

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5068746号  
(P5068746)

(45) 発行日 平成24年11月7日 (2012. 11. 7)

(24) 登録日 平成24年8月24日 (2012. 8. 24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 33/18 (2006. 01)

C O 1 B 33/18 Z

B 8 2 B 1/00 (2006. 01)

B 8 2 B 1/00

C O 8 L 101/00 (2006. 01)

C O 8 L 101/00

C O 8 K 9/06 (2006. 01)

C O 8 K 9/06

C O 1 B 13/14 (2006. 01)

C O 1 B 13/14 A

請求項の数 8 (全 88 頁)

(21) 出願番号 特願2008-512804 (P2008-512804)  
 (86) (22) 出願日 平成18年5月17日 (2006. 5. 17)  
 (65) 公表番号 特表2008-545606 (P2008-545606A)  
 (43) 公表日 平成20年12月18日 (2008. 12. 18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/062357  
 (87) 国際公開番号 W02006/125736  
 (87) 国際公開日 平成18年11月30日 (2006. 11. 30)  
 審査請求日 平成21年5月14日 (2009. 5. 14)  
 (31) 優先権主張番号 05104541.7  
 (32) 優先日 平成17年5月27日 (2005. 5. 27)  
 (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、4 0 5 7 バーゼル、クリベツ  
 クシュトラーセ 1 4 1  
 (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  
 (72) 発明者 ミュラー、マルティン  
 ドイツ国、7 9 5 3 9 レールラハ、ベル  
 クシュトラーセ 4 0 アー  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能化ナノ粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 ( 1 ) :

【化 1】



〔式中、

ナノ粒子は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の混合のナノ粒子であ  
 り、

$\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は、互いに独立して、水素、ナノ粒子表面 - O - または置換基であり、  
 $n$  は、1、2、3、4、5、6、7 または 8 であり、そして

$\text{Y}$  は、式 ( 2 a ) :

【化 2】



で示される基であり、

ここで、

10

20

B<sub>1</sub> は、直接結合または架橋員であり、そして

D<sub>1</sub> は、カチオン性染料の基、水溶性基を担持しないフタロシアニン染料の基、またはクマリン、ベンゾクマリン、キサンテン、ベンゾ〔a〕キサンテン、ベンゾ〔b〕キサンテン、ベンゾ〔c〕キサンテン、フェノキサジン、ベンゾ〔a〕フェノキサジン、ベンゾ〔b〕フェノキサジン、ベンゾ〔c〕フェノキサジン、ナフタルイミド、ナフトラクタム、アザラクトン、メチン、オキサジン、チアジン、ジケトピロロピロール、キナクリドン、ベンゾキサンテン、チオ-エピンドリン、ラクタムイミド、ジフェニルマレイミド、アセトアセトアミド、イミダゾチアジン、ベンゾアントロン、フタルイミド、ベンゾトリアゾール、ピリミジン、ピラジンおよびトリアジンからなる群より選択される蛍光染料の基であるか、或いは

Y は、式 (2b) :

【化3】



(2b)

で示される基であり、

ここで、

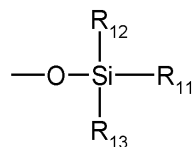
B<sub>2</sub> は、陰電荷を有する少なくとも1つの基を含む有機基であり、そして

D<sub>2</sub> は、モノアゾ、ジスアゾ、ポリアゾ、メチン、アザメチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、トリアミノトリアリールメタン、アジン、オキサジン、シアニンおよびアントラキノン染料からなる群より選択されるカチオン性染料である]

で示される共有結合基を表面に含み、

式 (16) :

【化7】



(16)

〔式中、

ナノ粒子は、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合のナノ粒子であり、

R<sub>11</sub> は、アミノ、メルカプトもしくはヒドロキシルにより置換されていてもよいおよび/または-O-、-S-、-N(R<sub>14</sub>)-、-CO-、-O-CO-もしくは-CO-O-により中断されていてもよい、C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルキルまたはC<sub>2</sub>~C<sub>24</sub>アルケニル；C<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルキル；C<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルケニル；またはそれぞれ架橋員を介して結合してもよい重合性基もしくはポリマーであり、

R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>は、互いに独立して、水素、ナノ粒子表面-O-または置換基であり、そして

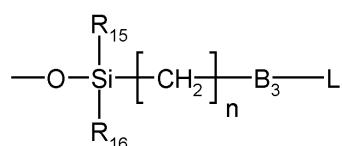
R<sub>14</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルである]

で示される共有結合基を表面に追加的に含む機能化ナノ粒子。

【請求項2】

式 (17) :

【化10】



(17)

〔式中、

ナノ粒子は、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合のナノ粒子であ

10

20

30

40

50

り、

$R_{15}$  および  $R_{16}$  は、互いに独立して、水素、ナノ粒子表面 - O - または置換基であり、

$n$  は、1、2、3、4、5、6、7 または 8 であり、

$B_3$  は、直接結合または架橋員であり、そして

$L$  は、安定剤の残基である]

で示される共有結合基を表面に追加的に含む、請求項 1 記載の機能化ナノ粒子。

【請求項 3】

$L$  が、立体障害アミン、2 - ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、2 - ヒドロキシフェニルベンゾフェノン、オキサリアニリド、2 - ヒドロキシフェニル - 4, 6 - ジアリールトリアジンまたは立体障害フェノール型からなる群より選択される

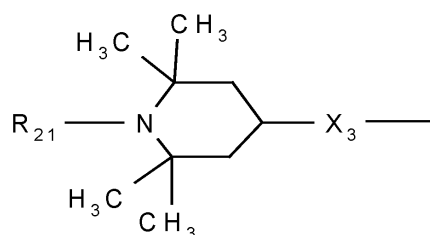
10

請求項 2 記載の機能化ナノ粒子。

【請求項 4】

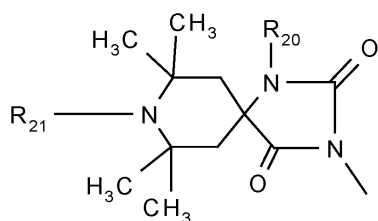
$L$  が、下記式：

【化 13】



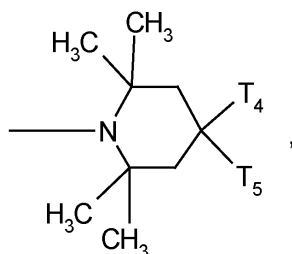
(18a)

20



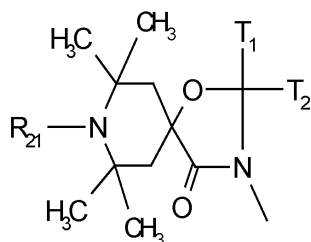
(18b)

30

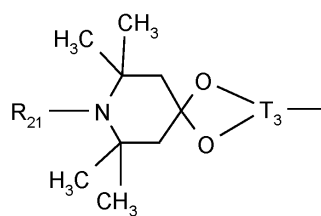


(18c)

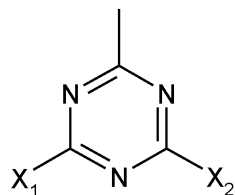
40



(18d)

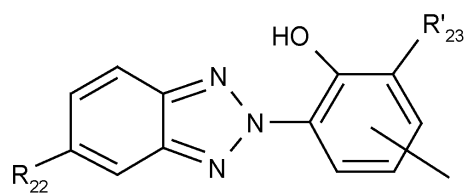


(18e)



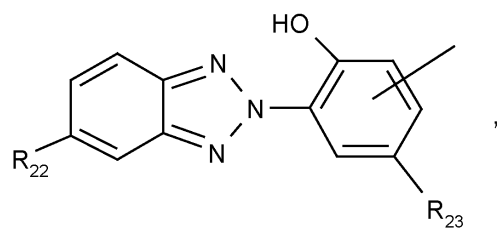
(18f)

10



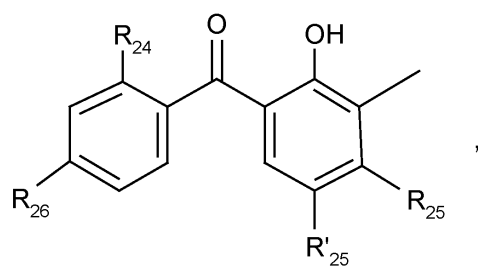
(18g)

20

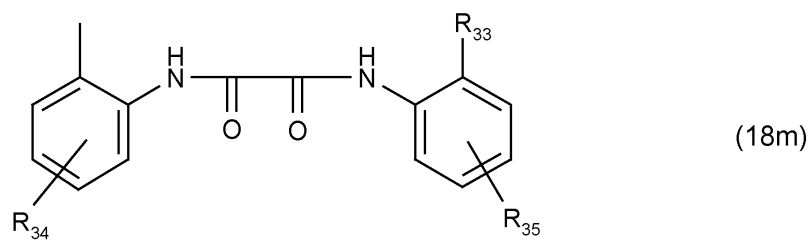
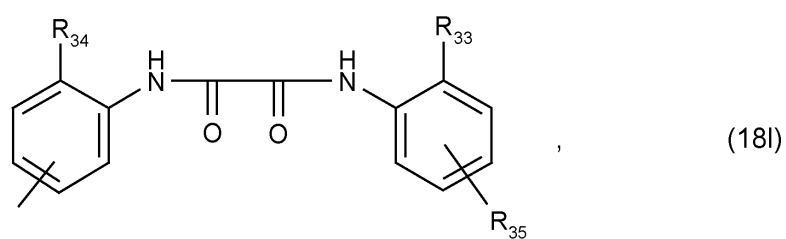
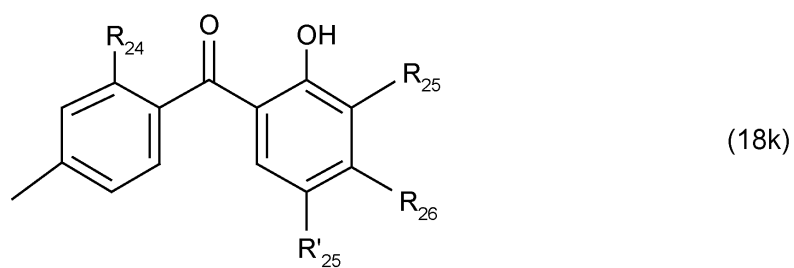
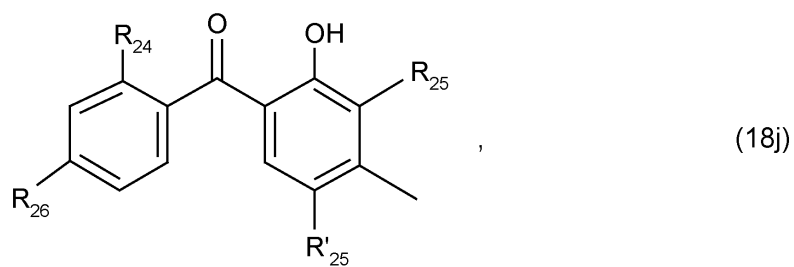


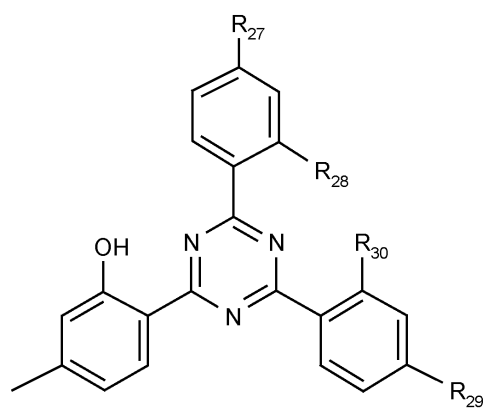
(18h)

30



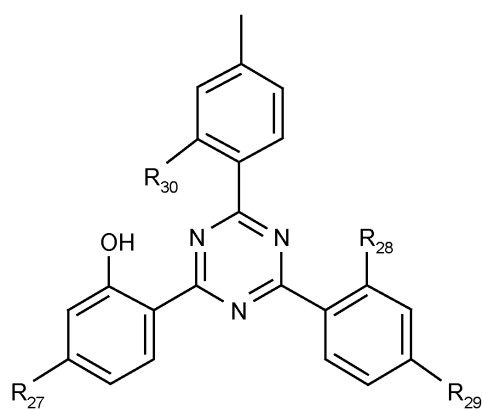
(18i)





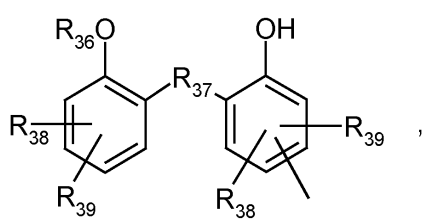
(18n)

10



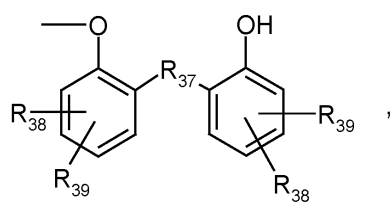
(18o)

20



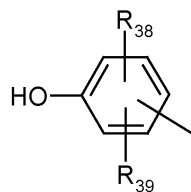
(18p)

30

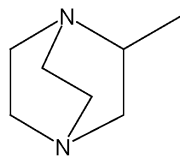


(18q)

40



(18r)



(18s)

10

で示される基であり、

ここで、

$R_{20}$  が、H、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、 $C_7 \sim C_{11}$  フェニルアルキル、 $C_2 \sim C_6$  アルコシアルキルまたは  $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルキルであり；

$R_{21}$  が、水素、オキシル、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、 $C_3 \sim C_8$  アルケニル、 $C_3 \sim C_8$  アルキニル、 $C_7 \sim C_{12}$  アラルキル、 $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$  ヒドロシアルコキシ、 $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルコキシ、 $C_7 \sim C_9$  フェニルアルコキシ、 $C_1 \sim C_8$  アルカノイル、 $C_3 \sim C_5$  アルケノイル、 $C_1 \sim C_{18}$  アルカノイルオキシ、ベンジルオキシ、グリシジルまたは基 -  $CH_2CH(OH) - G$  であり、G が、水素、メチルまたはフェニルであり、

20

$R_{22}$  が、H、Cl、 $C_1 \sim C_4$  アルキルまたは  $C_1 \sim C_4$  アルコキシであり；

$R_{23}$  が  $C_1 \sim C_{12}$  アルキルであり；

$R_{23}$  が、H または  $C_1 \sim C_{12}$  アルキルであり；

$R_{24}$  が、H または OH であり；

$R_{25}$  が、H、Cl、OH または  $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシであり；

$R_{25}$  が、H、Cl または  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり；

$R_{26}$  が、H、Cl、OH または  $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシであり；

$R_{27}$  および  $R_{29}$  が、互いに独立して、H、OH、Cl、CN、フェニル、 $C_1 \sim C_6$  アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシ、O により中断されているおよび/もしくは OH により置換されている  $C_4 \sim C_{22}$  アルコキシ、または  $C_7 \sim C_{14}$  フェニルアルコキシであり；

30

$R_{28}$  および  $R_{30}$  が、互いに独立して、H、OH、Cl、 $C_1 \sim C_6$  アルキルまたは  $C_1 \sim C_6$  アルコキシであり；

$R_{31}$  および  $R_{31}$  が、互いに独立して、 $R_{20}$  で示されている意味のうちの 1 つを有するか、または一緒になって、テトラメチレンもしくは - オキサメチレン、またはペンタメチレンもしくは - オキサメチレンを形成し；

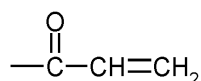
$R_{32}$  が、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、 $C_2 \sim C_4$  アルケニルまたはフェニルであり；

$R_{33}$ 、 $R_{34}$  および  $R_{35}$  が、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキルまたは  $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシであり；

40

$R_{36}$  が、水素または下記式：

【化 14】



であり、

$R_{37}$  が、 $C_1 \sim C_4$  アルキレンであり、

$R_{38}$  および  $R_{39}$  が、互いに独立して、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、

50

$T_1$  および  $T_2$  が、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、フェニル -  $C_1 \sim C_4$  アルキル、または非置換であるか、ハロゲン - もしくは  $C_1 \sim C_4$  アルキル置換のフェニルもしくはナフチルであるか、或いは  $T_1$  および  $T_2$  が、それらが結合している炭素原子と一緒に、 $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルカン環を形成し、

$T_3$  が、 $C_2 \sim C_8$  アルカントリイルであり、

$T_4$  が、水素、 $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシ、 $C_3 \sim C_8$  アルケニルオキシまたはベンジルオキシであり、

$T_5$  が、 $T_4$  と同じ意味を有するか、または  $T_4$  および  $T_5$  が、一緒になって - O -  $C_2 \sim C_8$  アルキレン - O - であるか、または

$T_4$  が水素である場合、 $T_5$  が、- OH もしくは -  $NR_{20}$  - CO -  $R_{32}$  であり；

10

$X_1$  が、式 (18a) の基であり、

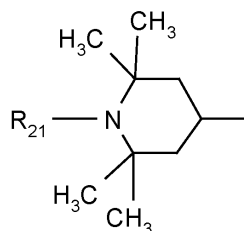
$X_2$  が、 $X_1$  と同じ意味を有するか、または  $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシもしくは -  $NR_{31}R_{31}$  であり；

$X_3$  が、直接結合、-  $NR_{20}$  -、-  $NX_6$  - もしくは - O - であるか、または式： - O - CO -  $X_5$  - CO - O -  $X_6$  の基であり；ここで

$X_5$  が、 $C_1 \sim C_{12}$  アルカントリイルであり、そして

$X_6$  が、下記式：

【化15】



20

で示される基である

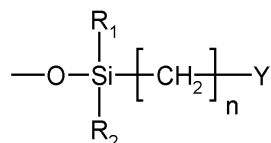
請求項2又は3記載の機能化ナノ粒子。

【請求項5】

式 (1)：

【化16】

30



(1')

〔式中、

ナノ粒子は、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  または  $SiO_2$  と  $Al_2O_3$  の混合のナノ粒子であり、

$R_1$  および  $R_2$  は、互いに独立して、水素、ナノ粒子表面 - O - または置換基であり、

$n$  は、1、2、3、4、5、6、7 または 8 であり、そして

40

$Y$  は、式 (2)：

【化17】



(2')

で示される基であり、

ここで、

$B_1$  は、直接結合または架橋員であり、そして

$D_1$  は、蛍光ペリレン染料の基である〕

で示される共有結合基を表面に含み、

機能化ナノ粒子が、請求項1で定義された式 (16) の共有結合基または請求項2で定

50



義された式(17)の基を表面に追加的に含む  
機能化ナノ粒子。

【請求項6】

(a)有機物質、および

(b)請求項1～5のいずれか1項記載の機能化ナノ粒子  
を含む組成物。

【請求項7】

追加的な添加剤が成分(a)および(b)の他に存在する、請求項6記載の組成物。

【請求項8】

有機物質の着色のための請求項1～5のいずれか1項記載の機能化ナノ粒子の使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な機能化ナノ粒子(functionalized nanoparticle)、有機物質、好ましくは合成ポリマーと新規な機能化ナノ粒子とを含む組成物、並びに有機物質のための着色材料としてのその使用に関する。

【0002】

ポリマーでの充填剤の使用は、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に改善をもたらすことを可能にする利点を有する。

【0003】

20

極めて小型の充填剤粒子(400nm未満)、いわゆるナノスケール充填剤を使用すると、ポリマーの機械的特性、長期安定性または難燃性を、マクロスケールの通常の充填剤粒子の20～50重量%と比較して、5～10重量%のかなり低い濃度で改善することができる。ナノスケール充填剤を含むポリマーは、光沢、加工時のより低い工具摩耗およびより良好な再生利用状態のような改善された表面品質を示す。ナノスケール充填剤を含む被覆および被膜は、改善された安定性、耐燃性、気体遮断性および引掻き抵抗性を示す。加えて、充填剤の改善された透明性および低い拡散性を達成することができる。

【0004】

ナノスケール充填剤は、高い表面エネルギーを有する極めて大きい表面を有する。したがって、ポリマー基質に対するナノスケール充填剤の表面エネルギーの低減および相溶化は、ポリマー中のナノスケール充填剤の凝集を回避するためおよび優れた分散を達成するために、通常のマクロスケール充填剤を用いるときよりもさらに重要である。

30

【0005】

WO-A-03/002652は、添加剤の機能化有機親和性ナノスケール充填剤の調製を開示する。

【0006】

現在、新規な機能化ナノ粒子の選択された群が、多様な基質の着色物質として特に有用であり、ナノ粒子が基質と相溶性があり、加えて、上記で提示したような有利な特性を示すことが発見されている。

【0007】

40

ポリマーまたは被覆において着色剤を使用することによって、多くの場合に着色剤の移行が起こり、例えば、隣接物質への望ましくない着色をもたらす。インクジェット印刷用途において、多くの場合にブリーディングが起こり、鮮明ではない印刷をもたらす。

【0008】

したがって、改善された特性を有する着色剤の必要性が依然として存在し、上記で記述した用途に特に有用である着色剤を提供することが、本発明の目的である。

【0009】

したがって、本発明は、式(1)：

【0010】

## 【化 1 8】



## 【 0 0 1 1 】

〔式中、

ナノ粒子は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の混合のナノ粒子であり、

$\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は、互いに独立して、水素、ナノ粒子表面 - O - または置換基であり、

$n$  は、1、2、3、4、5、6、7 または 8 であり、そして

Y は、式 (2a) :

## 【 0 0 1 2 】

## 【化 1 9】



## 【 0 0 1 3 】

で示される基であり、

ここで、

$\text{B}_1$  は、直接結合または架橋員であり、そして

$\text{D}_1$  は、カチオン性染料の基、水溶性基を担持しないフタロシアニン染料の基、またはクマリン、ベンゾクマリン、キサンテン、ベンゾ〔a〕キサンテン、ベンゾ〔b〕キサンテン、ベンゾ〔c〕キサンテン、フェノキサジン、ベンゾ〔a〕フェノキサジン、ベンゾ〔b〕フェノキサジン、ベンゾ〔c〕フェノキサジン、ナフタルイミド、ナフトラクタム、アザラクトン、メチン、オキサジン、チアジン、ジケトピロロピロール、キナクリドン、ベンゾキサンテン、チオ - エピンドリン、ラクタムイミド、ジフェニルマレイミド、アセトアセトアミド、イミダゾチアジン、ベンゾアントロン、フタルイミド、ベンゾトリアゾール、ピリミジン、ピラジンおよびトリアジンからなる群より選択される蛍光染料の基であるか、或いは

Y は、式 (2b) :

## 【 0 0 1 4 】

## 【化 2 0】



## 【 0 0 1 5 】

で示される基であり、

ここで、

$\text{B}_2$  は、陰電荷を有する少なくとも 1 つの基を含む有機基であり、そして

$\text{D}_2$  は、モノアゾ、ジスアゾ、ポリアゾ、メチン、アザメチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、トリアミノトリアリールメタン、アジン、オキサジン、シアニンおよびアントラキノン染料からなる群より選択されるカチオン性染料である〕

で示される共有結合基を表面に含む機能化ナノ粒子に関する。

## 【 0 0 1 6 】

$\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は、互いに独立して、水素； - O - もしくは - S - により中断されていてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$  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； - OR<sub>5</sub>；下記式：

## 【 0 0 1 7 】

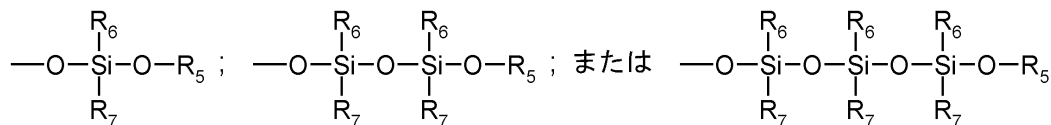
10

20

30

40

## 【化 2 1】



## 【0018】

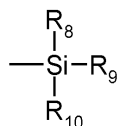
であり、

R<sub>5</sub> は、水素； - O - もしくは - S - により中断されていてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキル； C<sub>2</sub> ~ C<sub>24</sub> アルケニル；フェニル； C<sub>7</sub> ~ C<sub>9</sub> フェニルアルキル；下記式：

10

## 【0019】

## 【化 2 2】



## 【0020】

またはナノ粒子表面であり、

R<sub>6</sub> および R<sub>7</sub> は、互いに独立して、水素； - O - もしくは - S - により中断されていてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキル； C<sub>2</sub> ~ C<sub>24</sub> アルケニル；フェニル； C<sub>7</sub> ~ C<sub>9</sub> フェニルアルキル；または - OR<sub>5</sub> であり、そして

20

R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> および R<sub>10</sub> は、互いに独立して、水素； - O - もしくは - S - により中断されていてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキル； C<sub>2</sub> ~ C<sub>24</sub> アルケニル；フェニルまたは C<sub>7</sub> ~ C<sub>9</sub> フェニルアルキルである。

## 【0021】

C<sub>1</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキルとしての R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> および R<sub>10</sub> は、分岐鎖または非分岐鎖の基であることができ、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、イソヘプチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル、1 - メチルヘプチル、3 - メチルヘプチル、n - オクチル、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。アルキル基は、非中断であってもよいが、または - O - もしくは - S - により中断されていてもよい。 - O - または - S - により中断されている C<sub>2</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキル、特に C<sub>3</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキルのようなアルキル基は、例えば、CH<sub>3</sub> - O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、CH<sub>3</sub> - S - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、CH<sub>3</sub> - O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、CH<sub>3</sub> - O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、CH<sub>3</sub> - (O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - )<sub>2</sub>O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、CH<sub>3</sub> - (O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - )<sub>3</sub>O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - または CH<sub>3</sub> - (O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - )<sub>4</sub>O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - である。

30

40

好ましくは、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、特に C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキルである、アルキル基は、非中断であってもよいが、または - O - により中断されていてもよい。

## 【0022】

炭素原子 2 ~ 24 個を有するアルケニルとしての R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> および R<sub>10</sub> は、直鎖または分岐鎖の基であることができ、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。好ましいもの

50

は、3～18個、特に3～12個、例えば3～6個、特に3～4個の炭素原子を有するアルケニルである。

【0023】

C<sub>7</sub>～C<sub>9</sub> フェニルアルキルとしてのR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>は、例えば、ベンジル、 $\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$ 、 $\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ または2-フェニルエチルである。好ましくはベンジルである。

【0024】

R<sub>5</sub>は、好ましくは、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面、もしくはSiO<sub>2</sub>表面であり、特にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面、またはSiO<sub>2</sub>表面である。R<sub>5</sub>にとって極めて好ましい意味はSiO<sub>2</sub>表面である。

10

【0025】

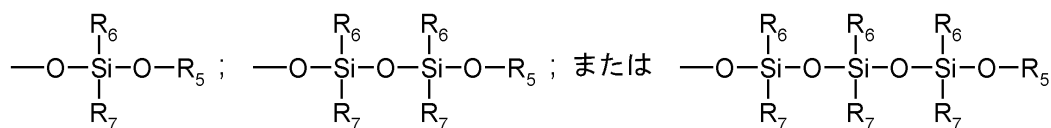
R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>は、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、特にメチルである。

【0026】

好ましくは、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は—OR<sub>5</sub>；下記式：

【0027】

【化23】



20

【0028】

であり、特に式：—OR<sub>5</sub>の基であり、ここでR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>には、上記の意味および選択肢が適用される。

【0029】

より好ましくは、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、式：—OR<sub>5</sub>の基であり、ここでR<sub>5</sub>は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面、またはSiO<sub>2</sub>表面、特にSiO<sub>2</sub>表面である。

【0030】

nは、好ましくは2、3または4、特に3である。

30

【0031】

B<sub>1</sub>は、例えば、直接結合、—NH—SO<sub>2</sub>—、—NH—CO—、—NH—CO—NH—CO—、または—O—、—S—、—N(R<sub>3</sub>)—、—CO—、—O—CO—、—CO—O—、—N(R<sub>3</sub>)—CO—および—CO—N(R<sub>3</sub>)—からなる群より選択される少なくとも1つの基により結合してもよいおよび/または中断されててもよいC<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>アルキレンであり、ここでR<sub>3</sub>は、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルまたはヒドロキシル置換C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルである。好ましくは、R<sub>3</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキルであり、特に水素またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルである。R<sub>3</sub>にとって極めて好ましい意味は水素である。

【0032】

好ましくは、B<sub>1</sub>は、直接結合、—NH—SO<sub>2</sub>—、—NH—CO—、—NH—CO—NH—CO—、または—O—、—S—、—NH—、—CO—、—O—CO—、—CO—O—、—NH—CO—および—CO—NH—からなる群より選択される少なくとも1つの基により結合してもよいおよび/または中断されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>アルキレンである。

40

【0033】

B<sub>1</sub>にとって極めて好ましい意味は、直接結合、—NH—SO<sub>2</sub>—、—NH—CO—、—NH—CO—NH—CO—、または式：—A<sub>1</sub>—C<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>アルキレン—A<sub>2</sub>—の架橋員であり、ここでC<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>アルキレンは、上記で提示したように非中断であることができるかまたは中断されていることができ、A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>は、直接結合または上記に

50

提示された基である。A<sub>1</sub>にとって好ましい意味は、-O-、-S-、-NH-、-NH-CO-または-O-CO-、特に-NH-または-NH-CO-、より好ましくは-NH-である。A<sub>2</sub>にとって好ましい意味は、直接結合、-O-、-S-、-NH-、-CO-O-または-CO-NH-、特に、直接結合、-O-、-CO-O-または-CO-NH-である。C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルキレンとしては、非中断であるか、または-O-、-NH-、-CO-、-CO-O-および-CO-NH-、特に-O-、-NH-および-CO-O-からなる群より選択される少なくとも1つの基、より好ましくは-CO-O-により中断されていることが好ましい。

#### 【0034】

B<sub>1</sub>にとって重要な意味は、直接結合、-NH-SO<sub>2</sub>-または式：-A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルキレン-A<sub>2</sub>-の架橋員、特に直接結合または式：-A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルキレン-A<sub>2</sub>-の架橋員、より好ましくは直接結合である。

10

#### 【0035】

B<sub>1</sub>の例は、直接結合または-NH-SO<sub>2</sub>-、-NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-、-NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-CO-NH-、-NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-CO-O-もしくは-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-O-である。

#### 【0036】

陰電荷を有するB<sub>2</sub>における基の例としては、カルボキシ、スルホまたはスルフェート基を記述することができる。

20

#### 【0037】

B<sub>2</sub>は、例えば、-O-、-S-、-N(R<sub>4</sub>)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R<sub>4</sub>)-CO-および-CO-N(R<sub>4</sub>)-からなる群より選択される少なくとも1つの基により結合してもよいおよび/または中断されていてもよく、かつ非置換であるか、またはヒドロキシ、カルボキシ、スルホもしくはスルフェートにより置換されている、C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルキルであり、

R<sub>4</sub>は、水素、または非置換であるか、ヒドロキシ、カルボキシ、スルホもしくはスルフェートにより置換されているC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルであり、そして

B<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>のアルキル基の少なくとも1つは、カルボキシ、スルホまたはスルフェート基、特にカルボキシまたはスルホ基を含む。

30

#### 【0038】

R<sub>4</sub>は、好ましくは、水素、または非置換であるか、カルボキシ、スルホもしくはスルフェート基により、特にカルボキシもしくはスルホ基、より好ましくはスルホ基により置換されているC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキルである。R<sub>4</sub>にとって極めて好ましい意味は水素である。

#### 【0039】

B<sub>2</sub>のアルキル基としては、-O-、-S-、-N(R<sub>4</sub>)-、-N(R<sub>4</sub>)-CO-または-O-CO-により、特に-N(R<sub>4</sub>)-または-N(R<sub>4</sub>)-CO-により結合していることが好ましい。アルキル基は、好ましくは、非中断であるか、または-N(R<sub>4</sub>)-もしくは-O-、特に-O-により中断されている。

40

#### 【0040】

B<sub>2</sub>の重要な基は、-O-、-S-、-N(R<sub>4</sub>)-、-N(R<sub>4</sub>)-CO-または-O-CO-により、特に-N(R<sub>4</sub>)-または-N(R<sub>4</sub>)-CO-により結合し、非中断であるか、または-N(R<sub>4</sub>)-もしくは-O-、特に-O-により中断されており、非置換であるか、またはヒドロキシ、カルボキシ、スルホもしくはスルフェートにより置換されている、C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルキルであり、

R<sub>4</sub>は、水素、または非置換であるか、カルボキシ、スルホもしくはスルフェートにより置換されているC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキルであり、そして

