

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5566575号
(P5566575)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日 (2014.6.27)

(51) Int. Cl.

F 1

C08K 5/41 (2006.01)
C08K 5/375 (2006.01)
C07C 323/56 (2006.01)
C07C 317/44 (2006.01)
C07C 317/32 (2006.01)

CO8K 5/41
CO8K 5/375
CO7C 323/56 C
CO7C 317/44
CO7C 317/32

請求項の数 3 (全 87 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-528837 (P2007-528837)
(86) (22) 出願日	平成17年8月22日 (2005. 8. 22)
(65) 公表番号	特表2008-511576 (P2008-511576A)
(43) 公表日	平成20年4月17日 (2008. 4. 17)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2005/054113
(87) 國際公開番号	W02006/024611
(87) 國際公開日	平成18年3月9日 (2006. 3. 9)
審査請求日	平成20年8月22日 (2008. 8. 22)
(31) 優先権主張番号	04104160. 9
(32) 優先日	平成16年8月31日 (2004. 8. 31)
(33) 優先権主張國	歐洲特許廳 (EP)

(73) 特許権者 396023948
チバ ホールディング インコーポレーテ
ッド
Ciba Holding Inc.
スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
クシュトラーセ 141
(74) 代理人 100068618
弁理士 曽 経夫
(74) 代理人 100104145
弁理士 宮崎 嘉夫
(74) 代理人 100093193
弁理士 中村 壽夫
(74) 代理人 100104385
弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

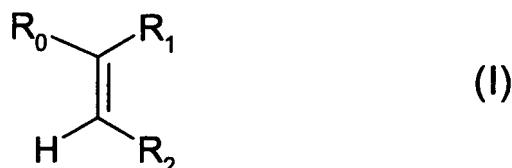
(54) 【発明の名称】 有機材料の安定化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

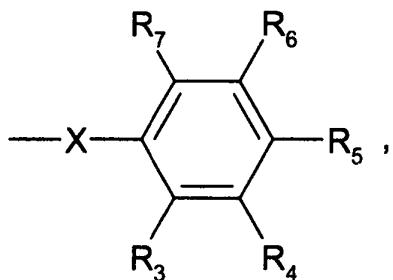
酸化、熱又は光誘発分解に対して、ポリオレフィン、ポリエーテル／ポリウレタン、ポリカーボネート及びポリエステルからなる群より選択される有機材料を安定化するための方法であって、該方法は、少なくとも1種の式(I)

【化 1 】



(式中、
 R_0 は、

【化2】



10

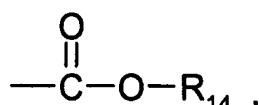
を表わし、

Xは、直接結合、-SO-又は-SO₂-を表わし、

Xが直接結合を表す場合、

R₁は、-S-R₁₂又は-SO₂-R₁₂を表わし、R₂は、水素原子を表わし、R₃、R₄、R₅、R₆及びR₇は、互いに独立して、水素原子又は

【化3】

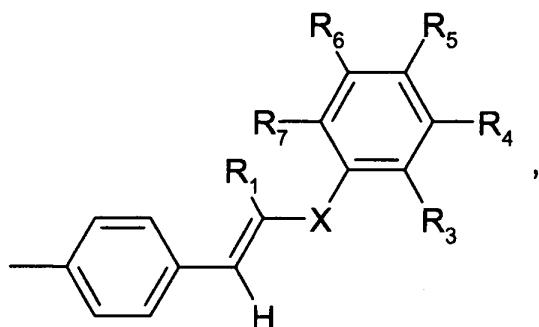


20

を表わし；

R₁₂は、フェニル基を表わし；R₁₄は、炭素原子数1ないし25のアルキル基を表わし；Xが-SO-又は-SO₂-を表わす場合R₂は、フェニル基；又は

【化4】

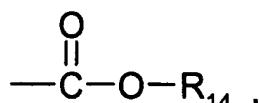


30

を表わし、

R₁は、

【化5】

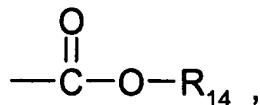


40

又は-CNを表わし、

R₃、R₄、R₅、R₆及びR₇は、互いに独立して、水素原子又は

【化6】



を表わし；

R_{14} は、炭素原子数1ないし25のアルキル基を表わす。)で表わされる化合物、及び更なる添加剤として、フェノール系抗酸化剤、光安定剤及び/又は加工安定剤を該有機材料に配合すること又は適用することからなる方法。

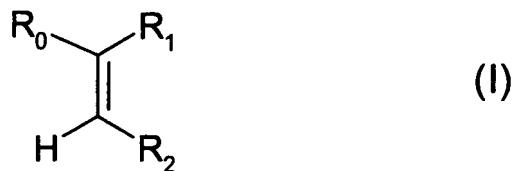
【請求項2】

10

a) 酸化、熱又は光誘発分解を受け易い合成ポリマー又は潤滑剤、

b) 少なくとも1種の式(I)

【化7】

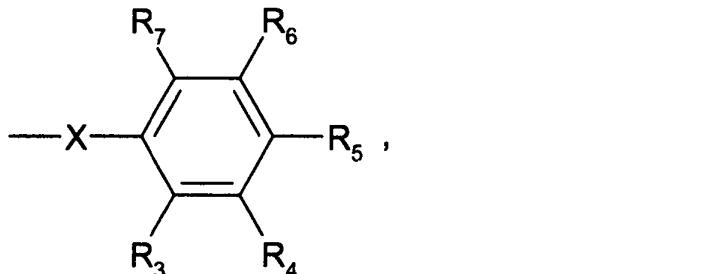


(式中、

20

R_0 は、

【化8】



30

を表わし、

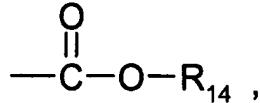
X は、直接結合、-SO-又は-SO₂-を表わし、

X が直接結合を表す場合、-S-R₁₂又は-SO₂-R₁₂を表わし、

R_2 は、水素原子を表わし、

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は、互いに独立して、水素原子又は

【化9】



40

を表わし；

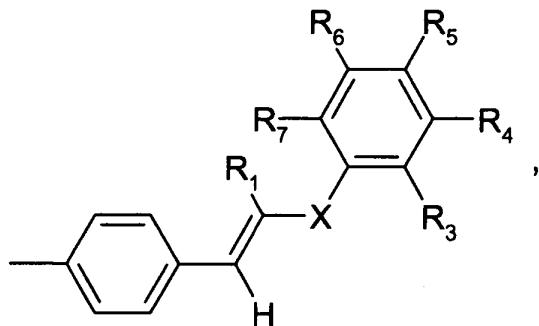
R_{12} は、フェニル基を表わし；

R_{14} は、炭素原子数1ないし25のアルキル基を表わし；

X が-SO-又は-SO₂-を表わす場合

R_2 は、フェニル基；又は

【化10】

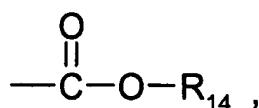


10

を表わし、

R1は、

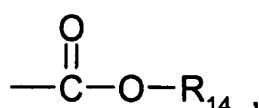
【化11】



又は - CN を表わし、

R3、R4、R5、R6及びR7は、互いに独立して、水素原子又は

【化12】



を表わし；

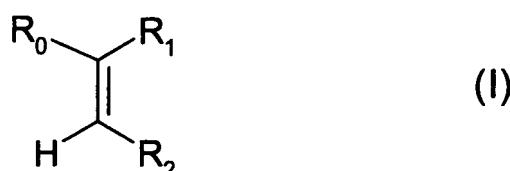
R14は、炭素原子数1ないし25のアルキル基を表わす。)で表わされる化合物、及び
c)更なる添加剤としての、フェノール系抗酸化剤、光安定剤及び/又は加工安定剤
からなる組成物。

【請求項3】

30

式(I)

【化13】

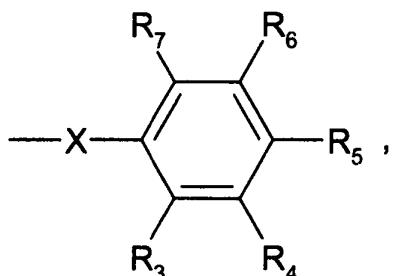


(式中、

R0は、

【化14】

40



50

を表わし、

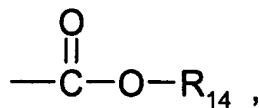
Xは、直接結合、-SO-又は-SO₂-を表わし、

Xが直接結合を表す場合、

R₁は、-S-R₁₂又は-SO₂-R₁₂を表わし、

R₂は、水素原子を表わし、

R₃、R₄、R₅、R₆及びR₇は、互いに独立して、水素原子又は
【化15】



10

を表わし；

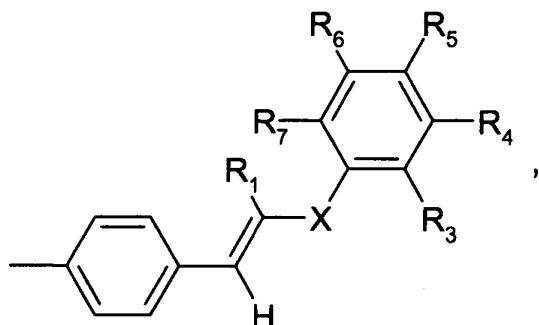
R₁₂は、フェニル基を表わし；

R₁₄は、炭素原子数1ないし25のアルキル基を表わし；

Xが-SO-又は-SO₂-を表わす場合

R₂は、フェニル基；又は

【化16】

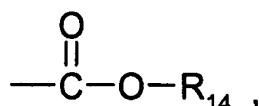


20

を表わし、

R₁は、

【化17】

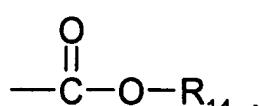


30

又は-CNを表わし、

R₃、R₄、R₅、R₆及びR₇は、互いに独立して、水素原子又は

【化18】



40

を表わし；

R₁₄は、炭素原子数1ないし25のアルキル基を表わす。)で表わされる化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化、熱又は光誘発分解に対して有機材料、好ましくは合成ポリマーを安定化するための方法であって、該方法は、好ましくは合成ポリマーの押出中に、少なくとも1種のオレフィン誘導体を該合成ポリマーに配合すること又は適用することからなる方法

50

、並びに酸化、熱又は光誘発分解に対して有機材料を安定化するためのその使用に関する。本発明は、更に、新規オレフィン誘導体、及び、酸化、熱又は光誘発分解を受け易い有機材料中にそれらを含む新規組成物にも関する。

【背景技術】

【0002】

有機ポリマーの安定剤としての、特定の3-フェニル-3H-ベンゾフラノ-2-オンの使用は、とりわけ、国際公開第80/01566号パンフレット及び米国特許第5,516,920号明細書に開示されている。

【特許文献1】国際公開第80/01566号パンフレット

【特許文献2】米国特許第5,516,920号明細書

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

既知の安定剤は、すべての局面、つまり安定剤がとりわけ、寿命、水吸収性、加水分解に対する感應性、加工安定性、カラー特性、揮発性、移染挙動及び相溶性に合致するのに必要とされる高い要求を満足するものではない。結果として、酸化、熱及び/又は光誘発分解を受け易い有機材料の効果的な安定剤が必要とされ続けている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

オレフィン誘導体の選択された群が、酸化、熱又は光誘発分解を受け易い有機材料の安定剤としての使用に特に適することが今や見出された。

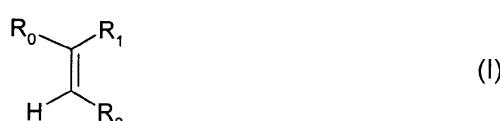
20

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

従って、本発明は、酸化、熱又は光誘発分解に対して有機材料を安定化するための方法であって、該方法は、少なくとも1種の式(I)

【化1】

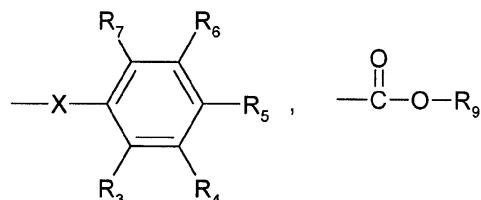


30

(式中、

R₀は、

【化2】

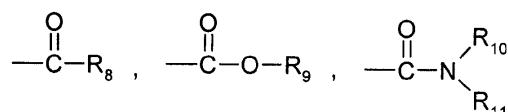


又は-C≡Nを表わし、

40

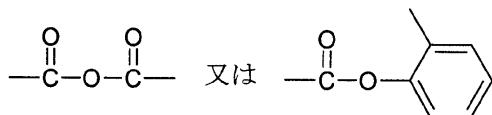
R₁は、

【化3】



、-S-R₁₂、-SO-R₁₂、-SO₂-R₁₂又は-C≡Nを表わすか；又は、R₁及びR₂は、一緒になって、

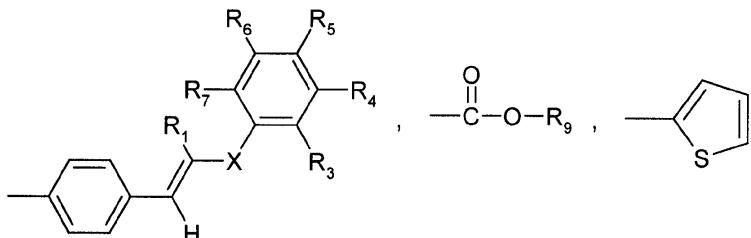
【化4】



を形成し、

R_2 は、水素原子、-S-R₁₃、-SO-R₁₃、-SO₂-R₁₃、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；

【化5】



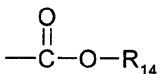
10

、ヒドロキシ基又は炭素原子数1ないし25のアルカノイルオキシ基を表わし、

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトロ基、炭素原子数1ないし25のアルコキシ基、

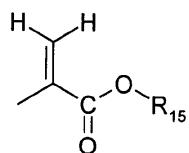
20

【化6】



、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、フェニル基又は

【化7】



30

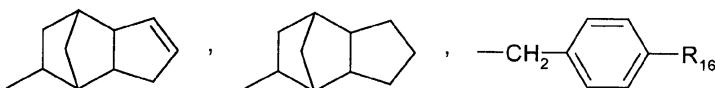
を表わすか；又は、置換基 R_3 及び R_4 、又は R_4 及び R_5 、又は R_5 及び R_6 、又は R_6 及び R_7 は、結合する炭素原子と一緒にになって、ベンゼン環を形成するが、但し、 R_3 ないし R_7 の少なくとも1つの基は、水素原子を表わし；

R_8 は、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；

R_9 は、水素原子、アルカリ金属、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基；酸素原子又は硫黄原子によって中断された炭素原子数3ないし25のアルキル基；

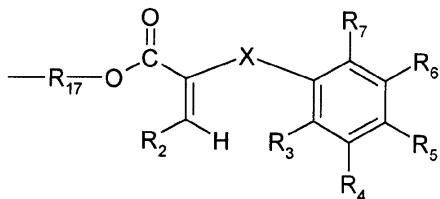
40

【化8】



、ベンズヒドリル基又は

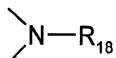
【化9】



を表わし、

R₁₀及びR₁₁は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わすか；又は、R₁₀及びR₁₁は、それらが結合されるところの窒素原子と一緒にになって、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された又は酸素原子、硫黄原子又は

【化10】



によって中断された5-、6-又は7-員の複素環を形成し、

R₁₂は、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；又は未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；

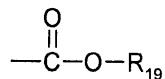
R₁₃は、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；又は未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；

R₁₄は、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；又は未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；

R₁₅は、炭素原子数1ないし25のアルキル基又は炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表わし、

R₁₆は、

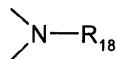
【化11】



、ハロゲン原子又はニトロ基を表わし、

R₁₇は、炭素原子数2ないし18のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子又は

【化12】



によって中断された炭素原子数4ないし18のアルキレン基；炭素原子数2ないし18のアルケニレン基、炭素原子数2ないし20のアルキリデン基、炭素原子数7ないし20のフェニルアルキリデン基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキレン基、炭素原子数7ないし8のビシクロアルキレン基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニレン基を表わし；

R₁₈は、水素原子、炭素原子数1ないし8のアルキル基又はベンジル基を表わし、

10

20

30

40

50

R_{19} は、炭素原子数1ないし25のアルキル基又は炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表わし、

Xは、直接結合、-SO-又は-SO₂-を表わす。)で表わされる化合物を該有機材料に配合すること又は適用することからなる方法に関する。

【0006】

好ましくは1ないし3個のアルキル基、とりわけ1又は2個のアルキル基を含む炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基は例えば、o-、m-又はp-メチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基、4-第三ブチルフェニル基、2-エチルフェニル基又は2,6-ジエチルフェニル基である。 10

【0007】

25個までの炭素原子を有するアルキル基は、枝分れ状の又は枝分れしていない基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第二ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、2-エチルブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルペンチル基、1,3-ジメチルブチル基、n-ヘキシル基、1-メチルヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、1-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、1,1,3-トリメチルヘキシル基、1,1,3,3-テトラメチルペンチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、1-メチルウンデシル基、ドデシル基、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、エイコシル基又はドコシル基である。 20

【0008】

ハロゲン置換基は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。塩素原子が好ましい。

【0009】

15個までの炭素原子を有するアルコキシ基は、枝分れ状の又は枝分れしていない基、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、ペントキシ基、イソペントキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、デシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基又はオクタデシルオキシ基である。好ましくは、1ないし18個、とりわけ1ないし12個の、例えば1ないし6個の炭素原子を有するアルコキシ基である。 30

【0010】

炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基は例えば、ベンジル基、-メチルベンジル基、-ジメチルベンジル基又は2-フェニルエチル基である。

【0011】

未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基は例えば、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、トリメチルシクロヘキシル基、第三ブチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基又はシクロオクチル基である。好ましくは、シクロヘキシル基及び第三ブチルシクロヘキシル基である。 40

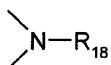
【0012】

酸素原子又は硫黄原子により中断された炭素原子数3ないし25のアルキル基は例えば、CH₃-O-CH₂CH₂-、CH₃-S-CH₂CH₂-、CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、CH₃- (O-CH₂CH₂-)₂O-CH₂CH₂-、CH₃- (O-CH₂CH₂-)₃O-CH₂CH₂-又はCH₃- (O-CH₂CH₂-)₄O-CH₂CH₂-である。

【0013】

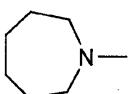
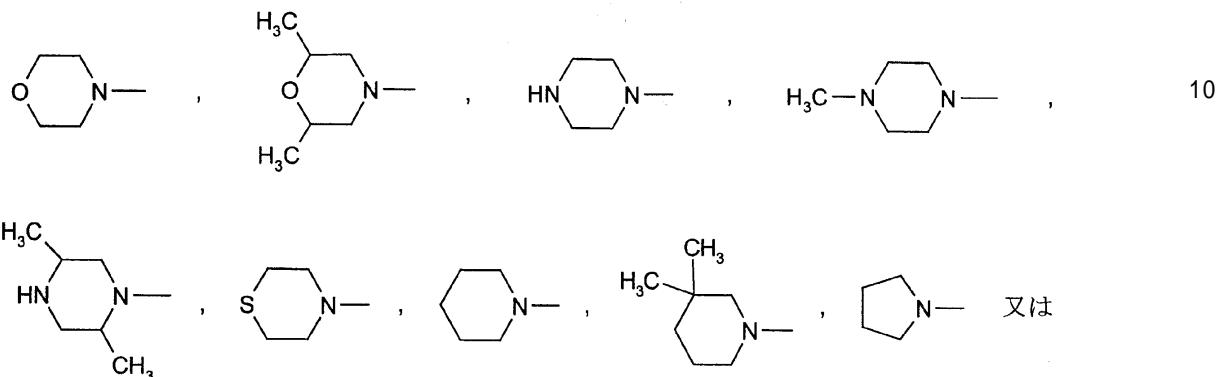
R₁₀及びR₁₁は、それらが結合されるところの窒素原子と一緒にになって、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された又は酸素原子、硫黄原子又は

【化13】



によって中断された5-、6-又は7-員の複素環を形成し、このことは例えば以下の基：

【化14】



20

を表す。R₁₀及びR₁₁は好ましくは、それらが結合されるところの窒素原子と一緒にになって、5-又は6-員の複素環を形成する。

【0014】

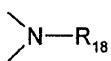
炭素原子数2ないし18のアルキレン基は、枝分れ状の又は枝分れしていない基、例えばエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基又はオクタデカメチレン基である。

【0015】

30

酸素原子、硫黄原子又は

【化15】



によって中断された炭素原子数4ないし18のアルキレン基は例えば、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂-)₂O-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂-)₃O-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂-)₄O-CH₂CH₂-又は-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-である。

【0016】

炭素原子数2ないし18のアルケニレン基は例えば、ビニレン基、メチルビニレン基、オクテニルエチレン基又はドデセニルエチレン基である。好ましくは、炭素原子数2ないし8のアルケニレン基である。

【0017】

2ないし20個の炭素原子を有するアルキリデン基は例えば、エチリデン基、プロピリデン基、ブチリデン基、ペンチリデン基、4-メチルペンチリデン基、ヘプチリデン基、ノニリデン基、トリデシリデン基、ノナデシリデン基、1-メチルエチリデン基、1-エチルプロピリデン基又は1-エチルペンチリデン基である。好ましくは、炭素原子数2な

50

いし 8 のアルキリデン基である。

【0018】

7 ないし 20 個の炭素原子を有するフェニルアルキリデン基は例えば、ベンジリデン基、2-フェニルエチリデン基又は1-フェニル-2-ヘキシリデン基である。好ましくは、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキリデン基である。

【0019】

炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレン基は、2 個の自由価及び少なくとも 1 つの環単位を有する飽和炭化水素基であり、及び例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基又はシクロオクチレン基である。好ましくはシクロヘキシレン基である。

10

【0020】

炭素原子数 7 又は 8 のビシクロアルキレン基は例えば、ビシクロヘプチレン基又はビシクロオクチレン基である。

【0021】

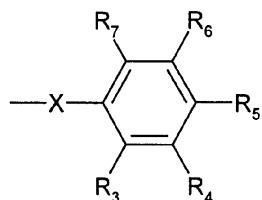
未置換であるか又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニレン基は例えば、1,2-、1,3-、1,4-フェニレン基である。1,4-フェニレン基が好ましい。

【0022】

R_0 は、

【化 16】

20

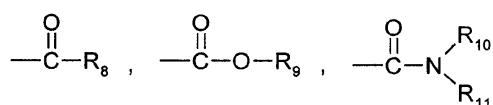


を表わし、

R_1 は、

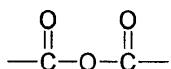
【化 17】

30



、-S-R12、-SO-R12、-SO2-R12 又は -CN を表わすか；又は、 R_1 及び R_2 は、一緒になって、

【化 18】

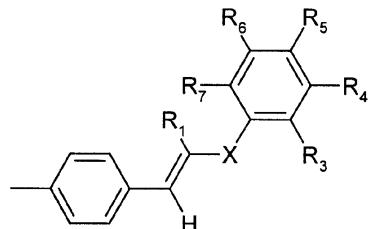


を形成し；

R_2 は、水素原子、-S-R13、-SO-R13、-SO2-R13、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基；又は

40

【化 19】

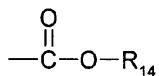


を表わし、

50

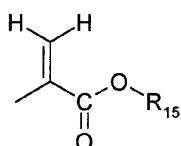
R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし25のアルコキシ基、

【化 2 0】



、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、フェニル基又は

【化 2 1】



10

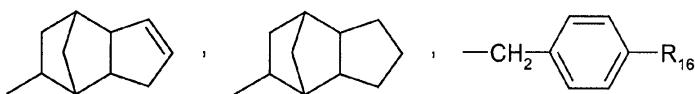
を表わすか；又は、置換基 R_3 及び R_4 、又は R_4 及び R_5 、又は R_5 及び R_6 、又は R_6 及び R_7 は、結合する炭素原子と一緒にになって、ベンゼン環を形成するが、但し、 R_3 ないし R_7 の少なくとも 1 つの基は、水素原子を表わし；

R_8 は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基；未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表わし：

20

R_9 は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基；未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；酸素原子又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 3 ないし 2 5 のアルキル基；

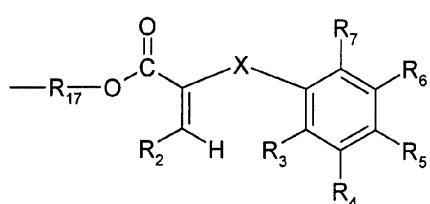
【化 2 2】



30

ベンズヒドリル基又は

【化 2 3】

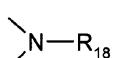


を表わし、

R_{10} 及び R_{11} は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基；未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表わすか；又は、 R_{10} 及び R_{11} は、それらが結合されるところの窒素原子と一緒にになって、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された又は酸素原子、硫黄原子又は

40

【化 2.4】



によって中断された 5-、6- 又は 7- 品の複素環を形成し、

50

R_{12} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基；又は未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表わし；

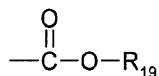
R_{13} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基；又は未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表わし；

R_{14} は、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基；又は未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表わし；

R_{15} は、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基又は炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表わし；

R_{16} は、

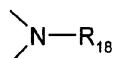
【化 2 5】



、ハロゲン原子又はニトロ基を表わし；

R_{17} は、炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子又は

【化 2 6】



によって中断された炭素原子数 4 ないし 1 8 のアルキレン基；炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルケニレン基、炭素原子数 2 ないし 2 0 のアルキリデン基、炭素原子数 7 ないし 2 0 のフェニルアルキリデン基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレン基、炭素原子数 7 ないし 8 のビシクロアルキレン基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニレン基を表わし；

R_{18} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基又はベンジル基を表わし、

R_{19} は、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基又は炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表わし、

X は、直接結合、 $-SO-$ 又は $-SO_2-$ を表わすところの式 (I) で表わされる化合物からなる方法も興味深い。

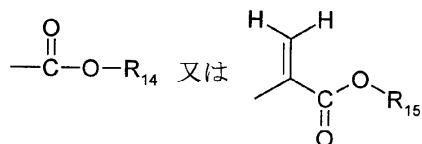
【0 0 2 3】

興味深い方法は、 R_3 、 R_4 、 R_6 及び R_7 は、水素原子を表わすところの式 (I) で表わされる化合物からなる。

【0 0 2 4】

R_5 は、水素原子、トリフルオロメチル基、

【化 2 7】



を表わし、

R_{14} は、炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基を表わし、

R_{15} は、炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基を表わすところの式 (I) で表わされる化合物からなる方法も興味深い。

