



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 17 151 T2 2007.10.25

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 440 117 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 17 151.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP02/10995

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 785 142.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/031507

(86) PCT-Anmeldetag: 01.10.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 17.04.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.07.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 27.12.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 25.10.2007

(51) Int Cl.⁸: C08K 5/13 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08G 63/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

327944 P 09.10.2001 US

338253 P 06.12.2001 US

400158 P 01.08.2002 US

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339

München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(72) Erfinder:

STOLL, Klaus, D-79589 Binzen, DE; TINKL,
Michael, CH-5074 Eiken, CH; ANDREWS, Mark,
Stephen, New Fairfield, CT 06812, US; VOLDRICH,
Jan, CH-4056 Basel, CH; STAMP, B., Melissa, Bear,
DE 19701, US; REINICKER, Roger, Hockessin, DE
19707, US; ODORISIO, Angelo, Paul, Leonia, NJ
07605, US; FISCHER, Walter, CH-4153 Reinach,
CH; MÜLLER, Daniel, CH-4051 Basel, CH;
BERTHELON, Natacha, F-68128 Village Neuf, FR;
SIMON, Dirk, 67112 Mutterstadt, DE

(54) Bezeichnung: POLYESTER- UND POLYAMIDZUSAMMENSETZUNGEN MIT NIEDRIGEM RESTALDEHYDGEHALT

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Ein Gemisch aus einem Polyester, wie Poly(ethylenterephthalat) PET, oder einem Polyamid und einer geeigneten Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen, zeigt bei Schmelzverarbeitung einen niedrigeren Restaldehydgehalt als Polyester oder Polyamid allein bei ähnlicher Behandlung. Die Erfindung betrifft jeden Polyester oder jedes Polyamid, der/das bei der Herstellung von Fasern, Folien oder Formgegenständen, beispielsweise Flaschen oder Behältern, welche verwendet werden, um Verbrauchsmaterialien, beispielsweise Lebensmittel, Getränke und Wasser zu lagern, verwendet wird.

[0002] Acetaldehyd ist als ein Zersetzungsprodukt von Polyestern wie PET bekannt. Der Acetaldehyd verleiht dem in Flaschen abgefüllten Wasser, das in PET-Flaschen gelagert wird, einen unerwünschten Geschmack oder Aroma. Es ist ein lang angestrebter Gegenstand der Industrie gewesen, den Gehalt an Acetaldehyd zu verringern, welcher aus den PET-Flaschenwänden in das darin gelagerte Wasser oder andere Getränk dringt. Eine Vielzahl von Technik- oder Konstruktionsänderungen für Extruder, Spritzgießmaschinen für Vorformen und Flaschenherstellungsmaschinerie sind gemacht worden, um die Bildung von Acetaldehyd zu minimieren, wenn Poly(ethylenterephthalat) PET verarbeitet wird. Die Modifikation für die PET-Zusammensetzung selbst ist vorgenommen worden, um ihren Schmelzpunkt oder ihre Schmelzviskosität zu verringern, wodurch weniger schwerer thermischer oder mechanischer Schaden ermöglicht wird, wenn PET zu Vorformen oder Flaschen verarbeitet wird.

[0003] Aldehyde können in Polyamiden, beispielsweise Polyamid 6 und Polyamid 6,6, unter den Bedingungen thermischer Beanspruchung gebildet werden. Diese Aldehyde initiieren eine Reihe von Vorgängen, die zu unerwünschter Vergilbung und einer Verringerung der mechanischen Eigenschaften führen.

[0004] US 4,361,681 lehrt, daß Polyester, die Anhydrid-Endgruppenschutzmittel enthalten, eine verringerte Acetaldehyderzeugungsrate haben.

[0005] US 5,459,224 offenbart Polyester mit 4-Oxybenzyliden-Endgruppenschutzmitteln, um verbesserte Verwitterbarkeit und Photostabilität zu verleihen, aber die Entwicklung von Acetaldehyd wird nicht erwähnt. Jedoch wird angegeben, daß diese Polyester für Lebensmittel- und Getränkeverpackungen geeignet sind.

[0006] Polyester können durch eine Vielzahl von Wegen, die in der Technik bekannt sind, unter Verwendung einer Vielzahl von Katalysatorsystemen synthetisiert werden.

[0007] EP-A-0 826 713 lehrt, daß niedrigere Gehalte an Acetaldehyd während der Copolymerisation von PET auftreten, wenn ein Phosphit wie Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritolphosphit während der Polymerisation vorliegt.

[0008] US 4,837,115; US 5,258,233; US 5,266,413; US 5,340,884; US 5,648,032; US 5,650,469; WO-A-93/20147; WO-A-93/23474; WO-A-98/07786 und WO-A-98/39388 lehren die Verwendung von Polyamiden als ein Mittel zur Verringerung der Konzentration von Acetaldehyd, vermutlich über eine Schiff'sche-Basen-Reaktion mit dem Aldehyd, die in Gegenwart von Wasser reversibel ist.

[0009] EP-A-0 191 701 beschreibt biaxial orientierte Behälter mit ausgezeichneten Barriereeigenschaften, wobei dieser Behälter eine Mischung aus einem Poly(ethylenterephthalat)harz und einem Ethylenvinylalkohol-copolymerharz umfaßt. Dieses Dokument ist auf verbesserte Gasbarriereeigenschaften gerichtet und sagt nichts über eine Verringerung des Acetaldehydgehalts.

[0010] JP Sho 62-257959 beschreibt biaxial gestreckte Behälter aus synthetischem Harz, bestehend aus Poly(ethylenterephthalat), gemischt mit einem Copolymer eines Polyamids oder gemischt mit Ethylen-vinylalkohol bei einer Gewichtsfraktion von 0,1 bis 15 Prozent. Die Beispiele sind auf ein einzelnes EVOH-Polymer (EVEL G110, Kuraray Co.) beschränkt. Es wird gelehrt, daß ein niedrigerer Gehalt an Acetaldehyd auftritt, wenn das EVOH-Polymer vorliegt.

[0011] EP-A-0 714 832 lehrt ein Verfahren zur Herstellung eines Behälters, umfassend Poly(ethylenterephthalat), Polycarbonat oder PEN-Polyester, mit einem Additiv in der Flaschenwand, das Acetaldehyd bindet. Das Additiv wird im allgemeinen als ein Polyamid beschrieben.

[0012] US 5,656,221 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyester mit verringelter Acetaldehydkonzentration unter Verwendung bestimmter Katalysatoren oder Inertgasbedingungen oder durch Zugabe einer

Amidverbindung. Diese umfassen kommerzielle Polyamide oder langkettige aliphatische Amidverbindungen.

[0013] US 5,856,385 lehrt die Verwendung von Polyamid oder Amid-Wachs zur Verringerung des Gehalts an Acetaldehyd, der auftritt, wenn Sorbitol-basierendes Klärmittel in Polyolefinen erhitzt wird.

[0014] US 4,873,279 offenbart eine Zusammensetzung, umfassend ein Copolyester-carbonatharz, ein Polyesterharz und eine geringe Menge eines Gemisches aus einem Polyol und mindestens einem Epoxid.

[0015] US 4,394,470 offenbart eine Polyethylenterephthalat-Formzusammensetzung mit einem Karamell-farbstoff. Der Karamellfarbstoff kann *in situ* aus einem Mono- oder Disaccharid gebildet worden sein.

[0016] US 5.681,879 offenbart eine flammhemmende Polyesterzusammensetzung, umfassend ein Polyesterharz, einen mehrwertigen Alkohol mit nicht weniger als 3 Hydroxylgruppen, einen anorganischen Flammhemmer und einen Flammhemmer auf Halogenbasis.

[0017] WO-A-00/66659 offenbart Formzusammensetzungen, umfassend PET und mehrwertige Alkoholadditive für die Verringerung der Acetaldehydbildung.

[0018] WO-A-01/00724 offenbart die Verwendung von Polyolen für die Verringerung der Acetaldehydbildung in extrudierten Produkten von PET.

[0019] WO-A 01/30899 offenbart die Verwendung von Quarzstaub für eine geringfügige Verringerung der Bildung von Acetaldehyd in geformten Vorformen aus PET.

[0020] US 6,274,212 lehrt die Verwendung von verschiedenen organischen Verbindungen für die Verringerung der Acetaldehydbildung.

[0021] Trotz der Versuche für eine Lösung zur Verringerung der Aldehydverunreinigungen in PET-Wasserflaschen besteht nach wie vor die Notwendigkeit nach effektiveren Lösungen.

[0022] Die vorliegende Erfindung ist für jeden Polyester oder jedes Polyamid nützlich, wo Aldehydverbindungen, beispielsweise Acetaldehyd, gebildet oder während der Wärmeverarbeitung des Polyesters oder Polyamids entwickelt werden. Das Wärmeverarbeiten von Polyester oder Polyamid umfaßt die Synthese davon, Wärmeeinwirkung während der Festkörperpolymerisation (SSP), jeglichen Spritzgießens, Spritzblasens oder Streckblasens, das bei der Herstellung von Vorformen, Rohlingen oder Flaschen und Behältern verwendet wird, oder Extrusion von Folien oder Schmelzspinnen von Fasern oder während jeglichen Wärmeverarbeitens von Polyester oder Polyamid über ihrer Glasübergangstemperatur und unter ihrer Zersetzungstemperatur.

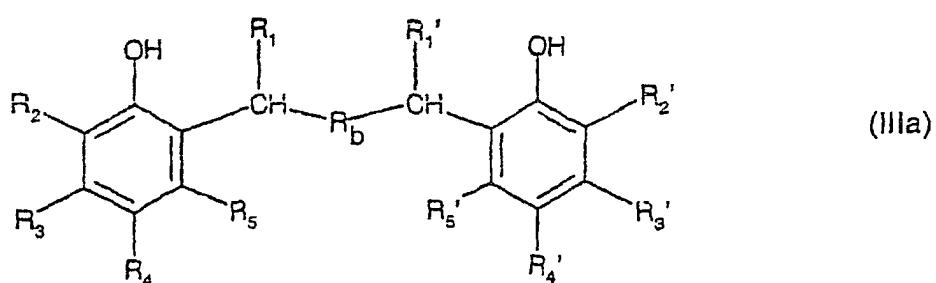
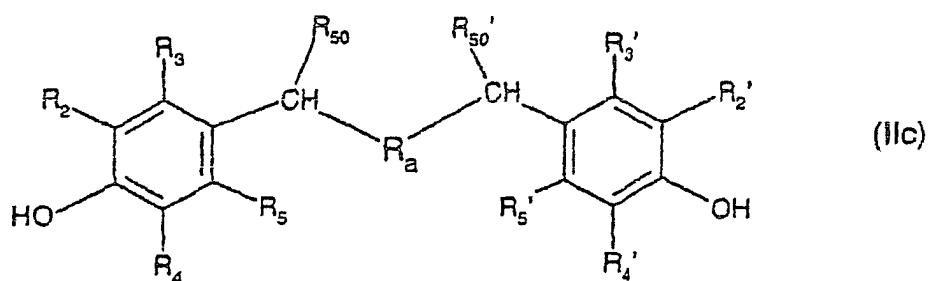
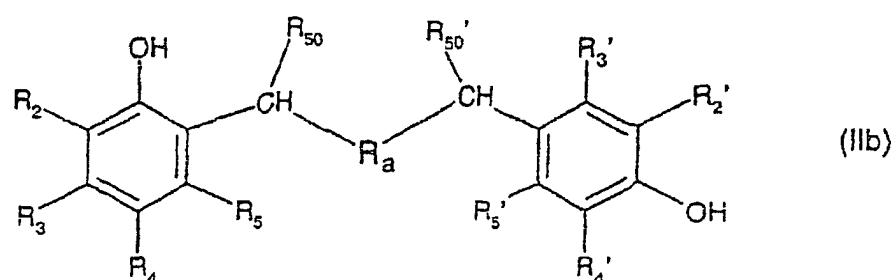
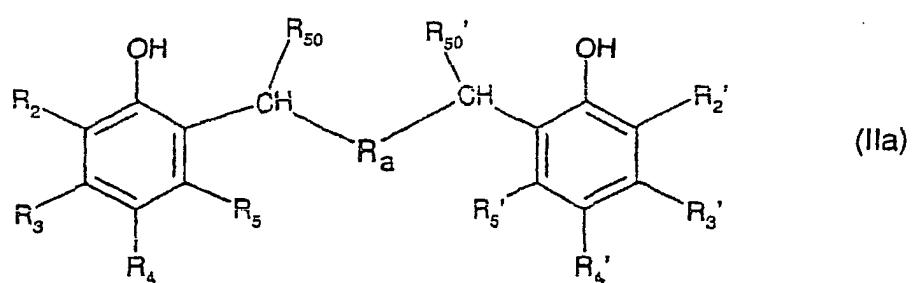
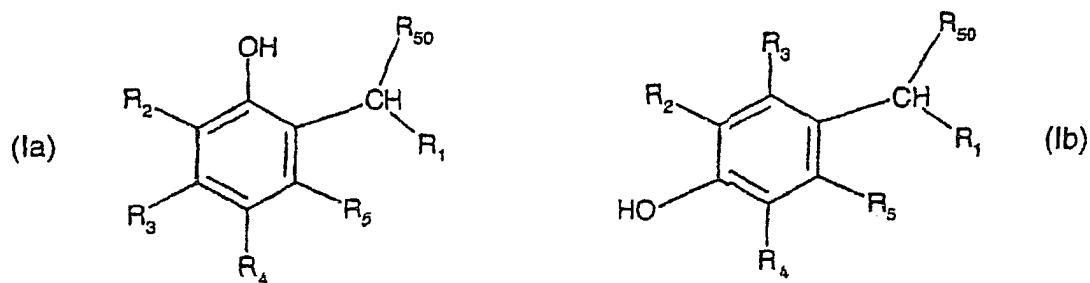
[0023] Die vorliegende Erfindung stellt eine geringere Menge an Verunreinigungen (d. h. Aldehyden) in PET-Wasserflaschen bereit, wodurch verbesserter Geschmack oder Aroma in in Flaschen abgefülltem Wasser oder anderen in Flaschen abgefüllten Getränken in den PET-Behältern bereitgestellt wird. Die Verringerung der Menge an Acetaldehyd ist in dieser Hinsicht stark vorteilhaft.

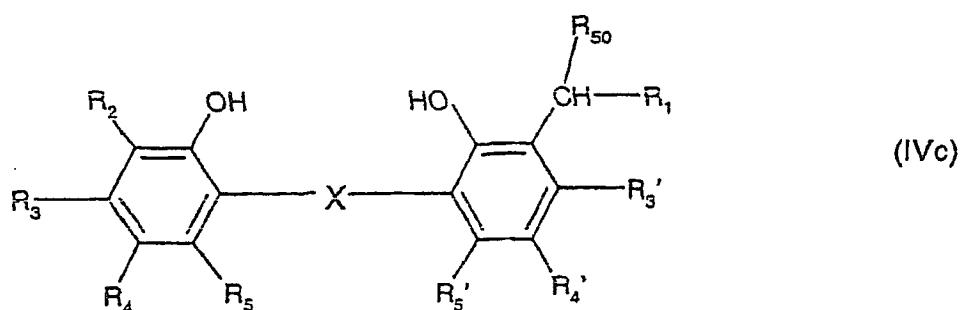
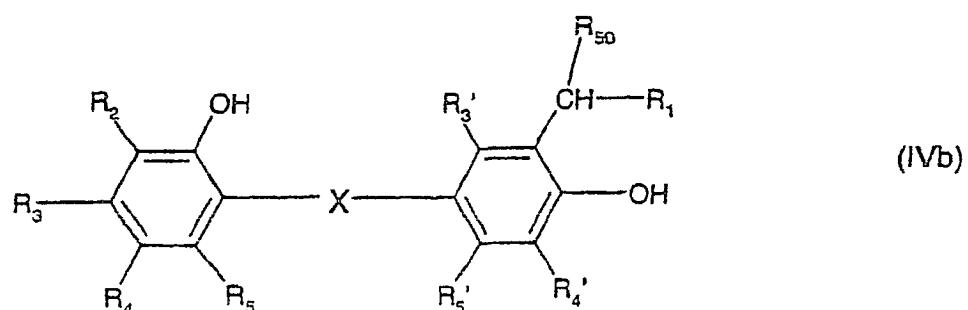
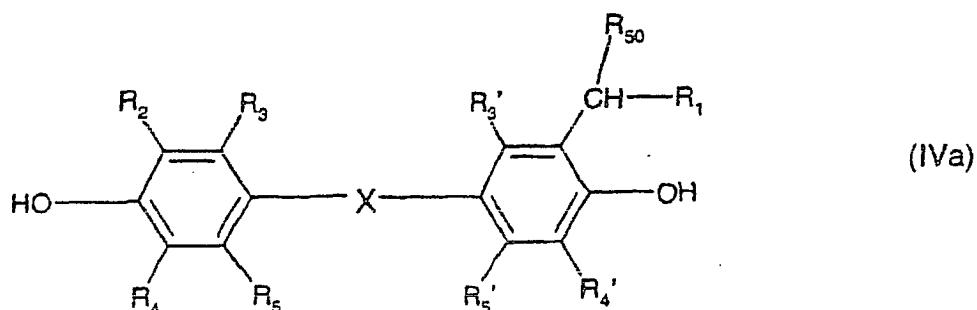
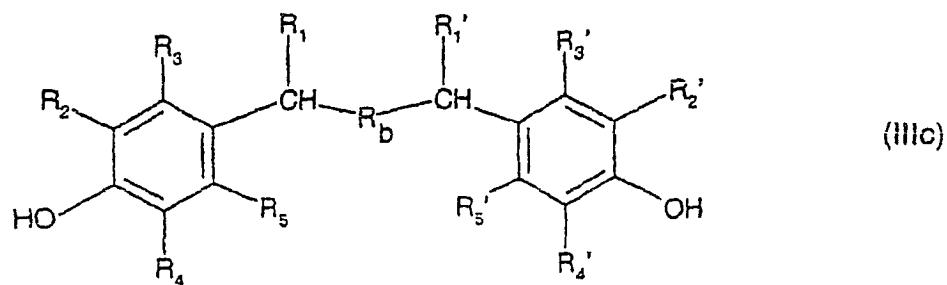
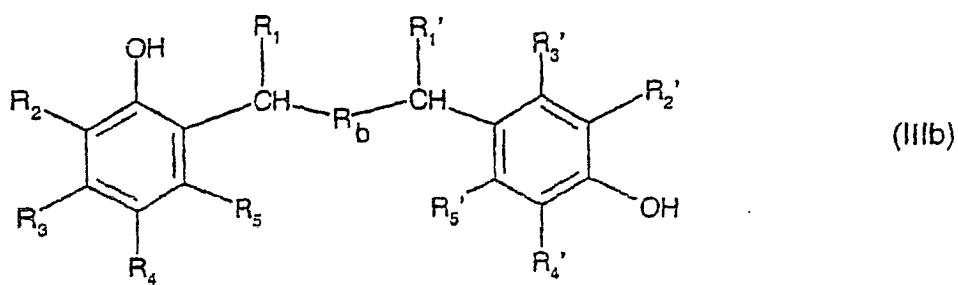
[0024] Außerdem verleihen die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung den PET-Flaschen keine inakzeptable Farbe oder Trübung. „Trübung“ ist eine unerwünschte, wahrnehmbare Vergrauungswirkung.

[0025] Die vorliegende Erfindung ist auf eine Zusammensetzung gerichtet, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens der Zusammensetzung, umfassend

(a) einen Polyester oder ein Polyamid, und

(b) eine effektive stabilisierende Menge mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc) (IVa), (IVb) und (IVc)

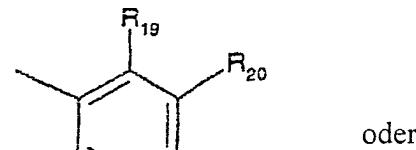




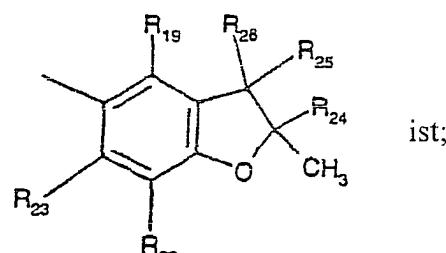
worin

R_1 Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes C_1 - C_8 -Cycloalkyl; Naphthyl, Phenanthryl, Anthryl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl,

Naphtho[2,3-b]thienyl, Thianthrenyl, Furyl, Benzofuryl, Isobenzofuryl, Dibenzo-furyl, Xanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridinyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyl, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyl, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalinyl, Chinazolinyl, Cinnolinyl, Pteridinyl, Carbazolyl, β -Carbolinyl, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Biphenyl, Terphenyl, Fluorenyl oder Phenoxazinyl ist, wobei jedes unsubstituiert oder durch Fluor, Hydroxy, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio, Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino, Phenyl, Benzyl, Benzoyl oder durch Benzyloxy substituiert ist, oder R_1 ein Rest der Formel



oder



ist;

R_2 , R_3 , R_4 und R_5 jeweils unabhängig Wasserstoff, Fluor, Hydroxy, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_1 - C_{25} -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkenyl, unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl- oder -Alkenyl-substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkyl-amino, Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino, C_1 - C_{25} -Alkanoyloxy, C_1 - C_{25} -Alkanoylamino, C_3 - C_{25} -Alkanoyloxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; $-(CH_2)_p-C(O)OR_8$, C_6 - C_9 -Cycloalkylcarbonyloxy, Benzyloxy oder C_1 - C_{12} -Alkyl-substituiertes Benzyloxy sind, oder nachbarständige Reste R_2 und R_3 oder R_3 und R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzenring bilden, oder R_2 und R_4 jeweils $-(CH_2)_p-COR_9$ oder $-(CH_2)_q-OH$ sein können, oder R_2 und R_4 jeweils $-CH(R_1)R_{50}$ sein können;

R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 und R'_5 unabhängig wie für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 bzw. R_5 definiert sind;

R_a C_1 - C_{18} -Alkylen; C_2 - C_{18} -Alkylen, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_{14}$ unterbrochen ist, ist; oder R_a C_2 - C_{20} -Alkyldien, C_7 - C_{20} -Phenylalkyldien, C_5 - C_8 -Cycloalkylen, C_7 - C_8 -Bicycloalkylen, Phenylen oder Naphthylene ist, jeweils unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl oder durch Fluor substituiert; oder $-R_6-Y-R_7$ ist; R_b $-NR_{53}$, C_1 - C_{25} -Alkylenendiimino, C_1 - C_{25} -Alkyltriimino, C_1 - C_{25} -Alkylentetraimino oder C_5 - C_8 -Cycloalkylen-diimino ist;

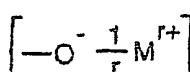
X wie für R_a definiert ist oder eine direkte Bindung, $-CR_1R_2-$, $-O-$, $-NR_{10}-$ oder $-S-$ ist, oder X Phenylen ist, das durch R_2 , R_3 , R_4 und R_5 substituiert ist, oder X Alkylen ist, das durch $-CF_3$, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl substituiert ist, oder X ein C_5 - C_8 -Cycloalkylenring ist, unsubstituiert oder durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert;

Y eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel oder $-NR_{10}-$ ist;

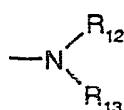
R_6 und R_7 jeweils unabhängig voneinander Phenylen oder Naphthylene sind, jeweils unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert;

R C_1 - C_{25} -Alkyl ist

R_9 Hydroxy,



C_1 - C_{18} -Alkoxy oder



ist;

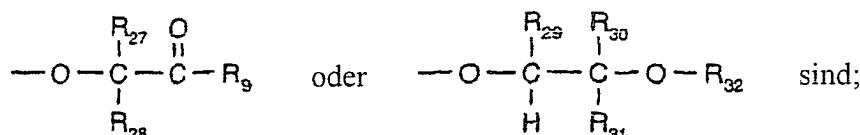
R_{10} Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_{25} -Alkyl oder das Alkyl, das unsubstituiert oder durch $-OH$, $-OR_8$, $-NH(R_8)$ oder $-N(R_8)_2$ substituiert ist; C_2 - C_{25} -Alkyl, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder ein dendrimerer; oligomerer oder polymerer C_4 - C_{100} -Kohlenwasserstoffrest ist;

R_{12} und R_{13} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl sind;

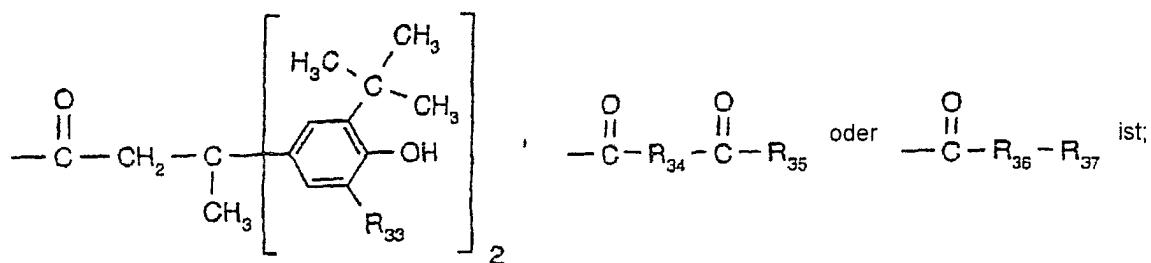
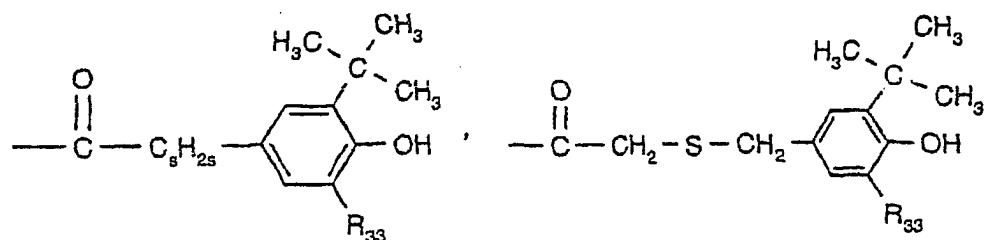
R_{14} Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl ist;

