

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3965603号

(P3965603)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月8日(2007.6.8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 251/24 (2006.01)

C O 7 D 251/24

C O 7 F 9/6558 (2006.01)

C O 7 F 9/6558

C O 8 K 5/3492 (2006.01)

C O 8 K 5/3492

C O 9 D 5/32 (2006.01)

C O 9 D 5/32

C O 9 K 3/00 (2006.01)

C O 9 K 3/00 1 O 4 B

請求項の数 6 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-211088
 (22) 出願日 平成7年7月27日(1995.7.27)
 (65) 公開番号 特開平8-53427
 (43) 公開日 平成8年2月27日(1996.2.27)
 審査請求日 平成14年7月26日(2002.7.26)
 (31) 優先権主張番号 08/281, 381
 (32) 優先日 平成6年7月27日(1994.7.27)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 396023948
 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング 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 100068618
 弁理士 粂 経夫
 (74) 代理人 100093193
 弁理士 中村 壽夫
 (72) 発明者 タイラー アーサー スティーヴンソン
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O 7666, ティーネック, ケンウッド プレイス 538

最終頁に続く

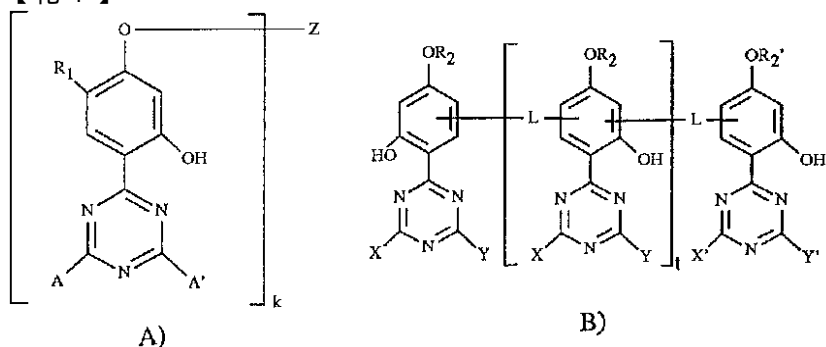
(54) 【発明の名称】 赤色側にシフトされたトリス-アリアルール-s-トリアジンおよびそれらにより安定化された組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次式 A) または B) :

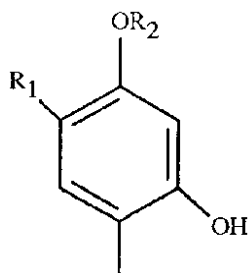
【化1】



{ 式 A } で表される化合物においては ;

A および A ' は同じかまたは異なって、フェニル基、または式 :

【化 2】



で表される基、または 1 ないし 3 個の、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基で置換されたフェニル基を表し； 10

R_1 は 1 ないし 2 4 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、2 ないし 2 4 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基、ハロゲン原子、 $-SR_3$ 、 $-SOR_3$ または $-SO_2R_3$ を表すか；または 1 ないし 8 個の、 $-R_4$ 、 $-OR_5$ 、 $-N(R_5)_2$ 、 $=NR_5$ 、もしくは $=O$ 、またはそれらの組合せにより置換された上記アルキル基；または 1 ないし 6 個の、 $-O-$ 、 $-NR_5-$ 、もしくは $-CO-$ 基またはそれらの組合せにより中断された上記アルキル基；あるいは上記で言及した基の組合せにより置換および中断の両方がなされた上記アルキル基を表し；

R_3 は 6 ないし 10 個の炭素原子のアリール基または 1 ないし 4 個の炭素原子のアルキル基の 1 もしくは 2 個で置換された上記アリール基を表し； 20

R_4 は 6 ないし 10 個の炭素原子のアリール基、または 1 ないし 3 個の、1 ないし 8 個の炭素原子のアルキル基によって置換された上記アリール基を表し；

R_5 は R_4 と同じ定義であるか、あるいは R_5 はまた、水素原子または 1 ないし 2 4 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基を表し、

R_2 は水素原子；1 ないし 2 4 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基；または 1 ないし 8 個の $-OR_5$ により置換された上記アルキル基を表すか；あるいは 1 ないし 6 個の、 $-O-$ により中断された上記アルキル基を表すか；あるいは上記で言及した基の組合せにより置換および中断の両方がなされている上記アルキル基を表し；

$k = 1$ を表し；

Z は上記 R_2 と同じ定義であり；

但し、Z が水素原子を表しおよび R_1 が n - ヘキシル基を表すとき、A および A' がおのこの 5 - n - ヘキシル - 2, 4 - ジヒドロキシフェニル基を表さず；

ならびに

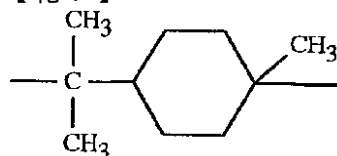
式 B) で表される化合物においては；

t は 0 を表し；

X、X'、Y および Y' は同じかまたは異なってフェニル基、または 1 ないし 3 個の、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基またはハロゲン原子により置換されたフェニル基を表し；

L は 1 ないし 1 2 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基、シクロヘキシレン基もしくはフェニレン基により中断されたアルキレン基を表すか；あるいは L はベンジリデン基を表すか；あるいは L は 40

【化 7】



を表し；

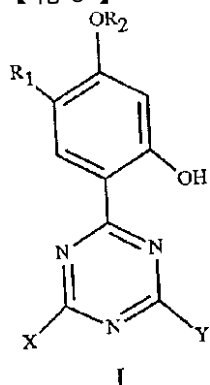
R_2 および R_2' は同じかまたは異なって R_2 として上記に示した定義を表し；

但し、L 結合の少なくとも 1 つが、5 位にてフェニル環に結合している。) で表される化合物。

【請求項 2】

式 I

【化 8】



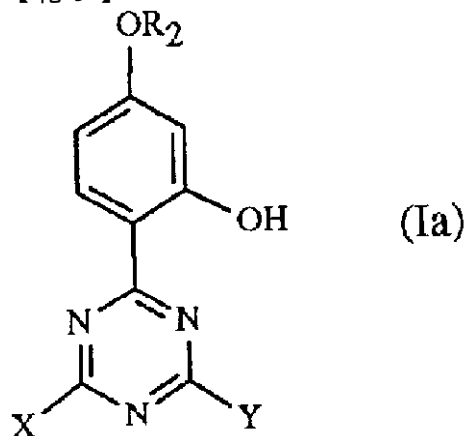
(式中、 R_1 が4ないし24個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基または8ないし15個の炭素原子のフェニルアルキル基を表し；

R_2 が水素原子を表しおよび

XおよびYは同じかまたは異なってフェニル基、または1ないし3個の炭素原子数1乃至4のアルキルによってもしくは1ないし3個の塩素基によって置換されたフェニル基を表す。)で表される化合物の製造方法であって、

式 I a

【化 9】



(式中、 R_2 、XおよびYは上記で定義した意味を表す。)で表される化合物と、4ないし24個の炭素原子のアルケン、5ないし12個の炭素原子のシクロアルケンまたは8ないし15個の炭素原子のフェニルアルケンの、式 I a の化合物の量に比べて2ないし10倍過剰当量とを、フリーデル-クラフツアルキル化触媒の触媒量の存在下、110ないし250の温度で反応させることからなる方法。

【請求項 3】

(a) 化学線に曝露したときに分解しやすい有機ポリマーおよび

(b) 請求項 1 に記載の式 A) または B) で表される化合物の安定化有効量を含む、化学線の有害な作用に対して安定化された組成物。

【請求項 4】

ポリマーがハイソリッド熱硬化性アクリル/メラミン樹脂またはアクリルウレタン樹脂である請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

光、酸素および/または熱による分解に対して有機ポリマーを保護するための安定剤としての請求項 1 に記載の式 A) または B) の化合物の使用方法。

【請求項 6】

光、酸素および/または熱による分解に対して有機ポリマーを保護する方法であって、

上記材料に請求項 1 に記載の式 A) または B) の化合物の少なくとも 1 種を混合することからなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は化学線によって劣化しやすいポリマー系を保護することにおける新規な赤色側にシフトしたトリス - アリール - s - トリアジンおよびその使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

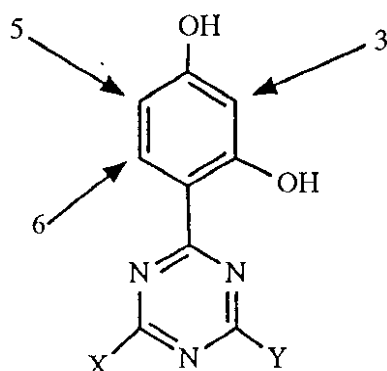
発明の背景

少なくとも 1 つのアリール基がトリアジン環への結合部位に関してオルト位にあるヒドロキシ基を有する、トリス - アリール - s - トリアジンは紫外線吸収剤としてよく知られている。また、トリアジンのこの種類が、化学線への曝露の有害作用から有機ポリマーを保護することもよく知られている。

【0003】

本出願の意図のため、s - トリアジン環上の 2, 4 - ジヒドロキシフェニル基はレゾルシノール基として称することができる。レゾルシノール基に使用される番号付けの体系は以下のように概説できる。

【化 2 0】



【0004】

米国特許第 3, 118, 887 号および 3, 268, 474 号は、1 以上のトリス - アリール - s - トリアジンの種類の化合物の添合による紫外線からプラスチックおよび樹脂の組成物の保護を記載する。前者の特許は 2, 4, 6 - トリス (2, 4 - ジヒドロキシ - フェニル) - s - トリアジンおよび 2, 4, 6 - トリス (2 - ヒドロキシ - 4 - アルコキシフェニル) - s - トリアジンを特許請求の範囲に記載する。トリス - 5 - アルキルレゾルシノール - s - トリアジンは合成されるが、試験も特許請求の範囲に記載もなされていない。

【0005】

米国特許第 3, 268, 474 号は 290 号は、ポリマー材料と、少なくとも 1 つのオルト - ヒドロキシフェニル基を持ち、さらに 3 つのアリール環のおのおのにおいて、おのおのの環上で総計 3 個までアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基等により置換されていてよい、トリス - アリール - s - トリアジンとの組成物を特許請求の範囲に記載する。好ましい置換のパターンは示されていない。

トリス - (2 - ヒドロキシ - 4 - アルコキシフェニル) - s - トリアジンおよび 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 - トリアジンを含む組成物に対する特定のクレームの記載がある。その一方、トリス - アルキルレゾルシノール - s - トリアジンの例は示されるが、それは試験がなされずならびにそのポリマーとの組成物は特許請求の範囲に記載されていない。

【0006】

米国特許第 3, 242, 175 号ではレゾルシノール環上置換のないビス - レゾルシノール - トリス - アリール - s - トリアジンの特許請求の範囲に記載している。米国特許 3, 244, 708 号はレゾルシノール環上置換のないモノ - 、ビスまたはトリスレゾルシノール - トリス - アリール - s - トリアジンの特許請求の範囲に記載している。上記特許の導入部におけるマーカッシュ式構成ではヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基もしくはフェニルアルキル基の 1 もしくは 2 個または組合せによりレゾルシノール環上置換さらに置換されてよいモノ - レゾルシノール - トリスアリール - s - トリアジンについて述べている。好ましい置換のパターンは言及せずそしてそのような化合物は合成または試験されていない。

【0007】

米国特許第 4, 619, 956 号および 4, 740, 542 号は光、水分、酸素の作用に対するポリマーフィルムコーティングまたは成形品における、トリス - アリール - s - トリアジンおよび障害性アミン (hindered amine) 光安定剤の相乗的量の使用を記載する。それらの特許において言及された上記トリス - アリール - s - トリアジンは米国特許 3, 268, 474 号に記載されたものである。好ましい s - トリアジンは 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 - トリアジンまたは 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 - トリアジンである。上記特許のマーカッシュ式構成ではトリアジン環への結合部位に対してオルト位であるヒドロキシ基の少なくとも 1 つを持ち、および 3 つのアリール環のおのおのにおいて 3 個までの置換基を有してよいトリス - アリール - s - トリアジンを記載する。これらの置換基はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン等を含む。好ましい置換基のパターンは示されず、レゾルシノール環における置換されている化合物は製造もまたは試験もされていない。

【0008】

ヨーロッパ特許出願第 444, 323 は、高溶解性トリス - アリール - s - トリアジン、それらの製造方法およびそれらの有機溶媒との組成物を特許請求の範囲に記載する。この方法において有益であるとして言及された特定のトリアジンは 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) - s - トリアジンである。この出願で特許請求の範囲に記載されるトリス - アリール - s - トリアジンは米国特許第 3, 268, 474 号に記載されたものに基づく。好ましいトリアジンはモノ - レゾルシノール - トリス - アリールベースの s - トリアジンである。好ましいマーカッシュ群はレゾルシノール環がさらに 5 - 位においてアルキル基により置換されていてもよいことを示す。しかし、この位置における置換の効果は言及されずおよびこのような化合物は製造も試験のされていない。

【0009】

ヨーロッパ特許出願第 483, 488 号は、トリス - アリール - s - トリアジンおよび障害性アミンからなる相乗的安定剤組成物ならびにそのような組成物を添合することによりポリマーを安定化する方法を特許請求の範囲に記載する。さらに、この組成物において特許請求の範囲に記載されているトリアジンは米国特許第 3, 268, 474 号に記載されるものに基づいている。好ましいトリアジンはビス - キシリル - レゾルシノールベースの s - トリアジンである。この出願の主要部は、レゾルシノール環の 5 位においてアルキル基によりさらに置換されてよいモノレゾルシノール - トリス - アリールベースの s - トリアジンのマーカッシュ式構成に示す。しかしこのようなレゾルシノール環上他の置換をもつトリアジンは製造または試験がされていない。

【0010】

米国特許第 4, 826, 978 号および 4, 962, 142 号は、塗料を含むポリマーに対する紫外線遮断剤として有益なトリス - アリール - s - トリアジンの種類を開示する。このトリアジンはフェニル基上で置換された電子吸引性の基をもつビス - レゾルシノール - フェニル - s - トリアジンに基づく。レゾルシノール基上のさらなる置換は言及されない。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

米国特許第 5 , 1 0 6 , 8 9 1 号は紫外線吸収剤として少なくとも 1 つの 2 - ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールおよび少なくとも 1 つの 2 - ヒドロキシフェニルトリアジンの混合物を含む塗料組成物を特許請求の範囲に記載する。記載されるトリアジンはビス - キシリル - レゾルシノール - s - トリアジンに基づく好ましい構造をもつモノ - レゾルシノール - トリス - アリール - s - トリアジンに基づく。マーカッシュ式構成はアリール基が、3 個までのヒドロキシル基、ハロゲンメチル基、アルキル基、アルコキシ基もしくはハロゲン原子またはそれらの組合せにより置換されていてよいことを記載する。そのため置換されたレゾルシノール基をもつトリス - アリール - s - トリアジン構造が開示されるが、好ましい置換パターンは開示されず、そのような化合物は製造または試験されていない。

10

【 0 0 1 2 】

ヨーロッパ特許第 4 3 4 6 0 8 号は障害性アミンおよび o - ヒドロキシフェニル - s - トリアジンの組合せまたは前記トリアジンのみを含む、光、熱および酸素による損傷に対して安定化された有機材料、障害性アミンおよび上記トリアジンとの組合せまたはトリアジンのみの添合により有機材料を安定化するための方法、新規な o - ヒドロキシフェニル - s - トリアジン、ならびに有機材料のための安定剤としての新規な s - トリアジンの使用方法を特許請求の範囲に記載する。特に言及される有機材料は塗料結合剤および放射線硬化性塗料材料である。好ましいトリアジンはレゾルシノール環上にさらに置換のないモノ - レゾルシノール - トリス - アリールベースの s - トリアジンである。マーカッシュ式構成は 1 または 2 個のアルキル - もしくはハロゲン置換したレゾルシノール基をもつトリス - アリール - s - トリアジンを包含している。好ましい置換基のパターンは示されず、置換されたレゾルシノール環をもつ化合物は製造または試験されない。

20

【 0 0 1 3 】

ヨーロッパ特許第 4 4 2 , 8 4 7 号は結合剤、硬化剤、および光、熱、および酸素による損傷に対する安定剤としてトリス - アリール - s - トリアジンを含む塗料組成物を特許請求の範囲に記載する。特別に言及されるのは自動車塗装に対するこの組成物の使用方法である。この組成物での使用に対する好ましいトリアジンはレゾルシノール環上置換のないモノ - レゾルシノール - トリス - アリールベースの s - トリアジンである。請求の範囲の部分でマーカッシュ式構成はさらにアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてよい 1 または 2 個のレゾルシノール基をもつトリス - アリール - s - トリアジンを含む。好ましい置換パターンは示されず、および置換レゾルシノール環をもつ化合物は製造または試験されていない。

30

【 0 0 1 4 】

米国特許第 5 , 3 5 4 , 7 9 4 号はエレクトロコートプライマー、エレクトロコートに接着しているカラーコート、カラーコートに接着しているクリアコートおよびカラーコートまたはクリアコートのいずれかまたは両方の中にトリス - アリール - s - トリアジン紫外線吸収剤からなるポリマーフィルム組成物を特許請求の範囲に記載する。そこでは、ビス - およびトリス - レゾルシノール - トリス - アリール - s - トリアジンに基づくトリス - アリール - s - トリアジンの特別な従属種がこのような塗料系を安定化することにおいて特に有効であることが強調されている。組成物の請求の範囲のマーカッシュ式構成は 1 ないし 6 個の炭素原子のアルキル基によりレゾルシノール環上で置換されていてよいビス - およびトリス - レゾルシノール - トリス - アリール - s - トリアジンを記載する。特別な置換パターンは議論されていない。2 , 4 , 6 - トリス - (2 , 4 - ジヒドロキシ - 5 - ヘキシルフェニル) - s - トリアジンの製造例が示されるがこの化合物は試験されていない。

40

【 0 0 1 5 】

米国特許第 5 , 2 9 8 , 0 6 7 号ではモノ - レゾルシノール - トリス - アリールベースの s - トリアジンのモノマーまたは二量体のみまたは障害性アミンまたはヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールとの組合せで安定化された塗料材料、およびそれら s - トリアジン

50

を添合することによる塗料材料を安定化する方法を特許請求の範囲に記載する。レゾルシノール基上、さらなる置換への言及はない。特別に言及される塗料材料は自動車用ラッカーである。

