

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5524449号
(P5524449)

(45) 発行日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)

(24) 登録日 平成26年4月18日 (2014. 4. 18)

(51) Int. Cl. F I
C09C 3/12 (2006.01) C O 9 C 3/12
C09C 1/30 (2006.01) C O 9 C 1/30
C09C 1/40 (2006.01) C O 9 C 1/40
C09D 201/00 (2006.01) C O 9 D 201/00
C09D 7/12 (2006.01) C O 9 D 7/12

請求項の数 9 (全 68 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-538384 (P2007-538384)
 (86) (22) 出願日 平成17年10月17日 (2005. 10. 17)
 (65) 公表番号 特表2008-518067 (P2008-518067A)
 (43) 公表日 平成20年5月29日 (2008. 5. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/055287
 (87) 国際公開番号 W02006/045713
 (87) 国際公開日 平成18年5月4日 (2006. 5. 4)
 審査請求日 平成20年10月15日 (2008. 10. 15)
 (31) 優先権主張番号 04105278.8
 (32) 優先日 平成16年10月25日 (2004. 10. 25)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 齋藤 房幸

最終頁に続く

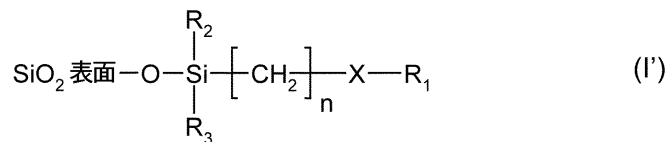
(54) 【発明の名称】 機能性ナノ粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

球形状の機能性ナノ粒子であって、表面上に式 I '

【化 1】

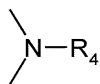


(ここで、

ナノ粒子は、 SiO_2 ナノ粒子であり、

X は、酸素、硫黄、または

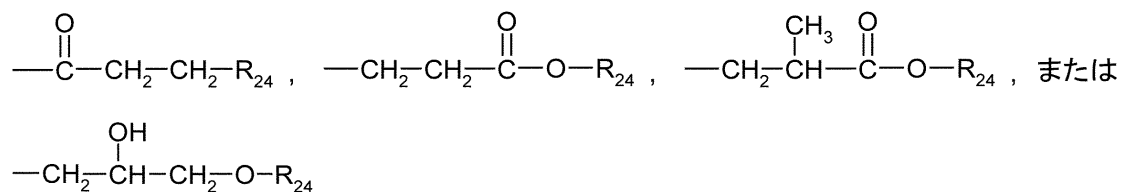
【化 2】



であり、

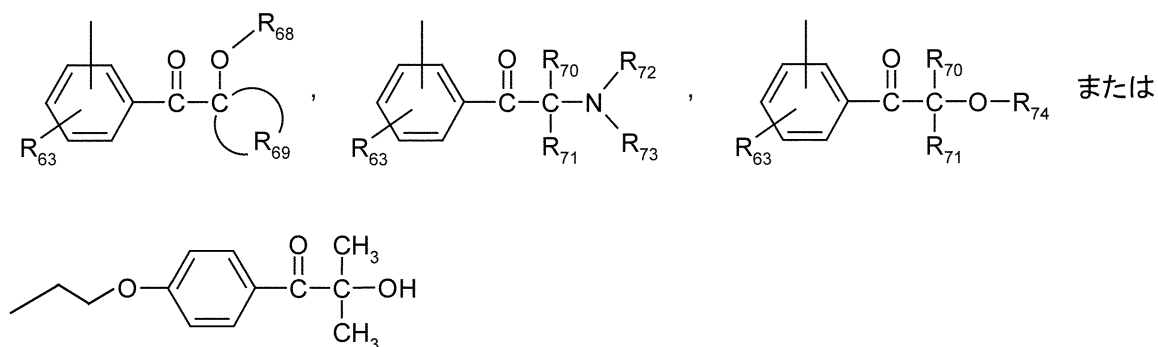
 R_1 は、光開始剤から誘導される残基であり；

ここで、
R₁ は、
 【化 3】



10

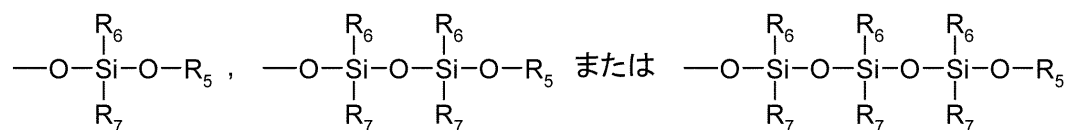
であり、
R₂₄ は、
 【化 4】



20

であり、
R₆₃ は、水素、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、C₁ ~ C₄ アルキル
チオ、モルホリニル、フェニルの C₇ ~ C₉ フェニルアルキルであり、
R₆₈ は、水素または C₁ ~ C₁₈ アルキルであり、
R₆₉ は、C₃ ~ C₇ アルキレンであり、
R₇₀ および R₇₁ は、それぞれ他方から独立して、C₁ ~ C₈ アルキルまたは C₇ ~ C
9 フェニルアルキルであり、
R₇₂ および R₇₃ は、それぞれ他方から独立して、C₁ ~ C₈ アルキルであり、または
R₇₂ および R₇₃ は共に -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-であり、それゆえそれら
が結合する窒素原子と共にモルホリニル環を形成し、
R₇₄ は、水素、C₁ ~ C₁₈ アルキル、または C₇ ~ C₉ フェニルアルキルであり、
R₂ および R₃ は、相互に独立して、水素、C₁ ~ C₂₅ アルキル、酸素もしくは硫黄に
よって中断された C₃ ~ C₂₅ アルキル；C₂ ~ C₂₄ アルケニル、フェニル、C₇ ~ C
9 フェニルアルキル、-OR₅、
 【化 5】

30



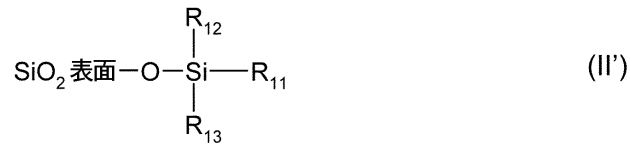
40

であり、
R₄ は、水素または C₁ ~ C₄ アルキルであり；
R₅ は、ナノ粒子表面であり、
R₆ および R₇ は、相互に独立して、水素、C₁ ~ C₂₅ アルキル、酸素もしくは硫黄に
よって中断された C₃ ~ C₂₅ アルキル；C₂ ~ C₂₄ アルケニル、フェニル、C₇ ~ C
9 フェニルアルキル、または -OR₅ であり；

50

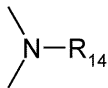
そしてnが、1、2、3、4、5、6、7、または8である)
 の共有結合ラジカルを含み、そして、
ナノ粒子表面上に式II'

【化6】



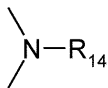
10

(ここで、
R₁₁は、C₁～C₂₅アルキル、酸素、硫黄、もしくは
 【化7】



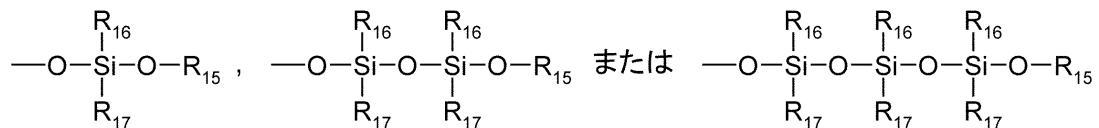
によって中断されたC₃～C₂₅アルキル；アミノ -、メルカプト -、またはヒドロキシル置換C₂～C₂₄アルキル；酸素、硫黄、もしくは
 【化8】

20



によって中断されたアミノ -、メルカプト -、またはヒドロキシル置換C₂～C₂₄アルキル；C₂～C₂₄アルケニル、C₅～C₁₂シクロアルキル、C₅～C₁₂シクロアルケニル、重合性基、またはポリマーであり、
R₁₂およびR₁₃は、相互に独立して、水素、C₁～C₂₅アルキル、酸素もしくは硫黄によって中断されたC₃～C₂₅アルキル；C₂～C₂₄アルケニル、フェニル、C₇～C₉フェニルアルキル、-OR₁₅、
 【化9】

30



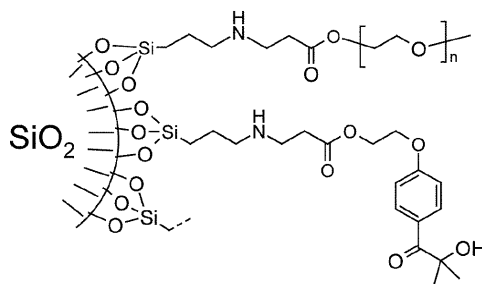
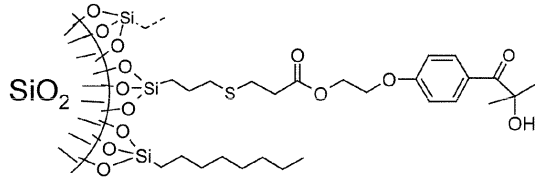
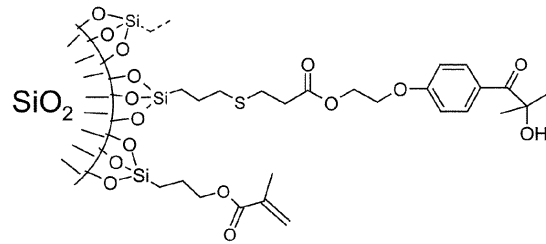
であり、
R₁₄は、水素、C₁～C₂₅アルキルまたは酸素もしくは硫黄によって中断されたC₃～C₂₅アルキルであり；
R₁₅は、ナノ粒子表面であり、
R₁₆およびR₁₇は、相互に独立して、水素、C₁～C₂₅アルキル、酸素もしくは硫黄によって中断されたC₃～C₂₅アルキル；C₂～C₂₄アルケニル、フェニル、C₇～C₉フェニルアルキル、または-OR₁₅である)
 の共有結合ラジカルを更に含む、機能的ナノ粒子。

40

【請求項2】

ナノ粒子表面上に下記式

【化 10】



10

20

の共有結合ラジカル of のいずれかを含む、請求項 1 記載の機能性ナノ粒子。

【請求項 3】

n が 3 である、請求項 1 記載の機能性ナノ粒子。

【請求項 4】

R₁₁ が、C₁ ~ C₁₈ アルキル、酸素もしくは硫黄によって中断された C₃ ~ C₁₈ アルキル；または 3 - アミノプロピルである、請求項 1 記載の機能性ナノ粒子。

30

【請求項 5】

機能性ナノ粒子が、10 ~ 500 nm の粒径を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の機能性ナノ粒子。

【請求項 6】

a) 酸化、熱、または光で誘発された分解を受ける有機物質と、
b) 少なくとも請求項 1 記載の機能性ナノ粒子と、
を含み、組成物がコーティング組成物であり、成分 (a) が有機膜形成バインダである、
組成物。

【請求項 7】

成分 (a) の重量を基に、成分 (b) が 0.01 ~ 80 % 含まれる、請求項 6 記載の組成物。

40

【請求項 8】

少なくとも請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の機能性ナノ粒子をその中に包含するステップ、または少なくとも請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の機能性ナノ粒子をそれに塗布するステップを含む、その場で重合を光開始する、あるいはプレポリマー性ナノコンポジットまたはゾルをナノコンポジット材料に硬化するプロセス。

【請求項 9】

その場で重合するための、またはプレポリマー性ナノコンポジットのナノコンポジット材料への硬化のための光開始剤としての、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の機能性ナノ粒子の使用。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な機能性ナノ粒子に関し、有機物質、好ましくは合成ポリマーと、新規な機能性ナノ粒子とを含む組成物に、同様に酸化、熱、または光で誘発された分解を受ける有機物質、特に合成ナノコンポジットポリマーまたはコーティングのための安定剤および/または難燃剤および/または相溶化剤としての；あるいはその場所で重合またはプレポリマー性ナノコンポジットのナノコンポジット材料への硬化のための光開始剤としてのその使用にも関する。

【0002】

10

ポリマー中でのフィラーの使用は、例えばポリマーの機械的特性、特に密度、硬度、剛性、または衝撃強さの改善を引き起こすことが可能であるという利点を有する。

【0003】

極めて小型のフィラー粒子（400nm未満）、いわゆるナノスケールフィラーを使用すると、ポリマーの機械的特性、長期安定性または難燃特性は、マイクロスケールの通常のフィラー粒子での20～50重量%と比較して、5～10重量%のはるかに低い濃度で改善できる。ナノスケールフィラーを含有するポリマーは、光沢、処理時のより低い工具摩耗およびリサイクルのためのより優れた状態などの、改善された表面品質を示す。ナノスケールフィラーを含むコーティングおよびフィルムは、改善された安定性、難燃性、ガスバリア特性および耐ひっかき性を示す。

20

【0004】

ナノスケールフィラーは、高い表面エネルギーを持つ極めて大きい表面を所有する。したがって表面エネルギーの低下およびナノスケールフィラーのポリマー基材との相溶化は、凝集を回避するために、そしてポリマーへのナノスケールフィラーの優れた分散を達成するために、普通のマイクロスケールフィラーよりなお一層重要である。フィロシリケートなどのナノスケールフィラーは、イオン交換によって、例えばアルキルアンモニウム塩を用いて有機親和性にされる。そのようなナノスケール有機親和性フィロシリケートはより膨潤性であり、より容易にポリマーマトリクス[例えばNanocorによるNanomer（登録商標）またはSouthern Clay ProductsによるCloisite（登録商標）]に分散（展開）する。

30

【0005】

国際公開公報第03/002652号は、追加の官能化有機親和性ナノスケールフィラーの調製を開示している。

【0006】

新規な機能性ナノ粒子の選択された群が、安定剤および/または難燃剤および/または酸化、熱、または光で誘発された分解を受ける有機物質、特に合成ナノコンポジットポリマーまたはコーティングのための相溶化剤として；あるいはその場所で重合またはプレポリマー性ナノコンポジットのナノコンポジット材料への硬化のための光開始剤として特に有用であることが、今や見出されている。

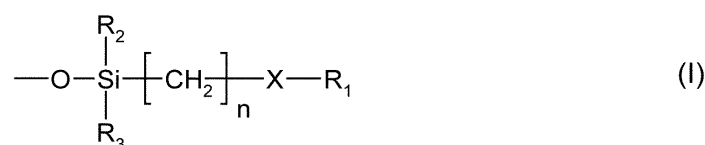
【0007】

40

したがって本発明は、表面上に式Iの共有結合ラジカルを含む機能性ナノ粒子に関し、

【0008】

【化18】



【0009】

式中、

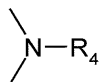
50

ナノ粒子は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、または混合 SiO_2 および Al_2O_3 ナノ粒子であり、

Xは、酸素、硫黄、または

【0010】

【化19】



【0011】

であり、

R_1 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキル、酸素、硫黄、または

【0012】

【化20】



【0013】

によって中断された $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ アルキル；酸素、硫黄、または

【0014】

【化21】



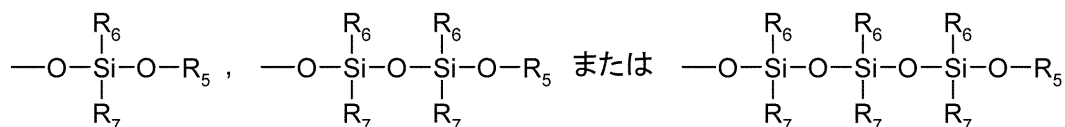
【0015】

によって中断されたヒドロキシル置換 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ アルキル； $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ アルケニル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルケニル、重合性基、ポリマー、またはラジカル除去剤、ヒドロペルオキシド分解剤、UV吸収剤、光安定剤、難燃剤、および光開始剤から成る群より選択される添加剤であり；

R_2 および R_3 は、相互に独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキル、酸素または硫黄によって中断された $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ アルキル； $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ アルケニル、フェニル、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ フェニルアルキル、 $-\text{OR}_5$ 、

【0016】

【化22】



【0017】

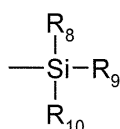
であり、

R_4 は、水素、酸素または硫黄によって中断された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキルまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ アルキルであり；

R_5 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキル、酸素または硫黄によって中断された $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ アルキル； $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ アルケニル、フェニル、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ フェニルアルキル、

【0018】

【化23】



【0019】

10

20

30

40

50

または該ナノ粒子表面であり、

R_6 および R_7 は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、酸素または硫黄によって中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキル； $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、フェニル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキルまたは $-OR_5$ であり、

R_8 、 R_9 、および R_{10} は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、酸素または硫黄によって中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキル； $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、フェニルまたは $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキルであり、そして n は、1、2、3、4、5、6、7、または8である。

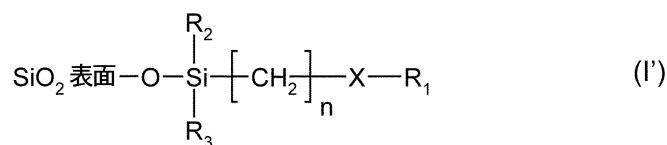
【0020】

式(I)のラジカルを含む非常に好ましいナノ粒子は、式

10

【0021】

【化24】



【0022】

のナノ粒子であり、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 、および n は、式(I)で定義した通りであり、式中、ナノ粒子表面としての R_5 は、 $-\text{SiO}_2$ 表面である。

20

【0023】

また興味深いのは、表面上に式Iのラジカルを含み、表面上に式II

【0024】

【化25】



【0025】

の共有結合ラジカルを更に含む、機能性ナノ粒子であり、

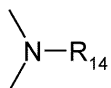
式中

該ナノ粒子は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、または混合 SiO_2 および Al_2O_3 ナノ粒子であり、

R_{11} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、酸素、硫黄、または

【0026】

【化26】



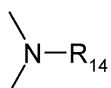
40

【0027】

によって中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキル；アミノ-、メルカプト-、またはヒドロキシル置換 $C_2 \sim C_{24}$ アルキル；酸素、硫黄、または

【0028】

【化27】



50

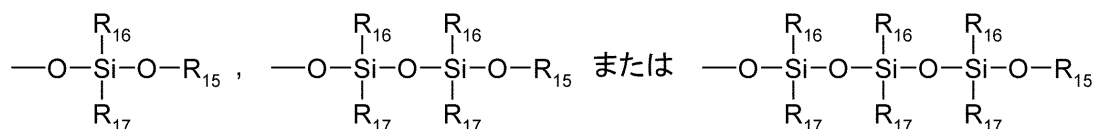
【 0 0 2 9 】

によって中断されたアミノ -、メルカプト -、またはヒドロキシル置換 $C_2 \sim C_{24}$ アルキル； $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルケニル、重合性基、またはポリマーであり、

R_{12} および R_{13} は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、酸素または硫黄によって中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキル； $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、フェニル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、 $-OR_{15}$ 、

【 0 0 3 0 】

【 化 2 8 】



10

【 0 0 3 1 】

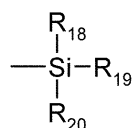
であり；

R_{14} は、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキルあるいは酸素または硫黄によって中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキルであり；

R_{15} は、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、酸素または硫黄によって中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキル； $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、フェニル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、

【 0 0 3 2 】

【 化 2 9 】



20

【 0 0 3 3 】

またはナノ粒子表面であり、

R_{16} および R_{17} は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、酸素、または硫黄によって中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキル； $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、フェニル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキルまたは $-OR_{15}$ であり、

R_{18} 、 R_{19} 、および R_{20} は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、酸素または硫黄によって中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキル； $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、フェニル、または $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキルである。

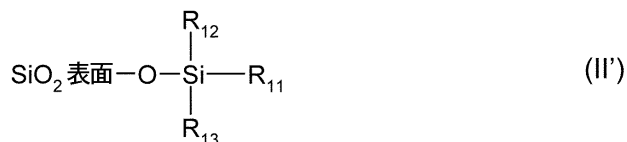
30

【 0 0 3 4 】

式 (II) のラジカルを含む非常に好ましいナノ粒子は、式

【 0 0 3 5 】

【 化 3 0 】



40

【 0 0 3 6 】

の粒子であり、式中、 R_{11} 、 R_{12} 、および R_{13} は、式 (II) で定義された通りであり、そこでナノ粒子表面としての R_{15} は、 $-SiO_2$ 表面である。

【 0 0 3 7 】

最大 25 個の炭素原子を有するアルキルは、分岐状または非分岐状ラジカル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-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*-ヘキシル、1-メチルヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘ

50

ブチル、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、2 - エチルヘキシル、1, 1, 3 - トリメチルヘキシル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、1 - メチルウンデシル、ドデシル、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチルヘキシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、イコシル、またはドコシルである。

【0038】

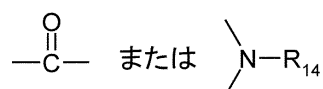
ヒドロキシル置換 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルは、好ましくは1～3個の、特に1または2個のヒドロキシル基を含有する分岐状または非分岐状ラジカル、例えばヒドロキシエチル、3 - ヒドロキシプロピル、2 - ヒドロキシプロピル、4 - ヒドロキシブチル、3 - ヒドロキシブチル、2 - ヒドロキシブチル、5 - ヒドロキシペンチル、4 - ヒドロキシペンチル、3 - ヒドロキシペンチル、2 - ヒドロキシペンチル、6 - ヒドロキシヘキシル、5 - ヒドロキシヘキシル、4 - ヒドロキシヘキシル、3 - ヒドロキシヘキシル、2 - ヒドロキシヘキシル、7 - ヒドロキシヘプチル、6 - ヒドロキシヘプチル、5 - ヒドロキシヘプチル、4 - ヒドロキシヘプチル、3 - ヒドロキシヘプチル、2 - ヒドロキシヘプチル、8 - ヒドロキシオクチル、7 - ヒドロキシオクチル、6 - ヒドロキシオクチル、5 - ヒドロキシオクチル、4 - ヒドロキシオクチル、3 - ヒドロキシオクチル、2 - ヒドロキシオクチル、9 - ヒドロキシノニル、10 - ヒドロキシデシル、11 - ヒドロキシウンデシル、12 - ヒドロキシドデシル、13 - ヒドロキシトリデシル、14 - ヒドロキシテトラデシル、15 - ヒドロキシペンタデシル、16 - ヒドロキシヘキサデシル、17 - ヒドロキシヘプタデシル、18 - ヒドロキシオクタデシル、20 - ヒドロキシエイコシルまたは22 - ヒドロキシドコシルである。R₂₂、R₂₃、R₂₄、およびR₂₅の好ましい定義は、ヒドロキシル置換 $C_2 \sim C_{12}$ アルキル、とりわけヒドロキシル置換 $C_4 \sim C_8$ アルキルである。

【0039】

酸素、硫黄、

【0040】

【化31】



【0041】

によって中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキルは、例えば、 $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_3 - \text{NH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -)_2\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -)_3\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -)_4\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_3 - (\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -)_4\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O}(\text{CO}) - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ または $\text{CH}_3\text{CH}_2 - (\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -)_4\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O}(\text{CO}) - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ である。

【0042】

酸素、硫黄または

【0043】

【化32】



【0044】

によって中断されたヒドロキシル置換 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルは、例えば、 $-\text{CH}_2 - \text{CH}$

(OH) - CH₂ - O - CH₃、- CH₂ - CH(OH) - CH₂ - O - CH₂CH₃、
- CH₂ - CH(OH) - CH₂ - O - CH(CH₃)₂ または - CH₂CH₂ - CO -
O - CH₂CH₂ - O - CO - (CH₂)₅ - O - CO - (CH₂)₅ - OHである。

【0045】

アミノ -、メルカプト -、またはヒドロキシル置換 C₂ ~ C₂₄ アルキルは、例えば、
- CH₂ - CH(NH₂) - CH₂ - O - CH₃、- CH₂ - CH(SH) - CH₂ - O
- CH₂CH₃ または - CH₂ - CH(OH) - CH₂ - O - CH(CH₃)₂ である。

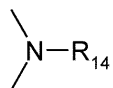
【0046】

酸素、硫黄または

【0047】

10

【化33】



【0048】

によって中断されたアミノ -、メルカプト -、またはヒドロキシル置換 C₂ ~ C₂₄ アル
キルは、例えば、HO - CH₂CH₂ - O - CH₂CH₂ -、H₂NCH₂CH₂ - NH
- CH₂CH₂ -、HOCH₂CH₂ - NH(CH₃) - CH₂CH₂ -、HOCH₂C
H₂ - S - CH₂CH₂ -、H₂NCH₂CH₂ - O - CH₂CH₂ - O - CH₂CH₂ 20
-、HOCH₂CH₂ - O - CH₂CH₂ - O - CH₂CH₂ -、HSCCH₂CH₂ - (O - CH₂CH₂ -)₂ O - CH₂CH₂ -、H₂NCH₂CH₂ - (O - CH₂CH₂ -)₃ O - CH₂CH₂ -、H₂NCH₂CH₂ - (O - CH₂CH₂ -)₄ O - CH₂
CH₂ -、HSCCH₂CH₂ - (O - CH₂CH₂ -)₄ O - CH₂CH₂ - O(CO)
- CH₂CH₂ - または HOCH₂CH₂CH₂CH₂ - (O - CH₂CH₂ -)₄ O -
CH₂CH₂ - O(CO) - CH₂CH₂ - である。