10

20

30

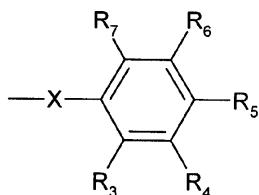
40

50

【0025】

R₀は、

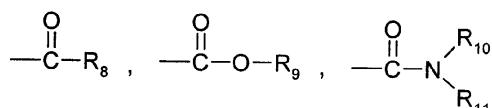
【化28】



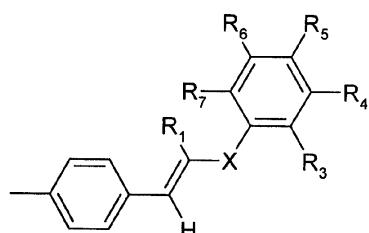
を表わし、

R₁は、

【化29】

、-S-R₁₂、-SO-R₁₂、-SO₂-R₁₂又は-CNを表わし、R₂は、水素原子、-S-R₁₃、-SO-R₁₃、-SO₂-R₁₃、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；又は

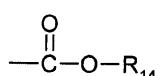
【化30】



を表わし、

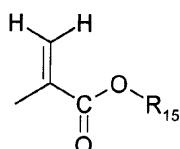
R₃、R₄、R₅、R₆及びR₇は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし18のアルコキシ基、

【化31】



、ベンジル基、フェニル基又は

【化32】

を表わすが、但し、R₃ないしR₇の少なくとも1つの基は、水素原子を表わし；R₈は、水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、フェニル基又は炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；R₉は、水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、フェニル基、シクロヘキシル基、酸素原子によって中断された炭素原子数3ないし18のアルキル基；

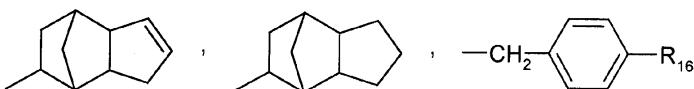
10

20

30

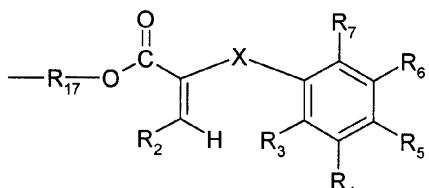
40

【化33】



、ベンズヒドリル基又は

【化34】



10

を表わし、

R₁₀及びR₁₁は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、フェニル基又は炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わすか；又は、R₁₀及びR₁₁は、それらが結合されるところの窒素原子と一緒にになって、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された5-、6-又は7-員の複素環を形成し、

R₁₂は、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、フェニル基又は炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；

20

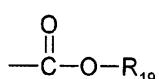
R₁₃は、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、フェニル基又は炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；

R₁₄は、炭素原子数1ないし18のアルキル基、ベンジル基、フェニル基又は炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；

R₁₅は、炭素原子数1ないし18のアルキル基又はベンジル基を表わし、

R₁₆は、

【化35】



30

、塩素原子、臭素原子又はニトロ基を表わし、

R₁₇は、炭素原子数2ないし18のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子によって中断された炭素原子数4ないし18のアルキレン基；炭素原子数2ないし18のアルケニレン基、炭素原子数2ないし12のアルキリデン基、炭素原子数7ないし20のフェニルアルキリデン基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキレン基、炭素原子数7ないし8のビシクロアルキレン基又はフェニレン基を表わし；

R₁₈は、炭素原子数1ないし18のアルキル基又はベンジル基を表わし、

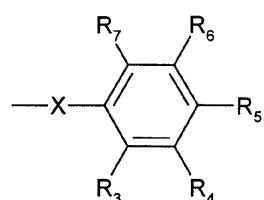
Xは、直接結合、-SO-又は-SO₂-を表わすところの式(I)で表わされる化合物からなる方法が好ましい。

【0026】

40

R₀は、

【化36】

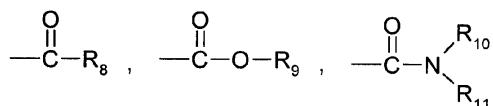


を表わし、

R₁は、

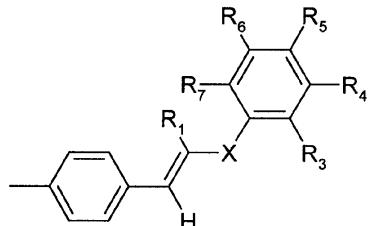
50

【化37】



、-S-R₁₂、-SO-R₁₂、-SO₂-R₁₂又は-CNを表わし、
R₂は、水素原子、-S-R₁₃、-SO-R₁₃、-SO₂-R₁₃、フェニル基又は

【化38】



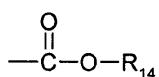
10

を表わし、

R₃、R₄、R₅、R₆及びR₇は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、塩素原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし12のアルコキシ基、

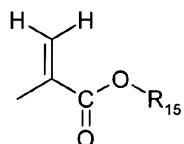
【化39】

20



、ベンジル基、フェニル基又は

【化40】



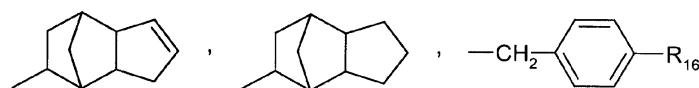
30

を表わすが、但し、R₃ないしR₇の少なくとも1つの基は、水素原子を表わし；

R₈は、炭素原子数1ないし12のアルキル基、ベンジル基、フェニル基又はシクロヘキシリル基を表わし；

R₉は、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、フェニル基、シクロヘキシリル基、酸素原子によって中断された炭素原子数4ないし12のアルキル基；

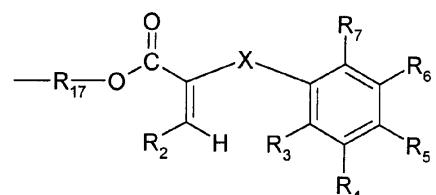
【化41】



40

、ベンズヒドリル基又は

【化42】



を表わし、

R₁₀及びR₁₁は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数2ないし12のアルキル基、

50

ベンジル基又はシクロヘキシル基を表わすか；又は、R₁₀及びR₁₁は、それらが結合されるところの窒素原子と一緒にになって、5-、6-又は7-員の複素環を形成し、

R₁₂は、炭素原子数1ないし12のアルキル基、ベンジル基、フェニル基又はシクロヘキシル基を表わし；

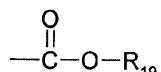
R₁₃は、炭素原子数1ないし12のアルキル基、ベンジル基、フェニル基又はシクロヘキシル基を表わし；

R₁₄は、炭素原子数1ないし12のアルキル基、ベンジル基、フェニル基又はシクロヘキシル基を表わし；

R₁₅は、炭素原子数1ないし12のアルキル基又はベンジル基を表わし、

R₁₆は、

【化43】



、塩素原子又はニトロ基を表わし、

R₁₇は、炭素原子数2ないし12のアルキレン基、酸素原子によって中断された炭素原子数4ないし18のアルキレン基；炭素原子数2ないし12のアルケニレン基、炭素原子数2ないし12のアルキリデン基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキレン基又はフェニレン基を表わし；

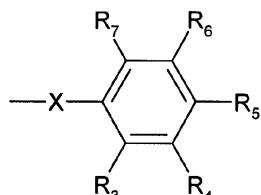
R₁₈は、炭素原子数1ないし12のアルキル基又はベンジル基を表わし、

Xは、直接結合、-SO-又は-SO₂-を表わすところの式(I)で表わされる化合物からなる方法も好ましい

【0027】

R₀は、

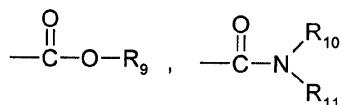
【化44】



を表わし、

R₁は、

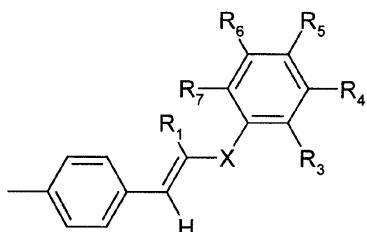
【化45】



、-S-R₁₂、-SO-R₁₂、-SO₂-R₁₂又は-CNを表わし、

R₂は、水素原子、-S-R₁₃、-SO-R₁₃、-SO₂-R₁₃、フェニル基又は

【化46】



を表わし、

R₃、R₄、R₅、R₆及びR₇は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし8の

10

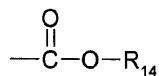
20

30

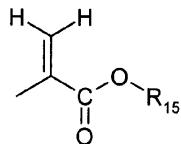
40

50

アルキル基、トリフルオロメチル基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基、
【化 4 7】



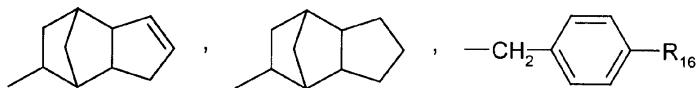
、フェニル基又は
【化 4 8】



10

を表わすが、但し、R₃ないしR₇の少なくとも 1 つの基は、水素原子を表わし；
R₉は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアル
キル基、シクロヘキシル基、

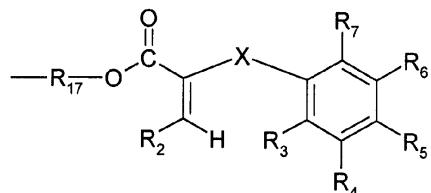
【化 4 9】



20

、ベンズヒドリル基又は

【化 5 0】



を表わし、

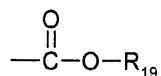
R₁₀及びR₁₁は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数 2 ないし 10 のアルキル基、
ベンジル基又はシクロヘキシル基を表わすか；又は、R₁₀及びR₁₁は、それらが結合され
るところの窒素原子と一緒にになって、5-、6- 又は 7- 員の複素環を形成し、

R₁₂は、ベンジル基、フェニル基又はシクロヘキシル基を表わし；R₁₃は、ベンジル基、フェニル基又はシクロヘキシル基を表わし；

R₁₄は、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、ベンジル基又はシクロヘキシル基を表わ
し；

R₁₅は、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基又はベンジル基を表わし、R₁₆は、

【化 5 1】



40

又はニトロ基を表わし、

R₁₇は、炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基、酸素原子によって中断された炭素原
子数 4 ないし 12 のアルキレン基；シクロヘキシレン基又はフェニレン基を表わし；

R₁₉は、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基又はベンジル基を表わし、

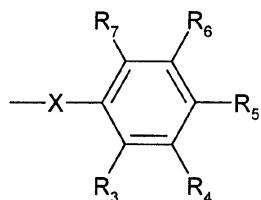
X は、直接結合、-SO- 又は -SO₂- を表わすところの式 (I) で表わされる化合
物からなる方法も同様に好ましい。

【0028】

R₀は、

50

【化52】

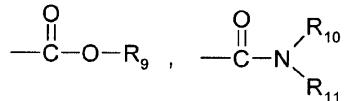


を表わし、

R₁は、

【化53】

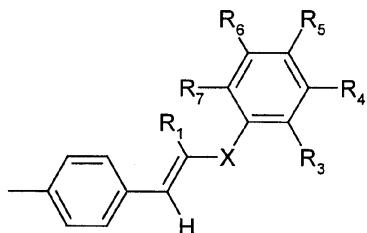
10



、-S-R₁₂、-SO-R₁₂、-SO₂-R₁₂又は-CNを表わし、

R₂は、水素原子、-SO-R₁₃、-SO₂-R₁₃、フェニル基又は

【化54】



20

を表わし、

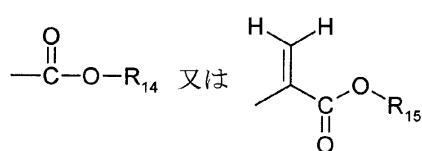
R₃は、水素原子を表わし、

R₄は、水素原子を表わし、

R₅は、水素原子、トリフルオロメチル基、

【化55】

30



を表わし、

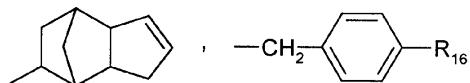
R₆は、水素原子を表わし、

R₇は、水素原子を表わし、

R₉は、炭素原子数1ないし18のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基、シクロヘキシリル基、

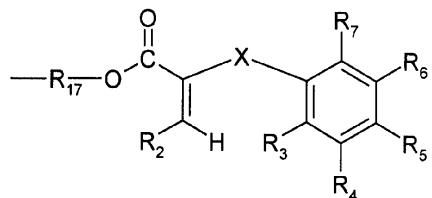
【化56】

40



、ベンズヒドリル基又は

【化 5 7】



を表わし、

R₁₀及びR₁₁は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数4ないし8のアルキル基、ベンジル基又はシクロヘキシル基を表わすか；又は、R₁₀及びR₁₁は、それらが結合されるところの窒素原子と一緒にになって、5-又は6-員の複素環を形成し、

R₁₂は、フェニル基を表わし、

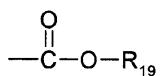
R₁₃は、フェニル基を表わし、

R₁₄は、炭素原子数1ないし4のアルキル基を表わし、

R₁₅は、炭素原子数1ないし4のアルキル基を表わし、

R₁₆は、

【化 5 8】



10

又はニトロ基を表わし、

R₁₇は、炭素原子数2ないし8のアルキレン基を表わし；

R₁₉は、炭素原子数1ないし4のアルキル基を表わし、

Xは、直接結合又は-SO-を表わすところの式(I)で表わされる化合物からなる方法が特に好ましい。

【0029】

多くの式(I)で表わされる化合物が文献で既知である。式(I)で表わされる新規化合物は、既知の式(I)で表わされる化合物の製造において知られた方法と同様の方法で製造される。

【0030】

30

式(I)で表わされる化合物は、酸化、熱又は光誘発分解に対して有機材料を安定化するため適している。該材料の例は以下のものである：

1. モノオレフィン及びジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテ-1-エン、ポリ-4-メチルペンテ-1-エン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイソブレン又はポリブタジエン、並びにシクロオレフィン、例えばシクロペンテン又はノルボルネンのポリマー、ポリエチレン(所望により架橋され得る)、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、高密度及び高分子量ポリエチレン(HDPE-HMW)、高密度及び超高分子量ポリエチレン(HDPE-UHMW)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(VLDPE)及び(ULDPE)。

40

【0031】

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

a) ラジカル重合(通常は高圧下及び高温において)。

b) 周期表のIVb、Vb、VIb又はVII群の金属の一つ又はそれ以上を通常含む触媒を使用した触媒重合。これらの金属は通常、一つ又はそれ以上の配位子、典型的には-又は-配位し得るオキシド、ハロゲン化物、アルコレート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニル及び/又はアリールを有する。これらの金属錯体は遊離形態であるか、又は基材に、典型的には活性化塩化マグネシウム、チタン(III)クロ

50

リド、アルミナ又は酸化ケイ素に固定され得る。これらの触媒は、重合媒体中に可溶又は不溶であり得る。該触媒は重合においてそのまま使用され得、又は他の活性化剤、典型的には金属アルキル、金属ヒドリド、金属アルキルハライド、金属アルキルオキシド又は金属アルキルオキサンであって、該金属が周期表の I a、 I I a 及び / 又は I I I a 群の元素であるものが使用され得る。活性化剤は、他のエステル、エーテル、アミン又はシリルエーテル基で都合良く変性され得る。これらの触媒系は大抵、フィリップス (Philips)、スタンダードオイルインディアナ (Standard Oil Indiana)、チグラー (Ziegler) (-ナッタ (Natta))、TNZ (デュポン (DuPont))、メタロセン又はシングルサイト触媒 (SSC) と命名される。

【0032】

10

2.1) で言及されたポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレン、ポリプロピレンとポリエチレン (例えば、PP / HDPE、PP / LDPE) の混合物、及び異なる型のポリエチレンの混合物 (例えば、LDPE / HDPE)。

【0033】

3. モノオレフィン及びジオレフィンの互いの又は他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン / プロピレンコポリマー、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) 及びその低密度ポリエチレン (LDPE) との混合物、プロピレン / プテ - 1 - エンコポリマー、プロピレン / イソブチレンコポリマー、エチレン / プテ - 1 - エンコポリマー、エチレン / ヘキセンコポリマー、エチレン / メチルペンテンコポリマー、エチレン / ヘプテンコポリマー、エチレン / オクテンコポリマー、エチレン / ビニルシクロヘキサンコポリマー、エチレン / シクロオレフィンコポリマー (例えば、エチレン / ノルボルネン様 COC)、1 - オレフィンがその場で生成されるエチレン / 1 - オレフィンコポリマー；プロピレン / プタジエンコポリマー、イソブチレン / イソブレンコポリマー、エチレン / ビニルシクロヘキセンコポリマー、エチレン / アルキルアクリレートコポリマー、エチレン / アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン / 酢酸ビニルコポリマー又はエチレン / アクリル酸コポリマー及びそれらの塩 (アイオノマー) 並びにエチレンとプロピレン及びヘキサジエン、ジシクロペンタジエン又はエチリデン - ノルボルネンのようなジエンとのターポリマー；及びそのようなコポリマーの互いの及び 1) で上述したポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン / エチレン - プロピレンコポリマー、LDPE / エチレン - 酢酸ビニルコポリマー (EVA)、LDPE / エチレン - アクリル酸コポリマー (EAA)、LLDPE / EVA、LLDPE / EAA 及び交互の又はランダムのポリアルキレン / 一酸化炭素コポリマー及びそれらの他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物。

20

【0034】

30

4. 水素化変性物 (例えば粘着付与剤) を含む炭化水素樹脂 (例えば炭素原子数 5 ないし 9) 及びポリアルキレン及びデンプンの混合物。

1.) ないし 4.) のホモポリマー及びコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ - アイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有し得；アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーがまた含まれる。

【0035】

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

40

【0036】

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

6a. 上述された芳香族ビニルモノマー及びエチレン、プロピレン、ジエン、ニトリル、酸、マレイン酸無水物、マレイミド、酢酸ビニル及び塩化ビニル又はアクリル誘導体及

50

びその混合物から選択されたコモノマーを含むコポリマー、例えば、スチレン／ブタジエン、スチレン／アクリロニトリル、スチレン／エチレン（共重合体）、スチレン／アルキルメタクリレート、スチレン／ブタジエン／アルキルアクリレート、スチレン／ブタジエン／アルキルメタクリレート、スチレン／マレイン酸無水物、スチレン／アクリロニトリル／メチルアクリレート；スチレンコポリマー及び他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマー又はエチレン／プロピレン／ジエンターポリマーの高耐衝撃性の混合物；及びスチレン／ブタジエン／スチレン、スチレン／イソブレン／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／スチレンのようなスチレンのブロックコポリマー。

6 b . 6 .) で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー、とりわけアタクチックポリスチレンを水素化することにより調製されるポリシクロヘキシルエチレン（P C H E ）を含み、それはしばしばポリビニルシクロヘキサン（P V C H ）として言及される。

6 c . 6 a .) で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー。ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ-アイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有し得；アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーがまた含まれる。

【 0 0 3 7 】

7 . スチレン又は - メチルスチレンのような芳香族ビニルモノマーのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン - スチレン又はポリブタジエン - アクリロニトリルコポリマーにスチレン；ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリル（又はメタクリロニトリル）；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレート；ポリブタジエンにスチレン及びマレイン酸無水物；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びマレイン酸無水物又はマレイミド；ポリブタジエンにスチレン及びマレイミド；ポリブタジエンにスチレン及びアルキルアクリレート又はメタクリレート；エチレン／プロピレン／ジエンターポリマーにスチレン及びアクリロニトリル；ポリアルキルアクリレート又はポリアルキルメタクリレートにスチレン及びアクリロニトリル；アクリレート／ブタジエンコポリマーにスチレン及びアクリロニトリル、並びにそれらの 6) に列挙されたコポリマーとの混合物、例えば A B S 、 M B S 、 A S A 又は A E S ポリマーとして既知であるコポリマー混合物。

【 0 0 3 8 】

8 . ポリクロロブレン、塩化ゴム、イソブチレン - イソブレンの塩化及び臭化コポリマー（ハロブチルゴム）、塩化又はスルホ塩化ポリエチレン、エチレン及び塩化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ - 及びコポリマーのようなハロゲン原子含有ポリマー、とりわけハロゲン原子含有ビニル化合物のポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン並びに塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニル又は塩化ビニリデン／酢酸ビニルコポリマーのようなそれらのコポリマー。

【 0 0 3 9 】

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

【 0 0 4 0 】

10 . 9) で言及されたモノマーの互いの又は他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル／ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル／アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル／アルコキシアルキルアクリレート又はアクリロニトリル／ビニルハライドコポリマー又はアクリロニトリル／アルキルメタクリレート／ブタジエンターポリマー。

【 0 0 4 1 】

11 . 不飽和アルコール及びアミンから誘導されたポリマー又はそれらのアシル誘導体

10

20

30

40

50

又はアセタール、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、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；並びに上記1)で言及されたオレフィンとそれらのコポリマー。

【0042】

12. ポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はビスグリシジルエーテルとそれらのコポリマーのような環状エーテルのホモポリマー及びコポリマー。

【0043】

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

【0044】

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

【0045】

15. 一方はヒドロキシル末端化されたポリエーテル、ポリエステル又はポリブタジエンと、他方は脂肪族又は芳香族のポリイソシアナートから誘導されたポリウレタン、並びにそれらの前駆体。

【0046】

16. ジアミシヒジカルボン酸から及び/又はアミノカルボン酸又は対応するラクタムから誘導されたポリアミド及びコポリアミド、例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、ポリアミド11、ポリアミド12、m-キシレンジアミン及びアジピン酸から開始した芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミン及びイソフタル酸及び/又はテレフタル酸から及び変性剤としてのエラストマーを用いて又は用いずに調製されたポリアミド、例えばポリ-2,4,4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド又はポリ-m-フェニレンイソフタルアミド；及び上述されたポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマー又は化学的に結合されたか又はグラフトされたエラストマーとのブロックコポリマー；又は例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルとのブロックコポリマー；並びにEPM又はABSで変性されたポリアミド又はコポリアミド；及び加工の間に縮合されたポリアミド（RIMポリアミド系）。

【0047】

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

【0048】

18. ヒカルボン酸とジアルコールから及び/又はヒドロキシカルボン酸又は対応するラクトンから誘導されたポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-ジメチロールシクロヘキサンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート（PAN）及びポリヒドロキシベンゾエート、並びにヒドロキシル末端化ポリエーテルから誘導されたブロックコポリエーテルエステル；及びまたポリカーボネート又はMBSで変性されたポリエステル。

【0049】

19. ポリカーボネート及びポリエステルカーボネート。

【0050】

20. ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルケトン。

【0051】

21. フェノール/ホルムアルデヒド樹脂、尿素/ホルムアルデヒド樹脂及びメラミン/ホルムアルデヒド樹脂のような、一方ではアルデヒドから、他方ではフェノール、尿素

10

20

30

40

50

及びメラミンから誘導された架橋ポリマー。

【0052】

22. 乾性及び非乾性アルキド樹脂。

【0053】

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

【0054】

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

10

【0055】

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

【0056】

26. 脂肪族、環式脂肪族、複素環式又は芳香族グリシジル化合物、例えばビスフェノールAとビスフェノールFのジグリシジルエーテル生成物から誘導される架橋されたエポキシ樹脂であって、酸無水物又はアミンのような慣用の硬化剤により、又は所望により促進剤の存在下、架橋された前記エポキシ樹脂。

【0057】

27. セルロース、ゴム、ゼラチンのような天然ポリマー及び化学的に変性されたそれらの同族の誘導体、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース及び酪酸セルロース、又はメチルセルロースのようなセルロースエーテル、並びにロジン及びその誘導体。

20

【0058】

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

30

【0059】

29. 鉛油、動物性及び植物性脂肪、オイル及びワックス、又は合成エステル(例えばフタレート、アジペート、ホスフェート又はトリメリテート)をベースとしたオイル、脂肪及びワックスのような化合物の純粋な単一の化合物又はそのような化合物の混合物、及びまたいかなる質量比での鉛油と合成エステルの混合物、典型的に紡糸用組成物、並びにそのような材料の水性エマルジョンである自然発生及び合成材料。

【0060】

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

40

【0061】

好みしい有機材料は、天然、半合成、又は好みしくは、合成ポリマーである。

【0062】

特に言及される有機材料は、合成ポリマーであり、最も好みしくは熱可塑性ポリマー又は潤滑剤である。とりわけ好みしい有機材料は、ポリアセタール、ポリプロピレン又はポリエチレンのようなポリオレフィン、ポリエーテル/ポリウレタン又はポリカーボネートである。

【0063】

特別に言及されるものとして、とりわけ熱可塑性物の加工、例えば押し出し間に発生する熱の作用下における酸化又は熱分解に対する式(I)で表される化合物の有効性である。本発明の式(I)で表される化合物はそれ故、加工安定剤としての使用に特に適している

50

。

【0064】

それ故、有機材料の安定化を有機材料の加工間に為す式（I）で表わされる化合物からなる方法は興味深い。

【0065】

式（I）で表わされる化合物は好ましくは、有機材料の質量に基づき、0.0005ないし10%、好ましくは0.001ないし2%、典型的に0.01ないし2%の濃度で、安定化される有機材料に添加される。

【0066】

式（I）で表わされる化合物はまた、ポリウレタン製造のために、とりわけ柔軟性のあるポリウレタンフォームを調製するために使用される。この場合、新規方法及びそれから製造される製品は、分解に対して効果的に保護される。特に、フォーム製造中のスコーチは回避される。

【0067】

ポリウレタンは例えは、末端ヒドロキシル基を含むポリエーテル、ポリエステル及びポリブタジエンを、脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートと反応させることにより得られる。

【0068】

末端ヒドロキシル基を有するポリエーテルは既知であり、及び例えは、BF₃、の存在下で、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド又はエピクロロヒドリンのようなエポキシドをそれ自体と反応させることにより、或いは、これらエポキシド単独、又は混合物として又は順次、水、アルコール、アンモニア又はアミン、例えはエチレングリコール、プロピレン1,3-及び1,2-グリコール、トリメチロールプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、アニリン、エタノールアミン又はエチレンジアミンのような反応性水素原子を含む出発成分との付加反応により、調製される。スクロースポリエーテルがまた、本発明において適する。多くの場合、好ましくは、主として（ポリエーテル中に存在するすべてのOH基に基づき、90質量%まで）第一OH基を含むこれらのポリエーテルである。さらにその上、例えは、ポリエーテルの存在下、スチレンとアクリロニトリルを重合することにより形成されたビニルポリマーにより変性されたポリエーテルは、OH基を含むポリブタジエンと同等に適する。

