

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-530786

(P2004-530786A)

(43) 公表日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 101/00

C08K 9/04

F I

C08L 101/00

C08K 9/04

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 133 頁)

(21) 出願番号	特願2003-509026 (P2003-509026)	(71) 出願人	396023948
(86) (22) 出願日	平成14年6月20日 (2002.6.20)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月5日 (2004.1.5)		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/006848		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(87) 国際公開番号	W02003/002652		
(87) 国際公開日	平成15年1月9日 (2003.1.9)	(74) 代理人	100078662
(31) 優先権主張番号	01810634.4		弁理士 津国 肇
(32) 優先日	平成13年6月29日 (2001.6.29)	(74) 代理人	100075225
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 篠田 文雄
		(74) 代理人	100113653
			弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 添加剤で官能化された有機親和性ナノスケール充填剤

(57) 【要約】

本発明は、ナノスケール充填剤を、式 (I) : A D-L-R G (式中、A Dは、ラジカル捕捉剤、ヒドロペルオキシド分解剤、UV吸収剤、光安定剤、難燃剤又は光開始剤の群から選択される添加剤であり、Lはスペーサーであり、そしてR Gは反応性基である) の化合物と反応させて得ることができる生成物を開示し、そのナノスケール充填剤は、改質されていないか、又は有機親和的に改質された特徴を有することができる。これらの生成物は、例えば、有機材料中で安定剤及び／又は相溶化剤として、あるいはプレポリマー状又はプレ架橋性配合物中の光開始剤として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 酸化劣化、熱劣化又は光誘起劣化を受ける有機材料、及び

b) ナノスケール充填剤を、式 I

【化 1】

AD-L-RG

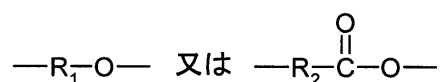
(I)

〔式中、

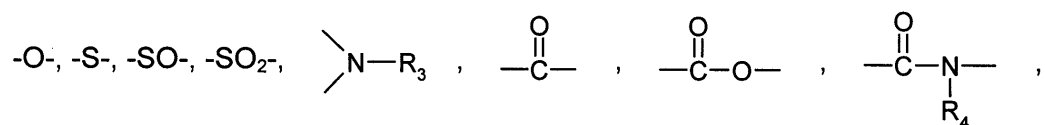
AD は、ラジカル捕捉剤、ヒドロペルオキシド分解剤、UV 吸収剤、光安定剤、難燃剤又は光開始剤の群から選択される添加剤であり、

L は、直接結合、

【化 2】

(ただし、酸素原子は AD に結合する) ; $C_1 \sim C_{25}$ アルキレン ;

【化 3】

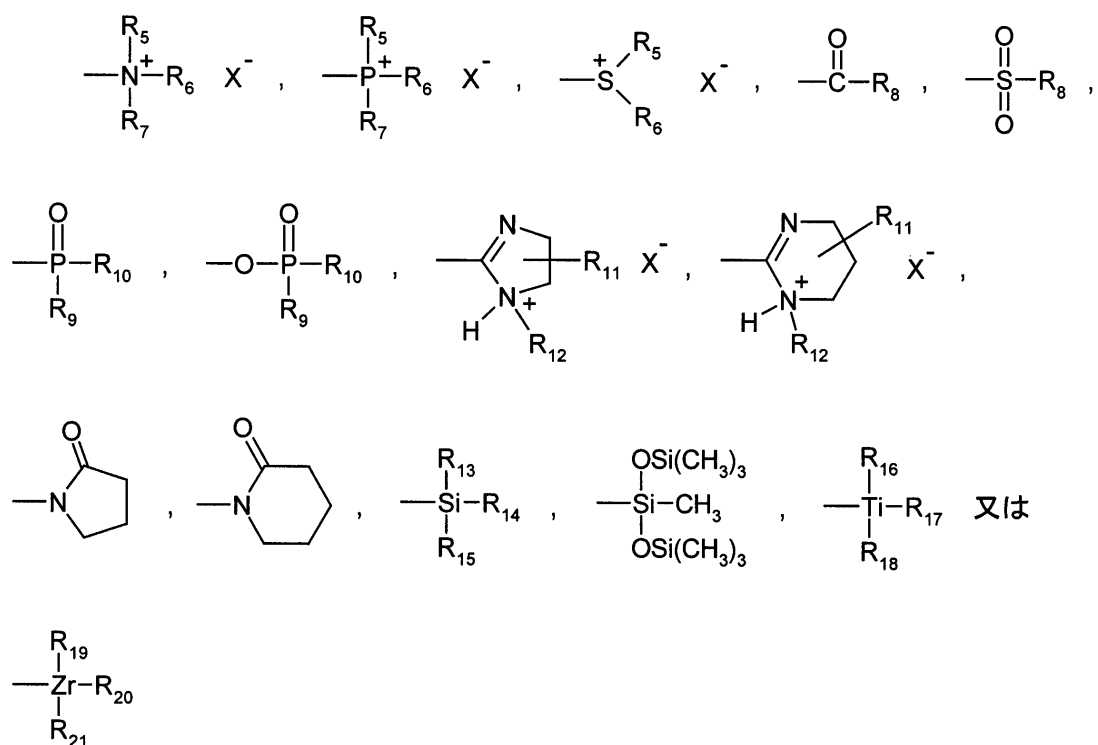


20

フェニレンもしくは $C_5 \sim C_8$ シクロアルキレンで中断された $C_2 \sim C_{25}$ アルキレン ; 又は
ブロックグラフトコポリマーであり、

RG は、

【化 4】



30

40

である

50

(式中、

R_1 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキレンであり、

R_2 は、直接結合又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキレンであり、

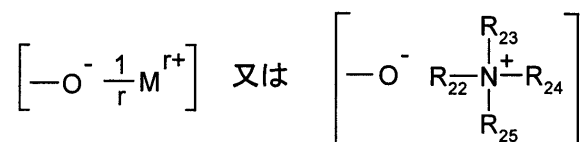
R_3 は、水素又は $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

R_4 は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R_5 、 R_6 及び R_7 は、各々他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、フェニル又は $C_7 \sim C_{25}$ フェニルアルキルであり、

R_8 、 R_9 及び R_{10} は、各々他と独立に、ヒドロキシ、

【化5】



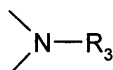
10

であり、

R_{11} は、水素又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキルであり、

R_{12} は、水素又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル；酸素、イオウもしくは

【化6】



20

で中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキル；あるいは $C_2 \sim C_{24}$ アルケニルであり、

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は、各々他と独立に、ハロゲン、アミノ、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキルであるが、ただし、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のうち、少なくとも1個の基は $C_1 \sim C_{25}$ アルキルとは異なり、

R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ又は $C_2 \sim C_{25}$ アルカノイルオキシであり、

R_{19} 、 R_{20} 及び R_{21} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{25}$ アルカノイルオキシ又はベンゾイルオキシであり、

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{25} は、各々他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル又はヒドロキシ置換 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルであり、

M は、 r 価の金属カチオンであり、

X^- は、フロリド、クロリド、ブロミド、ヨージド、ニトリト、ニトレート、ヒドロキシド、アセタート、水素スルファート、スルファート、メチルスルファート又はそれらの混合物であり、そして

r は、1、2又は3である）]

の化合物と反応させて得られる少なくとも1種の生成物、

を含む組成物。

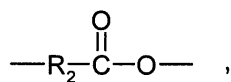
40

【請求項2】

$A D$ は、ラジカル捕捉剤、ヒドロペルオキシド分解剤、UV吸収剤、光安定剤、難燃剤又は光開始剤の群から選択される添加剤であり、

L は、直接結合、 $-R_1-O-$ （ただし、酸素原子は $A D$ に結合する）、

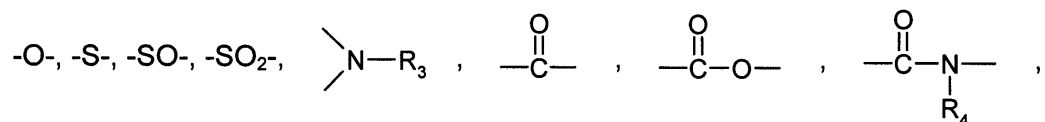
【化7】



$C_1 \sim C_{25}$ アルキレン；

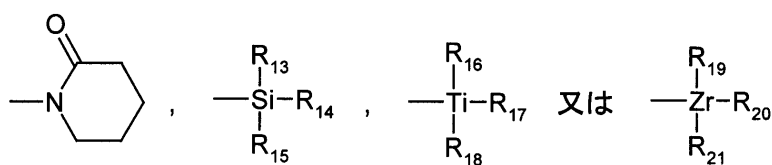
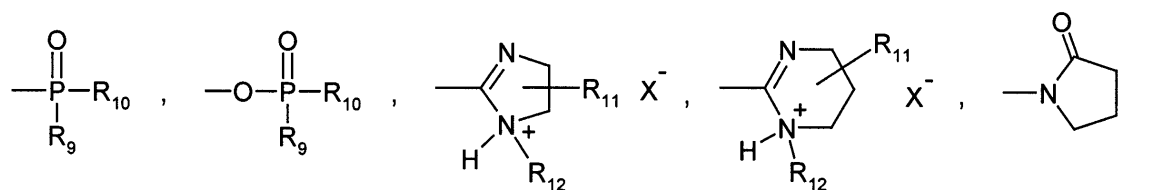
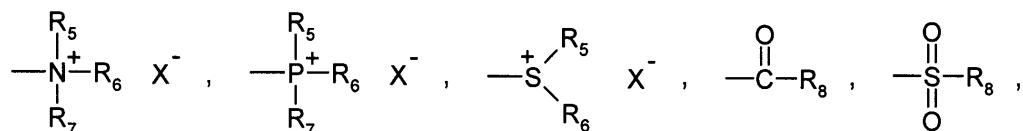
50

【化 8】



フェニレンもしくはC₅～C₈シクロアルキレンで中断されたC₂～C₂₅アルキレン；又は
無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンであり、
R₆は、

【化 9】



である

(式中、

R₁は、C₁～C₁₈アルキレンであり、

R₂は、直接結合又はC₁～C₁₈アルキレンであり、

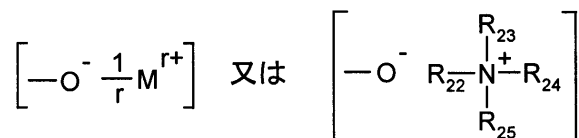
R₃は、水素又はC₁～C₈アルキルであり、

R₄は、水素又はC₁～C₄アルキルであり、

R₅、R₆及びR₇は、各々他と独立に、水素、C₁～C₂₅アルキル、フェニル又はC₇～C₂₅フェニルアルキルであり、

R₈、R₉及びR₁₀は、各々他と独立に、ヒドロキシ、

【化 10】



であり、

R₁₁は、水素又はC₁～C₂₅アルキルであり、

R₁₂は、水素又はC₁～C₂₅アルキル；酸素、イオウもしくは

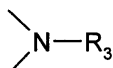
10

20

30

40

【化 1 1】



で中断された $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ アルキル；あるいは $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ アルケニルであり、

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は、各々他と独立に、ハロゲン、アミノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルコキシ又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキルであるが、ただし、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のうち、少なくとも 1 個の基は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキルとは異なり、

R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は、各々他と独立に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシ又は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$ アルカノイルオキシであり、 10

R_{19} 、 R_{20} 及び R_{21} は、各々他と独立に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシ、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$ アルカノイルオキシ又はベンゾイルオキシであり、

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{25} は、各々他と独立に、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキル又はヒドロキシ置換 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ アルキルであり、

M は、 r 価の金属カチオンであり、

X^- は、フロリド、クロリド、ブロミド、ヨージド、ニトリト、ニトレート、ヒドロキシド、アセタート、水素スルファート、スルファート、メチルスルファート又はそれらの混合物であり、そして

r は、1、2 又は 3 である）、請求項 1 記載の組成物。 20

【請求項 3】

成分 (a) がナノ複合材料用のプレポリマーである、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

成分 (a) が合成ポリマーである、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

成分 (a) がポリアミド又はポリオレフィンである、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】

充填剤が、有機親和的に改質された天然もしくは合成層状ケイ酸塩又はそのような層状ケイ酸塩の混合物である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】

充填剤が、有機親和的に改質されたモンモリロナイト、ベントナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト、ノントロナイト、ソーコナイト、パーミキュライト、レジカイト、マガディアイト、ケニヤアイト又はスチーブンサイトである、請求項 1 記載の組成物。 30

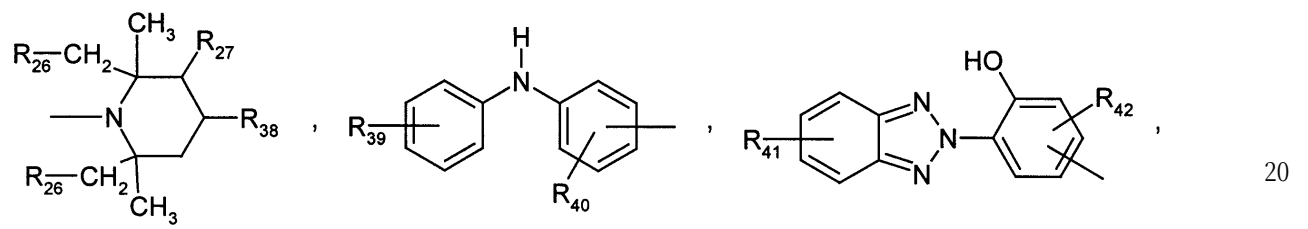
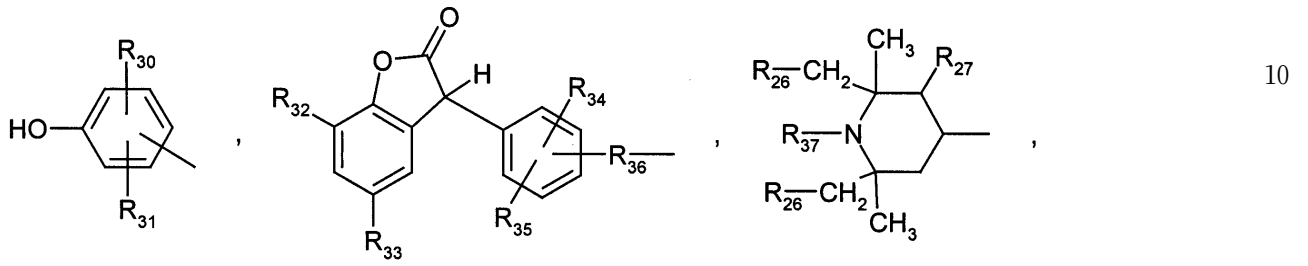
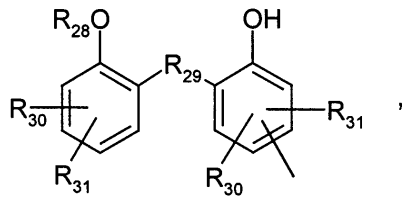
【請求項 8】

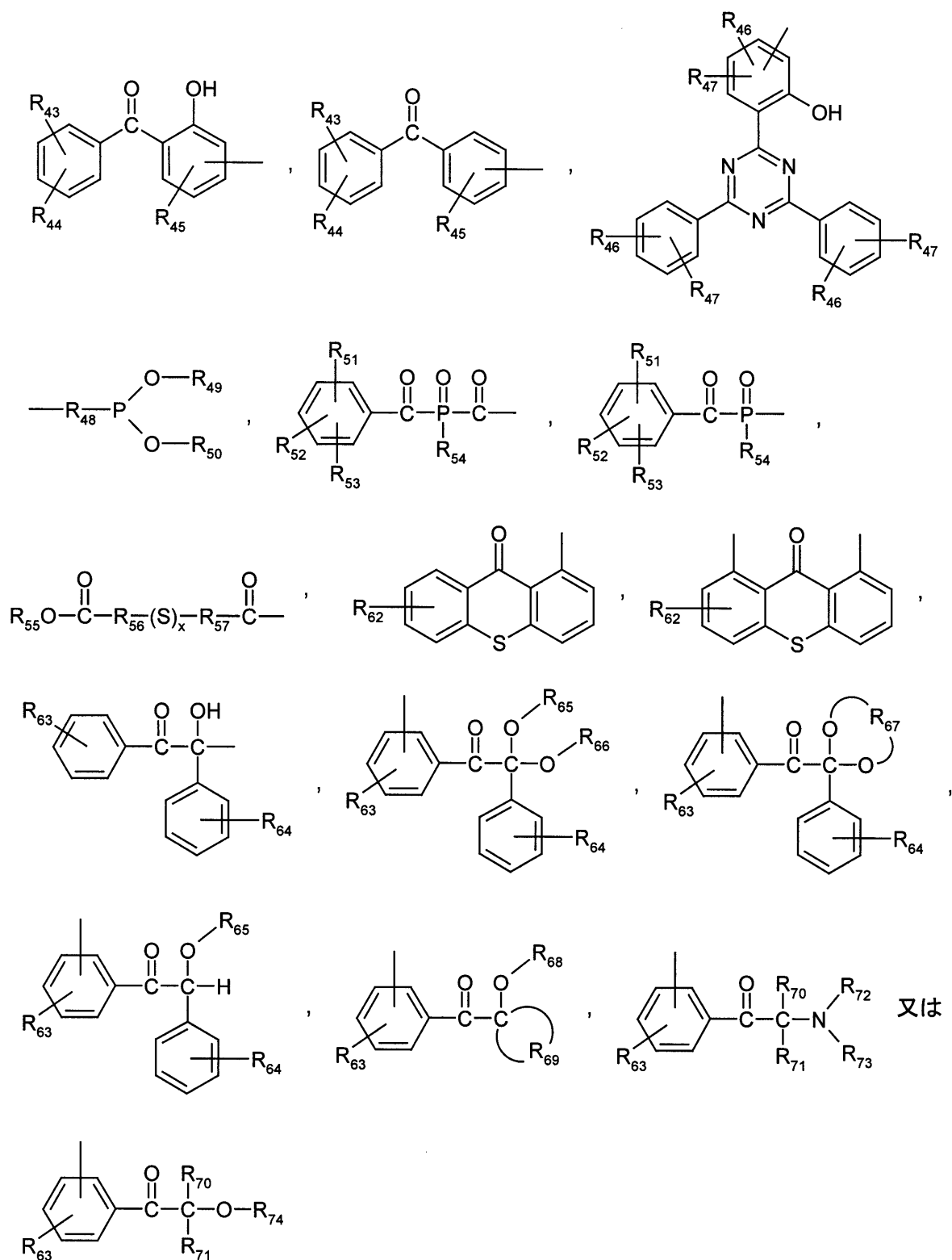
AD が、フェノール性酸化防止剤、ベンゾフラン-2-オン、立体障害型アミン、アミン性酸化防止剤、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、ホスファイト、ホスホナイト、チオエーテル、ベンゾフェノン、 α -活性化アセトフェノン、ビスアシルホスフィンオキシド (BAPPO)、モノアシルホスフィンオキシド (MAPPO)、 40
アルコキサミン、チオキサントン、ベンゾイン、ベンジルケタール、ベンゾインエーテル、 α -ヒドロキシアルキルフェノン又は α -アミノアルキルフェノンの群から選択される添加剤である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】

AD が、

【化 1 2】





10

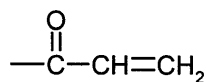
20

30

40

(式中、
 R_{26} は水素又はメチルであり、
 R_{27} は水素又はメチルであり、
 R_{28} は水素又は

【化 1 3】



であり、

R₂₉はC₁～C₄アルキレンであり、

R₃₀及びR₃₁は、各々他と独立に、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₇～C₉フェニルアルキル、フェニル又はC₅～C₈シクロアルキルであり、

R₃₂及びR₃₃は、各々他と独立に、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₇～C₉フェニルアルキル、フェニル又はC₅～C₈シクロアルキルであり、

R₃₄及びR₃₅は、各々他と独立に、水素、ハロゲン、C₁～C₄アルキル、—CN、トリフルオロメチル又はC₁～C₄アルコキシであり、

R₃₆は直接結合又は—O—であり、

R₃₇は、水素、—O・、C₁～C₂₅アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、C₁～C₂₀アルコキシ、C₅～C₁₂シクロアルコキシ、C₇～C₂₅アラルコキシ、C₆～C₁₂アリールオキシ、C₇～C₉フェニルアルキル、C₅～C₁₂シクロアルキル、フェニル、ナフチル、ヒドロキシエチル、C₂～C₂₅アルカノイル、ベンゾイル、ナフトイル又はC₂～C₂₀アルコキシアルカノイルであり、

R₃₈は水素又は有機基であり、

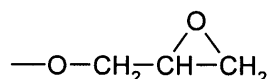
R₃₉及びR₄₀は、各々他と独立に、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₇～C₉フェニルアルキル又はフェニルであり、

R₄₁は、水素、ハロゲン又はC₁～C₁₈アルキルであり、

R₄₂は、水素、C₁～C₁₈アルキル又はC₇～C₉フェニルアルキルであり、

R₄₃及びR₄₄は、各々他と独立に、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₈アルコキシ、ジ(C₁～C₄アルキル)アミノ、ヒドロキシ又は

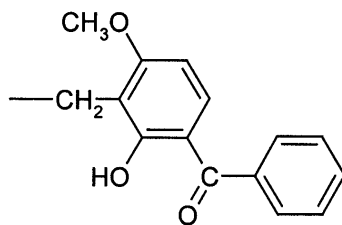
【化 1 4】



であり、

R₄₅は、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₈アルコキシ又は

【化 1 5】



であり、

R₄₆及びR₄₇は、各々他と独立に、水素、ヒドロキシ、C₁～C₁₈アルキル、フェニル、C₁～C₁₈アルコキシ又はC₇～C₉フェニルアルキルであり、

R₄₈は直接結合又は酸素であり、

R₄₉及びR₅₀は、各々他と独立に、C₁～C₁₈アルキル、C₇～C₉フェニルアルキル、シクロヘキシル、フェニル又は合計炭素数1～18を有する1～3個のアルキル基で置換されたフェニルであり、

R₅₁、R₅₂及びR₅₃は、各々他と独立に、水素、ハロゲンC₁～C₄アルキル又はC₁～C₄

アルコキシであり、

R_{54} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル又はフェニルであり、

R_{55} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキルであり、

R_{56} は、メチレン又はエチレンであり、

R_{57} は、メチレン又はエチレンであり、

R_{62} は、水素又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R_{63} 及び R_{64} は、各々他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、モルホリニル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル又はフェニルであり、

R_{65} 及び R_{66} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

10

R_{67} は、 $C_2 \sim C_4$ アルキレンであり、

R_{68} は、水素又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R_{69} は、 $C_3 \sim C_7$ アルキレンであり、

R_{70} 及び R_{71} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキルであり、

R_{72} 及び R_{73} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであるか、又は R_{72} と R_{73} は一緒になって、つまりそれらが結合している窒素原子とともにモルホリニル環を形成する、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ であり、

R_{74} は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキルであり、そして

x は、1、2 又は 3 である)

20

である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 10】

成分 (b) が、成分 (a) の重量に対して、0.01～10% の量で存在する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 11】

成分 (a) 及び (b) の他に、さらなる添加剤が存在する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 12】

中性の、反応性の若しくはプレポリマー状の有機希釈剤又はモノマー中の、あるいはそれらの混合物中の、ナノスケール粒子のコロイド状態懸濁液において、式 I の化合物が 5～50% の量で存在する、請求項 1 記載の組成物。

30

【請求項 13】

ナノスケール充填剤と、式 I

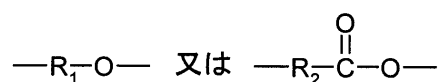
$AD-L-RG$ (I)

〔式中、

AD は、ラジカル捕捉剤、ヒドロペルオキシド分解剤、UV 吸収剤、光安定剤、難燃剤又は光開始剤の群から選択される添加剤であり、

L は、直接結合、

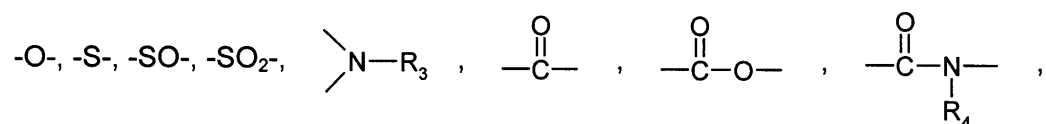
【化 16】



40

(ただし、酸素原子は AD に結合する) ; $C_1 \sim C_{25}$ アルキレン ;

【化 17】

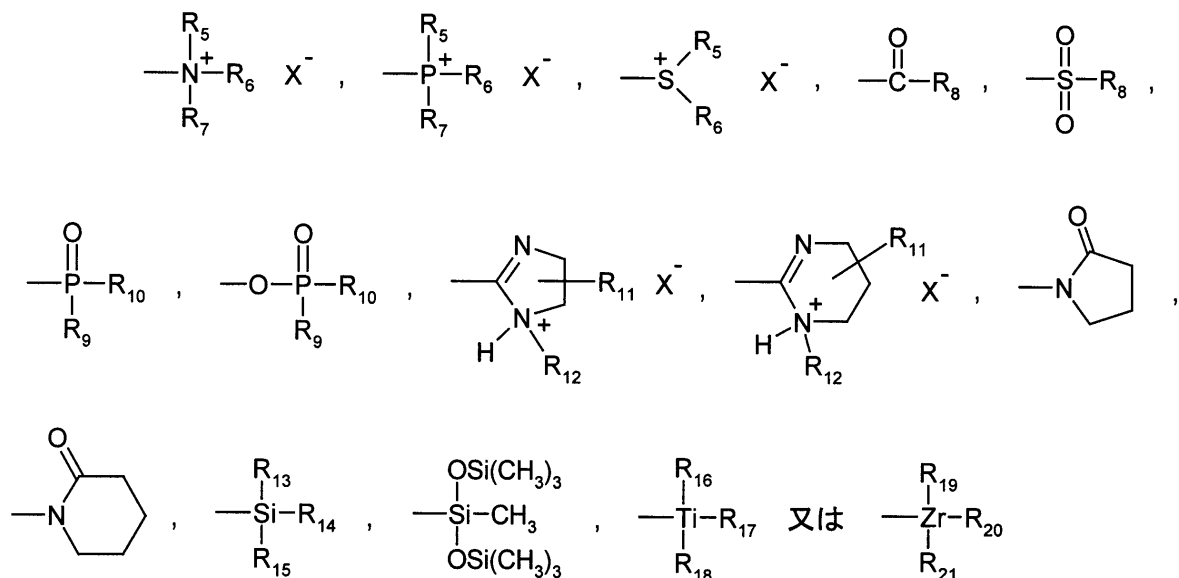


フェニレンもしくは $C_5 \sim C_8$ シクロアルキレンで中断された $C_2 \sim C_{25}$ アルキレン ; 又は

50

ブロックグラフトコポリマーであり、
R G は、

【化 1 8】



10

20

である

(式中、

R₁は、C₁～C₁₈アルキレンであり、

R₂は、直接結合又はC₁～C₁₈アルキレンであり、

R₃は、水素又はC₁～C₈アルキルであり、

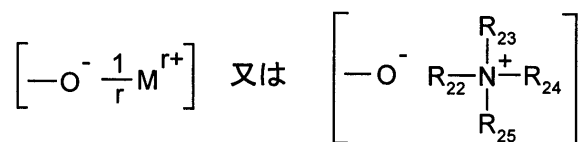
R₄は、水素又はC₁～C₄アルキルであり、

R₅、R₆及びR₇は、各々他と独立に、水素、C₁～C₂₅アルキル、フェニル又はC₇～C₂₅フェニルアルキルであり、

R₈、R₉及びR₁₀は、各々他と独立に、ヒドロキシ、

【化 1 9】

30



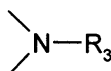
であり、

R₁₁は、水素又はC₁～C₂₅アルキルであり、

R₁₂は、水素又はC₁～C₂₅アルキル；酸素、イオウもしくは

【化 2 0】

40



で中断されたC₃～C₂₅アルキル；あるいはC₂～C₂₄アルケニルであり、

R₁₃、R₁₄及びR₁₅は、各々他と独立に、ハロゲン、アミノ、C₁～C₂₅アルコキシ又はC₁～C₂₅アルキルであるが、ただし、R₁₃、R₁₄及びR₁₅のうち、少なくとも1個の基はC₁～C₂₅アルキルとは異なり、

R₁₆、R₁₇及びR₁₈は、各々他と独立に、C₁～C₁₂アルコキシ又はC₂～C₂₅アルカノイルオキシであり、

50

R_{19} 、 R_{20} 及び R_{21} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{25}$ アルカノイルオキシ又はベンゾイルオキシであり、

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{25} は、各々他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル又はヒドロキシ置換 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルであり、

Mは、 r 価の金属カチオンであり、

X^- は、フロリド、クロリド、ブロミド、ヨージド、ニトリト、ニトレート、ヒドロキシド、アセタート、水素スルファート、スルファート、メチルスルファート又はそれらの混合物であり、そして

r は、1、2又は3である）]

の化合物と反応させて得ることができる生成物。

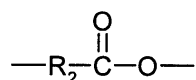
10

【請求項14】

A Dは、ラジカル捕捉剤、ヒドロペルオキシド分解剤、UV吸収剤、光安定剤、難燃剤又は光開始剤の群から選択される添加剤であり、

Lは、直接結合、 $-R_1-O-$ （ただし、酸素原子はA Dに結合する）、

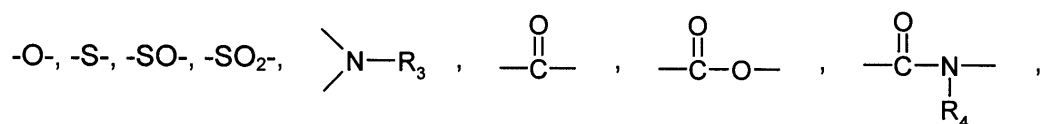
【化21】



; $C_1 \sim C_{25}$ アルキレン;

20

【化22】

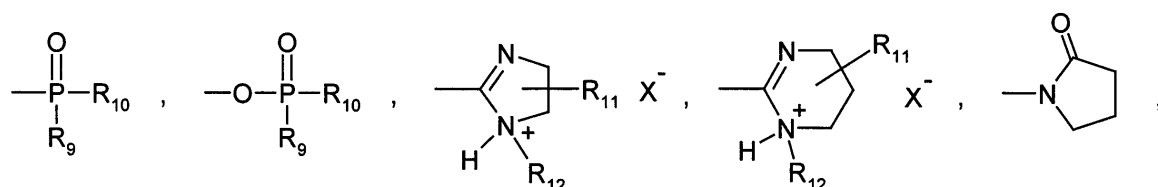
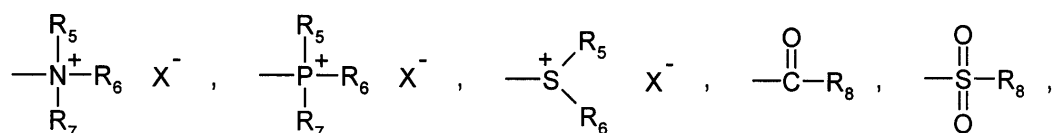


フェニレンもしくは $C_5 \sim C_8$ シクロアルキレンで中断された $C_2 \sim C_{25}$ アルキレン; 又は無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンであり、

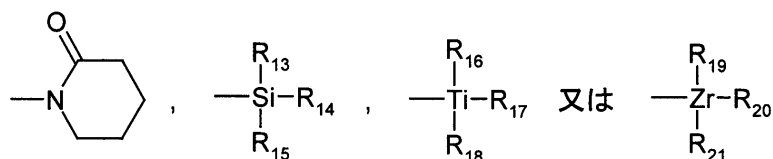
R Gは、

【化23】

30



40



である
(式中、

50

R₁は、C₁～C₁₈アルキレンであり、

R₂は、直接結合又はC₁～C₁₈アルキレンであり、

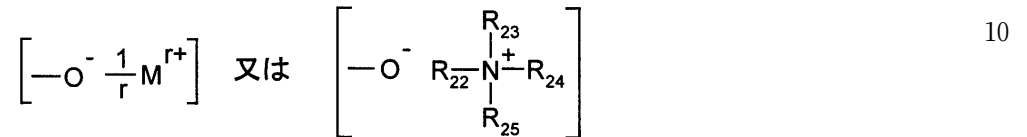
R₃は、水素又はC₁～C₈アルキルであり、

R₄は、水素又はC₁～C₄アルキルであり、

R₅、R₆及びR₇は、各々他と独立に、水素、C₁～C₂₅アルキル、フェニル又はC₇～C₂₅フェニルアルキルであり、

R₈、R₉及びR₁₀は、各々他と独立に、ヒドロキシ、

【化 2 4】



であり、

R₁₁は、水素又はC₁～C₂₅アルキルであり、

R₁₂は、水素又はC₁～C₂₅アルキル；酸素、イオウもしくは

【化 2 5】



で中断されたC₃～C₂₅アルキル；あるいはC₂～C₂₄アルケニルであり、

R₁₃、R₁₄及びR₁₅は、各々他と独立に、ハロゲン、アミノ、C₁～C₂₅アルコキシ又はC₁～C₂₅アルキルであるが、ただし、R₁₃、R₁₄及びR₁₅のうち、少なくとも1個の基はC₁～C₂₅アルキルとは異なり、

R₁₆、R₁₇及びR₁₈は、各々他と独立に、C₁～C₁₂アルコキシ又はC₂～C₂₅アルカノイルオキシであり、

R₁₉、R₂₀及びR₂₁は、各々他と独立に、C₁～C₁₂アルコキシ、C₂～C₂₅アルカノイルオキシ又はベンゾイルオキシであり、

R₂₂、R₂₃、R₂₄及びR₂₅は、各々他と独立に、水素、C₁～C₂₅アルキル又はヒドロキシ置換C₂～C₂₄アルキルであり、

Mは、r 価の金属カチオンであり、

X⁻は、フロリド、クロリド、ブロミド、ヨージド、ニトリト、ニトレート、ヒドロキシド、アセタート、水素スルファート、スルファート、メチルスルファート又はそれらの混合物であり、そして

r は、1、2 又は 3 である）、請求項 1 3 記載の生成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 記載の少なくとも 1 種の成分 (b) を、その中に組入れるか、又はそれに適用することを含み、酸化劣化、熱劣化又は光誘起劣化を受ける有機材料を安定化、難燃化及び／又は相溶化する方法。 40