R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} jeweils unabhängig Wasserstoff, Cyano, Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Fluor, Chlor, Hydroxy, C_1 - C_{25} -Alkyl; C_2 - C_{25} -Alkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ un-

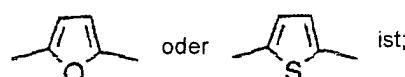
terbrochen ist; C₁-C₂₅-Alkoxy; C₂-C₂₅-Alkoxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₂₅-Alkanoyl, C₁-C₂₅-Alkanoyloxy, C₁-C₂₅-Alkanoylamino; C₁-C₂₅-Alkylothio, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₇-C₉-Phenylalkoxy, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenoxy; unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₅-C₈-Cycloalkoxy; C₃-C₂₅-Alkanoyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₁-C₂₅-Alkanoylcarbonyl; C₃-C₂₅-Alkanoylcarbonyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₃-C₂₅-Alkylaminocarbonyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; Di-C₁-C₂₅-alkylaminocarbonyl; Di-C₃-C₂₅-alkylaminocarbonyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₁-C₂₅-Alkanoyloxy; C₃-C₂₅-Alkanoyloxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₁-C₂₅-Alkanoylamino, C₆-C₉-Cycloalkylcarbonyl, C₆-C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyl oder C₁-C₁₂-Alkyl-substituiertes Benzoyl; Benzoyloxy oder C₁-C₁₂-Alkyl-substituiertes Benzoyloxy;



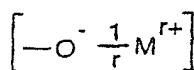
R₂₄ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl ist;
 R₂₅ und R₂₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl sind, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R₂₅ und R₂₆ Wasserstoff ist;
 R₂₇ und R₂₈ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl sind;
 R₂₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist;
 R₃₀ Wasserstoff, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl; C₁-C₂₅-Alkyl; C₂-C₂₅-Alkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₇-C₉-Phenylalkyl, das unsubstituiert oder an dem Phenylrest durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist; oder C₇-C₂₅-Phenylalkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist und unsubstituiert oder an dem Phenylrest durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist, ist;
 R₃₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist;
 R₃₂ Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkanoyl; C₃-C₂₅-Alkanoyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₂-C₂₅-Alkanoyl, das durch eine Di(C₁-C₆-alkyl)phosphonatgruppe substituiert ist; C₆-C₉-Cycloalkylcarbonyl, Thenoyl, Furoyl, Benzoyl oder C₁-C₁₂-Alkyl-substituiertes Benzoyl,



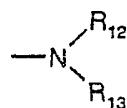
R₃₃ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl ist;
 R₃₄ eine direkte Bindung, C₁-C₁₈-Alkylen; C₂-C₁₈-Alkylen, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₂-C₂₀-Alkylen, C₇-C₂₀-Phenylalkylen, C₅-C₈-Cycloalkylen, C₇-C₈-Bicycloalkylen, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyle,



R₃₅ Hydroxy,

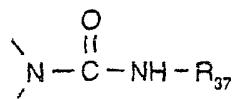


C₁-C₁₈-Alkoxy oder



ist;

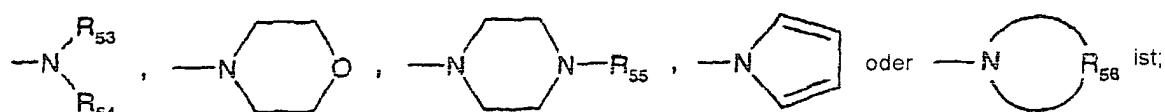
R₃₆ Sauerstoff, -NH- oder



ist;

R₃₇ C₁-C₁₈-Alkyl oder Phenyl ist;

R₅₀ -OR₅₁, -O-C(O)-R₅₁, -SR₅₂, -S(O)R₅₂, -S(O)₂R₅₂, -N(H)R₅₃, Pyrrolino, Pyrrolidino,



R₅₀' unabhängig wie für R₅₀ definiert ist;

R₅₁ C₁-C₂₅-Alkyl, das unsubstituiert oder durch -OH, -OR₈, -NH(R₈) oder -N(R₈)₂ substituiert ist; C₂-C₂₅-Alkyl, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl ist; R₅₂ C₁-C₂₅-Alkyl, das unsubstituiert oder durch -OH, -OR₈, -NH(R₈) oder -N(R₈)₂ substituiert ist; C₂-C₂₅-Alkyl, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl ist;

R₅₃ und R₅₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy; C₁-C₂₅-Alkyl, das unsubstituiert oder durch -OH, -OR₈, -NH(R₈) oder -N(R₈)₂ substituiert ist; C₂-C₂₅-Alkyl, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; oder ein dendrimerer, oligomerer oder polymerer C₄-C₁₀₀-Kohlenwasserstoffrest sind;

R₅₅ C₁-C₂₅-Alkyl; C₂-C₂₅-Alkyl, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl ist;

R₅₆ unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₂-C₁₂-Alkylen ist;

M ein r-wertiges Metallkation ist;

p 0, 1 oder 2 ist;

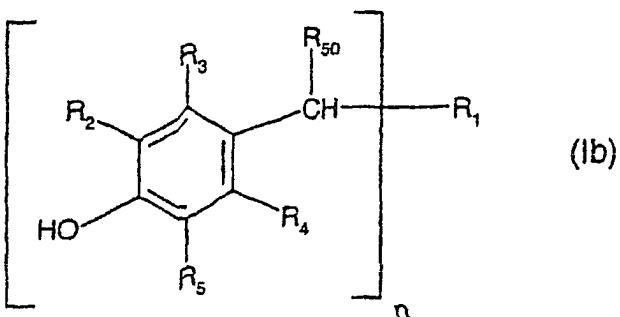
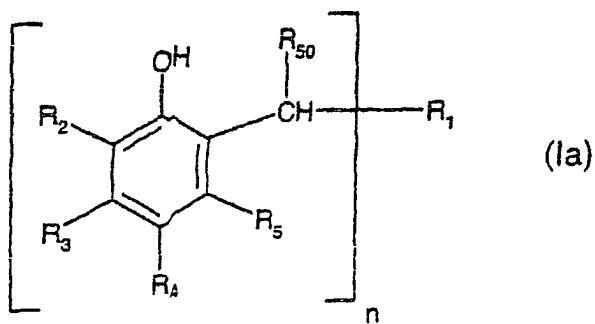
q 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist;

r 1, 2 oder 3 ist und

s 0, 1 oder 2 ist.

[0026] Von Interesse ist eine Zusammensetzung, worin Komponente (b) eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb) und (IIc).

[0027] Ebenso von Interesse ist eine Zusammensetzung, worin Komponente (a) ein Polyester oder ein Polyamid ist, und Komponente (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formel (Ia) und Formel (Ib)

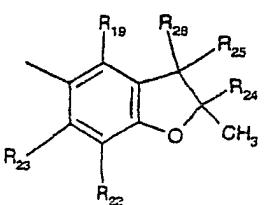
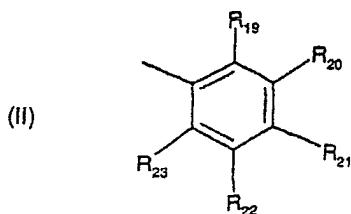


worin

n 1 oder 2 ist, und

wenn n 1 ist,

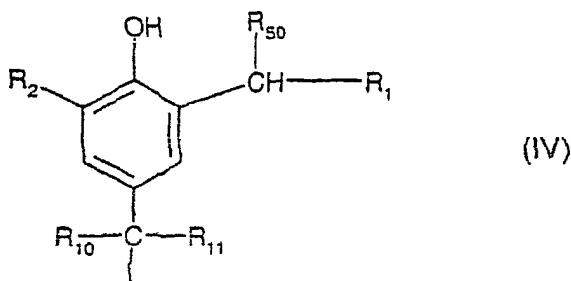
R₁, Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; Naphthyl, Phenanthryl, Anthryl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphtho[2,3-b]thienyl, Thianthrenyl, Furyl, Benzofuryl, Isobenzofuryl, Dibenzofuryl, Xanthenyl, Phenoxythienyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyl, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyl, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxaliny, Chinazolinyl, Cinnolinyl, Pteridinyl, Carbazolyl, β-Carbolinyl, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Biphenyl, Terphenyl, Fluorenyl oder Phenoxyazinyl ist, wobei jedes unsubstituiert oder durch Fluor, Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, Di(C₁-C₄-alkyl)-amino, Phenyl, Benzyl, Benzoyl oder durch Benzoyloxy substituiert ist, oder R₁ ein Rest der Formel (II) oder (III)



und wenn n 2 ist,

R₁, C₁-C₁₈-Alkylen; C₂-C₁₈-Alkylen, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₁₄ unterbrochen ist; C₂-C₂₀-Alkyliden, C₇-C₂₀-Phenylalkyliden, C₅-C₈-Cycloalkylen, C₇-C₈-Bicycloalkylen, Phenyl oder Naphthylen ist, jeweils unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl oder durch Fluor substituiert; oder -R₆-X-R₇- ist,

R₂, R₃, R₄ und R₅ jeweils unabhängig Wasserstoff, Fluor, Hydroxy, C₁-C₂₅-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₂₅-Alkanoyloxy, C₁-C₂₅-Alkanoylamino; C₃-C₂₅-Alkanoyloxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₆-C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder C₁-C₁₂-Alkyl-substituiertes Benzoyloxy sind, oder die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, oder in den Verbindungen der Formel (Ia) die Reste R₃ und R₄ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden; oder in den Verbindungen der Formel (Ia) R₄ außerdem -(CH₂)_p-COR₉ oder -(CH₂)_qOH ist, oder ebenso in den Verbindungen der Formel (Ia), wenn R₃ und R₅ Wasserstoff sind, R₄ außerdem ein Rest der Formel (IV)

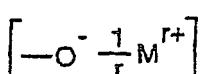


sein kann, worin R₁ so definiert ist, wie bei n = 1,

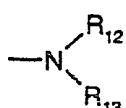
R₆ und R₇ jeweils unabhängig voneinander Phenylen oder Naphthylen sind, jeweils unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiert;

R₈ C₁-C₈-Alkyl ist;

R₉ Hydroxy,



C₁-C₁₈-Alkoxy oder



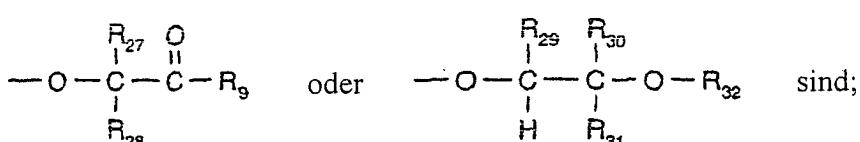
ist;

R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, CF₃, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl sind, oder R₁₀ und R₁₁ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen C₅-C₈-Cycloalkylidenring bilden, unsubstituiert oder durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert;

R₁₂ und R₁₃ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl sind;

R₁₄ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl ist;

R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ und R₂₃ jeweils unabhängig Wasserstoff, Cyano, Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Fluor, Chlor, Hydroxy, C₁-C₂₅-Alkyl; C₂-C₂₅-Alkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₁-C₂₅-Alkoxy; C₂-C₂₅-Alkoxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₁-C₂₅-Alkylthio, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₇-C₉-Phenylalkoxy, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenoxy; unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₅-C₈-Cycloalkoxy; Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₂₅-Alkanoyl, C₃-C₂₅-Alkanoyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₁-C₂₅-Alkanoylcarbonyl; C₃-C₂₅-Alkanoylcarbonyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₁-C₂₅-Alkylaminocarbonyl; C₃-C₂₅-Alkylaminocarbonyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; Di-C₁-C₂₅-alkylaminocarbonyl; Di-C₃-C₂₅-alkylaminocarbonyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₁-C₂₅-Alkanoyloxy; C₃-C₂₅-Alkanoyloxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₁-C₂₅-Alkanoylarnino, C₆-C₉-Cycloalkylcarbonyl, C₆-C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyl oder C₁-C₁₂-Alkyl-substituiertes Benzoyl; Benzoyloxy oder C₁-C₁₂-Alkyl-substituiertes Benzoyloxy;



R₂₄ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl ist;

R₂₅ und R₂₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl sind, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R₂₅ und R₂₆ Wasserstoff ist;

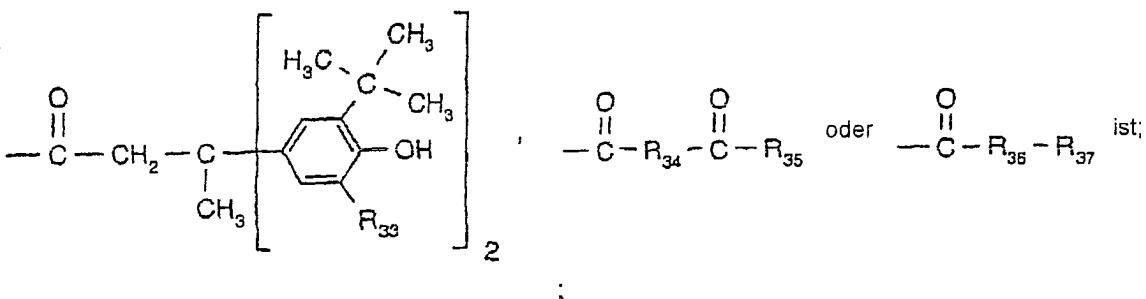
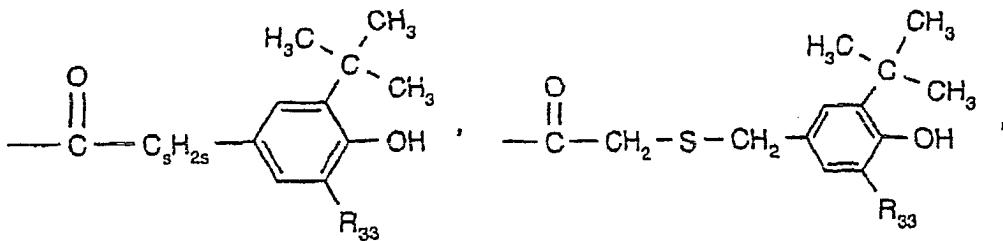
R₂₇ und R₂₈ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl sind;

R₂₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist;

R₃₀ Wasserstoff, unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl; C₁-C₂₅-Alkyl; C₂-C₂₅-Alkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist; C₇-C₉-Phenylalkyl, das unsubstituiert oder an dem Phenylrest durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist; oder C₇-G₂₅-Phenylalkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist und unsubstituiert oder an dem Phenylrest durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist;

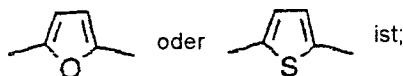
R_{31} Wasserstoff oder $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl ist;

R_{32} Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{25}$ -Alkanoyl; $C_3\text{-}C_{25}$ -Alkanoyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; $C_2\text{-}C_{25}$ -Alkanoyl, das durch eine Di($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)phosphonatgruppe substituiert ist; $C_6\text{-}C_9$ -Cycloalkylcarbonyl, Thenoyl, Furoyl, Benzoyl oder $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl-substituiertes Benzoyl,

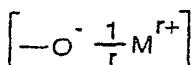


R_{33} Wasserstoff oder $C_1\text{-}C_8$ -Alkyl ist;

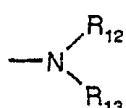
R_{34} eine direkte Bindung, $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkylen; $C_2\text{-}C_{18}$ -Alkylen, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; $C_2\text{-}C_{20}$ -Alkylen, $C_7\text{-}C_{20}$ -Phenylalkylen, $C_5\text{-}C_8$ -Cycloalkylen, $C_7\text{-}C_8$ -Bicycloalkylen, unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl-substituiertes Phenyle,



R_{35} Hydroxy,

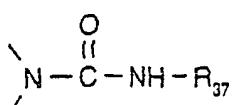


$C_1\text{-}C_{18}$ -Alkoxy oder



iSt

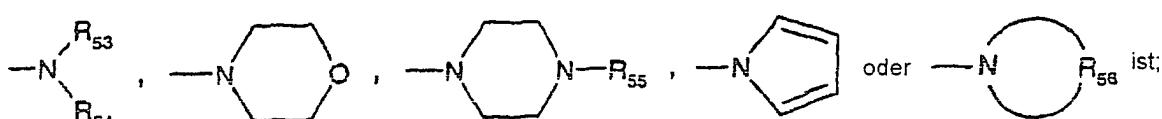
R_{36} Sauerstoff, -NH- oder



ist;;

R_{37} $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Phenyl ist;

R_{50} -OR₅₁, -SR₅₂,

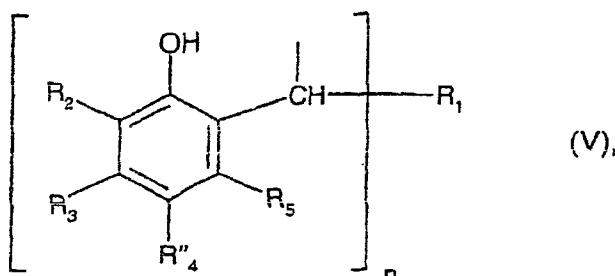


R_{51} $C_1\text{-}C_{25}$ -Alkyl, $C_2\text{-}C_{25}$ -Alkyl, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; $C_7\text{-}C_9$ -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl-substituiertes $C_5\text{-}C_8$ -Cycloalkyl; unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl-substituiertes Phenyl ist;

R_{52} $C_1\text{-}C_{25}\text{-Alkyl}$; $C_2\text{-}C_{25}\text{-Alkyl}$, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; $C_7\text{-}C_9\text{-Phenylalkyl}$, unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl-substituiertes } C_5\text{-}C_8\text{-Cycloalkyl}$; unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl-substituiertes Phenyl}$ ist,

R_{53} und R_{54} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{25}\text{-Alkyl}$; $C_2\text{-}C_{25}\text{-Alkyl}$, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; $C_7\text{-}C_9\text{-Phenylalkyl}$, unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl-substituiertes } C_5\text{-}C_8\text{-Cycloalkyl}$; oder ein dendrimerer, oligomerer oder polymerer $C_4\text{-}C_{100}\text{-Kohlenwasserstoffrest}$ sind;

R_{55} $C_1\text{-}C_{25}\text{-Alkyl}$ ist; $C_2\text{-}C_{25}\text{-Alkyl}$, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; $C_7\text{-}C_9\text{-Phenylalkyl}$, unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl-substituiertes } C_5\text{-}C_8\text{-Cycloalkyl}$; unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl-substituiertes Phenyl}$; oder ein Rest der Formel (V)



ist, worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und n wie zuvor definiert sind,

R_{56} unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl-substituiertes } C_2\text{-}C_{12}\text{-Alkylen}$ ist;

M ein r-wertiges Metallkation ist;

X eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel oder $-NR_{14}^-$ ist,

p 0, 1 oder 2 ist;

q 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist;

r 1, 2 oder 3 ist und

s 0, 1 oder 2 ist.

[0028] Von speziellem Interesse ist eine Zusammensetzung, worin in den Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc) (IVa), (IVb) und (IVc)

R_1 Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{25}\text{-Alkyl}$ oder $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkylen}$ ist;

R_a $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkylen}$, Phenylen oder Naphthylen ist, jeweils unsubstituiert aller durch $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$ oder durch Fluor substituiert; oder $-R_6\text{-Y-R}_7$ ist;

R_b $-NR_{53}$, $C_1\text{-}C_{25}\text{-Alkylendiimino}$ oder $C_5\text{-}C_8\text{-Cycloalkylenimino}$ ist; und

X $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkylen}$, $-O-$, $-NR_{10}^-$ oder $-S-$ ist.

[0029] Beispielsweise sind in den vorliegenden Verbindungen der Formeln (Ia) bis (IVc) R_2 , R_3 , R_4 und R_5 jeweils unabhängig Wasserstoff, Fluor, Hydroxy oder $C_1\text{-}C_{25}\text{-Alkyl}$.

[0030] Beispielsweise sind in den vorliegenden Verbindungen der Formeln (Ia) bis (IVc) R_2 , R_3 , R_4 und R_5 jeweils Wasserstoff oder tert-Butyl.

[0031] Beispielsweise sind in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Verbindungen der Formeln (Ia) bis (IVc) ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

2,4-Di-tert-butyl-6-(phenyl-piperidin-1-yl-methyl)-phenol,

2,4-Di-tert-butyl-6-(dimethylamino-phenyl-methyl)-phenol,

2,6-Bis-dimethylaminomethyl-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-phenol,

2,4-Di-tert-butyl-6-piperidin-1-ylmethyl-phenol,

2,6-Di-tert-butyl-4-(phenyl-piperidin-1-yl-methyl)-phenol,

2,6-Di-tert-butyl-4-piperidin-1-yl-methyl-phenol,

3-[3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-(phenyl-piperidin-1-yl-methyl)-phenyl]-propionsäuremethylester,

2,4-Di-tert-butyl-6-dimethylaminomethyl-phenol,

2,4-Di-tert-butyl-6-N-morpholino-4-ylmethyl-phenol,

2,4-Di-tert-butyl-6-di-n-butylaminomethyl-phenol,

2,4-Di-tert-butyl-6-cyclohexylaminomethyl-phenol,

2,6-Bis-dimethylaminomethyl-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-phenol,

2,4,6-Tris-dimethylaminomethyl-phenol,

2,4-Bis-dimethylaminomethyl-6-methyl-phenol,

2,6,2',6'-Tetrakis(dimethylaminomethyl)-4,4'-isopropyliden-diphenol,

1-(N-Morpholino-4-yl-methyl)-2-naphthol,

n-Butyl-bis-(2-hydroxy-1-naphthylmethyl)-amin,
 3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxy-benzyl-acetat,
 2,4-Di-tert-butyl-6-methoxymethyl-phenol und
 2,4-Bis-(n-octadecylthiomethyl)-6-methyl-phenol.

[0032] Mannich-Basen sind allgemein bekannt, und sind beispielsweise das Reaktionsprodukt eines Amins, eines Aldehyds oder Aldehydäquivalents und eines nucleophilen Kohlenstoffs. Übersichten über ihre Synthesen, die nützliche Reaktionskomponenten und Möglichkeiten für ihre Herstellung offenbaren, werden in der Literatur beschrieben, beispielsweise von M. Tramontini in *Synthesis* (1973), Seiten 703-775, M. Tramontini & L. Angiolini in *Tetrahedron* 46, Nr. 6 (1990) Seiten 1791-1837 und M. Arend, B. Westermann & N. Risch in *Angew. Chem. Int. Aufl.* 37 (1998) Seiten 1044-1070, wobei deren Inhalte hierin durch Verweis aufgenommen werden.

[0033] Mannich-Basen können als Amino-alkylierungsprodukte von Alkyl- und Aryl-ketonen, Phenolen, Indolen, Nitro- und Cyano-verbindungen und dergleichen klassifiziert werden. Viele Mannich-Basen werden leicht aus üblichen Rohmaterialien in guten Ausbeuten hergestellt, und zeigen außerdem gute Wärme- und chemische Stabilität. Spezielle Mannich-Basen können gemäß den wirtschaftlichen und ökologischen Kriterien ausgewählt werden.

[0034] Mannich-Basen, die in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, werden beispielsweise in WO-A-99/67232 gelehrt, deren relevante Teile hierin durch Verweis aufgenommen werden.

[0035] Alkanoyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise Formyl, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Undecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl, Octadecanoyl, Eicosanoyl oder Docosanoyl. Alkanoyl weist beispielsweise 2 bis 18, beispielsweise 2 bis 12, z. B. 2 bis 6, Kohlenstoffatome auf. Beispielsweise Acetyl.

[0036] C₂-C₂₅-Alkanoyl, substituiert durch eine Di(C₁-C₆-alkyl)phosphonatgruppe, ist beispielsweise (CH₃CH₂O)₂POCH₂CO-, (CH₃O)POCH₂CO-, (CH₃CH-CH₂-CH₂-O)POCH₂CO-, (CH₃CH₂O)₂POCH₂CH₂CO-, (CH₃O)₂POCH₂CH₂CO-, (CH₃CH₂CH₂CH₂O)₂POCH₂CH₂CO-, (CH₃CH₂O)₂PO(CH₂)₄CO-, (CH₃CH₂O)₂PO(CH₂)₈CO- oder (CH₃CH₂O)₂PO(CH₂)₁₇CO-.

[0037] Alkanoyloxy mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise Formyloxy, Acetoxy, Propionyloxy, Butanoyloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Heptanoyloxy, Octanoyloxy, Nonanoyloxy, Decanoyloxy, Undecanoyloxy, Dodecanoyloxy, Tridecanoyloxy, Tetradecanoyloxy, Pentadecanoyloxy, Hexadecanoyloxy, Heptadecanoyloxy, Octadecanoyloxy, Eicosanoyloxy oder Docosanoyloxy. Beispielsweise weist Alkanoyloxy 2 bis 18, beispielsweise 2 bis 12, z. B. 2 bis 6, Kohlenstoffatome auf. Beispielsweise Acetoxy.

[0038] C₃-C₂₅-Alkenoyloxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist, ist beispielsweise CH₃OCH₂CH₂CH=CHCOO- oder CH₃OCH₂CH₂OCH=CHCOO-.

[0039] C₃-C₂₅-Alkanoyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist, ist beispielsweise CH₃-O-CH₂CO-, CH₃-S-CH₂CO-, CH₃-N(CH₃)-CH₂CO-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂CO-, CH₃(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂CO- oder CH₃(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CO-.

[0040] C₃-C₂₅-Alkanoyloxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist, ist beispielsweise CH₃-O-CH₂COO-, CH₃-S-CH₂COO-, CH₃-N(CH₃)-CH₂COO-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂COO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂COO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂COO- oder CH₃-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂COO-.

[0041] C₆-C₉-Cycloalkylcarbonyl ist beispielsweise Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl, Cycloheptylcarbonyl oder Cyclooctylcarbonyl. Beispielsweise Cyclohexylcarbonyl.

[0042] C₆-C₉-Cycloalkylcarbonyloxy ist beispielsweise Cyclopentylcarbonyloxy, Cyclohexylcarbonyloxy, Cycloheptylcarbonyloxy oder Cyclooctylcarbonyloxy. Beispielsweise Cyclohexylcarbonyloxy.

