

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5111712号
(P5111712)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日 (2012.10.19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 K 5/3432 (2006.01)

C O 8 K 5/3432

C O 8 K 5/3477 (2006.01)

C O 8 K 5/3477

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00

請求項の数 4 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2002-500999 (P2002-500999)
 (86) (22) 出願日 平成13年5月22日 (2001.5.22)
 (65) 公表番号 特表2003-535206 (P2003-535206A)
 (43) 公表日 平成15年11月25日 (2003.11.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/005870
 (87) 国際公開番号 W02001/092393
 (87) 国際公開日 平成13年12月6日 (2001.12.6)
 審査請求日 平成20年5月15日 (2008.5.15)
 (31) 優先権主張番号 00810482.0
 (32) 優先日 平成12年5月31日 (2000.5.31)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 00810902.7
 (32) 優先日 平成12年10月2日 (2000.10.2)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100068618
 弁理士 萼 経夫
 (74) 代理人 100093193
 弁理士 中村 壽夫
 (74) 代理人 100104145
 弁理士 宮崎 嘉夫
 (74) 代理人 100104385
 弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定剤混合物

(57) 【特許請求の範囲】

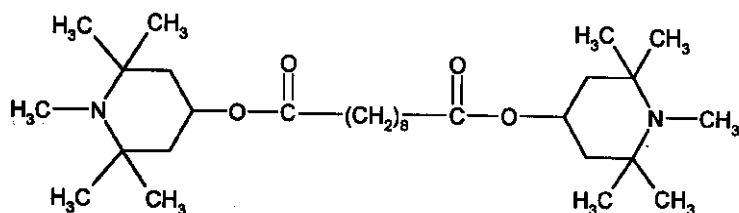
【請求項 1】

(I) 式 (A - 1 - b) で表される化合物、および

(I I) 式 (B - 2 - a) で表される化合物

を含む、相乗効果のある安定剤混合物。

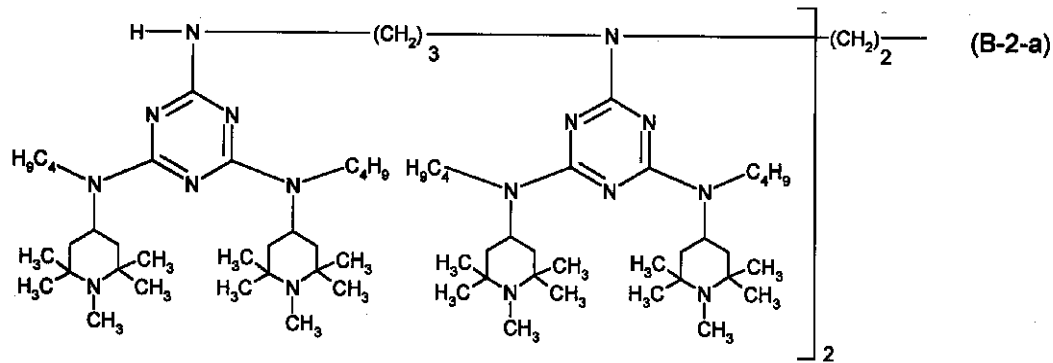
【化 1】



(A-1-b)

10

【化 2】



10

【請求項 2】

別の成分として

(X - 1) 顔料または、

(X - 2) 紫外線吸収剤または、

(X - 3) 顔料および紫外線吸収剤

をさらに含む請求項 1 記載の相乗効果のある安定剤混合物。

【請求項 3】

光、熱または酸化により誘発される分解を受けやすい有機材料および請求項 1 記載の相乗効果のある安定剤混合物を含む組成物。

20

【請求項 4】

有機材料に請求項 1 記載の相乗効果のある安定剤混合物を均質混合することからなる光、熱または酸化により誘発される分解に対して有機材料を安定化するための方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は特定の 1 種の低分子量アルキル化された立体障害性アミン化合物、および特定の 1 種の高分子量アルキル化された立体障害性アミン化合物を含む安定剤混合物、有機材料、特にポリオレフィンに光、熱または酸化により誘発される分解に対して安定化するためのこの混合物の使用法ならびにこのように安定化された有機材料に関する。

30

【0002】

ポリオレフィンの安定化は非常に多くの刊行物、例えば米国特許第 4,692,468 号明細書、米国特許第 4,863,981 号明細書、米国特許第 5,719,217 号明細書、米国特許第 6,015,849 号明細書、米国特許第 6,020,406 号明細書、米国特許第 5,956,643 号明細書、米国特許第 5,980,783 号明細書、米国特許第 5,919,399 号明細書、米国特許第 5,817,821 号明細書、米国特許第 6,126,861 号明細書および欧州特許出願公開第 345,220 号明細書に記載されている。太陽電池モジュールおよび積層ガラス用途のための紫外線安定化添加剤パッケージは国際公開公報 WO 99/05,206 に開示されている。

【0003】

40

【課題を解決するための手段】

より詳細には、本発明は (I) 下記 (- 1)、(- 2)、(- 3)、(- 4) および (- 5) の類からなる群から選択された 1 つの立体障害性アミン化合物と；

(II) 下記 (- 1)、(- 2)、(- 3) および (- 4) の類からなる群から選択された 1 つの立体障害性アミン化合物：

(- 1) 式 (A - 1)：

【化 3】



[式中、 E_1 は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表し、
 m_1 は 1, 2 または 4 を表し、
 m_1 が 1 を表すとき、 E_2 は炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基を表し、
 m_1 が 2 を表すとき、 E_2 は炭素原子数 1 ないし 14 のアルキレン基または式 (a - I) :
 【化 4】



(式中、 E_3 は炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基または炭素原子数 2 ないし 10 のアルケニル基を表し、 E_4 は炭素原子数 1 ないし 10 のアルキレン基を表し、および E_5 および E_6 は互いに独立して、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、シクロヘキシル基またはメチルシクロヘキシル基を表す。) で表される基を表し、および
 m_1 が 4 を表すとき、 E_2 は炭素原子数 4 ないし 10 のアルカンテトライル基を表す。] で表される化合物 ;

(- 2) 式 (A - 2) :

【化 5】



[式中、基 E_7 の 2 つは - C O O - (炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル) であり、そして基 E_7 の 2 つは式 (a - I I) :

【化 6】



(式中、 E_8 は E_1 の意味の 1 つを表す。) で表される基を表す。] で表される化合物 ;

(- 3) 式 (A - 3) :

【化 7】



10

20

30

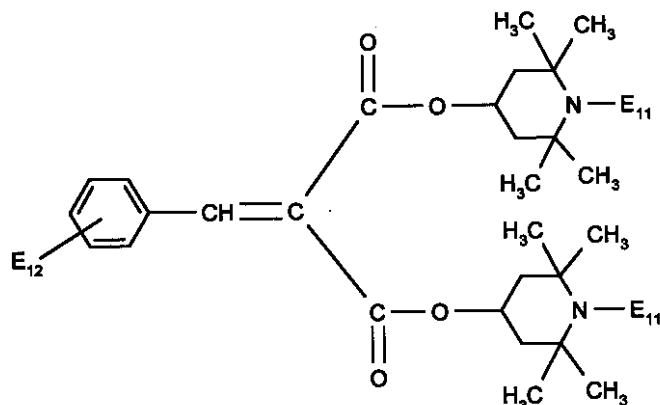
40

50

(式中、 E_9 は炭素原子数1ないし24のアルキル基を表し、および
 E_{10} は E_1 の意味の1つを表す。)で表される化合物；

(- 4) 式(A - 4)：

【化8】



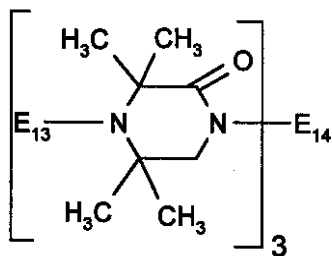
(A-4)

10

(式中、基 E_{11} は、互いに独立して、 E_1 の意味の一つを表し、および基 E_{12} は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基または炭素原子数1ないし12のアルコキシ基を表す。)で表される化合物；

(- 5) 式(A - 5)：

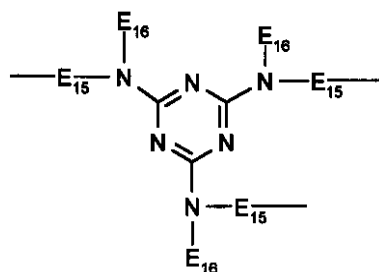
【化9】



(A-5)

[式中、 E_{13} は E_1 の意味の1つを表し、そして E_{14} は式(a - III)]

【化10】



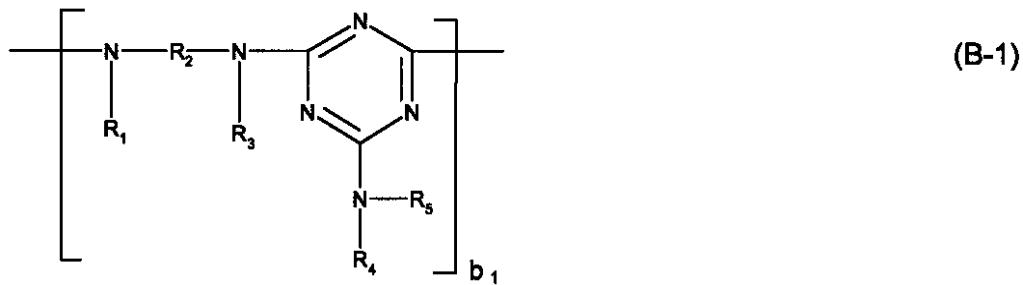
(a-III)

(式中、基 E_{15} は互いに独立して、炭素原子数2ないし12のアルキレン基を表し、および基 E_{16} は互いに独立して、炭素原子数1ないし12のアルキル基または炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基を表す。)で表される基を表す。]で表される化合物；

(- 1) 式(B - 1)：

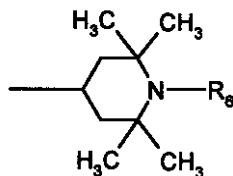
【化11】

40



[式中、 R_1 、 R_3 、 R_4 および R_5 は互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、フェニル基、-OHおよび/または炭素原子数1ないし10のアルキル基で置換されたフェニル基；炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基；フェニル基において- OHおよび/または炭素原子数1ないし10のアルキル基で置換された炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表すが、あるいは式(b-I)：

【化12】



で表される基を表し；

R_2 は炭素原子数2ないし18のアルキレン基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキレン基または炭素原子数1ないし4のアルキレンジ(炭素原子数5ないし7のシクロアルキレン基)を表し；

