

(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2007-529467

(P2007-529467A)

(43) 公表日 平成19年10月25日(2007.10.25)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード(参考)
<b>C07D 211/94</b> <b>(2006.01)</b>	C07D 211/94	4 C054
<b>C09K 21/10</b> <b>(2006.01)</b>	C09K 21/10	4 H028
<b>C09K 21/14</b> <b>(2006.01)</b>	C09K 21/14	4 H039
<b>C07B 61/00</b> <b>(2006.01)</b>	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 62 頁)

(21) 出願番号	特願2007-503327 (P2007-503327)	(71) 出願人	396023948 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホーリデイング インコーポレーテッド Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ クシュトラーセ 141
(86) (22) 出願日	平成17年3月7日 (2005.3.7)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(85) 翻訳文提出日	平成18年11月15日 (2006.11.15)	(74) 代理人	100075225 弁理士 篠田 文雄
(86) 國際出願番号	PCT/EP2005/050995	(72) 発明者	フレイ, マルクス スイス国, ツェーハー-4310 ライン フェルデン, アルテ・ザリーネ 12
(87) 國際公開番号	W02005/090307		
(87) 國際公開日	平成17年9月29日 (2005.9.29)		
(31) 優先権主張番号	04101047.1		
(32) 優先日	平成16年3月15日 (2004.3.15)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アミンエーテルの合成方法

## (57) 【要約】

立体障害性アミンエーテルの調製方法であって、有機ヒドロペルオキシドの存在下で、対応する立体障害性アミンオキシドと C<sub>5</sub> ~ C<sub>18</sub> - アルカ - 1 - エンとを反応させ、場合により、得られた生成物を水素化することを含む方法、該方法で得られた生成混合物、ならびに安定化剤及び難燃剤としてのそれらの使用。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

立体障害性アミンエーテルの調製方法であって、有機ヒドロペルオキシドの存在下で、対応する立体障害性アミンオキシドと  $C_5 \sim C_{18}$  アルカ-1-エンとを反応させる工程を含む調製方法。

## 【請求項 2】

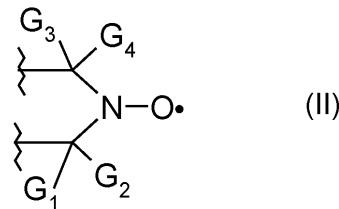
得られた生成物が引き続き水素化される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

立体障害性アミンオキシドが、式 (II) の基を少なくとも 1 個含有する、請求項 1 記載の方法。

10

## 【化 1】



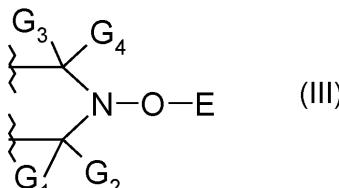
[式中、 $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 、及び $G_4$ は、独立に炭素原子1～4のアルキルであり、あるいは $G_1$ と $G_2$ 及び/又は $G_3$ と $G_4$ が一緒にになってテトラメチレン又はペンタメチレンである]

20

## 【請求項 4】

得られた立体障害性アミンエーテルが式 (III) の基を少なくとも 1 個含有する、請求項 1 又は 2 記載の方法。

## 【化 2】



30

[式中、 $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 、及び $G_4$ は請求項 3 で定義した通りであり、Eは $C_5 \sim C_{18}$ アルキル又は $C_5 \sim C_{18}$ アルカ-2-エニルである]

## 【請求項 5】

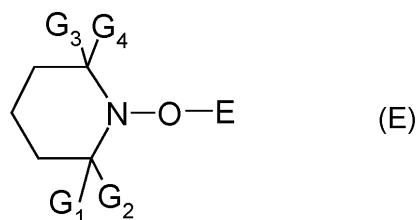
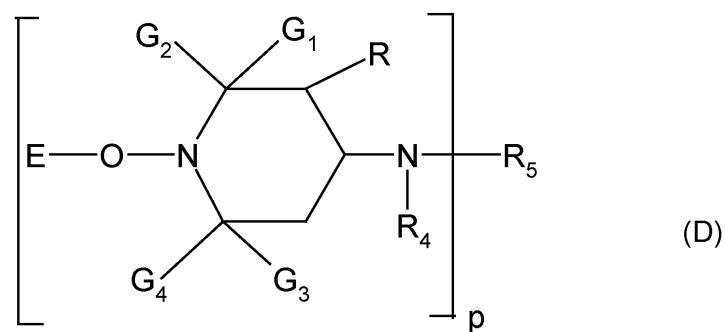
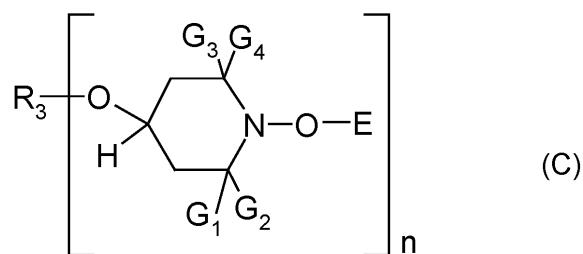
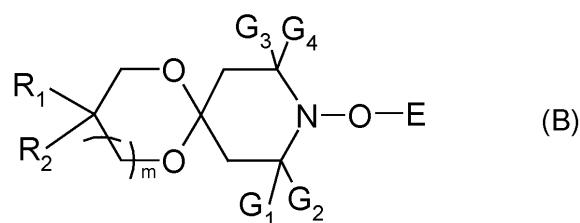
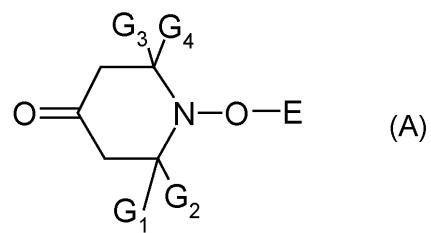
$G_1$ 及び $G_3$ がメチル、 $G_2$ 及び $G_4$ が独立にメチル又はエチルである、請求項 3 又は 4 記載の方法。

## 【請求項 6】

立体障害性アミンエーテルが式 (A)～(O)のいずれかである、請求項 4 記載の方法。

40

【化3】

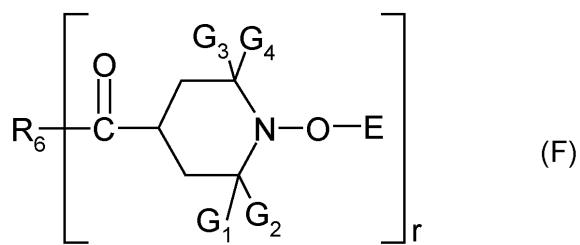


10

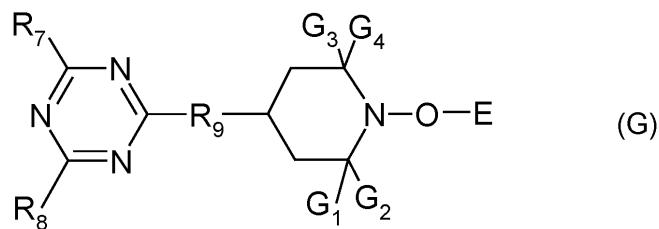
20

30

40

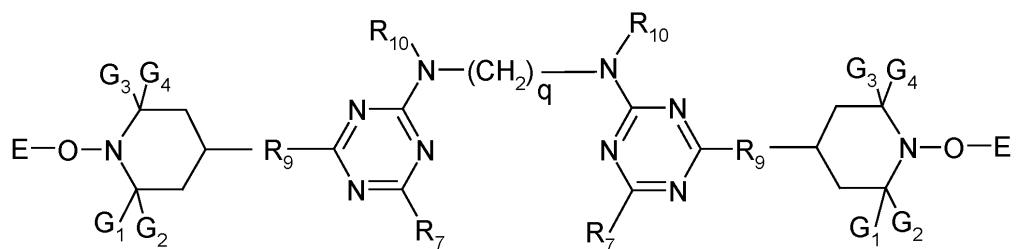


(F)



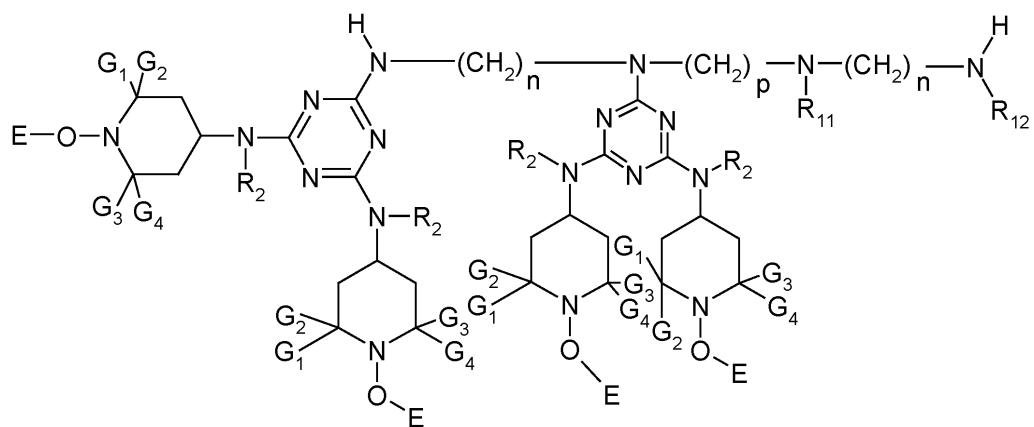
(G)

10



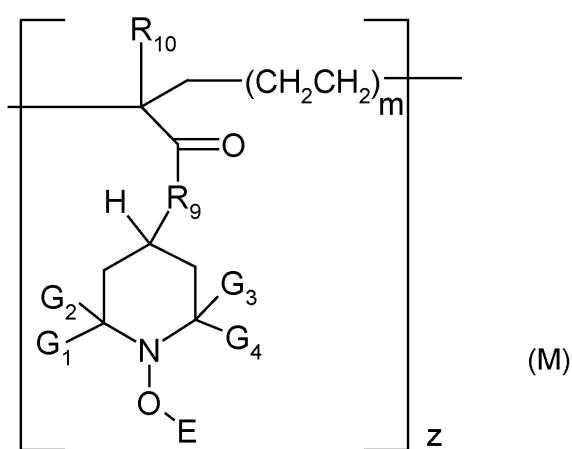
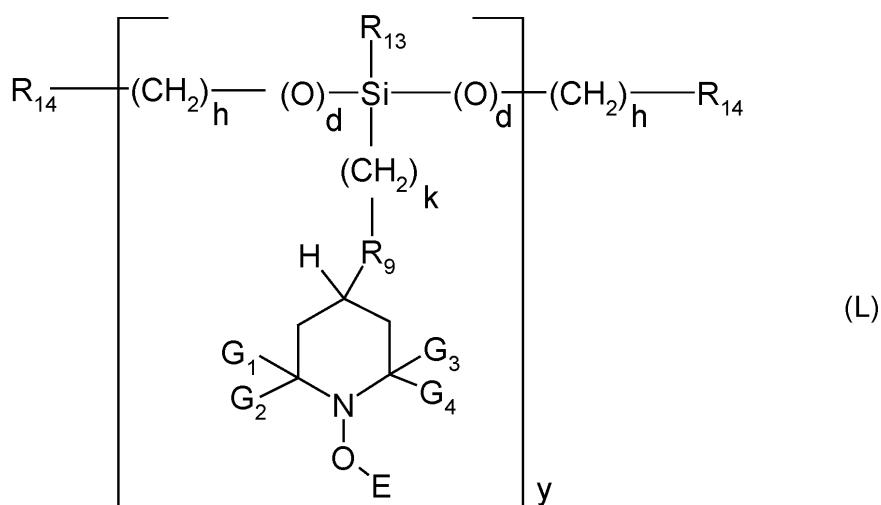
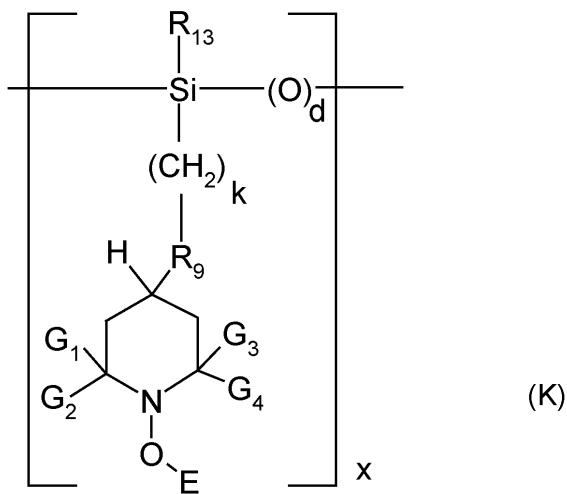
(H)

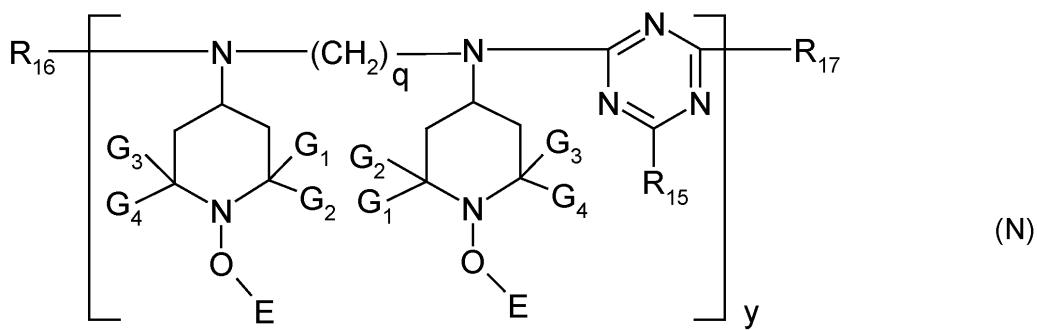
20



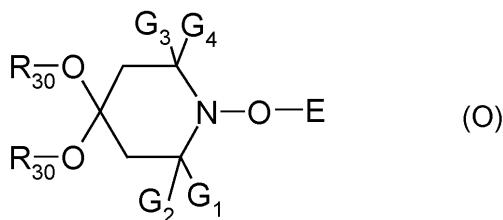
(1)

30





10



20

[式中、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>、及びG<sub>4</sub>は請求項4で定義した通りであり、EはC<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルキル又はC<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルカ-2-エニルであり；

mは0又は1であり；

R<sub>1</sub>は水素、ヒドロキシル、又はヒドロキシメチルであり；

R<sub>2</sub>は水素、炭素原子1～12のアルキル、又は炭素原子2～12のアルケニルであり

、nは1～4であり、

nが1である場合には、

R<sub>3</sub>は、水素、炭素原子1～18のアルキル、炭素原子4～18のアルコキシカルボニルアルキレンカルボニル、炭素原子2～18のアルケニル、グリシジル、2,3-ジヒドロキシプロピル、炭素原子3～12の2-ヒドロキシもしくは2-(ヒドロキシメチル)置換アルキルであって、アルキルが酸素によって中断されているもの、炭素原子2～18を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のカルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、炭素原子7～12を含有する脂環式カルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、あるいは炭素原子7～15を含有する芳香族酸のアシルラジカルであり；

30

nが2である場合には、

R<sub>3</sub>は、炭素原子2～18のアルキレン、炭素原子2～18を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のジカルボン酸又はジカルバミン酸の2価アシルラジカル、炭素原子7～12を含有する脂環式ジカルボン酸又はジカルバミン酸の2価アシルラジカル、あるいは炭素原子8～15を含有する芳香族ジカルボン酸の2価アシルラジカルであり、

40

nが3である場合には、

R<sub>3</sub>は、炭素原子6～18を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のトリカルボン酸の3価アシルラジカル、あるいは炭素原子9～15を含有する芳香族トリカルボン酸の3価アシルラジカルであり、

nが4である場合には、

R<sub>3</sub>は、脂肪族もしくは不飽和脂肪族のテトラカルボン酸、特に1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ブタ-2-エンテトラカルボン酸、1,2,3,5-ペンタンテトラカルボン酸、及び1,2,4,5-ペンタンテトラカルボン酸、の4価アシルラジカル、あるいは炭素原子10～18を含有する芳香族テトラカルボン酸の4価アシルラジカルであり、

50

pは1～3であり、

$R_4$  は、水素、炭素原子 1 ~ 18 のアルキル、又は炭素原子 2 ~ 6 のアシル、又はフェニルであり、

$p$  が 1 の場合には、

$R_5$  は、水素、フェニル、炭素原子 1 ~ 18 のアルキル、炭素原子 2 ~ 18 を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のカルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、炭素原子 7 ~ 12 を含有する脂環式カルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、又は炭素原子 7 ~ 15 を含有する芳香族カルボン酸のアシルラジカルであり、あるいは  $R_4$  及び  $R_5$  が一緒になって - (  $C H_2$  )<sub>5</sub> CO - 、フタロイル、又はマレイン酸の 2 値アシルラジカルであり、

$p$  が 2 の場合には、

$R_5$  は、炭素原子 2 ~ 12 のアルキレン、炭素原子 2 ~ 18 を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のジカルボン酸又はジカルバミン酸の 2 値アシルラジカル、炭素原子 7 ~ 12 を含有する脂環式ジカルボン酸又はジカルバミン酸の 2 値アシルラジカル、あるいは炭素原子 8 ~ 15 を含有する芳香族ジカルボン酸の 2 値アシルラジカルであり、

$p$  が 3 である場合には、

$R_5$  は、炭素原子 6 ~ 18 を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のトリカルボン酸の 3 値アシルラジカル、あるいは炭素原子 9 ~ 15 を含有する芳香族トリカルボン酸の 3 值アシルラジカルであり、

$r$  は 1 ~ 4 であり、

$r$  が 1 の場合には、

$R_6$  は、炭素原子 1 ~ 18 のアルコキシ、炭素原子 2 ~ 18 のアルケニルオキシ、炭素原子 1 ~ 18 の - NH アルキル、又は炭素原子 2 ~ 36 の - N ( アルキル )<sub>2</sub> であり、

$r$  が 2 の場合には、

$R_6$  は、炭素原子 2 ~ 18 のアルキレンジオキシ、炭素原子 2 ~ 18 のアルケニレンジオキシ、炭素原子 2 ~ 18 の - NH - アルキレン - NH - 、又は炭素原子 2 ~ 18 の - N ( アルキル ) - アルキレン - N ( アルキル ) - であり、あるいは  $R_6$  は 4 - メチル - 1 , 3 - フェニレンジアミノであり、

$r$  が 3 の場合には、

$R_6$  は、炭素原子 3 ~ 18 を含有する飽和又は不飽和脂肪族トリオールの 3 値アルコキシラジカルであり、

$r$  が 4 の場合には、

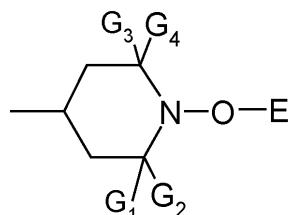
$R_6$  は、炭素原子 4 ~ 18 を含有する飽和又は不飽和脂肪族テトラオールの 4 値アルコキシラジカルであり、

$R_7$  及び  $R_8$  は、独立に塩素、炭素原子 1 ~ 18 のアルコキシ、 - O - T<sub>1</sub> ; 2 - ヒドロキシエチルで置換されたアミノ、炭素原子 1 ~ 18 の - NH ( アルキル ) 、炭素原子 1 ~ 18 のアルキルを有する - N ( アルキル ) T<sub>1</sub> 、又は炭素原子 2 ~ 36 の - N ( アルキル )<sub>2</sub> であり、

$R_9$  は酸素であり、あるいは  $R_9$  は、水素、炭素原子 1 ~ 12 のアルキル又は T<sub>1</sub> のいずれかによって置換された窒素であり、