[0043] C₁-C₁₂-Alkyl-substituiertes Benzoyl, das beispielsweise 1 bis 3, beispielsweise 1 oder 2, Alkylgruppen trägt, ist beispielsweise o-, m- oder p-Methylbenzoyl, 2,3-Di-methylbenzoyl, 2,4-Di-methylbenzoyl, 2,5-Dimethylbenzoyl, 2,6-Dimethylbenzoyl, 3,4-Dimethylbenzoyl, 3,5-Dimethylbenzoyl, 2-Methyl-6-ethylbenzoyl, 4-tert-Butylbenzoyl, 2-Ethylbenzoyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethyl-4-tert-butylbenzoyl oder

3,5-Di-tert-butylbenzoyl. Beispiele von Substituenten sind C₁-C₈-Alkyl, beispielsweise C₁-C₄-Alkyl.

[0044] C₁-C₁₂-Alkyl-substituiertes Benzoyloxy, das beispielsweise 1 bis 3, beispielsweise 1 oder 2, Alkylgruppen trägt, ist beispielsweise o-, m- oder p-Methylbenzoyloxy, 2,3-Di-methylbenzoyloxy, 2,4-Di-methylbenzoyloxy, 2,5-Dimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethylbenzoyloxy, 3,4-Dimethylbenzoyloxy, 3,5-Dimethylbenzoyloxy, 2-Methyl-6-ethylbenzoyloxy, 4-tert-Butylbenzoyloxy, 2-Ethylbenzoyloxy, 2,4,6-Trimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethyl-4-tert-butylbenzoyloxy oder 3,5-Di-tert-butylbenzoyloxy. Substituenten sind beispielsweise C₁-C₈-Alkyl, beispielsweise C₁-C₄-Alkyl.

[0045] Alkyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder Docosyl. Eine der Definitionen für R₂ und R₄ ist beispielsweise C₁-C₁₈-Alkyl. Beispielsweise ist R₄ C₁-C₄-Alkyl.

[0046] Alkenyl ist eine ungesättigte Version von Alkyl, beispielsweise Isopropenyl, Propenyl, Hexenyl, Heptenyl und dergleichen.

[0047] C₂-C₂₅-Alkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist, ist beispielsweise CH₃-O-CH₂-, CH₃-S-CH₂-, CH₃-N(CH₃)-CH₂-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂-, CH₃-(O-CH₂-CH₂)₃O-CH₂- oder CH₃-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂-.

[0048] C₇-C₉-Phenylalkyl ist beispielsweise Benzyl, α-Methylbenzyl, α,α-Dimethylbenzyl oder 2-Phenylethyl. Beispiele Benzyl und α,α-Dimethylbenzyl.

[0049] C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiert oder an dem Phenylrest durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert, ist beispielsweise Benzyl, α-Methylbenzyl, α,α-Dimethylbenzyl, 2-Phenylethyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, 2,4-Dimethylbenzyl, 2,6-Dimethylbenzyl oder 4-tert-Butylbenzyl. Beispiele Benzyl.

[0050] C₇-C₂₅-Phenylalkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch >NR₈ unterbrochen ist und unsubstituiert oder an dem Phenylrest durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist, ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise Phenoxyethyl, 2-Methyl-phenoxyethyl, 3-Methyl-phenoxyethyl, 4-Methyl-phenoxyethyl, 2,4-Dimethyl-phenoxyethyl, 2,3-Dimethyl-phenoxyethyl, Phenylthiomethyl, N-Methyl-N-phenylaminomethyl, N-Ethyl-N-phenyl-aminomethyl, 4-tert-Butyl-phenoxyethyl, 4-tert-Butyl-phenoxyethoxyethyl, 2,4-Di-tert-butyl-phenoxyethyl, 2,4-Di-tert-butyl-phenoxyethoxymethyl, Phenoxyethoxyethoxymethyl, Benzyloxymethyl, Benzyloxyethoxymethyl, N-Benzyl-N-ethyl-aminomethyl oder N-Benzyl-N-isopropyl-aminonethyl.

[0051] C₇-C₉-Phenylalkoxy ist beispielsweise Benzyloxy, α-Methylbenzyloxy, α,α-Dimethylbenzyloxy oder 2-Phenylethoxy. Beispiele Benzyloxy.

[0052] C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl, das beispielsweise 1 bis 3, beispielsweise 1 oder 2, Alkylgruppen enthält, ist beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 2-Ethylphenyl oder 2,6-Diethylphenyl.

[0053] C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenoxy, das beispielsweise 1 bis 3, beispielsweise 1 oder 2, Alkylgruppen enthält, ist beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenoxy, 2,3-Dimethylphenoxy, 2,4-Dimethylphenoxy, 2,5-Dimethylphenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy, 3,4-Dimethylphenoxy, 3,5-Dimethylphenoxy, 2-Methyl-6-ethylphenoxy, 4-tert-Butylphenoxy, 2-Ethylphenoxy oder 2,6-Diethylphenoxy.

[0054] Unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl ist beispielsweise Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, tert-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl. Beispiele Cyclohexyl und tert-Butylcyclohexyl.

[0055] Cycloalkylendiimino ist beispielsweise Piperazinyl, das heißt



Alkylendiimino, -triimino und -tetraimino sind beispielsweise Hexamethylendiimino, das heißt $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$, und dergleichen.

[0056] Unsubstituiertes oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl-substituiertes $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkoxy ist beispielsweise Cyclopentyloxy, Methylcyclopentyloxy, Dimethylcyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Methylcyclohexyloxy, Dimethylcyclohexyloxy, Trimethylcyclohexyloxy, tert-Butylcyclohexyloxy, Cyclohepyloxy oder Cyclooctyloxy. Beispielsweise Cycloxy und tert-Butylcyclohexyloxy.

[0057] Alkoxy mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy. Beispielsweise weist Alkoxy 1 bis 12, beispielsweise 1 bis 8, z. B. 1 bis 6, Kohlenstoffatome auf.

[0058] $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ -Alkoxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>\text{NR}_8$ unterbrochen ist, ist beispielsweise $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$, $\text{CH}_3\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_3\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ oder $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_4\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$.

[0059] Alkylthio mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Isopentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio, Decylthio, Tetradecylthio, Hexadecylthio oder Octadecylthio. Beispielsweise weist Alkylthio 1 bis 12, beispielsweise 1 bis 8, z. B. 1 bis 6, Kohlenstoffatome auf.

[0060] Alkylamino mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, n-Butylamino, Isobutylamino oder tert-Butylamino.

[0061] Di($\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl)amino bedeutet ebenso, daß die zwei Reste jeweils unabhängig voneinander verzweigt oder unverzweigt sind, beispielsweise Dimethylamino, Methylethylamino, Diethylamino, Methyl-n-propylamino, Methylisopropylamino, Methyl-n-butylamino, Methylisobutylamino, Ethylisopropylamino, Ethyl-n-butylamino, Ethylisobutylamino, Ethyl-tert-butylamino, Diethylamino, Diisopropylamino, Isopropyl-n-butylamino, Isopropylisobutylamino, Di-n-butylamino oder Di-isobutylamino.

[0062] Alkanoylamino mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise Formylamino, Acetylamino, Propionylamino, Butanoylamino, Pentanoylamino, Hexanoylamino, Heptanoylamino, Octanoylamino, Nonanoylamino, Decanoylamino, Undecanoylamino, Dodecanoylamino, Tridecanoylamino, Tetradecanoylamino, Pentadecanoylamino, Hexadecanoylamino, Heptadecanoylamino, Octadecanoylamino, Eicosanoylamino oder Docosanoylamino. Beispielsweise weist Alkanoylamino 2 bis 18, beispielsweise 2 bis 12, z. B. 2 bis 6, Kohlenstoffatome auf.

[0063] $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise Methylen, Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen oder Octadecamethylen. Beispielsweise $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylen, beispielsweise $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylen. R_{56} ist beispielsweise $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen, beispielsweise $\text{C}_4\text{-C}_8$ -Alkylen, beispielsweise Tetramethylen oder Pentamethylen.

[0064] $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkylen, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>\text{NR}_8$ unterbrochen ist, ist beispielsweise $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-S-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_3\text{O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_4\text{O-CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2-$.

[0065] Alkyliden mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist beispielsweise Ethyliden, Propyliden, Butyliden, Pentylidien, 4-Methylpentyliden, Heptylidien, Nonylidien, Tridecyliden, Nonadecyliden, 1-Methylethyliden, 1-Ethylpropyliden oder 1-Ethylpentyliden. Beispielsweise $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen.

[0066] Phenylalkyliden mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen ist beispielsweise Benzyliden, 2-Phenylethyliden oder 1-Phenyl-2-hexyliden. Beispielsweise $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Phenylalkyliden.

[0067] $\text{C}_8\text{-C}_8$ -Cycloalkylen ist eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit zwei freien Valenzen und mindes-

tens einer Ringeinheit und ist beispielsweise Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclohexylen oder Cyclooctylen. Beispielsweise Cyclohexylen.

[0068] C₇-C₈-Bicycloalkylen ist beispielsweise Bicycloheptylen oder Bicyclooctylen.

[0069] Phenylene oder Naphthylen, jeweils unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiert, ist beispielsweise 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylene oder 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,7-, 2,6- oder 2,7-Naphthylen. Beispielsweise 1,4-Phenylen.

[0070] Ein C₅-C₈-Cycloalkylidenring, substituiert durch C₁-C₄-Alkyl, der beispielsweise 1 bis 3, beispielsweise 1 oder 2, verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppenreste enthält, ist beispielsweise Cyclopentyliden, Methylcyclopentyliden, Dimethylcyclopentyliden, Cyclohexyliden, Methylcyclohexyliden, Dimethylcyclohexyliden, Trimethylcyclohexyliden, tert-Butylcyclohexyliden, Cycloheptyliden oder Cyclooctyliden. Beispielsweise Cyclohexyliden und tert-Butylcyclohexyliden.

[0071] Ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Metallkation ist beispielsweise ein Alkalimetallkation, Erdalkalimetallkation oder Aluminiumkation, beispielsweise Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ oder Al⁺⁺⁺.

[0072] Dendrimere, oligomere oder polymere C₄-C₁₀₀-Kohlenwasserstoffreste sind beispielsweise die, wie von R. Mülhaupt et al. in Angew. Chem., Int. Aufl. 32(9), 1306 (1993) beschrieben.

[0073] Alkanoylcarbonylgruppen sind Estergruppen, beispielsweise -COO-Alkyl. Alkylaminocarbonyl- und Di-alkylaminocarbonylgruppen sind Amidgruppen, beispielsweise -CONH-Alkyl bzw. -CON(Di-alkyl). Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist beispielsweise -CF₃.

[0074] Der Polyester oder das Polyamid von Komponente (a) beträgt beispielsweise 95 bis 99,99 Gew.-% und der Stabilisator oder Stabilisatoren von Komponente (b) betragen insgesamt 5 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (b).

[0075] Komponente (a) beträgt bevorzugt 98 bis 99,99 Gew.-% und Komponente (b) beträgt bevorzugt 2 bis 0,01 Gew.-% von der Gesamtheit von (a) und (b); beispielsweise beträgt Komponente (a) 99 bis 99,97 Gew.-% und beträgt Komponente (b) 1 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (b).

[0076] Beispielsweise beträgt Komponente (b) 0,75 bis 0,01 Gew.-%, 0,50 bis 0,01 Gew.-%, 0,25 bis 0,01 Gew.-% oder 0,125 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (b).

[0077] Die Additive von Komponente (b) können zu dem Polyester oder Polyamid von Komponente (a) durch bekannte Techniken zugegeben werden. Beispielsweise können die Additive von Komponente (b) rein oder als eine Lösung oder Dispersion in einem geeigneten festen oder flüssigen Träger mit oder ohne anschließende Eindampfung des Lösungsmittels zugegeben werden. Komponente (b) kann ebenso zu dem Polyester oder Polyamid, der/das stabilisiert werden soll, in Form einer Vormischung oder eines Konzentrats, das die Komponente (b) in einer Konzentration von beispielsweise 2,5 bis 95 Gew.-% enthält, zugegeben werden. Die Vormischung kann weitere Additive wie Stabilisatoren, Eigenschaftsmodifikatoren, Pigmente, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

[0078] Es wird in Betracht gezogen, daß eine oder mehr als eine (eine Kombination von) Mannich-Basen-Verbindungen der vorliegenden Erfindung in den Zusammensetzungen eingesetzt werden können.

[0079] Der Polyester von Komponente (a) weist Dicarbonsäurewiederholungseinheiten auf, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und Gemischen davon.

[0080] Beispielsweise sind solche Disäuren Terephthalsäure, Isophthalsäure, o-Phthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Cyclohexanddicarbonsäure, Cyclohexandiessigsäure, Diphenyl-4,4'-di-carbonsäure, Bernsteinäsüre, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Gemische davon.

[0081] Spezielle Beispiele sind Terephthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure.

[0082] Der Diol- oder Glykolteil des Polyesters von Komponente (a) wird aus der generischen Formel

HO-R-OH abgeleitet, wo R eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Einheit mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

[0083] Bevorzugt sind diese Diole oder Glykole Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propan-1,3-diol, Propan-1,2-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 3-Methylpentan-2,4-diol, 2-Methylpentan-1,4-diol, 2,2-Di-ethyl-propan-1,3-diol, 1,4-Di-(hydroxyethoxy)benzol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3-hydroxyethoxy-phenyl)propan, 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)ethan und Gemische davon.

[0084] Stärker bevorzugt ist das Diol Ethylenglykol und 1,4-Cyclohexandimethanol.

[0085] Der Polyester von Komponente (a) ist bevorzugt Poly(ethylenterephthalat) PET oder Poly(ethylen-2,6-naphthalin-2,6-dicarboxylat); stärker bevorzugt Poly(ethylenterephthalat).

[0086] Es wird ebenso in Betracht gezogen, daß der Polyester von Komponente (a) ebenso eine Mischung aus Polyester oder Copolyestern sein kann, einschließlich der oben erwähnten Komponenten.

[0087] Die Polyamide der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise die, die durch die Polymerisation von einer Monoamino-monocarbonsäure oder einem Lactam davon mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen zwischen der Amino- und Carbonsäuregruppe, von im wesentlichen äquimolaren Anteilen eines Diamins, das mindestens 2 Kohlenstoffatome zwischen den Aminogruppen und einer Dicarbonsäure enthält, oder von einer Monoaminocarbonsäure oder einem Lactam davon, wie oben definiert, zusammen mit im wesentlichen äquimolaren Anteilen eines Diamins und einer Dicarbonsäure hergestellt werden. Der Ausdruck „im wesentlichen äquimolare“ Anteile umfaßt sowohl streng äquimolare Anteile als auch leichte Abweichungen davon, die in konventionellen Techniken zur Stabilisierung der Viskosität der resultierenden Polyamide involviert sind. Die Dicarbonsäure kann in Form eines funktionellen Derivats davon, beispielsweise eines Esters oder Säurechlorids, verwendet werden.

[0088] Beispiele der zuvor genannten Monoamino-monocarbonsäuren oder Lactame davon, die bei der Herstellung der Polyamide nützlich sind, umfassen die Verbindungen, enthaltend 2 bis 16 Kohlenstoffatome zwischen den Amino- und Carbonsäuregruppen, wobei die Kohlenstoffatome einen Ring bilden, der die -CO-NH-Gruppe in dem Fall eines Lactams enthält. Als spezielle Beispiele von Aminocarbonsäuren und Lactamen können ϵ -Aminocapronsäure, Butyrolactam, Pivalotactam, ϵ -Caprolactam, Capryllactam, Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam und 3- und 4-Aminobenzoesäuren erwähnt werden.

[0089] Diamine, die zur Verwendung bei der Herstellung der Polyamide geeignet sind, umfassen die geradkettigen und verzweigtkettigen Alkyl-, Aryl- und Alkaryldiamine. Illustrative Diamine sind Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Octamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Trimethylhexamethylendiamin, m-Phenylendiamin und m-Xylylendiamin.

[0090] Die Dicarbonsäuren können durch die Formel HOOC-B-COOH dargestellt werden, worin B eine zweiwertige aliphatische oder aromatische Gruppe ist, die mindestens 2 Kohlenstoffatome enthält. Beispiele von aliphatischen Säuren sind Sebacinsäure, Octadecandisäure, Korksäure, Glutarsäure, Pimelinsäure und Adipinsäure.

[0091] Sowohl kristalline als auch amorphe Polyamide können, mit der kristallinen Spezies, die für ihre Lösungsmittelbeständigkeit bekannt ist, eingesetzt werden. Typische Beispiele der Polyamide oder Nylons, wie sie oftmals genannt werden, umfassen beispielsweise Polyamid-6(Polycaprolactam), -6,6(Polyhexamethylene adipamid), -11, -12, -4,6, -6,10 und -6,12 sowie Polyamide aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und Trimethylhexamethylendiamin; aus Adipinsäure und m-Xylylendiaminen; aus Adipinsäure, Azelainsäure und 2,2-Bis(p-aminophenyl)propan oder 2,2-Bis-(p-aminocyclohexyl)propan und aus Terephthalsäure und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan. Gemische und/oder Copolymeren aus zwei oder mehr der vorhergehenden Polyamide oder Vorpolymeren davon liegen ebenso innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung. Polyamide der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Polyamid-6; -4; -6; -6,6; -6,4; -6,9; -6,10; -6,12; -11 und -12. Beispielsweise ist das Polyamid der vorliegenden Erfindung Polyamid-4, Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-12 oder Polyamid-6,4.

[0092] Die Polyamide der vorliegenden Erfindung können ebenso bekannte Polyamidstabilisatoren umfassen, beispielsweise Irgafos[®] 168, Irganox[®] 1098, Nylostab[®] S-EED (Clariant, CAS# 42774-15-2) und Polyad[®] 201 (Cul/KI/Zn Stearat; 10 %/80 %/10 % Verhältnis Gewicht). Irganox[®] 1098 (Ciba) ist N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine.

tyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylendiamid. Die Polyamidstabilisatoren werden bei ihren bekannten Niveaus eingesetzt, beispielsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Polyamid.

[0093] Die Polyamidzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zeigen verbesserte Beständigkeit gegen Vergilben und verbesserte mechanische Eigenschaften.

[0094] Es wird in Betracht gezogen, daß das Polymer von Komponente (a) reines Polymer oder alternativ Polymerrecyclat sein kann. Außerdem ist es möglich, den Stabilisator oder die Stabilisatoren, die für Komponente (b) beschrieben sind, als Teil eines Konzentrats mit einem Polyester- oder einem Polyamidträgerharz zuzugeben.

[0095] Die neuen Zusammensetzungen, die durch diese Erfindung bereitgestellt werden, sind bei der Herstellung von Behältern oder Verpackungen für Lebensmittel wie Getränke und Nahrung nützlich. Gegenstände, die aus diesen Polyester oder Polyamiden geformt sind, zeigen gute Dünnwandrigidität, ausgezeichnete Klarheit und gute Barriereeigenschaften in bezug auf Feuchtigkeit und Atmosphärengase, insbesondere Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff.

[0096] Die Kunststoffbehälter und -folien der vorliegenden Erfindung sind rigide oder flexible ein- und/oder mehrschichtige Konstruktionen. Typische mehrschichtige Konstruktionen haben zwei oder mehr Schichtlaminate, hergestellt entweder durch Thermoformung oder Extrusion von mehrschichtigen flexiblen Folien, oder Extrusion von „Flaschenvorformen“ oder „-rohlingen“, gefolgt von anschließendem Blasformen der Vorformen zu Flaschen. Bei einem Mehrschichtsystem können die Schichten aus jedem geeigneten Kunststoff eingesetzt werden.

[0097] Mehrschichtige Behälter und Folien dieser Erfindung können beispielsweise aus Schichten von Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen, Polyolefincopolymeren, wie Ethylen-vinylacetat, Polystyrol, Poly(vinylchlorid), Poly(vinylidenchlorid), Polyamiden, Celluloseerzeugnissen, Polycarbonaten, Ethylen-vinylalkohol, Poly(vinylalkohol), Styrol-acrylnitril und Ionomeren gebildet werden, mit der Maßgabe, daß mindestens eine Schicht eine Polyester- oder Polyamidzusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfaßt.

[0098] Für sowohl die Folien als auch rigiden Verpackungen (Flaschen) bestehen die Außenschicht und die innerste Schicht, die die Inhalte kontaktiert, typischerweise aus beispielsweise Polyester wie PET oder PEN [Poly(ethylennaphthalat)], Polypropylen oder Polyethylen wie HDPE. Die mittleren Schichten, oftmals „Barriere-“ oder „Haft-“, oder „Binde-“-Schichten genannt, bestehen aus einer oder mehreren Kombinationen aus entweder PET, PEN, carboxyliertem Polyethylenionomer wie Surlyn®, Vinylalkoholhomopolymeren oder -copolymeren wie Poly(vinylalkohol), teilweise hydrolysiertem Poly(vinylacetat), Poly(ethylen-co-vinylalkohol) wie EVOH oder EVAL, Nylons oder Polyamiden wie Selar® (DuPont) oder Polyamiden, basierend auf Metaxylen-diamin (manchmal Nylon MXD-6 genannt), oder Polyvinylidenchlorid (PVDC), oder Polyurethanen.

[0099] Folglich betrifft die vorliegende Erfindung ebenso einen ein- oder mehrschichtigen Kunststoffbehälter oder -folie, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens des Behälter oder der Folie, umfassend mindestens eine Schicht, die (a) einen Polyester oder ein Polyamid und (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc), umfaßt.

[0100] Rige Behälter können durch bekannte mechanische Verfahren hergestellt werden:

- a) einstufiges Blasformen, wie auf Nissei-, Aoki- oder Uniloy-Maschinen durchgeführt,
- b) zweistufiges Spritzgießen von Vorformen, wie auf Netstal- oder Husky-Maschinen durchgeführt, und Vorformen, umgewandelt zu Flaschen durch Blasformen (z. B. auf Sidel-, Corpoplast- und Krones-Maschinen),
- c) integriertes Blasformen von Vorformen zu Flaschen, wie Verfahren, durchgeführt auf Sipa-, Krupp Kautex- oder Husky-ISB-Maschinen, und
- d) Streckblasen (SBM) von Vorformen zu Flaschen.

[0101] Bevorzugt ist der Kunststoffbehälter eine rige Flasche.

[0102] Die Vorformen können einschichtig oder mehrschichtig in der Konstruktion sein. Die Flaschen können gegebenenfalls nachbehandelt werden, um die Innenwandeigenschaften zu verändern. Flaschen können gegebenenfalls auf der Außenseite, wie durch Auftragung von Oberflächenbeschichtungen, oberflächenbehandelt werden. UV-Absorber und andere bekannte Stabilisatoren können in solchen zugefügten Oberflächenbe-

schichtungen vorliegen.

[0103] Durch die Verwendung von bekannten Heißfixiertechniken sind bestimmte der Polyester hinsichtlich der Farbe, I. V. und Wärmeformbeständigkeit bei Temperaturen von bis zu etwa 100 °C stabil. Diese Stabilitätseigenschaften werden hierin als „Heißfüll“-Stabilität bezeichnet. Die linearen Polyester, die bei den Gegenständen mit „Heißfüll“-Stabilität eingesetzt werden, umfassen Poly(ethylenterephthalat), Poly(ethylenterephthalat), wobei bis zu 5 mol-% der Ethylenglykolreste durch Reste ersetzt worden sind, die von 1,4-Cyclohexan-dimethanol und Poly(ethylen-2,6-naphthalindicarboxylat) abgeleitet werden, wobei die Polyester ausreichend heißfixiert und durch in der Technik allgemein bekannte Verfahren orientiert worden sind, um einen gewünschten Kristallinitätsgrad zu erhalten.

[0104] Die Polyester- oder Polyamidfasern der vorliegenden Erfindung werden durch bekannte Techniken hergestellt. Sie können gewebt oder nicht-gewebt sein. Sie werden durch Schmelzextrusionsverfahren hergestellt, um Fasern oder Filamente zu formen. Gemäß bekannter Technologien, wie kontinuierliches Filament-spinnen für Garn oder Stapelfasern, und Non-Woven-Verfahren, wie Spinnvliesproduktion und Schmelzblasproduktion, werden die Fasern oder Filamente durch Extrusion des geschmolzenen Polymers durch kleine Öffnungen gebildet. Im allgemeinen werden die so gebildeten Fasern oder Filamente dann gezogen oder verlängert. Bei Non-Woven-Verfahren, wie Spinnvlies und Schmelzblasen, werden die Fasern oder Filamente direkt auf einer löchrigen Oberfläche abgeschieden, wie ein sich bewegendes flaches Förderband, und werden zumindest teilweise durch irgendeine von einer Vielzahl von Mitteln verschmolzen, einschließlich, aber nicht darauf beschränkt, thermische, mechanische oder chemische Verfahren zum Binden. Es ist dem Fachmann bekannt, Verfahren oder Gewebe aus unterschiedlichen Verfahren zu kombinieren, um Verbundgewebe herzustellen, die bestimmte wünschenswerte Eigenschaften haben. Beispiele von diesen sind das Kombinieren von Spinnvlies und Schmelzblasen, um ein Laminatgewebe herzustellen, das bestens als SMS bekannt ist, was bedeutet, daß zwei äußere Schichten von Spinnvliesgewebe und eine innere Schicht von schmelzgebläsenem Gewebe vorliegen. Außerdem kann jedes oder beide dieser Verfahren in jeder Anordnung mit einem Stapelfaserfixierverfahren oder gebundenen Geweben, die aus einem Non-Woven-Stapelfaserfixierverfahren resultieren, kombiniert werden. Bei solchen beschriebenen Laminatgeweben werden die Schichten im allgemeinen mindestens teilweise durch eines der oben aufgelisteten Mittel verschmolzen.

[0105] Bei Laminatgeweben der vorliegenden Erfindung umfaßt mindestens eine Schicht eine Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung.

[0106] Fasern der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise in US 5,650,509; US 5,911,902; US 6,294,254; US 5,049,447; US 5,512,340; US 6,010,789; US 5,589,530 und US 6,020,421 beschrieben, wobei deren relevante Offenbarungen hierin durch Verweis aufgenommen werden.