【0016】

ヨーロッパ特許出願第165,608号はトリス-アリール-s-トリアジンの種類を含むs-トリアジン、それらの製造方法および有機材料、特にカラー写真材料の紫外線吸収剤としてのそれらの使用方法を開示する。記載されたトリス-アリール-s-トリアジンはアルキル基、アルコキシ基または、アルキル基もしくはフェニルカルボニル基で置換されていてよい、1ないし3個のレゾルシノール基をもつそれらを含む。好ましい置換基パターンは開示されていない。実施例は3位においてメチル基により、6位においてヒドロキシ基、メトキシ基、メトキシ基およびメチルにより、5位においてアセチル基により置換されたレゾルシノール基をもつビス-レゾルシノール-トリス-アリール-s-トリアジンを示す。

10

【0017】

米国特許第3,843,371号は紫外線に対する安定剤としてトリス-アリール-s-トリアジンを含む写真材料を特許請求の範囲に示す。この特許の請求の範囲のマーカッシュ式構成はレゾルシノール環の一つの6位においてアルキル置換基のあってもよいビス-レゾルシノール-トリス-アリール-s-トリアジンを含む。好ましいトリアジンはレゾルシノール環上他の置換基のないビス-レゾルシノール-トリス-アリールベースのs-トリアジンである。本特許の主要部のマーカッシュ式構成はハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、シクロアルコキシ基等により置換されていてよい1または2個のレゾルシノール基をもっていてよいトリス-アリール-s-トリアジンを記載する。好ましい置換基パターンは議論されず、置換されたレゾルシノール基を有する化合物は製造もまたは試験もしていない。

20

【0018】

ヨーロッパ特許出願第468,921号は少なくとも1つのアニオン系または非イオン系化合物とのs-トリアジンの水性分散剤を特許請求の範囲に記載する。請求の範囲の部分におけるマーカッシュ式構成はアルキル基またはハロゲン原子により置換されているレゾルシノール環の1つをもつことのできるトリス-アリール-s-トリアジンを含む。置換のパターンは特定していない。レゾルシノール環上で置換のないモノ-レゾルシノール-トリス-アリールベースのs-トリアジンを含み、s-トリアジンを例示する。米国特許第4,831,068号はs-トリアジン紫外線吸収剤を有するポリエステル繊維材料における染料を安定化するため方法およびこのような方法により処理されたポリエステル繊維を特許請求の範囲に記載する。このマーカッシュ構造および好ましいトリアジンはヨーロッパ特許出願第468,921号はと同じである。さらに好ましいタイプのs-トリアジンのみが実施例に示されている。

30

【0019】

米国特許第4,950,304号は白化剤により処理された天然または合成ポリアミドの蛍光を消しまたは抑制するための方法を特許請求の範囲に記載する。この方法は上記物質にヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールまたはヒドロキシフェニルトリアジンを含む溶液を塗布し、そして上記紫外線吸収剤をそれらの上に固定する。開示されたs-トリアジンのマーカッシュ式構成はレゾルシノール基で置換されていてよいトリス-アリール-s-トリアジンを含む。レゾルシノール基はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、フェニルアルキル基、スルホ基等により3-または5-位で置換されていてよい。好ましいトリアジン構造はレゾルシノール環の5-位にて置換されたスルホネート基をもつビス-フェニル-レゾルシノール-s-トリアジンである。他のいずれかの基で置換されたレゾルシノール基をもつs-トリアジンは製造または試験されていない。レゾルシノールの3位に優る5位における置換の有利な点は議論されていない。

40

【0020】

米国特許第5,096,489号はs-トリアジンとの組み合わせる染料の水溶液の使用

50

によりインクジェットプリントを安定化する方法を特許請求の範囲に記載する。マーカッシュ式構成はスルホ基、ハロ基またはアルキル基により 5 - 位にて置換されたレゾルシノール基の 1 以上を有してもよいトリス - アリール - s - トリアジンに記載する。この方法に使用するための好ましいトリアジンはレゾルシノール環上置換のないビス - およびトリス - レゾルシノール - トリス - アリール - s - トリアジンに基づく。置換されたレゾルシノール基をもつ s - トリアジンは例示されていない。レゾルシノールの 5 - 位での置換の有利な点は議論されていない。

【 0 0 2 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

2 , 4 - ジヒドロキシフェニル (レゾルシノール) 基を含むトリス - アリール - s - トリアジンは有機材料の保護のためのよく知られた紫外線遮蔽剤である。慣用的に使用されるヒドロキシフェニル - トリスアリール - s - トリアジンの欠点はそれらが他の市販の紫外線吸収剤、即ちヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールよりも近紫外スペクトルをより少なくカバーしていることである。そのため当該技術に歓迎される付加は近紫外線スペクトルをより多くカバーするトリス - アリール - s - トリアジンを提案することであろう。本発明は 3 6 0 - 4 0 0 nm の範囲において著しい吸収をもつ新規なトリス - アリールベースの s - トリアジンを開示する。

【 0 0 2 2 】

【 課題を解決するための手段 】

発明の詳細な記載

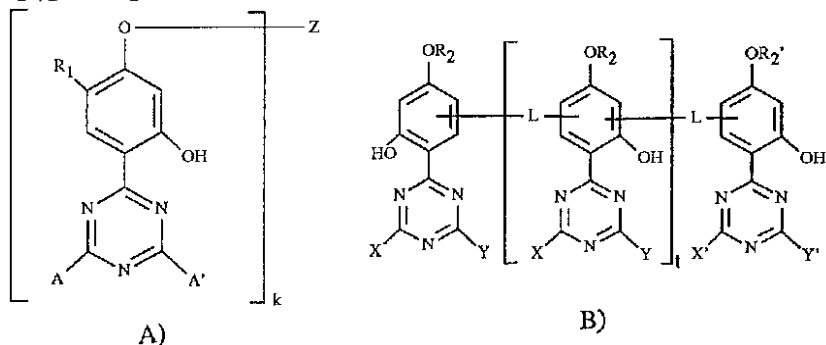
本発明は、炭素原子、ハロゲン、チオ、スルフィニルまたはスルホニル部分により 5 位において置換される 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル (レゾルシノールアリール) 基の少なくとも 1 種および好ましくは 1 種を含む。

【 0 0 2 3 】

これらの化合物は

次式 A) または B) :

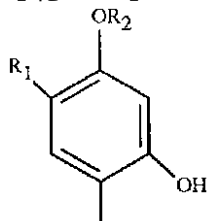
【 化 2 1 】



{ 式 A } で表される化合物においては ;

A および A ' は同じかまたは異なって、フェニル基、または式 :

【 化 2 2 】



で表される基、または 1 ないし 3 個の、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基で置換されたフェニル基を表し ;

R₁ は 1 ないし 2 4 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、2 ないし 2 4 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基、ハロゲン原子、- S R₃、- S O R₃ または - S O₂ R₃ を表すか ; または 1 ないし 8 個の、- R₄、- O R₅、- N (R₅)₂、= N

10

20

30

40

50

R_5 、もしくは $=O$ 、またはそれらの組合せにより置換された上記アルキル基；または 1 ないし 6 個の、 $-O-$ 、 $-NR_5-$ 、もしくは $-CO-$ 基またはそれらの組合せにより中断された上記アルキル基；あるいは上記で言及した基の組合せにより置換および中断の両方がなされた上記アルキル基を表し；

R_3 は 6 ないし 10 個の炭素原子のアリール基または 1 ないし 4 個の炭素原子のアルキル基の 1 もしくは 2 個で置換された上記アリール基を表し；

R_4 は 6 ないし 10 個の炭素原子のアリール基、または 1 ないし 3 個の、1 ないし 8 個の炭素原子のアルキル基によって置換された上記アリール基を表し；

R_5 は R_4 と同じ定義であるか、あるいは R_5 はまた、水素原子または 1 ないし 24 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基を表し、

10

R_2 は水素原子；1 ないし 24 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基；または 1 ないし 8 個の $-OR_5$ により置換された上記アルキル基を表すか；あるいは 1 ないし 6 個の、 $-O-$ により中断された上記アルキル基を表すか；あるいは上記で言及した基の組合せにより置換および中断の両方がなされている上記アルキル基を表し；

$k = 1$ を表し；

Z は上記 R_2 と同じ定義であり；

但し、 Z が水素原子を表しおよび R_1 が n -ヘキシル基を表すとき、 A および A' がおのこの 5- n -ヘキシル-2,4-ジヒドロキシフェニル基を表さず；

ならびに

式 B) で表される化合物においては；

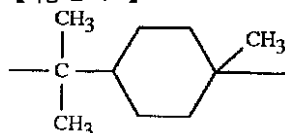
20

t は 0 を表し；

X 、 X' 、 Y および Y' は同じかまたは異なってフェニル基、または 1 ないし 3 個の、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基またはハロゲン原子により置換されたフェニル基を表し；

L は 1 ないし 12 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基、シクロヘキシレン基もしくはフェニレン基により中断されたアルキレン基を表すか；あるいは L はベンジリデン基を表すか；あるいは L は

【化 27】



30

を表し；

R_2 および R_2' は同じかまたは異なって R_2 として上記に示した定義を表し；

但し、 L 結合の少なくとも 1 つが、5 位にてフェニル環に結合している。) で表される化合物を主に含む。

【0024】

代表的例は、式中、 X 、 Y 、 X' および Y' はフェニル基、または 1 ないし 3 個の、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基もしくはハロゲン原子により置換されたフェニル基を表し；

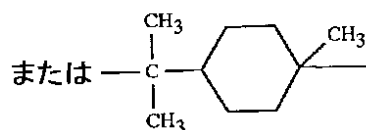
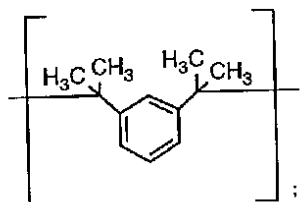
R_1 は 1 ないし 24 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、3 ないし 12 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基、 $-Cl$ 、 $-SR_3$ 、 $-SOR_3$ または $-SO_2R_3$ を表すか；またはフェニル基、 $-OR_5$ 、 $-N(R_5)_2$ 、 $=NR_5$ 、 $=O$ により置換されおよび / または $-O-$ 、 $-NR_5-$ 、 $-CO-$ 基またはそれらの組合せにより中断された上記アルキル基；または 7 ないし 15 個の炭素原子のフェニルアルキル基を表し；

40

R_2 および R_2' は水素原子、1 ないし 24 個の炭素原子のアルキル基または 1 もしくは 2 個の $-OR_5$ によって置換された 2 ないし 24 個の炭素原子のアルキル基を表し；

R_5 は H 、1 ないし 24 個の炭素原子のアルキル基またはフェニル基を表し；ならびに L はメチレン基；ベンジリデン基；

【化 28】

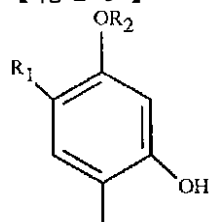


10

である化合物であり；

これらの化合物のうち好ましいものは、式中、A および A' がフェニル基、式

【化 29】



で表される基または 1 もしくは 2 個の炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基で置換されたフェニル基を表し；

20

R₁ は 1 ないし 18 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、プロペニル基、-C≡C-, 4 ないし 12 個の炭素原子のアルキルアミノアルキル基、4 ないし 12 個の炭素原子のアルキルイミノアルキル基、2 ないし 18 個の炭素原子のアルカノイル基、ベンゾイル基、-SR₃、-SOR₃ または -SO₂R₃ を表すか；またはフェニル基および / または -OH により置換された炭素原子数 1 ないし 7 のアルキル基を表し；

R₂ および R₂' は水素原子、1 ないし 24 個の炭素原子のアルキル基、または 1 もしくは 2 個の -OR₅ によって置換された 2 ないし 12 個の炭素原子のアルキル基を表し；

R₃ はフェニル基を表し；

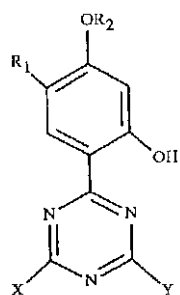
R₅ は H、1 ないし 12 個の炭素原子のアルキル基またはフェニル基を表す化合物である。

30

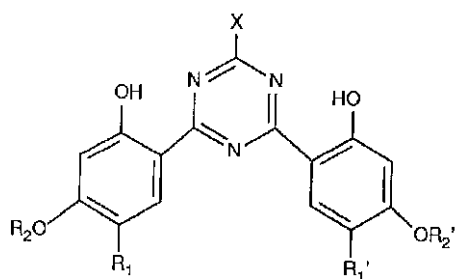
【0025】

より特別には、本発明は、次式 I、II、III 又は IV

【化 30】

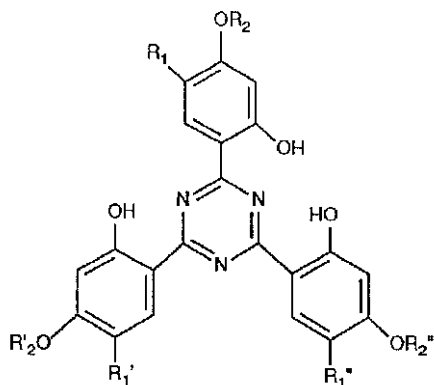


I



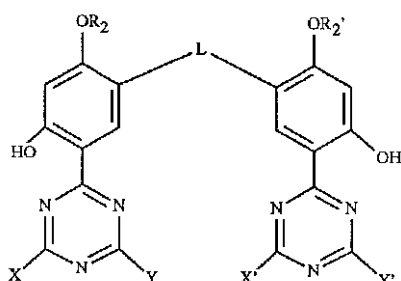
II

10



III

20



IV

30

{ 式 I で表される化合物においては；

X および Y は同じかまたは異なってフェニル基、または 1 ないし 3 個の、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基により置換されたフェニル基を表し；

R₁ は 1 ないし 2 4 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、2 ないし 2 4 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基、ハロゲン原子、- S R₃、- S O R₃ または - S O₂ R₃ を表すか；または 1 ないし 8 個の、- R₄、- O R₅、- N (R₅)₂、= N R₅ もしくは = O、またはそれらの組合せにより置換された上記アルキル基；または 1 ないし 6 個の、- O -、- N R₅ - もしくは - C O - 基またはそれらの組合せにより中断された上記アルキル基；あるいは上記で言及した基の組合せにより置換および中断の両方がなされた上記アルキル基を表し；

40

R₃ は 6 ないし 1 0 個の炭素原子のアリール基または 1 ないし 4 個の炭素原子のアルキル基の 1 もしくは 2 個で置換された上記アリール基を表し；

R₄ は 6 ないし 1 0 個の炭素原子のアリール基、または 1 ないし 3 個の、1 ないし 8 個の炭素原子のアルキル基によって置換された上記アリール基を表し；

R₅ は R₄ と同じ定義であるか、あるいは R₅ はまた、水素原子または 1 ないし 2 4 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基を表し、

R₂ は水素原子；1 ないし 2 4 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基；または 1 ないし 8 個の、- O R₅ により置換された上記アルキル基を表すか；あるいは 1 ないし 6 個の、- O - により中断された上記アルキル基を表すか；あるいは上記で言及した基の組合せにより置換および中断の両方がなされている上記アルキル基を表し；

50

但し、 R_2 が水素原子を表しおよび R_1 が n - ヘキシル基を表すとき、 X および Y がおのおの 5 - n - ヘキシル - 2, 4 - ジヒドロキシフェニル基を表さず；

式 I I で表される化合物においては；

X はフェニル基、または 1 ないし 3 個の、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基により置換されたフェニル基を表し；

R_1 および R_1' は同じかまたは異なって、上記に R_1 として定義された意味を表し；

R_2 および R_2' は同じかまたは異なって、上記に R_2 として定義された意味を表し；

および但し、 R_1 および R_1' がおのおの n - ヘキシル基を表し、 R_2 および R_2' がおのおの水素原子を表すとき、 X が 5 - n - ヘキシル - 2, 4 - ジヒドロキシフェニル基を表さず；

10

式 I I I で表される化合物においては；

R_1 、 R_1' および R_1'' は同じかまたは異なって、上記に R_1 に対する定義と同じ意味を表し；

R_2 、 R_2' および R_2'' は同じかまたは異なって、上記に R_2 に対する定義と同じ意味を表し；

および但し、 R_2 、 R_2' および R_2'' がおのおの水素原子を表すとき、 R_1 、 R_1' および R_1'' がおのおの n - ヘキシル基を表さず；

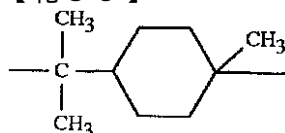
式 I V で表される化合物においては；

X 、 X' 、 Y および Y' は同じかまたは異なってフェニル基、または 1 ないし 3 個の、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基により置換されたフェニル基を表し；

20

L は 1 ないし 12 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基、シクロヘキシレン基もしくはフェニレン基により中断されたアルキレン基を表すか；あるいは L はベンジリデン基を表すか；あるいは L は

【化 35】



を表し；

R_2 および R_2' は同じかまたは異なって R_2 として上記で定義した意味を表す。} を表す化合物に関する。

30

【0026】

低級アルキル基は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、特にメチル基であり；低級アルコキシ基は炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、特にメトキシ基である。

【0027】

6 ないし 10 個の炭素原子のアリール基は主にフェニル基、またはナフチル基であり；好ましくはフェニル基である。

【0028】

ハロゲン原子は - F、- Cl、- Br または - I であり；好ましくは - Cl または - Br であり；特に - Cl である。

40

【0029】

好ましくは、本発明は式 A) の化合物に属し、特に式中、

X および Y は同じかまたは異なってフェニル基、または 1 ないし 3 個の、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基により置換されたフェニル基を表し；

R_1 は 1 ないし 24 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、5 ないし 12 個の炭素原子のシクロアルキル基または、7 ないし 15 個の炭素原子のフェニルアルキル基を表し；

R_2 は 2 ないし 24 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基またはまたは 1 もしくは 2 個の - OR₅ (式中、R₅ は水素原子、1 ないし 24 個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、またはフェニル基を表す。) によって置換された上記アルキル基

50

；特に1個の水素原子および1個の $-OR_5$ （式中、 R_5 は1ないし24個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、またはフェニル基を表す。）によって置換された上記アルキル基を表す、式Iで表される化合物であるか；

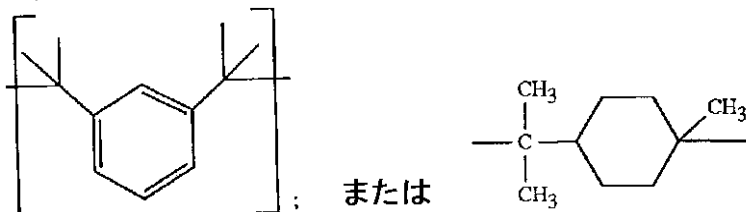
あるいは、

式中、 X 、 X' 、 Y および Y' はフェニル基、または1ないし3個の、炭素原子数1乃至4のアルキル基もしくはハロゲン原子により置換されたフェニル基を表し；

R_2 および R_2' は同じかまたは異なって R_2 として上記で定義した意味を表し；

Lは式：

【化37】



10

である、式IVで表される化合物である。

【0030】

最も好ましくは、本発明は、式中 X が、フェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、4-メチルフェニル基であり；

R_1 が1ないし24個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基または、7ないし15個の炭素原子のフェニルアルキル基を表し；

20

R_2 は2ないし6個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基またはまたは1もしくは2個の $-OR_5$ （式中、 R_5 は水素原子または1ないし24個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基を表す。）によって置換された上記アルキル基；特に1個の水素原子および1個の、1ないし24個の炭素原子のアルコキシ基により置換された上記アルキル基を表す、式Iの化合物に属するものである。

【0031】

本発明の好ましい化合物の幾つかの例は以下に列举される。

a. 4,6-ビス-(2,4-ジメチルフェニル)-2-[4-(3-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-5-ヘキシル-2-ヒドロキシフェニル]-s-トリアジン；

30

b. 2-[5-ヘキシル-2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ノニルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス-フェニル-s-トリアジン；

c. 4,6-ビス-(2,4-ジメチルフェニル)-2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ノニルオキシプロポキシ)-5-(1-メチル-1-フェニルエチル)フェニル]-s-トリアジン；

d. 2-[2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシ-5-(1-メチル-1-フェニルエチル)フェニル]-4,6-ビスフェニル-s-トリアジン；および

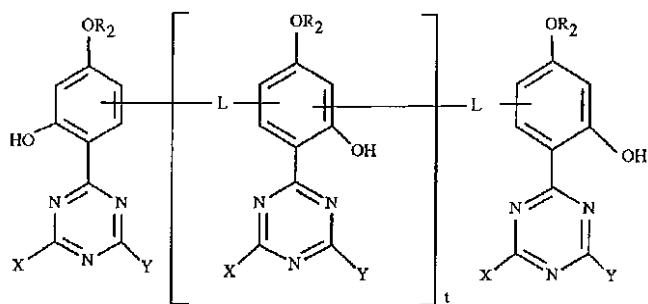
e. 4,6-ビス-(2,4-ジメチルフェニル)-2-[2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-5-(1-メチル-1-フェニルエチル)フェニル]-s-トリアジン。

40

【0032】

最も特別には、本発明は以下の式VI

【化38】



VI

10

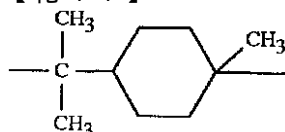
〔式VIで表される化合物においては；

XおよびYは式IVで表される化合物において定義した意味を表し；

tは0を表し；

Lは1ないし12個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基、シクロヘキシレン基もしくはフェニレン基により中断されたアルキレン基を表すか；あるいはLはベンジリデン基を表すか；あるいはLは

【化41】



20

を表し；

但し、L結合の少なくとも1つが、5位にてフェニル環に結合しており；

R₂は水素原子；1ないし24個の炭素原子の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基；または1ないし8個の-O R₅により置換された上記アルキル基を表すか；あるいは1ないし6個の-O-により中断された上記アルキル基を表すか；あるいは上記で言及した基の組合せにより置換および中断の両方がなされている上記アルキル基を表す。〕で表される化合物である。

【0033】

30

tは二量体構造を示す0である。両方のレゾルシノール部分上の5位において置換された、式IVにおいて見られるような分離した二量体に加えて、選択された条件下でレゾルシノールから誘導された環が5および3位の両方を介して結合している「二量体混合物」ならびに高級オリゴマーを合成することもできる。5：5および5：3置換の二量体がそれらの混合物の主な成分である。5-置換レゾルシノール環の高い比率があるため、これらの混合物は赤色側にシフトされる。異性体はクロマトグラフィーを使用してまたは他の有機化学的分離技術により分離できるが、しかし混合物それ自体は赤色側にシフトされそして有効な紫外線吸収安定剤として使用できる。赤色側シフトであることに加えて、異性体混合物は通常の有機溶媒にかなり良く溶解する。

【0034】

40

好ましい式VIで表される化合物は：

a. 1, 3-ビス〔1-[2, 4-ジヒドロキシ-5-(3, 5-ビス(2, 4-ジメチルフェニル-s-トリアジニル))フェニル]-1-メチルエチル〕ベンゼン；

b. 5：4：1の割合で3：5, 5：5および3：3位で架橋されたメチレン-ビス-2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-(2, 4-ジメチルフェニル)-s-トリアジンの混合物；および

c. 1：1の割合で3：5および5：5位で架橋されたベンジリデン-ビス-2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-(2, 4-ジメチルフェニル)-s-トリアジンの混合物である。

【0035】

50

上記式中に示されたいずれかの基がアルキル基の場合、このようなアルキル基は、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、第三ブチル基、第三アミル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ウンデシル基、ラウリル基、*n*-ヘプタデシル基および*n*-オクタデシル基であり；アルキレン基の場合、このようなアルキレン基は、例えばエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基および2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジイル基であり；シクロアルキレン基である場合、このようなシクロアルキレン基は、例えばシクロペンチレン基またはシクロヘキシレン基であり；アルキル基もしくはアルコキシ基により置換されたフェニル基である場合、このような基は、トリル基、キシリル基またはメトキシフェニル基であり；シクロアルキル基である場合、このような基は例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基またはシクロドデシル基であり；フェニルアルキル基である場合、このような基は例えば、ベンジル基、 α -フェネチル基、2-フェネチル基または4-第三ブチルベンジル基であり；-O-もしくは-NR₅-で中断され、OHにより置換してもよいアルキル基の場合では、例えばメトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、ブトキシプロピル基、CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂-、CH₃CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂-、C₄H₉OCH₂CH₂OCH₂CH₂-、ドデシルオキシプロピル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、6-ヒドロキシヘキシル基、-CH₂CH₂NH-C₄H₉、-CH₂CH₂CH₂NHC₈H₁₇、-CH₂CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉、2-ヒドロキシ-3-ノニルオキシプロポキシ基および2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロポキシ基である。

【0036】

本発明の他の特徴は、これらの生成物が得ることのできる方法である。トリス-アリアル-s-トリアジン核の構造は公知であり米国特許第3,268,474号および3,244,708号に記載されている。本件でクレームするものはトリス-アリアル-s-トリアジンのレゾルシノール基が「後-アルキル化される(post-alkylated)、即ち、飽和炭素原子による5位の置換によって、機能化され得る方法である。

【0037】

本発明の化合物を製造するために要求される中間体および試薬は市販の広範な商品でありまたは、当該技術分野で知られている方法により入手できる。

【0038】

多くの方法がこの「アルキル化」に採用できる。適当な触媒、例えば、塩化アルミニウム、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等のアルケン、アルキルハライドまたはアルコールとのフリーデル-クラフツアルキル化；フリーデルクラフツアシル化の生成物の還元；適当ならば、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、チタン等のカウンターイオンを伴う、活性化アルケンへの（マイケル反応）または非活性化アルケンへの金属-フェノキシド付加である。

【0039】

好ましく採用される方法は*p*-トルエンスルホン酸またはメタンスルホン酸の触媒量を使用するアルケンによるフリーデルクラフツアルキル化；または水素化ジイソブチルアルミニウムまたはアルミニウムイソプロポキシドの触媒量を使用する非活性化アルケン中へのアルミニウムフェノキシド付加である。

【0040】

最も好ましく採用される方法は、触媒的アルミニウムイソプロポキシドを使用する非活性化アルケンへのレゾルシノール-トリス-アリアル-s-トリアジンのアルミニウムフェノキシド付加であり、反応は110ないし250℃で都合よく行われる。方法は以下に概略化される。

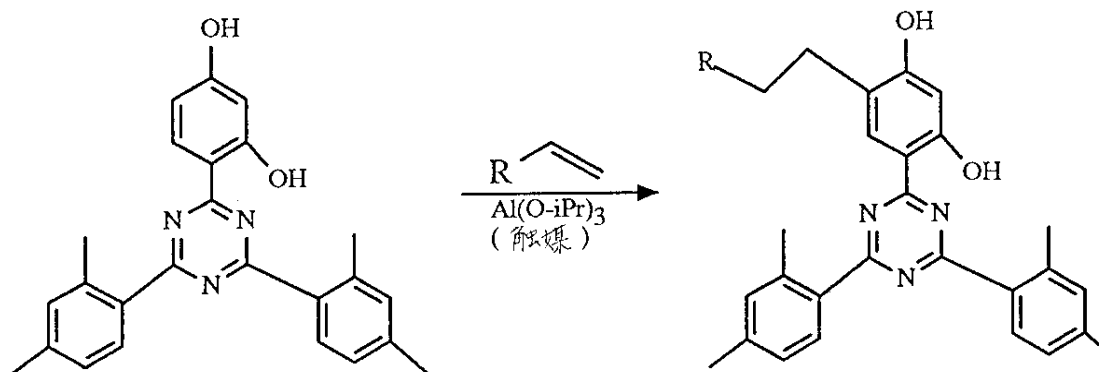
【化44】

10

20

30

40

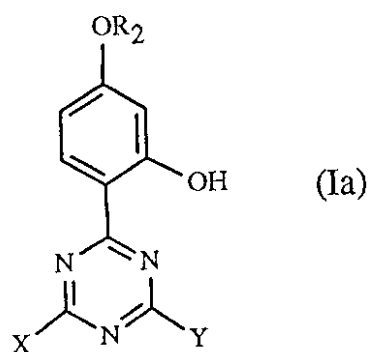


10

【 0 0 4 1 】

本発明の製造方法は好ましくは、
式 I a

【 化 4 5 】



20

で表される化合物の量に比較してアルケン、シクロアルケンまたはフェニルアルケンの 2 ないし 10 倍過剰量で行われる。

【 0 0 4 2 】

本発明の他の局面は (a) 化学線に曝露したときに崩壊しやすい有機材料および (b) 式 A) または B) 、特に式 I 、 I I 、 I I I 、 I V および V I で表される化合物の安定化有効量を含む、化学線の有害な作用に対して安定化された組成物である。

【 0 0 4 3 】

有機材料とは有機ポリマー、特にハイスリッド熱硬化性アクリル/メラミン樹脂またはアクリルウレタン樹脂であり；最も好ましくはハイスリッド熱硬化性アクリル/メラミン樹脂である。

40

【 0 0 4 4 】

好ましくは、組成物は、

- (a) 金属基材に密着しているエレクトロコートプライマー (electro coat primer)、
- (b) エレクトロコートに密着しており、およびフィルム形成結合剤および有機顔料もしくは無機顔料またはその混合物とを含むベースもしくはカラーコート、
- (c) ベースコートに密着しており、フィルム形成結合剤を含むクリアコート、ならびに
- (d) ベースコートもしくはクリアコート、またはベースコートおよびクリアコートの両方に含まれる、トリス - アリール - s - トリアジン紫外線吸収剤の少なくとも 1 種の安定化有効量からなるポリマーフィルム組成物である。

【 0 0 4 5 】

50

上記組成物は成分(d)に関して上記成分はフィルム形成結合剤の1ないし20重量%を含む。

【0046】

成分(d)は、好ましくはベースコート中に添合される。

【0047】

本発明また、さらに、2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール；他のトリスアリール-s-トリアジン；またはヒンダードアミン光安定剤またはそれらの混合物の少なくとも1種の安定化有効量を含む上記で定義した組成物にも関する。

【0048】

好ましくは、2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾールは、以下の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；

2-[2-ヒドロキシ-3,5-ジ(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール；

2-[2-ヒドロキシ-3-(α,α-ジメチルベンジル)-5-オクチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール；

2-{2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-[2-(ω-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}-2H-ベンゾトリアゾール；および

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}-2H-ベンゾトリアゾールからなる群から選択される。

【0049】

好ましい他のトリス-アリール-s-トリアジンは以下の

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；

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；および

2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(3-ド-ノトリ-デシルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-s-トリアジンである。

【0050】

本発明により光および水分の作用に対して安定化できるアルキド樹脂ラッカーは、特に自動車の塗装のために使用される慣用の焼付ラッカー(自動車仕上ラッカー)であり、例えばアルキド/メラミン樹脂およびアルキド/アクリル/メラミン樹脂に基づくラッカーである〔H.ワグナーおよびH.F.サークス(H.Wagner and H.F.Sarx), "Lackkunstharze"(1977), 第99-123頁参照〕。他の架橋剤はグリコウリル樹脂、ブロックイソシアネートまたはエポキシ樹脂を含む。

【0051】

本発明によって安定化されたラッカーは金属仕上塗装およびソリッドシェード仕上(solid shade finishes)、特に修正仕上(retouching finishes)の場合の両方に適当であり、ならびに種々のコイル被覆用途のために適当である。本発明により安定化されたラッカーは好ましくは慣用の2つの方法、一方は一度塗り法(single-coat method)によりまたは二度塗り法(two-coat method)により塗布できる。後者の方法は、顔料を含むベースコートが最初に塗布され次にその上にクリアラッカーの被覆コートが塗布される。

【0052】

本発明の化合物は、所望によりシリコン、イソシアネートもしくはイソシアヌレートで変性された、エポキシ、エポキシ-ポリエステル、ビニル、アルキド、アクリルおよびポリエステル樹脂のような酸以外で触媒された熱硬化性樹脂中での使用に対して適当であることも注目すべきである。エポキシ樹脂およびエポキシ-ポリエステル樹脂は酸、酸無水物、アミン等の慣用の架橋剤により架橋される。従って、エポキシドは骨格構造上の反応基の存在により変性されている、種々のアクリルまたはポリエステル樹脂系に対する架橋剤として使用できる。

【0053】

10

20

30

40

50

二度塗り仕上を使用する場合、本発明の化合物はクリアコートに、またはクリアコートおよび着色されたベースコートの両方に混ぜ込むことができる。

【 0 0 5 4 】

最大の光安定性を達成するため他の慣用の光安定剤の同時使用は有利である。このような安定剤はベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、*s*-トリアジン、シアノアクリレート、またはオキサニリドタイプの紫外線吸収剤または金属含有光安定剤、例えば有機ニッケル化合物、または障害性アミン光安定剤である。二度塗り系ではこれらの光安定剤はクリアコートに、またはクリアコートおよび着色されたベースコートの両方に加えることができる。

【 0 0 5 5 】

一般に安定化され得るポリマーは以下のようなものである：

1. モノオレフィンおよびジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブト-1-エン、ポリ-4-メチルペン-1-エン、ポリイソブレンまたはポリブタジエン、ならびにシクロオレフィン例えばシクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー、(所望により架橋結合できる)ポリエチレン、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)および線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、枝分れ低密度ポリエチレン(BLDPE)。

【 0 0 5 6 】

ポリオレフィン、すなわち先の段落中で例示したようなモノオレフィンのポリマー、好ましくはポリエチレンおよびポリプロピレンは種々の方法、特に以下の方法により製造できる：

a) (通常、高圧および高温においての)ラジカル重合

b) 通常周期表のIVb、Vb、VIbまたはVIII属の金属の1個以上を含む触媒を使用する触媒重合。これらの金属は通常、 π -配位または σ -配位のどちらか一方が可能な、例えば酸化物、ハロゲン化物、アルコール、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニルおよび/またはアリールのような配位子の1つ以上を持つ。これら金属錯体は遊離型であるか例えば活性化塩化マグネシウム、塩化チタン(III)、酸化アルミニウムまたは酸化珪素のような支持体に固定化してよい。これらの触媒は重合媒体中に可溶または不溶であってよい。触媒はそれ自体重合において使用でき、または、例えば金属アルキル、金属水素化物、金属アルキルハライド、金属アルキル酸化物または金属アルキルオキサン(該金属は周期表のIa、IIaおよび/またはIIla属の元素である。)のような別の活性剤が使用できる。活性剤は都合良くは、他のエステル、エーテル、アミンもしくはシリルエーテル基により改良され得る。

これら触媒系は通常フィリップス(Phillips)、スタンダードオイルインディアナ(Standard Oil Indiana)、チグラ-(-ナッタ) [Ziegler-(Natta)]、TNZ [デュポン社(Dupont)]、メタロセンまたはシングルサイト触媒(SSC)と称されるものである。

【 0 0 5 7 】

2. 1. に記載したポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンとの混合物(例えばPP/HDPE、PP/LDPE)およびポリエチレンの種々のタイプの混合物(例えば、LDPE/HDPE)。

【 0 0 5 8 】

3. モノオレフィンとジオレフィン相互または他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン/プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)およびその低密度ポリエチレン(LDPE)との混合物、プロピレン/ブト-1-エンコポリマー、プロピレン/イソブチレンコポリマー、エチレン/ブト-1-エンコポリマー、エチレン/ヘキセンコポリマー、エチレン/メチルペンテンコポリマー、エチレン/ヘプテンコポリマー、エチレン/オクテンコポリマー、プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソブレンコポリマー、エチレン/アルキルアクリレートコポリマー、エチレン/アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン/ビニルアセテートコポリマーおよびそれらコポリマーと一酸化炭素のコポリマーまたはエチレン/アクリル酸コポリマーおよびそ

10

20

30

40

50

これらの塩類（アイオノマー）およびエチレンとプロピレンとジエン例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデン・ノルボルネンのようなものとのターポリマー；ならびに前記コポリマー相互の混合物および 1. に記載したポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン／エチレン・プロピレン・コポリマー、LDPE／エチレン・ビニルアセテート（EVA）コポリマー、LDPE／エチレンアクリル酸（EAA）コポリマー、LLDPE／EVA、LLDPE／EAAおよびランダムまたは交互ポリアルキレンノール酸化炭素・コポリマー；ならびに他のポリマーとこれらの混合物、例えばポリアミド。

【0059】

4. それらの水素化変性物（例えば粘着付与剤）およびポリアルキレンとデンプン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）。

【0060】

5. ポリスチレン、ポリ-（p-メチルスチレン）、ポリ-（ α -メチルスチレン）。

【0061】

6. スチレンまたは、 α -メチルスチレンとジエンもしくはアクリル誘導体とのコポリマー、例えばスチレン／ブタジエン、スチレン／アクリロニトリル、スチレン／アルキルメタクリレート、スチレン／ブタジエン／アルキルアクリレート、スチレン／ブタジエン／アルキルメタクリレート、スチレン／無水マレイン酸、スチレン／アクリロニトリル／メチルアクリレート；スチレンコポリマーと他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン／プロピレン／ジエンターポリマーとの高衝撃強度の混合物；およびスチレンのブロックコポリマー、例えばスチレン／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。

【0062】

7. スチレンまたは α -メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン・スチレンまたはポリブタジエン・アクリロニトリルにスチレンのようなもの；ポリブタジエンにスチレンおよびアクリロニトリル（またはメタアクリロニトリル）；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレート；ポリブタジエンにスチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレインイミド；ポリブタジエンにスチレンおよびマレインイミド；ポリブタジエンにスチレンおよびアルキルアクリレートまたはメタクリレート、エチレン／プロピレン／ジエンターポリマーにスチレンおよびアクリロニトリル、ポリアクリレートまたはポリメタクリレートにスチレンおよびアクリロニトリル、アクリレート／ブタジエンコポリマーにスチレンおよびアクリロニトリル、ならびにこれらと 6. に列挙したコポリマーとの混合物、例えば ABS、MBS、ASA および AES ポリマーとして知られているコポリマー混合物。

【0063】

8. ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロブレン、塩素化ゴム、塩素化もしくはクロロスルホン化ポリエチレン、エチレンおよび塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ-およびコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物からのポリマー、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、およびポリフッ化ビニリデンならびにこれらのコポリマー、例えば塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン／酢酸ビニルコポリマー。

【0064】

9. α , β -不飽和酸、およびその誘導体から誘導されたポリマー、例えばポリアクリレートおよびポリメタクリレート；ブチルアクリレートとの耐衝撃性改良ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミドおよびポリアクリロニトリル。

【0065】

10. 上記 9 に挙げたモノマーの相互または他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル／ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル／アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル／アルコキシアルキルアクリレートまたはアクリロニトリル／

10

20

30

40

50

ハロゲン化ビニルコポリマー、又はアクリロニトリル - アルキルメタクリレート - ブタジエンターポリマー。

【 0 0 6 6 】

11. 不飽和アルコールおよびアミンまたはそれらのアシル誘導体またはそれらのアセタールから誘導されたポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレエート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレートまたはポリアリルメラミン；ならびにそれらと上記 1 . に記載したオレフィンとのコポリマー。

【 0 0 6 7 】

12. 環状エーテルのホモポリマーおよびコポリマー、例えばポリアルキレングリコール、
ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらとビスグリシジルエーテル
とのコポリマー。

10

【 0 0 6 8 】

13. ポリアセタール、例えばポリオキシメチレンおよびエチレンオキシドをモノマーとして含むポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリレートまたは M B S で変性させたポリアセタール。

【 0 0 6 9 】

14. ポリフェニレンオキシドおよびスルフィド、ならびにポリフェニレンオキシドとポリスチレンまたはポリアミドとの混合物。

【 0 0 7 0 】

20

15. 一方の成分としてヒドロキシ末端基を含むポリエーテル、ポリエステルまたはポリブタジエンと他方の成分として脂肪族または芳香族ポリイソシアネートとから誘導されたポリウレタンならびにその前駆物質。

【 0 0 7 1 】

16. ジアミンおよびジカルボン酸および / またはアミノカルボン酸または相当するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド。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 および 12 / 12、ポリアミド 11、ポリアミド 12、m - キシレンジアミン、およびアジピン酸の縮合によって得られる芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンおよびイソフタル酸および / またはテレフタル酸および所望により変性剤としてのエラストマーから製造されるポリアミド、例えば
ポリ - 2, 4, 4 - (トリメチルヘキサメチレン) テレフタルアミドまたはポリ - m - フェニレンイソフタルアミド；さらに、前記ポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーまたは化学的に結合またはグラフトしたエラストマーとのコポリマー；またはこれらとポリエーテル、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールとのコポリマー；ならびに E P D M または A B S で変性させたポリアミドまたはコポリアミド；加工の間に縮合させたポリアミド (R I M - ポリアミド系) 。

30

【 0 0 7 2 】

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

40

【 0 0 7 3 】

18. ジカルボン酸およびジオールから、および / またはヒドロキシカルボン酸または相当するラクトンから誘導されたポリエステル、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 - シクロヘキサントテレフタレート、およびポリヒドロキシベンゾエートならびにヒドロキシ末端基を含有するポリエーテルから誘導されたブロック - コポリエーテル - エステル；およびまたポリカーボネートまたは M B S により改良されたポリエステル。

【 0 0 7 4 】

19. ポリカーボネートおよびポリエステル - カーボネート。

【 0 0 7 5 】

50

20. ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトン。

【 0 0 7 6 】

21. 一方でアルデヒドから、および他方でフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋ポリマー、例えばフェノール / ホルムアルデヒド樹脂、尿素 / ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン / ホルムアルデヒド樹脂。

【 0 0 7 7 】

22. 乾性もしくは非乾性アルキッド樹脂。

【 0 0 7 8 】

23. 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールおよび架橋剤としてビニル化合物とのコポリエステルから誘導された不飽和ポリエステル樹脂および燃焼性の低いそれらのハロゲン含有変成物。

10

【 0 0 7 9 】

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

【 0 0 8 0 】

25. メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネートまたはエポキシ樹脂で架橋させたアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリレート樹脂。

【 0 0 8 1 】

26. 例えば無水物またはアミンのような慣用の硬化剤および所望により促進剤で架橋されたビスフェノール A およびビスフェノール F のジグリシジルエーテルの生成物のような脂肪族、環状脂肪族、複素環または芳香族グリシジル化合物から誘導された架橋エポキシ樹脂。

20

【 0 0 8 2 】

27. 天然ポリマー、例えば、セルロース、ゴム、ゼラチンおよびそれらを化学変性した同族誘導体、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロースおよび酪酸セルロース、およびセルロースエーテル、例えばメチルセルロース；ならびにロジンおよびそれらの誘導体。

【 0 0 8 3 】

28. 前述のポリマーの混合物（ポリブレンド）、例えば P P / E P D M、ポリアミド / E P D M または A B S、P V C / E V A、P V C / A B S、P V C / M B S、P C / A B S、P B T P / A B S、P C / A S A、P C / P B T、P V C / C P E、P V C / アクリレート、P O M / 熱可塑性 P U R、P C / 熱可塑性 P U R、P O M / アクリレート、P O M / M B S、P P O / H I P S、P P O / P A 6 . 6 およびコポリマー、P A / H D P E、P A / P P、P A / P P O、P B T / P C / A B S または P B T / P E T / P C。

30

【 0 0 8 4 】

29. 純粋なモノマー化合物またはそれらの混合物からなる天然および合成有機材料、例えば鉱油、動物または植物脂肪、オイルおよびワックスまたは合成エステル（例えばフタレート、アジペート、ホスフェートまたはトリメリテート）に基づいたオイル、脂肪およびワックス、ならびにポリマー用可塑剤として、または紡糸製剤油として用いられているいかなる重量比での合成エステルと鉱油との混合物、ならびにそれら材料の水性エマルジョン。

40

【 0 0 8 5 】

30. 天然または合成ゴムの水性エマルジョン、例えば天然ラテックス、またはカルボキシル化スチレン / ブタジエンコポリマーのラテックス。

【 0 0 8 6 】

31. 例えば、米国特許第 4 , 2 5 9 , 4 6 7 号に記載された軟質、親水性ポリシロキサンおよび米国特許第 4 , 3 5 5 , 1 4 7 号に記載された硬質ポリオルガノシロキサンのようなポリシロキサン。

【 0 0 8 7 】

32. 不飽和アクリルポリアセトアセテート樹脂もしくは不飽和アクリル樹脂と組み合わせる

50

ポリケチミン。不飽和アクリル樹脂はウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、側鎖不飽和基をもつビニルまたはアクリルコポリマーおよびアクリル化メラミン。ポリケチミンは酸触媒の存在下ポリアミンおよびポリケトンから製造される。

【 0 0 8 8 】

33. エチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーおよびポリ不飽和脂肪族オリゴマーを含む放射線硬化性組成物。

【 0 0 8 9 】

34. L S E - 4 1 0 3 (モンサント社 (Monsanto)) のようなエポキシ官能コエーテル化 (coetherified) したハイソリッドメラミン樹脂により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。

10

【 0 0 9 0 】

一般に、本発明の化合物は安定化組成物の約 0 . 0 1 ないし約 2 0 重量 % で使用されるが、しかしこれは特に基材および適用法により変化する。有利な範囲は 0 . 1 ないし 1 0 % 、例えば 1 ないし 5 % 、好ましくは 1 . 5 ないし 2 . 5 % である。

【 0 0 9 1 】

特に重要な他の組成物はさらにベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、シアノアクリル酸誘導体、ヒドロキシアリール - s - トリアジン、有機ニッケル化合物およびオキサニリドからなる群から選択される紫外線吸収剤を含むものである。

【 0 0 9 2 】

好ましい紫外線吸収剤は、

20

1 - [2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - (α , α - ジメルベンジル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、

2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (α , α - ジメルベンジル) - 5 - 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 , 5 - ジ - 第三ブチルアミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、

2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - (ω - 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 - [2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - (2 - オクシ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、 4 , 4 ' - ジオクチルオキシオキサニリド、 2 , 2 ' - ジオクチル - 5 , 5 ' - ジ - 第三ブチルオキサニリド、 2 , 2 ' - ジドデシルオキシ - 5 , 5 ' - ジ第三ブチルブチルオキサニリド、 2 - エトキシ - 2 ' - エチルオキサニリド、 2 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 4 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - s - トリアジン、 2 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 4 - (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 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 4 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシルオキシプロパノキシ) - フェニル] - s - トリアジンおよび 2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 4 , 4 ' - ジメトキシベンゾフェノンから選択される。

30

【 0 0 9 3 】

40

重要な他の組成物はさらにフェノール系抗酸化剤の安定化有効量を含むもの、さらにヒンダードアミン誘導体を含むもの、さらにホスフィットまたはホスホナイト安定剤を含むものである。

【 0 0 9 4 】

特別に重要な組成物はまた、有機材料が、コイル用塗料として使用される、浸透性木材仕上剤として使用される、またはフィルム形成木材仕上剤として使用される工業用仕上塗料のためのハイソリッドエナメルであるものを含むものである。

【 0 0 9 5 】

本発明化合物がまた反応性官能基もまた含む場合、上記化合物は縮合またはフリーラジカル付加反応により化学的に結合してポリマー基材にすることができる。これは非移行性、

50

非昇華性紫外線吸収剤安定剤を提供する。このような反応性官能基はヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基およびエチレン性不飽和部分を含む。

【0096】

本発明において有益な種々の有機材料はこの出願の後半に詳細に記載し、ならびに本発明の化合物に付随して使用する種々の補助安定剤はしばしば非常に有利であることが見出される。

【0097】

得られた本発明の安定化ポリマー組成物は所望によりまた、以下に示す材料のような種々の慣用の添加剤またはその混合物約 0.01 ないし約 5 重量%、好ましくは約 0.025 ないし約 2 重量%、および特には約 0.1 ないし約 1 重量%を含む。

10

【0098】

1. 抗酸化剤

1.1 アルキル化モノフェノール、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 - (α - メチルシクロヘキシル) - 4, 6 - ジメチルフェノール、

20

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、

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) - フェノールおよびそれらの混合物。

【0099】

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 -

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,

30

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。

【0100】

1.3 ハイドロキノンとアルキル化ハイドロキノン、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 - ハイドロキノン、

2, 5 - ジ - 第三 - アミル - ハイドロキノン、

2, 6 - ジフェニル - 4 - オクタデシルオキシフェノール、

2, 6 - ジ - 第三ブチル - ハイドロキノン、2, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシア

40

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。

【0101】

1.4 トコフェロール、例えば

α - トコフェロール、β - トコフェロール、γ - トコフェロール、δ - トコフェロールお

よびそれらの混合物(ビタミンE)

【0102】

1.5 ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、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)、

50

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。

【0103】

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 - 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 - (α - メチルシクロヘキシル) フェノール
]、

10

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 - (α - 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 - (α, α - 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
 エノール、

20

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)
] プチレート]、

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、

30

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。

【0104】

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 - 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、
 トリス - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - アミン、ビス (4 - 第
 三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) - ジチオテレフタレート、ビス
 (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - スルフィド、イソオクチル - 3
 , 5 - ジ - 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。

40

【0105】

1. 8. ヒドロキシベンジル化マロネート、例えば

ジオクタデシル - 2, 2 - ビス (3, 5 - ジ - 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、ジ - [4 - (1, 1, 3, 3 - テト

50

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。

【0106】

1. 9. ヒドロキシベンジル芳香族化合物、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。

【0107】

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 - 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。

【0108】

1. 11. ベンジルホスホネート、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モノエチルエステルのCa塩。

【0109】

1. 12. アシルアミノフェノール、例えば
ラウリン酸4 - ヒドロキシアニリド、
ステアリン酸4 - ヒドロキシアニリド、
カルバミン酸N - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) オクチルエステル。

【0110】

1. 13. β - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の下記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、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシアニリド) イソシアヌレート、N, N' - ビス(ヒドロキシアニリド) シュウ酸ジアミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 -

10

20

30

40

50

ホスファ - 2 , 6 , 7 - トリオキサビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン。

【 0 1 1 1 】

1 . 1 4 . β - (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸の下記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、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、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) シュウ酸ジアミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 -

10

【 0 1 1 2 】

1 . 1 5 . β - (3 , 5 - ジ - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の下記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、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、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) シュウ酸ジアミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 -

20

【 0 1 1 3 】

1 . 1 6 . 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸の下記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、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、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) シュウ酸ジアミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 -

30

【 0 1 1 4 】

1 . 1 7 . β - (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、

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) トリメチレンジアミン、

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。

40

【 0 1 1 5 】

1 . 1 8 . アスコルビン酸 (ビタミン C)

【 0 1 1 6 】

1 . 1 9 . アミン系抗酸化剤、例えば、

N , N ' - ジイソプロピル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - 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 - メチルヘブチル) - 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 ' - ジ (2 - ナフチル) - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N ' - フ

50

エニル - 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
 - トルエンスルホンアミド) ジフェニルアミン、N , N ' - ジメチル - N , N ' - 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 ' - ジ第三ブチル - 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
 ジ (4 - メトキシフェニル) アミン、2 , 6 - ジ第三ブチル - 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 - ジ [(2 - メチルフェニル) アミノ] エタン、1 , 2 - ジ (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 - 4 H - 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ン - 4 - オン
 及び 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オール。

10

20

【 0 1 1 7 】

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、例えば、

30

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 - 第三ブチル - 2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、

2 - (5 ' - 第三ブチル - 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 - 第三ブチル - 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 ' - 第三ブチル - 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 ' - 第二ブチル - 5 ' - 第三ブチル - 2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリア
 ザール、

40

2 - (2 ' - ヒドロキシ - 4 ' - オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、

2 - (3 ' , 5 ' - ジ - 第三アミル - 2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、

2 - (3 ' , 5 ' - ビス (α , α - 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 ' - 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)

50

フェニル) - 5 - クロロ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) ベンゾトリアゾール、
 2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクト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' - 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) 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) ベンゾトリアゾール、
 および

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) ベンゾトリアゾールの混合物、
 2, 2' - メチレン - ビス [4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾ
 トリアゾール - 2 - イルフェノール] ; 2 - [3' - 第三ブチル - 5' - (2 - メトキシ
 カルボニルエチル) - 2' - ヒドロキシフェニル] ベンゾトリアゾールとポリエチレング
 リコール 300 とのエステル交換生成物 ; [R - CH₂CH₂ - COO (CH₂)₃ -]
₂ - (式中, R = 3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - 2 H - ベンゾトリアゾ
 ール - 2 - イル - フェニルである。) 。

【 0 1 1 8 】

2 . 2 . 2 - ヒドロキシ - ベンゾフェノン、例えば
 4 - ヒドロキシ - 、 4 - メトキシ - 、 4 - オクトキシ - 、 4 - デシルオキシ - 、 4 - ドデ
 シルオキシ - 、 4 - ベンジルオキシ - 、 4 , 2' , 4' - トリヒドロキシ - または 2' -
 ヒドロキシ - 4 , 4' - ジメトキシ誘導体。

【 0 1 1 9 】

2 . 3 . 置換されたおよび非置換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 - ヒドロキシベンゾエ
 ート、ヘキサデシル = 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、オクタデシ
 ル = 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、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 - ヒドロキシベンゾエート。

【 0 1 2 0 】

2 . 4 . アクリレート、例えば

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

【 0 1 2 1 】

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 錯体であって、所望により n - ブチルアミン、
 トリエタノールアミンもしくは N - シクロヘキシル - ジ - エタノールアミンのような他の
 配位子を伴うもの、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モノアルキルエステル例えばメチルもしくはエチルエス

10

20

30

40

50

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、所望により他の配位子を伴うもの。

【 0 1 2 2 】

2 . 6 . 立体障害性アミン、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) サクシネート、
 ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、
 ビス(1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、
 ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) 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との縮合生成物、
 N , N' - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 4 - 第三オクチルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの縮合生成物、
 トリス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ニトリロトリアセテート、
 テトラキス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、
 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 - 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) サクシネート、
 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 - トリアジンとの縮合生成物、
 2 - クロロ - 4 , 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ) エタンの縮合生成物、
 2 - クロロ - 4 , 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ) エタンとの縮合生成物、
 8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [4 . 5] デカン - 2 , 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ピロリジン - 2 , 5 - ジオン、
 3 - ドデシル - 1 - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - ピロリジン - 2 , 5 - ジオン、
 4 - ヘキサデシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンおよび 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 - クロロヘキシルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの縮合生成物、
 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 (C A S 登録 No . [1 3 6 5 0 4 - 9 6 - 6]) の縮合生成物 ; 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 - オキサ - 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