T<sub>1</sub> は

【化 4】



であり、

10

20

30

40

50

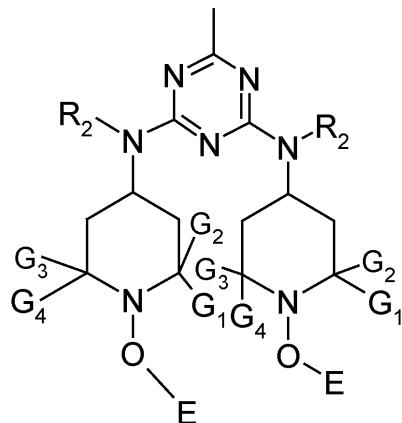
$R_{10}$  は、水素又はメチルであり、

q は 2 ~ 8 であり、

$R_{1,1}$  及び  $R_{1,2}$  は独立に水素又は基  $T_2$  であり、

T<sub>2</sub> は

【化 5 】



10

であり、

$R_{1-3}$  は、水素、フェニル、炭素原子 1 ~ 12 の直鎖もしくは分枝状のアルキル、炭素原子 1 ~ 12 のアルコキシ、フェニルにより置換された炭素原子 1 ~ 4 の直鎖もしくは分枝状のアルキル、炭素原子 5 ~ 8 のシクロアルキル、炭素原子 5 ~ 8 のシクロアルケニル、炭素原子 2 ~ 12 のアルケニル、グリシジル、アリルオキシ、炭素原子 1 ~ 4 の直鎖もしくは分枝状のヒドロキシアルキル、あるいは水素により、フェニルにより、炭素原子 1 ~ 4 のアルキルにより、又は炭素原子 1 ~ 4 のアルコキシにより独立に 3 回置換されたシリル又はシリルオキシであり、

$R_{1-4}$  は、水素、あるいは水素により、フェニルにより、炭素原子 1 ~ 4 のアルキルにより、又は炭素原子 1 ~ 4 のアルコキシにより独立に 3 回置換されたシリルであり、

$d$  は 0 又は 1 であり、

h は 0 ~ 4 であり、

k は 0 ~ 5 であり、

×は3~6であり、

y は 1 ~ 10 であり、

$z$  は化合物の分子量が 1000 ~ 4000 amu となるような整数、例えば  $z$  は 3 ~ 10 の範囲であってよく、

$R_{1-5}$  は、モルホリノ、ピペリジノ、1-ピペリジニル、炭素原子1~8のアルキルアミノ、特に炭素原子3~8の分枝状のアルキルアミノ、例えばtert-オクチルアミノ、炭素原子1~8のアルキルを有する-N(アルキル)<sub>2</sub>、又は炭素原子2~16の-N(アルキル)<sub>2</sub>であり、

$R_{1-6}$  は、水素、炭素原子 2 ~ 4 のアシル、炭素原子 1 ~ 4 のアルキルにより置換されたカルバモイル、塩素により 1 回及び  $R_{1-5}$  により 1 回置換された *s* - トリアジニル、あるいは  $R_{1-5}$  により 2 回置換された *s* - トリアジニル、ただし、2 個の  $R_{1-5}$  置換基は異なるものであり、

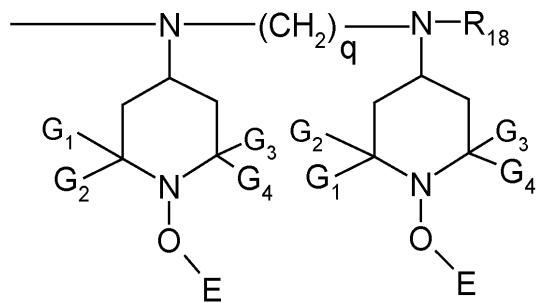
$R_{1-7}$  は、塩素；炭素原子 1 ~ 8 のアルキルにより、もしくは  $T_1$  により置換されたアミノ、炭素原子 1 ~ 8 のアルキルを有する  $-N(\text{アルキル})T_1$  、炭素原子 2 ~ 16 の  $-N(\text{アルキル})_2$  、又は基  $T_3$  であり、

T<sub>3</sub> は

30

40

## 【化6】



10

であり

$R_{18}$  は、水素、炭素原子 2 ~ 4 のアシル、炭素原子 1 ~ 4 のアルキルにより置換されたカルバモイル、炭素原子 2 ~ 16 の -N(アルキル)<sub>2</sub> により 2 回置換された s - トリアジニル、又は炭素原子 1 ~ 8 のアルキルを有する -N(アルキル)<sub>2</sub> により 2 回置換された s - トリアジニルであり、

$R_{30}$  は、水素、炭素原子 1 ~ 18 のアルキル、炭素原子 4 ~ 18 のアルコキシカルボニルアルキレンカルボニル、炭素原子 2 ~ 18 のアルケニル、グリシジル、2,3-ジヒドロキシプロピル、炭素原子 3 ~ 12 の 2 - ヒドロキシもしくは 2 - (ヒドロキシメチル)置換アルキルであって、アルキルが酸素によって中断されているもの、炭素原子 2 ~ 18 を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のカルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、炭素原子 7 ~ 12 を含有する脂環式カルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、あるいは炭素原子 7 ~ 15 を含有する芳香族酸のアシルラジカルである ] 20

## 【請求項 7】

$C_5$  ~  $C_{18}$  アルカ - 1 - エンが  $C_6$  ~  $C_{12}$  アルカ - 1 - エンである、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 8】

反応が更なる触媒の存在下で行われる、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 9】

更なる触媒が、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、錫、アンチモン、ランタン、セリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、これらの化合物、ヨウ化アンモニウム、及びヨウ化ホスホニウムからなる群から選択される、請求項 8 記載の方法。 30

## 【請求項 10】

更なる触媒が、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セリウム、これらのハロゲン化物及び酸化物、ヨウ化アンモニウム、ならびにヨウ化ホスホニウムからなる群から選択される、請求項 8 記載の方法。 40

## 【請求項 11】

有機ヒドロペルオキシドが炭素原子 3 ~ 18 を含有する、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 12】

水素化が水素化触媒の存在下で行われる、請求項 2 記載の方法。

## 【請求項 13】

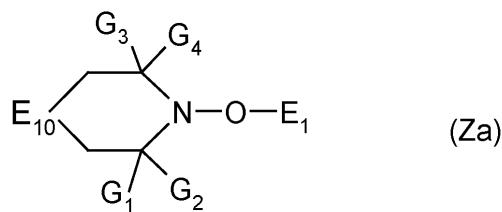
水素化触媒が、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、リンドラー触媒、白金化合物、パラジウム化合物、ルテニウム化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ニッケル化合物、亜鉛化合物、及びコバルト化合物からなる群から選択される、請求項 12 記載の方法。

## 【請求項 14】

50

式 (Za) の立体障害性アミンエーテルの混合物 :

【化 7】



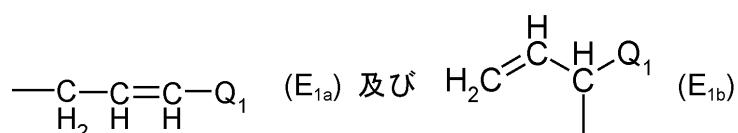
[式中、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>、及びG<sub>4</sub>は請求項3で定義した通りであり、

10

E<sub>10</sub>は、非置換、あるいは-OH、=Oにより、又は総炭素原子1~500を含有する1個又は2個の有機残基により置換された炭素原子であり、

E<sub>1</sub>は、ラジカル :

【化 8】

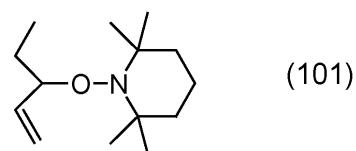
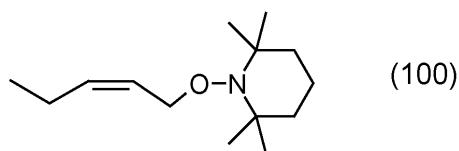


(式中、Q<sub>1</sub>はC<sub>2</sub>~C<sub>15</sub>アルキルである)の混合物であり、

20

ただし、立体障害性アミンエーテルの混合物は、式(100)及び(101)

【化 9】



の化合物の混合物ではない】

【請求項 15】

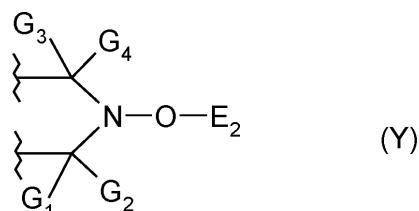
30

請求項6に定義される通りの(A)~(O)によって表される立体障害性アミンエーテルの混合物であって、各EがE<sub>1</sub>に置き換えられている、請求項14記載の混合物。

【請求項 16】

式(Y)の基を少なくとも1個含有する立体障害性アミンエーテルの混合物 :

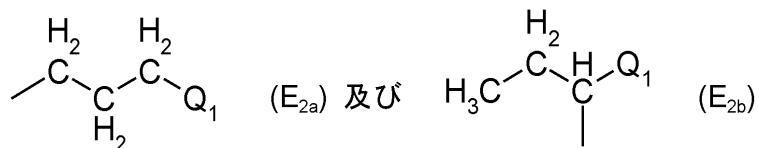
【化 10】



40

[式中、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>、及びG<sub>4</sub>は請求項3で定義した通りであり、E<sub>2</sub>は、ラジカル

## 【化11】



(式中、Q<sub>1</sub>はC<sub>2</sub>～C<sub>15</sub>アルキルである)の混合物である]。

## 【請求項17】

請求項6に定義される通りの式(A)～(O)によって表される立体障害性アミンエーテルの混合物であって、各EがE<sub>2</sub>に置き換えられている、請求項16記載の混合物。

## 【請求項18】

E<sub>1a</sub> : E<sub>1b</sub> の比及びE<sub>2a</sub> : E<sub>2b</sub> の比がそれぞれ独立に1:9～7:3である、請求項14～17のいずれか一に記載の混合物。

## 【請求項19】

光、酸素、及び/又は熱による分解に対して有機材料を難燃化し、又は有機材料を安定化する方法であって、該方法が、請求項14～17のいずれか一に定義する立体障害性アミンエーテルの混合物を該材料に適用する工程又は組み込む工程を含む方法。

## 【請求項20】

A) 酸化的、熱的及び/又は光化学的分解に感応性の有機材料、ならびに  
B) 請求項14～17のいずれか一に定義する通りの立体障害性アミンエーテルの少なくとも1種の混合物、  
を含む組成物。

## 【請求項21】

更なる添加物が含まれる、請求項20記載の組成物。

## 【請求項22】

更なる添加物として、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定化剤、金属脱活性化剤、ホスファイト、ホスホナイト、ヒドロキシリルアミン、ニトロン、チオ相乗剤、過酸化物捕捉剤、塩基性補助安定剤、核形成剤、充填剤、補強剤、ベンゾフラノン、インドリノン及び/又は防炎剤が含まれる、請求項21記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、立体障害性アミンエーテル、例えばN-ヒドロカルビルオキシ置換立体障害性アミン化合物及びそれらの混合物を調製する方法であって、有機ヒドロペルオキシドの存在下で、対応するN-オキシリル中間体と1-アルケンとを任意に更なる触媒と共に反応させて調製する方法、及びこの方法によって取得可能な数種の新規化合物の混合物に関する。また本発明は不飽和アミンエーテルを水素化する方法、及びこの方法によって取得可能な数種の新規化合物の混合物に関する。この方法によって製造される化合物は、光、酸素、及び/又は熱の有害な作用に対して重合体化合物を安定化することに、及び重合体用の難燃剤として特に有効である。

## 【0002】

WO 01/92228には、アミンエーテル、例えばN-ヒドロカルビルオキシ置換立体障害性アミン化合物を調製する方法であって、対応するN-オキシリル中間体と炭化水素とを有機ヒドロペルオキシド及び銅触媒の存在下で、反応させて調製する方法が記述されている。

## 【0003】

WO 03/045919には、アミンエーテル、例えばN-ヒドロカルビルオキシ置換立体障害性アミン化合物を調製する方法であって、対応するN-オキシリル中間体と炭化

10

20

30

40

50

水素とを有機ヒドロペルオキシド及びヨウ化物触媒の存在下で、反応させて調製する方法が記述されている。

【0004】

N-アルカ-2-エニルオキシ置換立体障害性アミンエーテル及びそれらの混合物は、有機ヒドロペルオキシド及び任意の更なる触媒の存在下で、N-オキシル中間体と1-アルケンから最も適切に製造できることを今見出した。本発明の方法は、高い反応温度を要しない。対応するN-アルコキシ置換立体障害性アミンは、N-アルカ-2-エニルオキシ置換立体障害性アミンから水素化によって調製することができる。本発明方法によれば、一層純な生成物が得られる。得られた生成混合物が含有する異性体を少なくし得る。

【0005】

したがって、本発明は、立体障害性アミンエーテルの調製方法であって、有機ヒドロペルオキシドの存在下で、対応する立体障害性アミンオキシドとC<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルカ-1-エンとを反応させることを含む調製方法に関する。

【0006】

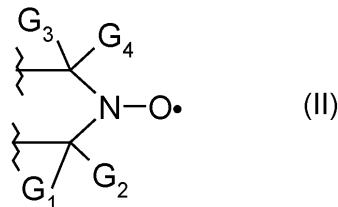
更に本発明は、有機ヒドロペルオキシドの存在下で、対応する立体障害性アミンオキシドとC<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルカ-1-エンとを反応させ、得られた立体障害性アミンエーテルを引き続き水素化する方法に関する。

【0007】

本発明方法で好ましく使用される立体障害性アミンオキシドは、式(II)の基を少なくとも1個含有する：

【0008】

【化12】



【0009】

[式中、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>、及びG<sub>4</sub>は、独立に炭素原子1～4のアルキルであり、あるいはG<sub>1</sub>とG<sub>2</sub>及び/又はG<sub>3</sub>とG<sub>4</sub>が一緒になってテトラメチレン又はペンタメチレンである]

【0010】

【化13】



【0011】

は、化学基の境界を特定しており、それ自体には化学的意味を持たない。

【0012】

本発明方法で使用される立体障害性アミンオキシドは、式(IIa)の化合物であるのが有利である：

【0013】

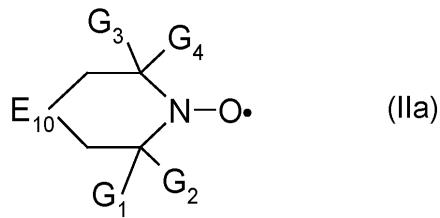
10

20

30

40

【化14】



【0014】

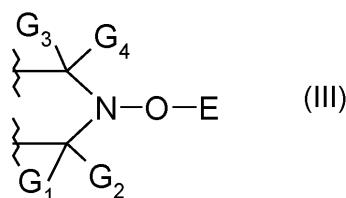
[式中、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>、及びG<sub>4</sub>は式(II)で定義した通りであり、  
E<sub>10</sub>は、非置換、あるいは-OH、=Oにより、又は総炭素原子1～500を含有する1個又は2個の有機残基により置換された炭素原子である]。 10

【0015】

本発明方法で取得される立体障害性アミンエーテルが、式(III)の基を少なくとも1個含有するのが有利である：

【0016】

【化15】



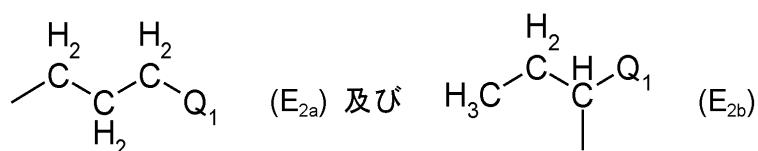
【0017】

[式中、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>、及びG<sub>4</sub>は式(II)で定義した通りであり、  
EはC<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルキル又はC<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルカ-2-エニルである]。 20

【0018】

置換基EとしてのC<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルキルは、好ましくはラジカル：

【化16】

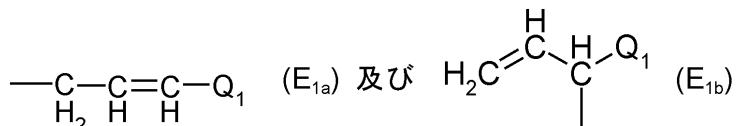


【0019】

(式中、Q<sub>1</sub>は、C<sub>2</sub>～C<sub>15</sub>アルキルである)の混合物であり、  
置換基EとしてのC<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルカ-2-エニルは、好ましくはラジカル：

【0020】

【化17】



【0021】

(式中、Q<sub>1</sub>は、C<sub>2</sub>～C<sub>15</sub>アルキルである)の混合物である。

【0022】

本発明の記載の関係で、C<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルキルの語にはペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、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、及びオクタデシルの分枝状及び非分枝状の異性 50

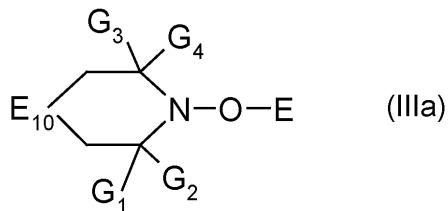
体が包含されており、ならびに C<sub>2</sub> ~ C<sub>15</sub> アルキルの語にはエチル並びにプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシルの分枝状及び非分枝状の異性体が包含される。

【 0 0 2 3 】

得られた立体障害性アミンエーテルは好ましくは式 ( IIIa ) の化合物である：

【 0 0 2 4 】

【 化 1 8 】



【 0 0 2 5 】

[ 式中、 G<sub>1</sub> 、 G<sub>2</sub> 、 G<sub>3</sub> 、 及び G<sub>4</sub> は式 ( II ) について定義した通りであり、

E は式 ( III ) について定義した通りであり、

E<sub>10</sub> は式 ( IIa ) について定義した通りである ] 。

【 0 0 2 6 】

好ましくは、 G<sub>1</sub> 及び G<sub>3</sub> はメチル、 G<sub>2</sub> 及び G<sub>4</sub> は独立にメチル又はエチルである。

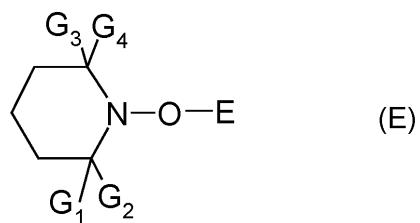
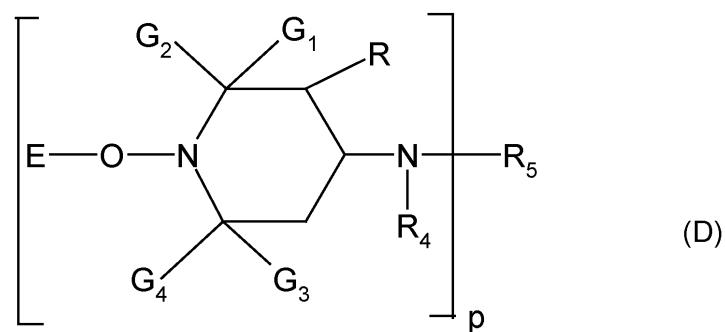
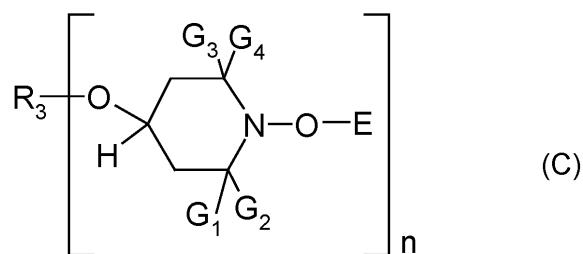
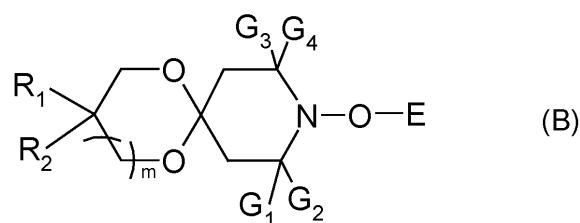
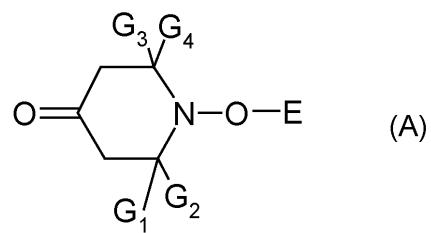
【 0 0 2 7 】