[0107] Fasern der vorliegenden Erfindung können beispielsweise bei Polsterungen, Stoffen, Kleidungsstücken, Seilen, Netzen, Reifenkord, Drachen, Fallschirmen und dergleichen eingesetzt werden.

[0108] Formpolyamidgegenstände werden beispielsweise in Automobilanwendungen (unter der Haube) und dergleichen eingesetzt.

[0109] Polyesterfolien sind in der Technik allgemein bekannt. PET-Folien werden zum Verpacken von beispielsweise medizinischen, Lebensmittel-, Industrie- und Dekorationsprodukten eingesetzt. Sie werden als Geschäftsgrafikfolien bei Etiketten, Druckgrund, Bürografiken und Zeichen verwendet. Sie werden als Industriefolien, beispielsweise in Linern, als Träger, Bandrückseiten, Schutzschicht, Membranschalter und zum Laminieren verwendet. Sie werden beispielsweise als Bildgebungsfolien in der Medizin und bei Dichtungsanwendungen und als Solarkontrolle und Sicherheitsfensterfolie verwendet. Sie werden beispielsweise bei weißbeschichteter Folie, weißer poröser Folie, dimensionale stabiler Folie, extrusionsbeschichteter Folie, reißfester Folie, Polarisatinsfolie, Reflexionsfolie, Wegwerffolie, beschichteter Folie, coextrudierter Folie, Isolationsfolie, wetterbeständiger Folie, Laminierfolie und Spiegelfolie verwendet.

[0110] PEN-Filme werden beispielsweise bei Etiketten, flexiblem gedrucktem Schaltungsaufbau und elektrischer Isolierung verwendet.

[0111] Die Polyesterfolien dieser Erfindung können beispielsweise in Kombination mit anderen Folien wie Polyolefinfolien verwendet werden.

[0112] Polyamidfolien, beispielsweise PA-6- und PA-6,6-Folien, werden beispielsweise bei coextrudierten Fo-

lien zum Verpacken verwendet. Beispielsweise werden Polyamidfolien bei mikrowellenfähigen Lebensmittelverpackungen verwendet.

[0113] Die vorliegende Erfindung ist ebenso auf ein Verfahren zur Verhinderung der Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens eines Polyesters oder Polyamids gerichtet, umfassend das Einführen in den Polyester oder das Polyamid einer effektiven stabilisierenden Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc).

[0114] Die vorliegende Erfindung ist sich ebenso auf ein Verfahren zur Bildung einer Flaschenvorrform oder einer Flasche oder eines Behälters gerichtet, der zum Lagern von Wasser (Mineral, natürlich, ozonisiert) oder anderen Lebensmitteln geeignet ist, was den unveränderten Erhalt des wünschenswerten Geschmacks des Wassers oder Lebensmittels nach dem Verpacken ermöglicht, nachdem sie in die Flasche oder den Behälter, hergestellt aus der erfindungsgemäßen Polyester- oder Polyamidzusammensetzung, gegeben wurden.

[0115] Der erfindungsgemäße Kunststoffbehälter oder die -folie, stabilisiert durch eine Verbindung oder Verbindungen von Komponente (b), kann gegebenenfalls ebenso darin eingeführt oder darauf aufgebracht 0,01 bis 10 Gew.-%; beispielsweise 0,025 bis 5 Gew.-%, beispielsweise 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, zusätzliche Co-Additive wie Antioxidationsmittel, andere UV-Absorber, gehinderte Amine, Phosphite oder Phosphonite, Benzofuran-2-one, Thiosynergisten, Polyamidstabilisatoren, Metallstearate, Keimbildner, Chemikalien zur Sauerstoffbindung, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Schmiermittel, Emulgatoren, Farbstoffe, Pigmente, optische Aufheller, Flammhemmer, Antistatikmittel, Treibmittel und der gleichen, wie die nachstehend aufgelisteten Materialien, oder Gemische davon aufweisen.

1. Antioxidationsmittel

1.1. Alkylierte Monophenole, beispielsweise 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, Nonylphenole, die in den Seitenketten linear oder verzweigt sind, beispielsweise 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Gemische davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, beispielsweise 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, beispielsweise 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxy-phenol, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, beispielsweise α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Gemische davon (Vitamin E).

1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, beispielsweise 2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thiobis(4-octylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thiobis-(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.

1.6. Alkylidenbisphenole, beispielsweise 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylenbis[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylenbis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptopbutan, Ethylenglykolbis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-do-decylmercaptopbutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.

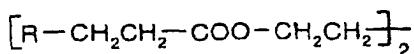
1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, beispielsweise 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiophthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.

- 1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, beispielsweise Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonat, Didodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat, Bis[4-(1,1,3,3-tetra-methylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.
- 1.9. Aromatische Hydroxybenzylverbindungen, beispielsweise 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.
- 1.10. Triazinverbindungen, beispielsweise 2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.
- 1.11. Benzylphosphonate, beispielsweise Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dietyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, das Calciumsalz der Monoethylester von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure.
- 1.12. Acylaminophenole, beispielsweise 4-Hydroxylauranilid, 4-Hydroxystearanilid, Octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamat.
- 1.13 Ester von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.
- 1.14 Ester von β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylen-glykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan; 3,9-Bis[2-(3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy)-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecan.
- 1.15 Ester von β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.
- 1.16. Ester von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.
- 1.17 Amide von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, beispielsweise N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylhexamethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyltrimethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazid, N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyloxy)ethyl]oxamid (Naugard®XL-1, geliefert von Uniroyal).
- 1.18. Ascorbinäure (Vitamin C)
- 1.19. Amin-Antioxidationsmittel beispielsweise N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfamoyl)diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, beispielsweise p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Bis(4-methoxyphenyl)amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Bis[(2-methylphenyl)amino]ethan,

1,2-Bis(phenylamino)propan, (o-Tolyl)biguanid, Bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl diphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octylphenothiazinen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en.

2. UV-Absorber und Lichtstabilisatoren

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, beispielsweise 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy carbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy carbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglykol 300;



, worin R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl, 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]benzotriazol; 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)-phenyl]benzotriazol.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, beispielsweise die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Do-decyloxy-, 4-Benzylxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxyderivate.

2.3. Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoësäuren, beispielsweise 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcinol, Bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylresorcinol, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzoat, 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.

2.4 Acrylate, beispielsweise Ethyl- α -cyano- β,β -diphenylacrylat, Isooctyl- α -cyano- β,β -di-phenylacrylat, Methyl- α -carbomethoxycinnamat, Methyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Butyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxy-cinnamat, Methyl- α -carbomethoxy-p-methoxycinnamat und N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.

2.5. Nickelverbindungen, beispielsweise Nickelkomplexe von 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], wie der 1:1- oder 1:2-Komplex, mit oder ohne zusätzliche Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze der Monoalkylester, z. B. der Methyl- oder Ethylester, von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure, Nickelkomplexe von Ketoximen, z. B. von 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoxim, Nickelkomplexe von 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol, mit oder ohne zusätzliche Liganden.

2.6. sterisch gehinderte Amine, beispielsweise Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensat von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, lineare oder cyclische Kondensate von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetat, Tetra-kis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetra-carboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyil)-bis(3,3,5,5-tetra-methylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, lineare oder cyclische Kondensate von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentame-

thylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspire[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, ein Gemisch aus 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, ein Kondensat von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, ein Kondensat von 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS Reg. Nr. [136504-96-6]); ein Kondensat von 1,6-Hexandiamin und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin sowie N,N-Dibutylamin und 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS Reg. Nr. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan, ein Reaktionsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyloxycarbonyl)-2-(4-methoxyphenyl)ethen, N,N'-Bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin, ein Diester von 4-Methoxymethylenmalonsäure mit 1,2,2,6,b-Pentamethyl-4-hydroxypiperidin, Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxan, ein Reaktionsprodukt von Maleinsäureanhydrid- α -Olefincopolymer mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.

Das sterisch gehinderte Amin kann ebenso eine der Verbindungen, die in US 5,980,783 beschrieben sind, sein, wobei deren relevante Teile hierin durch Verweis aufgenommen werden, das heißt Verbindungen von Komponente I-a), I-b), I-c), I-d), I-e), I-f), I-g), I-h), I-i), I-j), I-k) oder I-l), insbesondere der Lichtstabilisator 1-a-1, 1-a-2, 1-b-1, 1-c-1, 1-c-2, 1-d-1, 1-d-2, 1-d-3, 1-e-1, 1-f-1, 1-g-1, 1-g-2 oder 1-k-1, aufgelistet in den Spalten 64 bis 72 von US 5,980,783.

Das sterisch gehinderte Amin kann ebenso eine der Verbindungen, die in EP-A-0 782 994 beschrieben sind, sein, beispielsweise Verbindungen, wie in den Ansprüchen 10 oder 38 oder in den Beispielen 1 bis 12 oder D-1 bis D-5 darin beschrieben.

2.7. Sterisch gehinderte Amine substituiert an dem N-Atom durch eine Hydroxysubstituierte Alkoxygruppe, beispielsweise Verbindungen wie 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, das Reaktionsprodukt von 1-Oxyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit einem Kohlenstoffrest von t-Amylalkohol, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)glutarat und 2,4-Bis{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-N-butylamino}-6-(2-hydroxyethylamino)s-triazin.

2.8. Oxamide, beispielsweise 4,4'-Diocetylxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Diocetylxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid, Gemische aus o- und p-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Gemische aus o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

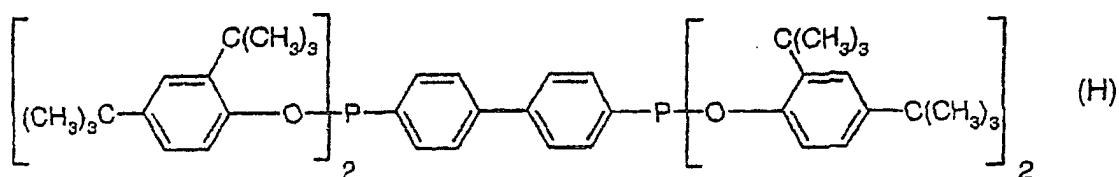
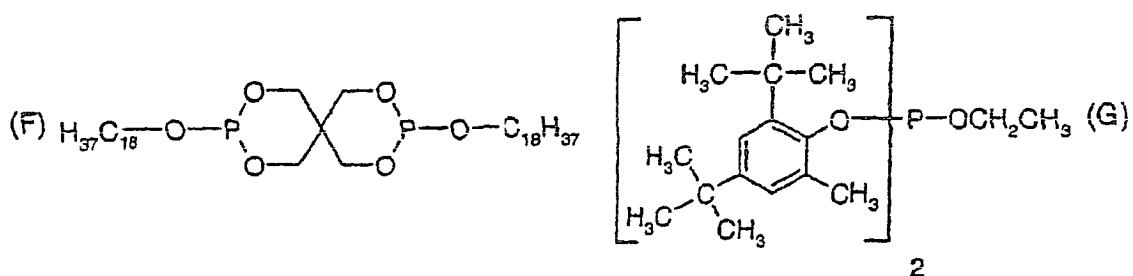
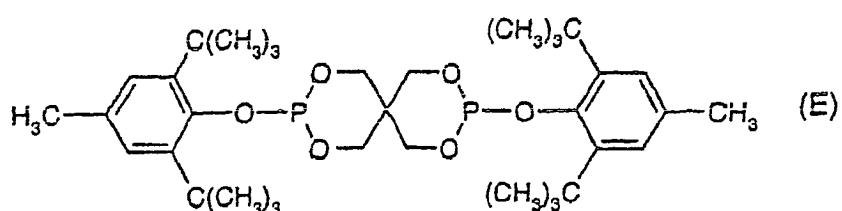
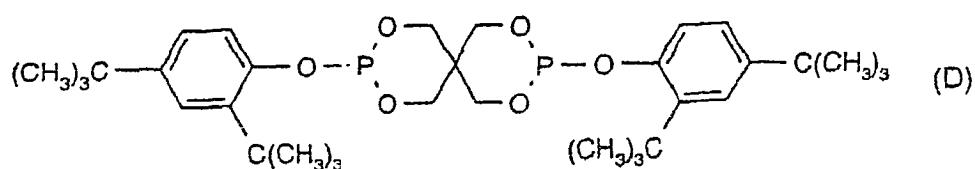
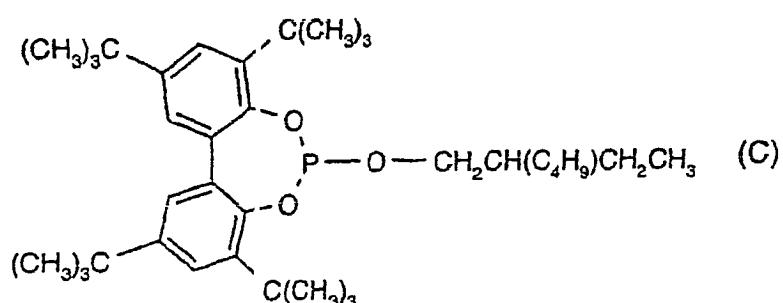
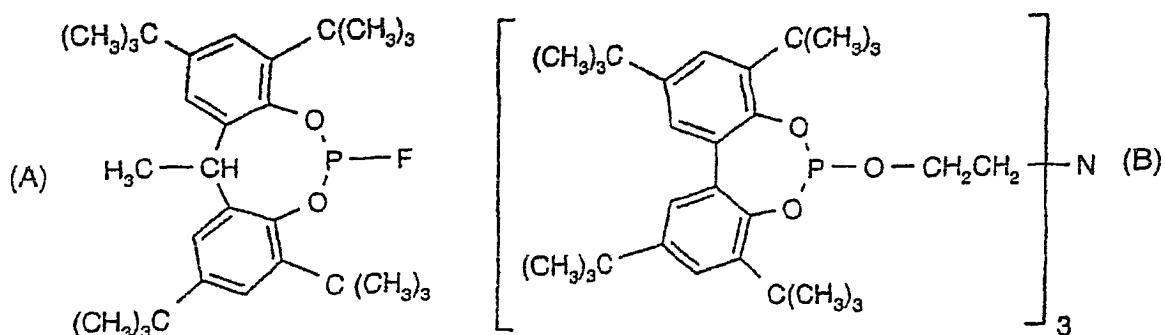
2.9. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, beispielsweise 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-di-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxy-propoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-di-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-di-phenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

3. Metaldeaktivatoren, beispielsweise N,N'-Diphenyloxamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhyclazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacylbisphenylhydrazid, N,N'-Diacetylalipoyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)oxalyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)thiopropionyldihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, beispielsweise Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpenetaerythritoldi-

phosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-cumylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Diisodecyloxyxypentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4,6-tris(tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Tristearylsorbitoltriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)4,4'-biphenylenediphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 2,2',2"-Nitrilo-[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)pliosphit], 2-Ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit, 5-Bu-
tyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphiran.

Die folgenden Phosphate und Phosphonite sind besonders bevorzugt: Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Ingafos®168, Ciba Specialty Chemicals Inc.), Tris(nonylphenyl)phosphit,



5. Benzofuranone und Indolinone, beispielsweise die, die in US 4,325,863; US 4,338,244; US 5,175,312; US 5,216,052; US 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 oder EP-A-0591102 offenbart sind, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)-phenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hy-

droxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on.

6. Thiosynergisten, beispielsweise Dilaurylthiodipropionat oder Distearylthiodipropionat.

7. Peroxidfänger, beispielsweise Ester von β -Thiodipropionsäure, beispielsweise die Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz von 2-Mercapto-benzimidazol, Zinkdibutyldithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythritoltetrakis(β -dodecylmercapto)propionat.

8. Polyamidstabilisatoren, beispielsweise Kupfersalze in Kombination mit Iodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze von zweiwertigem Mangan.

9. basische Co-Stabilisatoren, beispielsweise Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoffderivate, Hydrazinderivate. Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumbehenat, Magnesiumstearat, Natriumricinoleat und Kaliumpalmitat, Antimonpyrocatecholat oder Zinkpyrocatecholat.

10. Keimbildner, beispielsweise anorganische Substanzen, wie Talk, Metalloxide, wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate bevorzugt von Erdalkalimetallen; organische Verbindungen, wie Mono- oder Polycarbonsäuren und deren Salze, z. B. 4-tert-Butylbenzoësäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen, wie ionische Copolymeren (Ionomere). Besonders bevorzugt sind 1,3:2,4-Bis(3',4'-dimethylbenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-Di(paramethyldibenzyliden)sorbitol und 1,3:2,4-Di(benzyliden)sorbitol.

11. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, beispielsweise Calciumcarbonat, Silicate, Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehl oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

12. Dispergiermittel, wie Polyethylenoxidwachse oder Mineralöl.

13. Farbstoffe und Pigmente, beispielsweise die, die von violetter Farbe sind, die, wenn beigemischt mit einem Polyester oder Polyamid, enthaltend einen Gelbgrad, eine akzeptable b^* -Wert-Färbung nahe des ursprünglich hergestellten Polyesters oder Polyamids ergeben. Diese Pigmente und Farbstoffe umfassen Ciba ChromophthalTM Violet B und PV-37, SV 13, Bayer MacrolexTM Violet B Gran., Kobaltsalze wie Kobaltacetat, Kobaltstearat und Kobaltoctoat.

14. Weitere Additive, beispielsweise Weichmacher, Schmiermittel, Emulgatoren, Pigmente, Farbstoffe, optische Aufheller, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Vernetzungsmittel, Vernetzungsbooster, Halogenfänger, Rauchinhbitoren, Flammschutzmittel, Antistatikmittel, Klärmittel wie substituierte und unsubstituierte Bis-benzylidensorbitole, Benzoxazinon-UV-Absorber, wie 2,2'-p-Phenylen-bis(3,1-benzoxazin-4-on), Anthranilamid (AAA), Cyasorb[®] 3638 (CAS# 18600-59-4), und Treibmittel und Sauerstoffabsorber, wie Cryovac's OxbarTM und Ciba[®] ShelfplusTM 02.

[0116] Es wird ebenso in Betracht gezogen, daß die vorliegenden Polyester- oder Polyamidzusammensetzungen weiter gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens mit der Einführung darin von Poly(vinylalkohol), Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer, mehrwertigen Alkoholen, Polyacrylamid, Polymethacrylamid oder einem Acrylamid- oder Methacrylamidcopolymer mit mindestens einem ethylenisch ungesättigten Comonomer stabilisiert werden können.

[0117] Es wird ebenso in Betracht gezogen, daß die vorliegenden Polyester- oder Polyamidzusammensetzungen weiter gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens mit der Einführung darin von einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxylamin, substituiertem Hydroxylamin, Nitron und Aminoxidstabilisatoren, stabilisiert werden können.

[0118] Folglich ist die vorliegende Erfindung ebenso auf eine Zusammensetzung gerichtet, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens der Zusammensetzung, umfassend

(a) einen Polyester oder ein Polyamid, und

(b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc) (IVa), (IVb) und (IVc) nach Anspruch 1; und gegebenenfalls

(c) eine effektive stabilisierende Menge eines Polymers, das Poly(vinylalkohol) oder ein Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer ist; und gegebenenfalls

(d) eine effektive stabilisierende Menge eines mehrwertigen Alkohols; und gegebenenfalls

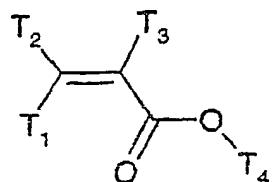
(e) eine effektive stabilisierende Menge eines Polymers, das Polyacrylamid, Polymethacrylamid oder ein Acrylamid- oder Methacrylamid-Copolymer mit mindestens einem ethylenisch ungesättigten Comonomer

ist; und gegebenenfalls

(f) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

- i.) Hydroxylaminstabilisatoren,
- ii.) substituierten Hydroxylaminstabilisatoren,
- iii.) Nitronstabilisatoren und
- iv.) Aminoxidstabilisatoren; und gegebenenfalls

(g) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einem Polymer oder Copolymer, abgeleitet von mindestens einem 2-Propensäureestermonomer, wobei der mehrwertige Alkohol von (d) die Formel $G-(OH)_a$ aufweist, worin a 2 bis 4000 ist und G eine Hydrocarbyleinheit ist, und wobei das Polymer oder Copolymer von Komponente (g) die Formel



aufweist, worin T_1 , T_2 und T_3 unabhängig Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder das Alkyl, Cycloalkyl oder Aralkyl sind, das weiter durch ein oder mehrere $-OT_5$, $-NT_6T_7$, $-CO_2T_8$ oder $-CONT_9T_{10}$ substituiert ist, worin T_5 , T_6 , T_7 , T_8 , T_9 und T_{10} unabhängig Wasserstoff oder gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind; oder T_1 , T_2 , T_3 unabhängig eine Gruppe $-CO_2T_4$ sind, T_4 ein mehrwertiger Alkoholsubstituent der Formel $-E-(OH)_a$ ist, worin a 2 bis 4000 ist, und E eine Hydrocarbyleneinheit ist.

[0119] Eine Hydrocarbyleinheit gemäß dieser Erfindung ist beispielsweise eine aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder eine Mono-, Di- oder Poly-saccharideinheit.

[0120] Die Hydrocarbyleinheiten für die Definition von G können durch Heteroatome, beispielsweise durch $-O-$, unterbrochen sein.

[0121] Mehrwertige Alkohole von Komponente (d) können beispielsweise Glycerin, 1,2,3-Butantriol, 1,2,4-Butantriol, Erythritol, Ribitol, Xylitol, Dulcitol, Sorbitol, 1,2,3-Cyclohexatriol, Inositol, Glukose, Galactose, Mannose, Galacturonsäure, Xylose, Glucosamin, Galactosamin, 1,1,2,2-Tetramethyloylcyclohexan, 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,1,2-Trimethylolpropan, 1,1,1-Trimethylolbutan, 1,1,2-Trimethylolbutan, 1,1,1-Trimethylolpentan, 1,1,2-Trimethylolpentan, 1,2,2-Trimethylalpentan, Trimethylolpentan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, 1,1,3,3-Tetrahydroxypropan, 1,1,5,5-Tetrahydroxypentan, 2,2,6,6-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexan und 2,2,6,6-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexanol sein.

[0122] Der mehrwertige Alkohol ist beispielsweise Stärke, Cellulose oder ein Zucker oder ein Zuckeralkohol.

[0123] Die mehrwertigen Alkohole umfassen abgebauten Stärke (Dextrine und Cyclodextrine), Maltose und ihre Derivate, Maltitol, Maltopentaosehydrat, Maltoheptaose, Maltotetraose, Maltulosemonohydrat, D,L-Glukose, D-Dextrose, Saccharose und D-Mannitol.

[0124] Kommerzielle mehrwertige Alkohole umfassen Trimethylolpropan, Triethylolpropan, Glycerol, Sorbitol und Pentaerythritol.

[0125] Spezielle Beispiele von Verbindungen von Komponente (f) sind das N,N-Di(alkyl)hydroxylamin, hergestellt durch direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem Talg)amin (Irgastab® FS-042), O-Allyl-N,N-dioctadecylhydroxylamin, N-Octadecyl- α -heptadecylnitron und Genox™ EP, ein Di(C_{16} - C_{18})alkylmethyloxid, CAS# 204933-93-7.

[0126] Bevorzugt sind die Alkohole von Komponente (d) aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Pentaerythritol, Dipentaerythritol und Trimethylolpropan, und die Verbindungen von Komponente (f) sind aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus dem N,N-Di(alkyl)hydroxylamin, hergestellt durch die direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem Talg)amin, O-Allyl-N,N-dioctadecylhydroxylamin, N-Octadecyl- α -heptadecylnitron und Di(C_{16} - C_{18})alkylmethyloxid.

[0127] Irgastab® FS-042 ist von Ciba Specialty Chemicals erhältlich. Genox™ EP ist von GE Chemicals erhältlich. O-Allyl-N,N-dioctadecylhydroxylamin wird wie in Beispiel 3 von US 5,045,583 hergestellt. N-Octadecyl- α -heptadecylnitron wird wie in Beispiel 3 von US 4,898,901 hergestellt.

[0128] Eine Hydrocarbyleneinheit gemäß dieser Erfindung ist eine zweiwertige Gruppe, abgeleitet beispielsweise von einer aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder einer Mono-, Di- oder Poly-saccharideinheit.

[0129] Die Hydrocarbyleneinheiten für die Definition von E können durch Heteroatome, beispielsweise durch -O- unterbrochen werden.

[0130] Die Hydrocarbyleneinheit E ist abgeleitet beispielsweise von Glycerin, 1,2,3-Butantriol, 1,2,4-Butantriol, Erythritol, Ribitol, Xylitol, Dulcitol, Sorbitol, 1,2,3-Cyclohexatriol, Inositol, Glukose, Galactose, Mannose, Galecturonsäure, Xylose, Glucosamin, Galactosamin, 1,1,2,2-Tetra-methyloylcyclohexan, 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,1,2-Trimethylolpropan, 1,1,1-Trimethylolbutan, 1,1,2-Trimethylolbutan, 1,1,1-Trimethylolpentan, 1,1,2-Trimethylolpentan, 1,2,2-Trimethylolpentan, Trimethylolpentan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, 1,1,3,3-Tetrahydroxypropan, 1,1,5,5-Tetrahydroxypentan, 2,2,6,6-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexan und 2,2,6,6-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexanol.

[0131] Die Hydrocarbyleneinheit E ist beispielsweise abgeleitet von Stärke, Cellulose oder einem Zucker oder einem Zuckerkohol; beispielsweise abgebaut Stärke (Dextrine und Cyclodextrine), Maltose und seinen Derivaten, Maltitol, Maltopentaosehydrat, Maltoheptaose, Maltotetraose, Maltulosemonohydrat, D,L-Glukose, Dextrose, Saccharose und D-Mannitol; sowie von kommerziellen mehrwertigen Alkoholen, die Trimethylolpropan, Triethylolpropan, Glycerol, Sorbitol und Pentaerythritol umfassen.

[0132] Der Polyester oder das Polyamid von Komponente (a) beträgt beispielsweise 95 bis 99,99 Gew.-% und das Polymer von Komponente (c) beträgt beispielsweise 5 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (c).