B<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>のアルキル基の少なくとも1つは、カルボキシ、スルホまたはスルフェート基、特にカルボキシまたはスルホ基を含む。

50

## 【 0 0 4 1 】

B<sub>2</sub> の非常に重要な基は、- N ( R<sub>4</sub> ) - または - N ( R<sub>4</sub> ) - C O - により結合し、非中断であるか、または - O - により中断され、非置換であるか、またはヒドロキシ、カルボキシもしくはスルホにより置換されている、C<sub>1</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキル基であり、そして R<sub>4</sub> は、水素、または非置換であるか、カルボキシもしくはスルホにより置換されている C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキルであり、そして

B<sub>2</sub> および R<sub>4</sub> のアルキル基の少なくとも 1 つは、カルボキシまたはスルホ基を含む。

## 【 0 0 4 2 】

D<sub>1</sub> は、好ましくは、キサンテン、ベンゾキサンテン、ナフタルイミド、ジケトピロロピロールまたはフタロシアニン染料から誘導され、特に、キサンテン、ベンゾキサンテン、ナフタルイミド、またはジケトピロロピロール染料から誘導される。好ましくは、対応する蛍光染料である。

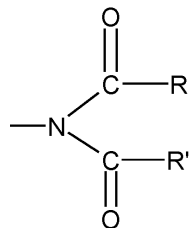
10

## 【 0 0 4 3 】

D<sub>1</sub> にとって極めて好ましい基は、式 ( 3 ) :

## 【 0 0 4 4 】

## 【 化 2 4 】



(3)

20

## 【 0 0 4 5 】

( 式中、R および R' は、式 : - N ( C O - )<sub>2</sub> の残基と一緒にあって、ベンゾキサンテンまたはナフタルイミド染料の基を形成する ) で示されるものである。

## 【 0 0 4 6 】

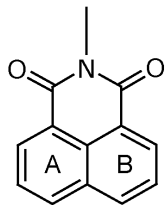
式 ( 3 ) のそのような基の例は以下である。

- ナフタルイミド染料 :

30

## 【 0 0 4 7 】

## 【 化 2 5 】



(4)

## 【 0 0 4 8 】

から誘導される基であり、

40

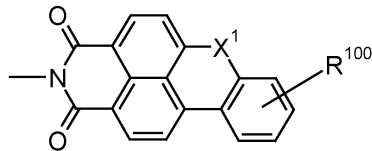
ここで、

環 A および B は、非置換であることができるか、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルコキシ、アミノ、モノ - もしくはジ ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> ) アルキル ) アミノ、ハロゲンまたはスルホにより置換されていることができる。

- ベンゾキサンテン染料 :

## 【 0 0 4 9 】

## 【化 2 6】



(5)

## 【 0 0 5 0】

から誘導される基であり、

ここで

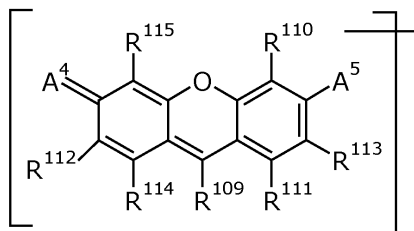
$R^{100}$  は、 $C_{1-8}$  アルキル、 $C_{1-8}$  アルコキシ、 $C_{1-8}$  チオアルキル、アミノ 10  
、モノ - もしくはジ ( $C_{1-8}$  アルキル) アミノまたはハロゲンであり、そして、

X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$  または  $-N(R^{101})-$  であり、ここで  $R^{101}$  は  
、 $C_{1-8}$  アルキル、ヒドロキシ -  $C_{1-8}$  アルキルまたは  $C_{6-10}$  アリールである。

更に、 $D_1$  にとって極めて好ましい基は、 $D_1$  が、キサンテン染料：

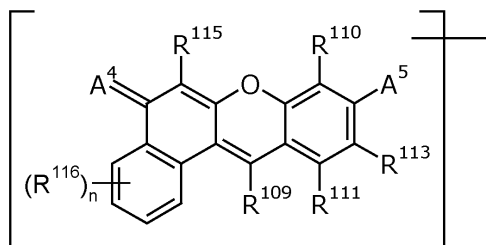
## 【 0 0 5 1】

## 【化 2 7】



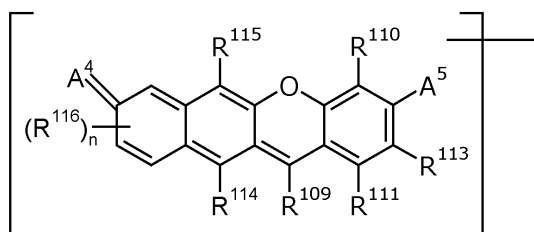
(6),

20

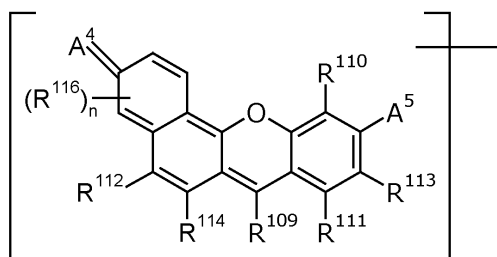


(7),

30



(8), または



(9)

40

## 【 0 0 5 2】

から誘導されるものであり、

ここで、

$A^4$  は、 $O$ 、 $N-Z^1$  または  $N(Z^1)_2$  を表し、ここで  $Z^1$  は、 $H$  または  $C_1 \sim C_8$  50

アルキルであり、

$A^5$  は、 $-OH$  または  $-N(Z^2)_2$  を表し、ここで  $Z^2$  は、 $H$  または  $C_1 \sim C_8$  アルキルであり、

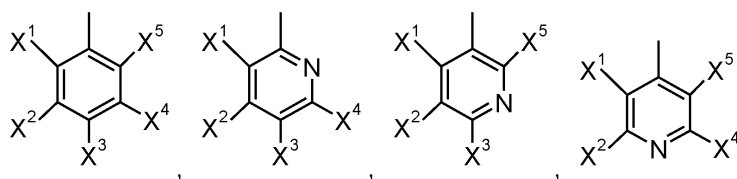
$n$  は、1、2、3 または 4 であり、

$R^{110}$ 、 $R^{111}$ 、 $R^{112}$ 、 $R^{113}$ 、 $R^{114}$ 、 $R^{115}$  および  $R^{116}$  は、互いに独立して、 $H$ 、ハロゲン、シアノ、 $CF_3$ 、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルキルチオ、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシ、フェニル、ナフチルおよびヘテロアリールから選択され；ここで、 $R^{110} \sim R^{116}$  のいずれかのアルキル部分は、ハロゲン、カルボキシ、スルホ、アミノ、モノ - もしくはジ ( $C_1 \sim C_8$  アルキル) アミノ、 $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、シアノ、ハロアセチルまたはヒドロキシより場合により置換されており； $R^{110} \sim R^{116}$  のいずれかのフェニル、ナフチルまたはヘテロアリール部分は、ハロゲン、シアノ、カルボキシ、スルホ、ヒドロキシ、アミノ、モノ - もしくはジ ( $C_1 \sim C_8$ ) アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルキルチオおよび  $C_1 \sim C_8$  アルコキシからなる群より選択される 1 ~ 4 つの置換基により場合により置換されており；

$R^{109}$  は、ハロゲン、シアノ、 $CF_3$ 、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_2 \sim C_8$  アルケニル、 $C_2 \sim C_8$  アルキニル、フェニル、ナフチル、または下記式：

【0053】

【化28】



【0054】

を有するヘテロアリールであり、

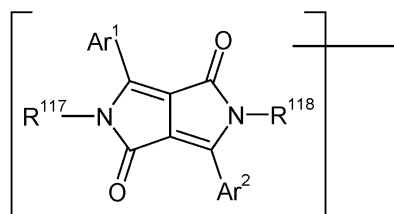
ここで、

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  および  $X^5$  は、互いに独立して、 $H$ 、ハロゲン、シアノ、 $CF_3$ 、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$  アルキルチオ、 $C_2 \sim C_8$  アルケニル、 $C_2 \sim C_8$  アルキニル、 $SO_3H$  および  $CO_2H$  からなる群より選択される。追加的に、 $X^1 \sim X^5$  のいずれかのアルキル部分は、ハロゲン、カルボキシ、スルホ、アミノ、モノ - もしくはジ ( $C_1 \sim C_8$  アルキル) アミノ、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシ、シアノ、ハロアセチルまたはヒドロキシにより更に置換されていることができる。場合により、 $X^1 \sim X^5$  の任意の 2 つの隣接する置換基は、一緒になって、ハロゲン、シアノ、カルボキシ、スルホ、ヒドロキシ、アミノ、モノ - もしくはジ ( $C_1 \sim C_8$  アルキル) アミノ、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルキルチオおよび  $C_1 \sim C_8$  アルコキシから選択される 1 ~ 4 つの置換基により場合により更に置換されているフェニル環のような縮合芳香族環を形成することができる。特定の実施態様において、上記の式（並びに本明細書における他の式）のキサンテン着色剤は、異性または互変異性形態で存在し、これは本発明に含まれる。

- 式 (10) :

【0055】

【化29】



(10)

10

20

30

40

50



## 【0056】

で示されるジケトピロロピロールから誘導される基であり、  
ここで、

$R^{117}$  および  $R^{118}$  は、互いに独立して、有機基であり、そして、

$Ar^1$  および  $Ar^2$  は、互いに独立して、アリール基またはヘテロアリール基であり、  
これは置換されていることができる。

## 【0057】

$Ar^1$  および  $Ar^2$  の定義における用語「アリール基」は、典型的には、フェニル、インダニル、アズレニル、ナフチル、ピフェニル、テルフェニルもしくはクアドフェニル、*a*s-インダセニル、*s*-インダセニル、アセナフチレニル、フェナントリル、フル  
オランテニル、トリフェンレニル、クリセニル、ナフタセン、ピセニル、ペリレニル、ペ  
ンタフェニル、ヘキサセニル、ピレニルまたはアントラセニル、好ましくはフェニル、1  
-ナフチル、2-ナフチル、9-フェナントリル、2-または9-フルオレニル、3-ま  
たは4-ピフェニルのような  $C_6 \sim C_{30}$  アリールであり、これらは非置換であってもよい  
か、または置換されていてもよい。

## 【0058】

用語「ヘテロアリール基」、特に  $C_2 \sim C_{30}$  ヘテロアリールは、窒素、酸素または硫黄  
が考えられるヘテロ原子である環であり、典型的には、少なくとも6個の共役電子を有  
する原子5～18個の不飽和複素環基であり、例えば、チエニル、ベンゾ〔b〕チエニル  
、ジベンゾ〔b, d〕チエニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2H-ピラニル  
、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、2H-クロメニル、キサントニル、ジベンゾフ  
ラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ビピリ  
ジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、1H-ピロリジニル、イソインドリル  
、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、3H-インドリル、フ  
タラジニル、ナフチリジニル、キノニキサリニル(quinoxalinyll)、キナゾリニル(quin  
azolinyll)、シンノリニル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキ  
ノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル(chinoxalinyll)、キナゾリニ  
ル(chinazolinyll)、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、4aH-カルバゾリ  
ル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、フェナントリジニル、ア  
クリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェ  
ノチアジニル、イソオキサゾリル、フラザニルまたはフェノキサジニルであり、好ましく  
は上記の単環式または二環式の複素環基であり、これらは非置換であってもよいまたは置  
換されていてもよい。

## 【0059】

$Ar^1$  および  $Ar^2$  は、フェニル；1-もしくは2-ナフチルのようなナフチル；3-  
もしくは4-ピフェニルのようなピフェニル；9-フェナントリルのようなフェナントリ  
ル；または2-もしくは9-フルオレニルのようなフルオレニルであることが好ましい。  
極めて好ましいものは、フェニルまたはナフチル、特にフェニルである。

## 【0060】

$Ar^1$  および  $Ar^2$  は、非置換であることができるか、或いは、例えば、 $C_1 \sim C_{12}$   
アルキル； $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ；フッ素、塩素もしくは臭素のようなハロゲン；シア  
ノ；アミノ；N-モノ-もしくはN, N-ジ-( $C_1 \sim C_{12}$  アルキル)アミノ；フェニ  
ルアミノ、N, N-ジ-フェニルアミノ、ナフチルアミノまたはN, N-ジ-ナフチルア  
ミノにより置換されていることができ、ここでフェニルまたはナフチル基は、例えば、 $C_1 \sim C_{12}$   
アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシまたはハロゲンにより更に置換されている  
ことができる。好ましい置換基は、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル、特に  $C_1 \sim C_4$  アルキル； $C_1 \sim C_{12}$   
アルコキシ、特に  $C_1 \sim C_4$  アルキル；およびハロゲンである。

## 【0061】

$R^{117}$  および  $R^{118}$  は、同一または異なっていてよく、フッ素、塩素、臭素または  
ヒドロキシルにより置換されていることができる  $C_1 \sim C_{25}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_4$  ア

10

20

30

40

50

ルキルにより置換されていることができるアリル基、シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、ハロゲン、ニトロもしくはアノにより置換されていることができるフェニルにより 1 もしくは 2 回縮合されていることができるシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、ハロアルケニル基、ハロアルキニル基、ケトンもしくはアルデヒド基、エステル基、カルバモイル基、ケトン基、シリル基、シロキサニル基、 $A^6$  または  $-CR^{119}R^{120}-(CH_2)_m-A^6$  から選択され、ここで、

$R^{119}$  および  $R^{120}$  は、互いに独立して、水素または  $C_1 \sim C_4$  アルキルまたは  $C_1 \sim C_4$  アルキルで置換されていることができるフェニルを表し、

$A^6$  は、アリールまたはヘテロアリール、特に  $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシまたはハロゲンにより置換されていることができるフェニルまたは 1 - もしくは 2 - ナフチルを表し、そして  $m$  は、0、1、2、3 または 4 を表す。

#### 【0062】

$R^{117}$  および  $R^{118}$  は、好ましくは、非置換であるか、フッ素、塩素、臭素もしくはヒドロキシルで置換されている  $C_1 \sim C_{25}$  アルキル；または  $A^6$  もしくは  $-CR^{119}R^{120}-(CH_2)_m-A^6$  であり、ここで、

$R^{119}$  および  $R^{120}$  は、互いに独立して、水素または  $C_1 \sim C_4$  アルキルまたは  $C_1 \sim C_4$  アルキルで置換されていることができるフェニルを表し、

$A^6$  は、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシまたはハロゲンにより置換されていることができるフェニルまたは 1 - もしくは 2 - ナフチルを表し、そして  $m$  は、0、1、2、3 または 4 を表す。

#### 【0063】

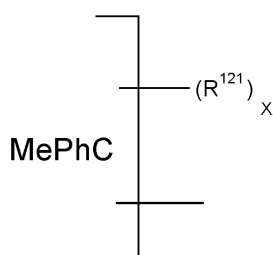
$R^{117}$  および  $R^{118}$  にとって極めて好ましい意味は、 $C_1 \sim C_{25}$  アルキル；または非置換であるか、フェニル環において  $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシもしくはハロゲンにより置換されているベンジルである。

#### 【0064】

フタロシアニン染料の基としての  $D_1$  は、好ましくは、式 (11)：

#### 【0065】

#### 【化30】



(11)

#### 【0066】

で示される基であり、

ここで、

$MePhC$  は、金属フタロシアニンの基であり、

$R^{121}$  は、水素、ヒドロキシにより置換されていることができる  $C_1 \sim C_{25}$  アルキル；ヒドロキシにより置換されていることができる  $C_1 \sim C_{25}$  アルコキシ；ハロゲン；アミノ；アセチルアミノ；モノ - もしくはジ ( $C_1 \sim C_8$  アルキル) アミノ；シアノまたはヒドロキシであり、そして  $x$  は、1、2、3、4、5、6、7 または 8 である。 $Me$  は、好ましくは、銅、ニッケルまたはコバルトから選択される金属であり、特に銅である。

#### 【0067】

カチオン性染料の基としての  $D_1$  は、好ましくは、モノアゾ、ジスアゾ、ポリアゾ、メチン、アザメチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、トリアミノトリアリールメタン、アジン、オキサジン、チアジン、シアニンおよびアントラキノン染料からなる群よ

り選択されるカチオン性染料から誘導され、好ましくはジフェニルメタン、トリフェニルメタン、トリアミノトリアリールメタン染料、より好ましくはトリアミノトリアリールメタン染料から誘導される。

【 0 0 6 8 】

カチオン性モノアゾ染料の  $D_1$  の好ましい基は、以下の式：

【 0 0 6 9 】

【 化 3 1 】



10



【 0 0 7 0 】

で示され、

ここで、

$B^1$  および  $B^2$  は、互いに独立して、フェニル、ナフチルまたは複素環基であり、それぞれ  $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシ、フェニル、ハロゲン、または式： $-N(R^{150})R^{151}$ 、 $-N(R^{150})(R^{151})R^{152}$  もしくは  $-OR^{150}$  の基により置換されていることができ、ここで、 $R^{150}$ 、 $R^{151}$  および  $R^{152}$  は、水素、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  ヒドロキシアルキルまたはフェニルであり、フェニル基は、 $B^1$  および  $B^2$  で上記に提示された置換基の 1 つにより更に置換されていることができ、

20

$n$  は、1、2、3 または 4、特に 1 である。

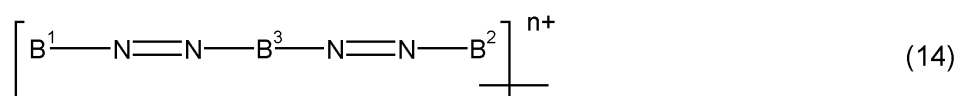
好ましい複素環基は、イミダゾールおよびピリダジン基である。

【 0 0 7 1 】

カチオン性ジスアゾ染料の  $D_1$  の好ましい基は、以下の式：

【 0 0 7 2 】

【 化 3 2 】



30

【 0 0 7 3 】

で示され、

ここで、 $B^1$ 、 $B^2$  および  $n$  は、上記の式 (12) および (13) で定義されたとおりであり、そして  $B^3$  は、フェニレンまたはナフチレンであり、それぞれ式 (12) および (13) の  $B^1$  および  $B^2$  で上記に提示された置換基で置換されていることができる。

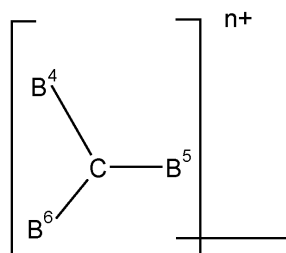
【 0 0 7 4 】

カチオン性トリアリールメタン染料の  $D_1$  の好ましい基は、式 (15)：

【 0 0 7 5 】

40

## 【化 3 3】



(15)

## 【 0 0 7 6 】

10

で示されるものであり、

ここで、 $B^4$ 、 $B^5$  および  $B^6$  は、互いに独立して、フェニルまたはナフチルであり、これは、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシ、フェニル、ハロゲン、スルホ、カルボキシ、または式： $-N(R^{153})R^{154}$ 、 $-N(R^{153})(R^{154})R^{155}$  もしくは  $-OR^{153}$  の基により置換されていることができ、ここで、 $R^{153}$ 、 $R^{154}$  および  $R^{155}$  は、水素；フェニルもしくはヒドロキシで更に置換されていることができる  $C_1 \sim C_8$  アルキル；またはフェニルであり、

置換基として上記で記述されたフェニル基は、 $B^4$ 、 $B^5$  および  $B^6$  のフェニルまたはナフチル基で記述された少なくとも 1 つの置換基により更に置換されていることができ、そして

20

$n$  は、1、2、3 または 4、特に 1 である。

## 【 0 0 7 7 】

トリアリールメタン染料の  $D_1$  の極めて好ましい基は、式： $-N(R^{153})R^{154}$  または  $-N(R^{153})(R^{154})R^{155}$  の少なくとも 3 つの基を含むトリアミノトリアリールメタン染料の対応する基であり、ここで、 $R^{153}$ 、 $R^{154}$  および  $R^{155}$  は、上記の式 (15) で定義されたとおりである。

## 【 0 0 7 8 】

カチオン性染料としての  $D_2$  は、上記で提示されたカチオン性染料のいずれかであることができ、上記の選択肢が適用される。 $D_2$  は静電的に結合しているので、カチオン性染料としての  $D_2$  は、上記の式で示されている共有結合を含まない。

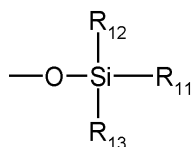
30

## 【 0 0 7 9 】

本発明の更なる実施態様によると、機能化ナノ粒子は、式 (1) の基に加えて、式 (16) :

## 【 0 0 8 0 】

## 【化 3 4】



(16)

40

## 【 0 0 8 1 】

〔式中、

ナノ粒子は、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  または  $SiO_2$  と  $Al_2O_3$  の混合のナノ粒子であり、

$R_{11}$  は、アミノ、メルカプトもしくはヒドロキシルにより置換されていてもよいおよび/または  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_{14})-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$  もしくは  $-CO-O-$  により中断されていてもよい、 $C_1 \sim C_{25}$  アルキルまたは  $C_2 \sim C_{24}$  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；またはそれぞれ架橋員を介して結合してもよい重合性基もしくはポリマーであり、

$R_{12}$  および  $R_{13}$  は、互いに独立して、水素、ナノ粒子表面  $-O-$  または置換基であ

50

り、そして

$R_{14}$  は、水素または  $C_1 \sim C_4$  アルキルである]  
で示される共有結合基を表面に含むことができる。

【0082】

$R_{12}$  および  $R_{13}$  には、 $R_1$  および  $R_2$  について本明細書中、前記で提示された定義および選択肢が適用される。

【0083】

$R_{14}$  は、好ましくは水素またはメチル、特に水素である。

【0084】

$C_1 \sim C_{25}$  アルキルおよび  $C_2 \sim C_{24}$  アルケニルの意味における  $R_{11}$  には、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  および  $R_{10}$  で上記に提示された定義および選択肢が適用される。 $R_{11}$  の好ましい定義は、 $C_2 \sim C_{12}$  アルキル、特に  $C_2 \sim C_8$  アルキルである。

【0085】

ヒドロキシル置換  $C_1 \sim C_{25}$  アルキルとしての  $R_{11}$  は、好ましくは1～3つ、特に1または2つのヒドロキシル基を含む分岐鎖または非分岐鎖の基であり、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。 $R_{11}$  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、特にヒドロキシル置換  $C_4 \sim C_8$  アルキルである。

【0086】

-O-、-S-、-N( $R_{14}$ )-、-CO-、-O-CO-または-CO-O-により中断されているアルキルとしての  $R_{11}$  は、対応する  $C_2 \sim C_{25}$  アルキル基であり、例えば、

$CH_3-O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-NH-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-N(CH_3)-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-S-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-O(CO)-CH_2CH_2-$  または  $CH_3CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-O(CO)-CH_2CH_2-$  である。

【0087】

ヒドロキシルで置換され、-O-、-S-、-N( $R_{14}$ )-、-CO-、-O-CO-または-CO-O-により中断されているアルキルとしての  $R_{11}$  は、対応する  $C_2 \sim C_{25}$  アルキル基であり、例えば、

- $CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH_3$ 、- $CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH_2CH_3$ 、- $CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH(CH_3)_2$  または - $CH_2CH_2-CO-O-CH_2CH_2-O-CO-(CH_2)_5-O-CO-(CH_2)_5-OH$  である。

【0088】

10

20

30

40

50

アミノ -、メルカプト - またはヒドロキシルで置換され、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_1)$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$  または  $-CO-O-$  により中断されているアルキルとしての  $R_{11}$  は、対応する  $C_2 \sim C_{25}$  アルキル基であり、例えば、

$HO-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 、 $HOCH_2CH_2-NH(CH_3)-CH_2CH_2-$ 、 $HOCH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $HOCH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $HSCCH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-$ 、 $HSCCH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-O(CO)-CH_2CH_2-$  または  $HOCH_2CH_2CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-O(CO)-CH_2CH_2-$  である。

【0089】

$C_5 \sim C_{12}$  シクロアルキルとしての  $R_{11}$  は、好ましくは、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。好ましくはシクロヘキシルである。

【0090】

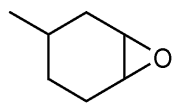
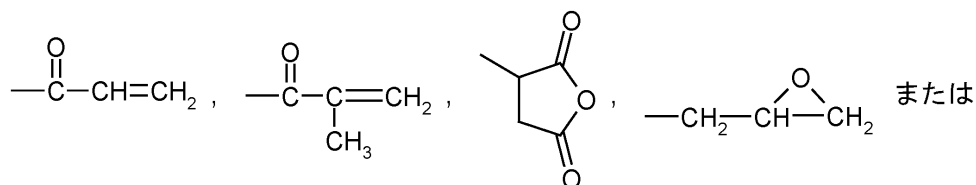
$C_5 \sim C_{12}$  シクロアルケニルとしての  $R_{11}$  は、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニル、シクロオクテニル、シクロノネニル、シクロデセニル、シクロウンデセニルまたはシクロドデセニルである。好ましくはシクロヘキセニルである。

【0091】

重合性基としての  $R_{11}$  は、例えば、下記式：

【0092】

【化35】



【0093】

である。

【0094】

ポリマーとしての  $R_{11}$  は、例えば上記で概説された重合性基が重合される場合、重合生成物である。

【0095】

$R_{11}$  は、好ましくは、非置換またはヒドロキシルにより置換され、非中断であるか、または  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$  もしくは  $-CO-O-$  により、特に  $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$  もしくは  $-CO-O-$  により中断されている、 $C_1 \sim C_{25}$  アルキルであるか、或いは

$R_{11}$  は、 $C_1 \sim C_{25}$  アルキレンを介して結合し、次に  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$  または  $-CO-O-$ 、特に  $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$  または  $-CO-O-$  からなる群より選択される少なくとも1つの基により結合してもよいおよび/または中断されていてもよい、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アクリレート基である。

【0096】

より好ましくは、 $R_{11}$  は、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル；ヒドロキシにより置換されている

10

20

30

40

50

C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル；上記で提示されているような重合性基により置換されている C<sub>2</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキル；-NH-、-CO-、-O-CO- もしくは -CO-O- により中断され、ヒドロキシで場合により置換されている C<sub>2</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキル；または C<sub>1</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキレンを介して結合し、次に -NH-、-CO-、-O-CO- もしくは -CO-O- からなる群より選択される少なくとも1つの基により結合してもよいおよび/もしくは中断されていてもよい、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリアクリレート基である。ポリマーは、-O-CO- を介してアルキレン基に結合していることが好ましい。アルキレン基としては、式(16)で示されている Si 原子に直接結合していることが好ましい。更に、アルキレンは、-O-、-S-、-NH-、-CO-、-O-CO- もしくは -CO-O-、特に -NH-、-CO-、-O-CO- もしくは -CO-O-、より好ましくは -NH-、-O-CO- もしくは -CO-O- の少なくとも1つにより中断されていることが好ましい。

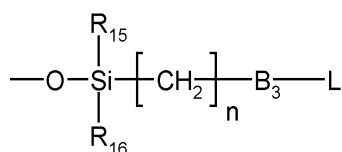
10

【0097】

本発明の更なる実施態様によると、機能化ナノ粒子は、式(1)の基に加えて、または式(1)から(16)の基に加えて、式(17)：

【0098】

【化36】



(17)

20

【0099】

〔式中、

ナノ粒子は、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合のナノ粒子であり、

R<sub>15</sub> および R<sub>16</sub> は、互いに独立して、水素、ナノ粒子表面 -O- または置換基であり、

n は、1、2、3、4、5、6、7 または 8 であり、

B<sub>3</sub> は、直接結合または架橋員であり、そして

L は、安定剤の残基である〕

30

で示される共有結合基を表面に含む。

【0100】

R<sub>15</sub> および R<sub>16</sub> には、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> について本明細書中、前記で提示された定義および選択肢が適用される。

【0101】

n は、好ましくは 2、3 または 4、特に 3 である。

【0102】

B<sub>3</sub> は、例えば、直接結合、または -O-、-S-、-N(R<sub>3</sub>)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R<sub>3</sub>)-CO- および -CO-N(R<sub>3</sub>)- からなる群より選択される少なくとも1つの基により結合してもよいおよび/または中断されていてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキレンであり、ここで R<sub>3</sub> は、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキルまたはヒドロキシ置換 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキルである。好ましくは、R<sub>3</sub> は、水素または C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルであり、特に水素である。

40

【0103】

好ましくは、B<sub>3</sub> は、-O-、-S-、-NH-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-NH-CO- および -CO-NH- からなる群より選択される少なくとも1つの基により結合してもよいおよび/または中断されていてもよい、C<sub>1</sub> ~ C<sub>25</sub> アルキレンである。

【0104】

50

B<sub>3</sub>にとって極めて好ましい意味は、式：-A<sub>4</sub>-C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルキレン-A<sub>5</sub>-の架橋員であり、ここでC<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルキレンは、上記で提示されたように非中断であることができるかまたは中断されていることができ、そしてA<sub>4</sub>およびA<sub>5</sub>は、直接結合または上記で提示された基である。A<sub>4</sub>にとって好ましい意味は、-O-、-S-、-NH-、-NH-CO-または-O-CO-、特に-NH-または-NH-CO-、より好ましくは-NH-である。A<sub>5</sub>にとって好ましい意味は、直接結合、-O-、-S-、-NH-、-CO-O-または-CO-NH-、特に、直接結合、-O-、-CO-O-または-CO-NH-である。C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルキレンとしては、非中断であるか、または-O-、-NH-、-CO-、-CO-O-および-CO-NH-、特に-O-、-NH-および-CO-O-からなる群より選択される少なくとも1つの基、より好ましくは-CO-O-により中断されていることが好ましい。

10

## 【0105】

B<sub>3</sub>の例は、-NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-、-NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-CO-NH-、-NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-CO-O-または-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-O-である。

## 【0106】

Lは、好ましくは、立体障害アミン、2-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシフェニルベンゾフェノン、オキサリアニリド、2-ヒドロキシフェニル-4,6-ジアリールトリアジンまたは立体障害フェノール型からなる群より選択される。

20

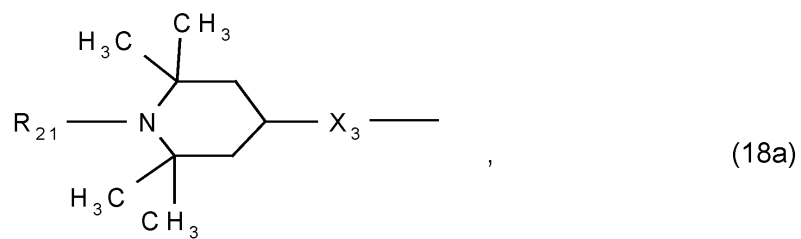
## 【0107】

より好ましくは、Lは、下記式：

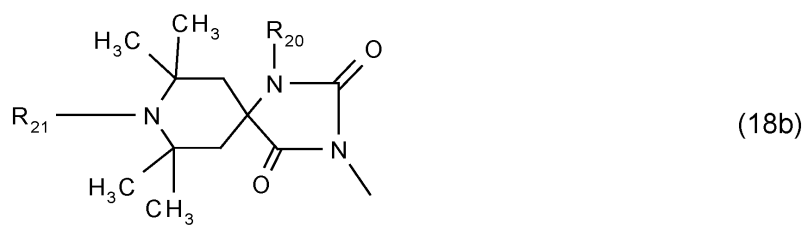
## 【0108】



【化 3 7】



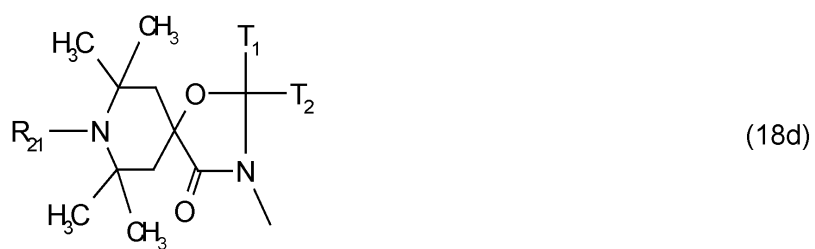
10

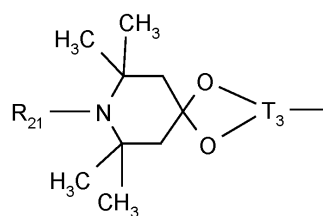


20

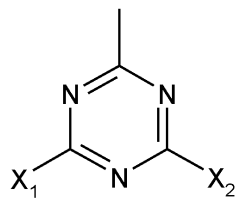


30



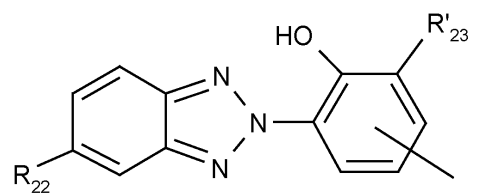


(18e)