得られた立体障害性アミンエーテルは好ましくは式 ( A ) ~ ( O ) の一種である：

【 0 0 2 8 】

20

【化19】

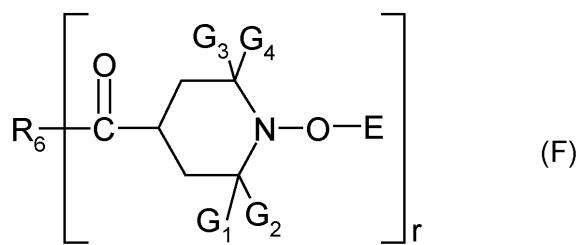


10

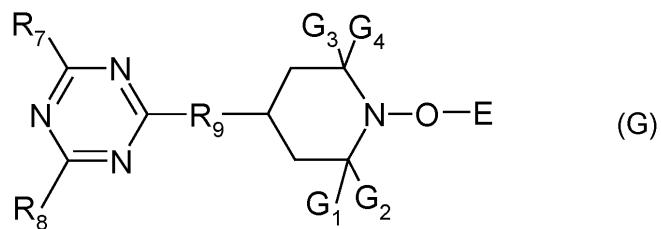
20

30

40

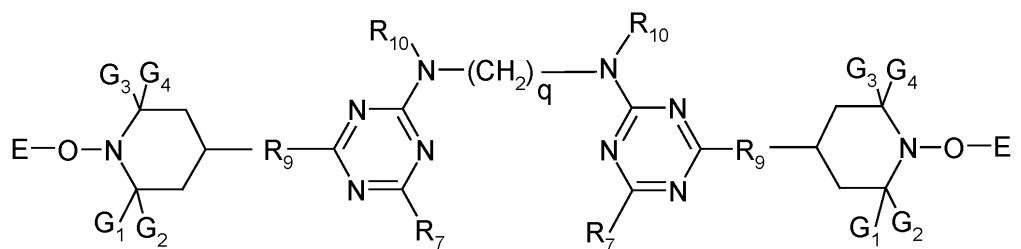


(F)



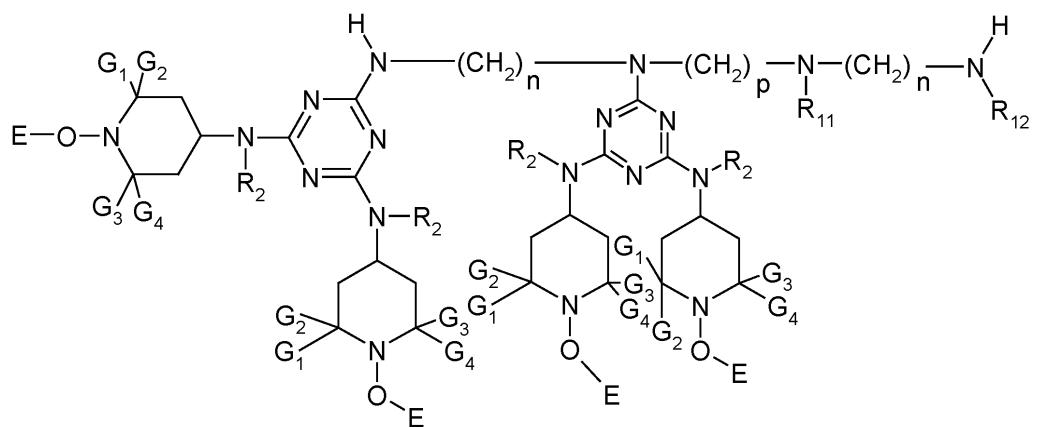
(G)

10



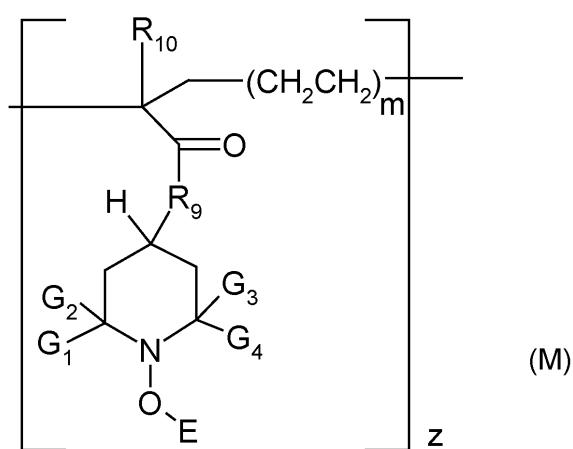
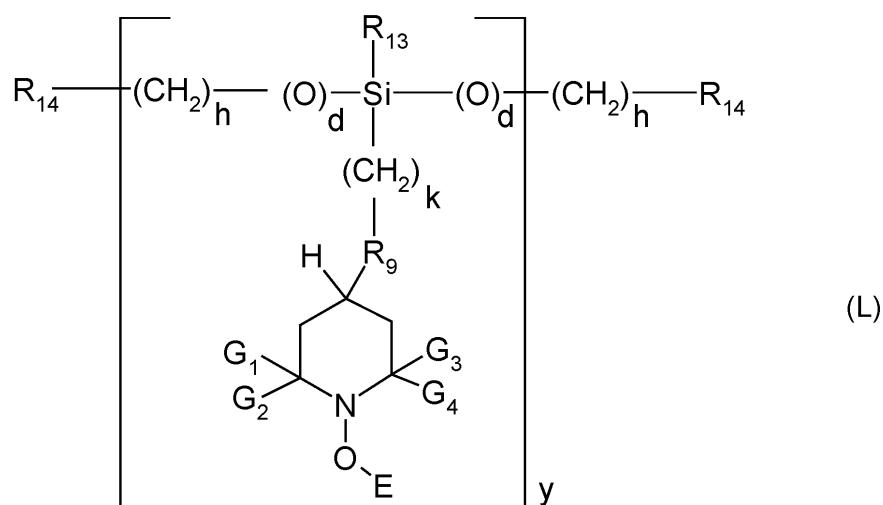
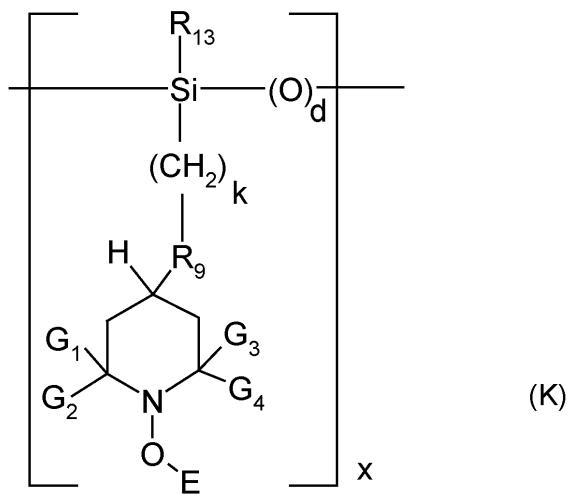
(H)

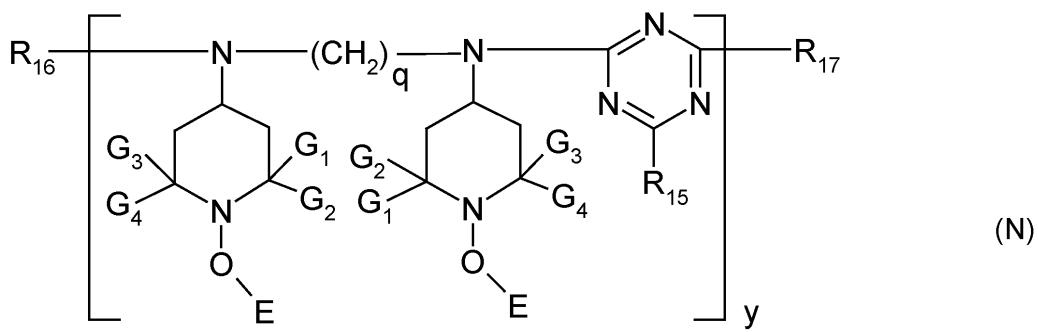
20



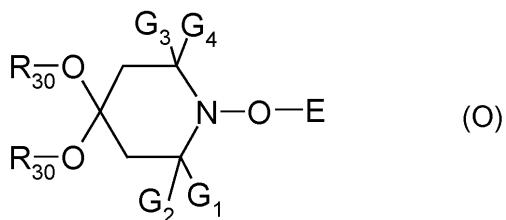
(1)

30





10



## 【 0 0 2 9 】

[ 式中、  $G_1$  、  $G_2$  、  $G_3$  、 及び  $G_4$  は式 ( I I ) について定義した通りであり、 E は式 ( I I I ) について定義した通りであり、

m は 0 又は 1 であり、

$R_1$  は水素、ヒドロキシル、又はヒドロキシメチルであり、

$R_2$  は水素、炭素原子 1 ~ 12 のアルキル又は炭素原子 2 ~ 12 のアルケニルであり、

n は 1 ~ 4 であり、

n が 1 である場合には、

$R_3$  は、水素、炭素原子 1 ~ 18 のアルキル、炭素原子 4 ~ 18 のアルコキシカルボニルアルキレンカルボニル、炭素原子 2 ~ 18 のアルケニル、グリシジル、2, 3 - ジヒドロキシプロピル、炭素原子 3 ~ 12 の 2 - ヒドロキシもしくは 2 - (ヒドロキシメチル) 置換アルキルであって、アルキルが酸素によって中断されているもの、炭素原子 2 ~ 18 を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のカルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、炭素原子 7 ~ 12 を含有する脂環式カルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、あるいは炭素原子 7 ~ 15 を含有する芳香族酸のアシルラジカルであり、

n が 2 である場合には、

$R_3$  は、炭素原子 2 ~ 18 のアルキレン、炭素原子 2 ~ 18 を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のジカルボン酸又はジカルバミン酸の 2 価アシルラジカル、炭素原子 7 ~ 12 を含有する脂環式ジカルボン酸又はジカルバミン酸の 2 価アシルラジカル、あるいは炭素原子 8 ~ 15 を含有する芳香族ジカルボン酸の 2 価アシルラジカルであり、

n が 3 である場合には、

$R_3$  は、炭素原子 6 ~ 18 を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のジカルボン酸の 3 価アシルラジカル、あるいは炭素原子 9 ~ 15 を含有する芳香族トリカルボン酸の 3 価アシルラジカルであり、

n が 4 である場合には、

$R_3$  は、脂肪族もしくは不飽和脂肪族のテトラカルボン酸、特に 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - ブタ - 2 - エンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 5 - ペンタンテトラカルボン酸及び 1, 2, 4, 5 - ペンタンテトラカルボン酸の 4 価アシルラジカル、あるいは  $R_3$  は炭素原子 10 ~ 18 を含有する芳香族テトラカルボン酸の 4 価アシルラジカルであり、

p は 1 ~ 3 であり、

$R_4$  は、水素、炭素原子 1 ~ 18 のアルキル又は炭素原子 2 ~ 6 のアシル又はフェニル

30

40

50

であり、

p が 1 の場合には、

R<sub>5</sub> は、水素、フェニル、炭素原子 1 ~ 18 のアルキル、炭素原子 2 ~ 18 を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のカルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、炭素原子 7 ~ 12 を含有する脂環式カルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、又は炭素原子 7 ~ 15 を含有する芳香族カルボン酸のアシルラジカルであり、あるいは R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> が一緒になって - (C H<sub>2</sub>)<sub>5</sub> C O - 、フタロイル、又はマレイン酸の 2 倍アシルラジカルであり、

p が 2 の場合には、

R<sub>5</sub> は、炭素原子 2 ~ 12 のアルキレン、炭素原子 2 ~ 18 を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のジカルボン酸又はジカルバミン酸の 2 倍アシルラジカル、炭素原子 7 ~ 12 を含有する脂環式ジカルボン酸又はジカルバミン酸の 2 倍アシルラジカル、あるいは炭素原子 8 ~ 15 を含有する芳香族ジカルボン酸の 2 倍アシルラジカルであり、

p が 3 である場合には、

R<sub>5</sub> は、炭素原子 6 ~ 18 を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のトリカルボン酸の 3 倍アシルラジカル、又は炭素原子 9 ~ 15 を含有する芳香族トリカルボン酸の 3 倍アシルラジカルであり、

r は 1 ~ 4 であり、

r が 1 の場合には、

R<sub>6</sub> は、炭素原子 1 ~ 18 のアルコキシ、炭素原子 2 ~ 18 のアルケニルオキシ、炭素原子 1 ~ 18 の - NH アルキル又は炭素原子 2 ~ 36 の - N (アルキル)<sub>2</sub> であり、

r が 2 の場合には、

R<sub>6</sub> は、炭素原子 2 ~ 18 のアルキレンジオキシ、炭素原子 2 ~ 18 のアルケニレンジオキシ、炭素原子 2 ~ 18 の - NH - アルキレン - NH - 又は炭素原子 2 ~ 18 の - N (アルキル) - アルキレン - N (アルキル) - であり、あるいは R<sub>6</sub> は 4 - メチル - 1, 3 - フェニレンジアミノであり、

r が 3 の場合には、

R<sub>6</sub> は、炭素原子 3 ~ 18 を含有する飽和又は不飽和脂肪族トリオールの 3 倍アルコキシラジカルであり、

r が 4 の場合には、

R<sub>6</sub> は、炭素原子 4 ~ 18 を含有する飽和又は不飽和脂肪族テトラオールの 4 倍アルコキシラジカルであり、

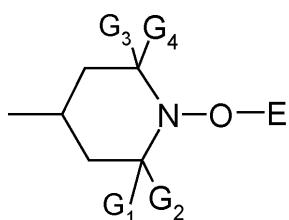
R<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> は、独立に塩素、炭素原子 1 ~ 18 のアルコキシ、 - O - T<sub>1</sub> 、 2 - ヒドロキシエチルで置換されたアミノ、炭素原子 1 ~ 18 の - NH (アルキル) 、炭素原子 1 ~ 18 のアルキルを有する - N (アルキル) T<sub>1</sub> 、又は炭素原子 2 ~ 36 の - N (アルキル)<sub>2</sub> であり、

R<sub>9</sub> は酸素であり、あるいは R<sub>9</sub> は、水素、炭素原子 1 ~ 12 のアルキル又は T<sub>1</sub> のいずれかによって置換された窒素であり、

T<sub>1</sub> は

【 0 0 3 0 】

【 化 2 0 】



【 0 0 3 1 】

であり、

10

20

30

40

50

$R_{10}$  は、水素又はメチルであり、

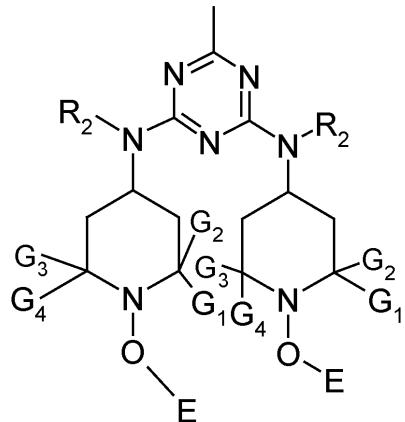
$q$  は 2 ~ 8 であり、

$R_{11}$  及び  $R_{12}$  は独立に水素又は基  $T_2$  であり、

$T_2$  は

【0032】

【化21】



10

20

30

40

【0033】

であり、

$R_{13}$  は、水素、フェニル、炭素原子 1 ~ 12 の直鎖もしくは分枝状のアルキル、炭素原子 1 ~ 12 のアルコキシ、フェニルにより置換された炭素原子 1 ~ 4 の直鎖もしくは分枝状のアルキル、炭素原子 5 ~ 8 のシクロアルキル、炭素原子 5 ~ 8 のシクロアルケニル、炭素原子 2 ~ 12 のアルケニル、グリシジル、アリルオキシ、炭素原子 1 ~ 4 の直鎖もしくは分枝状のヒドロキシアルキル、あるいは水素により、フェニルにより炭素原子 1 ~ 4 のアルキルにより又は炭素原子 1 ~ 4 のアルコキシにより独立に 3 回置換されたシリルもしくはシリルオキシであり、

$R_{14}$  は、水素、あるいは水素により、フェニルにより、炭素原子 1 ~ 4 のアルキルにより又は炭素原子 1 ~ 4 のアルコキシにより独立に 3 回置換されたシリルであり、

$d$  は 0 又は 1 であり、

$h$  は 0 ~ 4 であり、

$k$  は 0 ~ 5 であり、

$x$  は 3 ~ 6 であり、

$y$  は 1 ~ 10 であり、

$z$  は化合物の分子量が 1000 ~ 4000 amu となるような整数であり、例えば  $z$  は 3 ~ 10 の範囲であってよく、

$R_{15}$  は、モルホリノ、ピペリジノ、1 - ピペリジニル、炭素原子 1 ~ 8 のアルキルアミノ、特に炭素原子 3 ~ 8 の分枝状のアルキルアミノ、例えば tert - オクチルアミノ、炭素原子 1 ~ 8 のアルキルを有する - N (アルキル)  $T_1$ 、又は炭素原子 2 ~ 16 の - N (アルキル)  $_2$  であり、

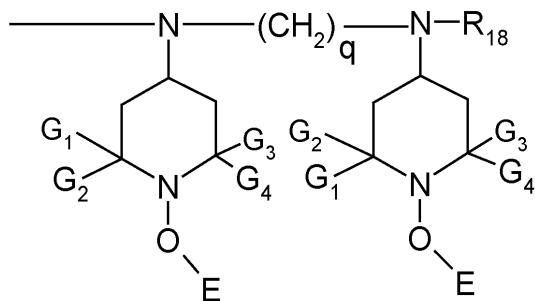
$R_{16}$  は、水素、炭素原子 2 ~ 4 のアシル、炭素原子 1 ~ 4 のアルキルにより置換されたカルバモイル、塩素により 1 回及び  $R_{15}$  により 1 回置換された s - トリアジニル、あるいは  $R_{15}$  により 2 回置換された s - トリアジニルであり、ただし 2 個の  $R_{15}$  置換基は異なりうるものであり、

$R_{17}$  は、塩素；炭素原子 1 ~ 8 のアルキルによりもしくは  $T_1$  により置換されたアミノ、炭素原子 1 ~ 8 のアルキルを有する - N (アルキル)  $T_1$ 、炭素原子 2 ~ 16 の - N (アルキル)  $_2$ 、又は基  $T_3$  であり、

$T_3$  は

【0034】

## 【化22】



10

## 【0035】

であり、

$R_{18}$  は、水素、炭素原子 2 ~ 4 のアシル、炭素原子 1 ~ 4 のアルキルにより置換されたカルバモイル、炭素原子 2 ~ 16 の  $-N(\text{アルキル})_2$  により 2 回置換された  $s$  - トリアジニル又は炭素原子 1 ~ 8 のアルキルを有する  $-N(\text{アルキル})T_1$  により 2 回置換された  $s$  - トリアジニルであり、

$R_{30}$  は、水素、炭素原子 1 ~ 18 のアルキル、炭素原子 4 ~ 18 のアルコキシカルボニルアルキレンカルボニル、炭素原子 2 ~ 18 のアルケニル、グリシジル、2,3-ジヒドロキシプロピル、炭素原子 3 ~ 12 の 2 - ヒドロキシもしくは 2 - (ヒドロキシメチル)置換アルキルであって、アルキルが酸素によって中断されているもの、炭素原子 2 ~ 18 を含有する脂肪族もしくは不飽和脂肪族のカルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、炭素原子 7 ~ 12 を含有する脂環式カルボン酸又はカルバミン酸のアシルラジカル、あるいは炭素原子 7 ~ 15 を含有する芳香族酸のアシルラジカルである]。 20