[0133] Beispielsweise beträgt der Polyester oder das Polyamid von Komponente (a) 99,925 bis 99,995 Gew.-% und beträgt Komponente (c) 0,075 bis 0,005 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) und (c).

[0134] Der Polyester oder das Polyamid von Komponente (a) beträgt beispielsweise 95 bis 99,99 Gew.-% und der mehrwertige Alkohol von Komponente (d) beträgt beispielsweise 5 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (d).

[0135] Beispielsweise beträgt Komponente (a) 98 bis 99,99 Gew.-% und beträgt Komponente (d) 2 bis 0,01 Gew.-% des Gesamtgewichtes von (a) und (d); beispielsweise beträgt Komponente (a) 99 bis 99,97 Gew.-% und beträgt Komponente (d) 1 bis 0,03 Gew.-% des Gesamtgewichtes von (a) und (d).

[0136] Der Polyester oder das Polyamid von Komponente (a) beträgt beispielsweise 95 bis 99,99 Gew.-% und das Polymer von Komponente (e) beträgt beispielsweise 5 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (e).

[0137] Der Polyester oder das Polyamid von Komponente (a) beträgt beispielsweise 95 bis 99,99 Gew.-% und der Stabilisator oder die Stabilisatoren von Komponente (f) betragen insgesamt beispielsweise 5 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (f).

[0138] Beispielsweise beträgt Komponente (a) 98 bis 99,99 Gew.-% und beträgt Komponente (f) 2 bis 0,01 Gew.-% der Gesamtheit von (a) und (f); beispielsweise beträgt Komponente (a) 99 bis 99,97 Gew.-% und beträgt Komponente (f) 1 bis 0,03 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (f).

[0139] Der Polyester oder das Polyamid von Komponente (a) beträgt beispielsweise 95 bis 99,99 Gew.-% und der Stabilisator oder die Stabilisatoren von Komponente (g) betragen insgesamt beispielsweise 5 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (g).

[0140] Beispielsweise beträgt Komponente (a) 98 bis 99,99 Gew.-% und beträgt Komponente (g) beispielsweise 2 bis 0,01 Gew.-% der Gesamtheit von (a) und (g); beispielsweise beträgt Komponente (a) 99 bis 99,97 Gew.-% und beträgt Komponente (g) 1 bis 0,03 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (g).

[0141] Es ist allgemein bekannt, daß Mannich-Basen-Verbindungen chemisch zu Chinonmethidverbindungen (und Äquivalenten) unter der Wirkung von Wärme und/oder Licht umgewandelt werden können. Es ist herausgefunden worden, daß die thermischen Transformationsprodukte der vorliegenden Mannich-Basen-Verbindungen ebenso als Aldehydfänger in Polyester und Polyamid aktiv sind. Die vorliegenden Verbindungen, wo R_{50} aus $-OR_{51}$, $-O-C(O)-R_{51}$, $-SR_{52}$, $-S(O)R_{52}$, $-S(O)_2R_{52}$ ausgewählt ist, kann ebenso zu Chinonmethiden unter dem Einfluß von Wärme und/oder Licht umgewandelt werden, wobei die Verbindungen ebenso geeignet sind, Aldehyde in Polyester und Polyamid einzufangen.

[0142] Die Oniumsalze von Mannich-Basen und verwandte Ether oder Thioether, d. h. wenn R_{50} $-[N(H)_2R_{52}]^+Y^-$, $-[N(H)R_{52}R_{53}]^+Y^-$, $-[NR_{52}R_{53}R_{54}]^+Y^-$, $-[OR_{51}R_{52}]^+Y^-$ oder $-[SR_{51}R_{52}]^+Y^-$ ist, wo Y^- ein einwertiges Anion ist, sind gleichermaßen „überkappte“ Präkursoren von Chinonmethiden und können entsprechend als Fänger von Aldehyden verwendet werden, die während des Verarbeitens von Polyester oder Polyamid gebildet werden.

[0143] Außerdem wird die Aktivität dieser thermischen Transformationsprodukte mit der Zugabe eines Co-Additivamins erhöht. Die Aminverbindungen sind beispielsweise die entsprechenden Amine der Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia) bis (IVc) gemäß dieser Erfindung, das heißt, die Aminosubstituenten von R_{50} , deren offene Valenz mit einem Wasserstoffatom erfüllt wird. Beispiele sind Dialkylamine, Piperidin, Dipiperidin, Morphin usw.

[0144] Es wird ebenso in Betracht gezogen, daß Amin-Co-Additive vorteilhaft bei der Zugabe zu den vorhandenen Mannich-Basen in Polyester- oder Polyamidzusammensetzungen eingesetzt werden können.

[0145] Folglich ist die vorliegende Erfindung ebenso auf eine Zusammensetzung gerichtet, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens der Zusammensetzung, umfassend

- (a) einen Polyester oder ein Polyamid, und
- (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc) nach Anspruch 1, und
- (c) mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Aminverbindungen.

[0146] Die vorliegende Erfindung ist ebenso auf eine Zusammensetzung gerichtet, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens der Zusammensetzung, umfassend

- (a) einen Polyester oder ein Polyamid, und
- (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den thermischen Produkten der Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc) nach Anspruch 1, und
- (c) mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Aminverbindungen.

[0147] Die Aminverbindungen sind beispielsweise die entsprechenden Amine der Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia) bis (IVc) gemäß dieser Erfindung, das heißt, die Aminosubstituenten von R_{50} , deren offene Valenz mit einem Wasserstoffatom erfüllt wird. Beispiele sind Dialkylamine, Piperidin, Dipiperidin, Morphin usw.

[0148] Es ist entdeckt worden, daß bestimmte Pigmente und Farbstoffe oder andere Farbmittel in den Zusammensetzungen dieser Erfindung das Vergilben der stabilisierten Polyester- oder Polyamidzusammensetzungen verhindern.

[0149] Folglich ist die vorliegende Erfindung ebenso auf eine Zusammensetzung gerichtet, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen und gegen Vergilben während des Schmelzverarbeitens der Zusammensetzung, umfassend

- (a) einen Polyester oder ein Polyamid, und
- (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) wird (IVc) nach Anspruch 1, und
- (c) ein oder mehrere Farbmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Pigmenten und Farbstoffen.

[0150] Geeignete Pigmente oder Farbstoffe sind organisch oder anorganisch. Beispiele sind Kobaltsal-

ze, Ultramarinblau, polymerlösliche blaue Farbstoffe und Kupferphthalocyaninblau geeignet. Kobaltsalze sind beispielsweise Kobaltaluminat, Kobaltacetat, Kobaltstearat und Kobaltoctoat. Geeignete Pigmente sind beispielsweise rote, blaue oder violette organische Pigmente. Beispielsweise sind organische Pigmente der Diketopyrrolopyrrol-, Chinacridon-, Azokondensations-, Anthrachinon-, Perinon-, Chromkomplex-, Benzimidazon-, Aminoanthrachinon-, Napthol-, Indanthron-, Carbazoldioxazin- und Perylenklasse geeignet. Geeignete Pigmente und Farbstoffe umfassen Ciba Cromophtal™ Violet B und Violet GT (der Dioxazinklasse), Pigment Violet 23 und 37, Disperse Violet 57, Solvent Violet 13, Ciba Oracet™ Violet TR, Ciba Oracet™ Violet B und Bayer Macrolex™ Violet B Gran (der Anthrachinonfarbstoffklasse), PV-19, Cromophtal Violet R RT-891-D, Cromophtal Red 2020, Monastral Red Y RT-759, Monastral Red B RT-790-D, PR-202, Monastral Magenta RT-235-D und Monastral Red BRT195-D alle von der Chinacridonpigmentklasse. SV-46, Filamid Violet RB (1:2 Chromkomplexfarbstoffe) und SB-132, Filamid Blue R (Anthrachinon) sind ebenso geeignet. Zusätzliche Farbstoffe umfassen PR-177, Cromophtal Red A3B (Anthrachinon), PR-264, Irgazin DPP Rubine TR (Diketopyrrolopyrrol), SR-135, Oracet Red G (Perinon), PB 15:3, Cromophtal™ Blue 4GNP, Cromophtal Blue LGD, PB 15:1, Irgalite Blue BSP, PB-60, Cromophtal Blue A3R (Indanthron), SB-67 und Ciba Oracet™ Blue G.

[0151] Die vorliegende Erfindung ist ebenso auf eine Faser, Folie oder einen Formgegenstand gerichtet, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens der Faser, der Folie oder des Formgegenstandes, umfassend

- (a) einen Polyester oder ein Polyamid, und
- (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc).

[0152] Die vorliegenden Mannich-Basen-Additive können vorteilhaft während der Synthese eines Polyesters oder eines Polyamids zugegeben werden, was zu einem Polymer führt, das während des anschließenden Schmelzverarbeitens wenig Acetaldehyd bildet.

[0153] Folglich wird ein Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten Polyesters oder Polyamids offenbart, der/das während des anschließenden Schmelzverarbeitens wenig Aldehyde erzeugt, wobei das Verfahren das Herstellen des Polyesters oder Polyamids aus seinen Monomerkomponenten in Gegenwart einer effektiven Menge eines Stabilisators, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc), umfaßt.

[0154] Die Monomerkomponenten des Polyesters und Polyamids sind wie hierin beschrieben.

[0155] Speziell wird ein Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten Polyesters offenbart, der während des anschließenden Schmelzverarbeitens wenig Aldehyde erzeugt, wobei das Verfahren das Umsetzen von einer oder mehreren Disäure(n) mit einem oder mehreren Diol(en) in einem Veresterungsverfahren und/oder einem oder mehreren Diester(n) mit einem oder mehreren Diol(en) in einem Umesterungsverfahren in Gegenwart einer effektiven Menge eines Stabilisators, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc), umfaßt.

[0156] Wenn die Mannich-Basen-Additive während der Synthese eines Polyesters oder Polyamids zugegeben werden, sind die Verwendungsniveaus wie zuvor.

[0157] Ein anderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polyester oder ein Polyamid, erhalten durch das Verfahren, das das Herstellen des Polyesters oder Polyamids aus ihren Monomerkomponenten in Gegenwart einer effektiven Menge eines Stabilisators, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc), umfaßt. Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Komponente (b) zur Verhinderung der Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens eines Polyesters oder eines Polyamids.

[0158] Die folgenden Beispiele dienen nur zu illustrativen Zwecken und sollen den Umfang der Erfindung in keiner Weise einschränken.

[0159] Allgemein – PET-Flaschen-Pellets werden dem Strangpressen unterzogen, um die Wärmegeschichte zu simulieren, die PET erfährt, wenn es zu Flaschenformen spritzgegossen und anschließend zu Flaschen streckgeblasen wird. Die Wirksamkeit eines Additivs, das zugegeben wird, um die Bildung von Acetaldehyd zu verhindern, wird durch quantitative Analyse unter Verwendung thermischer Desorption GC-MS oder GC-FID

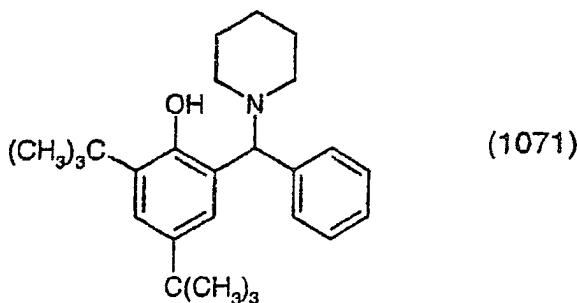
nach der Anpassung von veröffentlichten Verfahren bestimmt. Ein nicht-stabilisiertes PET wird jeden Tag extrudiert, um ein Kontrollpolymer zur Messung der Acetaldehydbildung bereitzustellen.

[0160] Extrusion – PET wird im Vakuum unter Stickstoff bei einer Ofentemperatur von etwa 70 °C bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 30 ppm, der auf einem Mitsubishi VA-06 Feuchtigkeitsmesser bewiesen wird, vorgetrocknet. Ein Leistritz 18 mm oder 27 mm corotierender, nicht-ineinandergreifender Doppelschneckenextruder wird folgendermaßen konfiguriert: Anstelltemperaturen = Durchlaß (220 bis 230 °C), Zonen und Düse (270 °C), tatsächliche Extrudatschmelztemperatur beträgt 275 bis 280 °C, Schraube bei 100 bis 110 U/min, Fülltrichterzuführer = 10 bis 15 ppm.

[0161] PET-Pelletfarbe – Gelbgrad (YI) und L*, a*, b* durch ASTM D1925, D65 10 degm Spiegel, gemessen an PET-Pellets unter Verwendung eines DCI-Spektrophotometers.

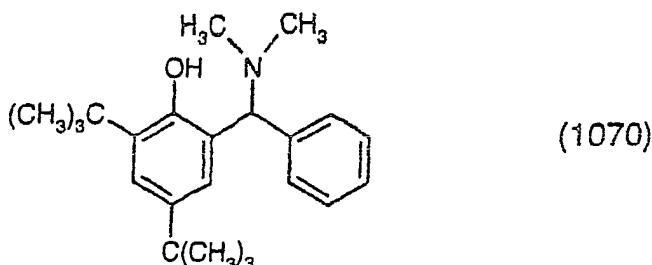
[0162] Acetaldehydanalyse – Die Konzentration von Acetaldehyd in PET wird unter Verwendung eines thermischen Desorptions-GC-FID-Verfahrens quantitativ bestimmt, angepaßt von B. Nijassen et al., Packaging Technology and Science, 9, 175 (1996); S. Yong Lee, SPE ANTEC 1997, S. 857-861; und M. Dong et al., J. Chromatographic Science, 18, 242 (1980). Ein allgemeines Beispiel folgt nachstehend:
Die PET-Proben werden, typischerweise in dreifacher Ausfertigung, durch Abwiegen von 500 mg pulverisierten PET-Pellets (erhalten durch kryogenes Pulverisieren von ~ 20 g PET) in einer bördelverschlossenen 5-ml-Kopfraumphiole analysiert. Die Probenphiole wird bei 120 °C für eine Stunde in einem Tekmar Model 7000 statischen Kopfraumanalysator erhitzt. Das Kopfraumgas (5 ml) wird dann über eine Wärmetransferleitung zu einem Varian 3600 GC-FID-System zur Bestimmung des Acetaldehyds (AA) überführt. Unter Verwendung eines bekannten Acetaldehydwertes für PET werden das Verhältnis der Peakflächen für das bekannte PET-Harz und für die experimentellen PET-Harzmischungen verglichen und die Menge an Acetaldehyd in der experimentellen Mischung kann erhalten werden.

Beispiel A: Herstellung von 2,4-Di-tert-butyl-6-(phenyl-piperidin-1-yl-methyl)-phenol (1071).



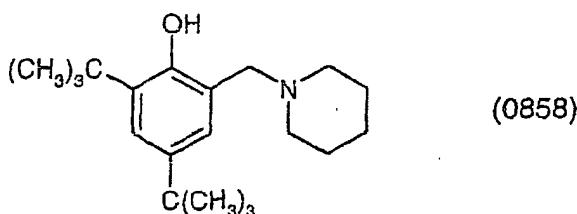
[0163] Eine Lösung aus 255,5 g (3,00 mol) Piperidin in Toluol (250 ml) wurde tropfenweise über eine Zeit von 5 Minuten bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 278,6 g (2,63 mol) Benzaldehyd in 500 ml Toluol zugegeben. Eine Exothermie auf 40 °C wurde beobachtet. Die leicht gelbgefärbte Lösung wurde unter Rückfluß für 1 Stunde gekocht; ungefähr 34 ml Wasser wurden unter Verwendung eines Wasserabscheidens abgetrennt, und eine Lösung aus 515,8 g (2,50 mol) 2,4-Di-tert-butylphenol in 500 ml Toluol wurde dann tropfenweise über einen Zeitraum von 45 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß für eine weitere Stunde gekocht und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Hexan wurde zugegeben, und das Gemisch wurde auf 0 °C abgekühlt, während das Produkt ausfiel. Das feste Material wurde filtriert und mit kaltem Hexan gewaschen, wodurch 814 g (85 %) der Titelverbindung als weißer Feststoff erhalten wurden, Smp. 140 bis 141 °C. Molekulargewicht C₂₆H₃₇NO (379,588). Analyse, berechnet: C 82,27; H 9,82; N 3,69 %. Analyse, gefunden: C 82,06; H 9,83; N 3,77 %. ¹HNMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 1,24 (s, 9H); 1,50 (s, 11H); 1,66 (bs, 4H); 2.39 (bs, 4H); 4,48 (s, 1H); 6,79 (d, 1H); 7,32 (m, 6H); 12,60 (s, 1H).

Beispiel B: Herstellung von 2,4-Di-tert-butyl-6-(dimethylamino-phenyl-methyl)-phenol (1070).



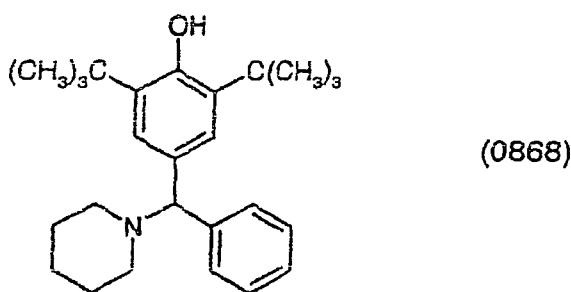
[0164] Ein Gemisch aus 51,5 g (0,25 mol) 2,4-Di-tert-butylphenol, 26,5 g (0,25 mol) Benzaldehyd und 42,3 g (0,375 mol) einer 40%igen wässerigen Lösung aus Dimethylamin wurde in einem geschlossenen Gefäß bei 140 °C (Ölbad) für 10 Stunden erhitzt, wobei der Innendruck auf 5 bar stieg. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur verfestigte sich das Reaktionsgemisch. Die Kristallisation des Rests aus Isopropanol ergab 65,2 g (77 %) der Titelverbindung als weißen Feststoff, Smp. 120 bis 123 °C. Molekulargewicht C₂₃H₃₃NO (339,52). Analyse, berechnet: C 81,37; H 9,80; N 4,13 %. Analyse, gefunden: C 81,25; H 9,86; N 4,00 %. ¹HNMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 1,19 (s, 9H); 1,44 (s, 9H); 2,26 (s, 6H); 4,34 (s, 1H); 6,75 (d, 1H); 7,29 (m, 6H); 12,43 (s, 1H).

Beispiel C: Herstellung von 2,4-Di-tert-butyl-6-piperidin-1-ylmethyl-phenol (0858).



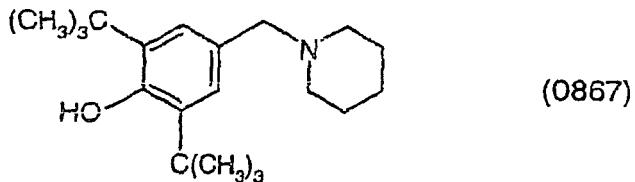
[0165] 2,4-Di-tert-butylphenol (70 g, 0,34 mol), Piperidin (70 ml, 0,714 mol), eine Formaldehydlösung (35 % in Wasser) (27 ml, 0,34 mol) und Ethanol (1 Liter) wurden zu einem Kolben gegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde unter Rückfluß für 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingedampft, während ein roter kristalliner Feststoff gebildet wurde. Hexan wurde zu dem Rest zugegeben, und die resultierenden weißen Kristalle wurden filtriert. Die Mutterlauge wurde konzentriert, und der Rest mit 2-Propanol behandelt, wodurch eine Gesamtausbeute von 56 g (54 %) der Titelverbindung als weißer Feststoff erhalten wurde. Molekulargewicht C₂₀H₃₃NO (303,49). ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 1,2 (s, 9H); 1,32 (s, 9H); 1,55 (s, 5H); 2,1-2,7 (m, 5H); 3,55 (s, 2H); 6,71 (1H); 7,1, (s, 1H); > 7,2 (s, 1H).

Beispiel D: Herstellung von 2,6-Di-tert-butyl-4-(phenyl-piperidin-1-yl-methyl)-phenol (0868).



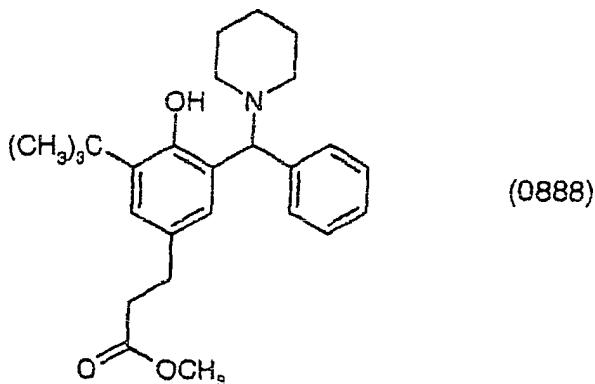
[0166] 2,6-Di-tert-butylphenol (70 g, 0,34 mol), Piperidin (70 ml, 0,714 mol), Benzaldehyd (38 ml, 0,374 mol) und Ethanol (1 Liter) wurden zu einem Kolben gegeben. Die hellgelbe Lösung wurde unter Rückfluß für 14 h gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, während weiße Kristalle ausfielen, die gesammelt wurden. Die Mutterlauge wurde konzentriert, während weitere Kristalle gebildet wurden. Die festen Materialien wurden vereinigt und mit kaltem Ethanol gewaschen, wodurch 86 g (67 %) der Titelverbindung als hellgelber Feststoff erhalten wurden. Molekulargewicht C₂₆H₃₇NO (379,59). ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 1,3 (s, 18H); 1,4-1,55 (m, 5H); 2,2 (s, 5H); 4,08 (s, 1H); 4,32 (s, 1H); 7,0-7,3 (m, 7H).

Beispiel E: Herstellung von 2,6-Di-tert-butyl-4-piperidin-1-yl-methyl-phenol (0867).



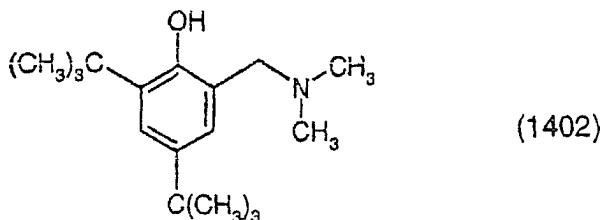
[0167] 2,6-Di-tert-butylphenol (70 g, 0,34 mol), Piperidin (70 ml, 0,714 mol), eine Formaldehydlösung (35 % in Wasser) (27 ml, 0,34 mol) und Ethanol (1 l) wurden zu einem Kolben gegeben. Die leicht gelbgefärbte Lösung wurde unter Rückfluß für 5 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum konzentriert. Das resultierende rote Öl wurde durch Chromatographie (SiO_2 , Hexan/Ethylacetat = 1:9) gereinigt, wodurch 84 g (80 %) der Titelverbindung als weißer Feststoff erhalten wurden. Molekulargewicht $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NO}$ (303,49). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 1,5 (s, 18H); 1,6 (m, 5H); 2,5 (s, 5H); 3,45 (s, 2H); 5,62 (s, 1H); 7,1 (s, 2H).

Beispiel F: Herstellung von 3-[3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-(phenyl-piperidin-1-yl-methyl)-phenyl]-propionsäuremethylester (0888).



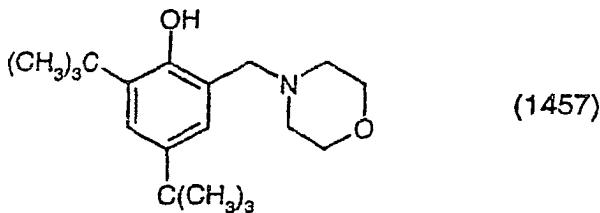
[0168] Eine Lösung aus Piperidin (60 ml, 0,63 mol) in Toluol (250 ml) wurde tropfenweise bei Raumtemperatur über eine Zeit von 5 Minuten zu einer Lösung aus Benzaldehyd (36 ml, 0,36 mol) in 500 ml Toluol zugegeben. Eine Exothermie auf 40 °C wurde beobachtet. Die hellgelbe Lösung wurde unter Rückfluß für 2,5 Stunden gerührt; während ungefähr 8,5 ml Wasser in einem Wasserabscheider abgetrennt wurden. Eine Lösung aus 3-(3-tert-Butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäuremethylester (70 g, 0,3 mol) in Toluol (500 ml) wurde dann tropfenweise über einen Zeitraum von 20 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß für 14 Stunden gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Gemisch wurde im Vakuum konzentriert, und Hexan wurde zu dem restlichen roten Öl zugegeben. Das feste Material wurde filtriert und mit kaltem Hexan gewaschen, wodurch 78 g (63 %) der Titelverbindung als weißer Feststoff erhalten wurden. Molekulargewicht $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_3$ (409,57). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 1,3-1,4 (s, 9H); 2,3-2,5 (t, 2H); 2,6-2,7 (t, 2H); 3,5 (s, 3H); 4,4 (s, 1H); 6,5-7,4 (m, 7H).

Beispiel G: Herstellung von 2,4-Di-tert-butyl-6-dimethylaminomethyl-phenol (1402).



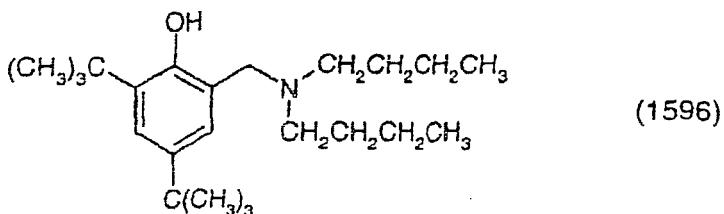
[0169] Ein Gemisch aus 1,5 l Ethanol, 300 g (1,5 mol) 2,4-Di-tert-butylphenol, 193 g (2,25 mol) wässrigem Formaldehyd (35 %) und 253 g (2,25 mol) wässrigem Dimethylamin (40 %) wurde für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt kristallisierte langsam, als die Reaktion verlief und wurde schließlich abfiltriert, wodurch 250 g (0,95 mol) der Titelverbindung als weißer Feststoff; Smp. 54-56 °C erhalten wurden. Nach der Teilentfernung des restlichen Ethanol im Vakuum konnten weitere 40 g der Titelverbindung aus dem Filtrat isoliert werden. Gesamtausbeute: 290 g (1,1 mol). Molekulargewicht 263,43 ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 1,35 (s, 9H); 1,48 (s, 9H); 2,38 (s, 6H); 3,65 (s, 2H); 6,88 (s, 1H); 7,18 (s, 1H); > 10 (breit s, -OH).