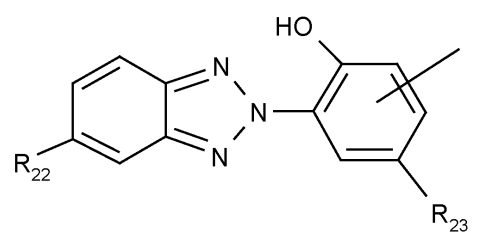
(18f)

10



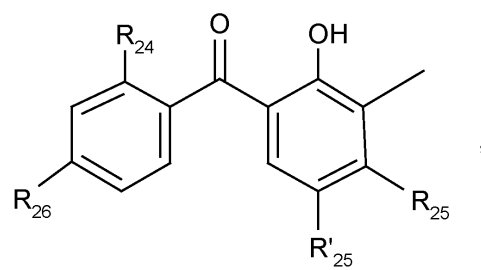
(18g)

20



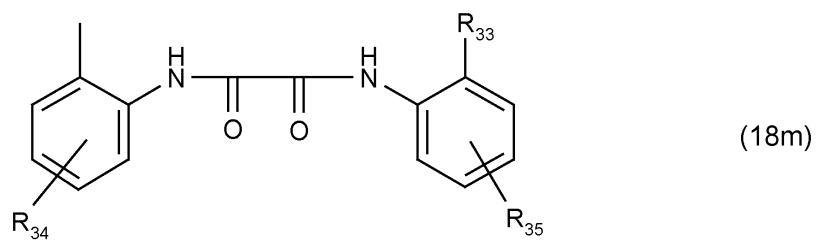
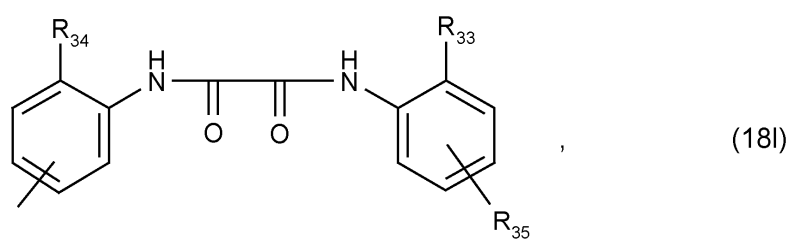
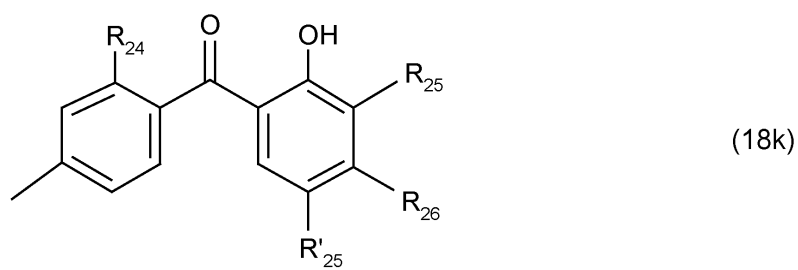
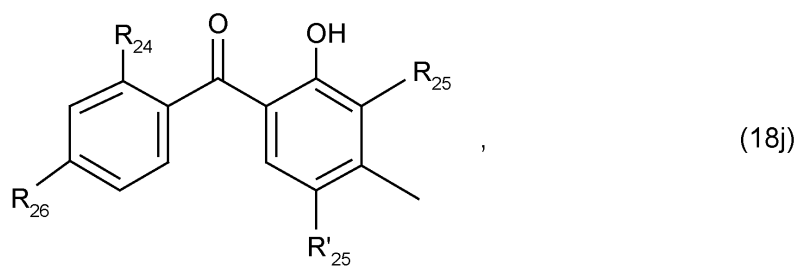
(18h)

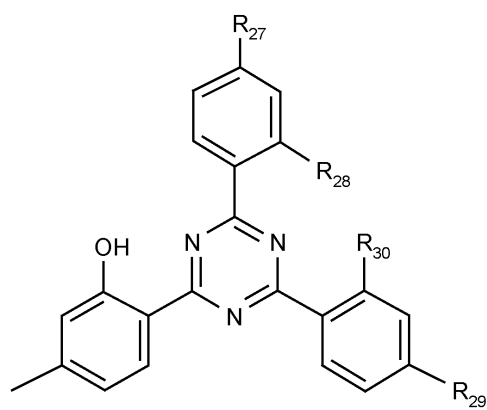
30



(18i)

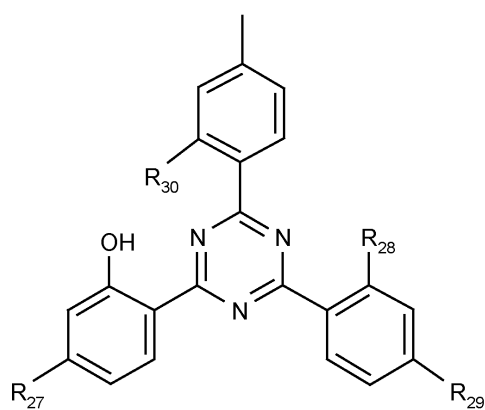
40





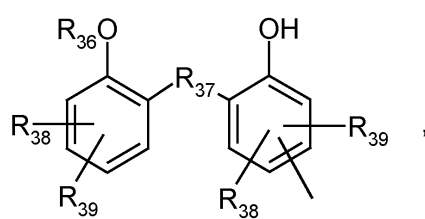
(18n)

10



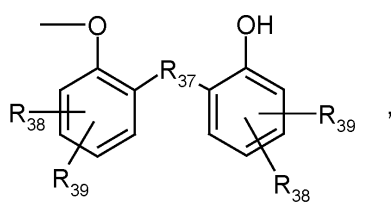
(18o)

20



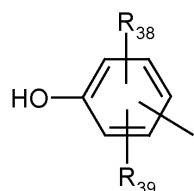
(18p)

30

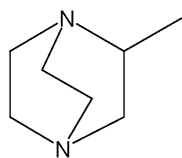


(18q)

40



(18r)



(18s)

10

## 【 0 1 0 9 】

で示される基であり、

ここで、

$R_{20}$  は、H、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、 $C_7 \sim C_{11}$  フェニルアルキル、 $C_2 \sim C_6$  アルコキシアルキルまたは $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルキルであり；

$R_{21}$  は、水素、オキシル、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、 $C_3 \sim C_8$  アルケニル、 $C_3 \sim C_8$  アルキニル、 $C_7 \sim C_{12}$  アラルキル、 $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$  ヒドロキシアルコキシ、 $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルコキシ、 $C_7 \sim C_9$  フェニルアルコキシ、 $C_1 \sim C_8$  アルカノイル、 $C_3 \sim C_5$  アルケノイル、 $C_1 \sim C_{18}$  アルカノイルオキシ、ベンジルオキシ、グリシジルまたは基 -  $CH_2CH(OH) - G$  であり、G は、水素、メチルまたはフェニルであり、

20

$R_{22}$  は、H、Cl、 $C_1 \sim C_4$  アルキルまたは $C_1 \sim C_4$  アルコキシであり；

$R_{23}$  は $C_1 \sim C_{12}$  アルキルであり；

$R_{23}$  は、Hまたは $C_1 \sim C_{12}$  アルキルであり；

$R_{24}$  は、HまたはOHであり；

$R_{25}$  は、H、Cl、OHまたは $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシであり；

$R_{25}$  は、H、Clまたは $C_1 \sim C_4$  アルキルであり；

$R_{26}$  は、H、Cl、OHまたは $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシであり；

30

$R_{27}$  および $R_{29}$  は、互いに独立して、H、OH、Cl、CN、フェニル、 $C_1 \sim C_6$  アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシ、Oにより中断されているおよび/もしくはOHにより置換されている $C_4 \sim C_{22}$  アルコキシ、または $C_7 \sim C_{14}$  フェニルアルコキシであり；

$R_{28}$  および $R_{30}$  は、互いに独立して、H、OH、Cl、 $C_1 \sim C_6$  アルキルまたは $C_1 \sim C_6$  アルコキシであり；

$R_{31}$  および $R_{31}$  は、互いに独立して、 $R_{20}$  で示されている意味のうちの1つを有するか、または一緒になって、テトラメチレンもしくは - オキサメチレン、またはペンタメチレンもしくは - オキサメチレンを形成し；

$R_{32}$  は、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、 $C_2 \sim C_4$  アルケニルまたはフェニルであり；

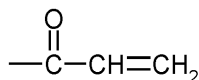
40

$R_{33}$ 、 $R_{34}$  および $R_{35}$  は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシであり；

$R_{36}$  は、水素または下記式：

## 【 0 1 1 0 】

## 【 化 3 8 】



## 【 0 1 1 1 】

であり、

50

$R_{37}$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキレンであり、

$R_{38}$  および  $R_{39}$  は、互いに独立して、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、

$T_1$  および  $T_2$  は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、フェニル -  $C_1 \sim C_4$  アルキル、または非置換であるか、ハロゲン - もしくは  $C_1 \sim C_4$  アルキル置換のフェニルもしくはナフチルであるか、或いは  $T_1$  および  $T_2$  は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、 $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルカン環を形成し、

$T_3$  は、 $C_2 \sim C_8$  アルカントリイルであり、

$T_4$  は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシ、 $C_3 \sim C_8$  アルケニルオキシまたはベンジルオキシであり、

$T_5$  は、 $T_4$  と同じ意味を有するか、または  $T_4$  および  $T_5$  は、一緒になって - O -  $C_2 \sim C_8$  アルキレン - O - であるか、または

$T_4$  が水素である場合、 $T_5$  は、- OH もしくは -  $NR_{20}$  - CO -  $R_{32}$  であり；

$X_1$  は、式 (18a) の基であり、

$X_2$  は、 $X_1$  と同じ意味を有するか、または  $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシもしくは -  $NR_{31}$   $R_{31}$  であり；

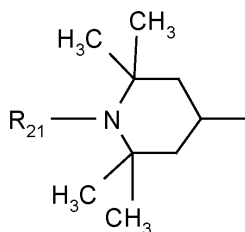
$X_3$  は、直接結合、-  $NR_{20}$  -、-  $NX_6$  - もしくは - O - であるか、または式： - O - CO -  $X_5$  - CO - O -  $X_6$  の基であり；ここで

$X_5$  は、 $C_1 \sim C_{12}$  アルカントリイルであり、そして

$X_6$  は、下記式：

【0112】

【化39】



【0113】

で示される基である。

【0114】

特に興味深いものは、少なくとも式 (1) の基および式 (16) の少なくとも1つの基を表面に含む機能化ナノ粒子である。重要なものは、少なくとも式 (1) の基および式 (17) の少なくとも1つの基を表面に含む機能化ナノ粒子である。極めて興味深いものは、少なくとも式 (1) の基、並びに式 (16) の少なくとも1つの基および式 (17) の少なくとも1つの基を表面に含む機能化ナノ粒子である。

【0115】

式 (1)、(16) および (17) の基がナノ粒子に直接結合し、更なる架橋員がないことが好ましい。

【0116】

更に、本発明は、式 (1)：

【0117】

【化40】



【0118】

10

20

30

40

50

〔式中、

ナノ粒子は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の混合のナノ粒子であり、

$R_1$  および  $R_2$  は、互いに独立して、水素、ナノ粒子表面 - O - または置換基であり、  
 $n$  は、1、2、3、4、5、6、7 または 8 であり、そして

Y は、式 (2) :

【0119】

【化41】



(2')

10

【0120】

で示される基であり、

ここで、

$B_1$  は、直接結合または架橋員であり、そして

$D_1$  は、蛍光ペリレン染料の基である]

で示される共有結合基を表面に含み、

機能化ナノ粒子が、式 (16) の共有結合基または式 (17) の基、好ましくは式 (16) の基を表面に追加的に含む

機能化ナノ粒子を対象とする。

【0121】

20

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $n$ 、 $B_1$  およびナノ粒子には、前記で提示された定義および選択肢が適用される。

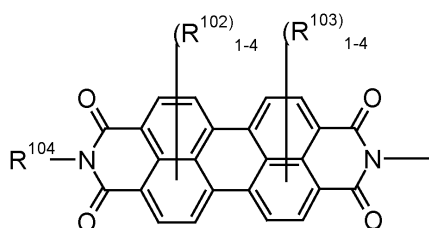
【0122】

$D_1$  の基として好ましいものは以下である。

- ペリレン染料 :

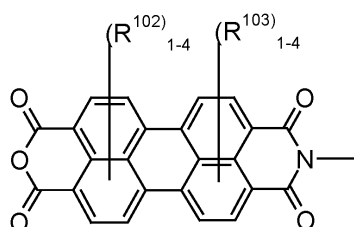
【0123】

【化42】



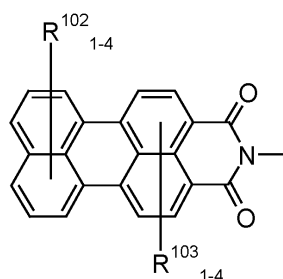
(19),

30



(20),

40



(21)

【0124】

50

から誘導される基であり、

ここで、

$R^{104}$  は、水素；ハロゲン、フェニルもしくはナフチルにより置換されていることができ、次にフェニルもしくはナフチルが  $C_1 \sim C_8$  アルキルもしくは  $C_1 \sim C_8$  アルコキシにより更に置換されていることができる  $C_1 \sim C_{25}$  アルキル； $C_1 \sim C_4$  アルキルにより1～3回置換されていることができるアリル； $C_5 \sim C_7$  シクロアルキル基； $C_1 \sim C_4$  アルキル、ハロゲン、ニトロもしくはシアノにより1～3回置換されていることができるフェニルにより1もしくは2回縮合されていることができる  $C_5 \sim C_7$  シクロアルキル基；ハロゲンにより置換されていることができる  $C_2 \sim C_{25}$  アルケニル基；またはハロゲンにより置換されていることができる  $C_2 \sim C_{25}$  アルキニル基であり、

$R^{102}$  および  $R^{103}$  は、互いに独立して、水素； $C_1 \sim C_8$  アルキル； $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシもしくはハロゲンにより置換されていることができるフェニルもしくはナフチル；シアノ；ニトロ；ハロゲン； $-OR^{105}$ ； $-COR^{105}$ ； $-COOR^{105}$ ； $-OCOR^{105}$ ； $-CONR^{105}$   $R^{106}$ ； $-OCONR^{105}$   $R^{106}$ ； $-NR^{105}$   $R^{106}$ ； $-NR^{105}$   $COR^{106}$ ； $-NR^{105}$   $COOR^{106}$ ； $-NR^{105}$   $SO_2$   $R^{106}$ ； $-SO_2$   $R^{105}$ ； $-SO_3$   $R^{106}$ ； $-SO_2$   $NR^{105}$   $R^{106}$  または  $-N=N-R^{105}$  であり；そして  $R^{105}$  および  $R^{106}$  は、互いに独立して、水素； $C_1 \sim C_8$  アルキル；または  $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシもしくはハロゲンにより次に更に置換されていることができるフェニルである。

#### 【0125】

$R^{104}$  は、好ましくは、ハロゲン、フェニルまたはナフチルにより置換されていることができる  $C_1 \sim C_{25}$  アルキルであり、フェニルまたはナフチルは、次に  $C_1 \sim C_8$  アルキルまたは  $C_1 \sim C_8$  アルコキシにより更に置換されていることができる。 $R^{104}$  にとって極めて好ましい意味は、 $C_1 \sim C_{25}$  アルキルである。

#### 【0126】

$R^{102}$  および  $R^{103}$  は、好ましくは、互いに独立して、水素； $C_1 \sim C_8$  アルキル； $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシもしくはハロゲンにより置換されていることができるフェニルもしくはナフチル；シアノ；ニトロ；ハロゲン；アミノ；ヒドロキシル；または  $-COOR^{105}$  であり、ここで  $R^{105}$  は、上記で定義されたとおりである。 $R^{102}$  および  $R^{103}$  にとって極めて好ましい意味は、水素または  $-COOR^{105}$  である。

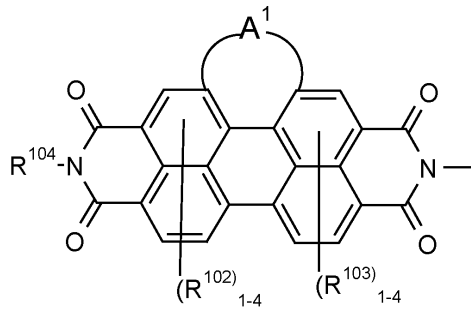
#### 【0127】

ペリレン染料から誘導される更に興味深い基は、下記式：

#### 【0128】

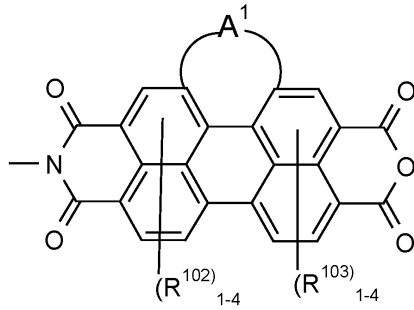


## 【化 4 3】



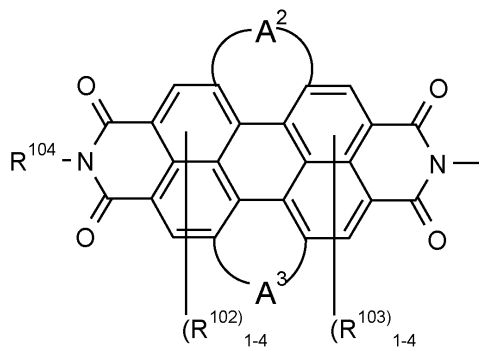
(22),

10



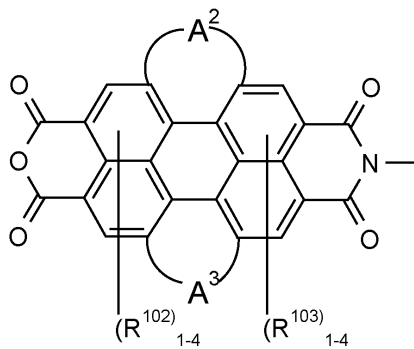
(23),

20



(24), または

30



(25)

## 【 0 1 2 9】

40

で示され、

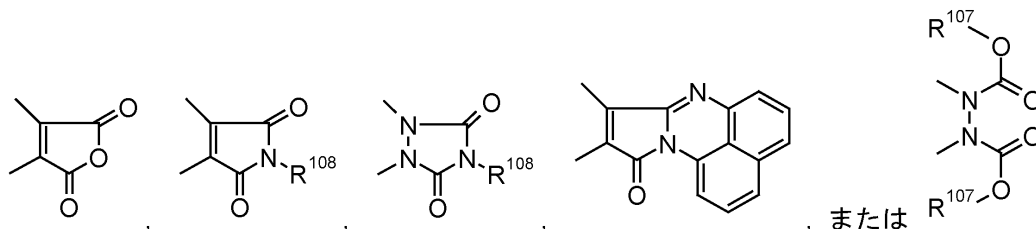
ここで、

R<sup>102</sup>、R<sup>103</sup> および R<sup>104</sup> は、上記で定義されたとおりであり、

A<sup>1</sup> および A<sup>3</sup> は、互いに独立して、-S-、-S-S-、-CH=CH-、R<sup>107</sup>  
 OOC-C(-)=C(-)-COOR<sup>107</sup>、-N=N- もしくは -N(R<sup>108</sup>)-  
 であるか、または下記式：

## 【 0 1 3 0】

## 【化 4 4】



## 【 0 1 3 1】

で示される有機基からなる群より選択される架橋であり、

10

ここで、

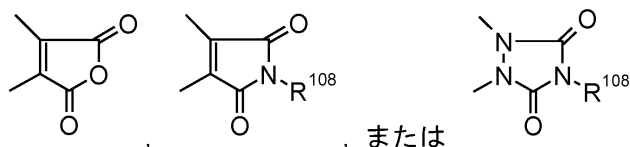
$R^{107}$  は、水素、 $C_1 \sim C_{24}$  アルキルまたは  $C_1 \sim C_{24}$  シクロアルキルであり、

$R^{108}$  は、非置換または置換  $C_1 \sim C_{24}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{24}$  シクロアルキル、フェニル、ベンジル、 $-CO-C_1 \sim C_4$  アルキル、 $-CO-C_6H_5$  もしくは  $C_1 \sim C_4$  アルキルカルボン酸 ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) エステルであり、そして

$A^2$  は、下記式：

## 【 0 1 3 2】

## 【化 4 5】



20

## 【 0 1 3 3】

で示される架橋である。

## 【 0 1 3 4】

本発明の機能化ナノ粒子は、好ましくは球状を有する。

## 【 0 1 3 5】

ナノ粒子の粒径は、例えば、 $10 \sim 1000$  nm、好ましくは  $10 \sim 500$  nm、より好ましくは  $40 \sim 500$  nm である。極めて好ましいものは、 $40 \sim 400$  nm の粒径である。

30

## 【 0 1 3 6】

本発明のナノ粒子の有機物含有量は、ナノ粒子の総重量に基づいて、例えば、 $5 \sim 80$  重量%、特に  $10 \sim 70$  重量% である。

## 【 0 1 3 7】

ナノ粒子は、典型的には、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、それらの不均質混合物、または混合酸化物として酸化アルミニウムケイ素である。本発明の酸化アルミニウムケイ素ナノ粒子は、金属原子  $1 \sim 99\%$  のケイ素含有量を示すことができる。

## 【 0 1 3 8】

特定の用途に関連して、専門家は、好ましくは、マトリックス材料と近い屈折率を示す粒子を使用する。純粋な二酸化ケイ素 ( $n_D 1.48 \sim 1.50$ ) または純粋な酸化アルミニウム ( $n_D 1.61$ ) または酸化アルミニウムケイ素を、ケイ素とアルミニウムの比率の全領域にわたって使用すると、物質を  $1.48 \sim 1.61$  の屈折率とする。

40

## 【 0 1 3 9】

未改質ナノ粒子 (unmodified nanoparticle) は、Degussa、Hanse Chemie、Nissan Chemicals、Clariant、H. C. Starck、Nanoproducts または Nyacol Nano Technologies のような異なる供給者から粉末または分散体として市販されている。市販されているシリカナノ粒子の例は、Degussa からの Aerosil (登録商標)、DuPont からの Ludox (登録商標)、Nissan Chemical からの Snowtex (登録商標)、Bayer からの Levasil (登録商標) または Fuji Silysia Chemical からの Sylsia (登録商標) である。市販の  $Al_2O_3$  ナノ粒子の例は、Nyacol Nano Technologies Inc. からの Nyacol (登録商標) 製品または Sasol からの Disp

50

eral（登録商標）製品である。当業者は、異なる大きさ、異なる物理的特性および異なる組成の粒子を得るために十分に確立された異なる方法を認識しており、例えば、火炎加水分解法（エーロシルプロセス）、プラズマプロセス、アークプロセス、気相または固相反応に対する高温壁反応器プロセス、またはイオン交換プロセス、および溶液系反応に対する沈殿プロセスである。詳細なプロセスを記載する幾つかの参考文献が参照され、例えば、EP-A-1 236 765、US-B-5,851,507、US-B-6,719,821、US-A-2004-178530またはUS-B-2,244,325、WO-A-05/026068、EP-A-1 048 617である。

【0140】

少なくとも式(1)の基を表面に含む機能化ナノ粒子の調製は、例えば、市販のシリカまたは $Al_2O_3$ ナノ粒子のような対応する未改質ナノ粒子と、式(1a)：

10

【0141】

【化46】



【0142】

〔式中、

20

$R_0$  は、 $C_1 \sim C_{25}$  アルキルであり、

$R_1$  および  $R_2$  は、水素または上記の式(1)で定義された置換基であり、

$n$  は、上記の式(1)で定義されたとおりであり、そして、

$X$  は、 $-O-$ 、 $-S-$  または  $-N(R_3)-$  のような官能基であり、ここで

$R_3$  は、水素、 $C_1 \sim C_8$  アルキルまたはヒドロキシ置換  $C_1 \sim C_8$  アルキルである〕で示される化合物との反応によって実施することができる。好ましくは、 $R_3$  は、水素または  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり、特に水素である。

【0143】

更なる工程において、ナノ粒子と式(1a)の化合物との反応生成物を、例えばエステル化、アミド化、マイケル付加またはエポキシドの開裂のような既知の方法により容易に誘導体化して、式(1)の基を含むナノ粒子を得ることができる。

30

【0144】

式(1a)の化合物とナノ粒子との反応は、既知の方法と同様に実施することができる。反応は、例えば、エタノールのような有機媒質中、高温で実施することができる。 $R_0$  がメチルであり、そして  $R_1$  および  $R_2$  がメトキシである、式(1a)の化合物の使用が好ましい。

【0145】

式(1)の基を含むナノ粒子の調製の代替的方法によると、市販のシリカまたは  $Al_2O_3$  ナノ粒子のような対応する未改質ナノ粒子を、式(1b)：

【0146】

40

【化47】



【0147】

〔式中、 $R_0$ 、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $n$  は、上記の式(1a)で定義されたとおりであり、そして

$Y$  は、上記の式(1)で定義されたとおりである〕

50

で示される化合物と反応させることができる。

【0148】

式(1b)の化合物とシリカまたは $Al_2O_3$ ナノ粒子との反応は、既知の方法に同様に実施することができる。反応は、例えば、WO-A-03/002652に記載された調製方法と同様に実施することができる。

【0149】

式(16)および(17)の基を、上記の調製方法に同様に導入することができる。これらの反応は、式(1)の基の導入と同時にまたは段階的に実施することができる。

【0150】

本発明の機能化ナノ粒子は、有機物質、とりわけ合成ポリマーまたは被覆を着色するのに特に適している。ナノ粒子を使用することによって、高い色の深み、蛍光染料の場合は高い蛍光を得ることができる。加えて、染料は、移行、並びに良好な光安定性および熱安定性に関して良好な特性を示す。加えて、ナノ粒子が、式(17)の化合物を含有する光安定剤を含有する場合、安定性を更に増加することができる。

【0151】

加えて、本発明のナノ粒子は、有機物質、特に合成ポリマーまたは被覆のための安定剤、または難燃剤、および/または相溶化剤として作用することもできる。

【0152】

有機物質の例は、以下である。

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、並びにシクロオレフィンのポリマー、例えば、シクロペンタンまたはノルボルネンのポリマー、ポリエチレン(場合により架橋されうる)、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)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(VLDPE)および(ULDPE)。

前段落に例示されているポリオレフィン、すなわち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、様々な方法、特に下記の方法により調製することができる。

a) ラジカル重合(通常、高圧および高温下)。

b) 通常、周期表のIVb、Vb、VIbまたはVII族の1つまたは1つ以上の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、通常、1つまたは1つ以上のリガンド、典型的には、 $\pi$ -もしくは $\sigma$ -配位のいずれかであってよい酸化物、ハロゲン化物、アルコラート、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、遊離形態であっても、基材に、典型的には活性化塩化マグネシウム、塩化チタン(II)、アルミナまたは酸化ケイ素に固定されていてもよい。これらの触媒は、重合媒質に可溶性または不溶性であることができる。触媒はそれ自体重合に使用できるか、または更に活性化剤を使用してもよく、典型的には金属アルキル、金属水素化物、金属アルキルハロゲン化物、金属アルキル酸化物または金属アルキルオキサンであり、前記金属は周期表のIIa、IIIaおよび/またはIIIIa族の元素である。活性化剤を、更にエステル、エーテル、アミンまたはシリルエーテル基により都合よく改質してもよい。これらの触媒系は、通常、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。

2. 1)に記載され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の混合物、ポリプロピレンとポリエチレンの混合物(例えば、PP/HDPE、PP/LDPE)およびポリエチレンの異なる種類の混合物(例えば、LDPE/HDPE)。

3. モノオレフィンとジオレフィンの相互のコポリマー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、直鎖状低密度ポリエチレン(L

10

20

30

40

50

LDPE) およびそれと低密度ポリエチレン (LDPE) との混合物、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 のようなエチレン/ノルボルネン)、エチレン/1 - オレフィンコポリマー (ここで、1 - オレフィンはその場で発生させる) ; 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/アクリル酸アルキルコポリマー、エチレン/メタクリル酸アルキルコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、またはエチレン/アクリル酸コポリマーおよびそれらの塩 (イオノマー)、またエチレンとプロピレン及ジエン、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 ; 並びにそのようなコポリマーの相互の混合物および上記の 1 ) に記載の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 - 酢酸ビニルコポリマー (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 - 酸化炭素コポリマーおよびそれらと他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物。

4 . それらの水素化改質物 (例えば、粘着付与剤) を含む炭化水素樹脂 (例えば、C<sub>5</sub> ~ C<sub>9</sub>) およびポリアルキレンとデンブンの混合物。

1) ~ 4) 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、ヘミ - 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、アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーも含まれる。

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

6 . スチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエンの全ての異性体、特に p - ビニルトルエン、エチルスチレンの全ての異性体、プロピルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレンおよびビニルアントラセン並びにこれらの混合物を含むビニル芳香族モノマーから誘導される芳香族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、ヘミ - 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、アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーも含まれる。

6 a . エチレン、プロピレン、ジエン、ニトリル、酸、無水マレイン酸、マレイミド、酢酸ビニルおよび塩化ビニル、またはアクリル酸誘導体、並びにこれらの混合物から選択される上記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 (共重合体)、スチレン/メタクリル酸アルキル、スチレン/ブタジエン/アクリル酸アルキル、スチレン/ブタジエン/メタクリル酸アルキル、スチレン/無水マレイン酸、スチレン/アクリロニトリル/アクリル酸メチル ; 耐衝撃性スチレンコポリマーと他のポリマーの混合物、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 ; およびスチレンのブロックコポリマー、例えば、スチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソプレン/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。

6 b . 特に、多くの場合ポリビニルシクロヘキサン (PVCH) とも呼ばれる、アタクチックポリスチレンを水素化して調製されるポリシクロヘキシルエチレン (PCH<sub>2</sub>E) を含む、6) で記述されたポリマーの水素化により誘導される水素化芳香族ポリマー。

6 c . 6 a) で記述されたポリマーの水素化により誘導される水素化芳香族ポリマー。

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、ヘミ - 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、アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーも含まれる。

7 . スチレンまたは - メチルスチレンのようなビニル芳香族モノマーのグラフトコポリマー、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

10

20

30

40

50

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タクリル酸メチル；ポリブタジエン上のスチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエン上のスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレイミド；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クリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキル；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；ポリアクリル酸アルキルまたはポリメタクリル酸アルキル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、また、それらと6)に示されたコポリマーとの混合物、例えば、ABS、MBS、ASAまたはAESポリマーとして既知のコポリマー混合物。

10

8．ハロゲン含有ポリマー、例えば、ポリクロロブレン、塩化ゴム、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、エチレンと塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ - およびコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、並びにそれらのコポリマー、例えば、塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン／酢酸ビニルコポリマー。

9．、 - 不飽和酸およびそれらの誘導体から誘導されるポリマー、例えば、ポリアクリレートおよびポリメタクリレート；アクリル酸ブチルにより耐衝撃性を改良した、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリルアミドおよびポリアクリロニトリル。

20

10．9)に記載されたモノマーの相互のコポリマー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／アクリル酸アルキルコポリマー、アクリロニトリル／アクリル酸アルコキシアルキルもしくはアクリロニトリル／ハロゲン化ビニルコポリマーまたはアクリロニトリル／メタクリル酸アルキル／ブタジエンターポリマー。

11．不飽和アルコールおよびアミン、またはそれらのアシル誘導体もしくはアセタールから誘導されるポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、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；並びに上記1)に記載のオレフィンとのそれらのコポリマー。

30

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

13．ポリアセタール、例えば、ポリオキシメチレンおよびモノマーとしてエチレンオキシドを含有する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MBSで改質されているポリアセタール。

14．ポリフェニレンオキシドおよびスルフィド、並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。

15．一方がヒドロキシルを末端基とするポリエーテル、ポリエステルまたはポリブタジエンから誘導され、そして他方が脂肪族もしくは芳香族ポリイソシアネートから誘導されるポリウレタン、並びにそれらの前駆体。

