

(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2007-508433

(P2007-508433A)

(43) 公表日 平成19年4月5日(2007.4.5)

(51) Int.C1.

C09D 201/00  
C09D 7/12

F 1

C09D 201/00  
C09D 7/12

テーマコード(参考)

4 J O 3 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2006-534750 (P2006-534750)  
 (86) (22) 出願日 平成16年10月6日 (2004.10.6)  
 (85) 翻訳文提出日 平成18年6月13日 (2006.6.13)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2004/052448  
 (87) 國際公開番号 WO2005/040289  
 (87) 國際公開日 平成17年5月6日 (2005.5.6)  
 (31) 優先権主張番号 03103813.6  
 (32) 優先日 平成15年10月15日 (2003.10.15)  
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

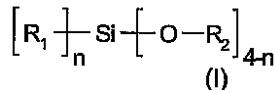
(71) 出願人 396023948  
 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホーリデイング インコーポレーテッド  
 Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ  
 クシュトラーセ 141  
 (74) 代理人 100078662  
 弁理士 津国 肇  
 (74) 代理人 100075225  
 弁理士 篠田 文雄  
 (72) 発明者 アルブレヒト, マルティン  
 スイス国, ツェーハー-3012 ベルン  
 、ビュールシュトラーセ 27

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された耐引撃性を有する強化コーティング

## (57) 【要約】

本発明は、a) 有機被膜形成バインダ、およびb) 金属アルコラートまたは式(I) (式中、R<sub>1</sub>は、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル、またはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル置換フェニルであり、R<sub>2</sub>は、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキルであり、そしてnは、0、1、2、または3である)で示される化合物の塩基を用いての加水分解を含む方法により製造した、水性またはアルコール性の溶媒に分散させた小さな粒子サイズの無機添加剤を含むコーティング組成物を開示する。表面を保護するためのこのコーティングは強化されており、そして改良された耐引撃性を示す。

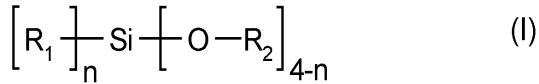


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- a ) 有機被膜形成バインダ、および
- b ) 金属アルコラート、金属ハロゲン化物、または式( I ) :

## 【化 1】



(式中、

10

$R_1$  は、  $C_1 \sim C_8$  アルキル、  $C_5 \sim C_8$  シクロアルキル、フェニル、または  $C_1 \sim C_4$  アルキル置換フェニルであり、

$R_2$  は、  $C_1 \sim C_8$  アルキルであり、そして

$n$  は、 0、1、2、または3である)で示される化合物の塩基を用いての加水分解を含む方法により製造した、水性またはアルコール性の溶媒に分散させた小さな粒子サイズの無機添加剤

を含む、コーティング組成物。

## 【請求項 2】

コーティングが透明である、請求項1記載のコーティング組成物。

## 【請求項 3】

20

金属が、ベリリウム、アルミニウム、チタン、クロム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、またはセリウムである、請求項1記載のコーティング組成物。

## 【請求項 4】

アルコール性の溶媒が、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、またはt-ブタノールである、請求項1記載のコーティング組成物。

## 【請求項 5】

塩基が、式( II ) :

## 【化 2】



30

(式中、  $R_3$ 、  $R_4$ 、 および  $R_5$  は、互いに独立に、水素または  $C_1 \sim C_8$  アルキルである)で示されるアミンである、請求項1記載のコーティング組成物。

## 【請求項 6】

40

無機添加剤の粒子サイズが 2 ~ 300 nm の範囲にある、請求項1記載のコーティング組成物。

## 【請求項 7】

加水分解を - 20 ~ 80 の温度で行う、請求項1記載のコーティング組成物。

## 【請求項 8】

$n$  が 0 である、請求項1記載のコーティング組成物。

## 【請求項 9】

成分( b )が、アンモニア水で加水分解した式( I )の化合物(式中、  $R_2$  は、エチルであり、そして  $n$  は、0である)である、請求項1記載のコーティング組成物。

## 【請求項 10】

コーティング組成物がペイントである、請求項1記載のコーティング組成物。

## 【請求項 11】

50

コーティング組成物が水性ペイントである、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 1 2】

成分 (a) が、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アミノ樹脂、アクリル樹脂、アクリルコポリマー樹脂、ポリビニル樹脂、フェノール樹脂、スチレン／ブタジエンコポリマー樹脂、ビニル／アクリルコポリマー樹脂、ポリエステル樹脂、UV 硬化性樹脂、アルキド樹脂、またはこれらの樹脂 2 種以上の混合物、あるいはこれらの樹脂またはこれらの樹脂の混合物の塩基性もしくは酸性の水性分散液、あるいはこれらの樹脂またはこれらの樹脂の混合物の水性エマルションである、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 1 3】

10 顔料、染料、充填剤、流れ調整剤、分散剤、チキソトロープ剤、接着促進剤、酸化防止剤、光安定剤、および硬化触媒からなるクラスから選択される成分 1 つ以上を更にを含む、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 1 4】

成分 (b) の固形分が、コーティング組成物の全固形分重量に基づいて、0.01 ~ 20 % の量で存在する、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 1 5】

第 1 の成分 (a) と成分 (b) とを混合する工程；常圧下、50 ~ 140 の温度範囲で、溶媒の大部分または全てが蒸発するまで溶媒を蒸留する工程；そして場合により、第 2 の成分 (a) を添加する工程を含む、請求項 1 記載のコーティング組成物の製造方法。

【請求項 1 6】

第 1 の成分 (a) がポリオールであり、かつ第 2 の成分 (a) がポリイソシアネートであるか、あるいは第 1 の成分 (a) がポリアクリレートであり、かつ第 2 の成分 (a) がメラミンである、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 記載のコーティング組成物を基体に適用し、次いでそれを乾燥および／または硬化させることを含む、基体を保護するための方法。

【請求項 1 8】

表面の耐引撃性が改良された強化コーティングを製造する方法であり、請求項 1 記載のコーティング組成物で該表面を処理し、次いでそれを乾燥および／または硬化させることを含む方法。

【請求項 1 9】

表面用のコーティング組成物における、コーティングの強化剤および耐引撃性の改善剤としての、請求項 1 記載の成分 (b) の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機被膜形成バインダ、好ましくはコーティング材料と、水性またはアルコール性の溶媒に分散させた小さな粒子サイズの無機添加剤とを含むコーティング組成物、そして表面用コーティング組成物中のコーティング強化剤および耐引撃性向上剤としてのコーティング組成物中の該無機添加剤の使用に関する。

【0002】

有機コーティングは通常、磨耗および引撃きにより損傷しやすい。金属酸化物のような無機添加剤は硬い材料であり、コーティングの強化に用いることで、損傷に対するその耐性を向上させることができる。しかし、無機添加剤の欠点は、可視光線の透過性が低いことである。このことは、不透明さまたは基体に望ましくないカラーシフトを引き起こすことがある。この欠点は、無機添加剤が可視光線を干渉しないほど十分に小さな場合には回避することができ、すなわちある一定の寸法未満で光回折を抑えることができる。小さな無機粒子の製造が、例えば Stoeber, Fink and Bohn [J. Colloid Interface Sci. 1969, 26, 62] に記載されている。粒子は小さいほど、凝集し凝結する傾向がある。期待する有益な結果を達成するためには、この傾向を抑えなければならない。通常、粒子を官能化

10

20

30

40

50

することにより（例えば粒子の表面を、マトリックス系（例えばコーティング）と高い相溶性を呈する反応性基で変性することにより）凝集は抑えられる。実際、表面変性は有利な効果を達成するのに不可欠であることが指摘されてきた。