20

【0049】

2 ~ 24 個の炭素原子を有するアルケニルは、分岐状または非分岐状ラジカル、例えば
ビニル、プロペニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、イソブテニル、n - 2, 4 - ペンタ
ジエニル、3 - メチル - 2 - ブテニル、n - 2 - オクテニル、n - 2 - ドデセニル、イソ 30
ドデセニル、オレイル、n - 2 - オクタデセニルまたは n - 4 - オクタデセニルである。
優先されるのは 3 ~ 18 個の、とりわけ 3 ~ 12 個の、例えば 3 ~ 6 個の、とりわけ 3 ~
4 個の炭素原子を有するアルケニルである。

30

【0050】

C₅ ~ C₁₂ シクロアルキルは、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘ
プチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、またはシク
ロドデシルである。優先されるのはシクロヘキシルである。

【0051】

C₅ ~ C₁₂ シクロアルケニルは、例えば、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シ
クロヘプテニル、シクロオクテニル、シクロノネニル、シクロデセニル、シクロウンデ 40
セニルまたはシクロドデセニルである。優先されるのはシクロヘキセニルである。

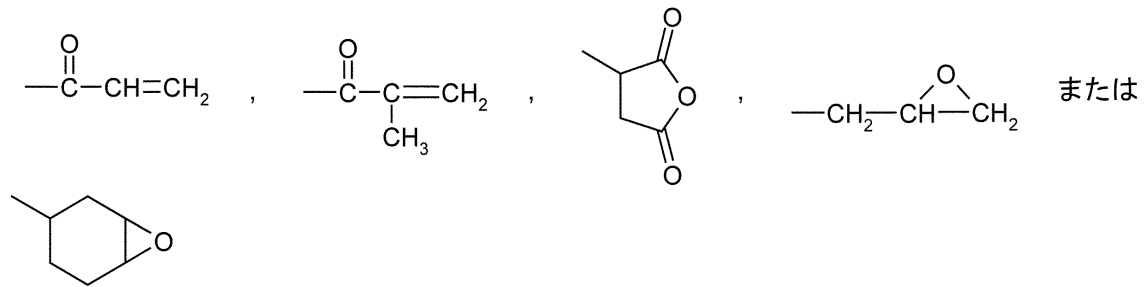
40

【0052】

重合性基は、例えば、

【0053】

【化 3 4】



【 0 0 5 4 】

である。

【 0 0 5 5 】

ポリマーは、例えば先に概説したような重合性基が重合されるときにの重合生成物である。

【 0 0 5 6 】

C₇ ~ C₉ フェニルアルキルは、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 β -メチルベンジル、または 2-フェニル-エチルである。優先されるのはベンジルである。

【 0 0 5 7 】

残基 R₁ が由来する光開始剤の例は、以下のとおりである：カンファーキノン；ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、例えば 2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-メトキシカルボニルベンゾフェノン、4, 4'-ビス(クロロメチル)ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシ-ベンゾフェノン、[4-(4-メチルフェニルチオ)フェニル]-フェニルメタノン、メチル-2-ベンゾイルベンゾアート、3-メチル-4'-フェニルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチル-4'-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン；ケタール化合物、例えばベンジルジメチルケタール (IRGACURE (登録商標) 651)；アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば α -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトンまたは 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン (DAROCUR (登録商標) 1173)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン (IRGACURE (登録商標) 184)、

1-(4-ドデシルベンゾイル)-1-ヒドロキシ-1-メチル-エタン、1-(4-イソプロピルベンゾイル)-1-ヒドロキシ-1-メチル-エタン、

1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン (IRGACURE (登録商標) 2959)；2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン (IRGACURE (登録商標) 127)；2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-フェノキシ]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン；ジアルコキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシ-または β -アミノアセトフェノン、例えば (4-メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン (IRGACURE (登録商標) 907)、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン (IRGACURE (登録商標) 369)、(4-モルホリノベンゾイル)-1-(4-メチルベンジル)-1-ジメチルアミノプロパン (IRGACURE (登録商標) 379)、(4-(2-ヒドロキシエチル)アミノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン；4-アロイル-1, 3-ジオキソラン、ベンゾインアルキルエーテルおよびベンジルケタール、例えばジメチルベンジルケタール、フェニルグリオキサリルエステルおよびその誘導体、例えばオキソ-フェニル-酢酸 2-(2-ヒドロキシ-エトキシ)-エチルエステル、

例えばオキソ-フェニル-酢酸 2-(2-ヒドロキシ-エトキシ)-エチルエステル、

10

20

30

40

50

二量体フェニルグリオキサルエステル、例えばオキソ - フェニル - 酢酸 1 - メチル - 2 - [2 - (2 - オキソ - 2 - フェニル - アセトキシ) - プロポキシ] - エチルエステル (I R G A C U R E (登録商標) 7 5 4) ; オキシムエステル、例えば 1 , 2 - オクタジオン 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 2 - (O - ベンゾイルオキシム) (I R G A C U R E (登録商標) O X E 0 1) 、エタノン 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム) 9 H - チオキサンテン - 2 - カルボキサルデヒド 9 - オキソ - 2 - (O - アセチルオキシム) 、パーエステル、例えば欧州特許第 1 2 6 5 4 1 号に記載されているような、例えばベンゾフェノンテトラカルボキシルパーエステル、モノアシルホスフィンオキシド、例えば (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) ジフェニルホスフィンオキシド (D A R O C U R (登録商標) T P O) 、ビスアシルホスフィンオキシド、例えばビス (2 , 6 - ジメトキシ - ベンゾイル) - (2 , 4 , 4 - トリメチル - ベンチル) ホスフィンオキシド、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド (I R G A C U R E (登録商標) 8 1 9) 、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - 2 , 4 - ジペントキシフェニルホスフィンオキシド、トリスアシルホスフィンオキシド、
ハロメチルトリアジン、例えば 2 - [2 - (4 - メトキシ - フェニル) - ビニル] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - (4 - メトキシ - フェニル) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - (3 , 4 - ジメトキシ - フェニル) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、
2 - メチル - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、ヘキサアリアルビスイミダゾール、例えばオルト - クロロヘキサフェニル - ビスイミダゾール、フェロセニウム化合物、またはチタノセン、例えばビス (シクロペンタジエニル) - ビス (2 , 6 - ジフルオロ - 3 - ピリル - フェニル) チタニウム (I R G A C U R E (登録商標) 7 8 4) 。

【 0 0 5 8 】

残基 R₁ が由来する難燃剤の例は、例えば、以下のとおりである：

代表的な有機ハロゲン難燃剤は、例えば：

ポリ臭素化ジフェニルオキシド (D E - 6 0 F , G r e a t L a k e s C o r p .) 、デカブロモジフェニルオキシド (D B D P O ; S A Y T E X (登録商標) 1 0 2 E) 、トリス [3 - ブロモ - 2 , 2 - ビス (ブロモメチル) プロピル] ホスフェート (P B 3 7 0 (登録商標) , F M C C o r p .) 、トリス (2 , 3 - ジブロモプロピル) ホスフェート、トリス (2 , 3 - ジクロロプロピル) ホスフェート、クロレンド酸、テトラクロロフタル酸、テトラブロモフタル酸、ビス - (N , N ' - ヒドロキシエチル) テトラクロロフェニレンジアミン、ポリ - クロロエチルトリホスフェート混合物、テトラブロモビスフェノール A ビス (2 , 3 - ジブロモプロピルエーテル) (P E 6 8) 、臭素化エポキシ樹脂、エチレン - ビス (テトラブロモフタリミド) (S A Y T E X (登録商標) B T - 9 3) 、ビス (ヘキサクロロシクロペンタジエノ) - シクロオクタン (D E C L O R A N E P L U S (登録商標)) 、塩素化パラフィン、オクタブロモジフェニルエーテル、ヘキサクロロシクロペンタジエン誘導体、1 , 2 - ビス (トリブロモフェノキシ) エタン (F F 6 8 0) 、テトラブロモ - ビスフェノール A (S A Y T E X (登録商標) R B 1 0 0) 、エチレンビス - (ジブロモ - ノルボルネンジカルボキシミド) (S A Y T E X (登録商標) B N - 4 5 1) 、ビス - (ヘキサクロロシクロエンタデノ) シクロオクタン、P T F E 、トリス - (2 , 3 - ジブロモプロピル) - イソシアヌレート、およびエチレン - ビス - テトラブロモフタリミドである。

【 0 0 5 9 】

難燃剤を含有する適切なリンは、例えば：

テトラフェニルレゾルシノールジホスファイト (F Y R O L F L E X (登録商標) R D P , A k z o N o b e l) 、テトラキス (ヒドロキシ - メチル) ホスホニウムスルフィド、トリフェニルホスフェート、ジエチル - N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - アミノ - メチルホスホネート、リン酸のヒドロキシアシルキルエステル、アンモニウムポリホス

10

20

30

40

50

フェート（ＡＰＰ）または（ＨＯＳＴＡＦＬＡＭ（登録商標）ＡＰ７５０）、レゾルシノールジホスフェートオリゴマー（ＲＤＰ）、ホスファゼン難燃剤、エチレンジアミンジホスフェート（ＥＤＡＰ）、ホスホネートおよびその金属塩ならびにホスフィネートおよびその金属塩である。

【００６０】

窒素含有難燃剤、例えばイソシアヌレート難燃剤は、ポリイソシアヌレート、イソシアヌル酸のエステルおよびイソシアヌレートを含む。例えばヒドロキシアルキルイソシアヌレート、例えばトリス - （２ - ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（ヒドロキシメチル）イソシアヌレート、トリス（３ - ヒドロキシ - n - プロピル）イソシアヌレートまたはトリグリシジルイソシアヌレート。

10

【００６１】

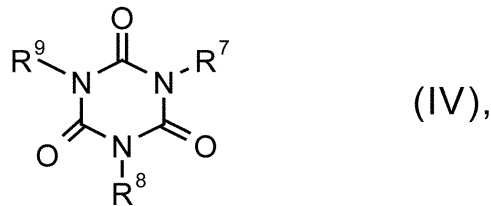
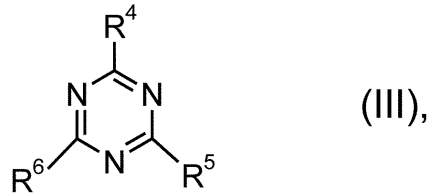
窒素含有難燃剤は、メラミンベース難燃剤を含み、その例は：メラミンシアヌレート、メラミンボラート、メラミンホスフェート、メラミンポリホスフェート、メラミンピロホスフェート、メラミンアンモニウムポリホスフェート、およびメラミンアンモニウムピロホスフェート。

【００６２】

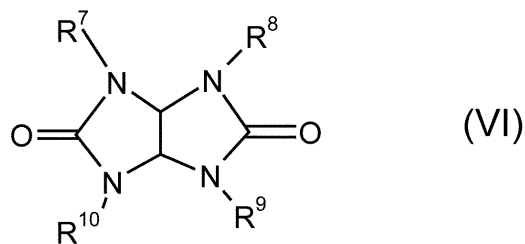
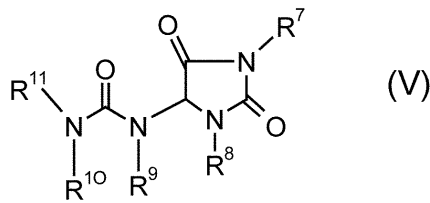
窒素含有難燃剤は、式ⅠⅠⅠ～ⅤⅠⅠⅠa

【００６３】

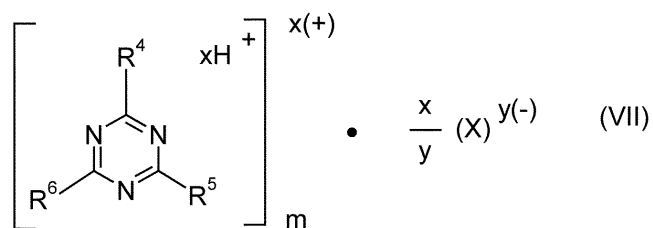
【化 3 5】



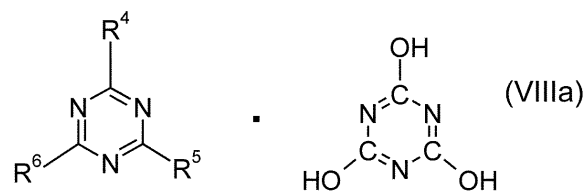
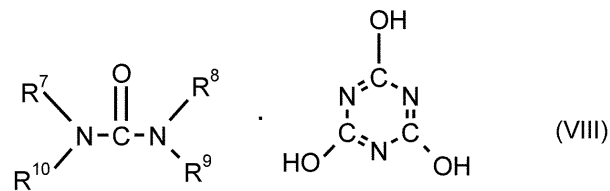
10



20



30



40

【0064】

の化合物を含み、式中、

R⁴ ~ R⁶ は、それぞれ他方から独立して、それぞれ非置換であるか、あるいはヒドロキシまたは C₁ ~ C₄ - ヒドロキシアルキルによって置換された水素、C₁ ~ C₈ アルキル、C₅ ~ C₆ シクロアルキルまたは C₁ ~ C₄ アルキル - C₅ ~ C₆ シクロアルキル；C₂ ~ C₈ アルケニル、C₁ ~ C₈ - アルコキシ、- アシル、- アシルオキシ、C₆ ~ C₁

50

$_2$ アリール、 $-O-R^2$ または $-N(R^2)R^3$ であり、そして R^2 および R^3 は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_5 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_8$ アルケニル、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキルまたは $C_6 \sim C_{12}$ アリールであり、ただし $R^4 \sim R^6$ は同時には水素でなく、また式 I I I において、同時には $-NH_2$ でなく、そして式 V I I において、プロトンが付加できる少なくとも 1 個の基が存在するという条件であり；

$R^7 \sim R^{11}$ は、それぞれ他方から独立して、 $-N(R^2)R^3$ を除いて $R^4 \sim R^6$ と同じ考えられる意味を有し、 X は、プロトン供与酸のアニオンであり、 x は、後者からトリアジン化合物に移動されたプロトンの数であり、 y は、プロトン供与酸から除去されたプロトンの数であり；

あるいはアンモニウムポリホスフェート、メラミンアンモニウムホスフェート、メラミンアンモニウムポリホスフェート、メラミンアンモニウムピロホスフェート、メラミンの縮合生成物または / およびメラミンとリン酸の反応生成物または / およびメラミンの縮合生成物とリン酸の反応生成物あるいはその混合物を表す。

【0065】

例は、ベンゾグアナミン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、アラントイン、グリコールウリル、メラミンシアヌレート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、尿素シアヌレート、メラミンポリホスフェート、メラミンボラート、アンモニウムポリホスフェート、メラミンアンモニウムポリホスフェートまたはメラミンアンモニウムピロホスフェート、好ましくは一連のメレム、メラム、メロンからのメラミンの縮合生成物および / またはメラミンとリン酸の高次縮合化合物若しくは反応生成物および / またはメラミンの縮合化合物とリン酸の反応生成物またはその混合物である。特に強調すべきは：ジメラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェート、メレムポリホスフェート、メラムポリホスフェート、および / またはそのような種類の混合ポリ塩、更に特別にはメラミンポリホスフェートである。

【0066】

ハロゲン化難燃剤は、有機芳香族ハロゲン化合物、例えばハロゲン化ベンゼン、ビフェニル、フェノール、そのエーテルまたはエステル、ビスフェノール、ジフェニルオキシド、芳香族カルボン酸またはポリ酸、無水物、そのアミドまたはイミド；有機脂環式またはポリシクロ脂肪族ハロゲン化合物；および有機脂肪族ハロゲン化合物、例えばハロゲン化パラフィン、オリゴ-またはポリマー、アルキルホスフェートまたはアルキルイソシアヌレートから選択できる。これらの成分は当技術分野で広く既知であり、例えば米国特許第 4, 579, 906 号(例えば 3 列、30~41 行)、米国特許第 5, 393, 812 号を参照；また *Plastics Additives Handbook*, 編. by H. Zweifel, 5th Ed., Hanser Publ., Munich 2001, pp. 681~698 も参照。これらの化合物に含有されたハロゲンは、通例、クロロおよび / またはブromoである；好ましいのはそのような系のための臭素化難燃剤である。

【0067】

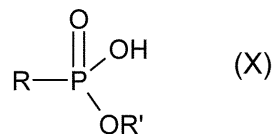
リン含有難燃剤は、当技術分野で周知であるホスファゼン難燃剤から選択できる。それらは、例えば欧州特許第 1 104 766 号、日本特許第 0 729 223 3 号、独国特許第 1 982 854 1 号、独国特許第 1 988 536 号、日本特許第 1 126 388 5 号、米国特許第 4, 107, 108 号、米国特許第 4, 108, 805 号および米国特許第 4, 079, 035 号および米国特許第 6, 265, 599 号に開示されている。

【0068】

リン含有難燃剤は、式 X

【0069】

【化 3 6】



【0070】

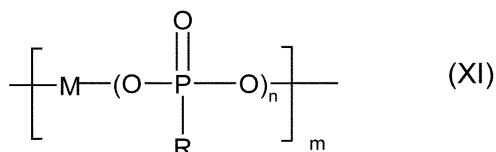
のリン酸の金属またはメタロイド塩から選択でき、式中、

R は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルケニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールまたは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{11}$ アラルキルであり、R' は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールまたは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{11}$ アラルキルであり、水素以外の置換基 R および R' は、非置換であるか、あるいはハロゲン、ヒドロキシル、アミノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルアミノ、ジ $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルアミノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ、カルボキシルまたは $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ アルコキシカルボニルによって置換され；そして金属またはメタロイドは、周期律表の I A、I B、II A、II B、III A、IV A、V A または VII 族による。該塩は、リン酸のアニオンおよび金属またはメタロイドのカチオンを含む単純なイオン性化合物として存在できる。R' が水素であり、金属またはメタロイドが 1 を超える価数を有するとき、該塩は、以下の式 X I

10

【0071】

【化 3 7】



20

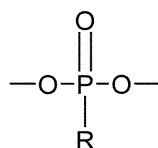
【0072】

によるポリマー構造を有することができ、式中、

R は、先に定義した通りであり、M は、金属またはメタロイドであり、n は、M - 1 の価数に相当する値を有し、m は、2 ~ 100 の数であり、ここで各基

【0073】

【化 3 8】



30

【0074】

は、M 原子のみに結合される。

【0075】

定義によるリン酸塩は、既知であるか、またはそれ自体既知の方法に従って調製できるかのどちらかである。そのような方法の例は、特に欧州特許第 245 207 号、4 頁および 5 ~ 7 頁（実施例 1 ~ 14）に見出される。

40

【0076】

国際公開公報第 03 / 016388 号に開示されているような PTFE、ポリテトラフルオロエチレン（例えば Teflon（登録商標）6C；E. I. Du Pont）も挙げることができる。

【0077】

興味深いのは、表面上に少なくとも式 I のラジカルと、場合により式 II のラジカルを含む機能性ナノ粒子であり、式中、

R₁ は、フェノール性抗酸化剤、ベンゾフラン - 2 - オン類、立体障害アミン類、アミン性抗酸化剤、2 - (2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール類、2 - ヒドロキシ

50

ベンゾフェノン類、2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン類、ホスファイト類、ホスホナイト類、チオエーテル類、ベンゾフェノン類、 - 活性化アセトフェノン類、ビスアシルホスフィンオキシド (B A P O) 類、モノアシルホスフィンオキシド (M A P O) 類、アルコキシアミン類、チオキサントン類、ベンゾイン類、ベンジルケタール類、ベンゾインエーテル類、 - ヒドロキシ - アルキルフェノン類および - アミノアルキルフェノン類から成る群より選択される添加剤である。

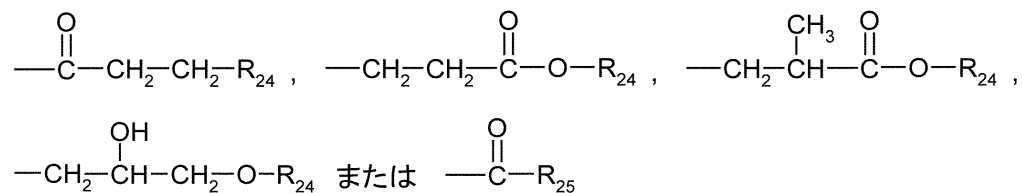
【0078】

特に興味深いのは、表面上に少なくとも式 I のラジカルと、場合により式 I I のラジカルを含む機能性ナノ粒子であり、式中、

R₁ は、

【0079】

【化39】



【0080】

であり、

R₂₄ は、C₁ ~ C₂₅ アルキル、ヒドロキシル置換 C₂ ~ C₂₄ アルキル；酸素、硫黄、または

【0081】

【化40】



【0082】

によって中断されたヒドロキシル置換 C₂ ~ C₂₄ アルキル；酸素、硫黄、または

【0083】

【化40】



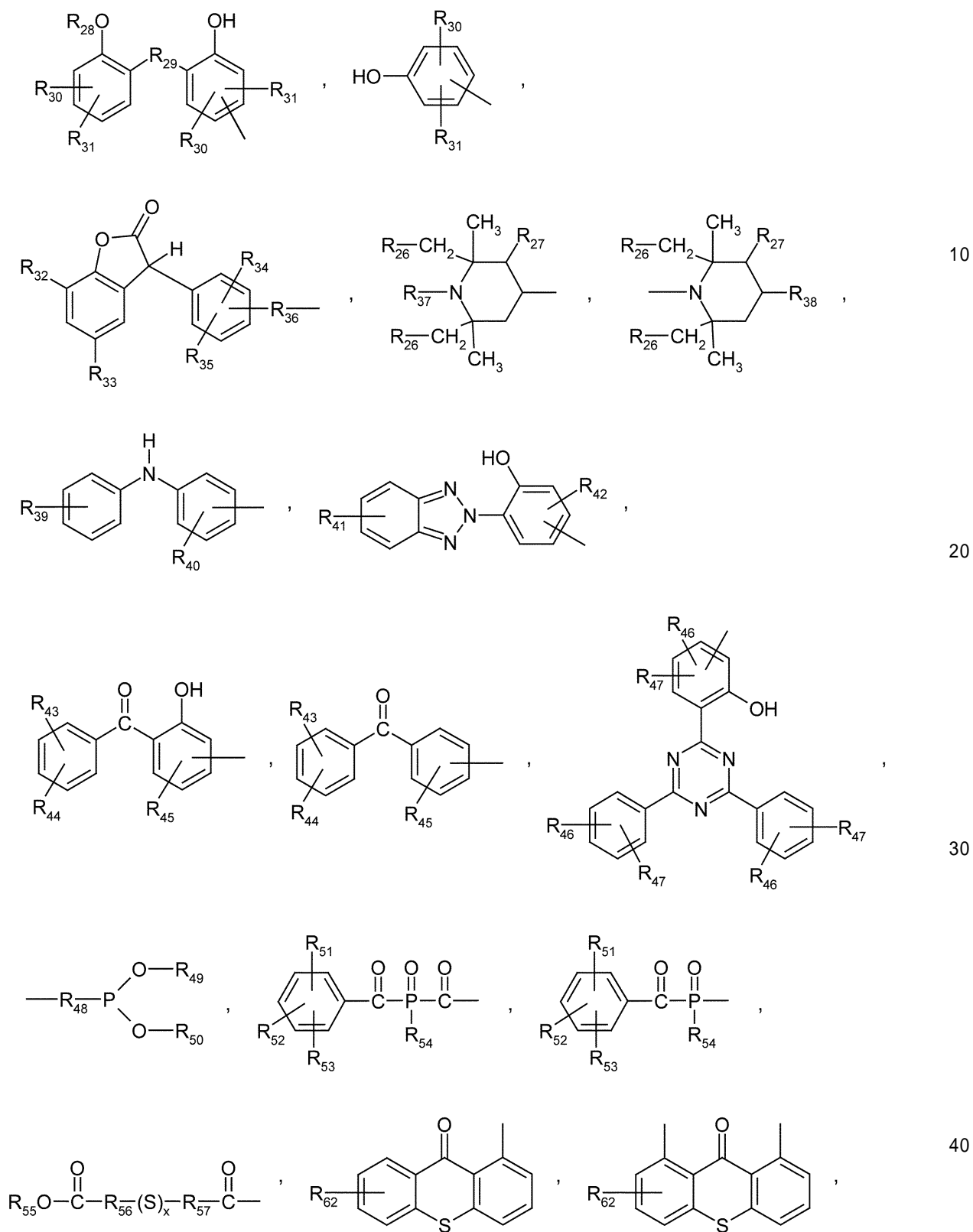
によって中断された C₃ ~ C₂₅ アルキル：

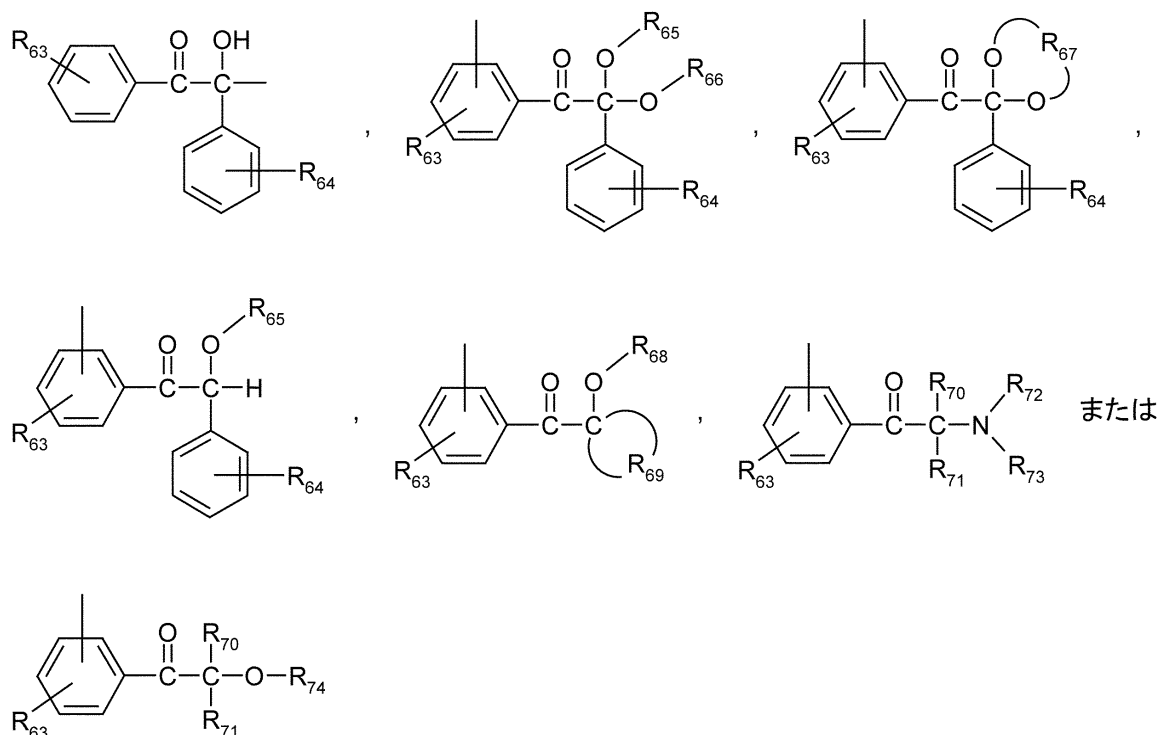
10

20

30

【化 4 1】





10

20

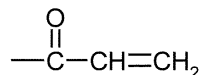
【 0 0 8 4 】

であり、

 R_{25} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキルまたは $C_2 \sim C_{25}$ アルケニルであり、 R_{26} は、水素またはメチルであり、 R_{27} は、水素またはメチルであり、 R_{28} は、水素または