あるいは

基 R_1 、 R_2 および R_3 は、それらが結合している窒素原子と一緒に5ないし10員の複素環を形成し、または

R_4 および R_5 は、それらが結合している窒素原子と一緒に5ないし10員の複素環を形成し；

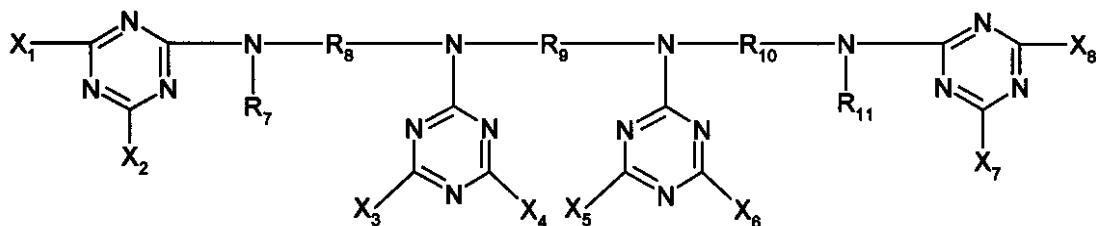
R_6 は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、および

b_1 は2ないし50の数を表し、

ただし、基 R_1 、 R_3 、 R_4 および R_5 の少なくとも1つは式(b-I)で表される基を表す。]で表される化合物；

(- 2) 式(B-2)：

【化13】



[式中、 R_7 および R_{11} は、互いに独立して、水素原子または炭素原子数1ないし12のアルキル基を表し、

R_8 、 R_9 および R_{10} は互いに独立して、炭素原子数2ないし10のアルキレン基を表し、および

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 および X_8 は互いに独立して、式(b-II)：

10

20

30

40

50

*N(R12)C1C(C)C(C)C(C)N1R13

(式中、R₁₂は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、フェニル基、-OHおよび/または炭素原子数1ないし10のアルキル基で置換されたフェニル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、フェニル基において-OHおよび/または炭素原子数1ないし10のアルキル基で置換された炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表すか；あるいは上記で定義された式(b-I)で表される基を表し；およびR₁₃はR₆の意味の1つを表す。)を表す。]で表される化合物；
(-3) 式(B-3)；

$$\left[\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{14}-\text{CH}(\text{R}_{15})-\text{CH}(\text{R}_{16})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_{17}-\text{O}-\text{R}_{18}-\text{O} \right]_b$$

(式中、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} および R_{18} は互いに独立して、直接結合または炭素原子数1ないし10のアルキレン基を表し、 R_{19} は R_6 の意味の1つを表し、および b_2 は1ないし50の数を表す。)で表される化合物；

(- 4) 式 (B - 4 - 1) で表されるポリアミンと塩化シアヌルとの反応により得られた生成物と、式 (B - 4 - 2) で表される化合物とを反応させることにより得られる生成物 (B - 4)

$$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{b'_3}\text{NH}-(\text{CH}_2)_{b''_3}\text{NH}-(\text{CH}_2)_{b'''_3}\text{NH}_2$$
CN(C)C(R20)C(R21)C(C)(C)C

(式中、 b'_3 , b''_3 および b'''_3 は互いに独立して、2ないし12の数を表し、 R_{20} は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシク

ロアルキル基、フェニル基または炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表し、および R_{21} は R_6 の意味の 1 つを表す。)

とを含む安定剤混合物に関する。

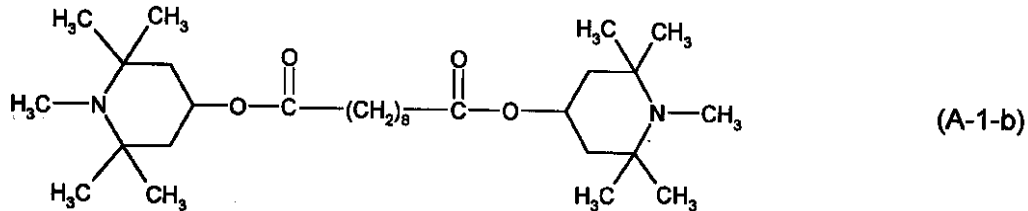
また、本発明は、

(I) 式 (A-1-b) で表される化合物、および

(II) 式 (B-2-a) で表される化合物

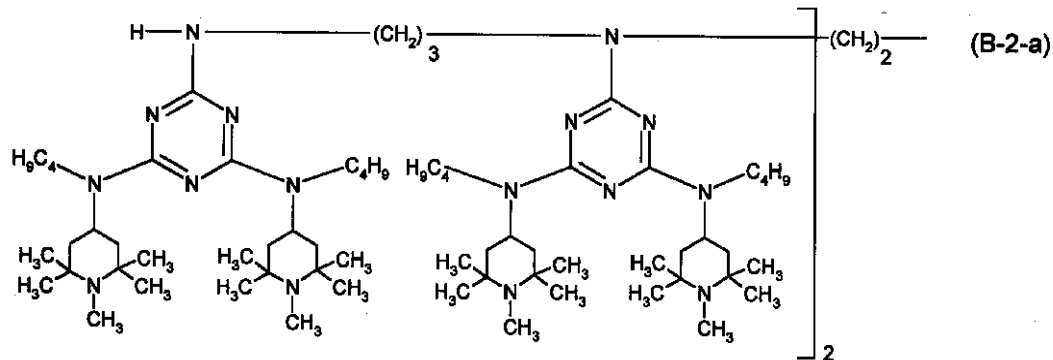
を含む、相乗効果のある安定剤混合物に関する。

【化 17】



10

【化 18】



20

【0004】

【発明の実施の形態】

25 個までの炭素原子をもつアルキル基の例は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、第二ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、2-エチルブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルペンチル基、1,3-ジメチルブチル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、1-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、1,1,3-トリメチルヘキシル基、1,1,3,3-テトラメチルペンチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、1-メチルウンデシル基、ドデシル基、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、エイコシル基およびドコシル基である。E₁, E₈, E₁₀, E₁₁, E₁₃, R₆, R₁₃, R₁₉ および R₂₁ は好ましくはメチル基である。R₂₀ は好ましくはブチル基である。

30

【0005】

12 個までの炭素原子を有するアルコキシ基の例は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ペントキシ基、イソペントキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、デシルオキシ基およびドデシルオキシ基である。

40

【0006】

炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基の例は、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基およびシクロドデシル基である。炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基は特に、シクロシクロヘキシル基が好ましい。

【0007】

炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキ

50

ル基は例えば、メチルシクロヘキシル基またはジメチルシクロヘキシル基である。

【 0 0 0 8 】

-OHおよび/または炭素原子数1ないし10のアルキル基で置換されたフェニル基は例えば、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、第三ブチルフェニル基または3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル基である。

【 0 0 0 9 】

炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基の例はベンジル基およびフェニルエチル基である。

フェニル基において-OHおよび/または10個までの炭素原子を有するアルキル基で置換された炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基は例えば、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、第三ブチルベンジル基、または3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル基である。

10

【 0 0 1 0 】

10個までの炭素原子を有するアルケニル基の例はアリル基、2-メタリル基、ブテニル基、ペンテニル基およびヘキセニル基である。アリル基が好ましい。1位における炭素原子は好ましくは飽和されている。

【 0 0 1 1 】

18個までの炭素原子を有するアルキレン基の例はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、2,2-ジメチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、トリメチルヘキサメチレン基、オクタメチレン基およびデカメチレン基である。

20

【 0 0 1 2 】

炭素原子数4ないし10のアルカンテトライル基の例は1,2,3,4-ブタンテトライル基である。

炭素原子数5ないし7のシクロアルキレン基の例はシクロヘキシレン基である。

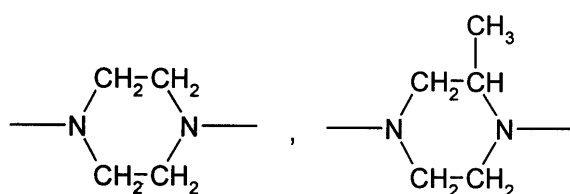
炭素原子数1ないし4のアルキレンジ(炭素原子数5ないし7のシクロアルキレン)基の例はメチレンジシクロヘキシレン基である。

【 0 0 1 3 】

基 R_1 , R_2 および R_3 が、それらが結合している窒素原子と一緒にあって、5ないし10員環の複素環を形成する場合、このような環は例えば

30

【 化 3 5 】



である。

6員環の複素環が好ましい。

40

【 0 0 1 4 】

基 R_4 および R_5 がそれらが結合している窒素原子と一緒にあって、5ないし10員環の複素環を形成する場合、このような環は例えば1-ピロリジル、ピペリジノ、モルホリノ、1-ピペラジニル、4-メチル-1-ピペラジニル、1-ヘキサヒドロアゼピニル、5,5,7-トリメチル-1-ホモピペラジニルまたは4,5,5,7-テトラメチル-1-ホモピペラジニルである。モルホリノが特に好ましい。

【 0 0 1 5 】

R_{15} は好ましくは直接結合である。

b_1 は好ましくは2ないし25の、特に2ないし20の数である。

b_2 は好ましくは1ないし25の、特に1ないし20の数である。

50

b'_3 および b''_3 は好ましくは3であり、および b''_3 は好ましくは2である。

【0016】

成分(I)および(II)として上述した化合物は、本質的には公知である。それらの殆どは商業的に入手可能である。それらの全ては公知の方法にて製造することができる。

成分(I)の化合物の製造は例えば、米国特許第5,679,733号明細書、米国特許第3,640,928号明細書、米国特許第4,198,334号明細書、米国特許第4,619,958号明細書、米国特許第4,619,956号明細書、英国特許出願公開第2,269,819号明細書および米国特許第5,071,981号明細書に記載されている。

成分(II)の化合物の製造は例えば、米国特許第4,086,204号明細書、米国特許第6,046,304号明細書、米国特許第4,331,586号明細書、米国特許第4,108,829号明細書、米国特許第4,529,760号明細書、および米国特許第4,477,615号明細書に記載されている。

【0017】

生成物(B-4)は公知の方法と類似の方法で、例えば、式(B-4-1)で表されるポリアミンと塩化シアヌルとを1:2ないし1:4のモル比で無水炭酸リチウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムの存在下、1,2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン、ベンゼン、ジオキサンまたは第三アミルアルコールのような有機溶媒中で、-20℃ないし+10℃、好ましくは-10℃ないし+10℃、特別には0℃ないし+10℃の温度で、2ないし8時間の間反応させ、次いで得られた生成物と式(B-4-2)で表される2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミンとの反応により製造できる。使用される2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミン対式(B-4-1)で表されるポリアミンのモル比は例えば4:1ないし8:1である。2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミンの量は全量を1回でまたは数時間の間隔で数回に分けて添加することができる。

【0018】

式(B-4-1)で表されるポリアミン対塩化シアヌル対式(B-4-2)で表される2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミンのモル比は好ましくは1:3:5ないし1:3:6である。

【0019】

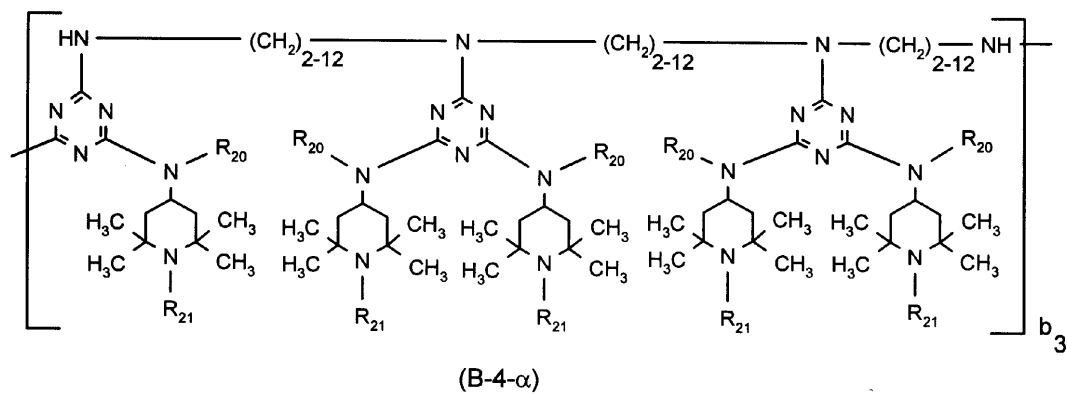
以下の例は好ましい生成物(B-4-a)を製造する一つの方法を示すものである。

例: 塩化シアヌル23.6g(0.128モル)、N,N'-ビス[3-アミノプロピル]エチレンジアミン7.43g(0.0426モル)および無水炭酸カリウム18g(0.13モル)を、攪拌しながら1,2-ジクロロエタン250ml中において、5℃で3時間反応させる。混合物をさらに室温で4時間温める。N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブチルアミン29.0g(0.128モル)を添加しそして得られた混合物を60℃で2時間温める。さらに無水炭酸カリウム18g(0.13モル)を添加しそして混合物を60℃でさらに6時間温める。溶媒をわずかな減圧(200ミリバール)下で蒸留して除去しそしてキシレンで置き換える。N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブチルアミン19.4g(0.085モル)および粉碎した水酸化ナトリウム5.2g(0.13モル)を添加し、混合物を還流下で2時間、そしてさらに12時間加熱し、反応中に生成された水を共沸蒸留により除去する。混合物を濾過する。溶液を水で洗浄しそして Na_2SO_4 で乾燥させる。溶媒を蒸発させ、そして残渣を真空(0.1ミリバール)下、120℃ないし130℃で乾燥させる。所望の生成物を無色の樹脂状物として得る。