#### 【0003】

コーティングを強化するために、無機添加剤の使用に基づく方法および組成物が見出された。意外なことには、無機粒子は、コーティング成分との良好な相溶性を呈するために、本質的には、その表面において変性する必要はない。更に注目すべきことには、このコーティングは、このような無機添加剤で処理しなかったコーティングと比べて、低い添加濃度ですでに、硬化後には著しく向上した耐引撃性を示す。最後に、本発明者らの手法による少量の添加剤の添加は、予期せざることに、コーティングの初期光沢度を向上させ、そして透明なコーティングをもたらす。この効果は、本発明者らの技術の更なる利点を提供する。

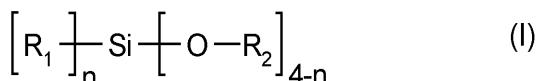
#### 【0004】

したがって本発明は、

- a) 有機被膜形成バインダ、および
- b) 金属アルコラート、金属ハロゲン化物、または式(I)：

#### 【0005】

#### 【化3】



10

20

30

#### 【0006】

(式中、

$R_1$ は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、フェニル、または $C_1 \sim C_4$ アルキル置換フェニルであり、

$R_2$ は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、そして

$n$ は、0、1、2、または3である)で示される化合物の塩基を用いての加水分解を含む方法により製造した、水性またはアルコール性の溶媒に分散させた小さな粒子サイズの無機添加剤、

を含む、コーティング組成物に関する。

#### 【0007】

8個までの炭素原子を有するアルキルは、分岐状または非分岐状の基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、イソブチル、t-ブチル、2-エチル-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、1-メチルペンチル、1,3-ジメチルブチル、n-ヘキシリ、1-メチルヘキシリ、n-ヘプチル、イソヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、n-オクチル、または2-エチルヘキシリである。

#### 【0008】

$C_5 \sim C_8$ シクロアルキルは、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシリ、シクロヘプチル、またはシクロオクチルである。シクロヘキシリが好ましい。

40

#### 【0009】

$C_1 \sim C_4$ アルキル置換フェニルは、好ましくは1～3個の、特に1または2個のアルキル基を含有し、例えば、o-、m-、もしくはp-メチルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2-メチル-6-エチルフェニル、4-t-ブチルフェニル、2-エチルフェニル、または2,6-ジエチルフェニルである。

#### 【0010】

特に関心がもたれるのは、硬化後に透明なコーティングをもたらす、透明コーティング組成物である。

50

## 【0011】

好ましくは、金属アルコラートおよび金属ハロゲン化物における金属は、ベリリウム、アルミニウム、チタン、クロム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、またはセリウムである。

## 【0012】

ハロゲン化物は、例えば、フッ化物、塩化物、臭化物、またはヨウ化物である。

## 【0013】

好ましくは、アルコール性の溶媒は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、またはt-ブタノール、あるいはこれらの混合物である。

10

## 【0014】

関心がもたれるのは、塩基が水性の塩基であるコーティング組成物である。

## 【0015】

特に関心がもたれるのは、塩基が式(I)：

## 【0016】

## 【化4】



20

## 【0017】

(式中、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、およびR<sub>5</sub>は、互いに独立に、水素またはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキルである)で示されるアミンであるコーティング組成物である。

## 【0018】

好ましくは、成分(b)の「無機添加剤」の粒子サイズは、2～300nmの範囲にある。

## 【0019】

関心がもたれるのは、成分(b)の製造において、加水分解を-20～80、特に-10～50、例えば10～25の温度範囲で行うコーティング組成物である。

30

## 【0020】

特に関心がもたれるのは、式(I)の化合物においてnが0である組成物である。

## 【0021】

特に、成分(b)が、アンモニア水で加水分解した式(I)の化合物(式中、R<sub>2</sub>は、エチルであり、そしてnは、0である)であるコーティング組成物が挙げられる。

## 【0022】

成分(b)の製造のための出発物質、例えば、金属アルコラート、金属ハロゲン化物、または式(I)の化合物は、文献で公知であり、そしてこれらのほとんどがFluka社またはAldrich社において市販されている。

40

## 【0023】

コーティング組成物は、好ましくはコーティング材料またはペイント、特に水性コーティング材料または水性ペイントである。

## 【0024】

コーティング材料の例は、ラッカー、ペイント、またはワニスである。これらは常に、有機被膜形成バインダを、他の任意成分のほかに含有する。

## 【0025】

好ましい有機被膜形成バインダは、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アミノ樹脂、アクリル樹脂、アクリルコポリマー樹脂、ポリビニル樹脂、フェノール樹脂、スチレン/ブタジエンコポリマー樹脂、ビニル/アクリルコポリマー樹脂、ポリエステル樹脂、UV硬化性樹脂、またはアルキド樹脂、あるいはこれらの樹脂2種以上の混合物、あるいはこれ

50

らの樹脂またはこれらの樹脂の混合物の塩基性もしくは酸性の水性分散液、あるいはこれらの樹脂またはこれらの樹脂の混合物の水性エマルションである。

#### 【0026】

特に関心がもたれるのは、水性コーティング組成物用の有機被膜形成バインダ、例えば、アルキド樹脂；アクリル樹脂、2成分エポキシ樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリエステル樹脂（通常飽和である）；水希釈性フェノール樹脂またはそれから誘導された分散液；水希釈性尿素樹脂；ビニル／アクリルコポリマーをベースとする樹脂；およびハイブリッド系（例えば、エポキシアクリレートをベースとする）である。

#### 【0027】

より具体的には、アルキド樹脂は空気乾燥様式または焼付け系様式で、場合により水希釈性メラミン樹脂と組み合わせて使用することができる水希釈性アルキド樹脂系であることができ、この系はまた、場合によりアクリル樹脂またはその酢酸ビニルなどのコポリマーをベースとする水性分散液と組み合わせて使用する、酸化乾燥、空気乾燥、または焼付け系であることもできる。

#### 【0028】

アクリル樹脂は、単なるアクリル樹脂、エポキシアクリレートハイブリッド系、アクリル酸もしくはアクリルエステルコポリマー、ビニル樹脂との併用、またはビニルモノマー（例えば、酢酸ビニル、ステレン、またはブタジエン）とのコポリマーであることができる。これらの系は空気乾燥系または焼付け系であることができる。

#### 【0029】

適切なポリアミン架橋剤と組み合わせて、水希釈性エポキシ樹脂は、優れた機械的および化学的耐性を示す。液体エポキシ樹脂を使用する場合、水系への有機溶媒の添加を省くことができる。固体樹脂または固体樹脂分散液を使用すると、被膜形成を向上させるために、通常、少量の溶媒の添加が必要になる。

#### 【0030】

好みしいエポキシ樹脂は、芳香族ポリオールをベースとするもの、特にビスフェノール類をベースとするものである。エポキシ樹脂は架橋剤と組み合わせて使用する。後者は、特に、アミノもしくはヒドロキシ官能化合物、酸、酸無水物、またはルイス酸であることができる。これらの例は、ポリアミン、ポリアミノアミド、ポリスルフィドをベースにしたポリマー、ポリフェノール、フッ化ホウ素およびその錯化合物、ポリカルボン酸、1，2-ジカルボン酸無水物、またはピロメリット酸二無水物である。

#### 【0031】

ポリウレタン樹脂は、末端ヒドロキシル基を有するポリエーテル、ポリエステル、およびポリブタジエンを一方として、脂肪族または芳香族ポリイソシアネートを他方として誘導する。

#### 【0032】

好みしくは、ポリウレタンは、末端ヒドロキシル基を有するポリエーテル、ポリエステル、およびポリブタジエンを一方として、脂肪族または芳香族ポリイソシアネートを他方としてインサイチュで製造する。

#### 【0033】

適切なポリビニル樹脂の例は、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、またはこれらのコポリマーである。

#### 【0034】

適切なフェノール樹脂は、構造の中でフェノール類が主な成分である合成樹脂、すなわち、特にフェノール-、クレゾール-、キシレノール-、およびレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノール樹脂、ならびにフェノール類とアセトアルデヒド、フルフロール、アクロレイン、または他のアルデヒドとの縮合物である。変性フェノール樹脂も対象となる。

#### 【0035】

UV（紫外線）硬化性樹脂は、オレフィン性二重結合1個以上を含有することができる

10

20

30

40

50

。これは、低い分子量（モノマー）であっても比較的高い分子量（オリゴマー）であってもよい。二重結合を含有するモノマーの例は、アルキルまたはヒドロキシアルキルアクリレートもしくはメタクリレート、例えば、メチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル、もしくは2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート、またはエチルメタクリレートである。他の例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、ビニルエーテル（例えばイソブチルビニルエーテル）、スチレン、アルキルスチレンおよびハロスチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、または塩化ビニリデンである。

## 【0036】

10

二重結合を2個以上含有するモノマーの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、およびビスフェノールAジアクリレート、4,4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートもしくはテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシネット、ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリルイソシアヌレート、またはトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌレートである。

## 【0037】

20

比較的高い分子量（オリゴマー）のポリ不飽和化合物の例は、アクリル化エポキシ樹脂およびアクリル化ポリエステルまたはビニルエーテル-もしくはエポキシ-官能ポリエステル、ポリウレタン、およびポリエーテルである。不飽和オリゴマーの更なる例は、不飽和ポリエステル樹脂であり、通常マレイン酸、フタル酸、およびジオール1つ以上から製造され、約500～3000の分子量を有する。これらのほかに、ビニルエーテルモノマーおよびオリゴマー、ならびにポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル、およびエポキシド主鎖を有するマレエート末端オリゴマーを使用することもできる。特に、WO-A-90/01512に記載されているような、ビニルエーテル基を有するポリマーおよびオリゴマーの組合せが適切である。しかし、マレイン酸およびビニルエーテルで官能化したモノマーのコポリマーも適切である。

## 【0038】

30

ラジカル重合性二重結合を1個以上含有する化合物も適切である。このような化合物中で、ラジカル重合性二重結合は、（メタ）アクリロイル基の形態であるのが好ましい。（メタ）アクリロイルおよび（メタ）アクリルそれぞれは、本段落および以下では、アクリロイルおよび/またはメタクリロイルならびにアクリルおよび/またはメタクリルをそれぞれ意味する。分子中に少なくとも2個の重合性二重結合が（メタ）アクリロイル基の形態で存在するのが好ましい。当該化合物は、例えば、（メタ）アクリロイル-官能オリゴマーおよび/またはポリ（メタ）アクリレートの高分子化合物を含むことができる。この化合物の数平均分子量は、例えば300～10000、好ましくは800～10000であることができる。好ましくはラジカル重合性二重結合を（メタ）アクリロイル基の形態で含有する化合物は、通常の方法により、例えばポリ（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸とを反応させることにより得ることができる。これらおよび他の製造方法は、文献に記載されており、当業者に公知である。この種の不飽和オリゴマーはプレポリマーと呼ぶこともできる。

40

## 【0039】

50

官能化アクリレートも適切である。このような官能化アクリレートおよびメタクリレートポリマーの主鎖（ベースポリマー）形成に通常用いる適切なモノマーの例は、アクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどである。更に、官能ポリマーを得るために、重合時に適切な量の官能モノマーを共重合する。酸官能化アクリレートまたはメタクリレートポリマーは、酸官能

モノマー、例えば、アクリル酸およびメタクリル酸を用いて得られる。ヒドロキシ官能アクリレートまたはメタクリレートポリマーは、ヒドロキシ官能モノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、および3,4-ジヒドロキシブチルメタクリレートから形成される。エポキシ官能化アクリレートまたはメタクリレートポリマーは、エポキシ官能モノマー、例えば、グリシジルメタクリレート、2,3-エポキシブチルメタクリレート、3,4-エポキシブチルメタクリレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメタクリレート、10,11-エポキシウンデシルメタクリレートなどを用いて得られる。同様に、例えば、イソシアネート官能化ポリマーは、イソシアネート官能化モノマー、例えばメタイソプロペニル-,-ジメチルベンジルイソシアネートから製造することができる。

10

## 【0040】

特に適切な化合物は、例えば、エチレン性不飽和の一官能または多官能カルボン酸とポリオールまたはポリエポキシドとのエステル、およびポリマー鎖または側基にエチレン性不飽和基を含有するポリマー（例えば不飽和ポリエステル）、ポリアミド、およびポリウレタン、およびこれらのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタジエンおよびブタジエンコポリマー、ポリイソプレンおよびイソプレンコポリマー、側鎖に（メタ）アクリル基を含有するポリマーおよびコポリマー、ならびにこのようなポリマー1種以上の混合物である。

## 【0041】

適切な一官能または多官能不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸、フマル酸、不飽和脂肪酸（例えば、リノレン酸またはオレイン酸）である。アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

20

## 【0042】

しかし、飽和のジカルボン酸またはポリカルボン酸を、不飽和カルボン酸との混合物で用いることもできる。適切な飽和のジカルボン酸またはポリカルボン酸の例は、テトラクロロフタル酸、テトラブロモフタル酸、フタル酸、トリメリト酸、ヘプタンジカルボン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸などを含む。

30

## 【0043】

適切なポリオールは、芳香族および特に脂肪族および脂環式のポリオールを含む。好ましい芳香族ポリオールの例は、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ならびにノボラックおよびレゾールである。ポリエポキシドの例は、上述のポリオール（特に芳香族ポリオール）およびエピクロロヒドリンをベースとするものである。更に、適切なポリオールは、ポリマー鎖または側基にヒドロキシル基を含有するポリマーおよびコポリマー、例えば、ポリビニルアルコールおよびそのコポリマーあるいはポリヒドロキシアルキルメタクリレートまたはそのコポリマーを含む。ヒドロキシル末端基を含有するオリゴエステルは、更なる適切なポリオールである。

30

## 【0044】

脂肪族および脂環式のポリオールの例は、好ましくは2~12個の炭素原子を有するアルキレンジオール、例えば、エチレンジリコール、1,2-または1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-、または1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ドデカンジオール、ジエチレンジリコール、トリエチレンジリコール、好ましくは200~1500の分子量を有するポリエチレンジリコール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,2-、1,3-、または1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセリン、トリス(-ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、およびソルビトールである。

40

## 【0045】

ポリオールは、1種又はそれ以上の異なる不飽和カルボン酸で、部分的にまたは完全にエステル化されていてもよく、部分エステルの遊離ヒドロキシル基が変性、例えば、エ-

50

テル化または他のカルボン酸でエステル化されていてもよい。このようなエステルの例は、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールオクタアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリペンタエリスリトールオクタメタクリレート、ペンタエリスリトルジイタコネート、ジペンタエリスリトールトリスイタコネート、ジペンタエリスリトルペンタイタコネート、ジペンタエリスリトールヘキサイタコネート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、オリゴエステルアクリレートおよびメタクリレート、グリセロールジアクリレートおよびトリアクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、分子量200~1500のポリエチレングリコールのビスアクリレートおよびビスマタクリレート、またはこれらの混合物である。

10

20

30

## 【0046】

適切なUV硬化性樹脂は、同一または異なる不飽和カルボン酸と、アミノ基を好ましくは2~6個、特に2~4個有する芳香族、脂環式、および脂肪族ポリアミンとのアミドを含む。このようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1,2-、または1,3-プロピレンジアミン、1,2-、1,3-、または1,4-ブチレンジアミン、1,5-ペンチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ジ(-アミノエチルエーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジ(-アミノエトキシ)-またはジ(-アミノプロポキシ)エタンである。更なる適切なポリアミンは、側鎖に更なるアミノ基を含有してもよいポリマーおよびコポリマー、ならびにアミノ末端基を有するオリゴアミドである。このような不飽和アミドの例は、メチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスメタクリルアミド、ビス(メタクリルアミドプロポキシ)エタン、-メタクリルアミドエチルメタクリレート、およびN-[(-ヒドロキシエトキシ)エチル]アクリルアミドである。

30

40

## 【0047】

適切な不飽和ポリエステルおよびポリアミドは、例えば、マレイン酸およびジオールまたはジアミンから誘導される。マレイン酸は一部分を他のジカルボン酸で置き換えてよい。これらはエチレン性不飽和コモノマー、例えばスチレンと一緒に用いることができる。ポリエステルおよびポリアミドも、ジカルボン酸およびエチレン性不飽和ジオールまたはジアミン、特に、例えば、6~20個の炭素原子を有する比較的長鎖のものから誘導することができる。ポリウレタンの例は、飽和または不飽和のジイソシアネートと不飽和または飽和のジオールから、それぞれ合成されるものである。

## 【0048】

ポリブタジエンおよびポリイソプレンならびにこれらのコポリマーは公知である。適切なコモノマーの例は、オレフィン、例えば、エチレン、プロパン、ブテン、ヘキセン、(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、スチレン、または塩化ビニルである。側鎖に(メタ)アクリレート基を含有するポリマーも同様に公知である。これは例えば、ノボラッ

50

クをベースにするエポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸との反応生成物、(メタ)アクリル酸でエステル化されたビニルアルコールまたはそのヒドロキシアルキル誘導体のホモポリマーもしくはコポリマー、あるいはヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートでエステル化された(メタ)アクリレートのホモポリマーおよびコポリマーを含むことができる。

#### 【0049】

UV硬化性樹脂は、単独または所望の混合物で用いることができる。ポリオール(メタ)アクリレートの混合物を使用することが好ましい。

#### 【0050】

バインダを本発明の組成物に添加することも可能であり、これは光重合性の化合物が液体または粘稠な物質である場合、特に適切である。バインダの量は、全固形分に基づいて例えば5~95重量%、好ましくは10~90重量%、特に40~90重量%とすることができます。バインダの選択は、使用分野ならびにその分野に必要な特性、例えば、水性および有機溶媒系での展開性、基体への接着性、および酸素感受性に応じてなされる。

#### 【0051】

不飽和化合物は、非光重合性の被膜形成成分との混合物で使用することもできる。これは、例えば、物理的に乾燥性ポリマーまたはその有機溶媒の溶液、例えばニトロセルロースまたはセルロースアセトブチレートであることができる。しかし、これらは化学的および/または熱的に硬化する樹脂、例えば、ポリイソシアネート、ポリエポキシド、またはメラミン樹脂であってもよい。メラミン樹脂は、メラミン(1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリアミン)の縮合物ばかりでなくメラミン誘導体の縮合物も意味する。一般に、成分は、熱可塑性プラスチックまたは熱硬化性樹脂をベースとし、主として熱硬化性樹脂をベースとする被膜形成バインダを含む。その例は、アルキド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、およびポリウレタン樹脂、ならびにこれらの混合物である。熱硬化性樹脂の追加使用は、光重合ならびに熱的な架橋の両方が可能であるハイブリッド系として公知であるものの使用にとって重要である。

#### 【0052】

成分(a)は、例えば、  
(a1)ラジカル重合性二重結合を1個以上含有し、更に付加反応および/または縮合反応(例を上で示した)の点で反応性である他の官能基を少なくとも1個含有する化合物、  
(a2)ラジカル重合性二重結合を1個以上含有し、更に付加反応および/または縮合反応の点で反応性である他の官能基を少なくとも1個含有し、この追加の反応性官能基は成分(a1)の追加の反応性官能基に対して相補的であるか、または反応性である化合物、  
(a3)所望ならば、付加反応および/または縮合反応の点で成分(a1)または成分(a2)からのラジカル重合性二重結合に加えて存在する官能基に対して反応性である官能基を少なくとも1個含有する、モノマー、オリゴマー、および/または高分子化合物の少なくとも1種

を含むコーティング組成物を含むことができる。

#### 【0053】

成分(a2)は、いずれの場合も、成分(a1)に対して反応性であるか、または相補的である基を有する。このような関係において、いずれの場合も、1つの成分中に異なる種類の官能基が存在することが可能である。成分(a3)には、付加反応および/または縮合反応の点で反応性であり、そしてラジカル重合性二重結合に加えて存在する(a1)または(a2)の官能基と反応することができる官能基を含有する、利用可能な更なる成分がある。成分(a3)は、ラジカル重合性二重結合を含有しない。(a1)、(a2)、(a3)のこのような組合せの例を、WO-A-99/55785に見ることができる。適切な反応性官能基の例は、例えば、ヒドロキシル、イソシアネート、エポキシド、無水物、カルボキシル、またはプロックトアミノ基から選択される。例は前述した。

#### 【0054】

コーティング組成物は、例えば、顔料、染料、充填剤、流れ調整剤、分散剤、チキソト

10

20

30

40

50

ロープ剤、接着促進剤、酸化防止剤、光安定剤、および硬化触媒からなる群より選択される成分の1つ以上を更に含むことができ、例えば次のものである。

### 【0055】

#### 1. 酸化防止剤

1.1. アルキル化モノフェノール、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2-t-ブチル-4,6-ジ-メチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-( -メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、側鎖が直鎖状または分岐状であるノニルフェノール、例えば、2,6-ジ-ノニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデカ-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデカ-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデカ-1'-イル)フェノール、およびこれらの混合物。  
10

### 【0056】

1.2. アルキルチオメチルフェノール、例えば、2,4-ジオクチルチオメチル-6-t-ブチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2,6-ジ-ドデシルチオメチル-4-ノニルフェノール。  
20

### 【0057】

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

### 【0058】

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、およびこれらの混合物(ビタミンE)。  
30

### 【0059】

1.5. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル類、例えば、2,2'-チオビス(6-t-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-t-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-t-ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(3,6-ジ-s-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。

### 【0060】

1.6. アルキリデンビスフェノール、例えば、2,2'-メチレンビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-t-ブチル-4-エチルフェノール)、2,2-メチレンビス[4-メチル-6-( -メチルシクロヘキシル)-フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-ノニル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(6-t-ブチル-4-イソブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-( -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2,2'-メチレンビス[6-( , -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-t-ブチル-2-メチルフェノール)、1,1-ビス(5-t-ブ  
40  
50

チル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、2 , 6 - ビス(3 - t - プチル - 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 - t - プチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、1 , 1 - ビス(5 - t - プチル - 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' - t - プチル - 4' - ヒドロキシフェニル) ブチレート]、ビス(3 - t - プチル - 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' - t - プチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルベンジル) - 6 - t - プチル - 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 - t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 , 2 - ビス-(5 - t - プチル - 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 - t - プチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ペンタン。  
10

## 【0061】

1 . 7 . O - 、N - 、およびS - ベンジル化合物、例えば、3 , 5 , 3' , 5' - テトラ-t - プチル - 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 - t - プチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3 , 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) アミン、ビス(4 - t - プチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル) ジチオテレフタレート、ビス(3 , 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) スルフィド、イソオクチル - 3 , 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。  
20

## 【0062】

1 . 8 . ヒドロキシベンジル化マロネート類、例えば、ジオクタデシル - 2 , 2 - ビス(3 , 5 - ジ - t - プチル - 2 - ヒドロキシベンジル) マロネート、ジ - オクタデシル - 2 - (3 - t - プチル - 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 - t - プチル - 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 - t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロネート。

## 【0063】

1 . 9 . 芳香族ヒドロキシベンジル化合物、例えば、1 , 3 , 5 - トリス(3 , 5 - ジ - t - プチル - 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 - t - プチル - 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 - t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) フェノール。  
30

## 【0064】

1 . 10 . トリアジン化合物、例えば、2 , 4 - ビス(オクチルメルカプト) - 6 - (3 , 5 - ジ - t - プチル - 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 - t - プチル - 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 - t - プチル - 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 - t - プチル - 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 - t - プチル - 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 - t - プチル - 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 - t - プチル - 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 - t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) - ヘキサヒドロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、1 , 3 , 5 - トリス(3 , 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート。  
40

## 【0065】

1 . 11 . ベンジルホスホネート、例えば、ジメチル - 2 , 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒ  
50

ドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホネート、3,5-ジ-t-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。

## 【0066】

1.12. アシリアミノフェノール類、例えば、4-ヒドロキシラウルアニリド、4-ヒドロキシステアルアニリド、オクチルN-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)カルバメート。

## 【0067】

1.13. -(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸の一価または多価アルコールとのエステル、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、ペナタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

## 【0068】

1.14. -(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸の一価または多価アルコールとのエステル、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、ペナタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス-(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル；3,9-ビス[2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]-ウンデカン。

## 【0069】

1.15. -(3,5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸の一価または多価アルコールとのエステル、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、ペナタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

## 【0070】

1.16. 3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸の一価または多価アルコールとのエステル、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、ペナタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロール

10

20

30

40

50

プロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

## 【0071】

1.17. - (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド、例えば、N,N'-ビス(3,5-ジ-t-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-t-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-t-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-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニルオキシ)エチル]オキサミド(Uniroyalから供給されるNaugard(登録商標)XL-1)。

10

## 【0072】

1.18. アスコルビン酸(ビタミンC)。

## 【0073】

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-s-ブチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1,4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-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'-ジシクロヘキシリ-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-シクロヘキシリ-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-s-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-t-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-t-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-t-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、t-オクチル化N-フェニル-1-ナフチルアミン、モノ-およびジアルキル化t-ブチル/t-オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ-およびジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ-およ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-およびジアルキル化イソプロピル/イソヘキシリ-ジフェニルアミンの混合物、モノ-およびジアルキル化t-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-およびジアルキル化t-ブチル/t-オクチルフェノチアジンの混合物、モノ-およびジアルキル化t-オクチルフェノチアジンの混合物、N-アリルフェノチアジン、ジノニルフェノチアジン、モノ-ノニルフェノチアジン、モノ-およびジアルキル化ノニルフェノチアジンの混合物、N,N,N',N'-テトラフェニル-1,4-ジアミノブタ-2-エン、上述の非置換または置換ジフェニルアミン1種と上述の非置換または置換フェノチアジン1種との混合物。

20

## 【0074】

2. 紫外線吸収剤および光安定剤

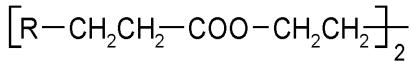
2.1.2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-t-

30

40

50

- ブチル - 2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - ( 5 ' - t - ブチル - 2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 2 ' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' - t - ブチル - 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' - s - ブチル - 5 ' - t - ブチル - 2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 4 ' - オクチルオキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' , 5 ' - ジ - t - アミル - 2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' , 5 ' - ビス( , - ジメチルベンジル) - 2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' - t - ブチル - 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - ( 2 - オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' - t - ブチル - 5 ' - [ 2 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] - 2 ' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' - t - ブチル - 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - ( 2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' - t - ブチル - 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - ( 2 - オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' - t - ブチル - 5 ' - [ 2 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] - 2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' - t - ブチル - 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - ( 2 - オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 ' - t - 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) - 6 - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェノール] ; 2 - [ 3 ' - t - ブチル - 5 ' - ( 2 - メトキシカルボニルエチル) - 2 ' - ヒドロキシフェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコール 300 とのエステル交換生成物；  
 【0075】  
 【化5】



30

## 【0076】

(式中、R = 3 ' - t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシ - 5 ' - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェニル)、2 - [ 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - ( , - ジメチルベンジル) - 5 ' - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェニル] ベンゾトリアゾール；2 - [ 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 5 ' - ( , - ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾール。

## 【0077】

2 . 2 . 2 - ヒドロキシベンゾフェノン類およびホルムアミジン類、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 ' - トリヒドロキシ、および2 ' - ヒドロキシ - 4 , 4 ' - ジ - メトキシベンゾフェノン；N - アルキル - N , N ' - ジアリールホルムアミジン、例えば、安息香酸、4 - [ [ (メチルフェニルアミノ) メチレン] アミノ] エチルエステル [ Tinuvin 101 (登録商標)、Ciba Specialty Chemicals Inc.] ; 安息香酸、4 - [ [ (エチルフェニルアミノ) メチレン] アミノ] エチルエステル；2 - プロペン酸、3 - (4 - メトキシフェニル) - 、2 - エチルヘキシルエステル [ Uvinul 3088 (登録商標)、BASF] ; 2 - プロパン酸、2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニル - 、エチルエステル [ Uvinul 3035 (登録商標)、BASF] ; または2 - プロパン酸、2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニル - 、2 - エチルヘキシルエステル [ Uvinul 3039 (登録商標)、BASF] 。

## 【0078】

2 . 3 . 置換および非置換安息香酸のエステル、例えば、4 - t - ブチルフェニルサリチ

50

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-t-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-t-ブチルフェニル3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4,6-ジ-t-ブチルフェニル3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート。

## 【0079】

2.4. アクリレート、例えば、エチル-シアノ-, -ジフェニルアクリレート、イソオクチル-シアノ-, -ジフェニルアクリレート、メチル-カルボメトキシンナメート、メチル-シアノ--メチル-p-メトキシシンナメート、ブチル-シアノ--メチル-p-メトキシシンナメート、メチル-カルボメトキシ-p-メトキシシンナメート、およびN-( -カルボメトキシ- -シアノビニル)-2-メチルインドリン。

## 【0080】

2.5. ニッケル化合物、例えば、2,2'-チオビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体(例えば1:1または1:2錯体;更なる配位子、例えば、n-ブチルアミン、トリエタノールアミン、またはN-シクロヘキシリジエタノールアミンを有するか、または有さない)、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-t-ブチルベンジルホスホン酸のモノアルキルエステル(例えばメチルまたはエチルエステル)のニッケル塩、ケトオキシム(例えば2-ヒドロキシ-4-メチルフェニルウンデシルケトオキシム)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(更なる配位子を有するかまたは有さない)。