【 0 0 8 5 】

【 化 4 2 】



30

【 0 0 8 6 】

であり、

 R_{29} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンであり、 R_{30} および R_{31} は、それぞれ他方から独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、フェニルまたは $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルであり、 R_{32} および R_{33} は、それぞれ他方から独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、フェニルまたは $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルであり、 R_{34} および R_{35} は、それぞれ他方から独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $-CN$ 、トリフルオロメチルまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり、

40

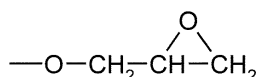
 R_{36} は、直接結合または $-O-$ であり、 R_{37} は、水素、 $-O\cdot$ 、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルコキシ、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、フェニル、ナフチル、ヒドロキシエチル、 $C_2 \sim C_{25}$ アルカノイル、ベンゾイル、ナフトイル、または $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシアルカノイルであり、 R_{38} は、水素または有機ラジカルであり、 R_{39} および R_{40} は、それぞれ他方から独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキルまたはフェニルであり、 R_{41} は、水素、ハロゲンまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

50

R₄₂ は、水素、C₁ ~ C₁₈ アルキルまたは C₇ ~ C₉ フェニルアルキルであり、
R₄₃ および R₄₄ は、それぞれ他方から独立して、水素、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、ジ(C₁ ~ C₄ アルキル) アミノ、ヒドロキシル、または

【0087】

【化43】



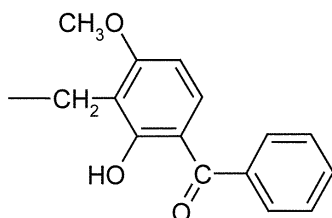
【0088】

であり、

R₄₅ は、水素、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、または

【0089】

【化44】



【0090】

であり、

R₄₆ および R₄₇ は、それぞれ他方から独立して、水素、ヒドロキシル、C₁ ~ C₁₈ アルキル、フェニル、C₁ ~ C₁₈ アルコキシまたは C₇ ~ C₉ フェニルアルキルであり、

R₄₈ は、直接結合または酸素であり、

R₄₉ および R₅₀ は、それぞれ他方から独立して、合計 1 ~ 18 個の炭素原子を有する 1 ~ 3 個のアルキルラジカルによって置換された、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₇ ~ C₉ フェニルアルキル、シクロヘキシル、フェニル、またはフェニルであり、

R₅₁、R₅₂、および R₅₃ は、それぞれ他方から独立して、水素、ハロゲン C₁ ~ C₄ アルキルまたは C₁ ~ C₄ アルコキシであり、

R₅₄ は、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₅ ~ C₈ シクロアルキル、C₇ ~ C₉ フェニルアルキル、またはフェニルであり、

R₅₅ は、C₁ ~ C₂₅ アルキルであり、

R₅₆ は、メチレンまたはエチレンであり、

R₅₇ は、メチレンまたはエチレンであり、

R₆₂ は、水素または C₁ ~ C₁₈ アルキルであり、

R₆₃ および R₆₄ は、それぞれ他方から独立して、水素、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、C₁ ~ C₄ アルキルチオ、モルホリニル、フェニルの C₇ ~ C₉ フェニルアルキルであり、

R₆₅ および R₆₆ は、それぞれ他方から独立して、C₁ ~ C₁₈ アルキルであり、

R₆₇ は、C₂ ~ C₄ アルキレンであり、

R₆₈ は、水素または C₁ ~ C₁₈ アルキルであり、

R₆₉ は、C₃ ~ C₇ アルキレンであり、

R₇₀ および R₇₁ は、それぞれ他方から独立して、C₁ ~ C₈ アルキルまたは C₇ ~ C₉ フェニルアルキルであり、

R₇₂ および R₇₃ は、それぞれ他方から独立して、C₁ ~ C₈ アルキルであり、R₇₂ および R₇₃ は共に -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-であり、それゆえそれらが結合する窒素原子と共にモルホリニル環を形成し、

R₇₄ は、水素、C₁ ~ C₁₈ アルキル、または C₇ ~ C₉ フェニルアルキルであり、そ

10

20

30

40

50

して

xは、1、2、または3である。

【0091】

非常にとりわけ興味深いのは、表面上に、nが3である、少なくとも式Iのラジカルを含む機能性ナノ粒子である。

【0092】

また興味深いのは、表面上に、R₄が水素またはC₁~C₄アルキルである、少なくとも式Iのラジカルを含む機能性ナノ粒子である。

【0093】

非常にとりわけ興味深いのは、表面上に、少なくとも式Iのラジカルと、場合により、R₁₁が、C₁~C₁₈アルキル、酸素または硫黄によって中断されたC₃~C₁₈アルキル；または3-アミノプロピルである式IIのラジカルを含む機能性ナノ粒子である。

【0094】

本発明による機能性ナノ粒子は、好ましくは球形状を有する。

【0095】

好ましくは、該ナノ粒子は1000nm未満の、とりわけ500nm未満の、更に好ましくは400nm未満の粒径を有する。300nm未満の、とりわけ100nm未満の粒径が好ましい。例えばナノ粒子は10~1000nmの、好ましくは10~500nmの、更に好ましくは40~500nmの粒径を有する。非常に好ましいのは、40~400nmの粒径である。

【0096】

本発明によるナノ粒子の有機含有率は、例えば、ナノ粒子の全重量に基づいて5~80重量パーセント、とりわけ10~70重量パーセントである。

【0097】

ナノ粒子は、通例、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、その不均質混合物または混合酸化物としての酸化ケイ素アルミニウムである。本発明による酸化ケイ素アルミニウムナノ粒子は、1~99金属原子%のケイ素含有率を示すことができる。

【0098】

機能性ナノ粒子はシリカ(SiO₂)またはアルミナ(Al₂O₃)ナノ粒子、とりわけシリカナノ粒子であることが好ましい。

【0099】

具体的な用途に関して、専門家は、好ましくはマトリクス材料に近い屈折率を示す粒子を使用する。純粋な二酸化ケイ素(n_D 1.48~1.50)または純粋な酸化アルミニウム(n_D 1.61)あるいはあらゆる範囲のケイ素対アルミニウム比の酸化ケイ素アルミニウムの使用は、1.48~1.61の屈折率を持つ材料を含む。

【0100】

未修飾ナノ粒子は、各種の供給者、例えばDegussa、Hanse Chemie、Nissan Chemicals、Clariant、H.C. Starck、NanoproductsまたはNyacol Nano Technologiesから粉末または分散体として市販されている。市販のシリカナノ粒子の例は、DegussaによるAerosil(登録商標)、DuPontによるLudox(登録商標)、Nissan ChemicalによるSnowtex(登録商標)、BayerによるLevasil(登録商標)、またはFuji Silysia ChemicalによるSylysia(登録商標)である。市販のAl₂O₃ナノ粒子の例は、Nyacol Nano Technologies Inc.によるNyacol(登録商標)製品、またはSasolによるDispersal(登録商標)製品である。当業者は、各種の物理的特性を備え、そして各種の組成を備えた、各種のサイズの粒子に接近するために各種の十分に確立されたプロセス、例えば気相または固相反応のための火炎加水分解(Aerosilプロセス)、プラズマプロセス、アークプロセスおよびホットウォールリアクタプロセス、あるいは溶液ベース反応のためのイオン交換プロセスおよび沈殿プロセスを認識し

10

20

30

40

50

ている。詳細なプロセスについて述べている複数の参考文献、例えば欧州特許第 1 2 3 6 7 6 5 号、米国特許第 5 , 8 5 1 , 5 0 7 号、米国特許第 6 , 7 1 9 , 8 2 1 号、米国特許第 2 0 0 4 - 1 7 8 5 3 0 号または米国特許第 2 , 2 4 4 , 3 2 5 号、国際公開公報第 0 5 / 0 2 6 0 6 8 号、欧州特許第 1 0 4 8 6 1 7 号を参照する。

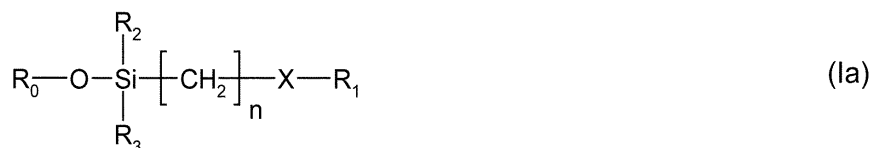
【 0 1 0 1 】

表面上に少なくとも式 I のラジカルを含む機能性ナノ粒子の調製は、好ましくは、対応するナノ粒子（非官能化シリカまたはアルミナナノ粒子など）と式（ I a ）の化合物との反応によって実施され、

【 0 1 0 2 】

【 化 4 5 】

10



【 0 1 0 3 】

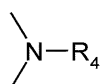
式中、

X は、酸素、硫黄、または

【 0 1 0 4 】

【 化 4 6 】

20



【 0 1 0 5 】

であり、

R₀ は、C₁ ~ C₂₅ アルキルであり、

R₁ は、水素であり、

R₂ および R₃ は、相互に独立して、水素、C₁ ~ C₂₅ アルキル、酸素または硫黄によって中断された C₃ ~ C₂₅ アルキル；C₂ ~ C₂₄ アルケニル、フェニル、C₇ ~ C₉ フェニルアルキルまたは -OR₅ であり、

R₄ は、水素、C₁ ~ C₂₅ アルキルまたは酸素または硫黄によって中断された C₃ ~ C₂₅ アルキルであり；

R₅ は、水素または C₁ ~ C₂₅ アルキルであり、そして

n は、1、2、3、4、5、6、7、または 8 である。

【 0 1 0 6 】

式（ I a ）の化合物のナノ粒子との反応は、既知のプロセスと似たように実施できる。該反応は、例えば、有機溶媒または、好ましくは水と有機溶媒との混合物中で実施できる。アルコール、とりわけメタノールまたはエタノールなどの有機溶媒を使用できる。該反応を 20 ~ 90 °C、とりわけ 40 ~ 60 °C などの温度で実施することが好ましい。式（ I a ）の化合物に関して、R₀、R₂、および R₃ の少なくとも 1 つがメトキシまたはエトキシであり、とりわけ R₀、R₂、および R₃ はメトキシまたはエトキシである化合物を使用することが好ましい。R₀、R₂、および R₃ がメトキシであることが非常に好ましい。所望ならば、得られた生成物は、エタノール、トルエン、またはキシロールなどの適切な溶媒中に再分散させることができる。

【 0 1 0 7 】

更なるステップにおいて、ナノ粒子と式（ I a ）の化合物との反応生成物は、既知のプロセス、例えばエステル化、アミド化、Michael 付加またはエポキシドの開環によって式（ I ）のラジカルを含むナノ粒子を得るために容易に誘導体化できる。

【 0 1 0 8 】

以下では、そのような反応のある例を一般的な条件で与える：

a) -SH または -NH₂ などの活性結合基を示すナノ粒子（例えば実施例 1 で調製した

50

ようなナノ粒子)は、例えばエステル -、エポキシ -、カルボキシ -、カルボニル -、アクリル -、メタクリル -、アルキルハロゲン -、アルキルサルフェート -、無水物 -、末端二重結合 -、ニトリル -、および例えば、 - 不飽和カルボニル - 基を持つ添加剤によって容易に表面改質できる。これらの物質の化学作用および分子有機合成 (求核置換、求核付加、Michael 付加、開環反応、ラジカル付加など) は周知であり、固相有機化学作用に容易に適合させることができる。

b) その表面に官能基、例えばエステル -、エポキシ -、カルボキシ -、カルボニル、アクリル -、メタクリル -、アルキルハロゲン -、アルキルサルフェート -、無水物 -、末端二重結合 -、ニトリル - および例えば、 - 不飽和カルボニル - 基を示すナノ粒子は、-SH、-RNH (R = 有機基) または -NH₂ 基を持つ添加剤と、a) で上に示した化学反応によって更に容易に反応させることができる [例えば実施例 23]。

c) -OH、-RNH (R = 有機基) または -NH₂ 基を示す添加剤は、Michael 付加を使用することによって -SH または -NH₂ 基を持つ粒子と容易に反応できる添加剤 - アクリレート (アシル化) を生成するために、塩基性条件下でアクリロイルクロリドを使用することによって活性化することができる。[例えば実施例 5、14]。a) および b) で挙げた官能基をもたらし他の合成は周知である。

d) 添加剤は、a)、b) または c) で挙げた官能基および機構を示す反応性アルコキシシランを使用して、次に到達水準のシラン化反応を使用して粒子表面へグラフトすることによって官能化できる [例えば実施例 17]。

【0109】

式 (I) のラジカルを含むナノ粒子の調製のための代替りのプロセスに従って、市販のシリカまたは Al₂O₃ ナノ粒子などの対応する非機能性ナノ粒子は、R₀、R₂、および R₃ が式 (Ia) にて先に定義した通りであり、n、X、および R₁ が式 (I) にて先に定義した通りである、式 (Ia) の化合物と反応させることができる。この経路によって、式 (I) のナノ粒子は更なる誘導体化なしに、直接得ることができる。反応条件は、ナノ粒子の式 (Ia) の化合物との反応のために先に与えたように選択できる。反応は、例えば、国際公開公報第 03/002652 号に記載した調製プロセスと似たように実施できる。

【0110】

式 (II) のラジカルは、先の調製プロセスと似たように導入できる。これらの反応は、式 (I) のラジカルを導入と同時に、または段階的に実施できる。

【0111】

表面上に少なくとも式 I のラジカルと、場合により式 II のラジカルを含む、本発明の機能性ナノ粒子は、酸化、熱、または光で誘発された分解を受ける有機物質、特に合成ポリマーまたはコーティングを安定化または難燃化および/または相溶化するために、あるいはその場所で重合を光開始させる、またはプレポリマー性ナノコンポジットまたはゾルをナノコンポジット材料に硬化させるのに適している。

【0112】

そのような材料の例である：

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、ポリブタ - 1 - エン、ポリ - 4 - メチルペンタ - 1 - エン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイソブレンまたはポリブタジエンはもちろんのこと、シクロオレフィンの、例えばシクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー、ポリエチレン (場合により架橋できる)、例えば高密度ポリエチレン (HDPE)、高密度および高分子量ポリエチレン (HDPE - HMW)、高密度および超高分子量ポリエチレン (HDPE - UHMW)、中密度ポリエチレン (MDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、線形低密度ポリエチレン (LLDPE)、(VLDPE) および (ULDPE)。

【0113】

ポリオレフィン、すなわち前の段落で例示された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、各種の、そしてとりわけ以下の方法によって調

製できる：

a) ラジカル重合（通常、高圧下および高温にて）。

b) 通常、周期律表のⅠⅤb、Ⅴb、ⅥbまたはⅦⅠⅠⅠ族の1つまたは1つを超える金属を含有する触媒を使用する触媒重合。これらの金属は普通、 π -または σ -配位のどちらかである1つまたは1つを超えるリガンド、通例オキシド、ハライド、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/またはアリールを有する。これらの金属錯体は、遊離形であるか、または基材、通例、活性化塩化マグネシウム、塩化チタン（ⅢⅢⅢ）、アルミナまたは酸化ケイ素に固定される。これらの触媒は、重合溶媒に溶解性または不溶性であり得る。該触媒は重合に単独で使用できるか、または更なるアクチベータ、通例金属アルキル、金属ヒドリド、金属アルキルハライド、金属アルキルオキシド、または金属アルキルオキサンを使用可能であり、上記金属は周期律表のⅠa、Ⅱaおよび/またはⅢa族の元素である。該アクチベータは、更なるエステル、エーテル、アミンまたはシリルエーテル基によって好都合に修飾できる。これらの触媒系は普通、Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler（-Natta）、TNZ（DuPont）、メタロセンまたはシングルサイト触媒（SSC）と呼ばれる。

【0114】

2. 1) で挙げ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、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）および異なる種類のポリエチレンの混合物（例えばLDPE/HDPE）。

【0115】

3. モノオレフィンおよびジオレフィンと相互との、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、直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）および低密度ポリエチレン（LDPE）とのその混合物、プロピレン/ブタ-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/ブタ-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、エチレン/ビニルシクロヘキサンコポリマー、エチレン/シクロオレフィンコポリマー（例えばCOCなどのエチレン/ノルボルネン）、1-オレフィンがそのままの位置で生成されるエチレン/1-オレフィンコポリマー；プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソプレンコポリマー、エチレン/ビニルシクロヘキセンコポリマー、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またはエチレン/アクリル酸コポリマーおよびその塩（イオノマー）はもちろんのこと、エチレンとプロピレンおよびジエン、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-ノルボルネンとのターポリマー；そのようなコポリマーと相互との、および先の1) で挙げ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-ビニルアセテートコポリマー（EVA）、LDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー（EAA）、LLDPE/EVA、LLDPE/EAAおよび交互またはランダムポリアルキレン/ー酸化炭素コポリマーならびに他のポリマー、例えばポリアミドとのその混合物。

【0116】

4. その水素添加修飾を含む炭化水素樹脂（例えばC₅~C₉）（例えば粘着付与剤）ならびにポリアルキレンとデンプンとの混合物。1.)~4.)からのホモポリマーおよびコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタクチック、半アイソタクチックまたはアタクチックを含む任意の立体構造を有することができる；アタクチックポリマーが好ましい場合。立体ブロックポリマーも含まれる。

【0117】

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)。

【0118】

6. スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンのすべての異性体、とりわけp-

10

20

30

40

50

ビニルトルエン、エチルスチレン、プロピルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン、およびビニルアントラセンのすべての異性体、ならびにその混合物を含む、ビニル芳香族モノマーに由来する芳香族ホモポリマーおよびコポリマー。ホモポリマーおよびコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタクチック、半アイソタクチックまたはアタクチックを含む任意の立体構造を有することができる；アタクチックポリマーが好ましい場合。立体ブロックポリマーも含まれる。

【0119】

6a. エチレン、プロピレン、ジエン、ニトリル、酸、マレイン酸無水物、マレイミド、ビニルアセテートおよびビニルクロライドまたはアクリル酸誘導体およびその混合物から選択される上述のビニル芳香族モノマーおよびコモノマーを含むコポリマー、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/エチレン（インターポリマー）、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/マレイン酸無水物、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別のポリマーとの高い衝撃強さの混合物、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；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/イソプレン/スチレン、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレンまたはスチレン/エチレン/プロピレン/スチレン。

10

【0120】

6b. とりわけアタクチックポリスチレンを水素添加することによって調製され、ポリビニルシクロヘキサン（P V C H）と呼ばれることが多い、ポリシクロヘキシルエチレン（P C H E）を含む、6.）で挙げたポリマーの水素添加に由来する水素添加芳香族ポリマー。

20

【0121】

6c. 6a.）で挙げたポリマーの水素添加に由来する水素添加芳香族ポリマー。

【0122】

ホモポリマーおよびコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタクチック、半アイソタクチック、またはアタクチックを含む任意の立体構造を有することができる；アタクチックポリマーが好ましい場合。立体ブロックポリマーも含まれる。

【0123】

7. ビニル芳香族モノマーのグラフトコポリマー、例えばスチレンまたは - メチルスチレン、例えばポリブタジエン上のスチレン、ポリブタジエン - スチレンまたはポリブタジエン - アクリロニトリルコポリマー上のスチレン；ポリブタジエン上のスチレンおよびアクリロニトリル（またはメタクリロニトリル）；ポリブタジエン上のスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレート；ポリブタジエン上のスチレンおよびマレイン酸無水物；ポリブタジエン上のスチレン、アクリロニトリルおよびマレイン酸無水物またはマレイミド；ポリブタジエン上のスチレンおよびマレイミド；ポリブタジエン上の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上のスチレンおよびアクリロニトリル；ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレート上の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上のスチレンおよびアクリロニトリルはもちろんのこと、6.）で挙げたコポリマーとのその混合物、例えばA B S、M B S、A S AまたはA E Sポリマーとして既知のコポリマー混合物。

30

40

【0124】

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、イソブチレン - イソプレンの塩素化および臭素化コポリマー（ハロブチルゴム）、塩素化またはスルホ塩素化ポリエチレン、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、とりわけハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えばポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルフルオリド、ポリビニリデンフルオリドはもちろんのこと、そのコポリマー、例えばビニルクロライド/ビニリデンクロライド

50

、ビニルクロライド／ビニルアセテートまたはビニリデンクロライド／ビニルアセテートコポリマー。

【 0 1 2 5 】

9 . , - 不飽和酸およびその誘導体由来するポリマー、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により耐衝撃性改質された、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。

【 0 1 2 6 】

1 0 . 9) で挙げたモノマーと相互との、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／ビニルハライドコポリマーまたはアクリロニトリル／アルキルメタクリレート／ブタジエンターポリマー。

10

【 0 1 2 7 】

1 1 . 不飽和アルコールおよびアミンあるいはアシル誘導体またはそのアセタールに由来するポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾアート、ポリビニルマレアート、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；同様に上の 1) で挙げたオレフィンとのそのコポリマー。

【 0 1 2 8 】

1 2 . 環式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ビスグリシジルエーテルとのそのコポリマー。

20

【 0 1 2 9 】

1 3 . ポリアセタール、例えばポリオキシメチレンおよびコモノマーとしてエチレンオキシドを含有するそれらの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 によって修飾されたポリアセタール。

【 0 1 3 0 】

1 4 . 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スチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物。

【 0 1 3 1 】

30

1 5 . 一方ではヒドロキシル末端ポリエーテル、ポリエステルまたはポリブタジエン、他方では脂肪族または芳香族ポリイソシアネートに由来するポリウレタン、同様にその前駆物質。

【 0 1 3 2 】

1 6 . ジアミンならびにジカルボン酸に、および／またはアミノカルボキシル酸または対応するラクタムに由来する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 / 1 0、6 / 9、6 / 1 2、4 / 6、1 2 / 1 2、ポリアミド 1 1、ポリアミド 1 2、m - キシレンジアミンおよびアジピン酸から開始する芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンならびにイソフタルまたは／およびテレフタル酸から、調整剤としてのエラストマーを用いて、または用いずに調製されたポリアミド、例えばポリ - 2 , 4 , 4 , - トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポリ - m - フェニレンイソフトラミド；また上述のポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーあるいは化学結合またはグラフトエラストマーとの；あるいはポリエーテルとの、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ブロックコポリマー；同様に E P D M または A B S によって修飾されたポリアミドまたはコポリアミド；ならびに処理中に縮合されたポリアミド (R I M ポリアミド系) 。

40

【 0 1 3 3 】

1 7 . 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。

50

【 0 1 3 4 】

18．ジカルボン酸およびジオールに、ならびに／あるいはヒドロキシカルボン酸または対応するラクトンに由来するポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ - 1 , 4 - ジメチロールシクロヘキサンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート (P A N) およびポリヒドロキシベンゾアート、同様にヒドロキシル末端ポリエーテルに由来する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 によって修飾されたポリエステル。

【 0 1 3 5 】

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 1 3 6 】

20．ポリケトン。

【 0 1 3 7 】

21．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 1 3 8 】

22．一方ではアルデヒドに、他方ではフェノール、尿素およびメラミンに由来する架橋ポリマー、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 1 3 9 】

23．乾性および非乾性アルキド樹脂。

【 0 1 4 0 】

24．飽和および不飽和ジカルボン酸と架橋剤としての多価アルコールおよびビニル化合物とのコポリエステルに由来する不飽和ポリエステル樹脂、およびまた低引火性のハロゲン含有修飾物。

