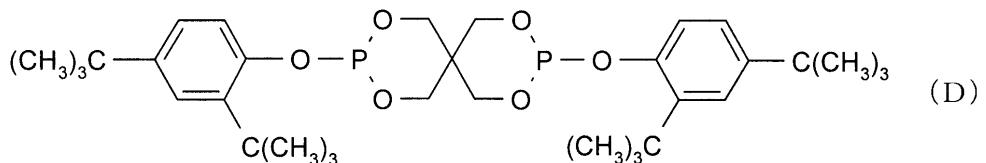
30

( A )

( B )

( C )

【 化 12 】



5. ヒドロキシルアミン類、例えばN,N-ジベンジルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジオクチルヒドロキシルアミン、N,N-ジラウリルヒドロキシルアミン、N,N-ジテトラデシルヒドロキシルアミン、N,N-ジヘキサデシルヒドロキシルアミン、N,N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロキシルアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒドロキシルアミン、N-メチル-N-オクタデシルヒドロキシルアミン及び水素化牛脂アミンから誘導されるN,N-ジアルキルヒドロキシルアミン。

【0137】

6. ニトロン類、例えばN-ベンジル-2-フェニルニトロン、N-エチル-2-メチルニトロン、N-オクチル-2-ヘプチルニトロン、N-ラウリル-2-ウンデシルニトロン、N-テトラデシル-2-トリデシルニトロン、N-ヘキサデシル-2-ペンタデシルニトロン、N-オクタデシル-2-ヘプタデシルニトロン、N-ヘキサデシル-2-ヘプタデシルニトロン、N-オクタデシル-2-ヘキサデシルニトロン、N-メチル-2-ヘプタデシルニトロン及び水素化牛脂アミンから誘導されるN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンから誘導されるニトロン。

【0138】

7. アミン酸化物類、例えば、米国特許5,844,029及び5,880,191で開

示されているようなアミン酸化物誘導体；ジデシルメチルアミン酸化物；トリデシルアミン酸化物、トリドデシルアミン酸化物及びトリヘキサデシルアミン酸化物。

【0139】

8. ベンゾフラノン類及びインドリノン類、例えば、米国特許4,325,863、4,338,244、5,175,312、5,216,052、5,252,643、独国特許DE-A-4316611、DE-A-4316622、DE-A-4316876、ヨーロッパ特許EP-A-0589839又はEP-A-0591102において開示されているもの、あるいは3-[4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル]-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン、5,7-ジ-第三ブチル-3-[4-(2-ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラノ-2-オン、3,3'-ビス[5,7-ジ-第三ブチル-3-(4-[2-ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラノ-2-オン]、5,7-ジ-第三ブチル-3-(4-エトキシフェニル)ベンゾフラノ-2-オン、3-(4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン、3-(3,5-ジメチル-4-ピバロイルオキシフェニル)-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン、3-(3,4-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン(イルガノックス(登録商標)HP-136、チバスペシャリティーケミカルズコーポレーション製)及び3-(2,3-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン。

【0140】

9. チオ相乗剤類、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート又はジステアリルチオジプロピオネート。

【0141】

10. 過酸化物の補促剤、例えば-チオジプロピオン酸のエステル類、例えば、ラウリル、ステアリル、ミリスチル又はトリデシル、エステル、メルカプトベンズイミダゾール又は2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジオクタデシルジスルフィド、ペントエリトリトールテトラキス(-ドデシルメルカプト)プロピオネート。

【0142】

11. ポリアミド安定剤、例えばヨウ化物若しくはリン化合物と組み合わさった銅塩及び二価のマンガンの塩、例えばCu I。

【0143】

12. 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、ジシアソジアミド、トリアリルシアヌレート、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、高脂肪酸のアルカリ金属塩とアルカリ土類金属、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、リシノール酸ナトリウム及びパルミチン酸カリウム、ピロカテコール酸アンチモン又はピロカテコール酸亜鉛。

【0144】

13. 核剤、例えば、タルクム、二酸化チタン又は酸化マグネシウムのような金属酸化物類、好ましくはアルカリ土類金属のリン酸塩類、炭酸塩類又は硫酸塩類のような無機物質；モノ-若しくはポリカルボン酸類とそれらの塩、例えば4-第三ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウム又は安息香酸ナトリウムのような有機化合物、イオン共重合体(イオノマー類)のような重合性化合物。

【0145】

14. 充填剤と補強剤、例えば炭酸カルシウム、珪酸類、グラスファイバー類、ガラス球体類、アスベスト類、タルク、カオリン、ウンモ、硫酸バリウム、金属酸化物及び水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉及び他の天然生成物の粉類又は纖維類、合成纖維類。

【0146】

15. 分散剤、ポリエチレン酸化物ワックス又は鉛油。

10

20

30

40

50

## 【0147】

16. 他の添加剤類、例えば、可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、染料、蛍光増白剤、流動添加剤、触媒、流れ調整剤、スリップ剤、架橋剤、架橋促進剤、ハロゲン捕捉剤、発煙抑制剤、難燃剤、帯電防止剤、置換及び非置換のビスベンジリデンソルビトール類のような透明化剤、2,2'-p-フェニレン-ビス(3,1-ベンゾキサジノ-4-オン)のようなベンゾキサジノン紫外線吸収剤、シアソープ(登録商標)3638(CAS#18600-59-4)、そして発泡剤。

## 【0148】

成分(b)のナノスケール充填剤及び成分(c)の添加剤は、また更なる任意の添加剤類は、当業者に公知の方法にしたがって、重合体の基材に配合されても良い。

10

## 【0149】

成分(b)のナノスケール充填剤、成分(c)の添加剤、そして任意の更なる添加剤は、別々に若しくはいっしょに安定化される重合体に添加されて良い。

## 【0150】

本発明の組成物、ナノスケール充填剤を含むは、"ナノ複合材料"として言及されている。ナノ複合材料は多数の個々のナノスケール充填剤の粒子をその中に分散して有する重合体である。当業界においては、このような粒子は小板状粒子、又は小板、又は小板凝集体として言及されている。小板状の粒子の分散度が高いこと、つまり粒子が多大に分散していることが望ましい。

## 【0151】

ナノスケール充填剤は重合体の基材に既知の方法によって配合され得る。つまり本ナノ複合材料は既知の方法によって製造され得る。

20

## 【0152】

例えば、熱可塑性の樹脂、例えば、ポリアミドは、ナノスケール充填剤と乾燥状態で混合され、押出機又はバッチ混合機で溶融配合されて良い。同様に、ナノスケール充填剤は混合装置内で溶融重合体に加えられて良い。ナノスケール充填剤は、そのままあるいはマスター・バッチ若しくは重合体状の担体中濃縮物の形で加えられて良い。通常、重合体溶融物は所望の高い充填剤粒子の分散度を作り出すような条件下(シアリングアクション；shearing action)で混合される。

## 【0153】

所望なら、分散補助剤又は発泡剤がナノ複合材料の形成の間に存在して良い。分散補助剤は公知であり例えば水、オリゴマー状重合体、水分散可能な重合体、ある種の有機化合物である。

30

## 【0154】

所望により、例えば重合体の分子量を増加させる目的又は、ナノスケール充填剤の分散を変える目的で、ナノ複合材料に更なる加工工程を加えて良い。ステップには固体状態の重合化、熱処理、又は連鎖延長剤や架橋剤のような公知の分子量増加剤での処理が含まれる。

## 【0155】

本発明の成分(c)の安定剤及び任意の更なる添加剤は、ナノスケール充填剤と別々若しくはいっしょに重合体の基材に、いずれかの公知の方法、例えば、溶融混合、溶液混合、溶液注型または溶液からの吸着などの方法で適用され、配合されて良い。

40

## 【0156】

例えば、成分(c)の添加剤と任意の更なる添加剤は、成形の前又は後で重合体の基材に配合されるか、又は、引き続く溶媒の蒸発をして又はせずに、溶解又は分散した添加剤の混合物を重合体の基材に適用することによって配合しても良い。成分(c)の添加剤と任意の更なる添加剤はまた、例えば、約2.5ないし約50重量%の濃度でこれらの成分を含むマスター・バッチの形で重合体の基材に加えられ得る。

## 【0157】

例えば、成分(c)の添加剤、任意の更なる添加剤、及び重合体の基材は全て、互いに相

50

溶性溶媒の中に溶解され、ここで溶媒中の重合体の濃度は溶媒の約 5 ないし約 50 重量 % の範囲である。前記溶液は重合体と添加剤のブレンドを含むキャストフィルムを生成するために適当な温度で乾燥される。

【 0 1 5 8 】

あるいは、成分 (c) の添加剤化合物と任意の更なる添加剤は、揮発性の溶媒の中に添加剤を溶かすことによって、重合体の基材の中に混合されて、5 ないし 50 重量 % の添加剤濃度を有する溶液を提供する。前記溶液は次に重合体と混合され、混合物はそれにより乾燥され、添加剤で実質的に均一にコーティングされた重合体の粒子を提供する。コーティングされた重合体粒子は次に押出機へ送られ、該押出機中で混合物は溶融混合され押し出されて、重合体の基材と添加剤を含む押出品が製造される。

10

【 0 1 5 9 】

もし液体の形態であれば、成分 (c) の安定剤は、重合体粒子を液体添加物混合物の中で、前記添加物混合物が重合体粒子の表面で均一に分散するまでかき混ぜることによって、直接重合体粒子に適用され得る。次に、重合体は押出機に送られて、添加剤を含む重合体の基材の押出物を生成し得る。

【 0 1 6 0 】

本発明の組成物はまた、成分 (c) の安定剤、任意の更なる添加剤そして固体重合体材料を押出機にかけ、続いて溶融混合し、溶融混合物を押出すことによっても製造され得る。あるいは、重合体材料と添加剤とを、成分が溶融形態にある温度調節された容器の中で溶融混合し、続いて混合物を冷やして良い。

20

【 0 1 6 1 】

成分 (c) と任意の更なる添加剤は、重合化の前あるいは間に、又は架橋の前に加えても良い。

【 0 1 6 2 】

成分 (c) と任意の更なる添加剤を純粋な形又はワックス、オイル若しくは重合体に封入して、重合体の基材の中に配合され得る。

【 0 1 6 3 】

成分 (c) と任意の更なる添加剤は、重合体の基材に噴霧又は塗布することもできる。それは他の添加剤（例えば上述の従来の添加剤）又はそれらの溶融物を希釈するのに使われ得、その結果、これらの添加剤と共に重合体の基材上に噴霧又は塗布され得る。重合触媒の不活性化の間に噴霧することにより添加することが特に有利であり、噴霧は例えば、不活性化に使用した蒸気を使用して行うことができる。

30

【 0 1 6 4 】

球状に重合化されたポリオレフィン類の場合には、例えば成分 (c) を所望により他の添加剤といっしょにスプレーすることによって適用することが有利であろう。

【 0 1 6 5 】

例えば、成分 (c) と任意の更なる添加剤は、溶融混合することによって成分 (c) の重合体の基材中に配合される。

【 0 1 6 6 】

本発明の組成物は例えば、フィルム類、ファイバー類、リボン類、成形材料、フロフィルとして又は、塗料、接着剤、セメントなどの結合剤として、さまざまな形で用いられ得る。

40

【 0 1 6 7 】

本発明はまた、酸化、熱、光誘発される分解の有害な効果を受け易い、重合体の基材を有效地に安定させる方法であって、該基材中に有効安定化量の

(b) 少なくとも一つのナノスケール充填剤、及び、

(c) 少なくとも一つの立体障害性アミン系光安定剤からなる群から選択される添加剤、を配合することよりなる方法をも提供する。

【 0 1 6 8 】

それゆえ、発明の好ましい実施態様は重合体の基材の酸化、熱、又は光誘発される分解に

50

対する安定剤としての成分 ( b ) 及び ( c ) の使用である。

【 0 1 6 9 】

放射線硬化性組成物におけるナノスケール充填剤と光開始剤との組み合わせについて、低カラーフォーメーションにより測定された相乗効果もまた、観測される。低カラーフォーメーションは、硬化直後、また、酸素、熱、光にさらされた条件下での長期間老化直後に観測される。

【 0 1 7 0 】

それゆえ、本発明はまた、

( a ) 少なくとも一つのエチレン性不飽和重合性化合物、又はカチオン重合性化合物、

( b ) 少なくとも一つのナノスケール充填剤、及び、

( c ) エチレン性不飽和重合性化合物又はカチオン重合性化合物を硬化させるのに適した光開始剤の少なくとも一つ

よりなる組成物を目的ともしている。

【 0 1 7 1 】

適する光開始剤は、例えば、ベンゾフェノン類、-活性化アセトフェノン類、ビスマルホスフィンオキシド類 ( B A P O ) 、モノアシルホスフィノオキシド類 ( M A P O ) 、アルコキシアミン類、チオキサントン類、ベンゾイン類、ベンジルケタール類、ベンゾインエーテル類、-ヒドロキシ-アルキルフェノン類及び-アミノアルキルフェノン類からなる群から選ばれる

【 0 1 7 2 】

陽イオンで硬化可能 ( 重合可能 ) なのは例えばエポキシ類とエポキシ / アクリレートの混成物の類である。

【 0 1 7 3 】

本発明はまた、エチレン性不飽和重合可能な化合物若しくはカチオン重合可能な化合物を硬化させる方法であって、該化合物に

( b ) 少なくとも一つのナノスケール充填剤

( c ) エチレン性不飽和重合性化合物若しくはカチオン重合性化合物を硬化させるのに適した光開始剤の少なくとも一つ

を添加し、そのようにして得られた混合物を紫外線若しくは日光又は日光に等しい光源で照射することよりなる方法をも目的としている。

【 0 1 7 4 】

本発明の好ましい実施態様はそれゆえ、紫外線照射又は日光、又は日光に等しい光源でエチレン性不飽和重合性化合物又はカチオン重合性化合物を硬化させるための光開始剤としての成分 ( b ) 及び成分 ( c ) の使用である。

【 0 1 7 5 】

酸化、熱、又は光誘発される分解に耐性を持つ合成の重合体特に熱可塑性重合体。

【 0 1 7 6 】

光化学的に硬化した本組成物 ( ナノ複合材料 ; n a n o c o m p o s i t e s ) は、着色及び透明ゲルコートとして適している。それらはまた紫外線硬化により製造される薄いコーティングに適している。

【 0 1 7 7 】

相乗効果は、N-アルコキシ立体障害性アミン類とナノスケール充填剤からなる重合体組成物の難燃特性についても観察される。したがって、これらの難燃性組成物も本発明の一つの対象である。

【 0 1 7 8 】

本発明はまた、

( a ) 重合体の基材、

( b ) 少なくとも一つのナノスケール充填剤及び、

( c ) 窒素原子上でアルコキシ基により置換された立体障害性アミン系安定剤、窒素原子上でシクロアルコキシ部分により置換された立体障害性アミン系光安定剤、窒素原子に更

10

20

30

40

50

にヒドロキシ基で置換されたアルコキシが置換した立体障害性アミン系安定剤からなる群より選択される化合物の少なくとも一つ、  
からなる難燃性重合体組成物にも関するものである。

## 【0179】

本難燃性成分は従来の難燃性成分を含んで良い。

## 【0180】

したがって、本発明は、

(a) 重合体の基材、

(b) 少なくとも一つのナノスケール充填剤、

(c) 窒素原子上でアルコキシ基により置換された立体障害性アミン系安定剤、窒素原子上でシクロアルコキシ部分により置換された立体障害性アミン系光安定剤、窒素原子上で更にヒドロキシ基で置換されたアルコキシにより置換された立体障害性アミン系安定剤からなる群より選択される化合物の少なくとも一つ、  
10

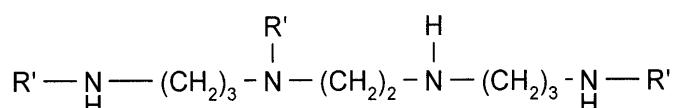
(d) 臭素化合物難燃剤、リンを含む難燃剤そして無機化合物の難燃剤からなる群より選択される少なくとも一つの化合物

からなる難燃性重合体組成物にも関するものである。

## 【0181】

本難燃性組成物の立体障害性アミン類は本明細中に記載されている通りのものである。例えばそれは、式：

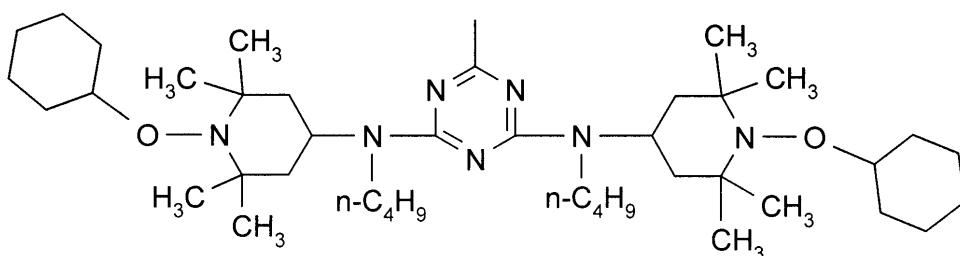
## 【化13】



## 【0182】

(式中、R'は

## 【化14】



を表す。)で表されるものである

## 【0183】

この特定のヒドロカルビルオキシ立体障害性アミン安定剤、C A S # 1 9 1 6 8 0 - 8 1  
- 6、は米国特許N o . 5 , 8 4 4 , 0 2 6 に記載されており、該特許の開示事項は、参考文献としてここに組み込まれている。米国特許N o . 5 , 8 4 4 , 0 2 6 に開示されている他のヒドロカルビルオキシ立体障害性アミン安定剤及びそこに製造方法により規定された生成物もまた、本難燃性組成物に適している。