【0069】

これら化合物は一般的に、400ないし10000の分子量を有し、及びポリヒドロキシ化合物、とりわけ2ないし8個のヒドロキシル基を含む化合物であり、とりわけ800ないし1000、好ましくは1000ないし6000の分子量のもの、例えは均質ポリウレタン及び発泡ポリウレタンの調製のためにそれ自体が既知である、少なくとも2個、一般的に2ないし8個であるが、好ましくは2ないし4個のヒドロキシル基を含むポリエーテルである。

【0070】

特に、400ないし10000の分子量を有する少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含む上記化合物の混合物を使用することももちろん可能である。

【0071】

適するポリイソシアネートは、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族及びヘテロ環式ポリイソシアネート、例えは、エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカジイソシアネート、シクロブタン、1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,3-及び-1,4-ジイソシアネート及びまた、これらの異性体のいかなる所望の混合物、1-イソシアネート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサン、2,4-及び2,6-ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、及びまたこれらの異性体のいかなる所望の混合物、ヘキサヒドロ-1,3-及び/又は-1,4-フェニレンジイソシアネート。

10

20

30

30

40

50

ート、パーアヒドロ - 2 , 4 ' - 及び / 又は - 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1 , 3 - 及び 1 , 4 - フェニレンジイソシアネート、2 , 4 - 及び 2 , 6 - トリレンジイソシアネート、及びまた、これらの異性体のいかなる所望の混合物、ジフェニルメタン 2 , 4 ' - 及び / 又は - 4 , 4 ' - ジイソシアネート、ナフチレン 1 , 5 - ジイソシアネート、トリフェニルメタン 4 , 4 ' , 4 '' - トリイソシアネート、アニリン - ホルムアルデヒド縮合に続いてホスゲン化により得られるポリフェニル - ポリメタンポリイソシアネート、m - 及び p - イソシアナートフェニルスルホニルイソシアネート、過塩素化アリールポリイソシアネート、カルボジイミド基含有のポリイソシアネート、アロファネート基含有のポリイソシアネート、イソシアヌレート基含有のポリイソシアネート、ウレタン基含有のポリイソシアネート、アクリル化ウレア基含有のポリイソシアネート、ビウレット基含有のポリイソシアネート、エステル基含有のポリイソシアネート、上記のイソシアネートとアセタールとの反応生成物、及びポリマー状脂肪酸基含有のポリイソシアネートである。

【 0 0 7 2 】

イソシアネート基含有の蒸留残渣は、イソシアネートの工業的調製により得られる上記のポリイソシアネートの 1 種以上に溶解されるので、それを使用することもまた可能である。上記のポリイソシアネートのいかなる望ましい混合物も使用することもさらに可能である。

【 0 0 7 3 】

特に好ましくは、一般的に、工業的にたやすく得られ得るポリイソシアネート、例えば 2 , 4 - 及び 2 , 6 - トリレンジイソシアネート及びこれらの異性体 (' ' T D I ' ') のいかなる所望の混合物、アニリン - ホルムアルデヒド縮合に続いてホスゲン化により調製されるポリフェニル - ポリメチレン - ポリイソシアネート (' ' 粗 M D I ' ') 、及びカルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、ウレア基又はビウレット基含有のポリイソシアネート (' ' 変性されたポリイソシアネート ' ') である。

【 0 0 7 4 】

式 (I) で表わされる化合物はまた、抽出媒体と長期に接触するポリオレフィンを安定化するのに適する。

【 0 0 7 5 】

上記式で表わされる化合物の他に、新規方法は、更なる補助安定剤 (添加剤) 、典型的に以下のものを含み得る。

1 . 抗酸化剤

1 . 1 . アルキル化モノフェノール、

例えば、2 , 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - 第三ブチル - 4 , 6 - ジメチルフェノール、2 , 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - エチルフェノール、2 , 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、2 , 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール、2 , 6 - ジシクロペンチル - 4 - メチルフェノール、2 - (- メチルシクロヘキシル) - 4 , 6 - ジメチルフェノール、2 , 6 - ジオクタデシル - 4 - メチルフェノール、2 , 4 , 6 - トリシクロヘキシルフェノール、2 , 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メトキシメチルフェノール、直鎖状又は側鎖において枝分れしたノニルフェノール、例えば、2 , 6 - ジ - ノニル - 4 - メチルフェノール、2 , 4 - ジメチル - 6 - (1 ' - メチルウンデシ - 1 ' - イル) フェノール、2 , 4 - ジメチル - 6 - (1 ' - メチルヘプタデシ - 1 ' - イル) フェノール、2 , 4 - ジメチル - 6 - (1 ' - メチルトリデシ - 1 ' - イル) フェノール及びそれらの混合物。

【 0 0 7 6 】

1 . 2 . アルキルチオメチルフェノール、

例えば、2 , 4 - ジオクチルチオメチル - 6 - 第三ブチルフェノール、2 , 4 - ジオクチルチオメチル - 6 - メチルフェノール、2 , 4 - ジオクチルチオメチル - 6 - エチルフェノール、2 , 6 - ジ - ドデシルチオメチル - 4 - ノニルフェノール。

【0077】

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-第三ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ-第三ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-第三アミルヒドロキノン、2,6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2,6-ジ-第三ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレート、ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジペート。

【0078】

1.4.トコフェロール、

例えば、-トコフェロール、-トコフェロール、-トコフェロール、-トコフェロール及びそれらの混合物(ビタミンE)。

【0079】

1.5.ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、

例えば、2,2'-チオビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(3,6-ジ-第二アミルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド。

【0080】

1.6.アルキリデンビスフェノール、

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

【0081】

1.7.O-、N-及びS-ベンジル化合物、

例えば、3,5,3',5'-テトラ-第三ブチル-4,4'-ジヒドロキシベンジルエーテル、オクタデシル-4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル-4-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4

10

20

30

40

50

- 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル) ジチオテレフタレート、ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) スルフィド、イソオクチル - 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。

【0082】

1.8. ヒドロキシベンジル化マロネート、

例えは、ジオクタデシル - 2 , 2 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル) マロネート、ジ - オクタデシル - 2 - (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) マロネート、ジドデシルメルカプトエチル - 2 , 2 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロネート、ビス - [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェニル] - 2 , 2 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロネート。
10

【0083】

1.9. 芳香族ヒドロキシベンジル化合物、

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

【0084】

1.10. トリアジン化合物、

例えは、2 , 4 - ビス(オクチルメルカプト) - 6 - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4 , 6 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4 , 6 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 , 6 - トリス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1 , 2 , 3 - トリアジン、1 , 3 , 5 - トリス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1 , 3 , 5 - トリス(4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌレート、2 , 4 , 6 - トリス - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、1 , 3 , 5 - トリス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルブロピオニル) - 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。
20
30

【0085】

1.11. ベンジルホスホネート、

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

【0086】

1.12. アシリルアミノフェノール、

例えは、4 - ヒドロキシラウラニリド、4 - ヒドロキシステアラニリド、オクチルN - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) カルバメート。

【0087】

1.13. - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えは、

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 - ブロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N , N ' - ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウンデカ
40
50

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。

【0088】

1.14. - (5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸のエステルであって、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、ペタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン；3,9-ビス[2-(3-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンとのエステル。

【0089】

1.15. - (3,5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のエステルであって、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、ペタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

【0090】

1.16.3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸のエステルであって、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、ペタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

【0091】

1.17. - (3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド、例えば、

N,N'-ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサメチレンジアミド、N,N'-ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)トリメチレンジアミド、N,N'-ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジド、N,N'-ビス[2-(3-[3,5-ジ-第三ブチル-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(ユニロイヤル(Uniroyal)によって供給されるナウガード(Naugard)(登録商標)XL-1)。

【0092】

1.18. アスコルビン酸(ビタミンC)

10

20

30

40

50

【0093】

1.19. アミン酸化防止剤、

例えば、N, N' - ジ - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス(1, 4 - ジメチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス(1 - エチル - 3 - メチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス(1 - メチルヘプチル) - 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 - イソブロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1 - メチルヘプチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、4 - (p - トルエンスルファモイル) ジフェニルアミン、N, N' - ジメチル - N, N' - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N - アリルジフェニルアミン、4 - イソブロボキシジフェニルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、N - (4 - 第三オクチルフェニル) - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、例えばp, p' - ジ - 第三オクチルジフェニルアミン、4 - n - ブチルアミノフェノール、4 - ブチリルアミノフェノール、4 - ノナノイルアミノフェノール、4 - ドデカノイルアミノフェノール、4 - オクタデカノイルアミノフェノール、ビス(4 - メトキシフェニル)アミン、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、1, 2 - ビス[(2 - メチルフェニル)アミノ]エタン、1, 2 - ビス(フェニルアミノ)プロパン、(o - トリル)ビグアニド、ビス[4 - (1', 3' - ジメチルブチル)フェニル]アミン、第三オクチル化N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化イソブロピル / イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3 - ジヒドロ - 3, 3 - ジメチル - 4H - 1, 4 - ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルフェノチアジンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三オクチルフェノチアジンの混合物、N - アリルフェノチアジン、N, N, N', N' - テトラフェニル - 1, 4 - ジアミノブテ - 2 - エン、N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジ - 4 - イル - ヘキサメチレンジアミン、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジ - 4 - イル)セバケート、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オール。

【0094】

2. UV 吸収剤及び光安定剤

2.1. 2 - (2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、

例えば、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (5' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第二ブチル - 5' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 4' - オクチルオキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3', 5' - ジ - 第三アミル - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3', 5' - ビス(- ジメチルベンジル) - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロ

ベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 5' - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル)フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 5' - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' - ドデシル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニルベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレンビス[4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾレ - 2 - イルフェノール] ; 2 - [3' - 第三ブチル - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル) - 2' - ヒドロキシフェニル] - 2H - ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換生成物；Rが3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - 2H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イルフェニル基を表す[R - CH₂CH₂ - COO - CH₂CH₂]₂ - 、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。

10

20

【0095】

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。

【0096】

2.3. 置換された及び未置換の安息香酸のエステル、

例えば、4 - 第三ブチル - フェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4 - 第三ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、2 - メチル - 4, 6 - ジ - 第三ブチルフェニル3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート。

30

【0097】

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

【0098】

2.5. ニッケル化合物、

例えば、n - ブチルアミン、トリエタノールアミン又はN - シクロヘキシルジエタノールアミンのような他の配位子を伴うか又は伴わない1 : 1又は1 : 2錯体のような2, 2' - チオビス - [4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、例えば4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三ブチルベンジルホスホン酸のメチル又はエチルエステル、ケトキシム、例えば2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル - ウンデシルケトキシムのニッケル錯体、他の配位子を伴うか又は伴わない1 - フェニル - 4 - ラウロイル - 5 -

50

ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体。

【0099】

2.6.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)n-ブチル-3,5-ジ-第三ブチル-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の縮合物、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-第三オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンの直鎖状又は環状縮合物、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトリロトリアセテート、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ン)、4-ベンゾイル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)-2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルベンジル)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-トリアジンの直鎖状又は環状縮合物、2-クロロ-4,6-ビス(4-n-ブチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)-1,3,5-トリアジンと1,2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンの縮合物、2-クロロ-4,6-ジ-(4-n-ブチルアミノ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)-1,3,5-トリアジンと1,2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンの縮合物、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2,4-ジオン、3-ドデシル-1-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2,5-ジオン、3-ドデシル-1-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2,5-ジオン、4-ヘキサデシルオキシ-と4-ステアリルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンの混合物、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-シクロヘキシルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンの縮合物、1,2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンと2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン並びに4-ブチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンの縮合物(CAS登録番号[136504-96-6])；1,6-ヘキサンジアミンと2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン並びにN,N-ジブチルアミンと4-ブチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンの縮合物(CAS登録番号[192268-64-7])；N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミド、N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミド、2-ウンデシル-7,7,9,9-テトラメチル-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、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

10

20

30

40

50

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 - - オレフィンコポリマーと 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アミノピペリジン又は 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジンとの反応生成物。

【 0 1 0 0 】

2 . 7 . オキサミド、

例えは、 4 , 4 ' - ジオクチルオキシオキサニリド、 2 , 2 ' - ジエトキシオキサニリド、 2 , 2 ' - ジオクチルオキシ - 5 , 5 ' - ジ - 第三ブトキサニリド、 2 , 2 ' - ジドデシルオキシ - 5 , 5 ' - ジ - 第三ブトキサニリド、 2 - エトキシ - 2 ' - エチルオキサニリド、 N , N ' - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) オキサミド、 2 - エトキシ - 5 - 第三ブチル - 2 ' - エトキサニリド及びその 2 - エトキシ - 2 ' - エチル - 5 , 4 ' - ジ - 第三ブトキサニリドとの混合物、 o - 及び p - メトキシ - 二置換オキサニリドの混合物及び o - 及び p - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。

【 0 1 0 1 】

2 . 8 . 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、

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

【 0 1 0 2 】

3 . 金属奪活剤、

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

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

50

4. ホスフィット及びホスホナイト、

例えば、トリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキルホスフィット、フェニルジアルキルホスフィット、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、トリラウリルホスフィット、トリオクタデシルホスフィット、ジステアリルペンタエリトリトルジホスフィット、トリス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ホスフィット、ジイソデシルペンタエリトリトルジホスフィット、ビス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ペンタエリトリトルジホスフィット、ビス(2,4-ジ-第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリトリトルジホスフィット、ビス(2,4-ジ-第三ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリトリトルジホスフィット、ビス(2,4,6-トリス(第三ブチルフェニル)ペンタエリトリトルジホスフィット、トリステアリルソルビトールトリホスフィット、テトラキス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)4,4'-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-第三ブチル-12H-ジベンズ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、ビス(2,4-ジ-第三ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスフィット、ビス(2,4-ジ-第三ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスフィット、6-フルオロ-2,4,8,10-テトラ-第三ブチル-12-メチル-ジベンズ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、2,2',2"-ニトリロ[トリエチルトリス(3,3',5,5'-テトラ-第三ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)-ホスフィット]、2-エチルヘキシル(3,3',5,5'-テトラ-第三ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)ホスフィット、5-ブチル-5-エチル-2-(2,4,6-トリ-第三ブチルフェノキシ)-1,3,2-ジオキサホスフラン。

【0104】

5. ヒドロキシルアミン、

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

【0105】

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-ペンタデシルニトロン、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、水素化牛脂アミンから誘導されたN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンから誘導されたニトロン。

【0106】

7. チオ相乗剤、

例えば、ジラウリルチオジプロピオネート又はジステアリルチオジプロピオネート。

【0107】

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、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、亜鉛ジブチルジチオカルバメート、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリトリトルテトラキス(-ドデシルメルカプト)プロピオネート。

【0108】

9. ポリアミド安定剤

10

20

30

40

50

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。

【0109】

10. 塩基性の補助安定剤

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又はピロカテコール酸亜鉛。

【0110】

11. 核剤

10

例えば、タルクのような無機物質、二酸化チタン、酸化マグネシウムのような金属酸化物、好ましくはアルカリ土類金属のリン酸塩、炭酸塩又は硫酸塩；モノ- 又はポリカルボン酸のような有機化合物及びそれらの塩、例えば、4 - 第三ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウム又は安息香酸ナトリウム；イオンコポリマー（アイオノマー）のようなポリマー化合物。とりわけ好ましくは1, 3 : 2, 4 - ビス（3', 4' - デメチルベンジリデン）ソルビトール、1, 3 : 2, 4 - ジ（パラメチルジベンジリデン）ソルビトール、及び1, 3 : 2, 4 - ジ（ベンジリデン）ソルビトール。

【0111】

12. 充填材及び強化剤

20

例えば、炭酸カルシウム、シリケート、ガラス纖維、ガラス球、アスベスト、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物及び金属水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉及び他の天然物の粉末又は纖維、合成纖維。

【0112】

13. 他の添加剤

例えば、可塑剤、滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、触媒、流れ調節剤、蛍光増白剤、防炎加工剤、帯電防止剤及び発泡剤。

【0113】

14. ベンゾフラノン及びインドリノン

例えば、米国特許第4,325,863号公報；米国特許第4,338,244号公報；米国特許第5,175,312号公報；米国特許第5,216,052号公報；米国特許第5,252,643号公報；獨国特許出願公開第4316611号明細書；獨国特許出願公開第4316622号明細書；獨国特許出願公開第4316876号明細書；欧州特許出願公開第0589839号明細書、欧州特許出願公開第0591102号明細書；欧州特許出願公開第1291384号明細書に開示されるもの、又は3 - [4 - (2 - アセトキシエトキシ)フェニル] - 5, 7 - ジ - 第三ブチル - ベンゾフラノ - 2 - オン、5, 7 - ジ - 第三ブチル - 3 - [4 - (2 - ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラノ - 2 - オン、3, 3' - ビス [5, 7 - ジ - 第三ブチル - 3 - (4 - [2 - ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラノ - 2 - オン]、5, 7 - ジ - 第三ブチル - 3 - (4 - エトキシフェニル)ベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (4 - アセトキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5, 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ピバロイルオキシフェニル) - 5, 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (3, 4 - ジメチルフェニル) - 5, 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (2, 3 - ジメチルフェニル) - 5, 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (2 - アセチル - 5 - イソオクチルフェニル) - 5 - イソオクチルベンゾフラノ - 2 - オン。

30

【0114】

補助安定剤は例えば、安定化される有機材料の全質量に基づき、0.01ないし10%の濃度で添加される。

【0115】

式（I）で表される化合物は、特にフェノール系抗酸化剤、光安定剤及び／又は加工安

50

定剤と一緒に使用され得る。

【0116】

他の好ましい方法は、式(I)で表される化合物の他に、有機ホスフィット又はホスホナイト型の化合物を含む。

【0117】

充填材及び強化剤(上記列挙中の第12項目)、例えば、タルク、炭酸カルシウム、マイカ又はカオリンは、安定化される有機材料に基づき、例えば0.01ないし40%の濃度でポリオレフィンに添加される。

【0118】

他の好ましい方法は、式(I)で表わされる化合物の他に、他の添加剤、とりわけ高級脂肪酸のアルカリ土類金属塩、例えばステアリン酸カルシウム、乳酸カルシウム及び/又はカルシウムステアロイル-2-ラクチレートをさらに含む。

【0119】

慣用の安定剤が、例えばポリオレフィンのようなポリマー有機材料の対応する成形品への加工のために組み合わされる場合、フェノール系抗酸化剤と、有機ホスフィット又はホスホナイトをベースとした第二の抗酸化剤との組み合わせが推奨される。しかしながら、基材及びプロセスに応じて、多くのポリオレフィンプロセッサが、およそ280以上的高温範囲においてプロセスを操作するために好ましい。式(I)で表されるすべての加工安定剤は、高温用途、とりわけ300以上的温度範囲において特に適する。例えばパイプ及びそれらの技術的改善型(取付物)のような、HDポリエチレンをベースとした技工物及び成形品が、より高い生産量及びより僅かな不合格品で製造され得る。式(I)で表される化合物の他の利点はまた、それらが非常に少量で使用され得、このことが慣用の安定剤混合物と比較して全抗酸化剤濃度の低減をもたらすということである。例えば、低濃度の式(I)で表される化合物の使用は、例えばポリオレフィン中の全安定剤濃度をおよそ3分の1だけ低減させることができ、このことは同時に経済的な利点を示している。

【0120】

式(I)で表される化合物及び他の付加的な添加剤は、既知の方法に従い、例えば成形品への造形前に又はその間に、或いは択一的に該化合物の溶液及び分散液を用いて有機ポリマー材料を被覆しその後溶剤を蒸発させることにより、有機ポリマー材料中に配合される。式(I)で表される化合物はまた、典型的に例えば2.5ないし25質量%の濃度でこれら化合物を含むマスターbatchの形態にて、安定化される材料に添加され得る。

【0121】

式(I)で表される化合物はまた、重合前又は重合中に、或いは架橋前に添加され得る。

【0122】

この場合、式(I)で表される新規化合物は、変色、とりわけいわゆる例えばポリウレタンフォームの製造におけるピンク汚染を防止するという驚くべき特徴に特に注意が引かれる。

【0123】

式(I)で表される化合物、及び該適用し得る他の添加剤は、そのままの形態で、又はワックス、オイル又はポリマー中に封入されて、安定化される材料中に配合され得る。

【0124】

式(I)で表される化合物、及び該適用し得る他の添加剤はまた、安定化されるポリマーに噴霧され得る。それらは、他の添加剤(例えば、上記の慣用の添加剤)又はそれらの溶融物を希釈するために使用することができ、そのため、それらはまた、これら添加剤と一緒に安定化されるポリマーに噴霧され得る。重合触媒の失活中の噴霧による適用は、失活のために使用される蒸気で簡易に為される場合にとりわけ有利である。

【0125】

この方法で安定化された材料は、広い種々の形態で、例えばフィルム、繊維、テープ、成形組成物、異形材として、又はコーティング材料、とりわけ粉体コーティング、接着剤

10

20

30

40

50

又はパテのためのバインダーとして使用され得る。

【0126】

この方法で安定化されたポリオレフィンはまた、広い種々の形態で、とりわけ、例えば液体又はガスのためのパイプ、フィルム、ジオメンブレン、テープ、ストライプ、異形材又はタンクのような、抽出媒体と長期にわたり接触する肉厚層のポリオレフィン成形物として使用され得る。

【0127】

好ましい肉厚層のポリオレフィン成形物は、1ないし50mm、特に1ないし30mm、例えば2ないし10mmの層厚を有する。

【0128】

好ましくは、抽出媒体と長期にわたり接触するポリオレフィンを安定化するための方法であって、前記ポリオレフィンは肉厚層のポリオレフィン成形物であり、及び1ないし50mm、特に1ないし30mm、例えば2ないし10mmの層厚を有するものであり、少なくとも1種の式(I)で表される化合物を前記ポリオレフィンに配合するか又は適用することからなる方法である。

【0129】

また特に興味深いのは、抽出溶媒と長期にわたり接触する肉厚層のポリオレフィン成形物を安定化する方法であって、前記肉厚層のポリオレフィン成形物はパイプ又はジオメンブレンであり、少なくとも1種の式(I)で表される化合物を前記成形物に配合するか又は適用することからなる方法である。

10

20

【0130】

用語であるジオメンブレンとは、例えば埋立地において使用され、及び300年までの耐用年数を有することが必要とされるフィルムを言及する。

【0131】

抽出媒体とは例えば、液体状又はガス状の無機又は有機材料である。

【0132】

ガス状の無機材料は、酸素；窒素；窒素酸化物、例えばNO、亜酸化窒素又はNO₂；硫黄酸化物、例えば二酸化硫黄；ハロゲン、例えばフッ素又は塩素；ブレンステッド酸、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸又はシアノ化水素酸；又は塩基、例えばアンモニアである。

30

【0133】

ガス状の有機材料の例は、炭素原子数1ないし4のアルカン、例えばメタン、エタン、プロパン又はブタン；一酸化炭素；二酸化炭素；又はホスゲンである。

【0134】

液体状の無機材料は、水、塩素化された飲料水又は水性塩溶液、例えば塩化ナトリウム溶液(塩水)又は硫酸ナトリウム溶液；臭素；酸ハロゲン化物、例えば四塩化チタン、塩化チオニル、塩化ニトロシル又は塩化トリメチルシリル；アルカリ、例えば水酸化ナトリウム水溶液(NaOH)、水酸化カリウム水溶液(KOH)、アンモニア水、炭酸水素ナトリウム水溶液又は炭酸ナトリウム水溶液である。

【0135】

40

液体状の有機材料の例は、有機溶媒又は液体状の有機薬剤である。

【0136】

有機溶媒の例は、脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット、ノナン又はデカン；アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、アミルアルコール、シクロヘキサンノール、ペンタエリトリトール、エチレングリコール、エチレンジグリコール、メチルセロソルブ、ポリエチレングリコール又はグリセロール；ケトン、例えばアセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、ジフェニルケトン又はシクロヘキサン；エーテル、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン又はジオキサン；芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン又はキシレン；ヘテロ環式溶媒、例えばフラン、ピリジン

50

、2,6-ルチジン又はチオフェン；二極性の非プロトン性溶媒、例えばジメチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド又はアセトニトリル；又は界面活性剤である。

【0137】

本発明の目的のために、抽出媒体はまた、上記列挙した液体状の又はガス状の無機及び有機材料の混合物及び溶液、とりわけ水性混合物、エマルジョン又は溶液である。

【0138】

特に興味深いのは、化学工業において又は埋立地において重要な抽出媒体である。

【0139】

それ故、本発明の好ましい態様はまた、抽出媒体と長期にわたり接触するポリオレフィンの安定化を改善するための、他の添加剤を伴う又は伴わない、式(I)で表される化合物の使用である。

【0140】

安定剤としての使用のための式(I)で表される好ましい化合物は、有機材料の安定化方法のために記載されたものと同じである。

【0141】

本発明の方法に従って調製される生成物は、種々の造形品の調製に有利に使用され得る。例えば：

I-1) 浮動機器、海用機器用途、ポンツーン、ブイ、デッキのプラスチック製材、桟橋、ポート、カヤック、オール及び海岸の補強材。

【0142】

I-2) 自動車への適用、特にバンパー、ダッシュボード、バッテリー、リア及びフロントのライニング、フードの下の成形部分、フードの棚板、トランクのライニング、室内のライニング、エアバッグカバー、電子用成形品(ライト)、ダッシュボードのガラス板、ヘッドラムのガラス板、計器パネル、室外ライニング、椅子張り、自動車のライト、ヘッドライト、パーキングライト、リアライト、ストップライト、内装品及び外装品；ドアパネル；ガスタンク；フロントガラス；リアウインドウ；シート裏張り、室外パネル、ワイパー絶縁物、シールの為の異形押出物、クラッド、柱カバー、シャシ部分、排気システム、燃料フィルター／フィルター、燃料ポンプ、燃料タンク、車体の成形品、コンバーチブル屋根、室外のミラー、室外装飾、締結具／固定具、フロント部分のモジュール、ガラス、ヒンジ、ロックシステム、手荷物用／ルーフラック、プレス／打抜き部品、封止装置、側部の衝撃保護材、防音材／絶縁材及びサンルーフ。

【0143】

I-3) 道路交通機器、特に交通標識、道路標識、自動車の備品、警告三角形、医療ケース、ヘルメット、タイヤ。

【0144】

I-4) 備品を含む、飛行機、鉄道、自動車(車、モーターバイク)用の機器。

【0145】

I-5) 宇宙用、特にロケット及び衛星用の機器、例えば再突入シールド。

【0146】

I-6) 建築及び設計の、鉱業用の用途、音響防音システム、街の避難所、及びシェルター用の機器。

【0147】

II-1) 取付け具、一般的のケース及びカバー、及び電気／電子機器(パソコンコンピューター、電話、携帯電話、プリンター、テレビ式、オーディオ及びビデオ機器)、植木鉢、衛星TV用ボウル、及びパネル機器。