【 0 1 4 1 】

25．置換アクリレートに由来する架橋性アルキル樹脂、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。

【 0 1 4 2 】

26．メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアナート、イソシアヌレート、ポリイソシアネート、またはエポキシ樹脂によって架橋されたアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、およびアクリレート樹脂。

【 0 1 4 3 】

27．脂肪族、脂環式、複素環式または芳香族グリシジル化合物に由来する架橋エポキシ樹脂、例えば加速剤を用いて、または用いずに慣例の硬化剤、例えば無水物またはアミンによって架橋される、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。

【 0 1 4 4 】

28．天然ポリマー、例えばセルロース、ゴム、ゼラチン、およびその化学修飾同種誘導体、例えばセルロースアセテート、セルロースプロピオナートおよびセルロースブチレート、またはセルロースエーテル、例えばメチルセルロース；同様にロジンおよびその誘導体。

【 0 1 4 5 】

29．上述のポリマーのブレンド (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 。

【 0 1 4 6 】

30．純粋なモノマー化合物またはそのような化合物の混合物である天然発生型および

10

20

30

40

50

合成有機物質、例えば鉱油、動物および植物脂質、油およびワックス、または合成エステルをベースとする油、脂質およびワックス（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タート）およびまた合成エステルと鉱油との任意の重量比での混合物、通例スピニング組成物として使用されるようなもの、同様にそのような材料の水性エマルジョン。

【 0 1 4 7 】

3 1 . 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 1 4 8 】

3 2 . 上述のポリマーまたはブレンドのプレポリマーモノマーまたはオリゴマー。

10

【 0 1 4 9 】

3 3 . 希釈剤、反応性（例えば架橋性）希釈剤あるいは共重合性または架橋性モノマー、あるいはすべての混合物中の、コロイド状ナノ粒子の安定な液体懸濁物としてのゾル、とりわけ有機ゾル。

【 0 1 5 0 】

したがって本発明は

a) 酸化、熱、または光で誘発された分解を受ける有機物質 [成分 a)] と、

b) 表面上に少なくとも式 I のラジカルと、場合により式 I I のラジカルを含む、少なくとも本発明の機能性ナノ粒子 [成分 b)]

を含む組成物にも関する。

20

【 0 1 5 1 】

好ましい有機物質は、ポリマー、例えばナノコンポジット材料用のプレポリマー、特に合成ポリマー、例えば熱可塑性ポリマーである。ポリアミド、ポリウレタンおよびポリオレフィンに特に好ましい。好ましいポリオレフィンの例はポリプロピレンまたはポリエチレンである。

【 0 1 5 2 】

本発明の機能性ナノ粒子および任意の更なる成分をポリマーに包含させるには、既知の方法により、例えば粉末の形での乾燥混和、または、例えば不活性溶媒、水または油中での溶液、分散体または懸濁液の形の湿潤混合によって実施される。本発明の機能性ナノ粒子および任意の更なる添加物は、例えば続いての溶媒または懸濁物 / 分散剤の蒸発を伴っても、または伴わなくても、成形の前または後に、あるいはポリマー材料に溶解または分散した添加剤または添加剤混合物を加えることによって包含させることができる。それらは処理装置（例えば押出機、内部ミキサーなど）に、例えば乾燥混合物または粉末として、あるいは溶液または分散体または懸濁物または溶融物として直接添加できる。

30

【 0 1 5 3 】

包含は、スターラーを装備した加熱式容器で、例えば捏和機、ミキサーまたは攪拌容器などの閉鎖装置で実施できる。包含は、好ましくは押出機または捏和機で実施される。処理が不活性雰囲気中で、または酸素の存在下で実施されるかは重要ではない。

【 0 1 5 4 】

機能性ナノ粒子または添加剤ブレンドのポリマーへの添加は、ポリマーが溶融され、添加剤と混合される、すべての慣例の混合装置で実施できる。適切な装置は当業者に既知である。それらは主にミキサー、捏和機および押出機である。該処理は、好ましくは押出機で、処理中に添加剤を導入することによって実施される。

40

【 0 1 5 5 】

特に好ましい処理装置は、単軸押出機、二重反転および共回転 2 軸押出機、遊星ギア押出機、リング押出機または共捏和機である。真空が印加される少なくとも 1 個のガス除去コンパートメントを備えた処理装置を使用することも可能である。

【 0 1 5 6 】

適切な押出機および捏和機は、例えば Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. He

50

nsen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3~7, ISBN: 3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7)に記載されている。例えばスクリー長は1~60スクリー直径、好ましくは35~48スクリー直径である。スクリーの回転速度は、好ましくは、10~600回転/分(rpm)、更にとりわけ好ましくは25~300rpmである。

【0157】

最大スループットは、スクリー直径、回転速度および駆動力に依存する。該処理は、挙げられたパラメータを変化させることによって、または分量を送達する秤量装置を利用することによって、最大スループットよりも低いレベルでも実施できる。

10

【0158】

複数の成分を添加する場合、これらを予備混合するか、または個別に添加できる。本発明の機能性ナノ粒子および任意の更なる添加剤をポリマー材料に噴霧することもできる。それらは他の添加剤(例えば以下で示す従来の添加剤)またはその溶解物を希釈できるので、それらもこれらの添加剤と共に材料に噴霧することができる。重合触媒の不活性化中の噴霧による添加は特に好都合である;この場合、発生した蒸気は、触媒の不活性化に使用できる。球状重合ポリオレフィンの場合、例えば本発明の機能性ナノ粒子を場合により他の添加剤と共に噴霧によって利用することが好都合なことがある。

【0159】

本発明の機能性ナノ粒子および任意の更なる添加剤を、例えばポリマーに包含された約1.0~約40.0重量%および好ましくは2.0~約20.0重量%の濃度で成分を含有するマスタッチ(「濃縮物」)の形でポリマーに添加することもできる。ポリマーは必ずしも、添加剤が最後に添加される場合のポリマーと同じ構造である必要はない。そのような操作にあたって、ポリマーは、粉末、微粒、溶液、および懸濁物の形、またはラテックスの形で使用できる。

20

【0160】

包含は、成形操作の前に、または成形操作中に行える。本明細書に記載する本発明の機能性ナノ粒子を含有する材料は、好ましくは、成形品、例えば回転成形品、射出成形品、プロフィールなどの生産に使用される。

【0161】

また特に興味深いのは、組成物がコーティング組成物であり、成分(a)が有機膜形成バインダである組成物である。

30

【0162】

特に興味深いのは、硬化後に透明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。

【0163】

該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塗料、とりわけ水性コーティング材料または水性塗料である。

【0164】

コーティング材料の例は、ラッカー、塗料またはワニスである。それらは他の任意の成分に加えて、有機膜形成バインダを常に含有する。

40

【0165】

好ましい有機膜形成バインダは、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の2つ以上の混合物、あるいはこれらの樹脂の水性塩基性または酸性分散体またはこれらの樹脂の混合物、あるいは樹脂の水性エマルジョンまたはこれらの樹脂の混合物である。

【0166】

とりわけ興味深いのは、水性コーティング組成物用の有機膜形成バインダ、例えばアル

50

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；普通は飽和されているポリエステル樹脂；水希釈型フェノール樹脂または誘導分散体；水希釈型尿素樹脂；ビニル／アクリルコポリマーをベースとする樹脂；および例えばエポキシアクリレートベースとするハイブリッド系である。

【0167】

更に詳細には、アルキド樹脂は、場合により水希釈型メラミン樹脂と組合される、空気乾燥形で、または焼付け系の形で利用できる水希釈型アルキド樹脂系であり得る；該系は、場合によりアクリル樹脂またはそのコポリマーをベースとする水性分散体と、ビニルアセテート等と組合せて使用される酸化乾燥、空気乾燥または焼付け系でもよい。

【0168】

アクリル樹脂は、純粋なアクリル樹脂、エポキシアクリレートハイブリッド系、アクリル酸またはアクリルエステルコポリマー、ビニル樹脂との組合せ、あるいはビニルモノマー、例えばビニルアセテート、スチレンまたはブタジエンとのコポリマーであり得る。これらの系は空気乾燥系または焼付け系であり得る。

【0169】

適切なポリアミン架橋剤と組合せると、水希釈型エポキシ樹脂は、優れた機械的および化学的特性を示す。液体エポキシ樹脂を使用する場合、有機溶媒の水溶性系への添加は省略できる。固体樹脂または固体樹脂分散体の使用は普通、膜形成を改善するために少量の溶媒の添加を必要とする。

【0170】

好ましいエポキシ樹脂は、芳香族ポリオールをベースとするエポキシ樹脂、とりわけビス-フェノールをベースとするエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂は架橋剤と組合せて利用される。後者は特に、アミノ-またはヒドロキシ官能性化合物、酸、酸無水物、またはルイス酸であり得る。その例はポリアミン、ポリアミノアミド、ポリスルフィドベースポリマー、ポリフェノール、ボロンフルオリドおよびその複合化合物、ポリカルボン酸、1,2-ジカルボキシル無水物またはピロメリット酸無水物である。

【0171】

ポリウレタン樹脂は、一方では末端ヒドロキシル基を持つポリエーテル、ポリエステルおよびポリブタジエンに、他方では脂肪族または芳香族ポリイソシアネートに由来する。

【0172】

好ましくは、ポリウレタンは、一方では末端ヒドロキシル基を持つポリエーテル、ポリエステルおよびポリブタジエンから、他方では脂肪族または芳香族ポリイソシアネートからそのままの位置で調製される。

【0173】

適切なポリビニル樹脂の例は、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセテート、またはそのコポリマーである。

【0174】

適切なフェノール樹脂は、その構造フェノールが主な成分である過程の合成樹脂であり、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-形アルデヒド樹脂、アルキルフェノール樹脂、およびフェノールとアセトアルデヒド、フルフラル、アクロレインまたは他のアルデヒドとの縮合生成物である。修飾フェノール樹脂も興味深い。

【0175】

UV（紫外線）硬化性樹脂は、1つ以上のオレフィン性二重結合を含有できる。それらは低い（モノマー性）または比較的高い（オリゴマー性）分子量であり得る。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ルアルキルアクリレートまたはメタクリレート、例えばメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルまたは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、例えばビニルアセテート、ビニルエーテ

10

20

30

40

50

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、ビニルクロライドまたはビニリデンクロライドである。

【 0 1 7 6 】

2 つ以上の二重結合を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また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、ジビニルスクシナート、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。

10

【 0 1 7 7 】

比較的高分子量の (オリゴマー) 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またはビニルエーテルエーテルまたはエポキシ官能性ポリエステル、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、マレイン酸、フタル酸および 1 つ以上のジオールから通常調製され、約 5 0 0 ~ 3 0 0 0 の分子量を有する不飽和ポリエステル樹脂である。これらに加えて、ビニルエーテルモノマーおよびオリゴマーを、そしてポリエステル、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持つマレアート末端オリゴマーも使用することが可能である。とりわけ適切なのは、国際公開公報第 9 0 / 0 1 5 1 2 号に記載されているように、ビニルエーテル基を持つポリマーおよびオリゴマーの組合せである。しかしながらマレイン酸およびビニルエーテルによって官能化されたモノマーのコポリマーも適切である。

20

【 0 1 7 8 】

1 つ以上のフリーラジカル重合性二重結合を含有する化合物も適切である。これらの化合物では、フリーラジカル重合性二重結合は、好ましくは、(メタ) アクリロイル基の形である。(メタ) アクリロイル、そしてそれぞれ、(メタ) アクリルは、ここでそして以下で、アクリロイルおよび / またはメタクリロイル、アクリルおよび / またはメタクリルをそれぞれ意味する。好ましくは、少なくとも 2 つの重合性二重結合が (メタ) アクリロイル基の形で分子中に存在する。問題の化合物は、例えばポリ (メタ) アクリレートの (メタ) アクリロイル官能性オリゴマーおよび / またはポリマー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 3 0 0 ~ 1 0 0 0 0 、好ましくは 8 0 0 ~ 1 0 0 0 0 であり得る。好ましくは (メタ) アクリロイル基の形のフリーラジカル重合性二重結合を含有する該化合物は、慣例の方法によって、例えばポリ (メタ) アクリレートを (メタ) アクリル酸と反応させることによって得られる。これらの、そして他の調製方法は文献に述べられており、当業者に既知である。この種の不飽和オリゴマーは、プレポリマーとも呼ばれる。

30

【 0 1 7 9 】

官能化アクリレートも適切である。そ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) を形成するのに通常使用され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。加えて、官能性モノマーの適切な量は、官能性ポリマーを与えるために、重合中に共重合される。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、酸官能性モノマー、例えばアクリル酸およびメタクリル酸を使用して得られる。ヒドロキシ官能性アクリレートまたはメタクリレートポリマーは、ヒドロキシ官能性モノマー、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、エポキシ官能性モノマー、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、1 0 , 1

40

50

1 - エポキシウンデシルメタクリレートなどを使用して得られる。同様に例えばイソシアナート官能化ポリマーは、イソシアナ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ナートから調製できる。

【0180】

特に適切な化合物は、例えば、エチレン性不飽和単官能性または多官能性カルボン酸およびポリオールまたはポリエポキシドのエステル、ならびに鎖または側基中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そのコポリマー、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、ポリイソブレンおよびイソブレンコポリマー、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、また1つ以上のそのようなポリマーの混合物である。

10

【0181】

適切な単官能性または多官能性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、桂皮酸、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。

【0182】

しかしながら飽和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中使用することも可能である。適切な飽和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、テトラプロモフタル酸、フタル酸、トリメリット酸、ヘプタンジカルボン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン、ヘキサヒドロフタル酸などを含む。

【0183】

20

適切なポリオールは、芳香族、とりわけ脂肪族および脂環式ポリオールを含む。芳香族ポリオールの好ましい例は、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、また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、とりわけ芳香族ポリオールをベースとするポリエポキシド、およびエピクロルヒドリンである。更に適切なポリオールは、ポリマー鎖または側基中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。ヒドロキシル端基を含有するオリゴエステルは、更に適切なポリオールである。

【0184】

30

脂肪族および脂環式ポリオールの例は、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、例えばエチレングリコール、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、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、好ましくは200~1500の分子量を有するポリエチレングリコール、1,3-シクロペンタンジオール、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、グリセロール、トリス(4-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。

【0185】

40

ポリオールは、1つ以上の異なる不飽和カルボン酸によって部分または完全エステル化されていてもよく、部分エステル中の遊離ヒドロキシル基は、例えば他のカルボン酸によってエーテル化またはエステル化によって恐らく修飾されている。そ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ペンタア

50

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、ペンタエリスリトールジイタコナート、ジペンタエリスリトールトリイタコナート、ジペンタエリスリトールペンタイタコナート、ジペンタエリスリトールヘキサイタコナート、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ナート、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、修飾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、200~1500の分子量を有する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メタアクリレート、またはその混合物である。

【0186】

適切なUV硬化性樹脂は、同じまたは異なる不飽和カルボン酸と好ましくは2~6個の、特に2~4個のアミノ基を有する芳香族、脂環式および脂肪族ポリアミンとのアミドを含む。そ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、トリエチレントトラミン、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。更に適切なポリアミンは、側鎖中に恐らく更なるアミノ基を含有するポリマーおよびコポリマー、ならびにアミノ端基を有するオリゴアミドである。そ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。

【0187】

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に由来する。マレイン酸は一部は他のジカルボン酸によって置換されていてもよい。それらはエチレン性不飽和モノマー、例えばスチレンと共に使用できる。ポリエステルおよびポリアミドはまた、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から、とりわけ6~20個の炭素原子を有する比較的長鎖のものから由来し得る。ポリウレタンの例は、飽和または不飽和ジイソシアネートおよび不飽和または飽和ジオールそれぞれから合成されたポリウレタンである。

【0188】

ポリブタジエンおよびポリイソブレンならびにそのコポリマーが既知である。適切なモノマーの例はオレフィン、例えばエチレン、プロペン、ブテン、ヘキセン、(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、スチレンまたはビニルクロライドである。側鎖中に(メタ)アクリレート基を含有するポリマーも同様に既知である。それらは、例えばノボラックベースエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物、(メタ)アクリル酸によって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シル誘導体のホモポリマーまたはコポリマー、あるいはヒドロキシアシル(メタ)アクリレートによってエステル化された(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み得る。

【0189】

UV硬化性樹脂は、単独で、または任意の所望の混合物中で使用できる。優先されるのは、ポリオール(メタ)アクリレートの混合物を使用することである。

【0190】

本発明の組成物にバインダを添加することも可能であり、そのことは光重合性化合物が液体または粘性物質であるときに、とりわけ適切である。バインダの量は、全体の固体に基づいて例えば5～95、好ましくは10～90、そしてとりわけ40～90重量%であり得る。バインダの選択は、使用分野および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可能性、基材への付着、および酸素感受性に応じて行われる。

【0191】

不飽和化合物は、非光重合性膜形成成分との混合物中でも使用できる。これらは、例えば物理的乾性ポリマーまたは有機溶媒によるその溶液、例えばニトロセルロースまたはセルロースアセトブチラートであり得る。しかしながらそれらは化学的および/または熱的硬化性樹脂、例えばポリイソシアナート、ポリエポキシドまたはメラミン樹脂でもよい。メラミン樹脂とは、メラミン(1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリアミン)の縮合物だけでなく、メラミン誘導体の縮合物も意味する。一般に、該成分は熱可塑性または熱硬化性樹脂を、主に熱硬化性樹脂をベースとする膜形成バインダを含む。その例はアルキド、アクリル、ポリエステル、フェノール、メラミン、エポキシおよびポリウレタン樹脂ならびにその混合物である。熱硬化性樹脂の追加使用は、光重合、そして熱架橋のどちらもできる、ハイブリッド系として既知であるものに使用するために重要である。

【0192】

成分(a)は、例えば、1つ以上のフリーラジカル重合性二重結合を含有し、付加反応および/または縮合反応(例が上に与えられている)の意味で反応性である少なくとも1つの他の官能基を更に含有する(a1)化合物、1つ以上のフリーラジカル重合性二重結合を含有し、付加反応および/または縮合反応の意味で反応性である少なくとも1つの他の官能基を更に含有して、該追加の反応性官能基が成分(a1)の追加の反応性官能基に対して補完性であるか、またはそれに対して反応性である(a2)化合物、(a3)、所望ならば、フリーラジカル重合性二重結合に加えて存在する成分(a1)または成分(a2)からの官能基に対して付加反応および/または縮合反応の意味で反応性である少なくとも1つの官能基を含有する、少なくとも1つのモノマー、オリゴマー、および/またはポリマー化合物を含むコーティング組成物を含むことができる。

【0193】

成分(a2)はそれぞれの場合で、成分(a1)に対して反応性である、または成分(a1)に対して補完性である基を持つ。この状況では、それぞれの場合で各種の官能基が1つの成分中に存在することが可能である。成分(a3)では、付加反応および/または縮合反応の意味で反応性であり、フリー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更なる成分が利用できる。成分(a3)はフリーラジカル重合性二重結合を含有しない。(a1)、(a2)、(a3)そのそのような組合せの例は、国際公開公報第99/55785号に見出される。適切な反応性官能基の例は、例えば、ヒドロキシル、イソシアナート、エポキシド、無水物、カルボキシル、またはブロック化アミノ基から選択される。例は先に記載されている。

【0194】

加えて、以下のコーティング系は、コーティング組成物の成分(a)として興味深い：

1. 場合により硬化触媒の添加を伴う、低温または高温架橋性アルキド、アクリレート、ポリエステル、エポキシまたはメラミン樹脂あるいはそのような樹脂の混合物をベースとする表面コーティング；
2. ヒドロキシル基含有アクリレート、ポリエステルまたはポリエーテル樹脂および脂肪族または芳香族イソシアナート、イソシアヌレートまたはポリイソシアネートをベースとする2成分ポリウレタン表面コーティング；
3. チオール基含有アクリレート、ポリエステルまたはポリエーテル樹脂および脂肪族または芳香族イソシアナート、イソシアヌレートまたはポリイソシアネートをベースとする2成分ポリウレタン表面コーティング；
4. 焼付け中に非ブロック化されるブロック化イソシアナート、イソシアヌレートまたは

ポリイソシアネートをベースとする１成分ポリウレタン表面コーティング；所望ならばメラミン樹脂の添加も可能である；

５．脂肪族または芳香族ウレタンまたはポリウレタンおよびヒドロキシ基含有アクリレート、ポリエステルまたはポリエーテル樹脂をベースとする１成分ポリウレタン表面コーティング；

６．場合により硬化触媒の添加を伴う、ウレタン構造およびメラミン樹脂またはポリエーテル樹脂中の遊離アミン基を有する脂肪族または芳香族ウレタンアクリレートまたはポリウレタンアクリレートをベースとする１成分ポリウレタン表面コーティング；

７．（ポリ）ケチミンおよび脂肪族または芳香族イソシアナート、イソシアヌレートまたはポリイソシアネートをベースとする２成分表面コーティング；

８．（ポリ）ケチミンおよび不飽和アクリレート樹脂またはポリアセトアセテート樹脂またはメタクリルアミドグリコラートメチルエステルをベースとする２成分表面コーティング；

９．カルボキシルまたはアミノ基含有ポリアクリレートおよびポリエポキシドをベースとする２成分表面コーティング；

１０．無水物基含有アクリレート樹脂およびポリヒドロキシまたはポリアミノ成分をベースとする２成分表面コーティング；

１１．アクリレート含有無水物およびポリエポキシドをベースとする２成分表面コーティング；

１２．（ポリ）オキサゾリンおよび無水物基含有アクリレート樹脂あるいは不飽和アクリレート樹脂または脂肪族または芳香族イソシアナート、イソシアヌレートまたはポリイソシアネートをベースとする２成分表面コーティング；

１３．不飽和（ポリ）アクリレートおよび（ポリ）マロナートをベースとする２成分表面コーティング；

１４．エーテル化メラミン樹脂と組合された熱可塑性アクリレート樹脂または外因的架橋性アクリレート樹脂をベースとする熱可塑性ポリアクリレート表面コーティング；

１５．架橋剤（酸触媒化）としてのメラミン樹脂（例えばヘキサメトキシメチルメラミン）を含むマロナートブロック化イソシアナートをベースとする表面コーティング系、とりわけクリアコート；

１６．場合により他のオリゴマーまたはモノマーの添加を伴う、オリゴマーウレタンアクリレートおよび／またはアクリレートアクリレートをベースとするＵＶ架橋性系；

１７．最初に熱的に、そして次にＵＶによって硬化される、またはその逆である、デュアル硬化系、ＵＶ光および光開始剤によって、および／または電子ビーム硬化によって反応させることができる、二重結合を含有する表面コーティング調合物の構成要素。

更にシロキサンをベースとするコーティング系が考慮される。そのようなコーティング系は、例えば、国際公開公報第９８／５６８５２号、国際公開公報第９８／５６８５３号、独国特許第２９１４４２７号および独国特許第４３３８３６１号に記載されている。

【０１９５】

成分（ｂ）は、プリント回路基板用のレジスト、マイクロレジストまたはソルダーマスクに、とりわけその耐ひっかき性を改善するために用途を見出すこともできる。

【０１９６】

好ましくは成分（ｂ）は安定化、相溶化、難燃化および／または重合調節される物質に、安定化、相溶化、難燃化および／または重合調節される有機物質の重量に対して０．０１～８０％の、特に１～５０％の、例えば２～２０％の量で添加される。

【０１９７】

一般に、本発明による組成物は、成分（ａ）および（ｂ）に加えて、例えば顔料、染料、フィラー、流動制御剤、分散剤、チキソトロップ剤、接着促進剤、抗酸化剤、光安定剤および硬化触媒、例えば以下より成る群から選択される、追加の添加剤を含有できる。

【０１９８】

１．抗酸化剤

10

20

30

40

50

1. 1 アルキル化モノフェノール類、例えば 2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - tert - ブチル - 4, 6 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - イソブチルフェノール、2, 6 - ジシクロペンチル - 4 - メチルフェノール、2 - (- メチルシクロヘキシル) - 4, 6 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジオクタデシル - 4 - メチルフェノール、2, 4, 6 - トリシクロヘキシルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メトキシメチルフェノール、側鎖において直鎖状または分岐鎖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) フェノールおよびその混合物。

【0199】

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

【0200】

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 - tert - ブチル - 4 - メトキシフェノール、2, 5 - ジ - tert - ブチルヒドロキノン、2, 5 - ジ - tert - アミルヒドロキノン、2, 6 - ジフェニル - 4 - オクタデシルオキシフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチルヒドロキノン、2, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルステアラート、ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) アジパート。

【0201】

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その混合物を (ビタミン E) 。

【0202】

1. 5. ヒドロキシ化チオジフェニルエーテル類、例えば 2, 2' - チオビス (6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - チオビス (4 - オクチルフェノール)、4, 4' - チオビス (6 - tert - ブチル - 3 - メチルフェノール)、4, 4' - チオビス (6 - tert - ブチル - 2 - メチルフェノール)、4, 4' - チオビス (3, 6 - ジ - sec - アミルフェノール)、4, 4' - ビス (2, 6 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ジスルフィド。