## 【0184】

本難燃性組成物の中の従来の難燃剤成分、成分(d)は例えば、以下の群から選択される少なくとも一つの化合物である。

テトラフェニルレゾシノールジホスファイト(フィロルフレックス(登録商標)R D P、アクゾノベル社製)、クロロアルキルホスフェートエステル類(アンチブレーズ(登録商標)A B - 1 0 0、アルブライト&ウイルソン社製;フィロル(登録商標)F R - 2、アクゾノベル社製)、ポリ臭素化ジフェニルオキシド(D E - 6 0 F、グレイトレイクス社

10

20

30

40

50

製)、デカブロモジフェニルオキシド( D B D P O 、サイテックス(登録商標) 102E )、三酸化アンチモン( S b<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) ; 五酸化アンチモン( S b<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ) ; トリス[ 3 - プロモ - 2 , 2 - ビス( プロモメチル ) プロピル ] ホスフェート( P B 3 7 0 (登録商標) , F M C 社製 )、トリフェニルホスフェート ; ビスフェノールAのビス( 2 , 3 - ジブロモブロビルエーテル ) ( P E 6 8 )、ポリリン酸アンモニウム( A P P )又は、ホスタフラム(登録商標) A P 7 5 0 、レソルシノールジホスフェートオリゴマー( R D P )、臭素化ホキシ樹脂、エチレン - ビス( テトラブロモタルイミド ) (サイテックス(登録商標) B T - 9 3 )、ビス( ヘキサクロロシクロペニタジエノ ) シクロオクタン( デクロランプラス(登録商標) )、硫酸カルシウム、塩素化パラフィン類、炭酸マグネシウム、リン酸メラミン類、ピロリン酸メラミン類、三酸化モリブデン、酸化亜鉛、1 , 2 - ビス( トリブロモフェノキシ ) エタン( F F 6 8 0 )、テトラブロモ - ビスフェノールA( サイテックス(登録商標) R B 1 0 0 )、水酸化マグネシウム、アルミニウム三水和物、ホウ酸亜鉛、エチレンジアミンジホスフェート( E D A P )、シリカ、シリコン類、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム及びエチレンビス - ( ジブロモ - ノルボルナンジカルボキシミド )、(サイテックス(登録商標) B N - 4 5 1 )。

10

20

30

40

## 【 0 1 8 5 】

以下の実施例は、本発明をより詳細に説明する。それらはどんなやり方であっても本発明を限定するものとして解釈されるべきではない。本発明は本発明の精神と範囲を逸脱しない、特定の実施例のすべての変形と修正形を網羅すると断言する。特に記載のない限りは、部及びパーセンテージは重量による。

20

## 【 0 1 8 6 】

実施例 1 : 安定化ポリアミド

## 【 0 1 8 7 】

添加剤と粘土をライストリツ( L e i s t r i t z ) 社製 2 7 m m ツインスクリュー押出機でポリアミド - 6 , 6 ポリマーへと押出配合する。加工温度は 2 4 6 ° C 、 2 6 0 ° C 、 2 6 0 ° C であり、ダイ温度は 2 6 0 ° C である。射出成形ブラック( 5 0 . 8 m m × 5 0 . 8 m m × 1 . 5 m m )を、 B O Y 5 0 マシン上で製造する。ここで、円筒温度は 2 6 5 ないし 2 7 5 ° C 、ノズル温度は 2 7 5 ° C である。耐候性試験をアトラス C I - 6 5 キセノンアークウェザロメーター( X A W )を用い、操作はインテリアーオート( S A E J 1 8 8 5 )又はエクステリアーオート( S A E J 1 9 6 0 )のどちらかの条件を用いて行なった。どちらの方法も、強い照射( 0 . 5 5 W / m<sup>2</sup> )と高い温度( S A E J 1 8 8 5 で黒色パネル 8 9 ° C 、 S A E J 1 9 6 0 で 7 0 ° C )で操作されたキセノンアークウェザロメーターを用いる。これらの方法間の重大な違いは S A E J 1 9 6 0 での操作サイクルの一部分において水のスプレーが用いられることである。

30

## 【 0 1 8 8 】

色の測定は、 1 0 段階、広視界領域、 A S T M D 1 9 2 5 に従い、鏡面を含むスペクトル光測定器 D C I S F 6 0 0 で行なう。

## 【 0 1 8 9 】

以下の配合物 1 ~ 4 は、ポリアミドを基準とした重量 % で次の添加剤を含む。

## 【 0 1 9 0 】

1 ) 安定化されていない

2 ) 0 . 2 5 % チヌビン(登録商標) 7 7 0 、 0 . 2 5 % チマソルブ(登録商標) 9 4 4 、 0 . 1 2 5 % イルガノックス(登録商標) 1 0 9 8 、 0 . 1 2 5 % イルガフォス(登録商標) 1 6 8

40

3 ) 5 . 0 % ナノマー(登録商標) I . 4 2 E

4 ) 0 . 2 5 % チヌビン(登録商標) 7 7 0 、 0 . 2 5 % チマソルブ(登録商標) 9 4 4 、 0 . 1 2 5 % イルガノックス(登録商標) 1 0 9 8 、 0 . 1 2 5 % イルガフォス(登録商標) 1 6 8 及び 5 . 0 % ナノマー(登録商標) 1 . 4 2 E

## 【 0 1 9 1 】

立体障害性アミン安定剤のチヌビン(登録商標) 7 7 0 とチマソルブ(登録商標) 9 4 4

50

の組み合わせは、熱可塑性プラスチック類の安定化に使用し得る立体障害性アミン安定剤の代表的なものである。

【0192】

エクステリアーキセノン暴露 (SAE J 1960) についてのデルタE結果を以下の表に示す。

【0193】

【表1】

暴露 (kJ/m<sup>2</sup>)

配合物	300	500	750	1000	10
1)	10.7	13.0	14.9	16.9	
2)	10.7	12.3	13.8	15.5	
3)	7.7	12.6	16.5	19.4	
4)	7.3	7.9	7.8	8.7	20

【0194】

ナノスケール充填剤ナノマーI.42Eと共に、立体障害性アミン安定剤のチヌビン770とチマソルブ944の両方を含む配合物4)は低カラーフォームーションで測定された相乗効果の安定化を示すということがわかる。

【0195】

チヌビン770はビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)セバケートである。  
チマソルブ944は、4,4'-ヘキサメチレン-ビス(アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)と2,4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジンの重縮合物である。イルガノックス1098はN,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス-(3-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオナミド))である。イルガフォス168はトリス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ホスファイトである。チヌビン、チマソルブ、イルガノックスそしてイルガフォスはチバスペシャリティーケミカルズ社の登録商標である。

【0196】

ナノマーI.42Eは表面改質のモンモリロナイト鉱物であり、イリノイ州、アーリントンハイツのナノコール社から入手可能である。それは、乾燥粒子サイズ16ないし22ミクロン、比重2.6、黄褐色、98%以上のモンモリロナイト、平均アスペクト比300ないし500、厚さ約1nm、水分12%という特徴を持つ。

【0197】

実施例2：安定化ポリアミド

【0198】

サザンクレイ社より入手可能のナノスケール粘土クロイサイト(Claysite)30Bをさらに使用して、実施例1を繰り返す。

【0199】

配合物1)~4)は実施例1にあるとおりである。

配合物5)は、クロイサイト30Bを5%含む。

10

20

30

40

50

配合物 6 ) は、 0 . 2 5 % チヌビン 7 7 0 、 0 . 2 5 % チマソルブ 9 4 4 、 0 . 1 2 5 % イルガノックス 1 0 9 8 、 0 . 1 2 5 % イルガフォス 1 6 8 及び 5 . 0 % クロイサイト 3 0 B を含有する。

## 【 0 2 0 0 】

エクステリアーキセノン暴露 ( S A E J 1 9 6 0 ) についてのデルタ E 結果を以下の表に示す。

## 【 0 2 0 1 】

## 【 表 2 】

暴露 ( k J / m<sup>2</sup> )

10

配合物	2 8 0	5 0 0	1 0 0 0	1 5 0 0
1 )	1 2 . 7	1 5 . 8	1 9 . 8	2 2 . 4
2 )	1 1 . 6	1 4 . 5	1 7 . 4	1 8 . 7
3 )	6 . 9	9 . 1	1 9 . 8	2 6 . 4
4 )	4 . 8	5 . 3	6 . 6	1 1 . 4
5 )	5 . 3	6 . 3	1 7 . 2	2 4 . 9
6 )	4 . 0	3 . 4	7 . 9	1 6 . 4

20

## 【 0 2 0 2 】

ナノスケール充填剤と共に、立体障害性アミン安定剤のチヌビン 7 7 0 とチマソルブ 9 4 4 の両方を含む配合物 4 ) 及び 6 ) は低カラーフォーメーションで測定された相乗的効果の安定化を示すということがわかる。

## 【 0 2 0 3 】

クロイサイト 3 0 は三元系のアンモニウム塩で改質された天然のモンモリロナイトのナノスケール充填剤である。三元系のアンモニウム塩は  $\text{C H}_3\text{N}^+ (\text{C H}_2\text{C H}_2\text{O H})\text{T C l}^-$  であり、ここで T は水素化牛脂である。乾燥粒子サイズは次に示すとおりである： 1 0 % が 2 ミクロン以下、 5 0 % が 6 ミクロン以下、 9 0 % が 1 3 ミクロン以下。オフホワイト色。疎嵩密度 1 4 . 2 5 1 b s / f t<sup>3</sup> 、充填嵩密度 2 2 . 7 1 1 b s / f t<sup>3</sup> 、比重 1 . 9 8 g / c c 。 X 線  $d_{001} = 1 8 . 5$  。

## 【 0 2 0 4 】

インテリアーキセノン暴露 ( S A E J 1 8 8 5 ) についてのデルタ E 結果を以下の表に示す。

## 【 表 3 】

30

暴露 (k J/m<sup>2</sup>)

配合物	300	600	900	1200	
1)	9. 2	11. 0	12. 3	13. 0	
2)	11. 4	13. 3	14. 5	15. 4	
3)	9. 9	10. 3	11. 1	11. 3	
4)	8. 2	8. 6	8. 6	8. 4	10
5)	6. 2	6. 4	6. 9	7. 1	
6)	4. 9	4. 3	4. 4	4. 4	

ナノスケール充填剤と共に、立体障害性アミン安定剤のチヌビン770とチマソルブ944の両方を含む配合4)と6)は低カラーフォーメーションで測定された相乗的安定化を示すということがわかった。

## 【0205】

20

実施例3：熱可塑性オレフィン類の安定化

## 【0206】

成形、試験片の製造を、顔料、ホスファイト、フェノール性抗酸化剤又はヒドロキシルアミン、ステアリン酸金属塩、紫外線吸収剤又は立体障害性アミン安定剤、又は紫外線吸収剤と立体障害性アミン安定剤の混合物を含む熱可塑性オレフィン(TPO)ペレットの射出成形で行なった。

## 【0207】

顔料により着色されたTPOペレットを、純粋な顔料又は濃縮した顔料、補助添加剤そして商業的に入手可能なTPOから、一般的な多目的スクリュー(24:1L/D)のついたスーパーリアーエムピーエム1'(Superior/MPM1')シングルスクリュー押出機中200°Cで成分を混ぜることにより製造し、水浴中で冷却し、ペレット化した。得られたペレットは射出成形機で約190°Cで、60ミル、2'×2'のブラックへと成形される。

## 【0208】

エチリデンノルボルネンのような三元系成分を含む又は含まないのプロピレンとエチレンの共重合体を含む、その場で反応された共重合体若しくは混合生成物であるゴム改質剤と混合したポリプロピレンからなる顔料で着色されたTPO配合物を、有機リン酸化合物を用いて又用いずにN,N-ジアルキルヒドロキシルアミン又は立体障害性フェノール系抗酸化剤からなるベース安定化システムにより安定化させる。

## 【0209】

30

最終配合物におけるすべての添加剤と顔料の濃度は、樹脂に基づいて重量%で表される。

## 【0210】

40

配合物は、熱可塑性オレフィンのペレットと一つ以上の以下の成分を含む：0.0ないし2.0%の顔料、0.0ないし50.0%のタルク(従来のマイクロスケール充填剤)、0.0ないし10%の改質されたモンモリロナイトのナノスケール充填剤、0.0ないし0.1%のホスファイト、0.0ないし1.25%のフェノール系抗酸化剤、0.0ないし0.1%のヒドロキシルアミン、0.05ないし0.10%のステアリン酸カルシウム、0.0ないし1.25%の紫外線吸収剤、0.0ないし1.25%の立体障害性アミン安定剤(チヌビン770とチマソルブ944)。

## 【0211】

50

成分を押出及び成形に先立ってタンブルドライヤーで乾燥混合させた。テストブラックを金属フレーム中に据え付け、アトラス C i 6 5 キセノンアークウエザロメーター中でブラックパネル温度 70°C、340 nm で 0.55 W/m<sup>2</sup>、及び相対湿度 50% で。断続的に明／暗のサイクルと水の噴霧をして暴露する（自動車技術者協会 S A E J 1 9 6 0 試験法）。試験片を、A S T M D 2 2 4 4 - 7 9 に従う反射率モードにより応用色システム光スペクトル測定器で、約 625 kJ 間隔で色測定を行うことにより試験した。集められたデータはデルタ E、L\*、a\* そして b\* の値を含む。光沢の測定を A S T M D 5 2 3 にしたがって、60° で B Y K - ガードナー 曇り / 光沢計でおこなった。

## 【0212】

ナノスケール充填剤と立体障害性アミン光安定剤の組み合わせを含む T P O テストブラックは、ウエザロメーターの条件下で相乗的に安定化されていることが判明した。 10

## 【0213】

実施例 4：熱可塑性プラスチック類の安定化

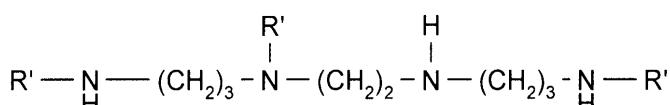
## 【0214】

立体障害性アミン成分を次の立体障害性アミン類に置き換えて実施例 1 ~ 3 を繰り返す。

## 【0215】

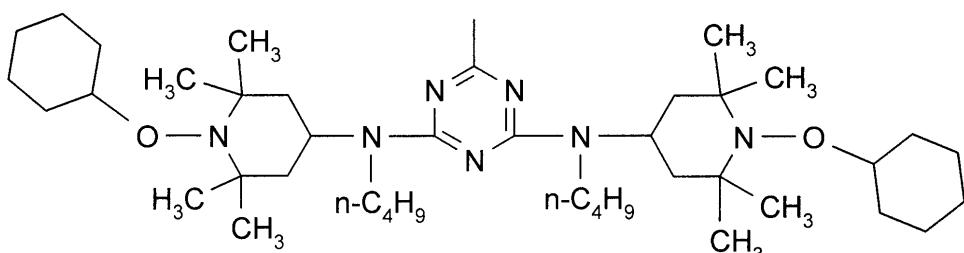
オリゴマーの化合物、4,4'-ヘキサメチレンビス（アミノ-（1-プロピルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン））と2-クロロ-4,6-ビス（ジブチルアミノ）-s-トリアジンを末端基に付加された4,4'-ヘキサメチレンビス（アミノ-（1-プロピルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン））と2,4-ジクロロ-6-[（1-プロピルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル）ブチルアミノ]-s-トリアジンの縮合生成物（以下の対応する N-H 立体障害性アミンの n-プロポキシ誘導体）； 20

## 【化 15】



式中、R' は

## 【化 16】



40

を表す。

## 【0216】

オリゴマーの化合物。4,4'-ヘキサメチレンビス（アミノ-（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン））と2-クロロ-4,6-ビス（ジブチルアミノ）-s-トリアジンを末端付加された2,4-ジクロロ-6-[（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル）ブチルアミノ]-s-トリアジンの縮合生成物；  
ビス（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル）セバケート；  
2,4-ジクロロ-6-第三-オクチルアミノ-s-トリアジンと4,4'-ヘキサメチレンビス（アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン）の重縮合物； 50

1 - ( 2 - 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琥珀酸の重縮合物；

1 - ( 2 - 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琥珀酸の重縮合物と、2 , 4 - ジクロロ - 6 - 第三 - オクチルアミノ - s - トリアジンと4 , 4 ' - ヘキサメチレンビス ( アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン ) の重縮合物との混合物；