10

20

30

40

50

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。

【 0 1 2 3 】

2 . 7 . シュウ酸ジアミド、例えば

4 , 4 ' - ジ - オクチルオキシオキサニリド、

2 , 2 ' - ジエトキシオキシアニリド、

2 , 2 ' - ジ - オクチルオキシ - 5 , 5 ' - ジ - 第三ブチルオキサニリド、

2 , 2 ' - ジ - ドデシルオキシ - 5 , 5 ' - ジ - 第三ブチルオキサニリド、

2 - エトキシ - 2 ' - エチルオキサニリド、

N , N ' - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) オキサミド、

2 - エトキシ - 5 - 第三ブチル - 2 ' - エトキシオキサニリドおよび該化合物と 2 - エトキシ - 2 ' - エチル - 5 , 4 ' - ジ - 第三ブチル - オ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および o - および p - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。

【 0 1 2 4 】

2 . 8 . 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、例えば 2 , 4 , 6 - トリス (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン

、
2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、

2 - (2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、

2 , 4 - ビス (2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシフェニル) - 6 - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、

2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (4 - メチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、

2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、

2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - 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 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、

2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシ - プロピルオキシ) フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、

2 - [4 - (ドデシルオキシ / トリデシルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) - 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 - ブトキシ - 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。

【 0 1 2 5 】

3 . 金属不活性化剤、例えば

N , N ' - ジフェニルシュウ酸ジアミド、

10

20

30

40

50

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) シュウ酸ジヒドラジド、オキサニリド、イソフタル酸ジヒドラジド、
 セバシン酸 - ビス - フェニルヒドラジド、N, N' - ジアセタール - アジピン酸ジヒドラジド、
 N, N' - ビス - サリチロイル - シュウ酸ジヒドラジド、N, N' - ビス - サリチロイル - チオプロピオン酸ジヒドラジド。

【 0 1 2 6 】

4. ホスフィットおよびホスホナイト、例えばトリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキルホスフィット、フェニルジアルキルホスフィット、トリス (ノニルフェニル) ホスフィット、トリラウリルホスフィット、トリオクタデシルホスフィット、ジステアリルペンタエリトリールジホスフィット、トリス (2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル) ホスフィット、ジイソデシルペンタエリトリールジホスフィット、ビス (2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル) - ペンタエリトリールジホスフィット、ビス (2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル) - ペンタエリトリールジホスフィット、ビス - イソデシルオキシ - ペンタエリトリールジホスフィット、ビス (2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル) - ペンタエリトリールジホスフィット、ビス (2, 4, 6 - トリ - 第三ブチル - ブチルフェニル) - ペンタエリトリールジホスフィット、トリステアリルソルビトールトリホスフィット、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ホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - 第三ブチル - 1, 2 H - ジベンズ [d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - 第三ブチル - 1, 2 - メチル - ジベンズ [d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、ビス (2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル) メチルホスフィット、ビス (2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル) エチルホスフィット。

【 0 1 2 7 】

5. ヒドロキシルアミン、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、ハロゲン化獣脂アミンから誘導された N, N - ジアルキルヒドロキシルアミン。

【 0 1 2 8 】

6. ニトロソ、例えば、

N - ベンジル - アルファ - フェニル - ニトロソ、N - エチル - アルファ - メチル - ニトロソ、N - オクチル - アルファ - ヘプチル - ニトロソ、N - ラウリル - アルファ - ウンデシル - ニトロソ、N - テトラデシル - アルファ - トリデシル - ニトロソ、N - ヘキサデシル - アルファ - ペンタデシル - ニトロソ、N - オクタデシル - アルファ - ヘプタデシル - ニトロソ、N - ヘキサデシル - アルファ - ヘプタデシル - ニトロソ、N - オクタデシル - アルファ - ペンタデシル - ニトロソ、N - ヘプタデシル - アルファ - ヘプタデシル - ニトロソ

10

20

30

40

50

ン、N - オクタデシル - アルファ - ヘキサデシル - ニトロソ、ハロゲン化獣脂アミンから誘導されたN, N - ジアルキルヒドロキシルアミンより誘導されたニトロソ。

【0129】

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。

【0130】

8. 過酸化スルホン酸ベンゼン、例えば

β - 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、メルカプトベンズイミダゾール、または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、ペンタエリトリールテトラキス(β - ドデシルメルカプト)プロピオネート。

10

【0131】

9. ポリアミド安定剤、例えば

ヨウ化物および/またはリン化合物と組合せた銅塩、および二価マンガンの塩。

【0132】

10. 塩基性補助安定剤、例えば

メラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアンジアミド、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Ca塩、ステアリン酸Zn塩、ベヘン酸Mg塩、ステアリン酸Mg塩、リシノール酸Na塩およびパルミチン酸K塩、カテコールアンチモン塩およびカテコール錫塩。

20

【0133】

11. 核剤、例えば

無機物質例えば、タルク、二酸化チタンまたは酸化マグネシウムのような金属酸化物、好ましくはアルカリ土類金属のリン酸塩、炭酸塩または硫酸塩；有機化合物例えば、モノ - またはポリカルボン酸およびその塩、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または安息香酸ナトリウム；イオン共重合体(「イオノマー(ionomers)」)のような重合性化合物。

【0134】

12. 充填剤および強化剤、例えば

炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、ガラス球、アスベスト、タルク、カオリン、雲母、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、木粉および天然物の粉もしくは繊維、合成繊維。

30

【0135】

13. その他の添加剤、例えば

可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤(rheology additives)、触媒、流れ調整剤、光沢剤、難燃剤、静電防止剤および発泡剤。

【0136】

14. ベンゾフラノンまたはインドリノン、例えば

US - A - 4325863号、US - A - 4338244号、US - A - 5175312号、US - A - 5216052号、US - A - 5252643号、DE - A - 4316611号、DE - A - 4316622号、DE - A - 4316876号、EP - A - 0589839号もしくはEP - A - 0591102号に記載されているもの、または3 - [4 - (2 - アセトキシエトキシ)フェニル] - 5, 7 - ジ - 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

40

50

ゾフラノ - 2 - オン。

【0137】

特に興味深いフェノール性抗酸化剤は 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ンナメート、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 - ヒドロキシヒドロシンナメート)、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 - ヒドロキシヒドロシンナメート)、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 - ジオキサオクタメチレンビス (3 - メチル - 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナメート)、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 - ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ) 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ンナメート)、1 - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 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ンナミド)、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ンナモイル) - ヒドラジド、および N, N' - ビス [2 - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ) - エチル] - オキサミドからなる群から選ばれる。

10

20

【0138】

もっとも好ましいフェノール性抗酸化剤は、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ンナメート)、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ンナメート、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、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 - クレゾールまたは 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。

30

【0139】

特に興味深い障害性アミン化合物はビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケート、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 - ステアリールオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、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、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、1, 2 - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3 - オキソ - ピペラジン - 4 - イル) エタン、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 7 - オキサ - 3, 20 - ジアザ - 21 - オキサジスピロ [5.1.11.2] ヘンエイコサン、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コハク酸の縮合物、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romoエタンの縮合物、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、

40

50

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)の縮合物、N, N', N'', N''' - テトラキス[(4, 6 - ビス(ブチル - 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 - 2 - イル) - 1, 10 - ジアミノ - 4, 7 - ジアザデカン、混合された(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル / β , β , β' , β' - テトラメチル - 3, 9 - (2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5.5] - ウンデカン) ジエチル) 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、混合された(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジン - 4 - イル / β , β , β' , β' - テトラメチル - 3, 9 - (2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5.5] - ウンデカン) ジエチル) 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、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)、4, 4' - エチレンビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペラジン - 3 - オン)、N - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル - n - ドデシルスクシンイミド、N - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジン - 4 - イル - n - ドデシルスクシンイミド、1 - アセチル - 5 - 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、ジ - (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、ジ - (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) スクシネート、1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジン、ポリ - { [6 - 第三オクチルアミノ - s - トリアジン - 2, 4 - ジイル] [2 - (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) イミノ - ヘキサメチレン - [4 - (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) イミノ] および 2, 4, 6 - トリス[N - (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) - n - ブトキシアミノ] - s - トリアジンからなる群から選ばれる。

10

20

【0140】

もっとも好ましい障害性アミン化合物はビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケート、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、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生成物、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)、N, N', N'', N''' - テトラキス[(4, 6 - ビス(ブチル - (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 - 2 - イル) - 1, 10 - ジアミノ - 4, 7 - ジアザデカン、ジ - (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、ジ - (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) スクシネート、1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジン、ポリ - { [6 - 第三オクチルアミノ - s - トリアジン - 2, 4 - ジイル] [2 - (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) イミノ - ヘキサメチレン - [4 - (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) イミノ] および 2, 4, 6 - トリス[N - (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) - n - ブトキシアミノ] - s - トリアジンである。

30

40

【0141】

【実施例】

以下の実施例は説明のみを目的としてあり、いかなる方法においても本発明の特徴および範囲を制限するものと解釈すべきでない。

【0142】

50

実施例 1

2 - (2 , 4 - ジヒドロキシ - 5 - ヘキシルフェニル) - 4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

マグネチックスターラー、冷却器を備えおよび窒素雰囲気にした 500 ml の三首の、丸底フラスコに 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン 5 . 10 g (16 . 0 mmol)、ヘキシルレゾルシノール 3 . 10 g (16 . 0 mmol) およびテトラクロロメタン 40 ml を装填する。混合物を穏やかに加熱しながら均質にし、その後塩化アルミニウム 2 . 10 g (16 mmol) を少量ずつ速やかに加える。混合物を 148 ° に保持した油浴で 5 時間加熱し、室温で 1 夜置いておく。2 N 塩酸 200 ml の添加の後、混合物を 2 時間還流する。室温まで冷却後、酢酸エチルを加えそして層を分離させる。水層を酢酸エチルで 2 回抽出しそして併せた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥する。ろ過の後、溶媒を減圧下で除去し、黄色固体 7 . 35 g を得る。粗生成物を酢酸エチル / ヘプタンから再結晶化させて、黄色固体として標記化合物 4 . 15 g を得る：融点 165 - 167 °

¹H - NMR (CDCl₃) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する；UV λ_{max} (酢酸エチル) 288 ; 348 nm (ε 38 , 000 ; 16 , 200)。

分析値：

C₃₁H₃₅N₃O₂ に対する

計算値：C , 77 . 3 ; H , 7 . 3 ; N , 8 . 7

実測値：C , 77 . 2 ; H , 7 . 3 ; N , 8 . 7

【 0143 】

実施例 2

4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 2 - [5 - ヘキシル - 2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロポキシ) - フェニル] - s - トリアジン

マグネチックスターラー、冷却器を備えおよび窒素雰囲気にした 500 ml の三首の、丸底フラスコに実施例 1 の生成物 3 . 88 g (8 . 10 mmol)、1 , 2 - エポキシ - 3 - フェノキシプロパン 30 ml およびトリフェニルエチルホスホニウムヨードライド 200 mg を装填する。混合物を外部温度 210 ° で 6 時間攪拌する。室温に冷却後、過剰のエポキシドを減圧下で除去しそして残渣をヘプタン：酢酸エチル 3 : 1 の適宜量に溶解する。溶液をシリカゲルのプラグ中に通過させそして溶媒を除去して橙色固体 7 . 70 g を得る。粗生成物をヘプタン：酢酸エチル 3 : 1 による中圧クロマトグラフィー (Medium pressure chromatography) に続いてヘプタンからの再結晶化にて精製し、黄色固体として標記化合物 1 . 17 g を得る：融点 110 - 111 °

¹H - NMR (CDCl₃) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する；UV λ_{max} (酢酸エチル) 288 ; 350 nm (ε 40 , 500 ; 19 , 500)。

分析値：

C₄₀H₄₅N₃O₄ に対する

計算値：C , 76 . 0 ; H , 7 . 2 ; N , 6 . 7

実測値：C , 75 . 7 ; H , 7 . 4 ; N , 6 . 5

【 0144 】

実施例 3

4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 2 - [4 - (3 - ドデシルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ - 5 - ヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル)] - s - トリアジン

マグネチックスターラー、冷却器および温度計を備えおよび窒素雰囲気にした 1 リットルの三首の、丸底フラスコに実施例 1 の生成物 15 . 0 g (31 . 1 mmol)、グリシジルドデシル^(*) エーテル 12 . 0 g (46 . 9 mmol) およびトリフェニルエチルホスホニウムヨードライド 770 mg を装填する。混合物を 210 ° で 8 時間攪拌する。室温に冷却後、過剰のエポキシドを減圧下で除去する。粗生成物を酢酸エチルに溶解し、シリカゲルのプラグ中に通過させそしてヘプタン：酢酸エチル 3 : 1 による中圧クロマトグラフィーにて精製し、橙色ガラス状固体として標記化合物 16 . 4 g を得る。

^1H -NMR (CDCl₃) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; UV λ_{max} (酢酸エチル) 290; 350 nm (ϵ 49, 500; 23, 900)。

*ドデシルは本発明に関連してグリシジルドデセニルエーテル、グリシジルトトラデシルエーテルおよび幾つかの他の長鎖グリシジルエーテルの混合物が使用され、およびチバ・ガイギー社 (Ciba-Geigy Corporation) から入手可能な上記グリシジルエーテルの混合物である「エポキシド8」から誘導される。

【0145】

実施例 4

2 - (2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - エチルフェニル) - 4, 6 - ビス - (2, 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

マグネチックスターラー、冷却器を備えおよび窒素雰囲気にした500mlの三首の、丸底フラスコに2 - クロロ - 4, 6 - ビス - (2, 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン5.14g (15.9mmol)、4 - エチルレゾルシノール2.20g (15.9mmol) およびテトラクロロメタン40mlを装填する。混合物を穏やかに加熱しながら均質にし、その後塩化アルミニウム2.13g (15.9mmol)を少量ずつ速やかに加える。混合物を外部温度145で5.5時間攪拌および加熱する。室温で1夜置いた後、2N塩酸200mlの添加の後、混合物を3時間還流する。室温まで冷却後、酢酸エチルの適宜量を加えそして層を分離させる。水層を酢酸エチルで2回抽出しそして併せた有機層をブラインで1回洗浄しそして無水硫酸マグネシウムで乾燥する。ろ過の後、溶媒を減圧下で除去し、黄色固体7.10gを得る。粗生成物をヘプタン：酢酸エチル3：1から再結晶化させて、黄色固体として標記化合物2.21gを得る：融点193 - 195

^1H -NMR (CDCl₃) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; UV λ_{max} (酢酸エチル) 288; 348 nm (ϵ 40, 400; 18, 300)。

分析値：

C₂₇H₂₇N₃O₂ に対する

計算値：C, 76.2; H, 6.4; N, 9.9

実測値：C, 76.2; H, 6.4; N, 10.1

【0146】

実施例 5

2 - [2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - (1, 1 - ジメチルエチルフェニル)] - 4, 6 - ビス - (2, 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

マグネチックスターラー、冷却器を備えおよび窒素雰囲気にした250mlの丸底フラスコに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) - s - トリアジン440mg (11.1mmol)、ジイソブチレン2mlおよびメタンスルホン酸6mlを装填する。混合物を外部温度75にて3時間攪拌する。混合物を室温まで冷却させておき、酢酸エチルおよび水の等量の適宜量を加える。層が分離しおよび有機層を水で1回、飽和重炭酸ナトリウムで2回、ブラインで1回洗浄しならびに無水硫酸マグネシウムにより乾燥する。ろ過の後、溶媒を減圧下で除去し、黄色固体1.28gを得る。粗生成物をヘプタン：酢酸エチル3：1による中圧クロマトグラフィーにより精製し、黄色固体として表記化合物59mgを得る。

^1H -NMR (CDCl₃) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; UV λ_{max} (酢酸エチル) 290; 346 nm (ϵ 29, 400; 16, 600)。

【0147】

実施例 6

2 - [2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル)フェニル] - 4, 6 - ビス - (2, 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

マグネチックスターラー、冷却器、滴下ロート、温度計を備えおよび窒素雰囲気にした1リットルの三首の、丸底フラスコに2 - (2, 4 - ヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス - (2, 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン15.0g (37.8mmol) およ

びアルミニウムイソプロポキシド 390 mg を装填する。混合物を 175 に加熱し、 α -メチルスチレン 4.47 g (37.9 mmol) を 1 滴 / 2 秒の割合の滴下で加える。 α -メチルスチレンの総量 6 当量 4.5 時間にわたりこの方法で添加する。室温に冷却後、混合物を酢酸エチルで希釈し、水で 2 回およびブラインで 1 回洗浄し、ならびに無水硫酸マグネシウムにより乾燥する。ろ過の後、溶媒を減圧下で除去し、黄色固体を得る。粗生成物を 12% 酢酸エチル / ヘプタンによる中圧クロマトグラフィーにより精製し、黄色固体として表記化合物 13.2 g を得る。融点 168 - 170。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (酢酸エチル) 290; 347 nm (ϵ 45, 700; 23, 300)。

【0148】

10

実施例 7

4, 6 - ビス - (2, 4 - ジメチルフェニル) - 2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ノニルオキシプロポキシ) - 5 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェニル] - s - トリアジン

実施例 3 の一般的方法に従って、実施例 6 の生成物 4.59 g (8.91 mmol)、グリシジルノニル^(*) エーテル 3.10 g (16.9 mmol) およびトリフェニルエチルホスホニウムヨーダイド 510 mg を 160 で 7 時間反応させる。生成物は実施例 3 におけると同様に仕上げられ、ワックス状の透明な褐色固体として表記化合物 3.82 g を得る。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (酢酸エチル) 291; 348 nm (ϵ 36, 600; 19, 000)。

20

* ノニルは本発明に関連してグリシジルオクチルエーテル、グリシジルデシルエーテルおよび幾つかの他のグリシジルエーテルの混合物が使用され、およびチバ - ガイギー社 (Ciba-Geigy Corporation) から入手可能な上記グリシジルエーテルの混合物である「エポキシド 7」から誘導される。

【0149】

実施例 8

4, 6 - ビス - (2, 4 - ジメチルフェニル) 2 - [4 - ヘキシルオキシ - 2 - ヒドロキシ - 5 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェニル] - s - トリアジン