40

16．ジアミンとジカルボン酸から、および／またはアミノカルボン酸もしくは対応するラクタムから誘導され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、6／10、6／9、6／12、4／6、12／12、ポリアミド11、ポリアミド12、m - キシレンジアミンとアジピン酸から出発する芳香族ポリアミド；改質剤としてエラストマーを用いるか、または用いずにヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸および／またはテレフタル酸から調製されるポリアミド、例えば、ポリ - 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドもしくはポリ - m - フェニレンイソフタルアミド；また、前記のポリアミドと、ポリオレフィン、オレフィンコポリマ

50

一、イオノマーまたは化学的に結合しているか、もしくはグラフトしているエラストマーとのブロックコポリマー；またはポリエーテル、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしく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；並びにEPDMまたはABSで改質されているポリアミドもしくはコポリアミド；そして加工中に縮合されるポリアミド（RIMポリアミド系）。

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

18．ジカルボン酸とジオールから誘導される、および／またはヒドロキシカルボン酸もしくは対応するラクトンから誘導されるポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-ジメチルロールシクロヘキサントレフタレート、ポリアルキレンナフタレート（PAN）およびポリヒドロキシベンゾエート、並びにヒドロキシルを末端基とするポリエーテルから誘導されるブロックコポリエーテルエステル；またポリカルボネートまたはMBSで改質されているポリエステル。

10

19．ポリカルボネートおよびポリエステルカルボネート。

20．ポリケトン。

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。

22．一方がアルデヒドから、そして他方がフェノール、尿素およびメラミンから誘導される架橋ポリマー、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。

23．乾燥および非乾燥アルキド樹脂。

20

24．飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールのコポリマーおよび架橋剤としてのビニル化合物から誘導される不飽和ポリエステル樹脂、また低燃焼性のそれらのハロゲン含有改質物。

25．置換されているアクリレートから誘導される架橋性アクリル樹脂、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。

26．メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアネート、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で架橋されているアルキド樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリレート樹脂。

27．脂肪族、脂環式、複素環または芳香族グリシジル化合物から誘導される架橋エポキシ樹脂、例えば、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であり、これらは慣用の硬化剤、例えば、無水物またはアミンにより、促進剤を用いて、または用いずに架橋されている。

30

28．天然ポリマー、例えば、セルロース、ゴム、ゼラチンおよびそれらの化学的に改質された同族誘導体、例えば、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロースおよび酪酸セルロースまたはメチルセルロースのようなセルロースエーテル；並びにロジンおよびそれらの誘導体。

29．前記ポリマーのブレンド（ポリブレンド）、例えば、PP/EPDM、ポリアミド/EPDMもしくはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6およびコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABSまたはPBT/PET/PC。

40

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に生じるおよび合成有機物質、例えば、鉱油、動物性および植物性油脂、油およびロウ、または合成エステル（例えば、フタレート、アジペート、ホスフェートまたはトリメリテート）に基づく油、油脂およびロウ、また、合成エステルと鉱油のあらゆる重量比の混合物、典型的には、紡績用組成物として、並びにそのような物質の水性エマルジョンとして使用されるもの。

31．天然または合成ゴムの水性エマルジョン、例えば、カルボキシル化スチレン/ブ

50

タジエンコポリマーの天然ラテックス。

32. 上記のポリマーまたはブレンドの初期重合モノマーまたはオリゴマー。

33. 希釈剤、反応性（例えば架橋性）希釈剤、または重合性もしくは架橋性モノマー、または全ての混合物中のコロイドナノ粒子の安定した液体懸濁剤としてのゾル、特にオルガノゾル。

【0153】

したがって本発明は、また、

有機物質（成分（a））と、

本発明の機能化ナノ粒子（成分（b））とを含む組成物に関する。

【0154】

好ましい有機物質は、ポリマー、例えば、ナノ複合材料のプレポリマー、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が特に好ましい。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。

【0155】

また特に興味深いものは、組成物が被覆組成物（coating composition）であり、成分（a）が有機被膜形成結合剤（organic film-forming binder）である、組成物である。

【0156】

特に興味深いものは、硬化の後に透明な被覆をもたらす透明被覆組成物である。

【0157】

被覆組成物は、好ましくは被覆物質または塗料、特に水性被覆物質または水性塗料である。

【0158】

被覆物質の例は、ラッカー、塗料またはワニスである。これらは、常に、他の任意成分に加えて有機被膜形成結合剤を含有する。

【0159】

好ましい有機被膜形成結合剤は、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硬化性樹脂もしくはアルキド樹脂、またはこれらの樹脂の2つ以上の混合物、またはこれらの樹脂の水溶性もしくは酸性分散体、もしくはこれらの樹脂の混合物、またはこれらの樹脂の水性エマルジョン、もしくはこれらの樹脂の混合物である。

【0160】

特に興味深いものは、水性被覆組成物用の有機被膜形成結合剤であり、例えば、アルキド樹脂；アクリル樹脂、2成分エポキシ樹脂；ポリウレタン樹脂；通常は飽和しているポリエステル樹脂；水希釈性フェノール樹脂または誘導された分散体；水希釈性尿素樹脂；ビニル/アクリルコポリマーに基づく樹脂；および例えばエポキシアクリレートに基づくハイブリッド系である。

【0161】

より詳細には、アルキド樹脂は、場合により水希釈性メラミン樹脂と組み合わせられる自然乾燥形態または焼付系の形態で用いることができる水希釈性アルキド樹脂系であることができ、系は、また、酸化的に乾燥する、自然乾燥する、または焼付系であることができ、これらは、場合により、アクリル樹脂またはそれらのコポリマーに基づく水性分散体との組み合わせ、酢酸ビニルとの組み合わせなどで用いられる。

【0162】

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、アクリル酸もしくはアクリル酸エステルコポリマー、ビニル樹脂との組み合わせ、またはビニルモノマー、例えば酢酸ビニル、スチレンもしくはブタジエンとのコポリマーであることができる。これらの系は、自然乾燥系または焼付系であることができる。

【0163】

10

20

30

40

50



適切なポリアミン架橋剤との組み合わせによって、水希釈性エポキシ樹脂は、優れた機械および化学薬品抵抗性を示す。液体エポキシ樹脂が使用される場合、水性系への有機溶媒の添加を省くことができる。固体樹脂または固体樹脂分散体の使用は、通常、被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。

【0164】

好ましいエポキシ樹脂は、芳香族ポリオールに基づくもの、特にビスフェノールに基づくものである。エポキシ樹脂は、架橋剤と組み合わせて用いられる。後者は、特に、アミノ - もしくはヒドロキシ官能化合物、酸、酸無水物、またはルイス酸であることができる。その例は、ポリアミン、ポリアミノアミド、ポリスルフィド系ポリマー、ポリフェノール、フッ化ホウ素およびその錯体化合物、ポリカルボン酸、1, 2 - ジカルボン酸無水物またはピロメリト酸二無水物である。

10

【0165】

ポリウレタン樹脂は、一方にヒドロキシル末端基を有し、他方に脂肪族または芳香族ポリイソシアネートを有するポリエーテル、ポリエステルおよびポリブタジエンから誘導される。

【0166】

好ましくは、ポリウレタンは、一方にヒドロキシル末端基を有し、他方に脂肪族または芳香族ポリイソシアネートを有するポリエーテル、ポリエステルおよびポリブタジエンからその場で調製される。

【0167】

20

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

【0168】

適切なフェノール樹脂は、合成樹脂であり、その構築過程において、フェノールが主成分であり、すなわちフェノール - 、クレゾール - 、キシレノール - およびレゾルシノール形態アルデヒド樹脂、アルキルフェノール樹脂、並びにフェノールと、アセトアルデヒド、フルフラール、アクロレイン、または他のアルデヒドとの縮合物である。改質フェノール樹脂も興味深い。

【0169】

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むことができる。これらは、低分子量（モノマー）または相対的に高分子量（オリゴマー）であることができる。二重結合を含むモノマーの例は、アルキルもしく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であり、例えば、メチル、エチル、ブチル、2 - エチルヘキシルもしくは2 - ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレートまたはエチルメタクリレートである。他の例としては、アクリルニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - 置換（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルエーテル、例えばイソブチルビニルエーテル、スチレン、アルキルスチレンおよびハロスチレン、N - ビニルピロリドン、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンである。

30

【0170】

2つ以上の二重結合を含むモノマーの例は、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、ペンタエリトリールトリアクリレートもしくはテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシネート、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（2 - アクリロイルエチル）イソシアヌレートである。

40

【0171】

相対的に高分子量の（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、並びにアクリル化またはビニルエーテルもしくはエポキシ官能ポリエステル、ポリウレ

50

タンおよびポリエーテルである。不飽和オリゴマーの更なる例は、不飽和ポリエステル樹脂であり、一般にマレイン酸、フタル酸および1個以上のジオールから調製され、約500～3000の分子量を有する。それらに加えて、ビニルエーテルモノマーおよびオリゴマー、またポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテルおよびエポキシド主鎖を有するマレイン酸末端基オリゴマーを使用することも可能である。特に適切なものは、WO-A-90/01512に記載されているように、ビニルエーテル基を有する、ポリマーとオリゴマーの組み合わせである。しかし、同じく適切なものは、マレイン酸およびビニルエーテルで官能化されているモノマーのコポリマーである。

#### 【0172】

また適切なものは、1つ以上のフリーラジカル重合性二重結合を含む化合物である。これらの化合物において、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態である。(メタ)アクリロイルと本文および下記の(メタ)アクリルのそれぞれは、それぞれアクリロイルおよび/またはメタクリロイルとアクリルおよび/またはメタクリルを意味する。好ましくは、少なくとも2つ重合性二重結合が、(メタ)アクリロイル基の形態で分子内に存在する。当該化合物は、例えば、ポリ(メタ)アクリレート(メタ)アクリロイル官能オリゴマーおよび/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、300～10000、好ましくは800～10000であることができる。(メタ)アクリロイル基の形態でフリーラジカル重合性二重結合を好ましく含む化合物は、慣用の方法、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り得ることができる。これらおよび他の調製方法は文献に記載され、当業者に知られている。この種の不飽和オリゴマーを、プレポリマーと呼ぶこともできる。

#### 【0173】

官能化アクリレートも適している。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)を形成するため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。更に、適切な量の官能モノマーが、官能ポリマーを得るため、重合の間に共重合される。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、アクリル酸およびメタクリル酸のような酸官能モノマーを使用して得られる。ヒドロキシ官能アクリレートまたはメタクリレートポリマーは、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のようなヒドロキシ官能モノマーから形成される。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、グリシジルメタクリレート、2,3-エポキシブチルメタクリレート、3,4-エポキシブチルメタクリレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメタクリレート、10,11-エポキシウンデシルメタクリレートなどのようなエポキシ官能モノマーを使用して得られる。同様に、例えば、イソシアネート官能化ポリマーは、例えばメタイソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネートのようなイソシアネート官能化モノマーから調製することができる。

#### 【0174】

特に適切な化合物は、例えば、エチレン性不飽和単官能または多官能カルボン酸のエステルおよびポリオールまたはポリエポキシド並びにエチレン性不飽和基を鎖もしくは側基に含むポリマーであり、例としては、不飽和ポリエステル、ポリアミドおよびポリウレタン並びにそれらのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタンジエンとブタンジエンのコポリマー、ポリイソプレンとイソプレンのコポリマー、(メタ)アクリル基を側鎖に含む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。

#### 【0175】

適切な単官能または多官能不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸、フマル酸、不飽和脂肪酸、例えば、リノレ

10

20

30

40

50

ン酸もしく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。

【 0 1 7 6 】

しかし、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混合して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には、テトラクロロフタル酸、テトラブプロモフタル酸、フタル酸、トリメトリ酸、ヘプタンジカルボン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸などが含まれる。

【 0 1 7 7 】

適切なポリオールには、芳香族、特に、脂肪族および脂環式ポリオールが含まれる。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。10  
ポリエポキシドの例は、前記のポリオール、特に芳香族ポリオールおよびエピクロロヒドリンに基づくものである。更に適切なポリオールには、ポリマー鎖または側鎖基にヒドロキシル基を含有するポリマーおよびコポリマーが含まれ、例えば、ポリビニルアルコールおよびそのコポリマーまたはポリヒドロキシアルキルメタクリレートもしくはそのコポリマーである。ヒドロキシル末端基を含むオリゴエステルは、更に適切なポリオールである。

【 0 1 7 8 】

脂肪族および脂環式ポリオールの例は、好ましくは炭素原子2～12個を有するアルキレンジオールであり、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20  
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、好ましくは分子量200～1500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、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリールおよびソルビトリールである。

【 0 1 7 9 】

ポリオールは、1つ以上の異なる不飽和カルボン酸により部分的または完全にエステル化されていることができ、部分エステル中の遊離ヒドロキシル基は、可能であれば他のカルボン酸により改質、例えばエーテル化またはエステル化されている。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、ペンタエリトリールジアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ジペンタエリトリールジアクリレート、ジペンタエリトリールトリアクリレート、ジペンタエリトリールテトラアクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、ジペンタエリトリールヘキサアクリレート、トリペンタエリトリールオクタアクリレート、ペンタエリトリールジメタクリレート、ペンタエリトリールトリメタクリレート、ジペンタエリトリールジメタクリレート、ジペンタエリトリールテトラメタクリレート、トリペンタエリトリールオクタメタクリレート、ペンタエリトリールジイタコネート、ジペンタエリトリールトリスイタコネート、ジペンタエリトリールペンタイタコネート、ジペンタエリトリールヘキサイタコネート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、ソルビトリールトリアクリレート、ソルビトリールテトラアクリレート、改質ペンタエリトリールトリアクリレート、ソルビトリールテトラメタクリレート、ソルビトリールペンタアクリレート、ソルビトリ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-シクロヘキサングリアクリレート、分子量200～1500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50

スメタクリレートまたはこれらの混合物である。

【0180】

適切なUV硬化性樹脂には、好ましくは2～6つ、特に2～4つ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を持つ、同一または異なる不飽和カルボン酸のアミドが含まれる。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アミン、ジ( -アミノエトキシ) - またはジ( -アミノプロポキシ)エタンである。更なる適切なポリアミンは、可能であれば側鎖に更なるアミノ基を含むポリマーおよびコポリマー並びにアミノ末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。

10

【0181】

適切な不飽和ポリエステルおよびポリアミドは、例えば、マレイン酸およびジオールまたはジアミンから誘導される。マレイン酸は、他のジカルボン酸で部分的に置換されている。それらをエチレン性不飽和モノマー、例えばスチレンと一緒に使用することができる。ポリエステルおよびポリアミドを、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、特に、例えば炭素原子6～20個を有する、相対的に長鎖のものから誘導することができる。ポリウレタンの例は、飽和または不飽和ジイソシアネートおよび不飽和または飽和ジオールからそれぞれ合成されるものである。

20

【0182】

ポリブタジエンおよびポリイソブレン、並びにそのコポリマーは既知である。適切なモノマーの例は、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、スチレンまたは塩化ビニルのようなオレフィンである。側鎖に(メタ)アクリレート基を含むポリマーも同様に既知である。これらは、例えば、ノボラック系エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物、(メタ)アクリル酸でエステル化されたビニルアルコールもしくはそのヒドロキシアルキル誘導体のホモポリマーもしくはコポリマー、またはヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートでエステル化された(メタ)アクリレートのホモポリマーおよびコポリマーを含むことができる。

30

【0183】

UV硬化性樹脂は、単独または望ましい任意の混合物で使用することができる。好ましくは、ポリオール(メタ)アクリレートの混合物の使用である。

【0184】

結合剤を本発明の組成物に加えることも可能であり、これは、光重合性化合物が液体または粘性物質である場合、特に適切である。結合剤の量は、例えば、固体全体に基づいて、5～95重量%、好ましくは10～90重量%、特に40～90重量%であることができる。結合剤の選択は、使用分野、並びに例えば、水性および有機溶媒系における展開能力、基材への付着力および酸素感受性のようなその分野に必要とされる特性に応じて行われる。

40

【0185】

不飽和化合物を、非光重合性皮膜形成成分との混合物で使用することもできる。これらは、例えばニトロセルロースまたはセルロースアセトブチレートのような、例えば物理的に乾燥したポリマーまたは有機溶媒中のその溶液であることができる。しかし、これらは、ポリイソシアネート、ポリエポキシドまたはメラミン樹脂のような化学および/または熱硬化性樹脂であることもできる。メラミン樹脂とは、メラミンの縮合物(1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリアミン)のみならず、メラミンの誘導体も意味する。一般

50

に、成分は、熱可塑性または熱硬化性樹脂、主に熱硬化性樹脂に基づく皮膜形成結合剤を含む。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、並びにそれらの混合物である。熱硬化性樹脂の更なる使用では、光重合され、また熱的にも硬化されうる、ハイブリッド系として知られているものの使用が重要である。

#### 【0186】

成分(a)は、例えば、(a1)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/または縮合反応という意味において反応性である少なくとも1つの他の官能基(例は上記で示されている)を更に含有する化合物と、(a2)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/または縮合反応という意味において反応性である少なくとも1つ以上の他の官能基を更に含有し、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相補性または反応性である化合物と、(a3)所望であれば、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)の官能基に対して付加反応および/または縮合反応という意味において反応性である、少なくとも1つの官能基を含む少なくとも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とを含む、被覆組成物を含むことができる。

#### 【0187】

成分(a2)は、それぞれの場合、成分(a1)に対して反応性または相補性である基を有する。この文脈において、それぞれの場合、異なる種類の官能基が1つの成分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/または縮合反応という意味において反応性であり、フリーラジカル重合性二重結合に加えて存在する、成分(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む更なる成分を利用できる。成分(a3)は、フリーラジカル重合性二重結合を含まない。そのような(a1)、(a2)、(a3)の組み合わせを、WO-A-99/55785において見出すことができる。適切な反応性官能基の例は、例えば、ヒドロキシル、イソシアネート、エポキシド、無水物、カルボキシルまたはプロクトアミノ基から選択される。例は上記に記載されている。

#### 【0188】

好ましくは、成分(b)は、有機物質の重量に対して、0.01~80%、特に1~50%、例えば2~20%の量で有機物質に添加される。

#### 【0189】

本発明の組成物は、成分(a)および(b)に加えて、例えば、顔料、染料、充填剤、流れ調整剤、分散剤、チキソトロップ剤、接着促進剤、酸化防止剤、光安定剤および硬化触媒からなる群からの追加的な添加剤を含むことができ、例えば以下である。

##### 1. 酸化防止剤

1.1. アルキル化モノフェノール、例えば、2,6-ジ-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-(4-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、側鎖において直鎖または分岐鎖であるノニルフェノール、例えば2,6-ジ-ノニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1-メチルウンデカ-1-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1-メチルヘプタデカ-1-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1-メチルトリデカ-1-イル)フェノールおよびこれらの混合物。

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

1. 3. ヒドロキノンおよびアルキル化ヒドロキノン、例えば、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メトキシフェノール、2, 5 - ジ - tert - ブチルヒドロキノン、2, 5 - ジ - tert - アミルヒドロキノン、2, 6 - ジフェニル - 4 - オクタデシルオキシフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチルヒドロキノン、2, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルステアレート、ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) アジペート。

1. 4. トコフェロール、例えば、 $\alpha$  - トコフェロール、 $\beta$  - トコフェロール、 $\gamma$  - トコフェロール、 $\delta$  - トコフェロールおよびこれらの混合物 (ビタミン E)。

1. 5. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、例えば、2, 2 - チオビス (6 - 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。

1. 6. アルキリデンビスフェノール、例えば、2, 2 - メチレンビス (6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2 - メチレンビス (6 - tert - ブチル - 4 - エチルフェノール)、2, 2 - メチレンビス [4 - メチル - 6 - (4 - 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 - (4 - 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 - (4 - 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 - 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) ブチレート]、ビス (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチル - フェニル) ジシクロペンタジエン、ビス [2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル] テレフタレート、1, 1 - ビス (3, 5 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2 - ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - n - ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5 - テトラ - (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ペンタン。

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

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

10

20

30

40

50

シルメルカプトエチル - 2, 2 - ビス ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) マロネート、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 ) マロネート。

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。

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

1. 11. ベンジルホスホネート、例えば、ジメチル - 2, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルベンジルホスホネート、3, 5 - ジ - tert - 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。

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

1. 13. - ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸と、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 ) イソシアヌレート、N, N - ビス ( ヒドロキシエチル ) オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサピシクロ [ 2. 2. 2 ] オクタンとのエステル。

1. 14. - ( 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル ) プロピオン酸と、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 ) イソシアヌレート、N, N - ビス ( ヒドロキシエチル ) オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサピシクロ [ 2. 2. 2 ] オクタン、3, 9 - ビス [ 2 - { 3 - ( 3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) プロピオニルオキシ } - 1, 1 - ジメチルエチル ] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [ 5. 5 ] ウンデカンと

10

20

30

40

50

のエステル。

1. 15. - (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と、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、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N - ビス(ヒドロキシエチル) オキミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ〔2.2.2〕オクタンとのエステル。

10

1. 16. 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸と、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、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N - ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ〔2.2.2〕オクタンとのエステル。

1. 17. - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド、例えばN, N - ビス(3, 5 - ジ - tert - 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 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) トリメチレンジアミド、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) ヒドラジド、N, N - ビス〔2 - (3 - (3, 5 - ジ - tert - 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より供給)。

20

1. 18. アスコルビン酸(ビタミンC)

1. 19. 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 - メチルヘブチル) - p - フェニレンジアミン、N, N - ジシクロヘキシル - p - フェニレンジアミン、N, N - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N, N - 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 - メチルヘブチル) - 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 - イソプロボ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 - tert - 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 - tert - 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 - tert - ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4 - ジアミノジフェニルメタン、4, 4 - ジアミノジフェニルメタン、N, N, N, N - テトラメチル - 4, 4 - ジアミノジフェニルメタン、1, 2 - ビス〔(2 - メチルフェニル) - アミノ〕エタン、1, 2 - ビス(フェニルアミノ) プロパン、(o - トリル) ビグアニド、ビス〔4 - (1, 3 - ジメチルブチル) フェニル〕アミン、tert - 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tert - ブチル -

30

40

50



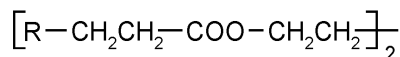
/ tert - オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ - およびジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ - およびジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ - およびジアルキル化イソプロピル / イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ - およびジアルキル化 tert - ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3 - ジヒドロ - 3, 3 - ジメチル - 4 H - 1, 4 - ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ - およびジアルキル化 tert - ブチル / tert - オクチルフェノチアジンの混合物、モノ - およびジアルキル化 tert - オクチ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。

## 2. UV吸収剤および光安定剤

2. 1. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、例えば、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (5 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - sec - ブチル - 5 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オク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 20  
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) 30  
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] - 2 H - 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 ; 下記式 :

【0190】

【化48】



【0191】

(式中、Rは、3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェニルである) ; 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。

2. 2. 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、例えば、4 - ヒドロキシ、4 - メトキシ、4 - オクチルオキシ、4 - デシルオキシ、4 - ドデシルオキシ、4 - ベンジルオキシ、4 , 50

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

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

2. 4. アクリレート、例えば、エチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、イソオクチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、メチル - カルボメトキシシンナメート、メチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、ブチル - シアノ - - メチル - p - メトキシ - シンナメート、メチル - カルボメトキシ - p - メトキシシンナメート、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 - , - ジフェニルアクリレート。

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もしくは N - シクロヘキシルジエタノールアミンのような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メート、4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルベンジルリン酸のモノアルキルエステル、例えばメチルまたはエチルエステルのニッケル塩、ケトキシムのニッケル錯体、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のニッケル錯体、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。

2. 6. 立体障害アミン、例えば、ビス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、ビス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) スクシネート、ビス ( 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、ビス ( 1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、ビス ( 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) n - ブチル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロネート、1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合物、N, N - ビス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) ヘキサメチレンジアミンと 4 - tert - オクチルアミノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンと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 ) ニトリロトリアセテート、テトラキス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、1, 1 - ( 1, 2 - エタンジイル ) - ビス ( 3, 3, 5, 5 - テトラメチルピペラジノン )、4 - ベンゾイル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、ビス ( 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル ) - 2 - n - ブチル - 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルベンジル ) マロネート、3 - n - オクチル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ [ 4. 5 ] デカン - 2, 4 - ジオン、ビス ( 1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル ) セバケート、ビス ( 1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル ) スクシネート、N, N - ビス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) ヘキサメチレンジアミンと 4 - モルホリノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンとの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 ) エタンとの縮合物、2 - クロロ - 4, 6 - ジ - ( 4 - n - ブチルアミノ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル ) - 1, 3, 5 - トリアジンと 1, 2 - ビス ( 3 - アミノプロピルアミノ ) エタンとの縮合物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7, 7, 9, 9 - テ

10

20

30

40

50

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 - および 4 - ステアリルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンの混合物、N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 4 - シクロヘキシルアミノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンとの縮合物、1, 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンと 2, 4, 6 - トリクロロ - 1, 3, 5 - トリアジン、並びに 4 - ブチルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンとの縮合物 (CAS Reg. No. [136504-96-6]) ; 1, 6 - ヘキサレンジアミンと 2, 4, 6 - トリクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンとの、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との縮合物 (CAS Reg. No. [192268-64-7]) ; N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - n - ドデシルスクシンイミド、N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - n - ドデシルスクシンイミド、2 - ウンデシル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1 - オキサ - 3, 8 - ジアザ - 4 - オキソ - スピロ〔4.5〕デカン、7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 2 - シクロウンデシル - 1 - オキサ - 3, 8 - ジアザ - 4 - オキソスピロ〔4.5〕デカンとエピクロロヒドリンとの反応生成物、1, 1 - ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルオキシカルボニル) - 2 - (4 - メトキシフェニル)エテン、N, N - ビス - ホルミル - N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミン、4 - メトキシメチレンマロン酸と 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ〔メチルプロピル - 3 - オキシ - 4 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)〕シロキサン、マイレン酸無水物 - オレフィンコポリマーと 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - アミノピペリジンまたは 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジンとの反応生成物、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 - メチルプロポキシ) - 4 - オクタデカノイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、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)エチレンジアミンとの反応生成物、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。

2. 7. オキサミド、例えば、4, 4 - ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2 - ジエトキシオキサニリド、2, 2 - ジオクチルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブトキサニリド、2, 2 - ジドデシルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブトキサニリド、2 - エトキシ - 2 - エチルオキサニリド、N, N - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2 - エトキサニリドおよびそれと 2 - エトキシ - 2 - エチル - 5, 4 - ジ - tert - ブトキサニリドとの混合物、o - および p - メトキシ - 二置換オキサニリドの混合物、並びに o - および p - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。

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

10

20

30

40

50

2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシフェニル) - 6 - (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン, 2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(4 - メチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - トリデシルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - {2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシプロポキシ)フェニル} - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - {2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシプロピルオキシ)フェニル} - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - {4 - (ドデシルオキシ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

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

4. ホスファイトおよびホスホナイト、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリトリトールジホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ジイソデシルオキシペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、トリス(tert - ブチルフェニル)ペンタエリトリト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ホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 1, 2 H - ジベンズ[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 - 1, 2 - メチル - ジベンズ[d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホチン、2, 2, 2 - ニトリロ[トリエチルトリ(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

40

50

、 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。

5 . ヒドロキシルアミン、例えば、N、N - ジベンジルヒドロキシルアミン、N、N - ジエチルヒドロキシルアミン、N、N - ジオクチルヒドロキシルアミン、N、N - ジラウリルヒドロキシルアミン、N、N - ジテトラデシルヒドロキシルアミン、N、N - ジヘキサデシルヒドロキシルアミン、N、N - ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N - ヘキサデシル - N - オクタデシルヒドロキシルアミン、N - ヘプタデシル - N - オクタデシルヒドロキシルアミン、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

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

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

20

8 . 過酸化スカルベンジャー、例えば、 - チオジプロピオン酸のエステル、例えばラウリル、ステアリル、ミル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、ペエントエリトリールテトラキス( - ドデシルメルカプト)プロピオネート。

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された銅塩、並びに二価マンガンの塩。

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、ジシアンジアミド、トリアリルシアヌレート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、リシノール酸ナトリウムおよびパルミチン酸カリウム、アンチモンピロカテコレートまたは亜鉛ピロカテコレート。

30

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。特に好ましいものは、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。

40

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、ガラスビーズ、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、木粉または他の天然生成物の粉末もしくは繊維、合成繊維。

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、流れ調整剤、蛍光増白剤、防炎加工剤、帯電防止剤および発泡剤。

14 . ベンゾフラノンおよびインドリノン、例えばUS 4,325,863；US 4,338,244；US 5,175,312；US 5,216,052；US 5,252,643；DE - A - 4316611；DE - A - 4316622；DE - A - 43168

50

76 ; EP - A - 0589839、EP - A - 0591102、EP - A - 1291384で開示されたもの、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。

10

【0192】

追加的な添加剤は、例えば、着色される物質の総重量に対して0.01 ~ 10%の濃度で添加される。

【0193】

成分(b)、望ましい場合は更なる添加剤をポリマー有機物質に組み込むことは、例えば成形の前または間に既知の方法によって、あるいは溶解または分散した化合物を、ポリマー有機物質に適用し、望ましい場合はその後に溶媒をゆっくりと蒸発させることによって実施される。成分(b)を、着色される物質に、マスターバッチの形態で加えることができるか、または成分(b)を例えば5 ~ 50重量%含有するコロイドゾルもしくはオルガノゾルを加えることもできる。

20

【0194】

成分(b)を、重合の前もしくは間に、または架橋の前に加えることもできる。

【0195】

成分(b)を、着色される物質に、純粋な形態で、または口ウ、油もしくはポリマーに封入して組み込むことができる。

【0196】

成分(b)を、着色される物質に噴霧することもできる。

【0197】

上記のように処理された物質は、多様な形態、例えば、フィルム、繊維、リボン、成形材料、異形材、被覆(coatings)、または塗料、接着剤もしくはセメント用の結合剤として使用することができる。

30

【0198】

本発明の更なる実施態様は、有機物質の着色材料としての本発明の機能化ナノ粒子の使用である。

【0199】

更に、本発明は、有機物質の着色方法であって、本発明の機能化ナノ粒子を中に組み込むことまたは上に適用することを含む方法を提供する。

【0200】

本発明の更なる実施態様は、被覆の補強剤としておよび被覆組成物表面の引掻き抵抗性の改善剤としての成分(b)の追加的な使用である。

40

【0201】

本発明は、また、基材を保護する方法であって、成分(a)および(b)を含む被覆組成物を適用し、次に乾燥するおよび/または硬化することを含む方法に関する。

【0202】

別の実施態様において、本発明は、本発明の機能化ナノ粒子を、有利には、印刷インクまたは印刷インク濃縮物の総重量に基づいて、0.01 ~ 75重量%、好ましくは0.1 ~ 50重量%の濃度で含む印刷インク、印刷インク濃縮物またはインクジェットインクにも関する。これは、例えば、電子写真、凹版印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフ

50

セット印刷または活版印刷に使用することができる。

【0203】

印刷インクは、例えば、機能化ナノ粒子、結合剤、場合により溶媒、並びに／または場合により水および添加剤を含む液体またはペースト形態分散体である。液体印刷インクでは、結合剤、適切な場合は添加剤が一般に溶媒に溶解している。ブルックフィールド粘度計による慣用の粘度は、例えば液体印刷インクでは、 $20 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、例えば $20 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。ペースト形態印刷インクでは、値の範囲は、例えば、 $1 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $5 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。当業者は、印刷インクの成分および組成について十分に知っている。

【0204】

適切な印刷インクは、溶媒系印刷インクおよび水系印刷インクの両方である。好ましいものは、水系印刷インクである。

【0205】

適切な水性または溶媒系印刷インク組成物は、例えば、機能化ナノ粒子、分散剤および結合剤を含む。

【0206】

考慮される分散剤には、例えば、1つ以上のアリールスルホン酸／ホルムアルデヒド縮合物に基づいたまたは1つ以上の水溶性オキシアルキル化フェノール非イオン性分散剤もしくはポリマー酸に基づいた水溶性分散剤のような、慣用の分散剤が含まれる。