ビス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジニ - 4 - イル ) セバケート；

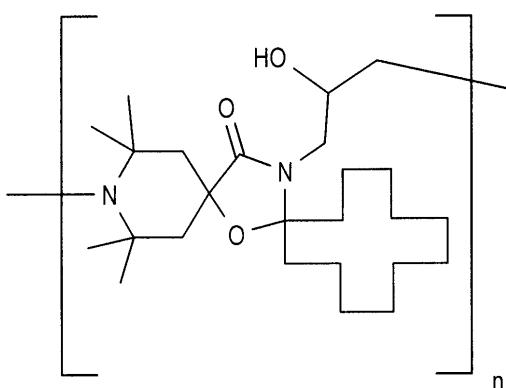
ジ ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジン - 4 - イル ) ( 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) ブチルマロネート；

2 , 4 - ジクロロ - 6 - モルホリノ - s - トリアジンと4 , 4 ' - ヘキサメチレンビス ( 10  
アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン ) の重縮合物；

2 , 4 - ジクロロ - 6 - モルホリノ - s - トリアジンと4 , 4 ' - ヘキサメチレンビス ( 11  
アミノ - ( 1 - メチル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン ) ) の重縮合物；

N , N ' , N ' ' - テトラキス [ ( 4 , 6 - ビス ( ブチル - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 -  
ペンタメチルピペリジン - 4 - イル ) - アミノ - s - トリアジン - 2 - イル ] - 1 , 1 0  
- ジアミノ - 4 , 7 - ジアザデカン；

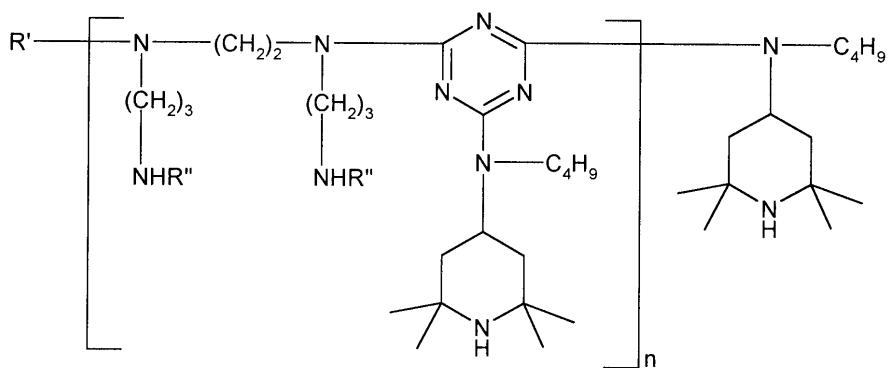
【化 17】



20

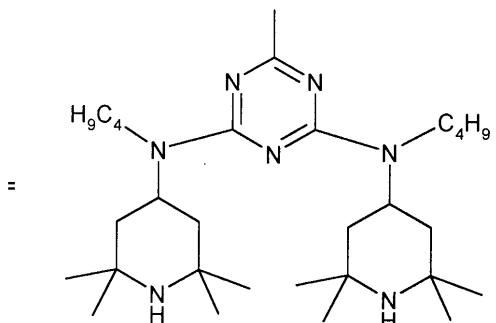
30

【化 18】



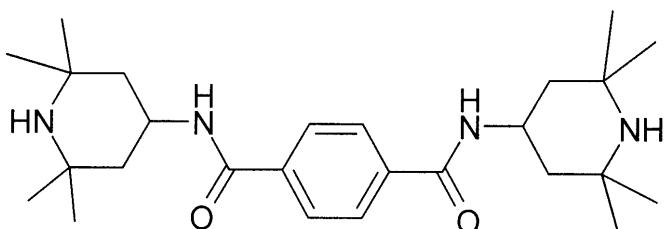
10

式中、R' = R" または水素原子及び、  
R" は



20

であり、  
n は 2 ないし 200 の範囲の数を表す；及び  
【化 19】



30

優れた安定化の結果が得られる。

【0217】

実施例 5：熱可塑性プラスチック類の安定化

【0218】

ポリプロピレンと高密度ポリエチレンでポリアミドと TPO を置き換えて実施例 1 ないし 40 4 を繰り返した。優れた安定化の結果を得た。

【0219】

実施例 6：ポリプロピレン繊維の難燃性

【0220】

繊維グレードのポリプロピレンを、試験添加剤と乾燥混合したあと 234°C で溶融混合し、ペレットにした。すべての配合物は溶融する加工安定化のシステムを含む。十分に配合されペレット化された樹脂をヒルズ研究所モデルの繊維押出機を用いて 246°C で紡糸した。紡糸された 41 フィラメントのトウを最終的なデニールが 615 / 41 となるよう 1 : 3 . 2 の比率で延伸した。

【0221】

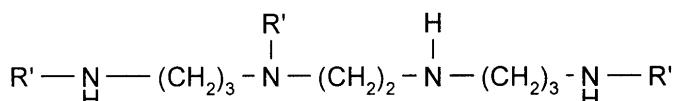
50

繊維を次にロウソンヘンフィル分析編み機 (Lawson-Hemp hill Analyser-knitter) で編み短靴下を作った。各々のサンプルにつき 10 の複製品を N F P A 7 0 1 - 1 9 9 6 の垂直燃焼方法のもと試験した。火が取り除かれた後、編み込まれた短靴下がなくなる秒単位の時間が "アフターフレーム" として報告される。難燃剤が含まれていないプランクサンプルに比較してアフターフレームが短いことが観測されるとき難燃剤としての効率が実証される。素材からのしづくの燃焼時間と重量の減少も記録した。ナノスケール充填剤と N - アルコキシ立体障害性アミン安定剤の両方を含む本組成物は、卓越した難燃特性を示すことをデータが実証している。

N - アルコキシ立体障害性アミン

【化 2 0】

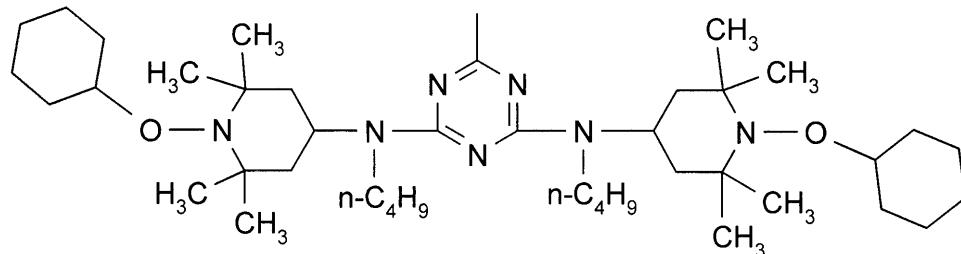
10



(式中、 R' は

【化 2 1】

20



30

を表す。)

は、これは本組成物においては例外的な難燃特性を示すものである。

【0 2 2 2】

実施例 7：ポリプロピレン繊維の難燃性

【0 2 2 3】

更に従来の難燃剤を含めて、実施例 6 を繰り返した。N - アルコキシで置換された立体障害性アミン安定剤に加えて、ハロゲン化物難燃剤が配合物の中に含まれる。典型的な配合物は、N - アルコキシ立体障害性アミンと以下のような難燃剤を含む：トリス (3 - ブロモ - 2 , 2 ビス (ブロモメチル) ブロピル) ホスフェート (FMC P B 3 7 0) ；ビスフェノール A ビス (2 , 3 - ジブロモブロピルエーテル) (P E 6 8) ；デカブロモジフェニルオキシド (D B D P O) ；エチレンビス - テトラブロモフタリミド (サテックス B T - 9 3) ；又はエチレンビス - ジブロモノルボルナン - ジ - カルボキシミド (サテックス B N - 4 5 1) 他の配合はエチレンジアミンジホスフェート (E D A P) のようなリンをベースにした難燃剤を含んでも良い。データは、ナノスケール充填剤、N - アルコキシ立体障害性アミン安定剤そして従来の難燃剤からなる本組成物が優れた難燃特性を示すことを実証した。

【0 2 2 4】

実施例 8：ポリプロピレンの厚い部材の難燃性

【0 2 2 5】

成形グレードのポリプロピレンをテスト用添加剤と乾燥混合し、ペレットへと溶融配合さ

40

50

れる。N-アルコキシ立体障害性アミン安定剤に加えて、ハロゲン化物難燃剤が配合の中に含まれ得る。典型的な配合物はN-アルコキシ立体障害性アミンと以下のような難燃剤を含み得る：トリス（3-ブロモ-2,2ビス（ブロモメチル）プロピル）ホスフェート（FMC PB 370）；ビスフェノールAビス（2,3-ジブロモプロピルエーテル）（PE 68）；デカブロモジフェニルオキシド（DBDPO）；エチレンビス-テトラブロモタリミド（サテックスBT-93）；エチレンビス-ジブロモノルボルナン-ジ-カルボキシミド（サテックスBN-451）。他の配合物は臭素化物難燃剤に加えてSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含み得る。その他の配合物はエチレンジアミンジホスフェート（EDAP）のようなリンをベースとした難燃剤を含んで良い。十分に配合されペレット化された樹脂をワバッシュ（Wabash）圧縮成形機を使い試験片へと圧縮成形した。

10

#### 【0226】

試験ブラックをUL-94垂直燃焼条件のもと試験した。少なくとも3つの複製品を試験した。一回目と二回目の火が取り除かれた後、テストサンプルがなくなるまでの平均時間が秒で報告される。フレーム時間が短いことを観測したとき難燃剤としての効率が実証される。データはナノスケール充填剤とN-アルコキシ立体障害性アミン安定剤の両方を含む本組成物が、優れた難燃剤としての特性を示すことを実証している。更に、ナノスケール充填剤、N-アルコキシ立体障害性アミン安定剤及び従来の難燃剤からなる本組成物もまた優れた難燃特性を示す。本難燃性組成物には優れた光安定性もまた観測された。

20

#### 【0227】 実施例9：難燃性

#### 【0228】

PPの基材をTPOの厚い部材、ABS成形用途及びHIPS（耐衝撃性ポリスチレン）の成形用途に用いられるものから選択される基材で置きかえて実施例8を繰り返した。優れた難燃特性と光安定性が観測された。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
9 January 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/002651 A1(51) International Patent Classification<sup>5</sup>: C08K 13/02 // 13/02, 3;34, 5;34

(21) International Application Number: PCT/EP02/06847

(22) International Filing Date: 20 June 2002 (20.06.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/302,125 29 June 2001 (29.06.2001) US

(71) Applicant (for all designated States except US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): CHIN, Hui [US/US]; 202 Kensington Way, Mount Kisco, NY 10549 (US); SOLERA, Peter, Shebey [US/US]; 20 East Mayer Drive, Suffern, NY 10501 (US); HORSEY, Douglas, Wayne [US/US]; 5 Simpson Road, Briarcliff Manor, NY 10510 (US); KAPRINIDIS, Nikolas [GR/US]; 361 W. 30th Street, Apt. 3A, New York, NY 10001 (US); SITZMANN, Eugene, Valentine [US/US]; 107 Harvard Drive, Hartsdale, NY 10530 (US).

(74) Common Representative: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC., Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KU, KG, KP, KR, KZ, L, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PL, SE, TR), OAPI patent (BJ, BI, CH, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/002651 A1

(54) Title: SYNERGISTIC COMBINATIONS OF NANO-SCALED FILLERS AND HINDERED AMINE LIGHT STABILIZERS

(57) Abstract: Polymer compositions comprising a polymeric substrate and an effective stabilizing amount of a synergistic mixture of a nano-scaled filler and at least one additive selected from the group consisting of the hindered amine light stabilizers are effectively stabilized against the deleterious effects of oxidative, thermal or light-induced degradation.

WO 03/002651

PCT/EP02/06847

- 1 -

Synergistic combinations of nano-scaled fillers and hindered amine light stabilizers

The present invention relates to novel polymer compositions comprising a polymeric substrate, stabilized against the deleterious effects of oxidative, thermal or light-induced degradation, and an effective stabilizing amount of a synergistic mixture of a nano-scaled filler and at least one additive selected from the group consisting of the hindered amine light stabilizers.

The addition of fillers to organic materials, especially polymers, is known and is described for example in R. Gächter, H. Müller (Eds.), *Plastics Additives Handbook*, 3rd ed., pages 525 - 591, Hanser Publishers, Munich 1990. The use of fillers in polymers has the advantage that it is possible to bring about improvement in, for example, the mechanical properties, especially the density, hardness, rigidity or impact strength of the polymer. Since the fillers are often less expensive than the pure polymers, the replacement of part of the expensive pure polymers by fillers also leads to a reduction in the cost of the polymer.

With incorporation of nano-scaled fillers, the mechanical properties of polymers can be improved at a much lower concentration of 5 to 10 % by weight compared to 20 to 50 % by weight with the micro-scaled normal filler particles. Polymers containing nano-scaled fillers show improved surface qualities like gloss, lower tool wear at processing and better conditions for recycling.

Polymer compositions comprising nano-scaled fillers, or nanocomposites, exhibit properties such as good surface appearance, toughness, ductility and tensile strength. However, such polymer compositions do not have long-term stability equal to compositions that comprise traditional micro-scaled fillers. Long-term stability is for example measured by color change or gloss change on long-term aging under exposure to heat, oxygen and light.

WO-A-99/41299 is aimed at a polymer nanocomposite composition of a polyamide and a treated silicate.

WO-A-01/04197 discloses a polyamide composition comprising one or more polyamide polymers or copolymers, one or more layered clay materials, and one or more alkoxylated ammonium cations.

It has now been found that polymeric substrates are stabilized against the deleterious effects of oxidative, thermal or light-induced degradation by incorporation therein of an effective stabilizing amount of a synergistic mixture of a nano-scaled filler and at least one additive selected from the group consisting of the hindered amine light stabilizers. Surprisingly, polymer compositions comprising normal use levels of nano-scaled fillers and at least one additive selected from the group consisting of the hindered amine light stabilizers, upon long-term aging under exposure to heat and light, perform about as well as polymer compositions that comprise normal use levels of traditional micro-scaled fillers and at least one additive selected from the group consisting of the hindered amine light stabilizers.

The instant invention pertains to a polymer composition, stabilized against the deleterious effects of oxidative, thermal or light-induced degradation, which composition comprises

- (a) a polymer substrate,
- (b) at least one nano-scaled filler and
- (c) at least one additive selected from the group consisting of the hindered amine light stabilizers.

The polymer substrates of component (a) are natural or synthetic polymers or copolymers. The substrates of component (a) are for example synthetic polymers, in particular thermoplastic polymers such as polyamides and polyolefins. Polyolefins are for instance polypropylene or polyethylene.

Suitable polymer substrates of component (a) are for example:

1. Polymers of monoolefins and diolefins, for example polypropylene, polyisobutylene, polybut-1-ene, poly-4-methylpent-1-ene, polyvinylcyclohexane, polyisoprene or polybutadiene, as well as polymers of cycloolefins, for instance of cyclopentene or norbornene, polyethylene (which optionally can be crosslinked), for example high density polyethylene (HDPE), high density and high molecular weight polyethylene (HDPE-HMW), high density and ultrahigh molecular weight polyethylene (HDPE-UHMW), medium density polyethylene (MDPE), low density polyethylene (LDPE), linear low density polyethylene (LLDPE), (VLDPE) and (ULDPE).

Polyolefins, i.e. the polymers of monoolefins exemplified in the preceding paragraph, preferably polyethylene and polypropylene, can be prepared by different, and especially by the following, methods:

- a) radical polymerization (normally under high pressure and at elevated temperature).
  - b) catalytic polymerization using a catalyst that normally contains one or more than one metal of groups IVb, Vb, VIb or VIII of the Periodic Table. These metals usually have one or more than one ligand, typically oxides, halides, alcoholates, esters, ethers, amines, alkyls, alkenyls and/or aryls that may be either  $\alpha$ - or  $\sigma$ -coordinated. These metal complexes may be in the free form or fixed on substrates, typically on activated magnesium chloride, titanium (III) chloride, alumina or silicon oxide. These catalysts may be soluble or insoluble in the polymerization medium. The catalysts can be used by themselves in the polymerization or further activators may be used, typically metal alkyls, metal hydrides, metal alkyl halides, metal alkyl oxides or metal alkyloxanes, said metals being elements of groups Ia, IIA and/or IIIa of the Periodic Table. The activators may be modified conveniently with further ester, ether, amine or silyl ether groups. These catalyst systems are usually termed Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metallocene or single site catalysts (SSC).
2. Mixtures of the polymers mentioned under 1), for example mixtures of polypropylene with polyisobutylene, polypropylene with polyethylene (for example PP/HDPE, PP/LDPE) and mixtures of different types of polyethylene (for example LDPE/HDPE).
3. Copolymers of monoolefins and diolefins with each other or with other vinyl monomers, for example ethylene/propylene copolymers, linear low density polyethylene (LLDPE) and mixtures thereof with low density polyethylene (LDPE), propylene/but-1-ene copolymers, propylene/isobutylene copolymers, ethylene/but-1-ene copolymers, ethylene/hexene copolymers, ethylene/methylpentene copolymers, ethylene/heptene copolymers, ethylene/octene copolymers, ethylene/vinylcyclohexane copolymers, ethylene/cycloolefin copolymers (e.g. ethylene/norbornene like COC), ethylene/1-olefins copolymers, where the 1-olefin is generated in-situ; propylene/butadiene copolymers, isobutylene/isoprene copolymers, ethylene/vinylcyclohexene copolymers, ethylene/alkyl acrylate copolymers, ethylene/alkyl methacrylate copolymers, ethylene/vinyl acetate copolymers or ethylene/acrylic acid copolymers and their salts (ionomers) as well as terpolymers of ethylene with propylene and a diene such as

hexadiene, dicyclopentadiene or ethylidene-norbornene; and mixtures of such copolymers with one another and with polymers mentioned in 1) above, for example polypropylene/ethylene-propylene copolymers, LDPE/ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA), LDPE/ethylene-acrylic acid copolymers (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA and alternating or random polyalkylene/carbon monoxide copolymers and mixtures thereof with other polymers, for example polyamides.