【0148】

II-2) 鋼または布のような他の材料の外被。

【0149】

II-3) 電子工業の機器、とりわけプラグの絶縁体、特にコンピュータープラグ、電気及び電子部品のケース、プリントボード、及びチップ、チェックカード、またはクレジ

10

20

30

40

50

ットカードのような電子データ保存のための材料。

【0150】

I I - 4) 電気機具、とりわけ洗濯機、タンブラー、オーブン (マイクロ波オーブン)、皿洗い機、ミキサー、及びアイロン。

【0151】

I I - 5) ライトカバー (例えは、街灯、ランプシェード)。

【0152】

I I - 6) ワイヤー及びケーブルにおける用途 (半導体、絶縁体及びケーブル被覆)。

【0153】

I I - 7) 冷却器、冷凍機、加熱装置、空調機、電子部品の封入、半導体、コーヒー機器、及び真空掃除機のホイル。 10

【0154】

I I I - 1) はめば歯車 (ギアー)、スライド取付品、スペーサー、スクリュー、ボルト、ハンドル、及びノブのような技術的物品。

【0155】

I I I - 2) 回転翼、換気扇及びタービンの翼、ソーラー装置、スイミングプール、スイミングプールカバー、プールライナー、ポンドライナー、クロゼット、衣装ダンス、区分壁、小割壁、折畳壁、屋根、シャッター (例えは、ローラーシャッター)、建具、パイプ間の接合具、スリーブ、及びコンベヤーベルト。

【0156】

I I I - 3) 衛生用品、特にシャワー室、便座、便座カバー、洗面台。

【0157】

I I I - 4) 衛生用品、特にオムツ (幼児、成人の失禁用)、女性の生理用品、シャワーカーテン、ブラシ、マット、桶、移動式のトイレ、歯ブラシ、及び便器。

【0158】

I I I - 5) 水、汚水、及び化学薬品のための (架橋された又はされていない) パイプ、ワイヤー及びケーブル保護のためのパイプ、ガス、オイル及び下水のためのパイプ、側溝、地下パイプ、及び排水システム

【0159】

I I I - 6) いずれかの外形の形材 (窓ガラス) 及び羽目の形材

30

【0160】

I I I - 7) ガラス代用品、とりわけ押出プレート、ビル (モノリシック、二層または多層壁)、航空機、学校のガラス、押出シート、建築物のガラス、電車、乗物、衛生物品及び温室のための窓フィルム。

【0161】

I I I - 8) プレート (壁、まな板)、押出被覆 (印画紙、テトラパック (t e t r a p a c k)、及びパイプ被覆)、サイロ、木材代用品、プラスチック製材、複合木材、壁、表面材、家具、装飾箔、床被覆 (室内及び室外用途)、フローリング、踏板、及びタイル。

【0162】

I I I - 9) 取入れ及び排出マニホールド

40

【0163】

I I I - 10) セメント - 、コンクリート - 、複合 - 用途、及びカバー、羽目板及びクラッド、手すり、手すり子、キッチンカウンター、屋根、屋根用シート、タイル及び防水シート。

【0164】

I V - 1) プレート (壁、まな板)、トレー、人工芝、アストロターフ、競技場 (運動) の人工カバー、競技場 (運動) の人工床、及びテープ。

【0165】

I V - 2) 連続及び短纖維の織物、纖維 (カーペット / 衛生用品 / ジオテキスタイル (

50

g e o t e x t i l e s) / モノフィラメント ; フィルター ; ワイプ / カーテン (シェード) / 医療用品) 、バルキー纖維 (ガウン / 防護衣等の用途) 、ネット、ロープ、ケーブル、紐、コード、糸、安全シートベルト、衣服、下着、手袋 ; ブーツ ; ゴムブーツ、肌着、長い上着、水着、運動着、傘 (パラソル、日傘) 、パラシュート、パラグライダー、帆、“気球に使用されている綢”、キャンプ用品、テント、エアーベッド、サンベッド (sun bed) 、大きなバック (bulk bag) 、及びバック。

【 0166 】

I V - 3) 屋根、トンネル、ごみ捨て場、池、投棄場、壁、屋根膜、ジオメンブレン、スイミングプール、カーテン (シェード) / サン - シールド (sun - shield) 、日除け、キャノピー、壁紙、食品パック及びラップ (柔軟な及び固形の) 、医薬品のパッケージ (柔軟な及び固形の) 、エアーバッグ / 安全ベルト、腕 - 及び頭受け、カーベット、中央のコンソール、ダッシュボード、コックピット、ドア、頭上のコンソールモジュール、ドア装飾、ヘッドライナー、室内灯、室内鏡、網棚、荷台の荷物カバー、シート、ステアリング、ステアリングのホイール、布地、及びトランク装飾のためのメンブレン、絶縁体、カバー及びシール。

【 0167 】

V) フィルム (包装用、投棄場用、積層用、農業用、及び園芸用、温室用、マルチ、トンネル用、緑蔵飼料用) 、荷梱包、スイミングプール、ごみ袋、壁紙、延伸フィルム、ラフィア、海水脱塩フィルム、バッテリー、及びコネクター。

【 0168 】

V I - 1) 食品パック及びラップ (柔軟な及び固形な) 、ボトル。

【 0169 】

V I - 2) 箱 (かご) 、旅行かばん、大型の収納箱、家庭用の箱、パレット、棚、トラック (tracks) 、ねじ箱、パック及び缶のような収納システム。

【 0170 】

V I - 3) カートリッジ、シリンジ、医療用品、輸送のためのコンテナ、くずかご、及びくず箱、ごみ袋、BIN、ごみ入れ、ごみ箱のライナー (bin liners) 、車輪付きゴミ箱 (wheely bins) 、コンテナ一般、水 / 使用済水 / 化学薬品 / ガス / オイル / ガソリン / 軽油のためのタンク ; タンクのライナー (sink liners) 、箱、かご、バッテリーケース、トラフ、ピストン、眼病用用品、診察機器のような医療機器、及び薬剤ブリスターの梱包。

【 0171 】

V I I - 1) 押出被覆 (印画紙、テトラパック (tetrapack) 、及びパイプ被覆) 、あらゆる家庭用品 (例えば、電気機器、魔法壇 / 衣料ハンガー) 、プラグ、ワイヤー及びケーブルクランプ、ジッパー、クロージャー、鍵及びスナップ - クロージャーのような締結システム。

【 0172 】

V I I - 2) 運動及びフィットネス機器、体操マット、スキーブーツ、インライン - スケート、スキー、ビックフット (big foot) 、運動場 (例えばテニスコート) のような余暇時間のための補助機器及び製品 ; ねじ蓋、ボトル及び缶の蓋及びストッパー。

【 0173 】

V I I - 3) 家具一般、発泡製品 (クッション、衝撃吸収材) 、フォーム、スポンジ、ふきん、マット、ガーデンチェア、競技場シート、テーブル、ソファー、玩具、建築材料 (板 / フィギュア (figure) / ボール (ball)) 、劇場、滑り台、及び遊び用乗物。

【 0174 】

V I I - 4) 光学及び磁気データ保存のための材料

【 0175 】

V I I - 5) 台所用品 (食べるための、飲むための、料理するための、保存するための)

10

20

30

40

50

【0176】

VIII-6) C D類、カセット及びビデオテープの箱；D V D電子製品、全ての種類のオフィス用品（ボールペン、印鑑及び印肉、マウス、棚、トラック（tracks））、あらゆる体積のボトル及び内容物（飲料、洗剤、香水を含む化粧品）、及び接着テープ。

【0177】

VIII-7) 履物（靴、靴底）、靴の敷皮、スパツ、接着剤、構造用接着剤、食品箱（果物、野菜、肉、魚）、合成紙、ボトルのラベル、ソファー、人工関節（人間）、プリントプレート（フレキソ印刷用）、プリント回路板、及びディスプレーの技術。

【0178】

VIII-8) 充填ポリマー（タルク、チョーク、チャイナクレー（カオリン）、珪灰石、顔料、カーボンブラック、TiO₂、雲母、ナノ組成物、ドロマイト、シリケート、ガラス、アスベスト）の機器。

10

【0179】

このように、本発明の他の態様は、造形品（製品）、特にフィルム、パイプ、異形材、ボトル、タンク又はコンテナ、上記の方法によって調製された纖維に関する。

【0180】

本発明の他の態様は、上記の方法によって調製された成形品に関する。成形は特に、射出、吹込、圧縮、回転成形又はスラッシュ成形又は押出により行われる。

【0181】

すでに述べたように、保護される有機材料は、好ましくは有機、とりわけ合成ポリマーである。この場合、熱可塑性材料は、特別な利点により保護される。加工安定剤（熱安定剤）としてとしての式（I）で表される安定剤の顕著な活性に関して、すべての注意が引かれるべきである。本発明の目的のために、それらはポリマーの加工に先立って又は加工中にポリマーに有利に添加される。しかしながら、他のポリマーもまた（例えばエラストマー）又は潤滑剤又は作動液は、分解、例えば光誘発分解又は熱酸化分解に対して安定化され得る。

20

【0182】

本発明はまた、潤滑剤、作動液及び金属工作液、及びまた、4-ストローク、オットー、2-ストローク、ディーゼル、ワンケル及びオービタル型のエンジンに動力を供給する燃料系の機能液を安定化するための方法であって、該方法、該機能液に少なくとも1種の式（I）で表される化合物を配合することからなる方法に関する。

30

【0183】

式（I）で表される化合物は好ましくは、多機能性の安定剤として、潤滑剤及び燃料中に使用され得、すなわちそれ自体、抗酸化性、摩擦低減性、極圧保護性及び磨耗保護作用及びまた防錆特性を兼ね備えている。

【0184】

好ましい潤滑剤及び燃料及び関連する製品は、エンジンオイル、ターピンオイル、ギアオイル、作動液、ディーゼル又はオットー燃料、金属工作液及び潤滑グリースである。

【0185】

とりわけ好ましい潤滑剤は、鉛油、合成オイル又はそれらの混合物である。

40

既知の製品それ自体は、潤滑剤、作動液及び金属工作液の類からの機能液として使用される。

【0186】

考慮される潤滑剤及び作動液は、当業者に既知であり、及び例えば、Dieter Klamann, "Schmierstoffe und vermandte Produkte" [潤滑剤及び関連する製品] (Verlag Chemie, ヴァインハイム, 1982)、Schewe-Kobek, "Das Schmiemittel-Taschenbuch" [潤滑剤ハンドブック] (Dr. Alfred Huthig-Verlag, ハイデルベルク, 1974)、及び "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie" [ウルマン工業化学辞典

50

] , 第 13 卷 , 第 85 ないし第 94 頁 (Verlag Chemie, ヴァインハイム, 1977) のような、関連のある専門文献に記載されている。

【0187】

潤滑剤はとりわけ、例えば鉱油をベースとしたオイル又はグリースである。オイルが好ましい。

【0188】

使用され得る潤滑剤の他の群は、植物オイル又は動物オイル、グリース、牛脂及びワックス、或いはそれらの互いとの混合物又は言及された鉱油又は合成オイルとの混合物である。

【0189】

植物オイル及び動物オイル、グリース、牛脂及びワックスは例えば、パーム核油、パーム油、オリーブ油、ナタネ油、アマニ油、落花生油、大豆油、綿実油、ヒマワリ油、カボチャ油、ヤシ油、トウモロコシ油、ヒマシ油、ツリーナッツ (tree nut) 油及びそれらの混合物、魚油、肉牛脂、マッコウクジラオイル及び骨油のような、食肉用の動物から得られる獸脂、及びそれらの変性された、エポキシ化された、及びスルホン化された形態、例えばエポキシ化大豆油である。

【0190】

鉱油はとりわけ炭化水素化合物をベースとする。

【0191】

合成潤滑剤の例は、脂肪族又は芳香族カルボキシエステル、ポリマー状エステル、ポリアルキレンオキシド、リン酸エステル、ポリ - - オレフィン又はシリコン、二価酸と一価アルコールとのジエステル、例えばジオクチルセバケート又はジノニルアジペート、トリメチロールプロパンと一価酸との、又はそのような酸の混合物とのトリエステル、例えばトリメチロールプロパントリペラルゴネット、トリメチロールプロパントリカプリレート又はそれらの混合物、ペンタエリトリトールと一価酸との、又はそのような酸の混合物とのテトラエステル、例えばペンタエリトリトールテトラカプリレート、或いは一価及び二価酸と多価アルコールとの複合エステル、例えばトリメチロールプロパンとカプリル酸及びセバシン酸との複合エステル、又はそれらの混合物を包含する。鉱油の他に、例えば、ポリ - - オレフィン、エステルベースの潤滑剤、ホスフェート、グリコール、ポリグリコール及びポリアルキレングリコール、及びまたそれらの水との混合物がとりわけ適する。

【0192】

金属工作液及び作動液は、潤滑剤に対し上記したものと同様の物質に基づき調製され得、そのような流体は頻繁に、水中のそのような物質のエマルジョン又は他の液体である。

【0193】

本発明に従う潤滑剤及び燃料組成物は例えば、内燃機関において、例えばオットー、ディーゼル、2ストローク、ワンケル又はオービタル型のエンジン付きの自動車において使用される。

【0194】

式 (I) で表される化合物は、潤滑剤及び燃料、金属工作液及び作動液中にたやすく溶解し得、及びそれ故、潤滑剤及び燃料、金属工作液及び作動液のための添加剤としてとりわけ適する。

【0195】

潤滑剤中の添加剤として、式 (I) で表される化合物は、非常に少量であっても効果を奏する。それらは、潤滑剤に基づき、0.01ないし5質量%の量で、好ましくは0.05ないし3質量%の量で及び非常にとりわけ0.1ないし2質量%の量で、各々の場合において有利に潤滑剤とともに混合される。

【0196】

式 (I) で表される化合物は、それ自体既知の手段で潤滑剤及び燃料と混合され得る。式 (I) で表される化合物は、例えばオイル中にたやすく溶解し得る。使用の機能として

10

20

30

40

50

使用に適する濃度まで適切な潤滑剤又は燃料を用いて希釈され得るいわゆるマスター・バッチを調製することがまた可能である。そのような場合、1質量%以上の濃度が可能である。

【0197】

潤滑剤及び燃料、金属工作液及び作動液は、それらの基本的特性をさらに改善するためには他の添加剤をさらに含み得；そのような添加剤は、他の抗酸化剤、金属不動態化剤、防錆剤、粘度指数改善剤、流動点降下剤、分散剤、洗浄剤、摩擦係数減少剤、他の極圧添加剤及び耐磨耗剤を包含する。そのような他の添加剤は、0.01ないし5質量%の量で有利に添加される。

【0198】

そのような化合物の多くは例えば、上記列挙の“1.抗酸化剤”、とりわけ1.1ないし1.19に見られ得、他の添加剤は以下の例により言及され得る。

【0199】

他の抗酸化剤の例：

脂肪族又は芳香族ホスフィット、チオジプロピオン酸又はチオニ酢酸のエステル或いはジチオカルバミン酸又はジチオリン酸の塩、2,2,12,12-テトラメチル-5,9-ジヒドロキシ-3,7,11-トリチアトリデカン及び2,2,15,15-テトラメチル-5,12-ジヒドロキシ-3,7,10,14-テトラチアヘキサデカン。

【0200】

例えは銅に対する金属奪活剤の例：

a) ベンゾトリアゾール及びその誘導体、例えは2-メルカプトベンゾトリアゾール、2,5-ジメルカプトベンゾトリアゾール、4-又は5-アルキルベンゾトリアゾール(例えはトルトリアゾール)及びその誘導体、4,5,6,7-テトラヒドロベンゾトリアゾール、5,5'-メチレンビス-ベンゾトリアゾール；ベンゾトリアゾール又はトルトリアゾール、例えは1-[ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチル]トルトリアゾール及び1-[ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールのマンニッヒ塩基；アルコキシアルキルベンゾトリアゾール、例えは1-(ノニルオキシメチル)ベンゾトリアゾール、1-(1-ブトキシエチル)ベンゾトリアゾール及び1-(1-シクロヘキシルオキシブチル)-トルトリアゾール。

b) 1,2,4-トリアゾール及びその誘導体、例えは3-アルキル-(又は-アリール-)1,2,4-トリアゾール、例えは1-[ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチル]-1,2,4-トリアゾールのマンニッヒ塩基；アルコキシ-アルキル-1,2,4-トリアゾール、例えは1-(1-ブトキシエチル)-1,2,4-トリアゾール；アシル化3-アミノ-1,2,4-トリアゾール。

c) イミダゾール誘導体、例えは4,4'-メチレンビス(2-ウンデシル-5-メチル)イミダゾール及びビス[(N-メチル)イミダゾリ-2-イル]カルビノール-オクチルエーテル。

d) 硫黄含有のヘテロ環式化合物、例えは2-メルカプトベンゾチアゾール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ジメルカプトベンゾチアジアゾール及びそれらの誘導体；3,5-ビス[ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチル]-1,3,4-チアジアゾリノ-2-オン。

e) アミノ化合物、例えはサリチリデン-プロピレンジアミン、サリチルアミノグアニン及びそれらの塩。

【0201】

防錆剤の例：

a) 有機酸、そのエステル、金属塩、アミン塩及び無水物、例えはアルキル-及びアルケニル-コハク酸及びそれらのアルコール、ジオール又はヒドロキシカルボン酸との部分エステル、アルキル-及びアルケニル-コハク酸、4-ノニルフェノキシ酢酸、アルコキシ-及びアルコキシエトキシ-カルボン酸、例えはドデシルオキシ酢酸、ドデシルオキシ(エトキシ)酢酸の部分アミド及びそれらのアミン塩、及びまたN-オレオイル-サルコ

10

20

30

40

50

シン、ソルビタンモノオレエート、ナフテン酸鉛、アルケニルコハク酸無水物、例えばドデセニルコハク酸無水物、2-(2-カルボキシエチル)-1-ドデシル-3-メチルグリセロール及びそれらの塩、とりわけそれらのナトリウム及びトリエタノールアミン塩。

b) 窒素含有の化合物、例えば：

i. 一級、二級又は三級の、脂肪族又は脂環式アミン並びに有機及び無機酸のアミン塩、例えば油溶性アルキルアンモニウムカルボキシレート、及び1-[N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-3-(4-ノニルフェノキシ)プロパノ-2-オール。

ii. ヘテロ環式化合物、例えば：置換されたイミダゾリン及びオキサゾリン、例えば2-ヘプタデセニル-1-(2-ヒドロキシエチル)-イミダゾリン。

c) リン含有の化合物、例えば：リン酸部分エステル又はホスホン酸部分エステルのアミン塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛。 10

d) 硫黄含有の化合物、例えば：ジノニルナフタレンスルホン酸バリウム、石油スルホン酸カルシウム、アルキルチオ基で置換された脂肪族カルボン酸、脂肪族2-スルホカルボン酸のエステル及びその塩。

e) グリセロール誘導体、例えば：

グリセロールモノオレエート、1-(アルキルフェニキシ)-3-(2-ヒドロキシエチル)グリセロール、1-(アルキルフェノキシ)-3-(2,3-ジヒドロキシプロピル)グリセロール、2-カルボキシアルキル-1,3-ジアルキルグリセロール。

【0202】

粘度指数改善剤の例：

ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ビニルピロリドン/メタクリレートコポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリブテン、オレフィンコポリマー、スチレン/アクリレートコポリマー、ポリエーテル。

【0203】

流動点降下剤の例：

ポリ(メタ)アクリレート、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、アルキルポリスチレン、フマレートコポリマー、アルキル化ナフタレン誘導体。

【0204】

分散剤/界面活性剤の例：

ポリブテニルコハク酸アミド又はイミド、ポリブテニルホスホン酸誘導体、塩基性のスルホン酸及びフェノール酸マグネシウム、カルシウム及びバリウム。 30

【0205】

極圧添加剤及び耐磨耗剤の例：

硫黄-及び/又はリン-及び/又はハロゲン含有の化合物、例えば、塩素化パラフィン、硫化オレフィン又は植物油(大豆/ナタネ油)、アルキル-又はアリール-ジ-又は-トリ-スルフィド、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、例えばジアルジチオカルバミン酸亜鉛、ジチオ酸モリブデン、例えばジチオカルバミン酸モリブデン、リン酸トリアリール、例えばリン酸トリトリル、リン酸トリクレジル、リン酸フェニルイソプロピルエステル、モノ-又はジ-アルキルリン酸のアミン塩、例えばモノ-/ジ-ヘキシルホスフェートのアミン塩、アルキルホスホン酸のアミン塩、例えばメチルホスホン酸のアミン塩、トリアリールホスフィット、例えばトリス[ノニルフェニル]ホスフィット、ジアルキルホスフィット、例えばジオクチルホスフィット、トリアリールモノチオホスフェート、例えばトリフェニルチオノホスフェート又はトリス[イソノニルフェニル]チオノホスフェート又は第三ブチル化トリフェニルチオノホスフェート、置換されたトリアルキルモノ-又はジ-チオホスフェート、例えばジイソプロポキシホスフィノチオイル)チオ]プロピオネート、又はブチレン-1,3-ビス[(ジイソブトキシホスフィノチオイル)プロピオネート、トリチオホスフェート、例えばトリチオリン酸S,S,S-トリス(イソオクチル-2-アセテート)、3-ヒドロキシ-1,3-チアホスフェタン-3-オキシドのアミン塩、ベンゾトリアゾール又はそれらの誘導体、例えばビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル-トルトリアゾール、ジチオカルバメート、例えばメチ 40

20

30

40

50

レン - ビス - ジブチルジチオカルバメート、2 - メルカプトベンゾトリアゾールの誘導体、例えば1 - [N, N - ビス(2 - エチルヘキシル)アミノメチル] - 2 - メルカプト - 1H - 1, 3 - ベンゾトリアゾール、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールの誘導体、例えば2, - ビス(第三ノニルジチオ) - 1, 3, 4 - チアジアゾール。

【0206】

摩擦係数減少剤の例：

ラード油、オレイン酸、牛脂、ナタネ油、硫化脂肪、アミン。他の例は、欧州特許出願公開第0565487号明細書に記載される。

【0207】

水 / オイル型の金属工作液及び作動液における使用のための特別な添加剤の例：

10

乳化剤：石油スルホネート、アミン例えばポリオキシエチル化脂肪アミン、非イオン性界面活性剤；

緩衝液：アルカノールアミン；

殺生剤：トリアジン、チアゾリノン、トリス - ニトロメタン、モルホリン、ナトリウムピリデントール(pyridenethol)；

速度改善剤：スルホン酸カルシウム及びバリウム；

【0208】

燃料添加剤の例：

燃料添加剤は、Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第12巻, 1994年に記載されており、及び本発明においてはとりわけガソリン及びディーゼル添加剤である：

20

ガソリン：染料、とりわけアゾ染料；

抗酸化剤：上記した、アミン系、とりわけパラ - フェニレンジアミン、又はフェノール系、例えば2, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール；

金属奪活剤：とりわけN, N' - ジサリチリデン - 1, 2 - プロパン、ベンゾトリアゾール、EDTA；

防錆剤：例えばカルボン酸、スルホネート、アミン又はアミン塩；

分散剤：例えばエステル、高分子量アミン、マンニッヒ塩基、スクシンイミド、ホウ素化スクシンイミド；

洗浄剤：例えば脂肪酸アミド、非ポリマー系アミン、ポリブテンスクシンイミド、ポリエーテルアミン、低分子量アミン、スルホネート、サリチル酸誘導体；

30

乳化破壊剤：例えばポリ - エチレン又は - ブチレン基を含有する長鎖アルコール又はフェノール；

アンチノック剤：テトラアルキル鉛、マンガンメチルシクロペンタジエニルトリカルボニル；

酸素化合物：植物油のエステル、エーテル、燃焼挙動を改善するためのアルコール；

ディーゼル：点火改善剤(セタン改善剤)、例えば硝酸アルキル、硝酸エーテル、硝酸アルキルジグリコール、有機パーオキシド；

とりわけ分解されたディーゼルの安定剤：ラジカル捕獲剤として作用するアミン及び他のN - 含有の化合物。

40

【0209】

潤滑におけるとりわけ好ましい他の添加剤は、アミン系抗酸化剤、とりわけモノ - 及びジ - アルキル化第三ブチル - / 第三オクチル - ジフェニルアミンの混合物である。

【0210】

本発明はまた、酸化、熱又は光誘発分解に対して有機材料を安定化するための、とりわけ潤滑剤及び燃料、作動液又は金属工作液中の、好ましくは作動油及びギアオイル中の添加剤としての；又は加工安定剤、とりわけ合成ポリマーとしての、式(I)の成分の使用に関する。本発明に従う使用は、機械的磨耗に対して潤滑される金属成分の保護(磨耗保護)及び防錆活性及びまた抗酸化活性(潤滑剤と金属成分の双方に関する)を含む。

50

【0211】

本発明はまた、

a) 酸化、熱又は光誘発分解を受け易い合成ポリマー又は潤滑剤、及び

b) 少なくとも1種の式(I)

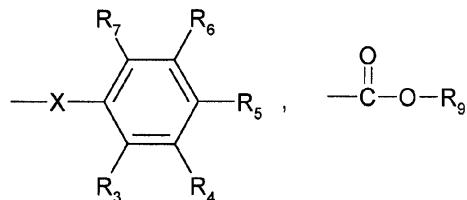
【化59】



(式中、

R0は、

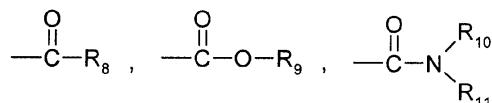
【化60】



又は-C≡Nを表わし、

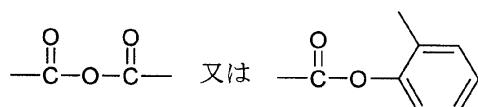
R1は、

【化61】



、-S-R12、-SO-R12、-SO2-R12又は-C≡Nを表わすか；又は、R1及びR2は、一緒になって、

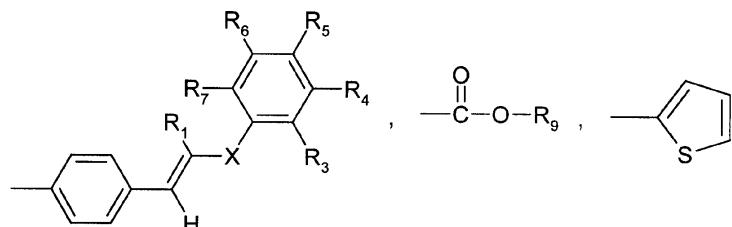
【化62】



を形成し、

R2は、水素原子、-S-R13、-SO-R13、-SO2-R13、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；