## 【0081】

2.6. 立体障害アミン、例えば、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-t-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との縮合物、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-t-オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンとの線状もしくは環状縮合物、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトリロトリアセテート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、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)-2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジル)マロネート、3-n-オクチル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2,4-ジオン、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)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-トリアジンとの線状もしくは環状縮合物、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-アミノプロビルアミノ)エタンとの縮合物、2-クロロ-4,6-ジ-(4-n-ブチルアミノ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)-1,3,5-トリアジンと1,2-ビス(3-アミノプロビルアミノ)エタンとの縮合物、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラ

10

20

30

40

50

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 - および 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 - シクロヘキシリアルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの縮合物、1 , 2 - ビス ( 3 - アミノプロピルアミノ ) エタンおよび 2 , 4 , 6 - トリクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンならびに 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物 ( CAS Reg. No. [136504-96-6] ) ; 1 , 6 - ヘキサンジアミンおよび 2 , 4 , 6 - トリクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンならびに N , N - ジブチルアミンおよび 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物 ( CAS Reg. No. [192268-64-7] ) ; 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との反応生成物、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、4 - メトキシメチレンマロン酸の 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとのジエステル、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、無水マレイン酸 - - オレフィンコポリマーと 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アミノピペリジンまたは 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジンとの反応生成物。

## 【 0 0 8 2 】

2 . 7 . 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 - t - プトキサニリド、2 , 2 ' - ジドデシルオキシ - 5 , 5 ' - ジ - t - プトキサニリド、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 - t - ブチル - 2 ' - エトキサニリドおよびその 2 - エトキシ - 2 ' - エチル - 5 , 4 ' - ジ - t - プトキサニリドとの混合物、o - および p - メトキシ - 二置換オキサニリドの混合物、ならびに o - および p - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。

## 【 0 0 8 3 】

2 . 8 . 2 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン類、例えば、2 , 4 , 6 - トリス ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス ( 2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシフェニル ) - 6 - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス ( 4 - メチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - トリデシルオキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシプロポキシ ) フェニル ] - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシプロピルオキシ ) フェニル ] - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [ 4 - ( ドデシルオキシ / トリデシルオキシ - 2 - ヒドロ ] 10

10

20

30

40

50

キシプロポキシ) - 2 - ヒドロキシフェニル] - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシルオキシプロポキシ)フェニル] - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシ)フェニル - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 , 6 - トリス[2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - プトキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)フェニル] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 6 - フェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - {2 - ヒドロキシ - 4 - [3 - (2 - エチルヘキシル - 1 - オキシ) - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ]フェニル} - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン。 10

#### 【0084】

3 . 金属不活性化剤、例えば、N , N' - ジフェニルオキサミド、N - サリチラル - N , - サリチロイルヒドラジン、N , N' - ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N , N' - ビス(3 , 5 - ジ - t - 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、オキサンリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N , N' - ジアセチルアジポイルジヒドラジド、N , N' - ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N , N' - ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジド。 20

#### 【0085】

4 . ホスファイト類およびホスホナイト類、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、フェニルジアルキルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペニタエリスリトールジホスファイト、トリス(2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペニタエリスリトールジホスファイト、ビス(2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル)ペニタエリスリトールジホスファイト、ビス(2 , 4 - ジ - クミルフェニル)ペニタエリスリトールジホスファイト、ビス(2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペニタエリスリトールジホスファイト、ジイソデシルオキシペニタエリスリトールジホスファイト、ビス(2 , 4 - ジ - t - ブチル - 6 - メチルフェニル)ペニタエリスリトールジホスファイト、ビス(2 , 4 , 6 - トリス(t - ブチルフェニル)ペニタエリスリトールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル)4 , 4' - ピフェニレンジホスホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - t - ブチル - 12H - ジベンゾ[d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、ビス(2 , 4 - ジ - t - 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 - t - ブチル - 6 - メチルフェニル)エチルホスファイト、6 - フルオロ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - t - ブチル - 12 - メチル - ジベンゾ[d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、2 , 2' , 2' - ニトリロ - [トリエチルトリス(3 , 3' , 5 , 5' - テトラ - t - ブチル - 1 , 1' - ピフェニル - 2 , 2' - ジイル)ホスファイト]、2 - エチルヘキシル(3 , 3' , 5 , 5' - テトラ - t - ブチル - 1 , 1' - ピフェニル - 2 , 2' - ジイル)ホスファイト、5 - ブチル - 5 - エチル - 2 - (2 , 4 , 6 - トリ - t - ブチルフェノキシ) - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスフィラン。 30

#### 【0086】

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 - ヘプタデシル - N - オクタデシルヒドロキシルアミン、水素化牛脂アミンから誘導したN , N - ジアルキルヒドロキシルアミ 40

ン。

【0087】

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

【0088】

7. チオ相乗剤、例えば、ジラウリルチオジプロピオネートまたはジステアリルチオジプロピオネート。

【0089】

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

【0090】

9. 塩基性共安定剤、例えば、メラミン、ポリビニルピロリドン、ジアンジアミド、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、高級脂肪酸のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、リシノール酸ナトリウム、およびパルミチン酸カリウム、ピロカテコール酸アンチモン、またはピロカテコール酸亜鉛。

【0091】

10. 充填剤および強化剤、例えば、炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス纖維、ガラス球、アスベスト、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物および水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉、および他の天然産物の粉または纖維、合成纖維。

【0092】

11. 他の添加剤、例えば、可塑剤、滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、触媒、流れ調整剤、蛍光増白剤、防炎加工剤、帯電防止剤、および発泡剤。

【0093】

12. ベンゾフラノン類およびインドリノン類、例えば、U.S.4,325,863、U.S.4,338,244、U.S.5,175,312、U.S.5,216,052、U.S.5,252,643、DE-A-4316611、DE-A-4316622、DE-A-4316876、EP-A-0589839、EP-A-0591102、もしくはEP-A-1291384に開示されているもの、または3-[4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル]-5,7-ジ-t-ブチルベンゾフラン-2-オン、5,7-ジ-t-ブチル-3-[4-(2-ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラン-2-オン、3,3'-ビス[5,7-ジ-t-ブチル-3-(4-[2-ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラン-2-オン]、5,7-ジ-t-ブチル-3-(4-エトキシフェニル)ベンゾフラン-2-オン、3-(4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-t-ブチルベンゾフラン-2-オン、3-(3,5-ジメチル-4-ピバロイルオキシフェニル)-5,7-ジ-t-ブチルベンゾフラン-2-オン、3-(3,4-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-t-ブチルベンゾフラン-2-オン、3-(2,3-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-t-ブチルベンゾフラン-2-オン、あるいは3-(2-アセチル-5-イソオクチルフェニル)-5-イソオクチルベンゾフラン-2-オン。

10

20

30

40

50

## 【0094】

更なる添加剤は、例えば、コーティング組成物の合計重量を基準として0.01~10%の濃度で加える。

## 【0095】

顔料は、例えば、二酸化チタン、酸化鉄、アルミニウム青銅、またはフタロシアニンブルーである。

## 【0096】

充填剤の例は、タルク、アルミナ、ケイ酸アルミニウム、バライト、マイカ、およびシリカである。

## 【0097】

流れ調整剤およびチキソトロープ剤は、例えば、変性ベントナイトをベースとする。10

## 【0098】

接着促進剤は、例えば、変性シランをベースとする。

## 【0099】

適切な硬化触媒は、例えば光開始剤である。本発明の方法で使用するのに適切な光開始剤は、基本的に、電磁波を照射した時に、ラジカル1つ以上を形成する全ての化合物および混合物である。これらは、互いに独立にまたは相乗的に作用する複数の開始剤および系からなる開始剤系を含む。共開始剤、例えばアミン、チオール、ホウ酸塩、エノレート、ホスフィン、カルボキシレート、およびイミダゾールのほかに、増感剤、例えばアクリジン、キサンテン、チアジン、クマリン、チオキサントン、トリアジン、および染料を使用することもできる。このような化合物および開始剤系の記載は、例えば、Crivello J.V., Dietliker K.K., (1999): Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints、およびBradley G.(ed.)Vol. 3: Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation 2nd Edition, John Wiley & Son Ltd.に見ることができる。このような化合物および誘導体は、例えば、以下の種類の化合物：ベンゾイン、ベンジルケタール、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ヒドロキシアルキルフェノン、アミノアルキルフェノン、アシルホスフィンオキシド、ビスマシルホスフィンオキシド、アシルホスフィンスルフィド、ビスマシルホスフィンスルフィド、アシルオキシ化合物、ジニトリル化合物、ハロゲン化アセトフェノン、フェニルグリオキシレート、フェニルグリオキシレート二量体、ベンゾフェノン、オキシムおよびオキシムエステル、チオキサントン、クマリン、フェロセン、チタノセン、オニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、ホウ酸塩、トリアジン、ビスマシダゾール、ポリシラン、ならびに染料から誘導する。上記種類の化合物からの化合物の互いの組合せ、ならびに対応する共開始剤系および/または増感剤との組合せを使用することもできる。20

## 【0100】

特に関心がもたれるのは、成分(b)の固形分が、コーティング組成物の全固形分の重量に基づいて、0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%、特に0.1~5重量%、もっとも好ましくは0.1~4重量%の量で存在するコーティング組成物である。30

## 【0101】

本発明は、第1の成分(a)と成分(b)とを混合する工程；常圧下、50~140の温度範囲で、溶媒の大部分または全てが蒸発するまで溶媒を蒸留する工程；そして場合により、第2の成分(a)を添加する工程を含む、コーティング組成物の製造の方法にも関する。40

## 【0102】

特に関心がもたれるのは、第1の成分(a)がポリオールであり、かつ第2の成分(a)がポリイソシアネートであるか、あるいは第1の成分(a)がポリアクリレートであり、かつ第2の成分(a)がメラミンである、コーティング組成物の製造の方法である。

## 【0103】

コーティング材料は、通常の手法により、例えば、噴霧法、浸漬法、塗布法、または電着法により、基体に適用することができる。多くの場合、複数のコートを適用する。バインダが物理的、化学的、もしくは酸化的に乾燥する樹脂であるか、または熱硬化もしくは放射線硬化樹脂であるかによるが、コーティングは室温でか、もしくは加熱（焼付け）によるか、または照射により硬化される。

## 【0104】

コーティング材料は好ましくは、金属基体、例えば、鉄、スチール、銅、亜鉛またはアルミニウム、およびこれらの合金；プラスチック；または自動車基体用のクリヤコートまたはトップコートである。

## 【0105】

更に関心がもたれるのは、着色されたコーティング組成物で被着されたベースコート、およびベースコート上のトップコートとして形成された上述の本発明のいずれか1つの硬化組成物を含む、多成分複合コーティング組成物である。

## 【0106】

成分（b）は、更に、コーティングと金属との間の接着性に有利な影響を及ぼす利点を有し、新規な本コーティング組成物の貯蔵安定性への悪影響を示さず、そしてバインダとの良好な相溶性を示す。

## 【0107】

したがって、本発明の好ましい実施態様は、成分（b）の、表面用コーティング組成物中のコーティングの強化剤および耐引撃性の改善剤としての使用である。

## 【0108】

本発明は、成分（a）および（b）含むコーティング組成物を基体に適用し、次いでそれを乾燥および／または硬化させることを含む、基体を保護するための方法にも関する。

## 【0109】

本発明は、同様に、表面の耐引撃性が改良された強化コーティングを製造する方法であり、成分（a）および（b）を含むコーティング組成物で該表面を処理し、次いでそれを乾燥および／または硬化させることを含む方法に関する。

## 【0110】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。部および%は重量によるものである。

## 【0111】

## 実施例1：ゾル101の製造

## a) ポリオール成分P1の製造

Macrynal SM 510n（60%の供給形態、Solutiaから）54.8g、ブチルグリコールアセテート11.5g、Solvesso 100（Exxonから入手）4.70g、メチルイソブチルケトン5.68g、オクタン酸亜鉛0.07g、およびBYK 300（Byk-Chemie、Germany、消泡剤）0.15gを混合して、ポリオール成分P1 76.9を得た。

## 【0112】

## b) ゾル101の製造

テトラエトキシシラン（Fluka AG、Switzerland）64.6gをメタノールで全容量500mLに希釈した。この透明な溶液を、アンモニア12.5gおよび水37.5gの両方が全体として500mLのメタノールに溶解した溶液と同時に、1Lの丸底フラスコに加えた。溶液を2時間攪拌した。この時間の後、動的光散乱は粒子サイズ23nmを示した。この溶液21.55gを、実施例1aにより製造したポリオール成分P1 29.98gに加え、攪拌により十分に混合した。混合物を揮発分の蒸留により、最終重量28.06g（残留固形分35.8%）のゾル101に濃縮した。

## 【0113】

## 実施例2：ゾル102の製造

実施例1bにより製造したメタノール溶液3.17gを、実施例1aにより製造したポリオール成分P1 30.02gに加え、攪拌により十分に混合した。混合物を揮発分の

10

20

30

40

50

蒸留により、最終重量 30.78 g (残留固形分 40.6%) のゾル 102 に濃縮した。

#### 【0114】

##### 実施例 3：ゾル 103 の製造

テトラエトキシシラン (Fluka AG, Switzerland) 11.2 g をエタノールで全容量 90 mL に希釈した。この透明な溶液を、アンモニア 2.59 g および水 7.77 g の両方が全体として 90 mL のエタノールに溶解した溶液と同時に、250 mL の丸底フラスコに加えた。溶液を 5 時間攪拌した。この時間の後、動的光散乱 / 透過電子顕微鏡は、粒子サイズ 100 nm を示した。この溶液 60.05 g を、実施例 1a により製造したポリオール成分 P1 51.30 g に加え、攪拌により十分に混合した。混合物を 42.225 mmbar で、蒸発により濃縮して、ゾル 103 56.68 g (残留固形分 49.8%) を得た。

10

#### 【0115】

##### 実施例 4：ゾル 104 の製造

テトラエトキシシラン (Fluka AG, Switzerland) 27.50 g をメタノールで全容量 250 mL に希釈した。この透明な溶液を、アンモニア 8.75 g および水 26.25 g の両方が全体として 250 mL のメタノールに溶解した溶液と同時に、500 mL の丸底フラスコに加えた。溶液を 2 時間攪拌した。この時間の後、動的光散乱は粒子サイズ 162 nm を示した。この溶液 3.43 g を、実施例 1a により製造したポリオール成分 P1 40.04 g に加え、攪拌により十分に混合した。この混合物の重量を揮発分の蒸留により調節し、ゾル 104 25.75 g (残留固形分 43.1%) を得た。