4. Hydrocarbon resins (for example C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) including hydrogenated modifications thereof (e.g. tackifiers) and mixtures of polyalkylenes and starch.

Homopolymers and copolymers from 1.) - 4.) may have any stereostructure including syndiotactic, isotactic, hemi-isotactic or atactic; where atactic polymers are preferred. Stereoblock polymers are also included.

5. Polystyrene, poly(p-methylstyrene), poly( $\alpha$ -methylstyrene).

6. Aromatic homopolymers and copolymers derived from vinyl aromatic monomers including styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, all isomers of vinyl toluene, especially p-vinyltoluene, all isomers of ethyl styrene, propyl styrene, vinyl biphenyl, vinyl naphthalene, and vinyl anthracene, and mixtures thereof. Homopolymers and copolymers may have any stereostructure including syndiotactic, isotactic, hemi-isotactic or atactic; where atactic polymers are preferred. Stereoblock polymers are also included.

6a. Copolymers including aforementioned vinyl aromatic monomers and comonomers selected from ethylene, propylene, dienes, nitriles, acids, maleic anhydrides, maleimides, vinyl acetate and vinyl chloride or acrylic derivatives and mixtures thereof, for example styrene/butadiene, styrene/acrylonitrile, styrene/ethylene (interpolymers), styrene/alkyl methacrylate, styrene/butadiene/alkyl acrylate, styrene/butadiene/alkyl methacrylate, styrene/maleic anhydride, styrene/acrylonitrile/methyl acrylate; mixtures of high impact strength of styrene copolymers and another polymer, for example a polyacrylate, a diene polymer or an ethylene/propylene/diene terpolymer; and block copolymers of styrene such as styrene/butadiene/styrene, styrene/isoprene/styrene, styrene/ethylene/butylene/styrene or styrene/ethylene/propylene/styrene.

6b. Hydrogenated aromatic polymers derived from hydrogenation of polymers mentioned under 6.), especially including polycyclohexylethylene (PCHE) prepared by hydrogenating atactic polystyrene, often referred to as polyvinylcyclohexane (PVCH).

6c. Hydrogenated aromatic polymers derived from hydrogenation of polymers mentioned under 6a.).

Homopolymers and copolymers may have any stereostructure including syndiotactic, isotactic, hemi-isotactic or atactic; where atactic polymers are preferred. Stereoblock polymers are also included.

7. Graft copolymers of vinyl aromatic monomers such as styrene or  $\alpha$ -methylstyrene, for example styrene on polybutadiene, styrene on polybutadiene-styrene or polybutadiene-acrylonitrile copolymers; styrene and acrylonitrile (or methacrylonitrile) on polybutadiene; styrene, acrylonitrile and methyl methacrylate on polybutadiene; styrene and maleic anhydride on polybutadiene; styrene, acrylonitrile and maleic anhydride or maleimide on polybutadiene; styrene and maleimide on polybutadiene; styrene and alkyl acrylates or methacrylates on polybutadiene; styrene and acrylonitrile on ethylene/propylene/diene terpolymers; styrene and acrylonitrile on polyalkyl acrylates or polyalkyl methacrylates, styrene and acrylonitrile on acrylate/butadiene copolymers, as well as mixtures thereof with the copolymers listed under 6), for example the copolymer mixtures known as ABS, SAN, MBS, ASA or AES polymers.

8. Halogen-containing polymers such as polychloroprene, chlorinated rubbers, chlorinated and brominated copolymer of isobutylene-isoprene (halobutyl rubber), chlorinated or sulfo-chlorinated polyethylene, copolymers of ethylene and chlorinated ethylene, epichlorohydrin homo- and copolymers, especially polymers of halogen-containing vinyl compounds, for example polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyvinyl fluoride, polyvinylidene fluoride, as well as copolymers thereof such as vinyl chloride/vinylidene chloride, vinyl chloride/vinyl acetate or vinylidene chloride/vinyl acetate copolymers.

9. Polymers derived from  $\alpha,\beta$ -unsaturated acids and derivatives thereof such as polyacrylates and polymethacrylates; polymethyl methacrylates, polyacrylamides and polyacrylonitriles, impact-modified with butyl acrylate.

10. Copolymers of the monomers mentioned under 9) with each other or with other unsaturated monomers, for example acrylonitrile/ butadiene copolymers, acrylonitrile/alkyl acrylate copolymers, acrylonitrile/alkoxyalkyl acrylate or acrylonitrile/vinyl halide copolymers or acrylonitrile/ alkyl methacrylate/butadiene terpolymers.
11. Polymers derived from unsaturated alcohols and amines or the acyl derivatives or acetals thereof, for example polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, polyvinyl stearate, polyvinyl benzoate, polyvinyl maleate, polyvinyl butyral, polyallyl phthalate or polyallyl melamine; as well as their copolymers with olefins mentioned in 1) above.
12. Homopolymers and copolymers of cyclic ethers such as polyalkylene glycols, polyethylene oxide, polypropylene oxide or copolymers thereof with bisglycidyl ethers.
13. Polyacetals such as polyoxymethylene and those polyoxymethylenes which contain ethylene oxide as a comonomer; polyacetals modified with thermoplastic polyurethanes, acrylates or MBS.
14. Polyphenylene oxides and sulfides, and mixtures of polyphenylene oxides with styrene polymers or polyamides.
15. Polyurethanes derived from hydroxyl-terminated polyethers, polyesters or polybutadienes on the one hand and aliphatic or aromatic polyisocyanates on the other, as well as precursors thereof.
16. Polyamides and copolyamides derived from diamines and dicarboxylic acids and/or from aminocarboxylic acids or the corresponding lactams, for example polyamide 4, polyamide 6, polyamide 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, polyamide 11, polyamide 12, aromatic polyamides starting from m-xylene diamine and adipic acid; polyamides prepared from hexamethylene-diamine and isophthalic or/and terephthalic acid and with or without an elastomer as modifier, for example poly-2,4,4,-trimethylhexamethylene terephthalamide or poly-m-phenylene isophthalamide; and also block copolymers of the aforementioned polyamides with polyolefins, olefin copolymers, ionomers or chemically bonded or grafted elastomers; or with polyethers, e.g. with polyethylene glycol, polypropylene glycol or polytetramethylene glycol; as

well as polyamides or copolyamides modified with EPDM or ABS; and polyamides condensed during processing (RIM polyamide systems).

17. Polyureas, polyimides, polyamide-imides, polyetherimids, polyetherimids, polyhydantoins and polybenzimidazoles.

18. Polyesters derived from dicarboxylic acids and diols and/or from hydroxycarboxylic acids or the corresponding lactones, for example polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, poly-1,4-dimethylcyclohexane terephthalate, polyalkylene naphthalate (PAN) and polyhydroxybenzoates, as well as block copolyether esters derived from hydroxyl-terminated polyethers; and also polyesters modified with polycarbonates or MBS. Polyesters and polyester copolymers as defined in U.S. Patent No. 5,807,932 (column 2, line 53 ), incorporated herein by reference.

19. Polycarbonates and polyester carbonates.

20. Polyketones.

21. Polysulfones, polyether sulfones and polyether ketones.

22. Crosslinked polymers derived from aldehydes on the one hand and phenols, ureas and melamines on the other hand, such as phenol/formaldehyde resins, urea/formaldehyde resins and melamine/formaldehyde resins.

23. Drying and non-drying alkyd resins.

24. Unsaturated polyester resins derived from copolymers of saturated and unsaturated dicarboxylic acids with polyhydric alcohols and vinyl compounds as crosslinking agents, and also halogen-containing modifications thereof of low flammability.

25. Crosslinkable acrylic resins derived from substituted acrylates, for example epoxy acrylates, urethane acrylates or polyester acrylates.

26. Alkyd resins, polyester resins and acrylate resins crosslinked with melamine resins, urea resins, isocyanates, isocyanurates, polyisocyanates or epoxy resins.
27. Crosslinked epoxy resins derived from aliphatic, cycloaliphatic, heterocyclic or aromatic glycidyl compounds, e.g. products of diglycidyl ethers of bisphenol A and bisphenol F, which are crosslinked with customary hardeners such as anhydrides or amines, with or without accelerators.
28. Natural polymers such as cellulose, rubber, gelatin and chemically modified homologous derivatives thereof, for example cellulose acetates, cellulose propionates and cellulose butyrates, or the cellulose ethers such as methyl cellulose; as well as rosins and their derivatives.
29. Blends of the aforementioned polymers (polyblends), for example PP/EPDM, Polyamide/EPDM or ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylates, POM/thermoplastic PUR, PC/thermoplastic PUR, POM/acrylate, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 and copolymers, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS or PBT/PET/PC.
30. Naturally occurring and synthetic organic materials which are pure monomeric compounds or mixtures of such compounds, for example mineral oils, animal and vegetable fats, oil and waxes, or oils, fats and waxes based on synthetic esters (e.g. phthalates, adipates, phosphates or trimellitates) and also mixtures of synthetic esters with mineral oils in any weight ratios, typically those used as spinning compositions, as well as aqueous emulsions of such materials.
31. Aqueous emulsions of natural or synthetic rubber, e.g. natural latex or latices of carboxylated styrene/butadiene copolymers.
32. Polysiloxanes such as the soft, hydrophilic polysiloxanes described, for example, in U.S. Patent No. 4,259,467; and the hard polyorganosiloxanes described, for example, in U.S. Patent No. 4,355,147.
33. Polyketimines in combination with unsaturated acrylic polyacetatoacetate resins or with unsaturated acrylic resins. The unsaturated acrylic resins include the urethane acrylates,

polyether acrylates, vinyl or acryl copolymers with pendant unsaturated groups and the acrylated melamines. The polyketimines are prepared from polyamines and ketones in the presence of an acid catalyst.

34. Radiation curable compositions containing ethylenically unsaturated monomers or oligomers and a polyunsaturated aliphatic oligomer.

35. Epoxymelamine resins such as light-stable epoxy resins crosslinked by an epoxy functional coetherified high solids melamine resin such as LSE-4103 (Monsanto).

The polymer substrates of component (a) are in particular selected from the group consisting of thermoplastic polymers, for example polyamides or polyolefins. Polyolefins are for instance polyethylene and polypropylene.

A component (a) of special interest is a polyamide a thermoplastic polyolefin like for example polypropylene or polyethylene; ABS or high impact polystyrene (HIPS).

Nano-scaled fillers are also referred to as "nanoclays" are disclosed for example in U.S. Pat. Nos. 5,853,886 and 6,020,419, the relevant disclosures of which are hereby incorporated by reference.

Nano-scaled fillers of the present invention are for example phyllosilicates or smectite clays, for example organophilic phyllosilicates, naturally occurring phyllosilicates, synthetic phyllosilicates or a mixture of such phyllosilicates. The present nano-scaled fillers are for example montmorillonites, bentonites, beidellites, hectorites, saponites or stevensites.

For example, nano-scaled montmorillonites have a "platey" or platelet structure. The platelets generally have a thickness below about 2 nm. The platelets or particles generally have an average diameter between 20 and 30,000 nm, and a ratio of length to width of between 30,000 : 1 and 20 : 1. Commercially available nano-scaled montmorillonites of such structure are Nanomer® I.42E, available from Nanocor, and Cloisite® 30B, available from Southern Clay.

Nano-scaled fillers possess an extremely large surface with high surface energy. The deactivation of the surface energy and the compatibilization of the nano-scaled fillers with a polymer is therefore even more important than with a common micro-scaled filler in order to avoid coagulation and reach an excellent dispersion of the nano-scaled filled in the polymer. The nano-scaled fillers like the phyllosilicates are made organophilic by ion exchange, for example with alkylammonium salts. Such nano-scaled organophilic phyllosilicates are better swellable and easier to disperse in a polymer matrix.

Treated nano-scaled fillers are also referred to as "treated layered clay material" or "organoclay".

The nano-scaled filler of component (b) is present in the compositions of the present invention at a concentration of 0.5 to 10 % by weight, based on the weight of component (a), for example, 1 to 9 % by weight, for instance 3 to 7 % by weight, for example 5 % by weight, based on the weight of component (a).

The hindered amine light stabilizers (HALS) of component (c) are selected from the group consisting of hindered amines substituted on the N-atom by an alkoxy or cycloalkoxy moiety, hindered amines substituted on the N-atom by an alkoxy which is further substituted with an hydroxy group, and conventional hindered amines where the N-atom is substituted by hydrogen, alkyl, acyl and the like.

Alkoxy is a branched or straight chain radical having up to 25 carbon atoms, for example methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, pentyloxy, isopentyloxy, hexyl-oxo, heptyloxy, octyloxy, decyloxy, tetradecyloxy, hexadecyloxy or octadecyloxy. Present alkoxy may have from 1 to 12, for instance from 1 to 8, e.g. from 1 to 6, carbon atoms.

Cycloalkoxy is for example C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>cycloalkoxy, for example cyclopentyloxy or cyclohexyloxy.

Alkyl is a branched or straight chain radical having up to 25 carbon atoms, for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, isopentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl,

WO 03/002651

PCT/EP02/06847

- 11 -

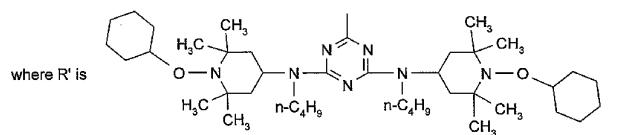
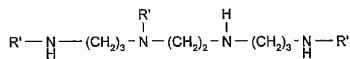
1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, icosyl or docosyl.

The hindered amines substituted on the N-atom by an alkoxy or a cycloalkoxy moiety are well known in the art. These are described in detail in United States Patent No. 5,204,473, the relevant parts of which are incorporated herein by reference.

The hindered amines substituted on the N-atom by an alkoxy, cycloalkoxy or benzyloxy moiety which are useful in the instant invention include the following:

bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate;  
bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate;  
1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-octadecylaminopiperidine;  
2,4-bis[(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-6-(2-hydroxyethyl)-amino-s-triazine;  
bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) adipate;  
the oligomeric compound which is the condensation product of 4,4'-hexamethylene-bis(amino-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine) and 2,4-dichloro-6-[(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazine end-capped with 2-chloro-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazine;  
the oligomeric compound which is the condensation product of 4,4'-hexamethylene-bis(amino-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine)) and 2,4-dichloro-6-[(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazine end-capped with 2-chloro-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazine;  
the oligomeric compound which is the condensation product of 4,4'-hexamethylene-bis(amino-(1-propyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine)) and 2,4-dichloro-6-[(1-propyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazine end-capped with 2-chloro-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazine (the n-propoxy derivative of the corresponding N-H hindered amine below);  
the oligomeric compound which is the condensation product of 4,4'-hexamethylene-bis(amino-(1-acetoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine)) and 2,4-dichloro-6-[(1-acetoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazine end-capped with 2-chloro-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazine;  
1-methoxy-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;

1-octyloxy-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;  
 1-cyclohexyloxy-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;  
 1-methoxy-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;  
 1-octyloxy-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;  
 1-cyclohexyloxy-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;  
 bis(1-heptyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate;  
 bis(1-nonyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate;  
 bis(1-dodecyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate;  
 N,N',N'''-tratrakis[4,6-bis(butyl-1-octyloxy-2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-amino-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecane; and



This specific hydrocarboxy hindered amine stabilizer, CAS # 191680-81-6, is described in U.S. Patent No. 5,844,026.

The hindered amines substituted on the N-atom by a hydroxy-substituted alkoxy moiety which are useful in the instant invention include the following:

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;  
 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;  
 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;  
 bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate;  
 bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) adipate;  
 bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) succinate;

bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) glutarate; and  
2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-N-butylamino]-6-(2-hydroxyethylamino)-s-triazine.

Conventional hindered amines useful in the present invention include the following:

the oligomeric compound which is the condensation product of 4,4'-hexamethylenebis-(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine) and 2,4-dichloro-6-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazine end-capped with 2-chloro-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazine;  
bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate;  
polycondensation product of 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine);  
polycondensation product of 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid;  
polycondensation product of 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine) and 1,2-dibromoethane;  
mixture of bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate and the polycondensation product of 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine);  
mixture of the polycondensation product of 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid with the polycondensation product of 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine);  
bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl) sebacate;  
di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl) (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonate;  
4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;  
4-stearyoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;  
tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) nitrilotriacetate;  
tetrakis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) 1,2,3,4-butanetetracarboxylate;  
tetrakis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl) 1,2,3,4-butanetetracarboxylate;  
polycondensation product of 2,4-dichloro-6-morpholino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine);  
polycondensation product of 2,4-dichloro-6-morpholino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-(1-methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine));

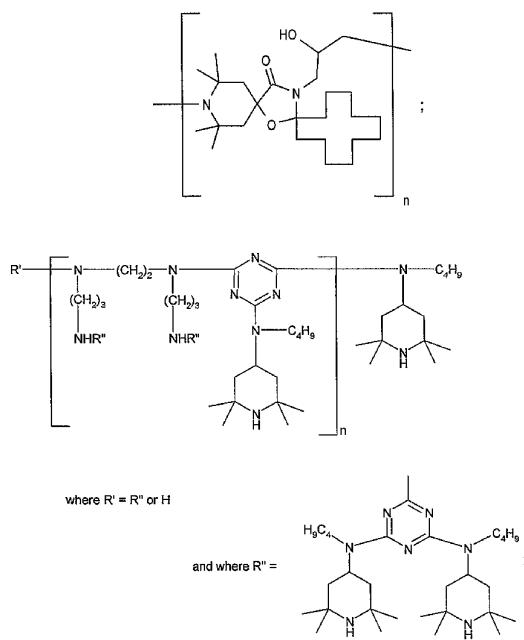
N,N',N'',N'''-tetrakis[(4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-amino-s-triazin-2-yl)-1,10-diamino-4,7-diazadecane;  
octamethylene bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-carboxylate);  
N-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-n-dodecylsuccinimide;  
N-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl-n-dodecylsuccinimide;  
N-1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-n-dodecylsuccinimide;  
4-C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>alkanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;  
polycondensation product of 2,4-dichloro-6-cyclohexylamino-s-triazine and 4,4'-hexamethyl-  
lenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine);  
1,5-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,5-diaza-4-oxopropane;  
copolymer of methyl methacrylate, ethyl acrylate and 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl acry-  
late;  
copolymer of N-octadecylmaleimide, styrene and N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)male-  
imide;  
1,3,5-tris[3-(2,2,6,6-piperidin-4-ylamino)-2-hydroxy-propyl] isocyanurate;  
olefin copolymer containing units derived from N-[2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)oxal-  
amid-1-yl]maleimide;  
2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro[5,1,11,2]heneicosane;  
C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>alkyl 3-(2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro[5,1,11,2]heneicosane-  
20-yl)propionate;  
reaction product of epichlorohydrin and 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro-  
[5,1,11,2]heneicosane;  
1,3-di(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) 2,4-ditridecyl butanetetracarboxylate;  
1,3-di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl) 2,4-ditridecyl butanetetracarboxylate;  
polycondensation product of 3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-  
undecane, tetramethyl 1,2,3,4-butanetetra-carboxylate and 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-  
piperidine;  
polycondensation product of 3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-  
undecane, tetramethyl 1,2,3,4-butanetetra-carboxylate and 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-hydroxy-  
piperidine;  
1,4-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-2,2-dimethyl-1,4-diaza-4-oxopropane;  
reaction product of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine and tetramethylolacetylenediurea;  
1,6-hexamethylenebis[N-formyl-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amine];  
copolymer of N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)maleimide and a C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>-alpha-olefin;

WO 03/002651

PCT/EP02/06847

- 15 -

poly[3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)propyl-methyl-siloxane];  
 polycondensation product of 2,4-dichloro-6-[N-butyl-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-  
 amino]-s-triazine and 1,10-diamino-4,7-diazadecane;  
 dodecyl 3-(2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-daza-21-oxo-dispiro[5,1,11,2]heneicosane-20-yl)-  
 propionate;

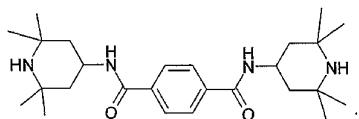


n is a number from the range from 2 to 200; and

WO 03/002651

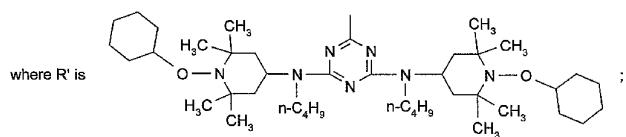
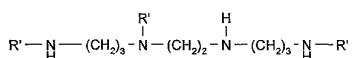
PCT/EP02/06847

- 16 -



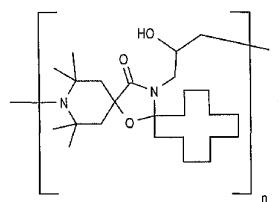
For instance, the hindered amines useful in the present invention include:

the oligomeric compound which is the condensation product of 4,4'-hexamethylenebis-(amino-(1-propyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine)) and 2,4-dichloro-6-[(1-propyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazine end-capped with 2-chloro-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazine (the n-propoxy derivative of the corresponding N-H hindered amine below);



the oligomeric compound which is the condensation product of 4,4'-hexamethylenebis-(amino-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine)) and 2,4-dichloro-6-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazine end-capped with 2-chloro-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazine; bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate; polycondensation product of 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine); polycondensation product of 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid;

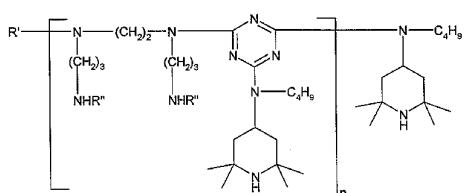
mixture of bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate and the polycondensation product of 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine);  
mixture of the polycondensation product of 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid with the polycondensation product of 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine);  
bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl) sebacate;  
di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl) (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonate;  
polycondensation product of 2,4-dichloro-6-morpholino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine);  
polycondensation product of 2,4-dichloro-6-morpholino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-(1-methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine));  
N,N',N'',N'''-tetrakis[(4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-amino-s-triazin-2-yl)-1,10-diamino-4,7-diazadecane;



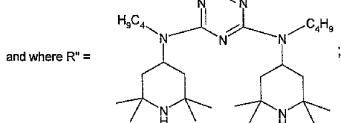
WO 03/002651

PCT/EP02/06847

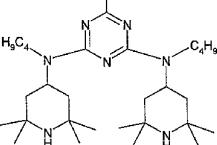
- 18 -



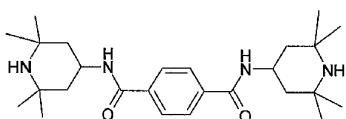
where R' = R'' or H



and where R'' =



n is a number from the range from 2 to 200; and



Preferably, component (c) is a 1:1 mixture of bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate and the polycondensation product of 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine).

It is contemplated that mixtures of the N-alkoxy or cyclohexyloxy substituted hindered amines; mixtures of the N-hydroxy-alkoxy substituted hindered amines; and mixtures of these two types of hindered amines can be used in the instant invention. Indeed, mixtures of these types of hindered amines along with conventional hindered amines where the N-atom is substituted by hydrogen, alkyl, acyl and the like are also contemplated as being useful in this invention.

Additionally, the stabilized composition may also include at least one stabilizer selected from the group consisting of additional hindered amine light stabilizers, ultraviolet light absorbers, phenolic antioxidants, organic phosphorus stabilizers, aminic antioxidants, hydroxylamine stabilizers, nitrone stabilizers, benzofuranone stabilizers and amine oxide stabilizers.

Accordingly, the instant invention also pertains to a polymer composition, stabilized against the deleterious effects of oxidative, thermal or light-induced degradation, which composition comprises

- (a) a polymer substrate,
- (b) at least one nano-scaled filler,
- (c) at least one additive selected from the group consisting of the hindered amine light stabilizers, and
- (d) at least one additive selected from the group consisting of additional hindered amine light stabilizers, ultraviolet light absorbers, phenolic antioxidants, organic phosphorus stabilizers, aminic antioxidants, hydroxylamine stabilizers, nitrone stabilizers, benzofuranone stabilizers and amine oxide stabilizers.

The ultraviolet light absorbers (UVA's or UV absorbers), of component (d) are for example selected from the group consisting of benzotriazole, benzophenone,  $\alpha$ -cyanoacrylate, oxanilide, s-triazine, cinnamate, malonate, benzoate, salicylate and benzoxazin-4-one ultraviolet light absorbers.

The UV absorbers of component (d) are for example selected from the group consisting of benzotriazole, benzophenone and s-triazine ultraviolet light absorbers.

The UV absorbers are well known in the field of stabilization of substrates from degradation caused by exposure to actinic radiation. Examples of UV absorbers which may be used in the present invention include the following:

- a) 4-octyloxy-2-hydroxybenzophenone;
- b) 4-methoxy-2-hydroxybenzophenone;
- c) 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazole;
- d) 2-(2-hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazole;

- e) 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylophenyl)-2H-benzotriazole;
- f) octyl 3-(benzotriazol-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate;
- g) 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazole;
- h) 2-(2-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazole;
- i) 5-chloro-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazole;
- j) 5-chloro-2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-methylphenyl)-2H-benzotriazole;
- k) 2-(2-hydroxy-3-sec-butyl-5-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazole;
- l) 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-2H-benzotriazole;
- m) 2-(2-hydroxy-3-dodecyl-5-methylphenyl)-2H-benzotriazole;
- n) 2-[2-hydroxy-3,5-di( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)phenyl]-2H-benzotriazole;
- o) 2-[2-hydroxy-3-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-5-tert-octylphenyl]-2H-benzotriazole;
- p) 2-[2-hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-( $\omega$ -hydroxy-octa(ethyleneoxy)carbonyl)ethyl]phenyl]-2H-benzotriazole;
- q) 2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-(octyloxy)carbonyl]ethyl)phenyl]-2H-benzotriazole;
- r) 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate;
- s) 4-methoxy-2,2'-dihydroxybenzophenone;
- t) 4,4'dimethoxy-2,2'-dihydroxybenzophenone;
- u) 2,4-bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazine;
- v) 2,4-diphenyl-6-(2-hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-s-triazine;
- w) 2,4-bis(2,4-dimethylphenyl)-6-[2-hydroxy-4-(3-tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-s-triazine; and
- x) 2,4-bis(2,4-dimethylphenyl)-6-[2-hydroxy-4-(3-tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-5- $\alpha$ -cumylphenyl]-s-triazine.

In another embodiment, the UV absorber is

- a) 4-octyloxy-2-hydroxybenzophenone;
- b) 4-methoxy-2-hydroxybenzophenone;
- d) 2-(2-hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazole;
- o) 2-[2-hydroxy-3-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-5-tert-octylphenyl]-2H-benzotriazole;
- p) 2-[2-hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-( $\omega$ -hydroxy-octa(ethyleneoxy)carbonyl)ethyl]phenyl]-2H-benzotriazole; or
- q) 2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-(octyloxy)carbonyl]ethyl)phenyl]-2H-benzotriazole.

WO 03/002651

PCT/EP02/06847

- 21 -

Hydroxylamine stabilizers are disclosed for example in U.S. Patent Nos. 4,590,231; 4,612,393; 4,649,221; 4,668,721; 4,691,015; 4,696,964; 4,703,073; 4,720,517; 4,757,102; 4,782,105; 4,831,134; 4,876,300; 5,006,577; 5,019,285; 5,064,883; 5,185,448 and 5,235,556.

Nitrona stabilizers are described in U.S. Pat. No. 4,898,901.

A specific amine oxide is for example Genox™ EP, a di(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)alkyl methyl amine oxide, CAS# 204933-93-7.

For example U.S. Pat. Nos. 4,666,962; 4,666,963; 4,678,826; 4,753,972; 4,757,102; 4,760,179; 4,929,657; 5,057,563; 5,021,479; 5,045,583 and 5,185,448 disclose the use of various substituted hydroxylamine stabilizers towards the stabilization of organic materials.

For example U.S. Patent Nos. 5,081,300; 5,162,408; 5,844,029; 5,880,191 and 5,922,794 disclose saturated hydrocarbon amine oxide stabilizers.

The benzofuranone stabilizers are those disclosed for example in U.S. Patent Nos. 4,325,863; 4,338,244; 5,175,312; 5,216,052; 5,252,643; 5,369,159; 5,488,117; 5,356,966; 5,367,008; 5,428,162; 5,428,177; 5,614,572; 5,883,165 or 5,616,920, all incorporated herein by reference, or 3-(4-(2-acetoxyethoxy)phenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 5,7-di-tert-butyl-3-(4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl)benzofuran-2-one, 3,3'-bis(5,7-di-tert-butyl-3-(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)benzofuran-2-one), 5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-one, 3-(4-acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 3-(3,5-dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 3-(2,3-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 3-(2,3-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one.

Examples of such antioxidants and hydroxylamines include the following:

4,4'-di- $\alpha$ -cumyl-diphenylamine (CAS # 10081-67-1)  
mono- and dialkylated tert-butyl/tert-octyl-diphenylamines (IRGANOX® L57),  
n-octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,  
neopentanetetrayl tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),  
di-n-octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate,

1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate,  
thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),  
1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene,  
3,6-dioxacetamethylene bis(3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),  
2,6-di-tert-butyl-p-cresol,  
2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-tert-butylphenol),  
1,3,5-tris(2,6-dimethyl-4-tert-butyl-3-hydroxybenzyl) isocyanurate,  
1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane,  
1,3,5-tris[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)ethyl] isocyanurate,  
3,5-di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitol,  
hexamethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),  
1-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-3,5-di(octylthio)-s-triazine,  
N,N'-hexamethylene-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide),  
calcium bis(ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate),  
ethylene bis[3,3-di(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)butyrate],  
octyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetate,  
bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazide,  
N,N'-bis[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)-ethyl]oxamide, and  
N,N-dialkylhydroxylamine prepared from di(hydrogenated tallow)amine by direct oxidation.

For example, the phenolic antioxidant is  
neopentanetetrayl tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),  
n-octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,  
1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene,  
1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate,  
2,6-di-tert-butyl-p-cresol or  
2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-tert-butylphenol).

The effective amount of component (c), in combination with the optional stabilizers selected from additional hindered amine light stabilizers, ultraviolet light absorbers, phenolic antioxidants, organic phosphorus stabilizers, aminic antioxidants, hydroxylamine stabilizers, nitrone stabilizers, benzofuranone stabilizers and amine oxide stabilizers, in the present compositions is 0.01 to 10% by weight based on the weight of component (a); for example 0.1 to 2%

by weight based on the polymer of component (a); for instance 0.1 to 1.0% by weight based on component (a).

Further in addition to component (b), the present stabilized compositions may comprise other traditional additives selected from, for example, other antioxidants, other UV absorbers, other hindered amines, other phosphites or phosphonites, benzofuran-2-ones, thiosynergists, polyamide stabilizers, metal stearates, nucleating agents, fillers, reinforcing agents, lubricants, emulsifiers, dyes, pigments, optical brighteners, flame retardants, antistatic agents, blowing agents and the like, such as the materials listed below, or mixtures thereof. These optional further additives are present from 0.01 to 10 % by weight; preferably from 0.025 to 5 % by weight, and most preferably from 0.1 to 3 % by weight, based on the total weight of the composition.

These other traditional additives are selected from, for example:

1. Antioxidants

1.1. Alkylated monophenols, for example 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-butyl-4,6-di-methylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-tricyclohexylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyphenol, nonylphenols which are linear or branched in the side chains, for example, 2,6-di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-dimethyl-6-(1-methylundec-1-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1-methylheptadec-1-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1-methyltridec-1-yl)phenol and mixtures thereof.

1.2. Alkythiomethylphenols, for example 2,4-dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydroquinones and alkylated hydroquinones, for example 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-amylhydroquinone, 2,6-diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-tert-

WO 03/002651

PCT/EP02/06847

- 24 -

butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl stearate, bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) adipate.

1.4. Tocopherols, for example  $\alpha$ -tocopherol,  $\beta$ -tocopherol,  $\gamma$ -tocopherol,  $\delta$ -tocopherol and mixtures thereof (Vitamin E).

1.5. Hydroxylated thiodiphenyl ethers, for example 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-thiobis(4-octylphenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-thiobis-(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfide.

1.6. **Alkylidenebisphenols**, for example 2,2'-methylenebis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), 2,2'-methylenebis(6-*tert*-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-methylenebis[4-methyl-6-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-methylenebis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-methylenebis(4,6-di-*tert*-butylphenol), 2,2'-ethyldenebis(4,6-di-*tert*-butylphenol), 2,2'-ethyldenebis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-methylenebis[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-methylenebis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-methylenebis(2,6-di-*tert*-butylphenol), 4,4'-methylenebis(6-*tert*-butyl-2-methylphenol), 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butane, 2,6-bis(3-*tert*-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butane, 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-3-n-dodecylmercaptobutane, ethylene glycol bis[3-(3-bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)butyrate)], bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)dicyclopentadiene, bis[2-(3-*tert*-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-6-*tert*-butyl-4-methylphenyl]terephthalate, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butane, 2,2-bis-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutane, 1,1,5,5-tetra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentane.

tyl-4-hydroxybenzyl-phosphoric acid dioctadecyl ester and 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphoric acid monoethyl ester, calcium-salt.

1.8. Hydroxybenzylated malonates, for example dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonate, di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonate, di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate, bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate.

1.9. Aromatic hydroxybenzyl compounds, for example 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzene, 1,4-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.

1.10. Triazine compounds, for example 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurate, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate.

1.11. Benzylphosphonates, for example dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonate, the calcium salt of the monoethyl ester of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acid.

1.12. Acylaminophenols, for example 4-hydroxy-lauric acid anilide, 4-hydroxy-stearic acid anilide, 2,4-bis-octylmercapto-6-(3,5-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazine and octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbamate.

1.13. Esters of  $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonenediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl) isocyanurate, N,N'-bis(hydr-

oxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.14. Esters of  $\beta$ -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionic acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, *n*-octanol, *i*-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiidiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl) isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.15. Esters of  $\beta$ -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiidiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.16. Esters of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl acetic acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiidiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.17. Amides of  $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid e.g. N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylenediamide, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylenediamide, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazide, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyloxy)ethyl]oxamide (Nau-gard<sup>®</sup>XL-1 supplied by Uniroyal).

1.18. Ascorbic acid (vitamin C)

1.19. Aminic antioxidants, for example N,N'-di-isopropyl-p-phenylenediamine, N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1-

ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-phenylenediamine, N,N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine, N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine, N,N'-bis(2-naphthyl)-p-phenylenediamine, N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-(1-methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, 4-(p-toluenesulfamoyl)diphenylamine, N,N'-dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine, diphenylamine, N-allyldiphenylamine, 4-isopropoxydiphenylamine, N-phenyl-1-naphthylamine, N-(4-tert-octylphenyl)-1-naphthylamine, N-phenyl-2-naphthylamine, octylated diphenylamine, for example p,p'-di-tert-octyl diphenylamine, 4-n-butylaminophenol, 4-butrylaminophenol, 4-nanoylaminophenol, 4-dodecanoylaminophenol, 4-octadecanoylaminophenol, bis(4-methoxyphenyl)amine, 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, 1,2-bis[(2-methylphenyl)amino]ethane, 1,2-bis(phenylamino)propane, (o-tolyl)biguanide, bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amine, tert-octylated N-phenyl-1-naphthylamine, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyl/tert-octyl-diphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated nonyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated dodecylphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated isopropyl/isohexylphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated tert-butylphenylamines, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, phenothiazine, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyl/tert-octylphenothiazines, a mixture of mono- and dialkylated tert-octyl-phenothiazines, N-allylphenothiazin, N,N,N',N'-tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-ene, N,N-bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperid-4-yl)-hexamethylenediamine, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)sebacate, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-one, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol.

## 2. UV absorbers and light stabilizers

2.1. 2-(2-Hydroxyphenyl)-2H-benzotriazoles, for example known commercial hydroxyphenyl-2H-benzotriazoles and benzotriazoles as disclosed, for example in, United States Patent Nos. 3,004,896; 3,055,896; 3,072,585; 3,074,910; 3,189,615; 3,218,332; 3,230,194; 4,127,586; 4,226,763; 4,275,004; 4,278,589; 4,315,848; 4,347,180; 4,383,863; 4,675,352; 4,681,905; 4,853,471; 5,268,450; 5,278,314; 5,280,124; 5,319,091; 5,410,071; 5,436,349; 5,516,914; 5,554,760; 5,563,242; 5,574,166; 5,607,987; 5,977,219 and 6,166,218 such as 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(3,5-di-t-butyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(2-hydroxy-5-t-butylphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(2-hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazole, 5-chloro-2-(3,5-di-t-butyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole, 5-chloro-2-(3-t-

butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(3-sec-butyl-5-t-butyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(3,5-di-t-amyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(3,5-bis- $\alpha$ -cumyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(3-t-butyl-2-hydroxy-5-( $\omega$ -hydroxy-octa-(ethyleneoxy)carbonyl-ethyl)-phenyl)-2H-benzotriazole, 2-(3-dodecyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(3-t-butyl-2-hydroxy-5-(2-octyloxy carbonyl)ethylphenyl)-2H-benzotriazole, dodecylated 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(3-t-butyl-2-hydroxy-5-(2-octyloxy carbonyl)ethylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole, 2-(3-tert-butyl-5-(2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl)ethyl)-2-hydroxyphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole, 2-(3-t-butyl-2-hydroxy-5-(2-methoxycarbonyl)ethylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole, 2-(3-t-butyl-2-hydroxy-5-(2-methoxycarbonyl)ethylphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(3-t-butyl-5-(2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl)ethyl)-2H-benzotriazole, 2-(3-t-butyl-2-hydroxy-5-(2-isooctyloxy carbonyl)ethyl)phenyl-2H-benzotriazole, 2,2'-methylene-bis(4-t-octyl-(6-2H-benzotriazol-2-yl)phenol), 2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-t-octylphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(2-hydroxy-3-t-octyl-5- $\alpha$ -cumylphenyl)-2H-benzotriazole, 5-fluoro-2-(2-hydroxy-3,5-di- $\alpha$ -cumylphenyl)-2H-benzotriazole, 5-chloro-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-t-octylphenyl)-2H-benzotriazole, 2-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-(2-isooctyloxy carbonyl)ethylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole, 5-trifluoromethyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-t-octylphenyl)-2H-benzotriazole, 5-trifluoromethyl-2-(2-hydroxy-5-t-octylphenyl)-2H-benzotriazole, 5-trifluoromethyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-t-octylphenyl)-2H-benzotriazole, methyl 3-(5-trifluoromethyl-2H-benzotriazol-2-yl)-5-t-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate, 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-t-butylphenyl)-2H-benzotriazole, 5-trifluoromethyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-t-butylphenyl)-2H-benzotriazole, 5-trifluoromethyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-2H-benzotriazole, 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-2H-benzotriazole and 5-phenylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-2H-benzotriazole.

2.2. 2-Hydroxybenzophenones, for example the 4-hydroxy, 4-methoxy, 4-octyloxy, 4-decyloxy, 4-dodecyloxy, 4-benzoyloxy, 4,2',4'-trihydroxy and 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy derivatives.

2.3. Esters of substituted and unsubstituted benzoic acids, as for example 4-tertbutyl-phenyl salicylate, phenyl salicylate, octylphenyl salicylate, dibenzoyl resorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl) resorcinol, benzoyl resorcinol, 2,4-di-tert-butylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, hexadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, 2-methyl-4,6-di-tert-butylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate.

2.4. Acrylates and malonates, for example,  $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylic acid ethyl ester or isooctyl ester,  $\alpha$ -carbomethoxy-cinnamic acid methyl ester,  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxy-cinnamic acid methyl ester or butyl ester,  $\alpha$ -carbomethoxy-p-methoxy-cinnamic acid methyl ester, N-( $\beta$ -carbomethoxy- $\beta$ -cyanovinyl)-2-methyl-indoline, Sanduvor<sup>®</sup> PR25, dimethyl p-methoxybenzylidenemalonate (CAS# 7443-25-6), and Sanduvor<sup>®</sup> PR31, di-(1,2,2,6,6-penta-methylpiperidin-4-yl) p-methoxybenzylidenemalonate (CAS #147783-69-5).

2.5. Nickel compounds, for example nickel complexes of 2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], such as the 1:1 or 1:2 complex, with or without additional ligands such as n-butylamine, triethanolamine or N-cyclohexylidethanolamine, nickel dibutylthiocarbamate, nickel salts of the monoalkyl esters, e.g. the methyl or ethyl ester, of 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonic acid, nickel complexes of ketoximes, e.g. of 2-hydroxy-4-methylphenyl undecylketoxime, nickel complexes of 1-phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, with or without additional ligands.

2.6. Sterically hindered amine stabilizers, for example 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 1-allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 1-benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) succinate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonate, the condensate of 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid, linear or cyclic condensates of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) nitrilotriacetate, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylate, 1,1'-(1,2-ethanediyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl) malonate, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dione, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) sebacate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) succinate, linear or cyclic condensates of N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, the condensate of 2-chloro-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-

aminopropylamino)ethane, 8-acetyl-3-dodecyl-7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-dione, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dione, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione, a mixture of 4-hexadecyloxy- and 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, a condensation product of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, a condensation product of 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine as well as 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]decano, a reaction product of 7,7,9,9-tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decano and epichlorohydrin, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl-2-(4-methoxyphenyl)ethene, N,N'-bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine, diester of 4-methoxy-methylene-malonic acid with 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-hydroxypiperidine, poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxane, reaction product of maleic acid anhydride- $\alpha$ -olefin-copolymer with 2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidine or 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-aminopiperidine.

The sterically hindered amine may also be one of the compounds described for example in GB-A-2 301 106 as component I-a), I-b), I-c), I-d), I-e), I-f), I-g), I-h), I-i), I-j), I-k) or I-l), in particular the light stabilizer 1-a-1, 1-a-2, 1-b-1, 1-c-1, 1-c-2, 1-d-1, 1-d-2, 1-d-3, 1-e-1, 1-f-1, 1-g-1, 1-g-2 or 1-k-1 listed on pages 68 to 73 of said GB-A-2 301 106.

The sterically hindered amine may also be one of the compounds described for example in EP-A-0 782 994, for example compounds as described in claims 10 or 38 or in Examples 1 to 12 or D-1 to D-5 therein.

2.7. Sterically hindered amines substituted on the N-atom by a hydroxy-substituted alkoxy group, for example compounds such as 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, the reaction product of 1-oxyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine with a carbon radical from tert-amylalcohol, 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate, bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) adipate, bis(1-(2-hydroxy-2-

methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) succinate, bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) glutarate and 2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-N-butylamino]-6-(2-hydroxyethylamino)-s-triazine.

2.8. oxamides, for example 4,4'-dioctyloxoxanilide, 2,2'-diethoxyxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilide and its mixture with 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilide, mixtures of o- and p-methoxy-disubstituted oxanilides and mixtures of o- and p-ethoxy-disubstituted oxanilides.

2.9. Tris-aryl-o-hydroxyphenyl-s-triazines, for example known commercial tris-aryl-o-hydroxyphenyl-s-triazines and triazines as disclosed in, WO-A-96/28431; EP-A-0 434 608, EP-A-0 941 989; GB-A-2 317 893, United States Patent Nos. 3,843,371; 4,619,956; 4,740,542; 5,096,489; 5,106,891; 5,298,067; 5,300,414; 5,354,794; 5,461,151; 5,476,937; 5,489,503; 5,543,518; 5,556,973; 5,597,854; 5,681,955; 5,726,309; 5,942,626; 5,959,008; 5,998,116 and 6,013,704; for example 4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazine, Cyasorb® 1164, Cytec Corp, 4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-s-triazine, 2,4-bis(2,4-dihydroxyphenyl)-6-(4-chlorophenyl)-s-triazine, 2,4-bis[2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-6-(4-chlorophenyl)-s-triazine, 2,4-bis[2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-6-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2,4-bis[2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-6-(4-bromophenyl)-s-triazine, 2,4-bis[2-hydroxy-4-(2-acetoxyethoxy)phenyl]-6-(4-chlorophenyl)-s-triazine, 2,4-bis(2,4-dihydroxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2,4-bis(4-biphenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxycarbonylethylideneoxypyhenyl)-s-triazine, 2-phenyl-4-[2-hydroxy-4-(3-sec-butyl-2-hydroxypropyloxy)phenyl]-6-[2-hydroxy-4-(3-sec-amyloxy-2-hydroxypropyloxy)phenyl]-s-triazine, 2,4-bis(2,4-dimethylphenyl)-6-[2-hydroxy-4-(3-benzyloxy-2-hydroxypropyloxy)phenyl]-s-triazine, 2,4-bis(2,4-dimethylphenyl)-6-[2-hydroxy-4-(3-nonyloxy-2-hydroxypropyloxy)-5- $\alpha$ -cumylphenyl]-s-triazine (\* denotes a mixture of octyloxy, nonyloxy and decyloxy groups), methylenebis-(2,4-bis(2,4-dimethylphenyl)-6-[2-hydroxy-4-(3-butyl-2-hydroxypropyloxy)phenyl]-s-triazine}, methylene bridged dimer mixture bridged in the 3:5', 5:5' and 3:3' positions in a 5:4:1 ratio, 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-isooctyloxycarbonylisopropylideneoxypyhenyl)-s-triazine, 2,4-bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-hexyloxy-5- $\alpha$ -cumylphenyl)-s-triazine, 2-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,6-bis[2-hydroxy-4-(3-butyl-2-hydroxypropyloxy)phenyl]-s-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-sec-butyl-2-hydroxypropyloxy)phenyl]-s-triazine.

phenyl]-s-triazine, mixture of 4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-2-(2-hydroxy-4-(3-dodecyloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl)-s-triazine and 4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-2-(2-hydroxy-4-(3-tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl)-s-triazine, Tinuvin® 400, Ciba Specialty Chemicals Corp., 4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-2-(2-hydroxy-4-(3-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxypropoxy)-phenyl)-s-triazine and 4,6-diphenyl-2-(4-hexyloxy-2-hydroxyphenyl)-s-triazine.

3. **Metal deactivators**, for example N,N'-diphenyloxamide, N-salicylal-N'-salicyloyl hydrazine, N,N'-bis(salicyloyl) hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl) hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, bis(benzylidene)oxalyl dihydrazide, oxanilide, isophthaloyl dihydrazide, sebacyl bisphenylhydrazide, N,N'-diacetyl adipoyl dihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)oxalyl dihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionyl dihydrazide.

4. **Phosphites and phosphonites**, for example triphenyl phosphite, diphenyl alkyl phosphites, phenyl dialkyl phosphites, tris(nonylphenyl) phosphite, trilauryl phosphite, trioctadecyl phosphite, distearyl pentaerythritol diphosphite, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite, diisodecyl pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritol diphosphite, diisodecyloxy pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl) pentaerythritol diphosphite, bis(2,4,6-tris(tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite, tristearyl sorbitol triphosphite, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-biphenylene diphosphonite, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-dibenzod[f,l]-[1,3,2]dioxaphosphhepin, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzod[d,g][1,3,2]dioxaphosphocin, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl) methyl phosphite, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl) ethyl phosphite, 2,2',2"-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphite], 2-ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphite.

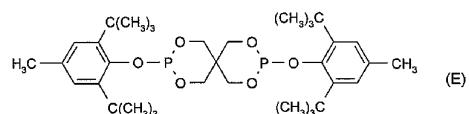
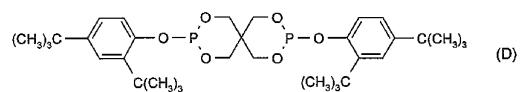
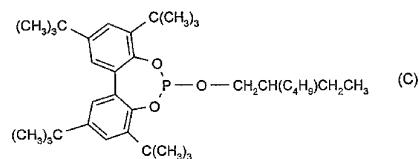
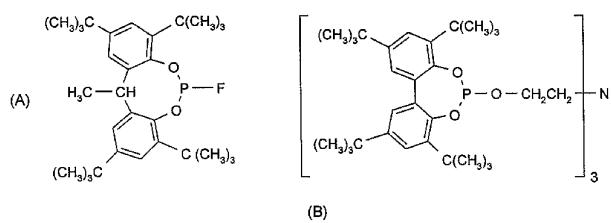
Especially preferred are the following phosphites:

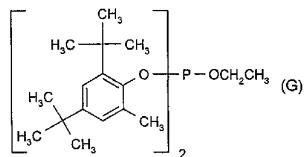
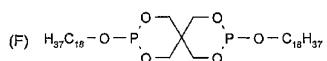
Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite (Irgafos®168, Ciba Specialty Chemicals Corp.), tris(nonylphenyl) phosphite,

WO 03/002651

PCT/EP02/06847

- 33 -





5. Hydroxylamines, for example N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditetradecylhydroxylamine, N,N-dihexadecylhydroxylamine, N,N-dioctadecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N-heptadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N-methyl-N-octadecylhydroxylamine and the N,N-dialkylhydroxylamine derived from hydrogenated tallow amine.

6. Nitrones, for example N-benzyl- $\alpha$ -phenylnitrene, N-ethyl- $\alpha$ -methylnitrene, N-octyl- $\alpha$ -heptylnitrene, N-lauryl- $\alpha$ -undecylnitrene, N-tetradecyl- $\alpha$ -tridecylnitrene, N-hexadecyl- $\alpha$ -pentadecylnitrene, N-octadecyl- $\alpha$ -heptadecylnitrene, N-hexadecyl- $\alpha$ -heptadecylnitrene, N-octadecyl- $\alpha$ -pentadecylnitrene, N-heptadecyl- $\alpha$ -heptadecylnitrene, N-octadecyl- $\alpha$ -hexadecylnitrene, N-methyl- $\alpha$ -heptadecylnitrene and the nitrene derived from N,N-dialkylhydroxylamine derived from hydrogenated tallow amine.

7. Amine oxides, for example amine oxide derivatives as disclosed in U.S. 5,844,029 and 5,880,191; didecyl methyl amine oxide, tridecyl amine oxide, tridodecyl amine oxide and trihexadecyl amine oxide.