Beispiel H: Herstellung von 2,4-Di-tert-butyl-6-N-morpholino-4-ylmethyl-phenol (1457).



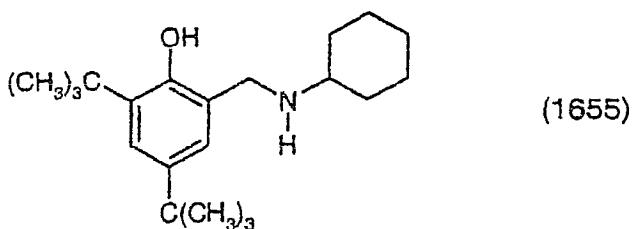
[0170] Ein Gemisch aus 700 ml Toluol, 46,2 g (0,539 mol) wässrigem Formaldehyd (35 %) und 47 g (0,539 mol) Morpholin wurde an einem Wasserabscheider für ungefähr 2 Stunden refluxiert, bis die Wasserabscheidung beendet war. Dann wurde eine Lösung aus 100 g (0,49 mol) 2,4-Di-tert-butylphenol in 300 ml Toluol langsam unter diesen Bedingungen zugegeben, die für ungefähr 16 Stunden gehalten wurden. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der erhaltene gelbliche, ölige Rest in 200 ml Isopropanol dispergiert. Das Produkt kristallisierte während der Abkühlung mit Methanol/Trockeneis und wurde abfiltriert, wodurch 85 g (0,323 mol) der Titelverbindung als weißer Feststoff erhalten wurden. Smp. 108 bis 109 °C, Molekulargewicht 305,46 ($C_{19}H_{31}NO_2$). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 1,25 (s, 9H); 1,4 (s, 9H); 2,5 (m, 4H); 3,6 (s, 2H); 3,7 (m, 4H); 6,8 (s, 1H); 7,2 (s, 1H); > 10 (breit s, -OH).

Beispiel I: Herstellung von 2,4-Di-tert-butyl-6-di-n-butylaminomethyl-phenol (1596).



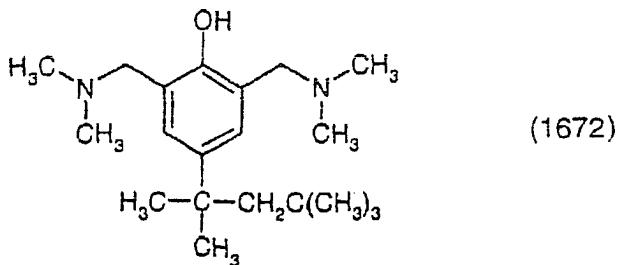
[0171] Zu einer Lösung aus 39,5 g (0,31 mol) Di-n-butylamin und 60 g (0,29 mol) 2,4-Di-tert-butylphenol in 150 ml Ethanol wurden 26,1 g (0,31 mol) wässriges Formaldehyd (35 %) innerhalb 10 Minuten zugegeben, dann bei 50 °C für 2 Tage gerührt. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurden zwei Phasen gebildet (obere Ethanol-Wasser-Phase über der Produktschicht). Die Zugabe von wenigen ml von n-Hexan erleichterte die Phasentrennung. Die untere Produktpfase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 88 g (0,25 mol) der Titelverbindung als leicht gelbliches Öl erhalten wurden, welches sich beim Stehenlassen über mehrere Tage verfestigte, wodurch farblose Kristalle des Produktes mit Smp. 33 bis 35 °C gebildet wurden; Molekulargewicht $C_{23}H_{41}NO$ (347,59). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, Bereich 0-10 ppm): 0,7-0,9 (t, 6H), 1,28 (s, 9H), 1,28-1,32 (m, 4H), 1,4 (s, 9H), 1,45-1,55 (m, 4H), 2,43-2,49 (t, 4H), 3,7 (s, 2H), 6,8 (s, 1H), 7,18 (s, 1H); > 10 (breit s, -OH).

Beispiel J: Herstellung von 2,4-Di-tert-butyl-6-cyclohexylaminomethyl-phenol (1655).



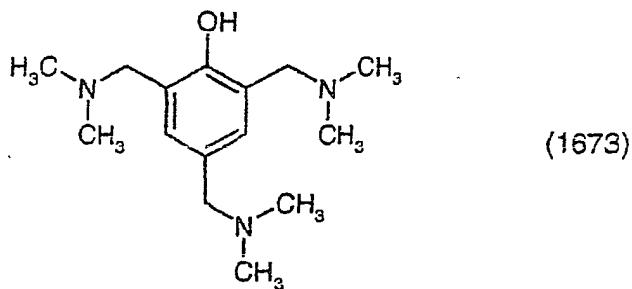
[0172] 120 g (0,46 mol) 2,4-Di-tert-butyl-6-dimethylaminomethyl-phenol in 150 ml Cyclohexylamin wurden auf 140 °C für 16 Stunden erhitzt; das gebildete Dimethylamin konnte eindampfen. Nach der Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, wurde das restliche gelbe Öl in ungefähr 200 ml von Iso-propanol dispergiert. Während der Abkühlung auf etwa -25 °C kristallisierte das Produkt und wurde abfiltriert, wodurch 70 g (0,22 mol) der Titelverbindung als weißes Pulver erhalten wurden. Smp. 67 bis 70 °C, Molekulargewicht 317,52 ($C_{21}H_{35}NO$). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, Bereich 0-10 ppm): 1,16 (m, 2H); 1,23 (m, 3H); 1,28 (s, 9H); 1,4 (s, 9H); 1,61 (m, 1H); 1,75 (m, 2H); 1,97 (m, 2H); 2,56 (m, 1H); 3,97 (s, 2H), 6,88 (s, 1H); 7,21 (s, 1H); > 10 (breit s, -OH).

Beispiel K: Herstellung von 2,6-Bis-dimethylaminomethyl-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)phenol (1672).



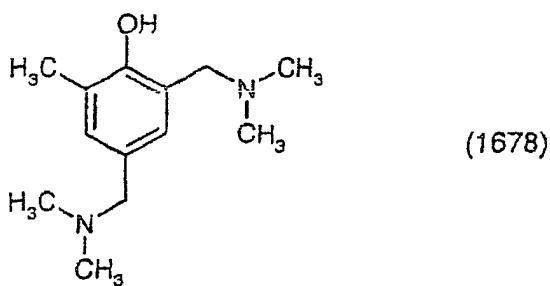
[0173] 87,5 g (1,02 mol) wässriger Formaldehyd (35 %) wurden zu einer Lösung aus 100 (0,486 mol) 4-tert-Octylphenol in 450 ml Ethanol zugegeben. Während der anschließenden, langsamten Zugabe von 114,8 g (1,02 mol) wässrigem Dimethylamin (40 %) stieg die Temperatur von 25 auf 37 °C. Die farblose Lösung wurde dann unter Rückfluß für 5 bis 7 Stunden erhitzt. Nach der Entfernung von ungefähr 300 ml des Lösungsmittels im Vakuum wurden zwei flüssige Phasen gebildet. Die Phasentrennung wurde durch Zugabe von etwa 300 ml n-Hexan verbessert, so daß die untere Produktphase leicht von der oberen Ethanol-Wasser-Schicht abgetrennt werden konnte. Die Produktlösung wurde dann über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das restliche Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 134 g (0,42 mol) der Titelverbindung als leicht gelbliches Öl erhalten wurden; Molekulargewicht 320,52 ($\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Bereich 0-10 ppm): 0,67 (s, 9H), 1,26 (s, 6H), 1,65 (s, 2H), 2,25 (s, 12H), 3,5 (s, 4H), 6,96 (s, 2H); > 10 (breit s, -OH).

Beispiel L: 2,4,6-Tris-dimethylaminomethyl-phenol (1673).



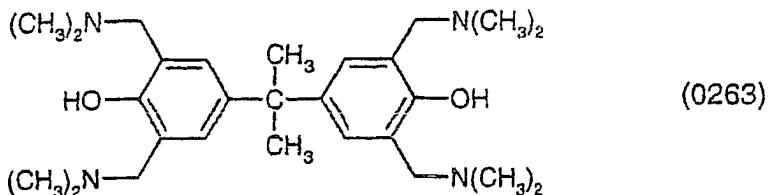
[0174] 2,4,6-Tris-dimethylaminomethyl-phenol (1673) ist beispielsweise von Aldrich Chemical Company Inc. erhältlich: Molekulargewicht 265,40 ($\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 2,18 (s, 6H); 2,25 (s, 12H); 3,26 (s, 2H); 3,49 (s, 4H); 6,91 (s, 2H); > 10 (breit s, -OH).

Beispiel M: Herstellung von 2,4-Bis-dimethylaminomethyl-6-methyl-phenol (1678).



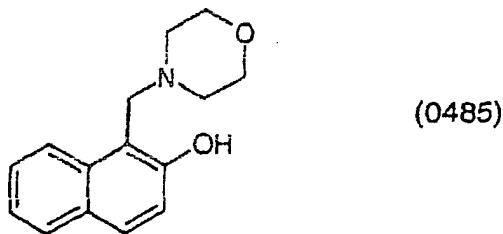
[0175] Eine Lösung aus 49,2 g (0,46 mol) o-Cresol und 500 ml Ethanol wurde langsam mit 109 g (1,27 mol) wässrigem Formaldehyd (35 %) gemischt. Während der anschließenden Zugabe von 133,5 g (1,19 mol) wässrigem Dimethylamin (40 %) stieg die Temperatur von 24 °C auf 33 °C. Das homogene Reaktionsgemisch wurde dann unter Rückfluß für 3,5 Stunden erhitzt. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurden ungefähr 300 ml des Lösungsmittels im Vakuum entfernt, und zwei flüssige Phasen wurden gebildet. Die Phasentrennung wurde durch die Zugabe von etwa 200 ml n-Hexan erleichtert, so daß die untere Produktphase leicht von der oberen Ethanol-Wasser-Schicht abgetrennt werden konnte. Die Produktlösung wurde dann über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das restliche Lösungsmittel entfernt, wodurch 88 g (0,4 mol) der Titelverbindung als hellgelbliches Öl erhalten wurden; Molekulargewicht 222,33 ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 2,14 (s, 6H), 2,15 (s, 3H), 2,23 (s, 6H), 3,2 (s, 2H), 3,52 (s, 2H), 6,7 (s, 1H), 6,9 (s, 1H); > 10 (breit s, -OH).

Beispiel N: Herstellung von 2,6,2',6'-Tetrakis(dimethylaminomethyl)-4,4'-isopropyliden-di-phenol (0263).



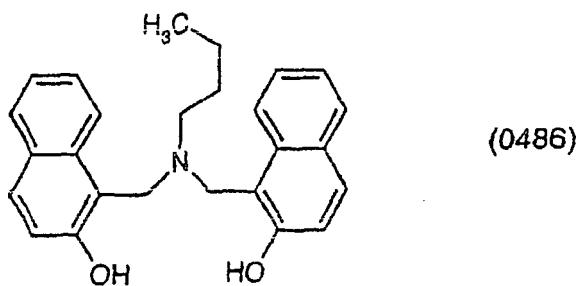
[0176] 95 ml (1,14 mol) wässriger Formaldehyd (35 %) wurden zu einer Lösung aus 60 g (0,26 mol) Bisphenol A in 130 ml Ethanol zugegeben. Während der anschließenden, langsamen Zugabe von 150 ml (1,14 mol) wässrigem Dimethylamin ($d = 0,89$; 40 %) stieg die Temperatur von 22 °C auf 60 °C. Die leicht gelbliche Lösung wurde dann unter Rückfluß für 15 Stunden erhitzt. Nach der vollständigen Entfernung des Ethanols im Vakuum wurden zwei flüssige Phasen gebildet. Die Zugabe von 400 ml n-Hexan erleichterte die Phasentrennung, so daß die obere Produktphase leicht aus der Ethanol-Wasser-Schicht entfernt werden konnte. Die Produktlösung wurde über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das restliche Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der gelbliche ölige Rest wurde erneut mit 530 ml n-Hexan behandelt; während des Rührrens des Gemisches kristallisierte das Produkt, wodurch 60 g (0,13 mol) der Titelverbindung als weißes Pulver erhalten wurden; Molekulargewicht 456,68 (C₂₇H₄₄N₄O₂), Smp. 88 bis 90 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 1,61 (s, 6H), 2,26 (s, 24H), 3,48 (s, 8H), 6,83 (s, 4H), > 10 (breit s, -OH).

Beispiel O: Herstellung von 1-(N-Morpholino-4yl-methyl)-2-naphthol (0485).



[0177] 66 ml wässriger Formaldehyd ($d = 1,09$ g/ml; 35 %, 0,83 mol) wurden zu einer Lösung aus 120 g (0,83 mol) β-Naphthol in 500 ml Ethanol zugegeben. Während der anschließenden, langsamen Zugabe von 73 ml (0,83 mol) Morpholin ($d = 1,0$ g/ml) stieg die Temperatur bis auf 38 °C. Die leicht bräunliche Lösung wurde dann auf 55 °C für 3 Stunden erhitzt. Das Produkt kristallisierte während der Abkühlung, wurde abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen (Rohausbeute: 185 g). Nach der Umkristallisierung aus 700 ml n-Hexan wurden 177 g (0,73 mol) der Titelverbindung als weißes Pulver erhalten; Molekulargewicht 243,31 (C₁₅H₁₇NO₂), Smp. 115 bis 116 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 2,68 (m, 4H), 3,8 (m, 4H), 4,2 (s, 2H), 7,1-7,85 (m, 6H), > 10 (breit s, -OH).

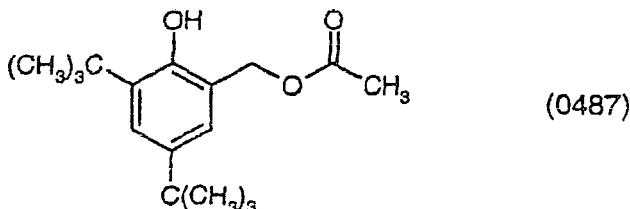
Beispiel P: Herstellung von n-Butyl-bis-(2-hydroxy-1-naphthylmethyl)-amin (0486).



[0178] 82 ml (1,04 mol) wässriger Formaldehyd ($d = 1,09$ g/ml; 35 %) wurden langsam zu einer Lösung aus 150 g (1,04 mol) β-Naphthol in 350 ml Methanol zugegeben. Während der anschließenden, langsamen Zugabe von 52 ml (0,52 mol) n-Butylamin in 350 ml Methanol stieg die Temperatur auf 32 °C. Bereits während der Zugabe des n-Butylamins begann das Produkt langsam aus dem Reaktionsgemisch zu kristallisieren. Die leicht bräunliche Suspension wurde weiter bei Raumtemperatur für 30 Stunden gerührt. Danach wurde das Produkt abfiltriert, mit 100 ml Methanol gewaschen und getrocknet [Rohausbeute 164 g (0,42 mol)]. Nach der Umkristallisierung aus 1400 ml Aceton/Methanol = 1:1 wurden 140 g (0,36 mol) der Titelverbindung als weißes Pulver erhalten; Molekulargewicht 385,51 (C₂₆H₂₇NO₂), Smp. 130 bis 131 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm):

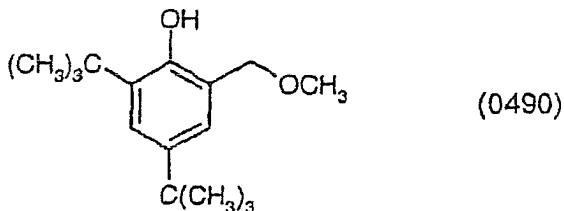
0,6-0,69 (t, 3H), 1,05-1,17 (m, 2H), 1,58-1,68 (m, 2H), 2,55-2,64 (in, 2H), 4,14 (s, 4H), 6,8-7,75 (m, 12H), > 10 (breit s, 2H -OH).

Beispiel Q: Herstellung von 3 5-Di-tert-butyl-2-hydroxy-benzyl-acetat (0487).



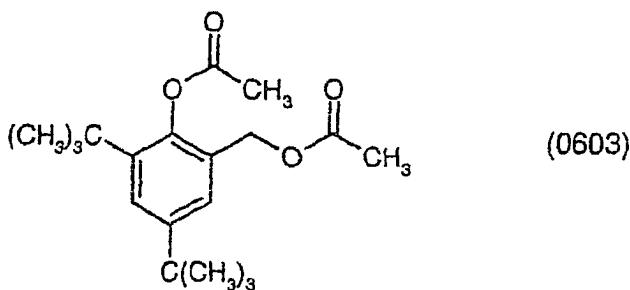
[0179] 54,61 g (1,82 mol) Paraformaldehyd und 25 ml (0,242 mol; d = 0,704 g/ml) Diethylamin wurden zu einer Lösung aus 250 g (1,21 mol) 2,4-Di-tert-butylphenol in 800 ml Essigsäure zugegeben. Die Temperatur stieg leicht von 19 auf 25 °C an. Das Gemisch wurde unter Rückfluß für 40 Stunden erhitzt. Danach wurde der Überschuß an Essigsäure im Vakuum entfernt, der gelbe ölige Rest kristallisierte beim Stehenlassen über Nacht. Das Gemisch wurde dann mit 100 ml Methanol für 2 Stunden behandelt, die Kristalle abfiltriert, zweimal mit 10 ml sehr kaltem (-20 °C) Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet, wodurch 124 g (0,45 mol) der Titelverbindung als weißes Pulver erhalten wurden; Molekulargewicht 278,39 ($C_{17}H_{26}O_3$), Smp. 71 bis 72 °C. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 1,32 (s, 9H), 1,44 (s, 9H), 2,13 (s, 3H), 5,14 (s, 2H), 7,15 (m, 1H), 7,4 (m, 1H), > 10 (breit s, -OH).

Beispiel R: Herstellung von 2,4-Di-tert-butyl-6-methoxymethyl-phenol (0490).



[0180] Eine Lösung aus 100 g (0,36 mol) Essigsäure-3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl-ester in 200 ml Methanol wurde bei 75 °C unter Rückfluß für 26 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann im Vakuum abgezogen, der Rest mit 200 ml n-Hexan behandelt und mit 70 ml Wasser extrahiert. Die organische Schicht wurde über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert; das Lösungsmittel wurde erneut vollständig im Vakuum entfernt. Der orangefarbene, ölige Rest kristallisierte langsam über Nacht. Die Kristalle wurden in ungefähr 100 ml Ethanol gelöst und wieder durch tropfenweise Zugabe von 20 ml Wasser ausgefällt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit 60 ml eines Gemisches aus Wasser/Ethanol (1/5) gewaschen, wodurch 37 g (0,147 mol) der Titelverbindung als weißes Pulver erhalten wurden; Molekulargewicht 250,38 ($C_{18}H_{26}O_2$), Smp. 36 bis 39 °C. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 1,31 (s, 9H), 1,42 (s, 9H), 3,47 (s, 3H), 4,66 (s, 2H), 6,90 (m, 1H), 7,29 (m, 1H), > 10 (breit s, -OH).

Beispiel S: Herstellung von Essigsäure-2-acetoxymethyl-4,6-di-tert-butyl-phenyl-ester (0603).

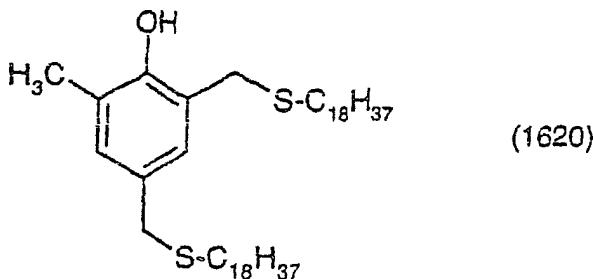


[0181] Eine Lösung aus 200 g (0,72 mol) 2,4-Di-tert-butyl-6-dimethylaminomethyl-phenol in 200 ml (1,44 mol) Triethylamin und 500 ml (5,3 mol) Essigsäureanhydrid wurde bei 140 °C für 2 Stunden gerührt. Nach der Abkühlung auf 40 °C wurde das Gemisch auf Eis/Wasser gegossen und für 2 Stunden gerührt. Das Produkt wurde dann mit 300 ml n-Hexan extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der orangefarbene, ölige Rest wurde durch Destillation unter redu-

ziertem Druck gereinigt, wodurch 162 g (0,51 mol) der Titelverbindung als schwach gelbliches Öl erhalten wurden; Molekulargewicht 320,43 ($C_{19}H_{28}O_4$), Sp. 121 °C (0,098 mbar). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 1,35 (s, 9H), 1,38 (s, 9H), 2,1 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 5,00 (s, 2H), 7,32 (m, 1H), 7,45 (m, 1H).

[0182] Es wird in Betracht gezogen, daß "Schützen" des phenolischen -OH wie in dieser Mannich-Basen-Verbindung zu einer anderen Klasse von organischen Verbindungen führen wird, die als Stabilisatoren gegen die Aldehydbildung aktiv sind. Phenolische Hydroxyle können durch bekannte Verfahren geschützt werden, beispielsweise durch Acylierung oder Alkylierung. Acyl- und Alkylgruppen sind wie hierin definiert.

Beispiel T: Herstellung von 2,4-Bis(n-octadecylthiomethyl)-6-methyl-phenol (1620).



[0183] Die Titelverbindung wurde gemäß US 5,116,894; Beispiel 1 hergestellt; nach der Umkristallisierung wurde ein weißes Pulver erhalten: Smp. 42 bis 43 °C, Molekulargewicht 705,30 ($C_{45}H_{84}S_2O$).

Beispiel 1: Stabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) (PET).

[0184] Nicht-stabilisiertes kommerzielles PET (CLEARUF 8006, M&G) wurde als ein Kontroll-PET verwendet. Das PET, wie von M&G erhalten, wies eine anfängliche AA-Konzentration (AA = Acetaldehyd) von 0,4 ppm auf, wie von dem Lieferanten angegeben. Bei einer einzelnen Extrusionswärmegeschichte erhöht sich der Acetaldehydgehalt in dem nicht-stabilisierten PET auf durchschnittlich 3,4 ppm, was angibt, daß PET unerwünschtes AA beim Wärmeschmelzverarbeiten erzeugt. Wenn PET stranggepreßt wird, wird eine signifikante Verringerung in der Menge an Acetaldehyd (AA) in den Proben, die mit den Additiven der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden, im Vergleich zu nicht-stabilisiertem PET beobachtet. Die %-AA-Reduktion ist die Menge weniger im Vergleich zu der Menge von AA in der Kontrolle, alle gemessen durch GC-FID. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Additivgehalte sind in Teile pro Million (ppm), basierend auf PET, angegeben.

Tabelle 1:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	%-AA-Reduktion	GC-FID durchschn. ppm, AA
Kontrolle	keins	keiner	keine	3,41
Beispiel 1a	1071	500	74	0,88
Beispiel 1b	1071	5000	92	0,26

[0185] Es geht hervor, daß die erfindungsgemäßigen Additive signifikante Reduktion des Acetaldehyds gegenüber der Kontrolle in PET bereitstellen.

Beispiel 2: Stabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) (PET).

[0186] Nicht-stabilisiertes kommerzielles PET (CLEARUF 8006, M&G) wurde als ein Kontroll-PET verwendet. Das PET, wie von M&G erhalten, wies eine anfängliche AA-Konzentration von 0,4 ppm auf, wie von dem Lieferanten angegeben. Bei einer einzelnen Extrusionswärmegeschichte erhöht sich der Acetaldehydgehalt (AA-Gehalt) in dem nicht-stabilisierten PET auf durchschnittlich 2,8 ppm, was angibt, daß PET unerwünschtes AA beim Wärmeschmelzverarbeiten erzeugt. Wenn PET stranggepreßt wird, wird eine signifikante Verringe-

rung in der Menge an Acetaldehyd (AA) in den Proben, die mit den Additiven der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden, im Vergleich zu nicht-stabilisiertem PET beobachtet. Die %-AA-Reduktion ist die Menge weniger im Vergleich zu der Menge von AA in der Kontrolle, alle gemessen durch GC-FID. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Additivgehalte sind in Teile pro Million (ppm), basierend auf PET, angegeben.

Tabelle 2:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	%-AA- Reduktion	GC-FID durchschn. ppm AA	Trübung
Kontrolle	keins	keiner	keine	2,84	2,3
Beispiel 2a	1071	250	43,3	1,61	2,0
Beispiel 2b	1071	500	65,5	0,98	1,7
Beispiel 2c	1071	1000	85,9	0,40	1,7

Beispiel 3: Stabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) (PET).