20

#### 【0116】

##### 実施例 5：ゾル 105 の製造

エタノール 1.2 L およびアンモニア水 (25%) 70 mL を、1.5 L のフラスコ中で混合し、5 分間攪拌した。次に、テトラエトキシシラン 167.1 g (180 mL) を一度に加え、溶液を周囲温度で 2 日間攪拌した。この溶液 1 L を別の 1.5 L のフラスコに移し、3-メタクリロイルオキシプロピル-トリメトキシシラン (Silan A174, Fluka, purum) 31.35 g (30 mL) を一度に加え、1 時間攪拌した。窒素をこの「ゾル」に、まず室温で 2 時間、次に 75° でゾルの容量が約 250 mL に減少するまでバブリングした。ヘキサン 100 mL を加え、白色の沈殿物を遠心分離 (2000 rpm, 7 分) により単離した。沈殿物を、ヘキサン 100 mL とエタノール 30 mL との混合液に再懸濁させ、上述のように遠心分離で単離することにより精製した。酢酸 n-ブチル 50 mL を加え、均質で安定したわずかに不透明なシリカナノ粒子の分散液を得るまで、混合物を 2 時間激しく振盪した。透過電子顕微鏡 (TEM) で測定した粒子サイズは 132 nm であり、固形分は 35 重量 % であった。

30

#### 【0117】

##### 実施例 6：ポリウレタンコーティングの耐引撞性

実施例 1 ~ 4 により製造したゾル 101 ~ 104 の特定量 (表 1 を参照) を、Desmodur N 75 (登録商標) (イソシアネート、Bayer から) 2.31 g で処理した。続いて、得られたクリヤコート配合物 (固形分 50%) を、透明なトップコートとして、黒色のベースコートでプレコートされたアルミニウムパネル (10 cm × 30 cm) 上に、乾燥被膜厚さ 40 μm で適用した。適用後、クリヤコートを 80° で 45 分間硬化させた。

40

#### 【0118】

コーティングしたパネルの耐引撞性を、次の方法を用いて測定した：硬化 48 時間後、パネルの 20° 光沢度を測定した (DIN 67 530)。続いてパネルに、Amtec Kistler 装置により、表 1 に示すようなサイクル数の引撓きを施した。各テストパネルの引撓かれた領域で、20° 光沢度を再び測定した。結果を表 1 にまとめた。

#### 【0119】

## 【表1】

表1：

実施例	ゾル	シリカ (重量%)	粒子サイズ (nm)	初期 光沢度	10サイクル 後の光沢度	20サイクル 後の光沢度
6a <sup>a)</sup>	—	—	—	83	57	34
6b <sup>b)</sup>	7.80 g 101	3.7	23	91	n.m. <sup>c)</sup>	40
6c <sup>b)</sup>	8.57 g 102	0.53	23	90	69	49
6d <sup>b)</sup>	7.20 g 103	13.5	100	74	62	54
6e <sup>b)</sup>	7.70 g 104	0.52	162	89	73	69

a) 比較例

b) 本発明による実施例

c) 測定せず

10

20

30

## 【0120】

## 実施例7：UV硬化性コーティングの耐引挿性

実施例5により製造したゾル105の特定量(表3を参照)を、表2に記載の樹脂混合物50gに加えた。

## 【0121】

【表2】

表2：

重量部	樹脂
57.3	Ebecryl 284(登録商標) <sup>a)</sup>
41.4	Roskydal UA VP LS2308(登録商標) <sup>b)</sup>
1.3	Glide 100(登録商標) <sup>c)</sup>
0.3	Irgacure 184(登録商標) <sup>d)</sup>

a) Ebecryl 284(登録商標)(UCB Chemicals)は、脂肪族ウレタンアクリレート88部およびヘキサンジオールジアクリレート12部を含有する。

40

b) Roskydal UA VP LS2308(登録商標)(Bayer AG)は、脂肪族ウレタントリ/テトラアクリレートである。

c) Glide 100(登録商標)(Tego Chemicals)は、流れ調整剤である。

d) Irgacure 184(登録商標)(Ciba Specialty Chemicals Inc.)は、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン光開始剤である。

## 【0122】

続いて、得られた20重量%のシリカを含有するクリヤコート配合物を、透明なトップ

50

コートとして、黒色ベースコートでプレコートされたアルミニウムパネル（10cm × 30cm）上に、乾燥被膜厚さ40μmで適用した。適用後、オープン中で、80℃で10分間、溶媒をフラッシュ蒸発させて除いた。クリヤコートを、2個の中圧水銀灯（それぞれ120W/cm<sup>2</sup>）のもと、コンベヤベルト速度5m/minで硬化させた。

## 【0123】

コーティングしたパネルの耐引撓性を実施例6と同様に測定した。結果を表3にまとめた。

## 【0124】

【表3】

表3：

実施例	ゾル	シリカ (重量%)	粒子サイズ (nm)	初期 光沢度	10サイクル 後の光沢度	20サイクル 後の光沢度
7a <sup>a)</sup>	—	—	—	86	71	44
7b <sup>b)</sup>	11.8 g 105	20	132	86	74	47

a) 比較例

b) 本発明による実施例

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/052448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09D7/12 C08K3/36

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D 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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 526 910 A (SCHAPPERT RAYMOND F ET AL) 2 July 1985 (1985-07-02)  column 2, line 6 - line 25 column 2, line 41 - line 47 column 3, line 30 - line 60 column 6, line 3 - line 9 column 6, line 21 - line 23 column 6, line 51 - line 65 column 9, line 31 - line 35 column 9, line 48 - line 68 column 10, line 47 - line 51 column 11, line 7 - line 17  ----- -/-	1,2,4-6, 8-14,16, 17
A		7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

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

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

2 February 2005

Date of mailing of the International search report

09/02/2005

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo n  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Matthijssen, J-J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/052448

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 008 291 A (BILLIANI JOHANN ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) column 3, line 10 - line 39 column 4, line 32 - line 53 column 6, line 26 - line 48 column 7, line 27 - line 28 column 7, line 60 - line 63 examples 4,5 -----	1,2,5-14
A	STOBER W ET AL: "CONTROLLED GROWTH OF MONODISPERSE SILICA SPHERES IN THE MICRON SIZERANGE" JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US, vol. 26, 1968, pages 62-69, XP000561462 ISSN: 0021-9797 page 63 -----	1,4-9
A	US 6 020 419 A (JONSCHEKER GERHARD ET AL) 1 February 2000 (2000-02-01) column 1, line 7 - line 12 column 4, line 61 - column 64 column 3, line 42 - line 44 column 4, line 8 - line 18 column 5, line 11 - line 29 column 6, line 17 - line 24 -----	1-19
A	WO 03/070840 A (PPG IND OHIO INC) 28 August 2003 (2003-08-28) page 18, line 18 - page 19, line 11 page 20, line 6 - line 9 page 21, line 25 - line 29 page 22, line 13 - line 31 page 24, line 5 - line 14 -----	1-19

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/052448

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4526910	A	02-07-1985	NONE		
US 6008291	A	28-12-1999	AT 259393 T	15-02-2004	
			DE 59810746 D1	18-03-2004	
			EP 0919587 A1	02-06-1999	
US 6020419	A	01-02-2000	DE 19811790 A1	23-09-1999	
			AT 272690 T	15-08-2004	
			BR 9901168 A	28-12-1999	
			CA 2265354 A1	18-09-1999	
			DE 59910090 D1	09-09-2004	
			EP 0943664 A2	22-09-1999	
			JP 11349868 A	21-12-1999	
WO 03070840	A	28-08-2003	US 2003162876 A1	28-08-2003	
			EP 1476512 A1	17-11-2004	
			WO 03070840 A1	28-08-2003	

---

フロントページの続き

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

(72)発明者 ユング , トウニヤ

ドイツ国、79618 ラインフェルデン - ヘルテン、エッグベルクシュトラーセ 19

(72)発明者 ミューレバッハ , アンドレアス

スイス国、ツェーハー - 5070 フリック、キルヒマットヴェーク 31

F ターム(参考) 4J038 CA041 CG001 DA061 DA111 DB001 DD001 DD231 DG001 HA106 JA23

KA04 KA08 KA09 KA20 MA08