【0207】

アリールスルホン酸／ホルムアルデヒド縮合物は、例えば、ナフタレンそれ自体またはナフタレン含有混合物のような芳香族化合物のスルホン化、続く、得られたアリールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合により得られる。そのような分散剤は、既知であり、例えば、US - A - 5, 186, 846およびDE - A - 197 27 767に記載されている。適切なオキシアルキル化フェノールも同様に既知であり、例えば、US - A - 4, 218, 218およびDE - A - 197 27 767に記載されている。適切な非イオン性分散体は、例えば、アルキレンオキシド付加物、ビニルピロリドンと酢酸ビニルまたはビニルアルコールとの重合生成物、並びにビニルピロリドンと酢酸ビニルおよび／またはビニルアルコールとのコポリマーまたはターポリマーである。例えば、分散剤と結合剤の両方の作用をするポリマー酸を使用することも可能である。

【0208】

記述することができる適切な結合剤成分の例には、アクリレート基含有、ビニル基含有、および／またはエポキシ基含有モノマー、プレポリマーおよびポリマー、並びにこれらの混合物が含まれる。更なる例は、メラミンアクリレートおよびシリコンアクリレートである。アクリレート化合物を、非イオン性改質（例えば、アミノ基を備える）またはイオン性改質（例えば、酸基もしくはアンモニウム基を備える）することもでき、水性分散体またはエマルションの形態で使用することもできる（例えば、EP - A - 704 469、EP - A - 12 339）。更に、望ましい粘度を得るために、溶媒なしのアクリレートポリマーを、いわゆる反応性希釈剤と、例えばビニル基含有モノマーと混合することができる。さらに適切な結合剤成分は、エポキシ基含有化合物である。

【0209】

印刷インクは、例えば、可溶化剤、例えば - カプロラクタムを含むこともできる。

【0210】

印刷インクは、とりわけ粘性の調整のために、天然または合成由来の増粘剤を含むことができる。増粘剤の例には、市販のアルギネート増粘剤、デンプンエーテルまたはイナゴマメ粉エーテル、特にアルギン酸ナトリウムそれ自体または変性セルロース、例えば、メチル - 、エチル - 、カルボキシメチル - 、ヒドロキシエチル - 、メチルヒドロキシエチル - 、ヒドロキシプロピル - またはヒドロキシプロピルメチル - セルロースと、特に好ましくは $20 \sim 25$ 重量%のカルボキシメチルセルロースとの混合物が含まれる。記述することができる合成増粘剤は、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸またはポリ（メタ）アクリル

10

20

30

40

50

アミドに基づくものである。

【0211】

インクはそのような増粘剤を、例えば、インクの全重量に基づいて0.01～2重量%、特に0.01～1重量%、好ましくは0.01～0.5重量%の量で含む。

【0212】

インクが緩衝物質、例えばホウ砂、ホウ酸塩、リン酸塩、ポリリン酸またはクエン酸塩を含むことも可能である。例には、ホウ砂、ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ペンタポリリン酸ナトリウムおよびクエン酸ナトリウムが含まれる。これらは、特に、インクの全重量に基づいて0.1～3重量%、好ましくは0.1～1重量%の量で、例えば4～9、  
特に5～8.5のpH値を確立するために使用される。

10

【0213】

更なる添加剤として、印刷インクは、界面活性剤または保湿剤を含むことができる。考慮される界面活性剤には、市販のアニオン性および非イオン性界面活性剤が含まれる。考慮される保湿剤には、例えば、0.1～30重量%、特に2～30重量%の量の、例えば多価アルコール、ポリアルキレングリコール、尿素、または乳酸ナトリウム（有利には、50%～60%水溶液の形態）と、グリセロールおよび/またはプロピレングリコールとの混合物が含まれる。

【0214】

印刷インク組成物は、追加の成分として、例えば、水保持作用を有する作用物質（保湿剤）、例えば多価アルコール、ポリアルキレングリコールを含むこともでき、これは組成物をインクジェット印刷に特に適するようにする。

20

【0215】

更に、印刷インクは、慣用の添加剤、例えば泡低減剤または特に真菌および/もしくは細菌の増殖を阻害する物質を含むこともできる。そのような添加剤は、通常、印刷インクの全重量に基づいて0.01～1重量%の量で使用される。

【0216】

インクは、水混和性有機溶媒、例としては $C_1 \sim C_4$ アルコール、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノールまたはイソブタノール；アミド、例えば、ジメチルホルムアミドまたはジエチルアセトアミド；ケトンまたはケトンアルコール、例えば、アセトン、ジアセトンアルコール；エーテル、例えば、テトラヒドロフランまたはジオキサン；窒素含有複素環化合物、例えば、*N*-メチル-2-ピロリドンまたは1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン；ポリアルキレングリコール、例えば、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール； $C_2 \sim C_6$ アルキレングリコールおよびチオグリコール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコールおよびジエチレングリコール；更なるポリオール、例えば、グリセロールまたは1,2,6-ヘキサントリオール；並びに多価アルコールの $C_1 \sim C_4$ アルキルエーテル、例えば、2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)-エタノール、2-〔2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ〕-エタノールまたは2-〔2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ〕-エタノール；好ましくは*N*-メチル-2-ピロリドン、ジエチレングリコール、グリセロールまたは特に1,2-プロピレングリコールを、通常、インクの全重量に基づいて、2～30重量%、特に5～30重量%、好ましくは10～25重量%の量で含むこともできる。

30

40

【0217】

非水性インクに使用できる溶媒の例は、アルキルカルビトール、アルキルセルソルブ、ジアルキルホルムアミド、ジアルキルアセトアミド、アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジオキサン、酪酸エチル、イソ吉草酸エチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジエ

50



チル、酢酸ブチル、リン酸トリエチル、エチルグリコールアセテート、トルエン、キシレン、テトラリンまたは石油エーテル画分である。インクビヒクルとして、最初に加熱しなければならない溶媒としての固体ロウの例は、ステアリン酸またはパルミチン酸である。

【0218】

更に、本発明のインクは、特に結合剤の硬化がUV放射により実施される場合、重合を開始する光開始剤を含むことができる。

【0219】

フリーラジカル光重合、すなわちアクリレートの、望ましい場合はビニル化合物の重合に適切な光開始剤は、例としては、ベンゾフェノンおよびベンゾフェノン誘導体、例えば、4-フェニルベンゾフェノンおよび4-クロロベンゾフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば、1-ベンゾイルシクロヘキサン-1-オール、2-ヒドロキシ-2,2-ジメチルアセトフェノンおよび2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾインおよびベンゾインエーテル、例えば、メチル、エチルおよびブチルベンゾインエーテル、ベンジルケタール、例えば、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルホリノプロパン-2-オン、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およびビスアシルホスフィンオキシドである。

【0220】

カチオン性光重合、すなわちビニル化合物またはエポキシ基含有化合物の重合に適切な光開始剤は、例としては、アリールジアゾニウム塩、例えば、4-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレートおよびトルエンジアゾニウムテトラフルオロアルセネート、アリールヨードニウム塩、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、アリールスルホニウム塩、例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンゼン-およびトルエン-スルホニウムヘキサフルオロホスフェートおよびビス〔4-ジフェニルスルホニオ-フェニル〕スルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、ジスルホン、例えばジフェニルジスルホンおよびフェニル-4-トリルジスルホン、ジアゾジスルホン、イミドトリプレート、ベンゾイントシレート、イソキノリニウム塩、例えば、N-エトキシイソキノリニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルピリジニウム塩、例えば、N-エトキシ-4-フェニルピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、ピコリニウム塩、例えば、N-エトキシ-2-ピコリニウムヘキサフルオロホスフェート、フェロセニウム塩、並びにチタノセンである。

【0221】

UV放射により硬化する結合剤に一般に必要である光開始剤が本発明のインク組成物に存在する場合、その含有量は、一般に0.1~10重量%、好ましくは0.1~8重量%である。

【0222】

更に、インクは、慣用の添加剤、例えば、防腐剤（例えば、グルタルジアルデヒドおよび/またはテトラメチロールアセチレン尿素）、酸化防止剤、脱ガス剤/消泡剤、粘度調節剤、流動性向上剤、沈降防止剤、光沢改善剤、滑剤、定着剤、皮張り防止剤、マット剤、乳化剤、安定剤、疎水性剤、光安定剤、風合い改善剤および帯電防止剤を含むこともできる。そのような作用物質は、通常、インクの全重量に基づいて0.01~1重量%の量で使用される。

【0223】

インクは、個別の構成成分を所望の量の水または溶媒と一緒に混合する慣用の方法で調製することができる。

【0224】

印刷することができる基材材料には、例えば以下が含まれる：

- ニス塗りか他の被覆を有することもできる、紙、板紙、厚紙のようなセルロース材料

10

20

30

40

50

- 、
- ニス塗りか他の被覆を有することもできる、アルミニウム、鉄、銅、銀、金、亜鉛またはこれらの金属の合金の、箔、シートまたは加工品のような金属材料、
  - 同様に被覆することができる、ガラス、陶器およびセラミックのようなケイ酸塩材料

、

- ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、メラミン樹脂、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル並びに対応するコポリマーおよびブロックコポリマーのような全種類のポリマー材料、

- ポリエステル、変性ポリエステル、ポリエステルブレンド、セルロース材料、例えば綿、綿ブレンド、ジュート、亜麻、麻およびラミー、ビスコース、羊毛、絹、ポリアミド、ポリアミドブレンド、ポリアクリロニトリル、トリアセテート、アセテート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステルマイクロファイバーおよびガラス繊維織物の、生地材料、ニット製品、織物製品、不織製品および既製品、
- 食料品および化粧品。

#### 【0225】

続く結合剤の硬化、すなわちプリントの定着は、熱または高エネルギー放射の助けを借りて慣用の方法で実施することができる。この目的のために、プリントを、不活性ガス雰囲気（例えば、窒素）下で電子により照射するか（電子ビーム硬化）または好ましくは220 ~ 450 nmの波長範囲の高エネルギー電磁放射線により照射する。そのような手順において、選択される光の強度を、指示薬の分解を避けるために硬化速度と適合させるべきである。

#### 【0226】

本発明の全ての実施態様において、機能化ナノ粒子について上記で提示された選択肢が適用される。

#### 【0227】

以下の実施例は本発明をより詳細に説明する。部または百分率は重量に基づく。

#### 【0228】

実施例1：3-アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子の調製

Ludox TMA (Helmut AG、水中34%ナノシリカ分散体) 510 gをエタノール2490 gと混合した。3-アミノプロピル-トリメトキシシラン345 gを、この均質混合物に滴加した。添加の後、混合物を50℃で18時間加熱した。次にこの混合物の容量を、ロータリーエバポレーターでEtOH/H<sub>2</sub>Oを蒸発させることにより約1リットルに低減した。合計4リットルのヘキサンを加え、混合物を激しく振とうし、2相を分離漏斗で分離して、未反応アミノシランを除去した。水性/エタノール性の下側相を、真空下、ロータリーエバポレーターで湿潤ペーストに濃縮し、次にエタノール1リットルに再懸濁した。合計1199 gの溶液を得て、固形分は27.3重量%であった。

分析：

サーモグラフィー分析 (TGA；加熱速度：10℃/分、50℃から600℃)：減量：有機物質の25.2%に相当する。

元素分析：実測値：C：17.68%、H：4.65%、N：6.73%：有機物含有量の28.1%に相当し、TGA値と比較的良好に一致した。

電子顕微鏡法 (TEM)：平均直径35 ~ 40 nmを、個別のナノ粒子で得た。

動的光散乱 (DLS)：平均直径d = 90 ~ 110 nm。

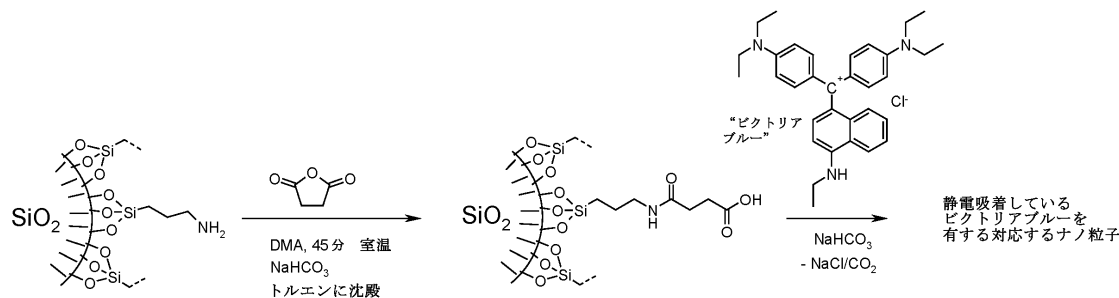
#### 【0229】

実施例2：カチオン性染料「ビクトリアブルー」の改質シリカナノ粒子上への「静電」固定化

反応スキーム：

#### 【0230】

## 【化 4 9】



10

## 【 0 2 3 1】

実施例 1 で得た分散体 20 g (アミン含有量: 26.2 mmol) を、ロータリーエバポレーターで湿潤ペーストに濃縮し、ジメチルアセトアミド (DMA) 40 ml に超音波浴を使用して再分散させた。DMA 15 ml に溶解したコハク酸無水物 2.62 g (26.2 mmol) を、十分に撹拌しながら 45 分間かけて加え、それによって白色の懸濁液が形成された。次に炭酸水素ナトリウム 2.20 g (26.2 mmol) を微細粉末として加え、撹拌を周囲温度で 20 時間続けた。DMA 30 ml に溶解したビクトリアブルー (Dye Intermediate Co. からの Basic Blue UN 3143) 12.13 g (23.6 mmol) を加え、撹拌を周囲温度で 8 時間続けた。反応混合物を濾過し、トルエン 800 ml に注ぎ、それによって青色の固体が形成され、それをエタノール 300 ml に再分散させた。動的光拡散 (DLS) は、770 nm の平均粒径  $d$  を示した。

20

生成物を分析するために、エタノールを rotavap で完全に蒸発させ、青色の固体を真空下で乾燥させた。収量: 10 g。

分析:

サーモグラフィー分析 (TGA; 加熱速度: 10 / 分、50 から 800 ): 減量: 有機物質の 71.1 % に相当する。

元素分析: 実測値: C: 45.15 %, H: 5.37 %, N: 6.60 % : 有機物含有量の 67.1 % に相当し、TGA 値と良好に一致した。

電子鏡検法 (TEM): 平均直径  $d = 80 \sim 110$  nm。

## 【 0 2 3 2】

30

実施例 2 で得られた生成物の適用

ジルコンセラミックビーズ 91.6 g を含有する 1000 ml のガラス容器中で、実施例 2 で得られた生成物 3.05 g、Solsperser (登録商標) 5'000 (Avecia) 0.34 g、DB 168 (Byke-Chemie) の 30 % 溶液 4.51 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (MPA, CAS Reg. No 108-65-6) 16.08 g を、Dispermat により 1000 rpm で 10 分間、3000 rpm で 180 分間、20 で撹拌した。アクリルポリマー結合剤 (MPA 中 25 % 溶液) 4.41 g を室温で加えた後、撹拌を 3000 rpm で 30 分間続けた。ビーズを分離した後、分散体を等量の MPA で希釈した。ガラス基板 (Corning Type 1737-F) を、スピンコート装置によりこの分散体で塗布し、1000 rpm で 30 秒間スピンした。この被膜の乾燥を、ホットプレートにより 100 で 2 分間、200 で 5 分間実施した。三色配置を、背面照明として F10 を用い、 $x = 0.169$ ;  $y = 0.143$ ;  $Y = 15$  % として計算した。

40

ナノ粒子結合「ビクトリアブルー」の「結合していない」「ビクトリアブルー」染料に対する熱安定性を、UV-VIS スペクトルを 100 で 2 分間および 200 で 5 分間老化させた後で測定し、ナノ粒子結合染料の優れた熱安定性が明白に示された。光安定性も、日光条件下での 1 週間の保存試験によってより高いことが示された。

## 【 0 2 3 3】

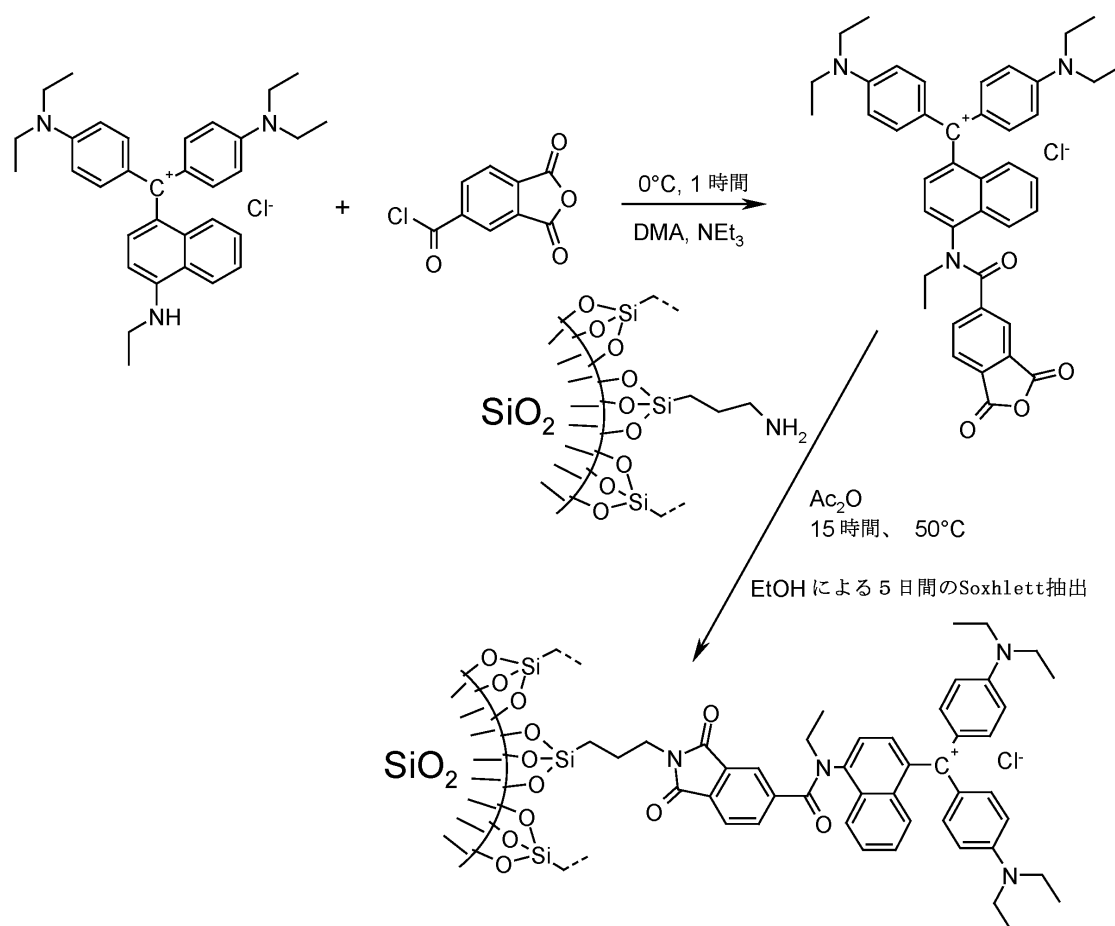
実施例 3: 化学反応によるカチオン性染料「ビクトリアブルー」の改質シリカナノ粒子上への固定化

反応スキーム:

50

【 0 2 3 4 】

【 化 5 0 】



【 0 2 3 5 】

DMA 900 g 中の「ピクトリアブルー」(Dye Intermediate Co.からのBasic Blue UN 3143) 22.25 g (43.2 mmol) およびトリエチルアミン 8.75 g (86.5 mmol) の溶液を 0 に冷却し、DMA 70 g 中の無水トリメリト酸塩化物 9.11 g (43.2 mmol) の溶液を 5 分間かけて滴加した。反応混合物を 0 で 20 分間攪拌し、周囲温度に温め、周囲温度で更に 16 時間攪拌した。ロータリーエバポレーターで湿潤ペーストに濃縮し、ジメチルアセトアミド 100 ml に再分散させた、実施例 1 で得た改質ナノ粒子 (アミン含有量: 86.5 mmol) 18 g および酢酸無水物 17.66 g (173 mmol) の分散体を加え、混合物を 50 で 24 時間攪拌した。全ての溶媒を rotavap により真空下で蒸発させ、残渣を、soxhlett 抽出器に入れ、エタノール 750 ml により 110 で日間抽出した。抽出された固体をエタノール 1 リットルに再分散させ、2000 rpm で 10 分間遠心分離した。遠心分離による分散および分離を 4 回繰り返し、生成物を真空下で乾燥させた。収量: 青 / 灰色を帯びた粉末 1.54 g。

分析:

サーモグラフィー分析 (TGA; 加熱速度: 10 / 分、50 から 800 ): 減量: 有機物質の 30.0 % に相当する。

元素分析: 実測値: C: 18.20 %、H: 2.30 %、N: 2.57 %: 有機物含有量の 29.7 % に相当し、TGA 値と優良に一致した。

生成物の抽出および単離の前の反応混合物の動的光拡散 (DLS): 平均直径  $d = 100$  nm。

【 0 2 3 6 】

実施例 4:

a) 改質シリカナノ粒子

10

20

30

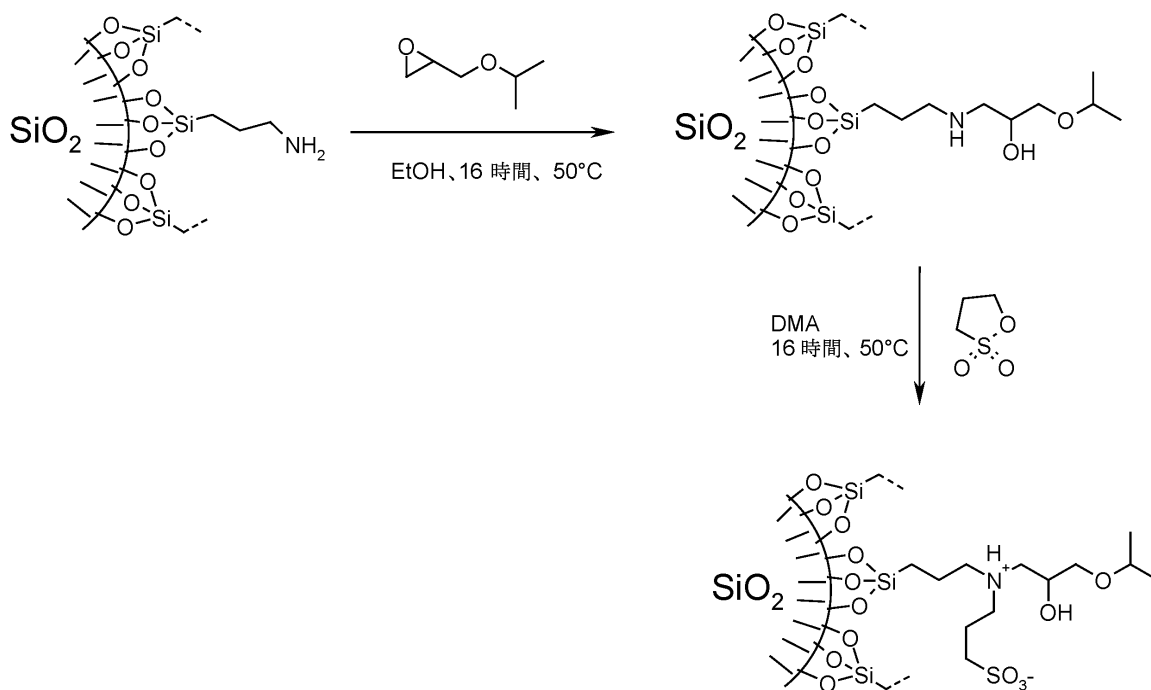
40

50

反応スキーム：

【 0 2 3 7 】

【 化 5 1 】



【 0 2 3 8 】

実施例 1 で得られたアミノプロピル改質シリカナノ粒子分散体（エタノール中 25.6 %、乾燥含有量：51.2 g；窒素含有量：3.4 g または 242.9 mmol）200 g を、グリシジル - イソプロピルエーテル 28.22 g（242.9 mmol）と混合し、50 で 16 時間攪拌した。溶媒（エタノール）をロータリーエバポレーターで蒸発させて、湿潤ペーストを得て、N, N - ジメチルアセトアミド（DMA）200 ml を加え、改質ナノ粒子を、超音波浴を使用し、良好に攪拌しながら再分散させた。DMA 15 ml に溶解した 1, 3 - プロパンスルホン 29.7 g（242.9 mmol）を、良好に攪拌しながら加え、混合物を 50 で更に 16 時間攪拌した。

30

DMA を rotavap で蒸発させ、固体をエタノールに再分散させ、（全ての DMA を分離させるために）rotavap で再び完全に蒸発させ、固体を微細粉末に粉碎し、真空下、90 で乾燥させた。収量：105.4 g。

分析：

<sup>1</sup>H - NMR および IR は、構造を確認した。

サーモグラフィー分析（TGA；加熱速度：10 / 分、50 から 800）：減量：有機物質の計算値（65.6 %）と非常に良く類似している 65.2 %。

元素分析：実測値：C：32.80 %、H：5.80 %、N：6.91 %；有機物含有量の 67.1 % に相当し、TGA 値と非常に良好に一致した。

40

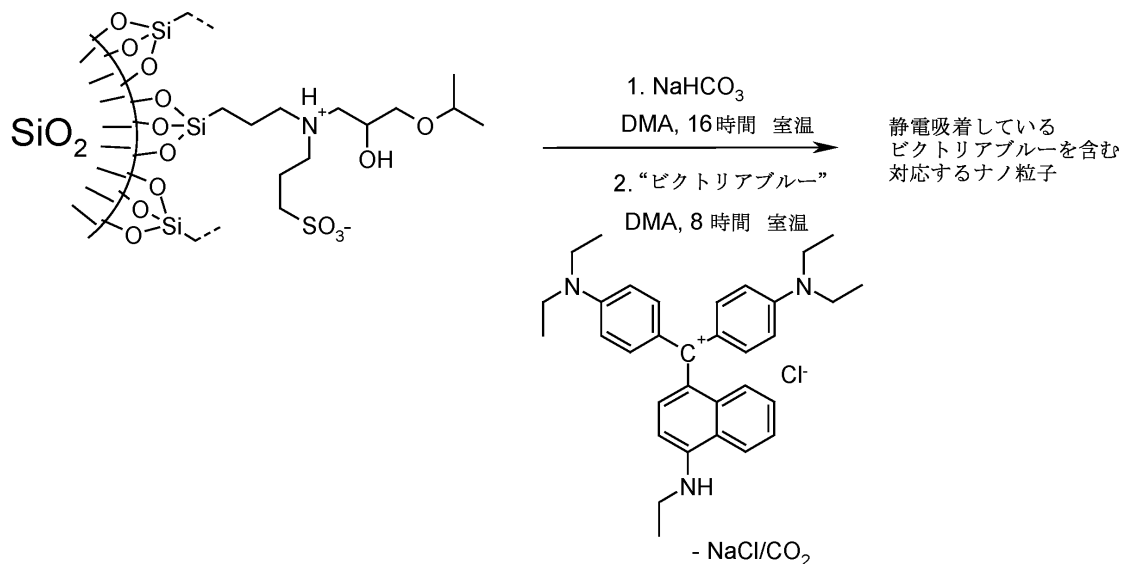
動的光拡散（DLS）：平均直径 d = 55.2 nm。

【 0 2 3 9 】

b) カチオン性染料「ピクトリアブルー」のアニオン性改質シリカナノ粒子上への固定化反応スキーム：

【 0 2 4 0 】

## 【化 5 2】



10

## 【 0 2 4 1】

実施例 4 a) で得られた粉末 (スルホネート含有量: 22.3 mmol) 10.0 g を、ジメチルアセトアミド (DMA) 200 ml に再分散させた。NaHCO<sub>3</sub> 1.87 g (22.3 mmol) を加え、混合物を超音波浴により室温で 16 時間攪拌し、それによってナトリウムスルホネート塩の白色の懸濁液が形成された。ビクトリアブルー (Dye Intermediate Co. からの Basic Blue UN 3143) 12.32 g (20.07 mmol、0.9 当量) を加え、攪拌を周囲温度で 8 時間続けた。反応混合物を (形成された NaCl を除去するために) 濾過し、rotavap で完全に蒸発させた。固体をエタノールに再分散させ、(DMA を除去するために) rotavap で再び完全に蒸発させた。青色の固体を微細粉末に粉碎し、真空下、50 で乾燥させた。収量: 20.8 g (定量)。

20

分析:

サーモグラフィー分析 (TGA; 加熱速度: 10 / 分、50 から 800): 減量: 79.1% (計算値: 82.3%)、有機物質の合計に相当する。

元素分析: 実測値: C: 51.59%、H: 6.47%、N: 5.97%、S: 3.23%: 有機物含有量の 77.0% に相当し、TGA 値と良好に一致した。

30

電子顕微鏡法 (TEM): 粒子直径  $d = 22 \text{ nm}$  (可視コア)。

染料の総含有量を 50.2% と計算した。

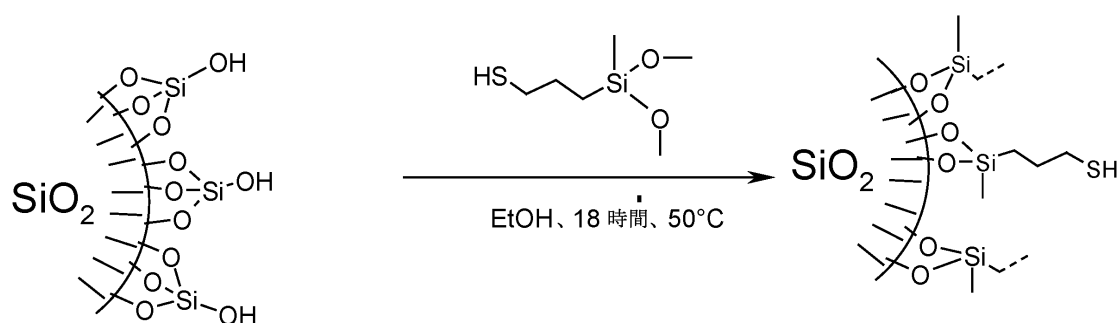
## 【 0 2 4 2】

実施例 5:

a) 3-メルカプトプロピルメチルシラン改質シリカナノ粒子

## 【 0 2 4 3】

## 【化 5 3】



40

## 【 0 2 4 4】

Ludox TMA (Helm AG、水中 34% ナノシリカ分散体) 100 g をエタノール 100 g と混合した。エタノール 70 g に溶解した 3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン

50

(ABCRC Gelest) 3.8 g を、この均質混合物に滴加した。添加の後、混合物を 50 で 18 時間加熱した。次にこの混合物の溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発させ、白色の樹脂を得た。生成物をエタノール 50 ml に再分散させ、ヘキサン 100 g を加えた。沈殿した生成物を 2000 rpm で 15 分間遠心分離した。この手順を 3 回繰り返して、未反応 3 -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを除去した。最後に、生成物を 2 -プロパノールに再分散させて、17.2 重量%の分散体を得た。

分析：

サーモグラフィー分析 (TGA ; 加熱速度 : 10 / 分、50 から 600 ) : 減量 : 有機物質 18.4 重量%に相当する。

元素分析 : 実測値 : S : 5.8 重量% : 有機物含有量の 17.1 % に相当する (TGA 値と比較的良好に一致)。

電子顕微鏡法 (TEM) : 平均直径 35 ~ 40 nm を、個別のナノ粒子で得た。

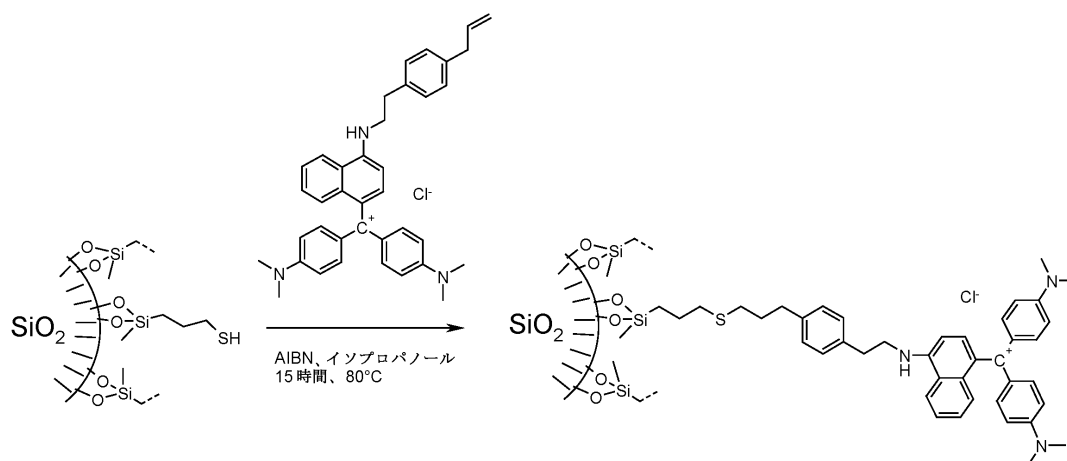
動的光拡散 (DLS) : 平均直径  $d = 38$  nm。

【0245】

b) 3 -メルカプトプロピルメチルシラン改質シリカナノ粒子と改質 (アリル化) 「ピクトリアブルー」染料との反応

【0246】

【化54】



【0247】

上記の 5 a) で得られた 3 -メルカプトプロピルメチルシラン改質シリカナノ粒子 (S 1.33 mmol) 4.3 g および上記の反応スキームで得られたピクトリアブルー誘導体 1.67 g (2.66 mmol) を、250 ml の丸底フラスコ中のイソプロパノール 50 ml に溶解し、AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 200 mg を加えた。反応混合物を、良好に攪拌しながら 80 で 15 時間加熱した。染料改質シリカナノ粒子を、周囲温度に冷却した後、過剰量の遊離染料を含有する上澄みを遠心分離 (2000 rpm) およびデカンテーションすることによって単離した。続いて、エタノールで「洗浄」し、無色の上澄みから (シリカナノ粒子に結合していない) 遊離染料が全て除去されるまで遠心分離した。青色固体を真空下、50 で乾燥させた。収量 : 4.7 g。

分析：

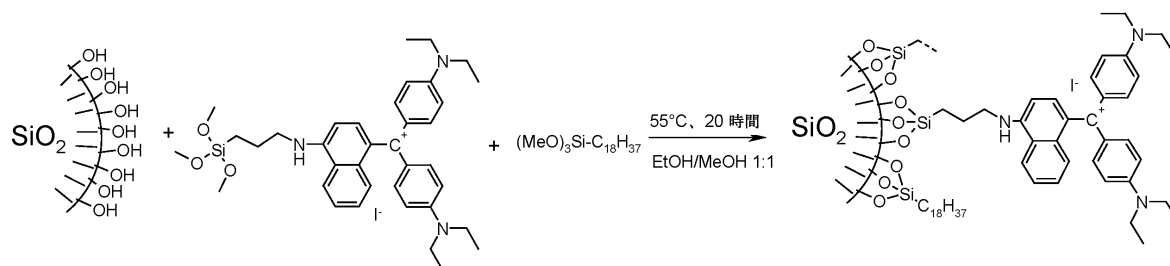
サーモグラフィー分析 (TGA ; 加熱速度 : 10 / 分、50 から 800 ) : 減量 : 有機物質の 43 % に相当する。

【0248】

実施例 6 : 「ピクトリアブルー」シランの改質シリカナノ粒子上への固定化

【0249】

## 【化 5 5】



## 【 0 2 5 0 】

10

Ludox TMA (H<sub>2</sub>O 中 3 4 % SiO<sub>2</sub>) 2 g の分散体を、エタノール 1 0 ml で希釈し、EtOH / MeOH 6 0 ml 中の「ピクトリアブルー」シラン (上記の反応スキームを参照すること; この抽出物は、実施例 1 1 a) と同様に調製することができる) 0 . 8 g (1 . 3 5 mmol) を加え、続いてオクタデシル - トリメトキシシラン 0 . 8 g (2 . 1 mmol) を加えた。反応混合物を 0 で 2 0 分間攪拌し、周囲温度に温め、5 5 で更に 1 6 時間攪拌した。染料改質シリカナノ粒子を、周囲温度に冷却した後、過剰量の遊離染料を含有する上澄みを遠心分子 (2 0 0 0 rpm) およびデカントすることによって単離した。続いて、EtOH で「洗浄」し、無色の上澄みから (シリカナノ粒子に結合していない) 遊離染料が全て除去されるまで遠心分離した。青色固体を真空下、5 0 で乾燥させた。収量 : 1 . 0 g .

20

分析 :

サーモグラフィー分析 (TGA ; 加熱速度 : 1 0 / 分、5 0 から 8 0 0 ) : 減量 : 有機物質の 2 9 . 6 % に相当する。

結合染料の (TGA で測定した) 熱安定性は、約 2 0 0 で分解し始めた遊離染料よりも約 1 0 0 高かった。

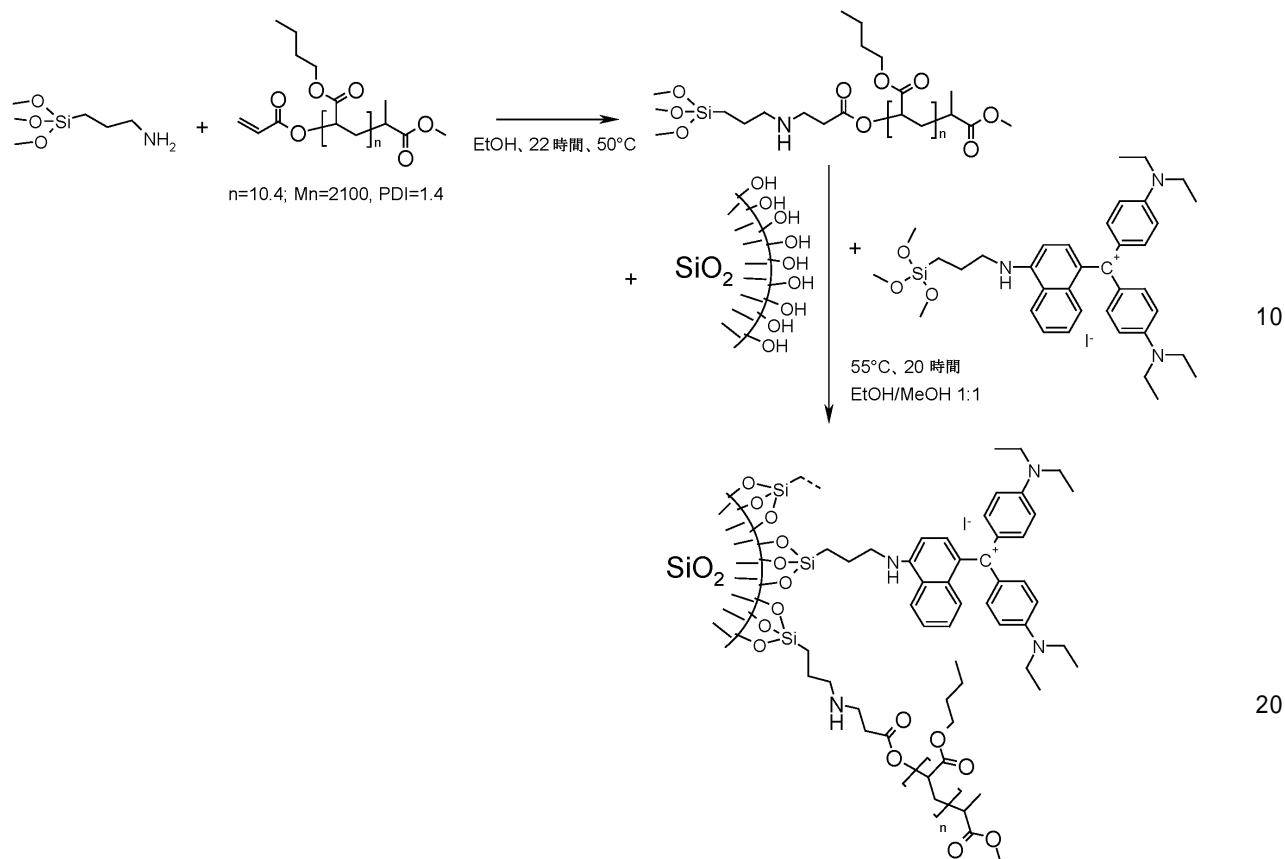
## 【 0 2 5 1 】

実施例 7 : 「ピクトリアブルー染料」と分散剤 (ATRP-technology 社製ポリ (n - ブチル アクリレート) ) とを有する改質シリカナノ粒子

## 【 0 2 5 2 】



## 【化 5 6】



## 【 0 2 5 3 】

MeOH 10 ml中の3-アミノプロピル-トリメトキシシラン (Fluka purum) 0.68 g (3.8 mmol) 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. Muehlebach, F. Rime J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 2003, 41, 3425に従って ATRP technologyにより合成;  $M_n = 2100$ 、 $M_w = 2940$ ) 8.0 g (3.8 mmol) を加え、混合物を50 で18時間攪拌した。次に、このように形成されたポリ(n-ブチルアクリレート)-トリメトキシシランを、EtOH/MeOH 60 ml中の「ビクトリアブルー」シラン(上記の反応スキームを参照すること; この抽出物は、実施例11a)と同様に調製することができる) 0.8 g (1.35 mmol) と一緒に、EtOH 40 mlで希釈した Ludox TMA (H<sub>2</sub>O中34% SiO<sub>2</sub>) 7.63 gの分散体に加えた。反応混合物を周囲温度で20分間攪拌し、続いて55 で16時間攪拌した。染料および分散剤改質シリカナノ粒子を、周囲温度に冷却した後、過剰量の遊離染料を含有する上澄みを遠心分子(2000 rpm)およびデカントすることによって単離した。続いて、EtOHで「洗浄」し、無色の上澄みから(シリカナノ粒子に結合していない)遊離染料が全て除去されるまで遠心分離した。青色固体を真空下、50 で乾燥させた。収量: 10.8 g。

分析:

サーモグラフィー分析(TGA; 加熱速度: 10 /分、50 から800 ): 減量: 有機物質の82.3%に相当する。

動的光拡散(DLS): 平均直径  $d = 64.5$  nm。

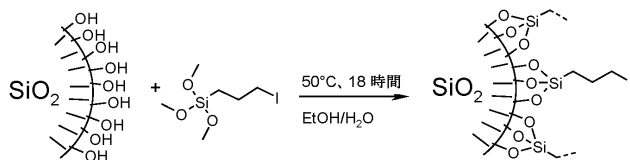
## 【 0 2 5 4 】

実施例 8:

a) ヨードプロピル-シラン改質シリカナノ粒子の合成

## 【 0 2 5 5 】

## 【化 5 7】



## 【 0 2 5 6 】

Ludox TMA (Aldrich、 $H_2O$  中 34%  $SiO_2$ ) 33.4 g の分散体を、 $EtOH$  190 ml で希釈し、3-ヨードプロピル-トリメトキシシラン (Fluka purum) 25 g (86.2 mmol) を 45 分間かけて滴加した。反応混合物を 50 で 18 時間攪拌した。周囲温度に冷却した後、水性ノエタノール性分散体を、合計 650 ml のヘキサンで 2 回抽出した。水を共沸蒸留により除去し (容量の 75% が蒸発)、 $EtOH$  120 ml を加えて、最終分散体を調製した。収量：123.1 g、固形分 24%。

分析：

D S L :  $d = 37\text{ nm}$

サーモグラフィー分析 (TGA ; 加熱速度 : 10 / 分、50 から 800 ) : 減量 : 有機物質の 46.6% に相当する。

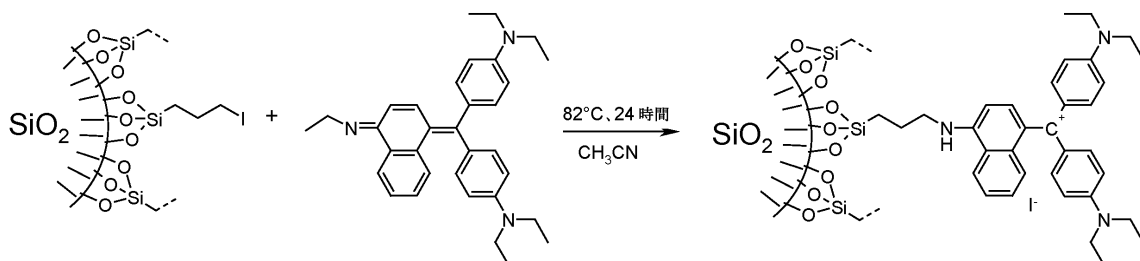
元素分析 : C : 11.58%、H : 2.12%、I : 31.69%。

## 【 0 2 5 7 】

b) ナノ粒子結合「ピクトリアブルー」の合成

## 【 0 2 5 8 】

## 【化 5 8】



## 【 0 2 5 9 】

上記の実施例 8 a) で得られた分散体 (固形分 3.6 g、粒子の I 含有量 : 1.14 g = 9 mmol) 15 g の溶媒を完全に蒸発させ、固体物質をアセトニトリル 50 ml に分散させた。「ピクトリアブルー」のロイコ形態 (上記の反応スキームを参照すること ;  $NaOH$  による脱保護によって得られる) 4.02 g (9 mmol) を加え、反応混合物を 82 で 24 時間攪拌 (還流) した。反応混合物を 25 ml に濃縮し、生成物を、水 160 ml を加えて沈殿させた。遠心分離 (20 分間、2000 rpm) により、青色の固体残渣を得て、それを水 100 ml で再び洗浄し、続いて超音波で処理し (30 分間)、遠心分離した。分散体を濾過し、水で洗浄し、真空下、45 で乾燥させた。収量 : 5.6 g (74%)。生成物は、 $EtOH$  またはプロパンジオール-モノメチルエーテルアセテートに容易に再分散させた。

分析：

D S L :  $d = 454\text{ nm}$

サーモグラフィー分析 (TGA ; 加熱速度 : 10 / 分、50 から 800 ) : 減量 : 有機物質全体の 69.2% に相当する。

元素分析 : C : 44.27%、H : 4.81%、N : 4.05%。

染料含有量 : 67%。

## 【 0 2 6 0 】

実施例 9 : 追加的な表面改質剤としてジエタノール-アミノプロピルシランを含有するナノ粒子結合「ピクトリアブルー」の合成

10

20

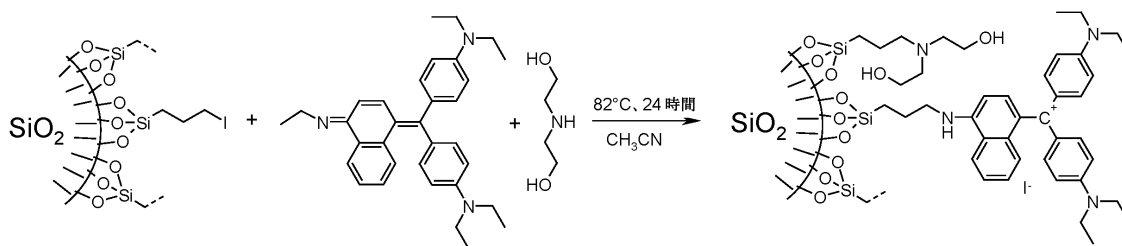
30

40

50

【 0 2 6 1 】

【 化 5 9 】



10

【 0 2 6 2 】

上記の実施例 8 a ) で得られた分散体 ( 固形分 3 . 6 g 、 粒子の I 含有量 : 1 . 1 4 g = 9 mmol ) 1 5 g の溶媒を完全に蒸発させ、固体物質をアセトニトリル 5 0 ml に分散させた。「ピクトリアブルー」のロイコ形態 ( 上記の反応スキームを参照すること ; NaOH による脱保護によって得られる ) 2 . 0 1 g ( 4 . 5 mmol ) およびジエタノールアミン 0 . 4 7 g ( 4 . 5 mmol ) を加え、反応混合物を 8 2 で 2 4 時間攪拌 ( 還流 ) した。反応混合物を 2 5 ml に濃縮し、生成物を、水 1 5 0 ml を加えて沈殿させた。分散体を濾過し、水で洗浄し、真空下、 4 5 で乾燥させた。収量 : 4 . 8 g ( 8 5 % ) 。生成物は多くの溶媒に非常に容易に再分散した。

分析 :

サーモグラフィー分析 ( TGA ; 加熱速度 : 1 0 / 分、 5 0 から 8 0 0 ) : 減量 : 有機物質全体の 6 4 . 6 % に相当する。

元素分析 : C : 3 6 . 0 1 % 、 H : 4 . 6 2 % 、 N : 3 . 8 3 % 。

染料含有量 : 4 9 . 5 % 。

20

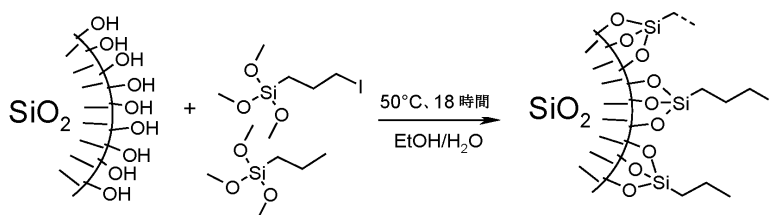
【 0 2 6 3 】

実施例 1 0 :

a ) ヨードプロピル - およびプロピル - シラン改質シリカナノ粒子の合成

【 0 2 6 4 】

【 化 6 0 】



30

【 0 2 6 5 】

Ludox TMA ( Aldrich、 H<sub>2</sub>O 中 3 4 % SiO<sub>2</sub> ) 1 0 0 g の分散体を、 EtOH 6 0 0 ml で希釈し、 3 - ヨードプロピル - トリメトキシシラン ( Fluka purum ) 9 . 9 8 g ( 3 4 . 4 mmol ) およびプロピル - トリメトキシシラン 5 1 g ( 3 1 . 6 mmol ) を 1 時間かけて滴加した。反応混合物を 5 0 で 1 8 時間攪拌した。反応混合物を 3 0 0 ml に濃縮し、合計 3 0 0 ml のヘキサンで 3 回抽出した。水を共沸蒸留により除去し ( EtOH / H<sub>2</sub>O の 2 0 0 ml が蒸発 ) 、 EtOH 1 5 0 ml を加えて、最終分散体を調製した。収量 : 2 1 9 . 7 g 、 固形分 1 9 % 。

分析 :

D S L : d = 3 1 nm

サーモグラフィー分析 ( TGA ; 加熱速度 : 1 0 / 分、 5 0 から 8 0 0 ) : 減量 : 有機物質の 1 2 . 6 % に相当する。

元素分析 : C : 5 . 2 2 % 、 H : 1 . 2 9 % 、 I : 4 . 9 4 % 。

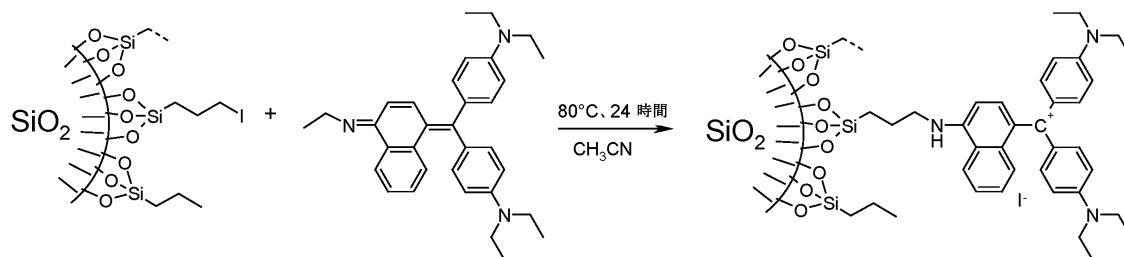
【 0 2 6 6 】

50

b) 追加的な表面改質剤として n - プロピルシランを含有するナノ粒子結合「ピクトリアブルー」の合成

【0267】

【化61】



10

【0268】

上記の実施例10a)で得られた分散体(EtOH中19%、粒子のI含有量:4.94%)100gの溶媒を完全に蒸発させ、固体物質をアセトニトリル100mlに分散させた。「ピクトリアブルー」のロイコ形態(上記の反応スキームを参照すること;NaOHによる脱保護によって得られる)3.53g(7.4mmol)を加え、反応混合物を82で24時間撹拌(還流)した。反応混合物を50mlに濃縮し、生成物を、水160mlを加えて沈殿させた。遠心分離(1時間、2000rpm)により青色の固体残渣を得て、それを再び水160mlで洗浄し、続いて遠心分離した。残渣を真空下、30で乾燥させた。収量:21.7g(96%)。

20

分析:

DSL: d = 208 nm

サーモグラフィー分析(TGA;加熱速度:10/分、50から800):減量:有機物質全体の24.0%に相当する。

元素分析:C:16.57%、H:2.45%、N:1.08%。

染料含有量:16.6%。

【0269】

実施例11:

a)「ピクトリアブルー」プロピルシラン前駆体の調製

30

C.I. Basic Blue 7 51.52gを蒸留水750mlに溶解し、次に、撹拌下、水中の水酸化ナトリウム2N溶液を、染料の脱保護形態が完全に沈殿し、溶液に青色が残らなくなるまで滴加した。沈殿物を濾取し、濾液から塩化物イオンがなくなるまで、蒸留脱炭酸水で洗浄し、減圧下(200mbar)、60で乾燥させた。脱保護C.I. Basic Blue 7 45.23g(94.7g)を、ほぼ黒色の粉末として単離した。

【0270】

無水エタノール50ml中の3-ヨードプロピル-トリメトキシシラン2.0ml(2.95g、10.2mmol)の溶液を、アルゴン下、周囲温度で60時間撹拌し、続いて溶媒を減圧下で留去すると、エトキシ基によるメトキシの完全な交換をもたらした。

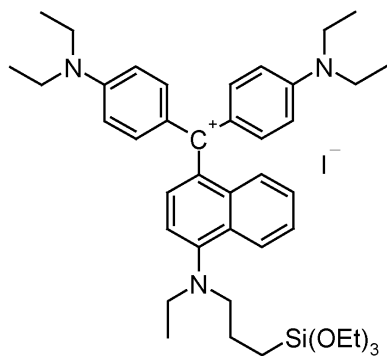
残渣を無水アセトニトリル50mlに溶解し、脱保護C.I. Basic Blue 7 2.389g(5mmol)を加え、溶液をアルゴン下、還流下で24時間加熱した。溶媒を留去し、半固体残渣を、濾液がほぼ無色になるまで、手順の際に大気水分の侵入を避けながら、過剰量のアルキル化剤および未反応脱保護染料を除去するためにメチル-tert-ブチルエーテルで数回洗浄した。乾燥することなく、固体残渣を無水エタノール50mlに溶解した。

40

生成物は以下の構造を有した:

【0271】

## 【化 6 2】



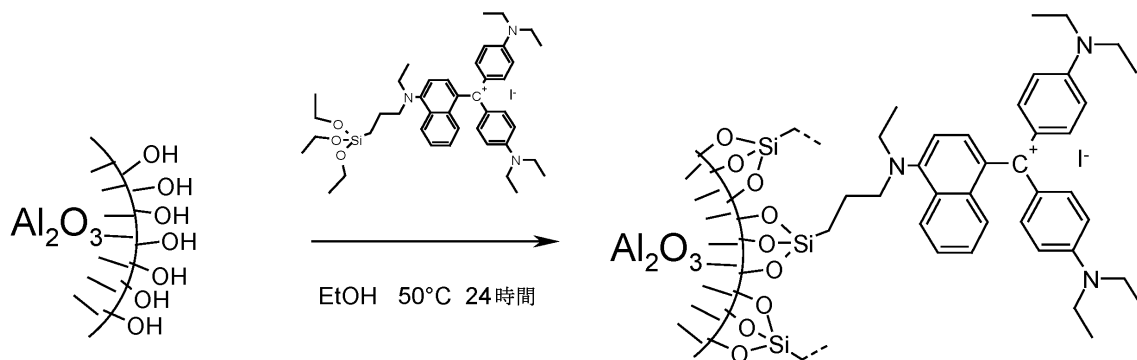
10

## 【 0 2 7 2】

b) 化学反応によるカチオン性染料「ピクトリアブルー」の酸化アルミニウムナノ粒子 (Nyacol) 上への固定化

## 【 0 2 7 3】

## 【化 6 3】



20

## 【 0 2 7 4】

無水エタノール 50 ml 中の「ピクトリアブルー」プロピルシラン前駆体 (上記の実施例 11 a) で得られた) 0.7 g の溶液と、エタノール 120 ml 中の酸化アルミニウムナノ粒子懸濁液 (Nyacol Corp., Nyacol A 120 DW、水中 22 % ナノアルミナ分散体) 30 g とを、ナノ粒子の凝集避けるために注意深く合わせ、混合物を 50 で 24 時間攪拌した。反応の完了後、酢酸エチル 100 ml を加えて、生成物を沈殿させた。ペーストを 2000 rpm での遠心分離により分離し、酢酸エチルで 3 回洗浄して未反応染料を除去し、真空オーブンにより減圧下、60 の温度で 16 時間乾燥させた。

30

青色の粉末は、1 % 濃度の PVC 箔適用で試験して、良好な移行堅ろう性を示した。

分析：

熱重量分析法 (TGA ; 加熱速度 : 10 / 分、50 から 800 ) : 減量 : 有機物質の 4.8 % に相当する。

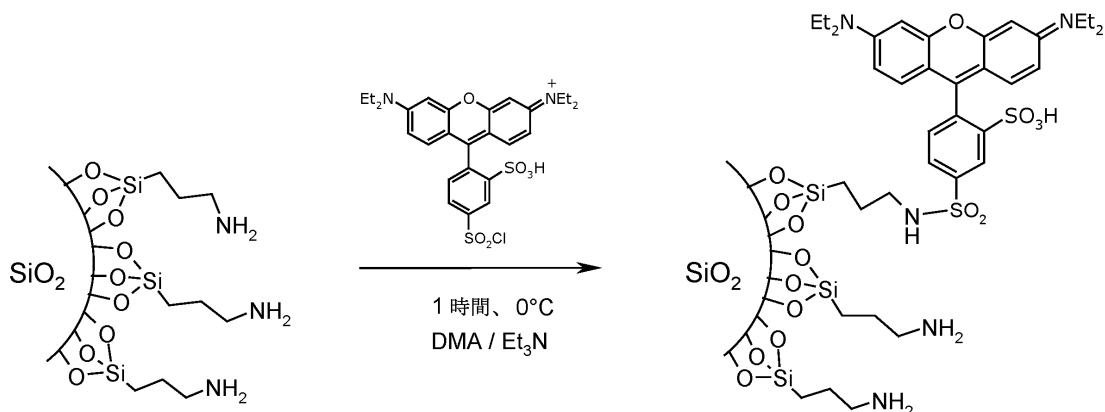
## 【 0 2 7 5】

実施例 12 : 3 - アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させたスルホ - ロードミン B

40

## 【 0 2 7 6】

## 【化 6 4】



10

## 【 0 2 7 7 】

エタノール中の 3 - アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子の 25 % 懸濁液（実施例 1 に従って得られた）24 g を、ジメチルアセトアミド（DMA）25 g と混合し、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 50 の温度（85 hPa）で除去した。混合物をトリエチルアミン 1 g と合わせ、均質化し、0 に冷却した。この溶液に、ジメチルアセトアミド（DMA）25 g 中のスルホローダミン B 酸塩化物（Fluka）50 mg からなる染料溶液を、攪拌下、0 の温度で 10 分間かけて流し込んだ。暗紫色の懸濁液を 0 の温度で更に 1 時間、次に室温で 16 時間攪拌した。暗紫色の懸濁液を遠心分離し（4500 rpm）、得られた暗紫色のゲルをキシレン 40 g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで（TLC により制御）、洗浄、遠心分離、および再分散を 3 回行った。

20

暗紫色のゲルを分離し、キシレン（2.2 重量%）に分散させた。熱重量分析法（TGA；加熱速度：10 / 分、25 から 800）：減量：有機物質の 11.32 % に相当する。

元素分析：C：6.74 %、H：1.68 %、N：2.11 %、S：< 0.3 %、有機物含有量の 10.53 % に相当し、TGA と比較的良好に一致した。

TEM：平均直径 d = 約 50 nm（可視コア）。

30

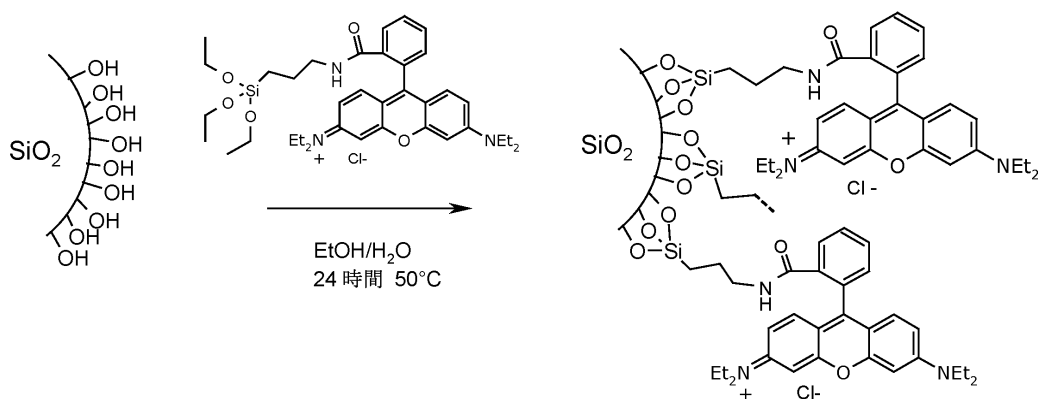
IR は、1565 および約 1630 cm<sup>-1</sup> で帯域を示し、アミド結合に相当する。

## 【 0 2 7 8 】

実施例 13：

## 【 0 2 7 9 】

## 【化 6 5】



40

## 【 0 2 8 0 】

濃 HCl 150 μl を、水 3 ml 中のローダミン B ベース（上記の反応スキームを参照すること）100 mg に加えた。混合物を蒸発乾固した。DMF 4 ml を残渣に加えた。ジ

50

シクロヘキシルカルボジイミド ( D C C ) 1 0 0 mg および ( 3 - アミノプロピル ) トリメトキシシラン 2 0 0 mg を加え、反応混合物を、反応が停止するまで攪拌し、次に遠心分離した。赤色の溶液を、8 0 % エタノール中ナノサイズシリカ粒子 ( Ludox TMA 約 1 . 4 7 g 、水性懸濁液中 3 4 % ) 0 . 5 g の懸濁液に加え、激しく攪拌しながら 5 0 の温度で 2 4 時間加熱した。反応の完了および室温への冷却後、酢酸エチルを加えて蛍光シリカナノ粒子を沈殿させた。懸濁液を 2 0 0 0 rpm で遠心分離し、酢酸エチルで、上澄みが完全に退色するまで洗浄し、残渣をオープンにより減圧下 ( 7 0 hPa ) 、 6 0 の温度で 2 4 時間乾燥させた。蛍光赤色粉末を、P V C 箔適用で調べると、強力な蛍光を示し、移行を示さず、高い透明度を示した。T E M により示される粒径は、約 6 0 nm であることが見出された。蛍光改質シリカナノ粒子の有機物含有量を、熱重量分析法 ( T G A ; 加熱速度 : 1 0 / 分、2 5 から 8 0 0 ) により調べ、1 4 . 4 % の減量があった。

10

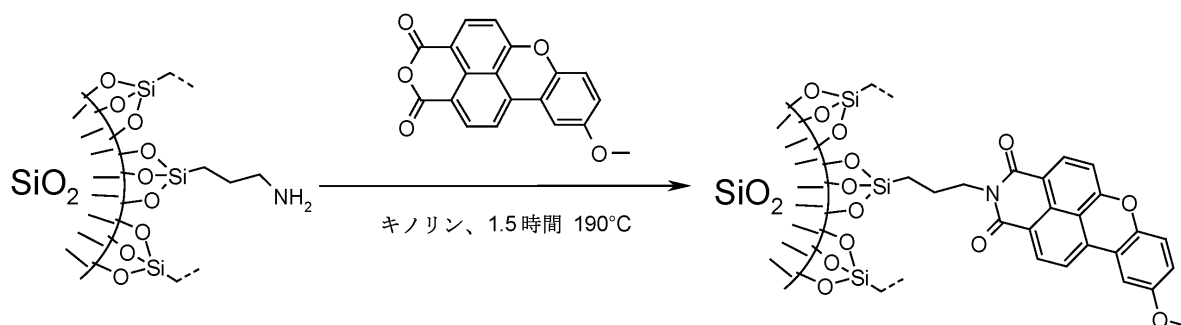
#### 【 0 2 8 1 】

実施例 1 4 : 改質シリカナノ粒子に結合している蛍光染料 ( 6 - メトキシベンゾキサンテン )

反応スキーム :

#### 【 0 2 8 2 】

#### 【 化 6 6 】



20

#### 【 0 2 8 3 】

実施例 1 で得られた分散体 ( エタノール中 2 5 重量 % 、アミン含有量 6 . 8 % 、有機シエル 2 3 . 8 % および平均直径 1 0 7 nm ( D L S ) ) 5 . 0 g を、ロータリーエバポレーターにより湿潤ペーストに濃縮し、超音波浴を使用してキノリン ( quinoline ) 7 0 ml に再分散させた。上記の反応スキーム ( U S - A - 3 , 7 4 1 , 9 7 1 に記載されている合成 ) で得られた蛍光染料 1 . 7 2 g ( 5 . 4 mmol ) を加え、反応混合物を 1 9 0 で 1 . 5 時間攪拌した。ほぼ明澄で褐色の溶液を得て、それをエタノール 4 0 0 ml に注いで、生成物を沈殿させた。それを濾過し、残渣を、o - ジクロロベンゼン 1 3 0 ml 中、1 8 0 で 2 0 時間攪拌することによって精製し、濾過し、DMA 1 3 0 ml に再分散させた。この分散体を 1 6 0 で再び 2 0 時間攪拌し、濾過した。残渣をエタノールで洗浄し、真空下で乾燥させた。収量 : 1 . 3 g 。

30

分析 ( 生成物の精製および単離の前 ) :

I R ( K B r ) : 1 7 6 1 、 1 6 9 0 および 1 6 4 7  $\text{cm}^{-1}$  : イミド帯域。

サーモグラフィー分析 ( T G A ; 加熱速度 : 1 0 / 分、5 0 から 8 0 0 ) : 減量 : 有機物質の 6 7 . 9 % に相当する。

40

元素分析 : 実測値 : C : 4 9 . 3 9 % 、 H : 3 . 6 3 % 、 N : 3 . 1 7 % : 有機物含有量の 6 9 . 5 % に相当し、T G A と優良に一致した。

生成物の精製および単離の前の反応混合物の動的光拡散 ( D L S ) : 平均直径  $d = 4 5 1 \text{ nm}$  。

P V C 箔での 1 % のこの生成物の P V C での移行試験は、移行を示さなかった。

N M P におけるこの生成物の分散体 ( 0 . 1 % ) は U V ランプ下で蛍光を示した (  $\lambda = 3 6 6 \text{ nm}$  ) 。

#### 【 0 2 8 4 】

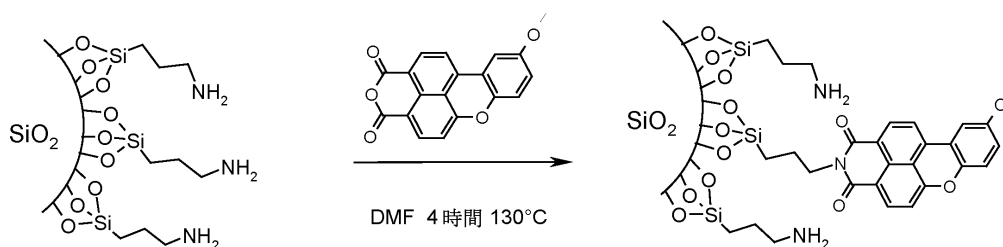
実施例 1 5 : 3 - アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させた 6 - メトキシベ

50

## ンゾキシサンテン

【 0 2 8 5 】

【 化 6 7 】



10

【 0 2 8 6 】

エタノール中の 3 - アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の 27.3% 懸濁液（実施例 1 に従って得られた）22 g を、ジメチルホルムアミド（DMF）20 g と混合し、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 50 の温度（65 hPa）で除去した。

この懸濁液を、ジメチルホルムアミド 40 g 中の 6 - メトキシベンゾキシサンテン 0.15 g の溶液に、攪拌下で加えた。褐黄色の反応混合物を、130 の温度で 4 時間攪拌加熱し、次に室温で 16 時間攪拌し、テトラヒドロフラン（THF）140 g と合わせ、その後 n - ヘキサン 140 g と合わせた。沈殿したナノ粒子を濾取し、キシレン 80 g に再分散させ、洗浄し、遠心分離した。得られた褐黄色のゲルを分離し、キシレン 80 g に分散させ、遠心分離し（4500 rpm）、キシレン 80 g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで（TLC により制御）洗浄し、遠心分離した。

20

熱重量分析法（TGA；加熱速度：10 /分、25 から 800 ）：減量：有機物質の 12.2% に相当する。

元素分析：実測値：C：6.64%、H：1.09%、N：1.03%、有機物含有量の 8.76% に相当する。

TEM：平均直径  $d = \text{約 } 45 \text{ nm}$ （可視コア）。

IR は、1594、1659 および約  $1695 \text{ cm}^{-1}$  で帯域を示し、イミド結合に相当する。

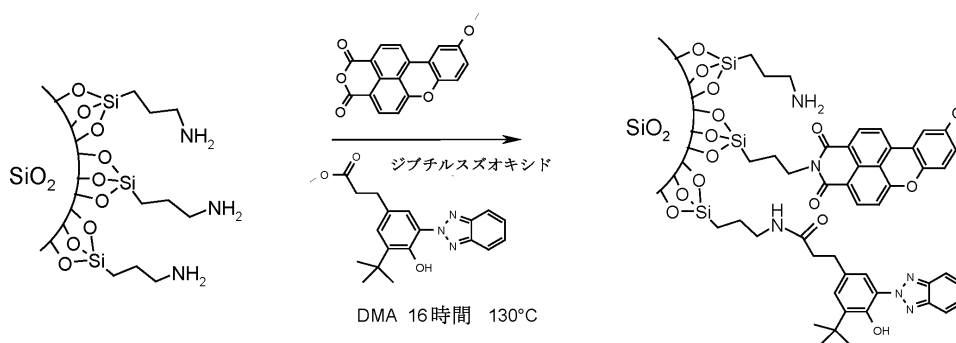
30

【 0 2 8 7 】

実施例 16：3 - アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させた 6 - メトキシベンゾキシサンテンおよび光安定剤

【 0 2 8 8 】

【 化 6 8 】



40

【 0 2 8 9 】

エタノール中の 3 - アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の 27.3% 懸濁液（実施例 1 に従って得られた）22 g を、ジメチルアセトアミド（DMA）30 g と混合し、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 50 の温度（75 hPa）で除去した。

50



この懸濁液を、ジメチルアセトアミド 40 g 中の 6 - メトキシベンゾキサンテン 0 . 2 g、上記の反応スキームで示されている光開始剤 0 . 1 g およびジブチルスズオキシド 50 mg からなる溶液に、攪拌下で加えた。橙色の反応混合物を、130 の温度で 16 時間、次に 45 で 1 時間攪拌加熱し、テトラヒドロフラン ( T H F ) 160 g と合わせた。ナノ粒子懸濁液を遠心分離し ( 4500 rpm )、橙色のゲルをテトラヒドロフラン 160 g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで ( T L C により制御 ) 洗浄し、遠心分離した。

熱重量分析法 ( T G A ; 加熱速度 : 10 / 分、25 から 800 ) : 減量 : 有機物質の 11 . 7 % に相当する。

元素分析 : 実測値 : C : 7 . 16 %、H : 1 . 61 %、N : 2 . 08 %、有機物含有量の 10 . 85 % に相当し、T G A と良好に一致した。

T E M : 平均直径  $d =$  約 45 nm ( 可視コア )。

I R は、1573 および約  $1635\text{ cm}^{-1}$  で広い帯域を示し、アミド / イミド結合に相当する。

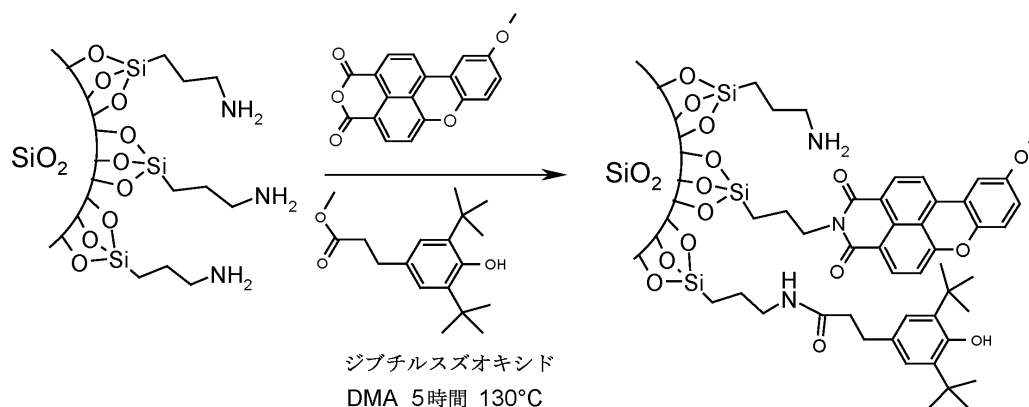
生成物は、U V 光線で蛍光を示した。

【 0290 】

実施例 17 : 3 - アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させた 6 - メトキシベンゾキサンテンおよび光安定剤

【 0291 】

【 化 69 】



【 0292 】

エタノール中の 3 - アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の 27 . 3 % 懸濁液 ( 実施例 1 に従って得られた ) 22 g を、ジメチルアセトアミド ( D M A ) 30 g と混合し、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 50 の温度 ( 80 hPa ) で除去した。

この懸濁液を、ジメチルアセトアミド 40 g 中の 6 - メトキシベンゾキサンテン 0 . 3 g、上記の反応スキームで示されている光開始剤 0 . 2 g およびジブチルスズオキシド 50 mg からなる溶液に、攪拌下で加えた。橙色の反応混合物を、130 の温度 5 時間、次に 50 で 1 時間攪拌加熱し、テトラヒドロフラン ( T H F ) 160 g と合わせ、その後、*n* - ヘキサン 160 g と合わせた。ナノ粒子混合物を室温で更に 16 時間攪拌し、遠心分離し ( 4500 rpm )、キシレン 160 g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで ( T L C により制御 ) 洗浄し、遠心分離した。得られた橙色のゲルを遠心分離により分離し、キシレン 90 g に分散させた。

熱重量分析法 ( T G A ; 加熱速度 : 10 / 分、25 から 800 ) : 減量 : 有機物質の 15 . 51 % に相当する。

元素分析 : 実測値 : C : 10 . 3 %、H : 2 . 12 %、N : 3 . 00 %、有機物含有量の 15 . 42 % に相当し、T G A 結果と非常に良好に一致した。

T E M : 平均直径  $d =$  約 45 nm ( 可視コア )。

I R は、1579 および約  $1640\text{ cm}^{-1}$  で広い帯域を示し、アミド / イミド結合に相当

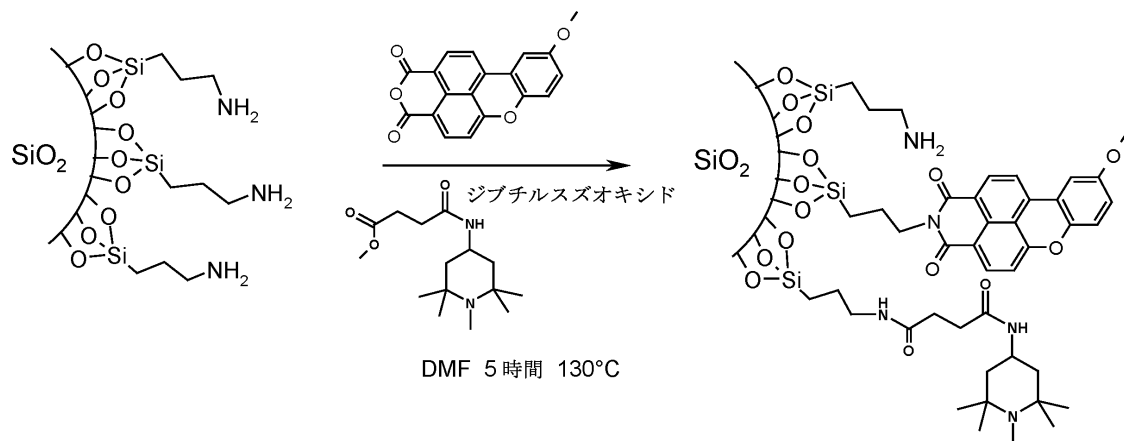
する。

【 0 2 9 3 】

実施例 18 : 3 - アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させた 6 - メトキシベンゾキサンテンおよび光安定剤

【 0 2 9 4 】

【 化 7 0 】



10

【 0 2 9 5 】

a) エタノール中の 3 - アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の 27.3% 懸濁液 (実施例 1 に従って得られた) 22 g を、ジメチルアセトアミド (DMA) 30 g と混合し、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 50 の温度 (85 hPa) で除去した。

20

この懸濁液に、ジメチルアセトアミド 50 g 中の 6 - メトキシベンゾキサンテン 0.3 g、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 (上記の反応スキームを参照すること) 0.6 g およびジブチルスズオキシド 300 mg からなる溶液に、攪拌下で加えた。橙色の反応混合物を、130 の温度で 5 時間、次に 50 で 1 時間攪拌加熱し、テトラヒドロフラン (THF) 190 g と合わせ、その後、n - ヘキサン 190 g と合わせた。ナノ粒子混合物を室温で更に 16 時間攪拌し、遠心分離し (4500 rpm)、キシレン 160 g に再分散させ、洗浄液に抽出物が

30

見つからなくなるまで (TLC により制御) 洗浄し、遠心分離した。得られた橙色のゲルを遠心分離により分離し、キシレン 90 g に分散させた。

熱重量分析法 (TGA; 加熱速度: 10 / 分、25 から 800) : 減量: 有機物質の 29.41% に相当する。

元素分析: 実測値: C: 19.4%, H: 3.83%, N: 5.24%、有機物含有量の 28.47% に相当し、TGA 結果と良好に一致した。

TEM: 平均直径 d = 約 50 nm (可視コア)。

IR は、1576 および 1638  $\text{cm}^{-1}$  で広い帯域を示し、アミド / イミド結合に相当する。

生成物は、UV 光線で蛍光を示した。

40

【 0 2 9 6 】

b) このプロセスは、上記の a) で示されたとおりに実施したが、ジメチルアセトアミド (DMA) 50 g 中の 6 - フェノキシベンゾキサンテン 0.2 g、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 (上記の実施例を参照すること) 0.5 g およびジブチルスズオキシド 150 mg からなる溶液を用いた。

熱重量分析法 (TGA; 加熱速度: 10 / 分、25 から 800) : 減量: 有機物質の 23.91% に相当する。

元素分析: 実測値: C: 16.34%, H: 3.26%, N: 4.67%、有機物含有量の 24.27% に相当し、TGA 結果と良好に一致した。

50

TEM：平均直径  $d = \text{約 } 50 \text{ nm}$ （可視コア）。

IRは、 $1577$ および $1642 \text{ cm}^{-1}$ で広い帯域を示し、アミド/イミド結合に相当する。

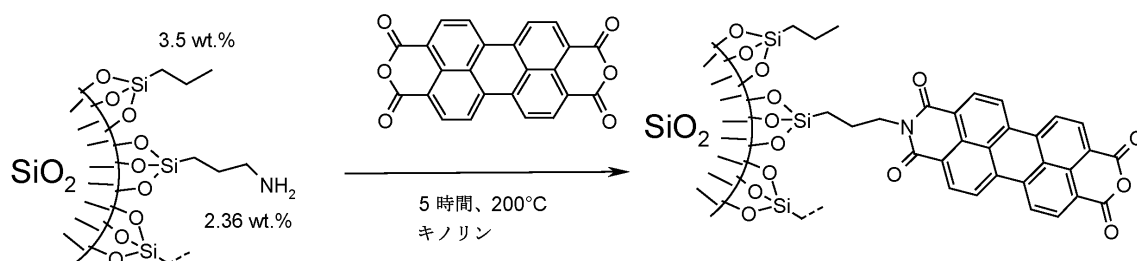
【0297】

実施例19：プロピルシランおよび3-アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子に結合しているプロピレン染料

反応スキーム：

【0298】

【化71】



10

【0299】

a) 前駆体の合成：プロピルシランおよび3-アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子

20

Ludox TMA (Helmut AG、水中34%ナノシリカ分散体) 50 gをエタノール250 mlと混合した。3-アミノプロピル-トリメトキシシラン2.29 g (12.8 mmol) およびプロピル-トリメトキシシラン8.42 g (51.3 mmol)の混合物を、攪拌しながら15分間かけて滴加した。添加の後、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)、沈殿生成物をエタノール200 mlに再分散させ、続いて2番目の遠心分離(1時間、2000 rpm)を行った。沈殿生成物をトルエン70 mlに再分散させて、固形分13.5重量%の分散体を得た。

分析：

サーモグラフィー分析(TGA；加熱速度：10 /分、50 から600 )：減量：有機物質の5.9%に相当する。

30

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の2.36重量%およびn-プロピル含有量の3.53重量%に相当する。

動的光拡散(DLS)：平均直径  $d = 69 \text{ nm}$ 。

【0300】

b) ペリレン染料(13%)およびプロピルシラン(8%)改質シリカナノ粒子(シリカ含有量：79%)の合成

上記の19a)で得られた分散体20.0 gを、ロータリーエバポレーターでペーストに濃縮し、超音波浴を使用してキノリン(quinoline)40 mlに再分散させた。上記の反応スキームで得られたペリレン染料0.392 g (1.0 mmol)を加え、反応混合物を190~200 で5時間攪拌した。反応混合物を周囲温度に冷却し、濾過し、高温酢酸(AcOH)で洗浄した。赤色の固体を酢酸に分散させ、80 で5時間攪拌し、次に濾過し、AcOHおよび水(pH=7になるまで)およびエタノールで洗浄した。残渣を真空下、70 で乾燥させた。収量：2.3 g。

40

分析：

IR(KBr)：1700および1668  $\text{cm}^{-1}$ で2つの新たな強力な帯域(イミド)。

サーモグラフィー分析(TGA；加熱速度：10 /分、50 から800 )：減量：有機物質全体の21.3%に相当する。

元素分析：実測値：C：13.35%、H：1.40%、N：0.48%：ペリレン含有量の13.4%に相当する。

NMPに再分散された粉末の動的光分散(DLS)：平均直径  $d = 462 \text{ nm}$ 。

50

PVC箔での1%のこの生成物のPVCでの移行試験は、移行を示さなかった。

#### 【0301】

実施例20：ペリレン染料（7%）およびプロピルシラン（9%）改質シリカナノ粒子（シリカ含有量：84%）の合成

実施例19と同様の反応スキーム。

実施例19で得られたペリレン染料196mg（0.5mmol）を、キノリン（quinoline）40mlに懸濁し、90℃で撹拌した。実施例19aで得られた分散体（トルエン中13.5%）20.0gを滴加し、温度を120℃に上昇させて、トルエンを蒸発させた。次に温度を200℃に上昇させ、反応混合物をこの温度で5時間撹拌した。反応混合物を周囲温度に冷却し、濾過し、高温酢酸（AcOH）で洗浄した。赤色の固体を酢酸に分散させ、80℃で5時間撹拌し、次に濾過し、AcOHおよび水（pH=7になるまで）およびエタノールで洗浄した。残渣を真空下、70℃で乾燥させた。収量：2.1g。

分析：

IR（KBr）：1700および1660 $\text{cm}^{-1}$ で2つの新たな強力な帯域（イミド）。

サーモグラフィー分析（TGA；加熱速度：10℃/分、50℃から800℃）：減量：有機物質全体の16.5%に相当する。

元素分析：実測値：C：9.18%、H：1.18%、N：0.53%：ペリレン含有量の7.4%に相当する。

NMPに再分散された粉末の動的光分散（DLS）：平均直径 $d = 463\text{nm}$ 。

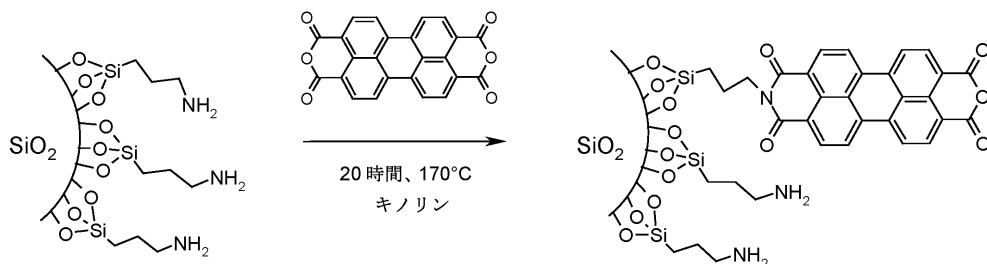
PVC箔での1%のこの生成物のPVCでの移行試験は、移行を示さなかった。

#### 【0302】

実施例21：3-アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させたペリレンビス無水物（Pigment Red 224）

#### 【0303】

#### 【化72】



#### 【0304】

溶液A：ペリレン二無水物（Pigment Red 224）1.6gを、キノリン（quinoline）（Aldrich）200gに溶解し、撹拌下、100℃の温度で1時間加熱し、70℃に冷却し、予めキノリン（quinoline）（Aldrich）30gおよびピリジン30gと混合している、エタノール中3-アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の23.9%懸濁液（実施例1に従って得られた）25.1gからなる溶液Bと合わせ、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより40℃の温度（50hPa）で除去した。

反応混合物を170℃の温度で撹拌加熱し、蒸留ピリジンの容量をキノリン（quinoline）の部分で代えた。撹拌を合計20時間続け、次にジメチルアセトアミド（DMA）160gにより100℃の温度で希釈した。暗紫色の懸濁液を室温で更に16時間撹拌した。暗紫色の懸濁液を遠心分離し（4500rpm）、得られた暗赤色のゲルをジメチルアセトアミド（DMA）80gに再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで（TLCにより制御）、洗浄、遠心分離、および再分散を2回行った。

赤色のゲルを分離し、キシレン80gに分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで（TLCにより制御）遠心分離し（4500rpm）、再分散させた。

暗赤色ナノ粒子を、キシレン80gに分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで（TLCにより制御）、洗浄、遠心分離を2回行った。

熱重量分析法 (TGA ; 加熱速度 : 10 / 分、25 から 800 ) : 減量 : 有機物質の 39.75% に相当する。

元素分析 : C : 29.67%、H : 3.24%、N : 4.03%、有機物含有量の 36.94% に相当する。

TEM : 平均直径  $d =$  約 65 nm (可視コア)。

IR は、1578、1595、1650 および 1693  $\text{cm}^{-1}$  で帯域を示し、イミド - および無水物結合に相当する。

#### 【0305】

実施例 22 : 3 - アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させた低濃度のペリレンビス無水物 (Pigment Red 224)

溶液 A : ペリレン二無水物 (Pigment Red 224) 200mg を、キノリン (quinoline) (Aldrich) 30g に溶解し、攪拌下、100 の温度で 1 時間加熱し、70 に冷却し、キノリン (quinoline) (Aldrich) 20g と混合している、エタノール中 3 - アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の 24.9% 懸濁液 (実施例 1 に従って得られた) 24.1g からなる溶液 B と合わせ、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 40 の温度 (50 hPa) で除去し、ピリジン 10g を合わせた。

ピリジン反応混合物を 170 の温度で攪拌加熱し、蒸留した容量をキノリン (quinoline) の部分で代えた。攪拌を合計 20 時間続け、次にジメチルアセトアミド (DMA) 60g により 100 の温度で希釈した。紫色の懸濁液を、室温で更に 16 時間攪拌し、遠心分離し (4500 rpm)、得られた暗赤色のゲルをジメチルアセトアミド (DMA) 80g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで (TLC により制御)、洗浄、遠心分離、および再分散を 3 回行った。

赤色のゲルを分離し、キシレン 80g に分散させ、遠心分離し (4500 rpm)、キシレン 80g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで (TLC により制御)、洗浄、遠心分離を 2 回行った。

熱重量分析法 (TGA ; 加熱速度 : 10 / 分、25 から 800 ) : 減量 : 有機物質の 18.66% に相当する。

元素分析 : C : 11.55%、H : 1.79%、N : 2.33%、有機物含有量の 15.67% に相当する。

TEM : 平均直径  $d =$  約 45 nm (可視コア)。

IR は、1595、1654 および約 1692  $\text{cm}^{-1}$  で帯域を示し、イミド - および無水物結合に相当する。

#### 【0306】

実施例 23 : 3 - アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させた低濃度のペリレンビス無水物 (Pigment Red 224)

溶液 A : ペリレン二無水物 (Pigment Red 224) 50mg を、キノリン (quinoline) (Aldrich) 40ml に溶解し、攪拌下、100 の温度で 1 時間加熱し、70 に冷却し、キノリン (quinoline) (Aldrich) 25g と混合している、エタノール中 3 - アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の 24.9% 懸濁液 (実施例 1 に従って得られた) 24.1g からなる溶液 B と合わせ、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 40 の温度 (50 hPa) で除去した。

反応混合物を攪拌下、170 の温度で合計 8 時間加熱し、次に最初にジメチルアセトアミド (DMA) 40g により、次に n - ヘキサン 50g により室温で希釈した。

紫色の懸濁液を遠心分離し (4500 rpm)、得られた暗赤色のゲルをジメチルアセトアミド (DMA) 160g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで (TLC により制御)、洗浄、遠心分離、および再分散を 3 回行った。

赤色のゲルを分離し、キシレン 80g に分散させ、遠心分離し (4500 rpm)、キシレン 80g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで (TLC により制御)、洗浄、遠心分離を 2 回行った。

熱重量分析法 (TGA ; 加熱速度 : 10 / 分、25 から 800 ) : 減量 : 有機物

10

20

30

40

50

質の 18.16% に相当する。

TEM: 平均直径  $d = \text{約 } 45 \text{ nm}$  (可視コア)。

IR は、約 1595、1652 および約  $1692 \text{ cm}^{-1}$  で弱い帯域を示し、イミド - および無水物結合に相当する。

#### 【0307】

実施例 24: 3 - アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させたペリレンビス無水物 (Pigment Red 224)

溶液 A: ペリレン二無水物 (Pigment Red 224) 50 mg を、1 - メチルピロリドン (NMP, Aldrich) 40 g に溶解し、攪拌下、100 の温度で 1 時間加熱し、70 に冷却し、1 - メチルピロリドン (NMP, Aldrich) 25 g と混合している、エタノール中 3 - アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の 24.9% 懸濁液 (実施例 1 に従って得られた) 24.1 g からなる溶液 B と合わせ、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 50 の温度 ( $60 \text{ hPa}$ ) で除去した。

反応混合物を攪拌下、150 の温度で合計 5 時間加熱し、次に室温で 16 時間撹拌した。紫色の懸濁液を遠心分離し ( $4500 \text{ rpm}$ )、得られた暗赤色のゲルをジメチルアセトアミド (DMA) 80 g に再分散させ、洗浄し、遠心分離した。赤色のゲルを分離し、キシレン 80 g に分散させ、遠心分離し ( $4500 \text{ rpm}$ )、キシレン 80 g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで (TLC により制御)、洗浄、遠心分離を 2 回行った。

熱重量分析法 (TGA; 加熱速度:  $10 / \text{分}$ 、25 から  $800$ ) : 減量: 有機物質の 9.91% に相当する。元素分析: 実測値: C: 5.44%、H: 1.25%、N: 1.53%、有機物含有量の 8.22% に相当する。

TEM: 平均直径  $d = \text{約 } 65 \text{ nm}$  (可視コア)。

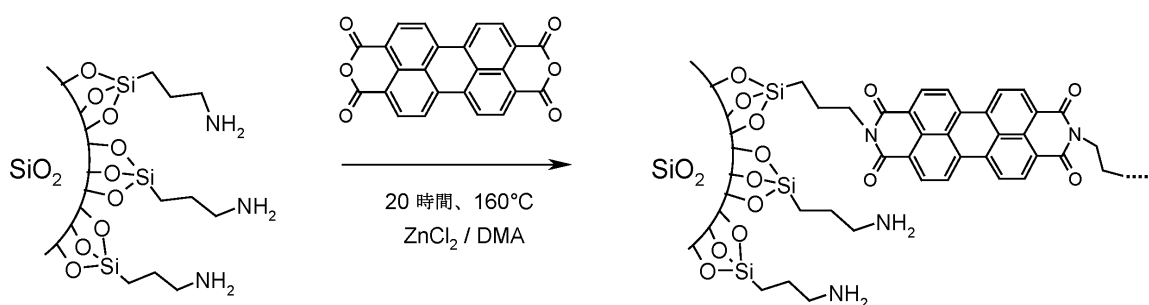
IR は、約 1595 および約  $1650 \text{ cm}^{-1}$  で弱い帯域を示し、イミド - および無水物結合に相当する。

#### 【0308】

実施例 25: 3 - アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させたペリレン

#### 【0309】

#### 【化 73】



#### 【0310】

溶液 A: ペリレン二無水物 (Pigment Red 224) 100 mg および無水塩化亜鉛 30 mg をジメチルアセトアミド (DMA) 40 g に溶解し、攪拌下、100 の温度で 1 時間加熱し、80 に冷却し、ジメチルアセトアミド (DMA) 25 g と混合している、エタノール中 3 - アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の 27.3% 懸濁液 (実施例 1 に従って得られた) 22 g からなる溶液 B と合わせ、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 50 の温度 ( $65 \text{ hPa}$ ) で取り除いた。

赤色の混合物を 160 の温度で合計 20 時間撹拌加熱し、次に室温で更に 16 時間撹拌した。

紫色の懸濁液を遠心分離し ( $4500 \text{ rpm}$ )、得られた暗赤色のゲルを THF /  $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで (TLC により制御)、洗浄、遠心分離および 100% THF 80 g での再分散を 3 回行った。

赤紫色のゲルを分離し、キシレン 80 g に分散させ、遠心分離し (4500 rpm)、キシレン 80 g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで (TLC により制御)、洗浄、遠心分離を 2 回行った。

熱重量分析法 (TGA; 加熱速度: 10 /分、25 から 800 ): 減量: 有機物質の 14.06% に相当する。

元素分析: C: 8.25%、H: 1.56%、N: 1.89%、有機物含有量の 11.7% に相当する。

TEM: 平均直径  $d =$  約 60 nm (可視コア)。

IR は、1557、1651 および約  $1692\text{ cm}^{-1}$  で帯域を示し、イミド - および無水物結合に相当する。

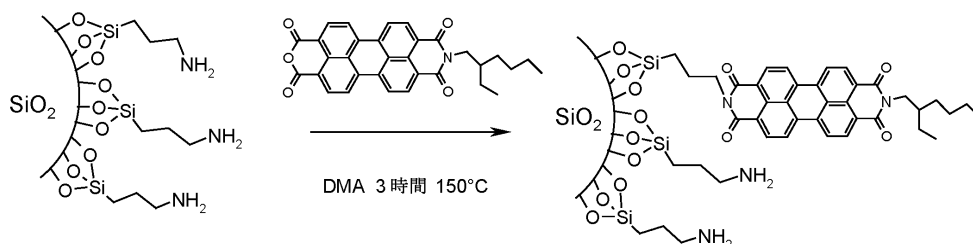
10

#### 【0311】

実施例 26: 3 - アミノ - プロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させた 2 - エチル - ヘキシル - イミド - ペリレン - 無水物

#### 【0312】

#### 【化74】



20

#### 【0313】

溶液 A: 1 - ヘキシル - 2 - エチル - イミド - ペリレン - 無水物 (ビスイミドとの混合物) 200 mg をジメチルアセトアミド (DMA) 50 g に溶解し、攪拌下、100 の温度で 1 時間加熱し、80 に冷却し、ジメチルアセトアミド 30 g と混合している、エタノール中 3 - アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の 25% 懸濁液 (実施例 1 に従って得られた) 24 g からなる溶液 B と合わせ、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 45 の温度 (80 hPa) で取り除いた。

30

赤色の反応混合物を 150 の温度で合計 3 時間攪拌加熱し、次に室温で更に 16 時間攪拌した。

暗赤色の懸濁液を遠心分離し (4500 rpm)、得られた赤色のゲルをジメチルアセトアミド 80 g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで (TLC により制御)、洗浄、遠心分離、および再分散を 3 回行った。

赤色のゲルを分離し、キシレン 80 g に分散させ、遠心分離し (4500 rpm)、キシレン 80 g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで (TLC により制御)、洗浄、遠心分離を行った。

熱重量分析法 (TGA; 加熱速度: 10 /分、25 から 800 ): 減量: 有機物質の 13.84% に相当する。

40

元素分析: 実測値: C: 9.04%、H: 1.57%、N: 1.94%、有機物含有量の 12.55% に相当する。

TEM: 平均直径  $d =$  約 40 nm (可視コア)。

IR は、1595、1653 および  $1694\text{ cm}^{-1}$  で帯域を示し、ビス - イミド結合に相当する。

生成物は、驚くべきことに、UV 光線で固体蛍光を示した。

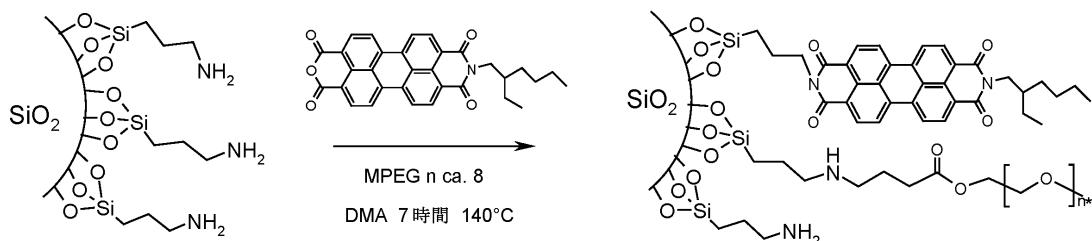
#### 【0314】

実施例 27: 3 - アミノ - プロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させた 2 - エチル - ヘキシル - イミド - ペリレン - 無水物および M E P G

#### 【0315】

50

## 【化 7 5】



## 【 0 3 1 6 】

エタノール中の 3 - アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の 27.3% 懸濁液（実施例 1 に従って得られた）22 g を、ジメチルアセトアミド 30 g と混合し、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 45 の温度（75 hPa）で除去した。

この溶液を、攪拌下、ジメチルアセトアミド 50 g に溶解した MPEG（Aldrich）3 g および 2 - エチル - ヘキシルイミドペリレンー無水物 0.4 g の混合物に 5 秒間で加えた。赤色の反応混合物を 140 の温度で 7 時間攪拌加熱した。懸濁液を室温に冷却し、遠心分離（4500 rpm）し、単離した生成物をジメチルアセトアミド 80 g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで（TLC により制御）洗浄し、遠心分離した。得られたゲルの、洗浄、キシレンへの再分散および遠心分離を 2 回行った。

生成物は、驚くべきことに固体蛍光を示した。

熱重量分析法（TGA；加熱速度：10 / 分、25 から 800 ）：減量：有機物質の 28.56% に相当する。

元素分析：実測値：C：19.10%、H：2.62%、N：2.69%：有機物含有量の 24.41% に相当する。

TEM：平均直径  $d = \text{約 } 50 \text{ nm}$ （可視コア）。

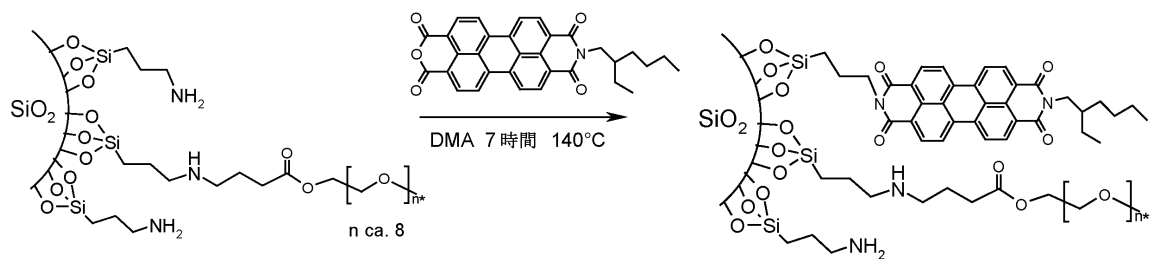
IR は、1595、1654 および  $1695 \text{ cm}^{-1}$  で帯域を示し、イミド結合に相当する。

## 【 0 3 1 7 】

実施例 28：3 - アミノ - プロピルシラン / MPEG アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させた 2 - エチル - ヘキシル - イミド - ペリレンー無水物

## 【 0 3 1 8 】

## 【化 7 6】



## 【 0 3 1 9 】

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改質ナノ粒子の 45.2% 懸濁液（実施例 27 と同様にして得られた）13.3 g を、ジメチルアセトアミド（DMA）30 g と混合し、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 45 の温度（75 hPa）で除去した。

この溶液を、ジメチルアセトアミド 50 g に溶解した 2 - エチル - ヘキシル - イミドペリレンー無水物 0.4 g からなる混合物に、攪拌下、5 秒間で加えた。赤色の反応混合物を 140 の温度で 7 時間攪拌加熱した。懸濁液を室温に冷却し、遠心分離し（4500 rpm）、単離した生成物をジメチルアセトアミド 160 g に再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで（TLC により制御）洗浄し、遠心分離した。得られたゲルの洗浄、キシレンへの再分散および遠心分離を 2 回行った。



元素分析：実測値：C：19.59%、H：2.87%、N：3.54%：有機物含有量の26%に相当する。

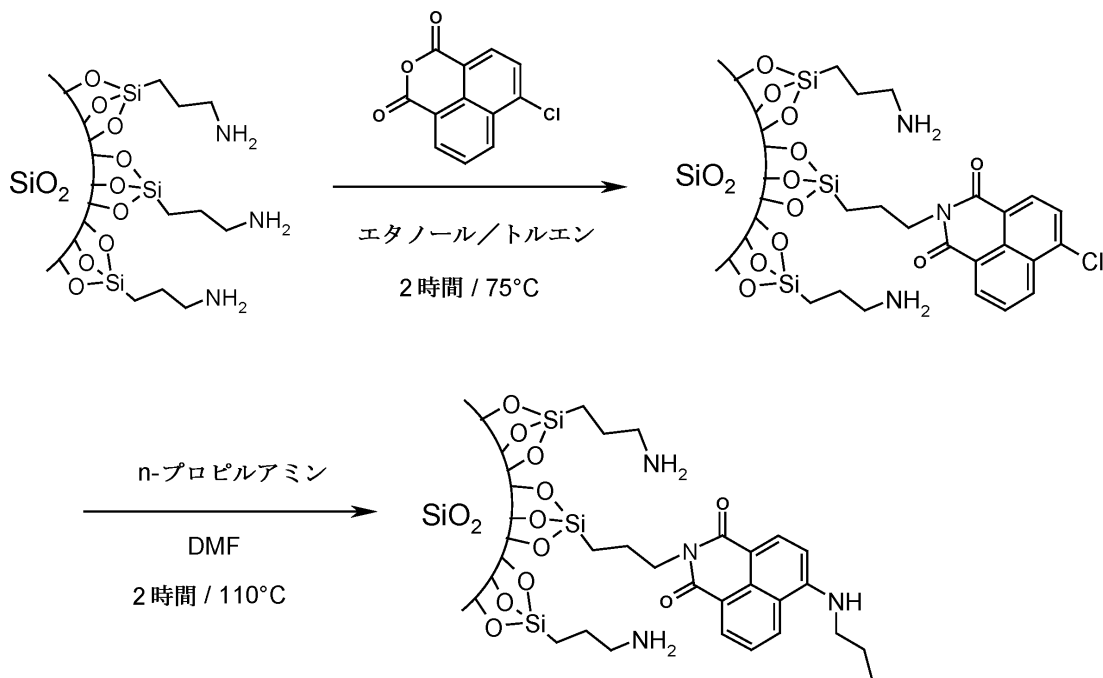
TEM：平均直径d = 約50nm（可視コア）。

【0320】

実施例29：3-アミノプロピルシラン改質シリカナノ粒子と反応させた4-プロピルアミノ-1,8-ナフタル酸無水物

【0321】

【化77】



【0322】

エタノール中3-アミノプロピルシラン改質ナノ粒子の26.2%懸濁液（実施例1に従って得られた）22.9gからエタノールを45の温度（80hPa）で取り除いて、白色のゲルとした。このゲルを無水エタノールに再分散させた。

この懸濁液を、無水トルエン50gと無水エタノール50gの混合物中の4-クロロ-1,8-ナフタル酸無水物（techn., ACROS）1gの橙色の溶液に、攪拌下で加えた。橙色の混合物を75の還流温度で2時間攪拌加熱した。溶媒を真空下（45、70hPa）で蒸発させ、ゲルをジメチルホルムアミド（DMF）100gに再分散させた。その後、n-プロピルアミン0.51gを加え、懸濁液を100の温度で3時間、室温で更に16時間攪拌した。黄色を帯びた懸濁液を、テトラヒドロフラン（THF）200gと合わせ、その後、n-ヘキサン200gと合わせた。沈殿した着色ナノ粒子を遠心分離（4500rpm）により分離し、キシレン160gに再分散させ、洗浄液に抽出物が見つからなくなるまで（TLCにより制御）洗浄し、遠心分離した。

熱重量分析法（TGA；加熱速度：10 / 分、25 から800）：減量：有機物質の32.73%に相当する。

元素分析：実測値：C：20.15%、H：3.08%、N：4.49%、有機物含有量の27.72%に相当する。

TEM：平均直径d = 約55nm（可視コア）。

IRは、1548、1578および1661cm<sup>-1</sup>で帯域を示し、イミド結合に相当する。

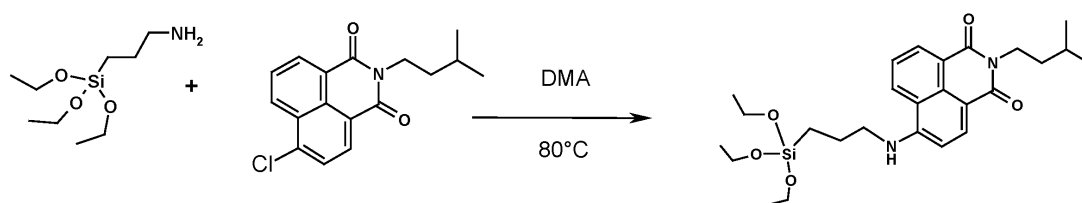
生成物は、UV光線で固体蛍光を示した。

【0323】

実施例30：

【 0 3 2 4 】

【 化 7 8 】



【 0 3 2 5 】

市販等級の4-クロロナフタル酸無水物(0.04 mol、Acros tech.乾燥)10.0 gを、周囲温度でメタノール50 mlに懸濁した。メタノール10 ml中のイソペンチルアミン(0.045 mol、Fluka purum 98%)5.3 mlの溶液を滴加した。反応混合物を65に加熱し、一晚撹拌した。次にベージュ色の懸濁液を濾過し、メタノールで洗浄し、真空オープンにより80で一晩乾燥させた。

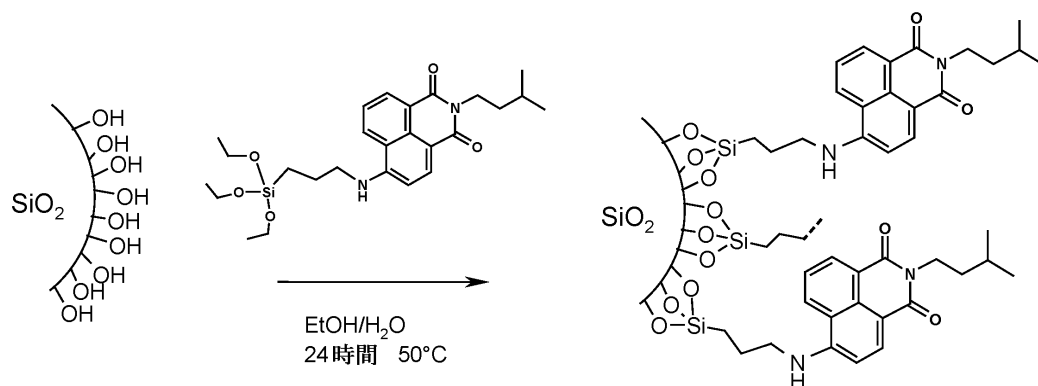
10

原材料4.5 g(0.015 mol)をジメチルアセトアミド(Fluka purum)10 mlに80で溶解した。3-アミノプロピルトリエトキシシラン(0.15 mol、Fluka purum 97%)33.2 mlを30分間かけて加えた。橙色の溶液を周囲温度に冷却し、更に処理した。

【 0 3 2 6 】

【 化 7 9 】

20



30

【 0 3 2 7 】

上記で記載されているシラン化ナフタルイミド1.5 gを、80%エタノール中のナノサイズシリカ粒子(Ludox TMA)3 gの懸濁液に加え、激しく撹拌しながら、50の温度で24時間加熱した。反応の完了および室温への冷却の後、酢酸エチルを加えて蛍光シリカナノ粒子を沈殿させた。懸濁液を2000 rpmで遠心分離し、酢酸エチルで、上澄みが完全に退色するまで洗浄し、残渣をオープンにより減圧下(70 hPa)、60の温度で24時間乾燥させた。蛍光粉末を、PVC箔適用で調べると、強力な蛍光を示し、移行を示さず、高い透明度を示した。TEMにより示される粒径は、約65 nmであることが見出された。蛍光改質シリカナノ粒子の有機物含有量をTGAで調べると、8.3%の減量であった。

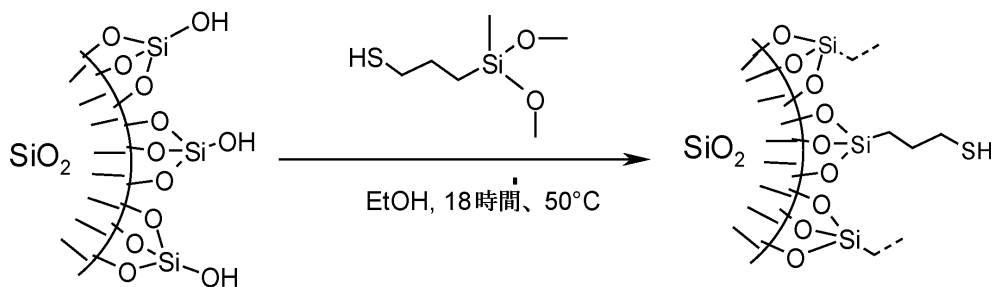
40

【 0 3 2 8 】

実施例31：3-メルカプトプロピルメチルシラン改質シリカナノ粒子

【 0 3 2 9 】

## 【化 8 0】



10

## 【 0 3 3 0】

Ludox TMA (Helm AG、水中 3 4 % ナノシリカ分散体) 5 1 0 g をエタノール 2 4 9 0 g と混合した。3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン (ABCR Gelest) 1 8 8 g を、この均質混合物に滴加した。添加の後、混合物を 5 0 で 1 8 時間加熱した。次にこの混合物の容量を、ロータリーエバポレーターでエタノールおよび水を蒸発させることにより約 1 リットルに低減した。合計 4 リットルの n - ヘキサンを加え、混合物を激しく振とうし、2 相を分離漏斗で分離して、未反応メルカプトプロピルメチルシランを除去した。水性 / エタノール性下側相を、真空下、ロータリーエバポレーターで湿潤ペーストに濃縮し、次にエタノール 1 . 5 l に再懸濁した。合計 1 5 0 8 g の溶液を得て、固形分は 1 9 . 4 重量 % であった。

20

分析：

サーモグラフィー分析 (TGA ; 加熱速度 : 1 0 / 分、5 0 から 6 0 0 ) : 減量 : 有機物質の 1 4 . 4 重量 % に相当する。

元素分析 : 実測値 : S : 5 . 0 4 重量 % : 有機物含有量の 1 4 . 2 重量 % に相当し、TGA 値と比較的良好に一致した。

電子鏡検法 (TEM) : 平均直径 3 5 ~ 4 0 nm を、個別のナノ粒子で得た。

動的光拡散 (DLS) : 平均直径  $d = 38$  nm。

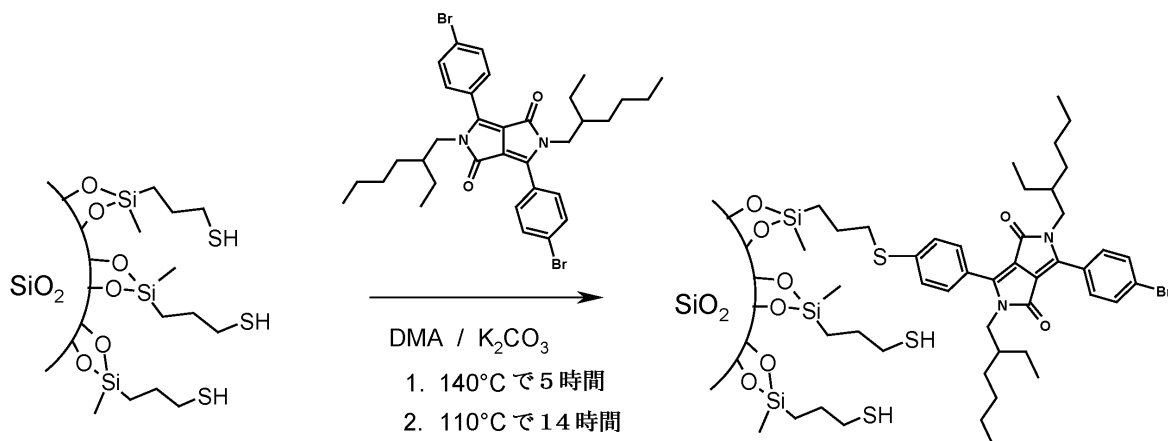
## 【 0 3 3 1】

実施例 3 2 : 3 - メルカプトプロピル - メチル - シラン改質シリカナノ粒子と反応させた 1 , 4 - ジオキソ - 2 , 5 - ジ - 2 - エチルヘキシル - 3 , 6 - ビス ( 4 - プロモフェニル ) ピロロ [ 3 , 4 - c ] ピロロ ( DPP )

30

## 【 0 3 3 2】

## 【化 8 1】



40

## 【 0 3 3 3】

3 - メルカプトプロピル - メチルシラン改質ナノ粒子の 1 2 . 5 % エタノール性懸濁液 ( 実施例 3 1 に従って得られた ) 3 5 . 7 g を、ジメチルアセトアミド 1 0 g と混合し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 4 5 の温度 ( 7 0 hPa ) で除去した。

50

この混合物に、1, 4 - ジオキソ - 2, 5 - ジ - 2 - エチルヘキシル - 3, 6 - ビス (4 - プロモフェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロロ 7 4 mg および炭酸カリウム 6 7 mg を攪拌下、室温で加えた。橙色の懸濁液を 1 4 0 の温度で 5 時間、1 1 0 の温度で更に 1 1 時間攪拌加熱した。

橙色の懸濁液を遠心分離し (4 5 0 0 rpm)、得られたゲルをキシレン 4 0 g に再分散させ、洗浄液に出発物質が見つからなくなるまで (T L C により制御)、洗浄、遠心分離、および再分散を 3 回行った。

橙赤色のゲルを分離し、真空下で乾燥させた。

熱重量分析法 (T G A ; 加熱速度 : 1 0 / 分、2 5 から 8 0 0 ) : 減量 : 有機物質の 9 . 4 5 % に相当する。

元素分析 : C : 6 . 0 8 %、H : 1 . 2 4 %、S : 3 . 3 8 %、N : 0 . 3 % 未満、B r : 0 . 3 % 未満、有機物含有量の 1 1 % に相当する。

T E M : 平均直径 d = 約 4 5 nm (可視コア)。

生成物は、P V C 箔で強い蛍光を示し、移行を示さなかった。

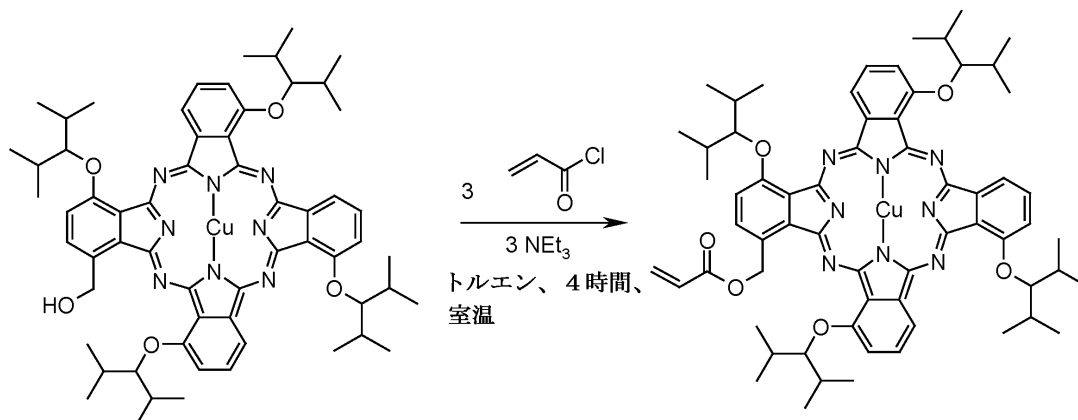
#### 【0334】

実施例 33 : C u - フタロシアニン染料およびグリシジルエーテル (モル比 1 : 5) 改質シリカナノ粒子

a) アクリレート基による C u - フタロシアニン染料の合成

#### 【0335】

#### 【化82】



#### 【0336】

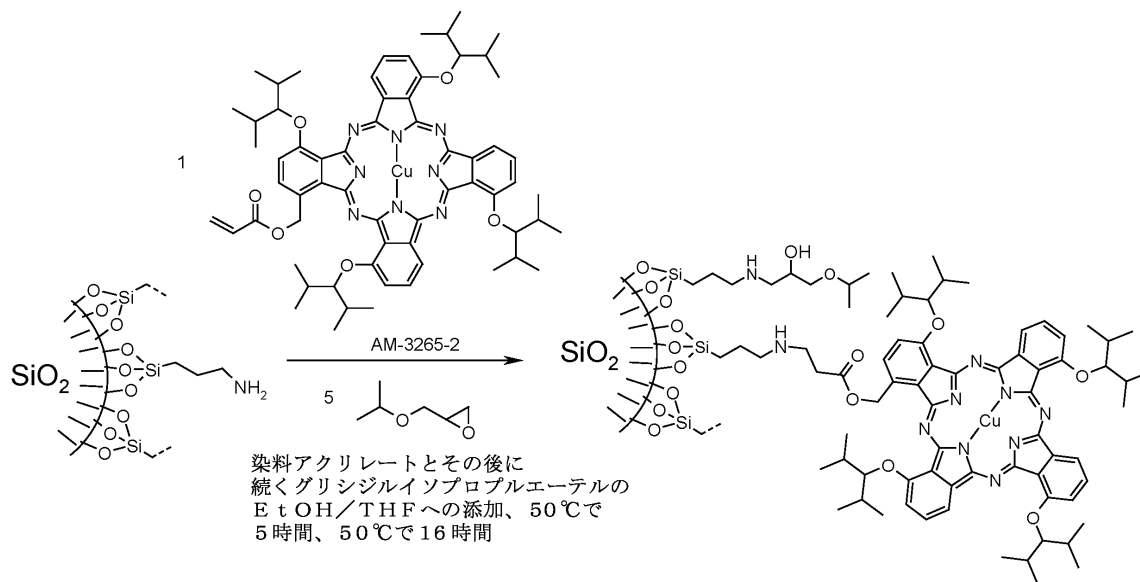
上記の反応スキーム (W O 2 0 0 2 / 0 8 3 7 9 6、実施例 1 および 2 で記載されている合成) で抽出物として得られた C u - フタロシアニン染料 5 . 3 1 g (5 mmol) をトルエン 1 2 5 ml に溶解した。N E t<sub>3</sub> 1 . 5 1 g (1 5 mmol)、続いて塩化アクリロイル 1 . 3 6 g (1 5 mmol) を加え、混合物を周囲温度で 4 時間攪拌した。反応は僅かに発熱性であった。出発生成物が残っていないことを薄層クロマトグラフィー (ヘキサン / E t O A c 4 : 1) により確認した後、反応混合物を 2 % N H<sub>4</sub> O H 1 0 0 ml および飽和 N a C l 溶液 1 0 0 ml で洗浄した。有機層を N a<sub>2</sub> S O<sub>4</sub> で乾燥させ、濾過し、溶媒を r o t a v a p で蒸発させ、残渣を真空下、5 0 で一晩乾燥させた。収量 : 5 . 5 8 g (定量)。<sup>1</sup>H - N M R は常磁性 C u<sup>2+</sup> のために可能ではないので、構造を M S : m / e = 1 1 1 5 . 5 (M<sup>+</sup>) により確認した。

#### 【0337】

b) C u - フタロシアニン染料およびグリシジルエーテル (モル比 1 : 5) 改質シリカナノ粒子、染料含有量 : 3 8 %、シリカ含有量 : 3 6 % の合成

#### 【0338】

## 【化 8 3】



10

## 【 0 3 3 9】

実施例 1 で得られたエタノール性分散体（総アミン含有量：1.08 mmol；有機シェル：26.6%；エタノール中26.2重量%）0.864 gを、THF 5 ml中のCu-フタロシアニン染料（実施例 33 a で得られた）206 mg（0.18 mmol）の溶液と、50 で5時間混合撹拌した。出発生成物が残っていないことを薄層クロマトグラフィー（トルエン/THF 4：1）により確認した後、グリシジルイソプロピルエーテル105 mg（0.9 mmol）を加え、反応混合物を50 で16時間撹拌した。溶媒をrotavapで蒸発させ、残渣を真空下、50 で一晩乾燥させた。緑色の粉末を得た。収量：458 mg。

20

分析：

サーモグラフィー分析（TGA；加熱速度：10 /分、50 から800）：減量：有機物質全体の64.3%に相当する。染料含有率：38.4%。

BuOAcに再分散された粉末の動的光分散（DLS）：平均直径  $d = 68.4$  nm（単峰性）。

30

## 【 0 3 4 0】

純粋なアクリレート改質染料（実施例 33 a）の抽出物として使用されるCu-フタロシアニン染料および実施例 33 a）に従って得られたアクリレート改質Cu-フタロシアニン染料を参照すること）と、ナノ粒子結合染料（実施例 33 b）に従って得られたCu-フタロシアニン染料を参照すること）との熱安定性の比較は、ナノ粒子結合染料の優れた熱安定性を明白に示した。

## 【 0 3 4 1】

厚さ30  $\mu$ mのポリカーボネートフィルムは、ポリカーボネート10 gおよび実施例 33 b）に従って得られたCu-フタロシアニン染料100 mgをCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 40 gに溶解することにより調製し、そのUV-VIS-NIRスペクトルを測定した。実施例 33 a）で抽出物として使用されるCu-フタロシアニン染料と比較すると、吸収極大波長が僅かに減少していた。

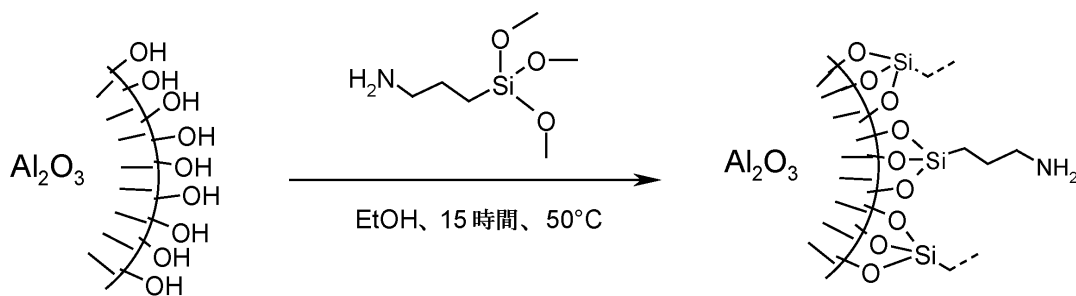
40

## 【 0 3 4 2】

実施例 34：3-アミノプロピルシラン改質アルミナナノ粒子

## 【 0 3 4 3】

## 【化 8 4】



## 【 0 3 4 4】

10

アルミナナノ粒子 (Nyacol Corp., Nyacol A 120 DW、水中 2.2 % ナノアルミナ分散体) 150 g をエタノール 250 ml と混合した。3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 27 g を、この均質混合物に滴加した。添加の後、混合物を 50 で 15 時間加熱した。次にこの混合物の容量を、ロータリーエバポレーターで EtOH / H<sub>2</sub>O を蒸発させることにより約 1 L に低減した。得られた固体をエタノールに再分散させて、11.4 重量 % の不透明な分散体とした。

分析：

サーモグラフィー分析 (TGA ; 加熱速度 : 10 / 分、50 から 800 ) : 減量 : 有機物質の 27.9 重量 % に相当する。

元素分析 : 実測値 : N : 4.16 重量 % : 有機物含有量の 17.3 重量 % に相当する。TGA と元素分析の結果の差は、熱処理の際の無機マトリックスからの水の損失および縮合過程での水の発生に起因する。

20

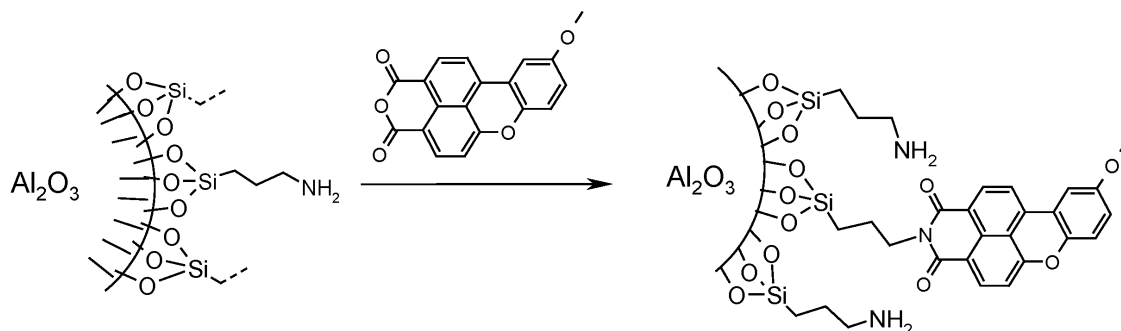
動的光拡散 (DLS) : 平均直径  $d = 164 \text{ nm}$ 。

## 【 0 3 4 5】

実施例 35 : 3 - アミノプロピルシラン改質アルミナナノ粒子と反応させた 6 - メトキシベンゾキサンテン

## 【 0 3 4 6】

## 【化 8 5】



30

## 【 0 3 4 7】

エタノール中の 3 - アミノプロピルシラン改質アルミナナノ粒子の 11.4 % 分散体 (実施例 34 に従って得られた) 88.6 g を、ジメチルホルムアミド (DMF) 30 g と混合し、均質化し、エタノールをロータリーエバポレーターにより 45 の温度 (65 hPa) で除去した。

40

この分散体に、合計 212 mg の 6 - メトキシベンゾキサンテンを、磁気攪拌下に加えた。黄橙色の反応混合物を 110 の温度で 15 時間攪拌加熱した。室温に冷却した後、合計 150 ml の THF および 150 ml の *n* - ヘキサンを、橙色の分散体に加えた。その後、改質粒子を沈殿させ、遠心分離 (3000 rpm) により分離した。次に、粒子を THF 100 ml に再分散させ、*n* - ヘキサン 100 ml を加えて再び沈殿させ、遠心分離により分離した。この手順で 2 回洗浄した後、粒子を含まない溶媒相が無色になり、薄層クロマトグラフィー (トルエン / 酢酸エチル = 10 : 1) では遊離染料を見つけることができな

50

った。一定重量に乾燥させた後、黄橙色の微細粉末 87.2 g を得た。366 nm の UV 光線で強い蛍光を示した。

分析：

サーモグラフィー分析 (TGA ; 加熱速度 : 10 / 分、50 から 800 ) : 減量 : 有機物質の 35.1 重量 % に相当する。

元素分析 : 実測値 : C : 13.55 重量 %、H : 3.36 重量 %、O : 13.76 重量 %、N : 4.07 重量 % : 有機物含有量の 34.7 重量 % に相当し、TGA 値と比較的良好に一致した。

TEM : 平均直径  $d = 70$  nm。

## フロントページの続き

- (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、キルヒマツトヴェーク 3 1
- (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 オーベルヴィル、シュトーレンマツトシュトラース 6
- (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・ドウ・ガイシュピツェン 1 2
- (72)発明者 ルッフ, トーマス  
スイス国、ツェーハー - 2 8 0 0 デレモン、リュ・デ・ルガン 1 0
- (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 ファイラー, レオンハルト  
ドイツ国、7 9 5 8 9 ピンツェン、エトリンガーブリック 6
- (72)発明者 レンツ, ロマン  
スイス国、ツェーハー - 4 4 1 0 リースタル、ティールガルテンシュトラース 4 0
- (72)発明者 ミショ, ローラン  
フランス国、エフ - 6 8 1 2 8 ローゼナウ、リュ・デュ・ラン 2 ア

審査官 廣野 知子

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

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C01B 33/00-33/193