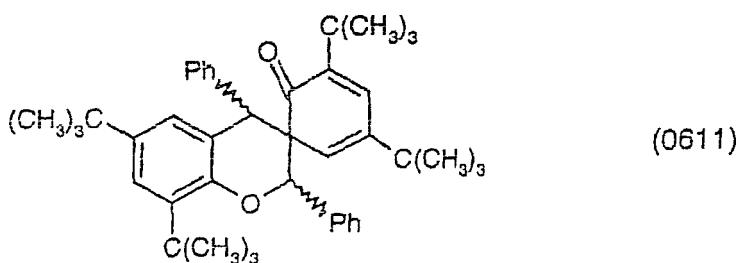
[0187] Eine Extruderbewertung, wie in den vorhergehenden Beispielen, wurde durchgeführt. Bei einer einzelnen Extrusionswärmegeschichte erhöhte sich der Acetaldehydgehalt (AA-Gehalt) in dem nicht-stabilisierten PET auf durchschnittlich 3,34 ppm, was angibt, daß PET unerwünschtes AA beim Wärmesmelzverarbeiten erzeugte. Die Additiwerbindung 0611 ist ein thermisch hergestelltes Dimer aus der Verbindung 1071. Das Dimer selbst ist bei der AA-Reduktion bei 1000 ppm Beladung aktiv. Additivgehalte sind in Gewichtsprozent angegeben, basierend auf PET. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	%-AA- Reduktion	GC-FID durchschn. ppm AA
Kontrolle 3a	keins	keiner	keine	3,34
Kontrolle 3b	Amin ^{a)}	1000	keine	4,40
Kontrolle 3c	Amin ^{a)}	2500	keine	4,70
Beispiel 3a	0611 ^{b)}	1000	10,2	3,00
Beispiel 3b	0611 ^{b)} Amin ^{a)}	1000 500	56,0	1,47
Beispiel 3c	0611 ^{b)} Amin ^{a)}	1000 1000	58,7	1,38
Beispiel 3d	0611 ^{b)} Amin ^{a)}	1000 2000	42,8	1,91
Beispiel 3e	0611 ^{b)} Amin ^{a)}	5000 2500	88,6	0,38
Beispiel 3f	0611 ^{b)} Amin ^{a)}	5000 5000	71,0	0,97

a) Amin ist Trimethylen-dipiperidin, erhältlich von Aldrich Chem. Co., CAS# [16898-52-5].

b) 0611 ist ein thermisches Produkt der Mannich-Base 1071 (Beispiel A) mit der Formel 0611



[0188] Diese Ergebnisse zeigen, daß die thermischen Produkte der vorliegenden Mannich-Basen als AA-Fänger, speziell in Gegenwart eines Amins wirksam sind.

Beispiel 4: Stabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) (PET).

[0189] Bei dieser Studie wird die Wirksamkeit von Mannich-Basen-Verbindungen mit entweder einer 2-Substitution oder 4-Substitution bewertet. Bei einer einzelnen Extrusionswärmegeschichte erhöhte sich der Acetaldehydgehalt (AA-Gehalt) in dem nicht-stabilisierten PET auf einen Durchschnitt von 3,07 ppm, was angibt, daß PET unerwünschtes AA beim Wärmeschmelzverarbeiten erzeugte. In allen Fällen, wo die Verbindungen der Erfindung bewertet wurden, wurde eine hohe AA-Reduktion mit entweder den 4-substituierten oder 2-substituierten Mannich-Basen-Verbindungen beobachtet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	%-AA- Reduktion	GC-FID durchschn. ppm AA
Kontrolle	keins	keiner	keine	3,07
Beispiel 4a	1071	1000	94,1	0,18
Beispiel 4b	0888	1000	90,9	0,28
Beispiel 4c	0888	5000	94,1	0,18
Beispiel 4d	0867	1000	47,6	1,61
Beispiel 4e	0868	5000	48,9	1,57
Beispiel 4f	0858	1000	91,2	0,27
Beispiel 4g	0858	5000	88,6	0,35

Beispiel 5: Stabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) (PET).

[0190] Nicht-stabilisiertes kommerzielles PET (CLEARUF 8006, M&G) wurde als ein Kontroll-PET verwendet. Bei einer einzelnen Extrusionswärmegeschichte erhöhte sich der Acetaldehydgehalt (AA-Gehalt) in dem nicht-stabilisierten PET auf einen Durchschnitt von 3,27 ppm, was angibt, daß PET unerwünschtes AA beim Wärmeschmelzverarbeiten erzeugt. Wenn PET stranggepreßt wird, wird eine signifikante Verringerung in der Menge an Acetaldehyd (AA) in den Proben, die mit den Additiven der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden, im Vergleich zu nicht-stabilisiertem PET beobachtet. Die %-AA-Reduktion ist die Menge weniger im Vergleich zu der Menge von AA in der Kontrolle, alle gemessen durch GC-FID. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	%-AA-Reduktion	GC-FID durchschn. ppm AA
Kontrolle	keins	keiner	keine	3,27
Beispiel 5a	1070	250	39,4	1,98
Beispiel 5b	1070	500	65,4	1,13
Beispiel 5c	1070	1000	80,7	0,63
Beispiel 5d	1070	5000	96,3	0,12
Beispiel 5e	1071	1000	83,8	0,53

Beispiel 6: Farbstabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) (PET) mit einem Piment.

[0191] In diesem Beispiel wurde die b*-Farbe des Polyesters verbessert, wenn ein bestimmtes Pigment in Kombination mit einem Additiv der vorliegenden Erfindung (Verbindung 1071) verwendet wurde. Das Pigment wurde zunächst als eine 0,025%ige Vormischung in Shell 8006 PET via Strangpressen hergestellt. Das Pigment wurde dann mit reinem Shell 8006 PET zusammen mit Verbindung 1071 angemischt und stranggepreßt. Die Testplatten von 60 mm Dicke wurden durch Spritzgießen auf einer BOY 50 Maschine hergestellt. Die Farbe

(b*) wurde pro Experiment gemessen. Es geht hervor, daß ein b*-Farbwert für die Zusammensetzung aus PET, Verbindung 1071 und Ciba Chromophtal Violet B Pigment nahe dem Kontroll-PET erreicht wird. Je niedriger der b*-Farbwert, desto weniger gelb oder verfärbt ist das PET. Ciba Chromophtal Violet B ist von der Dioxazin-klasse. Die Ergebnisse werden in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	Farbe b*
Kontrolle 6a	keins	keiner	2,74
Kontrolle 6b	1071	500	4,24
Beispiel 6a	1071	500	3,26
	Violet B	2	
Beispiel 6b	1071	500	1,68
	Violet B	5	
Beispiel 6c	1071	500	0,83
	Violet B	7	
Beispiel 6d	1071	500	- 1,20
	Violet B	10	

Beispiel 7: Farbstabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) in Gegenwart eines Farbstoffes.

[0192] In diesem Beispiel wurde die b*-Farbe des Polyesters verbessert, wenn ein bestimmter Farbstoff in Kombination mit dem Additiv der vorliegenden Erfindung (Verbindung 1071) verwendet wurde. Der Farbstoff wurde zunächst als eine 0,025%ige Vormischung in Shell 8006 PET via Strangpressen hergestellt. Der Farbstoff wurde dann mit reinem Shell 8006 PET zusammen mit Verbindung 1071 angemischt und stranggepreßt. Die Testplatten von 60 mm Dicke wurden durch Spritzgießen auf einer BOY 50 Maschine hergestellt. Die Farbe (b*) wurde pro Experiment gemessen. Es geht hervor, daß ein b*-Farbwert für die Zusammensetzung aus PET, Verbindung 1071 und Bayer Macrolex Violet B Gran, SV-13 nahe dem Kontroll-PET erreicht wird. Je niedriger der b*-Farbwert, desto weniger gelb oder verfärbt ist das PET. Die Ergebnisse werden in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	Farbe b*
Kontrolle 7a	keins	keiner	2,7
Kontrolle 7b	1071	500	4,2
Beispiel 7a	1071 SV-13	500 2	3,4
Beispiel 7b	1071 SV-13	500 5	1,8
Beispiel 7c	1071 SV-13	500 7	1,3
Beispiel 7d	1071 SV-13	500 10	- 0,5

Beispiel 8: Stabilisierung von Poly(ethylentetephthalat) (PET).

[0193] Nicht-stabilisiertes kommerzielles PET (CLEARUF 8006, M&G) wurde als ein Kontroll-PET verwendet. Bei einer einzelnen Extrusionswärmegeschichte erhöhte sich der Acetaldehydgehalt (AA-Gehalt) in dem nicht-stabilisierten PET auf einen Durchschnitt von 4,21 ppm, was angibt, daß PET unerwünschtes AA beim Wärmeschmelzverarbeiten erzeugt. Wenn PET strangpreßt wird, wird eine signifikante Verringerung in der Menge an Acetaldehyd (AA) in den Proben, die mit den Additiven der vorliegenden Erindung stabilisiert wurden, im Vergleich zu nicht-stabilisiertem PET beobachtet. Die %-AA-Reduktion ist die Menge weniger im Vergleich zu der Menge von AA in der Kontrolle, alle gemessen durch GC-FID. Die Ergebnisse werden in Tabelle 8 nachstehend zusammengefaßt.

Tabelle 8:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	%-AA-Reduktion	GC-FID durchschn. ppm AA
Kontrolle	keins	keiner	keine	4,21
Beispiel 8a	1457	250	28,0	3,03
Beispiel 8b	1457	1000	86,0	0,59
Beispiel 8c	1457	2500	85,5	0,61
Beispiel 8d	1402	250	41,3	2,47
Beispiel 8e	1402	1000	87,9	0,51
Beispiel 8f	1402	2500	90,3	0,41

Beispiel 9: Stabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) (PET).

[0194] Nicht-stabilisiertes kommerzielles PET (CLEARUF 8006, M&G) wurde als ein Kontroll-PET verwendet. Bei einer einzelnen Extrusionswärmegeschichte erhöhte sich der Acetaldehydgehalt (AA-Gehalt) in dem nicht-stabilisierten PET auf einen Durchschnitt von 5,20 ppm, was angibt, daß PET unerwünschtes AA beim

Wärmeschmelzverarbeiten erzeugt. Wenn PET stranggepreßt wird, wird eine signifikante Verringerung in der Menge an Acetaldehyd (AA) in den Proben, die mit den Additiven der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden, im Vergleich zu nicht-stabilisiertem PET beobachtet. Die %-AA-Reduktion ist die Menge weniger im Vergleich zu der Menge von AA in der Kontrolle, alle gemessen durch GC-FID. Die Ergebnisse werden in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9:

Formulierung	Additiv	Additivgehalts (ppm)	%-AA- Reduktion	GC-FID durchschn. ppm AA
Kontrolle	keins	keiner	keine	5,20
Beispiel 9a	1655	500	31,3	3,57
Beispiel 9b	1655	1000	53,1	2,44
Beispiel 9c	1655	2500	81,5	0,96

Beispiel 10: Stabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) (PET).

[0195] Nicht-stabilisiertes kommerzielles PET (CLEARUF 8006, M&G) wurde als ein Kontroll-PET verwendet. Bei einer einzelnen Extrusionswärmegeschichte erhöhte sich der Acetaldehydgehalt (AA-Gehalt) in dem nicht-stabilisierten PET auf einen Durchschnitt von 6,05 ppm, was angibt, daß PET unerwünschtes AA beim Wärmeschmelzverarbeiten erzeugt. Wenn PET stranggepreßt wird, wird eine signifikante Verringerung in der Menge an Acetaldehyd (AA) in den Proben, die mit den Additiven der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden, im Vergleich zu nicht-stabilisiertem PET beobachtet. Die %-AA-Reduktion ist die Menge weniger im Vergleich zu der Menge von AA in der Kontrolle, alle gemessen durch GC-FID. Die Ergebnisse werden in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	%-AA- Reduktion	GC-FID durchschn. ppm AA
Kontrolle	keins	keiner	keine	6,05
Beispiel 10a	1672	250	66,1	1,89
Beispiel 10b	1672	500	89,4	0,59
Beispiel 10c	1673	250	82,9	0,95
Beispiel 10d	1673	500	95,7	0,24
Beispiel 10e	1678	250	63,7	2,02
Beispiel 10f	1678	500	94,3	0,32
Beispiel 10g	1596	250	63,2	2,05
Beispiel 10h	1596	500	77,7	1,24

[0196] Die Additive in Tabelle 10 sind hochwirksam und liegen bei niedrigen Beladungsniveaus (250 bis 500 ppm), was vorteilhaft ist.

Beispiel 11: Stabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) (PET).

[0197] Dieses Beispiel stellt das allgemeine Konzept dar, wo die neuen Verbindungen Wirksamkeit beim Verringern des Acetaldehydgehalts in PET mit niedrigerem Molekulargewicht von Nicht-Flaschen-Qualität bereitstellen. Der Nutzen dieses Beispiels gibt an, daß es möglich ist, einen Polyester mit niedrigerem Molekulargewicht zu nehmen, wie PET von Faserqualität, und den Acetaldehydgehalt auf ein Niveau zu verringern, was der Nützlichkeit für den Getränkeflaschenmarkt nahe kommt. Nicht-stabilisiertes kommerzielles PET (IMPET 100, Hoechst Celanese Corp., CAS# 25038-59-9) wurde als ein Kontroll-PET verwendet. Bei einer einzelnen Extrusionswärmegeschichte erhöhte sich der Acetaldehydgehalt (AA-Gehalt) in dem nicht-stabilisierten PET auf einen Durchschnitt von 4,21 ppm, was angibt, daß PET unerwünschtes AA beim Wärmeschmelzverarbeiten erzeugte. Wenn PET stranggepreßt wird, wird eine signifikante Verringerung in der Menge an Acetaldehyd (AA) in den Proben, die mit den Additiven der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden, im Vergleich zu nicht-stabilisiertem PET beobachtet. Die %-AA-Reduktion ist die Menge weniger im Vergleich zu der Menge von AA in der Kontrolle, alle gemessen durch GC-FID. Die Ergebnisse werden in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	%-AA-Reduktion	GC-FID durchschn. ppm AA
Beispiel 11a	1071	500	66,8	23,5
Beispiel 11b	1071	1000	93,7	4,5

[0198] Der IMPET 100 Polyester wurde analysiert und enthielt wie erhalten und vor jeder Wärmeverarbeitung ungefähr 154 ppm Acetaldehyd. Die Verbindung der vorliegenden Erfindung (1071) stellt ausgezeichnete Verringerung im Acetaldehydgehalt nach der Wärmeverarbeitung des Polyesters bereit.

Beispiel 12: Stabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) (PET).

[0199] Nicht-stabilisiertes kommerzielles PET (CLEARUF 8006, M&G) wurde als ein Kontroll-PET verwendet. Bei einer einzelnen Extrusionswärmegeschichte erhöhte sich der Acetaldehydgehalt (AA-Gehalt) in dem nicht-stabilisierten PET auf einen Durchschnitt von 3,79 ppm, was angibt, daß PET unerwünschtes AA beim Wärmeschmelzverarbeiten erzeugt. Wenn PET stranggepreßt wird, wird eine signifikante Verringerung in der Menge an Acetaldehyd (AA) in den Proben, die mit den Additiven der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden, im Vergleich zu nicht-stabilisiertem PET beobachtet. Die %-AA-Reduktion ist die Menge weniger im Vergleich zu der Menge von AA in der Kontrolle, alle gemessen durch GC-FID. Die Ergebnisse werden in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	%-AA- Reduktion	GC-FID durchschn. ppm AA
Kontrolle	keins	keiner	keine	3,79
Beispiel 12a	0263	125	48,0	1,97
Beispiel 12b	0263	250	79,7	0,77
Beispiel 12c	0263	500	89,4	0,40
Beispiel 12d	0486	125	18,5	3,09
Beispiel 12e	0486	250	34,8	2,47
Beispiel 12f	0486	500	53,6	1,76
Beispiel 12g	0485	125	29,8	2,66
Beispiel 12h	0485	250	20,6	3,01
Beispiel 12i	0485	500	37,5	2,37

Beispiel 13: Stabilisierung von Poly(ethylenterephthalat) (PET).

[0200] Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung wurden in den Polyester mit entweder einem festen oder flüssigen Träger als eine Vormischung eingeführt. Die Proben aus PET (M&G Cleartuf® 8006) wurden mit den Verbindungen 1070 bzw. 1071 als Dispersionen in einem flüssigen Träger in einen Arburg 420C Spritzgießer, betrieben bei 268 bis 271 °C, beigemischt. AA wurde auf kryogen geschliffenen Vorformen durch Gaschromatographie gemessen. Die signifikante Verringerung der AA-Bildung wurde in den geformten Vorformen beobachtet. Blasformen wurde auf einem Sidel SBO-2/3 durchgeführt, um 20-Unzen-Flaschen mit mittlerer Plattendicke von 0,012 Inch herzustellen. Die b*-Gelbgrad-Farbmessungen wurden auf Schnitten von Flaschenseitenwänden durchgeführt. Die Flaschenseitenwandfarbe veränderte sich durch die Zugabe der Additive als eine Vormischung nicht signifikant. Die Ergebnisse werden in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13:

Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	%-AA- Reduktion	GC-FID durchschn. ppm AA	b*-Farbe Flaschensei- tenwand
Kontrolle	keins	keiner	keine	10,15	2,64
Beispiel 13a	1071	250	28,0	7,32	3,34
Beispiel 13b	1071	500	70,6	2,98	3,48
Beispiel 13c	1070	250	31,5	6,95	3,02
Beispiel 13d	1070	500	63,1	3,75	3,30

Beispiel 14: Stabilisierung von Poly(ethylenterephthalat)-Flaschen (PET-Flaschen).

[0201] Die Additive der Erfindung wurden in PET eingeführt und zu Flaschenvorformen mit 24 g Gewicht spritzgegossen, die anschließend wiederum zu 20-Unzen-Flaschen blasgeformt wurden. Die Messung von AA

in den Vorformen gibt an, daß die Additive beim Verringern des Niveaus an AA auf ein signifikantes Ausmaß wirksam sind, wie durch die Flaschenindustrie gewünscht. Die Messung von 24-Stunden-Kopfraum-AA in den frisch geblasenen Flaschen (ASTM D4509) gibt ebenso eine signifikante Verringerung von AA an.

Beispiel 15:

[0202] Die vorherigen Beispiele wurden mit dem weiteren Einschluß von Polyolen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Pentaerythritol, Dipentaerythritol und Trimethylolpropan, wiederholt. Die zusätzliche Verwendung der Mannich-Basen-Verbindungen dieser Erfindung und ein Polyol stellt die signifikante Verringerung von Acetaldehyd gegen eine Kontrollprobe von PET ohne jegliche unerwünschte Nebenwirkungen bereit.

Beispiel 16:

[0203] Die vorherigen Beispiele wurden mit dem weiteren Einschluß von Additiven, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus N,N-Di(alkyl)hydroxylamin, hergestellt durch die direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem) Talgamin (Irgastab® FS-042), O-Allyl-N,N-di-octadecyl-hydroxylamin, N-Octadecyl- α -heptadecylnitron, und Genox™ EP, einem Di(C₁₆-C₁₈)alkylmethylaminoxid, CAS# 204933-93-7, wiederholt. Die zusätzliche Verwendung der Mannich-Basen dieser Erfindung und eines zusätzlichen Additivs wie oben stellt signifikante Verringerung von Acetaldehyd gegen eine Kontrollprobe aus PET ohne jegliche unerwünschte Nebenwirkungen bereit.

Beispiel 17:

[0204] Polyamid 4; 6,6; 6; 12; und 6,4 Formgegenstände, Fasern und Folien und PET-Fasern und -Folien wurden durch Schmelzspinnen mit Additiven wie in den vorherigen Beispielen hergestellt. Eine signifikante Verringerung der Aldehydverunreinigungen wurde beobachtet.

Beispiel 18: Stabilisierung von Polyester während der Synthese.

[0205] 1621,3 g Ethylenglykol, 3338,5 g Terephthalsäure, 66,8 g Isophthalsäure, 1,36 g Antimontrioxid und 1000 ppm (0,1 %) des Stabilisators gemäß Tabelle 14 wurden in einem Metallbehälter gemischt. Das Gemisch wurde in einen 10-Liter-Edelstahlreaktor, ausgestattet mit Rührer, Rückflußeinheit und Auslaßdüse am Boden des Reaktors, überführt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 250 °C innerhalb 30 Minuten erhitzt. Der Druck stieg auf 4 bar an. Ein Wasser/Ethylenglykol-Gemisch wurde über 3,5 Stunden abdestilliert. Die Temperatur wurde fortlaufend auf 280 °C erhöht. Während der nächsten 5 Stunden wurde der Druck kontinuierlich verringert, um Wasser und Ethylenglykol weiter abzudestillieren. Das Polyesterprodukt wurde dann durch die Bodendüse extrudiert, auf Raumtemperatur in einem Wasserbad abgekühlt und pelletisiert, wodurch klare PET-Granulate erhalten wurden. Die Grenzviskosität (LV.) wurde durch Lösen von 1 g des gebildeten Polyesters in 100 g eines Gemisches aus Phenol/Dichlorbenzol = 1:1 gemessen. Die Viskosität dieser Lösung wurde bei 30 °C in einem Ubbelohdeviskosimeter gemessen und auf die Grenzviskosität berechnet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 14 zusammengefaßt.

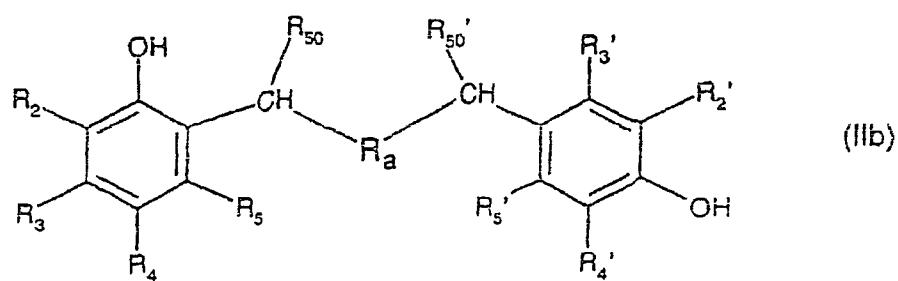
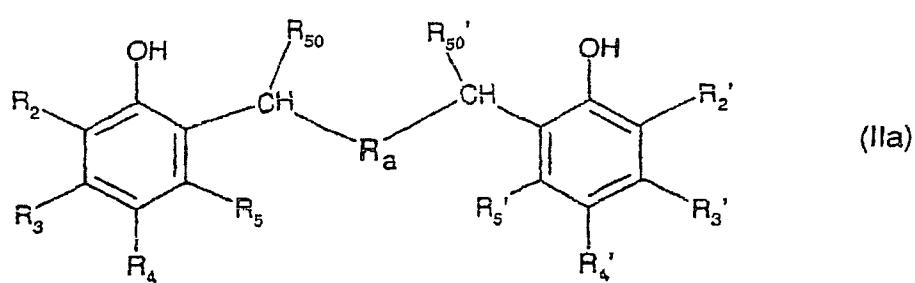
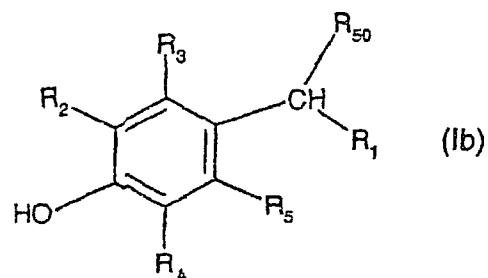
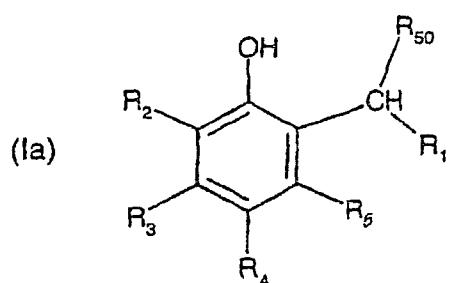
Tabelle 14:

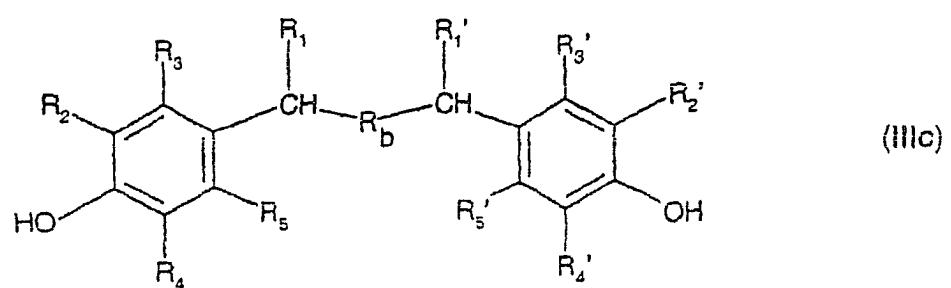
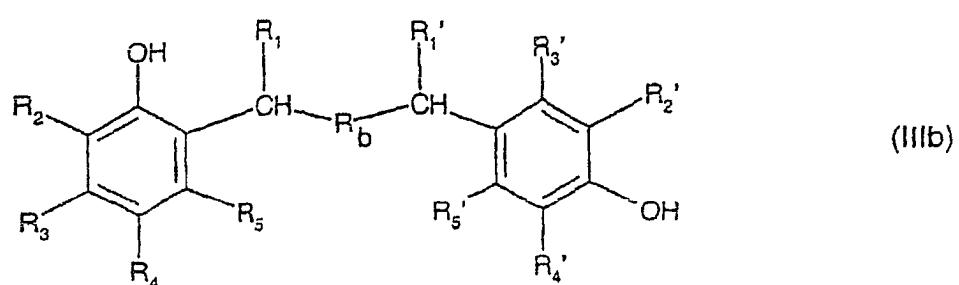
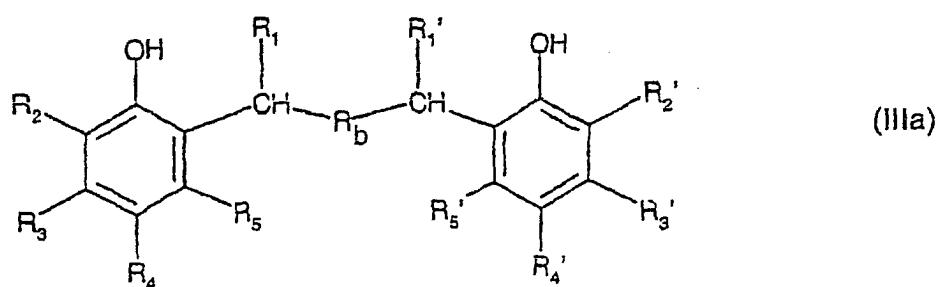
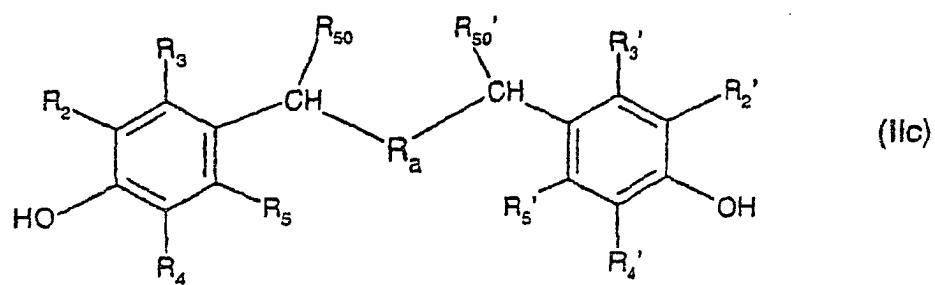
Formulierung	Additiv	Additivgehalt (ppm)	I.V. dl/g	GC-FID durchschn. ppm AA
Kontrolle	keins	keiner	0,75	170
Beispiel 18a	1071	1000	0,45	53
Beispiel 18b	0888	1000	0,33	30