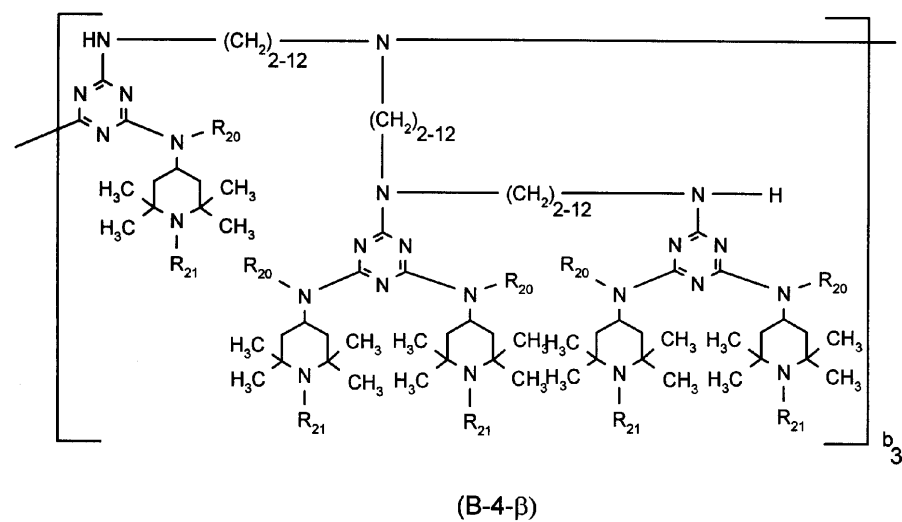
【0020】

一般に、生成物(B-4)は、例えば式(B-4-)、(B-4-)または(B-4-)で表される化合物に示すことができる。また、これらの3つの化合物の混合物の形態をとることもできる。

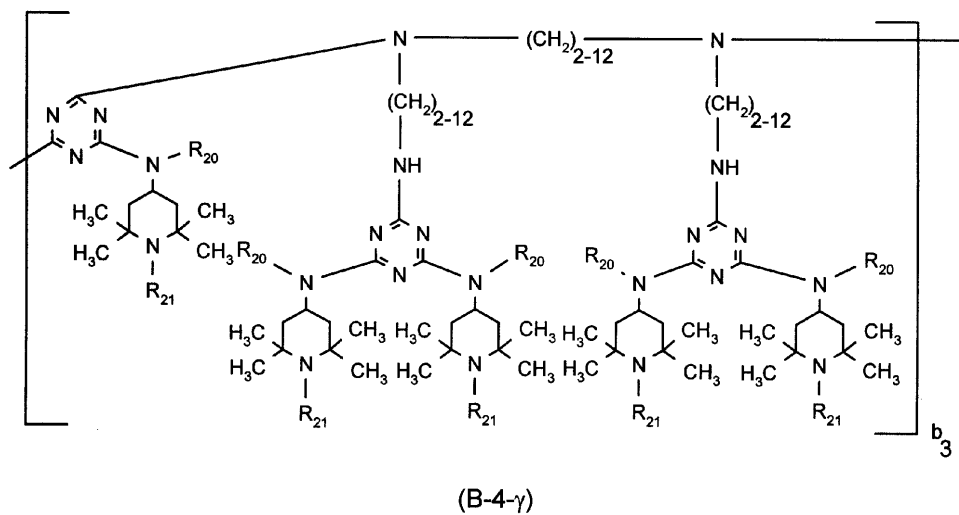
【化36】



10



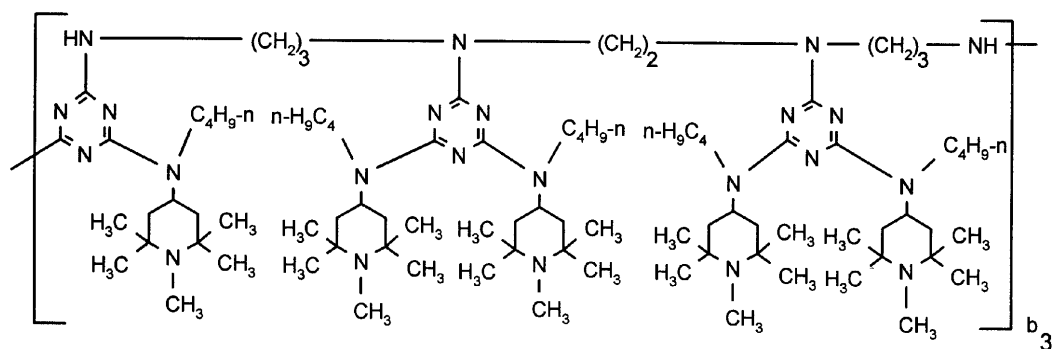
20



30

【 0 0 2 1 】
 式 (B - 4 -) の好ましい意味は
 【 化 3 7 】

40

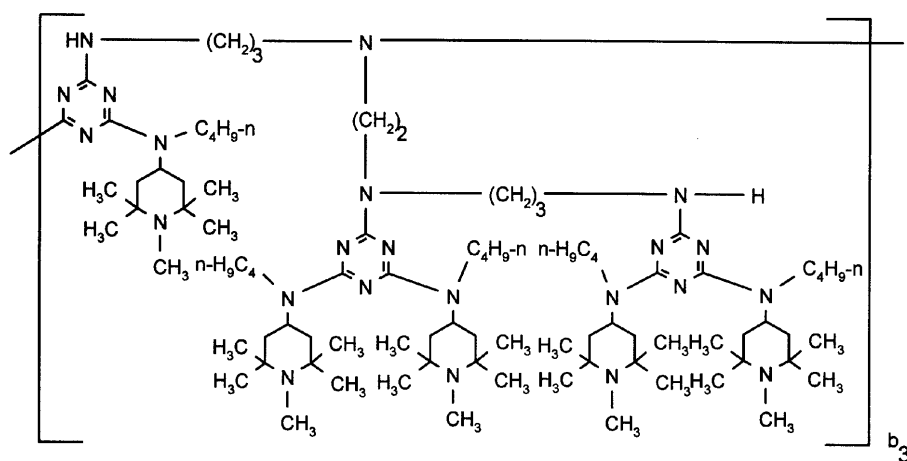


10

である。

式 (B - 4 -) の好ましい意味は

【化 3 8】

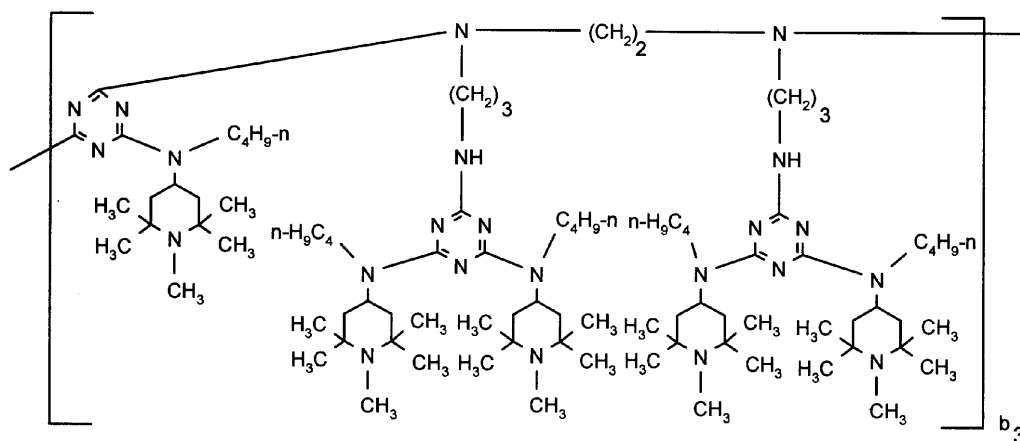


20

である。

式 (B - 4 -) の好ましい意味は

【化 3 9】



40

である。

上記式 (B - 4 -) ないし (B - 4 -) において、 b_3 は好ましくは 2 ないし 20、特に 2 ないし 10 である。

【0022】

成分 (I) の立体障害性アミン化合物は好ましくは、以下の市販品よりなる群から選択される：

TINUVIN 765 (登録商標)、TINUVIN 144 (登録商標)、ADK ST

50

AB LA - 52 (登録商標)、ADK STAB LA - 62 (登録商標)、SANDUVOR 3056 (登録商標)、SANDUVOR PR31 (登録商標) および GOODRITE UV3159 (登録商標)。

市販品 DASTIB 845 (登録商標) の N - メチル化体 (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル基における窒素原子のメチル化) は公知の方法、例えば米国特許第 6, 046, 304 号明細書、実施例 2 に記載された方法と類似の方法で容易に得ることができる。このように得られた化合物はまた成分 (I) として好ましく使用できる。

【0023】

成分 (II) の立体障害性アミン化合物は好ましくは、以下の市販品よりなる群から選択される：

10

CYASORB UV3529 (登録商標)、CHIMASSORB 119 (登録商標) および ADK STAB LA - 63 (登録商標)。

市販品 CHIMASSORB 944 (登録商標)、CHIMASSORB 2020 (登録商標) および UVASORB HA88 (登録商標) の N - メチル化体 (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル基における窒素原子のメチル化) は公知の方法、例えば上述した文献に記載された同じ方法と類似の方法で容易に得ることができる。このように得られた化合物は同様に成分 (II) として好ましく使用できる。

【0024】

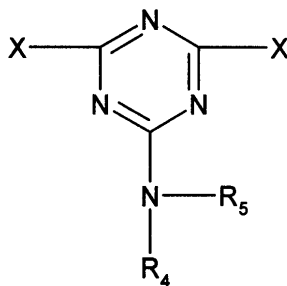
式 (B - 1)、(B - 3)、(B - 4 -)、(B - 4 -) および (B - 4 -) で表される化合物における自由原子価を飽和する末端基の意味は、それらの製造に使用される方法に依存する。末端基はまた化合物の製造後に修飾することもできる。

20

【0025】

式 (B - 1) で表される化合物が式

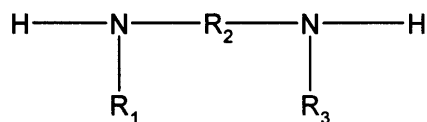
【化 40】



30

(式中、X が、例えば、ハロゲン原子、特に塩素原子を表し、および R₄ および R₅ は上記で定義された意味を表す。) で表される化合物と、式

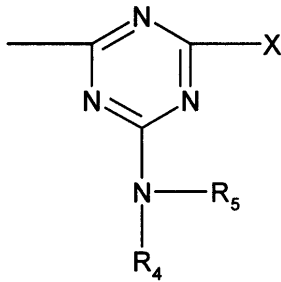
【化 41】



40

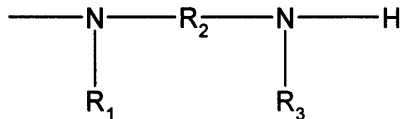
(式中、R₁、R₂ および R₃ が上記で定義された意味を表す。) とを反応させることによって製造する場合には、ジアミノ基に結合される末端基は水素原子または