## 【0036】

上の式 (A) ~ (O) の定義において、アルキルの語には例えればメチル、エチル並びにプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシルの異性体が包含される。アルコキシの例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、オクチルオキシ等がある。アルケニルの例は、ビニル、特にアリルがある。

## 【0037】

シクロアルキルのいくつかの例は、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロベンチル、ジメチルシクロベンチル及びメチルシクロヘキシルである。 30

## 【0038】

脂肪族カルボン酸のいくつかの例は、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸である。脂環式カルボン酸の例は、シクロヘキサン酸である。芳香族カルボン酸の例は安息香酸である。脂肪族ジカルボンの例は、マロニル、マレオイル、コハク酸、又はセバシン酸である。芳香族ジカルボン酸の残基の例はフタロイルである。

## 【0039】

1 倍のシリルラジカルの例はトリメチルシリルである。

## 【0040】

アリールの例はフェニル及びナフチルである。置換アリールの例は、メチル - 、ジメチル - 、トリメチル - 、メトキシ - 又はフェニル - 置換フェニルである。 40

## 【0041】

モノカルボン酸のアシルラジカルは、その定義域内で言えば、式  $-CO-R$  の残基であり、ここで  $R$  は、中でも、定義した通りのアルキル、アルケニル、シクロアルキル又はアリールのラジカルを表すことができる。好ましいアシルラジカルには、アセチル、ベンゾイル、アクリロイル、メタクリロイル、プロピオニル、ブチリル、バレオイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ウンデカノイル、ドデカノイル、ペンタデカノイル、ステアロイルが挙げられる。多価酸のポリアシルラジカルは、式  $(-CO)_n-R$  のラジカルであり、ここで  $n$  は価数、例えは 2, 3, 4, 5, 又は 6 である。 50

## 【0042】

$C_5 \sim C_{18}$  アルカ - 1 - エンは、非分枝アルケンであるのが有利である。

## 【0043】

$C_5 \sim C_{18}$  アルカ - 1 - エンは、好ましくは  $C_6 \sim C_{12}$  アルカ - 1 - エン、特に  $C_6 \sim C_8$  アルカ - 1 - エン、例えば 1 - オクテンである。

## 【0044】

本発明のアルキル化プロセスは更なる触媒の存在下で行われるのが好ましい。

## 【0045】

更なる触媒は、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、錫、アンチモン、ランタン、セリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス；これらの化合物；置換及び非置換のヨウ化アンモニウム及びヨウ化ホスホニウムからなる群から選択されるのが好ましい。10

## 【0046】

また、更なる触媒は 4 級のアンモニウム又はホスホニウムのハロゲン化物、例えば塩化物又は臭化物であってもよい。アンモニウム又はホスホニウムカチオンの構造は、それ程重要な物ではなく、通常、4 級のアンモニウム又はホスホニウムカチオンには、中心の窒素原子又はリン原子に結合する 4 個の炭化水素残基、例えばアルキル、フェニルアルキル、又はフェニルの基であってよいものが含有されている。いく種かの容易に入手可能な物質には、テトラ -  $C_1 \sim C_{12}$  アルキル化されたものがある。20

## 【0047】

更なる触媒は、また、任意の他のヨウ化物化合物であってもよく、例えば有機及び無機のヨウ化物化合物を含む。例は、アルカリ金属又はアルカリ土属金属のヨウ化物、あるいはオニウムヨウ化物、例えばスルホニウムヨウ化物、特に 4 級スルホニウムヨウ化物が挙げられる。適切な金属ヨウ化物は、中でも、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム又はカルシウムのものである。

## 【0048】

更なる触媒は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セリウム；これらのハロゲン化物及び酸化物；置換及び非置換のヨウ化アンモニウム及びヨウ化ホスホニウムからなる群から選択されるのが更に好ましい。30

## 【0049】

更なる触媒は、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅；これらのハロゲン化物；置換及び非置換のヨウ化アンモニウム及びヨウ化ホスホニウム、例えば置換及び非置換の 4 級ヨウ化アンモニウム又はヨウ化ホスホニウム、特にヨウ化テトラアルキルアンモニウム又はヨウ化テトラフェニルホスホニウム及びヨウ化トリフェニルアルキルホスホニウムからなる群から選択されるのが最も好ましい。

## 【0050】

更なる触媒は有機又は無機の重合体主鎖に結合させ、触媒系を均一又は不均一にすることができる。40

## 【0051】

上記更なる触媒には、遷移金属の錯体化学において一般公知の陰イオンリガンド、例えば水素化物イオン ( $H^-$ ) あるいは無機酸又は有機酸から誘導した陰イオン、例えばハロゲン化物イオン、例えば  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、又は  $I^-$ ；ならびに  $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$  又は  $AsF_6^-$  型のフルオロ錯体；酸素酸、アルコラート又はアセチラートの陰イオン；あるいはシクロペンタジエン又は酸化物の陰イオンが含有されていてよい。

## 【0052】

酸素酸の陰イオンは、例えば、硫酸イオン、リン酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸

50

イオン、過ヨウ素酸イオン、アンチモン酸イオン、ヒ酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン；C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>カルボン酸の陰イオン、例えばギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、安息香酸イオン、フェニル酢酸イオン、モノ-、ジ-、又はトリクロロ-又はフルオロ酢酸イオン；スルホン酸イオン、例えばメチルスルホン酸イオン、エチルスルホン酸イオン、プロピルスルホン酸イオン、ブチルスルホン酸イオン、トリフルオロメチルスルホン酸イオン（トリフレート）；非置換又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル-、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシ-、もしくはハロ-、特にフルオロ-、クロロ-、もしくはプロモ-置換フェニルスルホン酸イオンもしくはベンジルスルホン酸イオン、例えばトシリ酸イオン、メシル酸イオン、プロシリ酸イオン（brosylate）、p-メトキシ-又はp-エトキシフェニルスルホン酸イオン、ペニタフルオロフェニルスルホン酸イオン、又は2,4,6-トリイソプロピルスルホン酸イオン；ホスホン酸イオン、例えばメチルホスホン酸イオン、エチルホスホン酸イオン、プロピルホスホン酸イオン、ブチルホスホン酸イオン、フェニルホスホン酸イオン、p-メチルフェニルホスホン酸イオン、又はベンジルホスホン酸イオン；C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>カルボン酸から誘導されたカルボン酸イオン、例えばギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、安息香酸イオン、フェニル酢酸イオン、モノ-、ジ-、もしくはトリクロロ-又はフルオロ酢酸イオン；さらにC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコラート、例えば直鎖もしくは分枝状のC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコラート、例えばメタノラート又はエタノラートである。また酸化物も可能である。

10

## 【0053】

陰イオンリガンド及び中性リガンドは、また、更なる触媒の錯体陽イオンの好ましい配位数まで、特に4、5、又は6まで存在しても良い。追加の負電荷は、陽イオン、特に1価陽イオン、例えばNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>又は(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>によって均衡化される。

20

## 【0054】

上記更なる触媒にはまた、中性リガンド、例えば遷移金属の錯体化学において一般に公知の無機又は有機中性リガンドを含めてもよい。適切な無機リガンドは、アクオ(H<sub>2</sub>O)、アミノ、窒素、一酸化炭素、及びニトロキシルからなる群から選択される。適切な有機リガンドは、フォスфин、例えば(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P、(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>P、(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>P又は(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P、ジ-、トリ-、テトラ-及びヒドロキシアミン、例えばエチレンジアミン、エチレンジアミノテトラアセテート(EDTA)、N,N-ジメチル-N,N-ビス(2-ジメチルアミノエチル)-エチレンジアミン(Me<sub>6</sub>TREN)、カテコール、N,N-ジメチル-1,2-ベンゼンジアミン、2-(メチルアミノ)フェノール、3-(メチルアミノ)-2-ブタノール、あるいはN,N-ビス(1,1-ジメチルエチル)-1,2-エタンジアミン、N,N,N,N-ペンタメチルジエチルトリアミン(PMDETA)、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>-グリコールもしくはグリセライド、例えばエチレンもしくはプロピレングリコール又はそれらの誘導体、例えばジ-、トリ-、もしくはテトラグリム(tetraglyme)、及び単座もしくは二座複素環状e<sup>-</sup>供与リガンドからなる群から選択される。

30

## 【0055】

更なる触媒には、複素環状e<sup>-</sup>供与リガンドを更に含有させることができ、これらのリガンドは、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、ビス-ピリジン、ピコリルイミン、g-ピラン、g-チオピラン、フェナントロリン、ピリミジン、ビス-ピリミジン、ピラジン、インドール、クマロン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ビス-チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、キノリン、ビス-キノリン、イソキノリン、ビス-イソキノリン、アクリジン、クロメン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアントレン、ブリン、ビス-イミダゾール及びビス-オキサゾールからなる群から選択した非置換又は置換ヘテロアレーンから誘導される。

40

## 【0056】

50

立体障害性アミンオキシドはまた、例えば式(II)の基を少なくとも1個有する化合物又は式(IIa)の化合物を含む本プロセスについてN-オキシル抽出物とも呼ばれ、当該分野では広く公知である；それらを調製するには、対応するN-H障害性アミンを適切な酸素供与体で酸化する、例えば対応するN-H障害性アミンを過酸化水素及びタングステン酸ナトリウム(E. G. Rozantsev et al., in *Synthesis*, 1971, 192に記載；)と、あるいはtert-ブチルヒドロペルオキシド及びモリブデン(VI)(United States Patent No. 4,691,015に教示)と反応させ、あるいは類似の手段で得ることができる。

## 【0057】

本方法についてC<sub>5</sub>~C<sub>18</sub>アルカ-1-エンの好ましい量は、出発物質アミンオキシド中の反応性で障害のあるアミンであるニトロキシル部分の相対的な数に当然依存するのもちろんである。反応が行われるためのC<sub>5</sub>~C<sub>18</sub>アルカ-1-エンのモル比は、代表的にはニトロキシル部分の1モル当たり1~100モルであり、最も好ましくはニトロキシル部分の1モル当たり1~50モルであり、最も好ましくニトロキシル部分の1モル当たり1~30モルである。

## 【0058】

有機ヒドロペルオキシドの好ましい量は、ニトロキシル部分の1モル当たり0.5~20モルであり、更に好ましい量はニトロキシル部分の1モル当たり0.5~5モルであり、最も好ましい量はニトロキシル部分の1モル当たり0.5~3モルである。

## 【0059】

本発明で使用される有機ヒドロペルオキシドは、式R-OOHのものにすることができ、式中、Rは通常は炭素原子1~18、好ましくは3~18を含有する炭化水素である。Rは、脂肪族であるのが有利であり、例えばアルキル基、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルである。最も好ましくは、有機ヒドロペルオキシドは、tert-ブチル-ヒドロペルオキシド又はクミルヒドロペルオキシドである。

## 【0060】

更なる触媒の好ましい量は、ニトロキシル部分1モル当たり約0.0001~0.5、特に約0.0005~0.1モル等量であり、更なる触媒の最も好ましい比は、ニトロキシル部分の1モル当たり0.001~0.05モルである。

## 【0061】

反応は、好ましくは0~100、更に好ましくは20~100、特に20~80の範囲で行う。

## 【0062】

C<sub>5</sub>~C<sub>18</sub>アルカ-1-エンは、反応物として及び反応の溶媒として二つの機能を果たしうる。また、反応は、また、不活性な有機性又は無機性の溶媒を用いて行うこともできる。

## 【0063】

そのような溶媒は、特に更なる触媒がC<sub>5</sub>~C<sub>18</sub>アルカ-1-エンにあまり易溶性でない場合に、使用してよい。代表的な不活性溶媒は、アセトニトリル、ベンゼンやクロロベンゼンのような芳香族炭化水素、CCl<sub>4</sub>、アルコール(例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル)、又はヘキサン、デカン等のようなアルカン、あるいはこれらの混合物である。無機性溶媒、例えば水も同様に可能である。

## 【0064】

本方法は空気中又は不活性雰囲気、例えば窒素やアルゴン中で行うことができる。本方法は大気圧下ならびに減圧又は高圧下で行うことができる。

## 【0065】

本方法を変形した方法が数種ある。一つの変形では、N-オキシル障害性アミン、C<sub>5</sub>~C<sub>18</sub>アルカ-1-エン、及び(必要であれば)溶媒、ならびに場合により更なる触媒の混合物を所望の反応温度にしてから有機ヒドロペルオキシド溶液を添加する。その適切な温度を維持するために、ペルオキシドの添加速度を制御し、及び/又は加熱浴もしくは

10

20

40

50

冷却浴を使用する。ヒドロペルオキシドを添加した後、反応混合物を簡便に攪拌すると、出発物質アミンオキシドが消失したか又は所望の生成物、例えば式(A)～(O)の化合物への変換がもはや行われなくなる。反応は、当分野で公知の方法、例えばUV-VIS分光学、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー又は液体クロマトグラフィーによって監視することができる。触媒の追加分は反応の進行中に添加することができる。ヒドロペルオキシドの最初の投入量を反応混合物に添加した後、更にヒドロペルオキシドを滴下して反応を完結することができる。

## 【0066】

本方法の第二の変形は、C<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルカ-1-エン、(必要であれば)溶媒及び場合により更なる触媒の混合物に、ヒドロペルオキシドの分離溶液とニトロキシル化合物を同時に添加する。ニトロキシル化合物は水又は反応で使用する溶媒、例えばアルコールに溶解してよい。ニトロキシル化合物のいくらかを反応混合物に投入してからペルオキシドの追加を開始してもよく、そしてニトロキシル化合物を全部添加してから、ペルオキシドの追加を完了すべきである。

## 【0067】

本方法の別の変形では、ニトロキシル化合物、C<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルカ-1-エン、及び(必要であれば)溶媒の混合物に、ヒドロペルオキシドの分離溶液と、更なる触媒の水溶液又は溶媒溶液の分離溶液とを同時に添加する。更なる触媒のいくらかを反応混合物に投入してからペルオキシドの追加を開始してもよい。

## 【0068】

本方法の更なる変形では、C<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルカ-1-エン及び(必要であれば)溶媒に、ヒドロペルオキシドの分離溶液、ニトロキシル化合物の水溶液もしくは溶媒溶液の分離溶液、及び更なる触媒の水溶液もしくは溶媒溶液の分離溶液を同時に添加する。ニトロキシル化合物の一部及び/又は触媒を反応混合物に投入してからヒドロペルオキシドの追加を開始してよい。ニトロキシル化合物を全部添加してから、ヒドロペルオキシドの追加を完了すべきである。

## 【0069】

反応が終了したら、残余のヒドロペルオキシドを注意深く分解してから、全ての生成物を単離するのがよい。

## 【0070】

また、本発明は、有機ヒドロペルオキシドの存在下で、対応する立体障害性アミンオキシドとC<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>アルカ-1-エンとを反応させ、得られた立体障害性アミンエーテルを引き続き水素化する方法にも関する。水素化を行うにあたって、中間体を早々に単離しなくても、洗浄して(過剰の)ペルオキシドを分解しなくても、また溶媒を変更して過剰のオレフィンを一緒に水素化しなくてもよい。

## 【0071】

水素化は水素化触媒の存在下で行うのが有利である。

## 【0072】

水素化触媒は、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、リンドラー触媒、白金化合物、パラジウム化合物、ルテニウム化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ニッケル化合物、亜鉛化合物及びコバルト化合物からなる群から選択されるのが好ましい。

## 【0073】

水素化触媒は、有機又は無機の重合体主鎖に結合させることによって、触媒系を均一あるいは不均一にすることができる。また、水素化は、転移水素化(例えばS. Murashi et al., Chem. Rev. (1998), 98, 2599-2660に記載)として、あるいは更なる水素化方法、例えばLarock, 「包括的有機変換 (comprehensive organic transformations)」に記載されるようにして行うこともできる。

## 【0074】

水素化触媒は、白金、パラジウム、ルテニウム、白金化合物、パラジウム化合物及びルテニウム化合物からなる群から選択されるのが更に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0075】

水素化触媒は、白金、パラジウム及びルテニウム；炭素に固定された白金、パラジウム及びルテニウム； $PtO_2$ 、 $Pd-CaCO_3$  -  $PbO$ 、 $RuClH[PPh_3]_3$ 、 $RhCl[PPh_3]_3$  及び  $RuH_2[P(Ph)_3]_4$  からなる群から選択されるのが最も好ましい。

## 【0076】

水素化触媒の好ましい量は、不飽和アミンエーテル部分の1モル当たり0.0001～0.2モルである。水素化反応は、好ましくは0～80、特に20～60の範囲で行う。水素圧は、好ましくは1～20気圧である。

## 【0077】

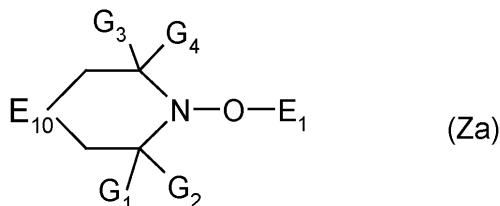
立体障害性アミンエーテルの調製方法は、有機ヒドロペルオキシドの存在下で、対応する立体障害性アミンオキシドと $C_5 \sim C_{18}$ アルカ-1-エンとを反応させ及び場合によりその反応生成物を水素化することを含み、その結果、立体障害性アミンエーテルの混合物が得られる。したがって、本発明は以下に規定される立体障害性アミンエーテルの混合物にも関する。

## 【0078】

例えば、本発明の第一の混合物は式(Za)である：

## 【0079】

## 【化23】

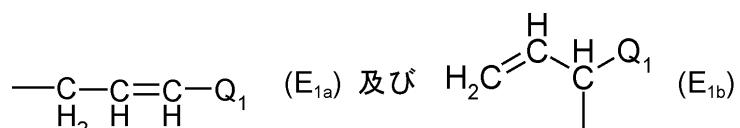


## 【0080】

[式中、 $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 、及び $G_4$ は式(I1)について定義した通りであり、 $E_{10}$ は、式(I1a)について定義した通りであり、 $E_1$ は、ラジカル

## 【0081】

## 【化24】

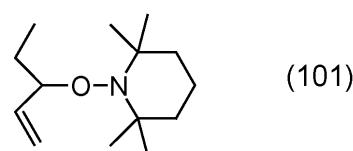
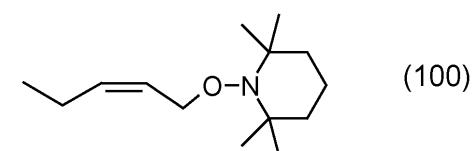


## 【0082】

(式中、 $Q_1$ は $C_2 \sim C_{15}$ アルキルである)の混合物であり、ただし、立体障害性アミンエーテルの混合物は、式(100)及び(101)の化合物：

## 【0083】

## 【化25】



## 【0084】

の混合物ではない]。

例えば $Q_1$ は $C_3 \sim C_{15}$ アルキルである。

## 【0085】

例えば、 $E_{10}$ は、-OH、=Oにより、又は総炭素原子1～500を含有する1個又

は2個の有機残基により置換された炭素原子であり、特にE<sub>10</sub>は、=Oにより又は総炭素原子1~500を含有する1個又は2個の有機残基により置換された炭素原子である。

【0086】

好みしくは、このような混合物は、式(A)~(O)によって表され、各EがE<sub>1</sub>に置き換えられている。

【0087】

最も好みしくは、このような混合物は、式(C)によって表され、各EがE<sub>1</sub>に置き換えられている。

【0088】

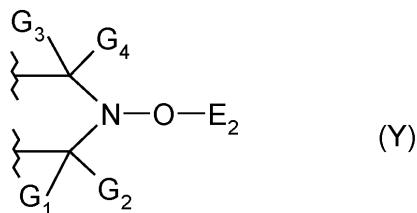
更に興味があるのは、本発明の第一の混合物が式(Za)の基を含有する化合物からなることである。 10