【化63】



、ヒドロキシ基又は炭素原子数1ないし25のアルカノイルオキシ基を表わし、

R3、R4、R5、R6及びR7は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトロ基、炭素原子数1ないし25のアルコキシ基、

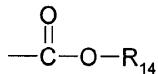
10

20

30

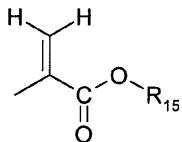
40

【化64】



、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、フェニル基又は

【化65】



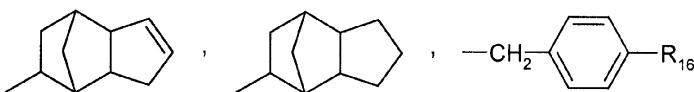
10

を表わすか；又は、置換基R₃及びR₄、又はR₄及びR₅、又はR₅及びR₆、又はR₆及びR₇は、結合する炭素原子と一緒にになって、ベンゼン環を形成するが、但し、R₃ないしR₇の少なくとも1つの基は、水素原子を表わし；

R₈は、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；

R₉は、水素原子、アルカリ金属、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基；酸素原子又は硫黄原子によって中断された炭素原子数3ないし25のアルキル基；

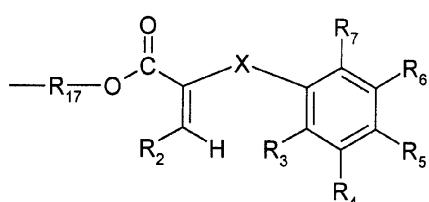
【化66】



20

、ベンズヒドリル基又は

【化67】



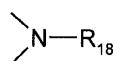
30

を表わし、

R₁₀及びR₁₁は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わすか；又は、R₁₀及びR₁₁は、それらが結合されるところの窒素原子と一緒にになって、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された又は酸素原子、硫黄原子又は

40

【化68】



によって中断された5-、6-又は7-員の複素環を形成し、

R₁₂は、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；又は未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5な

50

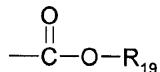
いし 8 のシクロアルキル基を表わし；

R_{13} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基；又は未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表わし；

R_{14} は、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基；又は未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表わし；

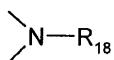
R_{15} は、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基又は炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表わし；

R_{16} は、
【化 6 9】



、ハロゲン原子又はニトロ基を表わし、

R_{17} は、炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子又は
【化 7 0】



10

20

によって中断された炭素原子数 4 ないし 1 8 のアルキレン基；炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルケニレン基、炭素原子数 2 ないし 2 0 のアルキリデン基、炭素原子数 7 ないし 2 0 のフェニルアルキリデン基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレン基、炭素原子数 7 ないし 8 のビシクロアルキレン基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニレン基を表わし；

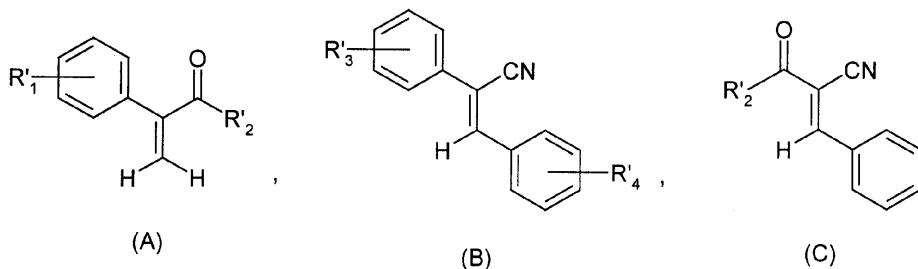
R_{18} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基又はベンジル基を表わし、

R_{19} は、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基又は炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表わし；

30

X は、直接結合、 $-SO-$ 又は $-SO_2-$ を表わす。) で表わされる化合物であるが、但し、式 (A)、(B) 及び (C)

【化 7 1】



40

(式中、

R'_{11} は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基を表わし、

R'_{12} は、ヒドロキシ基又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基を表わし、

R'_{13} は、ハロゲン原子を表わし、

R'_{14} は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わす。) で表わされる化合物を除く化合物、からなる新規組成物に関する。

【0212】

好みしい合成ポリマー、潤滑剤及び一般記号は、上記方法において開示したものと同じ

50

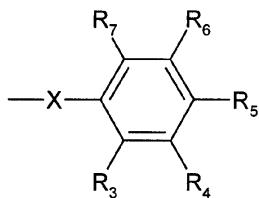
である。

【0213】

成分(b)として、

R₀は、

【化72】

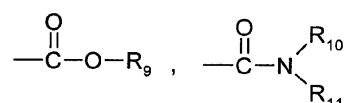


10

を表わし、

R₁は、

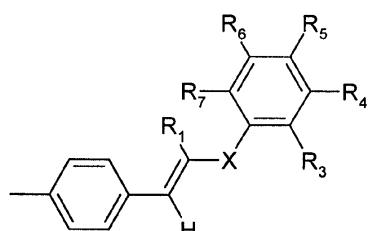
【化73】



、-S-R₁₂、-SO-R₁₂、-SO₂-R₁₂又は-CNを表わし、

R₂は、水素原子、-SO-R₁₃、-SO₂-R₁₃、フェニル基又は

【化74】



20

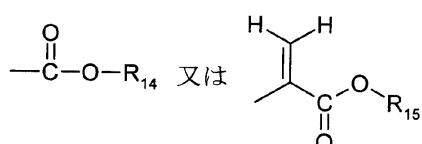
を表わし、

R₃は、水素原子を表わし、

R₄は、水素原子を表わし、

R₅は、水素原子、トリフルオロメチル基、

【化75】



30

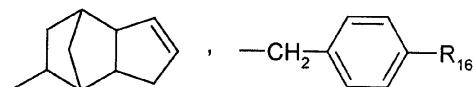
を表わし、

R₆は、水素原子を表わし、

R₇は、水素原子を表わし、

R₉は、炭素原子数1ないし18のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基、シクロヘキシル基、

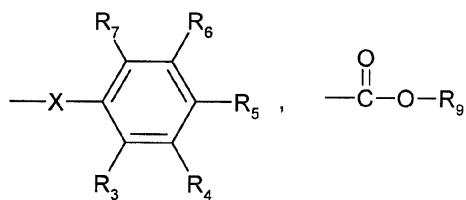
【化76】



40

、ベンズヒドリル基又は

【化 8 1】

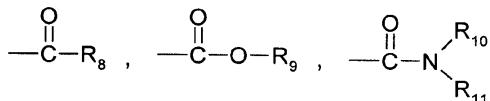


又は - C N を表わし、

R₁ は、

【化 8 2】

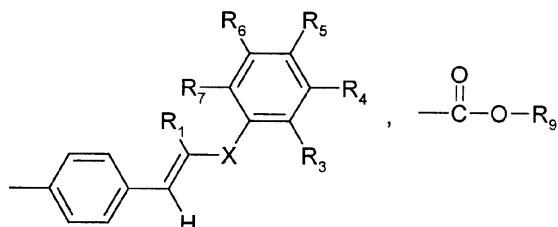
10



、 - S - R₁₂、 - SO - R₁₂、 - SO₂ - R₁₂ 又は - C N を表わし；

R₂ は、水素原子、 - S - R₁₃、 - SO - R₁₃、 - SO₂ - R₁₃、

【化 8 3】



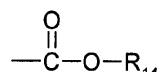
20

又は炭素原子数 4 ないし 2 5 のアルカノイルオキシ基を表わし、

R₃、R₄、R₅、R₆ 及び R₇ は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトロ基、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルコキシ基、

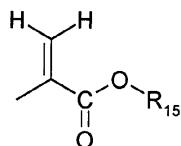
【化 8 4】

30



、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、フェニル基又は

【化 8 5】



を表わすか；又は、置換基 R₃ 及び R₄、又は R₄ 及び R₅、又は R₅ 及び R₆、又は R₆ 及び R₇ は、結合する炭素原子と一緒にになって、ベンゼン環を形成するが、但し、R₃ ないし R₇ の少なくとも 1 つの基は、水素原子を表わし；

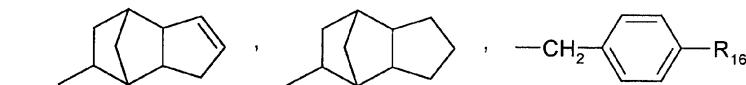
40

R₈ は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 5 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基；未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表わし；

R₉ は、炭素原子数 5 ないし 2 5 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基；未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；酸素原子又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 3 ないし 2 5 のアルキル基；

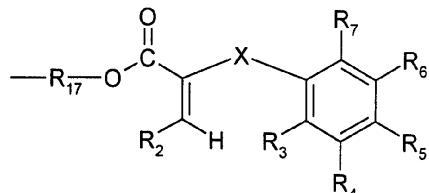
50

【化 8 6】



、ベンズヒドリル基又は

【化 8 7】

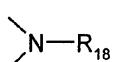


10

を表わし、

R_{10} 及び R_{11} は、互いに独立して、炭素原子数4ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わすか；又は、 R_{10} 及び R_{11} は、それらが結合されるところの窒素原子と一緒にになって、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された又は硫黄原子又は

【化 8 8】



20

によって中断された5-、6-又は7-員の複素環を形成し、

R_{12} は、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基又は未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；

R_{13} は、水素原子、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；又は未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；

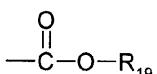
30

R_{14} は、炭素原子数1ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたフェニル基；又は未置換の又は炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表わし；

R_{15} は、炭素原子数1ないし25のアルキル基又は炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表わし、

R_{16} は、

【化 8 9】

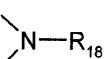


40

、ハロゲン原子又はニトロ基を表わし、

R_{17} は、炭素原子数2ないし18のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子又は

【化 9 0】



によって中断された炭素原子数4ないし18のアルキレン基；炭素原子数2ないし18のアルケニレン基、炭素原子数2ないし20のアルキリデン基、炭素原子数7ないし20のフェニルアルキリデン基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキレン基、炭素原子数7な

50

いし 8 のビシクロアルキレン基、未置換の又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニレン基を表わし；

R_{18} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基又はベンジル基を表わし、

R_{19} は、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基又は炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表わし、

X は、直接結合、-SO- 又は $-SO_2-$ を表わす。) で表わされる新規化合物に関する。

【0215】

好み一般記号は、上記方法において開示したものと同じである。

【0216】

以下の実施例で本発明をより詳細に説明する。部及び%は質量に対するものである。

10

【実施例】

【0217】

実施例 1 : 2 - フェニル - アクリル酸オクチルエステル (化合物 101) の製造

【化91】



1 - オクタノール 104 g (800 mmol) を、トルエン 200 mL 中トロパ酸 49.9 g (300 mmol) 及びモンモリロナイト K 10.5.00 g の混合物に 110 において滴下添加した。反応混合物を 8 時間攪拌し、その後、トルエン / 水を、共沸蒸留によって除去した。触媒残渣を濾去し、濾液を蒸発により乾燥させ、3 - ヒドロキシ - 2 - フェニル - プロピオン酸オクチルエステル 60.4 g (72%) を得た。

20

【0218】

ピリジン 22.9 g (290 mmol) を、トルエン 150 mL 中 3 - ヒドロキシ - 2 - フェニル - プロピオン酸オクチルエステル 60.4 g に 4 において添加し、その後、トルエン 50 mL 中に溶解した塩化アセチル 22.8 g (290 mmol) を添加した。反応混合物を 4 において 2 時間攪拌した。白色沈殿物を濾去し、トルエン 100 mL で洗浄し、次の工程において粗物として使用される 3 - アセトキシ - 2 - フェニル - プロピオン酸オクチルエステル 70.5 g を得た。

30

【0219】

DBU 41.1 g (270 mmol) を、3 - アセトキシ - 2 - フェニル - プロピオン酸オクチルエステル 70.5 g (220 mmol) に室温においてゆっくりと添加し、反応混合物を 1 時間攪拌し、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。残渣を、蒸留 (84 / 0.2 ミリバール) によって精製し、無色の液体として化合物 101 27.5 g (48%) を得た。

1H - NMR (1H 400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.50 - 7.25 (m, 5 a r o m. H), 6.37 (d, J = 0.9 Hz, C = CHH, 1 H), 5.91 (d, J = 0.9 Hz, C = CHH, 1 H), 4.25 (t, J = 6.8 Hz, OCH₂, 2 H), 1.80 - 1.65 (m, OCH₂CH₂, 2 H), 1.50 - 1.10 (m, 10 H), 0.92 (t, J = 6.8 Hz, CH₃, 3 H).

40

【0220】

実施例 2 : 2 - フェニル - アクリル酸オクタデシルエステル (化合物 102) の製造

【化92】



2 - フェニル - アクリル酸メチルエステル (CAS 登録番号 : 1865 - 29 - 8) 0

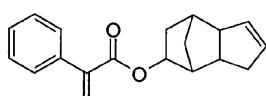
50

. 65 g (4.00 mmol)、1-オクタンデカノール1.08 g (4.00 mmol)及び酸化ジブチル錫9.00 mgの混合物を150 ℃において4時間加熱した。粗混合物をヘキサン/ジエチルエーテル=20:1を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が37-38 ℃の白色固体として、化合物102 1.10 g (69%)を得た。

¹H-NMR (¹H 400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.40-7.25 (m, 5 a, r o m. H), 6.27 (s, C=CHH, 1 H), 5.81 (s, C=CHH, 1 H), 4.15 (t, J = 6.8 Hz, OCH₂, 2 H), 1.70-1.55 (m, OCH₂CH₂, 2 H), 1.40-1.10 (m, 32 H), 0.81 (t, J = 6.8 Hz, CH₃, 3 H). EI-MS : 400 (M⁺). 10

【0221】

実施例3 : 2-フェニル-アクリル酸3a, 4, 5, 6, 7, 7a-ヘキサヒドロ-3H-4, 7-メタノ-インデニ-5-イルエステル(化合物103)の製造
【化93】



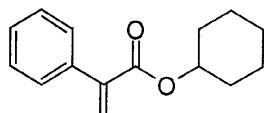
(103)

乾燥トルエン50 mL中フェニル-酢酸3a, 4, 5, 6, 7, 7a-ヘキサヒドロ-3H-4, 7-メタノ-インデニ-5-イルエステル6.71 g (25.0 mmol)、炭酸カリウム11.1 g (80.0 mmol)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム370 mg (1.00 mmol)及びパラホルムアルデヒド2.25 g (75.00 mmol)の混合物を、窒素下で80-90 ℃において45分間加熱した。その後、ジエチルエーテル100 mLを添加し、混合物を、濃HClを用いて酸性化した(PH~3)。有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン/ジエチルエーテル=4:1を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、淡黄色の液体として化合物103 4.46 g (64%)を得た。

¹H-NMR (¹H 400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.35-7.05 (m, 5 a, r o m. H), 6.16 (br. s, C=CHH, 1 H), 5.72 (br. s, C=C HH, 1 H), 5.60-5.50 (m, 1 H), 5.35-5.25 (m, 1 H), 4.70-4.60 (m, OCH, 1 H), 2.55-2.33 (m, 2 H), 2.10-1.65 (m, 5 H), 1.45-1.10 (m, 3 H). CI-MS : 281 (MH⁺). 30

【0222】

実施例4 : 2-フェニル-アクリル酸シクロヘキシリエステル(化合物104)の製造
【化94】



(104)

乾燥トルエン60 mL中フェニル-酢酸シクロヘキシリエステル6.55 g (30.0 mmol)、炭酸カリウム13.3 g (96.0 mmol)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム440 mg (1.20 mmol)及びパラホルムアルデヒド2.70 g (90.0 mmol)の混合物を、窒素下で80-90 ℃において30分間加熱した。その後、ジエチルエーテル100 mLを添加し、混合物を、1N HClを用いて酸性化した(PH~3)。有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン/ジエチルエーテル=4:1を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、無色の液体として化合物104 4.99 g (72%)を得た。

10

20

30

40

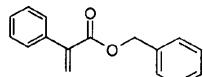
50

¹H - NMR (¹H 300 MHz, CDCl₃) : δ = 7.50 - 7.30 (m, 5 arom. H), 6.35 (d, J = 1.2 Hz, C = CHH, 1H), 5.89 (d, J = 1.2 Hz, C = CHH, 1H), 5.00 - 4.90 (m, OCH, 1H), 2.00 - 1.85 (m, 2H), 1.80 - 1.65 (m, 2H), 1.62 - 1.22 (m, 6H). CI-MS : 231 (M⁺).

【0223】

実施例5 : 2-フェニル-アクリル酸ベンジルエステル(化合物105)の製造

【化95】



(105)

10

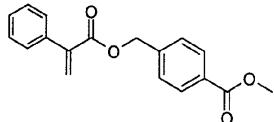
乾燥トルエン 60 mL 中フェニル-酢酸ベンジルエステル 3.39 g (15.0 mmol)、炭酸カリウム 6.63 g (48.0 mmol)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム 220 mg (0.60 mmol) 及びパラホルムアルデヒド 1.35 g (45 mmol) の混合物を、窒素下で 80 - 90 において 6 時間加熱した。その後、ジエチルエーテル 100 mL を添加し、混合物を、濃HCl を用いて酸性化した (pH ~ 3)。有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン / ジエチルエーテル = 15 : 1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、無色の液体として化合物105 1.80 g (50%)を得た。

¹H - NMR (¹H 400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.25 - 7.10 (m, 10 arom. H), 6.20 (d, J = 1.2 Hz, C = CHH, 1H), 5.72 (d, J = 1.2 Hz, C = CHH, 1H), 5.08 (s, OCH₂, 2H).

【0224】

実施例6 : 4-(2-フェニル-アクリロイルオキシメチル)-安息香酸メチルエステル(化合物106)の製造

【化96】



(106)

30

DBU 0.76 g (5.00 mmol) を、乾燥トルエン 10 mL 中 2-フェニル-アクリル酸 (CAS登録番号 : 492-38-6) 0.74 g (5.00 mmol) の溶液に室温において添加し、その後、4-ブロモメチル-安息香酸メチルエステル (CAS登録番号 : 2417-72-3) 1.15 g (5.00 mmol) を添加した。反応混合物を 3 時間攪拌し、その後、ジエチルエーテルで希釈した。有機相を 1M NH₄Cl、塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン / ジエチルエーテル = 3 : 1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が 56 - 58 の白色固体として化合物106 1.10 g (74%)を得た。

¹H - NMR (¹H 300 MHz, CDCl₃) : δ = 8.00 - 7.85 (m, 2 arom. H), 7.40 - 7.15 (m, 5 arom. H), 6.30 (d, J = 0.9 Hz, C = CHH, 1H), 5.82 (d, J = 0.9 Hz, C = CHH, 1H), 5.19 (s, OCH₂, 2H), 3.79 (s, OCH₃, 3H).

【0225】

実施例7 : 4-(2-フェニル-アクリロイルオキシメチル)-安息香酸エチルエステル(化合物107)の製造

【化97】



DBU 0.76 g (5.00 mmol) を、乾燥トルエン 10 mL 中 2-フェニル-アクリル酸 (CAS 登録番号: 492-38-6) 0.74 g (5.00 mmol) の溶液に室温において添加し、その後、4-プロモメチル-安息香酸エチルエステル (CAS 登録番号: 26496-94-6) 1.22 g (5.00 mmol) を添加した。反応混合物を 6 時間攪拌し、その後、ジエチルエーテルで希釈した。有機相を 1 M NH4Cl で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン / デシケーター = 3 : 1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、無色の液体として化合物 107 0.95 g (61%) を得た。

¹H-NMR (¹H 400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.10 - 8.05 (m, 2 arom. H), 7.50 - 7.32 (m, 7 arom. H), 6.45 (d, J = 1.2 Hz, C=CHH, 1H), 5.97 (d, J = 1.2 Hz, C=CHH, 1H), 5.35 (s, OCH₂, 2H), 4.41 (q, J = 7.2 Hz, OCH₂CH₃, 2H), 1.43 (t, J = 7.2 Hz, OCH₂CH₃, 3H).

【0226】

実施例 8 : 2-フェニル-アクリル酸 4-ニトロ-ベンジルエステル (化合物 108) の製造

【化98】



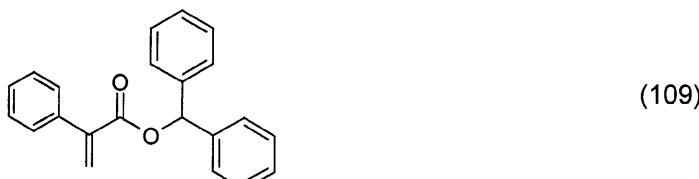
DBU 2.28 g (15.0 mmol) を、乾燥トルエン 30 mL 中 2-フェニル-アクリル酸 (CAS 登録番号: 492-38-6) 2.22 g (15.0 mmol) の溶液に室温において添加し、その後、4-ニトロベンジルブロミド (CAS 登録番号: 100-11-8; 市販で入手可能) 3.24 g (15.0 mmol) を添加した。反応混合物を 2 時間攪拌し、その後、ジエチルエーテルで希釈した。有機相を 1 M NH4Cl、塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。固体残渣をジクロロメタン / ヘキサン中で再結晶化させ、融点が 88-89 の白色固体として化合物 108 3.89 g (92%) を得た。

¹H-NMR (¹H 300 MHz, CDCl₃) : δ = 8.23 (d, J = 9.0 Hz, 2 arom. H), 7.53 (d, J = 9.0 Hz, 2 arom. H), 7.45 - 7.30 (m, 5 arom. H), 6.45 (d, J = 1.2 Hz, C=CHH, 1H), 5.98 (d, J = 1.2 Hz, C=CHH, 1H), 5.36 (s, OCH₂, 2H).

【0227】

実施例 9 : 2-フェニル-アクリル酸ベンズヒドリルエステル (化合物 109) の製造

【化99】



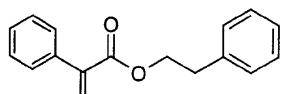
乾燥トルエン 20 mL 中フェニル - 酢酸ベンズヒドリルエステル (CAS登録番号: 39868-89-8) 3.02 g (10.0 mmol)、炭酸カリウム 4.42 g (32.0 mmol)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム 150 mg (0.40 mmol) 及び

パラホルムアルデヒド 0.90 g (30.0 mmol) の混合物を、窒素下で 80 - 90 において 1 時間加熱した。その後、ジエチルエーテル 80 mL を添加し、混合物を、濃 HCl を用いて酸性化した (pH ~ 3)。有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン / ジエチルエーテル = 8 : 1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が 54 - 56 の白色固体として化合物 109 1.00 g (52%) を得た。

¹H - NMR (¹H 400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.50 - 7.25 (m, 15 arom. H), 7.05 (s, OCH, 1H), 6.52 (s, C = CHH, 1H), 5.99 (s, C = CHH, 1H). EI-MS: 314 (M⁺).

【0228】

実施例 10 : 2 - フェニル - アクリル酸フェネチルエステル (化合物 110) の製造
【化100】



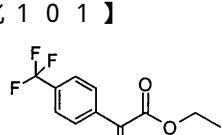
(110)

乾燥トルエン 20 mL 中フェニル - 酢酸フェネチルエステル (CAS登録番号: 102-20-5) 2.82 g (9.70 mmol)、炭酸カリウム 4.29 g (36.8 mmol)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム 140 mg (0.39 mmol) 及びパラホルムアルデヒド 0.87 g (34.5 mmol) の混合物を、窒素下で 80 - 90 において 1 時間加熱した。その後、ジエチルエーテル 80 mL を添加し、混合物を、濃 HCl を用いて酸性化した (pH ~ 3)。有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン / ジエチルエーテル = 6 : 1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が 28 - 30 の白色固体として化合物 110 1.48 g (60%) を得た。

¹H - NMR (¹H 400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.40 - 7.20 (m, 10 arom. H), 5.93 (d, J = 1.2 Hz, C = CHH, 1H), 5.90 (d, J = 1.2 Hz, C = CHH, 1H), 4.48 (t, J = 7.2 Hz, OCH₂CH₂, 2H), 3.04 (t, J = 7.2 Hz, OCH₂CH₂, 2H). EI-MS: 252 (M⁺).

【0229】

実施例 11 : 2 - (4 - トリフルオロメチル - フェニル) - 酢酸エチルエステル (化合物 111) の製造
【化101】



(111)

乾燥トルエン 60 mL 中 (4 - トリフルオロメチル - フェニル) - 酢酸エチルエステル (CAS登録番号: 721-63-1) 2.67 g (11.5 mmol)、炭酸カリウム 5.09 g (36.8 mmol)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム 170 mg (0.46 mmol) 及びパラホルムアルデヒド 1.04 g (34.5 mmol) の混合物を、窒素下で 80 - 90 において 2 時間加熱した。その後、ジエチルエーテル 100 mL を添加し、混合物を、濃 HCl を用いて酸性化した (pH ~ 3)。有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン / ジエチルエーテル = 3 : 1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを

10

20

30

40

50

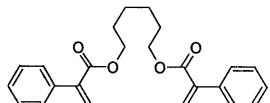
行うことによって精製し、淡黄色の液体として化合物 111 1.82 g (65%) を得た。

¹H - NMR (¹H 300 MHz, CDCl₃) : δ = 7.62 (d, J = 9.0 Hz, 2 arom. H), 7.54 (d, J = 9.0 Hz, 2 arom. H), 6.47 (d, J = 3.0 Hz, C=CHH, 1H), 5.96 (d, J = 3.0 Hz, C=CHH, 1H), 4.30 (q, J = 9.0 Hz, OCH₂CH₃, 2H), 1.34 (t, J = 9.0 Hz, OCH₂CH₃, 3H).