【化 42】



であり、およびトリアジン基に結合される末端基はXまたは
【化43】

10



である。

【0026】

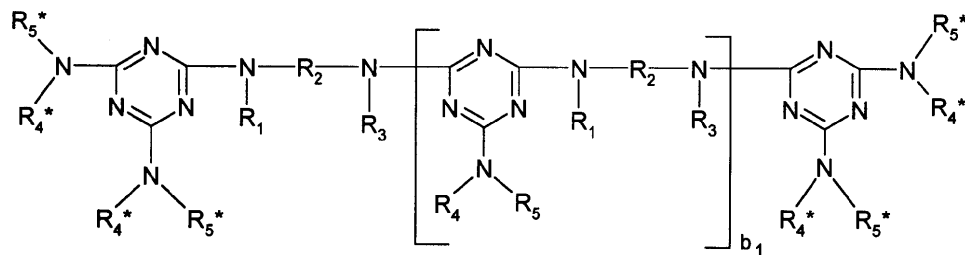
Xがハロゲン原子の場合には、反応が完了したとき、これを例えば、—OHまたはアミノ基により置換するのは有利である。言及し得るアミノ基の例は、ピロリジン—1—イル基、モルホリノ基、—NH₂、—N(炭素原子数1ないし8のアルキル)₂基および—NR(炭素原子数1ないし8のアルキル)基(基中、Rは水素原子または式(b-I)で表される基を表す。)である。

20

【0027】

式(B-1)で表される化合物は式

【化44】



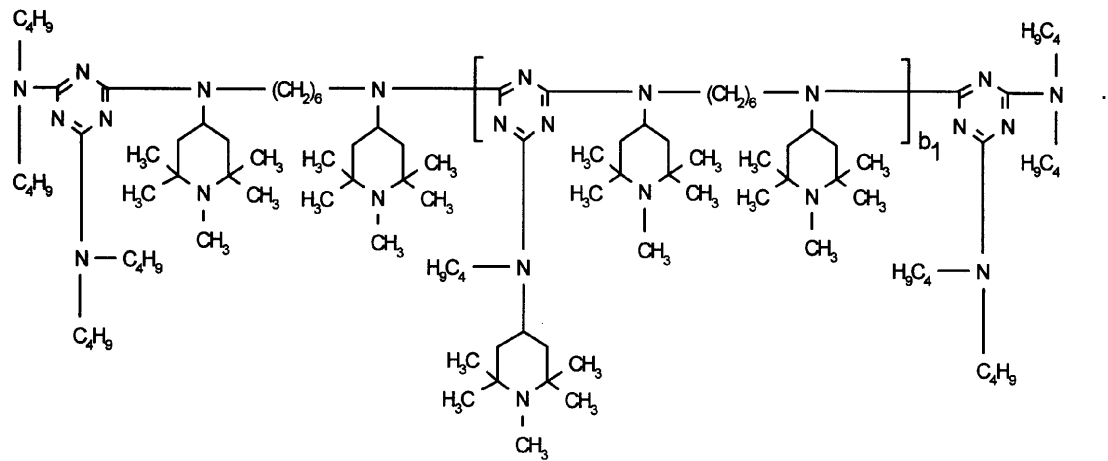
30

(式中、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅およびb₁は上記で定義した意味を表し、およびR₄^{*}はR₄の意味の1つを表しおよびR₅^{*}はR₅の意味の1つを表す。)で表される化合物をも包含する。

【0028】

特に好ましい式(B-1)で表される化合物の1つは

【化45】



10

である。

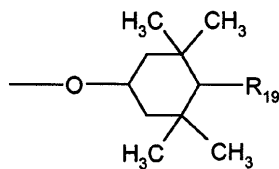
この化合物の製造は一般的に例えば米国特許第 6, 0 4 6, 3 0 4 号明細書に記載されている。

【 0 0 2 9 】

式 (B - 3) の化合物において、カルボニル基に結合される末端基は、例えば

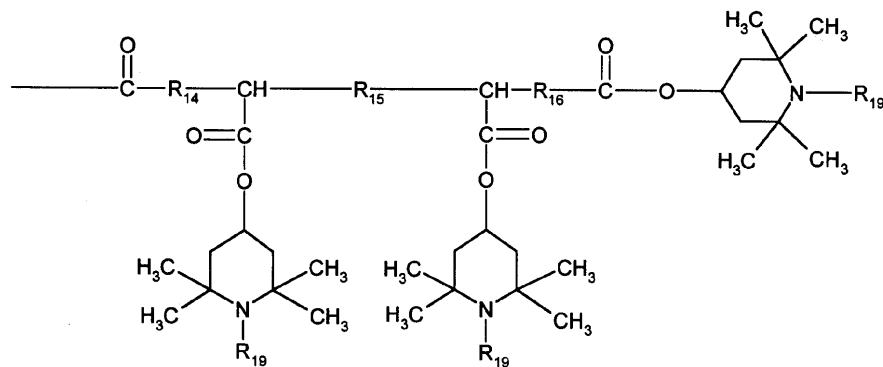
【 化 4 6 】

20



であり、および酸素基に結合される末端基は例えば、

【 化 4 7 】



30

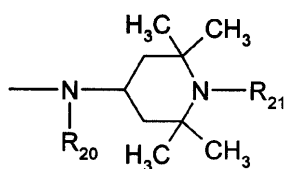
である。

【 0 0 3 0 】

40

式 (B - 4 -)、(B - 4 -) および (B - 4 -) で表される化合物においてトリアジン基に結合される末端基は例えば C 1 または基：

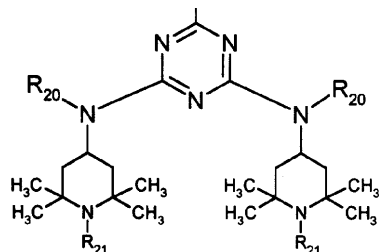
【 化 4 8 】



であり、およびアミノ基に結合している末端基は例えば、水素原子または

50

【化 4 9】



基である。

【 0 0 3 1 】

10

好ましい安定剤混合物は

成分 (I) が類 (- 1) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 1) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 1) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 2) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 1) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 3) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 1) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 4) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 2) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 1) から選択されるか；または

20

成分 (I) が類 (- 2) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 2) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 2) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 3) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 2) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 4) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 3) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 1) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 3) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 2) から選択されるか；または

30

成分 (I) が類 (- 3) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 3) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 3) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 4) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 4) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 1) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 4) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 2) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 4) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 3) から選択されるか；または

40

成分 (I) が類 (- 4) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 4) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 5) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 1) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 5) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 2) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 5) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 3) から選択されるか；または

成分 (I) が類 (- 5) から選択されおよび、成分 (II) が類 (- 4) から選択され

50

るもののうちの1つである。

【0032】

好ましい態様によれば、

m_1 が1, 2または4を表し、

m_1 が1を表す場合、 E_2 は炭素原子数1ないし20のアルキル基を表し、

m_1 が2を表す場合、 E_2 は炭素原子数2ないし10のアルキレン基または式(a-I)で表される基を表し、

E_3 は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、

E_4 は炭素原子数1ないし6のアルキレン基を表し、および

E_5 および E_6 は互いに独立して、炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、および

m_1 が4を表す場合、 E_2 は炭素原子数4ないし8のアルカンテトライル基を表し；

基 E_7 の2つは-COO-（炭素原子数10ないし15のアルキル）を表し、および基 E_7 の2つは式(a-II)で表される基を表し；

E_9 は炭素原子数10ないし14のアルキル基を表し；

E_{12} は炭素原子数1ないし4のアルコキシ基を表し；

基 E_{15} は互いに独立して、炭素原子数2ないし6のアルキレン基を表し；

基 E_{16} は互いに独立して、炭素原子数1ないし4のアルキル基または炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表し；

R_1 および R_3 は互いに独立して、式(b-I)で表される基を表し；

R_2 は炭素原子数2ないし8のアルキレン基を表し；

R_4 および R_5 は互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基または式(b-I)で表される基を表すかまたは、基 R_4 および R_5 はそれらが結合している窒素原子と一緒にあって5ないし10員の複素環を形成し、および

b_1 は2ないし25の数を表し、

R_7 および R_{11} は互いに独立して、水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し；

R_8 , R_9 および R_{10} は互いに独立して炭素原子数2ないし4のアルキレン基を表し、および

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 および X_8 は互いに独立して式(b-II)で表される基を表し；

R_{12} は水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、または式(b-I)で表される基を表し；

R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} および R_{18} は互いに独立して、直接結合または炭素原子数1ないし4のアルキレン基を表し；および

b_2 は1ないし25の数を表し；

b'_3 , b''_3 および b'''_3 は互いに独立して、2ないし4の数を表し；および

R_{20} は水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表すものである。

【0033】

さらに好ましい具体例は

成分(I)が式(A-1-a)、(A-1-b)、(A-1-c)、(A-1-d)、(A-2-a)、(A-3-a)、(A-4-a)または(A-5-a)で表される化合物であり；および

成分(II)が式(B-1-a)、(B-1-b)、(B-1-c)、(B-2-a)、(B-3-a)で表される化合物または生成物(B-4-a)；

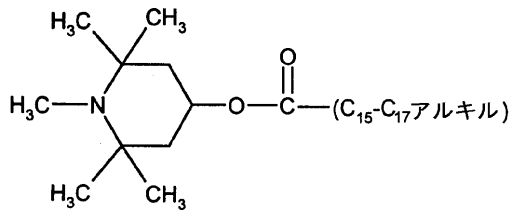
【化50】

10

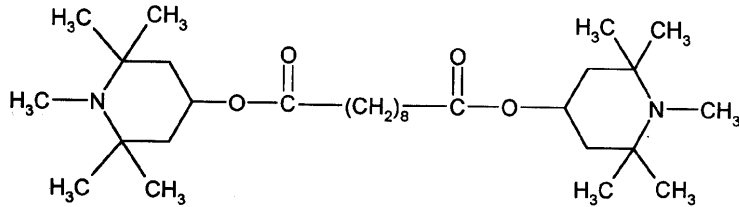
20

30

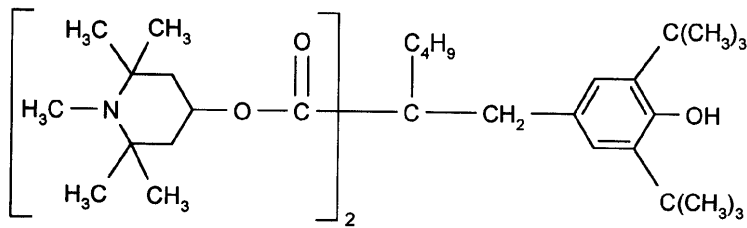
40



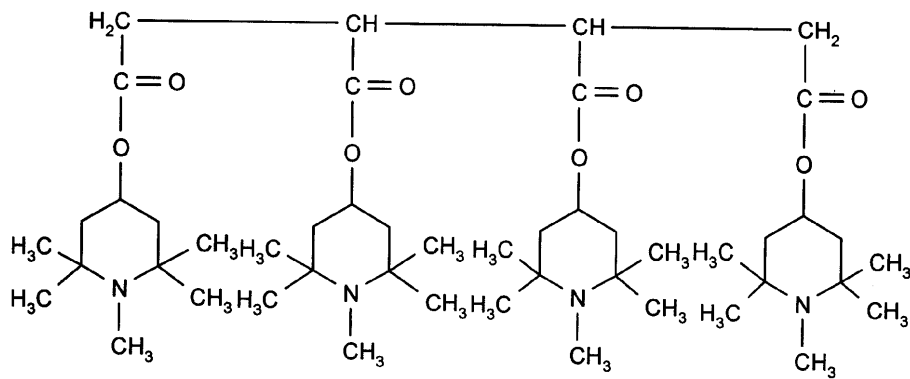
(A-1-a)



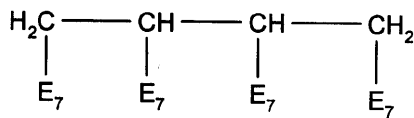
(A-1-b)



(A-1-c)

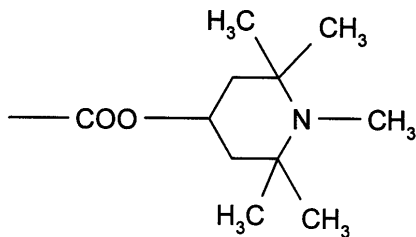


(A-1-d)



(A-2-a)

(式中、基 E_7 の 2 つは $-COO-C_{13}H_{27}$ を表しおよび基 E_7 の 2 つは
【化 5 1】



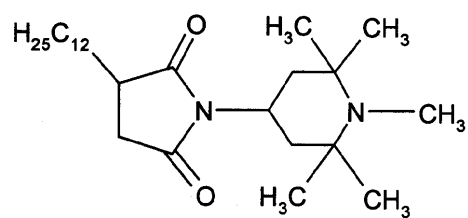
を表す。) ;
【化 5 2】

10

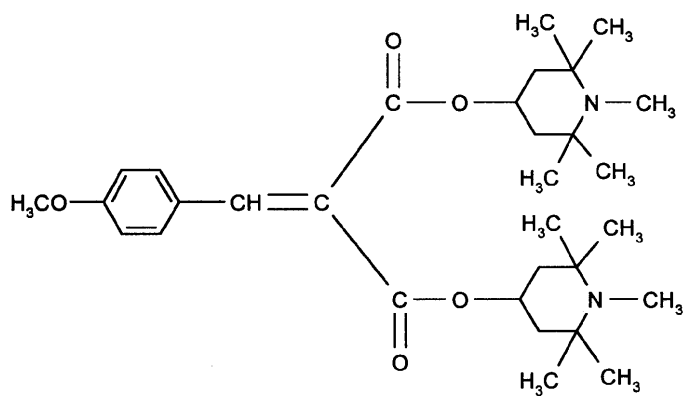
20

30

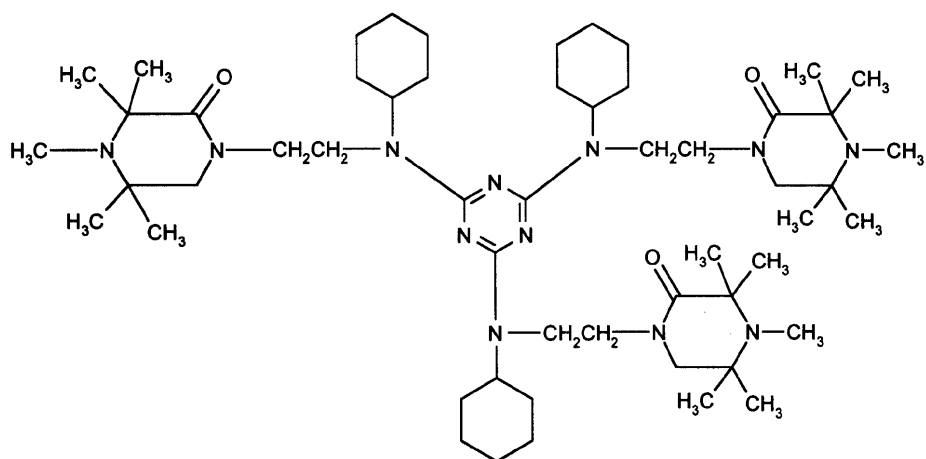
40



(A-3-a)

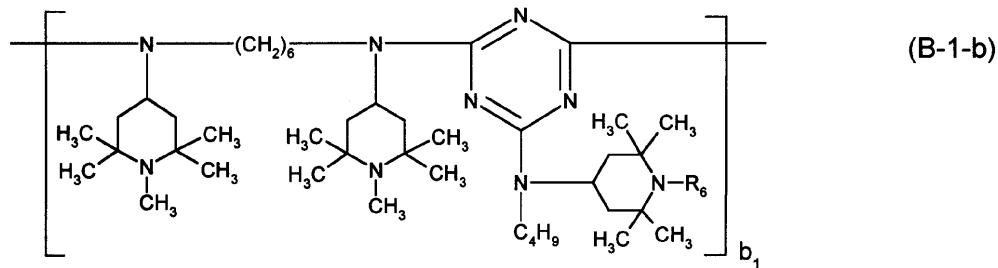
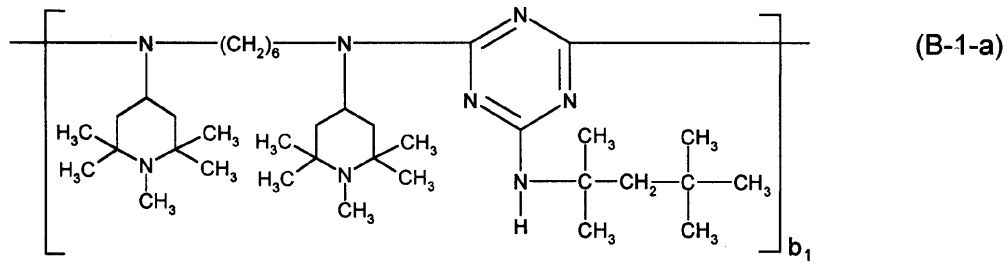


(A-4-a)

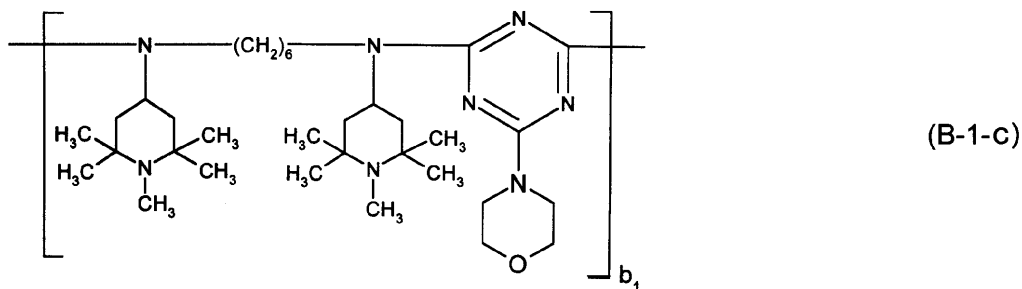


(A-5-a)

【化 5 3】



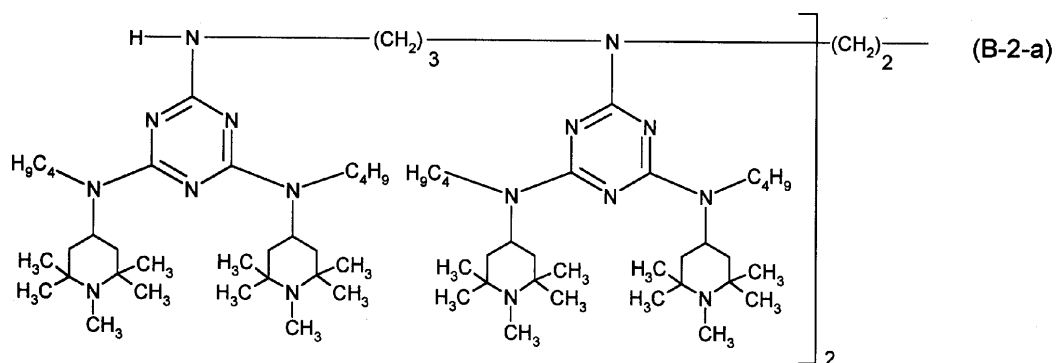
10



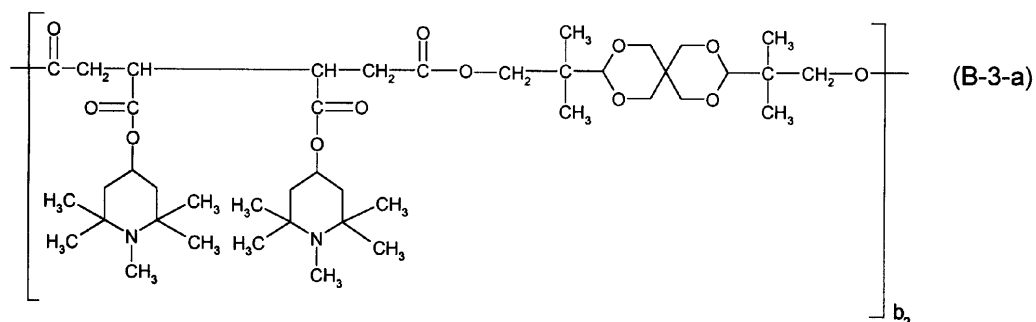
20

(式中、 b_1 は2ないし20の数を表す。);

【化54】



30



40

(式中、 b_2 は1ないし20の数を表す。);

50

式 (B - 4 - 1 - a) で表されるポリアミンと塩化シアヌルとの反応から得られた生成物と、式 (B - 4 - 2 - a)

【化 5 5】



10

で表される化合物との反応により得られる生成物 (B - 4 - a) である、安定剤混合物に相当する。

【 0 0 3 4 】

成分 (I) は好ましくは式 (A - 1 - a)、(A - 1 - b)、(A - 1 - c)、(A - 1 - d)、(A - 2 - a)、(A - 3 - a)、(A - 4 - a) または (A - 5 - a) で表される化合物であり；および

20

成分 (II) は好ましくは式 (B - 1 - c) または (B - 2 - a) で表される化合物である。

【 0 0 3 5 】

成分 (I) は特に好ましくは式 (A - 1 - b) で表される化合物であり；および成分 (II) は特に好ましくは式 (B - 1 - c) または (B - 2 - a) で表される化合物である。

【 0 0 3 6 】

本発明の安定剤混合物の好ましい例は以下のものである：

- 1 . 式 (A - 1 - a) で表される化合物 + CHIMASSORB 119 (登録商標)
- 2 . TINUVIN 765 (登録商標) + CHIMASSORB 119 (登録商標)
- 3 . TINUVIN 144 (登録商標) + CHIMASSORB 119 (登録商標)
- 4 . ADK STAB LA - 52 (登録商標) + CHIMASSORB 119 (登録商標)
- 5 . ADK STAB LA - 62 (登録商標) + CHIMASSORB 119 (登録商標)
- 6 . SANDUVOR 3056 (登録商標) + CHIMASSORB 119 (登録商標)
- 7 . SANDUVOR PR 31 (登録商標) + CHIMASSORB 119 (登録商標)
- 8 . GOODRITE UV 3159 (登録商標) + CHIMASSORB 119 (登録商標)
- 9 . 式 (A - 1 - a) で表される化合物 + CYASORB UV 3529 (登録商標)
- 10 . TINUVIN 765 (登録商標) + CYASORB UV 3529 (登録商標)
- 11 . TINUVIN 144 (登録商標) + CYASORB UV 3529 (登録商標)
- 12 . ADK STAB LA - 52 (登録商標) + CYASORB UV 3529