マグネチックスターラー、冷却器、温度計を備えおよび窒素雰囲気にした 500 ml の三首の、丸底フラスコに実施例 6 の生成物 5.50 g (10.7 mmol) および N, N - ジメチルホルムアミド 50 ml を装填する。加熱して均質な溶液を形成した後、水素化ナトリウム 0.43 g (17.9 mmol) および 1 - ヨードヘキサン 2.26 g (10.7 mmol) を加える。混合物を 40 で 4 時間攪拌する。室温に冷却後、混合物を水の入ったビーカーに注ぎ入れる。減圧ろ過により黄色の固体として表記化合物 4.64 g を得る: 融点 111 - 115

30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (酢酸エチル) 290; 348 nm (ϵ 41, 700; 22, 300)。

【0150】

実施例 9

40

2 - [2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェニル] - 4, 6 - ビス - フェニル - s - トリアジン

マグネチックスターラー、滴下ロート、冷却器、温度計を備えおよび窒素雰囲気にした 500 ml の三首の、丸底フラスコに 2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) 4, 6 - ビス - フェニル - s - トリアジン 5.00 g (14.7 mmol) およびアルミニウムイソプロポキシド 300 mg を装填する。混合物を 160 に加熱しおよび α -メチルスチレン 17.3 g を一度に加える。この温度で 26 時間攪拌した後、混合物を冷却しおよびヘプタンの適宜量を加える。減圧ろ過により黄色の固体として表記化合物 4.45 g を得る。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する。

【0151】

50

実施例 10

2 - [2 - ヒドロキシ - 5 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) - 4 - オクチルオキシフェニル] - 4 , 6 - ビス - フェニル - s - トリアジン

冷却器、マグネチックスターラー、温度計を備えおよび窒素雰囲気にした 500 ml の三首の、丸底フラスコに実施例 9 の生成物 4.00 g (8.71 mmol)、N, N - ジメチルホルムアミド 50 ml および水素化ナトリウム (鉱物油中 60 %) 0.40 g (10 mmol) を装填する。混合物を外部温度 50 に加熱しおよび 1 - ブロモオクタン 1.68 g (8.70 mmol) を加える。混合物をこの温度で 6 時間攪拌しそして室温に冷却させる。混合物を水の入ったビーカーに注ぎそれをクロロホルムで 4 回抽出する。合わせたクロロホルム層を水で 4 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過する。溶媒を減圧下で除去し、黄色油を得る。粗生成物をヘプタン：酢酸エチル 10 : 1 による中圧クロマトグラフィー、その後のアセトン / 水から再結晶化させて精製し、黄色固体として標記化合物 2.21 g を得る。

^1H - NMR (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する ; UV λ_{max} (酢酸エチル) 271 ; 351 nm (ϵ 44 , 000 ; 24 , 000)。

【 0152 】

実施例 11

2 - (5 - クロロ - 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) - s - トリアジン

マグネチックスターラー、温度計、冷却器を備えおよび窒素雰囲気にした 1 リットルの三首の、丸底フラスコに 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン 20.0 g (61.9 mmol) およびテトラクロロメタン 50 ml を装填する。混合物を固形物が溶解するように温めそして塩化アルミニウム 8.24 g (62.0 mmol) を直ちに小分けして加え続いて 4 - クロロレゾルシノール 9.00 g (62.1 mmol) を加える。混合物を 120 で 5 時間攪拌する。室温に冷却後、水 50 ml および濃塩酸 10 ml を加えて、混合物を 2 時間還流する。冷却後、混合物を酢酸エチルで 3 回抽出し、そして合わせた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥しそしてろ過する。溶媒を減圧下で除去し、黄色固体を得る。粗生成物を酢酸エチル / ヘプタンから再結晶化させて、黄色固体として標記化合物 8.65 g を得る。

^1H - NMR (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する ; UV λ_{max} (酢酸エチル) 248 ; 345 nm (ϵ 48 , 000 ; 19 , 000)。

【 0153 】

実施例 12

2 - (2 , 4 - ジヒドロキシフェニル - 5 - プロピオニルフェニル) - 4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

機械式スターラー (mechanical stirrer)、冷却器を備えおよび窒素雰囲気にした 500 ml の三首の、丸底フラスコに 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) - s - トリアジン 5.33 g (13.0 mmol) およびテトラクロロメタン 20 ml を装填する。混合物を外温度 40 まで温めそして塩化アルミニウム 8.24 g (62.0 mmol) を速やかに小分けして加える。テトラクロロメタン 20 ml 中の塩化プロピオニル 1.20 g (13.0 mmol) を 15 分かけて滴下で加える。混合物は外部温度 110 4 時間攪拌する。室温に冷却後、水 50 ml および濃塩酸 6 ml を加えそして混合物は 2 時間温めながら攪拌する。酢酸エチルの適宜量を温めながら加え固体の全てを溶解する。層を分離しそして水層をもう一度酢酸エチルで抽出する。合わせた有機層を無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、ろ過する。生成物を結晶化させ、標記化合物 2.04 g を黄色の固体として減圧ろ過により集める。

^1H - NMR (CDCl_3)、赤外線、およびマススペクトルは所望の化合物と一致する ; UV λ_{max} (酢酸エチル) 270 ; 338 nm (ϵ 49 , 500 ; 17 , 500)。

【 0154 】

実施例 13

10

20

30

40

50

2 - [2 , 4 - ジヒドロキシ - 5 - (1 - イソブチルアミノ) プロピルフェニル] - 4 ,
6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

実施例 12 の生成物 (410 mg , 0.900 mmol) を温めながらイソブチルアミンに溶解する。溶液は 1 時間放置しておく。水の適宜量を加え、混合物を減圧ろ過しそして濾液を酢酸エチルで洗浄する。固体を空気で乾燥し、黄色固体として標記化合物の 300 mg を得る。

^1H - NMR (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する ; UV λ_{max} (酢酸エチル) 276 ; 348 nm (ϵ 28 , 700 ; 16 , 500) 。

【 0155 】

実施例 14

2 - [2 , 4 - ジヒドロキシ - 5 - (1 - イソブチルアミノ) プロピルフェニル] - 4 ,
6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

マグネチックスターラーを備えた 100 ml 丸底フラスコに実施例 13 の生成物 67 mg (0.13 mmol)、酢酸 4 ml およびホウ水素化ナトリウム 50 ml を装填する。混合物を 1 時間攪拌する。酢酸エチルおよび水の適宜量を加えおよびそして層を分離する。有機層を水で 2 回、飽和重炭酸ナトリウム溶液で 2 回、ブラインで 1 回洗浄し、そして無水硫酸マグネシウムで乾燥させる。ろ過に続いて溶媒を減圧下で除去し透明黄色油としての標記化合物 73 mg を得る。

^1H - NMR (CDCl_3)、赤外線およびマススペクトルは所望の化合物と一致する ; UV λ_{max} (酢酸エチル) 288 ; 348 nm (ϵ 28 , 900 ; 17 , 500) 。

【 0156 】

実施例 15 - 18

実施例 1 , 4 または 11 の一般的手順に従って、以下に示される置換された s - トリアジン化合物を製造する。

実施例	2 - (2 , 4 - ジヒドロキシ - 5 -)	4 , 6 - ジ -
15	メチル	キシリル
16	メチル	フェニル
17	エチル	フェニル
18	クロロ	キシリル

【 0157 】

実施例 19

2 - (2 , 4 - ジヒドロキシ - 5 - ヘキシルフェニル) - 4 , 6 - ジフェニル - s - トリアジン

機械式スターラー (mechanical stirrer)、冷却器を備えおよび窒素雰囲気下である 350 ml スルホン化フラスコに 2 - クロロ - 4 , 6 - ジフェニル - s - トリアジン 21.4 g (80 mmol) およびキシレン (異性体の混合物) 100 ml を装填する。このベージュ色の懸濁物に塩化アルミニウム 11.3 g (85 mmol) を一度に加える。混合物を約 80 ° に 45 分間温める。4 - ヘキシルレゾルシノール 18.8 g (96 mmol) を 40 分間にわたり 5 つの部分に分けて加える。反応混合物を 90 ° で 24 時間加熱する。室温に冷却後、フラスコの内容物を 12 % 塩酸水溶液 100 ml 中に注ぐ。形成された沈澱物をろ過により除き水で pH 7 になるまで洗浄し、メタノールですすぎ、70 °、減圧下で乾燥する。橙色の粗生成物として標記の化合物が得られ (29.2 g) および 209 - 213 ° で融解する。これはさらに精製することなく使用できる。

【 0158 】

実施例 20 - 24

実施例 5 , 6 または 9 の一般的手順に従って、以下に示す置換された s - トリアジン化合物を製造する。

実施例	2 - (2 , 4 - ジヒドロキシ - 5 -)	4 , 6 - ジ -
20	第三ブチル	フェニル
21	ドデシル	フェニル

10

20

30

40

50

2 2	ドデシル	キシリル
2 3	オクチル	キシリル
2 4	オクチル	フェニル

【 0 1 5 9 】

実施例 2 5 - 3 3

実施例 2 , 3 または 7 の一般的手順に従って、以下に示す置換された s - トリアジン化合物を製造する。

実施例 2 - (2 - ジヒドロキシ -) 4 , 6 - ジ -

2 5	5 - ヘキシル - 4 - O C H ₂ C H O H C H ₂ O C ₉ H ₁₉	キシリル
2 6	5 - α - クミル - 4 - O C H ₂ C H O H C H ₂ O C ₆ H ₅	キシリル
2 7	5 - α - クミル - 4 - O C H ₂ C H O H C H ₂ O C ₆ H ₅	フェニル
2 8	5 - α - クミル - 4 - O C H ₂ C H O H C H ₂ O C ₁₂ H ₂₅	キシリル
2 9	5 - ヘキシル - 4 - O C H ₂ C H O H C H ₂ O C ₆ H ₅	フェニル
3 0	5 - ヘキシル - 4 - O C H ₂ C H O H C H ₂ O C ₉ H ₁₉	フェニル
3 1	5 - ヘキシル - 4 - O C H ₂ C H O H C H ₂ O C ₁₂ H ₂₅	フェニル
3 2	5 - α - クミル - 4 - O C H ₂ C H O H C H ₂ O C ₁₂ H ₂₅	フェニル
3 3	5 - α - クミル - 4 - O C H ₂ C H O H C H ₂ O C ₉ H ₁₉	フェニル

【 0 1 6 0 】

実施例 3 4

4 , 6 - ジフェニル - 2 - (5 - ヘキシル - 4 - ヘキシルオキシ - 2 - ヒドロキシフェニル) - s - トリアジン 20

機械式スターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 3 5 0 m l スルホン化フラスコに実施例 1 9 の生成物 2 0 . 0 g (4 7 m m o l)、炭酸カリウム 6 . 5 g (4 7 m m o l)、ヨウ化カリウム 5 0 m g および 2 - エトキシエタノール 5 0 m l を装填する。懸濁物を 1 1 0 に温め、そして 1 - ブロモヘキサン 8 . 5 g (5 1 m m o l) を滴下で 3 0 分かけて添加する。2 2 時間後反応混合物を室温に冷却し、沈澱物をろ過により除き水で p H 6 になるまで洗浄し、メタノールですすぎ、7 0 、減圧下で乾燥する。黄色の粗生成物 (1 9 g) を 2 - エトキシエタノール 1 0 0 m l で 2 回再結晶化し、1 4 0 - 1 4 1 で融解する、純度 9 8 . 8 % (D S C 分析) の黄色の固体として 1 5 . 6 m g の収量で標記の化合物を得る。 30

¹H - N M R (C D C l₃) スペクトルは所望の化合物と一致する ; U V λ_{max} (クロロホルム) 2 7 3 ; 3 5 5 n m (ε 4 2 , 0 0 0 ; 2 0 , 0 0 0) 。

分析値 :

C₃₃H₃₉N₃O₂ に対する

計算値 : C , 7 7 . 8 ; H , 7 . 7 ; N , 8 . 2

実測値 : C , 7 7 . 6 ; H , 7 . 9 ; N , 8 . 2

【 0 1 6 1 】

実施例 3 5

4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 2 - (5 - ヘキシル - 4 - ヘキシルオキシ - 2 - ヒドロキシフェニル) - s - トリアジン 40

機械式スターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 2 0 0 m l スルホン化フラスコに実施例 1 の生成物 1 4 . 5 g (3 0 m m o l)、炭酸カリウム 4 . 6 g (3 3 m m o l)、ヨウ化カリウム 5 0 m g および 2 - エトキシエタノール 6 0 m l を装填する。懸濁物を 1 1 0 に温め、そして 1 - ブロモヘキサン 5 . 5 g (3 3 m m o l) を滴下で 2 0 分かけて添加する。1 6 時間後、もう 1 度 1 - ブロモヘキサン 5 . 5 g (3 3 m m o l) を添加しそしてもう 8 時間加熱を続ける。反応混合物を室温に冷却し、沈澱物をろ過により除き水で p H 6 になるまで洗浄し、メタノールですすぎ、7 0 、減圧下で乾燥する。黄色の粗生成物 (1 3 . 9 g) を 2 - エトキシエタノール 3 0 0 m l で 2 回再結晶化し、7 8 - 8 0 で融解する、純度 9 9 . 1 % (D S C 分析) の黄色の固体として 1 0 . 7 m g の収量で標記の化合物を得る。 50

^1H -NMR (CDCl_3) スペクトルは所望の化合物と一致する ; UV λ_{max} (クロロホルム) 293 ; 353 nm (ϵ 42 , 000 ; 21 , 000) 。

分析値 :

$\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_2$ に対する

計算値 : C , 78 . 5 ; H , 8 . 4 ; N , 7 . 4

実測値 : C , 78 . 0 ; H , 8 . 3 ; N , 7 . 4

【 0 1 6 2 】

実施例 3 6 - 4 5

実施例 8 または 1 0 の一般的手順に従って、以下に示す置換された s - トリアジン化合物を製造する。

実施例 2 - (2 - ヒドロキシ -) 4 , 6 - ジ -

3 6	5 - ヘキシル - 4 - ドデシルオキシ	キシリル
3 7	5 - ヘキシル - 4 - ドデシルオキシ	フェニル
3 8	5 - ヘキシル - 4 - オクチルオキシ	キシリル
3 9	5 - ヘキシル - 4 - オクタデシルオキシ	フェニル
4 0	5 - ヘキシル - 4 - オクタデシルオキシ	キシリル
4 1	5 - α - クミル - 4 - ドデシルオキシ	フェニル
4 2	5 - α - クミル - 4 - ドデシルオキシ	キシリル
4 3	5 - α - クミル - 4 - オクチルオキシ	キシリル
4 4	5 - α - クミル - 4 - オクタデシルオキシ	フェニル
4 5	5 - α - クミル - 4 - オクタデシルオキシ	キシリル

【 0 1 6 3 】

実施例 4 6

4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 2 - [2 , 4 - ジヒドロキシ - 5 - (1 - ヒドロキシプロピル) フェニル] - s - トリアジン

冷却器、マグネチックスターラー、温度計、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 500 ml の三首の、丸底フラスコにテトラヒドロフラン 250 ml および水素化リチウムアルミニウム 0 . 89 g (24 mmol) を装填する。テトラヒドロフラン 250 ml 中の実施例 1 2 の生成物 2 . 00 g (4 . 42 mmol) を攪拌される懸濁物に 30 分かけて滴下で加える。混合物を室温で 3 . 5 時間攪拌しおよび過剰の水素化リチウムアルミニウムを酢酸エチル、次に水の適量で抑制 (quench) する。無水硫酸マグネシウムを加え、混合物を濾過し、そして溶媒を減圧下で除去する。粗生成物をヘプタン : 酢酸エチル 3 : 1 によるフラッシュクロマトグラフィーによって精製し黄色の固体として標記化合物 0 . 27 g を得る。

^1H -NMR (CDCl_3) およびマスマスペクトルは所望の化合物と一致する ; UV λ_{max} (酢酸エチル) 289 ; 344 nm (ϵ 45 , 000 ; 18 , 700) 。

【 0 1 6 4 】

実施例 4 7

2 - (5 - ベンゾイル - 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) - s - トリアジン

機械式スターラー、冷却器、温度計、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 500 ml の三首の、丸底フラスコに 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) - s - トリアジン 5 . 57 g (14 . 0 mmol) およびテトラクロロエタン 250 ml を装填する。混合物を外部温度 90 に温めおよびテトラクロロエタン 200 ml 中の塩化ベンゾイル 2 . 88 g (20 . 5 mmol) を 45 分かけて滴下で添加する。混合物を外部温度 145 で 6 時間攪拌しそして一夜室温に置いておく。水 50 ml および濃塩酸 5 ml を加えそして混合物を温めながら 3 時間攪拌する。酢酸エチルの適宜量を加え、そして有機固体が溶解するように温める。層を分離し、水層を酢酸エチルで洗浄し、合わせた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させそしてろ過する。生成物は溶液から結晶化させ、標記化合物 (オフ - ホワイト色の針状物) 3 . 55 g を減圧

10

20

30

40

50

る過により集める。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (酢酸エチル) 282; 340 nm (ϵ 61, 400; 15, 600)。

【0165】

実施例 48

4, 6 - ビス - (2, 4 - ジメチルフェニル) - 2 - [2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - (α - ヒドロキシベンジル) フェニル] - s - トリアジン

滴下ロート、冷却器、マグネチックスターラーを備えおよび窒素雰囲気にした 300 ml の三首の、丸底フラスコにテトラヒドロフラン 20 ml および水素化リチウムアルミニウム 0.26 g (6.8 mmol) を装填する。テトラヒドロフラン 30 ml 中の実施例 47 の生成物 0.50 g (1.0 mmol) を攪拌される懸濁物に 10 分かけて加える。混合物を 2 時間還流しそして室温に冷却させておく。過剰の水素化リチウムアルミニウムを酢酸エチル、次に水の適量で抑制 (quench) する。無水硫酸マグネシウムを加え、混合物をろ過し、そして溶媒を減圧下で除去して、黄色の固体として標記化合物 0.35 g を得る。

10

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (酢酸エチル) 288; 343 nm (ϵ 32, 400; 13, 500)。

【0166】

実施例 49

2 - (2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - フェニルチオフェニル) - 4, 6 - ビス - (2, 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