【請求項 1 6】

請求項 1 記載の少なくとも 1 種の成分 (b) をその中に組入れるか、又はそれに適用することを含み、プレポリマー状ナノ複合体又はプレポリマー状ゾルを、ナノ複合体材料へと in-situ 重合又は in-situ 硬化を光開始させる方法。

【請求項 1 7】

酸化劣化、熱劣化又は光誘起劣化を受ける有機材料の安定剤及び／又は難燃剤及び／又は相溶化剤としての、請求項 1 記載の成分 (b) の使用。

【請求項 1 8】

プレポリマー状ナノ複合体又はプレポリマー状ゾルをナノ複合体材料へと in-situ 重合又 50

はin-situ硬化させるための光開始剤としての、請求項1記載の成分(b)の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化劣化、熱劣化又は光誘起劣化を受ける有機材料、特に合成ポリマー、並びにナノスケール充填剤(nano-scaled filler)を反応性基に結合した添加剤と反応させて得られる少なくとも1種の生成物を含む組成物に関する。本発明はまた、ナノスケール充填剤を反応性基に結合した添加剤と反応させて得られる、新規な生成物に関し、酸化劣化、熱劣化又は光誘起劣化を受けるナノ複合体有機材料、特に合成ナノ複合体ポリマー又は合成ナノ複合体コーティングに対する非揮発性安定剤又は難燃剤としての、あるいはプレポリマー状ナノ複合体又はプレポリマー状ゾルをナノ複合体材料へとin-situ重合させるための光開始剤としての、これらの生成物の使用に関する。本発明はまた、酸化劣化、熱劣化又は光誘起劣化を受けるナノ複合体有機材料、特に合成ナノ複合体ポリマー又は合成ナノ複合体コーティングを安定化又は難燃化する方法、あるいはプレポリマー状ナノ複合体又はプレポリマー状ゾルをナノ複合体材料へとin-situ重合を光開始させる方法に関する。

10

【0002】

充填剤を有機材料、特にポリマーに添加することは知られており、例えば、R. Gaechter/H. Mueller (eds.), *Plastics Additives Handbook*, 3rd ed., 525-591頁, Hanser Publishers, Munich 1990に記載されている。ポリマー中での充填剤の使用は、例えば、ポリマーの機械的性質、特に密度、硬度、剛性又は衝撃強度の改善をもたらすことが可能であるという利点を有する。

20

【0003】

極めて小さい充填剤粒子(200nm超)、いわゆるナノスケール充填剤を用いて、ポリマーの機械的性質、長期間の安定性又は難燃特性を、ミクロスケールの通常の充填剤での20~50重量%に比べて、5~10重量%とはるかに低い濃度に改善することができる。ナノスケール充填剤を含有するポリマーは、光沢のような改善された表面品質、加工における低い工具磨耗、又はリサイクルのためにより良好な状況を示す。ナノスケール充填剤を含むコーティング及び薄膜は、改善された安定性、耐燃性、ガスバリアー性及び耐傷付き性を示す。

30

【0004】

ナノスケール充填剤は、高表面エネルギーを持つ極めて大きな表面を有する。ポリマー中でのナノスケール充填剤の凝集を回避し、優れた分散を達成するためには、表面エネルギーの不活性化及びナノスケール充填剤のポリマー基材との相溶化は、通常のミクロスケール充填剤の場合よりも、さらにより重要である。層状ケイ酸塩のようなナノスケール充填剤は、例えばアルキルアンモニウム塩でイオン交換することにより、有機親和性にされる。そのようなナノスケール有機親和性層状ケイ酸塩は、より良好に膨潤することができ、ポリマーマトリックス中により簡単に分散(剥離)する〔例えば、Nanocor社からのNanomer(登録商標)又はSouthern Clay Products社からの、Closite(登録商標)〕。

40

【0005】

沈降炭酸カルシウムの場合には、有機親和化は有機親和性のカルボン酸で処理することにより達成される〔例えば、Socal(登録商標)(Solvay社より)、M. Avellaら、*Nano Lett.*, 1(4), 2001参照〕。

【0006】

コロイド状シリカは、いわゆるゾルのように、中性の、反応性(架橋性)の若しくはプレポリマー状の希釈剤、対応するモノマー、又はすべての混合物中で懸濁させることができる〔例えば、Clariant社からの、Highlink(登録商標)OG又はKlebosol(登録商標)、C. Vuら、*RadTech'2000*, Baltimore参照〕。

【0007】

米国特許第6,020,419号明細書は、結合剤と、樹脂固体に対して0.5~25重

50

量%の、コーティング組成物中でナノスケール粒子をジェット分散することにより得られるナノスケール粒子からなる材料とを含む透明コーティング組成物を開示している。

【0008】

WO-A-01/05897は、ナノスケール粒子で改質された結合剤を開示している。

【0009】

光開始剤は、シリカゲルに共有結合して、例えば、アクリラート、メタクリラート又はスチレンの重合をシリカゲル表面から開始することができる〔例えば、M. Koehler; J. Ohn gemach, ACS Symp. Ser. 1990, 417 (Radiat. Curing Polym. Mater.), 106-24, “coreactive photoinitiators for surface polymerization” 参照〕。p-置換2-ヒドロキシ-2-メチプロピオフェノン光開始剤が開示されており、この光開始剤は、p-置換基を介してシリカゲルに共有結合されており；固定された光開始剤は、次いで、シリカゲル表面からの重合を開始するために使用された。p-置換基として、トリエトキシシリル、エポキシ、又はアジド基が挙げられる。開始剤は、アクリラート、メタクリラート、スチレン、又はN-ビニルピロリドンのいずれかを重合するために用いられる。モノマーの種類、モノマー濃度及び開始剤の種類が重合動力学に与える影響が検討される。

10

【0010】

ポリシロキサン基を含有する複合型の光開始剤が、耐傷付き性放射線硬化性コーティングに使用されることが記載されている。

【0011】

ここに、ラジカル捕捉剤、ヒドロペルオキシド分解剤、UV吸収剤又は難燃剤の群から選択される添加剤を含有する、特別に改質された、特に有機親和性の、ナノスケール充填剤が、酸化劣化、熱劣化又は光誘起劣化を受けるナノ複合体有機材料のための安定剤又は難燃剤として特に有用であることが見出された。光開始剤を含有する改質されたナノスケール充填剤が、プレポリマー状ナノ複合体又はプレポリマー状ゾルをナノ複合体材料へin-situ重合させるために特に有用である。

20

【0012】

したがって、本発明は、

a) 酸化劣化、熱劣化又は光誘起劣化を受ける有機材料、及び

b) ナノスケールの充填剤を、式I

【0013】

30

【化26】

AD-L-RG

(I)

【0014】

〔式中、

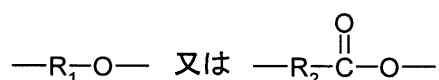
ADは、ラジカル捕捉剤、ヒドロペルオキシド分解剤、UV吸収剤、光安定剤、難燃剤又は光開始剤の群から選択される添加剤であり、

Lは、直接結合、

【0015】

40

【化27】

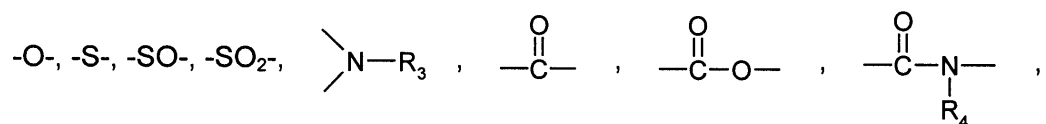


【0016】

(ただし、酸素原子はADに結合する)；C₁～C₂₅アルキレン；

【0017】

【化28】



【0018】

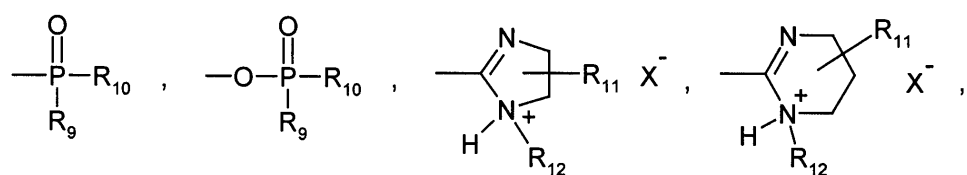
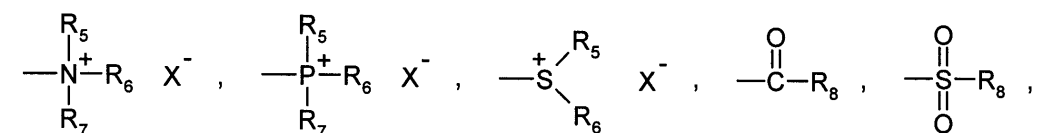
フェニレンもしくはC₅～C₈シクロアルキレンで中断されたC₂～C₂₅アルキレン；又は
ブロックグラフトコポリマーであり、

R₆は、

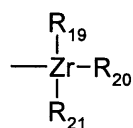
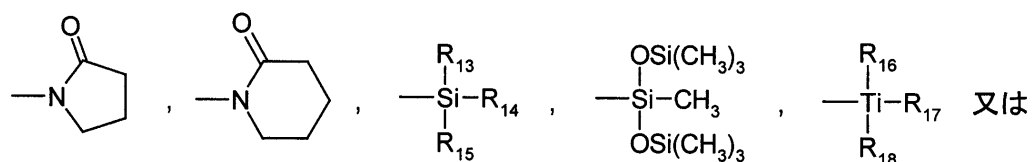
【0019】

10

【化29】



20



30

【0020】

である

(式中、

R₁は、C₁～C₁₈アルキレンであり、

R₂は、直接結合又はC₁～C₁₈アルキレンであり、

R₃は、水素又はC₁～C₈アルキルであり、

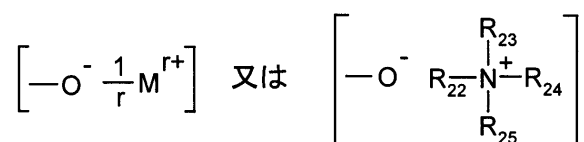
R₄は、水素又はC₁～C₄アルキルであり、

R₅、R₆及びR₇は、各々他と独立に、水素、C₁～C₂₅アルキル、フェニル又はC₇～C₂₅フェニルアルキルであり、 40

R₈、R₉及びR₁₀は、各々他と独立に、ヒドロキシ、

【0021】

【化30】



50

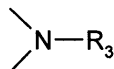
【0022】

であり、

 R_{11} は、水素又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキルであり、 R_{12} は、水素又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル；酸素、イオウもしくは

【0023】

【化31】



10

【0024】

で中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキル；あるいは $C_2 \sim C_{24}$ アルケニルであり、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は、各々他と独立に、ハロゲン、アミノ、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキルであるが、ただし、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のうち、少なくとも1個の基は $C_1 \sim C_{25}$ アルキルとは異なり、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ又は $C_2 \sim C_{25}$ アルカノイルオキシであり、 R_{19} 、 R_{20} 及び R_{21} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{25}$ アルカノイルオキシ又はベンゾイルオキシであり、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{25} は、各々他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル又はヒドロキシ置換 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルであり、

20

 M は、 r 価の金属カチオンであり、 X^- は、フロリド、クロリド、ブロミド、ヨージド、ニトリト、ニトレート、ヒドロキシド、アセタート、水素スルファート、スルファート、メチルスルファート又はそれらの混合物であり、そして r は、1、2又は3である）]

の化合物と反応させて得られる少なくとも1種の生成物、を含む組成物に関する。

【0025】

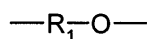
特に興味深いのはまた、ナノスケール充填剤を、

30

 AD は、ラジカル捕捉剤、ヒドロペルオキシド分解剤、UV吸収剤、光安定剤、難燃剤又は光開始剤の群から選択される添加剤であり、 L は、直接結合、

【0026】

【化32】



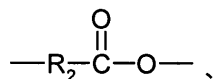
【0027】

(ただし、酸素原子は AD に結合する)；

40

【0028】

【化33】



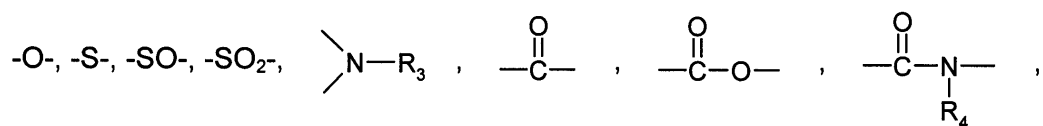
【0029】

 $C_1 \sim C_{25}$ アルキレン；

【0030】

【化34】

50



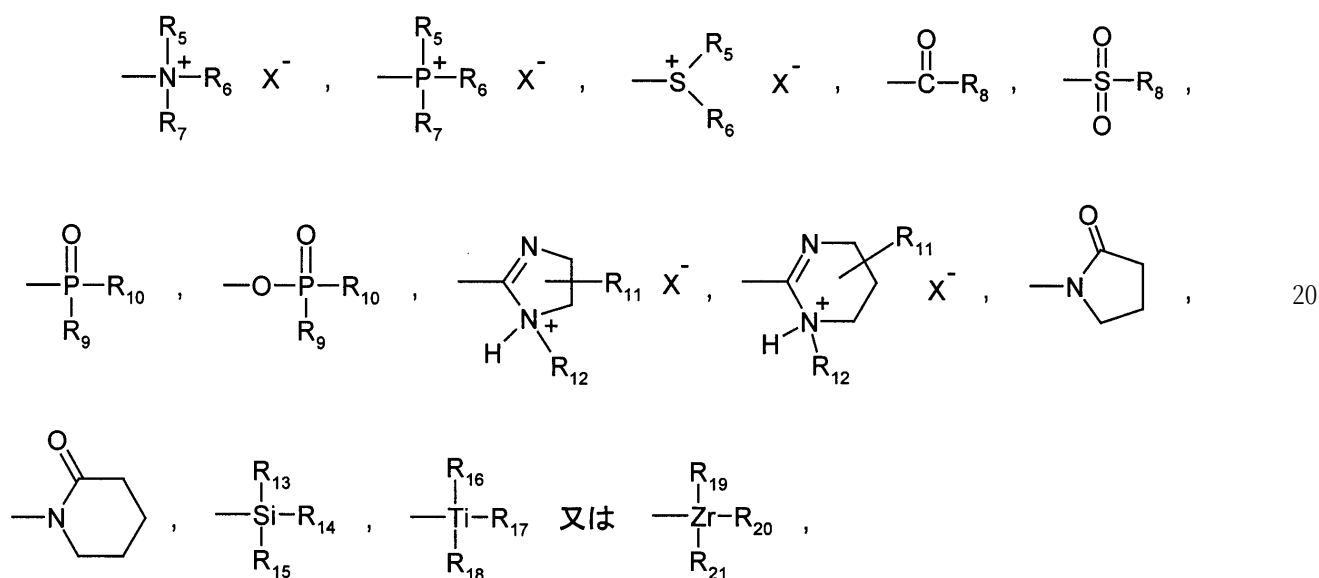
【0031】

フェニレンもしくはC₅～C₈シクロアルキレンで中断されたC₂～C₂₅アルキレン；又は無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンであり、
R_Gは、

【0032】

10

【化35】



20

【0033】

30

である

(式中、

R₁は、C₁～C₁₈アルキレンであり、

R₂は、直接結合又はC₁～C₁₈アルキレンであり、

R₃は、水素又はC₁～C₈アルキルであり、

R₄は、水素又はC₁～C₄アルキルであり、

R₅、R₆及びR₇は、各々他と独立に、水素、C₁～C₂₅アルキル、フェニル又はC₇～C₂₅フェニルアルキルであり、

R₈、R₉及びR₁₀は、各々他と独立に、ヒドロキシ、

【0034】

40

【化36】



【0035】

であり、

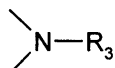
R₁₁は、水素又はC₁～C₂₅アルキルであり、

50

R₁₂は、水素又はC₁～C₂₅アルキル；酸素、イオウもしくは

【0036】

【化37】



【0037】

で中断されたC₃～C₂₅アルキル；あるいはC₂～C₂₄アルケニルであり、

R₁₃、R₁₄及びR₁₅は、各々他と独立に、ハロゲン、アミノ、C₁～C₂₅アルコキシ又はC₁～C₂₅アルキルであるが、ただし、R₁₃、R₁₄及びR₁₅のうち、少なくとも1個の基はC₁～C₂₅アルキルとは異なり、

R₁₆、R₁₇及びR₁₈は、各々他と独立に、C₁～C₁₂アルコキシ又はC₂～C₂₅アルカノイルオキシであり、

R₁₉、R₂₀及びR₂₁は、各々他と独立に、C₁～C₁₂アルコキシ、C₂～C₂₅アルカノイルオキシ又はベンゾイルオキシであり、

R₂₂、R₂₃、R₂₄及びR₂₅は、各々他と独立に、水素、C₁～C₂₅アルキル又はヒドロキシ置換C₂～C₂₄アルキルであり、

Mは、r 価の金属カチオンであり、

X⁻は、フロリド、クロリド、ブロミド、ヨージド、ニトリト、ニトレート、ヒドロキシド、アセタート、水素スルファート、スルファート、メチルスルファート又はそれらの混合物であり、そして

r は、1、2 又は3である）

である、式 I の化合物と反応させて得ることができる生成物である。

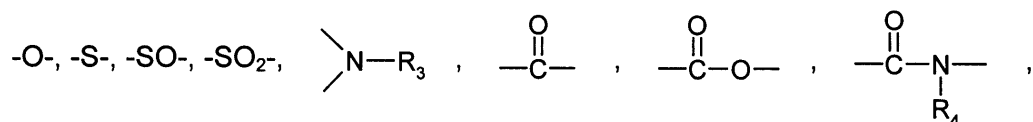
【0038】

C₁～C₂₅アルキレンは、分枝状又は非分枝状の基、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン又はオクタデカメチレンである。

L、R₁及びR₂の対する好ましい定義は、C₁～C₁₂アルキレン、特に、C₁～C₈アルキレン、例えばC₂～C₈アルキレンである。

【0039】

【化38】



【0040】

フェニレンもしくはC₅～C₈シクロアルキレンで中断されたC₂～C₂₅アルキレンは、例えば、

【0041】

【化39】

10

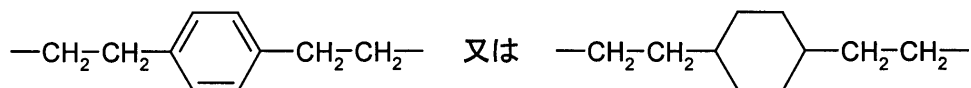
20

30

40

-CH₂-O-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-, -CH₂-N(CH₃)-CH₂-, -CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CH₂-

-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-, $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---NH---(CH}_2\text{)}_3\text{---}$, $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---}$,



10

【0042】

である。

【0043】

25個までの炭素原子を有するアルキル基は分枝状又は非分枝状の基であり、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、イコシル又はドコシルである。

20

【0044】

C₇~C₉フェニルアルキルは、例えば、ベンジル、α-メチルベンジル、α,α-ジメチルベンジル又は2-フェニルエチルである。ベンジル及びα,α-ジメチルベンジルが好ましい。

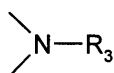
【0045】

酸素、イオウもしくは

30

【0046】

【化40】



【0047】

で中断されたC₃~C₂₅アルキルは、例えば、

【0048】

40

【化41】

CH₃-O-CH₂CH₂-, CH₃-S-CH₂CH₂-, CH₃-N(CH₃)-CH₂CH₂-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-,
 CH₃-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂CH₂- 又は
 CH₃-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CH₂-

【0049】

である。

【0050】

50

2～24個までの炭素原子を有するアルケニル基は分枝状又は非分枝状の基であり、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-オクタデセニル、n-2-ドデセニル、イソドデセニル、オレイル、n-2-オクタデセニル又はn-4-オクタデセニルである。炭素数3～18、特に3～12、例えば3～6、特に3～4を有するアルケニルが好ましい。

【0051】

ハロゲンは、例えば、塩素、臭素又はヨウ素である。塩素と臭素が好ましい。

【0052】

25個までの炭素原子を有するアルコキシ基は分枝状又は非分枝状の基であり、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシ、テトラデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ又はオクタデシルオキシである。炭素数1～12、特に1～8、例えば1～6を有するアルコキシが好ましい。

10

【0053】

25個までの炭素原子を有するアルカノイルオキシ基は分枝状又は非分枝状の基であり、例えばアセトキシ、プロピオニルオキシ、ブタノイルオキシ、ペンタノイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ヘプタノイルオキシ、オクタノイルオキシ、ノナノイルオキシ、デカノイルオキシ、ウンデカノイルオキシ、ドデカノイルオキシ、トリデカノイルオキシ、テトラデカノイルオキシ、ペンタデカノイルオキシ、ヘキサデカノイルオキシ、ヘプタデカノイルオキシ、オクタデカノイルオキシ、イコサノイルオキシ又はドコサノイルオキシである。炭素数2～18、特に2～12、例えば2～6を有するアルカノイルオキシが好ましい。

20

【0054】

ヒドロキシル置換 $C_2 \sim C_{24}$ アルキル基は、好ましくは1～3個、特に1又は2個のヒドロキシル基を含む分枝状又は非分枝状の基であり、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-ヒドロキシイコシル又は22-ヒドロキシドコシルである。好ましい R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{25} の定義は、ヒドロキシ置換 $C_2 \sim C_{12}$ アルキル基、特にヒドロキシ置換 $C_4 \sim C_8$ アルキル基である。

30

40

【0055】

1価、2価又は3価の金属カチオンは、好ましくはアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン又はアルミニウムカチオン、例えば Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 又は Al^{++} である。

【0056】

ブロックグラフトコポリマーは、例えば、無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン (PP-g-MA)、イタコン酸グラフト化ポリプロピレン、アクリル酸グラフト化ポリプロピレン又はポリエチレンオキシド-ブロック-ポリスチレン (PEO-b-PS) である。好ましくは、ブロックグラフトコポリマーは、 M_n 1000～10000の分子量を有し、無水マレイン酸で改質したポリプロピレンオリゴマー (PP-g-MA) につ

50

いては、無水マレイン酸含量は、1～10%である〔例えば、エポレン（Epolene、登録商標）E43、MA含量2.9重量%、Mn8800（Eastman社）；ホスタプリム（Hostaprim、登録商標）HC5、MA含量4.2重量%、Mn4000〕。

【0057】

ナノスケール充填剤は、200nm未満、好ましくは100nm未満、より好ましくは50nm未満の粒径を有する。

【0058】

特に興味深いナノスケール充填剤は、気相又はゾルーゲル法で製造されたナノスケール酸化物、例えば SiO_2 、 SiO_2 〔例えば、Degussa社からのエアロシル（Aerosil、登録商標）；DuPont社からのルドックス（Ludox、登録商標）；日産化学社からのスノーテックス（Snowtex、登録商標）；Bayer社からのレバシル（Levasil、登録商標）Fuji Silysia Chemical社からのシリシア（Sylysia、登録商標）〕、 TiO_2 〔例えば、Nanophase社からのナノテク（Nano Tek、登録商標）〕、 ZrO_2 、 SnO_2 、 MgO 、 ZnO 〔例えば、Elementis社からのアクチボックス（Activox、登録商標）B又はダーハン（Durhan、登録商標）TZO〕、 CeO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 又は混合酸化物であり、コロイド状シリカ〔例えば、クレボゾル（Klebosol、登録商標）〕、又はオルガノゾル〔例えば、Clariant社からのハイリンク（Hilink、登録商標）OG〕、あるいは多面体のオリゴマー状シラセスキオキサン〔例えば、Hybrid Plastics社からのポス（POSS、登録商標）〕であり、炭化水素、シランもしくはシロキサン鎖のような相溶化もしくは反応性有機改質を伴うものであり、ヒドロキシル、アミノ、メルカプト、エポキシもしくはエチレン基のような官能基を有するか有しないものであり、又は天然もしくは改質半合成もしくは合成〔例えば、CO-OP Chemicals社からのソマシフ（Somasif、登録商標）〕層状ケイ酸塩、有機親和性沈降炭酸カルシウム〔例えば、Solvay社からのソーカル（Socal、登録商標）〕、又はアニオン交換性ヒドロタルサイト〔例えば、Ciba Specialty Chemicals社からのハイサイト（Hycite、登録商標）〕である。

【0059】

好ましい充填剤は、有機親和的に改質された天然もしくは合成層状ケイ酸塩又はそのような層状ケイ酸塩の混合物。特に好ましい充填剤は、有機親和的に改質されたモンモリロナイト〔例えば、Nanocor社からのナノマー（Nanomer、登録商標）又はSuedchemie社からのナノフィル（Nanofil、登録商標）〕、ベントナイト〔例えば、Southern Clay Products社からのクロイサイト（Cloisite、登録商標）〕、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト、ノントロナイト、ソーコナイト、バーミキュライト、レジカイト、マガディアイト、ケニヤアイト又はスチーブンスイトである。

【0060】

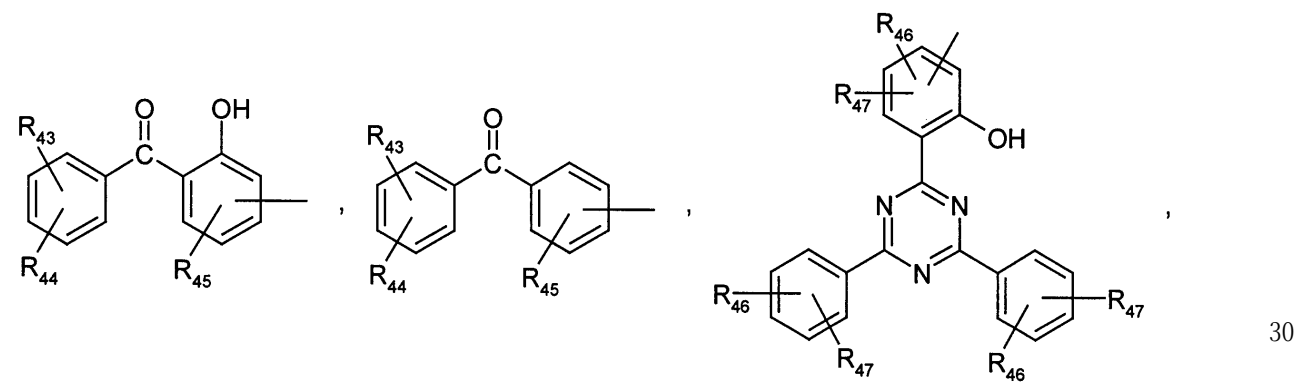
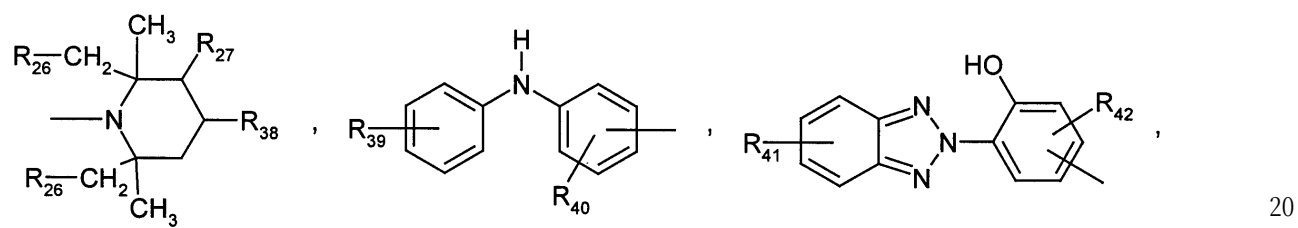
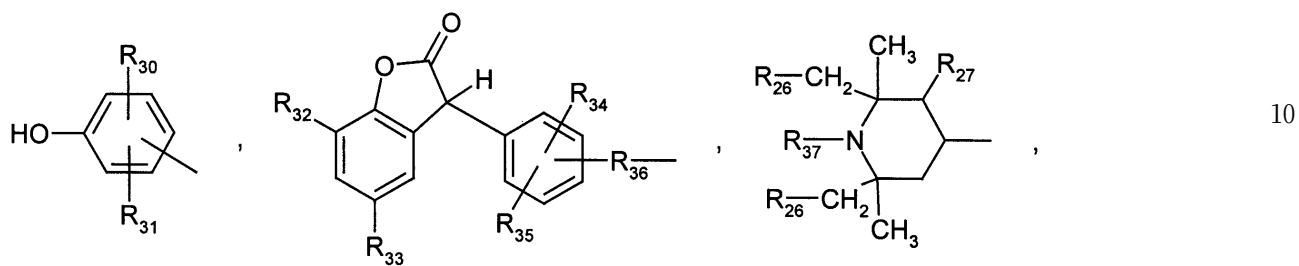
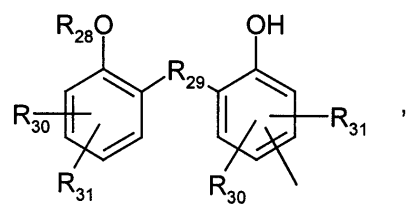
特に興味深いのは、ナノスケール充填剤を、式Iの化合物と反応させて得ることができる生成物であり、式中、ADはフェノール性酸化防止剤、ベンゾフラン-2-オン、立体障害型アミン、アミン性酸化防止剤、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、ホスファイト、ホスホナイト、チオエーテル、ベンゾフェノン、 α -活性化アセトフェノン、ビスアシルホスフィンオキシド（BAPPO）、モノアシルホスフィンオキシド（MAPPO）、アルコキサミン、チオキサントン、ベンゾイン、ベンジルケタール、ベンゾインエーテル、 α -ヒドロキシアルキルフェノン又は α -アミノアルキルフェノンの群から選択される添加剤である。

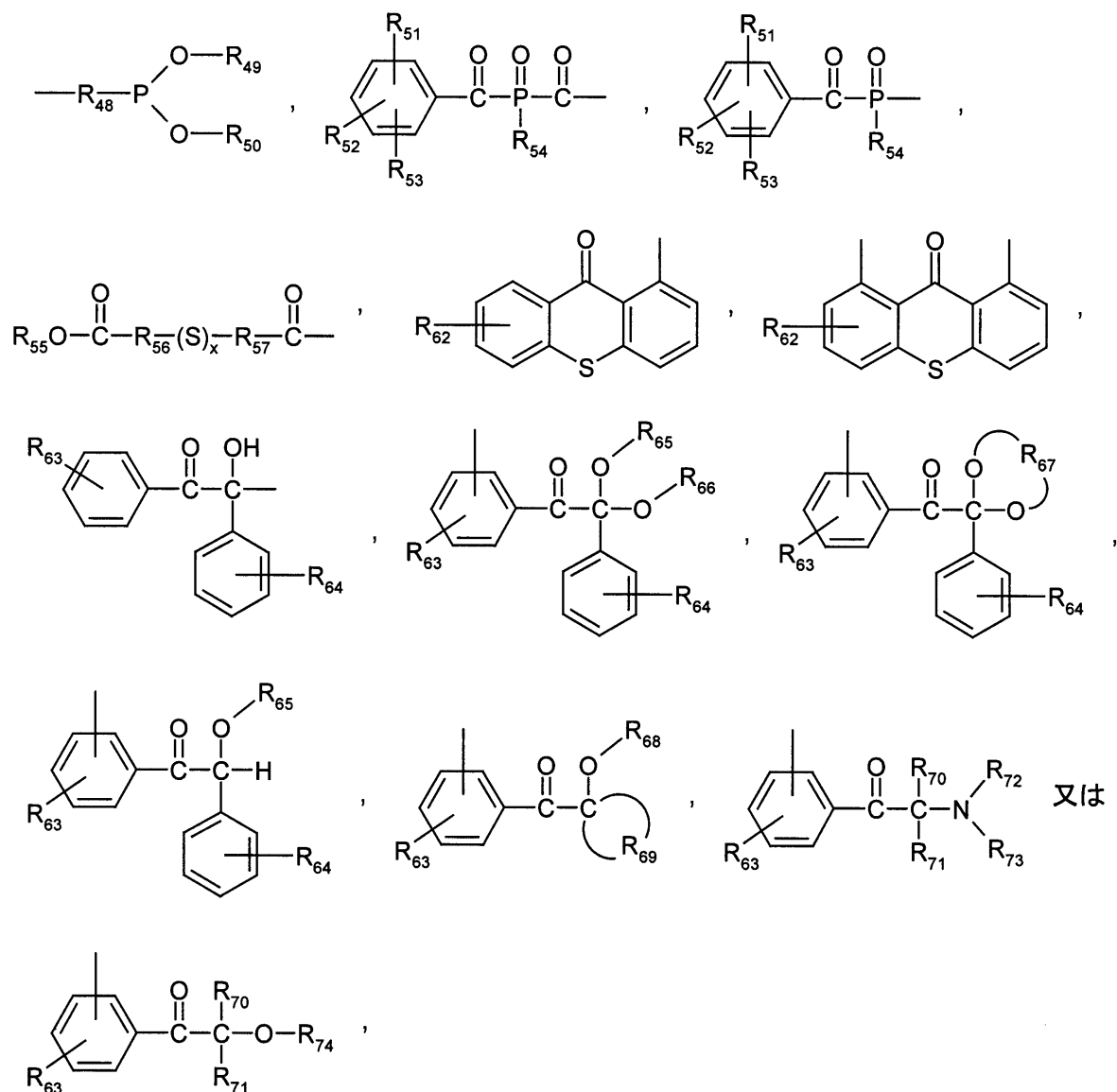
【0061】

極めて特別に興味深いのは、ナノスケール充填剤を、ADが

【0062】

【化42】





10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

(式中、

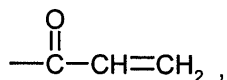
R_{26} は水素又はメチルであり、

R₂₇は水素又はメチルであり、

R₂₈は水素又は

【 0 0 6 4 】

【化 4 3】



【 0 0 6 5 】

であり、

R₂₉はC₁～C₄アルキレンであり、

R₃₀及びR₃₁は、各々他と独立に、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₇～C₉フェニルアルキル、フェニル又はC₅～C₈シクロアルキルであり、

R₃₂及びR₃₃は、各々他と独立に、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₇～C₉フェニルアルキル、フェニル又はC₅～C₈シクロアルキルであり、

R₃₄及びR₃₅は、各々他と独立に、水素、ハロゲン、C₁～C₄アルキル、—CN、トリフルオロメチル又はC₁～C₄アルコキシであり、

R₃₆は直接結合又はO—であり、

R₃₇は、水素、—O・、C₁～C₂₅アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、C₁～C₂₀アルコキシ、C₅～C₁₂シクロアルコキシ、C₇～C₂₅アラルコキシ、C₆～C₁₂アリールオキシ、C₇～C₉フェニルアルキル、C₅～C₁₂シクロアルキル、フェニル、ナフチル、ヒドロキシエチル、C₂～C₂₅アルカノイル、ベンゾイル、ナフトイル又はC₂～C₂₀アルコキシアルカノイルであり、

R₃₈は水素又は有機基であり、

R₃₉及びR₄₀は、各々他と独立に、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₇～C₉フェニルアルキル又はフェニルであり、 10

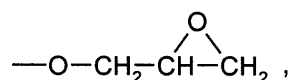
R₄₁は、水素、ハロゲン又はC₁～C₁₈アルキルであり、

R₄₂は、水素、C₁～C₁₈アルキル又はC₇～C₉フェニルアルキルであり、

R₄₃及びR₄₄は、各々他と独立に、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₈アルコキシ、ジ(C₁～C₄アルキル)アミノ、ヒドロキシ又は

【0066】

【化44】



20

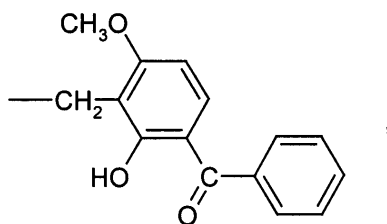
【0067】

であり、

R₄₅は、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₈アルコキシ又は

【0068】

【化45】



30

【0069】

であり、

R₄₆及びR₄₇は、各々他と独立に、水素、ヒドロキシ、C₁～C₁₈アルキル、フェニル、C₁～C₁₈アルコキシ又はC₇～C₉フェニルアルキルであり、

R₄₈は直接結合又は酸素であり、

R₄₉及びR₅₀は、各々他と独立に、C₁～C₁₈アルキル、C₇～C₉フェニルアルキル、シクロヘキシル、フェニル又は合計炭素数1～18を有する1～3個のアルキル基で置換されたフェニルであり、 40

R₅₁、R₅₂及びR₅₃は、各々他と独立に、水素、ハロゲンC₁～C₄アルキル又はC₁～C₄アルコキシであり、

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

R₅₅は、C₁～C₂₅アルキルであり、

R₅₆は、メチレン又はエチレンであり、

R₅₇は、メチレン又はエチレンであり、

R₆₂は、水素又はC₁～C₁₈アルキルであり、

50

R_{63} 及び R_{64} は、各々他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、モルホリニル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル又はフェニルであり、

R_{65} 及び R_{66} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R_{67} は、 $C_2 \sim C_4$ アルキレンであり、

R_{68} は、水素又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R_{69} は、 $C_3 \sim C_7$ アルキレンであり、

R_{70} 及び R_{71} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキルであり、

R_{72} 及び R_{73} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであるか、又は R_{72} と R_{73} は一緒になって、つまりそれらが結合している窒素原子とともにモルホリニル環を形成する、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ であり、

R_{74} は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキルであり、そして

x は、1、2 又は 3 である

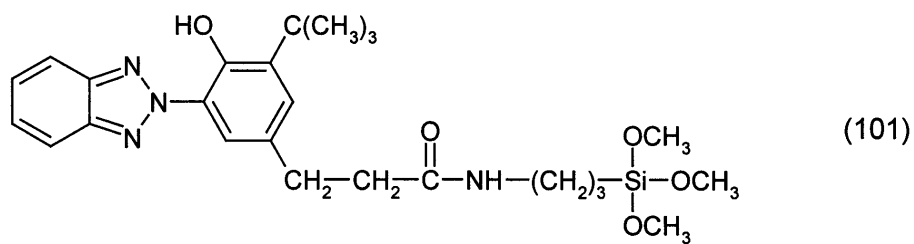
である、式 I の化合物と反応させて得ることができる生成物である。

【0070】

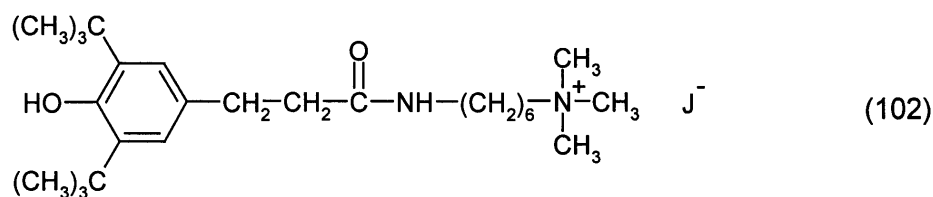
特に好ましい式 I の化合物は、

【0071】

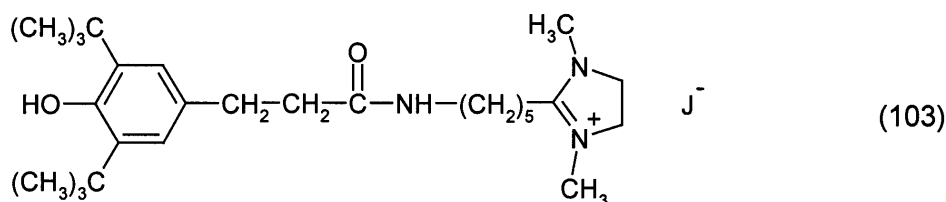
【化46】



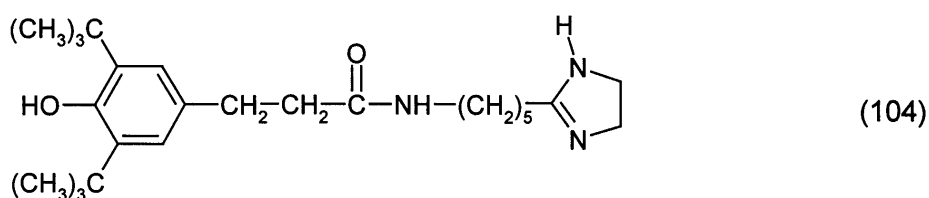
20

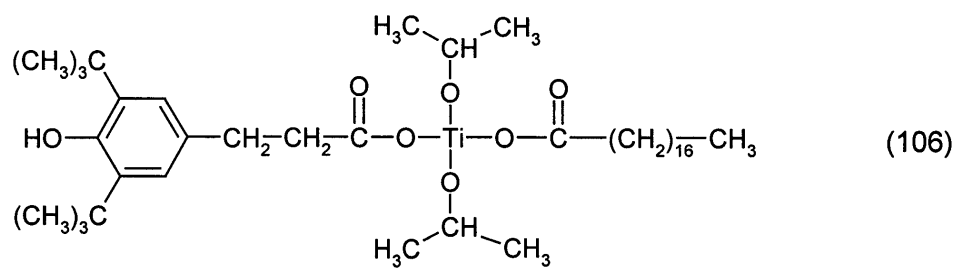
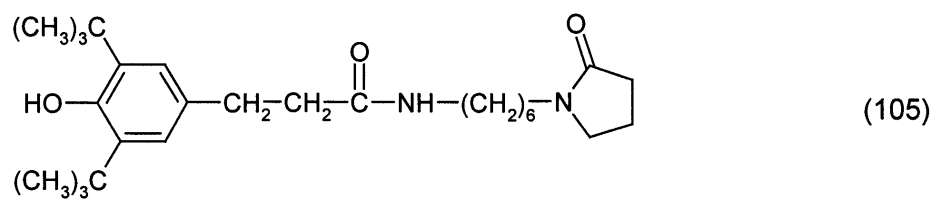


30

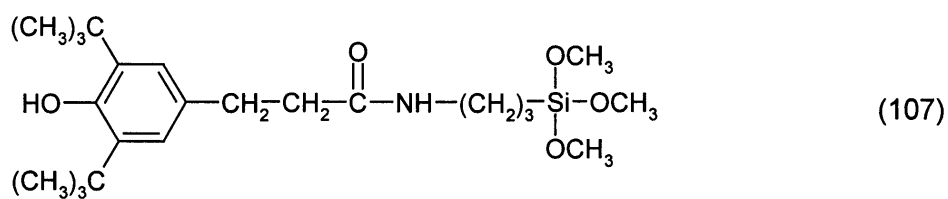


40

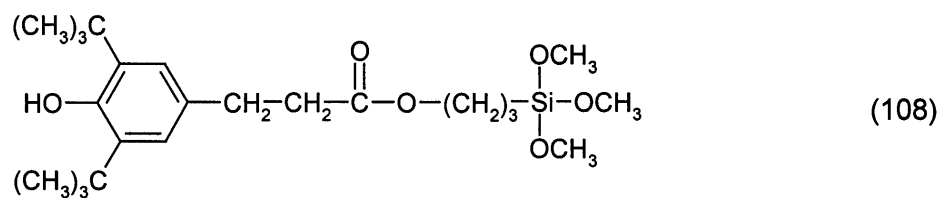




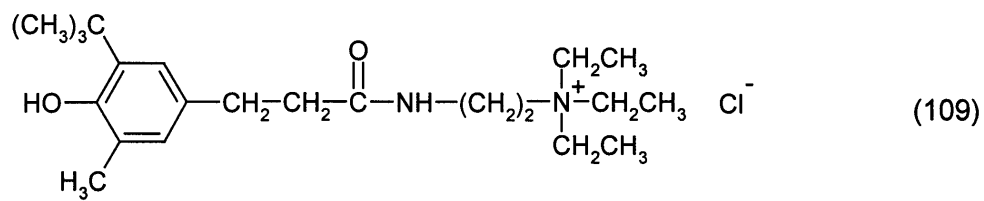
10



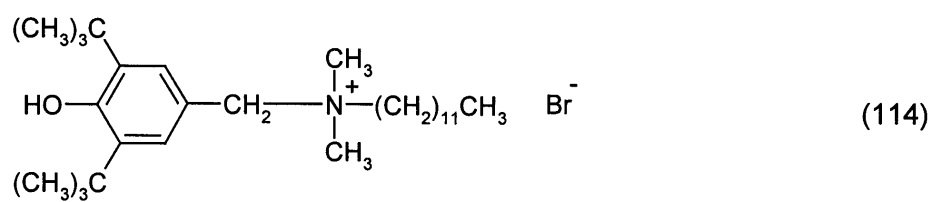
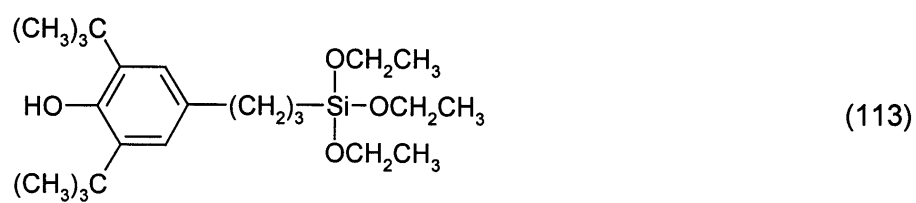
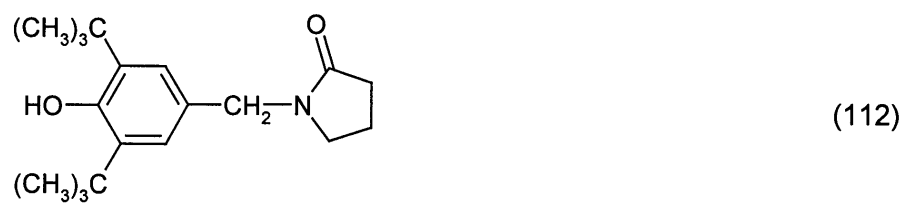
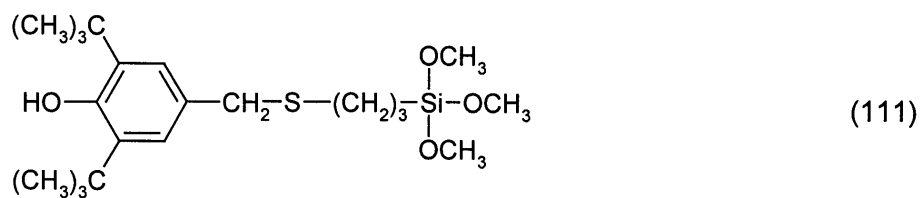
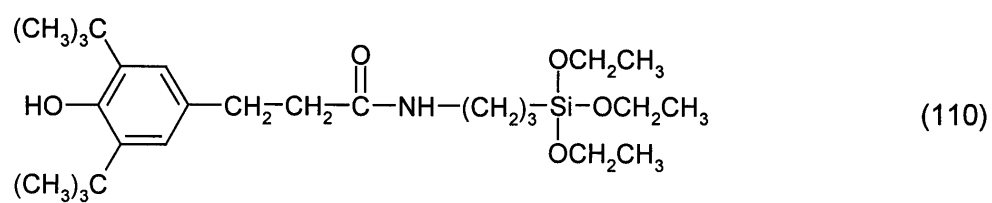
20



30



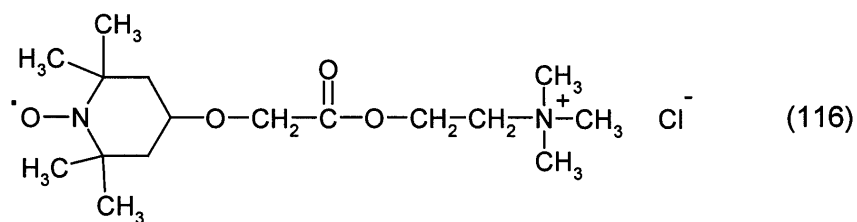
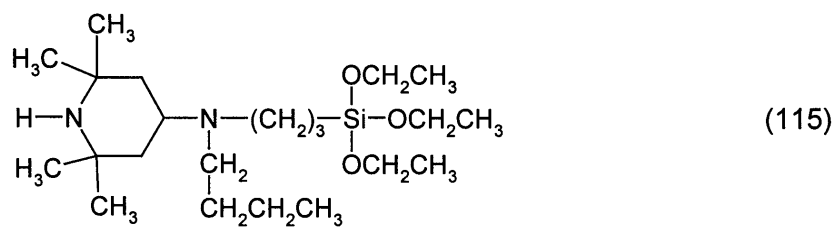
40



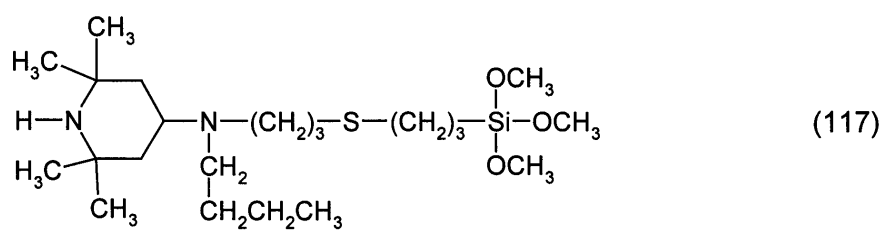
10

20

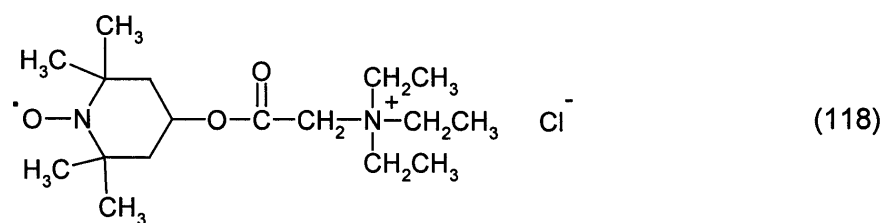
30



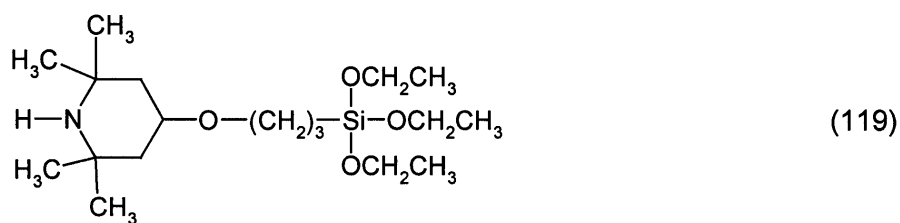
10



20

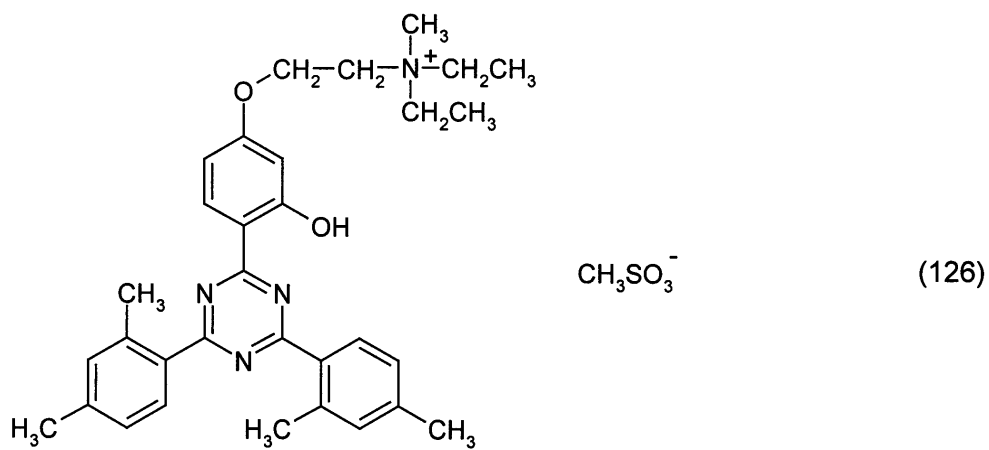


30

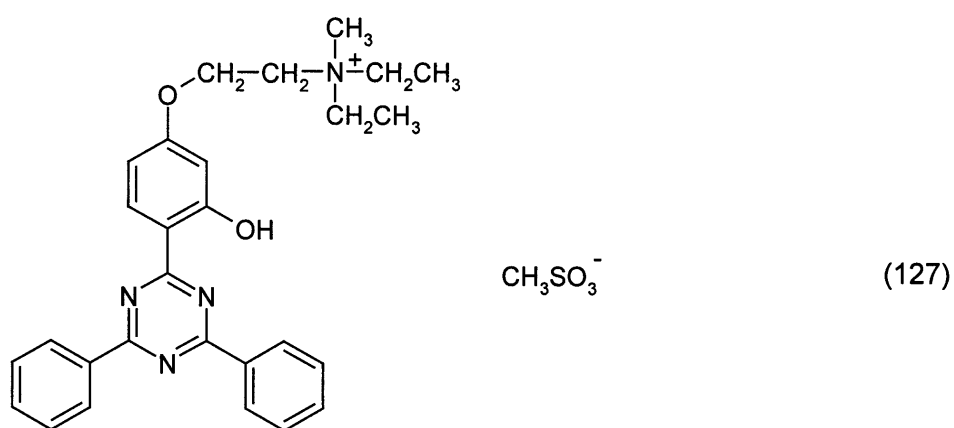


40

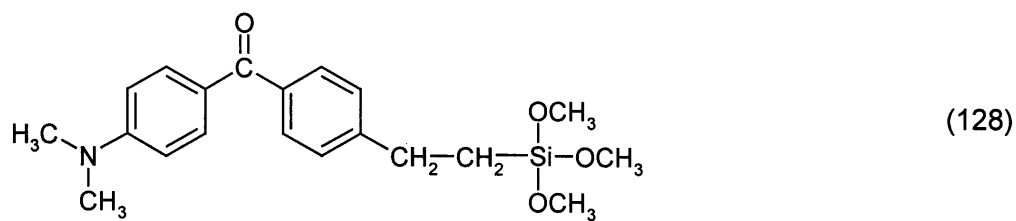
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} - \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\
 | \quad \quad \quad | \\
 \text{H}_3\text{C} - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\
 | \quad \quad \quad | \\
 \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}
 \quad (120)$$
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{Cyclopentylidene} \quad (121)$$
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{OCH}_3}{\overset{\text{OCH}_3}{\text{Si}}}-\text{OCH}_3 \quad (122)$$
CC1(C)N(CCCCOC2=CC(=C(C(=C2)C(=O)C3=CC=CC=C3)O)CC1)CCCCCCCCCCCCCCCC.[Br-] (123)CC(C)(C)c1cc(CCC(=O)NCC(C)C(C)(C)OCC)ccc1N2C(=N3C=CC(=C(C=C3)Cl)N2)O (124)CC(C)(C)c1cc(CCC(=O)N(C)CC(C)(OCC)Si(CCO)CCO)ccc1N2N=C3C=CC(=C3N2)Cl (125)



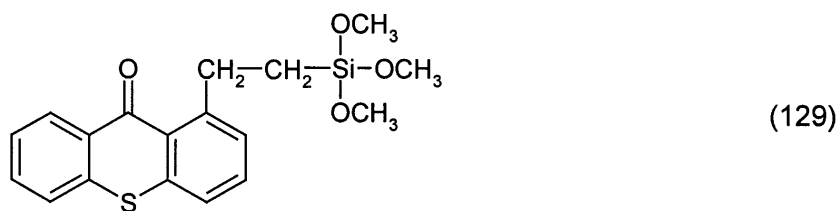
10



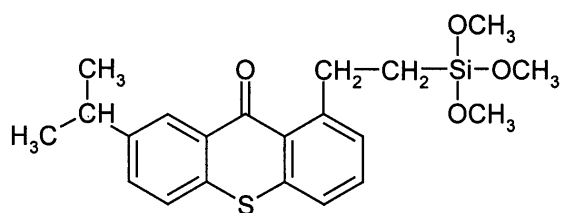
20



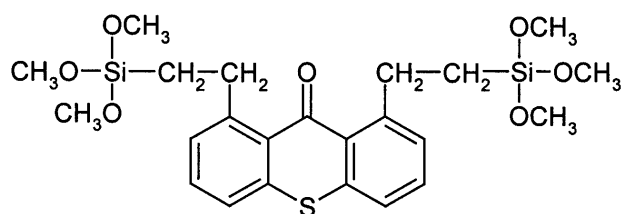
30



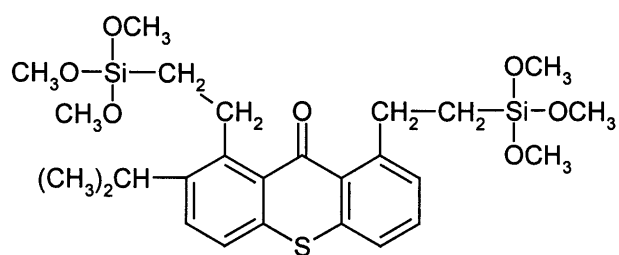
40



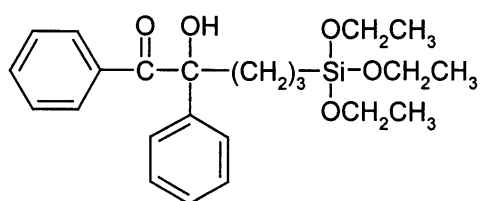
(130)



(131)



(132)

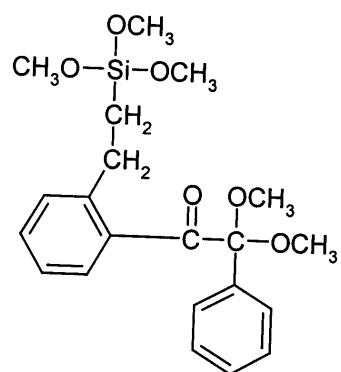


(133)

10

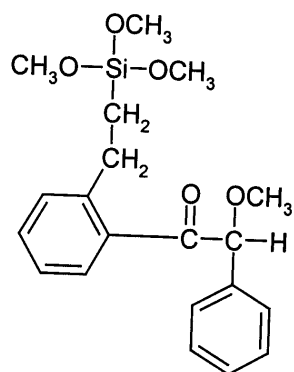
20

30



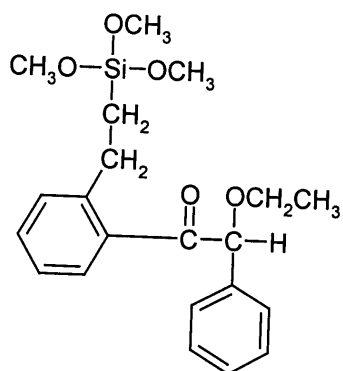
(134)

10



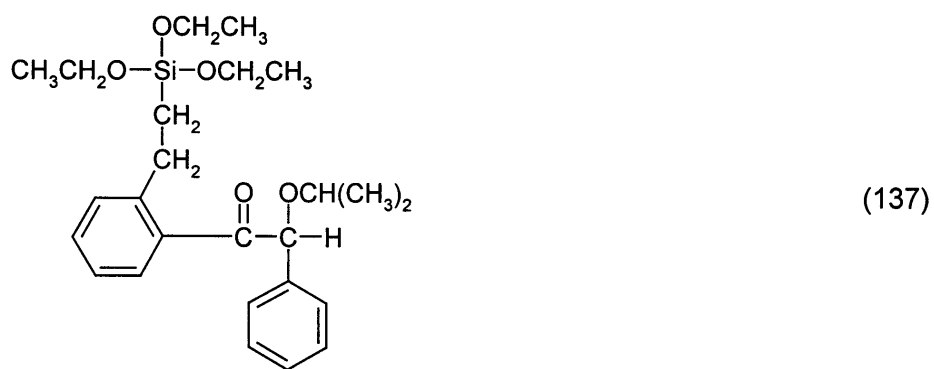
(135)

20

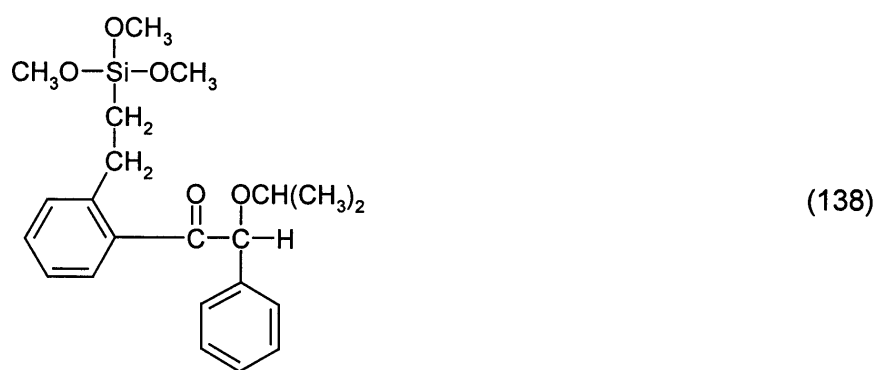


(136)

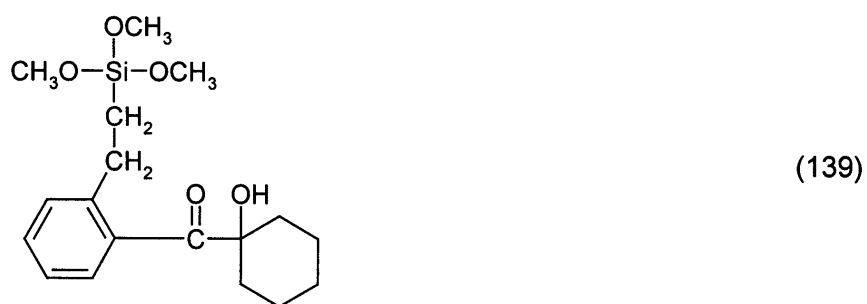
30



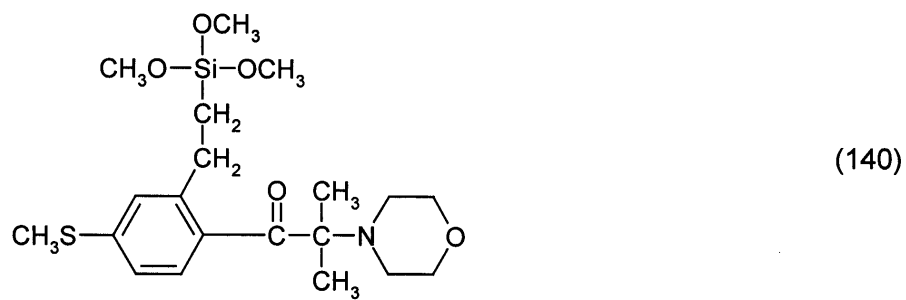
10



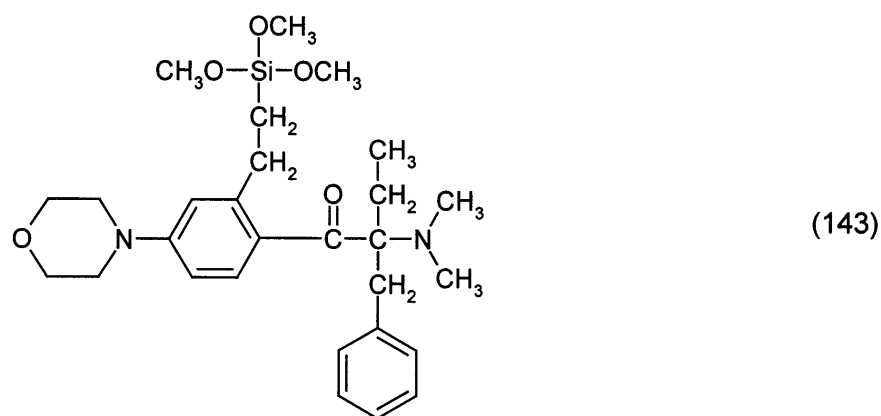
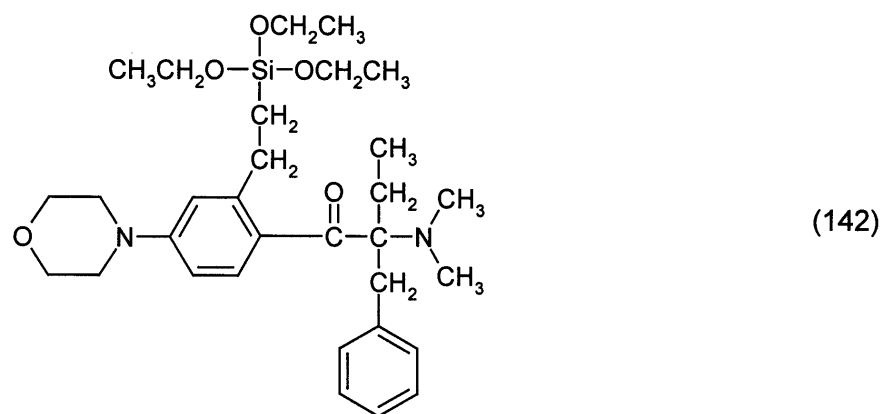
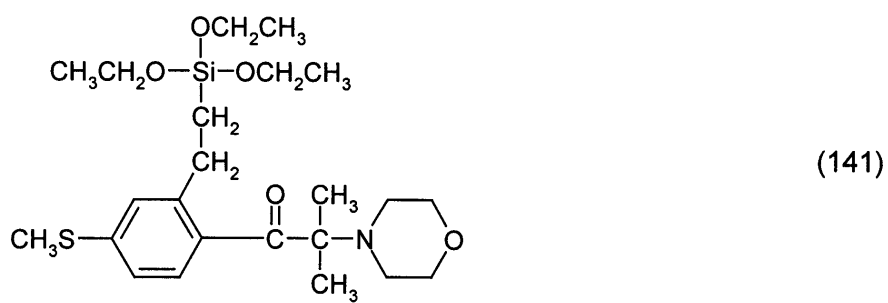
20

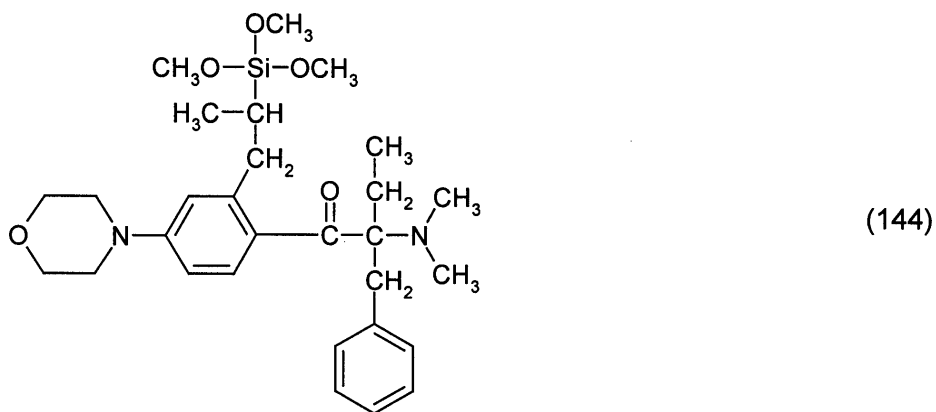


30

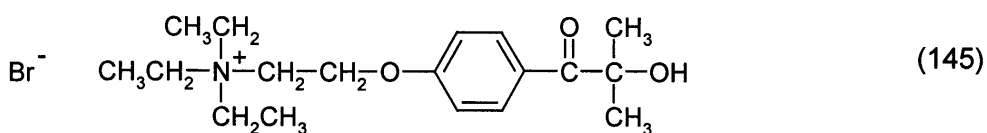


40

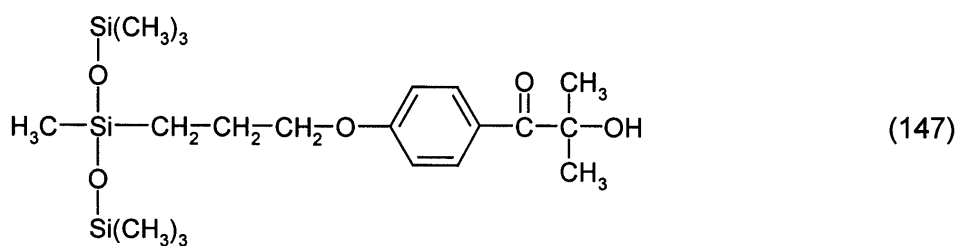
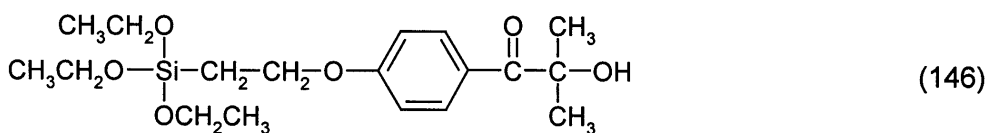




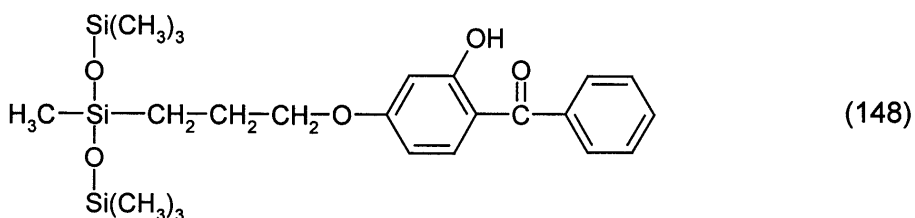
10



20



30



40

【0072】

式 I の化合物の多くは、例えば上記の化合物 (108) ~ (148) のように、文献で公知である。式 I の新規化合物は、公知化合物 (108) ~ (148) の製造法と同様に製造することができる。

【0073】

式 I の化合物とナノスケール充填剤との反応による成分 (b) の製造は、改質されていない状態で、あるいは有機親和性改質ののちに、好ましくは、水、エタノール又はキシレン

50

のような、好適なプロトン性又は非プロトン性溶媒中、よく攪拌された懸濁液又は溶液中で行われる。

【0074】

pHは、好ましくはpH11～pH3の範囲、特に、pH9～4の間に調整される。

【0075】

反応は、好ましくは20～150℃、例えば、特に50～150℃、例えば50～100℃の温度で行われる。

【0076】

反応の間、ナノスケール充填剤に共有結合され、錯体的に配位され、又は吸着される計算量に関して、式Iの化合物を過剰に、例えば、層状ケイ酸塩又はヒドロタルサイトの場合、それぞれカチオン性又はアニオン性交換能に対してモル過剰で、用いることが好ましい。

10

【0077】

反応ののち、生成物は、好ましくは、例えば、ろ過又は遠心分離により、特に好ましくは、さらに洗浄工程で未反応の過剰の式Iの化合物を抽出することにより、単離される。

【0078】

共有結合され、錯体的に配位され、又は吸着された式Iの化合物の量は、好ましくは、抽出された量を差し引くことにより、間接的に計算される。中性の、反応性の又はプレポリマー状の希釈剤、対応するモノマー、又はすべての混合物中のナノスケール充填剤のコロイド状懸濁液の場合、式Iの化合物は、好ましくは、そのような官能化コロイド状懸濁液又はゾルのさらなる使用の前に、直接添加され、反応される。式Iの化合物とナノスケール充填剤との特に好ましいモル比は、1.05：1～1.5：1である。

20

【0079】

式Iの化合物はまた、充填剤の有機親和性改質の間に、ナノスケール充填剤と反応させることもできる〔例えば、P. Reichertら、Macromol. Mat. Eng. 275, 8-17 (2000)参照〕。

【0080】

式Iの化合物が、例えば官能化無水マレイン酸改質ポリプロピレンオリゴマー〔例えば、エポレン (Epolene、登録商標) E43又はホスタプリム (Hostaprim、登録商標) HC5〕相溶化剤のような、改質されたブロックグラフトコポリマーの性質のものである場合、それはまた、ナノ複合体ポリマー状材料の(溶融)加工の間に添加することもできる。

30

【0081】

ナノスケール充填剤を式Iの化合物と反応させて得ることができる生成物は、酸化劣化、熱劣化又は光誘起劣化を受けるナノ複合体有機材料、特に合成ナノ複合体ポリマー又は合成ナノ複合体コーティングを安定化又は難燃化するのに、又はプレポリマー状ナノ複合体若しくはプレポリマー状ゾルのナノ複合体材料へのin-situ重合を光開始させるのに、好適である。

【0082】

そのような材料の例は：

40

【0083】

1. モノオレフィン及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-メチルペント-1-エン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイソブレン又はポリブタジエン、ならびにシクロオレフィンのポリマー、例えばシクロペンテン又はノルボルネンのポリマー、ポリエチレン(任意に架橋され得る)、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、高密度及び高分子量ポリエチレン(HDPE-HMW)、高密度及び超高分子量ポリエチレン(HDPE-UHMW)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(VLDPPE)及び(ULDPE)である。

【0084】

50

ポリオレフィン、すなわち前の段落において例示したモノオレフィンのポリマー、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンは、異なる方法によりそしてとりわけ以下の方法により製造され得る：

【0085】

a) ラジカル重合（通常は高圧下及び高温において）。

【0086】

b) 通常、周期表のⅠⅤb、Ⅴb、Ⅵb又はⅦⅦⅦ群の金属の1種又はそれ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、1個又はそれ以上の配位子、代表的にはπ-又はσ-配位し得るオキシド、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、アルケニル及び／又はアリールを有する。これらの金属錯体は遊離形態であるか、又は基材に、代表的には活性化塩化マグネシウム、塩化チタン（Ⅲ）、アルミナ又は酸化ケイ素に固定され得る。これらの触媒は、重合媒体中に可溶又は不溶であり得る。触媒は重合においてそのまま使用することができ、又は他の活性化剤、代表的には金属アルキル、金属ヒドリド、金属アルキルハライド、金属アルキルオキシド又は金属アルキルオキサンであって、該金属が周期表のⅠa、Ⅱa及び／又はⅢa群の元素であるものを使用することができる。活性化剤は、他のエステル、エーテル、アミン又はシリルエーテル基で好適に改質され得る。これらの触媒系は、通常、フィリップス、スタンダード・オイル・インディアナ、チグラ（ーナッタ）、TNZ（デュポン）、メタロセン又はシングルサイト触媒（SSC）と称される。

10

【0087】

2. 1) で言及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、ポリプロピレンとポリエチレン（例えば、PP/HDPE、PP/LDPE）の混合物、及び異なる型のポリエチレンの混合物（例えば、LDPE/HDPE）。

20

【0088】

3. モノオレフィン及びジオレフィン相互の又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）及びそれらと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、エチレン/ビニルシクロヘキサノコポリマー、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/ノボルネン）、1-オレフィンがin-situ生成されるエチレン/1-オレフィンコポリマー、プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソプレンコポリマー、エチレン/ビニルシクロヘキセンコポリマー、エチレン/アルキルアクリラートコポリマー、エチレン/アルキルメタクリラートコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー又はエチレン/アクリル酸コポリマー及びそれらの塩（イオノマー）ならびにエチレンとプロピレン及びヘキサジエン、ジシクロペンタジエン又はエチリデン-ノボルネンのようなジエンとのターポリマー；及びそのようなコポリマーの互いの及び1) で述べ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-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及び交互又はランダムポリアルキレン/一酸化炭素コポリマー及びそれらと他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物。

30

40

【0089】

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、C₅~C₉）及びポリアルキレンとスターチの混合物。

【0090】

1.) ~ 4.) のホモポリマー及びコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミーアイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有することができ；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がまた含まれる。

【0091】

50

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

【0092】

6. スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンの全ての異性体、とりわけp-ビニルトルエン、エチルスチレン、プロピルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセンの全ての異性体、及びそれらの混合物を含む芳香族ビニルモノマーから誘導された芳香族ホモポリマー及びコポリマー。ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミーアイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有することができ；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がまた含まれる。

【0093】

6a. 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、酢酸ビニル及び塩化ビニル又はアクリル酸誘導体及びその混合物から選択される上述の芳香族ビニルモノマー及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／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、ジエンポリマー又はエチレン／プロピレン／ジエンターポリマーと、の高耐衝撃性の混合物；及びスチレン／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／スチレンのようなスチレンのブロックコポリマー。

【0094】

6b. 6.) で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー、特に、アタクチックポリスチレンを水素化することにより製造されるポリシクロヘキシルエチレン（PCH E）（しばしばポリビニルシクロヘキサン（PVCH）と呼ばれる）を含む。

【0095】

6c. 6a.) で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー。

【0096】

ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミーアイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有することができ；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がまた含まれる。

【0097】

7. スチレン又はα-メチルスチレンのような芳香族ビニルモノマー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-スチレン又はポリブタジエン-アクリロニトリルコポリマーにスチレン；ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリル（又はメタクリロニトリル）；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレート；ポリブタジエンにスチレン及び無水マレイン酸；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及び無水マレイン酸又はマレイミド；ポリブタジエンにスチレン及びマレイミド；ポリブタジエンにスチレン及びアルキルアクリレート又はメタクリレート；エチレン／プロピレン／ジエンターポリマーにスチレン及びアクリロニトリル；ポリアルキルアクリレート又はポリアルキルメタクリレートにスチレン及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及びアクリロニトリル、ならびに6.) に列挙されたコポリマーとそれらの混合物、例えばABS、MBS、ASA又はAESポリマーとして既知であるコポリマー混合物。

【0098】

8. ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロプレン、塩化ゴム、イソブチレン-イソプレンの塩化及び臭化コポリマー（ハロブチルゴム）、塩化又はスルホ塩化ポリエチレン、エチレン及び塩化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ-及びコポリマー、とりわけハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリ

10

20

30

40

50

デン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンならびに塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニル又は塩化ビニリデン／酢酸ビニルコポリマーのようなそれらのコポリマー。

【0099】

9. α 、 β -不飽和酸から誘導されたポリマー及びポリアクリラート及びポリメタクリラートのようなその誘導体；ブチルアクリラートで耐衝撃性が改善されたポリメチルメタクリラート、ポリアクリルアミド及びポリアクリロニトリル。

【0100】

10. 9)で言及されたモノマー相互の又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／アルキルアクリラートコポリマー、アクリロニトリル／アルコキシアルキルアクリラートコポリマー若しくはアクリロニトリル／ビニルハライドコポリマー、又はアクリロニトリル／アルキルメタクリラート／ブタジエンターポリマー。

【0101】

11. 不飽和アルコール及びアミン又はそれらのアシル誘導体又は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、ポリフタル酸アрил又はポリアリルメラミン；ならびに上の1)で言及されたオレフィンとそれらのコポリマー。

【0102】

12. 環式エーテルのホモポリマー及びコポリマー、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又はビスグリシジルエーテルとそれらのコポリマー。

【0103】

13. ポリオキシメチレンのようなポリアセタール及びコモノマーとしてエチレンオキシドを含むポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリラート又はMBSで改質されたポリアセタール。

【0104】

14. ポリフェニレンオキシド及びスルフィド、ならびにポリフェニレンオキシドとスチレンポリマー又はポリアミドとの混合物。

【0105】

15. 一方の成分としてヒドロキシル末端を有するポリエーテル、ポリエステル及びポリブタジエンと、他方の成分として脂肪族又は芳香族のポリイソシアナートから誘導されたポリウレタン、ならびにそれらの前駆体。

【0106】

16. ジアミシとジカルボン酸から及び／又はアミノカルボン酸又は対応するラクタムから誘導されたポリアミド及びコポリアミド、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 -キシレンジアミン及びアジピン酸を原料とする芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミン及びイソフタル酸及び／又はテレフタル酸から及び改質剤としてのエラストマーを用いて又は用いずに製造されたポリアミド、例えばポリ-2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド又はポリ- m -フェニレンイソフタルアミド；及び上述されたポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、イオノマー又は化学的に結合されたか又はグラフトされたエラストマーとの；又は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又はポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルとのブロックコポリマー；ならびにEPDM又はABSで改質されたポリアミド又はコポリアミド；及び加工の間に縮合されたポリアミド(RIMポリアミド系)。

【0107】

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、ポリヒダントイン及びポリベンズイミダゾール。

10

20

30

40

50

【0108】

18. ジカルボン酸とジオールから及び／又はヒドロキシカルボン酸又は対応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レフタレート、ポリアルキレンナフタレート (PAN) 及びポリヒドロキシベンゾアート、ならびにヒドロシル末端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；及びまたポリカーボナート又はMBSで改質されたポリエステル。

【0109】

19. ポリカーボナート及びポリエステルカーボナート。

【0110】

20. ポリケトン。

【0111】

21. ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルケトン。

【0112】

22. 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及びメラミン／ホルムアルデヒド樹脂のような、一方の成分はアルデヒド、他方の成分はフェノール、尿素及びメラミンから誘導された架橋ポリマー。

【0113】

23. 乾性及び非乾性アルキド樹脂。

【0114】

24. 飽和及び不飽和ジカルボン酸と、架橋剤としての多価アルコール及びビニル化合物とのコポリマーから誘導される不飽和ポリエステル樹脂、及びまたそれ自体が低燃性のハロゲン含有改質体。

【0115】

25. 置換されたアクリラートから誘導された架橋性アクリル樹脂、例えばエポキシアクリラート、ウレタンアクリラート又はポリエステルアクリラート。

【0116】

26. メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアナート、イソシアヌラート、ポリイソシアナート又はエポキシ樹脂で架橋されたアルキド樹脂、ポリエステル樹脂及びアクリラート樹脂。

【0117】

27. 酸無水物又はアミンのような慣用の硬化剤で、促進剤を伴って又は伴わずに架橋された、脂肪族、脂環式、複素環式又は芳香族グリシジル化合物、例えばビスフェノールAとビスフェノールFのジグリシジルエーテル生成物から誘導される架橋されたエポキシ樹脂。

【0118】

28. セルロース、ゴム、ゼラチン及び化学的に改質されたそれらの同族の誘導体のような天然ポリマー、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース及び酪酸セルロース、又はメチルセルロースのようなセルロースエーテル；さらに、ロジン及びその誘導体。

【0119】

29. 前述の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又はABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBT/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリラート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリラート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6. 6及びコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS又はPBT/PET/PC。

【0120】

30. 純粋なモノマー状化合物又はそのような化合物の混合物である、天然由来の及び合成有機材料、例えば無機油、動物及び植物油脂及びワックス、合成エステル（例えば、フタル酸、アジピン酸、リン酸又はトリメリット酸のエステル）及び合成エステルと無機油

10

20

30

40

50

のあらゆる重量比での混合物に基づく油脂及びワックス、代表的には、紡糸組成物として使用されるもの、さらには、そのような材料の水性乳化液。

【0121】

31. 天然又は合成ゴムの水性乳化液、例えば天然ラテックス又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。

【0122】

32. 上記のポリマー又はブレンドのプレポリマー状モノマー又はオリゴマー。

【0123】

33. 希釈剤、反応性（例えば、架橋）希釈剤中の、又は重合性もしくは架橋性モノマー中の、又はすべてのものの混合物中のコロイド状ナノ粒子の安定な液状懸濁液としての、ゾル、特に有機ゾル。 10

【0124】

好ましい有機材料は、ポリマー、例えば、ナノ複合体材料用プレポリマー、特に合成ポリマー、例えば熱可塑性ポリマーである。ポリアミド及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、ポリプロピレン又はポリエチレンである。

【0125】

好ましくは、成分（b）は、安定化、相溶化、難燃化及び／又は重合調節されるべき有機材料の重量に対して、0.01～10%、特に0.01～2%、例えば0.1～2%の量で、安定化、相溶化、難燃化及び／又は重合調節されるべき材料へ加えられる。

【0126】

成分（a）及び（b）に加えて、本発明の組成物は例えば以下に列挙されるさらなる添加剤を含有することができる。 20

【0127】

1. 酸化防止剤

【0128】

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-(α-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、線状又は側鎖で分岐したノニルフェノール、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)フェノール及びそれらの混合物。 30

【0129】

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-ジードデシルチオメチル-4-ノニルフェノール。 40

【0130】

1. 3. ヒドロキノン及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ラート、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジパート。 50

【0131】

1. 4. トコフェロール、例えば、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロール及びそれらの混合物（ビタミンE）。

【0132】

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-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。

10

【0133】

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

20

30

【0134】

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

40

【0135】

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

50

シベンジル) マロナート、ビスー [4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェニル] - 2, 2-ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) マロナート。

【0136】

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。

【0137】

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

【0138】

1. 11. ベンジルホスホナート、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ナート、ジエチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホナート、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ナート、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ナート、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。

【0139】

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

【0140】

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

【0141】

1. 14. β -(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロピオン酸の一価又は多価アルコールとのエステル、アルコールは例えば、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

10

20

30

40

50

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、ペンタエリスリトール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌラート、N, N'-ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2. 2. 2]オクタン; 3, 9-ビス[2- {3- (3-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。

【0142】

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

10

【0143】

1. 16. 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸の一価又は多価アルコールとのエステル、アルコールは例えば、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、ペンタエリスリトール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌラート、N, N'-ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2. 2. 2]オクタン。

20

【0144】

1. 17. β - (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 (Uniroyal社によって供給されるナウガード (登録商標) (Naugard) XL-1)。

30

【0145】

1. 18. アスコルビン酸 (ビタミンC)

【0146】

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-s-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス (1, 4-ジメチルペンチル) -p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス (1-エチル-3-メチルペンチル) -p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス (1-メチルヘプチル) -p-フェニレンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス (2-ナフチル) -p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N- (1, 3-ジメチルブチル) -N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N- (1-メチルヘプチル) -N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、4- (p-トルエンスルファモイル) ジフェニ

40

50

ルアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジ-sec-ブチルp-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N-アリルジフェニルアミン、4-イソプロポキシジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-(4-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)ピグアニド、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、モノー及びジアルキル化tert-ブチル/tert-オクチルジフェニルアミンの混合物、モノー及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノー及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノー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、モノー及びジアルキル化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-4H-1, 4-ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノー及びジアルキル化tert-ブチル/tert-オクチルフェノチアジンの混合物、モノー及びジアルキル化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-ジアミノブト-2-エン。

10

20

【0147】

2. UV吸収剤及び光安定剤

【0148】

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

30

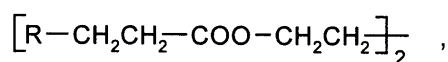
40

50

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；

【0149】

【化47】



【0150】

(式中、R = 3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-2H-ベンゾトリアゾール-2-イルフェニル)、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(α , α -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'-(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール。 10

【0151】

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, 2', 4'-トリヒドロキシ及び2'-ヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ誘導体。

【0152】

2. 3. 置換された及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ラート、フェニルサリチラート、オクチルフェニルサリチラート、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-ヒドロキシベンゾアート、ヘキサデシル 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、オクタデシル 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、2-メチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート。 20

【0153】

2. 4. アクリラート、例えば、エチル α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリラート、イソオクチル α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリラート、メチル α -カルボメトキシシンナマート、メチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシンナマート、ブチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシンナマート、メチル α -カルボメトキシ-p-メトキシシンナマート及びN-(β -カルボメトキシ- β -シアノビニル)-2-メチルインドリン。 30

【0154】

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又は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か又は伴わない1:1又は1:2錯体のような2, 2'-チオビス-[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバマート、モノアルキルエステルのニッケル塩、例えば4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジルホスホン酸のメチル又はエチルエステル、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、他の配位子を伴うか又は伴わない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。 40

【0155】

2. 6. 立体障害型アミン、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバカート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)スクシナート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバカート、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバカート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)n-ブチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロナート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2 50

, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸の縮合物、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-トリアジンの直鎖状又は
 環状縮合物、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトリロトリア
 セタート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3
 , 4-ブタンテトラカルボキシラート、1, 1'-(1, 2-エタンジイル)-ビス(3
 , 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、4-ベンゾイル-2, 2, 6, 6-テトラ
 メチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、
 ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-2-n-ブチル-2-(2-ヒ
 ドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジル)マロナート、3-n-オクチル-7
 , 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-
 ジオン、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)セバカ
 ート、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)スクシナ
 ート、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレ
 ンジアミンと4-モルホリノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンの直鎖状又は
 環状縮合物、2-クロロ-4, 6-ビス(4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テト
 ラメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルア
 ミノ)エタンの縮合物、2-クロロ-4, 6-ジ-(4-n-ブチルアミノ-1, 2, 2
 , 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス-(3-
 アミノプロピルアミノ)エタンの縮合物、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9
 -テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン、3-
 ドデシル-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-
 ジオン、3-ドデシル-1-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)
 ピロリジン-2, 5-ジオン、4-ヘキサデシルオキシ-及び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、ならびに4-ブチ
 ルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンの縮合物(CAS Reg. No.
 [136504-96-6]) ; 1, 6-ヘキサンジアミンと2, 4, 6-トリクロロ-
 1, 3, 5-トリアジンならびにN, N-ジブチルアミンと4-ブチルアミノ-2, 2,
 6, 6-テトラメチルピペリジン(CAS Reg. No. [192268-64-7])
)の縮合物 ; N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルス
 クシンイミド、N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-n-ドデ
 シルスクシンイミド、2-ウンデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1-オキサ-3
 , 8-ジアザ-4-オキソスピロ[4.5]デカン、7, 7, 9, 9-テトラメチル-
 2-シクロウンデシル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソスピロ[4.5]デ
 カンとエピクロロヒドリンの反応生成物、1, 1'-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメ
 チル-4-ピペリジールオキシカルボニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテン、N,
 N'-ビス-ホルミル-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ
 ル)ヘキサメチレンジアミン、4-メトキシメチレンマロン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペ
 ンタメチル-4-ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ[メチルプロピル-3-オ
 キシ-4-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)]シロキサン、無水マレ
 イン酸- α -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
 ジン又は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。

【0156】

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

10

20

30

40

50

）オキサミド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エトキサニリド及びその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-及びp-メトキシ-二置換オキサニリドの混合物及びo-及びp-エトキシ-二置換オキサニリドの混合物。

【0157】

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

【0158】

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

【0159】

4. ホスファイト及びホスホナイト、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ス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スリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-クミルフェニル)ペンタエリス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)ペンタエリス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ス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) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4, 6-トリス (tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-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-ジベンゾ [d, g] -1, 3, 2-ジオキサホスホシン、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-ジベンゾ [d, g] -1, 3, 2-ジオキサホスホシン、2, 2', 2''-ニトリロ [トリエチルトリス (3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル) -ホスファイト]、2-エチルヘキシル (3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル) ホスファイト、5-ブチル-5-エチル-2- (2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノキシ) -1, 3, 2-ジオキサホスフィラン。

10

【0160】

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たN, N-ジアルキルヒドロキシルアミン。

20

【0161】

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

30

【0162】

7. チオ相乗剤、例えば、ジラウリルチオジプロピオナート又はジステアリルチオジプロピオナート。

【0163】

8. ペルオキシド捕捉剤、例えば、 β -チオジプロピオン酸のエステル、例えば、ラウリル、ステアリル、ミリスチル又はトリデシルエステル、メルカプトベンズイミダゾール又は2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、亜鉛ジブチルジチオカルバマート、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリスリトールテトラキス (β -ドデシルメルカプト) プロピオナート。

【0164】

9. ポリアミド安定剤、例えば、ヨウ化物及び／又はリン化合物と組み合わせた銅塩及び二価マンガンの塩。

40

【0165】

10. 塩基性補助安定剤、例えば、メラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアンジアミド、トリアリルシアヌラート、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及びアルカリ土類金属塩、例えばカルシウムステアラート、亜鉛ステアラート、マグネシウムベヘナート、マグネシウムステアラート、ナトリウムリシノラート及びカリウムパルミタート、アンチモンピロカテコラート又は亜鉛ピロカテコラート。

【0166】

50

1 1. 核剤、例えば、タルクのような無機物質、二酸化チタン又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、炭酸塩又は硫酸塩；モノー又はポリカルボン酸のような有機化合物及びそれらの塩、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又は安息香酸ナトリウム；イオン性コポリマー（イオノマー）のようなポリマー状化合物。特に好ましくは1, 3: 2, 4-ビス(3', 4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3: 2, 4-ジ(パラメチルベンジリデン)ソルビトール、及び1, 3: 2, 4-ジ(ベンジリデン)ソルビトール。

【0167】

1 2. 充填剤及び強化剤、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、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物及び金属水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉及び他の天然物の粉末又は繊維、合成繊維。

【0168】

1 3. 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、静電防止剤及び発泡剤。

【0169】

1 4. ベンゾフラノン及びインドリノン、例えば、米国特許第4, 325, 863号明細書；米国特許第4, 338, 244号明細書；米国特許第5, 175, 312号明細書；米国特許第5, 216, 052号明細書；米国特許第5, 252, 643号明細書；ドイツ国特許A-4316611号公報；ドイツ国特許A-4316622号公報；ドイツ国特許A-4316876号公報；ヨーロッパ特許A-0589839号公報又はヨーロッパ特許A-0591102号公報に開示されるもの、又は3-[4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル]-5, 7-ジ-tert-ブチルベンゾフラノ-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]ベンゾフラノ-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。

【0170】

補助安定剤は、例えば安定化及び／又は相溶化されるべき材料の総重量に対して、0. 01～10%の濃度で加えられる。

【0171】

成分(b)及び、所望ならば、さらなる添加剤のポリマー状の有機材料への添合は、公知の方法で、例えば、成型の前又は後に、溶解された又は分散された化合物をポリマー状の有機材料に塗布し、もし適当ならば、引き続いて徐々に溶媒を蒸発させて行われる。成分(b)は、また、安定化されるべき材料に、例えば5～50重量%の成分(b)を含む、マスターバッチ又はコロイド状ゾル又は有機ゾルの形態で加えることもできる。

【0172】

成分(b)は、重合の前もしくは後に、又は架橋の前に加えることもできる。

【0173】

成分(b)は、安定化及び／又は相溶化されるべき材料に、純粋な形で、又はワックス、油もしくはポリマーに被包されて、加えることができる。

【0174】

成分(b)はまた、安定化、相溶化、難燃化及び／又は重合調節されるべき材料上に、吹き付けされ得る。

【0175】

上記のように処理された材料は、種々の形態で、例えば、薄膜、繊維、リボン、成型材料、異形材、コーティング又は塗料、接着剤もしくはセメントの結合剤として用いることができる。

【0176】

本発明はまた、ナノスケール充填剤と、式 I

【0177】

【化48】

AD-L-RG

(I)

10

【0178】

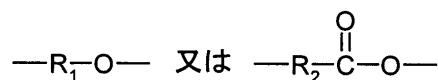
〔式中、

A Dは、ラジカル捕捉剤、ヒドロペルオキシド分解剤、UV吸収剤、光安定剤、難燃剤又は光開始剤の群から選択される添加剤であり、

Lは、直接結合、

【0179】

【化49】



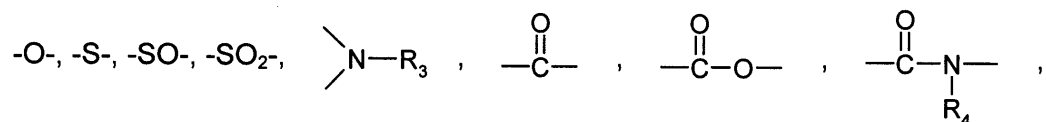
20

【0180】

(ただし、酸素原子はA Dに結合する) ; C₁~C₂₅アルキレン、

【0181】

【化50】



30

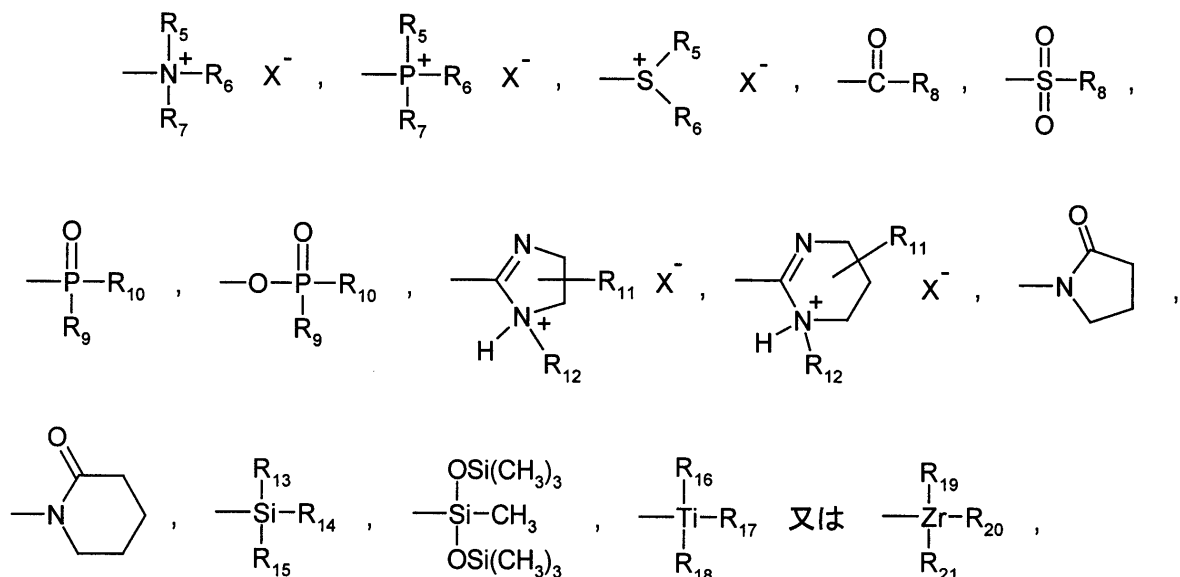
【0182】

フェニレンもしくはC₅~C₈シクロアルキレンで中断されたC₂~C₂₅アルキレン; 又はブロッカーグラフトコポリマーであり、

RGは、

【0183】

【化51】



10

【0184】

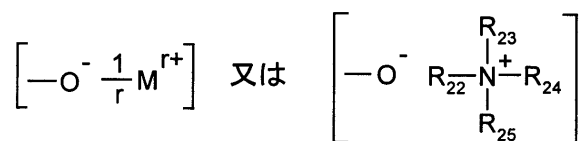
(式中、

20

R₁は、C₁～C₁₈アルキレンであり、R₂は、直接結合又はC₁～C₁₈アルキレンであり、R₃は、水素又はC₁～C₈アルキルであり、R₄は、水素又はC₁～C₄アルキルであり、R₅、R₆及びR₇は、各々他と独立に、水素、C₁～C₂₅アルキル、フェニル又はC₇～C₂₅フェニルアルキルであり、R₈、R₉及びR₁₀は、各々他と独立に、ヒドロキシ、

【0185】

【化52】



30

【0186】

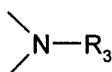
であり、

R₁₁は、水素又はC₁～C₂₅アルキルであり、R₁₂は、水素又はC₁～C₂₅アルキル；酸素、イオウもしくは

【0187】

【化53】

40



【0188】

で中断されたC₃～C₂₅アルキル；あるいはC₂～C₂₄アルケニルであり、R₁₃、R₁₄及びR₁₅は、各々他と独立に、ハロゲン、アミノ、C₁～C₂₅アルコキシ又はC₁～C₂₅アルキルであるが、ただし、R₁₃、R₁₄及びR₁₅のうち、少なくとも1個の基はC₁～C₂₅アルキルとは異なり、R₁₆、R₁₇及びR₁₈は、各々他と独立に、C₁～C₁₂アルコキシ又はC₂～C₂₅アルカノイ 50

ルオキシであり、

R_{19} 、 R_{20} 及び R_{21} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{25}$ アルカノイルオキシ又はベンゾイルオキシであり、

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{25} は、各々他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル又はヒドロキシ置換 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルであり、

Mは、 r 価の金属カチオンであり、

X^- は、フロリド、クロリド、ブロミド、ヨージド、ニトリト、ニトレート、ヒドロキシド、アセタート、水素スルファート、スルファート、メチルスルファート又はそれらの混合物であり、そして

r は、1、2又は3である)である]

の化合物と反応させて得ることができる新規な生成物に関する。

10

【0189】

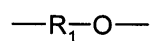
ナノスケール充填剤と、式Iの化合物とを反応させて得ることができる特に興味深い新規な生成物は、

ADは、ラジカル捕捉剤、ヒドロペルオキシド分解剤、UV吸収剤、光安定剤、難燃剤又は光開始剤の群から選択される添加剤であり、

Lは、直接結合、

【0190】

【化54】



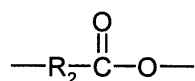
20

【0191】

(ただし、酸素原子はADに結合する)、

【0192】

【化55】



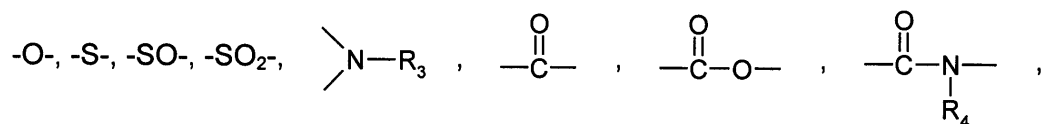
30

【0193】

$C_1 \sim C_{25}$ アルキレン、

【0194】

【化56】



【0195】

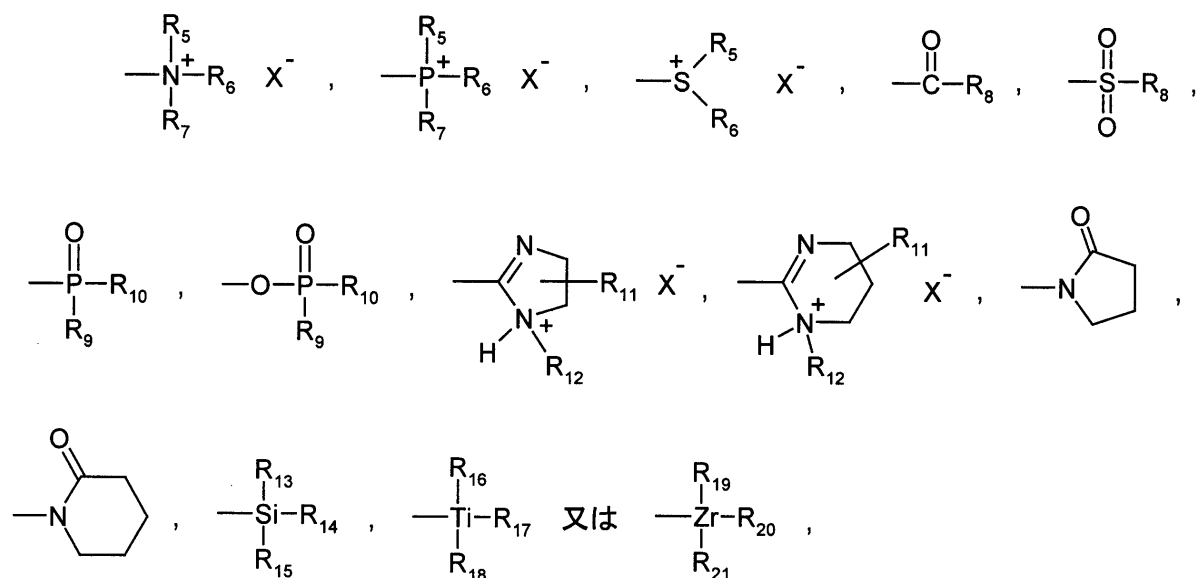
フェニレンもしくは $C_5 \sim C_8$ シクロアルキレンで中断された $C_2 \sim C_{25}$ アルキレン；又は無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンであり、

RGは、

【0196】

【化57】

40



10

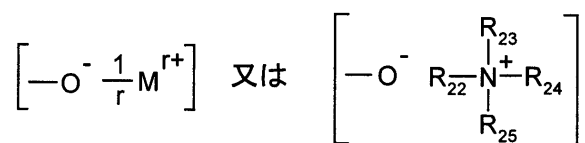
【0197】

(式中、

 R_1 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキレンであり、 R_2 は、直接結合又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキレンであり、 R_3 は、水素又は $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、 R_4 は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 R_5 、 R_6 及び R_7 は、各々他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、フェニル又は $C_7 \sim C_{25}$ フェニルアルキルであり、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、各々他と独立に、ヒドロキシ、

【0198】

【化58】



30

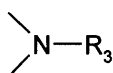
【0199】

であり、

 R_{11} は、水素又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキルであり、 R_{12} は、水素又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル；酸素、イオウもしくは

【0200】

【化59】



40

【0201】

で中断された $C_3 \sim C_{25}$ アルキル；あるいは $C_2 \sim C_{24}$ アルケニルであり、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は、各々他と独立に、ハロゲン、アミノ、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキルであるが、ただし、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のうち、少なくとも1個の基は $C_1 \sim C_{25}$ アルキルとは異なり、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ又は $C_2 \sim C_{25}$ アルカノイ 50

ルオキシであり、

R_{19} 、 R_{20} 及び R_{21} は、各々他と独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{25}$ アルカノイルオキシ又はベンゾイルオキシであり、

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{25} は、各々他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル又はヒドロキシ置換 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルであり、

Mは、 r 価の金属カチオンであり、

X^- は、フロリド、クロリド、ブロミド、ヨージド、ニトリト、ニトレート、ヒドロキシド、アセタート、水素スルファート、スルファート、メチルスルファート又はそれらの混合物であり、そして

r は、1、2又は3である）である、ものである。

10

【0202】

新規な生成物の好ましい群は、本発明の組成物に対する上記の好ましいものと同じである。

【0203】

本発明はさらに、ナノスケール充填剤と式Iの化合物とを反応させて得られる少なくとも1種の成分(b)をその中に組入れるか、又はそれに適用することを含む、酸化劣化、熱劣化又は光誘起劣化を受ける有機材料を安定化、難燃化及び／又は相溶化する方法を提供する。

【0204】

本発明はまた、ナノスケール充填剤と式Iの化合物とを反応させて得られる少なくとも1種の成分(b)をその中に組入れるか、又はそれに適用することを含む、プレポリマー状ナノ複合体又はプレポリマー状ゾルをナノ複合体材料へとin-situ重合又はin-situ硬化を光開始させる方法を提供する。

20

【0205】

本発明のさらなる態様は、酸化劣化、熱劣化又は光誘起劣化を受ける有機材料の安定剤及び／又は難燃剤及び／又は相溶化剤としての、ナノスケール充填剤と式Iの化合物とを反応させて得られる生成物の使用である。

【0206】

本発明はまた、プレポリマー状ナノ複合体又はプレポリマー状ゾルをナノ複合体材料へとin-situ重合又はin-situ硬化させるための光開始剤としての、ナノスケール充填剤と式Iの化合物とを反応させて得られる生成物の使用に関する。

30

【0207】

その方法及び使用のための好ましい生成物及び有機材料は、本発明の組成物のためのそれらと同じである。

【0208】

以下の実施例は、本発明をより詳細に説明する。部又はパーセントは重量による。

【0209】

実施例1： ナノスケール有機親和性モンモリロナイトと式(101)の化合物とを反応させて得られる生成物

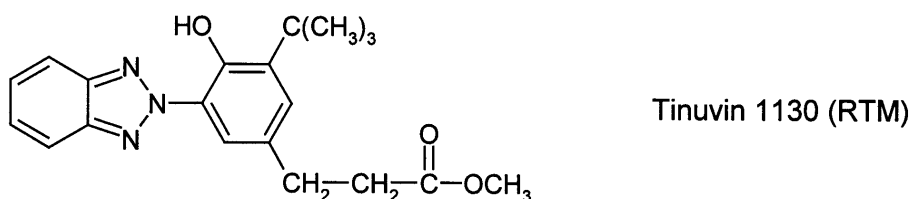
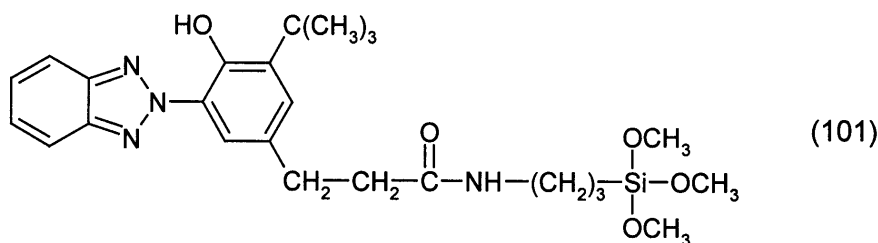
【0210】

a) 式(101)の化合物の調製

【0211】

【化60】

40



10

【0212】

チヌビン（Tinuvin）1130（登録商標、Ciba Specialty Chemicals Inc.）35.3g（0.10モル）、3-アミノプロピルトリメトキシシラン21.5g（0.12モル）及び酸化ジブチルスズ0.50g（2.0ミリモル）を混合し、130℃に加熱した。生成したメタノールを5時間で蒸留除去した。真空ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下に、過剰の3-アミノプロピルトリメトキシシランを蒸留除去した。残渣から、式（101）の化合物50gを、透明な黄色の粘稠油状体として得た。¹H-NMR（300MHz、CDCl₃、ppm）：1.49（s、9H、tert-ブチル）；3.53（s、9H、Si（OCH₃）₃）。

20

【0213】

b) ナノスケール有機親和性モンモリロナイトと式（101）の化合物とを反応させて得られる生成物

【0214】

ナノスケール有機親和性モンモリロナイト〔ナノマー（Nanomer）（登録商標）I.42E〕120gをエタノール（95%）2.4lに懸濁させ、激しく攪拌しながら75℃に加熱した。次いで、実施例1aに従って調製した式（101）の化合物4.2gのエタノール50ml中の溶液を10分間で滴下した。その後、pHを酢酸（35ml）でpH5.3に調整した。反応混合物を24時間還流した。反応混合物を室温に冷却し、生成物をろ過により単離した。残渣を水とエタノールで洗浄し、その後、真空下に一定量になるまで乾燥した。淡黄色粉末（106g）を乳鉢で均質化した。それは3.2重量%の（2'-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール型UV吸収剤を含んでいた。

30

【0215】

実施例2： ナノスケール有機親和性モンモリロナイトと式（107）の化合物とを反応させて得られる生成物

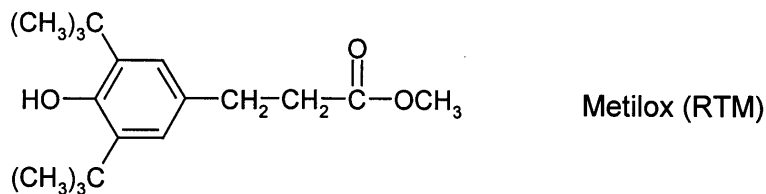
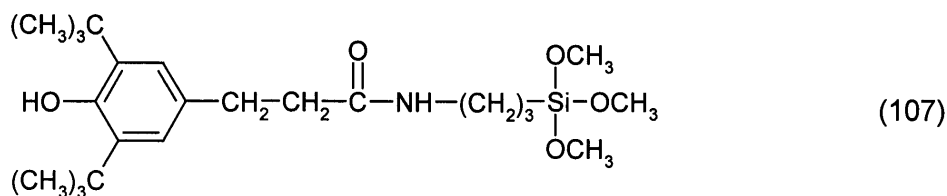
40

【0216】

a) 式（107）の化合物の調製

【0217】

【化61】



10

【0218】

メチロックス (Metilox) (登録商標、Ciba Specialty Chemicals Inc.) 29.3 g (0.10 モル)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン 21.5 g (0.12 モル) 及び酸化ジブチルスズ 0.5 g (2.0 ミリモル) を混合し、130℃に加熱した。生成したメタノールを2時間で蒸留除去した。真空ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下に、過剰の3-アミノプロピルトリメトキシシランを蒸留除去した。残渣から、式(107)の化合物 43 g を、淡黄色の粘稠油状体として得た。¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃、ppm) : 1.43 (s、18 H、tert-ブチル) ; 3.54 (s、9 H、Si(OCH₃)₃)。

【0219】

b) ナノスケール有機親和性モンモリロナイトと式(107)の化合物とを反応させて得られる生成物

【0220】

ナノスケール有機親和性モンモリロナイト [ナノマー (Nanomer) (登録商標) I. 42 E] 120 g をエタノール (95%) 2.4 l に懸濁させ、激しく攪拌しながら75℃に加熱した。次いで、実施例2aに従って調製した式(107)の化合物 4.2 g のエタノール 50 ml 中の溶液を10分間で滴下した。その後、pH を酢酸 (33 ml) で pH 5.3 に調整した。懸濁液をその後、24時間加熱還流した。次いで、反応混合物を室温に冷却し、20分間静置したのち、エタノールをデカンテーションした。析出した生成物をエタノールと水で洗浄したのち、ろ過により単離し、真空下に一定量になるまで80℃で乾燥した。淡黄色粉末 (106 g) を乳鉢で均質化し、そして3.1重量%のフェノール性酸化防止剤 3.1 g を含んでいた。

【0221】

実施例3： ナノスケール有機親和性モンモリロナイトと式(102)の化合物とを反応させて得られる生成物

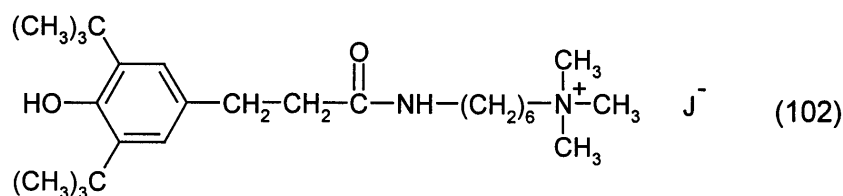
【0222】

a) 式(102)の化合物の調製

【0223】

【化62】

40

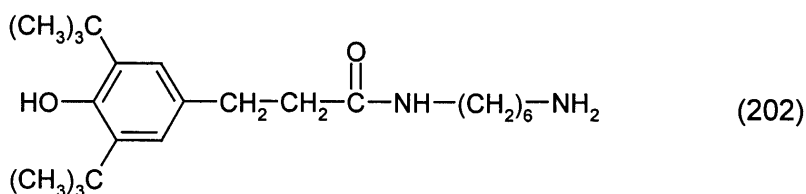


【0224】

1, 6-ジアミノヘキサン 116.2 g (1.0 モル) をトルエン 200 ml に溶解させた。次いで、トルエン 100 ml 中のメチロックス (Metilox) (登録商標、Ciba Specialty Chemicals Inc.) 58.4 g (0.20 モル) の溶液を、内温約 160 °C で、トルエンと生成したメタノールを連続的に蒸留除去しながら、5 時間以内で加えた。反応混合物を、メタノールと 1, 6-ジアミノヘキサンの一部を蒸留しながら、浴温 170 °C でさらに 14 時間加熱した。その後、残余の過剰の 1, 6-ジアミノヘキサンを減圧下に蒸留除去した。残渣をトルエン 200 ml に溶解させ、水で洗浄した。真空ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下に、有機相を濃縮した。透明で粘稠な油状体 61 g をシリカゲル上でのクロマトグラフィーで精製して、融点 102 ~ 104 °C の式 (202) の白色固体 33 g (収率 44 %) を得た (融点 157 ~ 158 °C の白色固体であるビスフェノール型生成物 5.1 g に加えて)。分析、計算値: C 73.36; H 10.71; N 7.44 %。分析、実測値: C 73.12; H 10.53; N 7.34 %。

【0225】

【化63】



【0226】

式 (202) の化合物 3.8 g (0.010 モル) を、水 14 ml 中の炭酸ナトリウム 7.1 g (0.020 モル) の溶液に加えた。ヨウ化メチル 10 g (0.070 モル) を加えたのち、反応混合物を 45 °C で 6 時間還流した。反応混合物を冷却し、真空ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下に、過剰のヨウ化メチルを蒸留除去した。残渣をジクロロメタンに溶解させた。有機相を水で洗浄し、ろ過し、真空ロータリーエバポレーターを用いて、濃縮した。残渣をヘキサン 50 ml に懸濁した。生成物をろ取り、減圧下に 70 °C で乾燥して、融点 123 ~ 130 °C の式 (102) の化合物 4.7 g (85 %) を得た。

【0227】

b) ナノスケール有機親和性モンモリロナイトと式 (102) の化合物とを反応させて得られる生成物

【0228】

激しく攪拌された、式 (102) の化合物 3.5 g (0.0064 モル) のエタノール (95 %) 1200 ml 中の溶液に、ナノスケール有機親和性モンモリロナイト [ナノマー (Nanomer) I. 42 E (登録商標)] 120 g を加えた。次いで、懸濁液を 2 時間加熱還流した。反応混合物を室温に冷却し、生成物をろ過により単離した。残渣をエタノール 200 ml で 2 回、水 200 ml で 2 回洗浄したのち、90 °C のオーブン中で 24 時間乾燥した。オフホワイト色の粉末 (111.5 g) を乳鉢で均質化し、そして 2.3 重量 % のフェノール性酸化防止剤を含んでいた。

【0229】

実施例 4: ポリアミドの安定化

10

20

30

40

50

安定化されていないポリアミド 6, 6 の粒状物 [Du Pont の Zytel 101L (登録商標)] 2 kg を真空下、80 °C で一晩乾燥した。ナノスケール充填剤は、80 °C で 4 時間乾燥した。次いで、ナノスケール充填剤 102 g (5 重量%) をポリアミド 6, 6 とドライブレンドし、二軸延伸機 (Berstorff 型) 中で最高 300 °C でコンパウンド化し、その後、ペレット化した。得られた粒状物を、最高 240 °C で射出成型装置中で、2 mm 厚の板状体 (plaques) に射出成型した。これらの板状体は、空気循環オーブン中、150 °C でエージングした。これらの板状体の黄色度指数 (YI) は、オープンエージング時間の関数として、ASTM D 1925-70 に準じて決定された。低い YI 値は、少しの変色を示し、高い YI 値は、強い変色を示す。変色が少ないほど、添加剤で官能化されたナノスケール充填剤が効果的である。結果は、表 1 にまとめた。

10

【0230】

【表 1】

表 1:

実施例	ナノスケール充填剤	150°C (28日間) での オープンエージング後の 黄色度指数
4a ^{a)}	ナノマー(Nanomer) I.42E (登録商標) ^{c)} 100.0 g 化合物 A ^{d)} 2.0 g	18.8
4b ^{b)}	ナノマー(Nanomer) I.42E (登録商標) ^{c)} 40.0 g 実施例 2b の生成物 62.0 g	15.6
4c ^{b)}	ナノマー(Nanomer) I.42E (登録商標) ^{c)} 3.0 g 実施例 3b の生成物 100.0 g	14.6

20

a) 比較例

30

b) 本発明の実施例

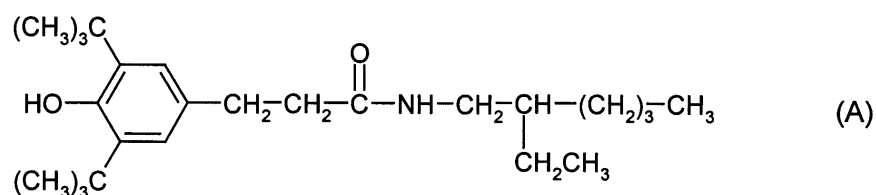
c) ナノマー(Nanomer) I.42E (登録商標) は、ナノスケール有機親和性モンモリロナイトである。

d) 化合物 A は RG (反応性基) を有しない酸化防止剤であり、したがって、ナノスケール充填剤と反応しない。

【0231】

40

【化 64】



【0232】

なお、実施例 4 a、4 b 及び 4 c において、酸化防止剤の量は同じであること留意された

50

い。比較例 4 a では、反応性基を有しない式 A の化合物 2 g を、純粋なナノスケール充填剤 [ナノマー (Nanomer) I . 4 2 E (登録商標)] 1 0 0 g に加えた。実施例 4 b 及び 4 c では、実施例 2 b 及び 3 b の生成物の使用量は、酸化防止剤の含量が比較例 3 a で用いた酸化防止剤の量に対応するような量である。

【 0 2 3 3 】

実施例 A ～ D は、本発明の成分 (b) の出発原料として有用な、式 I のさらなる化合物の調製を開示している。

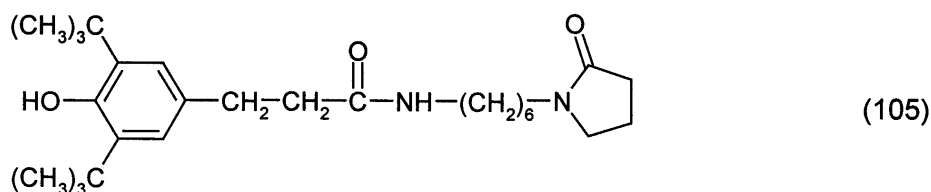
【 0 2 3 4 】

実施例 A : 式 (1 0 5) の化合物の調製

【 0 2 3 5 】

10

【 化 6 5 】



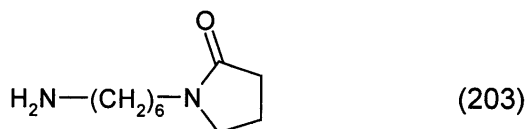
【 0 2 3 6 】

a) 式 (2 0 3) の化合物の調製

20

【 0 2 3 7 】

【 化 6 6 】



【 0 2 3 8 】

γ -ブチロラクトン 2 5 . 8 g (0 . 3 モル) と 1 , 6 -ジアミノヘキサン 1 0 5 g (0 . 9 モル) をテトラヒドロナフタレン 4 5 g で希釈した。懸濁液を 2 0 0 °C に加熱した。次いで、透明で無色の溶液を、還流しながら 1 8 5 ~ 2 0 0 °C でさらに 2 4 時間攪拌した。その後、テトラヒドロナフタレンと過剰の 1 , 6 -ジアミノヘキサンを減圧下に蒸留除去した。透明な無色油状体 1 7 g (3 1 %) を減圧下 (約 0 . 0 5 mbar) 、 1 9 0 °C で蒸留して、式 (2 0 3) の化合物を得た。

【 0 2 3 9 】

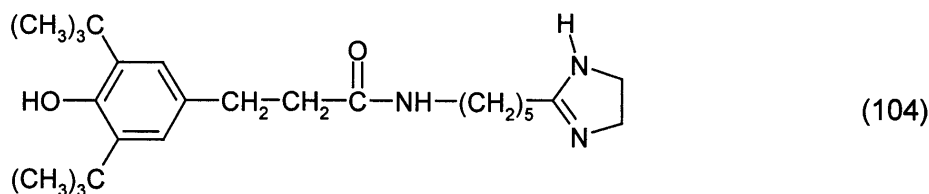
b) メチロックス (Metilox) (登録商標、Ciba Specialty Chemicals Inc.) 1 4 . 6 g (0 . 0 5 モル) 、式 (2 0 3) の化合物 1 1 . 0 g (0 . 0 6 モル) [実施例 A a に従って調製] 及び酸化ジブチルスズ 0 . 2 5 g の混合物を 1 3 0 °C に加熱し、メタノールを連続的に蒸留除去した。5 時間以内にすべてのメチロックスが反応した。粗生成物は透明な、黄色溶融物であった。それをシリカゲル上でのクロマトグラフィーで精製して、式 (1 0 5) の化合物 1 4 g (6 3 %) を、透明で、無色の、極めて粘稠な液体として得た。分析、計算値 : C 7 2 . 9 3 ; H 9 . 9 7 ; N 6 . 3 0 % 。分析、実測値 : C 7 2 . 7 0 ; H 9 . 9 5 ; N 6 . 1 2 % 。

【 0 2 4 0 】

実施例 B : 式 (1 0 4) の化合物の調製

【 0 2 4 1 】

【 化 6 7 】



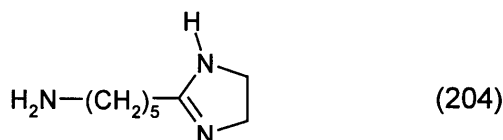
【0242】

a) 式(204)の化合物の調製

【0243】

10

【化68】



【0244】

6-カプロラクタム 33.9 g (0.3 モル) とエチレンジアミン 20.0 g (0.33 モル) の懸濁液に、気体状の HCl 約 30 g を 1.5 時間以内に加えた。加熱することなく、温度は室温から 160℃ に上昇した。200℃ に 15 分間加熱したのち、HCl の添加を停止した。次いで、230℃ で少し減圧 (約 200 mbar) にして、水 2.4 g を分離した (50%)。粗生成物を 100℃ に冷却すると、ガラス状物質が残った。熱水 30 ml を加えると、透明な溶液となった。10℃ に冷却したのち、NaOH (45% 溶液) 80 g を 10 分以内に加えた。いくつかの析出物を含む透明な溶液を濃縮乾固した。得られた黄色油状体をエタノール 200 ml に再溶解／懸濁させ、攪拌し、次いで、ろ過し、再濃縮して、極めて粘稠な油状体を得た。粗生成物を蒸留 (約 120℃ / 0.03 mmbar) すると、白色固体、融点 78~80℃ の式(204)の化合物 15.7 g、34% が得られた。分析、計算値：C 61.90；H 11.04；N 27.07%。分析、実測値：C 61.77；H 10.87；N 26.74%。

30

【0245】

b) メチロックス (Metilox) (登録商標、Ciba Specialty Chemicals Inc.) 14.6 g (50 ミリモル)、実施例 Ba からの生成物 7.8 g (50 ミリモル) 及び酸化ジブチルスズ 0.25 g の混合物を 140℃ に加熱し、メタノールを連続的に蒸留除去した。4 時間以内にすべてのメチロックスが反応した。粗生成物は非常に粘稠な、黄色油状体であった。シリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーで精製することにより、主生成物として、式(104)の化合物 13.4 g (65%) を、非常に粘稠な、黄色を帯びた油状体として得た。分析、計算値：C 72.07；H 10.16；N 10.09%。分析、実測値：C 70.36；H 9.90；N 9.59% (¹H-NMR によれば、いくつかのメタノールが存在した)。

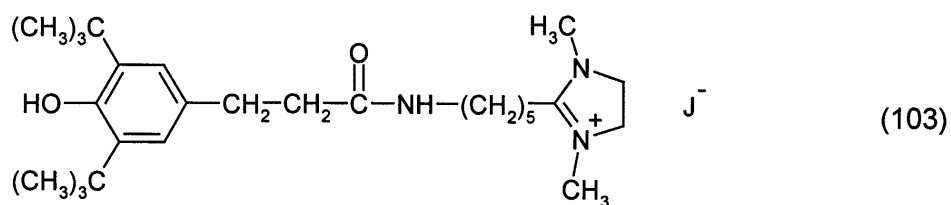
40

【0246】

実施例 C：式(103)の化合物の調製

【0247】

【化69】



【0248】

水10ml中の炭酸ナトリウム1.6g(15ミリモル)の溶液に、ヨウ化メチル10.6g(75ミリモル)と式(104)の化合物[実施例Bbに従って調製]6.2g(15ミリモル)を加えた。反応混合物を還流温度(45℃)に6時間加熱した。次いで、過剰のヨウ化メチルを蒸留除去した。残渣をジクロロメタン50mlに溶解させた。この溶液をいくらかの水で洗浄し、ろ過し、減圧下に濃縮した。極めて粘稠で黄色の油状体は、ヘキサン100mlから一晩で結晶化し、式(103)の化合物7.4g(86%)が黄色を帯びた固体として得られた。分析、計算値：C56.64；H8.27；N7.34%；I22.16%。分析、実測値：C56.36；H8.12；N6.95%；I21.35%。

10

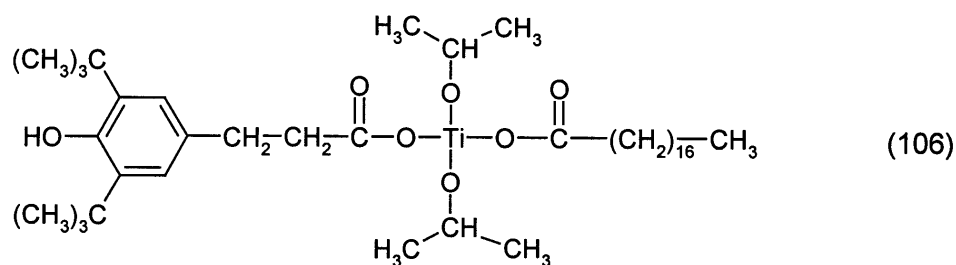
【0249】

実施例D：式(106)の化合物の調製

【0250】

20

【化70】



30

【0251】

トルエン5ml中のオルトチタン酸テトライソプロピル2.9g(10ミリモル)の溶液に、「メチロックス酸(Metilox acid)」(メチロックスの対応するカルボン酸)2.8g(10ミリモル)を加えた。懸濁液を40℃に30分間加熱した。次いで、ステアリン酸2.9gを加え、透明な溶液を60℃にさらに1時間加熱した。反応混合物を真空下濃縮し、80℃/0.05mbarで乾燥して、式(106)の化合物7.0g(96%)を透明な橙色粘稠油状体として得た。分析、計算値：C67.56；H10.51；Ti6.57%。分析、実測値：C67.45；H9.96；Ti7.41%。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
9 January 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/002652 A1(51) International Patent Classification: C08K 13/02 //
13/02, 5/00, 3/00

(21) International Application Number: PCT/JP02/06848

(22) International Filing Date: 20 June 2002 (20.06.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 01810634.4 29 June 2001 (29.06.2001) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): CIBA
SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH];
Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): CAMENZIND,
Hugo [CH/CH]; Allmendstrasse 15, CH-3014 Bern (CH).
HERBST, Heinz [D/D/DE]; Friedrichstrasse 2, 79541
Lörrach (DE). WUNDERLICH, Wiebke [DE/IT]; Via
Valdossola, 28, I-40134 Bologna (IT).(74) Common Representative: CIBA SPECIALTY CHEMI-
CALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse
141, CH-4057 Basel (CH).(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendmentsFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/002652 A1

(54) Title: ADDITIVE FUNCTIONALIZED ORGANOPHILIC NANO-SCALED FILLS

(57) Abstract: The present invention discloses a product obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula (I): AD-L-RG, wherein AD is an additive selected from the group of radical scavengers, hydroperoxide decomposers, UV-absorbers, light stabilizers, flame retardants or photoinitiators, L is a spacer, RG is a reactive group, and the nano-scaled filler can be of unmodified or organophilically modified character. These products are for example useful as stabilizers and/or compatibilizers in organic materials, or as photoinitiators in pre-polymeric or pre-crosslinking formulations.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 1 -

Additive functionalized organophilic nano-scaled fillers

The present invention relates to compositions comprising an organic material subject to oxidative, thermal or light-induced degradation, in particular a synthetic polymer, and at least one product obtainable by reacting a nano-scaled filler with an additive that is linked to a reactive group. The present invention relates also to new products obtainable by reacting a nano-scaled filler with an additive that is linked to a reactive group, to the use of these products as nonvolatile stabilizers or flame retardants for nanocomposite organic materials which are subject to oxidative, thermal or light-induced degradation, in particular to synthetic nanocomposite polymers or coatings, or as photoinitiators for the in-situ polymerization of pre-polymeric nanocomposites or sols to nanocomposite materials. The present invention relates also to a process for stabilizing or flame-retarding a nanocomposite organic material, which is subject to oxidative, thermal or light-induced degradation, in particular a synthetic nanocomposite polymer or coating, or to photoinitiating in-situ polymerization of a pre-polymeric nanocomposite or sol to a nanocomposite material.

The addition of fillers to organic materials, especially polymers, is known and is described for example in R. Gächter/H. Müller (eds.), *Plastics Additives Handbook*, 3rd ed., pages 525-591, Hanser Publishers, Munich 1990. The use of fillers in polymers has the advantage that it is possible to bring about improvement in, for example, the mechanical properties, especially the density, hardness, rigidity or impact strength of the polymer.

Using extremely small filler particles (< 200 nm), so-called nano-scaled fillers, mechanical properties, long term stability or flame retardant property of the polymers can be improved at a much lower concentration of 5 to 10 % by weight compared to 20 to 50 % by weight with the micro-scaled normal filler particles. Polymers containing nano-scaled fillers show improved surface qualities like gloss, lower tool wear at processing and better conditions for recycling. Coatings and films comprising nano-scaled fillers show improved stability, flame resistance, gas barrier properties and scratch resistance.

Nano-scaled fillers possess an extremely large surface with high surface energy. The deactivation of the surface energy and the compatibilization of the nano-scaled fillers with a polymeric substrate is therefore even more important than with a common micro-scaled filler in order to avoid aggregation and to reach an excellent dispersion of the nano-scaled filler in

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 2 -

the polymer. The nano-scaled fillers like the phyllosilicates are made organophilic by ion exchange, for example with alkylammonium salts. Such nano-scaled organophilic phyllosilicates are better swellable and easier to disperse (exfoliate) into a polymer matrix [for example Nanomer[®] from Nanocor or Closite[®] from Southern Clay Products].

In the case of precipitated calcium carbonate, organophilization can be achieved by a treatment with an organophilic carboxylic acid [e.g. Socal[®] (from Solvay), see M. Avella et al, Nano Lett., 1 (4), 2001].

Colloidal silica can be suspended in neutral, reactive (crosslinking) or pre-polymeric diluents resp. monomers or mixtures of all [e.g. Highlink[®] OG or Klebosol[®] from Clariant, see C. Vu et al, RadTech'2000, Baltimore], as so called sols.

U.S. 6,020,419 discloses a transparent coating composition containing a binder and 0.5 to 25 weight %, based on resin solids, of a material consisting of nano-scaled particles obtained by jet dispersion of the nano-scaled particles in the coating composition.

WO-A-01/05897 discloses binding agents modified with nano-scaled particles.

Photoinitiators may be covalently coupled to silica gel to initiate the polymerization of for example acrylates, methacrylates or styrene from the silica gel surface [see for example M. Koehler, J. Ohngemach, ACS Symp. Ser. 1990, 417 (Radiat. Curing Polym. Mater.), 106 – 24, "coreactive photoinitiators for surface polymerization"]. p-Substituted 2-hydroxy-2-methylpropiophenone photoinitiators are disclosed, and the photoinitiators are covalently coupled to silica gel via the p-substituted groups; the anchored photoinitiators were then used to initiate polymerization from the silica gel surface. The p-substituted groups included triethoxysilyl, epoxy, or azido groups. The initiators are used to polymerize either acrylates, methacrylates, styrene, or N-vinylpyrrolidone. The influences of monomer type, monomer concentration and initiator type on polymerisation kinetics are examined.

Hybrid type of photoinitiators containing polysiloxane groups have been described to be used for scratch-resistant radiocurable coatings.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 3 -

It has now been found that specifically modified, especially organophilic, nano-scaled fillers which contain an additive selected from the group of radical scavengers, hydroperoxide decomposers, UV-absorbers or flame retardants are especially useful as stabilizers or flame retardants for nanocomposite organic materials which are subject to oxidative, thermal or light-induced degradation. Modified nano-scaled fillers which contain a photoinitiator are especially useful for the in-situ polymerization of pre-polymeric nanocomposites or sols to nanocomposite materials.

This invention therefore relates to a composition comprising

- a) an organic material subject to oxidative, thermal or light-induced degradation,
- b) at least one product obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I



wherein

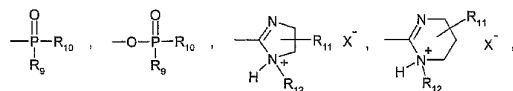
AD is an additive selected from the group of radical scavengers, hydroperoxide decomposers, UV-absorbers, light stabilizers, flame retardants or photoinitiators,

L is a direct bond, $-\text{R}_1-\text{O}-$ or $-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ with the proviso that the oxygen atom is attached to AD; C_1-C_{25} alkylene, C_5-C_{25} alkylene interrupted by $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$,

SO_2- , $\text{N}-\text{R}_3$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}-\text{R}_4$, phenylene or

C_5-C_{25} cycloalkylene; or a block-graft copolymer,

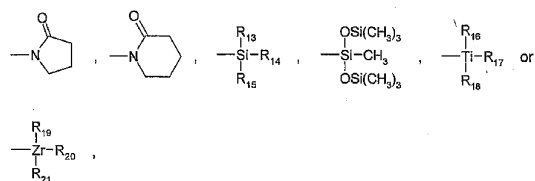
RG is $-\overset{\text{R}_5}{\underset{\text{R}_7}{\text{N}^+}}-\text{R}_6-\text{X}^-$, $-\overset{\text{R}_5}{\underset{\text{R}_7}{\text{P}^+}}-\text{R}_6-\text{X}^-$, $-\overset{\text{R}_5}{\underset{\text{R}_8}{\text{S}^+}}-\text{X}^-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}_8$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{R}_8$,



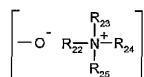
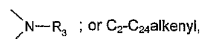
WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 4 -



wherein

 R_1 is C_1 - C_{15} alkylene, R_2 is a direct bond or C_1 - C_{18} alkylene, R_3 is hydrogen or C_1 - C_6 alkyl, R_4 is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl, R_5 , R_6 and R_7 are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{28} alkyl, phenyl or C_7 - C_{28} phenylalkyl, R_8 , R_9 and R_{10} are each independently of the others hydroxyl, $\left[-\text{O}^- \frac{1}{r} \text{M}^{r+} \right]$ or R_{11} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl, R_{12} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl, C_3 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by R_{13} , R_{14} and R_{15} are each independently of the others halogen, amino, C_1 - C_{25} alkoxy or C_1 - C_{25} alkyl, with the proviso that at least one radical of R_{13} , R_{14} and R_{15} is different from C_1 - C_{25} alkyl, R_{16} , R_{17} and R_{18} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy or C_2 - C_{25} alkanoyloxy, R_{19} , R_{20} and R_{21} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_{25} alkanoyloxy or benzoyloxy,

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 5 -

R_{22} , R_{23} , R_{24} and R_{25} are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{25} alkyl or hydroxyl-substituted C_2 - C_{24} alkyl,

M is a r-valent metal cation,

X^- is fluoride, chloride, bromide, iodide, nitrite, nitrate, hydroxide, acetate, hydrogen sulfate, sulfate, methyl sulfate or mixtures thereof, and

r is 1, 2 or 3.

Of interest are also products obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I, wherein

AD is an additive selected from the group of radical scavengers, hydroperoxide decomposers, UV-absorbers, light stabilizers, flame retardants or photoinitiators,

L is a direct bond, $-R_7-O-$ with the proviso that the oxygen atom is attached to AD,

$-R_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$, C_1 - C_{25} alkylene, C_2 - C_{25} alkylene interrupted by $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$,

$\begin{array}{c} \diagup \\ N-R_3 \\ \diagdown \end{array}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N-\begin{array}{c} \diagup \\ R_4 \\ \diagdown \end{array}$, phenylene or C_6 - C_9 cycloalkylene;

or a maleic anhydride-grafted polypropylene,

RG is $-\overset{\text{R}_5}{\overset{\text{R}_6}{\text{N}^+}}-R_7 X^-$, $-\overset{\text{R}_5}{\overset{\text{R}_6}{\text{P}^+}}-R_7 X^-$, $-\overset{\text{R}_5}{\overset{\text{R}_6}{\text{S}^+}}-R_7 X^-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_8$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}-R_8$,

$-\overset{\text{O}}{\parallel}{P}-R_{10}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{O}-P-R_{10}$, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}^+ \quad \text{H} \end{array} \begin{array}{c} R_{11} \\ R_{12} \end{array} X^-$, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}^+ \quad \text{H} \end{array} \begin{array}{c} R_{11} \\ R_{12} \end{array} X^-$, $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$,

$-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$, $-\overset{\text{R}_{13}}{\text{Si}}-\overset{\text{R}_{14}}{\text{R}_{15}}$, $-\overset{\text{R}_{16}}{\text{Ti}}-\overset{\text{R}_{17}}{\text{R}_{18}}$ or $-\overset{\text{R}_{19}}{\text{Zr}}-\overset{\text{R}_{20}}{\text{R}_{21}}$,

wherein

R_1 is C_1 - C_{18} alkylene,

R_2 is a direct bond or C_1 - C_{18} alkylene,

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

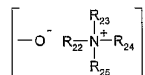
- 6 -

R₂ is hydrogen or C₁-C₈alkyl,

R₄ is hydrogen or C₁-C₈alkyl,

R₅, R₆ and R₇ are each independently of the others hydrogen, C₁-C₂₅alkyl, phenyl or C₇-C₂₅phenylalkyl,

R₈, R₉ and R₁₀ are each independently of the others hydroxyl, $\left[-O^- \frac{1}{r} M^{r+} \right]$ or



R₁₁ is hydrogen or C₁-C₂₅alkyl,

R₁₂ is hydrogen or C₁-C₂₅alkyl, C₃-C₂₅alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >N-R_3 ; or

C₂-C₂₄alkenyl,

R₁₃, R₁₄ and R₁₅ are each independently of the others halogen, amino, C₁-C₂₅alkoxy or

C₁-C₂₅alkyl, with the proviso that at least one radical of R₁₃, R₁₄ and R₁₅ is different from C₁-C₂₅alkyl,

R₁₆, R₁₇ and R₁₈ are each independently of the others C₁-C₁₂alkoxy or C₂-C₂₅alkanoyloxy,

R₁₉, R₂₀ and R₂₁ are each independently of the others C₁-C₁₂alkoxy, C₂-C₂₅alkanoyloxy or benzoyloxy,

R₂₂, R₂₃, R₂₄ and R₂₅ are each independently of the others hydrogen, C₁-C₂₅alkyl or hydroxyl-substituted C₂-C₂₄alkyl,

M is a r-valent metal cation,

X⁻ is fluoride, chloride, bromide, iodide, nitrite, nitrate, hydroxide, acetate, hydrogen sulfate, sulfate, methyl sulfate or mixtures thereof, and

r is 1, 2 or 3.

C₁-C₂₅Alkylene is a branched or unbranched radical, for example methylene, ethylene, propylene, trimethylene, tetramethylene, pentamethylene, hexamethylene, heptamethylene, octamethylene, decamethylene, dodecamethylene or octadecamethylene. A preferred definition for L, R₁ and R₂ is C₁-C₁₂alkylene, especially C₁-C₈alkylene, for example C₂-C₈alkylene.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 7 -

$C_{2-}C_{28}$ alkylene interrupted by $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, >N-R_3 , $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$,

$-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N(R_4)-$, phenylene or C_6-C_8 cycloalkylene is, for example,

$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-$,

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ or $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Alkyl having up to 25 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, isopentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl, 1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, icosyl or docosyl.

C_7-C_8 Phenylalkyl is, for example, benzyl, α -methylbenzyl, α,α -dimethylbenzyl or 2-phenylethyl. Preference is given to benzyl and α,α -dimethylbenzyl.

C_3-C_{28} Alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >N-R_3 is, for example, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ or

$\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 8 -

Alkenyl having 2 to 24 carbon atoms is a branched or unbranched radical such as, for example, vinyl, propenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, isobutenyl, n-2,4-pentadienyl, 3-methyl-2-butenyl, n-2-octenyl, n-2-dodecenyl, iso-dodecenyl, oleyl, n-2-octadecenyl or n-4-octadecenyl. Preference is given to alkenyl having 3 to 18, especially 3 to 12, for example 3 to 6, especially 3 to 4 carbon atoms.

Halogen is, for example, chlorine, bromine or iodine. Preference is given to chlorine and bromine.

Alkoxy having up to 25 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, pentyloxy, isopentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, octyloxy, decyloxy, tetradecyloxy, hexadecyloxy or octadecyloxy. Preference is given to alkoxy having from 1 to 12, especially from 1 to 8, e.g. from 1 to 6, carbon atoms.

Alkanoyloxy having up to 25 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example acetoxyl, propionyl, butanoyloxy, pentanoyloxy, hexanoyloxy, heptanoyloxy, octanoyloxy, nonanoyloxy, decanoyloxy, undecanoyloxy, dodecanoyloxy, tridecanoyloxy, tetradecanoyloxy, pentadecanoyloxy, hexadecanoyloxy, heptadecanoyloxy, octadecanoyloxy, icosanoyloxy or docosanoyloxy. Preference is given to alkanoyloxy having from 2 to 18, especially from 2 to 12, e.g. from 2 to 6, carbon atoms.

Hydroxyl-substituted C_2-C_{24} alkyl is a branched or unbranched radical which contains preferably 1 to 3, in particular 1 or 2, hydroxyl groups, such as, for example, hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 2-hydroxypropyl, 4-hydroxybutyl, 3-hydroxybutyl, 2-hydroxybutyl, 5-hydroxypentyl, 4-hydroxypentyl, 3-hydroxypentyl, 2-hydroxypentyl, 6-hydroxyhexyl, 5-hydroxyhexyl, 4-hydroxyhexyl, 3-hydroxyhexyl, 2-hydroxyhexyl, 7-hydroxyheptyl, 6-hydroxyheptyl, 5-hydroxyheptyl, 4-hydroxyheptyl, 3-hydroxyheptyl, 2-hydroxyheptyl, 8-hydroxyoctyl, 7-hydroxyoctyl, 6-hydroxyoctyl, 5-hydroxyoctyl, 4-hydroxyoctyl, 3-hydroxyoctyl, 2-hydroxyoctyl, 9-hydroxynonyl, 10-hydroxydecyl, 11-hydroxyundecyl, 12-hydroxydodecyl, 13-hydroxytridecyl, 14-hydroxytetradecyl, 15-hydroxypentadecyl, 16-hydroxyhexadecyl, 17-hydroxyheptadecyl, 18-hydroxyoctadecyl, 20-hydroxyeicosyl or 22-hydroxydocosyl. A preferred definition of R_{22} , R_{23} , R_{24} and R_{25} is hydroxyl-substituted C_2-C_{12} alkyl, especially hydroxyl-substituted C_4-C_8 alkyl.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 9 -

A mono-, di- or tri-valent metal cation is preferably an alkali metal cation, alkaline earth metal cation or aluminium cation, for example Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} or Al^{+++} .

Block-graft copolymers are for example maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MA), itaconic acid-grafted polypropylene, acrylic acid-grafted polypropylene or polyethylene-oxide-block-polystyrene (PEO-b-PS). Preferably, block-graft copolymers have molecular weights of M_n 1000 to 10000, and for the maleic anhydride modified polypropylene oligomers (PP-g-MA) the maleic anhydride content is from 1 to 10% [for example Epolene[®] E43, MA content 2.9 weight %, M_n 8800 (Eastman); Hostaprime[®] HC5, MA content 4.2 weight %, M_n 4000].

The nano-scaled filler have a particle size below 200 nm, preferably below 100 nm and more preferably below 50 nm.

Nano-scaled fillers of special interest are nano-scaled oxides made by gas-phase or sol-gel processes, for example SiO_2 , SiO_2 [e.g. Aerosil[®] from Degussa; Ludox[®] from DuPont; Snowtex[®] from Nissan Chemical; Levasil[®] from Bayer; or Sylsilia[®] from Fuji Silysia Chemical], TiO_2 [e.g. NanoTek[®] from Nanophase], ZrO_2 , SnO_2 , MgO , ZnO [e.g. Activox[®] B or Durhan[®] TZO from Elementis], CeO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 or mixed oxides, including colloidal silica [e.g. Klebo-sol[®]], or organosols [e.g. Hilink[®] OG from Clariant], or polyhedral oligomeric silsesquioxanes [e.g. POSS[®] from Hybrid Plastics] with compatibilizing or reactive organic modifications like hydrocarbon, silane or siloxane chains, with or without functional groups such as hydroxyl, amino, mercapto, epoxy or ethylenic groups, or natural or modified semi-synthetic or synthetic [e.g. Somasif[®] from CO-OP Chemicals] phyllosilicates, organophilic precipitated calcium carbonate [e.g. Socal[®] from Solvay] or anion exchanging hydrotalcite [e.g. Hycite[®] 713 from Ciba Specialty Chemicals].

Preferred fillers organophilically modified natural or synthetic phyllosilicates or a mixture of such phyllosilicates. Especially preferred fillers are organophilically modified montmorillonites [e.g. Nanomer[®] from Nanocor or Nanofil[®] from Suedchemie], bentonites [e.g. Cloisite[®] from Southern Clay Products], beidelites, hectorites, saponites, nontronites, sauconites, vermiculites, ledikites, magadiites, kenyaite or stevensites.

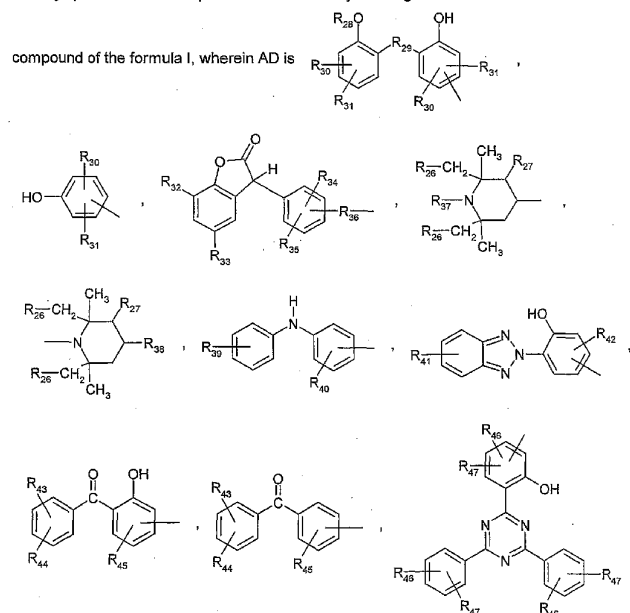
WO 03/002652

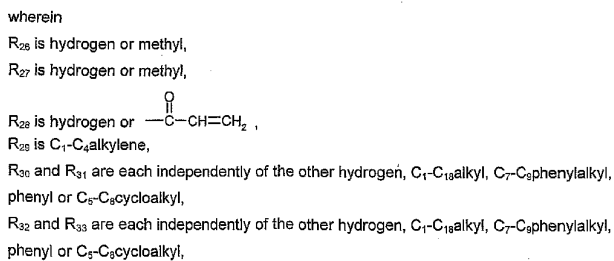
PCT/EP02/06848

- 10 -

Of special interest are products obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I, wherein AD is an additive selected from the group of phenolic antioxidants, benzofuran-2-ones, sterically hindered amines, aminic antioxidants, 2-(2'-hydroxyphenyl)-benzotriazoles, 2-hydroxybenzophenones, 2-(2-hydroxyphenyl)-1,3,5-triazines, phosphites, phosphonites, thioethers, benzophenones, α -activated acetophenones, bisacylphosphin-oxides (BAPO), monoacylphosphinoxides (MAPO), alkoxamines, thioxanthenes, benzoines, benzil ketals, benzoin ethers, α -hydroxy-alkylphenones or α -aminoalkylphenones.

Of very special interest are products obtainable by reacting a nano-scaled filler with a





WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 12 -

R₃₄ and R₃₅ are each independently of the other hydrogen, halogen, C₁-C₄alkyl, -CN, trifluoromethyl or C₁-C₄alkoxy,

R₃₆ is a direct bond or -O-,

R₃₇ is hydrogen, -O*, C₁-C₂₆alkyl, C₂-C₂₀alkenyl, C₂-C₂₀alkinyl, C₁-C₂₀alkoxy, C₆-C₁₂cycloalkoxy, C₇-C₂₅aralkoxy, C₆-C₁₂aryloxy, C₇-C₉phenylalkyl, C₆-C₁₂cycloalkyl, phenyl, naphthyl, hydroxyethyl, C₂-C₂₅alkanoyl, benzoyl, naphthoyl or C₂-C₂₀alkoxyalkanoyl,

R₃₈ is hydrogen or an organic radical,

R₃₉ and R₄₀ are each independently of the other hydrogen, C₁-C₁₈alkyl, C₇-C₉phenylalkyl or phenyl,

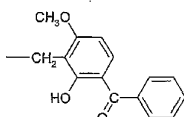
R₄₁ is hydrogen, halogen or C₁-C₁₈alkyl,

R₄₂ is hydrogen, C₁-C₁₈alkyl or C₇-C₉phenylalkyl,

R₄₃ and R₄₄ are each independently of the other hydrogen, C₁-C₁₈alkyl, C₁-C₁₈alkoxy,

di(C₁-C₄alkyl)amino, hydroxyl or $\text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ 

R₄₅ is hydrogen, C₁-C₁₈alkyl, C₁-C₁₈alkoxy or



R₄₆ and R₄₇ are each independently of the other hydrogen, hydroxyl, C₁-C₁₈alkyl, phenyl, C₁-C₁₈alkoxy or C₇-C₉phenylalkyl,

R₄₈ is a direct bond or oxygen,

R₄₉ and R₅₀ are each independently of the other C₁-C₁₈alkyl, C₇-C₉phenylalkyl, cyclohexyl, phenyl, or phenyl substituted by 1 to 3 alkyl radicals having in total 1 to 18 carbon atoms,

R₅₁, R₅₂ and R₅₃ are each independently of the others hydrogen, halogen C₁-C₄alkyl or C₁-C₄alkoxy,

R₅₄ is C₁-C₂₀alkyl, C₆-C₈cycloalkyl, C₇-C₉phenylalkyl or phenyl,

R₅₅ is C₁-C₂₆alkyl,

R₅₆ is methylene or ethylene,

R₅₇ is methylene or ethylene,

R₅₈ is hydrogen or C₁-C₁₈alkyl,

R₅₉ and R₆₀ are each independently of the other hydrogen, C₁-C₁₈alkyl, C₁-C₁₈alkoxy,

C₁-C₄alkylthio, morpholinyl, C₇-C₉phenylalkyl or phenyl,

R₆₁ and R₆₂ are each independently of the other C₁-C₁₈alkyl,

WO 03/002652

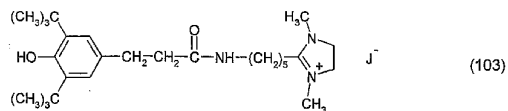
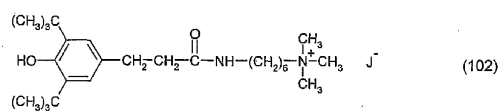
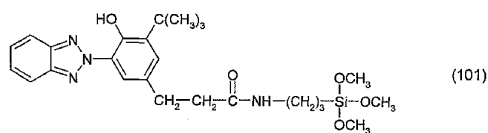
PCT/EP02/06848

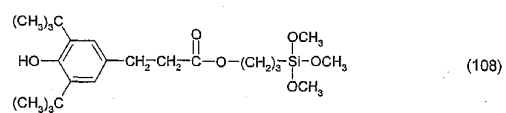
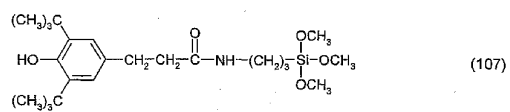
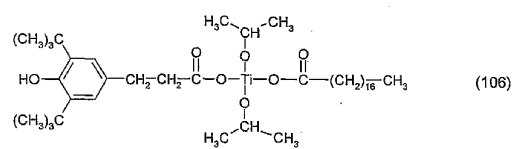
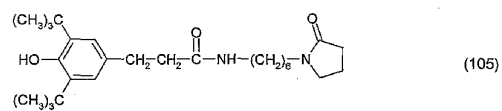
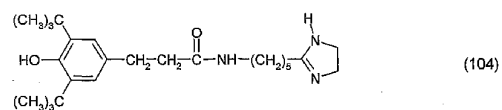
- 13 -

R₆₇ is C₂-C₄alkylene,R₆₈ is hydrogen or C₁-C₁₈alkyl,R₆₉ is C₃-C₇alkylene,R₇₀ and R₇₁ are each independently of the other C₁-C₈alkyl or C₇-C₈phenylalkyl,R₇₂ and R₇₃ are each independently of the other C₁-C₈alkyl or R₇₂ and R₇₃ are together -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂- thus forming with the nitrogen atom to which they are attached a morpholiny ring,R₇₄ is hydrogen, C₁-C₁₈alkyl or C₇-C₈phenylalkyl, and

x is 1, 2 or 3.

Especially preferred compounds of the formula I are:

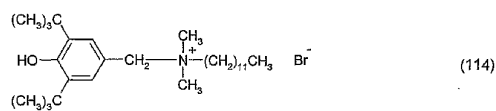
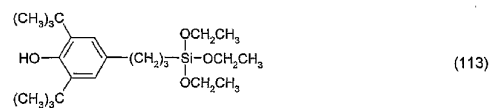
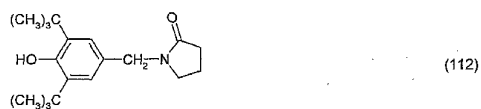
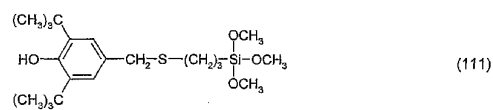
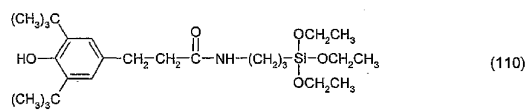
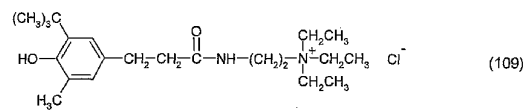




WO 03/002652

PCT/EP02/06848

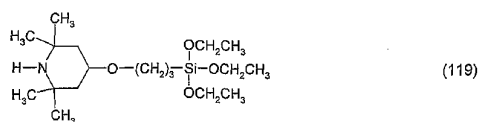
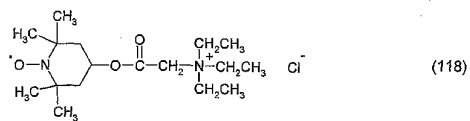
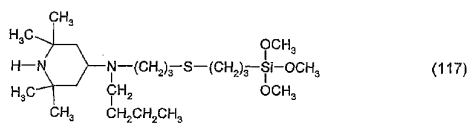
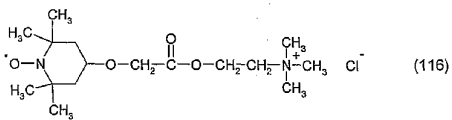
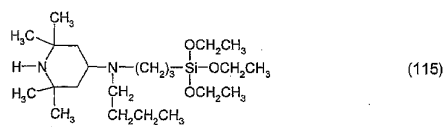
- 15 -



WO 03/002652

PCT/EP02/06848

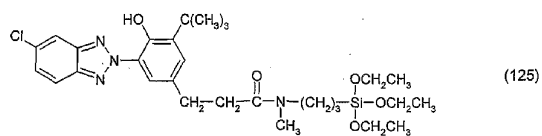
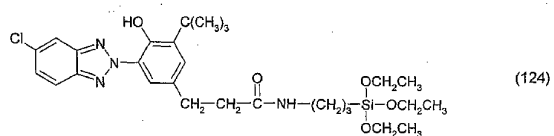
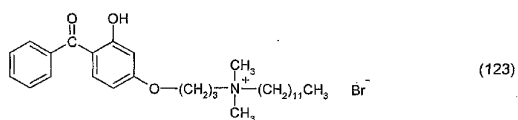
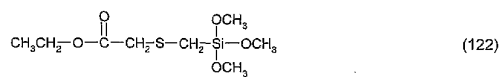
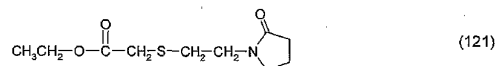
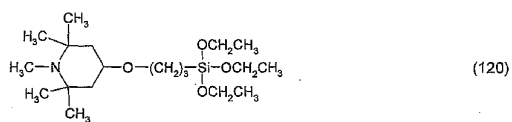
- 16 -



WO 03/002652

PCT/EP02/06848

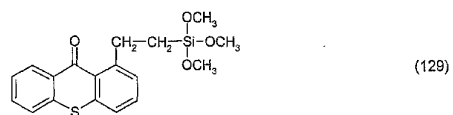
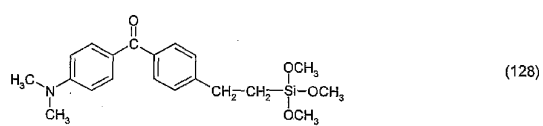
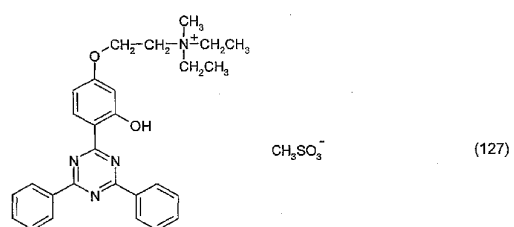
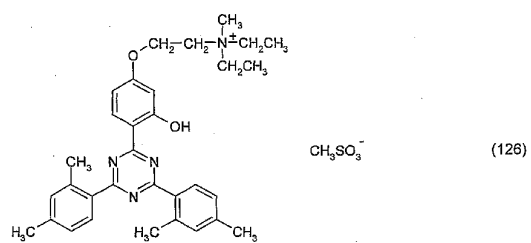
- 17 -



WO 03/002652

PCT/EP02/06848

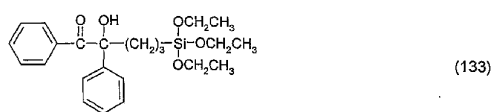
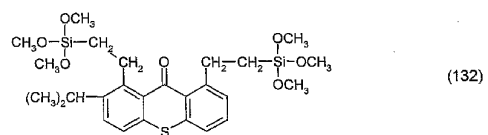
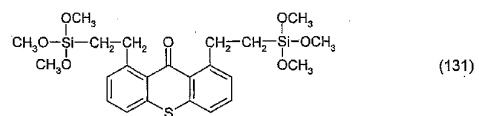
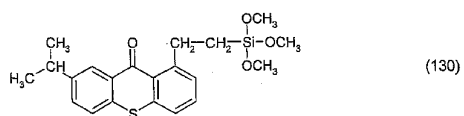
- 18 -



WO 03/002652

PCT/EP02/06848

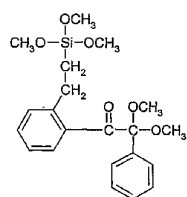
- 19 -



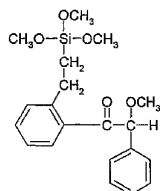
WO 03/002652

PCT/EP02/06848

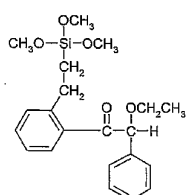
- 20 -



(134)



(135)

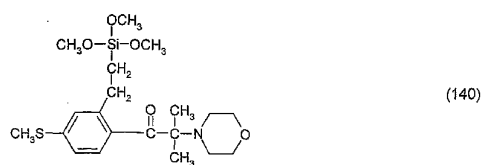
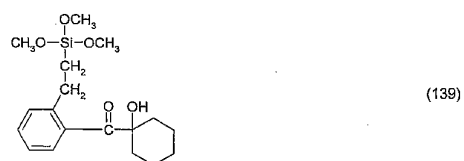
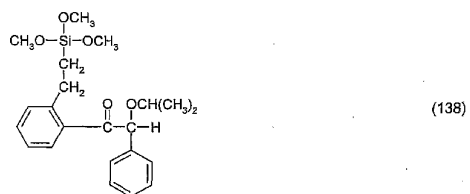
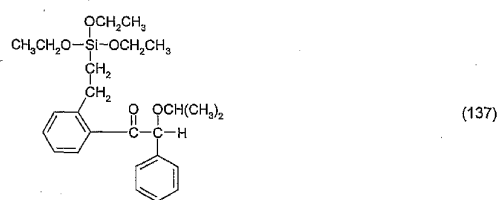


(136)

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

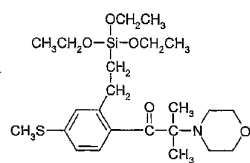
- 21 -



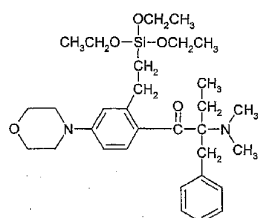
WO 03/002652

PCT/EP02/06848

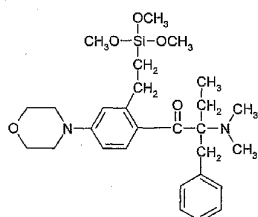
- 22 -



(141)



(142)

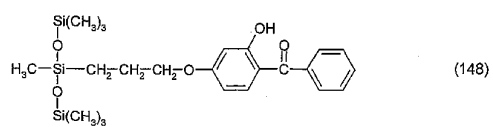
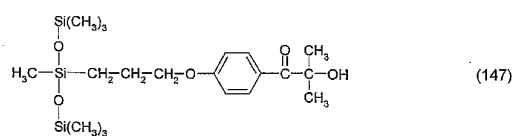
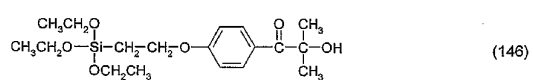
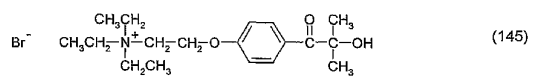
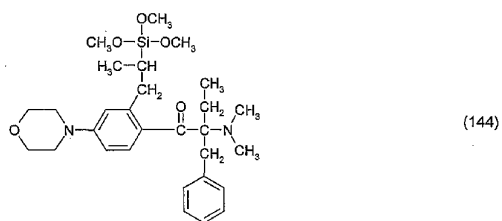


(143)

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 23 -



WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 24 -

Many of the compounds of the formula I are known in the literature like for example the above mentioned compounds (108) to (148). The new compounds of the formula I may be prepared in analogy to the preparation of the known compounds (108) to (148).

The preparation of component (b) by the reaction of a compound of the formula I with a nano-scaled filler, in its unmodified state or after an organophilic modification, is preferably carried out in a well stirred suspension or solution in a suitable protic or aprotic solvent, such as water, ethanol or xylene.

The pH is preferably adjusted in the range of pH 11 and pH 3, in particular between pH 9 and 4.

The reaction is preferably carried out at temperatures of from 20 to 150°C, for example, in particular at from 50 to 150°C, e.g. at from 50 to 100°C.

During the reaction it is preferable that the compound of formula I is used in excess in respect to the calculated amount to be covalently bound, complexingly coordinated or adsorbed to the nano-scaled filler, e.g. in a molar excess to the cationic respectively anionic exchange capacity in case of phyllosilicates respectively hydrotalcites.

After the reaction the product is preferably isolated, for example, by filtration or centrifugation and, especially preferred, by additional washing steps to extract the non reacted excess of the compound of the formula I.

The amount of covalently bound, complexingly coordinated or adsorbed compound of the formula I is preferably calculated indirectly by subtraction of the extracted amount. In cases of colloidal suspensions of nano-scaled fillers in neutral, reactive or pre-polymeric diluents respectively monomers, or mixtures of all, the compounds of the formula I are preferably directly added and reacted, before further utilization of the such functionalized colloidal suspensions or sols. A specifically preferred molar ratio of the compound of the formula I to the nano-scaled filler is from 1.05 : 1 to 1.5 : 1.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 25 -

The compound of the formula I can also be reacted with a nano-scaled filler during the organophilic modification of the filler [see e.g. P. Reichert, et al, Macromol. Mat. Eng. 275, 8 - 17 (2000)].

When the compound of formula I is of the character of a modified block-graft copolymer, like for example a functionalized maleic acid anhydride modified polypropylene oligomer (for example Epolene® E43 or Hostaprime® HC5) compatibilizer it can also be added during (melt)processing of the nanocomposite polymeric material.

The products obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I are suitable for stabilizing or flame-retarding nanocomposite organic materials, which are subject to oxidative, thermal or light-induced degradation, in particular synthetic nanocomposite polymers or coatings, or for photoinitiating in-situ polymerization of pre-polymeric nanocomposites or sols to nanocomposite materials.

Examples of such materials are:

1. Polymers of monoolefins and diolefins, for example polypropylene, polyisobutylene, polybut-1-ene, poly-4-methylpent-1-ene, polyvinylcyclohexane, polyisoprene or polybutadiene, as well as polymers of cycloolefins, for instance of cyclopentene or norbornene, polyethylene (which optionally can be crosslinked), for example high density polyethylene (HDPE), high density and high molecular weight polyethylene (HDPE-HMW), high density and ultrahigh molecular weight polyethylene (HDPE-UHMW), medium density polyethylene (MDPE), low density polyethylene (LDPE), linear low density polyethylene (LLDPE), (VLDPE) and (ULDPE).

Polyolefins, i.e. the polymers of monoolefins exemplified in the preceding paragraph, preferably polyethylene and polypropylene, can be prepared by different, and especially by the following, methods:

- a) radical polymerisation (normally under high pressure and at elevated temperature).
- b) catalytic polymerisation using a catalyst that normally contains one or more than one metal of groups IVb, Vb, Vlb or VIII of the Periodic Table. These metals usually

have one or more than one ligand, typically oxides, halides, alcoholates, esters, ethers, amines, alkyls, alkenyls and/or aryls that may be either π - or σ -coordinated. These metal complexes may be in the free form or fixed on substrates, typically on activated magnesium chloride, titanium(III) chloride, alumina or silicon oxide. These catalysts may be soluble or insoluble in the polymerisation medium. The catalysts can be used by themselves in the polymerisation or further activators may be used, typically metal alkyls, metal hydrides, metal alkyl halides, metal alkyl oxides or metal alkyloxanes, said metals being elements of groups Ia, IIa and/or IIIa of the Periodic Table. The activators may be modified conveniently with further ester, ether, amine or silyl ether groups. These catalyst systems are usually termed Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metallocene or single site catalysts (SSC).

2. Mixtures of the polymers mentioned under 1), for example mixtures of polypropylene with polyisobutylene, polypropylene with polyethylene (for example PP/HDPE, PP/LDPE) and mixtures of different types of polyethylene (for example LDPE/HDPE).

3. Copolymers of monoolefins and diolefins with each other or with other vinyl monomers, for example ethylene/propylene copolymers, linear low density polyethylene (LLDPE) and mixtures thereof with low density polyethylene (LDPE), propylene/but-1-ene copolymers, propylene/isobutylene copolymers, ethylene/but-1-ene copolymers, ethylene/hexene copolymers, ethylene/methylpentene copolymers, ethylene/heptene copolymers, ethylene/octene copolymers, ethylene/vinylcyclohexane copolymers, ethylene/cycloolefin copolymers (e.g. ethylene/norbornene like COC), ethylene/1-olefins copolymers, where the 1-olefin is generated in-situ; propylene/butadiene copolymers, isobutylene/isoprene copolymers, ethylene/vinylcyclohexene copolymers, ethylene/alkyl acrylate copolymers, ethylene/alkyl methacrylate copolymers, ethylene/vinyl acetate copolymers or ethylene/acrylic acid copolymers and their salts (ionomers) as well as terpolymers of ethylene with propylene and a diene such as hexadiene, dicyclopentadiene or ethylidene-norbornene; and mixtures of such copolymers with one another and with polymers mentioned in 1) above, for example polypropylene/ethylene-propylene copolymers, LDPE/ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA), LDPE/ethylene-acrylic acid copolymers (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA and alternating or random polyalkylene/carbon monoxide copolymers and mixtures thereof with other polymers, for example polyamides.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 27 -

4. Hydrocarbon resins (for example C_8 - C_9) including hydrogenated modifications thereof (e.g. tackifiers) and mixtures of polyalkylenes and starch.

Homopolymers and copolymers from 1.) - 4.) may have any stereostructure including syndiotactic, isotactic, hemi-isotactic or atactic; where atactic polymers are preferred. Stereoblock polymers are also included.

5. Polystyrene, poly(p-methylstyrene), poly(α -methylstyrene).

6. Aromatic homopolymers and copolymers derived from vinyl aromatic monomers including styrene, α -methylstyrene, all isomers of vinyl toluene, especially p-vinyltoluene, all isomers of ethyl styrene, propyl styrene, vinyl biphenyl, vinyl naphthalene, and vinyl anthracene, and mixtures thereof. Homopolymers and copolymers may have any stereostructure including syndiotactic, isotactic, hemi-isotactic or atactic; where atactic polymers are preferred. Stereoblock polymers are also included.

6a. Copolymers including aforementioned vinyl aromatic monomers and comonomers selected from ethylene, propylene, dienes, nitriles, acids, maleic anhydrides, maleimides, vinyl acetate and vinyl chloride or acrylic derivatives and mixtures thereof, for example styrene/butadiene, styrene/acrylonitrile, styrene/ethylene (interpolymers), styrene/alkyl methacrylate, styrene/butadiene/alkyl acrylate, styrene/butadiene/alkyl methacrylate, styrene/maleic anhydride, styrene/acrylonitrile/methyl acrylate; mixtures of high impact strength of styrene copolymers and another polymer, for example a polyacrylate, a diene polymer or an ethylene/propylene/diene terpolymer; and block copolymers of styrene such as styrene/butadiene/styrene, styrene/isoprene/styrene, styrene/ethylene/butylene/styrene or styrene/ethylene/propylene/styrene.

6b. Hydrogenated aromatic polymers derived from hydrogenation of polymers mentioned under 6.), especially including polycyclohexylethylene (PCHE) prepared by hydrogenating atactic polystyrene, often referred to as polyvinylcyclohexane (PVCH).

6c. Hydrogenated aromatic polymers derived from hydrogenation of polymers mentioned under 6a.).

Homopolymers and copolymers may have any stereostructure including syndiotactic, isotactic, hemi-isotactic or atactic; where atactic polymers are preferred. Stereoblock polymers are also included.

7. Graft copolymers of vinyl aromatic monomers such as styrene or α -methylstyrene, for example styrene on polybutadiene, styrene on polybutadiene-styrene or polybutadiene-acrylonitrile copolymers; styrene and acrylonitrile (or methacrylonitrile) on polybutadiene; styrene, acrylonitrile and methyl methacrylate on polybutadiene; styrene and maleic anhydride on polybutadiene; styrene, acrylonitrile and maleic anhydride or maleimide on polybutadiene; styrene and maleimide on polybutadiene; styrene and alkyl acrylates or methacrylates on polybutadiene; styrene and acrylonitrile on ethylene/propylene/diene terpolymers; styrene and acrylonitrile on polyalkyl acrylates or polyalkyl methacrylates, styrene and acrylonitrile on acrylate/butadiene copolymers, as well as mixtures thereof with the copolymers listed under 6), for example the copolymer mixtures known as ABS, MBS, ASA or AES polymers.

8. Halogen-containing polymers such as polychloroprene, chlorinated rubbers, chlorinated and brominated copolymer of isobutylene-isoprene (halobutyl rubber), chlorinated or sulfochlorinated polyethylene, copolymers of ethylene and chlorinated ethylene, epichlorohydrin homo- and copolymers, especially polymers of halogen-containing vinyl compounds, for example polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyvinyl fluoride, polyvinylidene fluoride, as well as copolymers thereof such as vinyl chloride/vinylidene chloride, vinyl chloride/vinyl acetate or vinylidene chloride/vinyl acetate copolymers.

9. Polymers derived from α,β -unsaturated acids and derivatives thereof such as polyacrylates and polymethacrylates; polymethyl methacrylates, polyacrylamides and polyacrylonitriles, impact-modified with butyl acrylate.

10. Copolymers of the monomers mentioned under 9) with each other or with other unsaturated monomers, for example acrylonitrile/ butadiene copolymers, acrylonitrile/alkyl acrylate copolymers, acrylonitrile/alkoxyalkyl acrylate or acrylonitrile/vinyl halide copolymers or acrylonitrile/ alkyl methacrylate/butadiene terpolymers.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 29 -

11. Polymers derived from unsaturated alcohols and amines or the acyl derivatives or acetals thereof, for example polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, polyvinyl stearate, polyvinyl benzoate, polyvinyl maleate, polyvinyl butyral, polyallyl phthalate or polyallyl melamine; as well as their copolymers with olefins mentioned in 1) above.
12. Homopolymers and copolymers of cyclic ethers such as polyalkylene glycols, polyethylene oxide, polypropylene oxide or copolymers thereof with bisglycidyl ethers.
13. Polyacetals such as polyoxymethylene and those polyoxymethylenes which contain ethylene oxide as a comonomer; polyacetals modified with thermoplastic polyurethanes, acrylates or MBS.
14. Polyphenylene oxides and sulfides, and mixtures of polyphenylene oxides with styrene polymers or polyamides.
15. Polyurethanes derived from hydroxyl-terminated polyethers, polyesters or polybutadienes on the one hand and aliphatic or aromatic polyisocyanates on the other, as well as precursors thereof.
16. Polyamides and copolyamides derived from diamines and dicarboxylic acids and/or from aminocarboxylic acids or the corresponding lactams, for example polyamide 4, polyamide 6, polyamide 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, polyamide 11, polyamide 12, aromatic polyamides starting from m-xylene diamine and adipic acid; polyamides prepared from hexamethylenediamine and isophthalic acid or/and terephthalic acid and with or without an elastomer as modifier, for example poly-2,4,4'-trimethylhexamethylene terephthalamide or poly-m-phenylene isophthalamide; and also block copolymers of the aforementioned polyamides with polyolefins, olefin copolymers, ionomers or chemically bonded or grafted elastomers; or with polyethers, e.g. with polyethylene glycol, polypropylene glycol or polytetramethylene glycol; as well as polyamides or copolyamides modified with EPDM or ABS; and polyamides condensed during processing (RIM polyamide systems).
17. Polyureas, polyimides, polyamide-imides, polyetherimids, polyesterimids, polyhydantoins and polybenzimidazoles.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 30 -

18. Polyesters derived from dicarboxylic acids and diols and/or from hydroxycarboxylic acids or the corresponding lactones, for example polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, poly-1,4-dimethylolcyclohexane terephthalate, polyalkylene naphthalate (PAN) and polyhydroxybenzoates, as well as block copolyether esters derived from hydroxyl-terminated polyethers; and also polyesters modified with polycarbonates or MBS.

19. Polycarbonates and polyester carbonates.

20. Polyketones.

21. Polysulfones, polyether sulfones and polyether ketones.

22. Crosslinked polymers derived from aldehydes on the one hand and phenols, ureas and melamines on the other hand, such as phenol/formaldehyde resins, urea/formaldehyde resins and melamine/formaldehyde resins.

23. Drying and non-drying alkyd resins.

24. Unsaturated polyester resins derived from copolyesters of saturated and unsaturated dicarboxylic acids with polyhydric alcohols and vinyl compounds as crosslinking agents, and also halogen-containing modifications thereof of low flammability.

25. Crosslinkable acrylic resins derived from substituted acrylates, for example epoxy acrylates, urethane acrylates or polyester acrylates.

26. Alkyd resins, polyester resins and acrylate resins crosslinked with melamine resins, urea resins, isocyanates, isocyanurates, polyisocyanates or epoxy resins.

27. Crosslinked epoxy resins derived from aliphatic, cycloaliphatic, heterocyclic or aromatic glycidyl compounds, e.g. products of diglycidyl ethers of bisphenol A and bisphenol F, which are crosslinked with customary hardeners such as anhydrides or amines, with or without accelerators.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 31 -

28. Natural polymers such as cellulose, rubber, gelatin and chemically modified homologous derivatives thereof, for example cellulose acetates, cellulose propionates and cellulose butyrates, or the cellulose ethers such as methyl cellulose; as well as rosins and their derivatives.

29. Blends of the aforementioned polymers (polyblends), for example PP/EPDM, Polyamide/EPDM or ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylates, POM/thermoplastic PUR, PC/thermoplastic PUR, POM/acrylate, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 and copolymers, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS or PBT/PET/PC.

30. Naturally occurring and synthetic organic materials which are pure monomeric compounds or mixtures of such compounds, for example mineral oils, animal and vegetable fats, oil and waxes, or oils, fats and waxes based on synthetic esters (e.g. phthalates, adipates, phosphates or trimellitates) and also mixtures of synthetic esters with mineral oils in any weight ratios, typically those used as spinning compositions, as well as aqueous emulsions of such materials.

31. Aqueous emulsions of natural or synthetic rubber, e.g. natural latex or latices of carboxylated styrene/butadiene copolymers.

32. Pre-polymeric monomers or oligomers of the aforementioned polymers or blends.

33. Sols, especially organosols, as stable liquid suspensions of colloidal nano-particles in a diluent, a reactive (e.g. crosslinking) diluent or in a polymerizable or crosslinking monomer, or in a mixture of all.

Preferred organic materials are polymers, for example a pre-polymer for a nanocomposite material, in particular synthetic polymers, for example thermoplastic polymers. Polyamides and polyolefins are particularly preferred. Examples of preferred polyolefins are polypropylene or polyethylene.

Preferably, component (b) is added to the material to be stabilized, compatibilized, flame-retarded and/or polymerization regulated in an amount from 0.01 to 10%, in particular 0.01 to

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 32 -

2%, for example 0.1 to 2%, relative to the weight of the organic material to be stabilized, compatibilized, flame-retarded and/or polymerization regulated.

The compositions according to the invention can contain, in addition to components (a) and (b), additional additives, for example the ones listed below:

1. Antioxidants

1.1. Alkylated monophenols, for example 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-tricyclohexylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, nonylphenols which are linear or branched in the side chains, for example 2,6-di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol and mixtures thereof.

1.2. Alkylthiomethylphenols, for example 2,4-dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydroquinones and alkylated hydroquinones, for example 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-amylhydroquinone, 2,6-diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl stearate, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) adipate.

1.4. Tocopherols, for example α -tocopherol, β -tocopherol, γ -tocopherol, δ -tocopherol and mixtures thereof (vitamin E).

1.5. Hydroxylated thiodiphenyl ethers, for example 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-thiobis(4-octylphenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-thiobis(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfide.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 33 -

1.6. Alkylidenebisphenols, for example 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-methylenebis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-methylenebis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-methylenebis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-ethylenedibis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-ethylenedibis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-methylenebis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-methylenebis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-methylenebis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-methylenebis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butane, 2,6-bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butane, 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutane, ethylene glycol bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrate], bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)dicyclopentadiene, bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]terephthalate, 1,1-bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butane, 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutane, 1,1,5,5-tetra(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentane.

1.7. O-, N- and S-benzyl compounds, for example 3,5,3',5'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzyl ether, octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetate, tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetate, tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalate, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfide, isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetate.

1.8. Hydroxybenzylated malonates, for example dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate, di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonate, di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate, bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate.

1.9. Aromatic hydroxybenzyl compounds, for example 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzene, 1,4-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.

1.10. Triazine compounds, for example 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-tri-

azine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurate, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate.

1.11. Benzylphosphonates, for example dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonate, the calcium salt of the monoethyl ester of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acid.

1.12. Acylaminophenols, for example 4-hydroxylauranilide, 4-hydroxystearanilide, octyl N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamate.

1.13. Esters of β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.14. Esters of β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionic acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane; 3,9-bis[2-{3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy}-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane.

1.15. Esters of β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, tri-

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 35 -

ethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.16. Esters of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl acetic acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.17. Amides of B-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid e.g. N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylenediamide, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylenediamide, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazide, N,N'-bis[2-(3-{3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl}propionyloxy)ethyl]oxamide (Nau-gard®XL-1, supplied by Uniroyal).

1.18. Ascorbic acid (vitamin C)

1.19. Aminic antioxidants, for example N,N'-di-isopropyl-p-phenylenediamine, N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-phenylenediamine, N,N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine, N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine, N,N'-bis(2-naphthyl)-p-phenylenediamine, N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-(1-methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, 4-(p-toluenesulfamoyl)diphenylamine, N,N'-dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine, diphenylamine, N-allyldiphenylamine, 4-isopropoxydiphenylamine, N-phenyl-1-naphthylamine, N-(4-tert-octylphenyl)-1-naphthylamine, N-phenyl-2-naphthylamine, octylated diphenylamine, for example p,p'-di-tert-octyldiphenylamine, 4-n-butylaminophenol, 4-butyrylamino-phenol, 4-nonanoylamino-phenol, 4-dodecanoylamino-phenol, 4-octadecanoylamino-phenol, bis(4-methoxyphenyl)amine, 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, 1,2-bis[(2-methylphenyl)amino]ethane, 1,2-bis(phenylamino)propane, (o-tolyl)biguanide, bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]aminé, tert-octylated N-

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 36 -

phenyl-1-naphthylamine, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyl/tert-octyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated nonyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated dodecyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated isopropyl/isohexyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyl/diphenylamines, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, phenothiazine, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyl/tert-octylphenothiazines, a mixture of mono- and dialkylated tert-octylphenothiazines, N-allylphenothiazine, N,N,N',N'-tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-ene.

2. UV absorbers and light stabilizers

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazoles, for example 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-(2-ethylhexyloxy)carbonyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-(2-ethylhexyloxy)carbonyl)phenyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl]phenyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyl)phenyl)benzotriazole, 2,2'-methylenebis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazole-2-yl]phenol; the transesterification product of 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl]-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazole with polyethylene glycol 300; $\left[\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_2$, where R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl, 2-[2'-hydroxy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]benzotriazole; 2-[2'-hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)phenyl]benzotriazole.

2.2. 2-Hydroxybenzophenones, for example the 4-hydroxy, 4-methoxy, 4-octyloxy, 4-decyloxy, 4-dodecyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy and 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy derivatives.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 37 -

2.3. Esters of substituted and unsubstituted benzoic acids, for example 4-tert-butylphenyl salicylate, phenyl salicylate, octylphenyl salicylate, dibenzoyl resorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoyl resorcinol, 2,4-di-tert-butylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, hexadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, 2-methyl-4,6-di-tert-butylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate.

2.4. Acrylates, for example ethyl α -cyano- β , β -diphenylacrylate, isooctyl α -cyano- β , β -diphenylacrylate, methyl α -carbomethoxycinnamate, methyl α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamate, butyl α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamate, methyl α -carbomethoxy-p-methoxycinnamate and N-(β -carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindoline.

2.5. Nickel compounds, for example nickel complexes of 2,2'-thiobis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], such as the 1:1 or 1:2 complex, with or without additional ligands such as n-butylamine, triethanolamine or N-cyclohexyldiethanolamine, nickel dibutylidithiocarbamate, nickel salts of the monoalkyl esters, e.g. the methyl or ethyl ester, of 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonic acid, nickel complexes of ketoximes, e.g. of 2-hydroxy-4-methylphenylundecylketoxime, nickel complexes of 1-phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, with or without additional ligands.

2.6. Sterically hindered amines, for example bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonate, the condensate of 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid, linear or cyclic condensates of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetate, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetra-carboxylate, 1,1'-(1,2-ethanediyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonate, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dione, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinate, linear or cyclic condensates of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, the condensate of 2-chloro-4,6-bis(4-n-

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 38 -

butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane, the condensate of 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione, a mixture of 4-hexadecyloxy- and 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, a condensate of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, a condensate of 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine as well as 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (CAS Reg. No. [136504-96-6]); a condensate of 1,6-hexanediamine and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine as well as N,N-dibutylamine and 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, 2-undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]decane, a reaction product of 7,7,9,9-tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4.5]decane and epichlorohydrin, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl-2-(4-methoxyphenyl)ethene, N,N'-bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine, a diester of 4-methoxymethylenemalononic acid with 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-hydroxypiperidine, poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)siloxane, a reaction product of maleic acid anhydride- α -olefin copolymer with 2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidine or 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-aminopiperidine.

2.7. Oxamides, for example 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilide and its mixture with 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilide, mixtures of o- and p-methoxy-disubstituted oxanilides and mixtures of o- and p-ethoxy-disubstituted oxanilides.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazines, for example 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 39 -

hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine.

3. Metal deactivators, for example N,N'-diphenyloxamide, N-salicylal-N'-salicyloyl hydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, bis(benzylidene)oxalyl dihydrazide, oxanilide, isophthaloyl dihydrazide, sebacoyl bisphenylhydrazide, N,N'-diacetyladiopoyl dihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)oxalyl dihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionyl dihydrazide.

4. Phosphites and phosphonites, for example triphenyl phosphite, diphenylalkyl phosphites, phenyldialkyl phosphites, tris(nonylphenyl) phosphite, trilauryl phosphite, trioctadecyl phosphite, distearylentaerythritol diphosphite, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite, diisodecyl pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-dicumylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite, diisodecylpentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,4,6-tris(tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite, tristeaaryl sorbitol triphosphite, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-biphenylene diphosphonite, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methyl phosphite, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethyl phosphite, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 2,2',2''-nitrido-[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphite], 2-ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphite, 5-butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphirane.

5. Hydroxylamines, for example N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditetradecylhydroxylamine, N,N-dihexadecylhydroxylamine, N,N-dioctadecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-octadecylhydrox-

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 40 -

ylamine, N-heptadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine derived from hydrogenated tallow amine.

6. Nitrones, for example N-benzyl-alpha-phenylnitron, N-ethyl-alpha-methylnitron, N-octyl-alpha-heptylnitron, N-lauryl-alpha-undecylnitron, N-tetradecyl-alpha-tridecylnitron, N-hexadecyl-alpha-pentadecylnitron, N-octadecyl-alpha-heptadecylnitron, N-hexadecyl-alpha-heptadecylnitron, N-octadecyl-alpha-pentadecylnitron, N-heptadecyl-alpha-heptadecylnitron, N-octadecyl-alpha-hexadecylnitron, nitron derived from N,N-dialkylhydroxylamine derived from hydrogenated tallow amine.

7. Thiosynergists, for example dilauryl thiodipropionate or distearyl thiodipropionate.

8. Peroxide scavengers, for example esters of β -thiodipropionic acid, for example the lauryl, stearyl, myristyl or tridecyl esters, mercaptobenzimidazole or the zinc salt of 2-mercaptobenzimidazole, zinc dibutyldithiocarbamate, dioctadecyl disulfide, pentaerythritol tetrakis(β -dodecylmercapto)propionate.

9. Polyamide stabilisers, for example copper salts in combination with iodides and/or phosphorus compounds and salts of divalent manganese.

10. Basic co-stabilisers, for example melamine, polyvinylpyrrolidone, dicyandiamide, triallyl cyanurate, urea derivatives, hydrazine derivatives, amines, polyamides, polyurethanes, alkali metal salts and alkaline earth metal salts of higher fatty acids, for example calcium stearate, zinc stearate, magnesium behenate, magnesium stearate, sodium ricinoleate and potassium palmitate, antimony pyrocatecholate or zinc pyrocatecholate.

11. Nucleating agents, for example inorganic substances, such as talcum, metal oxides, such as titanium dioxide or magnesium oxide, phosphates, carbonates or sulfates of, preferably, alkaline earth metals; organic compounds, such as mono- or polycarboxylic acids and the salts thereof, e.g. 4-tert-butylbenzoic acid, adipic acid, diphenylacetic acid, sodium succinate or sodium benzoate; polymeric compounds, such as ionic copolymers (ionomers). Especially preferred are 1,3:2,4-bis(3',4'-dimethylbenzylidene)sorbitol, 1,3:2,4-di(paramethyl-dibenzylidene)sorbitol, and 1,3:2,4-di(benzylidene)sorbitol.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 41 -

12. Fillers and reinforcing agents, for example calcium carbonate, silicates, glass fibres, glass bulbs, asbestos, talc, kaolin, mica, barium sulfate, metal oxides and hydroxides, carbon black, graphite, wood flour and flours or fibers of other natural products, synthetic fibers.

13. Other additives, for example plasticisers, lubricants, emulsifiers, pigments, rheology additives, catalysts, flow-control agents, optical brighteners, flameproofing agents, antistatic agents and blowing agents.

14. Benzofuranones and indolinones, for example those disclosed in U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312; U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 or EP-A-0591102 or 3-[4-(2-acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one, 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]benzofuran-2-one, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-one], 5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-one, 3-(4-acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one, 3-(3,5-dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one, 3-(3,4-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one, 3-(2,3-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one.

The costabilizers are added, for example, in concentrations of 0.01 to 10%, relative to the total weight of the material to be stabilized and/or compatibilized.

Incorporation of component (b) and, if desired, further additives into the polymeric, organic material is carried out by known methods, for example before or during moulding or else by applying the dissolved or dispersed compounds to the polymeric, organic material, if appropriate with subsequent slow evaporation of the solvent. Component (b) can also be added to the materials to be stabilized in the form of a masterbatch or a colloidal sol or organosol containing for example 5 to 50 % by weight of component (b).

Component (b) can also be added before or during polymerisation or before crosslinking.

Component (b) can be incorporated into the material to be stabilized and/or compatibilized in pure form or encapsulated in waxes, oils or polymers.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 42 -

Component (b) can also be sprayed onto the material to be stabilized, compatibilized, flame-retarded and/or polymerized.

The materials thus treated as mentioned above can be used in various forms, for example as films, fibres, ribbons, moulded materials, profiles, coatings or as binders for paints, adhesives or cement.

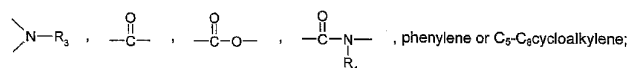
The invention also relates to novel products obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I



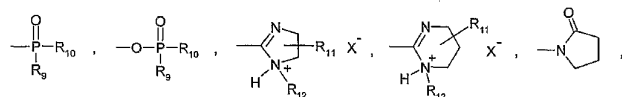
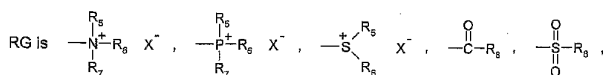
wherein

AD is an additive selected from the group of radical scavengers, hydroperoxide decomposers, UV-absorbers, light stabilizers, flame retardants or photoinitiators,

L is a direct bond, $\text{---R}_1\text{---O---}$ or $\text{---R}_2\text{---C(=O)---}$ with the proviso that the oxygen atom is attached to AD; $\text{C}_1\text{---C}_{25}$ alkylene, $\text{C}_{22}\text{---C}_{25}$ alkylene interrupted by ---O--- , ---S--- , ---SO--- , $\text{---SO}_2\text{---}$,



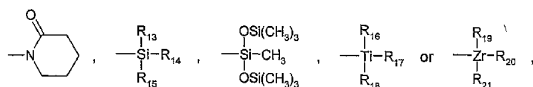
or a block-graft copolymer,



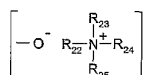
WO 03/002652

PCT/EP02/06848

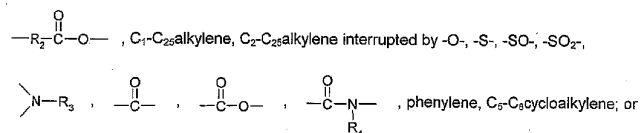
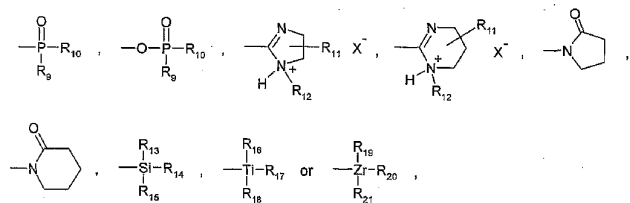
- 43 -



wherein

 R_1 is C_1 - C_{18} alkylene, R_2 is a direct bond or C_1 - C_{18} alkylene, R_3 is hydrogen or C_1 - C_8 alkyl, R_4 is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl, R_5 , R_6 and R_7 are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{28} alkyl, phenyl or C_1 - C_{28} phenylalkyl, R_8 , R_9 and R_{10} are each independently of the others hydroxyl, $\left[-O^- \frac{1}{r} M^{r+} \right]$ or R_{11} is hydrogen or C_1 - C_{28} alkyl, R_{12} is hydrogen or C_1 - C_{28} alkyl, C_3 - C_{28} alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by $\text{>N}-R_3$; or C_2 - C_{24} alkenyl, R_{13} , R_{14} and R_{15} are each independently of the others halogen, amino, C_1 - C_{28} alkoxy or C_1 - C_{28} alkyl, with the proviso that at least one radical of R_{13} , R_{14} and R_{15} is different from C_1 - C_{28} alkyl, R_{16} , R_{17} and R_{18} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy or C_2 - C_{28} alkanoyloxy, R_{19} , R_{20} and R_{21} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_{28} alkanoyloxy or benzoyloxy, R_{22} , R_{23} , R_{24} and R_{25} are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{28} alkyl or hydroxyl-substituted C_2 - C_{24} alkyl, M is a r -valent metal cation, X^- is fluoride, chloride, bromide, iodide, nitrite, nitrate, hydroxide, acetate, hydrogen sulfate, sulfate, methyl sulfate or mixtures thereof, and

Of special interest of novel products obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I are those, wherein
AD is an additive selected from the group of radical scavengers, hydroperoxide decomposers, UV-absorbers, light stabilizers, flame retardants or photoinitiators,
L is a direct bond, —R—O— with the proviso that the oxygen atom is attached to AD,


$$\text{RG is } \begin{array}{c} \text{R}_5 \\ | \\ -\text{N}^+-\text{R}_6 \\ | \\ \text{R}_7 \end{array} \text{X}^-, \quad \begin{array}{c} \text{R}_5 \\ | \\ -\text{P}^+-\text{R}_6 \\ | \\ \text{R}_7 \end{array} \text{X}^-, \quad \begin{array}{c} \text{R}_5 \\ \diagup \\ -\text{S}^+ \\ \diagdown \\ \text{R}_6 \end{array} \text{X}^-, \quad \text{C}=\text{O}-\text{R}_8, \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{S}-\text{R}_8 \\ || \\ \text{O} \end{array}$$


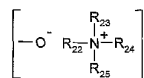
R₁ is C₁-C₁₈alkylene,
R₂ is a direct bond or C₁-C₁₈alkylene,
R₃ is hydrogen or C₁-C₈alkyl,
R₄ is hydrogen or C₁-C₄alkyl,
R₅, R₆ and R₇ are each independently of the others hydrogen, C₁-C₂₈alkyl, phenyl or C₇-C₂₅phenylalkyl,

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 45 -

R_9 , R_9 and R_{10} are each independently of the others hydroxyl, $\left[-O^- \frac{1}{r} M^{r+} \right]$ or



R_{11} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl,

R_{12} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl, C_3 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by $\text{>N}-R_3$; or

C_2 - C_{24} alkenyl,

R_{13} , R_{14} and R_{15} are each independently of the others halogen, amino, C_1 - C_{25} alkoxy or C_1 - C_{25} alkyl, with the proviso that at least one radical of R_{13} , R_{14} and R_{15} is different from C_1 - C_{25} alkyl,

R_{16} , R_{17} and R_{18} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy or C_2 - C_{25} alkanoyloxy,

R_{19} , R_{20} and R_{21} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_{25} alkanoyloxy or benzoyloxy,

R_{22} , R_{23} , R_{24} and R_{25} are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{25} alkyl or hydroxyl-substituted C_2 - C_{24} alkyl,

M is a r -valent metal cation,

X is fluoride, chloride, bromide, iodide, nitrite, nitrate, hydroxide, acetate, hydrogen sulfate, sulfate, methyl sulfate or mixtures thereof, and

r is 1, 2 or 3.

Preferred groups of the novel products conform to the preferences given above for the compositions according to the invention.

The present invention further provides a process for stabilizing, flame-retarding and/or compatibilizing an organic material which is subject to oxidative, thermal or light-induced degradation, which comprises incorporating therein, or applying thereto, at least one product obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I.

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 46 -

The present invention also provides a process for photoinitiating in-situ polymerization or hardening of a pre-polymeric nanocomposite or sol to a nanocomposite material, which comprises incorporating therein, or applying thereto, at least one product obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I.

A further embodiment of the present invention is the use of a product obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I as stabilizer and/or flame-retarder and/or compatibilizer for organic materials which are subject to oxidative, thermal or light-induced degradation.

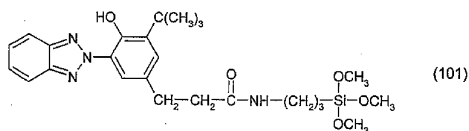
The present invention also provides the use of a product obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I as photoinitiator for the in-situ polymerization or hardening of pre-polymeric nanocomposites or sols to nanocomposite materials.

The preferred products and organic materials for the process and use are the same as those for the compositions according to the invention.

The following Examples illustrate the invention in more detail. Parts or percentages are by weight.

Example 1: Product obtained by reacting a nano-scaled organophilic montmorillonite with a compound of the formula (101).

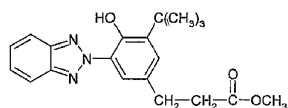
a) Preparation of the compound of the formula (101).



WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 47 -



Tinuvin 1130 (RTM)

35.3 g (0.10 mole) of Tinuvin 1130 (RTM, Ciba Specialty Chemicals Inc.), 21.5 g (0.12 mole) of 3-aminopropyl-trimethoxysilane and 0.50 g (2.0 mmole) of dibutyltin oxide are mixed and heated to 130°C. The formed methanol is distilled off during 5 hours. The excess 3-aminopropyl-trimethoxysilane is distilled off under reduced pressure using a vacuum rotary evaporator. The residue yields 50 g of the compound of the formula (101) as a clear yellow, viscous oil. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 1.49 (s, 9H, tert-butyl); 3.53 (s, 9H, Si(OCH₃)₃).

b) Product obtained by reacting a nano-scaled organophilic montmorillonite with a compound of the formula (101).

120 g of a nano-scaled organophilic montmorillonite [Nanomer[®] I.42E] is suspended in 2.4 l of ethanol (95 %) and heated under vigorous stirring to 75°C. Then, a solution of 4.2 g of the compound of the formula (101), prepared according to Example 1a, in 50 ml of ethanol is added dropwise during 10 minutes. Then the pH was adjusted with acetic acid (35 ml) to a pH of 5.3. The reaction mixture is refluxed for 24 hours. The reaction mixture is cooled to room temperature and the product isolated by filtration. The residue is washed with water and ethanol and afterwards dried under vacuum to a constant weight. The slightly yellowish powder (106 g) is homogenized in a mortar. It contains 3.2 % by weight of (2'-hydroxyphenyl)benzotriazol type UV absorber.

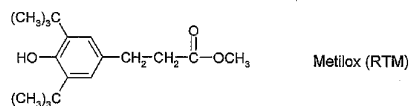
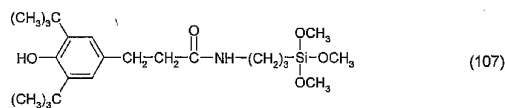
Example 2: Product obtained by reacting a nano-scaled organophilic montmorillonite with a compound of the formula (107).

a) Preparation of the compound of the formula (107).

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 48 -



29.3 g (0.10 mole) of Metilox (RTM, Ciba Specialty Chemicals Inc.), 21.5 g (0.12 mole) of 3-aminopropyl-trimethoxysilane and 0.5 g (2.0 mmole) of dibutyltin oxide are mixed and heated to 130°C. The formed methanol is distilled off during 2 hours. The excess 3-aminopropyl-trimethoxysilane is distilled off under reduced pressure using a vacuum rotary evaporator. The residue yields 43 g of the compound of the formula (107) as a slightly yellowish, viscous oil. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 1.43 (s, 18H, tert-butyl); 3.54 (s, 9H, Si(OCH₃)₃).

b) Product obtained by reacting a nano-scaled organophilic montmorillonite with a compound of the formula (107).

120 g of a nano-scaled organophilic montmorillonite [Nanomer I.42E (RTM)] is suspended in 2.4 l of ethanol (95 %) and heated under vigorous stirring to 75°C. Then, a solution of 4.2 g of the compound of the formula (107), prepared according to Example 2a, in 50 ml of ethanol is added dropwise during 10 minutes. The pH is adjusted to 5.3 with acetic acid (33 ml). The suspension is then heated at reflux for 24 hours. Then the reaction mixture is cooled to room temperature, and after standing for 20 minutes the ethanol is decanted. After washing the precipitated product with ethanol and water it is isolated by filtration and dried in an oven at 80°C till constant weight. The slightly yellowish powder (106 g) is homogenized in a mortar and contains 3.1 % by weight of phenolic antioxidant.

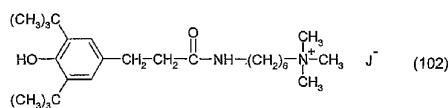
Example 3: Product obtained by reacting a nano-scaled organophilic montmorillonite with a compound of the formula (102).

WO 03/002652

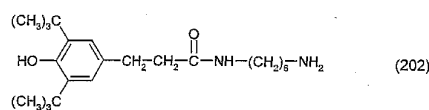
PCT/EP02/06848

- 49 -

a) Preparation of the compound of the formula (102).



116.2 (1.0 mole) of 1,6-diaminohexane are dissolved in 200 ml of toluene. Then a solution of 58.4 g (0.20 mole) of Metilox (RTM, Ciba Specialty Chemicals Inc.) in 100 ml of toluene is added within 5 hours while toluene and generated methanol are continuously distilled off at an inner temperature of approximately 160°C. The reaction mixture is heated for another 14 hours at a bath temperature of 170°C, with methanol and a part of 1,6-diaminohexane distilling. Then the remaining excess of 1,6-diaminohexane is distilled off under reduced pressure. The residue is dissolved in 200 ml of toluene and washed with water. The organic phase is concentrated at reduced pressure using a vacuum rotary evaporator. 61 g of a clear, viscous oil is chromatographically purified on silicagel to yield 33 g of a white solid (yield 44 %) of formula (202) with mp 102 - 104°C (beside 5.1 g of the bisphenolic product as a white solid with mp 157 - 158°C). Analysis, calculated: C 73.36; H 10.71; N 7.44 %. Analysis, found: C 73.12; H 10.53; N 7.34 %.



3.8 g (0.010 mole) of the compound of the formula (202) is added to a solution of 7.1 g (0.020 mole) of sodium carbonate in 14 ml of water. After the addition of 10 g (0.070 mole) of methyl iodide the reaction mixture is refluxed at 45°C for 6 hours. The reaction mixture is cooled and the excess methyl iodide distilled off under reduced pressure using a vacuum rotary evaporator. The residue is dissolved with dichloromethane. The organic phase is washed with water, filtered and concentrated using a vacuum rotary evaporator. The residue is suspended in 50 ml of hexane. The product is collected by filtration and dried under

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 50 -

reduced pressure at 70°C to yield 4.7 g (85 %) of the compound of the formula (102), m.p. 123 - 130°C.

b) Product obtained by reacting a nano-scaled organophilic montmorillonite with a compound of the formula (102).

To vigorously stirred solution of 3.5 g (0.0064 mole) of the compound of the formula (102) in 1200 ml of ethanol (95 %) is added 120 g of a nano-scaled organophilic montmorillonite [Nanomer L42E (RTM)]. The suspension is then heated at reflux for 2 hours. The reaction mixture is cooled to room temperature and the product is isolated by filtration. The residue is washed twice with 200 ml of ethanol, twice with 200 ml of water and then dried in an oven at 90°C for 24 hours. The off-white powder (111.5 g) is homogenized in a mortar and contains 2.3 % by weight of phenolic antioxidant.

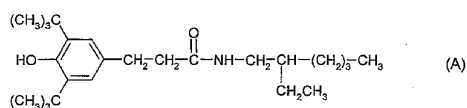
Example 4: Stabilization of polyamide.

2 kg of unstabilized polyamide 6.6 granules [Zytel 101L (RTM) of Du Pont] is dried under vacuum at 80°C over night. The nano-scaled fillers are dried at 80°C for 4 hours. 102 g (5% by weight) of the nano-scaled fillers are then dry blended with the polyamide 6.6 and compounded in a twin-screw extruder (type Berstorff) at a maximum of 300°C and then pelletized. The granules obtained are injection moulded in an injection moulding apparatus at a maximum of 240°C to 2 mm thick plaques. These plaques are aged in a circulating air oven at 150°C. The yellowness index (YI) of these plaques is determined in accordance with ASTM D 1925-70 as a function of oven ageing time. Low YI values denote little discoloration, high YI values strong discoloration of the plaques. The less discoloration, the more effective the additive functionalized nano-scaled filler. The results are compiled in Table 1.

Table 1:

Example	Nano-scaled filler	Yellowness Index after oven ageing at 150°C (28 days)
4a ^{a)}	100.0 g Nanomer 1.42E (RTM) ^{d)} 2.0 g compound A ^{d)}	18.8
4b ^{b)}	40.0 g Nanomer 1.42E (RTM) ^{d)} 62.0 g Product of Example 2b	15.6
4c ^{b)}	3.0 g Nanomer 1.42E (RTM) ^{d)} 100.0 g Product of Example 3b	14.6

- a) Comparison Example.
 b) Example of this invention.
 c) Nanomer 1.42E (RTM) is a nano-scaled organophilic montmorillonite.
 d) Compound A is an antioxidant which does not possess a RG (reactive group) and therefore does not react with the nano-scaled filler.



It has to be noted that the amount of antioxidant in Examples 4a, 4b and 4c is identical. In the comparison Example 4a, 2 g of the compound of formula A which does not possess a reactive group was added to 100 g of the pure nano-scaled filler [Nanomer 1.42E (RTM)]. In Examples 4b and 4c the used amount of the product of Examples 2b and 3b is such that that the antioxidant content corresponds to the amount of antioxidant used in the comparative Example 3a.

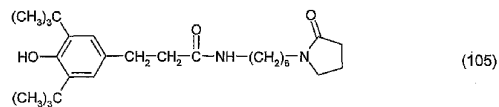
Examples A - D disclose the preparation of further compounds of the formula I which are useful as starting materials for the preparation of component (b) of the instant invention.

WO 03/002652

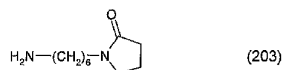
PCT/EP02/06848

- 52 -

Example A: Preparation of the compound of the formula (105).



a) Preparation of the compound of the formula (203).



25.8 g (0.3 mol) γ -butyrolactone and 105 g (0.9 mol) of 1,6-diaminohexane are diluted with 45 g of tetrahydronaphthalene. The suspension is heated to 200°C. Then the clear and colorless solution is stirred at 185 to 200°C for another 24 hours at reflux. Then tetrahydronaphthalene and excess of 1,6-diaminohexane is distilled off under reduced pressure. 17 g (31 %) of a clear colorless oil is distilled at 190°C under reduced pressure (ca. 0.05 mbar) to give the compound of the formula (203).

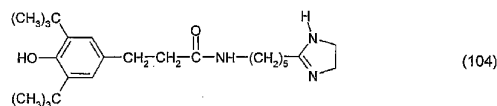
b) A mixture of 14.6 g (0.05 mol) of Metilox (RTM, Ciba Specialty Chemicals Inc.), 11.0 g (0.06 mol) of the compound of the formula (203) [prepared according to Example Aa] and 0.25 g dibutyl tin oxide is heated to 130°C and methanol is distilled off continuously. Within 5 hours all the Metilox has reacted. The raw product is a transparent, yellow melt. It is chromatographically purified on silicagel to yield 14 g (63 %) of the compound of the formula (105) as clear, colorless, highly viscous liquid. Analysis, calculated: C 72.93; H 9.97; N 6.30%. Analysis, found: C 72.70%; H 9.95; N 6.12%.

Example B: Preparation of the compound of the formula (104).

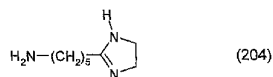
WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 53 -



a) Preparation of the compound of the formula (204).



To a suspension of 33.9 g (0.3 mol) of 6-caprolactame and 20.0 g (0.33 mol) of ethylene diamine is added ca. 30 g of gaseous HCl within 1.5 hours. Without heating, the temperature raises from room temperature to 160°C. After heating to 200°C for 15 minutes addition of HCl is stopped. Then, at 230°C and slightly reduced pressure (ca. 200 mbar) 2.4 g of water is separated (50 %). Cooling the raw product to 100°C leaves a glassy mass. Addition of 30 ml of hot water leads to a clear solution. After cooling to 10°C 80 g of NaOH (45 % solution) is added within 10 minutes. The clear solution with some precipitate is concentrated to dryness. The resulting yellow oil with some white solid particles is re-dissolved/suspended and stirred in 200 ml ethanol, then filtered and reconcentrated to give a highly viscous oil. Distillation of the raw-product (ca. 120°C/0.03 mmbar) yields 15.7 g 34 % of the compound of the formula (204), white solid, mp 78 - 80°C. Analysis, calculated: C 61.90; H 11.04; N 27.07%. Analysis, found: C 61.77; H 10.87; N 26.74%.

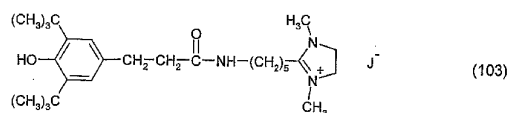
b) A mixture of 14.6 g (50 mmol) Metilox (RTM, Ciba Specialty Chemicals Inc.), 7.8 g (50 mmol) of the product from example Ba and 0.25 g dibutyl tin oxide is heated to 140°C and methanol is distilled off continuously. Within 4 hours all the Metilox has reacted. The raw-product is a very viscous yellow oil. Purification by column chromatography on silicagel yields as the main product 13.4 g (85 %) of the compound of the formula (104) as highly viscous yellowish oil. Analysis, calculated: C 72.07; H 10.16; N 10.09%. Analysis, found: C 70.36; H 9.90; N 9.59% (some methanol present according to ¹H-NMR spectra).

Example C: Preparation of the compound of the formula (103).

WO 03/002652

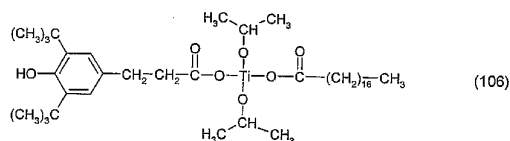
PCT/EP02/06848

- 54 -



To a solution of 1.6 g sodium carbonate (15 mmol) in 10 ml water is added 10.6 g (75 mmol) methyl iodide and 6.2 g (15 mmol) of the compound of the formula (104) [prepared according to Example Bb]. The reaction mixture is heated to reflux temperature (45°C) for 6 hours. Then the excess of methyl iodide is distilled off. The residue is dissolved in 50 ml dichloromethane. This solution is washed with some water, filtered and concentrated under reduced pressure. The highly viscous yellow oil crystallizes from 100 ml hexane over night and yields 7.4 g (86 %) of the compound of the formula (103) as a yellowish solid. Analysis, calculated: C 56.64; H 8.27; N 7.34; I 22.16%. Analysis, found: C 56.36; H 8.12; N 6.95; I 21.35 %.

Example D: Preparation of the compound of the formula (106).



To a solution of 2.9 g (10 mmol) tetraisopropyl orthotitanate in 5 ml toluene is added 2.8 g (10 mmol) of 'Metilox acid' (the corresponding carboxylic acid of Metilox). The suspension is heated to 40°C for 30 minutes. Then 2.9 g of stearic acid is added and the clear solution is heated to 60°C for another hour. The reaction mixture is concentrated in vacuo and dried at 80°C/0.05 mbar to yield 7.0 g (96 %) of the compound of formula (106) as a clear orange viscous oil. Analysis, calculated: C 67.56; H 10.51; Ti 6.57%. Analysis, found: C 67.45; H 9.96; Ti 7.41%.

What is claimed is:

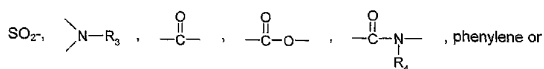
1. A composition comprising
 - a) an organic material subject to oxidative, thermal or light-induced degradation, and
 - b) at least one product obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I



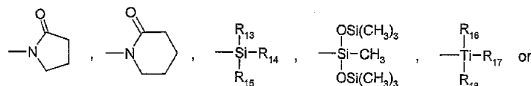
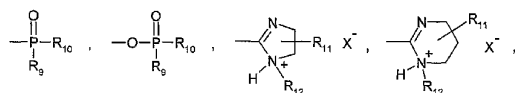
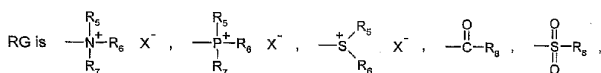
wherein

AD is an additive selected from the group of radical scavengers, hydroperoxide decomposers, UV-absorbers, light stabilizers, flame retardants or photoinitiators.

L is a direct bond, —R₁O— or —R₂C(=O)O— with the proviso that the oxygen atom is attached to AD; C₁-C₂₂alkylene, C₂-C₂₂alkylene interrupted by -O-, -S-, -SO-, -



C₅-C₈cycloalkylene; or a block-graft copolymer,



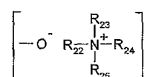
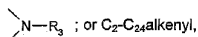
WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 56 -



wherein

 R_1 is C_1 - C_{18} alkylene, R_2 is a direct bond or C_1 - C_{18} alkylene, R_3 is hydrogen or C_1 - C_8 alkyl, R_4 is hydrogen or C_1 - C_8 alkyl, R_5 , R_6 and R_7 are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{25} alkyl, phenyl or C_7 - C_{25} phenylalkyl, R_8 , R_9 and R_{10} are each independently of the others hydroxyl, $\left[-O^- \frac{1}{r} M^{r+} \right]$ or R_{11} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl, R_{12} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl, C_3 - C_{26} alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by R_{13} , R_{14} and R_{15} are each independently of the others halogen, amino, C_1 - C_{25} alkoxy or C_1 - C_{25} alkyl, with the proviso that at least one radical of R_{13} , R_{14} and R_{15} is different from C_1 - C_{25} alkyl, R_{16} , R_{17} and R_{18} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy or C_2 - C_{26} alkanoyloxy, R_{19} , R_{20} and R_{21} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_{26} alkanoyloxy or benzoyloxy, R_{22} , R_{23} , R_{24} and R_{25} are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{25} alkyl or hydroxyl-substituted C_2 - C_{24} alkyl, M is a r -valent metal cation, X^- is fluoride, chloride, bromide, iodide, nitrite, nitrate, hydroxide, acetate, hydrogen sulfate, sulfate, methyl sulfate or mixtures thereof, and

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 57 -

r is 1, 2 or 3.

2. A composition according to claim 1, wherein

AD is an additive selected from the group of radical scavengers, hydroperoxide decomposers, UV-absorbers, light stabilizers, flame retardants or photoinitiators,

L is a direct bond, $\text{—R}_1\text{—O—}$ with the proviso that the oxygen atom is attached to AD, $\text{—R}_2\text{—C(=O)—}$, $\text{C}_1\text{—C}_{25}\text{alkylene}$, $\text{C}_{22}\text{—C}_{25}\text{alkylene}$ interrupted by —O— , —S— , —SO— , $\text{—SO}_2\text{—}$, —N—R_3 , —C(=O)— , —C(=O)—O— , —C(=O)—N—R_4 , phenylene or $\text{C}_5\text{—C}_6\text{cycloalkylene}$;

or a maleic anhydride-grafted polypropylene,

RG is $\text{—N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-$, $\text{—P}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-$, $\text{—S}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-$, —C(=O)—R_6 , —S(=O)(=O)—R_6 , $\text{—P(=O)(R}_8\text{)—R}_{10}$, $\text{—O—P(=O)(R}_9\text{)—R}_{10}$, $\text{—N}^+\text{R}_{11}\text{R}_{12}\text{X}^-$, $\text{—N}^+\text{R}_{11}\text{R}_{12}\text{X}^-$, —N—C(=O)— —N—C(=O)— , $\text{—Si(R}_{13}\text{)(R}_{14}\text{)—R}_{15}$, $\text{—Ti(R}_{16}\text{)(R}_{17}\text{)—R}_{18}$ or $\text{—Zr(R}_{19}\text{)(R}_{20}\text{)—R}_{21}$,

wherein

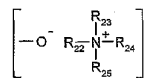
 R_1 is $\text{C}_1\text{—C}_{18}\text{alkylene}$, R_2 is a direct bond or $\text{C}_1\text{—C}_{18}\text{alkylene}$; R_3 is hydrogen or $\text{C}_1\text{—C}_6\text{alkyl}$, R_4 is hydrogen or $\text{C}_1\text{—C}_4\text{alkyl}$, R_5 , R_6 and R_7 are each independently of the others hydrogen, $\text{C}_1\text{—C}_{25}\text{alkyl}$, phenyl or $\text{C}_7\text{—C}_{25}\text{phenylalkyl}$,

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 58 -

R_8 , R_9 and R_{10} are each independently of the others hydroxyl, $\left[-O^- - \frac{1}{r} M^{r+} \right]$ or



R_{11} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl,

R_{12} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl, C_3 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >N-R_3 ; or

C_2 - C_{24} alkenyl,

R_{13} , R_{14} and R_{15} are each independently of the others halogen, amino, C_1 - C_{25} alkoxy or C_1 - C_{25} alkyl, with the proviso that at least one radical of R_{13} , R_{14} and R_{15} is different from C_1 - C_{25} alkyl,

R_{16} , R_{17} and R_{18} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy or C_2 - C_{25} alkanoyloxy,

R_{19} , R_{20} and R_{21} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_{25} alkanoyloxy or benzoyloxy,

R_{22} , R_{23} , R_{24} and R_{25} are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{25} alkyl or hydroxyl-substituted C_2 - C_{24} alkyl,

M is a r -valent metal cation,

X^- is fluoride, chloride, bromide, iodide, nitrite, nitrate, hydroxide, acetate, hydrogen sulfate, sulfate, methyl sulfate or mixtures thereof, and

r is 1, 2 or 3.

3. A composition according to claim 1, wherein component (a) is a pre-polymer for a nano-composite material.

4. A composition according to claim 1, wherein component (a) is a synthetic polymer.

5. A composition according to claim 1, wherein component (a) is a polyamide or a polyolefin.

6. A composition according to claim 1, wherein the filler is an organophilically modified natural or synthetic phyllosilicate or a mixture of such phyllosilicates.

WO 03/002652

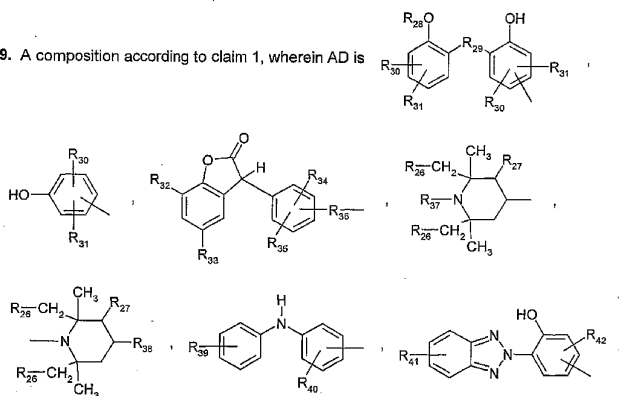
PCT/EP02/06848

- 59 -

7. A composition according to claim 1, wherein the filler is an organophilically modified montmorillonite, bentonite, beldellite, hectorite, saponite, nontronites, sauconite, vermiculite, ledikite, magadiite, kenyaite or stevensite.

8. A composition according to claim 1, wherein AD is an additive selected from the group of phenolic antioxidants, benzofuran-2-ones, sterically hindered amines, aminic antioxidants, 2-(2'-hydroxyphenyl)benzotriazoles, 2-hydroxybenzophenones, 2-(2-hydroxyphenyl)-1,3,5-triazines, phosphites, phosphonites, thioethers, benzophenones, α -activated acetophenones, bisacylphosphinoxides (BAPO), monoacylphosphinoxides (MAPO), alkoamines, thioxanthones, benzoin, benzil ketals, benzoin ethers, α -hydroxy-alkylphenones or α -aminoalkylphenones.

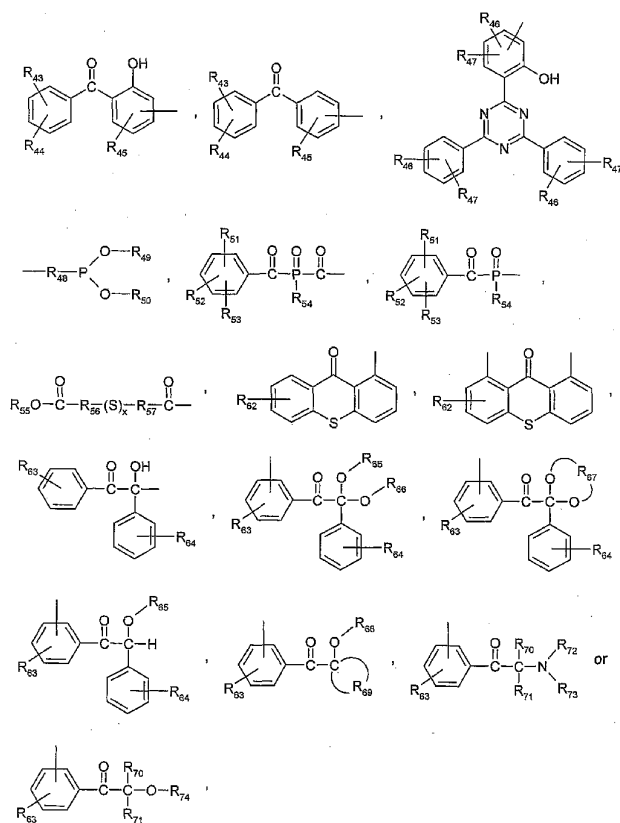
9. A composition according to claim 1, wherein AD is



WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 60 -



wherein

R₂₅ is hydrogen or methyl,

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 61 -

R₂₇ is hydrogen or methyl,

R₂₈ is hydrogen or $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$,

R₂₉ is C₁–C₄alkylene,

R₃₀ and R₃₁ are each independently of the other hydrogen, C₁–C₁₈alkyl, C₇–C₉phenylalkyl, phenyl or C₅–C₉cycloalkyl,

R₃₂ and R₃₃ are each independently of the other hydrogen, C₁–C₁₈alkyl, C₇–C₉phenylalkyl, phenyl or C₅–C₉cycloalkyl,

R₃₄ and R₃₅ are each independently of the other hydrogen, halogen, C₁–C₄alkyl, –CN, trifluoromethyl or C₁–C₄alkoxy,

R₃₆ is a direct bond or –O–,

R₃₇ is hydrogen, –O*, C₁–C₂₅alkyl, C₂–C₂₀alkenyl, C₂–C₂₀alkinyl, C₁–C₂₀alkoxy, C₅–C₁₂cycloalkoxy, C₇–C₂₅aralkoxy, C₆–C₁₂aryloxy, C₇–C₉phenylalkyl, C₅–C₁₂cycloalkyl, phenyl, naphthyl, hydroxyethyl, C₂–C₂₅alkanoyl, benzoyl, naphthoyl or C₂–C₂₀alkoxyalkanoyl,

R₃₈ is hydrogen or an organic radical,

R₃₉ and R₄₀ are each independently of the other hydrogen, C₁–C₁₈alkyl, C₇–C₉phenylalkyl or phenyl,

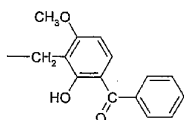
R₄₁ is hydrogen, halogen or C₁–C₁₈alkyl,

R₄₂ is hydrogen, C₁–C₁₈alkyl or C₇–C₉phenylalkyl,

R₄₃ and R₄₄ are each independently of the other hydrogen, C₁–C₁₈alkyl, C₁–C₁₈alkoxy,

di(C₁–C₄alkyl)amino, hydroxyl or $\text{—O—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH—CH}_2$,

R₄₅ is hydrogen, C₁–C₁₈alkyl, C₁–C₁₈alkoxy or



R₄₆ and R₄₇ are each independently of the other hydrogen, hydroxyl, C₁–C₁₈alkyl, phenyl, C₁–C₁₈alkoxy or C₇–C₉phenylalkyl,

R₄₈ is a direct bond or oxygen,

R₄₉ and R₅₀ are each independently of the other C₁–C₁₈alkyl, C₇–C₉phenylalkyl, cyclohexyl, phenyl, or phenyl substituted by 1 to 3 alkyl radicals having in total 1 to 18 carbon atoms,

R₅₁, R₅₂ and R₅₃ are each independently of the others hydrogen, halogen C₁–C₄alkyl or C₁–C₄alkoxy,

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 62 -

R_{64} is C_1 - C_{20} alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, C_7 - C_9 phenylalkyl or phenyl,
 R_{65} is C_1 - C_{25} alkyl,
 R_{66} is methylene or ethylene,
 R_{67} is methylene or ethylene,
 R_{68} is hydrogen or C_1 - C_{18} alkyl,
 R_{69} and R_{70} are each independently of the other hydrogen, C_1 - C_{18} alkyl, C_1 - C_{18} alkoxy,
 C_1 - C_{24} alkylthio, morpholinyl, C_7 - C_9 phenylalkyl or phenyl,
 R_{71} and R_{72} are each independently of the other C_1 - C_{18} alkyl,
 R_{73} is C_2 - C_4 alkylene,
 R_{74} is hydrogen or C_1 - C_{18} alkyl,
 R_{75} is C_3 - C_7 alkylene,
 R_{76} and R_{77} are each independently of the other C_1 - C_8 alkyl or C_7 - C_9 phenylalkyl,
 R_{78} and R_{79} are each independently of the other C_1 - C_8 alkyl or R_{78} and R_{79} are together
 $-CH_2CH_2O-CH_2CH_2-$ thus forming with the nitrogen atom to which they are attached a
morpholinyl ring,
 R_{80} is hydrogen, C_1 - C_{18} alkyl or C_7 - C_9 phenylalkyl, and
 x is 1, 2 or 3.

10. A composition according to claim 1, wherein component (b) is present in an amount from 0.01 to 10 %, based on the weight of component (a).

11. A composition according to claim 1, wherein additional additives are present besides the components (a) and (b).

12. A composition according to claim 1, wherein the compound of the formula I is present in an amount of 5 to 50 % in a colloidal suspension of nano-scaled particles in a neutral, reactive or pre-polymeric organic diluent or monomer, or in a mixture thereof.

13. A product obtainable by reacting a nano-scaled filler with a compound of the formula I

AD-L-RG

(I)

wherein

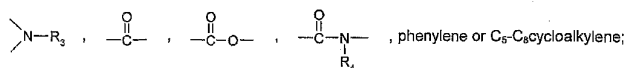
WO 03/002652

PCT/EP02/06848

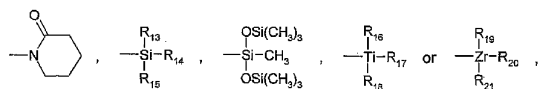
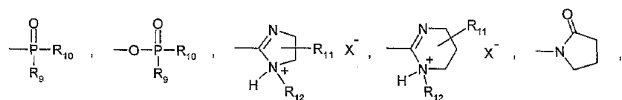
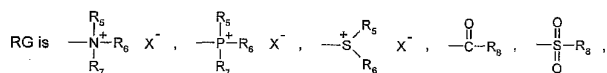
- 63 -

AD is an additive selected from the group of radical scavengers, hydroperoxide decomposers, UV-absorbers, light stabilizers, flame retardants or photoinitiators,

L is a direct bond, $-\text{R}_1-\text{O}-$ or $-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ with the proviso that the oxygen atom is attached to AD; C_1-C_{25} alkylene, C_2-C_{25} alkylene interrupted by $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$,



or a block-graft copolymer,



wherein

R_1 is C_1-C_{18} alkylene,

R_2 is a direct bond or C_1-C_{18} alkylene,

R_3 is hydrogen or C_1-C_8 alkyl,

R_4 is hydrogen or C_1-C_4 alkyl,

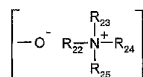
R_5 , R_6 and R_7 are each independently of the others hydrogen, C_1-C_{25} alkyl, phenyl or C_7-C_{25} phenylalkyl,

R_8 , R_9 and R_{10} are each independently of the others hydroxyl, $\left[-\text{O}^- \frac{1}{r} \text{M}^{r+} \right]$ or

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 64 -



R_{11} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl,

R_{12} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl, C_3 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >N-R_3 ; or

C_2 - C_{24} alkenyl,

R_{13} , R_{14} and R_{15} are each independently of the others halogen, amino, C_1 - C_{25} alkoxy or C_1 - C_{25} alkyl, with the proviso that at least one radical of R_{13} , R_{14} and R_{15} is different from C_1 - C_{25} alkyl,

R_{16} , R_{17} and R_{18} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy or C_2 - C_{28} alkanoyloxy, R_{19} , R_{20} and R_{21} are each independently of the others C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_{28} alkanoyloxy or benzoyloxy,

R_{22} , R_{23} , R_{24} and R_{25} are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{25} alkyl or hydroxyl-substituted C_2 - C_{24} alkyl,

M is a r -valent metal cation,

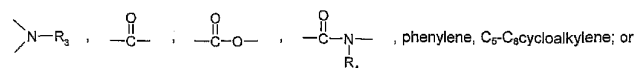
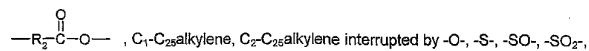
X is fluoride, chloride, bromide, iodide, nitrite, nitrate, hydroxide, acetate, hydrogen sulfate, sulfate, methyl sulfate or mixtures thereof, and

r is 1, 2 or 3.

14. A product according to claim 13, wherein

AD is an additive selected from the group of radical scavengers, hydroperoxide decomposers, UV-absorbers, light stabilizers, flame retardants or photoinitiators,

L is a direct bond, $-R_1-O-$ with the proviso that the oxygen atom is attached to AD,

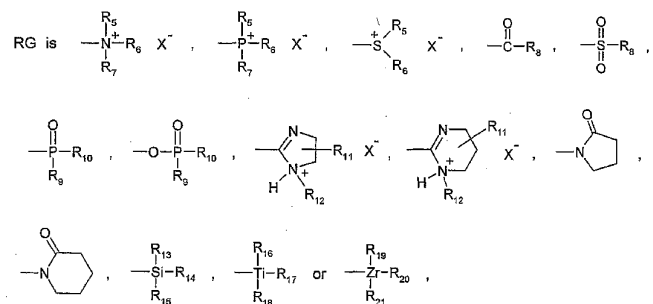


a maleic anhydride-grafted polypropylene,

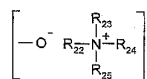
WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 65 -



wherein

 R_1 is C_1 - C_{18} alkylene, R_2 is a direct bond or C_1 - C_{18} alkylene, R_3 is hydrogen or C_1 - C_8 alkyl, R_4 is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl, R_5 , R_6 and R_7 are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{25} alkyl, phenyl or C_7 - C_{25} phenylalkyl, R_8 , R_9 and R_{10} are each independently of the others hydroxyl, $\left[-O^- \frac{1}{r} M^{r+} \right]$ or R_{11} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl, R_{12} is hydrogen or C_1 - C_{25} alkyl, C_3 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ N-R_3 \end{array}$; or C_2 - C_{24} alkenyl, R_{13} , R_{14} and R_{15} are each independently of the others halogen, amino, C_1 - C_{25} alkoxy or C_1 - C_{25} alkyl, with the proviso that at least one radical of R_{13} , R_{14} and R_{15} is different from C_1 - C_{25} alkyl,

WO 03/002652

PCT/EP02/06848

- 66 -

R₁₆, R₁₇ and R₁₈ are each independently of the others C₁-C₁₂alkoxy or C₂-C₂₆alkanoyloxy, R₁₉, R₂₀ and R₂₁ are each independently of the others C₁-C₁₂alkoxy, C₂-C₂₆alkanoyloxy or benzoyloxy,

R₂₂, R₂₃, R₂₄ and R₂₅ are each independently of the others hydrogen, C₁-C₂₆alkyl or hydroxyl-substituted C₂-C₂₆alkyl,

M is a r-valent metal cation,

X⁻ is fluoride, chloride, bromide, iodide, nitrite, nitrate, hydroxide, acetate, hydrogen sulfate, sulfate, methyl sulfate or mixtures thereof, and

r is 1, 2 or 3.

15. A process for stabilizing, flame-retarding and/or compatibilizing an organic material which is subject to oxidative, thermal or light-induced degradation, which comprises incorporating therein, or applying thereto, at least one component (b) according to claim 1.

16. A process for photoinitiating in-situ polymerization or hardening of a pre-polymeric nanocomposite or sol to a nanocomposite material, which comprises incorporating therein, or applying thereto, at least one component (b) according to claim 1.

17. Use of the component (b) according to claim 1 as stabilizer and/or flame-retarder and/or compatibilizer for organic materials which are subject to oxidative, thermal or light-induced degradation.

18. Use of the component (b) according to claim 1 as photoinitiator for the in-situ polymerization or hardening of pre-polymeric nanocomposites or sols to nanocomposite materials.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In tional Application No PCT/EP 02/06848
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K13/02 // (C08K13/02, 5:00, 3:00)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPC-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 096 781 A (VIEIRA ERIC ET AL) 17 March 1992 (1992-03-17) column 7, line 1-15 column 23, line 7 column 24, line 50 column 30, line 16-18	1-5,8,9, 11,13-18
Y	US 4 467 061 A (YAMAMOTO NOBORU ET AL) 21 August 1984 (1984-08-21) claims 1,4-6	1-18
Y	GB 2 247 681 A (ECC INT LTD) 11 March 1992 (1992-03-11) claims 1-10,13,14	1-18
A	EP 0 732 361 A (NIPPON OIL CO LTD) 18 September 1996 (1996-09-18) claims 1,7	1-18
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *B* earlier document but published on or after the international filing date *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but after the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and said to conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 November 2002		Date of mailing of the international search report 15/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Authorized officer Rose, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In tional Application No PCT/EP 02/06848
C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 810 259 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;BAYER AG (DE)) 3 December 1997 (1997-12-03) claims 1,2	1-18
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199024 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1990-181491 XP002219226 & JP 02 117934 A (SUMITOMO CHEM IND KK), 2 May 1990 (1990-05-02) abstract	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT					International Application No	
Information on patent family members					PCT/EP 02/06848	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US 5096781	A	17-03-1992	BR	8906545 A	04-09-1990	
			CA	2005651 A1	19-06-1990	
			CN	1043728 A	11-07-1990	
			EP	0374751 A2	27-06-1990	
			JP	2222457 A	05-09-1990	
US 4467061	A	21-08-1984	JP	1708800 C	11-11-1992	
			JP	58113236 A	06-07-1983	
			JP	63006100 B	08-02-1988	
GB 2247681	A	11-03-1992	NONE			
EP 0732361	A	18-09-1996	JP	8245944 A	24-09-1996	
			DE	69604519 D1	11-11-1999	
			DE	69604519 T2	13-01-2000	
			EP	0732361 A1	18-09-1996	
			US	5627227 A	06-05-1997	
EP 0810259	A	03-12-1997	DE	19621308 A1	04-12-1997	
			EP	0810259 A1	03-12-1997	
JP 2117934	A	02-05-1990	JP	2621432 B2	18-06-1997	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 カメンツィン, ヒューゴ

スイス国、ツェーハー 3 0 1 4 ベルン、アルメンドシュトラッセ 1 5

(72)発明者 ヘルプスト, ハイנטツ

ドイツ国、7 9 5 4 1 レールラッハ、フリードリッヒシュトラッセ 2

(72)発明者 ヴンダーリッヒ, ヴィーブケ

イタリア国、イー 4 0 1 3 4 ボローニャ、ヴィア・ヴァルドッソーラ 2 8

Fターム(参考) 4J002 AA011 BB001 CL001 DJ006 FB086