30

40

50

- (登録商標)
13. ADK STAB LA - 62 (登録商標) + CYASORB UV 3529
(登録商標)
14. SANDUVOR 3056 (登録商標) + CYASORB UV 3529 (登録商標)
15. SANDUVOR PR 31 (登録商標) + CYASORB UV 3529
(登録商標)
16. GOODRITE UV 3159 (登録商標) + CYASORB UV 3529 (登録商標)
17. 式(A-1-a)で表される化合物 + ADK STAB LA - 63 (登録商標) 10
(登録商標)
18. TINUVIN 765 (登録商標) + ADK STAB LA - 63 (登録商標)
19. TINUVIN 144 (登録商標) + ADK STAB LA - 63 (登録商標)
20. ADK STAB LA - 52 (登録商標) + ADK STAB LA - 63 (登録商標)
21. ADK STAB LA - 62 (登録商標) + ADK STAB LA - 63 (登録商標)
22. SANDUVOR 3056 (登録商標) + ADK STAB LA - 63 (登録商標) 20
(登録商標)
23. SANDUVOR PR 31 (登録商標) + ADK STAB LA - 63 (登録商標)
24. GOODRITE UV 3159 (登録商標) + ADK STAB LA - 63 (登録商標)
25. 式(A-1-a)で表される化合物 + 式(B-1-a)で表される化合物
26. TINUVIN 765 (登録商標) + 式(B-1-a)で表される化合物
27. TINUVIN 144 (登録商標) + 式(B-1-a)で表される化合物
28. ADK STAB LA - 52 (登録商標) + 式(B-1-a)で表される化合物 30
29. ADK STAB LA - 62 (登録商標) + 式(B-1-a)で表される化合物
30. SANDUVOR 3056 (登録商標) + 式(B-1-a)で表される化合物
31. SANDUVOR PR 31 (登録商標) + 式(B-1-a)で表される化合物
32. GOODRITE UV 3159 (登録商標) + 式(B-1-a)で表される化合物
33. 式(A-1-a)で表される化合物 + 式(B-1-b)で表される化合物
34. TINUVIN 765 (登録商標) + 式(B-1-b)で表される化合物
35. TINUVIN 144 (登録商標) + 式(B-1-b)で表される化合物 40
36. ADK STAB LA - 52 (登録商標) + 式(B-1-b)で表される化合物
37. ADK STAB LA - 62 (登録商標) + 式(B-1-b)で表される化合物
38. SANDUVOR 3056 (登録商標) + 式(B-1-b)で表される化合物
39. SANDUVOR PR 31 (登録商標) + 式(B-1-b)で表される化合物
40. GOODRITE UV 3159 (登録商標) + 式(B-1-b)で表される化合物
41. 式(A-1-a)で表される化合物 + 生成物(B-4-a) 50

42. TINUVIN 765 (登録商標) + 生成物 (B - 4 - a)
 43. TINUVIN 144 (登録商標) + 生成物 (B - 4 - a)
 44. ADK STAB LA - 52 (登録商標) + 生成物 (B - 4 - a)
 45. ADK STAB LA - 62 (登録商標) + 生成物 (B - 4 - a)
 46. SANDUVOR 3056 (登録商標) + 生成物 (B - 4 - a)
 47. SANDUVOR PR 31 (登録商標) + 生成物 (B - 4 - a)
 48. GOODRITE UV 3159 (登録商標) + 生成物 (B - 4 - a)。

【0037】

市販品TINUVIN 765 (登録商標) は式 (A - 1 - b) で表される化合物に相当する。

10

市販品TINUVIN 144 (登録商標) は式 (A - 1 - c) で表される化合物に相当する。

市販品ADK STAB LA - 52 (登録商標) は式 (A - 1 - d) で表される化合物に相当する。

市販品ADK STAB LA - 62 (登録商標) は式 (A - 2 - a) で表される化合物に相当する。

市販品SANDUVOR 3056 (登録商標) は式 (A - 3 - a) で表される化合物に相当する。

市販品SANDUVOR PR 31 (登録商標) は式 (A - 4 - a) で表される化合物に相当する。

20

市販品GOODRITE UV 3159 (登録商標) は式 (A - 5 - a) で表される化合物に相当する。

市販品CHIMASSORB 119 (登録商標) は式 (B - 2 - a)

で表される化合物に相当する。

市販品CYASORB UV 3529 (登録商標) は式 (B - 1 - c) で表される化合物に相当する。

市販品ADK STAB LA - 63 (登録商標) は式 (B - 3 - a) で表される化合物に相当する。

【0038】

本発明のさらに好ましい態様は

30

(X - 1) 顔料または、

(X - 2) 紫外線吸収剤または、

(X - 3) 顔料および紫外線吸収剤

をさらに含む相乗効果のある安定剤混合物に関するものである。

【0039】

顔料 (成分 (X - 1)) は有機または無機の顔料であってよい。

無機顔料の例は、二酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化鉛等である。

有機顔料の例はアゾ顔料類、アントラキノン類、フタロシアニン類、テトラクロロイソインドリノン類、キナクリドン類、イソインドリン類、ペリレン類、ピロロピロール類 (例えばピグメントレッド254) 等である。

40

【0040】

「Gachter/Muller: Plastics Additives Handbook、第3版、Hanzer出版、ミュンヘン ウィーン ニューヨーク、第647ないし659頁、項11.2.1.1ないし11.2.4.2」に記載された全ての顔料は成分 (X - 1) として使用できる。

特に好ましい顔料は、所望により有機顔料と配合した、二酸化チタンである。

このような有機顔料の例は：

C. I. (カラーインデックス) ピグメントイエロー (Pigment Yellow) 93, C. I. ピグメントイエロー95、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエ

50

ロー 139、C.I.ピグメントイエロー 155、C.I.ピグメントイエロー 162、C.I.ピグメントイエロー 168、C.I.ピグメントイエロー 180、C.I.ピグメントイエロー 183、C.I.ピグメントレッド (Pigment Red) 44、C.I.ピグメントレッド 170、C.I.ピグメントレッド 202、C.I.ピグメントレッド 214、C.I.ピグメントレッド 254、C.I.ピグメントレッド 264、C.I.ピグメントレッド 272、C.I.ピグメントレッド 48:2、C.I.ピグメントレッド 48:3、C.I.ピグメントレッド 53:1、C.I.ピグメントレッド 57:1、C.I.ピグメントグリーン (Pigment Green) 7、C.I.ピグメントブルー (Pigment Blue) 15:1、C.I.ピグメントブルー 15:3 および C.I.ピグメントバイオレット (Pigment Violet) 19。

10

【0041】

紫外線吸収剤 (成分 (X-2)) の例は 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、置換されたおよび非置換安息香酸のエステル、アクリレート、オキサミド、2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、レゾルシノールのモノベンゾエートまたはホルムアミジンである。

【0042】

2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールは、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-第三ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-第三ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-第三ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-第二ブチル-5'-第三ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、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-第三アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ビス(, -ジメチルベンジル)-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、混合物としての 2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクトキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、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]または; 2-[3'-第三ブチル-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)-2'-ヒドロキシフェニル]-2H-ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール 300 とのエステル交換生成物; [R-C₆H₄-COO(CH₂)₃]-₂-(式中、R=3'-第三ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-2H-ベンゾトリアゾール-2-イルフェニルである。)である。

20

30

40

2-(3',5'-ジ-第三ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾールおよび 2-(3',5'-ジ-第三アミル-2'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾールが好ましい。

【0043】

50

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 , 2 , 4 - トリヒドロキシ - または 2 - ヒドロキシ - 4 , 4 - ジメトキシ誘導体である。

2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシベンゾフェノンが好ましい。

【 0 0 4 4 】

置換されたおよび非置換安息香酸のエステルは、例えば 4 - 第三ブチルフェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス (4 - 第三ブチルベンゾイル) レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、 2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエートまたは 2 - メチル - 4 , 6 - ジ第三ブチルフェニル 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエートである。

2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエートおよびヘキサデシル 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエートが好ましい。

【 0 0 4 5 】

アクリレートは、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、または N - (- カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチルインドリンである。

【 0 0 4 6 】

オキサミドは、例えば 4 , 4 - ジ - オクチルオキシオキサニリド、 2 , 2 - ジ - エトキシオキサニリド、 2 , 2 - ジ - オクチルオキシ - 5 , 5 - ジ - 第三ブトキシニリド、 2 , 2 - ジ - ドデシルオキシ - 5 , 5 - ジ - 第三ブトキシニリド、 2 - エトキシ - 2 - エチルオキサニリド、 N , N - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) オキサミド、 2 - エトキシ - 5 - 第三ブチル - 2 - エトキシニリドまたは該化合物と 2 - エトキシ - 2 - エチル - 5 , 4 - ジ - 第三ブトキシニリドとの混合物、 o - および p - メトキシ - 二置換オキサニリドの混合物または o - および p - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物である。

【 0 0 4 7 】

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

10

20

30

40

50

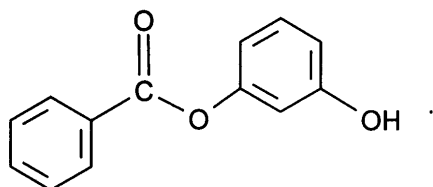
3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシ) フェニル - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス [2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - ブトキシ - 2 - ヒドロキシ - プロポキシ) フェニル] - 1, 3, 5 - トリアジンまたは2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジンである。

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 - トリアジンおよび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 - トリアジンが好ましい。

【0048】

レゾルシノールのモノベンゾエートは例えば、式：

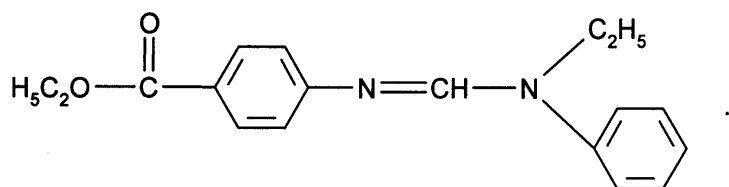
【化56】



で表される化合物である。

ホルムアミジンは例えば式：

【化57】



で表される化合物である。

【0049】

紫外線吸収剤は特別には2 - (2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - ヒドロキシベンゾフェノンまたはヒドロキシフェニルトリアジンである。

【0050】

本発明の安定剤混合物は光、熱または酸化により誘発される分解に対して有機材料を安定化するのに適当である。そのような有機材料の例は以下に示される：

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

【0051】

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

a) (通常、高圧および高温においての) ラジカル重合。

b) 通常周期表のIVb、Vb、VIbまたはVIII属の金属の1個以上を含む触媒を使用する触媒重合。これらの金属は通常、 - 配位または - 配位のどちらか一方が可能な、例えば酸化物、ハロゲン化物、アルコラート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アル

10

20

30

40

50

ケニルおよび／またはアリアルのような配位子の１つ以上を持つ。これら金属錯体は遊離型であるか例えば活性化塩化マグネシウム、塩化チタン（III）、酸化アルミニウムまたは酸化珪素のような支持体に固定化してよい。これらの触媒は重合媒体中に可溶または不溶であってよい。触媒はそれ自体重合において使用でき、または、例えば金属アルキル、金属水素化物、金属アルキルハライド、金属アルキル酸化物または金属アルキルオキサン（該金属は周期表のIa、IIa および／またはIIla属の元素である。）のような別の活性剤が使用できる。活性剤は例えば、他のエステル、エーテル、アミンもしくはシリルエーテル基により都合良く改良され得る。これら触媒系は通常フィリップス(Phillips)、スタンダードオイルインディアナ(Standard Oil Indiana)、チグラ（-ナッタ）[Ziegler-(Natta)]、TNZ〔デュボン社(Dupont)〕、メタロセンまたはシングルサイト触媒（SSC）と称されるものである。

10

【0052】

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

【0053】

3. モノオレフィンとジオレフィン相互または他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン/プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）およびその低密度ポリエチレン（LDPE）との混合物、プロピレン/ブト-1-エンコポリマー、プロピレン/イソブチレンコポリマー、エチレン/ブト-1-エンコポリマー、エチレン/ヘキセンコポリマー、エチレン/メチルペンテンコポリマー、エチレン/ヘプテンコポリマー、エチレン/オクテンコポリマー、プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソプレンコポリマー、エチレン/アルキルアクリレートコポリマー、エチレン/アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマーおよびそれらコポリマーと一酸化炭素のコポリマーまたはエチレン/アクリル酸コポリマーおよびそれらの塩類（アイオノマー）およびエチレンとプロピレンとジエン例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデン-ノルボルネンのようなものとのターポリマー；ならびに前記コポリマー相互の混合物および1. に記載したポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン/エチレン-プロピレン-コポリマー、LDPE/エチレン-ビニルアセテートコポリマー（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-一酸化炭素-コポリマー；ならびに他のポリマー、例えばポリアミドとこれらの混合物、。

20

30

【0054】

4. 炭化水素樹脂（例えば炭素原子数5ないし9）であって、それらの水素化変性物（例えば粘着付与剤）およびポリアルキレンとデンプンの混合物を含むもの。

【0055】

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）。

【0056】

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

40

【0057】

7. スチレンまたは-メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン-スチレンまたはポリブタジエン-アクリロニトリルにスチレ

50

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

10

【0058】

8．ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロブレン、塩素化ゴム、イソブチレン - イソプレンの塩素化および臭素化コポリマー（ハロブチルゴム）、塩素化もしくはスルホ塩素化ポリエチレン、エチレンおよび塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ - およびコポリマー、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、およびポリフッ化ビニリデンならびにこれらのコポリマー、例えば塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン／酢酸ビニルコポリマー。

【0059】

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

20

【0060】

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

【0061】

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

30

【0062】

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

【0063】

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

40

【0064】

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

【0065】

15．一方の成分がヒドロキシ末端基を含むポリエーテル、ポリエステルまたはポリブタジエンともう一方の成分が脂肪族または芳香族ポリイソシアネートとから誘導されたポリウレタンならびにその前駆物質。

【0066】

50

16. ジアミンおよびジカルボン酸および/またはアミノカルボン酸または相当するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド。例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6/6、6/10、6/9、6/12、4/6および12/12、ポリアミド11、ポリアミド12、m-キシレンジアミンおよびアジピン酸から出発する芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンおよびイソフタル酸および/またはテレフタル酸および所望により変性剤としてのエラストマーから製造されるポリアミド、例えばポリ-2,4,4-(トリメチルヘキサメチレン)テレフタルアミドまたはポリ-m-フェニレンイソフタルアミド；さらに、前記ポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーまたは化学的に結合またはグラフトしたエラストマーとのブロックコポリマー；またはこれらとポリエーテル、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールとのコポリマー；ならびにEPDMまたはABSで変性させたポリアミドまたはコポリアミド；加工の間に縮合させたポリアミド(RIM-ポリアミド系)。

10

【0067】

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。

【0068】

18. ジカルボン酸およびジオールから、および/またはヒドロキシカルボン酸または相当するラクトンから誘導されたポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-ジメチロール-シクロヘキサントテレフタレート、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ならびにヒドロキシ末端基を含有するポリエーテルから誘導されたブロック-コポリエーテル-エステル；およびまたポリカーボネートまたはMBSにより改良されたポリエステル。

20

【0069】

19. ポリカーボネートおよびポリエステル-カーボネート。

20. ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトン。

【0070】

21. 一方の成分がアルデヒドから、およびもう一方の成分がフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋ポリマー、例えばフェノール/ホルムアルデヒド樹脂、尿素/ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン/ホルムアルデヒド樹脂。

30

【0071】

22. 乾性もしくは非乾性アルキド樹脂。

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

【0072】

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

【0073】

25. 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せたアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリレート樹脂。

40

【0074】

26. 所望により促進剤を使用してまたは使用せずに無水物またはアミンのような慣用の硬化剤により架橋する、脂肪族、環状脂肪族、複素環式または芳香族グリシジル化合物、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から誘導された架橋エポキシ樹脂。

【0075】

27. 天然ポリマー、例えばセルロース、ゴム、ゼラチンおよびそれらを化学変性した同族誘導体、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロースおよび酪酸セルロース、およ

50

びセルロースエーテル、例えばメチルセルロース；ならびにロジンおよびそれらの誘導体。

【0076】

28．前述のポリマーの混合物（ポリブレンド）、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDMまたは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もしくはPBT/PET/PC。

【0077】

29．純粋なモノマー化合物またはそれらの混合物からなる天然および合成有機材料、例えば鉱油、動物または植物脂肪、オイルおよびワックス、または合成エステル（例えばフタレート、アジペート、ホスフェートまたはトリメリテート）に基づいたオイル、脂肪およびワックス、ならびに代表的には紡糸組成物として用いられるいずれか重量比での合成エステルと鉱油との混合物、ならびにそれら材料の水性エマルジョン。

【0078】

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

【0079】

従って、本発明はさらに光、熱または酸化により誘発される分解を受けやすい有機材料および上述した相乗効果のある安定剤混合物を含む組成物にも関する。

【0080】

本発明のさらなる態様は光、熱または酸化により誘発される分解に対して有機材料を安定化する方法であって、該有機材料に相乗効果のある安定剤混合物を均質混合することからなる方法である。

【0081】

有機材料は、好ましくは合成ポリマーであり、とりわけ上述の群からのものである。ポリオレフィンが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンコポリマーおよびポリプロピレンコポリマーが特に好ましい。タルクおよび/または他の充填剤（例えばCaCO₃）を含むポリプロピレンもまた、好ましい。着色されたポリオレフィンおよび着色されたポリアミドはさらに好ましい。アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンもまた有機材料として好ましい。

【0082】

成分（I）、（II）および所望により（X-1）および/または（X-2）は安定化される有機材料に個々にまたは互いを混合して添加できる。

【0083】

安定化される有機材料中の2つの立体障害性アミン化合物（成分（I）および（II））の合計量は好ましくは該有機材料の重量に関して、0.005ないし5%、特に0.01ないし1%または0.05ないし1%である。

顔料（成分（X-1））は所望により安定化されるべき有機材料中に、好ましくは該有機材料の重量に関して0.01ないし10%、特に0.05ないし1%で、存在する。

紫外線吸収剤（成分（X-2））は所望により安定化されるべき有機材料中に、好ましくは該有機材料の重量に関して0.01ないし1%、特に0.05ないし0.5%で、存在する。

【0084】

成分（X-3）（紫外線吸収剤と併用する顔料）の合計量は好ましくは該有機材料の重量に関して0.01ないし10%である。紫外線吸収剤対顔料の比は例えば2:1ないし1:10である。

使用する顔料が上述したような有機顔料と併用する二酸化チタンの場合には、二酸化チタンは好ましくは、有機材料の重量に関して0.01ないし5%で有機材料中に存在し、そ

10

20

30

40

50

して有機顔料は例えば、有機材料の重量に関して 0.01 ないし 2% の量で存在することができる。

【0085】

成分重量比 (I) : (II) は例えば 1 : 10 ないし 10 : 1、好ましくは 1 : 5 ないし 5 : 1、特に 1 : 2 ないし 2 : 1 である。

成分重量比 (I) および (II) : (X - 1) は例えば 1 : 100 ないし 10 : 1、好ましくは 1 : 5 ないし 5 : 1、特に 1 : 2 ないし 2 : 1 である。

成分重量比 (I) および (II) : (X - 2) は例えば 1 : 5 ないし 20 : 1、好ましくは 1 : 2 ないし 2 : 1 である。

成分重量比 (I) および (II) : (X - 3) は例えば 1 : 100 ないし 10 : 1、好ましくは 1 : 5 ないし 5 : 1、特に 1 : 2 ないし 2 : 1 である。

10

【0086】

上記成分は公知の方法により、例えば成形前または成形の最中に、または溶解させたまたは分散させた化合物を有機材料に適用し、必要ならば次いで溶媒を蒸発させることにより、安定化される有機材料中に均質混合できる。成分は有機材料に、これらの成分を例えば 2.5 ないし 25 重量% の濃度で含む粉体、粒状またはマスターバッチの形態で有機材料に添加することができる。

望ましいならば、成分 (I) および (II) ならびに所望により (X - 1) および / または (X - 2) は有機材料中に均質混合する前に互いに熔融ブレンドすることもできる。それらは重合の前もしくは最中に、または架橋前にポリマーに添加できる。

20

【0087】

本発明により安定化された材料は非常に多様な形態で、例えばフィルム、繊維、テープ、成形品、形材として、または塗料、接着剤もしくはパテのバインダーとして使用できる。

【0088】

安定化された材料はさらに例えば以下に示すような種々の慣用の添加剤を含むことができる。

【0089】

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 - 第三ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - 第三ブチル - 4, 6 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール、2, 6 - ジシクロペンチル - 4 - メチルフェノール、2 - (- メチルシクロヘキシル) - 4, 6 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジオクタデシル - 4 - メチルフェノール、2, 4, 6 - トリシクロヘキシルフェノール、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メトキシメチルフェノール、直鎖のまたは側鎖で枝分かれしてい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 - メチルウンデシ - 1 - イル) - フェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - (1 - メチルヘプタデシ - 1 - イル) - フェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - (1 - メチルトリデシ - 1 - イル) - フェノールおよびそれらの混合物。

30

【0090】

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

40

【0091】

1.3 ヒドロキノンとアルキル化ヒドロキノン、例えば 2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メトキシフェノール、2, 5 - ジ - 第三ブチルヒドロキノン、2, 5 - ジ - 第三 - アミル - ヒドロキノン、2, 6 - ジフェニル - 4 - オクタデシルオキシフェノール、2, 6 - ジ - 第三ブチル - ヒドロキノン、2, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒド

50

ロキシフェニルステアレート、ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジペート。

【0092】

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

【0093】

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

【0094】

1.6. アルキリデンビスフェノール、例えば 2, 2 - メチレンビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2 - メチレンビス(6-第三ブチル-4-エチルフェノール)、2, 2 - メチレンビス[4-メチル-6-(-メチルシクロヘキシル)フェノール]、2, 2 - メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2 - メチレンビス(6-ノニル-4-メチルフェノール)、2, 2 - メチレンビス(4, 6-ジ-第三ブチルフェノール)、2, 2 - エチリデンビス(4, 6-ジ-第三ブチルフェノール)、2, 2 - エチリデンビス(6-第三ブチル-4-イソブチルフェノール)、2, 2 - メチレンビス[6-(-メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2, 2 - メチレンビス[6-(, -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4, 4 - メチレンビス(2, 6-ジ-第三ブチルフェノール)、4, 4 - メチレンビス(6-第三ブチル-2-メチルフェノール)、1, 1 - ビス(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2, 6 - ビス(3-第三ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3 - トリス(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1 - ビス(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-n-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3, 3 - ビス(3 - 第三ブチル-4 - ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2-(3 - 第三ブチル-2 - ヒドロキシ-5 - メチルベンジル)-6-第三ブチル-4-メチルフェニル]テレフタレート、1, 1 - ビス(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2 - ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-n-ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5 - テトラ-(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタン。

【0095】

1.7. O-、N-およびS-ベンジル化合物、例えば 3, 5, 3 , 5 - テトラ-第三ブチル-4, 4 - ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル-4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル-4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4-第三ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル-3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル-メルカプトアセテート。