【0089】

本発明の第二の混合物は、式(Y)の基を少なくとも1個含有する：

【0090】

【化26】

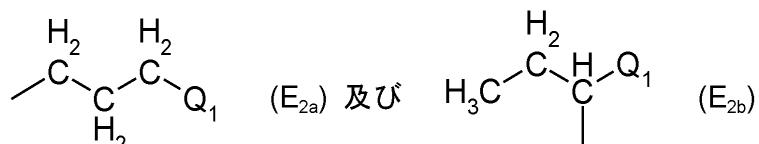


【0091】

[式中、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>、及びG<sub>4</sub>は式(I1)について定義した通りであり、E<sub>2</sub>は、ラジカル：

【0092】

【化27】



【0093】

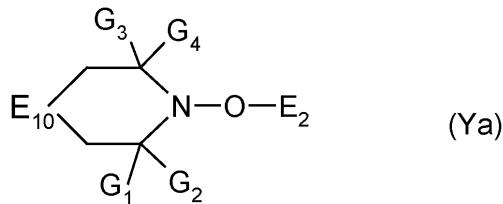
[式中、Q<sub>1</sub>はC<sub>2</sub>~C<sub>15</sub>アルキルである]の混合物である]。

【0094】

このような混合物は式(Ya)であれば有利である：

【0095】

【化28】



【0096】

[式中、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>、及びG<sub>4</sub>は、式(I1)について定義した通りであり、E<sub>10</sub>は、式(I1a)について定義した通りであり、E<sub>2</sub>は式(Y)について定義した通りである]。

50

## 【0097】

好ましくは、このような混合物は、式( A )～( O )によって表され、各 E が E<sub>2</sub> に置き換えられている。

## 【0098】

最も好ましくは、このような混合物は、式( C )によって表され、各 E が E<sub>2</sub> に置き換えられている。

## 【0099】

更に興味があるのは、本発明の第二の混合物が式( Y )の基を含有する化合物からなることである。

## 【0100】

立体障害性アミンエーテルの好ましい混合物においては、E<sub>1a</sub> : E<sub>1b</sub> の比及び E<sub>2a</sub> : E<sub>2b</sub> の比がそれぞれ独立に 1 : 9 ~ 7 : 3 であり、特に 1 : 4 ~ 3 : 2 であり、例えば 3 : 7 ~ 1 : 1 であり、最も好ましくは 7 : 13 ~ 9 : 11 である。

## 【0101】

アミンエーテル部分を 1 個より多く含有する分子について、基 E<sub>1a</sub> と E<sub>1b</sub> 及び独立に E<sub>2a</sub> と E<sub>2b</sub> は分子中に統計学的に分布している。本発明混合物における E<sub>1a</sub> : E<sub>1b</sub> の比及び E<sub>2a</sub> : E<sub>2b</sub> の比は、それぞれ 1 分子当たりのアミンエーテル基の数とは無関係である。

## 【0102】

本発明の別の態様は、  
( i ) 有機ヒドロペルオキシドの存在下で、立体障害性アミンオキシドと C<sub>5</sub> - C<sub>18</sub> アルカ - 1 - エンとを反応させることを含む調製方法によって得られる混合物並びに  
( i i ) ( i ) の混合物を水素化する工程によって得られる混合物、  
である。

## 【0103】

本発明方法から得られる混合物は全て、単一のアミンエーテル成分に分離弁別してもよく、単一のアミンエーテル成分は、従来方法、例えばクロマトグラフィー、蒸留、沈殿、又は分別再結晶によってもたらすことができる。しかし、実用目的からすると、分離の必要はなく、むしろ混合物は分離せずに使用するのが有利でさえある。

## 【0104】

したがって、本発明の別の態様は、光、酸素、及び / 又は熱による分解に対する有機材料の安定化剤として、あるいは有機材料の難燃化剤として本発明混合物を使用すること、ならびに光、酸素、及び又は熱による分解に対して有機材料を難燃化し又は有機材料を安定化する方法であって、式( Y )の基を少なくとも 1 個含有する立体障害性アミンエーテルの混合物又は式( Z a )の立体障害性アミンエーテルの混合物を有機材料に適用するか又は該材料中に組み込むことを含む方法である。

## 【0105】

更に本発明は、  
A ) 酸化的、熱的及び / 又は化学的分解に感応性の有機材料、ならびに  
B ) 式( Y )の基を少なくとも 1 個含有する立体障害性アミンエーテルの混合物の少なくとも 1 種又は式( Z a )の立体障害性アミンエーテルの混合物の少なくとも 1 種、  
を含む組成物に関する。

## 【0106】

光、酸素、及び / 又は熱の損傷作用に対して、あるいは火炎に対して保護すべき有機材料は、特に有機性重合体、好ましくは合成有機性重合体である。本発明の立体障害性アミンエーテルの混合物は、組み込み又は適用した材料において高い熱的安定性、相容性及び良好な耐性を発揮する。

## 【0107】

上記の方法で保護可能な重合体の例は次のとくである。

## 【0108】

10

20

30

40

50

1. モノオレフィン及びジオレフィンの重合体、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブタ-1-エン、ポリ-4-メチルペンタ-1-エン、ポリ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重合体、例えばシクロペンテンやノルボルネン、(場合により架橋できる)ポリエチレン、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、高密度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)、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)、(VLDPE)及び(ULDPE)。

## 【0109】

ポリオレフィン、すなわち、前段落で例示したモノオレフィンの重合体、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンは種々の方法で、特に次の方法で調製することができる。 10

## 【0110】

a) ラジカル重合(通常は高温高圧下で)

b) 触媒重合；使用する触媒は、通常は周期律表のIVb、Vb、VIb、又はVII族の1種以上の金属を含有する。これらの金属は、通常は1以上のリガンドを含み、代表的にはオキシド、ハライド、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/又はアリールがあり、これらは結合又は結合のいずれかをしていてよい。これらの金属錯体は遊離の形態でも、あるいは基材上、代表的には活性化された塩化マグネシウム、塩化チタン(II)、アルミナ、又は酸化ケイ素上に固定化されてもよい。これらの触媒は重合用媒質に可溶性であっても不溶性であってもよい。重合に際しこれらの触媒はそれら自体で使用可能であるが、あるいは更に活性化剤を使用してもよく、代表的には金属アルキル、金属水素化物、金属アルキルハライド、金属アルキルオキシドあるいは金属アルキルオキサンがあり、該金属は周期律表のIa、IIa、及び/又はIIIA族の元素である。これら活性化剤は更にエステル、エーテル、アミン又はシリルエーテル基で簡便に修飾してもよい。これらの触媒系は、一般にPhillips、Standard Oil Indiana、Ziegler(-Natta)、TNZ(DuPont)、メタロセン又はシングルサイト触媒(SSC)とよばれる。 20

## 【0111】

2. 1)で述べた重合体の混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンの混合物(例えばPP/HDPE、PP/LDPE)及び種々のタイプのポリエチレンの混合物(例えばLDPE/HDPE)。 30

## 【0112】

3. モノオレフィンとジオレフィンとの相互共重合体又は更に他のビニルモノマーとの共重合体、例えば、エチレン/プロピレン共重合体、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)及びそれと低密度ポリエチレン(LDPE)との混合物、プロピレン/ブタ-1-エン共重合体、プロピレン/イソブチレン共重合体、エチレン/ブタ-1-エン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体、エチレン/メチルペンテン共重合体、エチレン/ヘプテン共重合体、エチレン/オクテン共重合体、プロピレン/ブタジエン共重合体、イソブチレン/イソブレン共重合体、エチレン/アルキルアクリレート共重合体、エチレン/アルキルメタクリレート共重合体、エチレン/ビニルアセテート共重合体ならびにこれらの-酸化炭素との共重合体又はエチレン/アクリル酸共重合体及びそれらの塩(イオノマー)ならびにエチレンと、プロピレン及びジエン、例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンもしくはエチリデン-ノルボルネンとの三元重合体ならびにこれら共重合体と互いとの及び上記1)で述べた複数の重合体との混合物、例えば、ポリプロピレン/エチレン-プロピレン共重合体、LDPE/エチレン-ビニルアセテート共重合体(EVA)、LDPE/エチレン-アクリル酸共重合体(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EEA、及び交互又はランダムなポリアルキレン/-酸化炭素共重合体ならびにこれらと他の重合体、例えばポリアミドとの混合物。 40

## 【0113】

4. 炭化水素樹脂(例えばC<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>)。これらの水素化修飾体(例えば粘着剤)及 50

びポリアルキレンとデンプンの混合物を含む。

【0114】

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

【0115】

6. スチレン又は *m* - メチルスチレンとジエン又はアクリル誘導体との共重合体、例えば、スチレン / ブタジエン、スチレン / アクリロニトリル、スチレン / アルキルメタクリレート、スチレン / ブタジエン / アルキルアクリレート、スチレン / ブタジエン / アルキルメタクリレート、スチレン / 無水マレイン酸、スチレン / アクリロニトリル / メチルアクリレート；高衝撃性スチレン共重合体と別の重合体、例えばポリアクリレート、ジエン重合体又はエチレン / プロピレン / ジエン三元共重合体との混合物；ならびにスチレンのロック共重合体、例えばスチレン / ブタジエン / スチレン、スチレン / イソブレン / 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。

10

【0116】

7. スチレン又は *m* - メチルスチレンのグラフト共重合体、例えば、ポリブタジエン上にスチレン、ポリブタジエン - スチレン又はポリブタジエン - アクリロニトリル共重合体上にスチレン；ポリブタジエン上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)；ポリブタジエン上にスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレート；ポリブタジエン上にスチレン及び無水マレイン酸；ポリブタジエン上にスチレン、アクリロニトリル及び無水マレイン酸又はマレイミド；ポリブタジエン上にスチレン及びマレイミド；ポリブタジエン上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 / ジエン三元共重合体上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上にスチレン及びアクリロニトリル；アクリレート / ブタジエン共重合体上にスチレン及びアクリロニトリル、ならびにこれらと6.)で挙げた共重合体との混合物、例えばA B S、M B S、A S A、又はA E S重合体として公知の共重合体混合物。

20

【0117】

8. ハロゲン含有重合体、例えば、ポリクロロブレン、塩素化ゴム、塩素化及び臭素化したイソブチレン - イソブレン共重合体(ハロブチルラバー)、塩素化又はスルフォ塩素化したポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンとの共重合体、エピクロロヒドリンホモ- 及び共重合体、特にハロゲン含有ビニル化合物の重合体、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ならびにこれらの共重合体、例えば塩化ビニル / 塩化ビニリデン、塩化ビニル / ビニルアセテート又は塩化ビニリデン / ビニルアセテート共重合体。

30

【0118】

9. *m* - , *m* - 不飽和酸から誘導された重合体及びそれらの誘導体、例えば、ポリアクリレート及びポリメタクリレート；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、及びブチルアクリレートで耐衝撃性改変したポリアクリロニトリル。

【0119】

10. 9.)で述べたモノマーのモノマー同士の共重合体又は他の不飽和モノマーとの共重合体、例えばアクリロニトリル / ブタジエン共重合体、アクリロニトリル / アルキルアクリレート共重合体、アクリロニトリル / アルコキシアルキルアクリレート共重合体又はアクリロニトリル / ビニルハライド共重合体又はアクリロニトリル / アルキルメタクリレート / ブタジエン三元重合体。

40

【0120】

11. 不飽和のアルコール及びアミン又はこれらのアシル誘導体又はアセタールから誘導した重合体、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート又はポリアリルメラミン、ならびにこれらと1.)で述べたオレフィンとの共重合体。

50

## 【0121】

12. 環状エーテルの単独重合体及び共重合体、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の共重合体。

## 【0122】

13. ポリアセタール、例えば、ポリオキシメチレン及び共单量体としてエチレンオキシドを含有するそれらのポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリレート、又はMBSで修飾したポリアセタール。

## 【0123】

14. ポリフェニレンオキシド及びサルファイド、ならびにポリフェニレンオキシドとスチレン重合体又はポリアミドとの混合物。 10

## 【0124】

15. 一端にヒドロキシ末端ポリエーテル、ポリエステル又はポリブタジエン、他端に脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートから誘導されたポリウレタン、ならびにこれらの前駆体。

## 【0125】

16. ジアミンとジカルボン酸から及び／又はアミノカルボン酸もしくはその対応するラクタムから誘導されたポリアミド及び共ポリアミド、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から出発する芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミン及びイソフタル酸及び／又はテレフタル酸から修飾剤としてのエラストマーの共存又は不共存で調製したポリアミド、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もしくはポリ-m-フェニレンイソフタルアミド、さらに前記ポリアミドとポリオレフィン、オレフィン共重合体、イオノマー又は化学結合したもしくはグラフト結合したエラストマーとのブロック共重合体；ポリエーテルとの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリエトランゲリコールとのブロック共重合体；ならびにEPMもしくはABSで修飾したポリアミドもしくは共ポリアミド、及び製造中に縮合したポリアミド（RIMポリアミド系）。 20

## 【0126】

17. ポリウレア、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ゾイミダゾール。

## 【0127】

18. ジカルボン酸とジオールとから及び／又はヒドロキシカルボン酸もしくは対応するラクトンから誘導されたポリエステル、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テレフタレート及びポリヒドロキシベンゾエート、並びにヒドロキシ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；さらにポリカルボネート又はMBSで修飾されたポリエステル。

## 【0128】

19. ポリカルボネート及びポリエステルカルボネート。 40

## 【0129】

20. ポリスルフォン、ポリエーテルスルフォン及びポリエーテルケトン。

## 【0130】

21. 一端にアルデヒド、他端にフェノール、ウレア及びメラミンから誘導された架橋重合体、例えば、フェノール／ホルムアルデヒド樹脂、ウレア／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。

## 【0131】

22. 乾燥用及び非乾燥用アルキド樹脂。

## 【0132】

23. 飽和及び不飽和ジカルボン酸と多価アルコール及び架橋剤としてのビニル化合物との共ポリエステルから誘導された不飽和ポリエステル樹脂、並びにまたその難燃性ハロゲン含有修飾体。

【0133】

24. 飽和アクリレートから誘導された架橋可能アクリル樹脂、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート又はポリエステルアクリレート。

【0134】

25. メラミン樹脂、ウレア樹脂、イソシアネート、イソシアヌレート、ポリイソシアネート又はエポキシ樹脂で架橋したアルキド樹脂、ポリエステル樹脂及びアクリレート樹脂。

10

【0135】

26. 脂肪族、脂環式、複素環式、又は芳香族グリシジル化合物から誘導した架橋エポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールA及びビスフェノールFのジグリシジルエーテル生成物であって、常用の硬化剤、例えば無水物又はアミンで促進剤の共存又は不共存にて架橋した生成物。

【0136】

27. 上記重合体のブレンド物(ポリブレンド)、例えば、PP/EPDM、ポリアミド/EPDMもしくはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBT/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6ならびに共重合体、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS又はPBT/PE/T/PC。

20

【0137】

特に興味があるのは、本発明の立体障害性アミンエーテルの使用であって、好ましくは、Eを式(Za)について定義した通りのE<sub>1</sub>又は式(Y)について定義した通りのE<sub>2</sub>に置き換えた式(A)~(O)の立体障害性アミンエーテルの混合物を、合成有機重合体、例えばコーティング用重合体もしくはバルク重合体又はそれから形成した物品、特に熱可塑性重合体及び対応する組成物ならびにコーティング用組成物、例えば酸又は金属で触媒されたコーティング用組成物中の安定化剤としての使用である。本発明組成物で最も重要な熱可塑性重合体は、ポリオレフィン(TPO)とそれらの共重合体、例えば上の1~3項で挙げたもの、熱可塑性ポリウレタン(TPU)、熱可塑性ゴム(TPR)、ポリカーボネート、例えば上の19項で挙げたもの、及びブレンド、例えば上の27項で挙げたものである。最高に重要なのはポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリカーボネート(PC)、及びポリカーボネートブレンド、例えばPC/ABSブレンドである。

30

【0138】

一般に、本発明の立体障害性アミンエーテルの混合物を安定化すべき材料に添加する量は、(安定化すべき材料に基づいて)0.01~10%、好ましくは0.01~5%、特に0.01~2%である。新規な立体障害性アミンエーテルの混合物の使用は、0.05~1.5%、特に0.1~0.5%の量が特に好ましい。本発明の立体障害性アミンエーテルの混合物を難燃化剤として使用する場合には、用量は通常高めであり、例えば、安定化しつつ燃焼防止すべき有機材料の0.1~25重量%、主として0.1~10重量%である。

40

【0139】

材料中への組込みは、例えば、当分野で常用の方法により、立体障害性アミンエーテルの混合物及び所望により追加の添加物を混入又は適用することによって実施できる。重合体、特に合成重合体を使用する場合には、組込みは、成形操作前又はその過程で行うことができ、あるいは化合物を溶解又は分散して重合体に適用し、続いて溶媒を気化して又は気化せずに行うことができる。エラストマーの場合には、これらは、また、ラテックスの

50

形でも安定化することができる。また、重合体へ立体障害性アミンエーテルの混合物を組み込むための更なる可能性は、対応する单量体を重合する前に、間に又は直後に、あるいは架橋する前にそれらを添加することである。この関係で、立体障害性アミンエーテルの混合物は、そのままで、又は他に、(例えばワックス、油又はポリマー中に)カプセル化した形態で添加することができる。

## 【0140】

立体障害性アミンエーテルの混合物は、該化合物を含有するマスター パッチの形態で、例えば安定化すべき重合体に2.5~25重量%の濃度にて添加することもできる。

## 【0141】

立体障害性アミンエーテルの混合物は、次の方法で慎重に組み込むことができる。 10

- (例えば、ラテックス又は乳化ポリマーに)乳化液又は分散液として、
- 追加の成分又は重合体混合物を混入する過程で乾燥混合物として、
- 加工装置(例えば、押出機、内部ミキサー等)中に直接導入することによって、
- 溶液又は溶融体として。

## 【0142】

新規重合体組成物は、種々の形態で使用することができ及び/又は種々の製品、例えばフィルム、纖維、テープ、成形用組成物、異形材を得るために、又は材料被覆用結合剤、接着剤あるいはパテとして加工できる。

## 【0143】

例えば、本組成物は成分Cとして更なる添加剤を含有する。 20

## 【0144】

例えば、さらに別の添加物には、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定化剤、金属脱活性化剤、ホスファイト、ホスホナイト、ヒドロキシリルアミン、ニトロン、チオ相乗剤、過酸化物捕捉剤、塩基性補助安定剤、核形成剤、充填剤、補強剤、ベンゾフラノン、インドリノン及び/又は防炎剤がある。

## 【0145】

立体障害性アミンエーテルの混合物の他に、新規組成物には追加成分Cとして一種以上の従来添加物、例えば以下に示すものを含有してもよい。

## 【0146】

## 1. 抗酸化剤

30

## 【0147】

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-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-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、側鎖が直鎖もしくは分枝状のノニルフェノール、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、ならびにこれらの混合物。 40

## 【0148】

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

## 【0149】

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

50

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

## 【0150】

1.4. トコフェロール、例えは - トコフェロール、- トコフェロール、- トコフェロール及びこれらの混合物(ビタミンE)

## 【0151】

1.5. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、例えは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 - ビス(2, 6 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)ジスルフィド。

## 【0152】

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

## 【0153】

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

10

20

30

40

50

- t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。

【 0 1 5 4 】

1 . 8 . ヒドロキシベンジル化マロネート、例えば、ジオクタデシル - 2 , 2 - ビス - ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル ) - マロネート、ジ - オクタデシル - 2 - ( 3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル ) - マロネート、ジ - ドデシルメルカプトエチル - 2 , 2 - ビス - ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) マロネート、ビス [ 4 - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ) フェニル ] - 2 , 2 - ビス ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) マロネート。

【 0 1 5 5 】

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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) フェノール。

【 0 1 5 6 】

1 . 1 0 . 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル ) イソシアヌレート、2 , 4 , 6 - トリス ( 3 , 5 - ジ - t e r t - 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 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル ) - ヘキサヒドロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、1 , 3 , 5 - トリス ( 3 , 5 - ジ - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル ) イソシアヌレート。

