

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-504868

(P2005-504868A)

(43) 公表日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 67/02	C08L 67/02	4J002
C08G 63/78	C08G 63/78	4J029
C08K 5/053	C08K 5/053	
C08K 5/13	C08K 5/13	
C08K 5/16	C08K 5/16	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 162 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-534486 (P2003-534486)	(71) 出願人	396023948
(86) (22) 出願日	平成14年10月1日 (2002.10.1)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月9日 (2004.4.9)		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/010995		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(87) 国際公開番号	W02003/031507		
(87) 国際公開日	平成15年4月17日 (2003.4.17)		
(31) 優先権主張番号	60/327, 944	(74) 代理人	100068618
(32) 優先日	平成13年10月9日 (2001.10.9)		弁理士 萼 経夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100104145
(31) 優先権主張番号	60/338, 253		弁理士 宮崎 嘉夫
(32) 優先日	平成13年12月6日 (2001.12.6)	(74) 代理人	100080908
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 館石 光雄
(31) 優先権主張番号	60/400, 158	(74) 代理人	100093193
(32) 優先日	平成14年8月1日 (2002.8.1)		弁理士 中村 壽夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低残留アルデヒド含量のポリエステル及びポリアミド組成物

(57) 【要約】

【課題】 低残留アルデヒド含量のポリエステル及びポリアミド組成物の提供

【解決手段】 ポリ(エチレンテレフタレート)PETのようなポリエステル又はポリアミドと、特定のマンニヒ塩基化合物からなる群より選択される適当な安定剤の混合物は、押出配合される場合、同様に処理される場合のPET又はポリアミド単独よりもより低い残留アルデヒド含量を示す。本発明は、成形品、繊維又はフィルム、例えば、消費者材料、例えば食品、飲料及び水を貯蔵するために使用されるボトル又は容器の製造において使用されるいずれかのポリエステル又はポリアミドに関する。

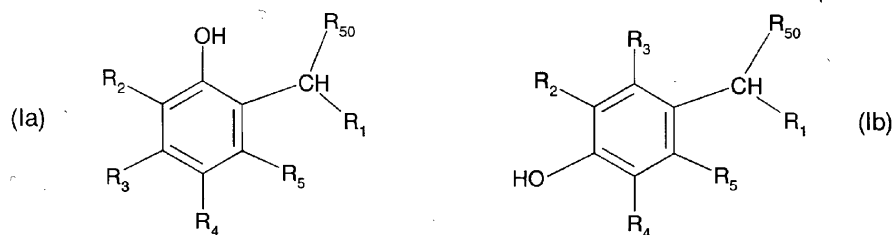
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

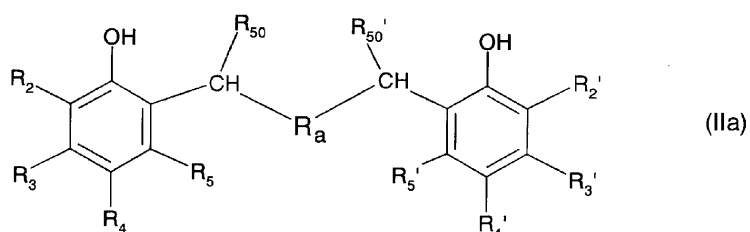
(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

(b) 式(Ia)、(Ib)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IIIIa)、(IIIIb)、(IIIIc)、(IVa)、(IVb)及び(IVc)、