【0203】

1. 6. アルキリデンビスフェノール類、例えば 2, 2' - メチレンビス (6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (6 - tert - ブチル - 4 - エチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス [4 - メチル - 6 - (- メチルシクロヘキシル) フェノール]、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (6 - ノニル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス (4, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス (6 - tert - ブチル - 4 - イソブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス [6 - (- メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、2, 2' - メチレンビス [6 - (, - ジメチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、4, 4' - メチレンビス (6 - tert - ブチル - 2 - メチルフェノール)、1, 1 - ビス (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、2, 6 - ビス (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェノール、1, 1, 3 - トリス (5 - tert - ブチル - 4

10

20

30

40

50

- ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、1, 1 - ビス(5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - n - ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3, 3 - ビス(3' - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) ブチラート]、ビス(3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ジシクロペンタジエン、ビス[2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルベンジル) - 6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル] テレフタラート、1, 1 - ビス(3, 5 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス(5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - n - ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5 - テトラ(5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ペンタン。

10

【0204】

1.7. O -、N - および S - ベンジル化合物、例えば 3, 5, 3', 5' - テトラ - tert - ブチル - 4, 4' - ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル - 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルベンジルメルカプトアセタート、トリデシル - 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルベンジルメルカプトアセタート、トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) アミン、ビス(4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) ジチオテレフタラート、ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) スルフィド、イソオクチル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルメルカプトアセタート。

20

【0205】

1.8. ヒドロキシベンジル化マロナート類、例えばジオクタデシル 2, 2 - ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル) マロナート、ジオクタデシル - 2 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) マロナート、ジドデシルメルカプトエチル - 2, 2 - ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロナート、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 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロナート。

【0206】

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

30

【0207】

1.10. トリアジン化合物、例えば 2, 4 - ビス(オクチルメルカプト) - 6 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 2, 3 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌラート、1, 3, 5 - トリス(4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌラート、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌラート。

40

【0208】

1.11. ベンジルホスホナート類、例えばジメチル - 2, 5 - ジ - tert - ブチル

50

- 4 - ヒドロキシベンジルホスホナート、ジエチル - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホナート、ジオクタデシル - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホナート、ジオクタデシル - 5 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルベンジルホスホナート、3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸のモノエチルエステルのカルシウム塩。

【 0 2 0 9 】

1 . 1 2 . アシルアミノフェノール類、例えば 4 - ヒドロキシラウリアニリド、4 - ヒドロキシステアリアニリド、オクチル N - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) カルバマート。

【 0 2 1 0 】

1 . 1 3 . - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のエステル類：一価または多価アルコール、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、ペンタエリトリール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌラート、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。

【 0 2 1 1 】

1 . 1 4 . - (5 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸のエステル類：一価または多価アルコール、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、ペンタエリトリール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌラート、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；3 , 9 - ビス [2 - { 3 - (3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオン酸ニルオキシ } - 1 , 1 - ジメチルエチル] - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカンとのエステル。

【 0 2 1 2 】

1 . 1 5 . - (3 , 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のエステル類：一価または多価アルコール、例えばメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌラート、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。

【 0 2 1 3 】

1 . 1 6 . 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸のエステル類：一価または多価アルコール、例えばメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌラート、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

10

20

30

40

50

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。

【 0 2 1 4 】

1 . 1 7 . - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド類、例えば N , N ' - ビス (3 , 5 - ジ - t e r 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 e r 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 e r 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 e r 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 (Naugard (登録商標) XL-1、Uniroyal により供給)。

10

【 0 2 1 5 】

1 . 1 8 . アスコルビン酸 (ビタミン C)

【 0 2 1 6 】

1 . 1 9 . アミン酸化防止剤、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 - sec - 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 ' - ジシクロヘキシル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ビス (2 - ナフチル) - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1 , 3 - ジメチルブチル) - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1 - メチルヘプチル) - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、4 - (p - トルエンスルファモイル) ジフェニルアミン、N , N ' - ジメチル - N , N ' - ジ - sec - 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 e r 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 e r 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 e r 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 ' - 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 e r 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 e r t - ブチル - / t e r 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 / イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ - およびジ - アルキル化 t e r 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 - 4 H - 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 e r t - ブチル / t e r 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 e r 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、N , N , N ' , N ' - テトラフェニル - 1 , 4 - ジアミノブタ - 2 - エン。

20

30

40

【 0 2 1 7 】

2 . UV 吸収剤および光安定剤

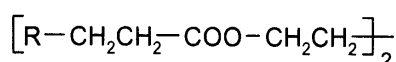
2 . 1 . 2 - (2 ' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール類、例えば 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メチルフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3 ' , 5 ' - ジ

50

- tert - ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (5' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3' , 5' - ジ - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - (3' - sec - ブチル - 5' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 4' - オクチルオキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3' , 5' - ジ - tert - アミル - 2' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3' , 5' - ビス(, ジメチルベンジル) - 2' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 5' - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル)フェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル)フェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 5' - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、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、2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル) - ベンゾトリアゾール、2 , 2' - メチレン - ビス[4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェノール] ; 2 - [3' - tert - ブチル - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル) - 2' - ヒドロキシ - フェニル] - 2H - 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 ;

【0218】

【化47】



【0219】

(ここで、R = 3' - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェニル、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)。

【0220】

2.2. 2 - ヒドロキシベンゾフェノン類、例えば4 - ヒドロキシ、4 - メトキシ、4 - オクチルオキシ、4 - デシルオキシ、4 - ドデシルオキシ、4 - ベンジルオキシ、4 , 2' , 4' - トリヒドロキシまたは2' - ヒドロキシ - 4 , 4' - ジメトキシ誘導体。

【0221】

2.3. 置換または非置換の安息香酸のエステル類、例えば4 - tert - ブチルフェニルサリチラート、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチルフェニル、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4 - tert - ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾアート、ヘキサデシル3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾアート、オクタデシル3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾアート、2 - メチル - 4 , 6 - ジ - tert - ブチルフェニル3 , 5 - ジ - tert - ブ

10

20

30

40

50

チル - 4 - ヒドロキシベンゾアート。

【 0 2 2 2 】

2 . 4 . アクリルラート類、例えばエチル - シアノ - , - ジフェニルアクリラート、イソオクチル - シアノ - , - ジフェニルアクリラート、メチル - カルボメトキシシンナマート、メチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナマート、ブチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナマート、メチル - カルボメトキシ - p - メトキシシンナマート、N - (- カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチルインドリン、ネオペンチル テトラ (- シアノ - , - ジフェニルアクリラート。

【 0 2 2 3 】

2 . 5 . ニッケル化合物、例えば n - ブチルアミン、トリエタノールアミン若しくは N - シクロヘキシルジエタノールアミンのような追加のリガンドを有する、または有さない 1 : 1 または 1 : 2 錯体のような 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、ニッケルジブチルジチオカルバマート、4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルベンジルリン酸のモノアルキルエステル類、例えばメチルまたはエチルエステルのニッケル塩、ケトキシム類のニッケル錯体、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、追加のリガンドを有する、または有さない 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。

【 0 2 2 4 】

2 . 6 . 立体障害アミン類、例えばビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバカート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) スクシナート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバカート、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) セバカート、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 e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロナート、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およびコハク酸の縮合物、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 e r t - オクチルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの直鎖または環式縮合物、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ニトリロトリアセタート、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ラート、1 , 1 ' - (1 , 2 - エタンジイル) - ビス (3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルピペラジノン) 、 4 - ベンゾイル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルベンジル) マロナート、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) セバカート、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) スクシナート、N , N ' - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 4 - モルホリノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの直鎖または環式縮合物、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 - アミノプロピルアミノ) エタンの縮合物、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 - アミノプロピルアミノ) エタンの縮合物、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 - と 4 - ステアリルオキシ -

10

20

30

40

50

2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンの混合物、N, N' - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - シクロヘキシルアミノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンの縮合物、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 - トリアジンの縮合物、並びに4 - ブチルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン(CAS Reg. No. [136504-96-6]); 1, 6 - ヘキサンジアミンと2, 4, 6 - トリクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンの縮合物、並びにN, N - ジブチルアミンと4 - ブチルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン(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 - ピペリジー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と1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンのジエステル、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 - アミノピペリジンの反応生成物、2, 4 - ビス[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 - ブチルアミノ] - 6 - (2 - ヒドロキシエチル)アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロボキシ) - 4 - オクタデカノイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、5 - (2 - エチルヘキサノイル)オキシメチル - 3, 3, 5 - トリメチル - 2 - モルホリノン、Sanduvor (Clariant; CAS Reg. No. [106917-31-1])、5 - (2 - エチルヘキサノイル)オキシメチル - 3, 3, 5 - トリメチル - 2 - モルホリノン、2, 4 - ビス[(1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - ピペリジン - 4 - イル)ブチルアミノ] - 6 - クロロ - s - トリアジンとN, N' - ビス(3 - アミノプロピル)エチレンジアミン)の反応生成物、1, 3, 5 - トリス(N - シクロヘキシル - N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペラジン - 3 - オン - 4 - イル)アミノ) - s - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(N - シクロヘキシル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペラジン - 3 - オン - 4 - イル)アミノ) - s - トリアジン。

【0225】

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 - tert - ブトキシニリド、2, 2' - ジドデシルオキシ - 5, 5' - ジ - tert - ブトキシニリド、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 - tert - ブチル - 2' - エトキサニリドおよび2 - エトキシ - 2' - エチル - 5, 4' - ジ - tert - ブトキシニリドとの混合物、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。

【0226】

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) -

10

20

30

40

50

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 - (ドデシルオキシノトリデシルオキシ - 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, 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, 2, 4 - ビス(4 - [2 - エチルヘキシルオキシ] - 2 - ヒドロキシフェニル) - 6 - (4 - メトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン。

10

20

【0227】

3. 金属不活性化剤、例えばN, N' - ジフェニルオキサミド、N - サリチラール - N' - サリチロイルヒドラジン、N, N' - ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N, N' - ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3 - サリチロイルアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N, N' - ジアセチルアジポイルジヒドラジド、N, N' - ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N, N' - ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジド。

30

【0228】

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、ジステアリルペンタエリトリールジホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - クミルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、ジイソデシルオキシペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2, 4, 6 - トリス - tert - ブチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、トリスステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスファイト、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 12H - ジベンゾ[d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホチン、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)メチルホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)エチルホスファイト、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 - メチル - ジベンゾ[d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシンジオキサホスホチン、2, 2', 2'' - ニ

40

50

トリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5' - テトラ - tert - ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2, 2' - ジイル)ホスファイト]、2 - エチルヘキシル(3, 3', 5, 5' - テトラ - tert - ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 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 - tert - ブチルフェノキシ) - 1, 3, 2 - ジオキサホスフィラン。

【0229】

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

10

【0230】

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

20

【0231】

7. チオ相乗剤、例えばジラウリルチオジプロピオナート、ジミストリルチオジプロピオナート、ジステアリルチオジプロピオナートまたはジステアリルジスルフィド。

【0232】

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類、例えばラウリル、ステアリル、ミリスチルまたはトリデシルエステル、メルカプトベンズイミダゾールまたは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(- ドデシルメルカプト)プロピオナート。

30

【0233】

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み合わせられた銅塩および二価マンガンの塩。

【0234】

10. 塩基性共安定剤、例えばメラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアノジアミド、トリアリルシアヌラート、ウレア誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン類、ポリアミド類、ポリウレタン類、アルカリ金属塩および高級脂肪酸類の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、アンチモンピロカテコラートまたは錫ピロカテコラート。

40

【0235】

11. 核剤、例えばタルク、金属酸化物、例としては二酸化チタンまたは酸化マグネシウム、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のような無機物質；モノ - またはポリカルボン酸類およびその塩、例えば4 - tert - 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のような有機化合物；イオンコポリマー(イオノマー)のようなポリマー化合物。特に好ましくは、1, 3: 2, 4 - ビス(3', 4' - ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3: 2, 4 - ジ(パラメチルジベンジリデン)ソルビトール、および1, 3: 2, 4 - ジ(ベンジリデン)ソルビトールである。

50

【0236】

12. 充填剤および補強剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、ガラス球、石綿、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、木粉およびその他天然物の粉または繊維、合成繊維。

【0237】

13. 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、流量制御剤、蛍光増白剤、防炎加工剤、帯電防止剤および発泡剤。

【0238】

14. ベンゾフラ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; EP-A-1291384 に開示されたもの、または 3-[4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル]-5,7-ジ-tert-ブチルベンゾフラン-2-オン、5,7-ジ-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-ブチルベンゾフラン-2-オン、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。

【0239】

追加の添加剤を、安定化、防炎化および/または相溶化するように、材料の全重量に対して、例えば、0.01~10%の濃度で加える。

【0240】

一般に、成分(b)、および所望であれば更なる添加剤を重合した有機物質へ包含させるには、既知の方法、例えば、成形前または成形中、または溶解または分散した化合物を重合した有機物質へ適用することで(適切であれば、続く溶媒のゆっくりとした蒸発を伴って)行われる。成分(b)はまた、例えば、成分(b)の5~50重量%を含むマスターバッチまたはコロイド状のゾルまたは有機ゾルの形状で材料が安定するように加えることができる。

【0241】

成分(b)を、重合反応前または重合反応中、または架橋の前に加えることもできる。

【0242】

成分(b)を、安定化および/または相溶化するように材料に包含させて、純粋な形状またはワックス、オイルまたはポリマーでカプセル化することができる。

【0243】

成分(b)を、安定化、相溶化、難燃化および/または重合化するように材料に噴霧することもできる。

【0244】

上記のように処理した材料を、様々な形状で、例えば、フィルム、繊維、リボン、成形材料、プロファイル、コーティング剤として、または塗料、粘着剤またはセメントのようなバインダとして使用することができる。

【0245】

本発明は更に、少なくとも式Iのラジカルおよび場合により式IIのラジカルを表面に含む少なくとも本発明の機能性ナノ粒子を中に包含させるか、または塗布して酸化、熱、または光で誘発された分解を受ける有機物質を安定化、難燃化および/または相溶化する

10

20

30

40

50

方法を提供する。

【0246】

本発明は、少なくとも式Ⅰのラジカルおよび場合により式ⅠⅠのラジカルを表面に含む少なくとも本発明の機能性ナノ粒子を中に包含させるか、または塗布して、その場所で重合化またはプレポリマー性ナノコンポジットまたはゾルをナノコンポジット材料に硬化するための光開始の方法も提供する。

【0247】

本発明の更なる態様は、酸化、熱、または光で誘発された分解を受ける有機物質の安定剤および/または難燃剤および/または相溶剤として、少なくとも式Ⅰのラジカルおよび場合により式ⅠⅠのラジカルを表面に含む本発明の機能性ナノ粒子の使用である。

10

【0248】

本発明は、その場所で重合化またはプレポリマー性ナノコンポジットまたはゾルをナノコンポジット材料に硬化するための光開始剤として、少なくとも式Ⅰのラジカルおよび場合により式ⅠⅠのラジカルを表面に含む本発明の機能性ナノ粒子の使用も提供する。

【0249】

本発明の好ましい態様はまた、コーティングの補強剤および表面用コーティング組成物の耐ひっかき性の改良剤としての成分(b)の使用である。

【0250】

本発明はまた、基板を保護するための、成分(a)および(b)を含むコーティング組成物を塗布し、次に乾燥および/または硬化する方法に関する。

20

【0251】

本発明はさらに、成分(a)および(b)を含むコーティング組成物で表面を処理し、次に乾燥および/または硬化することを含む、表面の耐ひっかき性を改良する補強コーティング剤を調整する方法に関する。

【0252】

本方法および使用の好ましい機能性ナノ粒子および有機物質は、本発明の組成物と同様である。

【0253】

以下の実施例は、本発明をより詳細に示す。部または%は重量部または重量%である。

【0254】

30

実施例1：3-アミノプロピルシランで修飾したシリカナノ粒子の調製

Ludox TMA(RTM)[Helma AGより入手可能；34%ナノシリカ水中分散]510gを、エタノール2490gと混合した。この均一な混合物に、3-アミノプロピル-トリメトキシシラン(Fluka purum)345gを滴下した。添加した後、混合物を50℃で18時間加熱した。次にエタノール/水をロータリーエバポレータで蒸発させて、この混合物の容量を約1Lに減らした。総量で4Lのヘキサンを加え、混合物を激しく攪拌し、二相を分離漏斗内で分離して、未反応のアミノシランを除去した。水性/エタノール性下相をロータリーエバポレータで真空下にて湿ったペースト状になるまで濃縮し、次にエタノール1Lで再懸濁した。固形含有量27.3重量%を含む、総量で1199gの溶液を得た。熱重量測定(TGA；加熱速度：10℃/分で50~600℃)：重量損失：有機物質に対応して25.2%。

40

元素分析：実測値：C：17.68%、H：4.65%、N：6.73%；有機含有量28.1%に対応(TGA値に比較的良好に一致)。透過型電子顕微鏡法(TEM)：個々のナノ粒子について平均直径35~40nmを得た。動的光散乱(DLS)：平均直径d=90~110nm。

【0255】

実施例2：プロピルシランおよび3-アミノプロピルシランで修飾したシリカナノ粒子の調製

Ludox TMA(RTM)[Helma AGより入手可能、34%ナノシリカ水中分散]50gをエタノール250mlと混合した。次に3-アミノプロピル-トリメトキシ

50

シラン (Fluka purum) 2.29 g (12.8 mmol) およびプロピルトリメトキシシラン (Fluka purum) 8.42 g (51.3 mmol) の混合物を攪拌しながら 15 分間で滴下した。添加した後、混合物を 50 で 16 時間加熱した。反応混合物を遠心分離し (1 時間、2000 rpm)、沈殿した生成物をエタノール 200 ml に再分散し、続いて 2 回目の遠心分離 (1 時間、2000 rpm) を行った。沈殿した生成物をトルエン 70 ml に再分散して、固形含有量 13.5 重量% を含む分散体を得た。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10 / 分で 50 ~ 600): 重量損失: 有機物質に対応して 5.9%。元素分析: 実測値: C: 4.70%、H: 1.22%、N: 0.37%: アミノプロピル含有量 2.36 重量% および n-プロピル含有量 3.53 重量% に対応。動的光散乱 (DLS): 平均直径 $d = 69$ nm。

10

【0256】

実施例 3: ヘキサデシルシランおよび 3-アミノプロピルシランで修飾したシリカナノ粒子の調製

Ludox TMA (RTM) [Helma AG より入手可能、34% ナノシリカ水中分散] 138.8 g を、エタノール 1.4 L と混合した。次に 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (Fluka purum) 47.2 g (263.3 mmol) およびヘキサデシルトリメトキシシラン (Fluka purum) 47.2 g (136.2 mmol) の混合物を加え、50 で 16 時間加熱した。反応混合物を遠心分離し (1 時間、3000 rpm)、沈殿した生成物をエタノール 200 ml に再分散した。これを更に 2 回繰り返した。沈殿した生成物をキシレン 250 ml に再分散して、固形含有量 23.9 重量% を含む分散体を得た。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10 / 分で 50 ~ 600): 重量損失: 有機物質に対応して 26.2%。元素分析: 実測値: C: 17.43%、H: 3.69%、N: 1.81%: アミノプロピル含有量 7.5 重量% および n-プロピル含有量 18.7 重量% に対応。動的光散乱 (DLS): 平均直径 $d = 97$ nm。

20

【0257】

実施例 4: メチルシランおよび 3-アミノプロピルシランで修飾したシリカナノ粒子の調製

Ludox TMA (RTM) [Helma AG より入手可能、34% ナノシリカ水中分散] 50 g をエタノール 250 ml と混合した。次に 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (Fluka purum) 2.29 g (12.8 mmol) およびメチルトリメトキシシラン (Fluka purum) 7.0 g (51.3 mmol) の混合物を攪拌しながら 15 分間で滴下した。添加した後、混合物を 50 で 16 時間加熱した。反応混合物を遠心分離し (1 時間、2000 rpm)、沈殿した生成物をエタノール 200 ml に再分散し、続いて 2 回目の遠心分離 (1 時間、2000 rpm) を行った。沈殿した生成物をトルエン 80 ml に再分散して、固形含有量 10.0 重量% を含む分散体 177.4 g を得た。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10 / 分で 50 ~ 600): 重量損失: 有機物質に対応して 5.9%。元素分析: 実測値: C: 3.96%、H: 1.20%、N: 0.67%: アミノプロピル含有量 2.77 重量% およびメチル含有量 3.08 重量% に対応する。

30

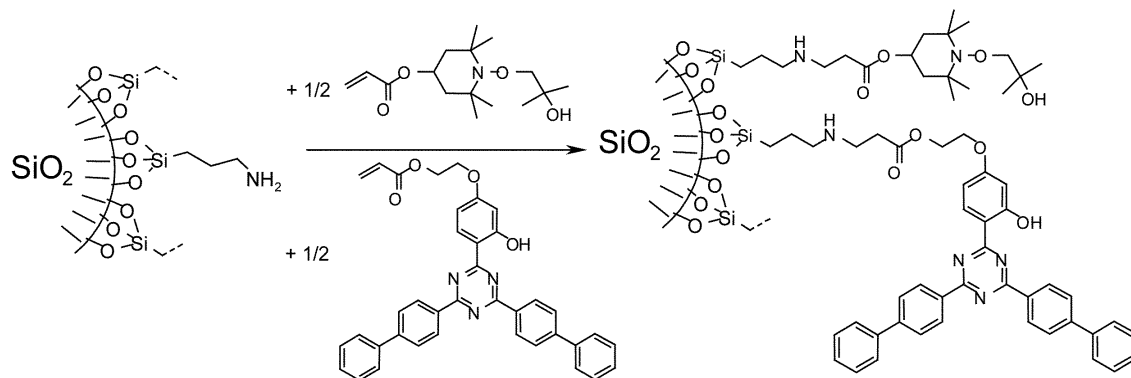
【0258】

実施例 5: UV 吸収剤および HALS で修飾したシリカナノ粒子の調製

40

【0259】

【化 4 8】



10

【 0 2 6 0】

実施例 1 の分散体 20 g をロータリーエバポレータで湿ったペースト状になるまで濃縮し、ジメチルアセトアミド 20 ml に再分散した。ジメチルアセトアミド 80 ml に溶解した H A L S - アクリラート [反応スキーム参照 ; 4 - ヒドロキシ H A L S 誘導体からアクリロイルクロリドでアシル化して調製] 3 . 9 2 g (1 3 . 1 mmol) およびジメチルアセトアミド 20 ml に溶解した U V 吸収剤アクリラート [反応スキーム参照] 7 . 7 5 g (1 3 . 1 mmol) を加え、混合物を 50 で 19 時間攪拌した。反応混合物をロータリーエバポレータで約半分の容量まで濃縮し、エタノール 800 ml を加えて、修飾した粒子を析出した。生成物を遠心分離 (2 0 0 0 rpm で 2 0 分間) により単離し、沈殿した生成物をトルエン 60 ml に再分散した。収率 : 固形含有量 1 2 . 3 重量 % を含む分散体 1 0 0 g 。熱重量測定 (T G A ; 加熱速度 : 1 0 / 分で 5 0 ~ 8 0 0) : 重量損失 : 有機物質に対応して 7 3 . 0 % 。元素分析 : 実測値 : C : 5 2 . 5 3 % , H : 5 . 6 1 % , N : 6 . 2 7 % : 有機含有量 7 3 . 9 % に対応 (T G A 値に比較的良好に一致) 。動的光散乱 (D L S) : 平均直径 $d = 1 0 0 \text{ nm}$ 。

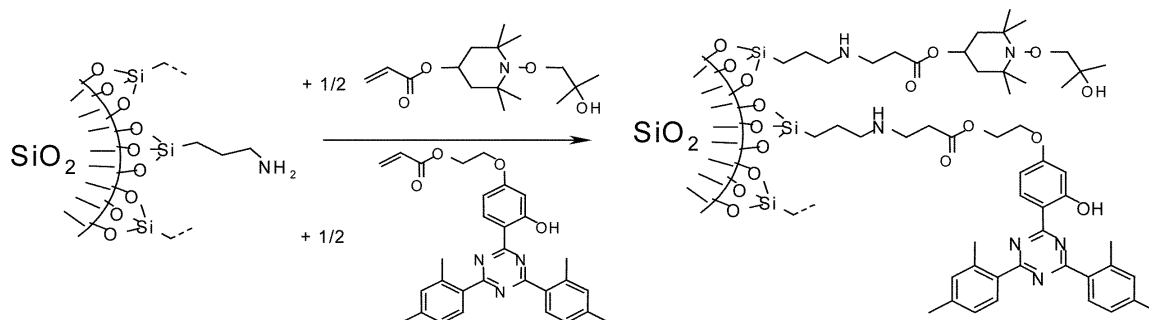
20

【 0 2 6 1】

実施例 6 : U V 吸収剤および H A L S で修飾したシリカナノ粒子の調製

【 0 2 6 2】

【化 4 9】



30

40

【 0 2 6 3】

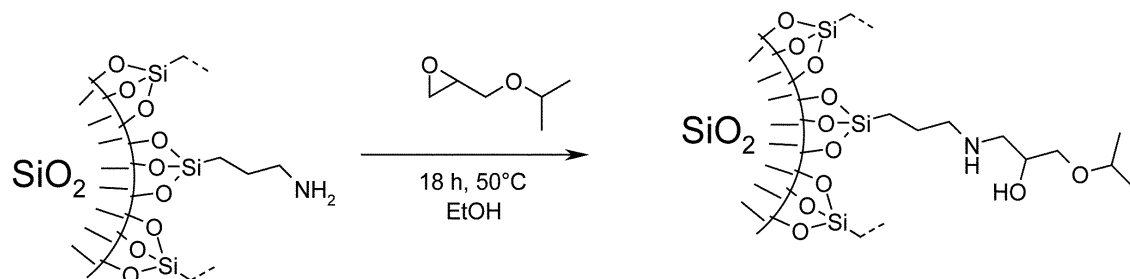
実施例 1 の分散体 20 g をロータリーエバポレータで湿ったペースト状になるまで濃縮し、ジメチルアセトアミド 20 ml に再分散した。ジメチルアセトアミド 20 ml に溶解した H A L S - アクリラート [反応スキーム参照 ; 4 - ヒドロキシ H A L S 誘導体をアクリロイルクロリドでアシル化して調製] 3 . 9 8 g (1 3 . 3 mmol) およびジメチルアセトアミド 60 ml に溶解した U V 吸収剤アクリラート [反応スキーム参照] 6 . 5 9 g (1 3 . 3 mmol) を加え、混合物を 50 で 18 時間攪拌した。反応混合物をロータリーエバポレータで約半分の容量まで濃縮し、エタノール 400 ml を加えて、修飾した粒子を析出した。生成物を遠心分離 (1 時間、 2 0 0 0 rpm) により単離し、沈殿した生成物をトルエン 70 ml に再分散した。収率 : 固形含有量 1 5 . 7 重量 % を含む分散体 7 4 . 1 g 。熱重量

50

【 0 2 6 4 】

【 0 2 6 5 】

【化 5 0】



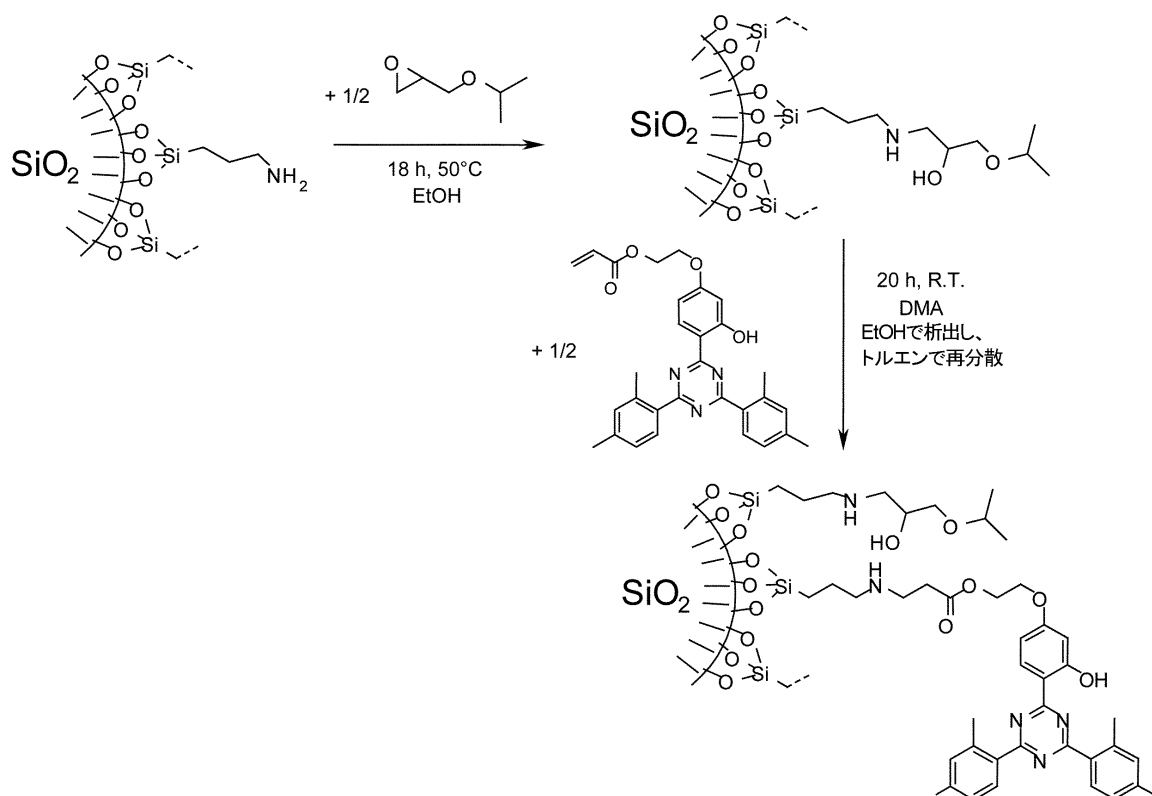
10

【 0 2 6 6 】

20

【 0 2 6 7 】

【化 5 1】



30

40

【 0 2 6 8 】

50

1.25 g (10.8 mmol) と混合し、50 で18時間攪拌した。混合物をロータリーエバポレータで湿ったペースト状になるまで濃縮し、ジメチルアセトアミド28.2 gに再分散した。UV吸収剤アクリラート〔反応スキーム参照〕5.35 g (10.8 mmol) をジメチルアセトアミド74 gに溶解して加え、混合物を50 で20時間攪拌した。エタノール500 mlを加えて、修飾した粒子を析出した。生成物を遠心分離(1時間、2000 rpm)により単離し、沈殿した生成物をトルエン30 gに再分散した。収率：固形含有量14.7重量%を含む分散体57.3 g。熱重量測定(TGA; 加熱速度: 10 / 分で50~800): 重量損失: 有機物質に対応して54.4%。元素分析: 実測値: C: 44.35%, H: 5.30%, N: 6.12%; 有機含有量64.9%に対応。動的光散乱(DLS): 平均直径 $d = 107 \text{ nm}$ 。

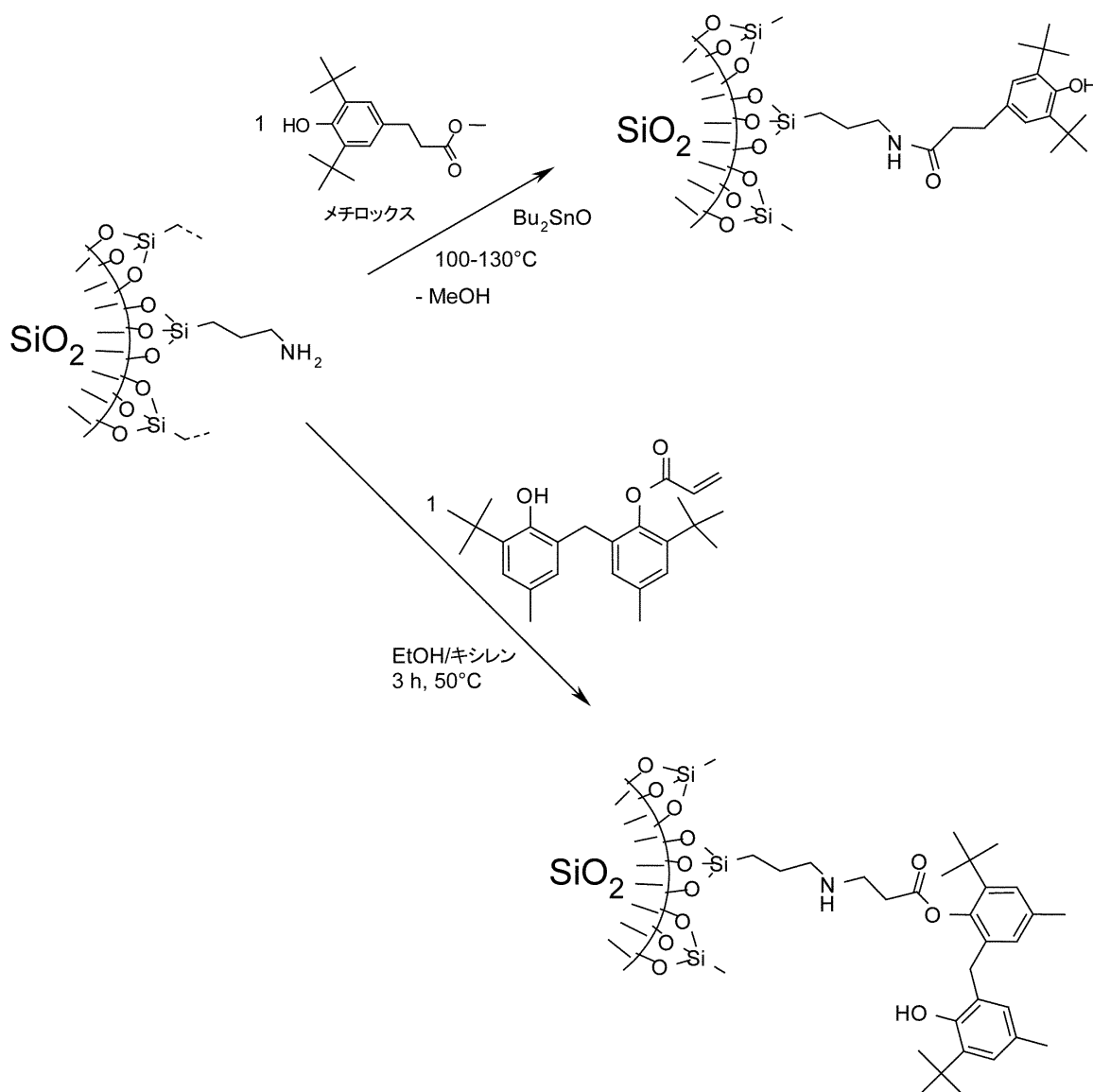
10

【0269】

実施例9：酸化防止剤で修飾したシリカナノ粒子の調製

【0270】

【化52】



20

30

40

【0271】

メチロックス (Ciba Specialty Chemicals の市販品) 100 g (342 mmol) を100 で溶解し、ジブチルスズオキシド0.3 gを加えた。その後、この混合物に実施例1の分散体61.26 gを45分間でよく攪拌しながら滴下すると、エタノールが留去された。次に温度を130 に上げ、15時間その温度に保温した。

50

反応混合物を 60℃ まで冷却し、シクロヘキサン 1.5 L で希釈して、修飾した粒子を析出した。生成物を遠心分離 (20 分間、2000 rpm) により単離し、沈殿した生成物をキシレン 60 ml に再分散した。収率：固形含有量 13 重量% を含む分散体 89.7 g。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10℃/分で 50~600℃): 重量損失: 有機物質に対応して 39%。元素分析: 実測値: C: 30.72%、H: 4.24%、N: 2.06%: 有機含有量 43.1% に対応。TEM: 平均直径 $d = 28$ nm。

【0272】

実施例 10：酸化防止剤で修飾したシリカナノ粒子の調製 (実施例 9 の反応スキーム参照)

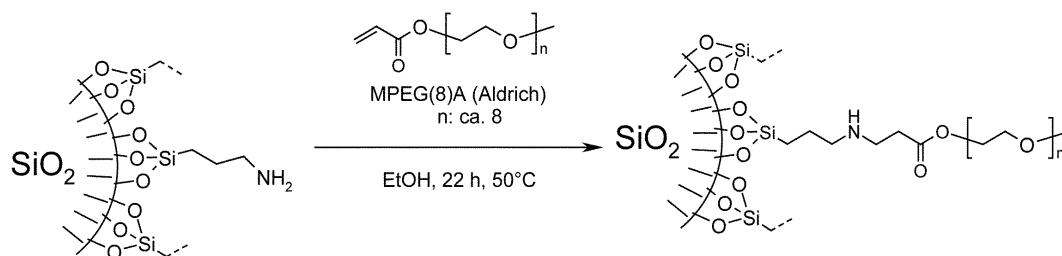
Irganox 3052 FF (Ciba Specialty Chemicals の市販品) 85.54 g (216.8 mmol) を、キシレン 260 g に 50℃ で溶解し、実施例 1 の分散体 200 g を加えた。混合物を 50℃ で 17 時間撹拌した。全溶媒をロータリーエバポレータで蒸発し、固体生成物を真空中で 50℃ にて乾燥した。白色の粉末 143 g を得た。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10℃/分で 50~600℃): 重量損失: 有機物質に対応して 72.1%。元素分析: 実測値: C: 58.05%、H: 7.47%、N: 2.33%: 有機含有量 75.4% に対応。TEM: 平均直径 $d = 21$ nm。

【0273】

実施例 11：ポリエチレングリコールで修飾したシリカナノ粒子の調製

【0274】

【化 53】



【0275】

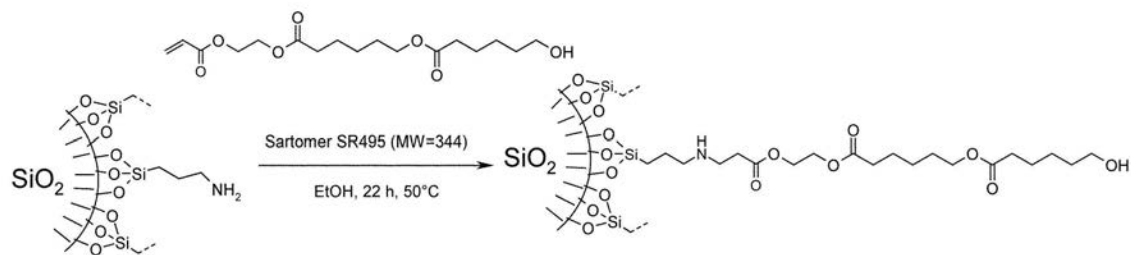
実施例 1 の分散体 60 g に、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート [MPEG(8) アクリレート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW = 454] 35.91 g (79.1 mmol) を室温で加えた。混合物を 50℃ で 22 時間撹拌した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、透明な油状物を得た。¹H-NMR により、生成物には残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。次に生成物を酢酸ブチルエステル 150 ml に分散して、固形含有量 26.35 重量% を含む分散体 199.5 g を得た。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10℃/分で 50~600℃): 重量損失: 有機物質に対応して 74.9%。元素分析: 実測値: C: 42.79%、H: 7.46%、N: 2.09%: 有機含有量 74.2% に対応。DLS: 平均直径 $d = 151$ nm。

【0276】

実施例 12：カプロラクトンで修飾したシリカナノ粒子の調製

【0277】

【化 5 4】



【 0 2 7 8 】

10

実施例 1 に従って調製した分散体 60 g に、Sartomer SR 495 (MW = 344) 27.21 g (79.1 mmol) を室温で加えた。混合物を 50 で 22 時間攪拌した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、透明な油状物を得た。¹H-NMR により、生成物には残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。次に生成物を酢酸ブチルエステル 130 ml に分散して、固形含有量 24.7 重量% を含む分散体 181.2 g を得た。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10 / 分で 50 ~ 600): 重量損失: 有機物質に対応して 72.2 %。元素分析: 実測値: C: 43.71 %、H: 6.94 %、N: 2.45 %: 有機含有量 71.8 % に対応。DLS: 平均直径 d = 80 ~ 120 nm。

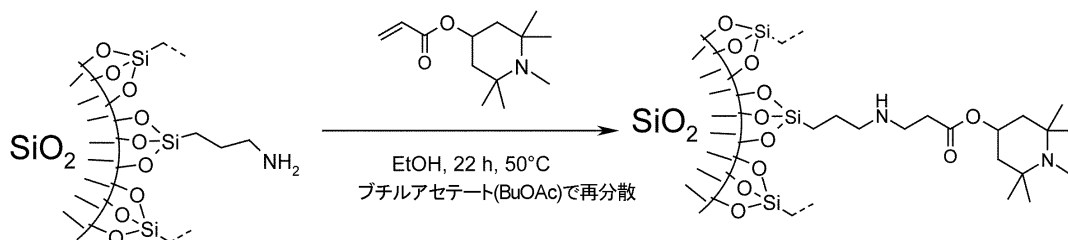
【 0 2 7 9 】

20

実施例 13: ヒンダードアミン光安定剤で修飾したシリカナノ粒子の調製

【 0 2 8 0 】

【化 5 5】



30

【 0 2 8 1 】

実施例 1 に従って調製した分散体 66.3 g に、エタノール 60 ml 中の HALS - アクリレート誘導体 [4 - ヒドロキシ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - ピペリジン] をアクリロイルクロリドでアシル化して調製] 17.9 g (80.3 mmol) を室温で加えた。混合物を 50 で 20 時間攪拌した。溶媒の容量をロータリーエバポレータで蒸発して半分にした。ヘキサン 100 ml を加えると生成物が沈殿し、遠心分離により分離した。生成物を酢酸ブチルエステル (BuOAc) に再分散した後、固形含有量 6.2 重量% を含む分散体を得た。¹H-NMR により、生成物には残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10 / 分で 25 ~ 600): 重量損失: 有機物質に対応して 19.2 %。元素分析: 実測値: C: 11.45 %、H: 2.16 %、N: 1.98 %: 有機含有量 17.3 % に対応。DLS: 平均直径 d = 107 nm。

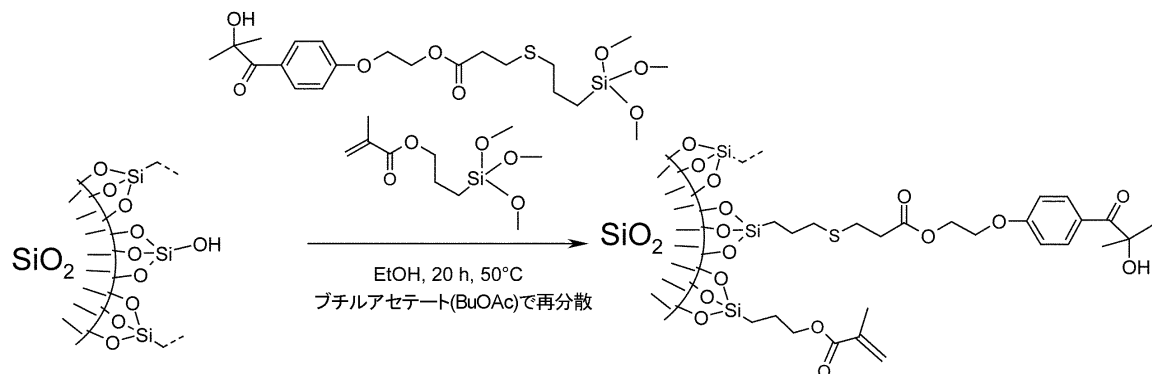
40

【 0 2 8 2 】

実施例 14: 光開始剤およびプロピルメタクリレートで修飾したシリカナノ粒子の調製

【 0 2 8 3 】

【化56】



10

【0284】

Ludox TMA (RTM) [Helma AGより入手可能; 34%ナノシリカ水中分散] 100 gを、エタノール100 mlと混合した。この混合物に光開始剤[反応スキーム参照] 11.7 g (25.6 mmol) および3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート12.7 g (51 mmol)を室温で加えた。混合物を50 で20時間攪拌した。溶媒の容量をロータリーエバポレータで蒸発して半分にした。シクロヘキサン150 mlを加えて生成物を沈殿させ、遠心分離により分離した。生成物をブチルアセテート(BuOAc)に再分散した後、固形含有量18.6重量%を含む分散体を得た。光開始剤のメタクリル基に対する割合を、分析データに基づき1~1.54になるように計算した。熱重量測定(TGA; 加熱速度: 10 /分で25~600): 重量損失: 有機物質に対応して28.6%。元素分析: 実測値: C: 18.68%、H: 2.64%、O: 9.52%、S: 1.72; 有機含有量32.6%に対応。DLS: 平均直径d = 54 nm。

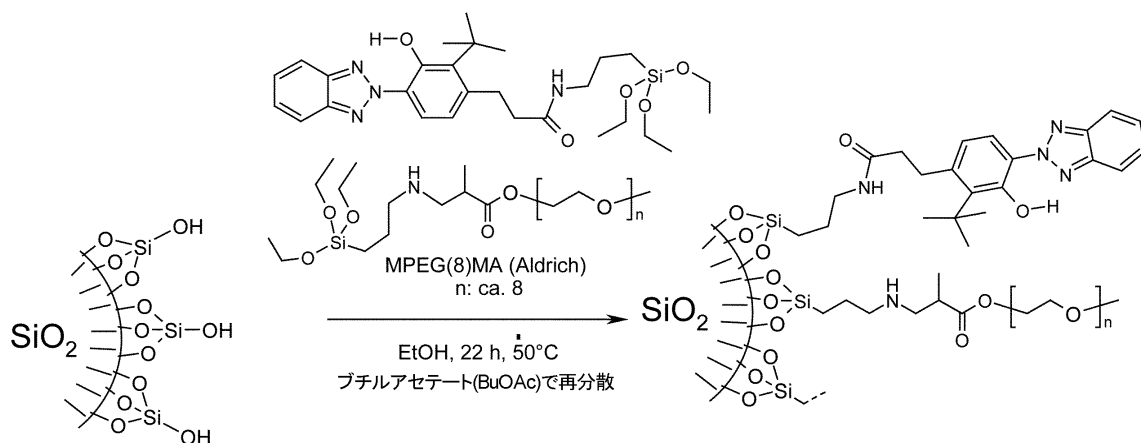
20

【0285】

実施例15: UV吸収剤およびポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(MPEG)で修飾したシリカナノ粒子の調製

【0286】

【化57】



30

40

【0287】

Ludox TMA (RTM) 分散体 (Aldrich) 50 gをエタノール100 mlと混合した。この混合物にポリエチレングリコールメチルエーテルトリエトキシシラン[ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(CAS 26915-72-0、Laporte Performance Chemicals、MW = 430 g/mol)からミカエル付加反応により3-アミノプロピルトリエトキシシランを用いて個別に調製] 22 g (51 mmol) およびUV吸収剤[アミド化反応によりベンズトリアゾール誘導体および3-アミノプロピルトリエトキシシランから個別に調製] 12.8 g (25.6 mmol)を室温で加えた。混合物を50 で20時間攪拌した。生成物を反応混合物

50

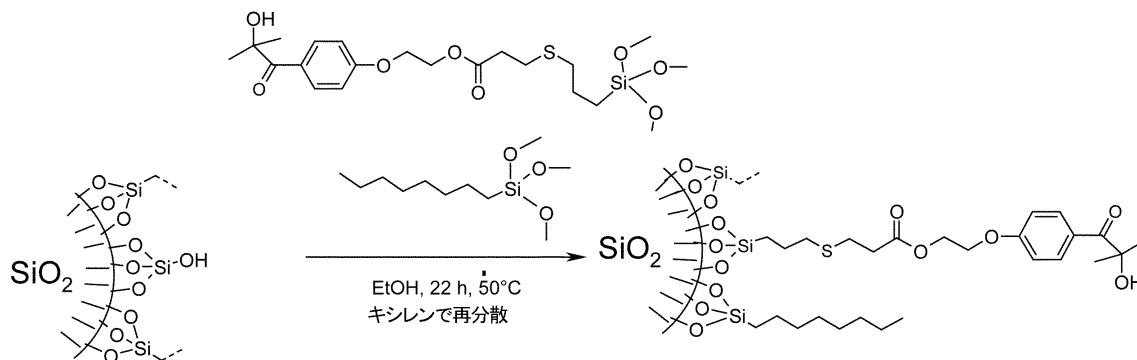
から沈殿させ、更なる遠心分離により分離した。生成物をブチルアセテート（BuOAc）に再分散した後、固形含有量 8.2 重量%を含む分散体を得た。熱重量測定（TGA；加熱速度：10 /分で 25～600）：重量損失：有機物質に対応して 29.7%。元素分析：実測値：C：17.31%、H：2.82%、N：2.49；有機含有量 30.4%に対応。DLS：平均直径 $d = 115$ nm。

【0288】

実施例 16：光開始剤およびオクチルで修飾したシリカナノ粒子の調製

【0289】

【化58】



【0290】

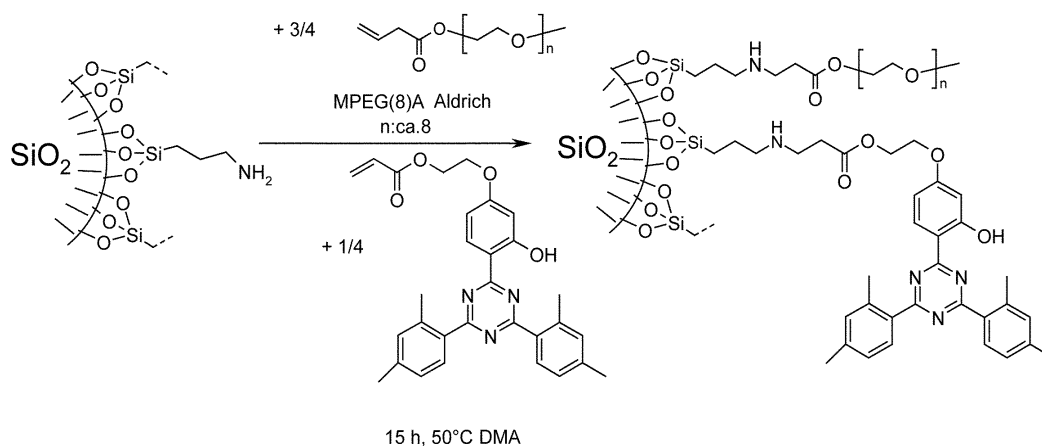
Ludox TMA (RTM) 分散体 (Aldrich) 100 g をエタノール 100 ml と混合した。この混合物に、光開始剤トリメトキシシラン [実施例 11 および上記スキーム参照] 4.4 g (9.6 mmol) およびオクチルトリメトキシシラン [CAS 2943-75-1, purum > 97% GC, Fluka] 16.6 g (67.3 mmol) を室温で加えた。混合物を 50 で 20 時間攪拌した。ヘキサン 150 ml を加えて生成物を沈殿させ、遠心分離により分離した。生成物をキシレンに再分散した後、固形含有量 28 重量%を含む分散体を得た。熱重量測定（TGA；加熱速度：10 /分で 25～600）：重量損失：有機物質に対応して 19.7%。元素分析：実測値：C：12.79%、H：2.18%、O：2.85%、S：0.69%；有機含有量 18.51%に対応。DLS：平均直径 $d = 33$ nm。