【 0 1 5 7 】

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

【 0 1 5 8 】

1 . 1 2 アシリルアミノフェノール、例えば、4 - ヒドロキシラウルアニリド、4 - ヒドロキシステアルアニリド、オクチルN - ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) カルバメート。

【 0 1 5 9 】

1 . 1 3 . - ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオニ酸と一価又は多価アルコール、例えばメタノール、エタノール、n - オクタノール、i - オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス ( ヒドロキシエチル ) イソシアヌレート、N , N - ビス ( ヒドロキシエチル ) オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2 , 6 , 7 - トリオキサビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタンとのエステル。

10

20

30

40

50

## 【0160】

1.14. - (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸と一価又は多価アルコール、例えばメタノール、エタノール、n-オクタノール、i-オクタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロール-プロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

10

## 【0161】

1.15. - (3,5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸と一価又は多価アルコール、例えばメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロール-プロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

20

## 【0162】

1.16. 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸と一価又は多価アルコール、例えばメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロール-プロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

30

## 【0163】

1.17. - (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオ酸のアミド、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)ヒドログリド、N,N-ビス[2-(3-[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニルオキシ)エチル]オキサミド(Naugard(登録商標)XL-1提供Uniroyal)

40

## 【0164】

1.18. アスコルビン酸(ビタミンC)

## 【0165】

1.19. アミン系抗酸化剤、例えば、N,N-ジ-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジ-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-メチルヘプチル)-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

50

- 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 - ヘキシリ  
 - N - フェニル - p - フェニレンジアミン、4 - ( p - トルエンスルファモイル)ジフェニルアミン、N, N - ジメチル - N, N - ジ - sec - プチル - p - フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N - アリルビフェニルアミン、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 - プチルアミノフェノール、4 - ブチリルアミノフェノール、4 - ノナノイルアミノフェノール、4 - ドデカノイルアミノフェノール、4 - オクタデカノイルアミノフェノール、ビス( 4 - メトキシフェニル )アミン、2, 6 - ジ - tert - プチル - 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 - ジアミノフェニルメタン、N, N, N, N - テトラメチル - 4, 4 - ジアミノジフェニルメタン、1, 2 - ビス[ ( 2 - メチルフェニル )アミノ ]エタン、1, 2 - ビス( フェニルアミノ )プロパン、( o - トリル )ビグアニド、ビス[ 4 - ( 1, 3 - ジメチルブチル )フェニル ]アミン、tert - オクチル化N - フェニル - 1 - ナフチルアミン；モノ - 及びジアルキル化tert - プチル / tert - オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化イソプロピル / イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化tert - プ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 - 及びジアルキル化tert - プチル / tert - オクチルフェノチアジンの混合物、モノ - 及びジアルキル化tert - オクチル - フェノチアジンの混合物、N - アリルフェノチアジン、N, N, N, N - テトラフェニル - 1, 4 - ジアミノブタ - 2 - エン、N, N - ビス - ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリド - 4 - イル - ヘキサメチレンジアミン、ビス( 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリド - 4 - イル ) - セバケート、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オール。

【0166】

## 2. 紫外線吸収剤及び光安定化剤

【0167】

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 - プチル - 2 - ヒドロキシフェニル )ベンゾトリアゾール、2 - ( 5 - tert - プチル - 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 - プチル - 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 - プチル - 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 - sec - プチル - 5 - tert - プチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) - 5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル )ベンゾトリアゾール、2 - ( 3, 5 - ジ - tert - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル )ベンゾトリアゾール、2 - ( 3, 5 - ビス - ( , - ジメチルベンジル ) - 2 - ヒドロキシフェニル )ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 - tert - プチル - 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 - プチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - ( 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 - プチル - 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 - プチル - 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

10

20

30

40

50

ンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-「2-(2-エチルヘキシリオキシ)カルボニルエチル]-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-ドデシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニルベンゾトリアゾール、2,2-メチレン-ビス-[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾール-2-イルフェノール]；2-「3-tert-ブチル-5-(2-メトキシカルボニルエチル)-2-ヒドロキシフェニル]-2H-ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換生成物；

【0168】

10

【化29】



【0169】

[式中、Rは3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-2H-ベンゾトリアゾール-2-イルフェニルである]、2-[2-ヒドロキシ-3-(-,ジメチルベンジル)-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-フェニル]ベンゾトリアゾール；2-[2-ヒドロキシ-3-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-5-(-,ジメチルベンジル)-フェニル]ベンゾトリアゾールである]。

20

【0170】

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。

【0171】

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

30

【0172】

2.4.アクリレート、例えば、エチル-シアノ-，-ジフェニルアクリレート、イソオクチル-シアノ-，-ジフェニルアクリレート、メチル-カルボメトキシシンナメート、メチル-シアノ-メチル-p-メトキシ-シンナメート、ブチル-シアノ-メチル-p-メトキシ-シンナメート、メチル-カルボメトキシ-p-メトキシシンナメート及びN-(カルボメトキシ-シアノビニル)-2-メチルインドリン。

40

【0173】

2.5.ニッケル化合物、例えば、追加のリガンド、例えばn-ブチルアミン、トリエタノールアミン又はN-シクロヘキシリジエタノールアミンの有無で、2,2-チオ-ビス-[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体、例えば、1:1もしくは1:2錯体；ニッケルジブチルジチオカルバメート；追加のリガンドの有無で、4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルホスホン酸のモノアルキルエステル、例えばメチル又はエチルエステルのニッケル塩；ケトオキシム、例えば2-ヒドロキシ-4-メチルフェニルウンデシルケトオキシムのニッケル錯体，1-フェニル-4-ラウロイル-5-ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体。

【0174】

50

2.6. 更に立体障害性アミン、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)スクシネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)n-ブチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合体、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-トリアジンの直鎖又は環状縮合体、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトリロトリアセテート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタン-テトラカルボキシレート、1,1-(1,2-エタンジイル)-ビス(3,3,5,5-テトラメチルピペラジノン)、4-ベンゾイル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)-2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)マロネート、3-n-オクチル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ[4,5]デカン-2,4-ジオン、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)スクシネート；N,N-ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-モルホリノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンとの直鎖又は環状縮合体、2-クロロ-4,6-ビス(4-n-ブチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)-1,3,5-トリアジンと1,2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合体、2-クロロ-4,6-ジ-(4-n-ブチルアミノ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)-1,3,5-トリアジンと1,2-ビス-(3-アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合体、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-シクロヘキシリアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンとの縮合体、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-トリアジン及び4-ブチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(CAS Reg. No. [136504-96-6])との縮合生成物；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-ピペリジルオキシカルボニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテン、N,N-ビス-ホルミル-N,N-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン、4-メトキシ-メチレン-マロン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ[メチルプロピル-3-オキシ-4-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)]シロキサン、マレイン酸無水物-オレフィン共重合体と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、2,4-ビス[N-(1-シクロヘキシリオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-N-ブチルアミノ]-6-(2-ヒドロキシエチル)アミノ

10

20

30

40

50

- 1 , 3 , 5 - トリアジン。

【 0 1 7 5 】

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 - プトキサニリド、2 , 2 - ジドデシルオキシ - 5 , 5 - ジ - tert - プトキサニリド、2 - エトキシ - 2 - エチルオキサニリド、N . N - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2 - エトキシアニリド及びこれと2 - エトキシ - 2 - エチル - 5 , 4 - ジ - tert - プトキサニリドとの混合物、o - 及びp - メトキシ - ジ置換オキサニリドの混合物並びにo - 及びp - エトキシ - ジ置換オキサニリドの混合物。

10

【 0 1 7 6 】

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 - ヒドロキシブポキシ) - 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 - [4 - (ドデシルオキシ/トリデシルオキシ - 2 - ヒドロキシブポキシ) - 2 - ヒドロキシ - フェニル] - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシルオキシ - プロポキシ)フェニル] - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシ)フェニル - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 , 6 - トリス[2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - ブトキシ - 2 - ヒドロキシ - プロポキシ)フェニル] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 6 - フェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - {2 - ヒドロキシ - 4 - [3 - (2 - エチルヘキシル - 1 - オキシ) - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ]フェニル} - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - {2 - ヒドロキシ - 4 - [1 - オクチルオキシカルボニル - エトキシ]フェニル} - 4 , 6 - ビス(4 - フェニルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、ここでオクチル部分は異なる異性体の混合である。

20

【 0 1 7 7 】

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

30

【 0 1 7 8 】

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

40

50

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(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)ベ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)-ベ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)ベ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)ベ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-12H-ジ-ベンズ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、6-フルオロ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12-メチル-ジベンズ[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)メチルホスファイト、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。

10

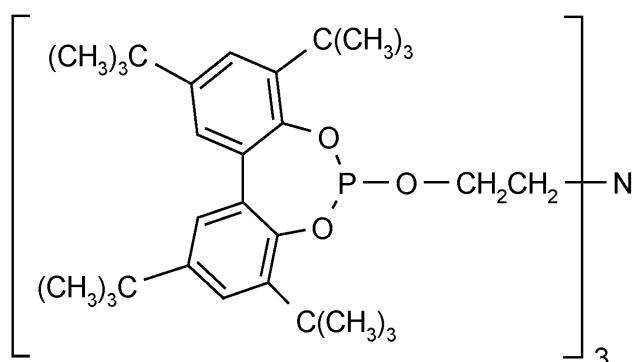
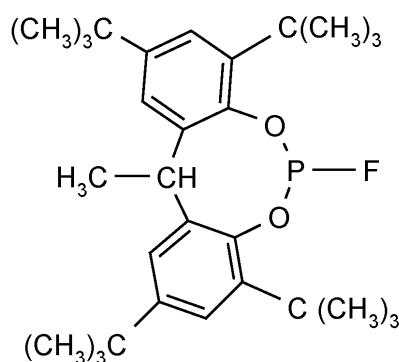
20

【0179】 次のホスファイトが特に好ましい。

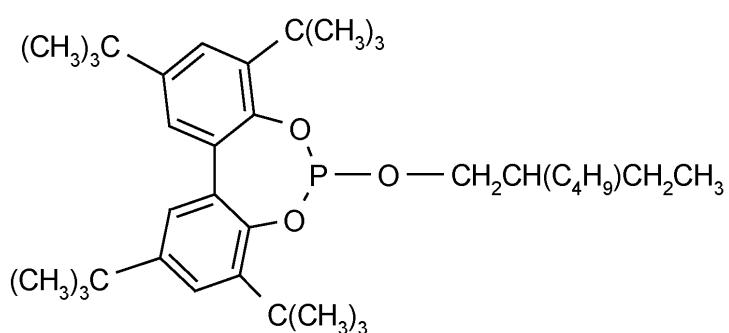
【0180】 トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(Irgafos(登録商標)168,Ciba-Geigy)、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、

【0181】

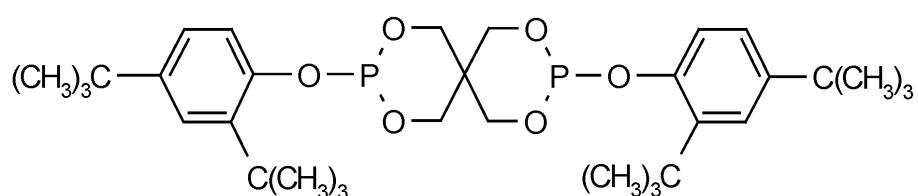
【化30】



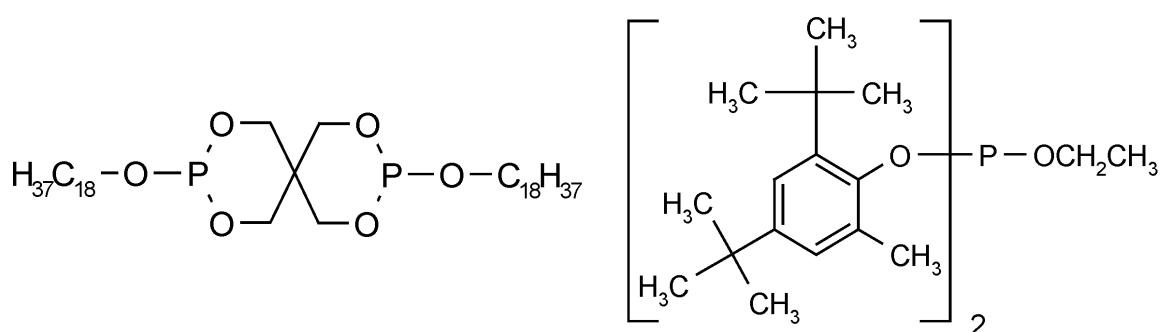
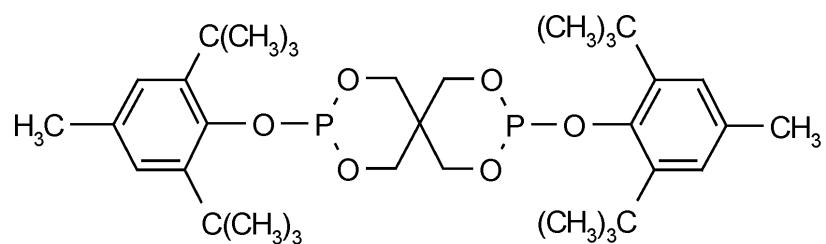
10



20



30



40

【0182】

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-

50

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、水素化した獸脂アミンから誘導したN,N-ジアルキルヒドロキシルアミン。

## 【0183】

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

10

## 【0184】

7. チオ協働剤、例えば、ジラウリルチオジプロピオネートやジステアリルチオジプロピオネート。

## 【0185】

8. 過酸化物捕捉剤、例えば、-チオジプロピオン酸のエステル、例えば、そのラウリル、ステアリル、ミリスチル、又はトリデシルエステル、メルカプトベンゾイミダゾール又は2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミド酸亜鉛、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(-ドデシルメルカプト)プロピオネート。

20

## 【0186】

9. ポリアミド安定化剤、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。

## 【0187】

10. 塩基性安定化補助剤、例えば、メラミン、ポリビニルピロリドン、ジアンジアミド、トリアリルシアヌレート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、リシノール酸ナトリウム、及びパルミチン酸カリウム、ピロカテコール酸アンチモンもしくはピロカテコール酸亜鉛。

30

## 【0188】

11. 核形成剤、例えば、無機物質、例えばタルカム、金属酸化物、例えば二酸化チタン、又は酸化マグネシウム、好ましくはアルカリ土類金属のリン酸塩、炭酸塩又は硫酸塩；有機化合物、例えばモノ-又はポリカルボン酸及びそれらの塩、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、重合体化合物、例えばイオン性共重合体(イオノマー)。

40

## 【0189】

12. 充填剤及び強化剤、例えば、炭酸カルシウム、珪酸塩、ガラス纖維、ガラスバルブ、アスベスト、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物及び水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉及び他の自然物の粉もしくは纖維、合成纖維。

## 【0190】

13. 他の添加剤、例えば、可塑剤、滑沢剤、乳化剤、顔料、粘弹性添加剤、触媒、流動制御剤、光沢剤、難燃剤、静電防止剤及び噴出剤。

## 【0191】

14. ベンゾフラノン及びインドリノン、例えば、U.S. 4,325,863、U.S. 4,338,244、U.S. 5,175,312、U.S. 5,216,052、U.S. 5,252,643、DE-A-4316611、DE-A-4316622、DE-A-

50

4316876、EP-A-0589839又はEP-A-0591102に開示されたもの又は3-[4-(2-アセトキシエトキシ)-フェニル]-5,7-ジ-tert-ブチル-ベンゾフラン-2-オン、5,7-ジ-tert-ブチル-3-[4-(2-ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラン-2-オン、3,3-ビス[5,7-ジ-tert-ブチル-3-(4-[2-ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラン-2-オン]、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(4-エトキシフェニル)ベンゾフラン-2-オン、3-(4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-tert-ブチル-ベンゾフラン-2-オン、3-(3,5-ジメチル-4-ピバロイルオキシフェニル)-5,7-ジ-tert-ブチル-ベンゾフラン-2-オン、3-(3,4-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-tert-ブチル-ベンゾフラン-2-オン、3-(2,3-ジ-メチルフェニル)-5,7-ジ-tert-ブチル-ベンゾフラン-2-オン。  
10

## 【0192】

従来添加剤の使用量は、安定化すべき材料を基準にして0.1~10重量%、例えば0.2~5重量%が望ましい。

## 【0193】

以下の実施例は、単なる例示目的であって、本発明をいささかも限定すると解釈すべきでない。挙げるパーセンテージは、特に指示しない限り、通常は重量パーセントである。

## 【0194】

使用した略語：

B u	ブチル	20
D E P T	分極移動による歪のない増強	
D S C	示差走査熱量測定	
H S Q C	異核間一量子コヒーレンス	
N M R	核磁気共鳴	
T E M P O	2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド	

## 【0195】

ニトロキシドを1-オクテンでカップリングした後水素化した対ニトロキシドをオクタンでカップリング(実施例1~7)

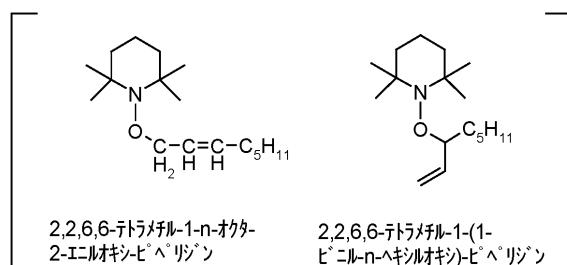
## 【0196】

実施例1

O-オクテニル立体障害性アミンエーテルを、tert-BuOOH/CuBr<sub>2</sub>触媒系を用いて、対応するニトロキシドと1-n-オクテンとから調製。

## 【0197】

## 【化31】



## 【0198】

7g(45mmol)のTEMPO、52.1g(450mmol)の1-n-オクテン及び0.1g(0.45mmol)のCuBr<sub>2</sub>の攪拌混合物に、17.4g(135mmol)のtert-ブチル-ヒドロペルオキシド(70%水溶液)を60で60分以内に加える。無色の反応混合物を25に冷却し、過剰のtert-ブチル-ヒドロペルオキシドが消失するまで、85gの20%Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>水溶液と共に攪拌する。次に水性相を分離し、シクロヘキサンで洗浄する。一緒にされている有機相をブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレータで溶媒を留去する。フラッシュクロマトグ  
40  
50

ラフィー(シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル9/1)により精製すると、2,2,6,6-テトラメチル-1-n-オクタ-2-エニルオキシ-ピペリジン(約40 mol%  $^1$ H-NMRによる)及び2,2,6,6-テトラメチル-1-(1-ビニル-n-ヘキシルオキシ)-ピペリジン(約60 mol%  $^1$ H-NMRによる)の混合物が9.8 g(理論値の81%)得られる。

## 【0199】

$C_{17}H_{33}NO$ (267.45)について要した分析: C 76.34%, H 12.44%, N 5.24%; 実測: C 75.01%, H 12.27%, N 4.85%.

## 【0200】

## 【表1】

10

$^1$ H-NMR(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 4.06 (q-like, O-C(3)H), 4.21 及び 4.33 (d-like, O-C(1)H<sub>2</sub>).

$^{13}$ C(DEPT)-NMR(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm, O-CH<sub>x</sub> 及び =CH<sub>y</sub> only): 73.3 (O-CH<sub>2</sub>), 78.4 (O-CH<sub>2</sub>), 85.8 (O-CH), 115.3 (=CH<sub>2</sub>), 125.2 (=CH), 125.5 (=CH), 132.9 (=CH), 133.9 (=CH), 141.2 (=CH).