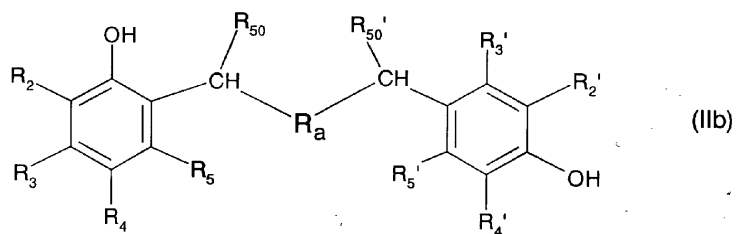
【化 1】



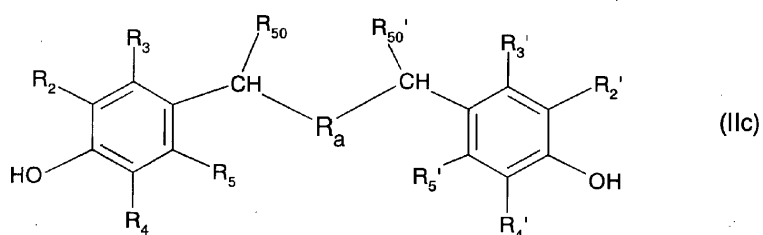
10



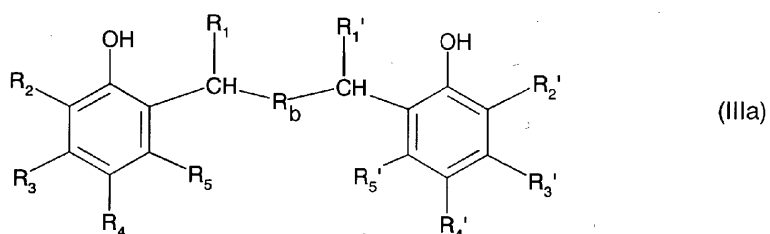
20



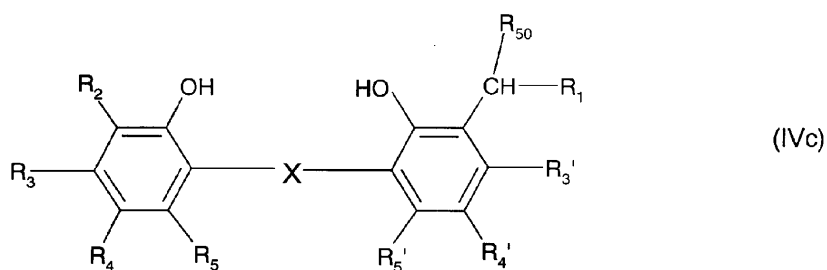
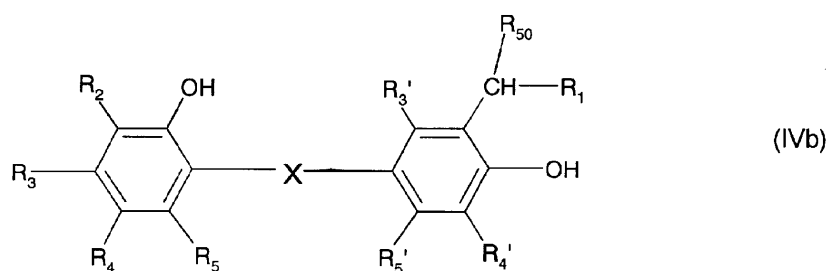
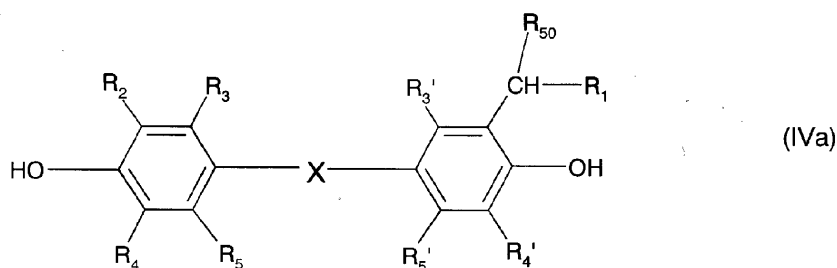
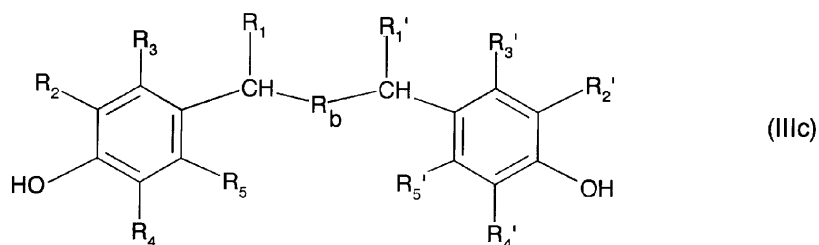
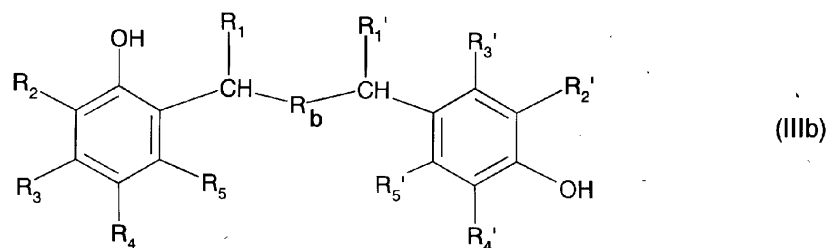
30