【0291】

実施例 17：UV 吸収剤およびポリ（エチレングルコール）メチルエーテル（MPEG）で修飾したシリカナノ粒子の調製

【0292】

【化59】



【0293】

UV 吸収剤アクリラート（上記構造式のスキーム参照）7.5 g (15 mmol) を、ジメ

10

20

30

40

50

チルアセトアミド (DMA) 120 ml に溶解した。この溶液に MPEG (8) アクリラート [ポリ (エチレングリコール) メチルエーテルアクリラート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW = 454 g/mol] 34 g (75 mmol) および実施例 1 の分散体 60 g を室温で加えた。反応混合物を 50 で 15 時間攪拌した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、黄色の油状物を得た。¹H-NMR により、生成物には残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。次に生成物をキシレン 35 ml に分散して、固形含有量 47.2 重量% を含む分散体 72 g を得た。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10 / 分で 50 ~ 800): 重量損失: 有機物質に対応して 73 %。元素分析: 実測値: C: 44.2 %、H: 6.2 %、N: 4.7 %、O: 14.6 %: 有機含有量 70 % に対応。DLS: 平均直径 d = 310 nm。

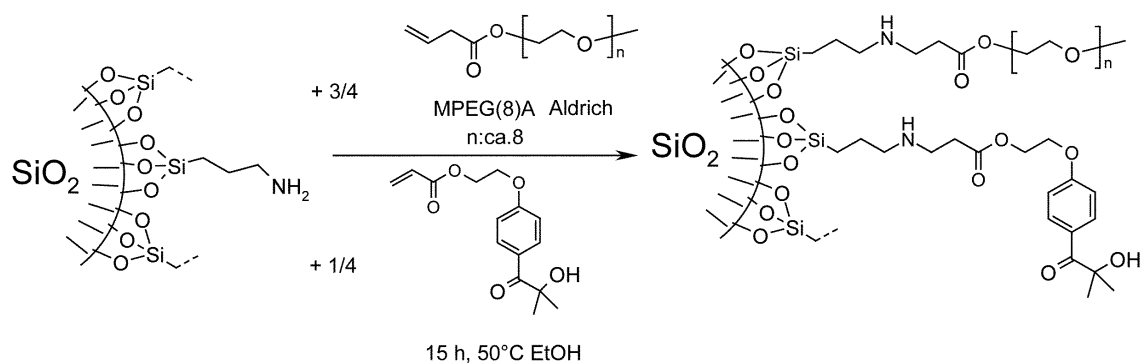
10

【0294】

実施例 18: 光開始剤およびポリ (エチレングリコール) メチルエーテル (MPEG) で修飾したシリカナノ粒子の調製

【0295】

【化60】



20

【0296】

光開始剤アクリラート (上記構造式のスキーム参照) 4.2 g (15 mmol) をエタノール 50 ml に溶解した。次に MPEG (8) アクリラート [ポリ (エチレングリコール) メチルエーテルアクリラート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW = 454 g/mol] 34 g (75 mmol) および実施例 1 の分散体 60 g を室温で加えた。反応混合物を 50 で 15 時間攪拌した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、無色の油状物を得た。¹H-NMR により、生成物には残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。次に生成物をブチルアセテート (BuOAc) 35 ml に分散して、固形含有量 48.8 重量% を含む分散体 64 g を得た。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10 / 分で 50 ~ 800): 重量損失: 有機物質に対応して 76.9 %。元素分析: 実測値: C: 44.7 %、H: 6.4 %、N: 2.6 %、O: 22.4 %: 有機含有量 76.1 % に対応。DLS: 平均直径 d = 250 nm。

30

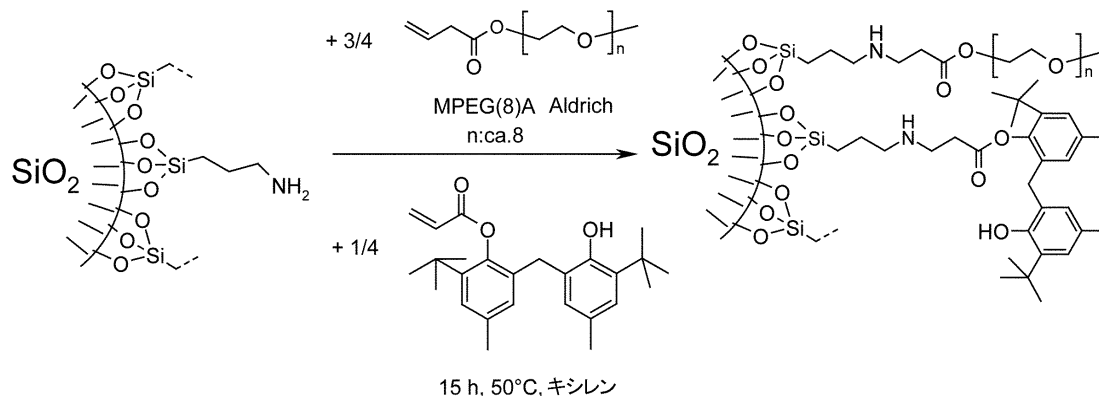
【0297】

実施例 19: 酸化防止剤およびポリ (エチレングリコール) メチルエーテル (MPEG) で修飾したシリカナノ粒子の調製

40

【0298】

【化 6 1】



10

【 0 2 9 9 】

酸化防止剤 Irganox 3052 (RTM) [Ciba Specialty Chemicals の市販品] 5.9 g (15 mmol) をキシレン 50 ml に溶解した。次に MPEG(8) アクリレート [ポリ(エチレングルコール)メチルエーテルアクリレート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW = 454 g/mol] 34 g (75 mmol) および実施例 1 の分散体 60 g を室温で加えた。反応混合物を 50 で 15 時間攪拌した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、黄色の油状物を得た。¹H-NMR により、生成物には残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。次に生成物をブチルアセテート (BuOAc) 50 ml に分散して、固形含有量 41.3 重量% を含む分散体 80 g を得た。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10 /分で 50 ~ 800): 重量損失: 有機物質に対応して 76.2 %。元素分析: 実測値: C: 48.5 %, H: 6.1 %, N: 2.2 %, O: 16.2 %; 有機含有量 72.6 % に対応。DLS: 平均直径 $d = 260$ nm。

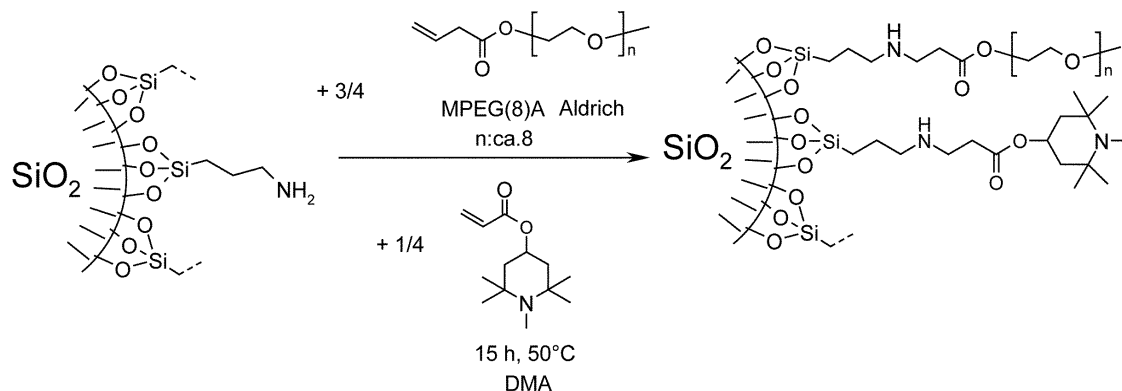
20

【 0 3 0 0 】

実施例 20: HALS およびポリ(エチレングルコール)メチルエーテル (MPEG) で修飾したシリカナノ粒子の調製

【 0 3 0 1 】

【化 6 2】



30

40

【 0 3 0 2 】

HALS (上記構造式の反応スキーム参照) 3.4 g (15 mmol)、MPEG(8) アクリレート [ポリ(エチレングルコール)メチルエーテルアクリレート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW = 454 g/mol] 34 g (75 mmol) および実施例 1 の分散体 60 g を室温で混合した。反応混合物を 50 で 15 時間攪拌した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、黄色の油状物を得た。¹H-NMR により、生成物には残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。次に生成物をブチルアセテート (BuOAc) 50 ml に分散して、固形含有量 41.3 重量% を含む分散体 80 g を得た。熱重量測定 (TGA; 加熱速度: 10 /分で 50 ~ 800): 重量損失: 有

50

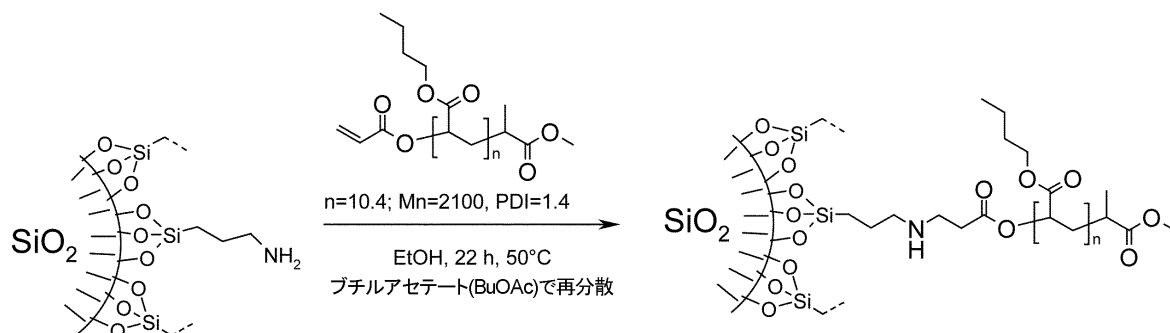
機物質に対応して74.8%。元素分析：実測値：C：43.4%、H：7.3%、N：2.4%、O：18.9%：有機含有量72.4%に対応。DLS：平均直径 $d = 151$ nm。

【0303】

実施例21：ポリ(n-ブチルアクリレート)で修飾したシリカナノ粒子の調製

【0304】

【化63】



10

【0305】

エタノール中の実施例1に従って調製した分散体200gに、アクリレート末端基を有するポリ(n-ブチルアクリレート)マクロモノマー[A. Muhl ebach, F. Rime J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 2003, 41, 3425; Mn=2100、Mw=2940]に従いATRP技術により合成]80.0g(38mmol)を加え、反応混合物を50で18時間攪拌した。次にロータリーエバポレータでエタノール/H₂Oを蒸発させて、この反応混合物の容量を約50mlに減らした。総量で200mlのヘキサンを加え、混合物を激しく攪拌し、二相に分離した。水性/エタノール性下相をロータリーエバポレータで真空下にて湿ったペースト状になるまで濃縮し、次にEtOH 350mlに再懸濁して、固形含有量25.7重量%を含む溶液506gを得た。熱重量測定(TGA;加熱速度:10/分で50~800):重量損失:有機物質に対応して21.5%。元素分析:実測値:C:11.47%、H:2.43%、N:2.70%:有機含有量18%に対応。動的光散乱(DLS):平均直径 $d = 64.5$ nm。

20

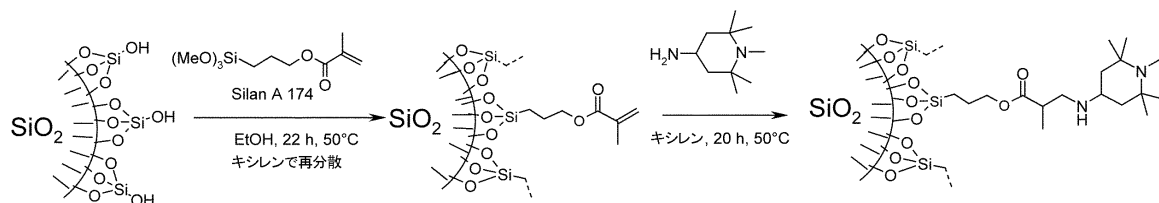
30

【0306】

実施例22：HALSで修飾したシリカナノ粒子の調製

【0307】

【化64】



40

【0308】

Ludox TMA(RTM)分散体(Aldrich)100gを、エタノール100mlと混合した。この混合物に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 A 174, CAS 2530-85-0, purum 99% GC, Fluka]16.7g(67.3mmol)を加え、混合物を50で22時間攪拌した。ヘキサン150mlを加えて生成物を沈殿させ、遠心分離により分離した。生成物をキシレン200ml中に再分散した後、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-アミノ-ピペリジン(GC純度:92%)11.4g(67.3mmol)を加え、混合物を50で20時間攪拌した。固形含有量25重量%を含むHALSで修飾したシリカナノ粒子の

50

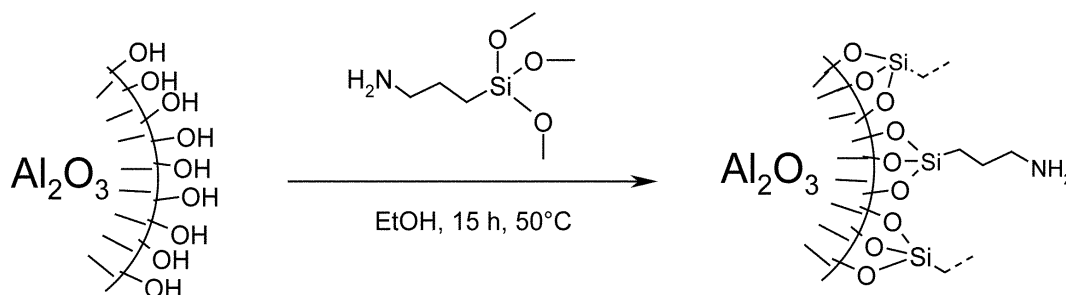
分散体を得た。DLS : $d = 47 \text{ nm}$ 。熱重量測定 (TGA ; 加熱速度 : $10^\circ \text{C} / \text{分}$ で $25 \sim 600^\circ \text{C}$) : 重量損失 : 有機物質に対応して 20.1% 。

【0309】

実施例 23 : 3 - アミノプロピルシランで修飾したアルミナナノ粒子

【0310】

【化65】



10

【0311】

アルミナナノ粒子 (Nyacol Corp., Nyacol Al20 DW、22% ナノアルミナ水中分散) 150 g を、エタノール (EtOH) 250 ml と混合した。この均一な混合物に、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (Fluka purum) 27 g を滴下した。添加した後、混合物を 50°C まで 15 時間加熱した。次にロータリーエバポレータで EtOH / H_2O を蒸発させてこの混合物の容量を約 1 L に減らした。得られた固体を EtOH に再分散し、 11.4 重量% の不透明な分散体とした。

20

【0312】

分析 :

熱重量測定 (TGA ; 加熱速度 : $10^\circ \text{C} / \text{分}$ で $50 \sim 800^\circ \text{C}$) : 重量損失 : 有機物質に対応して 27.9 重量%。

元素分析 : 実測値 : N : 4.16 重量% : 有機含有量 17.3 重量% に対応。TGA および EA の結果の相違は、無機マトリクスからの水の損失および熱処理中の表面における縮合工程からの水の生成による。

透過電子顕微鏡法 (TEM) : 個々の一次ナノ粒子として、平均直径 $50 \sim 60 \text{ nm}$ を得た。

30

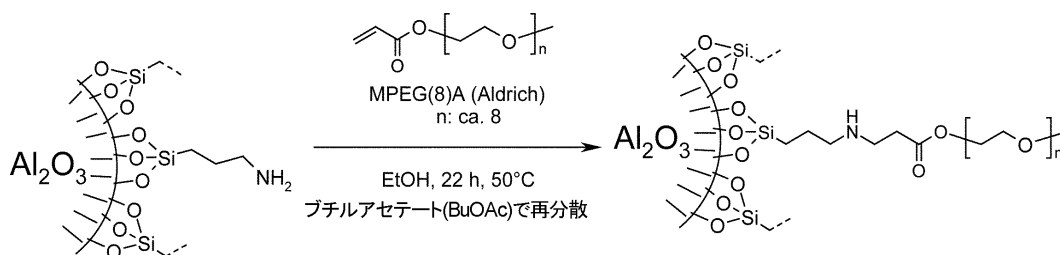
動的光散乱 (DLS) : 平均直径 $d = 164 \text{ nm}$ 。

【0313】

実施例 24 : ポリエチレングリコール (MPEG) で修飾したアルミナナノ粒子

【0314】

【化66】



40

【0315】

3 - アミノプロピルシランで修飾したアルミナナノ粒子分散体 (固形含有量 6.2 重量%) (実施例 23 に従って得られた) 50 g に、MPEG (8) アクリレート (ポリ (エチレングリコール) メチルエーテルアクリレート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW = 454) 4.24 g (9.3 mmol) を室温で加えた。混合物を 50°C で 15 時間撹拌した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、透明な樹脂を得た。 ¹

50

^1H -NMRにより、これには残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。次に生成物をBuOAc 100mlに分散して、7.8重量%分散体を得た。

【0316】

分析：

熱重量測定(TGA；加熱速度：10 /分で50～800)：重量損失：有機物質に対応して72.6重量%。

元素分析：実測値：N：1.7重量%、C：36.4重量%、H：6.7重量%。

動的光散乱(DLS)：平均直径 $d = 114\text{ nm}$ 。

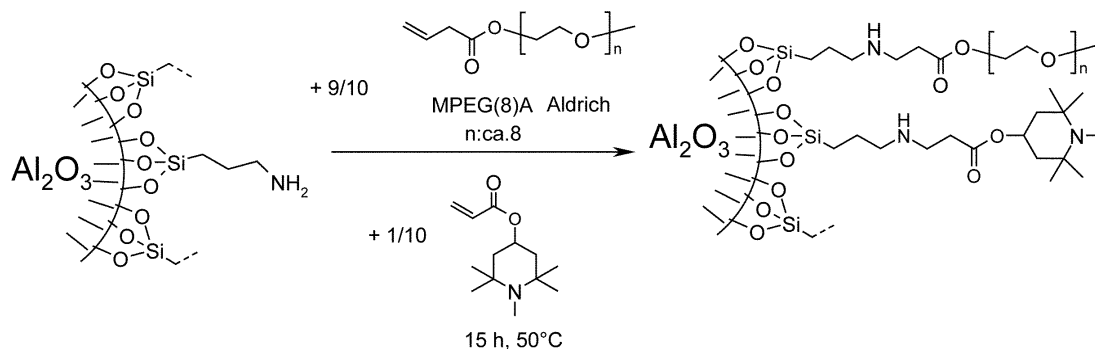
【0317】

実施例25：HALSおよびポリ(エチレングルコール)メチルエーテル(MPEG)で修飾したアルミナナノ粒子の調製

10

【0318】

【化67】



20

【0319】

HALS (上記構造式の反応スキーム参照) 0.39 g (1.7 mmol)、MPEG(8) アクリラート [ポリ(エチレングルコール)メチルエーテルアクリラート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW = 454 g/mol] 7.9 g (17.4 mmol) および実施例23の分散体 25 g (窒素 4.3重量%、固形含有量 25重量%) を室温で混合した。反応混合物を50 で15時間攪拌した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、黄色の樹脂を得た。 ^1H -NMRにより、生成物には残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。次に生成物をブチルアセテート(BuOAc)に分散して、固形含有量 22.4重量%を含む分散体を得た。熱重量測定(TGA；加熱速度：10 /分で50～800)：重量損失：有機物質に対応して77.8%。元素分析：実測値：C：41.3%、H：7.0%、N：1.7%に対応。DLS：平均直径 $d = 100\text{ nm}$ 。

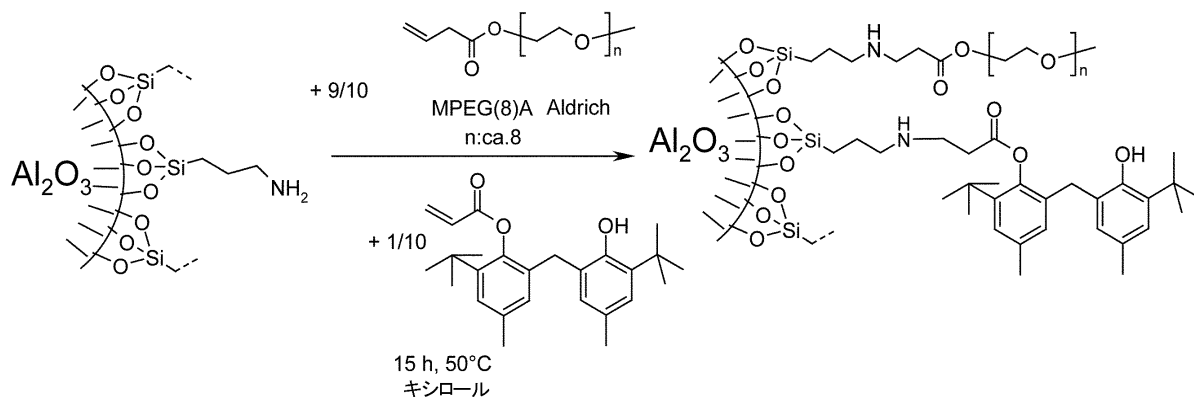
30

【0320】

実施例26：酸化防止剤およびポリ(エチレングルコール)メチルエーテル(MPEG)で修飾したアルミナナノ粒子の調製

【0321】

【化 6 8】



10

【 0 3 2 2 】

酸化防止剤（上記構造式の反応スキーム参照）0.69 g（1.7 mmol）を、キシロール 5 ml に溶解し、MPEG（8）アクリレート〔ポリ（エチレングルコール）メチルエーテルアクリレート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW = 454 g/mol〕7.9 g（17.4 mmol）および実施例 23 の分散体 25 g（窒素 4.3 重量%、固形含有量 25 重量%）を室温で混合した。反応混合物を 50 で 15 時間攪拌した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、透明な樹脂を得た。¹H-NMR により、生成物には残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。次に生成物をブチルアセテート（BuOAc）に分散して、固形含有量 30.8 重量%を含む分散体を得た。熱重量測定（TGA；加熱速度：10 /分で 50～800）：重量損失：有機物質に対応して 79.8%。元素分析：実測値：C：42.9%、H：6.9%、N：1.4%。DLS：平均直径 d = 105 nm。

20

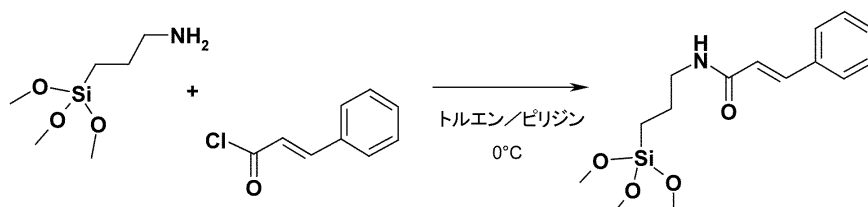
【 0 3 2 3 】

実施例 27：非修飾シリカナノ粒子と反応させたケイ皮酸アミド-3-プロピルトリメトキシシラン

a) ケイ皮酸アミド-3-プロピルトリメトキシシランの調製

【 0 3 2 4 】

【化 6 9】



【 0 3 2 5 】

トルエン 50 g に 0 の温度で溶解したケイ皮酸クロリド（シンナモイルクロリド、Fluka）10 g を含む溶液 A を、乾燥トルエン 50 g および乾燥ピリジン 60 g の混合物中の 3-アミノ-プロピル-トリメトキシシラン（APS、purum Fluka）12.2 g を含む溶液 B に 0 の温度で攪拌しながら加えた。淡黄色の生成物を沈殿させ、攪拌を 0 の温度で更に 2 時間、次に室温で 12 時間続けた。

40

【 0 3 2 6 】

反応混合物を脱イオン水 300 ml に注ぎ、黄色の有機相を洗浄して分離した。ロータリーエバポレータ内で 40 の温度（60 hPa）で溶媒（トルエン）を蒸発した後、残存溶媒を橙色の油状物から真空下（100 hPa）で、70 の温度にて 16 時間かけて除去した。

生成物 14.61 g を橙色の油状物として得た（理論値=18.57 g）。¹H-NMR および元素分析により構造を確認した：

50

計算値：C：58.22%、H：7.49%、N：4.53%、Si：9.08%、O：20.68%

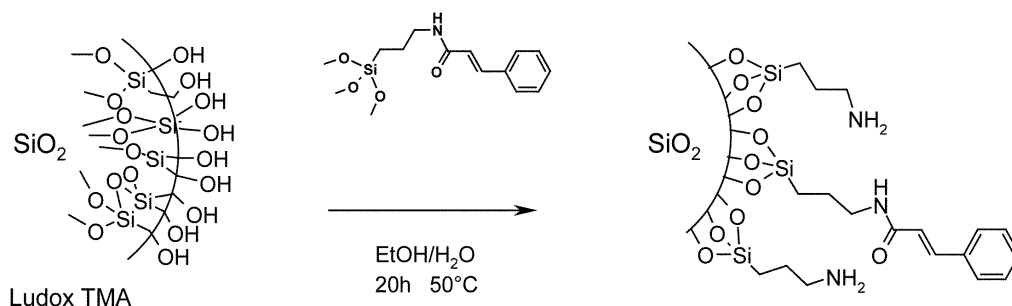
実測値：C：60.12%、H：6.66%、N：4.59%、Si：9.20%、O：19.43%