【0230】

実施例 12 : 2 - フェニル - アクリル酸 6 - (2 - フェニル - アクリロイルオキシ) - 10
ヘキシリエステル (化合物 112) の製造

【化102】



(112)

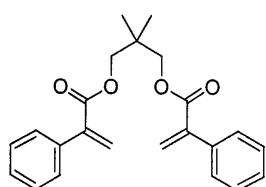
乾燥トルエン 150 mL 中フェニル - 酢酸 6 - フェニルアセトキシ - ヘキシリエステル (CAS登録番号はなく、バイルシュタインに登録されている。) 8.86 g (25.0 mmol)、炭酸カリウム 22.1 g (160 mmol)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム 740 mg (2.00 mmol) 及びパラホルムアルデヒド 4.50 g (150 mmol) の混合物を、窒素下で 80 - 90 において 12 時間加熱した。その後、ジエチルエーテル 200 mL を添加し、混合物を、1N HCl を用いて酸性化した (pH ~ 3)。有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン / ジエチルエーテル = 3 : 1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が 35 - 36 の白色固体として化合物 112 2.53 g (27%) を得た。

¹H NMR (¹H 400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.48 - 7.30 (m, 10 arom. H), 6.34 (s, C=CHH, 2H), 5.88 (s, C=CHH, 2H), 4.28 - 4.18 (m, OCH₂, 4H), 1.78 - 1.62 (m, 4H), 1.50 - 1.35 (m, 4H).

【0231】

実施例 13 : 2 - フェニル - アクリル酸 2, 2 - ジメチル - 3 - (2 - フェニル - アクリロイルオキシ) - プロピルエステル (化合物 113) の製造

【化103】



(113)

乾燥トルエン 80 mL 中フェニル - 酢酸 2, 2 - ジメチル - 3 - フェニルアセトキシ - プロピルエステル 3.40 g (10.0 mmol)、炭酸カリウム 8.85 g (64.0 mmol)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム 300 mg (0.80 mmol) 及びパラホルムアルデヒド 1.80 g (60.0 mmol) の混合物を、窒素下で 80 - 90 において 2 時間加熱した。その後、ジエチルエーテル 100 mL を添加し、混合物を、1N HCl を用いて酸性化した (pH ~ 3)。有機相を塩水で洗浄し (50 mL で 3 回)、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン / ジエチルエーテル = 4 : 1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が 74 - 76 の白色固体として化合物 113 1.35 g (37%) を得た。

¹H - NMR (¹H 400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.45 - 7.30 (m, 10 arom. H), 6.34 (s, C=CHH, 2H), 5.88 (s, C=CHH, 2H), 4.28 - 4.18 (m, OCH₂, 4H), 1.78 - 1.62 (m, 4H), 1.50 - 1.35 (m, 4H).

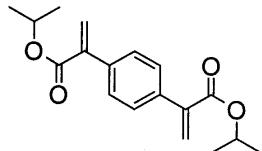
¹H - NMR (¹H 400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.45 - 7.30 (m, 10 arom. H), 6.34 (s, C=CHH, 2H), 5.88 (s, C=CHH, 2H), 4.28 - 4.18 (m, OCH₂, 4H), 1.78 - 1.62 (m, 4H), 1.50 - 1.35 (m, 4H).

a r o m . H) , 6 . 3 6 (s , C = C H H , 2 H) , 5 . 8 9 (s , C = C H H , 2 H) , 4 . 0 2 (s , O C H ₂ , 4 H) , 0 . 9 9 (s , C H ₃ , 6 H) .

【0232】

実施例14：2-[4-(1-イソプロポキシカルボニル-ビニル)-フェニル]-アクリル酸イソプロピルエステル(化合物114)の製造

【化104】



(114)

10

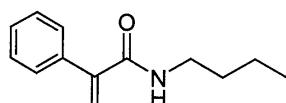
乾燥トルエン80mL中(4-イソプロポキシカルボニルメチル-フェニル)-酢酸イソプロピルエステル3.34g(12.0mmol)、炭酸カリウム10.61g(76.8mmol)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム350mg(0.96mmol)及びパラホルムアルデヒド2.16g(72.0mmol)の混合物を、窒素下で80-90において1時間加熱した。その後、ジエチルエーテル100mLを添加し、混合物を、1N HClを用いて酸性化した(PH~3)。有機相を塩水で洗浄し(50mLで3回)、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン/ジエチルエーテル=3:1を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が72-74の白色固体として化合物114 1.52g(42%)を得た。

¹H-NMR (¹H 400MHz, CDCl₃) : δ = 7.42 (s, 4 a r o m . H) , 6 . 3 2 (s , C = C H H , 2 H) , 5 . 8 9 (s , C = C H H , 2 H) , 5 . 2 2 - 5 . 1 0 (m , O C H , 2 H) , 1 . 3 2 (d , J = 4 . 0 H z , 4 H) .

【0233】

実施例15：N-ブチル-2-フェニル-アクリルアミド(化合物115)の製造

【化105】



(115)

30

乾燥トルエン7.0mL中2-フェニル-アクリル酸(CAS登録番号:492-38-6)2.96g(20.0mmol)、t-ブチルカテコール95mg、N,N-ジメチルホルムアミド135mg及び塩化チオニル2.38g(20mmol)の混合物を、窒素下で50において5時間加熱した。過剰量の塩化チオニルを留去し、残渣(塩化2-フェニル-アクリロイル;CAS登録番号:51491-68-0)をトルエン10mL中ブチルアミン1.10g(15.0mmol)及びビリジン1.58g(20mmol)の混合物に0において滴下添加した。反応混合物を0において12時間攪拌し、その後、ジエチルエーテル50mLを添加し、混合物を、1N NH₄Cl、塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン/ジエチルエーテル=2:1を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が44-46の白色固体として化合物115 1.35g(44%)を得た。

¹H-NMR (¹H 400MHz, CDCl₃) : δ = 7.45 - 7.30 (m, 5 a r o m . H) , 6 . 1 5 (d , J = 1 . 2 H z , C = C H H , 1 H) , 5 . 6 6 (b r . s , N H , 1 H) , 5 . 6 1 (d , J = 1 . 2 H z , C = C H H , 1 H) , 3 . 4 2 - 3 . 2 8 (m , N H C H ₂ , 2 H) , 1 . 6 0 - 1 . 4 0 (m , 2 H) , 1 . 4 0 - 1 . 2 0 (m , 2 H) , 0 . 9 3 (t , J = 7 . 6 H z , C H ₃ , 3 H) .

【0234】

実施例16：2-フェニル-N-(1,1,3,3-テトラメチル-ブチル)-アクリ

50

ルアミド(化合物116)の製造
【化106】



2-フェニル-アクリル酸(CAS登録番号:492-38-6)1.48g(10.0mmol)及び塩化チオニル8.0mLの混合物を、窒素下で50において4時間加熱した。過剰量の塩化チオニルを留去し、残渣(塩化2-フェニル-アクリロイル;CAS登録番号:51491-68-0)をジクロロメタン5.0mL中に溶解し、ジクロロメタン15mL中t-オクチルアミン1.29g(10.0mmol)の溶液を0において添加した。添加後、反応混合物を室温において12時間攪拌した。その後、ジエチルエーテル50mLを添加し、混合物を、1N HClで酸性化した(pH~2)。有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン/ジエチルエーテル=3:1を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が73-74の白色固体として化合物116 0.98g(38%)を得た。

¹H-NMR(¹H 400MHz, CDCl₃): δ = 7.35-7.25(m, 5 arom. H), 6.02(d, J = 1.2Hz, C=CHH, 1H), 5.50(br. s, NH, 1H), 5.46(d, J = 1.2Hz, C=CHH, 1H), 1.64(s, 2H), 1.36(s, NH-C-(CH₃)₂, 6H), 0.85(s, CH₃, 9H)

【0235】

実施例17: 2-フェニル-1-ピロリジニ-1-イル-プロペノン(化合物117)の製造

【化107】



2-フェニル-アクリル酸(CAS登録番号:492-38-6)0.96g(6.50mmol)及び塩化チオニル5.0mLの混合物を、窒素下で50において2時間加熱した。過剰量の塩化チオニルを留去し、残渣(塩化2-フェニル-アクリロイル;CAS登録番号:51491-68-0)をジクロロメタン5.0mL中に溶解し、ジクロロメタン20mL中ピロリジン0.53g(7.15mmol)の溶液を0において添加した。添加後、反応混合物を室温において12時間攪拌した。その後、ジエチルエーテル50mLを添加し、混合物を、1N HClで酸性化した(pH~2)。有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン/ジエチルエーテル=1:2を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、黄色の液体として化合物117 0.35g(27%)を得た。

¹H-NMR(¹H 400MHz, CDCl₃): δ = 7.50-7.25(m, 5 arom. H), 5.71(s, C=CHH, 1H), 5.43(s, C=CHH, 1H), 3.60(t, J = 8.0Hz, NCH₂, 2H), 3.22(t, J = 8.0Hz, NCH₂, 2H), 1.95-1.75(m, NCH₂CH₂, 4H). EI-MS: 201(M⁺).

【0236】

実施例18: N-シクロヘキシル-2-フェニル-アクリルアミド(化合物118)の製造

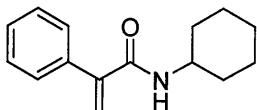
10

20

30

40

【化108】



(118)

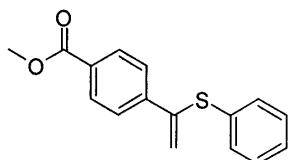
乾燥トルエン 7.0 mL 中 2-フェニル-アクリル酸 (CAS 登録番号: 492-38-6) 2.22 g (15.0 mmol) 及び塩化チオニル 5.35 g (45.0 mmol) の混合物を、窒素下で 50 °C において 2 時間加熱した。過剰量の塩化チオニルを留去し、残渣 (塩化 2-フェニル-アクリロイル; CAS 登録番号: 51491-68-0) を乾燥トルエン 20 mL 中に溶解し、シクロヘキシリジン 1.49 g (15.0 mmol) を 0 °C においてゆっくりと添加した。添加後、反応混合物を室温において 2 時間攪拌した。その後、ジエチルエーテル 80 mL を添加し、有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。固体残渣を酢酸エチル/ヘキサン中で再結晶化させ、融点が 131-132 °C の白色固体として化合物 118 1.30 g (38%) を得た。

¹H - NMR (¹H 400 MHz, CDCl₃): δ = 7.45-7.30 (m, 5 arom. H), 6.10 (br. s, C=CHH, 1 H), 5.60 (br. s, C=CHH, 1 H), 5.55 (br. s, NH, 1 H), 3.95-3.85 (m, NH-CH, 1 H), 2.00-1.90 (m, 2 H), 1.75-1.55 (m, 3 H), 1.45-1.30 (m, 2 H), 1.20-1.00 (m, 3 H). ¹³C - NMR (100 MHz, CDCl₃): 166.4 (s); 145.1 (s); 137.2 (s); 128.7 (d); 128.5 (d); 128.1 (d); 121.7 (t); 48.5 (d); 32.9 (t); 25.5 (t); 24.8 (t). CI - MS: 230 (MH⁺).

【0237】

実施例 19: 4-(1-フェニルスルファニル-ビニル)-安息香酸メチルエステル (化合物 119) の製造

【化109】



(119)

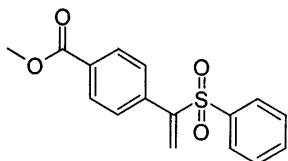
乾燥トルエン 20 mL 中 4-フェニルスルファニルメチル-安息香酸メチルエステル (CAS 登録番号: 88393-07-1; 市販で入手可能) 2.58 g (10.0 mmol)、炭酸カリウム 4.42 g (32.0 mmol)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム 150 mg (0.46 mmol) 及びパラホルムアルデヒド 0.90 g (30.0 mmol) の混合物を、窒素下で 80-90 °C において 30 分間加熱した。その後、ジエチルエーテル 100 mL を添加し、混合物を、1 N HCl を用いて酸性化した (pH ~ 3)。有機相を塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン/ジエチルエーテル = 5:1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が < 25 °C の黄色固体として化合物 119 1.38 g (65%) を得た。

¹H - NMR (¹H 400 MHz, CDCl₃): δ = 8.00-7.95 (m, 2 arom. H), 7.70-7.65 (m, 2 arom. H), 7.40-7.20 (m, 5 arom. H), 5.76 (s, C=CHH, 1 H), 5.46 (s, C=CHH, 1 H), 3.92 (s, OCH₃, 3 H).

【0238】

実施例 20: 4-(1-ベンゼンスルホニル-ビニル)-安息香酸メチルエステル (化合物 120) の製造

【化110】



(120)

N, N, N', N' - テトラメチルジアミノメタン 1.23 g (12.0 mmol) を、ジメチルスルホキシド 16 mL 中 4 - ベンゼンスルホニルメチル - 安息香酸メチルエステル (CAS 登録番号: 59584-27-9) 2.32 g (8.00 mmol) の溶液に室温において添加し、その後、無水酢酸 2.70 g (26.4 mmol) を添加した。反応混合物を 50 において 6 時間加熱し、その後、ジエチルエーテル (80 mL) で希釈した。有機相を 1 M NaHCO₃、塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン / 酢酸エチル = 3 : 1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が 72 - 75 の淡黄色固体として化合物 120 1.35 g (65%) を得た。

¹H - NMR (¹H 300 MHz, CDCl₃) : δ = 8.00 - 7.93 (m, 2 arom. H), 7.75 - 7.68 (m, 2 arom. H), 7.65 - 7.55 (m, 1 arom. H), 7.50 - 7.40 (m, 4 arom. H), 6.74 (s, C = C HH, 1 H), 6.06 (s, C = CHH, 1 H), 3.94 (s, OCH₃, 3 H).

【0239】

実施例 21 : 3 - ベンゼンスルフィニル - 2 - フェニル - アクリロニトリル (化合物 121) の製造

【化111】



(121)

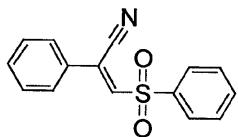
乾燥ジクロロメタン 6.0 mL 中 m - クロロ過安息香酸 (mCPBA) 0.46 g (2.66 mmol) の乾燥 (MgSO₄) 溶液を、乾燥ジクロロメタン 3.0 mL 中 2 - フェニル - 3 - フェニルスルファニル - アクリロニトリル (CAS 登録番号はなく、バイルシュークインに登録されている。) 0.70 g (2.95 mmol) の溶液に 0 において滴下添加した。結果として生じた混合物を室温において 2 時間攪拌し、その後、ジクロロメタン 10 mL 中 フッ化カリウム 154 mg (2.66 mmol) の溶液を添加した。1 時間の攪拌の後、固体残渣をセライトを通して濾去し、ジクロロメタンで洗浄し、濾液を、真空中回転エバポレーターを使用して蒸発させることにより乾燥させた。粗物を、ヘキサン / ジエチルエーテル = 1 : 3 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が 118 - 120 の淡黄色固体で、単一異性体として、化合物 121 0.40 g (53%) を得た。

¹H - NMR (¹H 300 MHz, CDCl₃) : δ = 7.85 - 7.75 (m, 2 arom. H), 7.65 - 7.50 (m, 5 arom. H), 7.50 - 7.40 (m, 3 arom. H), 7.34 (s, SO - CH, 1 H). ¹³C - NMR (75 MHz, CDCl₃) : 148.1 (d); 142.9 (s); 132.1 (d); 131.7 (d); 130.4 (s); 129.9 (d); 129.4 (d); 126.8 (d); 124.2 (d); 121.3 (s); 114.0 (s).

【0240】

実施例 22 : 3 - ベンゼンスルホニル - 2 - フェニル - アクリロニトリル (化合物 122) の製造

【化112】



(122)

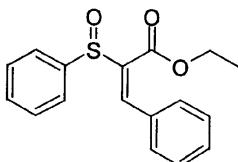
乾燥ジクロロメタン 6.0 mL 中 m - クロロ過安息香酸 (mCPBA) 1.04 g (6.00 mmol) の乾燥 (MgSO₄) 溶液を、乾燥ジクロロメタン 3.0 mL 中 2 - フェニル - 3 - フェニルスルファニル - アクリロニトリル (CAS 登録番号はなく、バイルシュークайнに登録されている。) 0.71 g (3.00 mmol) の溶液に 0 において滴下添加した。結果として生じた混合物を室温において 1 時間攪拌し、その後、ジクロロメタン 10 mL 中 フッ化カリウム 347 mg (6.00 mmol) の溶液を添加した。1 時間の攪拌の後、固体残渣をセライトを通して濾去し、ジクロロメタンで洗浄し、濾液を、真空中回転エバポレーターを使用して蒸発させることにより乾燥させた。固体残渣を酢酸エチル / ヘキサン中で再結晶化させ、融点が 129 - 130 の白色固体で、シス / トランス異性体混合物として、化合物 122 0.50 g (62%) を得た。

¹H - NMR (¹H 300 MHz, CDCl₃) : δ = 8.15 - 8.05 (m, 2 arom. H), 7.80 - 7.55 (m, 8 arom. H), 7.35 (s, SO₂ - CH, 1 H). CI - MS : 270 (MH⁺).

【0241】

実施例 23 : 2 - ベンゼンスルフィニル - 3 - フェニル - アクリル酸エチルエステル (化合物 123) の製造

【化113】



(123)

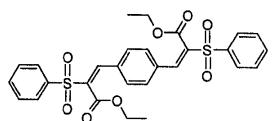
アセトニトリル 20 mL 中 ベンゼンスルフィニル - 酢酸エチルエステル (CAS 登録番号 : 54882 - 04 - 1) 2.12 g (10.0 mmol)、ベンズアルデヒド 1.27 g (12.0 mmol)、ピペリジン 85 mg (1.00 mmol) の混合物を 60 において 2 日間加熱し、その後、ジエチルエーテル (80 mL) で希釈した。有機相を、1 N HCl、塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン / 酢酸エチル = 6 : 1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、黄色の液体で、異性体混合物として、化合物 123 1.50 g (50%) を得た。

¹H - NMR (¹H 300 MHz, CDCl₃) : δ = 7.70 - 7.60 (m, 3 arom. H), 7.60 - 7.45 (m, 2 arom. H), 7.45 - 7.35 (m, 3 arom. H), 7.35 - 7.25 (m, 3 arom. H), 4.10 - 3.90 (m, OCH₂, 2 H), 1.05 - 0.92 (m, OCH₂CH₃, 3 H). CI - MS : 301 (MH⁺).

【0242】

実施例 24 : 2 - ベンゼンスルホニル - 3 - [4 - (2 - ベンゼンスルホニル - 2 - エトキシカルボニル - ビニル) - フェニル] - アクリル酸エチルエステル (化合物 124) の製造

【化114】



(124)

10

20

30

40

50

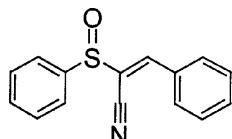
トルエン 40 mL 中ベンゼンスルホニル - 酢酸エチルエステル (C A S 登録番号 : 7605 - 30 - 3) 9.13 g (40.0 mmol) 、テレフタルアルデヒド 2.68 g (20.0 mmol) 、ピペリジン 0.07 mL 及び酢酸 0.23 mL の混合物を還流下で 24 時間加熱した。その後、ジエチルエーテル 150 mL を添加し、有機相を、水、塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粘性の液体残渣を温かい酢酸エチル中に溶解し、冷たいヘキサンを添加した。形成した固体を濾去し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させ、融点が 181 - 183 のオフホワイトの固体で、単一異性体として、化合物 124 4.53 g (41%) を得た。

¹H - N M R (¹H 400 MHz, CDCl₃) : δ = 8.00 - 7.90 (m, 6 arom. H), 7.70 - 7.50 (m, 6 arom. H), 7.45 (s, Ph - CH, 2 H), 4.20 (q, J = 7.2 Hz, OCH₂, 4 H), 1.14 (t, J = 7.2 Hz, OCH₂CH₃, 6 H). EI - MS : 554 (M⁺). 10

【0243】

実施例 25 : 2 - ベンゼンスルフィニル - 3 - フェニル - アクリロニトリル (化合物 125) の製造

【化 115】



(125)

20

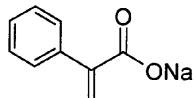
アセトニトリル 66 mL 中ベンゼンスルフィニル - アセトニトリル (C A S 登録番号 : 17665 - 58 - 6; 98639 - 88 - 4; 122270 - 30 - 8) 5.45 g (33.0 mmol) 、ベンズアルデヒド 3.50 g (33.0 mmol) 、ピペリジン 2.80 mg (3.30 mmol) の混合物を 60 において 1 日加熱し、その後、ジエチルエーテル (100 mL) で希釈した。有機相を、1 N HCl、塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中回転エバポレーターを使用して濃縮した。粗物を、ヘキサン / 酢酸エチル = 3 : 1 を用いてシリカゲル上でフラッシュクロマトグラフィーを行うことによって精製し、融点が 75 - 77 のオフホワイトの固体で、異性体混合物として、化合物 125 4.48 g (54%) を得た。 30

¹H - N M R (¹H 300 MHz, CDCl₃) : δ = 7.90 - 7.80 (m, 3 arom. H), 7.80 - 7.70 (m, 2 arom. H), 7.60 - 7.40 (m, 5 arom. H + Ph - CH). 30

【0244】

実施例 26 : 2 - フェニル - アクリル酸ナトリウム (化合物 126)

【化 116】



(126)

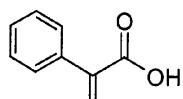
40

は既知であり (C A S 登録番号 : 6422 - 97 - 5) 、 2 - フェニル - アクリル酸水溶液を 5 % 水酸化ナトリウム水溶液で処理することによって製造した。

【0245】

実施例 27 : 2 - フェニル - アクリル酸 (化合物 127)

【化 117】



(127)

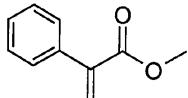
50

は既知であり (C A S 登録番号 : 492 - 38 - 6) 、以下の文献 : S. J. Mahmo

o d , C . B r e n n a n , M . M . H o s s a i n S y n t h e s i s 2 0 0 2 , 1 3 , 1 8 0 7 - 1 8 0 9 に従って、2 - フェニル - アクリル酸エチルエステルのアセトン溶液を水酸化カリウム水溶液で処理することによって製造した。

【 0 2 4 6 】

実施例 2 8 : 2 - フェニル - アクリル酸メチルエステル (化合物 1 2 8)
【 化 1 1 8 】



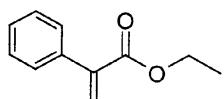
(128)

10

は既知であり (C A S 登録番号 : 1 8 6 5 - 2 9 - 8) 、 3 - アセトキシ - 2 - フェニル - プロピオン酸メチルエステルの塩化メチレン溶液を D B U で処理することによって製造した。

【 0 2 4 7 】

実施例 2 9 : 2 - フェニル - アクリル酸エチルエステル (化合物 1 2 9)
【 化 1 1 9 】



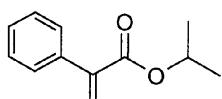
(129)

20

は既知であり (C A S 登録番号 : 2 2 2 8 6 - 8 2 - 4) 、以下の文献 : H . S t a l d e r , M . B o e s C h i m i a 2 0 0 0 , 5 4 , 6 6 9 - 6 7 1 に従って、フェニル酢酸エチルエステルのトルエン溶液をパラホルムアルデヒド、炭酸カリウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムで処理することによって製造した。

【 0 2 4 8 】

実施例 3 0 : 2 - フェニル - アクリル酸イソプロピルエステル (化合物 1 3 0)
【 化 1 2 0 】



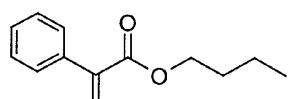
(130)

30

は既知であり (C A S 登録番号 : 2 4 8 1 2 - 0 9 - 7) 、以下の文献 : H . S t a l d e r , M . B o e s C h i m i a 2 0 0 0 , 5 4 , 6 6 9 - 6 7 1 に従って、フェニル酢酸イソプロピルエステルのトルエン溶液をパラホルムアルデヒド、炭酸カリウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムで処理することによって製造した。

【 0 2 4 9 】

実施例 3 1 : 2 - フェニル - アクリル酸ブチルエステル (化合物 1 3 1)
【 化 1 2 1 】



(131)

40

は既知であり (C A S 登録番号 : 1 5 8 9 5 - 9 4 - 0) 、 3 - アセトキシ - 2 - フェニル - プロピオン酸ブチルエステルの塩化メチレン溶液を D B U で処理することによって製造した。

【 0 2 5 0 】

実施例 3 2 : 2 - フェニル - アクリル酸第三ブチルエステル (化合物 1 3 2)
(C A S 登録番号はなく、バイルシュタインで既知である)

【化122】

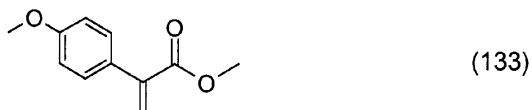


を、以下の文献：H. Stalder, M. Boes Chimia 2000, 54, 669-671に従って、フェニル酢酸ブチルエステルのトルエン溶液をパラホルムアルデヒド、炭酸カリウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムで処理することによって製造した。

【0251】

実施例33：2-(4-メトキシ-フェニル)-アクリル酸メチルエステル（化合物133）

【化123】

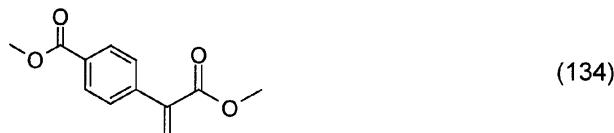


は既知であり（CAS登録番号：50415-68-4）、以下の文献：H. Stalder, M. Boes Chimia 2000, 54, 669-671に従って、(4-メトキシ-フェニル)-酢酸メチルエステルのトルエン溶液をパラホルムアルデヒド、炭酸カリウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムで処理することによって製造した。

【0252】

実施例34：4-(1-メトキシカルボニル-ビニル)-安息香酸メチルエステル（化合物134）（CAS登録番号はなく、バイルシュタインで既知である。）

【化124】

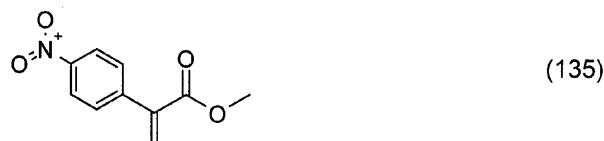


を、以下の文献：H. Stalder, M. Boes Chimia 2000, 54, 669-671に従って、4-メトキシカルボニルメチル-安息香酸メチルエステルのトルエン溶液をパラホルムアルデヒド、炭酸カリウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムで処理することによって製造した。

【0253】

実施例35：2-(4-ニトロ-フェニル)-アクリル酸メチルエステル（化合物135）（CAS登録番号：28042-27-5）

【化125】



を、以下の文献：Y. Todo, J. Nitta, M. Miyajima, Y. Fukukawa, Y. Yamashiro, N. Nishida, I. Saikawa, H. Narita Chem. Pharm. Bull. 1994, 42, 2063-2070に従って製造した。

N, N, N', N' - テトラメチルジアミノメタン 1.15 g (11.3 mmol) を、ジメチルスルホキシド 15 mL 中 (4-ニトロ-フェニル)-酢酸メチルエステル（CAS登録番号：2945-08-6）1.46 g (7.50 mmol) の溶液に室温にお

10

20

30

40

50

いて添加し、その後、無水酢酸 2.53 g (24.8 mmol) を添加した。反応混合物を2時間攪拌し、その後、ジエチルエーテル(80 mL)で希釈した。有機相を、1 M NaHCO₃ (40 mL)、塩水(40 mLで2回)で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空回転エバポレーターを使用して濃縮した。固体残渣をジエチルエーテル/ヘキサン中で再結晶化させ、融点が110-111の白色固体として化合物135 1.30 g (84%)を得た(文献;融点:110.5-111)。

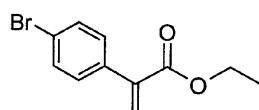
¹H-NMR (¹H 300 MHz, CDCl₃): δ = 8.45-8.37 (m, 2 arom. H), 7.80-7.75 (m, 2 arom. H), 6.74 (d, J = 0.6 Hz, C=CHH, 1 H), 6.23 (d, J = 0.6 Hz, C=CHH, 1 H), 4.05 (s, OCH₃, 3 H).