40



【化 2】



[式中、 R_1 は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；

各々未置換の、又は弗素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルチオ基、ジ（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）アミノ基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基によって、又はベンゾイルオキシ基によって置換されたナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 2 - ナフチル基、チエニル基、ベンゾ[b]チエニル基、ナフト[2, 3 - b]チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ベン

10

20

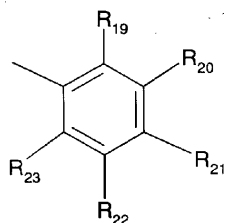
30

40

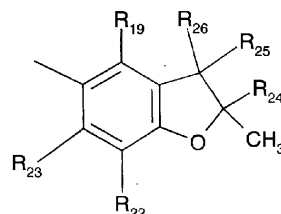
50

ゾフリル基、イソベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、キサンテニル基、フェノキサンチイニル基、ピローリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリニジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、インドリル基、インダゾリル基、プリニル基、キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、 α -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基又はフェノキサジニル基を表わすか、又は、 R_1 は、

【化 3】



又は



で表わされる基を表わし、

R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素原子、弗素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルケニル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル - 又はアルケニル - 置換フェニル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル - 置換 炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルチオ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基、ジ(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)アミノ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイルオキシ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイルアミノ基、酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数 3 ないし 25 のアルカノイルオキシ基；

- $(CH_2)_p - C(O)OR_8$ 、炭素原子数 6 ないし 9 のシクロアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基又は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル置換ベンゾイルオキシ基を表わすか、又は、

隣接する基 R_2 及び R_3 、又は R_3 及び R_4 、又は R_4 及び R_5 は、それらが結合する炭素原子と一緒に、ベンゾ環を形成するか、又は R_2 及び R_4 は各々 - $(CH_2)_p - CO R_9$ 又は - $(CH_2)_q OH$ を表わしてよく、

又は R_2 及び R_4 は、各々 - $CH(R_1)R_{50}$ を表わしてよく；

R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 及び R_5' は、独立して、各々 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 で定義した通りであり；

R_a は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基；

酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_{14}$ によって中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキレン基を表わすか；又は、

R_a は、各々未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によって、もしくは弗素原子によって置換された、炭素原子数 2 ないし 20 のアルキリデン基、炭素原子数 7 ないし 20 のフェニルアルキリデン基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレン基、炭素原子数 7 ないし 8 のビスシクロアルキレン基、フェニレン基又はナフチレン基を表わすか；又は

- $R_6 - Y - R_7$ を表わし；

R_b は、- NR_{53} 、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキレンジイミノ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキレントリイミノ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキレンテトライミノ基、又は炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレンジイミノ基を表わし；

10

20

30

40

50

Xは、 R_9 で定義した通りであるか、又は直接結合、 $-CR_1R_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_{10}-$ 又は $-S-$ を表わすか、又はXは、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 によって置換されたフェニレン基を表わすか、又はXは、 $-CF_3$ 、炭素原子数1ないし12のアルキル基又はフェニル基によって置換されたアルキレン基を表わすか、又は、Xは、未置換の、又は1ないし3個の炭素原子数1ないし4のアルキル基によって置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキレン環を表わし；

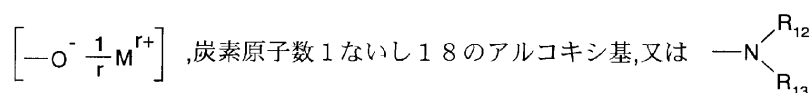
Yは、直接結合、酸素原子、硫黄原子又は $-NR_{10}-$ を表わし；

R_6 及び R_7 は各々互いに独立して、各々未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル基によって置換されたフェニレン基又はナフチレン基を表わし；