## 【0201】

## 実施例2

20

O-オクテニル立体障害性アミンエーテル(実施例1におけるのと同一物質)を、tert-BuOOH/Bu<sub>4</sub>NI触媒系を用いて、対応するニトロキシドと1-n-オクテンとから調製。

## 【0202】

7.8 g (50 mmol)のTEMPO、56.1 g (500 mmol)の1-n-オクテン及び0.18 g (0.5 mmol)のヨウ化テトラブチルアンモニウムの攪拌混合物に、6.4 g (50 mmol)のtert-ブチルヒドロペルオキシド(70%水溶液)を55で50分以内に添加する。TEMPOが全て反応するまで温度を55に50分間維持する。反応混合物を25に冷却し、過剰のtert-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、31 gの20% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>水溶液と共に攪拌する。次に、水性相を分離し、シクロヘキサンで洗浄する。一緒にされている有機相をシリカゲルプラグに通し、ブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレータで溶媒を留去すると11 g(理論値の82.3%)の生成物が得られる。これは上記と同じ $^1$ H-NMRスペクトルを示す。

## 【0203】

$C_{17}H_{33}NO$ (267.45)について要した分析: C 76.34%, H 12.44%, N 5.24%; 実測: C 75.48%, H 12.30%, N 5.21%.

## 【0204】

## 実施例3

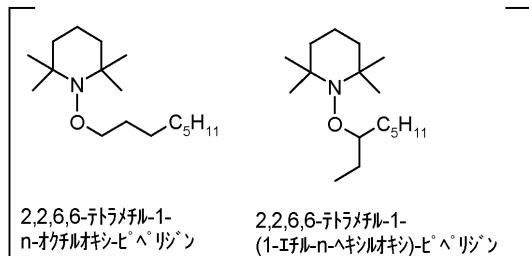
30

O-オクテニル立体障害性アミンエーテル(実施例1又は2の生成物)の水素化によって、O-オクチル立体障害性アミンエーテルを調製。

## 【0205】

40

## 【化32】



## 【0206】

10 10 g (37.4 mmol) の実施例 1 もしくは 2 の粗製物及び 1.9 g の Pd 搅拌木炭 (10 %) の混合物を 100 ml メタノール中で 25 ℃、水素圧 4 バールにて水素化する。溶媒を濾過し蒸発すると、僅かに橙色の油として 7 g (理論値の 69.5 %) の 2,2,6,6-テトラメチル-1-n-オクチルオキシ-ビペリジン (約 40 mol %、<sup>1</sup>H-NMR による) 及び 1-(1-エチル-n-ヘキシルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチル-ビペリジン (約 60 mol %、<sup>1</sup>H-NMR による) の混合物が得られる。

## 【0207】

C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>NO (269.48) について要した分析: C 75.77 %, H 13.09 %, N 5.20 %; 実測: C 74.79 %, H 12.72 %, N 5.19 %

## 【0208】

## 【表2】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 3.66 (p-like, O-C(3)H), 3.72 (t, J = 6.7 Hz, O-C(1)H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C(DEPT)-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 76.94 (O-C(1)H<sub>2</sub>), 83.12 (O-C(3)H).

## 【0209】

<sup>13</sup>C (DEPT)-NMR (CDCl<sub>3</sub>)、(ppm, O-C(n)H<sub>x</sub>のみ): 76.94 (O-C(1)H<sub>2</sub>), 83.12 (O-C(3)H)

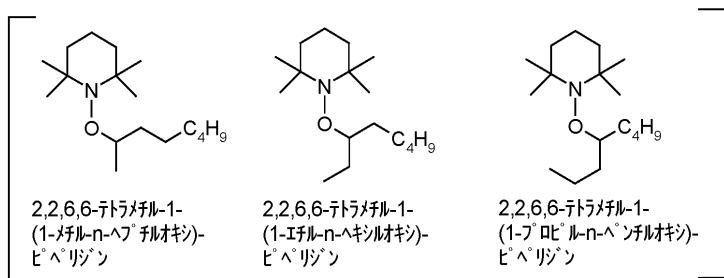
## 【0210】

実施例 4 (比較)

O-オクチル立体障害性アミンエーテルを、tert-BuOOH / CuBr<sub>2</sub> 触媒系を用いて、対応するニトロキシドと n-オクタンとを直接カップリングすることによって調製。

## 【0211】

## 【化33】



## 【0212】

4.7 g (30 mmol) の TEMPO、34.3 g (300 mmol) の n-オクタン、及び 0.067 g (0.30 mmol) の CuBr<sub>2</sub> の攪拌混合物に、11.6 g (90 mmol) の tert-ブチルヒドロペルオキシド (70 % 水溶液) を 60 ℃ にて 60 分以内に加える。反応混合物の温度を 60 ℃ にて 25 時間維持する。溶液が未だ赤味がになっているうちに

10

20

40

50

0.30 mmol の CuBr<sub>2</sub> / 90 mmol の tert - ブチルヒドロペルオキシドを更に加えて、反応混合物を 80 °C にて 1.7 時間攪拌する。緑色がかった乳化液を 25 °C に冷却し、過剰の tert - ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、75 g の 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液と共に攪拌する。次に、水相を分離し、オクタンで洗浄する。一緒にされている有機相をブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ロータリーエバボレータで溶媒を留去する。フラッシュクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン / 酢酸エチル 9 / 1）で精製すると、2,2,6,6 - テトラメチル - 1 - (1 - メチル - n - ヘプチルオキシ) - ピペリジン（約 40 mol%、<sup>1</sup>H-NMR による）、2,2,6,6 - テトラメチル - 1 - (1 - エチル - n - ヘキシルオキシ) - ピペリジン（約 30 mol%、<sup>1</sup>H-NMR による）、及び 2,2,6,6 - テトラメチル - 1 - (プロピル - n - ペンチルオキシ) - ピペリジン（約 30 mol%、<sup>1</sup>H-NMR による）の混合物 4.9 g（理論値の 60%）が得られる。

## 【0213】

C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>NO (269.47) について要した分析：C 75.77%，H 13.09%，N 5.20%；実測：C 75.72%，H 13.06%，N 5.02%。

## 【0214】

## 【表3】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)，δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 3.66 (m, O-C(3)H), 3.72 (m, O-C(4)H), 3.85 (m, O-C(2)H).

20

<sup>13</sup>C(DEPT)-NMR (CDCl<sub>3</sub>)，δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 78.43 (O-C(2)H), 81.75 (O-C(4)H), 83.12 (O-C(3)H).

## 【0215】

HSC - 分光測定により <sup>1</sup><sup>3</sup>C / <sup>1</sup>H の相関が確立される。O - C (2)H 及び O - C (4)H は、<sup>1</sup><sup>3</sup>C 化学シフトの経験的な計算について記載するグラント - ポールの法則に従って暫定的に割り当てる。

## 【0216】

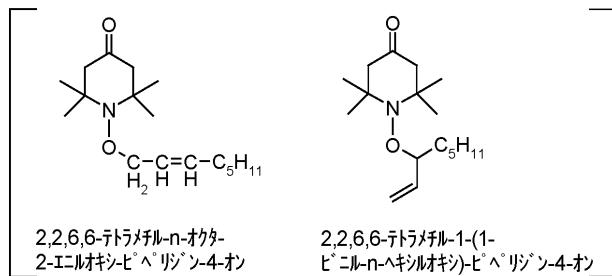
30

## 実施例5

O - オクテニル立体障害性アミンエーテルを、tert - BuOOH / CuBr<sub>2</sub> 触媒系を用いて、対応するニトロキシドと 1 - n - オクテンとから調製。

## 【0217】

## 【化34】



40

## 【0218】

7.7 g (4.5 mmol) の 2,2,6,6 - テトラメチル - 4 - ピペリドン - N - オキシド、52.1 g (45.0 mmol) の 1 - n - オクテン及び 0.1 g (0.45 mmol) の CuBr<sub>2</sub> の攪拌混合物に、17.4 g (13.5 mmol) の tert - ブチルヒドロペルオキシド（70% 水溶液）を 60 °C にて滴下する。反応混合物の温度を全 2.4 時間 60 °C に保持する。緑色の乳化液を 25 °C に冷却し、過剰の tert - ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、85 g の 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液と共に攪拌する。次に、水相を分離し

50

、シクロヘキサンで洗浄する。一緒にされている有機相をブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ロータリーエバボレータで溶媒を留去する。フラッシュクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン / 酢酸エチル 9 / 1）で精製すると、2,2,6,6-テトラメチル-1-n-オクタ-2-エニルオキシ-ピペリジン-4-オン（約 4.0 mol%、<sup>1</sup>H-NMR による）及び 2,2,6,6-テトラメチル-1-(1-ビニル-n-ヘキシリルオキシ)-ピペリジン-4-オン（約 6.0 mol%、<sup>1</sup>H-NMR による）の混合物 7 g（理論値の 5.5%）が得られる。

## 【0219】

C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> (281.44) についての分析：C 72.55%，H 11.10%，N 4.98%；実測：C 72.50%，H 10.84%，N 4.77% 10

## 【0220】

## 【表4】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)，δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 4.15 (q-like, O-C(3)H), 4.30 及び 4.42 (d-like, O-C(1)H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C(DEPT)-NMR (CDCl<sub>3</sub>)，δ (ppm, O-CH<sub>x</sub> 及び =CH<sub>y</sub> only): 73.4 (O-CH<sub>2</sub>), 78.5 (O-CH<sub>2</sub>), 86.2 (O-CH), 116.5 (=CH<sub>2</sub>), 124.3 (=CH), 124.8 (=CH), 133.7 (=CH), 134.8 (=CH), 140.4 (=CH).

20

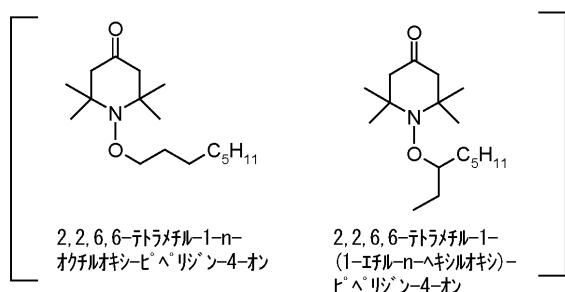
## 【0221】

## 実施例6

O-オクチル立体障害性アミンエーテルをO-オクテニル立体障害性アミンエーテル（実施例5の生成物）の水素化によって調製。

## 【0222】

## 【化35】



30

## 【0223】

12.3 g (43.7 mmol) の実施例5の生成物及び 0.8 g の Pt 担持木炭 (1.0%) の、120 ml の酢酸エチルの混合物を 25、水素圧 4 バールにて水素化する。溶媒を濾過し留去すると、2,2,6,6-テトラメチル-1-n-オクチルオキシ-ピペリジン-4-オン（約 4.0 mol%、<sup>1</sup>H-NMR による）及び 1-(1-エチル-n-ヘキシリルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-4-オン（約 6.0 mol%、<sup>1</sup>H-NMR による）の混合物からなる無色油 9.15 g（理論値の 73.9%）が得られる。

## 【0224】

C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub> (283.45) について要する分析：C 72.04%，H 11.73%，N 4.94%；実測：C 71.65%，H 11.36%，N 4.86%

## 【0225】

40

## 【表5】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 3.73 (p-like, O-C(3)H), 3.82 (t, J = ca 6Hz, O-C(1)H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C(DEPT)-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 77.20 (O-C(1)H<sub>2</sub>), 83.62 (O-C(3)H).

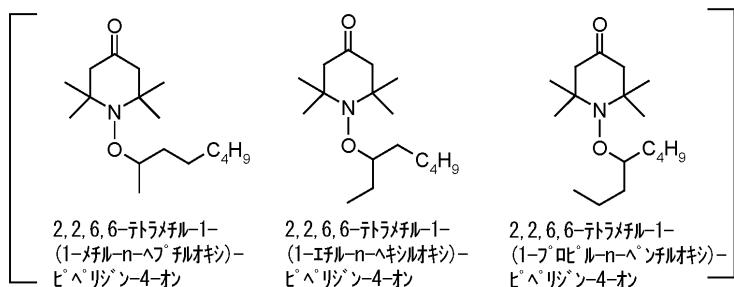
## 【0226】

## 実施例7(比較)

O-オクチル立体障害性アミンエーテルを、tert-BuOOH / CuBr<sub>2</sub>触媒系を用いて、対応するニトロキシドとn-オクタンとを直接にカップリングさせることによって調製。 10

## 【0227】

## 【化36】



## 【0228】

15.3g (90mmol) の2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリドン-N-オキシド、102.9g (900mmol) のn-オクタン及び0.2g (0.90mmol) のCuBr<sub>2</sub>の攪拌混合物に、34.8g (270mmol) のtert-ブチルヒドロペルオキシド(70%水溶液)を80にて60分以内に加える。反応混合物の温度を80にて1.5時間保持する。緑色乳化液を25に冷却し、過剰のtert-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、170gの20%Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>水溶液と共に攪拌する。次に、水相を分離し、シクロヘキサンで洗浄する。一緒にされている有機相をブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレータで溶媒を留去する。フラッシュクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル8.5/1.5)で精製すると、2,2,6,6-テトラメチル-1-(1-メチル-n-ヘプチルオキシ)-ピペリジン-4-オン(約40mol%、<sup>1</sup>H-NMRによる)、2,2,6,6-テトラメチル-1-(1-エチル-n-ヘキシルオキシ)-ピペリジン-4-オン(約30mol%、<sup>1</sup>H-NMRによる)及び2,2,6,6-テトラメチル-1-(プロピル-n-ペンチルオキシ)-ピペリジン-4-オン(約30mol%、<sup>1</sup>H-NMRによる)の混合物7.5g(理論値の29%)が得られる。 30

## 【0229】

C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub> (283.45)について要した分析: C 72.04%, H 11.73%, N 4.94%; 実測: C 71.80%, H 11.57%, N 4.68% 40

## 【0230】

## 【表6】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 3.75 (m, O-C(3)H), 3.81 (m, O-C(4)H), 3.95 (m, O-C(2)H).

<sup>13</sup>C(DEPT)-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>n</sub> only): 78.8 (O-C(2)H), 82.2 (O-C(4)H), 83.6 (O-C(3)H).

## 【0231】

H S Q C - 分光測定により <sup>1</sup> C / <sup>3</sup> C の相関が確立される。O - C ( 2 ) H 及び O - C ( 4 ) H は、<sup>1</sup> C 化学シフトの経験的な計算について記載するグラント - ポールの法則に従って暫定的に割り当てる。 10

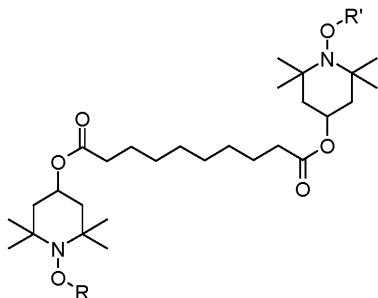
## 【0232】

## 実施例8

O - オクテニル立体障害性アミンエーテルを、tert - BuOOH / CuBr<sub>2</sub> 触媒系を用いて、対応するニトロキシドと 1 - n - オクテンとをカップリングさせて調製。

## 【0233】

## 【化37】



R, R' = n-オクタ-2-エン-1-イル及び1-ビニル-n-ヘキシルの混合物

## 【0234】

10.2 g (20 mmol) のビス (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケート (Prostab (登録商標) 5415, Ciba Specialty Chemicals Inc) 、46.3 g (400 mmol) の 1 - n - オクテン及び 0.09 g (0.4 mmol) の CuBr<sub>2</sub> の攪拌混合物に、7.7 g (60 mmol) の tert - テトラヒドロペルオキシド (70% 水溶液) を 60 で 30 分以内に加える。緑色乳化液を 25 に冷却し、過剰の tert - テトラヒドロペルオキシドが消失するまで、19 g の 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液と共に攪拌する。有機相を分離し、ブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレータで溶媒を留去する。フラッシュクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン / 酢酸エチル 8.5 / 1.5) により精製すると、僅かに黄色の油が 8.6 g (理論値の 59%) 得られる。R, R' = n - オクタ-2-エン-1-イル対 R, R' = 1 - ビニル - n - ヘキシルの総量の比は、約 40 mol% 対 60 mol% である (<sup>1</sup> H - NMR による)。 30 40

## 【0235】

C<sub>44</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (733.13) について要する分析: C 72.09%, H 11.00%, N 3.82%; 実測: C 71.24%, H 10.66%, N 3.60%.

## 【0236】

## 【表7】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 4.06 (q-like, O-C(3)H), 4.21 及び 4.32 (d-like, O-C(1)H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C(DEPT)-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-CH<sub>x</sub> 及び =CH<sub>y</sub> only): 73.4 (O-CH<sub>2</sub>), 78.5 (O-CH<sub>2</sub>), 85.9 (O-CH), 115.8 (=CH<sub>2</sub>), 124.8 (=CH), 125.2 (=CH), 133.2 (=CH), 134.3 (=CH), 140.8 (=CH).

## 【0237】

10

## 実施例9

tert-BuOOH / Bu<sub>4</sub>NI触媒系を用いて、対応するニトロキシドと1-n-オクテンとをカップリングさせることによって、O-オクテニル立体障害性アミンエーテル（実施例8におけると同一の化合物）を調製。

## 【0238】

12.8 g (25 mmol) のビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート (Prostab (登録商標) 5415, Ciba Specialty Chemicals Inc.)、56.11 g (500 mmol) の1-n-オクテン及び0.185 g (0.5 mmol) のヨウ化テトラブチルアンモニウムの攪拌混合物に、9.66 g (75 mmol) のtert-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) を60にて30分以内に加える。反応混合物の温度を60に2時間保持する。黄色乳化液を25に冷却し、過剰のtert-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、47 g の20%Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>水溶液と共に攪拌する。次に、水相を分離し、ペンタンで洗浄する。一緒にされている有機相をブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレータで溶媒を留去すると、14.49 g (理論値の79%) の黄味がかった油が得られる。これは、実施例8の混合物と同一の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。

20

## 【0239】

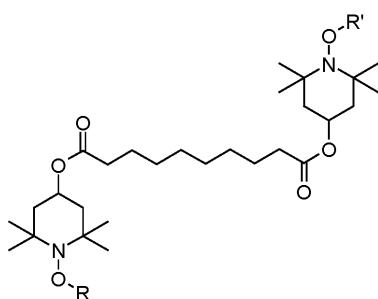
## 実施例10

O-オクチル立体障害性アミンエーテルを、O-オクテニル立体障害性アミンエーテル（実施例8の生成物）の水素化によって調製。

30

## 【0240】

## 【化38】



R, R' = 1-n-オクチル及び1-イソブチル-n-ヘキシルの混合物

40

## 【0241】

3.95 g (5.4 mmol) の実施例8からの生成物及び0.3 g のPd担持木炭 (10%) の、50 mlのヘキサンの混合物を50、水素圧4バールにて水素化する。溶媒を濾過し蒸発すると、3.3 g (理論値の83%) の僅かに橙色の油が得られる。R, R' = 1-n-オクチル対R, R' = 1-エチル-n-ヘキシルの総量の比は、約40 mol% 対60 mol% (<sup>1</sup>H-NMRによる) である。

## 【0242】

C<sub>44</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (737.16) についての分析: C 71.69%, H 11.4 50

9 %, N 3 . 8 0 % ; 実測 : C 7 0 . 6 8 %, H 1 1 . 6 4 %, N 3 . 7 0 %

【0243】

【表8】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 3.67 (p-like, O-C(3)H), 3.72 (t, J = 6.8Hz, O-C(1)H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C(DEPT)-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 77.05 (O-C(1)H<sub>2</sub>), 83.3 (O-C(3)H).