8. Benzofuranones and indolinones, for example those disclosed in U.S. 4,325,863; 4,338,244; 5,175,312; 5,216,052; 5,252,643; DE-A-4 316 611; DE-A-4 316 622; DE-A-4 316 876; EP-A-0 589 839 or EP-A-0 591 102 or 3-[4-(2-acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]benzofuran-2-one, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-one], 5,7-di-tert-

butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-one, 3-(4-acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 3-(3,5-dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 3-(3,4-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one [Irganox® HP-136, Ciba Specialty Chemicals Corp.], and 3-(2,3-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one.

9. Thiosynergists, for example dilauryl thiodipropionate or distearyl thiodipropionate.

10. Peroxide scavengers, for example esters of  $\beta$ -thiodipropionic acid, for example the lauryl, stearyl, myristyl or tridecyl esters, mercaptobenzimidazole or the zinc salt of 2-mercapto-benzimidazole, zinc dibutylidithiocarbamate, dioctadecyl disulfide, pentaerythritol tetrakis( $\beta$ -dodecylmercapto)propionate.

11. Polyamide stabilizers, for example copper salts in combination with iodides and/or phosphorus compounds and salts of divalent manganese, for example Cul.

12. Basic co-stabilizers, for example melamine, polyvinylpyrrolidone, dicyandiamide, triallyl cyanurate, urea derivatives, hydrazine derivatives, amines, polyamides, polyurethanes, alkali metal salts and alkaline earth metal salts of higher fatty acids, for example, calcium stearate, zinc stearate, magnesium behenate, magnesium stearate, sodium ricinoleate and potassium palmitate, antimony pyrocatecholate or zinc pyrocatecholate.

13. Nucleating agents, for example inorganic substances such as talcum, metal oxides such as titanium dioxide or magnesium oxide, phosphates, carbonates or sulfates of, preferably, alkaline earth metals; organic compounds such as mono- or polycarboxylic acids and the salts thereof, e.g. 4-tert-butylbenzoic acid, adipic acid, diphenylacetic acid, sodium succinate or sodium benzoate; polymeric compounds such as ionic copolymers (ionomers).

14. Fillers and reinforcing agents, for example calcium carbonate, silicates, glass fibres, glass bulbs, asbestos, talc, kaolin, mica, barium sulfate, metal oxides and hydroxides, carbon black, graphite, wood flour and flours or fibers of other natural products, synthetic fibers.

15. Dispersing Agents, such as polyethylene oxide waxes or mineral oil.

16. Other additives, for example plasticizers, lubricants, emulsifiers, pigments, dyes, optical brighteners, rheology additives, catalysts, flow-control agents, slip agents, crosslinking agents, crosslinking boosters, halogen scavengers, smoke inhibitors, flameproofing agents, antistatic agents, clarifiers such as substituted and unsubstituted bisbenzylidene sorbitols, benzoxazinone UV absorbers such as 2,2'-p-phenylene-bis(3,1-benzoxazin-4-one), Cya-sorb® 3638 (CAS# 18600-59-4), and blowing agents.

The nano-scaled fillers of component (b) and the additives of component (c), as well as further optional additives, may be incorporated into the polymeric substrate according to methods known to those skilled in the art.

The nano-scaled fillers of component (b), additives of component (c), and optional further additives may be added to the polymer to be stabilized either separately or together.

The compositions of this invention, comprising nano-scaled fillers, are referred to as "nanocomposites". A nanocomposite is a polymer which has dispersed therein a plurality of individual nano-scaled filler particles. In the art, such particles are referred to as platelet particles or platelets or aggregates of platelets. It is desirable to have a high degree of dispersion of platelet particles, that is large separation of the particles.

The nano-scaled fillers may be incorporated into the polymeric substrate, that is the present nanocomposites may be prepared, by known means.

For example, a thermoplastic, for instance a polyamide, may be dry-mixed with the nano-scaled filler and melt compounded with an extruder or a batch mixer. Likewise, the nano-scaled filler may be added to the molten polymer in a mixing device. The nano-scaled filler may be added neat or in the form of a masterbatch or concentrate in a polymeric carrier. Generally, the polymer melt is mixed under conditions (shearing action) so as to produce a desired high degree of filler particle dispersion.

If desired, a dispersion aid or expanding agent may be present during the formation of the nanocomposite. Dispersion aids are known, for example water, oligomeric polymers, water dispersible polymers, and certain organic compounds.

Optionally, additional processing steps may be performed on the nanocomposite, for example in order to increase the molecular weight of the polymer or to alter the dispersion of the nano-scaled fillers. Steps include solid state polymerization, heat treatment, or treatment with known molecular weight increasing agents such as chain extension agents or crosslinking agents.

The present stabilizers of component (c) of this invention and optional further additives may be applied to or incorporated in the polymeric substrate either separately or together with the nano-scaled filler, by any known methods, e.g. by melt blending, solution blending, solution casting and adsorption from solution.

For example, additives of component (c) and optional further additives may be incorporated in the polymeric substrate before or after molding or also by applying the dissolved or dispersed additive mixture to the polymeric substrate, with or without subsequent evaporation of the solvent. Additives of component (c) and optional further additives can also be added to the polymeric substrate in the form of a masterbatch which contains these components in a concentration of, for example, about 2.5 % to about 50 % by weight.

For example, the additives of component (c), optional further additives and the polymeric substrate may all be dissolved in a mutually compatible solvent wherein the concentration of polymer in the solvent ranges from about 5 to about 50 % by weight of the solvent. The solution may then be dried at an appropriate temperature to produce a cast film containing a blend of polymer and the additive(s).

Alternatively, additive compounds of component (c) and optional further additives are blended into a polymeric substrate by dissolving the additive(s) in a volatile solvent to provide a solution with an additive concentration of 5 to 50 % by weight. The solution is then mixed with the polymer and the mixture is dried thereby providing polymer particles which are substantially evenly coated with additive(s). The coated polymer particles may then be fed to an extruder wherein the mixture is melt blended and extruded to produce an extrudate containing the polymeric substrate and additive(s).

If in a liquid form, the stabilizers of component (c) may be applied directly to polymer particles by stirring the polymer particles in the liquid additive mixture until the additive mixture is

WO 03/002651

PCT/EP02/06847

- 38 -

evenly dispersed on the surface of the polymer particles. The polymer may then be fed to an extruder to produce an extrudate of polymer substrate containing the additives.

The compositions of this invention may also be prepared by submitting the stabilizers of component (c), optional further additives and solid polymeric material to an extruder followed by melt blending and extruding the molten mixture. Alternatively, the polymeric material and additives may be melt blended in a thermostatted vessel where the components are in molten form, followed by cooling of the mixture.

Component (c) and optional further additives can also be added before or during the polymerization or before crosslinking.

Component (c) and optional further additives can be incorporated into the polymeric substrate in pure form or encapsulated in waxes, oils or polymers.

Component (c) and optional further additives can also be sprayed or coated onto the polymeric substrate. It may be used to dilute other additives (for example the conventional additives indicated above) or their melts so that it can be sprayed or coated together with these additives onto the polymeric substrate. Addition by spraying during the deactivation of the polymerization catalysts is particularly advantageous, it being possible to carry out spraying using, for example, the steam used for deactivation.

In the case of spherically polymerized polyolefins it may, for example, be advantageous to apply component (c) optionally together with other additives, by spraying.

For instance, component (c) and optional further additives are incorporated into the polymeric substrate of component (c) by melt blending.

Compositions of the present invention can be used in various forms, for example as films, fibers, ribbons, molded materials, profiles or as binders for paints, adhesives or cement.

The present invention also provides for a process for effectively stabilizing a polymeric substrate subject to the deleterious effects of oxidative, thermal or light-induced degradation, which process comprises incorporating therein an effective stabilizing amount of

- (b) at least one nano-scaled filler, and
- (c) at least one additive selected from the groups consisting of the hindered amine light stabilizers.

A preferred embodiment of the present invention is therefore the use of components (b) and (c) as stabilizers for polymeric substrates against oxidative, thermal or light-induced degradation.

Synergistic effects are also observed, as measured by low color formation, with combinations of nano-scaled fillers and photoinitiators in radiation curable compositions. Low color formation is observed upon curing as well as upon long-term aging under exposure to oxygen, heat and light.

Accordingly, the present invention also is aimed at a composition comprising

- (a) at least one ethylenically unsaturated polymerizable compound or cationically polymerizable compound,
- (b) at least one nano-scaled filler, and
- (c) at least one photoinitiator suitable for curing ethylenically unsaturated polymerizable compounds or cationically polymerizable compounds.

The suitable photoinitiators are for example selected from the group consisting of the benzophenones,  $\alpha$ -activated acetophenones, bisacylphosphinoxides (BAPO), monoacylphosphinoxides (MAPO), alkoxamines, thioxanthones, benzoin, benzil ketals, benzoin ethers,  $\alpha$ -hydroxy-alkylphenones and  $\alpha$ -aminoalkylphenones.

Cationically curable (polymerizable) are for example epoxies and epoxy/acrylate hybrids.

The present invention is also aimed at a process for curing ethylenically unsaturated polymerizable compounds or cationically polymerizable compounds, which process comprises adding to said compounds

- (b) at least one nano-scaled filler, and
- (c) at least one photoinitiator suitable for curing ethylenically unsaturated polymerizable compounds or cationically polymerizable compounds, and

WO 03/002651

PCT/EP02/06847

- 40 -

irradiating the mixture so obtained with ultraviolet radiation or daylight or with light sources equivalent to daylight.

A preferred embodiment of the present invention is therefore the use of components (b) and (c) as photoinitiators for curing ethylenically unsaturated polymerizable compounds or cationically polymerizable compounds with ultraviolet radiation or daylight or with light sources equivalent to daylight.

synthetic polymers, especially thermoplastic polymers, against oxidative, thermal or light-induced degradation.

The present photochemically cured compositions (nanocomposites) are suitable as pigmented or clear gel coats. They are suitable for thin coatings prepared by UV curing.

Synergistic effects are also observed towards flame-retardant properties of polymer compositions comprising N-alkoxy hindered amines and nano-scaled fillers. Accordingly, these flame-retardant compositions are also a subject of the present invention.

The instant invention also pertains to a flame retardant polymer composition which comprises

- (a) a polymer substrate,
- (b) at least one nano-scaled filler, and
- (c) at least one compound selected from the group consisting of hindered amine stabilizers substituted on the N-atom by an alkoxy, hindered amine stabilizers substituted on the N-atom by a cycloalkoxy moiety, and hindered amine stabilizers substituted on the N-atom by an alkoxy which is further substituted with an hydroxy group.

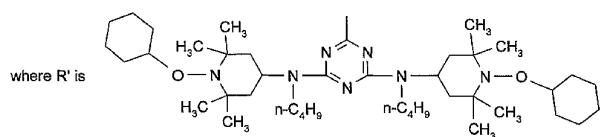
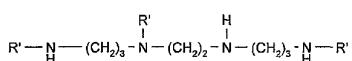
The present flame-retardant compositions may further comprise traditional flame retardants.

Accordingly, the instant invention also pertains to a flame retardant polymer composition which comprises

- (a) a polymer substrate,
- (b) at least one nano-scaled filler,

- (c) at least one compound selected from the group consisting of hindered amine stabilizers substituted on the N-atom by an alkoxy, hindered amine stabilizers substituted on the N-atom by a cycloalkoxy moiety, and hindered amine stabilizers substituted on the N-atom by an alkoxy which is further substituted with an hydroxy group, and
- (d) at least one compound selected from the group consisting of brominated flame retardants, phosphorus containing flame retardants and inorganic flame retardants.

The hindered amines of the present flame-retardant compositions are as described herein. It is for example, of the formula



This specific hydrocarboxyloxy hindered amine stabilizer, CAS # 191680-81-6, is described in U.S. Patent No. 5,844,026, the disclosure of which is hereby incorporated by reference. Other hydrocarboxyloxy hindered amine stabilizers disclosed in U.S. Pat. No. 5,844,026 and products-by-process disclosed therein, are also suitable in the present flame-retardant compositions.

The traditional flame retardant component of the present flame retardant compositions, component (d), is for example at least one compound selected from the group consisting of tetraphenyl resorcinol diphosphite (FYROLFLEX® RDP, Akzo Nobel); chloroalkyl phosphate esters (ANTIBLAZE® AB-100, Albright & Wilson; FYROL® FR-2, Akzo Nobel); polybromi-

nated diphenyl oxide (DE-60F, Great Lakes Corp.); decabromodiphenyl oxide (DBDPO; SAYTEX® 102E); antimony trioxide (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); antimony pentoxide (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); tris[3-bromo-2,2-bis(bromomethyl)propyl] phosphate (PB 370®, FMC Corp.); triphenyl phosphate; bis(2,3-dibromopropyl ether) of bisphenol A (PE68); ammonium polyphosphate (APP) or (HOSTAFLAM® AP750); resorcinol diphosphate oligomer (RDP); brominated epoxy resin; ethylene-bis(tetrabromophthalimide) (SAYTEX® BT-93); bis(hexachlorocyclopentadiene)cyclooctane (DECLORANE PLUS®); calcium sulfate; chlorinated paraffins; magnesium carbonate; melamine phosphates; melamine pyrophosphates; molybdenum trioxide; zinc oxide; 1,2-bis(tri-bromophenoxy)ethane (FF680); tetrabromo-bisphenol A (SAYTEX® RB100); magnesium hydroxide; alumina trihydrate; zinc borate; ethylenediamine diphosphate (EDAP); silica; silicones; calcium silicate; magnesium silicate and ethylene bis-(dibromo-norbornanedicarboximide), (SAYTEX® BN-451).

The following Examples illustrate the invention in more detail. They are not to be construed as limiting the instant invention in any manner whatsoever. The invention is declared to cover all changes and modifications of the specific examples which do not constitute departure from the spirit and scope of the invention. Unless otherwise noted, parts and percentages are by weight.

Example 1: Stabilized polyamide.

The additives and clays are extrusion compounded into polyamide-6,6 polymer with a Leistritz 27 mm twin screw extruder; processing temperatures are 246°C, 260°C, 260°C, with a die temperature of 260°C. Injection molded plaques (50.8 mm x 50.8 mm x 1.5 mm) are prepared on a BOY 50 machine, barrel temperature 265 - 275°C, nozzle temperature is 275°C. Accelerated weathering utilized an Atlas Cl-65 xenon arc weatherometer (XAW), operated in either interior auto (SAE J1885) or exterior auto (SAE J1960) conditions. Both methods utilize a xenon arc weatherometer operated at high irradiance (0.55 W/m<sup>2</sup>) and temperature (black panel 89°C for SAE J1885, 70°C for SAE J1960). A significant difference between these methods is the use of a water spray during part of the operating cycle with SAE J1960.

Color measurements are made with a DCI SF600 spectrophotometer operated at 10 degree, large area view, specular included per ASTM D1925.

Formulations 1-4 contain the following additives in percent by weight based on polyamide:

- 1) unstabilized.
- 2) 0.25 % Tinuvin® 770, 0.25 % Chimassorb® 944, 0.125 % Irganox® 1098, 0.125 % Irgafos® 168.
- 3) 5.0 % Nanomer® I.42E.
- 4) 0.25 % Tinuvin® 770, 0.25 % Chimassorb® 944, 0.125 % Irganox® 1098, 0.125 % Irgafos® 168 and 5.0 % Nanomer® 1.42E.

The combination of hindered amine stabilizers, Tinuvin® 770 and Chimassorb® 944, are representative of hindered amine stabilizers that may be used for thermoplastics stabilization.

Delta E results for exterior xenon exposure (SAE J1960) are found in the table below:

Formulation	Exposure (kJ/m <sup>2</sup> )			
	300	500	750	1000
1)	10.7	13.0	14.9	16.9
2)	10.7	12.3	13.8	15.5
3)	7.7	12.6	16.5	19.4
4)	7.3	7.9	7.8	8.7

It is seen that formulation 4) containing both the hindered amine stabilizers Tinuvin 770 and Chimassorb 944 as well as the nano-scaled filler Nanomer I. 42E exhibit synergistic stabilization as measured by low color formation.

Tinuvin® 770 is bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) sebacate. Chimassorb® 944 is the polycondensation product of 4,4'-hexamethylene-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine) and 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine. Irganox® 1098 is N,N'-hexane-1,6-diybis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamide). Irgafos® 168 is tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite. Tinuvin®, Chimassorb®, Irganox® and Irgafos® are registered trademarks of Ciba Specialty Chemicals.

Nanomer® I.42E is a surface modified montmorillonite mineral, available from Nanocor, Arlington Heights, Illinois. It is characterized by a dry particle size of 16 - 22 microns, specific gravity 2.6, tan color, greater than 98 % montmorillonite, average aspect ratio 300 -500, thickness ca. 1 nm, 12 % moisture.

Example 2: Stabilized polyamide.

Example 1 is repeated with the additional use of the nano-scaled clay Cloisite 30B, available from Southern Clay.

Formulations 1)-4) are as in Example 1.

Formulation 5) contains 5 % Cloisite 30B.

Formulation 6) contains 0.25 % Tinuvin® 770, 0.25 % Chimassorb® 944, 0.125 % Irganox® 1098, 0.125 % Irgafos® 168 and 5.0 % Cloisite® 30B.