R_8 は炭素原子数1ないし25のアルキル基を表わし；

R_9 はヒドロキシ基、

【化4】



を表わし；

R_{10} は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし25のアルキル基、又は未置換の、もしくは $-OH$ 、 $-OR_8$ 、 $-NH(R_8)$ 又は $-N(R_8)_2$ によって置換された前記アルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数2ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、又はデンドリマー状、オリゴマー状又はポリマー状の、炭素原子数4ないし100の炭化水素基を表わし； R_{12} 及び R_{13} は、各々互いに独立して、水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし；

R_{14} は、水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし；

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} は、独立して、水素原子、シアノ基、1ないし12個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、フルオロ基、クロロ基、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし25のアルキル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数2ないし25のアルキル基；炭素原子数1ないし25のアルコキシ基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数2ないし25のアルコキシ基；炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基、ジ（炭素原子数1ないし4のアルキル）アミノ基、炭素原子数1ないし25のアルカノイル基、炭素原子数1ないし25のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1ないし25のアルカノイルアミノ基；炭素原子数1ないし25のアルキルチオ基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルコキシ基、未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換フェニル基；未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換フェノキシ基；未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換炭素原子数5ないし8のシクロアルコキシ基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルカノイル基；炭素原子数1ないし25のアルカノイルカルボニル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルキルアミノカルボニル基；ジ-炭素原子数1ないし25のアルキルアミノカルボニル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断されたジ-炭素原子数3ないし25アルキルアミノカルボニル基；炭素原子数1ないし25のアルカノイルオキシ基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルカノイルオキシ基；炭素原子数1ないし25のアルカノイルアミノ基、炭素原子数6ない

10

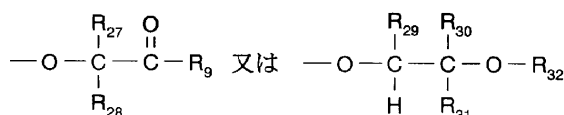
20

30

40

50

し 9 のシクロアルキルカルボニル基、炭素原子数 6 ないし 9 のシクロアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイル基、又は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル置換ベンゾイル基；ベンゾイルオキシ基、又は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル置換ベンゾイルオキシ基；
【化 5】



を表わし；

10

R_{24} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、又は未置換の、もしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わし；

R_{25} 及び R_{26} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又はフェニル基を表わすが、但し、基 R_{25} 及び R_{26} の少なくとも 1 つは、水素原子を表わし；

R_{27} 及び R_{28} は、各々互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル又はフェニル基を表わし；

R_{29} は、水素原子又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし；

R_{30} は、水素原子、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基；炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、もしくは $>\text{NR}_8$ によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；未置換の、又は 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によってフェニル基上を置換された炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基；又は酸素原子によって、硫黄原子によって、もしくは $>\text{NR}_8$ によって中断され、かつ未置換、又は 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によってフェニル基上を置換された炭素原子数 7 ないし 25 のフェニルアルキル基を表わし；

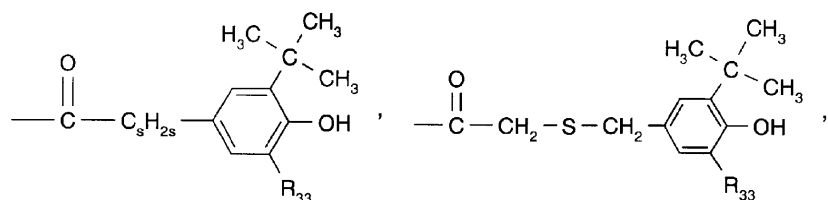
20

R_{31} は、水素原子、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし；

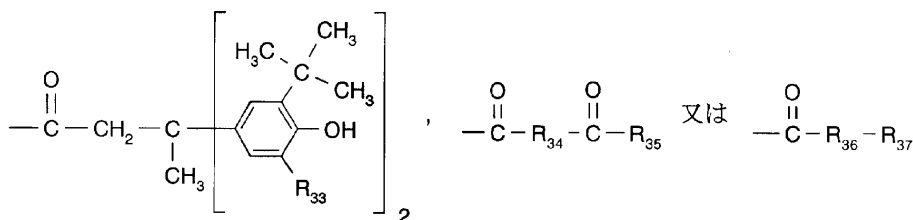
R_{32} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、もしくは $>\text{NR}_8$ によって中断された炭素原子数 3 ないし 25 のアルカノイル基；ジ（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル）ホスホネート基によって置換された炭素原子数 2 ないし 25 のアルカノイル基；炭素原子数 6 ないし 9 のシクロアルキルカルボニル基、テノイル基、フロイル基、ベンゾイル基、又は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル置換ベンゾイル基、