10

【0254】

実施例36: 2-(4-ブロモ-フェニル)-アクリル酸エチルエステル(化合物136) (CAS登録番号はなく、バイルシュタインで既知である。)

【化126】



(136)

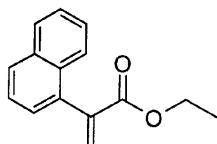
を、以下の文献: H. Stalder, M. Boes Chimia 2000, 54, 669-671に従って、(4-ブロモ-フェニル)-酢酸エチルエステルのトルエン溶液をパラホルムアルデヒド、炭酸カリウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムで処理することによって製造した。

20

【0255】

実施例37: 2-ナフタレニ-1-イル-アクリル酸エチルエステル(化合物137)

【化127】



(137)

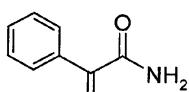
30

は既知であり(CAS登録番号: 54160-60-0)、以下の文献: H. Stalder, M. Boes Chimia 2000, 54, 669-671に従って、ナフタレニ-1-イル-酢酸エチルエステルのトルエン溶液をパラホルムアルデヒド、炭酸カリウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムで処理することによって製造した。

【0256】

実施例38: 2-フェニル-アクリルアミド(化合物138)

【化128】



(138)

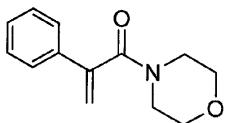
40

は既知であり(CAS登録番号: 14485-09-7)、第三ブチルカテコールの存在下において、2-フェニル-アクリル酸のDMF溶液を塩化チオニルで処理することによって製造し、塩化2-フェニル-アクリロイルを得た。その後、以下の文献: K. Nishiyama, Y. Inouye Agric. Biol. Chem. 1982, 46, 1027-1034に従って、塩化2-フェニル-アクリロイルを30%アンモニア水溶液で処理した。

【0257】

実施例39: 1-モルホリニ-4-イル-2-フェニル-プロペノン(化合物139)

【化129】



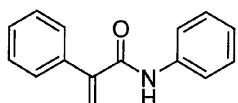
(139)

は既知であり (C A S 登録番号 : 19199-46-3)、以下の文献 : H. S t a l d e r, M. B o e s C h i m i a 2000, 54, 669-671 に従って、1-モルホリニ-4-イル-2-フェニル-エタノンのトルエン溶液をパラホルムアルデヒド、炭酸カリウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムで処理することによって製造した。

【0258】

実施例40 : 2, N-ジフェニル-アクリルアミド (化合物140)

【化130】



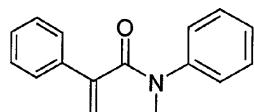
(140)

は既知であり (C A S 登録番号 : 64859-23-0)、以下の文献 : H. S t a l d e r, M. B o e s C h i m i a 2000, 54, 669-671 に従って、2, N-ジフェニル-アセトアミドのN, N-ジメチルホルムアミド溶液をパラホルムアルデヒド、炭酸カリウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムで処理することによって製造した。

【0259】

実施例41 : N-メチル-2, N-ジフェニル-アクリルアミド (化合物141) (C A S 登録番号はなく、バイルシュタインで既知である。)

【化131】



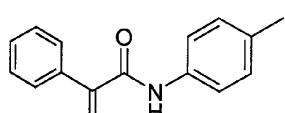
(141)

を、2-フェニル-アクリル酸を塩化チオニルで処理することによって製造し、塩化2-フェニル-アクリロイルを得た。その後、以下の文献 : H. P. W a r d, E. F. J e n k i n s J. O r g. C h e m. 1945, 10, 371-373 に従って、塩化2-フェニル-アクリロイルを、ジクロロメタン中でN-メチルアラニンで処理した。

【0260】

実施例42 : 2-フェニル-N-p-トリル-アクリルアミド (化合物142) (C A S 登録番号はなく、バイルシュタインで既知である。)

【化132】



(142)

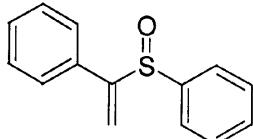
乾燥トルエン 20 mL 中 2-フェニル-N-p-トリル-アセトアミド (C A S 登録番号 : 6876-65-9; 市販で入手可能) 11.3 g (50.0 mmol)、炭酸カリウム 14.5 g (105 mmol)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム 370 mg (1.00 mmol) 及びパラホルムアルデヒド 3.00 g (100 mmol) の混合物を、窒素下で 80-90 において 1 時間加熱した。反応混合物を 0 まで冷却し、1 N H C l で酸性化した (pH ~ 3)。水相を分離し、有機相にジエチルエーテル (50 mL) 及びヘキサン (50 mL) を添加した。形成した固体を濾去し、ヘキサン (20 mL) で洗浄し、乾燥させ、融点が

164-165 の白色固体として化合物142 6.32 g (53%) を得た (文献 : 50

H. Stalder, M. Boes Chimia 2000, 54, 669 - 671)
。

【0261】

実施例43: 1-フェニルエテニルフェニルスルホキシド(化合物143)
【化133】



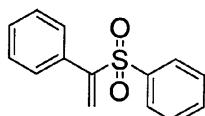
(143)

10

は既知であり(CAS登録番号: 49833-32-1; 141642-34-4)、以下の文献: M. C. Aversa, A. Barattucci, P. Bonaccorsi, G. Bruno, P. Giannetto, M. Pollicicchio, Tetrahedron Lett. 2000, 41, 4441-4446に従って、2-シアノエチルフェニルスルホキシドのトルエン溶液をエチニル-ベンゼンで処理することによって製造した。

【0262】

実施例44: 1-ベンゾールスルホニルスチロール(化合物144)
【化134】



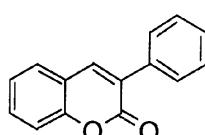
(144)

20

は既知であり(CAS登録番号: 49833-39-8)、1-フェニルエテニルフェニルスルホキシドの塩化メチレン溶液をm-クロロ過安息香酸で処理することによって製造した。

【0263】

実施例45: 3-フェニル-クロメノ-2-オン(3-フェニルクマリン、3-フェニル-1-ベンゾピラノ-2-オン)(化合物145)
【化135】



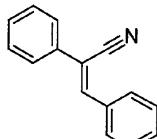
(145)

30

は既知であり(CAS登録番号: 955-10-2; 市販で入手可能。)、以下の文献: G. Brufola, F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo Heterocycles 1996, 43, 1257-1266に従って、フェニルアセトニトリル及びサリチルアルデヒドの水溶液を水酸化ナトリウムで処理することによって製造した。

【0264】

実施例46: 2,3-ジフェニル-アクリロニトリル(化合物146)
【化136】



(146)

40

は既知であり(CAS登録番号: 2510-95-4; 6114-57-4; 16610-80-3)、以下の文献: I. P. Beletskaya, N. S. Gulyukina, M. Ali Alia, A. A. Solov'yanov, O. A. Reutov J.

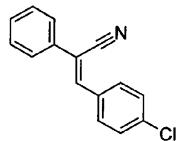
50

Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) 1987, 23, 657-661に従って、フェニルアセトニトリル、ベンズアルデヒド、ヨウ化第三ブチルアンモニウムのトルエン溶液を水酸化ナトリウム水溶液で処理することによって製造した。

【0265】

実施例47: 3-(4-クロロ-フェニル)-2-フェニル-アクリロニトリル(化合物147)

【化137】



(147)

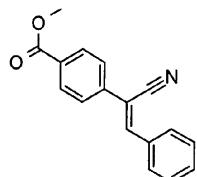
10

は既知であり(CAS登録番号: 3695-92-9; 37629-64-4)、以下の文献: I. P. Beletskaya, N. S. Gulyukina, M. Ali Ali, A. A. Solov'yanov, O. A. Reutov J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) 1987, 23, 657-661に従って、フェニルアセトニトリル、4-クロロベンズアルデヒド、ヨウ化テトラブチルアンモニウムのトルエン溶液を水酸化ナトリウム水溶液で処理することによって製造した。

【0266】

実施例48: 4-(1-シアノ-2-フェニル-ビニル)-安息香酸メチルエステル(化合物148) (CAS登録番号はなく、バイルシュタインで既知である。)

【化138】



(148)

20

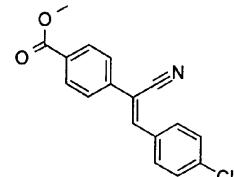
を、以下の文献: I. P. Beletskaya, N. S. Gulyukina, M. Ali Ali, A. A. Solov'yanov, O. A. Reutov J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) 1987, 23, 657-661に従って、4-シアノメチル-安息香酸メチルエステル(CAS登録番号: 76469-88-0)、ベンズアルデヒド、ヨウ化テトラブチルアンモニウムのトルエン溶液を水酸化ナトリウム水溶液で処理することによって製造した。

30

【0267】

実施例49: 4-(1-シアノ-2-フェニル-ビニル)-安息香酸メチルエステル(化合物149) (CAS登録番号はなく、バイルシュタインで既知である。)

【化139】



(149)

40

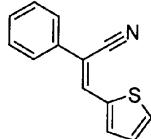
を以下の文献: I. P. Beletskaya, N. S. Gulyukina, M. Ali Ali, A. A. Solov'yanov, O. A. Reutov J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) 1987, 23, 657-661に従つて、4-シアノメチル-安息香酸メチルエステル(CAS登録番号: 76469-88-0)、4-クロロベンズアルデヒド、ヨウ化テトラブチルアンモニウムのトルエン溶液を水酸化ナトリウム水溶液で処理することによって製造した。

50

【0268】

実施例50：2-フェニル-3-チオフェニ-2-イル-アクリロニトリル（化合物150）

【化140】



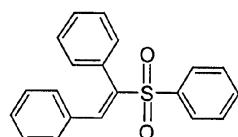
(150)

は既知であり（CAS登録番号：96461-07-3；123293-55-0）、以下の文献：I. P. Beletskaya, N. S. Gulyukina, M. Alia Alia, A. A. Solov'yano, O. A. Reutov J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) 1987, 23, 657-661に従って、フェニルアセトニトリル、チオフェン-2-カルボアルデヒド、ヨウ化テトラブチルアンモニウムのトルエン溶液を水酸化ナトリウム水溶液で処理することによって製造した。

【0269】

実施例51：2,3-ジフェニル-アクリロニトリル（化合物151）

【化141】



(151)

は既知であり（CAS登録番号：5533-33-5；53105-00-3；65645-46-7）、以下の文献：J. Otera, H. Misawa, K. Sugimoto J. Org. Chem. 1986, 51, 3830-3833に従って、1-アセトキシ-2-(フェニルスルホニル)-1,2-ジフェニル-エタンの第三ブタノール溶液をカリウム第三ブタノレートで処理することによって製造した。

【0270】

実施例52：3-ヒドロキシ-2-フェニル-アクリロニトリル（化合物152）

【化142】



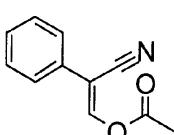
(152)

は既知であり（CAS登録番号：22252-92-2；62914-59-4；62914-60-7）、以下の文献：A. Guzman-Perez, L. A. Maldonado Synth. Commun. 1991, 21, 1667-1674に従って、フェニルアセトニトリルのジエチルエーテル溶液を水素化ナトリウムで処理し、その後、エチルホルメートで処理することによって製造した。

【0271】

実施例53：酢酸2-シアノ-2-フェニル-ビニルエステル（化合物153）

【化143】



(153)

は既知であり（CAS登録番号：73591-11-4）、3-ヒドロキシ-2-フェニル-アクリロニトリルのテトラヒドロフラン溶液を無水酢酸で処理することによって製造した。

10

20

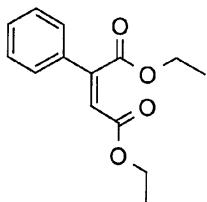
30

40

50

【0272】

実施例54：2-フェニル-ブテ-2-エン二酸ジエチルエステル（化合物154）
【化144】

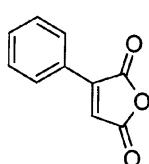


(154)

は既知であり（C A S 登録番号：5 3 0 9 - 5 9 - 1; 4 0 7 4 6 - 9 4 - 9）、以下の文献：R . L . N . H a r r i s , H . G . M c F a d d e n A u s t . J . C h e m . 1 9 8 4 , 3 7 , 4 1 7 - 4 2 4 に従って、N a H のジエチルエーテル懸濁液を（ジエトキシ-ホスホリル）-酢酸エチルエステルで処理し、その後、オキソ-フェニル-酢酸エチルエステルを添加することによって製造した。 10

【0273】

実施例55：3-フェニル-フラン-2,5-ジオン（フェニル無水マレイン酸）（化合物155）
【化145】



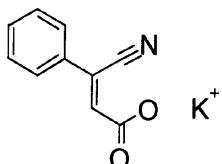
(155)

は既知である（C A S 登録番号：3 6 1 2 2 - 3 5 - 7；市販で入手可能。）。 20

【0274】

実施例56：化合物156（C A S 登録番号はなく、バイルシュタインに登録されている化合物。）

【化146】

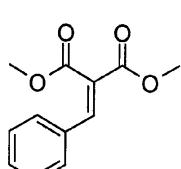


(156)

の製造は既知であり、以下の文献：W . D . D e a n , D . M . B l u m J . O r g . C h e m . 1 9 9 3 , 5 8 , 7 9 1 6 - 7 9 1 7 に従って、フェニルアセトニトリル及びグリオキシル酸一水和物のメタノール溶液を炭酸カリウムで処理することによって製造した。 30

【0275】

実施例57：2-ベンジリデン-マロン酸ジメチルエステル（化合物157）
【化147】



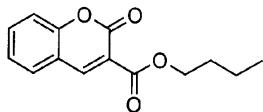
(157)

は既知であり（C A S 登録番号：6 6 2 6 - 8 4 - 2）、以下の文献：V . K . Y a d a v , K . K . K a p o o r T e t r a h e d r o n 1 9 9 5 , 5 1 , 8 5 7 3 - 8 5 8 4 に従って、ジメチルマロネート及びベンズアルデヒドのトルエン溶液をピペリジンで処理することによって製造した。 40

【0276】

実施例 5 8 : 2 - オキソ - 2 H - クロメン - 3 - カルボン酸ブチルエステル (化合物 158)

【化 1 4 8】



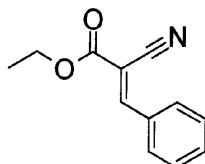
(158)

は既知であり (C A S 登録番号 : 7 4 6 0 - 8 7 - 9) 、以下の文献 : T . I c h i b a g a s e , Y . T e r a d a , Z . Y a k u g a k u Z a s s h i C h e m . A b s t r . 1 9 5 3 , 6 4 1 3 に従って、酸触媒下で 2 - オキソ - 2 H - クロメン - 3 - カルボン酸をブタノールで処理することによって製造した。 10

【 0 2 7 7 】

実施例 5 9 : 2 - シアノ - 3 - フェニル - アクリル酸エチルエステル (- シアノ桂皮酸エチルエステル) (化合物 159)

【化 1 4 9】



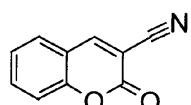
(159)

は既知である (C A S 登録番号 : 2 0 2 5 - 4 0 - 3 ; 2 1 6 9 - 6 9 - 9 ; 1 4 5 3 3 - 8 7 - 0 ; 市販で入手可能) 。

【 0 2 7 8 】

実施例 6 0 : 2 - オキソ - 2 H - クロメン - 3 - カルボニトリル (3 - シアノクマリン、2 - オキソ - 2 H - 1 - ベンゾピラン - 3 - カルボニトリル) (化合物 160)

【化 1 5 0】



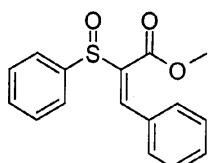
(160)

は既知であり (C A S 登録番号 : 1 5 1 1 9 - 3 4 - 3 ; 市販で入手可能) 、以下の文献 : G . B r u f o l a , F . F r i n g u e l l i , O . P i e r m a t t i , F . P i z z o H e t e r o c y c l e s 1 9 9 6 , 4 3 , 1 2 5 7 - 1 2 6 6 に従って、ジシアノメタン及びサリチルアルデヒドの水溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で処理することによって製造した。 30

【 0 2 7 9 】

実施例 6 1 : 2 - ベンゼンスルフィニル - 3 - フェニル - アクリル酸メチルエステル (化合物 161)

【化 1 5 1】



(161)

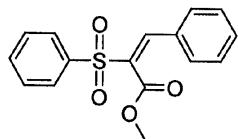
は既知であり (C A S 登録番号 : 8 1 4 5 4 - 6 8 - 4 ; 8 4 6 4 4 - 1 6 - 6 ; 9 0 3 8 1 - 8 6 - 5 ; 1 4 6 0 2 8 - 9 3 - 5) 、以下の文献 : Z . D o n g , K . A . H e l l m u n d , S . G . P y n e A u s t . J . C h e m . 1 9 9 3 , 4 6 , 1 4 3 1 - 1 4 3 6 に従って、ベンゼンスルフィニル - 酢酸メチルエステル及びベンズアルデヒドのアセトニトリル溶液をピペリジンで処理することによって製造した。 40

【 0 2 8 0 】

50

実施例 6 2 : 2 - ベンゼンスルホニル - 3 - フェニル - アクリル酸メチルエステル (化合物 162)

【化 152】



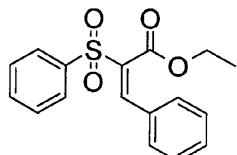
(162)

は既知であり (C A S 登録番号 : 4 0 2 3 5 - 4 5 - 8 ; 1 0 0 7 7 8 - 0 2 - 7 ; 1 4 1 5 0 8 - 7 1 - 6) 、以下の文献 : G . R . R e d d y , S . V . S . A . K . G u p t a , D . B . R e d d y , B . S e e n a i a h J . I n d i a n C h e m . S o c . 1 9 9 2 , 6 9 , 3 9 6 - 3 9 7 に従って、ベンゼンスルホニル - 酢酸メチルエステル及びベンズアルデヒドのエタノール溶液をピペリジンで処理することによって製造した。

【0281】

実施例 6 3 : 2 - ベンゼンスルホニル - 3 - フェニル - アクリル酸エチルエステル (化合物 163)

【化 153】



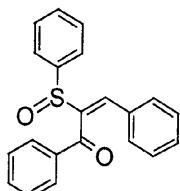
(163)

は既知であり (C A S 登録番号 : 6 9 9 5 7 - 4 0 - 0 ; 1 2 6 0 8 7 - 6 2 - 5) 、以下の文献 : G . R . R e d d y , S . V . S . A . K . G u p t a , D . B . R e d d y , B . S e e n a i a h J . I n d i a n C h e m . S o c . 1 9 9 2 , 6 9 , 3 9 6 - 3 9 7 に従って、ベンゼンスルホニル - 酢酸エチルエステル及びベンズアルデヒドのエタノール溶液をピペリジンで処理することによって製造した。

【0282】

実施例 6 4 : (2E) - 1 , 3 - ジフェニル - 2 - フェニルスルフィニル - 2 - プロペノ - 1 - オン (化合物 164)

【化 154】



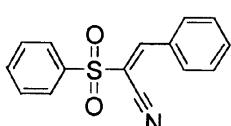
(164)

は既知であり (C A S 登録番号 : 1 0 2 7 1 4 - 4 4 - 3 ; 1 2 1 7 9 4 - 6 8 - 1) 、以下の文献 : R . T a n i k a g a , N . K o n y a , K . H a m a m u r a , A . K a j i B u l l . C h e m . S o c . J p n . 1 9 8 8 , 6 1 , 3 2 1 1 - 3 2 1 6 に従って、2 - ベンゼンスルフィニル - 1 - フェニル - エタノン及びベンズアルデヒドのアセトニトリル溶液をピペリジンで処理することによって製造した。

【0283】

実施例 6 5 : 2 - ベンゼンスルホニル - 3 - フェニル - アクリロニトリル (- ベンゼンスルホニル - シンナモニトリル) (化合物 165)

【化 155】



(165)

10

20

30

40

50

は既知であり (C A S 登録番号 : 7 6 0 5 - 3 6 - 9 ; 1 1 9 6 7 2 - 1 9 - 4 ; 1 2 9 2 0 0 - 9 6 - 0) 、以下の文献 : R . T a n i k a g a , N . K o n y a , K . H a m a m u r a , A . K a j i B u l l . C h e m . S o c . J p n . 1 9 8 8 , 6 1 , 3 2 1 1 - 3 2 1 6 に従って、ベンゼンスルホニル - アセトニトリル及びベンズアルデヒドのアセトニトリル溶液をピペリジンで処理することによって製造した。

【 0 2 8 4 】

実施例 6 6 : 複数回押出されたポリプロピレンの安定化

イルガノックス (I r g a n o x) (登録商標) 1 0 7 6 (n - オクタデシル 3 - [3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオネート) (2 3 0 / 2 . 1 6 k g にて測定されたメルトイインデックスが 3 . 2 g / 1 0 分) 0 . 0 2 5 % を用いて前 10 安定化されたポロプロピレン粉体 (プロファックス (P r o f a x) 6 5 0 1) 1 . 3 k g を、イルガノックス (登録商標) 1 0 1 0 (ペンタエリトリトールテトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]) 0 . 0 5 % 、ステアリン酸カルシウム 0 . 0 5 % 、D H T 4 A (登録商標) (協和化学工業株式会社 , [M g 4 . 5 A l 2 (O H) 1 3 C O 3 · 3 . 5 H 2 O]) 0 . 0 3 % 及び本発明に従った化合物 0 . 0 1 5 % とブレンドした。該ブレンドをその後、2 0 m m のシリンドラ径及び 1 0 0 r p m にて 4 0 0 m m の長さ、以下の温度 : 2 6 0 、 2 7 0 、 2 8 0 に調節した 3 つの加熱ゾーンを有する押出機において押出した。押出物を、水浴を通して延伸することにより冷却し、そしてその後顆粒化した。該顆粒を繰り返して押出した。3 回の押出後、メルトイインデックスを測定した (2 3 0 / 2 . 1 6 k g にて) 。メルトイインデックスの実質的な上昇は顯著な鎖分解を、すなわち殆ど安定化されていないことを示す。結果を表 1 に概略する。

表 1 :

【 表 1 】

化合物	3回押出後のメルトイインデックス
—	17.9
101	5.1
102	5.4
104	5.2
108	5.3
115	5.2
117	5.4
119	5.3
120	5.3
125	5.2

【 0 2 8 5 】

実施例 6 7 : 加工の間のポリエチレンの安定化

ポリエチレン粉体 (ルボレン (L u p o l e n) (登録商標) 5 2 6 0 Z) 1 0 0 部を 40 、イルガノックス (登録商標) 1 0 1 0 (ペンタエリトリトールテトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]) 0 . 0 5 部及び本発明に従った化合物 0 . 0 5 部とブレンドし、そして該ブレンドを 2 2 0 及び 5 0 r p m にてブラベンダー (B r a b e n d e r) 機中で混練した。この間に、トルクとして混練耐性を連続的に記録した。混練時間の過程で、ポリマーは、トルクの急激な上昇により決定され得るように、長期の安定期間後に架橋し始めた。トルクの顯著な上昇までに要した時間を、安定化作用の尺度として表 2 に示す。該時間がより長いほど、安定化作用がより良好である。

表 2 :

【表2】

化合物	トルクの上昇までに要した時間(分)
—	10.2
103	27.9
105	28.0
109	27.8
113	28.0
117	27.9

10

【0286】

実施例68：高温にて複数回押出されたポリプロピレンの安定化

イルガノックス（登録商標）1076（n-オクタデシル-[3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート）（230 / 2.16 kg）にて測定されたメルトイインデックスが3.2 g / 10分 0.008%を用いて前安定化されたポロプロピレン粉体（プロファックス6501）1.5 kgを、イルガノックス（登録商標）1010（ペンタエリトリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]）0.05%、ステアリン酸カルシウム0.10%及び表3に記載の安定剤又は安定剤混合物0.015%ないし0.100%とブレンドした。該ブレンドをその後、20 mmのシリンダ径及び100 rpmにて400 mmの長さ、以下の温度：280、320、340に調節した3つの加熱ゾーンを有する押出機において押出した。押出物を、水浴を通して延伸することにより冷却し、そしてその後顆粒化した。該顆粒を繰り返して押出した。5回の押出後、メルトイインデックスを測定した（230 / 2.16 kgにて）。メルトイインデックスの実質的な上昇は顯著な鎖分解を、すなわち殆ど安定化されていないことを示す。結果を表3に概略する。

表3：

【表3】

安定剤	濃度 (質量%)	5回押出後のメルトイインデックス		
		280°C	320°C	340°C
イルガフオス168 ^{a)} (登録商標:Irgafos)	0.100	9.8	43.8	80.3
サンドスタブP-EPQ ^{b)} (登録商標:Sandostab)	0.050	6.5	24.1	62.1
化合物110	0.015	8.3	19.3	23.4
イルガフオス168 ^{a)} 化合物110	0.045 0.005	7.5	20.4	26.5
サンドスタブP-EPQ ^{b)} 化合物110	0.045 0.005	6.0	17.3	30.7