【0244】

実施例11

O-オクチル立体障害性アミンエーテルを、tert-BuOOH / CuCl<sub>2</sub>触媒系を用いて、対応するニトロキシドと1-n-オクテンとをカップリングさせ、続いて水素化させることにより調製する（実施例10におけると同一の生成物）。

【0245】

操作では1.6当量のtert-BuOOHが使用される（tert-BuOOHの量を減らすと生成物に残留するジアルキルペルオキシドの量が減少することがDSCにより明らかにされている）。

【0246】

17.9g (35mmol) のビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート (Prostab (登録商標) 5415, Ciba Specialty Chemicals Inc.)、81g (700mmol) の1-n-オクテン及び0.1g (0.7mmol) のCuCl<sub>2</sub>の攪拌混合物に、7.2g (56mmol) のtert-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) を60で30分以内に加える。反応混合物の温度を60に全2.5時間保持する。緑色乳化液を25に冷却し、過剰のtert-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、22gの20%Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>水溶液と共に攪拌する。有機相を分離し、ブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレータで溶媒を留去すると黄色油が得られる。

【0247】

300mlの酢酸エチル及び0.7gの10%Pt担持炭素 (0.35mmol) を加えた後に、混合物を25/水素圧4バールで水素化する。溶媒を濾過し蒸発すると、23g (理論値の89%) の極めて僅かに褐色の油が得られる。これは、実施例10におけると同一の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。

【0248】

C<sub>4</sub>4H<sub>8</sub>4N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (737.16)について要した分析 : C 71.69 %, H 11.49 %, N 3.80 % ; 実測 : C 70.99 %, H 11.20 %, N 3.80 %

【0249】

実施例12

O-オクチル立体障害性アミンエーテル（実施例10及び11と同一の生成物）を、tert-BuOOH / Bu<sub>4</sub>NI触媒系を用いて、対応するニトロキシドと1-n-オクテンとをカップリングさせ、続いて水素化させることにより調製。

【0250】

操作では1.6当量のtert-BuOOHが使用される。（tert-BuOOHの量を減らすと生成物に残留するジアルキルペルオキシドの量が減少することがDSCにより明らかにされている）。

【0251】

17.9g (35mmol) のビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート (Prostab (登録商標) 5415, Ciba Specialty Chemicals Inc.)、81g (700mmol) の1-n-オクテン及び0.26g (0.7mmol) のBu<sub>4</sub>NIの攪拌混合物に、7.2g (56mmol) のtert-ブチルヒドロペルオキシド (50

70%水溶液)を60で30分以内に加える。反応混合物を全4.75時間温度を60に保持する。0.9g(7mmol)のtert-ブチルヒドロペルオキシドを更に加えて更に30分間攪拌した後に、黄色乳化液を25に冷却し、過剰のtert-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、22gの20%Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>水溶液と共に攪拌する。有機相を分離し、ブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ロータリーエバボレータで溶媒を留去すると黄色油が得られる。

#### 【0252】

300mlの酢酸エチル及び0.7gの10%Pt担持炭素(0.35mmol)を加えた後に、混合物を25/水素圧4バールにて水素化する。溶媒を濾過し蒸発すると、23.9g(理論値の93%)の僅かに黄味がかった油が得られる。これは、実施例10におけると同一の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。

#### 【0253】

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(737.16)について要する分析: C 71.69%, H 11.49%, N 3.80%; 実測: C 70.85%, H 11.11%, N 3.81%.

#### 【0254】

##### 実施例12a

O-オクチル立体障害性アミンエーテル(実施例10~12におけると同一の生成物)を中間体を単離せずに、すなわち、溶媒を換えずに調製。

#### 【0255】

ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペラジン-4-イル)セバケート(Prostab(登録商標)5415, Ciba Specialty Chemicals Inc.; 4.6g, 9.0mmol)、1-オクテン(97%; 20.8g, 179.8mmol)及びBu<sub>4</sub>NI(0.067g, 0.18mmol)の攪拌混合物に、t-ブチルヒドロペルオキシド(水に70%; 2.1g, 16.3mmol)を60で15分以内に加える。反応混合物の温度を全4.5時間60に保持する。黄色乳化液を25に冷却し、水相を分離する。有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、濾過し、Pt(炭素上10%、0.18g、0.09mmol)上で50/8バールにて水素化する。濾過し、揮発分を蒸発すると黄味がかった油が得られる。これは、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルが実施例10におけると同一である。

#### 【0256】

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(737.16)について計算した分析: C 71.69%, H 11.49%, N 3.80%; 実測: C 70.78%, H 11.10%, N 3.71%.

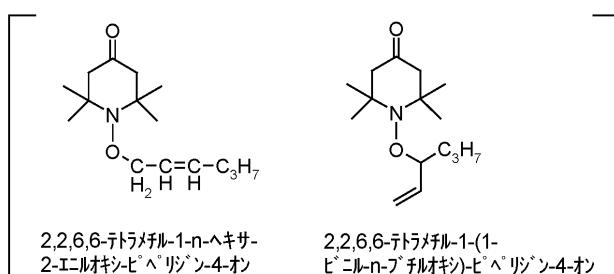
#### 【0257】

##### 実施例13

O-ヘキセニル立体障害性アミンエーテルを、tert-BuOOH/CuBr<sub>2</sub>触媒系を用いて、対応するニトロキシドと1-n-ヘキセンとから調製。

#### 【0258】

##### 【化39】



#### 【0259】

13.62g(80mmol)の2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリドン-n-オキシド、67.3g(800mmol)の1-n-ヘキセン及び0.179g(0.8mmol)

10

20

30

40

50

の CuBr<sub>2</sub> の攪拌混合物に、15.45 g (120 mmol) の tert - ブチルヒドロキシド (70% 水溶液) を還流 (約 60 °C) で 1.1 時間以内に加える。反応混合物の温度を全 2.8 時間還流に保持する。緑色乳化液を 25 °C に冷却し、過剰の tert - ブチルヒドロキシドが消失するまで、75 g の 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液と共に攪拌する。次に、水相を分離し、ペンタンで洗浄する。一緒にされている有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレータで溶媒を留去すると 17.75 g (理論値の 88%) の黄色液体が得られる。フラッシュ - クロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキセン / 酢酸エチル 9 / 1) で精製すると、2,2,6,6 - テトラメチル - 1 - n - ヘキサ - 2 - エニルオキシ - ピペリジン - 4 - オン (約 40 mol%、<sup>1</sup>H - NMR による) 及び 2,2,6,6 - テトラメチル - 1 - (1 - エチル - n - ブチルオキシ) - ピペリジン - 4 - オン (約 60 mol%、<sup>1</sup>H - NMR による) の混合物が 12.8 g (理論値の 63%) 得られる。

10

## 【0260】

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> (253.38) について要した分析: C 71.10%, H 10.74%, N 5.53%; 実測: C 69.82%, H 10.53%, N 5.25%.

## 【0261】

## 【表9】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 4.16 (q-like, O-C(3)H), 4.31 及び 4.42 (d-like, O-C(1)H<sub>2</sub>).

20

<sup>13</sup>C(DEPT)-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-CH<sub>x</sub> 及び =CH<sub>y</sub> only): 73.5 (O-CH<sub>2</sub>), 78.5 (O-CH<sub>2</sub>), 86.0 (O-CH), 116.5 (=CH<sub>2</sub>), 124.6 (=CH), 125.0 (=CH), 133.4 (=CH), 134.5 (=CH), 140.4 (=CH).

## 【0262】

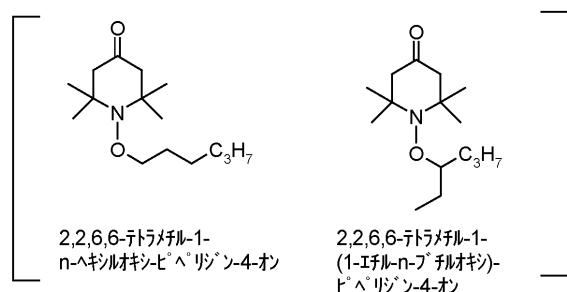
## 実施例 14

O - ヘキセニル立体障害性アミンエーテル (実施例 13 の生成物) の水素化によって、O - ヘキシリ立体障害性アミンエーテルを調製。

30

## 【0263】

## 【化40】



40

## 【0264】

12.8 g (50.5 mmol) の実施例 13 の生成物及び 0.9 g の Pt 携持木炭 (10%) の、酢酸エチル 120 mL の混合物を 25 °C 、水素圧 4 バールにて水素化する。溶媒を濾過し蒸発すると、2,2,6,6 - テトラメチル - 1 - n - ヘキシリオキシ - ピペリジン - 4 - オン (約 40 mol%、<sup>1</sup>H - NMR による) 及び 1 - (1 - エチル - n - ブチルオキシ) - 2,2,6,6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - オン (約 60 mol%、<sup>1</sup>H - NMR による) の混合物からなる僅かに赤味がかった油 10.48 g (理論値の 81.2%) が得られる。

## 【0265】

C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub> (255.40) について要した分析: C 70.54%, H 11.50%.

50

4.4%, N 5.48%; 実測: C 7.0.33%, H 1.1.10%, N 5.37%  
 【0266】  
 【表10】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 3.76 (p-like, O-C(3)H), 3.82 (t, J = ca 6.6 Hz, O-C(1)H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C(DEPT)-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm, O-C(n)H<sub>x</sub> only): 77.1 (O-C(1)H<sub>2</sub>), 83.4 (O-C(3)H).

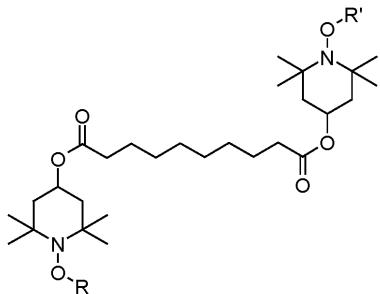
【0267】

10

実施例15

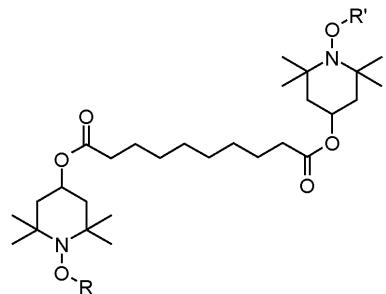
【0268】

【化41】



(化合物1、実施例11参照)

R, R' = n-オクタ-2-エン-1-イル及び1-ビニル-n-ヘキシルの混合物



(化合物2、実施例11参照)

R, R' = 1-n-オクチル及び1-エチル-n-ヘキシルの混合物

20

30

【0269】

40

本発明アミノエーテルを、熱硬化性アクリル/メラミンクリアコート (Viacryl (登録商標) SC 303 / Viacryl (登録商標) SC 370 / Maprenal (登録商標) MF 650をベースとする) 中に、配合物の固形物含量 (50.4%) を基準にして 1% の濃度で組み込む。このクリアコートをシルバーメタリックのベースコートの上に噴霧し、硬化 (130 / 30 分) させてクリアコートの乾燥膜の厚さを 40 μm とする。基材としては、ACTラボラトリ (ACT Laboratories, Inc, Southfield, Michigan 48075, USA) から市販されているままの、電子コーテッドアルミニウムパネル (10 x 30 cm) を使用している。続いて、パネルを Xe n o n - W O M 耐候性試験機 (Atlas Corp) に SAE J 1960 に従って曝露する。規定の時間間隔で 20° の光沢を記録する。試験結果を表11にまとめてある：

【0270】

【表11】

表1:

試料	初めの20°光沢	2000時間曝露後の20°光沢	4000時間曝露後の20°光沢
添加物なし	90	60	21 (クラッキングで終了)
1% 化合物1	90	77	56
1% 化合物2	90	73	62

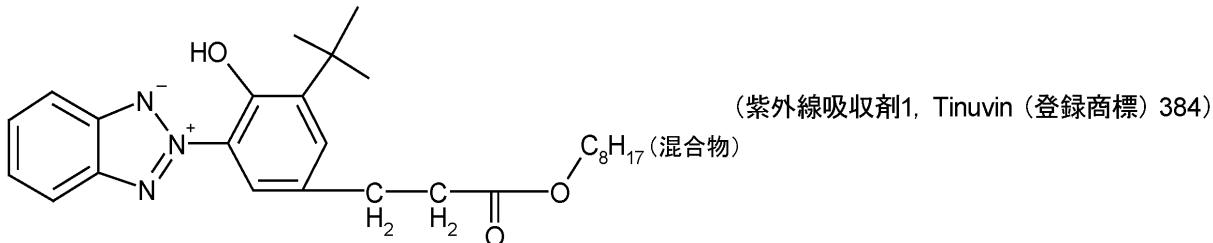
【0271】

実施例16

実施例15に記載と同様な実験を行うが、本発明のアミノエーテルを1.5%紫外線吸収剤1(TINUVIN(登録商標)384)(濃度はクリアコート配合物の固体物含量を基準にする)と組み合わせて試験する。結果を表12にまとめてある:

【0272】

【化42】



【0273】

【表12】

表2:

試料	初めの20°光沢	2000時間曝露後の20°光沢	4000時間曝露後の20°光沢	6000時間曝露後の20°光沢
添加物なし	90	60	21 (クラッキングで終了)	
1% 化合物1 + 1.5% 紫外線吸収剤1	90	80	76	70
1% 化合物2 + 1.5% 紫外線吸収剤1	90	78	74	60
1.5% 紫外線吸収剤1のみ	90	77	59 (クラッキングで終了)	

【0274】

10

20

30

40

50

クリアコート配合

a ) Viacryl SC 303 : アクリル樹脂 ( Solutia、前Vianova Resins ) ( キシレン / ブタノール 26 : 9 wt / wt 中に 65 % 溶液 )	7 . 51 g
b ) Viacryl SC 370 : アクリル樹脂 ( Solutia、前Vianova Resins ) ( Solvesso 100 ( 芳香族炭化水素 bp . 163 ~ 180 ( Exxon Corp ) ) 中に 75 % )	23 . 34 g
c ) Maprenal MF 650 : メラミン樹脂 ( Solutia、前Vianova Resins ) ( イソブタノール中 55 % )	27 . 29 g
d ) ブチルアカエート / ブタノール ( 37 : 8 wt / wt )	4 . 33 g
e ) イソブタノール	4 . 87 g
f ) Solvesso 150 : 芳香族炭化水素 bp . 180 ~ 203 ( Exxon Corp )	2 . 72 g
g ) Crystal oil 30 : 脂肪族炭化水素 bp . 145 ~ 200 ( Shell Corp )	8 . 74 g
h ) Baysilone MA : レベリング剤 ( Bayer AG ) ( Solvesso 150 中に 1 % )	1 . 20 g
全量	100 . 00 g

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/050995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D211/94 C07C239/20

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 C07C C07D

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)

EPO-Internal, 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.
A	<p>ANAND NATRAJAN ET AL.: "Production of 2-octenyl radicals from Fe(III)-Bleomycin-mediated fragmentation of 10-hydroperoxy-8,12-octadecadienoic acid" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 56, no. 18, 1991, pages 5239-5241, XP002295049 USAMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC. page 5240; table 1</p> <p>----- -/-</p>	14

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
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* 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 later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in 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
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 2005

Date of mailing of the international search report

10/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No  
PCT/EP2005/050995

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
A	VINOD F. PATEL ET AL.: "Cobalt-mediated reactions in synthesis." JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1., vol. 10, 1990, pages 2729-2734, XP002295050 GB CHEMICAL SOCIETY, LETCHWORTH, page 2733, column 1, paragraph 3	14
Y	WO 03/045919 A (FREY MARKUS ; RAST VALERIE (CH); CIBA SC HOLDING AG (CH)) 5 June 2003 (2003-06-05) cited in the application page 11, line 29 - page 12, line 1; claims 1-4; examples 5,15,19,21	1-22
Y	WO 01/92228 A (KIRNER HANS JUERG ; SCHAAF PAUL ADRIAAN V D (CH); SCHWARZENBACH FRANZ) 6 December 2001 (2001-12-06) cited in the application page 12, line 1; claims 1-19; examples 2,10	1-22
Y	WO 00/21933 A (CIBA SC HOLDING AG) 20 April 2000 (2000-04-20) page 5, paragraph 3; claims 1-9; example 16	1-22
Y	WO 03/053931 A (CIBA SC HOLDING AG ; PASTOR STEPHEN DANIEL (US); SHUM SAI PING (US)) 3 July 2003 (2003-07-03) claims 1-11; examples 12,13	1-22
Y	JOSEPH E. BABIARZ ET AL.: JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 67, no. 19, 2002, pages 6831-6834, XP002295051 US AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, page 6832, column 1	1-22
A	EP 0 389 431 A (CIBA-GEIGY AG) 26 September 1990 (1990-09-26) claims 1-22	16-20
A	WO 03/050175 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC; CAPOCCI, GERALD, ANTHONY; LELLI,) 19 June 2003 (2003-06-19) claims 1-20	16-20
A	EP 0 754 723 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC) 22 January 1997 (1997-01-22) claims 1-11	16-20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In	onal Application No
PCT/EP2005/050995	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 03045919	A 05-06-2003	AU 2002352057 A1 BR 0214429 A CA 2464107 A1 WO 03045919 A2 EP 1463717 A2 US 2005104042 A1		10-06-2003 03-11-2004 05-06-2003 05-06-2003 06-10-2004 19-05-2005
WO 0192228	A 06-12-2001	AU 6745201 A CA 2407866 A1 CN 1430605 A CZ 20024133 A3 WO 0192228 A2 EP 1284966 A2 JP 2003535080 T SK 18112002 A3 TW 572896 B US 2003171461 A1 US 2005043552 A1		11-12-2001 06-12-2001 16-07-2003 16-04-2003 06-12-2001 26-02-2003 25-11-2003 03-06-2003 21-01-2004 11-09-2003 24-02-2005
WO 0021933	A 20-04-2000	AT 270662 T AU 6199699 A BR 9914414 A CA 2343786 A1 CN 1323296 A ,C DE 69918565 D1 WO 0021933 A1 EP 1121347 A1 ES 2222731 T3 JP 2002527425 T US 6211378 B1		15-07-2004 01-05-2000 26-06-2001 20-04-2000 21-11-2001 12-08-2004 20-04-2000 08-08-2001 01-02-2005 27-08-2002 03-04-2001
WO 03053931	A 03-07-2003	AU 2002363869 A1 CA 2468831 A1 WO 03053931 A1 EP 1456173 A1 US 2005085636 A1		09-07-2003 03-07-2003 03-07-2003 15-09-2004 21-04-2005
EP 0389431	A 26-09-1990	BR 9001307 A CA 2012500 A1 DE 69008406 D1 DE 69008406 T2 EP 0389431 A2 JP 2289565 A JP 2879160 B2 US 5019613 A		02-04-1991 21-09-1990 01-06-1994 25-08-1994 26-09-1990 29-11-1990 05-04-1999 28-05-1991
WO 03050175	A 19-06-2003	AU 2002358584 A1 CA 2467711 A1 WO 03050175 A2 EP 1465943 A2 JP 2005511842 T US 2003207969 A1		23-06-2003 19-06-2003 19-06-2003 13-10-2004 28-04-2005 06-11-2003
EP 0754723	A 22-01-1997	AT 179442 T BR 9603128 A CA 2181665 A1 DE 59601754 D1 DK 754723 T3		15-05-1999 22-04-1998 22-01-1997 02-06-1999 08-11-1999

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/EP2005/050995

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0754723	A	EP 0754723 A1	22-01-1997
		ES 2132866 T3	16-08-1999
		JP 9031456 A	04-02-1997
		NO 963012 A	22-01-1997
		TW 390897 B	21-05-2000
		US 5977221 A	02-11-1999
		US 5919399 A	06-07-1999
		ZA 9606150 A	21-01-1997

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,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,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,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,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ラスト, ヴァレリ

スイス国、ツェーハー- 4056 バーゼル、ザンクト・ヨハンス・パルクヴェーク 18

(72)発明者 ブライヒ, アーダルベルト

ドイツ国、79589 ビンツェン、バーゼルシュトラーセ 20

(72)発明者 クラーマー, アンドレアス

スイス国、ツェーハー- 3280 マイリース、リュ・オスカル- パテ 45

F ターム(参考) 4C054 AA02 BB03 CC07 DD04 DD08 EE01 FF01 FF23

4H028 AA30 AA44 AA49 BA06

4H039 CA10 CA61 CD10 CD90 CF10