【0096】

1.8. ヒドロキシベンジル化マロネート、例えばジオクタデシル-2, 2 - ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-2-ヒドロキシベンジル)-マロネート、ジ-オクタデシル-2-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-マロネート、ジ-ドデシルメルカプトエチル-2, 2 - ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)

10

20

30

40

50

- マロネート、ビス〔4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - フェニル〕 - 2, 2 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - マロネート。

【0097】

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 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、1, 4 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルベンゼン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) フェノール。

【0098】

1. 10. トリアジン化合物、例えば、2, 4 - ビス(オクチルメルカプト) - 6 - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 2, 3 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス(4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) - イソシアヌレート、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) - ヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート。

【0099】

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

【0100】

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 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) カルバメート。

【0101】

1. 13. (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル、例えば、メタノール、エタノール、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 - トリオキサビシクロ[2.2.2] オクタン。

【0102】

1. 14. (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル、例えば、メタノール、エタノール、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

10

20

30

40

50

- 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。

【0103】

1.15. (3, 5 - ジ - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル、例えばメタノール、エタノール、オクタノール、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 - トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン。

10

【0104】

1.16. 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル、例えば、メタノール、エタノール、オクタノール、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 -

20

【0105】

1.17. (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド、例えばN, N - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサメチレンジアミン、N, N - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)トリメチレンジアミン、N, N - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン。

【0106】

1.18. アスコルビン酸(ビタミン C)

30

【0107】

1.19. アミン系抗酸化剤、例えば、N, N - ジ - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N, N - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、N, N - ビス(1, 4 - ジメチルペンチル) - 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 - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N - アリルジフェニルアミン、4 - イソプロポキシジフェニルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、N - (4 - 第三オクチルフェニル) - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、例えば p, p - ジ第三ブチル - オクチルジフェニルアミン、4 - n - ブチルアミノフェノール、4 - ブチルアミノフェノール、4 - ノナノイルアミノフェノール、4 - ドデカノイルアミノフェノール、4 - オクタデカノイルアミノフェノール、ビス(4 - メトキシフェニル)アミン、2, 6 - ジ - 第三ブチル - ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4

40

50

- ジアミノジフェニルメタン、4, 4 - ジアミノジフェニルメタン、N, N, N, N - テトラメチル - 4, 4 - ジアミノジフェニルメタン、1, 2 - ジ[(2 - メチルフェニル) アミノ] エタン、1, 2 - ジ(フェニルアミノ) プロパン、(o - トリル) ビグアニド、ビス[4 - (1, 3 - ジメチルブチル) フェニル] アミン、第三オクチル化 N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化イソプロピル / イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3 - ジヒドロ - 3, 3 - ジメチル - 4 H - 1, 4 - ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルフェノチアジンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三オクチルフェノチアジンの混合物、N - アリルフェノチアジン、N, N, N, N - テトラフェニル - 1, 4 - ジアミノブテ - 2 - エン、N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジ - 4 - イル - ヘキサメチレンジアミン、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジ - 4 - イル) セバケート、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オール。

【0108】

2. 紫外線吸収剤および光安定剤

ニッケル化合物、例えば 2, 2 - チオビス - [4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - フェノール] のニッケル錯体、例えば 1 : 1 または 1 : 2 錯体であって、所望により n - ブチルアミン、トリエタノールアミンもしくは N - シクロヘキシルジエタノールアミンのような他の配位子を伴うもの、ニッケルジブチルジチオカルバメート、4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三ブチルベンジルホスホン酸のモノアルキルエステル例えばメチルもしくはエチルエステルのニッケル塩、ケトキシム例えば、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニルウンデシルケトキシムのニッケル錯体、1 - フェニル - 4 - ラウロイル - 5 - ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体であって、所望により他の配位子を伴うもの。

【0109】

3. 金属奪活剤、例えば N, N - ジフェニルオキサミド、N - サリチラル - N - サリチロイルヒドラジン、N, N - ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N, N - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3 - サリチロイルアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N, N' - ジアセタールアジボイルジヒドラジド、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。

【0110】

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

10

20

30

40

50

オキサホスホシン、ビス(2,4-ジ-第三ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスフィット、ビス(2,4-ジ-第三ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスフィット。

【0111】

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

10

【0112】

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

20

【0113】

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

【0114】

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

【0115】

9. 塩基性補助安定剤、例えばメラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアンジアミド、トリアリルシアヌレート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、リシノール酸ナトリウムおよびパルミチン酸カリウム、ピロカテコールアンチモンおよびピロカテコール錫。

30

【0116】

10. 核剤、例えば無機物質例えば、タルク、二酸化チタンまたは酸化マグネシウムのような金属酸化物、好ましくはアルカリ土類金属のリン酸塩、炭酸塩または硫酸塩；有機化合物例えば、モノ-またはポリカルボン酸およびその塩、例えば4-第三ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウムまたは安息香酸ナトリウム；イオン共重合体(「イオノマー(ionomers)」)のような重合性化合物。

40

【0117】

11. 充填剤および強化剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、ガラス球、アスベスト、タルク、カオリン、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物および水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉および天然物の粉もしくは繊維、合成繊維。

【0118】

12. その他の添加剤、例えば可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤(rheology additives)、触媒、流れ調整剤、蛍光増白剤、難燃剤、静電防止剤および発泡剤。

【0119】

50

13. ベンゾフラノンまたはインドリノン、例えば米国特許第4325863号明細書、米国特許第4338244号明細書、米国特許第5175312号明細書、米国特許第5216052号明細書、米国特許第5252643号明細書、独国特許出願公開第4316611号明細書、独国出願公開特許第4316622号明細書、独国出願公開特許第4316876号明細書、欧州特許出願公開第0589839号明細書もしくは欧州特許出願公開第0591102号明細書に記載されているもの、または3-[4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル]-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン、5,7-ジ-第三ブチル-3-[4-(2-ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラノ-2-オン、3,3'-ビス[5,7-ジ-第三ブチル-3-(4-[2-ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラノ-2-オン]、5,7-ジ-第三ブチル-3-(4-エトキシフェニル)ベンゾフラノ-2-オン、3-(4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン、3-(3,5-ジメチル-4-ピバロイルオキシフェニル)-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン。

10

【0120】

成分(I)および(II)ならびに所望により(X-1)および/または(X-2)の合計量対前記慣用の安定剤の合計量の重量比は例えば100:1ないし1:100とにすることができる。

【0121】

【実施例】

20

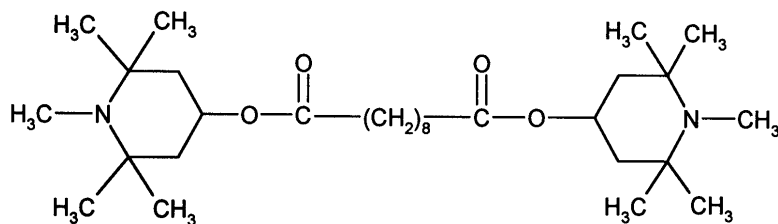
以下に示す実施例は本発明をより詳細に説明する。百分率および部は、他に言及しない限り重量に基づく。

以下の実施例Iで使用される安定剤

化合物(A-1-b)

(TINUVIN 765 (登録商標))

【化58】

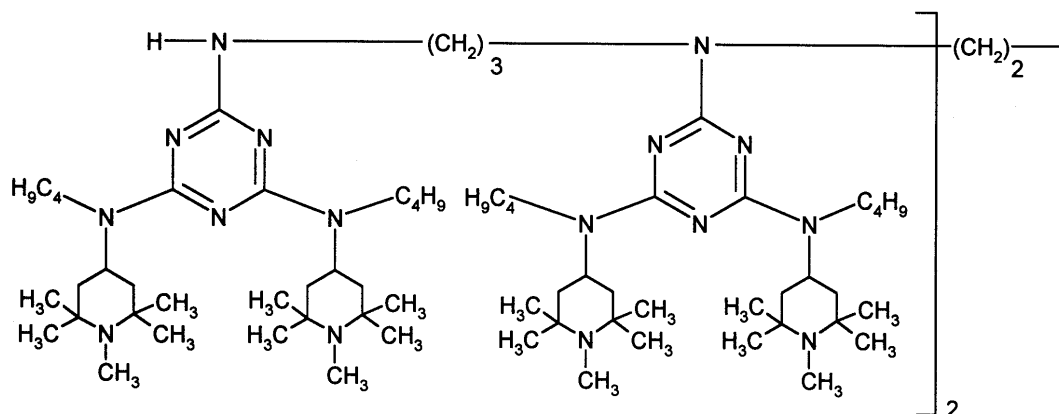


30

化合物(B-2-a)

(CHIMASSORB 119 (登録商標))

【化59】



40

実施例I: プロピレンホモポリマーフィルムの光安定化

50

未安定化ポリプロピレン粉末（メルトフローインデックス：230 および2160 gにおいて2.4 g / 10分）100部を、ペンタエリスリチルテトラキス{3-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}0.05部、トリス{2,4-ジ-第三ブチルフェニル}ホスフィット0.05部、ステアリン酸カルシウム0.1部、二酸化チタン（アナターゼ）0.25部および表1に示した光安定剤系と、200で10分間、ブラベンダープラストグラフ中で均質化する。こうして得られた材料を実験室用プレス中の2枚のアルミニウム箔の間に260℃、6分間、0.5 mm厚のフィルムに圧縮成形し、それを水冷プレス中で直ちに室温まで冷却する。これらの0.5 mmフィルムから60 mm × 25 mmの試料を切出しそしてウエザロメーターCi 65（ブラックパネル温度63 ± 2℃、水噴射なし）に曝露する。

10

周期的に、これらの試料を曝露装置から取り出し、それらのカルボニル含量を赤外分光光度計で測定する。0.1のカルボニル吸光度の形成に相当する曝露時間（時間単位（ $T_{0.1}$ ））を安定剤系の効力の尺度とする。

2つの共同添加剤（ α ）および（ β ）の相乗効果は計算上の $T_{0.1}$ 値と実際に測定された $T_{0.1}$ 値を比較することにより決定される。 $T_{0.1}$ 値は、下記方程式に相当する加法性則（additivity law）（B. Ranby and J. F. Rabek ; Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Principles and Applications, John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto 1975, 418頁および419頁）に基づいて計算される：

【数1】

20

$$\text{予想される安定活性度} = \frac{100\% (\alpha) \text{の安定活性度} + 100\% (\beta) \text{の安定活性度}}{2}$$

$T_{0.1}$ 測定値 > $T_{0.1}$ 計算値の場合、当該2つの共同添加剤の相乗効果がある。

【表1】

光安定剤系	$T_{0.1}$ (時間) (測定値)	$\frac{(T_{0.1})\alpha + (T_{0.1})\beta}{2}$ (時間) (= $T_{0.1}$ 計算値)
無し	390	
化合物 (A-1-b) 0.2 %	4630	
化合物 (B-2-a) 0.2 %	2460	
化合物 (A-1-b) 0.1 % + 化合物 (B-2-a) 0.1 %	>5475	3545

30

化合物（A - 1 - b）および（B - 2 - a）の組み合わせは相乗効果を示した。

フロントページの続き

(72)発明者 ギュギュム, フランソワ
スイス国, 4 1 2 3 アルッシュヴィル, オーシェンガッセ 2 0

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開平 0 6 - 1 2 8 4 0 9 (J P , A)
特開昭 6 3 - 2 6 0 9 3 9 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 8 3 5 8 6 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 5 5 9 5 7 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 5 9 5 3 5 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 1 0 9 4 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 8 1 8 7 7 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 2 5 4 7 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08K 5/3432

C08K 5/3477

C08L1/00-101/16