マグネチックスターラー、冷却器、温度計を備えおよび窒素雰囲気下である 500 ml の三首の、丸底フラスコに実施例 11 の生成物 1.30 g (3.0 mmol)、N - メチルピロリジノン 5 ml および水酸化カリウム 0.51 g (9.1 mmol) を装填する。混合物を攪拌しおよび 140 °C に加熱しそしてチオフェノール 0.33 g (3.0 mmol) を一度に加える。15 時間後、混合物を室温に冷却させておく。10% 塩酸水溶液の適宜量を攪拌しながら加える。この混合物を濾過しそして固体を水、次いでヘプタンで洗浄する。粗生成物を酢酸エチルから再結晶化してオフ - ホワイト色の固体として標記化合物 0.56 g を得る。

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (酢酸エチル) 289; 339 nm (ϵ 51, 000; 18, 000)。

30

【0167】

実施例 50

2 - (2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - フェニルスルフィニルフェニル) - 4, 6 - ビス - (2, 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

冷却器、マグネチックスターラー、温度計を備えおよび窒素雰囲気下である 250 ml の三首の、丸底フラスコに実施例 49 の生成物 0.25 g (0.49 mmol)、酢酸 0.059 g (0.98 mmol) および 2 - プロパノール 20 ml を装填する。混合物を還流まで加熱しそして 50% 過酸化水素 0.067 g (1.0 mmol) を加える。混合物を 1 時間還流し、室温に冷却させる。酢酸エチルの適宜量を加えおよび有機層を 10% ナトリウムメタビスルフィット水溶液で 2 回、飽和重炭酸ナトリウムで 2 回、ブラインで 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。ろ過後、溶媒を減圧下で除去し黄色の固体を得る。ヘプタン：酢酸エチル 3：1 を用いるフラッシュクロマトグラフィーによる精製により黄色の固体として標記の化合物 0.11 g を得る。

40

$^1\text{H-NMR}$ (1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン - d_2) スペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (テトラヒドロフラン) 279; 373 nm (ϵ 23, 000; 23, 000)。

【0168】

実施例 51

2 - (2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - フェニルスルホニルフェニル) - 4, 6 - ビス - (2

50

、4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

マグネチックスターラー、冷却器、温度計を備えおよび窒素雰囲気下である250 mlの三首の、丸底フラスコに実施例50の生成物0.27 g (0.54 mmol)、酢酸0.80 g (1.3 mmol)、硫酸0.10 g (1.0 mmol)および2 - プロパノール20 mlを装填する。混合物を還流まで加熱しそして50%過酸化水素0.077 g (1.1 mmol)を加える。5時間後、混合物を室温に冷却させ、酢酸エチルの適宜量を加える。有機層を10%ナトリウムメタビスルフィット水溶液で2回、飽和重炭酸ナトリウムで2回、ブラインで1回洗浄しそして無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥させる。その後、溶媒を減圧下で除去し黄色の固体を得る。ヘプタン：酢酸エチル3：1を用いるフラッシュクロマトグラフィーによる精製により黄色の固体として標記の化合物0.11 gを得る。

10

^1H - NMR (テトラクロロエタン - d_2) およびマスペクトルは所望の化合物と一致する；UV λ_{max} (酢酸エチル) 276；377 nm (ϵ 30,000；31,000)。

【0169】

実施例 52 - 53

実施例5、6および9の一般的手順を使用して以下に示す式IVで表される化合物を製造する。

実施例	X, X', Y, Y'	R ₁ および R ₂ '	L
52	キシリル	ハロゲン原子	1 - (2, 2 - イソプロピリデン) - 4 - メチル - 1, 4 - シクロヘキシレン
53	キシリル	オクチル基	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ - テトラメチル - m - キシリレン

20

【0170】

実施例 54

2 - (5 - クロロ - 2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ジフェニル - s - トリアジン

機械式スターラー、冷却器を備えおよび窒素雰囲気下である350 mlスルホン化フラスコに2 - クロロ - 4, 6 - ジフェニル - s - トリアジン26.8 g (100 mmol)およびキシレン (異性体の混合物) 100 mlを装填する。このベージュ色の懸濁物に塩化アルミニウム14.9 g (112 mmol)を一度に加える。混合物を約80℃に2時間温める。4 - クロロレゾルシノール17.4 g (120 mmol)を40分間にわたり5つの部分に分けて今や均質なった溶液に加える。反応混合物を90℃で42時間加熱する。室温に冷却後、フラスコの内容物を12%塩酸水溶液100 ml中に注ぐ。形成された沈澱物をろ過により除き水でpH7になるまで洗浄し、メタノールですすぎ、70℃、減圧下で乾燥する。黄土赤色の粗生成物として標記の化合物が得られ(29.5 g)および255 - 265℃で融解する。これはさらに精製することなく使用できる。

40

【0171】

実施例 55

4, 6 - ジフェニル - 2 - (5 - クロロ - 4 - ヘキシルオキシ - 2 - ヒドロキシフェニル) - s - トリアジン

機械式スターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気下である350 mlスルホン化フラスコに実施例54の生成物26.3 g (70 mmol)、炭酸カリウム10.6 g (77 mmol)、ヨウ化カリウム50 mgおよび2 - エトキシエタノール50 ml

50

を装填する。懸濁物を 110 に温め、そして 1 - ブロモヘキサン 10.8 g (77 mmol) を滴下で 30 分かけて添加する。8 時間後、反応混合物を室温に冷却し、沈澱物をろ過により除き水で pH 6 になるまで洗浄し、メタノールですすぎ、70 、減圧下で乾燥する。ベージュ色の粗生成物 (26.9 g) を 2 - エトキシエタノール 600 ml で 2 回再結晶化し、147 - 149 で融解する、純度 98.7% (DSC 分析) の黄色の固体として 18.6 mg の収量で標記の化合物を得る。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) スペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (クロロホルム) 281; 351 nm (ϵ 45,000; 18,400)。

【0172】

実施例 56

4,6 - ジフェニル - 2 - (5 - ヘキシル - 4 - メトキシ - 2 - ヒドロキシフェニル) - s - トリアジン

機械式スターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 350 ml スルホン化フラスコに実施例 19 の生成物 20.0 g (47 mmol)、炭酸カリウム 7.2 g (52 mmol) および 2 - エトキシエタノール 100 ml を装填する。懸濁物を 50 に温め、そしてヨウ化メチル 13.3 g (94 mmol) を滴下で 45 分かけて添加する。14 時間後反応混合物を室温に冷却し、沈澱物をろ過により除き、水で pH 6 になるまで洗浄し、メタノールですすぎ、70 、減圧下で乾燥する。黄色の粗生成物 (16.1 g) を 2 - エトキシエタノールで 3 回再結晶化し、186 - 188 で融解する、純度 94.1% (DSC 分析) の黄色の固体として 9.8 g の収量で標記の化合物を得る。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) スペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (クロロホルム) 275; 354 nm (ϵ 41,900; 18,500)。

分析値:

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$ に対する

計算値: C, 76.5; H, 6.7; N, 9.6

実測値: C, 75.3; H, 6.8; N, 9.4

【0173】

実施例 57

2 - [4 - (3 - ブチルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) - 5 - ヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル] - 4,6 - ジフェニル - s - トリアジン

機械式スターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 350 ml スルホン化フラスコに実施例 19 の生成物 8.5 g (20 mmol)、臭化トリフェニルエチルホスホニウム 0.4 g (1 mmol)、ブチルグリシジルエーテル 3.0 g (22 mmol) およびキシレン (異性体混合物) 50 ml を装填する。濃厚な橙色の懸濁物を 24 時間還流する。反応混合物を次に室温に冷却し、沈澱物をろ過により除き、キシレンの少量で洗浄し、メタノールですすぎ、70 、減圧下で乾燥する。黄色の粗生成物 (9.0 g) を 2 - エトキシエタノール 30 ml で 2 回再結晶化し、145 - 146 で融解する、純度 98.2% (DSC 分析) の黄色の固体として 6.0 g の収量の標記の化合物を得る。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) スペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (クロロホルム) 275; 354 nm (ϵ 43,000; 19,000)。

分析値:

$\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_2$ に対する

計算値: C, 73.5; H, 7.4; N, 7.6

実測値: C, 73.6; H, 7.5; N, 7.5

【0174】

実施例 58

2 - (2,4 - ジヒドロキシ - 5 - ヘキシルフェニル) - 4,6 - ビス(4 - メチルフェニル) - s - トリアジン

機械式スターラー、冷却器を備えおよび窒素雰囲気下である 350 ml スルホン化フラス

10

20

30

40

50

コに 2 - クロロ - 4 , 6 - ビス (4 - メチルフェニル) - s - トリアジン 29 . 6 g (100 mmol) およびキシレン (異性体の混合物) 100 ml を装填する。このベージュ色の懸濁物に塩化アルミニウム 11 . 3 g (85 mmol) を一度に加える。混合物を約 90 に 75 分間温める。4 - ヘキシルレゾルシノール 21 . 4 g (110 mmol) を 45 分間にわたり 5 つの部分に分けて今や均質なった溶液に加える。反応混合物を 90 で 18 時間加熱する。室温に冷却後、フラスコの内容物を 6 % 塩酸水溶液 120 ml 中に注ぐ。形成された沈澱物をろ過により除き水で pH 7 になるまで洗浄し、メタノールですすぎ、70 、減圧下で乾燥する。橙色の粗生成物として標記の化合物が得られ (43 . 1 g) および 228 - 231 で融解する。これはさらに精製することなく使用できる。
【 0175 】

10

実施例 59

2 , 6 - ビス (4 - メチルフェニル) - 2 - (5 - ヘキシル - 4 - ヘキシルオキシ - 2 - ヒドロキシフェニル) - s - トリアジン
機械式スターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気下である 200 ml スルホン化フラスコに実施例 58 の生成物 13 . 6 g (30 mmol)、炭酸カリウム 4 . 6 g (33 mmol)、ヨウ化カリウム 50 mg および 2 - エトキシエタノール 70 ml を装填する。懸濁物を 110 に温め、そして 1 - ブロモヘキサン 5 . 5 g (33 mmol) を滴下で 30 分かけて添加する。20 時間後、もう一度 1 - ブロモヘキサン 5 . 5 g (33 mmol) を加えもう 25 時間加熱を続ける。反応混合物を室温に冷却し、沈澱物をろ過により除き水で pH 6 になるまで洗浄し、メタノールですすぎ、70 、減圧下で乾燥する。黄色の粗生成物 (13 . 6 g) を 2 - エトキシエタノール 350 ml から再結晶化し、137 - 138 で融解する、純度 96 . 9 % (DSC 分析) の黄色の固体として 10 . 6 g の収量で標記の化合物を得る。

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) スペクトルは所望の化合物と一致する ; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (クロロホルム) 293 ; 354 nm (ϵ 56 , 000 ; 21 , 500)。

分析値 :

$\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_2$ に対する

計算値 : C , 78 . 2 ; H , 8 . 1 ; N , 7 . 8

実測値 : C , 77 . 5 ; H , 8 . 2 ; N , 7 . 8

【 0176 】

30

実施例 60

2 - [4 - (3 - ブチルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) - 5 - ヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル] - 4 , 6 - ビス (4 - メチルフェニル) - s - トリアジン
機械式スターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 350 ml スルホン化フラスコに実施例 58 の生成物 13 . 6 g (30 mmol)、臭化トリフェニルエチルホスホニウム 0 . 6 g (1 . 5 mmol)、ブチルグリシジルエーテル 4 . 5 g (33 mmol) およびキシレン (異性体混合物) 40 ml を装填する。濃厚な橙色の懸濁物を 21 時間還流する。反応混合物を次に室温に冷却し、沈澱物をろ過により除き、水で洗浄し、メタノールですすぎ、70 、減圧下で乾燥する。黄色の粗生成物 (14 g) を 2 - エトキシエタノール 50 ml で 2 回再結晶化し、163 - 164 で融解する、純度 98 . 8 % (DSC 分析) の黄色の固体として 9 . 3 g の収量の標記の化合物を得る。

40

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) スペクトルは所望の化合物と一致する ; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (クロロホルム) 293 ; 351 nm (ϵ 59 , 000 ; 20 , 000)。

分析値 :

$\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_4$ に対する

計算値 : C , 74 . 1 ; H , 7 . 8 ; N , 7 . 2

実測値 : C , 73 . 4 ; H , 7 . 8 ; N , 7 . 1

【 0177 】

実施例 61

2 - [4 - (3 - ブチルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) - 5 - ヘキシル - 2 - ヒド

50

ロキシフェニル] - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

機械式スターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 350 ml スルホン化フラスコに実施例 1 の生成物 14.4 g (30 mmol)、臭化トリフェニルエチルホスホニウム 0.6 g (1.5 mmol)、ブチルグリシジルエーテル 4.5 g (33 mmol) およびキシレン (異性体混合物) 40 ml を装填する。濃厚な橙色の懸濁物を 24 時間還流する。反応混合物を次に室温に冷却し、沈澱物をろ過により除き、水で洗浄し、メタノールですすぎ、70℃、減圧下で乾燥する。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮して粗生成物の二次生成物を得る。合わせた固体 (14.9 g) を 2 - エトキシエタノール 40 ml で再結晶化し、101 - 102℃で融解する、純度 97.3% (DSC 分析) の黄色の固体として 9.0 g の収量の標記の化合物を得る。

^1H - NMR (CDCl_3) スペクトルは所望の化合物と一致する; UV λ_{max} (クロロホルム) 292; 350 nm (ϵ 49,000; 21,000)。

分析値:

$\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ に対する

計算値: C, 74.6; H, 8.1; N, 6.9

実測値: C, 74.5; H, 8.0; N, 6.9

【 0178 】

実施例 62

2, 4 - ビス (2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - ヘキシルフェニル) - 6 - フェニル - s - トリアジン

機械式スターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 750 ml スルホン化フラスコに 2, 4 - ジクロロ - 6 - フェニル - s - トリアジン 34.0 g (150 mmol)、塩化アルミニウム 44.0 g (330 mmol) およびリグロイン (沸騰範囲 110 - 140℃) 100 ml を装填する。この懸濁物にスルホネート 60 ml を温度を 50℃ に上昇させて攪拌しながら 15 分間かけて滴下で加える。スルホネート 60 ml 中の 4 - ヘキシルレゾルシノール 62.1 (320 mmol) を次に 15 分間かけて滴下で加える。60℃ に温度を上昇させそして塩化水素を放出させる。反応混合物を 80℃ で 4 時間加熱する。二層混合物の低い方の層をメタノール 500 ml および水 300 ml 中の濃塩酸 50 ml の溶液に注ぐ。混合物を 14 時間室温で攪拌する。得られた生成物を 80℃ で 1 時間、水 800 ml に懸濁し、ろ過により単離しおよび同じ条件で再度懸濁し最後

に単離しそして 85℃、減圧下で乾燥する。橙色の粗生成物 (77.0 g) として標記化合物が得られ、それは 230 - 238℃で溶融する。これはさらに精製することなく使用できる。

^1H - NMR ($\text{DMSO}-d^6$)) スペクトルは所望の化合物と一致する。

$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_4$ に対する

計算値: C, 73.2; H, 7.3; N, 7.8

実測値: C, 73.2; H, 7.3; N, 7.6

【 0179 】

実施例 63

2, 4 - ビス [4 - (3 - ブチルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) - 5 - ヘキシルフェニル] - 6 - フェニル - s - トリアジン

機械式スターラー、冷却器を備えおよび窒素雰囲気にした 350 ml スルホン化フラスコに実施例 62 の生成物 16.2 g (30 mmol)、臭化トリフェニルエチルホスホニウム 1.1 g (3 mmol) およびブチルグリシジルエーテル 8.6 g (66 mmol) およびメシチレン 120 ml を装填する。濃厚な橙色の懸濁物を 130℃で 18 時間加熱して褐色の液体を生成する。溶媒をロータリーエバポレーターを使用して除去する。粗生成物を酢酸エチル 100 ml に溶解する。溶液を、溶離液として酢酸エチルを 1000 ml を使用して 230 - 400 メッシュのシリカのパッド (100 g, 10 cm 径) に通してろ過する。溶媒を蒸発後、黄色の樹脂 (25.9 g) を酢酸エチル 50 ml に再溶解し、そしてヘキサン 150 ml で沈澱させて、生成物 20 g を得る。この物質を酢酸エチル

70 ml から再結晶化し、75 、減圧下で乾燥して、108 - 115 で融解する樹脂状橙色固体としての標記化合物 15.9 g を得る。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) スペクトルは所望の化合物と一致する； $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (クロロホルム) 298；369 nm (ϵ 37, 000；38, 000)。

$\text{C}_{47}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_8$ に対する

計算値：C, 70.4；H, 8.4；N, 5.2

実測値：C, 70.2；H, 8.4；N, 5.1

【0180】

実施例 64

2, 4 - ビス (5 - ヘキシル - 4 - ヘキシルオキシ - 2 - ヒドロキシフェニル) - 6 - フェニル - s - トリアジン 10

機械式スターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 350 ml スルホン化フラスコに実施例 62 の生成物 16.2 g (30 mmol)、粉末水酸化カリウム 3.7 g (66 mmol) および 2 - エトキシエタノール 100 ml を装填する。得られた赤色溶液に 1 - ブロモヘキサン 10.9 g (66 mmol) を滴下で 30 分かけて加える。混合物を 90 で 20 時間加熱し、熱ろ過する。濾液を 100 に温め、そして酢酸 1 ml を加える。溶液を 0 に冷却し沈澱を得る。粗黄色生成物を 2 - エトキシエタノール 70 ml から再結晶化して 118 - 121 で融解する黄色固体として 13.1 g の収量で標記化合物を得る。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) スペクトルは所望の化合物と一致する； $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (クロロホルム) 301；371 nm (ϵ 33, 000；40, 000)。 20

$\text{C}_{45}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{O}_4$ に対する

計算値：C, 76.1；H, 8.9；N, 5.9

実測値：C, 76.2；H, 8.9；N, 5.9

【0181】

実施例 65

2 - [2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - (1 - プロペニル)フェニル] - 4, 6 - ビス - (2, 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン

マグネチックスターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 100 ml の三首の、丸底フラスコにホウ水素化ナトリウム 410 mg (10.0 mmol) および 30 無水エタノール 30 ml を装填する。エタノール 10 ml 中の実施例 12 の生成物 500 mg (1.1 mmol) の溶液を 35 分間かけて滴下で加える。混合物を 68 に加熱しそして 3 時間攪拌する。混合物を室温に冷却させておき、そして 2 M 塩酸 10 ml で急冷 (quench) する。酢酸エチルの適宜量を加え、層を分離させる。有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥させ、ろ過し、そして溶媒を減圧下で除去する。粗生成物をヘプタン：酢酸エチル 3：1 を用いる中圧クロマトグラフィーにて精製し、黄色の固体として標記化合物 34 mg を得る。 30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、赤外およびマススペクトルは所望の化合物と一致する； $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (酢酸エチル) 286；352 nm (ϵ 44, 000；12, 500)。