20

30

40

脚注a)及びb)は、表12の下部参照。

【0287】

実施例69：ポリエーテル／ポリウレタンソフトフォームの調製並びにその安定化

本発明の安定剤の正確な470 mgを、抗酸化剤非含有のポリエーテル／ポリオールである、ルプラノール（Lupranol）（登録商標）2045（一級ヒドロキシル基を

50

有する三官能性ポリエーテル / ポリオール ; ヒドロキシル価 3.5 mg KOH / g , 水分含量 0.1% 未満 , 酸価 0.1 mg KOH / g 未満) 1.57 g 中に溶解した。テコスタブ (T e c o s t a b) (登録商標) (ゴールドシュミット (G o l d s c h m i d t) 社 , ドイツ国により供給されるポリシリコン) 1.74 g 、ジアザビシクロオクタン (アミン触媒) 0.48 g 及び水 0.8 g からなる溶液 1.0.24 g を添加し、そして反応混合物を、100 rpm にて 60 秒間激しく攪拌した。上記ポリオール 2.9 g 中のオクタン酸スズ (触媒) 0.32 g の溶液 3.2 g を添加し、そして反応混合物を再度、100 rpm にて 60 秒間激しく攪拌した。激しく攪拌しながら、イソシアネート (B A S F 社により供給されるルプラナット (L u p r a n a t) (登録商標) T 80 ; トルイレン - 2 , 4 - 及びトルイレン - 2 , 6 - ジイソシアネート混合物) 9.8 g をその後直ちに添加し、そして 6 秒後、該混合物を、並べた成形型枠に注ぎ入れ、そしてフォームブロックに発泡する間、発熱温度を測定した。フォームブロックを、5 にて気候チャンバ内で 24 時間冷却し、そして保存した。2 cm スライスを該ブロックの中央から切除し、そして穴あけ道具を用いて円形の (円柱形の) 試験試料をそこから切除した。試料を、室温にて空気の存在下に試験チューブ内にて、及び前加熱したアルミニウム保護された (a l u - b l o c k) サーモスタッフ内にて 200 にて 30 分間エージングした (動的加熱試験) 。これら試験試料の黄変を、 A S T M D - 1 9 2 5 - 7 7 に従う黄色度指数 (Y I) として決定した。低 Y I 値は試料の僅かな変色を示し、高 Y I 値は試料の重大な変色を示す。結果を表 4 及び 5 に概略する。

表 4 :

【表 4 】

10

20

30

例	安定剤の濃度 (質量%)	YI 室温	YI 200°C
69a ^{j)}	—	1.1	69.2
69b ^{k)}	0.15 % 化合物 109 0.15 % イルガノックス 5057 ^{c)} (登録商標: Irganox)	-0.9	1.9
69c ^{k)}	0.15 % 化合物 116 0.15 % イルガノックス 5057 ^{c)}	-0.9	1.8
69d ^{k)}	0.15 % 化合物 119 0.15 % イルガノックス 5057 ^{c)}	-1.0	1.9

表 5 :

【表5】

例	安定剤の濃度 (質量%)	YI 室温	YI 200°C
69e ^{j)}	—	1.0	69.3
69f ^{k)}	0.10 % 化合物 109 0.10 % イルガノックス5057 ^{c)} 0.10 % イルガノックス1135 ^{d)} (登録商標: Irganox)	-1.0	2.1
69g ^{k)}	0.10 % 化合物 116 0.10 % イルガノックス5057 ^{c)} 0.10 % イルガノックス1135 ^{d)}	-0.9	1.9
69h ^{k)}	0.10 % 化合物 119 0.10 % イルガノックス5057 ^{c)} 0.10 % イルガノックス1135 ^{d)}	-1.0	2.0

脚注 c)、 d)、 i) 及び k) は、表 12 の下部参照。

10

20

【0288】

実施例 70 : 300 にて加工されたポリプロピレン纖維の安定化

2.16 kg 下、230 にて DIN 53735 に従い測定された 12.0 g / dm² のメルトイントンデックスを有するポリプロピレン粉体 (ポリチム (Polychim) S.A. , フランス国からの B10FB (登録商標)) 2.0 kg を、ステアリン酸カルシウム 0.05 % 及び表 6 及び 7 に示される安定剤とともに、高速ミキサー内で 2 分間均質化した。この混合物を、20 mm のバレル径及び 400 mm の長さ、以下の温度 : 200 、 220 及び 220 に設定した 3 つの加熱ゾーンを有する押出機内で、1 分間当たり 60 回転にて押出した。押出物を、冷却のために水浴に通し、そしてその後顆粒化した。該顆粒を加工してマルチフィラメント纖維を得た。該加工は、溶融ポンプ及び 37 の孔を有する紡糸ヘッド付きの一軸スクリュー押出機を用いて行った。最大加工温度は 300 であった。

30

【0289】

こうして得られた未延伸の纖維の一部を 230 にて 6 分間プレスして、2 mm 厚のシートを形成した。該シートのメルトイントンデックス (MFI, メルトフローインデックス) を、230 及び 2.16 kg にて DIN 53735 に従い測定した。メルトイントンデックスの大きな上昇は重大な鎖分解を示し、そしてこのことは殆ど安定化されていないことを示す。結果を表 6 にまとめる。

【0290】

こうして得られた未延伸の纖維の他の部分を、潤滑剤 (リマノール (Limanol) (登録商標) P25, Schill und Seilacher, Boblingen, ドイツ国) を用いて処理し、そして予備延伸にかけた。この予備延伸により、纖維ストランドは 416 g / 90 m の線密度を有した。このことは、纖維ストランド 90 m の長さが 416 g の質量を有していることを意味する。さらなる操作において、該纖維ストランドを、延伸機を用いて 3.2 倍だけ 120 にて再度延伸した。これにより纖維ストランドは 130 g / 90 m の線密度を有した。

40

【0291】

纖維ストランドの一部を使用して編みチューブを製造した。該編みチューブの黄色度指数 (YI₁) を、ASTM D 1925-77 に従い決定した。低 YI₁ 値は試料の僅かな変色を示し、高 YI₁ 値は試料の重大な変色を示す。結果を表 7 にまとめる。該編みチ

50

ユーブを、AATCC 164に従い48時間、40にて4ないし6ppmの二酸化窒素(NO_2)の存在下及び87%の相対湿度において曝露した。この曝露した編みチューブの黄色度指数(YI_2)をASTM D 1925-77に従い決定した。低 YI_2 値は試料の僅かな変色を示し、高 YI_2 値は試料の重大な変色を示す。結果を表6にまとめる。

【0292】

繊維ストランドの別の部分を用いて、100にてオープンエージング試験を行った。該試験において、測定は、試験条件下で該繊維ストランドを引裂くのに要した時間の日数で行った。繊維ストランドが引裂かれる前の期間が長いほど、安定化がより良好である。結果を表7にまとめる。

【0293】

未延伸の繊維の別の部分を、230にて6分間プレスして、0.10mm厚を有する薄フィルムを形成した。該フィルムを、DIN 53387に従いキセノン試験にかけた。該試験において、該フィルムを、0.25のカルボニル指数が1760ないし1680⁻¹の範囲の波長において観察されるまでキセノン1200曝露装置内で曝露した。数値がより大きいほど、安定化がより良好である。結果を表7にまとめる。

表6:

【表6】

例	安定剤	紡糸後の YI_1	NO_2 曝露後の YI_2	紡糸後のMFI
70a ^{j)}	—	0.3	1.3	108.0
70b ^{k)}	0.100% 化合物124 0.050% チヌビン622 ^{e)} (登録商標:Tinuvin)	1.3	4.2	32.1
70c ^{k)}	0.100% 化合物124 0.050% チマソルブ944 ^{j)} (登録商標:Chimassorb)	1.4	4.2	32.2
70d ^{k)}	0.100% 化合物124 0.050% チマソルブ119 ^{g)} (登録商標:Chimassorb)	1.3	4.1	32.1
70e ^{k)}	0.075% 化合物124 0.050% チヌビン622 ^{e)} 0.075% イルガフォス168 ^{a)}	0.9	4.0	32.2
70f ^{k)}	0.075% 化合物124 0.050% チマソルブ944 ^{j)} 0.075% イルガフォス168 ^{a)}	1.3	4.2	32.1
70g ^{k)}	0.075% 化合物124 0.050% チマソルブ944 ^{j)} 0.075% イルガフォス38 ^{h)} (登録商標: Irgafos)	1.3	4.2	32.3
70h ^{k)}	0.075% 化合物124 0.050% チマソルブ119 ^{g)} 0.075% イルガフォス168 ^{a)}	1.3	4.3	32.1

脚注a)、e)、f)、g)、h)、i)及びk)は、表12の下部参照。

表7:

10

20

30

40

【表7】

例	安定剤	オープン エージング (日)	キセノン 試験 (時間)
70a ^{j)}	—	1	198
70c ^{k)}	0.100 % 化合物 124 0.050 % チマソルブ944 ^{j)}	38	1360
70d ^{k)}	0.100 % 化合物 124 0.050 % チマソルブ119 ^{g)}	39	1410
70f ^{k)}	0.075 % 化合物 124 0.050 % チマソルブ944 ^{j)} 0.075 % イルガフォス168 ^{a)}	39	1370
70g ^{k)}	0.075 % 化合物 124 0.050 % チマソルブ944 ^{j)} 0.075 % イルガフォス38 ^{h)}	39	1370
70h ^{k)}	0.075 % 化合物 124 0.050 % チマソルブ119 ^{g)} 0.075 % イルガフォス168 ^{a)}	39	1420

脚注 a)、 f)、 g)、 h)、 i) 及び k) は、表12の下部参照。

20

【0294】

実施例71：回転成形プロセスによるポリオレフィン中空製品の調製

ヘキセンと共に重合した低密度ポリエチレン (P E - L L D) である、6.5 g / 10分のメルトフローインデックス及び0.935 g / cm³の密度を有するクオンタム (Qu antum) (登録商標) ペトロセン (P etrothene) (登録商標) G A - 635 - 661型の100部を、24:1比のマドック (M addock) 型のL/Dスクリュー付きのサペリアー (S uperior) / MPM押出機内で232、1分間当たり100回転にて、チマソルブ (C himassorb) (登録商標) 944 [式については表12の後の脚注f] を参照。] 0.170部、ステアリン酸亜鉛0.050部及び表8及び9に記載の安定剤と混合した。ポリマーをその後粉碎した。ポリマーの粒径は150ないし500 μmであった。粉碎により得られたより大きな表面の粒子ほど、熱をより急速に吸収し得、このことはより低いエネルギー消費につながる。

30

【0295】

かなり大きな三次元構造の固体の製造を許容する実際の回転成形プロセス (rotomolding process) 又は回転成形プロセス (rotational molding process) は、クラムシェル (Clamshell) 型の回転成形機 F S P M 20 内で行った。該機械においては、アームに取り付けられ及びプラスチック試料が充填されるアルミニウム成形型枠を、316まで5分間以上、又は329まで6分間以上、熱風の循環を有するガスバーナーにより加熱し、そしてその後、特定の時間の間、該温度にて維持した (表9及び10参照。)。その後オープンを開き、そして成形型枠を、最初に空気循環により7分間、その後に水を用いた噴霧により7分間、そして最終的に空気循環によりさらに2分間冷却した。完全な加熱及び冷却プロセス間に、一方に対して直角となるような2つの軸に取り付けた成形型枠を、主軸の速度を1分間当たり6回転に及び回転比を4.5:1に維持して、回転させた。冷却後、成形型枠の蓋を開け、そして得られた中空製品を取り出した。成形品の外側の黄色度指数 (Y I) を、ASTM D 1925-70に従い決定した。低Y I値は試料の僅かな変色を示し、高Y I値は試料の強い変色を示す。変色が僅かであるほど、安定剤の効果がより大きい。結果を表8及び9に概略する。

40

表8: 316における回転成形

【表8】

例	安定剤	黄色度指数	
		8分後	10分後
例 71a ^{j)}	0.05 % イルガノックス1010 ^{j)} (登録商標: Irganox) 0.10 % イルガフォス168 ^{a)}	6.4	18.0
例 71b ^{k)}	0.02 % 化合物 125 0.08 % イルガフォス168 ^{a)}	4.9	5.8

10

表9: 329における回転成形

【表9】

例	安定剤	黄色度指数	
		6分後	8分後
例 71c ^{j)}	0.05 % イルガノックス1010 ^{j)} 0.10 % イルガフォス168 ^{a)}	4.0	16.7
例 71d ^{k)}	0.02 % 化合物 125 0.08 % イルガフォス168 ^{a)}	4.1	7.2

20

脚注 a) 、 i) 、 k) 及び l) は、表12の下部参照。

【0296】

実施例72: 水と永続的に接触するポリエチレンの安定化

ステアリン酸カルシウム0.10質量%、並びにイルガノックス(登録商標)1010(ペントエリトリトルテトラキス[3-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート])0.10質量%、イルガフォス(Irgafos)(登録商標)168(トリス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ホスフィット)0.05質量%及び化合物1200.05質量%を含む安定剤混合物を、反応容器から直接に取り出したポリエチレンポリマー(ホスタレン(Hostalene)(登録商標)CRP100; PE-HD)に乾式添加し、そして2分以内にパベンメイヤー(Pappenmaier)ミキサー内に入れた。

30

【0297】

シュワベンサン(Schwabenthan)の押出機内で、安定化したポリエチレンを均質化し、そして顆粒に加工した。水中での抽出試験のため、200mmと150mmと2mmの試験プレートをそれぞれ、テーブルプレスを用いて各々の配合の顆粒からプレスした。試験プレートの取り出しを容易にするため、プレスプロセスは2枚のアルミニウムホイルの間で行った。

40

【0298】

安定剤抽出試験は脱イオン水を用いて行った。最初に、1.5の最大温度幅にて、ヘラエウス(Heraeus)(ハナウ(Hanau), ドイツ国)の空気循環オーブン内で抽出容器の加熱を行った。水の沸点以下、例えば80での抽出試験のためにガラス容器を使用した。安定剤による水の過飽和の危険性のため、該試験に使用した液体量を、ポリマーおよそ70g当たりおよそ400mLに固定し、そして定期的に、すなわち試料を採取したときは常に、新鮮な水と取り替えた。

【0299】

50

試験プレートを、80にて50日間、上記の試験条件にかけた。抽出試験の終了時に、残留する安定剤含量及び試験プレートの酸化誘発時間を決定した。

【0300】

立体障害性フェノール、イルガノックス（登録商標）1010の残留含量を、自動試料採取器及びスペクトラ（Spectra）200型のUV/VIS検出器付きの、スペクトラ フィジックス（Spectra Physics）SP8800型のHPLC装置において内部標準を用いて決定した。ヌクレオシル（Nucleosil）C185 μ mにより充填したハイパークローム（Hyperchrome）125×4.6mm型のカラムを用いて、室温にてクロマトグラフィーを行った。注入容量は、1.5mL/分の流速にて14 μ Lであった。UV検出は270nmを採用した。

10

【0301】

TAインストゥメンツ（TA Instruments）（アルゼナウ（Alzenau），ドイツ国）の「デュポン・インストルメント 910 ディファレンシャルスキャニングカロリメータ（DuPont - Instrument 910 Differential Scanning Calorimeter）」を用いて、及び5ないし10mg量の試料を採取して決定した酸化誘発時間は、一定の熱応力（190 / O₂）での、ポリエチレン試料の完全な分解の開始までの時間（分）を記載した。酸化誘発時間が長いほど、ポリエチレンをより良好に安定化し、そして永続的に接触する抽出水に対してポリエチレンをより良好に安定させる。結果は、抽出媒体と永続的に接触するポリオレフィンの安定性が、安定剤として本発明に従う式（I）で表される化合物を含む場合に改善されるということを示した。

20

【0302】

実施例73：ポリカーボネートの安定化

真空乾燥オーブン（ジェネラルエレクトリック（General Electric）のレキサン（Lexan）（登録商標）115）内で120にて8時間乾燥したポリカーボネート粉体1.0kg及び表10に列挙した安定剤0.1ないし0.6g（0.01ないし0.06%）を、ヘンシェル（Henschel）ミキサー内で2分間混合した。該混合物をその後、最大280にてシュバベンサン（Schwabenthan）押出機にて押出した。ポリマーストリングをその後顆粒化した。射出成形機を用いて、2mm厚の層を有するプレートをその後、最大300にて、得られた顆粒より成形した。これらプレートをその後、135にて2000時間、空気循環オーブン内でエージングした。これらプレートの黄色度指数（YI）をその後、ASTM D1925-70に従い決定し、そして450nmにおける透過率を百分率にて決定した。低YI値はパターンの僅かな変色を示し、高YI値は試料の強い変色を示す。変色が僅かであるほど、安定剤の効果がより大きい。透過率が高いほど、安定剤の効果がより大きい。結果を表10及び11にまとめる。

30

表10：

【表 1 0】

例	安定剤	オープンエージング 前の黄色度指数	135°Cで2000時間の オープンエージング 後の黄色度指数
73a ^{j)}	—	4.3	25.5
73b ^{j)}	0.05 % イルガフオス168 ^{a)}	3.4	22.7
73c ^{k)}	0.01 % 化合物 102	3.4	16.5
73d ^{k)}	0.01 % 化合物 103	3.4	16.1
73e ^{k)}	0.05 % イルガフオス168 ^{a)} 0.01 % 化合物 102	3.4	15.4
73f ^{k)}	0.05 % イルガフオス168 ^{a)} 0.01 % 化合物 103	3.4	15.5

10

表 1 1 :

【表 1 1】

例	安定剤	オープンエージング 前の透過率 (%)	135°Cで2000時間の オープンエージング 後の透過率 (%)
73a ^{j)}	—	84.3	76.4
73b ^{j)}	0.05 % イルガフオス168 ^{a)}	84.5	77.8
73c ^{k)}	0.01 % 化合物 102	85.5	81.3
73d ^{k)}	0.01 % 化合物 103	85.6	81.4
73e ^{k)}	0.05 % イルガフオス168 ^{a)} 0.01 % 化合物 102	85.7	81.6
73f ^{k)}	0.05 % イルガフオス168 ^{a)} 0.01 % 化合物 103	85.7	81.8

20

脚注 a) 、 i) 及び k) は、表 1 2 の下部参照。

【0 3 0 3】

実施例 7 4 : ポリエステルの安定化

真空乾燥オープン(ヘキスト(Hoechst)のポリクリア(Polyclar) (登録商標)T 8 6)内で120にて12時間乾燥したポリエステル2.5kgを、表12に列挙した安定剤とともに入れ、そしてその後、ヘンシェルミキサー内で2時間混合した。該混合物をその後、最大275にてシュバベンサン押出機にて押出した。ポリマーストリングをその後顆粒化した。そして得られた顆粒を、真空乾燥オープン内でもう12時間乾燥した。2回の決定において、顆粒500mgを290まで10分以上加熱し、そして導電性にある純粋な酸素下、290にて1時間保存した。得られたガス状の分離生成物を水性の収集溶液に導き、そして該溶液の導電率(μS)を連続して測定した。低導電率は、分離生成物が僅かしか形成しなかったことを示し、高導電率は、非常に多くの分離生成物が精製したことを示す。導電率が低いほど、安定剤の効果がより大きい。結果を表12にまとめる。

30

表 1 2 :

40

【表 1 2】

例	安定剤	導電率(μS)
74a ^{j)}	—	49
74b ^{k)}	0.20 % 化合物 102	36

a) イルガフォス (Irgafos) (登録商標) 168 (チバ スペシャルティ ケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals Inc.)) は、トリス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ホスフィットである。 10

b) スタンドスタブ (Standostab) (登録商標) P-EPO (Clariant (クラリアント)) は、テトラキス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル) - 4,4'-ビフェニレンジホスホナイトである。

c) イルガノックス (Irganox) (登録商標) 5057 (チバ スペシャルティ ケミカルズ社) は、二級アミン系抗酸化剤であり、ジフェニルアミンとジイソブチレンとの反応により得られる、

a') ジフェニルアミン 3 % ;

b') 4-第三ブチルジフェニルアミン 14 % ;

c') 群

i) 4-第三オクチルジフェニルアミン、 20

ii) 4,4'-ジ-第三ブチルジフェニルアミン、

iii) 2,4,4'-トリス-第三ブチルジフェニルアミン、

の化合物 30 % ;

d') 群

i) 4-第三ブチル-4'-第三オクチルジフェニルアミン、

ii) o,o'-m,m'-又はp,p'-ジ-第三オクチルジフェニルアミン、

iii) 2,4-ジ-第三ブチル-4'-第三オクチルジフェニルアミン、

の化合物 29 % ;

e') 群

i) 4,4'-ジ-第三オクチルジフェニルアミン及び 30

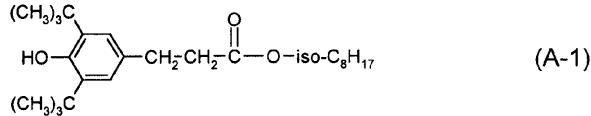
ii) 2,4-ジ-第三オクチル-4'-第三ブチルジフェニルアミン、

の化合物 24 %

からなる技術混合物である。

d) イルガノックス (登録商標) 1135 (チバ スペシャルティ ケミカルズ社) は、式 (A-1)

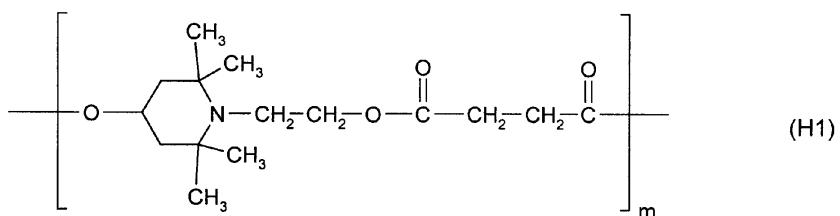
【化 156】



で表されるフェノール系抗酸化剤である。 40

e) チヌビン (Tinuvin) (登録商標) 622 (チバ スペシャルティ ケミカルズ社) は、平均分子量がおよそ 3000 である式 (H1)

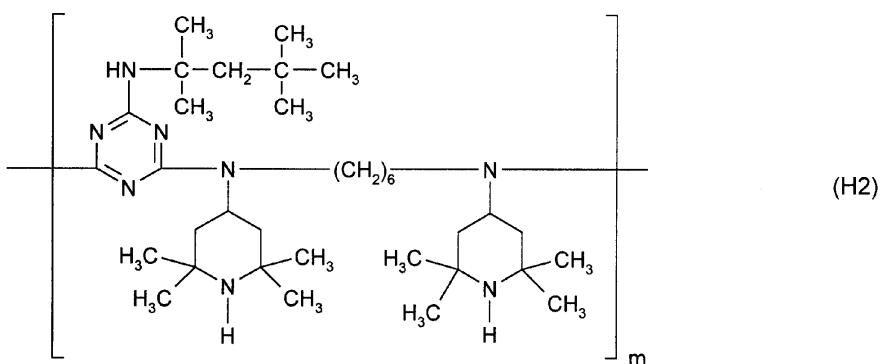
【化157】



で表される化合物である。

f) チマソルブ (Chimassorb) (登録商標) 944 (チバ スペシャルティ
ケミカルズ社) は、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)
ヘキサメチレンジアミン及び4-第三オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-
トリアジンから調製される直鎖状の又は環状の縮合生成物を示し、及び平均分子量がおよ
そ2500である式 (H2)

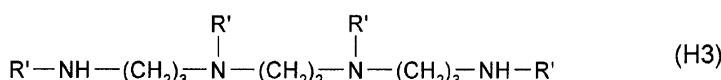
【化158】



で表される化合物である。

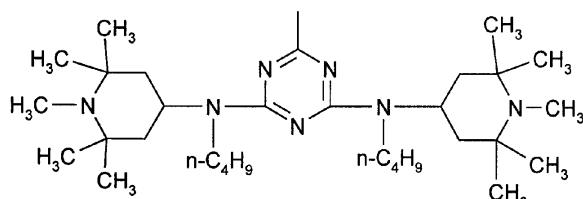
g) チマソルブ (登録商標) 119 (チバ スペシャルティ ケミカルズ社) は、2-クロロ-4,6-ジ(4-n-ブチルアミノ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)-1,3,5-トリアジン及び1,2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンから調製される縮合生成物を示し、及び式 (H3)

【化159】



(式中、R' は、

【化160】



を表わす。) で表される化合物である。

h) イルガフォス (登録商標) 38 (チバ スペシャルティ ケミカルズ社) は、式 (P-1)

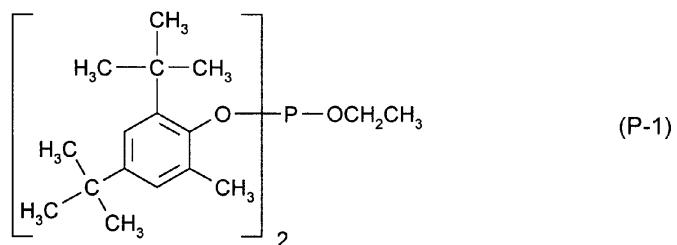
10

20

30

40

【化161】



で表される化合物である。

10

i) 比較例

k) 本発明の実施例

l) イルガノックス（登録商標）1010（チバ スペシャルティ ケミカルズ社）は、3 - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のベンタエリトリトールエステルを示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 7 C 317/24 (2006.01)	C 0 7 C 317/24
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00
C 0 8 L 23/00 (2006.01)	C 0 8 L 23/00
C 0 8 K 5/00 (2006.01)	C 0 8 K 5/00

(74)代理人 100109690

弁理士 小野塚 薫

(74)代理人 100131266

弁理士 高 昌宏

(72)発明者 ゲルスター, ミシェル

スイス国, シーエイチ - 4 1 0 2 ピンニンゲン, ウェインバーグストラーセ 2 9

(72)発明者 マーダー, ディートマル

ドイツ国, 6 1 4 4 0 オベルーセル, イン ダー アウ 1 7

(72)発明者 ロツツィンガー, ブルーノ

スイス国, 2 8 0 0 デレモント, ファウブルグ デス キャプシンス 8 1

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開昭48-037445 (JP, A)

国際公開第2003/082819 (WO, A1)

特開昭52-043850 (JP, A)

特公昭43-012003 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 6 9 / 6 1 8
 C 0 7 C 6 9 / 6 1 2
 C 0 7 C 6 9 / 7 3 6
 C 0 7 C 6 9 / 7 7 3
 C 0 7 C 2 0 5 / 4 2
 C 0 7 C 2 0 5 / 5 6
 C 0 7 C 2 3 3 / 1 1
 C 0 7 C 2 5 5 / 1 5
 C 0 7 C 2 5 5 / 2 3
 C 0 7 C 2 5 5 / 3 2
 C 0 7 C 3 1 7 / 2 4
 C 0 7 C 3 1 7 / 3 2
 C 0 7 C 3 1 7 / 4 4
 C 0 7 C 3 2 3 / 6 2
 C A p l u s (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)