Delta E results for exterior xenon exposure (SAE J1960) are found in the table below:

Formulation	Exposure (kJ/m <sup>2</sup> )			
	280	500	1000	1500
1)	12.7	15.8	19.8	22.4
2)	11.6	14.5	17.4	18.7
3)	6.9	9.1	19.8	26.4
4)	4.8	5.3	6.6	11.4
5)	5.3	6.3	17.2	24.9
6)	4.0	3.4	7.9	16.4

It is seen that formulations 4) and 6), containing both the hindered amine stabilizers Tinuvin 770 and Chimassorb 944 as well as a nano-scaled filler, exhibit synergistic stabilization as measured by low color formation.

Cloisite® 30B is a natural montmorillonite nano-scaled filler modified with a ternary ammonium salt. The ternary ammonium salt is  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{TCI}$ , where T is hydrogenated tallow. Dry particle size are as follows: 10 % less than 2 microns, 50 % less than 6 microns.

90 % less than 13 microns. Off white color. Loose bulk density 14.25 lbs/ft<sup>3</sup>, packed bulk density 22.71 lbs/ft<sup>3</sup>, specific gravity 1.98 g/cc. X-ray  $d_{001}$  = 18.5 Angstroms.

Delta E results for interior xenon exposure (SAE J1885) are found in the table below:

Formulation	Exposure (kJ/m <sup>2</sup> )			
	300	600	900	1200
1)	9.2	11.0	12.3	13.0
2)	11.4	13.3	14.5	15.4
3)	9.9	10.3	11.1	11.3
4)	8.2	8.6	8.6	8.4
5)	6.2	6.4	6.9	7.1
6)	4.9	4.3	4.4	4.4

It is seen that formulations 4) and 6), containing both the hindered amine stabilizers Tinuvin® 770 and Chimassorb® 944 as well as a nano-scaled filler, exhibit synergistic stabilization as measured by low color formation.

Example 3: Stabilization of thermoplastic olefins.

Molded test specimens are prepared by injection molding thermoplastic olefin (TPO) pellets containing pigments, a phosphite, a phenolic antioxidant or hydroxylamine, a metal stearate, ultraviolet light absorbers or a hindered amine stabilizer or a mixture of UV absorber and hindered amine stabilizer.

Pigmented TPO pellets are prepared from pure pigment or pigment concentrate, co-additives and commercially available TPO by mixing the components in a Superior/MPM 1" single screw extruder with a general all-purpose screw (24:1 L/D) at 200°C, cooled in a water bath and pelletized. The resulting pellets are molded into 60 mil, 2"x2" plaques at about 190°C on a BOY 30M Injection Molding Machine.

Pigmented TPO formulation composed of polypropylene blended with a rubber modifier where the rubber modifier is an in-situ reacted copolymer or blended product containing co-polymers of propylene and ethylene with or without a ternary component such as ethylidene

norbornene are stabilized with a base stabilization system consisting of an N,N-dialkyl-hydroxylamine or a hindered phenolic antioxidant with or without an organophosphorus compound.

All additive and pigment concentrations in the final formulation are expressed as weight per cent based on the resin.

Formulations contain thermoplastic olefin pellets and one or more of the following components: 0.0 to 2.0% pigment, 0.0 to 50.0% talc (traditional micro-scaled filler), 0.0 to 10% modified montmorillonite nano-scaled filler, 0.0 to 0.1% phosphite, 0.0 to 1.25% phenolic antioxidant, 0.0 to 0.1% hydroxylamine, 0.05 to 0.10 calcium stearate, 0.0 to 1.25% UV absorber, 0.0 to 1.25% hindered amine stabilizer (Tinuvin® 770 and Chimassorb® 944).

The components are dry-blended in a tumble dryer prior to extrusion and molding. Test plaques are mounted in metal frames and exposed in an Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer at 70°C black panel temperature, 0.55 W/m<sup>2</sup> at 340 nanometers and 50% relative humidity with intermittent light/dark cycles and water spray (Society of Automotive Engineers SAE J 1960 Test Procedure). Specimens are tested at approximately 625 kilojoule intervals by performing color measurements on an Applied Color Systems spectrophotometer by reflectance mode according to ASTM D 2244-79. Data collected include delta E, L\*, a\* and b\* values. Gloss measurements are conducted on a BYK-Gardner Haze/Gloss Meter at 60° according to ASTM D 523.

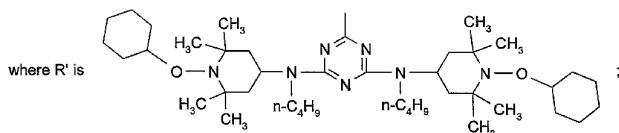
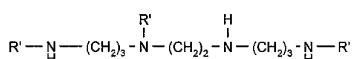
It is found that TPO test plaques containing combinations of nano-scaled fillers and hindered amine light stabilizers are synergistically stabilized under the Weather-Ometer conditions.

Example 4: Thermoplastics stabilization.

Examples 1-3 are repeated, replacing the hindered amine component with the following hindered amines:

the oligomeric compound which is the condensation product of 4,4'-hexamethylenebis-(amino-(1-propyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine)) and 2,4-dichloro-6-[(1-propyloxy-2,2,6,6-

tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazine end-capped with 2-chloro-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazine (the n-propoxy derivative of the corresponding N-H hindered amine below);

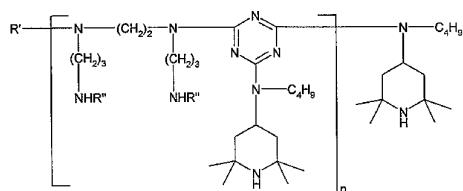
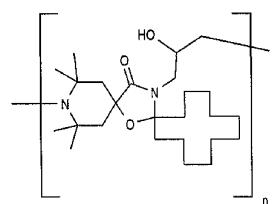


the oligomeric compound which is the condensation product of 4,4'-hexamethylenebis-(amino-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine)) and 2,4-dichloro-6-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazine end-capped with 2-chloro-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazine; bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate; polycondensation product of 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine); polycondensation product of 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid; mixture of the polycondensation product of 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid with the polycondensation product of 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine); bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl) sebacate; di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl) (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonate; polycondensation product of 2,4-dichloro-6-morpholino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine); polycondensation product of 2,4-dichloro-6-morpholino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-(1-methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine)); N,N',N",N""-tetrakis[(4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-amino-s-triazin-2-yl)-1,10-diamino-4,7-diazadecane;

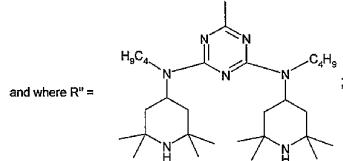
WO 03/002651

PCT/EP02/06847

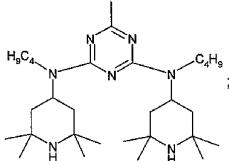
- 48 -



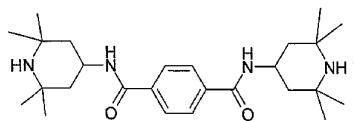
where R' = R'' or H



and where R'' =



n is a number from the range from 2 to 200; and



excellent stabilization results are achieved.

Example 5: Thermoplastics stabilization.

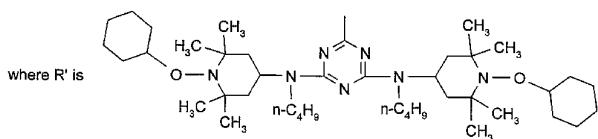
Examples 1-4 are repeated, replacing polyamide and TPO with polypropylene and high density polyethylene. Excellent stabilization results are achieved.

Example 6: Flame retardancy of polypropylene fiber.

Fiber grade polypropylene, is dry blended with the test additives and then melt compounded at 234°C into pellets. All formulations additionally contain a melt processing stabilizer system. The pelletized fully formulated resin is then spun at 246°C into fiber using a Hills laboratory model fiber extruder. The spun tow of 41 filaments is stretch at a ratio of 1 : 3.2 to give a final denier of 615/41.

The fibers are then knitted into socks and on a Lawson-Hemphill Analysis Knitter. Ten replicates of each sample are tested under NFPA701-1996 Vertical burn procedure. The time in seconds for the knitted sock to extinguish after the insult flame is removed is reported as "After Flame". Efficacy as a flame retardant is demonstrated when low After Flame times are observed relative to a blank sample containing no flame retardant. The burning time of the drips from the material and the weight loss are also recorded. The data demonstrates that the present compositions comprising both a nano-scaled filler and an N-alkoxy hindered amine stabilizer exhibit excellent flame retardant properties.

The N-alkoxy hindered amine  $\text{R}'-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{R}''-\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{R}''-\text{N}(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{R}'$



provides for exceptional flame retardant properties in the present compositions.

Example 7: Flame retardancy of polypropylene fiber.

Example 6 is repeated with the further inclusion of additional traditional flame retardants. In addition to an N-alkoxy substituted hindered amine stabilizer, halogenated flame retardants are included in the formulation. Typical formulations contain an N-alkoxy hindered amine and a flame retardant such as: tris(3-bromo-2,2 bis (bromomethyl)propyl) phosphate (FMC PB370); bis(2,3-dibromopropyl ether) of bisphenol A (PE68); decabromodiphenyloxide (DBDPO); ethylene bis-tetrabromophthalimide (SATEX BT-93); or ethylene bis-dibromonorbornanedi-carboximide (SATEX BN-451). Other formulations may contain phosphorous based flame retardants such as ethylene diamine diphosphate (EDAP). The data demonstrates that the present compositions comprising a nano-scaled filler, an N-alkoxy hindered amine stabilizer and a traditional flame retardant exhibit excellent flame retardant properties.

Example 8: Flame retardancy of polypropylene thick sections.

Molding grade polypropylene is dry blended with test additives and then melt compounded into pellets. In addition to the N-alkoxy hindered amine, halogenated flame retardants may also be included in the formulation. Typical formulations may also contain the instant compound and a flame retardants such as: tris(3-bromo-2,2 bis (bromomethyl)propyl) phosphate (FMC PB370); bis(2,3-dibromopropyl ether) of bisphenol A (PE68); decabromodiphenyloxide (DBDPO); ethylene bis-tetrabromophthalimide (SATEX BT-93); ethylene bis-dibromonorbornane-di-carboximide (SATEX BN-451). Other formulations may contain Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in addition to the brominated flame retardants. Other formulations may contain phosphorous based flame retardants such as ethylene diamine diphosphate (EDAP). The pelletized fully formulated resin is then compression molded into test specimens using a Wabash Compression Molder.

Test plaques are tested under UL-94 Vertical burn conditions. A minimum of three replicates are tested. The average time in seconds for the test sample to extinguish after a first and second insult flame is removed is reported. Efficacy as a flame retardant is demonstrated when low Flame times are observed. The data demonstrates that the present compositions comprising a nano-scaled filler and an N-alkoxy hindered amine stabilizer exhibit excellent flame retardant properties. Further, the present compositions comprising a nano-scaled filler,

WO 03/002651

PCT/EP02/06847

- 51 -

an N-alkoxy hindered amine stabilizer and a traditional flame retardant also exhibit excellent flame retardant properties. Excellent light stability properties are also observed for the present flame retardant compositions.

Example 9: Flame retardancy.

Example 8 is repeated, replacing the PP substrate with substrates selected from TPO thick sections, ABS molding applications and HIPS (high impact polystyrene) molding applications. Excellent flame retardancy and light stability are observed.

What is claimed is:

1. A polymer composition, stabilized against the deleterious effects of oxidative, thermal or light-induced degradation, which composition comprises
  - (a) a polymer substrate,
  - (b) at least one nano-scaled filler, and
  - (c) at least one additive selected from the group consisting of the hindered amine light stabilizers.
2. A composition according to claim 1, wherein the filler is an organophilic phyllosilicate, a naturally occurring phyllosilicate, a synthetic phyllosilicate or a mixture of such phyllosilicates.
3. A composition according to claim 1, in which component (b) is present in an amount of 0.5 to 10% by weight, based on the weight of component (a).
4. A composition according to claim 1, in which the hindered amine light stabilizers of component (c) are selected from the group consisting of hindered amine light stabilizers substituted on the N-atom by an alkoxy or cycloalkoxy moiety, hindered amines substituted on the N-atom by an alkoxy which is further substituted with an hydroxy group, and conventional hindered amines where the N-atom is substituted by hydrogen, alkyl or acyl.
5. A composition according to claim 1, in which component (c) is a 1 : 1 mixture of bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate and the polycondensation product of 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine and 4,4'-hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine).
6. A composition according to claim 1, in which component (c) is present in an amount of 0.01 to 10% by weight, based on the weight of component (a).
7. A composition according to claim 1, further comprising
  - (d) at least one additive selected from the group consisting of additional hindered amine light stabilizers, ultraviolet light absorbers, phenolic antioxidants, organic phosphorus stabilizers, aminic antioxidants, hydroxylamine stabilizers, nitrone stabilizers, benzofuranone stabilizers and amine oxide stabilizers.

8. A process for effectively stabilizing a polymeric substrate subject to the deleterious effects of oxidative, thermal or light-induced degradation, which process comprises incorporating therein an effective stabilizing amount of
  - (b) at least one nano-scaled filler and
  - (c) at least one additive selected from the groups consisting of the hindered amine light stabilizers.
9. A flame retardant polymer composition which comprises
  - (a) a polymer substrate,
  - (b) at least one nano-scaled filler, and
  - (c) at least one compound selected from the group consisting of hindered amine stabilizers substituted on the N-atom by an alkoxy, hindered amine stabilizers substituted on the N-atom by a cycloalkoxy moiety, and hindered amine stabilizers substituted on the N-atom by an alkoxy which is further substituted with an hydroxy group.
10. A flame retardant composition according to claim 9, further comprising
  - (d) at least one compound selected from the group consisting of brominated flame retardants, phosphorus containing flame retardants and inorganic flame retardants.
11. A composition comprising
  - (a) at least one ethylenically unsaturated polymerizable compound or cationically polymerizable compound,
  - (b) at least one nano-scaled filler, and
  - (c) at least one photoinitiator suitable for curing ethylenically unsaturated polymerizable compounds or cationically polymerizable compounds.
12. A process for curing ethylenically unsaturated polymerizable compounds or cationically polymerizable compounds, which process comprises adding to said compounds
  - (b) at least one nano-scaled filler, and
  - (c) at least one photoinitiator suitable for curing ethylenically unsaturated polymerizable compounds or cationically polymerizable compounds,

WO 03/002651

PCT/EP02/06847

- 54 -

and irradiating the mixture so obtained with ultraviolet radiation or daylight or with light sources equivalent to daylight.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		
International Application No. PCT/EP 02/06847		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08K13/02 // (C08K13/02, 3:34, 5:34)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 247 681 A (ECC INT LTD) 11 March 1992 (1992-03-11) claims 1,5,10 ---	1,3,4, 6-8,11, 12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199024 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1990-181491 XP002215916 & JP 02 117934 A (SUMITOMO CHEM IND KK), 2 May 1990 (1990-05-02) abstract ---	1,3,4, 6-8
X	US 4 467 061 A (YAMAMOTO NOBORU ET AL) 21 August 1984 (1984-08-21) claims 1,5,7 ---	1,3,4,6, 7,9,10 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 later result in a patent (claims) 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		
Date of the actual completion of the international search 8 October 2002		Date of mailing of the International search report 23/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 8018 Patentlan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rose, E

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/06847
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 02590 A (MICHELIN & CIE ;VASSEUR DIDIER (FR)) 21 January 1999 (1999-01-21) claims 1,6,13	1,4,6-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 July 1997 (1997-07-31) & JP 09 078025 A (SAKURA COLOR PROD CORP), 25 March 1997 (1997-03-25) abstract -----	1-12

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 02/06847

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
GB 2247681	A	11-03-1992		NONE		
JP 2117934	A	02-05-1990	JP	2621432 B2		18-06-1997
US 4467061	A	21-08-1984	JP	1708800 C		11-11-1992
			JP	58113236 A		06-07-1983
			JP	63006100 B		08-02-1988
WO 9902590	A	21-01-1999	AU	749989 B2		04-07-2002
			AU	8856398 A		08-02-1999
			BR	9810559 A		15-08-2000
			WO	9902590 A1		21-01-1999
			EP	0996666 A1		03-05-2000
			JP	2001509523 T		24-07-2001
			PL	337879 A1		11-09-2000
			US	6344506 B2		05-02-2002
			US	2001056138 A1		27-12-2001
JP 09078025	A	25-03-1997		NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family search) (July 1992)

## 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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P,L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 チン, ヒュイ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10536 カトナッハ ルート100 145

(72)発明者 ソレラ, ペーター, シエルセイ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10901 スファーン イースト メイヤー ドライブ 2  
0

(72)発明者 ホージー, ダラス ウエイン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10510 ブリアークリフ マナー シンプソン ロード  
5

(72)発明者 キャプリン, ニコラス

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10001 ニューヨーク シティ ダブリュ. 30ティーエ  
イチ ストリート 361 エイピーティー. 3エイ

(72)発明者 シッツマン, ユーゲン バレンタイン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10530 ハーツデール ハーバード ドライブ 107

F ターム(参考) 4J002 AB011 AC021 AC091 AC121 BB111 BB171 BB181 BC011 BD031 BD121

BE021 BF001 CC031 CC181 CF001 CG001 CH011 CM041 CN011 DJ036

EU187 FD016 FD047 FD138