【0182】

実施例 66

1, 3 - ビス {1 - [2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - (3, 5 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル - s - トリアジニル))フェニル] - 1 - メチルエチル}ベンゼン

マグネチックスターラー、冷却器、滴下ロートを備えおよび窒素雰囲気にした 500 ml の三首の、丸底フラスコに 2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ジメチルフェニル - s - トリアジン 5.0 g (12.6 mmol) およびアルミニウムイソプロポキシド 130 mg を装填する。混合物を 185 に加熱しそして 1, 3 - ジイソプロペニルベンゼン 1.0 g (6.3 mmol) を一度に加える。温度を 132 に下げそして混合物を 6 時間攪拌する。室温に冷却後、混合物を酢酸エチルで希釈し、水で 2 回、ブラインで 1 回洗浄する。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させそしてろ過する。溶媒を減 50

圧下で除去する。粗生成物を 12% 酢酸エチル/ヘプタンを使用して中圧クロマトグラフィーにて精製し、黄色の固体として標記化合物 0.42 g を得る。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (酢酸エチル) 289; 347 nm (ϵ 73, 000; 35, 000)。

【0183】

実施例 67

5:4:1 の割合で 3:5, 5:5 および 3:3 位で架橋されたメチレン-ビス-(2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン)の混合物

冷却器、マグネチックスターラーを備えおよび窒素雰囲気にした 250 ml の丸底フラスコに 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)-s-トリアジン 9.37 g (18.4 mmol)、ジエトキシメタン 12 ml、p-トルエンスルホン酸 200 mg およびジオキサン 50 ml を装填する。混合物を 90 で 28 時間攪拌し、そして次に室温に放置させて、そして酢酸エチルの適宜量で希釈する。混合物を水で 3 回、飽和重炭酸ナトリウムで次にブラインで 3 回洗浄する。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させそしてろ過する。有機溶媒を減圧下で除去して橙色ガラス状物 10.0 g を得る。粗生成物をヘプタン:酢酸エチル 19:1 を用いる中圧クロマトグラフィーにて精製し、黄色のガラス状固体としてメチレン架橋された二量体混合物 5.46 g を得る。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (酢酸エチル) 290; 344 nm (ϵ 80, 900; 34, 300)。

混合物は t が 0 の場合の式 VI に一致する。この混合異性体生成物のスペクトル分析で見出される、 t が 1, 2 および / または 3 の場合のより大きいオリゴマーの少量ないし微量もまた存在する。

【0184】

実施例 68

1:1 の割合で 3:5 および 5:5 位で架橋されたベンジリデン-ビス-2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン

冷却器、マグネチックスターラーを備えおよび窒素雰囲気にした 250 ml の丸底フラスコに 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)-s-トリアジン 10.71 g (21.0 mmol)、ベンジルアルデヒド 2.70 g (25.4 mmol) および p-トルエンスルホン酸 400 mg を装填する。混合物を 140 で 3 時間攪拌し、そして次に室温に放置させる。混合物を酢酸エチルに溶解し、そして飽和重炭酸ナトリウムで 2 回、水で次にブラインで 1 回洗浄する。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させそしてろ過する。有機溶媒および過剰なベンジルアルデヒドを減圧下で除去しそして茶赤色のガラス状物質 10.95 g を得る。粗生成物をヘプタン:酢酸エチル 19:1 を用いる中圧クロマトグラフィーにて精製し、黄色のガラス状固体としてベンジリデン架橋された二量体混合物 5.18 g を得る。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) およびマススペクトルは所望の化合物と一致する; $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (酢酸エチル) 291; 348 nm (ϵ 75, 800; 35, 700)。

混合物は t が 0 でありおよび L がベンジリデンである場合の式 VI に一致する。

【0185】

実施例 69

紫外線透過性ベースコート (UV Transparent Base Coats) の上に塗布した紫外線吸収剤を含むハイソリッド熱硬化性アクリルクリアコートの離層抵抗

E-コートプライマー層上に、アクリルメラミン樹脂に基づき本発明の実施例 7 の試験紫外線吸収剤安定剤 [即ち、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-ヒドロキシプロポキシ-5- α -クミル)フェニル]-s-トリアジン] 2 重量%を含む、市販のハイソリッド熱硬化性アクリルメラミ

10

20

30

40

50

ンクリアコート of 1.8 - 2.0 ミル (0.036 - 0.051 mm) 厚フィルムになるよう吹付塗布することにより、試験パネルを調整する。比較の目的で公知の化合物 A [2, 4 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - {2 - エチルヘキシル} オキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) フェニル] - s - トリアジン] により安定化された別の試験試料を調整する。トップコートをアドバンス・コーティングズ・テクノロジー社 (Advance Coatings Technology Inc.) から入手した 4 " × 12 " (10.16 × 30.48 cm) の登録商標ユニプライム (UNIPRIME) パネル上に塗布する。次に、塗布されたパネルを 250 ° F (121 ° C) で 30 分間焼き付ける。空気調整室における 1 週間貯蔵後、SAE J - 1976 に従うブラックボックスで、5 ° 南面で、パネルをフロリダで曝露する。パネルは 41 日間曝露し (39 MJ - UV) および曝露したパネルを次に離層の徴候に対して検査する。

10

化合物 A により安定化されたクリアコートは、パネルの好適な部分にふくれが見られる。本発明の実施例 7 の赤色側にシフトした化合物により安定化されたクリアコートはふくれの徴候も離層の徴候も示さない。

【0186】

実施例 70

エレクトロコートプライマー上に直接塗布した紫外線吸収剤を含むアクリルウレタンクリアコートの離層抵抗

アドバンス・コーティングズ・テクノロジー社 (Advance Coatings Technology Inc.) から入手した 4 " × 12 " (10.16 × 30.48 cm) の登録商標ユニプライム (UNIPRIME) パネル上に、直接、アクリルウレタン樹脂に基づき本発明の紫外線吸収剤安定剤 2 重量 % を含む、市販のアクリルウレタンクリアコートの 1.8 - 2.0 ミル (0.036 - 0.051 mm) 厚フィルムになるよう吹付塗布することにより、試験パネルを調整する。次に、塗布されたパネルを 250 ° F (121 ° C) で 30 分間焼き付ける。空気調整室における 1 週間貯蔵後、SAE J - 1976 に従うブラックボックスで、パネルを 5 ° 南面でフロリダで曝露する。パネルは離層について毎日評価され、そして離層が明らかにパネル面積の 10 % を越えたとき試験から外す。

20

本発明の化合物はエレクトロコートからのクリアコートの離層を遅延させるのに有効である。

【0187】

30

実施例 71

以下の実施例では、

紫外線吸収剤が共押出製品において製造されるような薄い表面保護層内のみに混入されている積層されたポリカーボネートプラークにおける本発明の o - ヒドロキシフェニル - s - トリアジンの使用効果を示す。

ワバッシュ圧縮成形機 (Wabash Compression molder) にて、350 ° F (177 ° C) において、1000 psi (70 kg / cm²) で 3 分間、3000 psi (210 kg / cm²) で 3 分間、さらに冷却しながら 3000 psi (210 kg / cm²) で 3 分間、圧縮成形することにより、紫外線吸収剤 5 % を含む、1 ミル (0.0254 mm) ポリカーボネートフィルム (登録商標レクサン (LEXAN) 141 - 111 N) 、ゼネラルエレクトリック社 (General Electric Co.) に紫外線安定化していない 125 ミル (3.18 mm) ポリカーボネートプラーク (登録商標レクサン 141 - 111 N) を接着することによって、積層プラークを調整する。保護層を入射光に対面させて ASTM 表示 G26 - 88 試験法 C を使用し、このプラークをアトラス CI - 65 キセノンアーク ウェザロメーター (Atras CI-65 Xenon Arc Weatherometer) に曝露する。ポリマーの劣化は ACS 分光光度計による黄色度指数 (YI) を測定することにより決定する。

40

本発明の o - ヒドロキシフェニル - s - トリアジンは劣化および変色からポリカーボネートを保護するのに非常に有効である。

【0188】

実施例 72

50

顔料、ホスフィット、フェノール系抗酸化剤またはヒドロキシルアミン、金属ステアレート、紫外線吸収剤もしくは障害性アミン光安定剤、または紫外線吸収剤および立体障害性アミン光安定剤を含む、繊維用銘柄ポリプロピレンを押し出すことにより、ポリプロピレン繊維試料を調整する。

顔料は、顔料濃縮物として添加する。該濃縮物は、純顔料およびプロピレン樹脂〔登録商標プロファクス (PROFAX) 6301, ハイモント社 (Himont)〕から、2成分を顔料25%および樹脂75%の割合で高剪断ミキサーで混合し、得られた樹脂/顔料混合物をワッシュ圧縮成形機 (モデル#30-1515-4T3) にて薄いシートにプレスし、そして次に減少した濃度にて新しいポリプロピレン樹脂に分散させるため、シートを細かいチップに粉碎することによって、製造される。最終配合物における全ての添加剤および顔料濃度は樹脂に基づく重量%として表す。

10

【0189】

配合物は、ホスフィット0.05 - 0.1%、フェノール系抗酸化剤0 - 1.25%、ヒドロキシルアミン0 - 0.1%、カルシウムステアレート0.05 - 0.1%、本発明の紫外線吸収剤0 - 1.25%および/または障害性アミン安定剤0 - 1.25%を含む。材料をタンブルドライヤー (tumble dryer) にてドライブレンドし、汎用万能スクリー (24:1 L/D) を備えたスペリア (Superior) / MPM, 1" (2.54 cm) 一軸スクリー押出機において、475°F (246°C) で押し出し、水浴中で冷却しそしてペレット化する。得られたペレットを41孔、三角形紡糸口金 (delta configuration spinnerette) を取り付けしたヒルズリサーチファイバー押出機 (HILLS Research Fiber Extruder) (モデル#REM-3P-24) にて約525°F (274°C) で繊維に紡糸する。紡糸されたトウを3.2:1の延伸比で延伸して、最終的に615/41デニールにする。

20

【0190】

繊維試料はローソン・ヘムフィルファイバーアナリシスニット (Lawson-Hemphill Fiber Analysis Knitter) にてソックスに編み、適当な長さに切断し、89ブラックパネル温度、340ナノメーターにおいて0.55 W/m² および相対湿度50%にてアトラスCI65キセノンアークウエザロメーターに曝露する〔ソサエティ オブ オートモーティブ エンジニアーズ (Society of Automotive Engineers) SAE J 1885試験方法〕。

30

ASTM D2244-79に従う反射率モードによるアブライド カラー システムズ (Applied Color Systems) 分光光度計にて一定間隔で測色を行うことによって繊維試料を試験する。同時に、しかし別にした試料を突発的退色 (catastrophic failure) に対して検査する。

【0191】

立体障害性アミンとの本発明の紫外線吸収剤の組合せは、着色したポリプロピレン繊維に対してかなり優れた保護を提供し、同じ総濃度にて使用した場合に障害性アミンのみにより提供される保護の水準にまさる全く相乗的安定化保護を提供する。同様の優れた安定化は着色したポリプロピレン繊維を着色したナイロンもしくはポリエステル繊維に置き換えた場合においても見られる。

40

【0192】

実施例 7.3

以下に示す成分を混合することにより、クリアコートを配合する。

シンサクリル (Synthacryl) SC303^{*)}, 27.51部

(キシレン/ブタノール: 26/9中に65%)

シンサクリル (Synthacryl) SC370^{*)}, 23.34部

〔ソルベッソ (Solvesso) 100^{*)}中に75%〕

マプレナル (Maprenal) MF650^{*)}, 27.29部

(イソブタノール中に55%)

〔*上記、4つの商品はヘキスト社 (HOECHST) から入手〕

50

酢酸ブチル / ブタノール : 37 / 8

4 . 3 3 部

イソブタノール

4 . 8 7 部

ソルベッソ (Solvesso) 15 0 [エクソン社 (EXXON)] 2 . 7 2 部

2 . 7 2 部

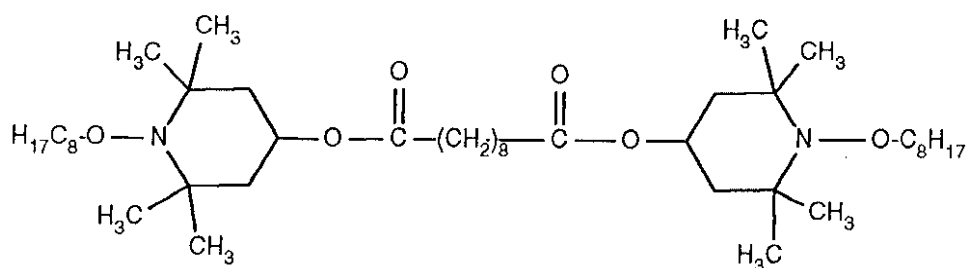
クリスタルオイル (Crystal Oil) K - 30

8 . 7 4 部

〔シェル社 (shell)〕

他の添加剤は流れ調節剤 (flow agent) としてバイエル社 (Bayer) からのベイシロン (Baysilone) MA (ソルベッソ 150 中に 1 %) ならびに下式

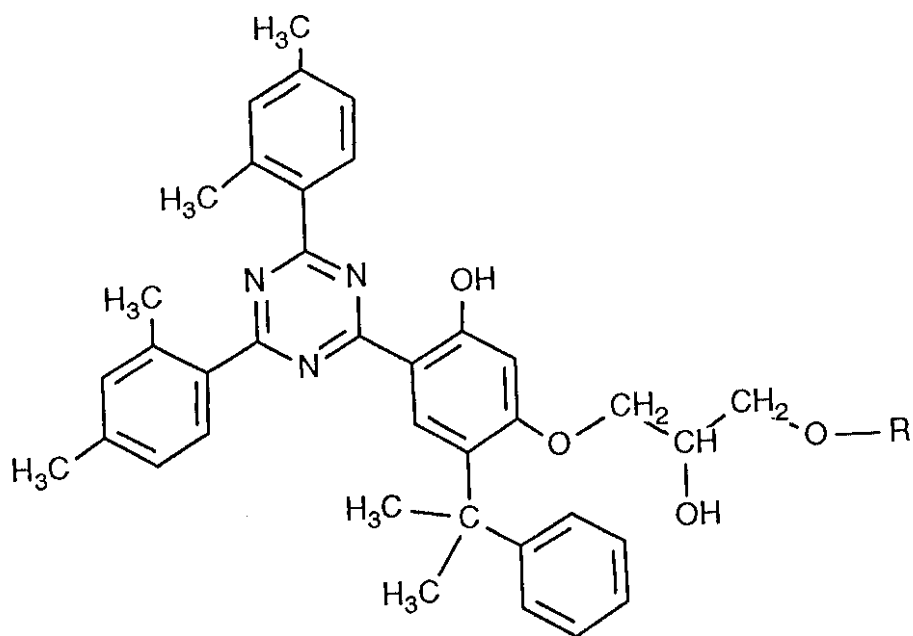
【化 4 6】



で表される安定剤の樹脂固形分に基づいて1重量%である。

本発明より製造される試料は、さらに式

【化 4 7】



(式中、Rは炭素原子数8ないし10のアルキル基の混合物である。)で表される化合物の混合物を樹脂固形分に基づき2もしくは3重量%含む。

【 0 1 9 3 】

光安定剤をソルベッソ 100 に予め溶解する。吹付粘度はフォード 4 カップ (Ford 4 cup) を使用して 18 秒である。

塗布パネルを、ウォーターボーンポリウレタン分散プライマー (water borne polyuretha

ne dispersion primer) により下塗り、75 で13分間および165 で30分間で表面硬化する。上記ウォーターボーン赤色固体で覆われた遮蔽されたベースコートを80で10分間硬化させる。

クリアコートを20 μm の厚みでベースコートの上に吹付けそして硬化させる。硬化は130、15分間加熱することにより得られる。

パネルを、UVB-313を用いる、登録商標UVCONに、70 でUV8時間、50で凝縮(condensation)4時間で曝露する。曝露3200時間後、パネルを一定間隔で亀裂に対して検査する。結果を以下の表に示す。

表：UVCON曝露後の亀裂

赤色側に

10

シフトしたUVA	3200時間	3600時間	4000時間曝露
無	亀裂発生		
2%	-	亀裂発生	
3%	-	-	亀裂発生

本発明の化合物は、クリアコートが亀裂発生を紡糸することにおいて非常に有効である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 9 D 201/00 (2006.01) C 0 9 D 201/00

- (72)発明者 ラマナザン ラヴィチャンドラン
アメリカ合衆国, ニューヨーク州 1 0 9 5 4 , ナヌート, ケンジントンコート 7
- (72)発明者 マーク スティーヴン ホルト
アメリカ合衆国, ニューヨーク州 1 0 9 6 0 , ウエストニヤック, ウエスト ニヤック ロード
5 8 1
- (72)発明者 スイ ンゴク ファン
アメリカ合衆国, ニューヨーク州 1 0 5 9 1 , ノース タリタウン, メーブル ストリート 2
0 , シャープ 2 ウェスト
- (72)発明者 ジーン - リュック パーバウム
神戸市東灘区御影山手4 - 1 9 - 1 - 1 0 3
- (72)発明者 ヴィエン ヴァン トーン
スイス国, レンティグニー 1 7 4 5 , バティマン ゲ - ロジ (番地表示なし)

審査官 榎本 佳予子

- (56)参考文献 米国特許第0 3 1 1 8 8 8 7 (U S , A)
特開平0 4 - 2 1 1 6 7 2 (J P , A)
特開平0 4 - 2 6 6 9 4 3 (J P , A)
特開平0 4 - 1 5 4 7 7 2 (J P , A)
特開平0 5 - 2 7 2 0 7 6 (J P , A)
特開昭6 1 - 0 2 4 5 7 7 (J P , A)
特開平0 1 - 1 2 4 6 8 2 (J P , A)
特表昭6 2 - 5 0 1 4 2 9 (J P , A)
特開2 0 0 4 - 3 5 2 7 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C07D 251/24
C07F 9/6558
C08K 5/3492
C09D 5/32
C09K 3/00
CA(STN)
CAOLD(STN)
REGISTRY(STN)