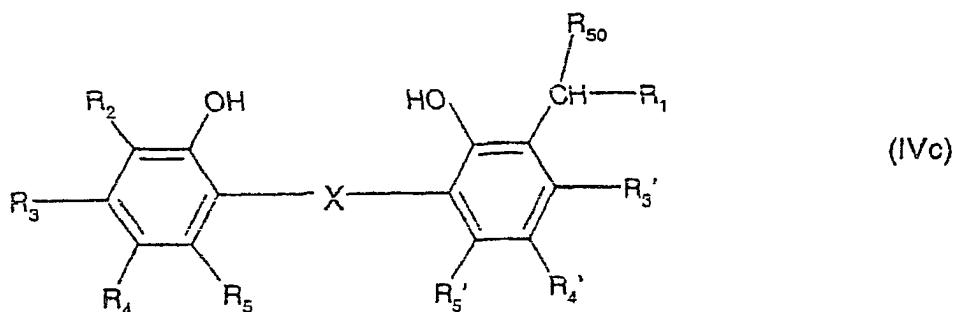
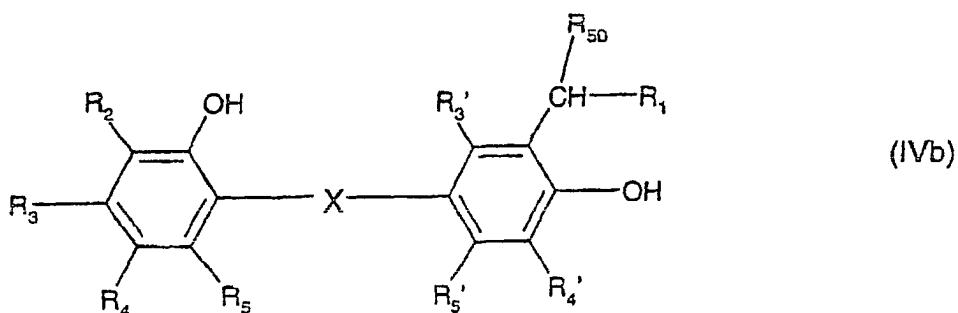
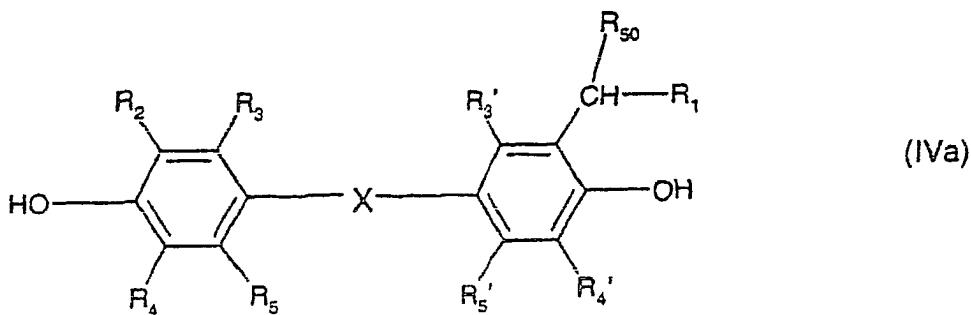
Patentansprüche

- Zusammensetzung, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens der Zusammensetzung, umfassend
(a) einen Polyester oder ein Polyamid, und

(b) eine effektive stabilisierende Menge mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc) (IVa), (IVb) und (IVc)

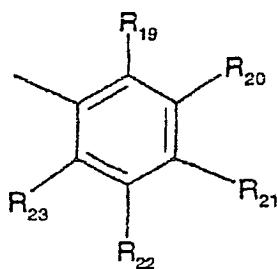




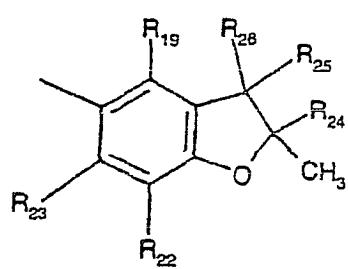


worin

R_1 Wasserstoff Hydroxy, $C_1\text{-}C_{25}$ -Alkyl, $C_7\text{-}C_9$ -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl-substituiertes $C_5\text{-}C_8$ -Cycloalkyl; Naphthyl, Phenanthryl, Anthryl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphtho[2,3-b]thienyl, Thianthrenyl, Furyl, Benzofuryl, Isobenzofuryl, Dibenzo-furyl, Xanthenyl, Phenoxathienyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridinyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyl, Isoindolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyl, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalinyl, Chinazolinyl, Cinnolinyl, Pteridinyl, Carbazolyl, β -Carbolinyl, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Biphenyl, Terphenyl, Fluorenyl oder Phenoxazinyl ist, wobei jedes unsubstituiert oder durch Fluor, Hydroxy, $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkylthio, Di($C_1\text{-}C_4$ -alkyl)amino, Phenyl, Benzyl oder durch Benzoyloxy substituiert ist, oder R_1 ein Rest der Formel



oder



ist;

R_2 , R_3 , R_4 und R_5 jeweils unabhängig Wasserstoff, Fluor, Hydroxy, $C_1\text{-}C_{25}$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_{25}$ -Alkenyl, $C_7\text{-}C_9$ -Phenylalkyl, $C_7\text{-}C_9$ -Phenylalkenyl, unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl- oder -Alkenyl-substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl-substituiertes $C_5\text{-}C_8$ -Cycloalkyl, $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkylthio, $C_1\text{-}C_4$ -Alkylamino, Di($C_1\text{-}C_4$ -alkyl)amino, $C_1\text{-}C_{25}$ -Alkanoyloxy, $C_1\text{-}C_{25}$ -Alkanoylamino, $C_3\text{-}C_{25}$ -Alkanoyloxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; $-(CH_2)_p-C(O)OR_8$, $C_6\text{-}C_9$ -Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder

C_1-C_{12} -Alkyl-substituiertes Benzoyloxy sind, oder nachbarständige Reste R_2 und R_3 oder R_3 und R_4 oder R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, oder R_2 und R_4 jeweils $-(CH_2)_p-COR_9$ oder $-(CH_2)_q-OH$ sein können, oder

R_2 und R_4 jeweils $-CH(R_1)R_{50}$ sein können;

R_1' , R_2' , R_3' , R_4' und R_5' unabhängig wie für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 bzw. R_5 definiert sind;

$R_a C_1-C_{18}$ -Alkylen; C_2-C_{18} -Alkylen, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_{14}$ unterbrochen ist, ist; oder $R_a C_2-C_{20}$ -Alkyliden, C_7-C_{20} -Phenylalkyliden, C_5-C_8 -Cycloalkylen, C_7-C_8 -Bicycloalkylen, Phenyl oder Naphthylen ist, jeweils unsubstituiert oder durch C_1-C_4 -Alkyl oder durch Fluor substituiert; oder $-R_6-Y-R_7$ ist;

$R_b -NR_{53}$, C_1-C_{25} -Alkylendiimino, C_1-C_{25} -Alkyltriimino, C_1-C_{25} -Alkylentetraimino oder C_5-C_8 -Cycloalkylen diimino ist;

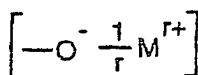
X wie für R_a definiert ist oder eine direkte Bindung, $-CR_1R_2-$, $-O-$, $-NR_{10}-$ oder $-S-$ ist, oder X Phenylen ist, das durch R_2 , R_3 , R_4 und R_5 substituiert ist, oder X Alkylen ist, das durch $-CF_3$, C_1-C_{12} -Alkyl oder Phenyl substituiert ist, oder X ein C_5-C_8 -Cycloalkylenring ist, unsubstituiert oder durch 1 bis 3 C_1-C_4 -Alkylgruppen substituiert;

Y eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel oder $-NR_{10}-$ ist;

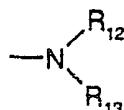
R_6 und R_7 jeweils unabhängig voneinander Phenylen oder Naphthylen sind, jeweils unsubstituiert oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiert;

$R_8 C_1-C_{20}$ -Alkyl ist;

R_9 Hydroxy,



C_1-C_{18} -Alkoxy oder



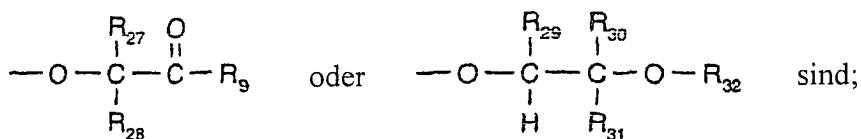
ist;

R_{10} Wasserstoff, Hydroxy, C_1-C_{25} -Alkyl oder das Alkyl, das unsubstituiert oder durch $-OH$, $-OR_8$, $-NH(R_8)$ oder $-N(R_8)_2$ substituiert ist; C_2-C_{25} -Alkyl, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist, C_7-C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C_1-C_4 -Alkylsubstituiertes C_5-C_8 -Cycloalkyl oder ein dendrimerer, oligomerer oder polymerer C_4-C_{100} -Kohlenwasserstoffrest ist;

R_{12} und R_{13} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_{18} -Alkyl sind;

R_{14} Wasserstoff oder C_1-C_{18} -Alkyl ist;

R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} jeweils unabhängig Wasserstoff, Cyano, Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Fluor, Chlor, Hydroxy, C_1-C_{25} -Alkyl; C_2-C_{25} -Alkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; C_1-C_{25} -Alkoxy; C_2-C_{25} -Alkoxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; C_1-C_4 -Alkylamino, Di(C_1-C_4 -alkyl)amino, C_1-C_{25} -Alkanoyl, C_1-C_{25} -Alkanoyloxy, C_1-C_{25} -Alkanoylamino; C_1-C_{25} -Alkylthio, C_7-C_9 -Phenylalkyl, C_7-C_9 -Phenylalkoxy, unsubstituiertes oder C_1-C_4 -Alkyl-substituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder C_1-C_4 -Alkyl-substituiertes Phenoxy; unsubstituiertes oder C_1-C_4 -Alkyl-substituiertes C_5-C_8 -Cycloalkyl; unsubstituiertes oder C_1-C_4 -Alkyl-substituiertes C_5-C_5 -Cycloalkoxy; C_3-C_{25} -Alkanoyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; C_1-C_{25} -Alkanoylcarbonyl; C_3-C_{25} -Alkanoylcarbonyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; C_1-C_{25} -Alkylaminocarbonyl; C_3-C_{25} -Alkylaminocarbonyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; Di- C_1-C_{25} -alkylaminocarbonyl; Di- C_3-C_{25} -alkylaminocarbonyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; C_1-C_{25} -Alkanoyloxy; C_3-C_{25} -Alkanoyloxy, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; C_1-C_{25} -Alkanoylamino, C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyl, C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyl oder C_1-C_{12} -Alkyl-substituiertes Benzoyl; Benzoyloxy oder C_1-C_{12} -Alkyl-substituiertes Benzoyloxy;



R_{24} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder unsubstituiertes oder C_1-C_4 -Alkyl-substituiertes Phenyl ist;

R_{25} und R_{26} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl sind, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R_{25} und R_{26} Wasserstoff ist;

R_{27} und R_{28} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl sind;

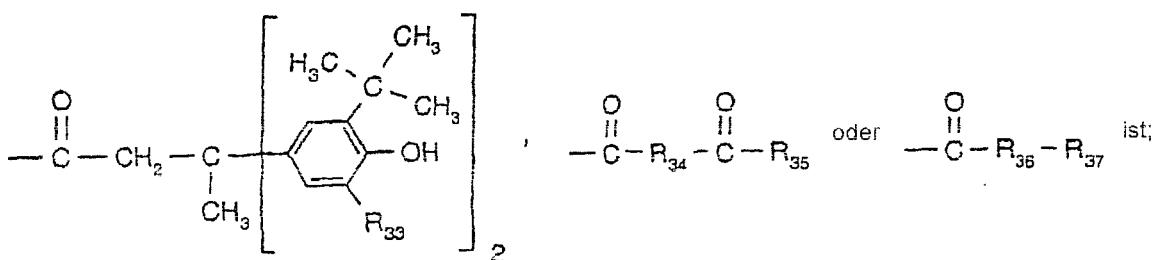
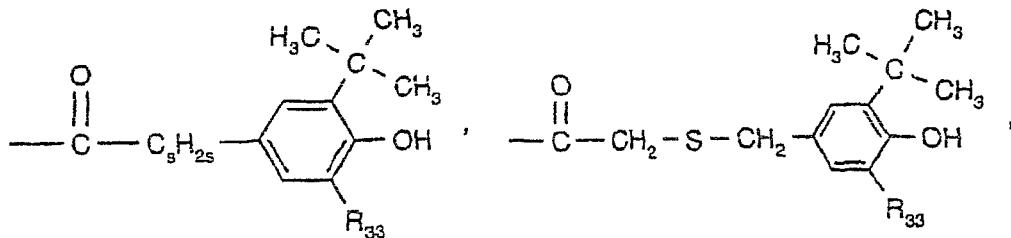
R_{29} Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl ist;

R_{30} Wasserstoff, unsubstituiertes oder C_1-C_4 -Alkyl-substituiertes Phenyl; C_1-C_{25} -Alkyl; C_2-C_{25} -Alkyl, das durch

Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; C_7-C_9 -Phenylalkyl, das unsubstituiert oder an dem Phenylrest durch 1 bis 3 C_1-C_4 -Alkylgruppen substituiert ist; oder C_7-C_{25} -Phenylalkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist und unsubstituiert oder an dem Phenylrest durch 1 bis 3 C_1-C_4 -Alkylgruppen substituiert ist, ist;

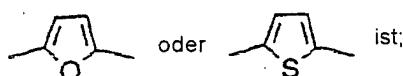
R_{31} Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl ist;

R_{32} Wasserstoff, C_1-C_{25} -Alkanoyl; C_3-C_{25} -Alkanoyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; C_2-C_{25} -Alkanoyl, das durch eine Di(C_1-C_6 -alkyl)phosphonatgruppe substituiert ist; C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyl, Thenoyl, Furoyl, Benzoyl oder C_1-C_{12} -Alkyl-substituiertes Benzoyl,

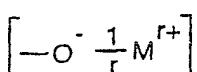


R_{33} Wasserstoff oder C_1-C_8 -Alkyl ist;

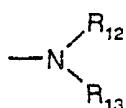
R_{34} eine direkte Bindung, C_1-C_{18} -Alkylen; C_2-C_{18} -Alkylen, das durch Sauerstoff, Schwefel oder durch $>NR_8$ unterbrochen ist; C_2-C_{20} -Alkyldien, C_7-C_{20} -Phenylalkyldien, C_5-C_8 -Cycloalkylen, C_7-C_8 -Bicycloalkylen, unsubstituiertes oder C_1-C_4 -Alkyl-substituiertes Phenyle,



R_{35} Hydroxy,

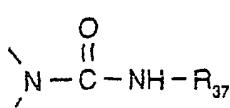


C_1-C_{18} -Alkoxy oder



ist;

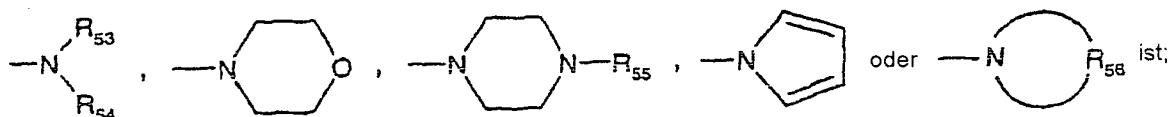
R_{36} Sauerstoff, -NH- oder



ist;

R_{37} C_1-C_{18} -Alkyl oder Phenyl ist;

R_{50} -OR₅₁, -O-C(O)-R₅₁, -SR₅₂, -S(O)R₅₂, -S(O)₂R₅₂, -N(H)R₅₃, Pyrrolino, Pyrrolidino,



R_{50}' unabhängig wie für R_{50} definiert ist;

R_{51} C_1 - C_{25} -Alkyl, das unsubstituiert oder durch -OH, -OR₈, -NH(R₈) oder -N(R₈)₂ substituiert ist; C_2 - C_{25} -Alkyl, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes C_5 - C_8 -Cycloalkyl; unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes Phenyl ist;

R_{50} C_1 - C_{25} -Alkyl, das unsubstituiert oder durch -OH, -OR₈, -NH(R₈) oder -N(R₈)₂ substituiert ist; C_2 - C_{25} -Alkyl, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes C_5 - C_8 -Cycloalkyl; unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes Phenyl ist;

R_{53} und R_{54} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy; C_1 - C_{25} -Alkyl, das unsubstituiert oder durch -OH, -OR₈, -NH(R₈) oder -N(R₈)₂ substituiert ist; C_2 - C_{25} -Alkyl, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes C_5 - C_8 -Cycloalkyl; oder ein dendrimerer, oligemerer oder polymerer C_4 - C_{100} -Kohlenwasserstoffrest sind;

R_{55} C_1 - C_{25} -Alkyl; C_2 - C_{25} -Alkyl, das durch Sauerstoff oder durch Schwefel unterbrochen ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes C_5 - C_8 -Cycloalkyl; unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes Phenyl ist;

R_{56} unsubstituiertes oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes C_2 - C_{12} -Alkylen ist;

M ein r-wertiges Metallkation ist;

p 0, 1 oder 2 ist;

q 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist;

r 1, 2 oder 3 ist und

s 0, 1 oder 2 ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei Komponente (b) eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb) und (IIc).

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Polyester oder das Polyamid von Komponente (a) 95 bis 99,99 Gew.-% beträgt, und die Stabilisatoren von Komponente (b) insgesamt 5 bis 0,01 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (b).

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Polyester von Komponente (a) Poly(ethylenterephthalat) PET oder Poly(ethylen-2,6-naphthalin-2,6-dicarboxylat) ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei in den Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc)

R_1 Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl oder C_1 - C_{18} -Alkylen ist;

R_a C_1 - C_{18} -Alkylen, Phenylen oder Naphthylen ist, jeweils unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl oder durch Fluor substituiert; oder $-R_6-Y-R_7$ ist;

R_b -NR₅₃, C_1 - C_{25} -Alkylen diimino oder C_5 - C_8 -Cycloalkylen diimino ist und

X C_1 - C_{18} -Alkylen, -O-, -NR₁₀- oder -S- ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei R_2 , R_3 , R_4 und R_5 jeweils unabhängig Wasserstoff Fluor, Hydroxy oder C_1 - C_{25} -Alkyl sind.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei R_2 , R_3 , R_4 und R_5 jeweils Wasserstoff oder tert-Butyl sind.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Verbindungen der Formeln (Ia) bis (IVc) aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus

2,4-Di-tert-butyl-6-(phenyl-piperidin-1-yl-methyl)-phenol,

2,4-Di-tert-butyl-6-(dimethylamino-phenyl-methyl)-phenol,

2,6-Bis-dimethylaminomethyl-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-phenol,

2,4-Di-tert-butyl-6-piperidin-1-ylmethyl-phenol,

2,6-Di-tert-butyl-4-(phenyl-piperidin-1-yl-methyl)-phenol,

2,6-Di-tert-butyl-4-piperidin-1-yl-methyl-phenol,

3-[3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-(phenyl-piperidin-1-yl-methyl)-phenyl]-propionsäuremethylester,

2,4-Di-tert-butyl-6-dimethylaminomethyl-phenol,

2,4-Di-tert-butyl-6-N-morpholino-4-ylmethyl-phenol,

2,4-Di-tert-butyl-6-di-n-butylaminomethyl-phenol,

2,4-Di-tert-butyl-6-cyclohexylaminomethyl-phenol,
 2,6-Bis-dimethylaminomethyl-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-phenol,
 2,4,6-Tris-dimethylaminomethyl-phenol,
 2,4-Bis-dimethylaminomethyl-6-methyl-phenol,
 2,6,2',6'-Tetrakis(dimethylaminomethyl)-4,4'-isopropyliden-diphenol,
 1-(N-Morpholino-4-yl-methyl)-2-naphthol,
 n-Butyl-bis-(2-hydroxy-1-naphthylmethyl)-amin,
 3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxy-benzyl-acetat,
 2,4-Di-tert-butyl-6-methoxymethyl-phenol und
 2,4-Bis-(n-octadecylthiomethyl)-6-methyl-phenol.

9. Ein- oder mehrschichtige(r) Kunststoffbehälter- oder -folie, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens des Behälters oder der Folie, umfassend mindestens eine Schicht, die (a) einen Polyester oder ein Polyamid und (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc) nach Anspruch 1, umfaßt.

10. Kunststoffbehälter nach Anspruch 9, der eine stabile Flasche ist.

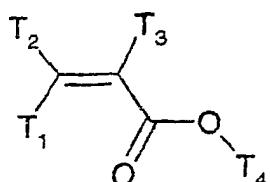
11. Verfahren zum Verhindern der Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens eines Polyesters oder Polyamids, umfassend das Einführen in den Polyester oder das Polyamid einer effektiven stabilisierenden Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc) nach Anspruch 1.

12. Zusammensetzung, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens der Zusammensetzung, umfassend

- (a) einen Polyester oder ein Polyamid, und
- (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc) nach Anspruch 1;
- und gegebenenfalls
- (c) eine effektive stabilisierende Menge eines Polymers, das Poly(vinylalkohol) oder ein Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer ist; und gegebenenfalls
- (d) eine effektive stabilisierende Menge eines mehrwertigen Alkohols; und gegebenenfalls
- (e) eine effektive stabilisierende Menge eines Polymers, das Polyacrylamid, Polymethacrylamid oder ein Acrylamid- oder Methacrylamid-Copolymer mit mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Comonomer ist; und gegebenenfalls
- (f) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

 - i.) Hydroxylaminstabilisatoren,
 - ii.) substituierten Hydroxylaminstabilisatoren,
 - iii.) Nitronstabilisatoren und
 - iv.) Aminoxidstabilisatoren; und gegebenenfalls

- (g) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einem Polymer oder Copolymer, abgeleitet von mindestens einem 2-Propensäureestermonomer, wobei der mehrwertige Alkohol von (d) die Formel G-(OH)_a aufweist, worin a 2 bis 4000 ist und G eine Hydrocarbyleinheit ist, und wobei das Polymer oder Copolymer von Komponente (g) die Formel



aufweist, worin T₁, T₂ und T₃ unabhängig Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder das Alkyl, Cycloalkyl oder Aralkyl sind, das weiter durch ein oder mehrere -OT₅, -NT₆T₇, -CO₂T₈ oder -CONT₉T₁₀ substituiert ist, worin T₅, T₆, T₇, T₈, T₉ und T₁₀ unabhängig Wasserstoff oder gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind; oder T₁, T₂, T₃ unabhängig eine Gruppe -CO₂T₄ sind,

T_4 ein mehrwertiger Alkoholsubstituent der Formel $-E-(OH)_a$ ist, worin a 2 bis 4000 ist, und E eine Hydrocarbyleneinheit ist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei die Alkohole von Komponente (d) aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Pentaerythritol, Dipentaerythritol und Trimethylolpropan, und die Verbindungen von Komponente (f) aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus dem N,N-Di(alkyl)hydroxylamin, das durch direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem) Talgamin, O-Allyl-N,N-dioctadecylhydroxylamin, N-Octadecyl- α -heptadecylnitron und Di(C_{16} - C_{18})alkylmethyloxid hergestellt wird.

14. Zusammensetzung, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens der Zusammensetzung, umfassend

- (a) einen Polyester oder ein Polyamid, und
- (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc) nach Anspruch 1,
und
- (c) mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Aminverbindungen.

15. Zusammensetzung, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens der Zusammensetzung, umfassend

- (a) einen Polyester oder ein Polyamid, und
- (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den thermischen Produkten der Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc) nach Anspruch 1, und
- (c) mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Aminverbindungen.

16. Zusammensetzung, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen und gegen Vergilben während des Schmelzverarbeitens der Zusammensetzung, umfassend

- (a) einen Polyester oder ein Polyamid, und
- (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc) nach Anspruch 1,
und
- (c) ein oder mehrere Farbmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Pigmenten und Farbstoffen.

17. Faser, Folie oder Formgegenstand, stabilisiert gegen die Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens der Faser, der Folie oder des Formgegenstandes, umfassend

- (a) einen Polyester oder ein Polyamid, und
- (b) eine effektive stabilisierende Menge von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc) nach Anspruch 1.

18. Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten Polyesters oder Polyamids, der/das während des anschließenden Schmelzverarbeitens wenig Aldehyde erzeugt, wobei das Verfahren das Herstellen des Polyesters oder Polyamids aus seinen Monomerkomponenten in Gegenwart einer effektiven Menge eines Stabilisators, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc) nach Anspruch 1, umfaßt.

19. Verfahren nach Anspruch 18 zur Herstellung eines stabilisierten Polyesters der während des anschließenden Schmelzverarbeitens wenig Aldehyde erzeugt, wobei das Verfahren das Umsetzen von einer oder mehreren Disäure(n) mit einem oder mehreren Diol(en) in einem Veresterungsverfahren und/oder einem oder mehreren Diester(n) mit einem oder mehreren Diol(en) in einem Umesterungsverfahren in Gegenwart einer effektiven Menge eines Stabilisators, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Mannich-Basen-Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) und (IVc), umfaßt.

20. Polyester oder Polyamid, erhalten durch das V erfahren nach Anspruch 18.

21. Verwendung von Komponente (b) nach Anspruch 1 zur Verhinderung der Bildung von Aldehydverunreinigungen während des Schmelzverarbeitens eines Polyesters oder eines Polyamids.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen