(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3644715号
(P3644715)
(45)発行日　平成17年5月11日(2005.5.11)　(24)登録日　平成17年2月10日(2005.2.10)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08G 73/06　C08G 73/06
C07D 498/10　C07D 498/10　A

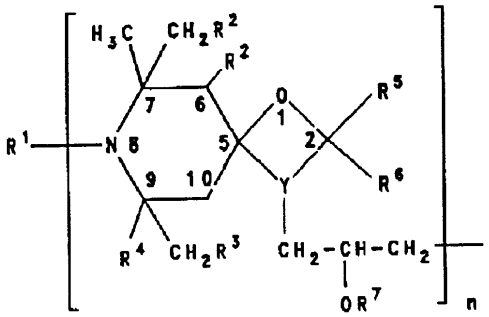
請求項の数 5　(全 23 頁)

(21)出願番号　特願平7-29845
(22)出願日　平成7年2月17日(1995.2.17)
(65)公開番号　特開平7-309945
(43)公開日　平成7年11月28日(1995.11.28)
審査請求日　平成13年9月14日(2001.9.14)
(31)優先権主張番号　P44 05 388:6
(32)優先日　平成6年2月19日(1994.2.19)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　597109656
クラリアント・ゲゼルシヤフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、６５９２９フランクフルト・アム・マイン、ブリユーニングストラーセ、５０
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100092244
弁理士　三原　恒男
(74)代理人　100093919
弁理士　奥村　義道
(72)発明者　カール・ガー
ドイツ連邦共和国、８９３４９　プルテンバッハ、ウアインベルクストラーセ、２
最終頁に続く

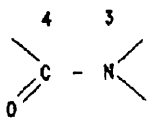
(54)【発明の名称】ポリアルキル－１－オキサ－ジアザスピロデカン化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式Ｉ
【化１】

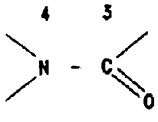


(Ｉ)

〔式中、ｎは１～５０の整数であり、
Ｙは式IIおよびIII
【化２】



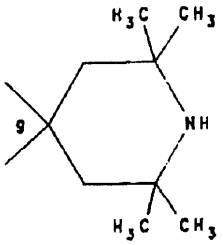
(II)



(III)

（両式中、指数３および４はジアザスピロデカン系の環位を示しておりそして窒素原子の一つの結合がプロピレン－２－オキシ基の一つのＣＨ2 に結合しており、
R^1 は水素原子、酸素原子、ＮＯ基、C_1 ～C_{12}－アルキル基、アリル基、C_1 ～C_{22}－アシル基、ベンジル基、C_1 ～C_{12}－アルキルオキシ基またはC_3 ～C_{12}－シクロアルコキシ基であり、
R^2 およびR^3 は互いに同じであって、水素原子またはC_1 ～C_5 －アルキル基であり、その際にR^4 はメチル基であり、または
R^2 は水素原子またはC_1 ～C_5－アルキル基であってそしてR^3 およびR^4 は、それらが結合する炭素原子と一緒になってC_5 －またはC_6 －シクロアルキル基または式

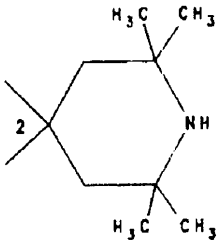
【化３】



で表される基を形成する。）

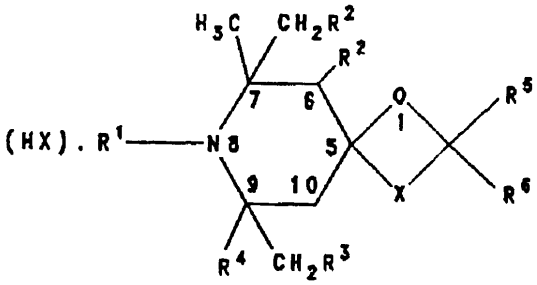
で表される基であり、
R^5 およびR^6 は互いに同じか異なり、水素原子、C_1 ～C_{30}－アルキル基、または塩素原子でもしくはC_1 ～C_4 －アルキル基で置換されているかまたは置換されていないC_7 ～C_{12}－フェニルアルキル基であるか、または
R^5 およびR^6 はそれらが結合する炭素原子と一緒に、４つまでのC_1 ～C_4 －アルキル基で置換されているかまたは置換されていないC_5 ～C_{18}－シクロアルキル基または式

【化４】



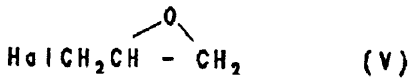
で表される基を形成し、
R^7 はｎ＝１の時に意味を有さず、その結果酸素原子は末端CH_2 基に結合してオキシラン環を形成しておるか、または
R^7 はｎ＞１の時に水素原子またはC_1 ～C_{22}－アシル基であるか、または末端モノマー単位において意味を有さず、その結果酸素原子は末端CH_2 基に結合してオキシラン環を形成している。〕
で表されるポリアルキル－１－オキサ－ジアザスピロデカン化合物を
式（IV）

【化５】



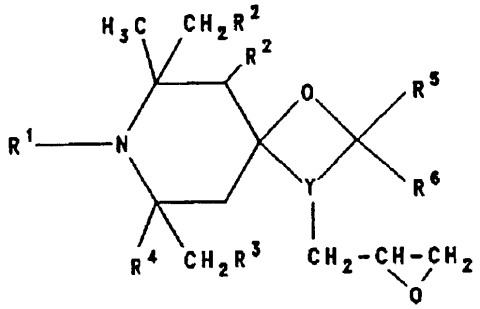
(IV)

〔式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6は上記の意味を有しそして（ＨＸ）は酸基である。〕
で表される化合物またはそれとプロトン酸との塩と
式（Ｖ）
【化６】



(V)

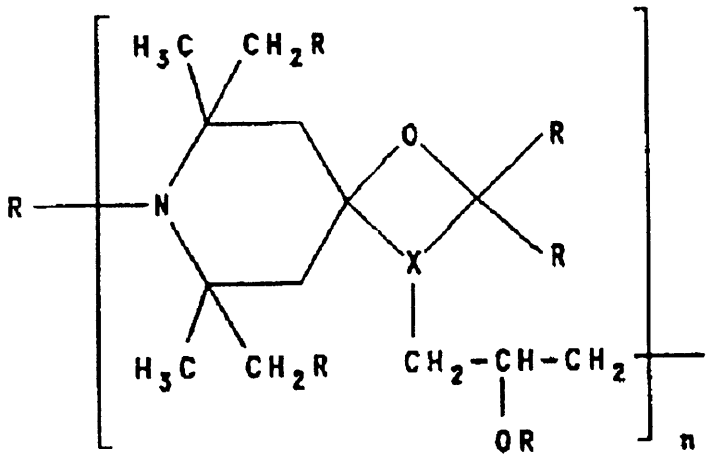
〔式中、Ｈａｌは塩素原子、臭素原子または沃素原子である。〕
で表されるエピハロヒドリンとを１：１～１：１０のモル比でアルカリ金属水酸化物の存在下に不活性有機溶剤中で９０～９５℃で相転移触媒なしで反応させそしてｎ＞１の場合には、得られる式（VI）
【化７】



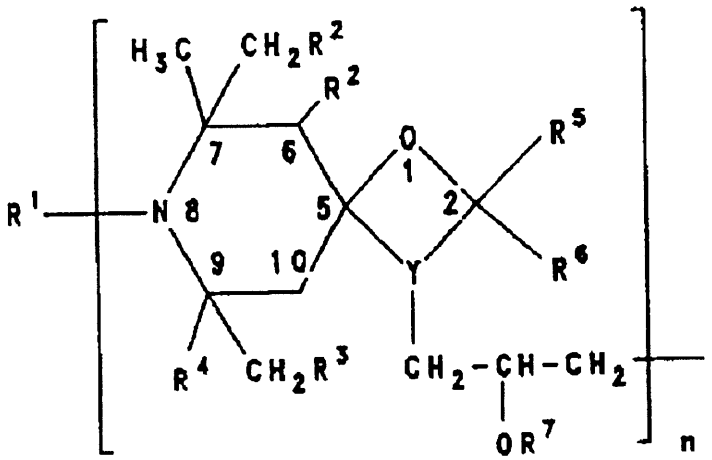
(VI)

〔式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6は上記の意味を有する。〕
で表されるエポキシ化合物を１００～２４０℃の温度に加熱することによって製造し、その際に式（IV）で表される化合物と式（Ｖ）で表される化合物との反応を、単独の触媒としての１～２０倍のモル量の固体アルカリ金属水酸化物または相応する量の固体アルカリ金属水酸化物と水との１：９～９：１の重量比の混合物の存在下に実施し、そして反応の終了後にこの混合物に二つの相を形成するのに十分な量の水を添加することを特徴とする、上記方法。
【請求項２】
使用される不活性溶剤がトルエンまたはキシレンである請求項１に記載の方法。
【請求項３】
固体状態または水と混合された水酸化ナトリウムを触媒として使用する請求項１に記載の方法。
【請求項４】
式IVの化合物が２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザ－２１－オキソ－ジスピロ－〔５，１，１１，２〕－ヘンエイコサンまたはその塩酸塩である請求項１に記載の方法。
【請求項５】
式Ｖの化合物がエピクロロヒドリンである請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】

【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、ポリマーのための高活性光安定剤として使用することができるポリアルキル－１－オキサ－ジアザスピロデカン化合物の製造方法に関する。
【０００２】
式
【０００３】
【化８】

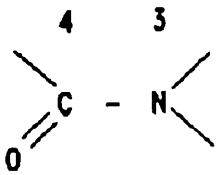


【０００４】
で表される化合物は公知である（ヨーロッパ特許第４０２，８８９号明細書参照）。これらの化合物の製造方法は、固体または水性のアルカリ金属水酸化物および補助的に相転移触媒の存在下に不活性溶剤中で合成を実施するものである。しかしながら相転移触媒の添加は、反応混合物を後処理する間に該触媒が廃水中に入り込み、環境を汚染するという欠点を有している。特に、殊に有効であると説明されている第四アンモニウム－またはホスホニウム－塩は殺菌作用を示しそして生物学的浄化装置で後処理することができないので、これら化合物は生物学的浄化装置に廃水を排出することを出来なくしている。それ故にこの廃水は特別な廃水として費用を掛けて廃棄処分しなければならない。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
それ故に本発明の課題は、環境に適合せずそして結果的に費用を掛けて廃水が廃棄処理されるという従来技術から公知の欠点を有しておらず、できるだけ短い反応時間内にできるだけ高い収率にて上記化合物を少なくとも同じ生成物品質にてもたらす方法を見出すことである。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者は、固体のまたは水性のアルカリ金属水酸化物を上記化合物の製造のための単独触媒として使用することおよび反応を９０～９５℃で実施した場合に、この課題が解決できることを見出した。
【０００７】
それ故に本発明は、式Ｉ
【０００８】
【化９】

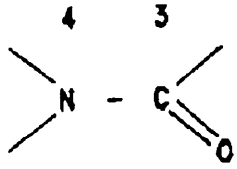


(I),

【０００９】
〔式中、ｎは１～５０の整数であり、
Ｙは式IIおよびIII
【００１０】
【化１０】

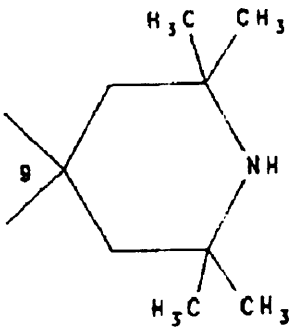


(II)



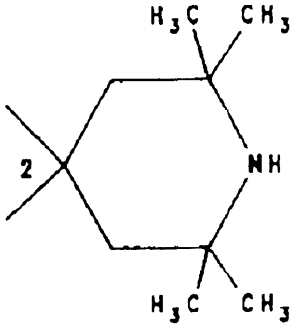
(III)

【００１１】
（両式中、指数３および４はジアザスピロデカン系の環位を示しておりそして窒素原子の一つの結合がプロピレン－２－オキシ基の一つのＣＨ$_2$ に結合しており、
Ｒ^1 は水素原子、酸素原子、ＮＯ基、Ｃ$_1$ ～Ｃ$_{12}$－アルキル基、アリル基、Ｃ$_1$ ～Ｃ$_{22}$－アシル基、ベンジル基、Ｃ$_1$ ～Ｃ$_{12}$－アルキルオキシ基またはＣ$_3$ ～Ｃ$_{12}$－シクロアルコキシ基であり、
Ｒ^2 およびＲ^3 は互いに同じであって、水素原子またはＣ$_1$ ～Ｃ$_5$ －アルキル基であり、その際にＲ^4 はメチル基であり、または
Ｒ^2 は水素原子またはＣ$_1$ ～Ｃ$_5$ －アルキル基であってそしてＲ^3 およびＲ^4 は、それらが結合する炭素原子と一緒になってＣ$_5$ －またはＣ$_6$ －シクロアルキル基または式
【００１２】
【化１１】

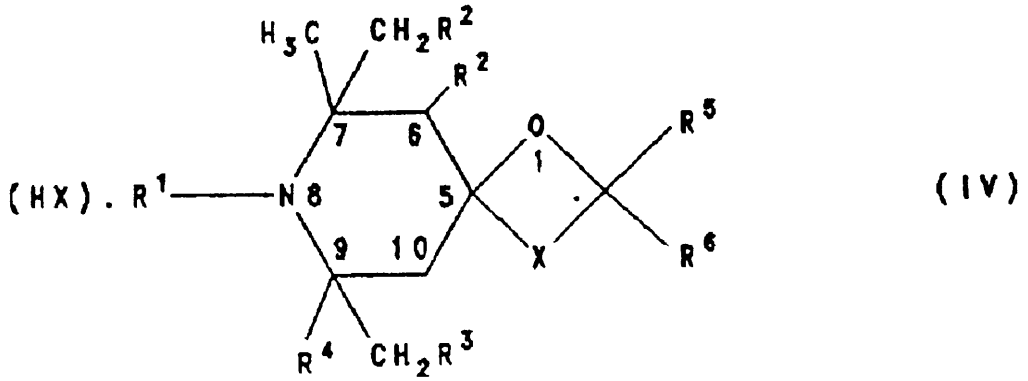


【００１３】
で表される基を形成する。）

で表される基であり、
R^5 およびR^6 は互いに同じか異なり、水素原子、C_1 ～C_{30}－アルキル基、または塩素原子でもしくはC_1 ～C_4 －アルキル基で置換されているかまたは置換されていないC_7 ～C_{12}－フェニルアルキル基であるかまたは
R^5 およびR^6 はそれらが結合する炭素原子と一緒に、４つまでのC_1 ～C_4 －アルキル基で置換されているかまたは置換されていないC_5 ～C_{18}－シクロアルキル基または式
【００１４】
【化１２】

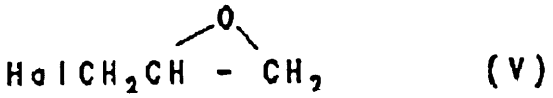


【００１５】
で表される基を形成し、
R^7 はｎ＝１の時に意味を有さず、その結果酸素原子は末端CH_2 基に結合してオキシラン環を形成しておるか、または
R^7 はｎ＞１の時に水素原子またはC_1 ～C_{22}－アシル基であるか、または末端モノマー単位において意味を有さず、その結果酸素原子は末端CH_2 基に結合してオキシラン環を形成している。〕
で表されるポリアルキル－１－オキサ－ジアザスピロデカン化合物を
式（IV)
【００１６】
【化１３】

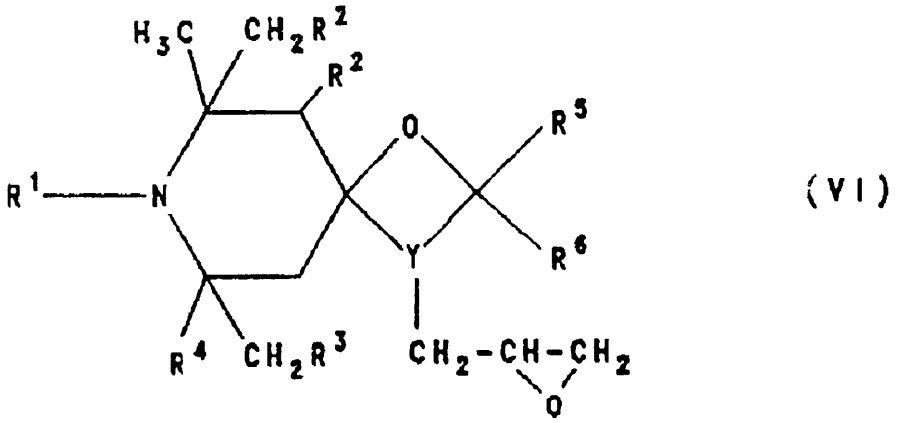


(IV)

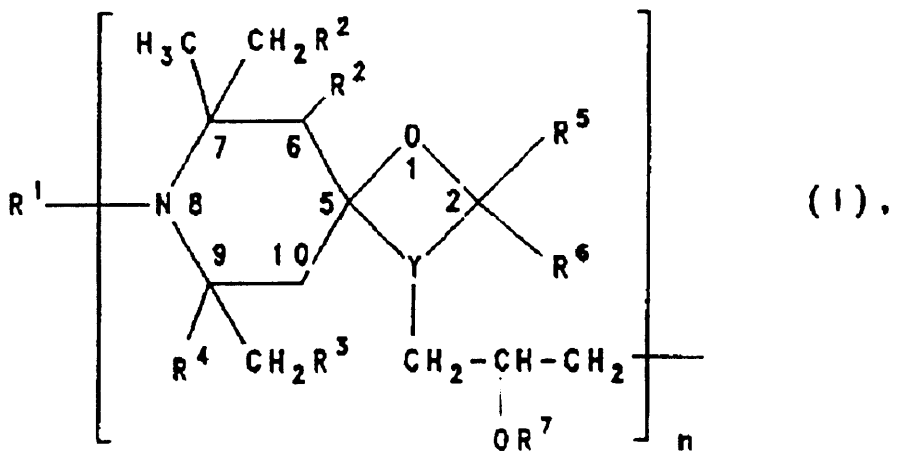
【００１７】
〔式中、R^1 、R^2 、R^3 、R^4 、R^5 およびR^6 は上記の意味を有しそして（ＨＸ）は酸基である。〕
で表される化合物またはそれとプロトン酸との塩と
式（Ｖ）
【００１８】
【化１４】



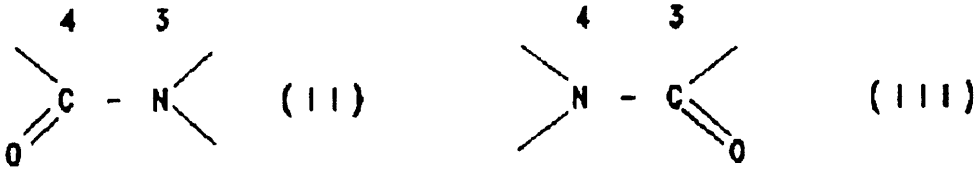
【００１９】
〔式中、Ｈａｌは塩素原子、臭素原子または沃素原子である。〕
で表されるエピハロヒドリンとを１：１～１：１０のモル比でアルカリ金属水酸化物の存在下に不活性有機溶剤中で反応させ、そしてｎ＞１の場合には、得られる式（VI）
【００２０】
【化１５】



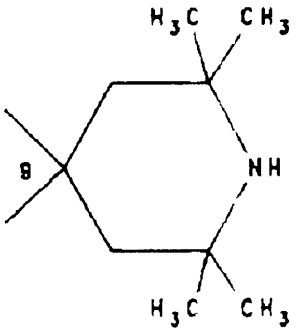
【００２１】
〔式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6は上記の意味を有する。〕
で表されるエポキシ化合物を１００～２４０℃の温度に加熱することによって製造する方法において、
式（IV）で表される化合物と式（Ｖ）で表される化合物との反応を単独の触媒としての１～２０倍のモル量の固体アルカリ金属水酸化物または相応する量の、固体アルカリ金属水酸化物と水との１：９～９：１の重量比の混合物の存在下に実施しそして反応の終了後にこの混合物に二つの相を形成するのに十分な量の水を添加することを特徴とする、上記方法に関する。
【００２２】
本発明で製造される式（Ｉ）
【００２３】
【化１６】



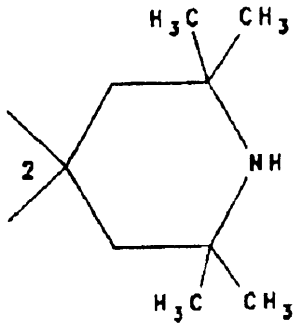
【００２４】
で表されるポリアルキル－１－オキサ－ジアザスピロデカン化合物において、
ｎは１～５０、好ましくは１～１５、特に１～７の整数であり、
Ｙは式IIおよびIII
【００２５】
【化１７】



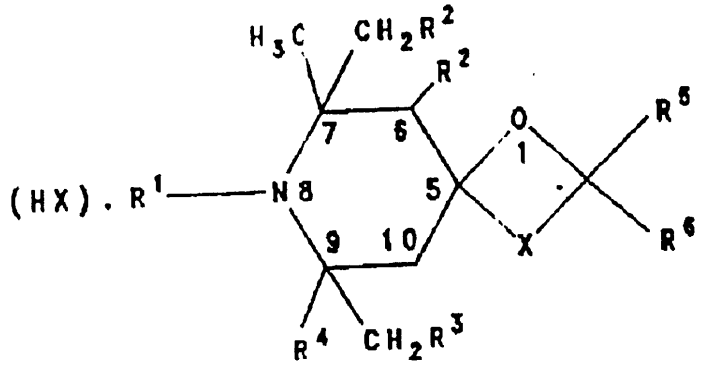
【００２６】
（両式中、指数３および４はジアザスピロデカン系の環位を示しておりそして窒素原子の一つの結合がプロピレン－２－オキシ基の一つのCH_2に結合している。〕
で表される基を意味する。
【００２７】
R^1は水素原子、酸素原子、ＮＯ基、C_1～C_{12}－、好ましくはC_1～C_4－アルキル基、アリル基、C_1～C_{22}－アシル基、好ましくはアセチル基、ベンジル基、C_1～C_{12}－、好ましくはC_1～C_4－アルキルオキシ基またはC_3～C_{12}－、好ましくはC_3～C_6－シクロアルコキシ基である。
【００２８】
R^2およびR^3は互いに同じか異なっており、水素原子またはC_1～C_5－アルキル基、好ましくは水素原子であり、その際にR^4はメチル基であり、またはR^2は水素原子またはC_1～C_5－アルキル基であってそしてR^3およびR^4は、それらが結合する炭素原子と一緒になったC_5－またはC_6－シクロアルキル基または式
【００２９】
【化１８】



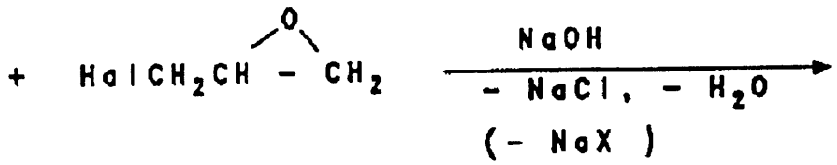
【００３０】
で表される基を形成する。
R^5およびR^6は互いに同じか異なり、水素原子、C_1～C_{30}－、好ましくはC_1～C_{18}－アルキル基、または塩素原子でもしくはC_1～C_4－アルキル基で置換されているかまたは置換されていないC_7～C_{12}－フェニルアルキル基であるか、またはR^5およびR^6はそれらが結合する炭素原子と一緒に、４つまでのC_1～C_4－アルキル基で置換されているかまたは置換されていないC_5～C_{18}－シクロアルキル基または式
【００３１】
【化１９】



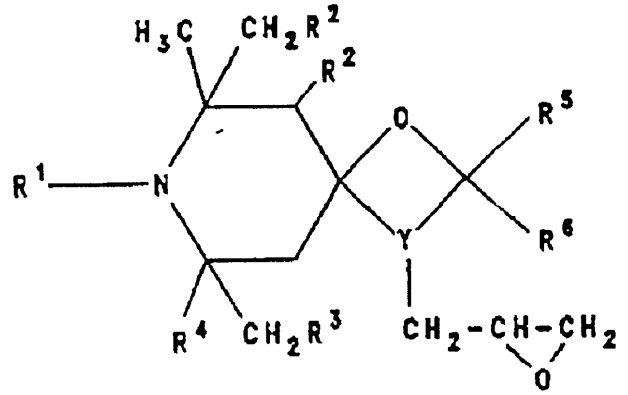
【００３２】
で表される基を形成する。
R^7 はｎ＝１の時に意味を有さず、その結果酸素原子は末端CH_2 基に結合してオキシラン環を形成する。
【００３３】
R^7 はｎ＞１の時に、水素原子またはC_1 ～C_{22}－、好ましくはC_1 ～C_{12}－アシル基であるか、または末端モノマー単位において意味を有さず、その結果酸素原子は末端CH_2 基に結合してオキシラン環を形成している。
【００３４】
式（Ｉ）の化合物は以下の反応式に従って製造される：
【００３５】
【化２０】



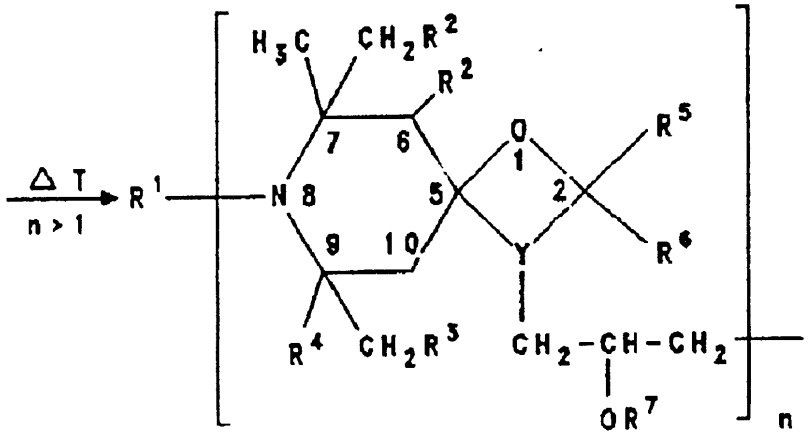
(IV)



(V)



(VI)



(I),

【００３６】
この反応式中の式において、残基R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、Y、Ｈａｌおよびｎは上述の意味を有し、残基R^1は水素原子でありそして残基R^7も水素原子であるかまたは末端モノマー単位において意味を有さず、その結果酸素原子は末端CH_2基とオキシラン環を形成する。
【００３７】
式IVの適する化合物には、例えば以下のものがある：

２－イソプロピル－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、
２－ブチル－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、
２－イソブチル－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、
２－ペンチル－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、
２－ヘキシル－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、
２－ヘプチル－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、
２－イソヘプチル－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、
２－イソオクチル－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、
２－ノニル－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、
２－イソノニル－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、
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、
２－フェニル－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、
２－（４－クロロ－フェニル）－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、
２，２－ジメチル－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、
２－エチル－２，７，７，９，９－ペンタメチル－１－オキサ－３，８－ジアザ－４－オキソ－スピロ－〔４，５〕－デカン、
２－プロピル－２，７，７，９，９－ペンタメチル－１－オキサ－３，８－ジアザ－４－オキソ－スピロ－〔４，５〕－デカン、
２－イソプロピル－６，７，７，９，９－ペンタメチル－１－オキサ－３，８－ジアザ－４－オキソ－スピロ－〔４，５〕－デカン、
２－ブチル－２，７，７，９，９－ペンタメチル－１－オキサ－３，８－ジアザ－４－オキソ－スピロ－〔４，５〕－デカン、
２－イソブチル－２，７，７，９，９－ペンタメチル－１－オキサ－３，８－ジアザ－４－オキソ－スピロ－〔４，５〕－デカン、
２－ペンチル－６，７，７，９，９－ペンタメチル－１－オキサ－３，８－ジアザ－４－オキソ－スピロ－〔４，５〕－デカン、
２－ヘキシル－２，７，７，９，９－ペンタメチル－１－オキサ－３，８－ジアザ－４－オキソ－スピロ－〔４，５〕－デカン、
２－ノニル－２，７，７，９，９－ペンタメチル－１－オキサ－３，８－ジアザ－４－オキソ－スピロ－〔４，５〕－デカン、
２，２－ジエチル－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、
２，２－ジプロピル－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、
２，２－ジブチル－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、

２－エチル－２－ペンチル－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、
２，２－ジベンジル－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、
２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，１２－ジアザ－１４－オキソ－ジスピロ－〔５，１，４，２〕－テトラデカン、
２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザ－２１－オキソ－ジスピロ－〔５，１，１１，２〕－ヘンエイコサン、
２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，１４－ジアザ－１５－オキソ－ジスピロ－〔５，５，５，２〕－ペンタデカン、
２，２，４，４，１０，１０，１２，１２－オクタメチル－７－オキサ－３，１１，１４－トリアザ－１５－オキソ－ジスピロ－〔５，１，５，２〕－ペンタデカン、
２－エチル－２，７，７，９，９－ペンタメチル－１－オキサ－３，８－ジアザ－４－オキソ－８－オキシル－スピロ－〔４，５〕－デカン。

【００３８】

出発物質として使用されるポリアルキルオキサジアザスピロデカン類は公知であり、米国特許第４，１１０，３３４号明細書および米国特許第４，１０７，１３９号明細書に記載された指示に従って製造できる。

【００３９】

化合物（IV）の特に有利な化合物は２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザ－２１－オキソ－ジスピロ－〔５，１，１１，２〕－ヘンエイコサンまたはそれの塩化水素塩である。

【００４０】

式（IV）の化合物は、Ｈａｌが塩素原子、臭素原子または沃素原子、好ましくは塩素原子を意味する式（Ｖ）で表されるエピハロヒドリンと１：１～１：１０、好ましくは１：１～１：５、特に好ましくは１：１～１：３のモル比で反応させる。この反応は不活性の有機溶剤中で１～２０倍のモル量の固体アルカリ金属水酸化物または相応する量の、固体アルカリ金属水酸化物と水との重量比１：９～９：１、好ましくは４：６～８：２、特に好ましくは５：５～７：３の混合物の存在下に実施する。

【００４１】

反応温度は２０～２２０℃、好ましくは６０～１２０℃、特に８０～１００℃の範囲内である。
適する有機溶剤は脂肪族－または芳香族炭化水素、例えば石油エーテル、ヘキサン、ヘプタン、ワセリン留分、トルエン、シクロヘキサン、キシレンおよびこれらの類似物がある。

【００４２】

反応は一般に３０～６０分後に終了する。
反応の後に、二つの相を形成するのに十分な水を反応混合物に添加する。これらの相を分離し、有機相を水で数回洗浄しそして溶剤を留去し、生成物を同時に共沸蒸留にて乾燥する。

【００４３】

大抵は油として得られるエポキシド（VI）（ｎ＝１）を単離しそして１００～２４０℃、好ましくは１２０～２２０℃、特に好ましくは１５０～２００℃に加熱することによって、更に精製することなしに、最初にガラス状で得られるｎ＞１の固体の非晶質ポリマー（Ｉ）に転化する。低い重合度は短い重合時間で達成することができ、高い重合度は長い重合時間で達成することができる。更に、同じ重合期間の場合には温度の増加に比例して重合度が増加する傾向がある。同じ重合条件で得られる生成物の場合、溶液粘度は化合物（IV）とエピハロヒドリン（Ｖ）との反応度に左右され且つ重合の前のエポキシド（VI）の純度の目安である。

【００４４】

重合の後に、ポリマーは場合によっては自体公知の方法によって分子のR^1およびR^7の位置での反応によって誘導できる。
本発明の方法で製造される化合物は有機ポリマーにおいて光安定剤として使用され、かゝる有機ポリマーの例には以下のものがある：
１）　モノ－およびジオレフィンのポリマー、例えば高－、中－または低密度ポリエチレン（場合によっては架橋されていてもよい）、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン－１、ポリメチルペンテン－１、ポリイソプレンまたはポリブタジエン、および環状オレフィンのポリマー、例えばシクロペンテンまたはノルボルネン；
２）　１）で挙げたポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリエチレンまたはポリイソブチレンとの混合物；
３）　モノ－およびジオレフィンの相互のまたは他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン－プロピレン－コポリマー、プロピレン－ブテン－１－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－ブテン－　１－コポリマー、プロピレン－ブタジエン－コポリマー、イソブチレン－イソプレン－コポリマー、エチレン－アルキルアクリレート－コポリマー、エチレン－アルキルメタクリレート－コポリマー、エチレン－酢酸ビニル－コポリマーまたはエチレン－アクリル酸－コポリマーおよびそれの塩（イオノマー）、並びにエチレンとプロピレンおよびジエン、例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデンノルボルネンとのターポリマー；
４）　ポリスチレンおよびポリ（ｐ－メチルスチレン）；
５）　スチレンまたはα－メチルスチレンとジエンまたはアクリル誘導体とのコポリマー、例えばスチレン－ブタジエン、スチレン－無水マレイン酸、スチレン－アクリロニトリル、スチレン－エチルメタクリレート、スチレン－ブタジエン－エチルアクリレートまたはスチレン－アクリロニトリル－メタクリレートの各コポリマー；スチレンコポリマー類と他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン－プロピレン－ジエン－ターポリマーの高耐衝撃性混合物；およびスチレンのブロックコポリマー、例えばスチレン－ブタジエン－スチレン、スチレン－イソプレン－スチレン、スチレン－エチレン／ブチレン－スチレンまたはスチレン－エチレン／プロピレン－スチレンのブロックコポリマー；
６）　スチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレンがグラフトしたコポリマー、ポリブタジエンにスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたコポリマー、ポリブタジエンにスチレンおよび無水マレイン酸がグラフトしたコポリマー、ポリブタジエンにスチレンおよびアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートがグラフトしたコポリマー、エチレン－プロピレン－ジエン－ターポリマーにスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたコポリマー、ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレートにスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたコポリマー、アクリレート－ブタジエン－コポリマーにスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたコポリマー、およびこれらと５）の所に挙げたコポリマーとの混合物；これらは公知であり、例えばいわゆるＡＢＳ、ＭＢＳ、ＡＳＡまたはＡＥＳポリマーがある；
７）　ポリ塩化ビニル；
８）　公知の方法（例えば懸濁－、塊状－または乳化重合）によって製造できる塩化ビニルのコポリマー；
９）　塩化ビニルと３０重量％までのコモノマー、例えば酢酸ビニル、ビニリデンクロライド、ビニルエーテル、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、マレイン酸モノ－または－ジエステルまたはオレフィンとのコポリマーおよび塩化ビニルのグラフトポリマー；
10)　ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロプレン、塩素化ゴム、塩素化－またはクロロスルホナート化ポリエチレンおよびエピクロロヒドリン－ホモ－およびコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物、例えばポリビニリデンクロライド、ポリ弗化ビニルおよびポリビニリデンフルオライドのポリマー；およびそれらモノマーのコポリマー、例えば塩化ビニル－ビニリデンクロライド、塩化ビニル－酢酸ビニルまたはビニリデンクロライド－酢酸ビニルのコポリマー；

11） α，β－不飽和酸およびそれの誘導体から誘導されるポリマー、例えばポリアクリレート類およびポリメタクリレート類、ポリアクリルアミド類およびポリアクリロニトリル類；
12） 11）の所で挙げたモノマー同士または他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル－ブタジエン－コポリマー、アクリロニトリル－アルキルアクリレート－コポリマー、アクリロニトリル－アルコキシアクリレート－コポリマー、アクリロニトリル－ビニルハライド－コポリマーまたはアクリロニトリル－アルキルメタクリレート－ブタジエン－コポリマー；
13） 不飽和アルコールおよびアミンから誘導されるポリマーまたはそれのアシル誘導体またはアセタール、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、－ステアレート、－ベンゾエートまたは－マレエート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレートまたはポリアリルメラミン；
14） 環状エーテルのホモ－およびコポリマー、例えばポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドまたはそれとビスグリシジルエーテルとのコポリマー；
15） ポリアセタール類、例えばポリオキシメチレン、およびコモノマー、例えばエチレンオキサイドを含有するポリオキシメチレン類；
16） ポリフェニレンオキサイド類および－スルフィド類およびそれらとスチレンポリマーとの混合物；
17） 末端水酸基を持つポリエーテル類、ポリエステル類およびポリブタジエン類を一方としそして脂肪族－または芳香族ポリイソシアネートをもう一方として誘導されるポリウレタンおよびそれの前駆体（ポリイソシアネート－ポリオール－プレポリマー）；
18） ジアミンとジカルボン酸とからおよび／またはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されるポリアミドおよびコポリアミド、例えばポリアミド４、ポリアミド６、ポリアミド６，６、ポリアミド６，１０、ポリアミド１１、ポリアミド１２、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、ポリ－ｍ－フェニレンイソフタルアミド、およびそれらとポリエーテル、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールとのコポリマー；
19） ポリウレア、ポリイミドおよびポリアミド－イミド；
20） ジカルボン酸とジオールからおよび／またはヒドロキシカルボン酸または相応するラクタムから誘導されるポリエステル類、例えば、ポリエチレン－テレフタレート、ポリブチレン－テレフタレート、ポリ－１，４－ジメチロールシクロヘキサン－テレフタレート、ポリ－（２，２－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）－プロパン）テレフタレートおよびポリヒドロキシベンゾエート類、および末端水酸基を持つポリエチレン、ジアルコールおよびジカルボン酸から誘導されるブロックポリエーテル－エステル類；
21） ポリカルボナートおよびポリエステル－カルボナート類；
22） ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類およびポリエーテルケトン類；
23） アルデヒドを一方としそしてフェノール類、尿素またはメラミンをもう一方として誘導される架橋したポリマー、例えばフェノール－ホルムアルデヒド－、尿素－ホルムアルデヒド－およびメラミン－ホルムアルデヒド樹脂；
24） 乾性または非乾性アルキッド樹脂；
25） 飽和－および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステル並びに架橋剤としてのビニル化合物から誘導される不飽和ポリエステル樹脂、またそれのハロゲン含有の難燃性変性物；
26） 置換されたアクリル酸エステルから誘導される架橋性アクリル樹脂、例えばエポキシ－アクリレート類、ウレタン－アクリレート類またはポリエステル－アクリレート類；
27） メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネートまたはエポキシ樹脂と架橋するアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリレート樹脂；
28） ポリエポキシド、例えばビスグリシジルエーテルまたは脂環式ジエポキシドから誘導される架橋性エポキシ樹脂；

29)　天然源ポリマー、例えばセルロース、天然ゴム、ゼラチンおよびそれらから同族ポリマーに化学的に変性した誘導体、例えばセルロース－アセテート、－プロピオナートおよび－ブチラート、またはセルロースエーテル、例えばメチルセルロース；
30)　上記のポリマーの混合物、例えばＰＰ／ＥＰＤＭ、ポリアミド６／ＥＰＤＭまたはＡＢＳ、ＰＶＣ／ＥＶＡ、ＰＶＣ／ＡＢＳ、ＰＶＣ／ＭＢＳ、ＰＣ／ＡＢＳ、ＰＢＴＰ／ＡＢＳ、ＰＣ／ＡＳＡ、ＰＣ／ＰＢＴ、ＰＶＣ／ＣＰＥ、ＰＶＤ／アクリレート、ＰＯＭ／熱可塑性ポリウレタン、ＰＯＭ／アクリレート、ＰＯＭ／ＭＢＳ、ＰＰＥ／ＨＩＰＳ、ＰＰＥ／ポリアミド６．６およびコポリマー、ＰＡ／ＨＤＰＥ、ＰＡ／ＰＰおよびＰＡ／ＰＰＥ；
31)　純粋モノマーまたはモノマー混合物、例えば鉱油、動物性－および植物性脂肪、－油およびワックス、または合成エステルを基本成分とする油、脂肪およびワックス、またはこれらの物質の混合物である天然のおよび合成の有機物質；
32)　天然－または合成ゴムの水性分散物。

【００４５】

安定化すべき有機ポリマーは他の添加物も含有していてもよく、それらには例えば以下の酸化防止剤がある：

１)　アルキル化モノフェノール類、例えば２，６－ジ第三ブチル－４－メチルフェノール、２－第三ブチル－４，６－ジメチルフェノール、２，６－ジ第三ブチル－４－エチルフェノール、２，６－ジ第三ブチル－４－ｉ－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または２，６－ジ第三ブチル－４－メトキシメチルフェノール；
２)　アルキル化ハイドロキノン類、例えば２，６－ジ第三ブチル－４－メトキシフェノール、２，５－ジ第三ブチル－ハイロドキノン、２，５－ジ第三アミル－ハイドロキノンまたは２，６－ジフェニル－４－オクタデシルオキシフェノール；
３)　ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル類、例えば２，２’－チオ－ビス－（６－第三ブチル－４－メチルフェノール）、２，２’－チオ－ビス－（４－オクチルフェノール）、４，４’－チオ－ビス－（６－第三ブチル－３－メチルフェノール）または４，４’－チオ－ビス－（６－第三ブチル－２－メチルフェノール）；
４）アルキリデン－ビスフェノール類、例えば２，２’－メチレンビス－（６－第三ブチル－４－メチルフェノール）、２，２’－メチレンビス－（６－第三ブチル－４－エチルフェノール）、２，２’－メチレンビス－〔４－メチル－６－（α－メチルシクロヘキシル）－フェノール〕、２，２’－メチレンビス－（４－メチル－６－シクロヘキシルフェノール）、２，２’－メチレンビス－（６－ノニル－４－メチルフェノール）、２，２’－メチレンビス－（４，６－ジ第三ブチルフェノール）、２，２’－エチリデンビス－（４，６－ジ第三ブチルフェノール）、２，２’－エチリデンビス－（６－第三ブチル－４－イソブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス－〔６－（α－メチルベンジル）－４－ノニルフェノール〕、２，２’－メチレンビス－〔６－（α，α－ジメチルベンジル）－４－ノニルフェノール〕、４，４’－メチレンビス－（２，６－ジ第三ブチルフェノール）、４，４’－メチレンビス－（６－第三ブチル－２－メチルフェノール）、１，１－ビス（５－第三ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）－ブタン、２，６－ジ－（３－第三ブチル－５－メチル－２－ヒドロキシベンジル）－４－メチルフェノール、１，１，３－トリス（５－第三ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）－ブタン、１，１－ビス－（５－第三ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）－３－ｎ－ドデシルメルカプタン、ジ－（３－第三ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－ジクロロペンタジエン、ジ－〔２－（３’－第三ブチル－２’－ヒドロキシ－５’－メチルベンジル）－６－第三ブチル－４－メチルフェニル〕－テレフタレート、またはエチレングリコール－ビス－〔３，３－ビス（３’－第三ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）－ブチラート〕；
５)　ベンジル化合物、例えば１，３，５－トリ－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロ

キシベンジル）－２，４，６－トリメチルベンゼン、ジ－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジル）スルフィド、イソオクチル－３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジル－メルカプトアセテート、ビス－（４－第三ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンジル）－ジチオール－テトラフタレート、１，３，５－トリス－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス－（４－第三ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンジル）イソシアヌレート、またはジオクタデシル－３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスホナートまたは３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジル－ホスホン酸モノエチルエステルのカルシウム塩；

６）　アシルアミノフェノール類、例えば４－ヒドロキシ－ラウリン酸アニリド、４－ヒドロキシ－ステアリン酸アニリド、２，４－ビス－オクチルメルカプト－６－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシアニリノ）－ｓ－トリアジン、Ｎ－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）－カルバミン酸－オクチルエステル；

７）　β－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）－プロピオン酸と一価－または多価アルコール、例えばメタノール、ジエチレングリコール、オクタデカノール、トリエチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、トリス－ヒドロキシエチル－イソシアヌレート、チオジエチレングリコールまたはジヒドロキシエチル－オキサルアミドとのエステル；

８）　β－（５－第三ブチル－４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－プロピオン酸と一価－または多価アルコール、例えばメタノール、ジエチレングリコール、オクタデカノール、トリエチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、トリス－ヒドロキシエチル－イソシアヌレート、チオジエチレングリコールまたはジヒドロキシエチル－シュウ酸ジアミドとのエステル；

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

【００４６】

更に、安定化すべきポリマーは他の添加物、例えば以下のものを含有していてもよい：

１．紫外線吸収剤および光安定剤。

1.1)　２－（２’－ヒドロキシフェニル）－ベンゾトリアゾール類、例えば５’－メチル－、３’，５’－ジ第三ブチル－、５’－第三ブチル－、５’－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－、５－クロロ－３’，５’－ジ第三ブチル－、５－クロロ－３’－第三ブチル－５’－メチル－、３’－第二ブチル－５’－第三ブチル－、４’－オクトキシ－、３’，５’－ジ第三アミル－または３’，５’－ビス（α，α－ジメチルベンジル）誘導体；

1.2)　２－ヒドロキシベンゾフェノン類、例えば４－ヒドロキシ－、４－メトキシ－、４－オクトキシ－、４－デシルオキシ－、４－ドデシルオキシ－、４－ベンジルオキシ－、４，２’，４’－トリヒドロキシ－または２’－ヒドロキシ－４，４’－ジメトキシ誘導体；

1.3)　場合によっては置換された安息香酸のエステル、例えば４－第三ブチルフェニル－サリチレート、フェニル－サリチレート、オクチルフェニル－サリチレート、ジベンゾイルレゾリシノール、ビス－（４－第三ブチルベンゾイル）レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、２，４－ジ第三ブチルフェニル－３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンゾエートまたはヘキサデシル－３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート；

1.4)　アクリレート類、例えばエチル－またはイソオクチル－α－シアノ－β，β－ジフェニルアクリレート、メチル－α－カルボメトキシシンナマート、メチル－またはブチル－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またはＮ－（β－カルボメトキシ－９－シアノ－ビニル）－２－メチルインドリン；
1.5) ニッケル化合物、例えば２，２’－チオ－ビス〔４－（１，１，３，３－テトラメチル－ブチル）－フェノール〕のニッケル錯塩、例えば場合によっては追加的配位子、例えばｎ－ブチルアミン、トリエタノールアミンまたはＮ－シクロヘキシル－ジエタノールアミンを持つ１：１－または１：２－錯塩、ニッケル－アルキル－ジチオカルバマート類、４－ヒドロキシ－３，５－ジ第三ブチル－ベンジルホスホン酸－モノアルキルエステルのニッケル塩、例えばメチル－またはエチルエステルのそれ、ケトオキシム類、例えば２－ヒドロキシ－４－メチル－フェニル－ウンデシル－ケトオキシムのニッケル錯塩、場合によっては追加的配位子を持つ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塩または２－ヒドロキシ－４－アルコキシベンゾフェノン類のニッケル塩；
1.6) 立体障害アミン類、例えば
1.6.1) ビス－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジル）セバケート、ビス－（１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジル）セバケート、ビス－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジル）グルタレート、ビス－（１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジル）グルタレート、ビス－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジル）スクシナート、ビス－（１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジル）スクシナート、４－ステアリルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ステアリルオキシ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、４－ステアロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ステアロイルオキシ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、２，２，６，６－テトラメチルピペリジルベヘナート、１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジルベヘナート、２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザジスピロ－〔５．１．１１．２〕－ヘンエイコサン－２１－オン、２，２，３，４，４－ペンタメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザジスピロ－〔５．１．１１．２〕－ヘンエイコサン－２１－オン、２，２，４，４－テトラメチル－３－アセチル－７－オキシ－３，２０－ジアザ－ジスピロ－〔５．１．１１．２〕－ヘンエイコサン－２１－オン、２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザ－２０－（β－ラウリルオキシ－カルボニルエチル）－２１－オキソ－ジスピロ－〔５．１．１１．２〕－ヘンエイコサン、２，２，３，４，４－ペンタメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザ－２０－（β－ラウリルオキシ－カルボニルエチル）－２１－オキソ－ジスピロ－〔５．１．１１．２〕－ヘンエイコサン、２，２，４，４－テトラメチル－３－アセチル－７－オキサ－３，２０－ジアゾ－２０－（β－ラウリルオキシカルボニル－エチル）－２１－オキソ－ジスピロ－〔５．１．１１．２〕－ヘンエイコサン、１，１’，３，３’，５，５’－ヘキサヒドロ－２，２’，４，４’，６，６’－ヘキサアザ－２，２’，６，６’－ビスメタノ－７，８－ジオキソ－４，４’－ビス－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）ビフェニル、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ'"－テトラキス－〔２，４－ビス－〔Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－ブチルアミノ〕－１，３，５－トリアジン－６－イル〕－４，７－ジアザデカン－１，１０－ジアミン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ'"－テトラキス－〔２，４－ビス－〔Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－ブチルアミノ〕－１，３，５－トリアジン－６－イル〕－４、７－ジアザデカン－１，１０－ジアミン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ'"－テトラキス－〔２，４－ビス－〔Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－メトキシプロピルアミノ〕－１，３，５－トリアジン－６－イル〕－４，７－ジアザデカン－１，１０－ジアミン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ'"－テトラキス－〔２，４－ビス－〔Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－メトキシプロピルアミノ〕－１，３，５－トリアジン－６－イル〕－４，７－ジアザデカン－１，１０－ジアミン、ビス－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）ｎ－ブチル－３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシ－ベンジルマロナート、トリス－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピリジルニトリロトリアセテート、テトラキス－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル

）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレートまたは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）。

【００４７】

1.6.2)　ポリ－Ｎ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－１，８－ジアザデシレン、１－（２－ヒドロキシエチル）－２，２，６，６－テトラメチル－４－ヒドロキシ－ピペリジンとコハク酸との縮合生成物、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－ヘキサメチレンジアミンと４－第三オクチルアミノ－２，６－ジクロロ－１，３，５－トリアジンとの縮合生成物またはＮ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－ヘキサメチレンジアミンと４－モルホリノ－２，６－ジクロロ－１，３，５－トリアジンとの縮合生成物。

【００４８】

1.7)　シュウ酸ジアミド類、例えば４，４’－ジオクチルオキシ－オキサニリド、２，２’－ジオクチルオキシ－５，５’－ジ第三ブチル－オキサニリド、２，２’－ジドデシルオキシ－－５，５’－ジ第三ブチル－オキサニリド、２－エトキシ－２’－エチル－オキサニリド、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－ジメチルアミノプロピル）－オキサルアミド、２－エトキシ－５－第三ブチル－２’－エチルオキサニリドおよびそれと２－エトキシ－２’－エチル－５，４－ジ第三ブチル－オキサニリドとの混合物、またはｏ－およびｐ－メトキシ－ジ置換オキサニリドの混合物およびｏ－およびｐ－エトキシ－ジ置換オキサニリドの混合物。

２）　金属不活性化剤、例えばＮ，Ｎ’－ジフェニルオキサルアミド、Ｎ－サリチリル－Ｎ’－サリチロイル－ヒドラジン、Ｎ，Ｎ’－ビス－サリチロイル－ヒドラジン、Ｎ，Ｎ’－ビス－（３，５’－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニルプロピオニル）－ヒドラジン、３－サリチロイルアミノ－１，２，３－トリアゾールまたはビス－ベンジリデン－シュウ酸ジヒドラジド。

３）　ホスフィトおよびホスホニット類、例えばトリフェニルホスフィト、ジフェニルアルキル－ホスフィト、フェニルジアルキル－ホスフィト、トリスノニルフェニル－ホスフィト、トリラウリル－ホスフィト、トリオクタデシル－ホスフィト、ジステアリルペンタエリスリチル－ジホスフィト、トリス－（２，４－ジ第三ブチルフェニル）－ホスフィト、ジイソデシル－ペンタエリスリチル－ジホスフィト、ビス－（２，４－ジ第三ブチルフェニル）－ペンタエリスリチル－ジホスフィト、トリステアリル－ソルビチル－トリホスフィト、テトラキス－（２，４－ジ第三ブチルフェノキシ）－４，４’－ビフェニレンジホスホニット、３，９－ビス（２，４－ジ第三ブチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ－〔５，５〕－ウンデカンまたはトリス－（２－第三ブチル－４－チオ－（２’－メテニル－４’－ヒドロキシ－５’－第三ブチル）－フェニル－５－メテニル）フェニルホスフィト。

４）　過酸化物を分解する化合物、例えばβ－チオ－ジプロピオン酸のエステル、例えばラウリル－、ステアリル－、ミリスチル－またはトリデシルエステル、メルカプト－ベンズイミダゾール、２－メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、亜鉛－アルキル－ジチオカルバマート類、ジオクタデシルスルフィド、ジオクタデシル－ジスルフィドまたはペンタエリスリトール－テトラキス－（β－ドデシルメルカプロ）－プロピオナート。

５）　塩基性共安定剤、例えばメラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアンジアミド、トリアリル－シアヌレート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン類、ポリアミン類、ポリウレタン、高級脂肪酸またはフェノラートのアルカリ金属－およびアルカル土類金属塩、例えばＣａ－ステアレート、Ｚｎ－ステアレート、Ｍｇ－ステアレート、Ｎａ－リシノレート、Ｋ－パリミテート、アンチモン－ピロカテコレートまたは錫－ピロカテコレート、またはアルカリ土類金属またはアルミニウムの水酸化物および酸化物、例えばＣａＯ、ＭｇＯまたはＺｎＯ。

６）　核剤、例えば４－第三ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸またはジベンジリデンソルビトール。

７）　フィラーおよび補強剤、例えば炭酸カルシウム、珪酸塩、ガラス繊維、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、金属水酸化物、カーボンブラックまたはグラファイト。
８）　他の添加物、例えば可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、蛍光増白剤、防炎剤、帯電防止剤または発泡剤。
【００４９】
上記の群１～６の種々の追加的添加物は、成形材料の全重量を基準として０．０１～１０重量％、好ましくは０．０１～５重量％の量で安定化すべきポリマーに添加する。群７～８の添加物の量は成形材料全体を基準として１～８０重量％、好ましくは１０～５０重量％である。
【００５０】
添加物は一般に通例の方法によって有機ポリマー中に混入する。混入は例えば、本発明の化合物および場合によっては他の添加物が混入されるかまたは重合直後にまたは成形前または間に溶融状態でポリマーに適用して行うことができる。この混入は溶解したまたは分散した化合物をポリマーに直接的に適用することによってまたはポリマーの溶液、懸濁物または乳化物に混入することによって実施し、溶剤を次いで場合によっては蒸発させることも可能である。これら化合物は、既に粒状化されたポリマーに別の加工段階で導入する場合が、特に有効である。
【００５１】
本発明で製造される化合物は、これら化合物を例えば１～７５重量％、好ましくは２．５～３０重量％の濃度で含有するマスターバッチの状態で、安定化すべきポリマーに添加してもよい。
【００５２】
本発明の方法は、多相系で反応を実施しそして相転移触媒を省くように変更することによって、生成物品質および収率に関して同様に良好な結果を達成するという利益をもたらす。驚くべきことに、反応時間を６時間から３０分に減らすことができる。このことは空時収率を著しい向上させ、且つ更に本発明の方法の経済性を向上させるのに寄与する。
【００５３】
【実施例】
以下の実施例および比較例によって本発明を更に詳細に説明する。
実施例１
２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザ－２０－（２，３－エポキシプロピル）－２１－オキソ－ジスピロ－〔５，１，１１，２〕－ヘンエイコサンおよびそれから得られるオリゴマー
１００．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）の２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザ－２１－オキソ－ジスピロ－〔５，１，１１，２〕－ヘンエイコサン－塩酸塩並びに表１に示した量のエピクロロヒドリンおよび水酸化ナトリウム水溶液を１８０ｇのキシレンに相前後して添加する。この混合物を３０分、９０～９５℃で攪拌する。過剰のエピクロロヒドリンを留去し、１１０ｇのキシレンをこの反応混合物に添加しそして相を分離する。有機相をそれぞれ７０ｇの水で３回洗浄する。溶剤を減圧下に留去した後に、無色の油が得られる。この油は上記のエポキシ化合物である。これを減圧下に２００℃で３時間重合する。表１に総括掲載した収率および溶液粘度を示す脆弱で無色の樹脂が得られる。
【００５４】

表１

実施例	エピクロルヒドリン(mol)	NaOH 量(mol)	NaOH 濃度(%)	収量 (%)	粘 度[1)] [mm²/ 秒]
1	0．５０	0．７５	１００	９７	１．６９
2	0．７５	0．７５	１００	９５	１．８０
3	１．００	0．７５	１００	９６	１．８７
4	0．５０	0．９１	１００	９７	１．７８
5	0．７５	0．９１	１００	９３	１．９０
6	１．００	0．９１	１００	９６	１．８２
7	１．２５	0．９１	１００	９２	１．９１
8	１．５０	0．９１	１００	９７	２．３３
9	0．５０	0．９１	１００	９４	１．４６
１０	0．７５	0．９１	７０	９６	１．５５
１１	１．００	0．９１	７０	９６	１．７９
１２	0．５０	0．９１	６０	９５	１．６１
１３	0．７５	0．９１	６０	９６	１．７１
１４	１．００	0．９１	６０	９６	１．８２
１５	0．５０	0．９１	５０	９５	１．４４
１６	0．７５	0．９１	５０	９４	１．５２
１７	１．００	0．９１	５０	９５	１．６４

１）トルエンに溶解した２０％ 濃度溶液で２５℃においてＤＧＦ－Ｍ－III ８（７５）に従って測定。

【００５５】

比較例Ａ～Ｉ

２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザ－２０－（２，３－エポキシプロピル）－２１－オキソ－ジスピロ－〔５，１，１１，２〕－ヘンエイコサンおよびそれから得られるオリゴマー

１００．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）の２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザ－２１－オキソ－ジスピロ－〔５，１，１１，２〕－ヘンエイコサン－塩酸塩、相転移触媒としての１．３ｇのポリエチレングリコール２００（比較例Ａ～Ｆ）または１０滴のトリカプリルアンモニウム－クロライド（比較例Ｇ～Ｉ）並びに表２に示した量のエピクロロヒドリンおよび水酸化ナトリウム水溶液を、キシレン１８０ｇに相前後して添加する。この混合物を３０分、９０～９５℃で攪拌する。過剰のエピクロロヒドリンを留去した後に、１１０ｇのキシレンを反応混合物に添加しそして相を分離する。有機相を

それぞれ７０ｇの水で２回以上洗浄する。溶剤を減圧下に留去した後に、無色の油が得られる。この油は上記のエポキシ化合物である。これを減圧下に２００℃で３時間重合する。表２に総括掲載した収率および溶液粘度を示す脆弱で無色の樹脂が得られる。

【００５６】

表２

比較例	エピクロルヒドリン(mol)	NaOH 量(mol)	NaOH 濃度(%)	収量 (%)	粘 度[1] [mm²/秒]
A	0.50	0.75	100	98	1.64
B	0.75	0.75	100	96	1.78
C	1.00	0.75	100	95	1.82
D	0.50	0.91	100	98	1.62
E	0.75	0.91	100	97	1.83
F	1.00	0.91	100	95	1.96
G	0.05	0.91	50	95	1.46
H	0.75	0.91	50	97	1.50
I	1.00	0.91	50	93	1.62

1）トルエンに溶解した２０％濃度溶液で２５℃においてＤＧＦ－Ｍ－III 8（７５）に従って測定。

【００５７】

比較例Ｊ

２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザ－２０－（２，３－エポキシプロピル）－２１－オキソ－ジスピロ－〔５，１，１１，２〕－ヘンエイコサンおよびそれから得られるオリゴマー

２４．０ｇ（０．１ｍｏｌ）の２，２，４，４－テトラメチル－７－オキサ－３，２０－ジアザ－２１－オキソ－ジスピロ－〔５，１，１１，２〕－ヘンエイコサン－塩酸塩、１８．５ｇ（０．２ｍｏｌ）のエピクロロヒドリン、５滴のトリカプリルメチルアンモニウム－クロライド（Ａｌｉｑｕａｔ(R) ３３６、製造元：Ｆｌｕｋａ）および４０ｇの５０％濃度水酸化ナトリウム溶液（約０．５ｍｏｌのＮａＯＨ）を、１５０ｃｍ³のトルエンに相前後して添加する。その後に反応混合物を６０℃で１２時間攪拌する。攪拌機のスイッチを切った後に二つの透明な相が生じ、これを分離する。有機相をそれぞれ５０ｃｍ³の水で３回洗浄し、５０ｇの硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、１ｇの活性炭と一緒に室温で３０分攪拌し、ろ過する。揮発性の含有物を減圧除去する。無色の油状物が残留する。この油は上記のエポキシ化合物である。

これを２００℃に３時間加熱し、それによって重合して１３０～１８４℃の融点および１．５０ｍｍ²／秒の粘度（トルエンに溶解した２０％濃度溶液で２５℃においてＤＧＦ－Ｍ－III 8（７５）に従って測定）を有する無色の固体樹脂を得る。

【００５８】

実施例は、生成物品質および収率を犠牲にすることなしに、排水にマイナスの影響を及ぼしそして環境を汚染する相転移触媒を使用せずにすむ点で有利であることを実証している

。従って、本発明の方法の長所は、環境を汚染せずに、更に原材料費を低く節約できると言う点にある。

フロントページの続き

(72)発明者　マットヒアス・ツエー
ドイツ連邦共和国、８６３６８　ゲルストホーフエン、ジートラーストラーセ、１５

審査官　冨士　良宏

(56)参考文献　特開平０３－０５０２３３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１２９２８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３０９９４４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08G 73/00-26
C07D498/10