【0327】

b) ケイ皮酸アミド - 3 - プロピルトリメトキシシランのシリカナノ粒子との反応

【0328】

【化70】



10

【0329】

溶液C：

ケイ皮酸アミド - 3 - プロピルトリメトキシシラン（橙色の油状物）2 g を、エタノール 35 g に溶解した。この溶液をエタノール 70 g 中の Ludox TMA（コロイド状シリカ、脱イオン水中 34 重量% 懸濁液）20.3 g の溶液に、室温で激しく攪拌しながら約 5 秒以内に加えた。乳白色の懸濁液を攪拌し、50 の温度で 20 時間加熱し、続いて室温で更に 12 時間攪拌した。反応が完了した後、n - ヘキサン 80 g を加え、混合物が均一になるよう攪拌を 2 時間続けた。懸濁液を遠心分離し（4500 rpm）、得られた残存物をキシレン 160 g に再分散し、洗浄し、遠心分離し、抽出物が洗浄液中からなくなるまで 3 回再分散した（TLC により制御）。

白色のゲルを分離し、キシレンに分散した。

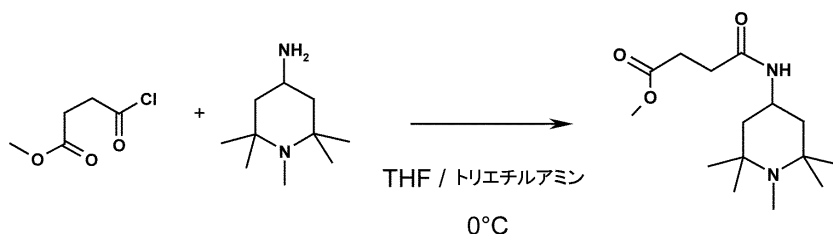
【0330】

実施例 28：ヒンダードアミン光安定剤で修飾したシリカナノ粒子の調製

a) コハク酸メチルエステルアミド - 4 - (2, 2, 6, 6) - テトラメチル - 1 - メチル - ピペリジンの調製

【0331】

【化71】



40

【0332】

テトラヒドロフラン（THF）10 g に 0 の温度で溶解したコハク酸メチルエステルクロリド（Fluka）2.4 g を含む溶液 A を、窒素下、乾燥テトラヒドロフラン（THF）10 g およびトリエチルアミン 1 g の混合物中に 4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - メチルピペリジン 3 g を含む溶液 B を 0 の温度で加え、続いて攪拌した。白色の生成物を沈殿させ、攪拌を更に 0 の温度で 2 時間、次に室温で 12 時間続けた。

溶媒を含む生成物を濾別し、白色の固体を THF 20 g で洗浄した。淡黄色の THF 溶液をロータリーエバポレータで 50 の温度（65 hPa）で溶媒から蒸発し、残存溶媒を

50

明橙色の油状物から真空下（100 hPa）で70 の温度で16時間除去した。

収率：4.35 g、橙色のペースト状物として得た。

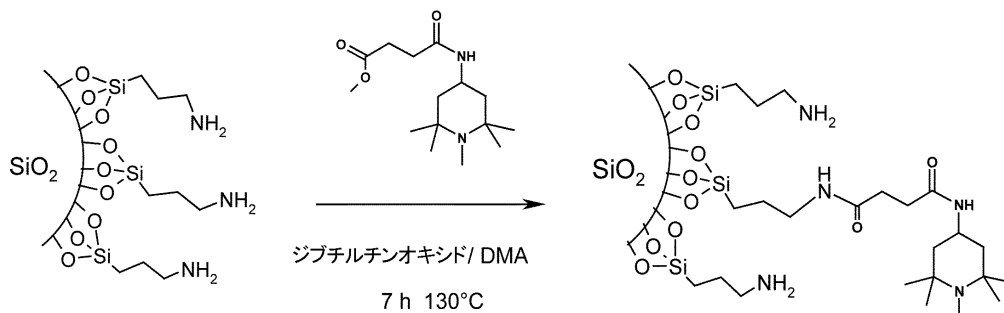
構造を、 ^1H -NMR、LC-MSおよびIRにより1559および1632 cm^{-1} の吸収度で確認した。

【0333】

b) ヒンダードアミン光安定剤で修飾したシリカナノ粒子の調製

【0334】

【化72】



10

【0335】

溶液C：

エタノール中の3-アミノプロピルシランで修飾したシリカナノ粒子の27.3%懸濁液22 gを、ジメチルアセトアミド（DMA）20 gと混合して均一にし、エタノールをロータリーエバポレータで50 の温度（85 hPa）で除去した。

この溶液を、コハク酸メチルエステル4-アミド-（2,2,6,6）-テトラメチル-1-メチル-ピペリジン（上記実施例参照）0.75 gおよびジメチルアセトアミド（DMA）10 gに溶解したジブチルスズオキシド0.12 gを含む混合物に攪拌しながら5秒以内に加えた。乳白色の反応混合物を攪拌し、130 の温度まで7時間加熱してメタノールを留去した。その後、混合物を室温まで冷却し、1時間攪拌し、テトラヒドロフラン（THF）70 gと合わせ、更に16時間攪拌した。懸濁液を遠心分離し（4500 rpm）、単離した生成物をテトラヒドロフラン80 gに再分散し、洗浄し、遠心分離した。得られた白色のゲルを分離し、キシレンに分散した。

熱重量測定（TGA；加熱速度：10 /分で25～800 ）：重量損失：有機物質に対応して24.7%。

元素分析：実測値：C：15.73%、H：3.54%、N：5.09%。

TEM：平均直径d = 60 nm（可視的な核）。

IRは、アミド結合に相当する1571～1650 cm^{-1} の弱い吸収帯を示した。

【0336】

上記の分散体を、最終的にポリ（エチレングルコール）メチルエーテルアクリレート [MPEG（8）アクリレート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW = 454]と50 で22時間反応させた。懸濁液を遠心分離し（4500 rpm）、単離した生成物をエタノールに再分散し、洗浄し、2回遠心分離した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、透明な油状物を得た。 ^1H -NMRにより、これには残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。

残存アミノ基を変換するために、異なるアクリレート類または酢酸無水物などの無水物と反応させることができる。

【0337】

実施例29：UV吸収剤で修飾したシリカナノ粒子の調製

a) 先駆体の調製

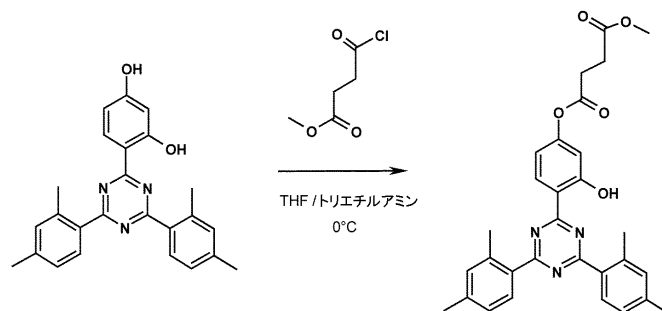
【0338】

20

30

40

【化 7 3】



10

【 0 3 3 9】

テトラヒドロフラン（THF）10 g 中に 0 の温度で溶解したコハク酸メチルエステルクロリド（Fluka）2.4 g を含む溶液 A を、窒素下、乾燥テトラヒドロフラン（THF）10 g およびトリエチルアミン 1 g の混合物中の UV 吸収剤（上記反応スキームに記載）6.37 g を含む溶液 B に 0 の温度で加え、続いて撹拌した。追加容量のトリエチルアミン 1 g を加え、撹拌を更に 0 の温度で 2 時間、次に室温で 16 時間続けた。

【 0 3 4 0】

生成混合物を脱イオン水 200 ml に注ぎ、4% 塩酸水溶液 3.26 g を加えて pH を 10.2 から 3.2 へ適合させた。混合物を 40 分間撹拌し、次に淡色の沈殿生成物を濾別し、水 200 ml で 3 回洗浄した。

20

残存水を淡褐色の生成物から真空下で 70 の温度（100 hPa）で 16 時間かけて除去した。

収率：7.75 g（理論値の 95%）

【 0 3 4 1】

¹H-NMR、UV-VIS および IR スペクトル分析により構造を確認した。

元素分析：

計算値：C：70.44%、H：5.71%、N：8.21%、O：15.64%

実測値：C：70.45%、H：5.77%、N：8.20%、O：15.96%

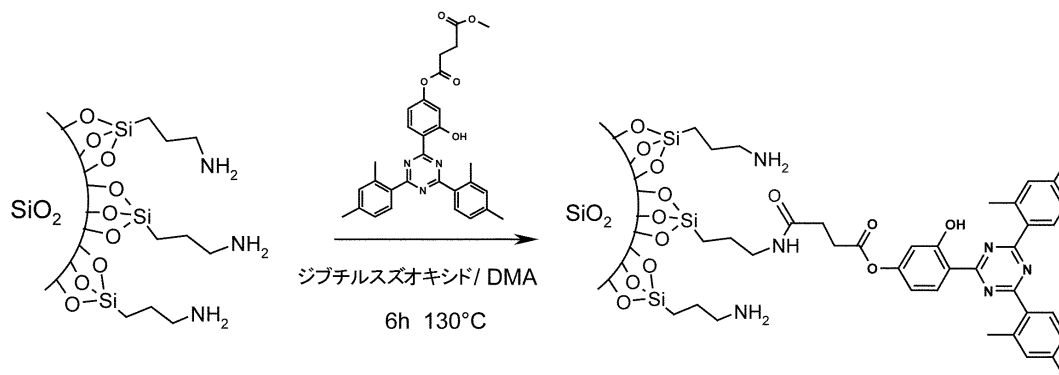
【 0 3 4 2】

b) UV 吸収剤で修飾したシリカナノ粒子の調製

30

【 0 3 4 3】

【化 7 4】



40

【 0 3 4 4】

溶液 C：

エタノール中の 3-アミノプロピルシランで修飾したシリカナノ粒子の 25% 懸濁液 24 g を、ジメチルアセトアミド（DMA）30 g と混合して均一にし、エタノールをロータリーエバポレータで 50 の温度（85 hPa）で除去した。

この溶液を、上記 a) に示されたように得られた UV 吸収剤 0.75 g およびジメチルアセトアミド（DMA）30 g に溶解したジブチルスズオキシド 0.05 g を含む混合物に

50

撈拌しながら5秒以内に加えた。乳白色の黄色を帯びた反応混合物を撈拌し、130の温度まで6時間加熱してメタノールを留去した。その後、混合物を室温まで冷却し、1時間撈拌し、テトラヒドロフラン(THF)140gと合わせ、30分間撈拌した。次にn-ヘキサン140gを加え、混合物を更に16時間撈拌した。懸濁液を遠心分離し(4500rpm)、単離した生成物をキシレン80gに再分散し、洗浄し、遠心分離した。得られた白色のゲルを分離し、キシレン中に10回以上分散した。

熱重量測定(TGA; 加熱速度: 10 /分で25~800): 重量損失: 有機物質に対応して18.5%。

元素分析: 実測値: C: 12.08%、H: 2.23%、N: 2.88%。

TEM: 平均直径d = ~50nm(可視的な核)

IRは、アミド結合に相当する1562~1644cm⁻¹の吸収帯を示した。

【0345】

上記の分散体を、最終的にポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート[MPEG(8)アクリレート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW = 454]と50で22時間反応させた。懸濁液を遠心分離し(4500rpm)、単離した生成物をエタノールに再分散し、洗浄し、2回遠心分離した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、透明な油状物を得た。¹H-NMRにより、これには残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。

残存アミノ基を変換するために、異なるアクリレート類または酢酸無水物などの無水物と反応させることができる。

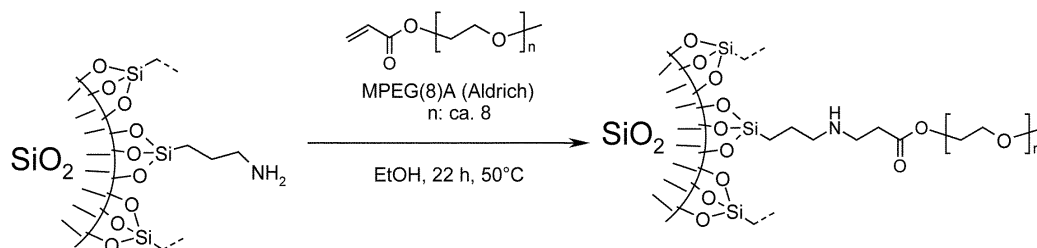
【0346】

実施例30: ヒンダードアミン光安定剤およびポリエチレングリコールで修飾したシリカナノ粒子の調製

a) 3-アミノプロピル/ポリエチレングリコール1:1で修飾したシリカナノ粒子の調製

【0347】

【化75】



【0348】

実施例1の分散体60gに、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート[MPEG(8)アクリレート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW = 454]17.94g(39.55mmol)を室温で加えた。混合物を50で22時間撈拌した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、透明な油状物を得た。¹H-NMRにより、これには残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。次に生成物をエタノールに分散して、固形含有量45.2重量%を含む分散体を得た。

【0349】

b) ヒンダードアミン光安定剤およびポリエチレングリコールで修飾したシリカナノ粒子の調製

【0350】

Chemical reaction scheme showing the synthesis of a functionalized silica surface. The starting material is a silica (SiO_2) surface with three amino-terminated silane groups. It reacts with a cyclic carbamate monomer (4-(2-(dimethylamino)ethyl)-2-oxo-1,3-dioxane-5-carboxylic acid methyl ester) in DMA at 130°C for 5 hours. The product is a silica surface where one amino group has been converted to a carbamate-linked polymer chain, while the other two amino groups remain unreacted. The number of repeating units in the polymer chain is denoted as $n \text{ ca. } 8$.

10

上記 a) に示したように、エタノール中の 3 - アミノプロピルシラン / M P E G - アミノプロピルシランで修飾したシリカナノ粒子 1 : 1 の 4 5 . 2 % 懸濁液 1 3 . 3 g を、ジメチルアセトアミド (D M A) 3 0 g と混合して均一にし、エタノールをロータリーエバポレータで 4 5 の温度 (7 0 hPa) で除去した。

この溶液を、ヒンダードアミン光安定剤（コハク酸メチルエステル 4 - アミド - （ 2 ， 2 ， 6 ， 6 ） - テトラメチル - 1 - メチル - ピペリジン；上記反応スキーム式参照） 1 g およびジメチルアセトアミド（DMA） 20 g に溶解したジブチルスズオキシド 60 mg を含

む混合物に、攪拌しながら 5 秒以内に加えた。黄色を帯びた反応混合物を攪拌し、130℃の温度まで 5 時間加熱してメタノールを留去した。その後、混合物を 50℃まで冷却し、テトラヒドロフラン (THF) 140 g および n - ヘキサン 140 g を合わせ、更に 16 時間攪拌した。懸濁液を遠心分離し (4500 rpm)、単離した生成物をキシレン 160 g に再分散し、洗浄し、2 回遠心分離した。得られた白色のゲルを分離し、キシレンに分散した。

熱重量測定 (TGA ; 加熱速度 : 10 / 分で 25 ~ 800) : 重量損失 : 有機物質に
対応して 33.9 %。

元素分析：実測値：C：21.72%、H：3.92%、N：5.25%。

TEM: 平均直径 $d = \sim 80 \text{ nm}$ (可視的な核)。

IRは、アミド結合に相当する $1555 \sim 1642 \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯を示した。

20

30

上記の分散体を、最終的にポリ（エチレングルコール）メチルエーテルアクリレート〔MPEG（8）アクリレート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW=454〕と50 で22時間反応させた。懸濁液を遠心分離し（4500rpm）、単離した生成物をエタノールに再分散し、洗浄し、2回遠心分離した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、透明な油状物を得た。¹H-NMRにより、これには残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。

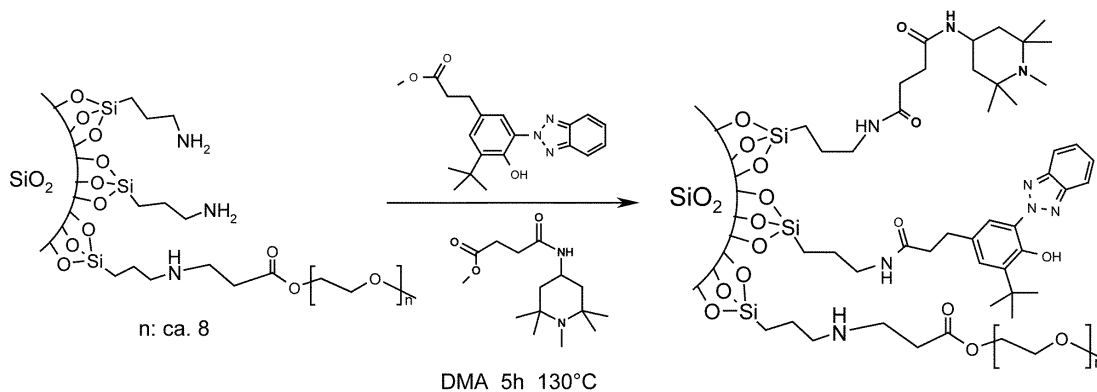
残存アミノ基を変換するために、異なるアクリラート類または酢酸無水物などの無水物と反応させることができる。

実施例 3 1 : ヒンダードアミン光安定剤、UV 吸収剤およびポリエチレングリコールで修飾したシリカナノ粒子の調製

40

【 0 3 5 4 】

【化 77】



10

【0355】

上記記載のエタノール中の3-アミノプロピルシラン/MPEG-アミノプロピルシラン1:1で修飾したシリカナノ粒子の45.2%懸濁液13.3gを、ジメチルアセトアミド(DMA)30gと混合して均一にし、エタノールをロータリーエバポレータで45

の温度(7.5hPa)で除去した。この溶液を、ヒンダードアミン光安定剤(コハク酸メチルエステル4-アミド-(2,2,6,6)-テトラメチル-1-メチル-ピペリジン;上記反応スキーム式参照)1g、ベンズトリアゾールUV吸収剤(上記反応スキーム式参照)1gおよびジメチルアセトアミド(DMA)20gに溶解したジブチルスズオキシド120mgを含む混合物に撹拌しながら5秒以内に加えた。黄色を帯びた反応混合物を撹拌し、130

20

の温度まで5時間加熱してメタノールを留去した。その後、混合物を50まで冷却し、テトラヒドロフラン(THF)200gおよびn-ヘキサン200gと合わせ、更に16時間撹拌した。懸濁液を遠心分離し(4500rpm)、単離した生成物をキシレン160gに再分散し、洗浄し、2回遠心分離した。得られたゲルを分離し、キシレンに分散した。

元素分析:実測値:C:23.37%、H:4.11%、N:5.58%。

TEM:平均直径d=~50nm(可視的な核)。

【0356】

上記の分散体を、最終的にポリ(エチレングルコール)メチルエーテルアクリレート[MPEG(8)アクリレート、CAS 32171-39-4、Aldrich、MW=454]と50で22時間反応させた。懸濁液を遠心分離し(4500rpm)、単離した生成物をエタノールに再分散し、洗浄し、2回遠心分離した。溶媒をロータリーエバポレータで蒸発して、透明な油状物を得た。¹H-NMRにより、これには残存アクリル性二重結合が残っていないことを検証した。

30

残存アミノ基を変換するために、異なるアクリレート類または酢酸無水物などの無水物と反応させることができる。

【0357】

実施例32:ポリウレタンコーティングの耐ひっかき性

a)ポリオール含有物の調製

40

Macrynol SM 510n(Solutiaより供給される60%体)54.8g、ブチルグリコールアセタート11.5g、Solvesso 100(Exxonから得た)4.70g、メチルイソブチルケトン5.68g、亜鉛オクトアート0.07gおよびBYK 300(Byk-Chemie、Germany、消泡剤)0.15gを混合して、ポリオール含有物76.9を得た。

【0358】

b)ポリウレタンコーティング耐ひっかき性:

実施例1~12に従って調製した、表面を官能基化したシリカナノ粒子分散体の特定量(表1参照)を、ポリオール含有物[実施例32a]7.7gに混合した。各シリカナノ粒子分散体の容量を、最終透明コート剤がSiO₂5重量%になるよう計算した。これ

50

らの製剤をDesmodur N 75 (RTM) (Bayerのイソシアナート) 2.8 gで処理した。続いて、得られた透明コート剤 (固体含有量50%) を、黒色のベースコートであらかじめコーティングされた鋼板 (10 cm × 30 cm) 上の厚さ40 μmの乾燥フィルムに透明なトップコートとして塗布した。塗布した後、透明コートを120 で45分間硬化した。

【0359】

コートされた板の耐ひっかき性を、以下の方法を使用して計測した：板の20°光沢を、硬化 (DIN 67 530) から48時間後に計測した。続いて板をDIN concept 55668に従って表1に示したサイクル数でAmtec Kistler装置により引掻いた。20°光沢を各試験板の引掻かれた領域で再び計測した。結果を表1

10

【0360】

【表1】

表 1:

実施例	サンプル	シリカ (重量%)	最初の 光沢	10サイクル 後の光沢	20サイクル 後の光沢
32a ^{a)}	—	—	84	76	71
32b ^{b)}	実施例 2	5	84	78	75
32c ^{b)}	実施例 4	5	85	81	74
32d ^{b)}	実施例 7	5	87	78	74
32e ^{b)}	実施例 13	5	86	80	78
32f ^{b)}	実施例 15	5	86	77	76
32g ^{b)}	実施例 19	5	86	77	73

20

30

【0361】

a) 比較例

b) 本発明に従う例

【0362】

実施例 33：引掻き抵抗コーティングの調製

以下の配合物を調製した：

	重量%	
Ebecryl 604 (HDDA中の75%エポキシアクリレート; Cytec)	89	
Sartomer SR 344 (ポリエチレングリコール400ジアクリレート; Cray Valley)	10	40
Ebecryl 350 (シリコンジアクリレート; Cytec)	1	

【0363】

上記配合物20 gを、実施例14 (対応する表面を官能基化されたシリカナノ粒子を含む) に従って得られた分散体18 gと混合した。

得られた均一配合剤を、150 μmスリットコーターにより白色ベースのチップボードに塗布した。コート剤を塗布したパネルを40 のオープンの中に10分間入れて、ナノ粒子分散体に混合した溶媒を蒸発した。コーティングを2個の80 W/cmの中圧水銀ランプでベルト速度5 m/分にてAETECのPPG装置を用いて硬化した。硬く、耐ひっかき性のあるコーティングを得た。

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/00 (2006.01) C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 9/06 (2006.01) C 0 8 K 9/06
C 0 8 F 2/48 (2006.01) C 0 8 F 2/48
- (72)発明者 ギーゼンベルク、トーマス
 スイス国、ツェーハー - 4 1 0 4 オーバーヴィル、シュタレンマットシュトラッセ 6
- (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 - 5 0 7 0 フリック、キルヒマットヴェーク 3 1
- (72)発明者 ユング、トゥニヤ
 ドイツ国、7 9 6 1 8 ラインフェルデン - ヘルテン、エッグベルクシュトラッセ 1 9
- (72)発明者 リーム、フランソワ
 スイス国、ツェーハー - 2 8 0 0、デレモン、リュ・デュ・2 3 - ジュアン 4 6
- (72)発明者 ミショ、ローラン
 フランス国、エフ - 6 8 4 8 0 プフェッターハオス、リュ・デュ・レシエスイ 6
- (72)発明者 ミュラー、マルティン
 ドイツ国、7 9 5 3 9 レールラッハ、ベルクシュトラッセ 4 0 アー
- (72)発明者 バウアー、ディディエ
 フランス国、エフ - 6 8 6 8 0 ケム、リュ・ドゥ・ガイシュピッツェン 1 2

審査官 安藤 達也

- (56)参考文献 特許第4 2 7 1 5 6 6 (J P , B 2)
 特開平 0 1 - 1 0 3 6 3 5 (J P , A)
 特開平 0 5 - 1 9 4 9 3 2 (J P , A)
 特開平 0 6 - 1 0 0 3 1 3 (J P , A)
 特開平 0 8 - 0 1 2 9 0 3 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 5 1 2 7 4 (J P , A)
 特開昭 6 0 - 0 4 2 4 3 7 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 0 0 1 1 1 (J P , A)
 特開平 0 8 - 3 1 9 4 0 0 (J P , A)
 特開昭 6 1 - 2 6 1 3 6 5 (J P , A)
 特開昭 6 0 - 2 4 0 7 6 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 2 3 5 0 1 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 3 6 3 4 3 8 (J P , A)
 特表 2 0 0 2 - 5 0 9 0 7 0 (J P , A)
 国際公開第 0 3 / 0 8 7 2 3 6 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 C 1 / 0 0 ~ C 0 9 C 3 / 1 2
 C 0 8 F 2 / 0 0 ~ C 0 8 F 3 0 1 / 0 0
 C 0 8 K 3 / 0 0 ~ C 0 8 K 1 3 / 0 8
 C 0 8 L 1 / 0 0 ~ C 0 8 L 1 0 1 / 1 6
 C 0 9 D 1 / 0 0 ~ C 0 9 D 2 0 1 / 1 0