30

【化 6】



40



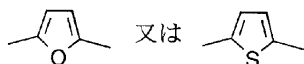
を表わし；

R_{33} は、水素原子又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表わし；

R_{34} は、直接結合、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基；酸素原子によって、硫黄原

50

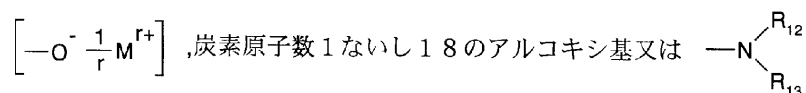
子によって、又は NR_8 によって中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキレン基；炭素原子数 2 ないし 20 のアルキリデン基、炭素原子数 7 ないし 20 のフェニルアルキリデン基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレン基、炭素原子数 7 ないし 8 のビスシクロアルキレン基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニレン基、
【化 7】



を表わし；

R_{35} は、ヒドロキシ基、

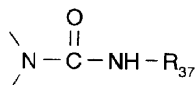
【化 8】



を表わし、

R_{36} は、酸素原子、 $-NH-$ 又は

【化 9】

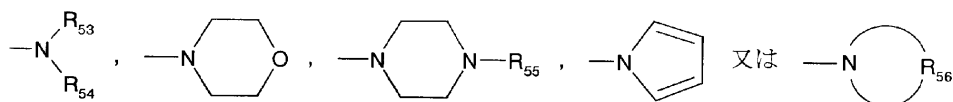


を表わし；

R_{37} は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表わし；

R_{50} は、 $-OR_{51}$ 、 $-O-C(O)-R_{51}$ 、 $-SR_{52}$ 、 $-S(O)R_{52}$ 、 $-S(O)_2R_{52}$ 、 $-N(H)R_{53}$ 、ピロリノ基、ピロリジノ基、

【化 10】



を表わし；

R_{50}' は、独立して、 R_{50} で定義した通りであり；

R_{51} は、未置換の、又は $-OH$ 、 $-OR_8$ 、 $-NH(R_8)$ 又は $-N(R_8)_2$ によって置換された炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わし；

R_{52} は、未置換の、又は $-OH$ 、 $-OR_8$ 、 $-NH(R_8)$ 又は $-N(R_8)_2$ によって置換された炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わし；

R_{53} 及び R_{54} は、各々互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基；未置換の、又は $-OH$ 、 $-OR_8$ 、 $-NH(R_8)$ 又は $-N(R_8)_2$ によって置換された炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；又は、デンド

10

20

30

40

50

リマー状、オリゴマー状又はポリマー状の、炭素原子数 4 ないし 100 の炭化水素基を表わし；

R_{55} は、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わし；

R_{56} は、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基を表わし；

M は、r 価の金属カチオンを表わし；

10

p は、0、1 又は 2 を表わし；

q は、1、2、3、4、5 又は 6 を表わし；

r は、1、2 又は 3 を表わし；及び

s は、0、1 又は 2 を表わす。] で表わされるマンニッヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量からなる組成物であって、該組成物の溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化された組成物。

【請求項 2】

前記成分 (b) が、式 (I a)、(I b)、(II a)、(II b) 及び (II c) で表わされるマンニッヒ塩基化合物からなる群から選択される化合物である請求項 1 記載の組成物。

20

【請求項 3】

(a) 及び (b) の総重量に基づき、前記成分 (a) のポリエステル又はポリアミドは 95 ないし 99.99 重量% 及び成分 (b) の安定剤は合計で 5 ないし 0.01 重量% である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

前記成分 (a) のポリエステルが、ポリ(エチレンテレフタレート) PET 又はポリ(エチレン 2,6-ナフタレン-2,6-ジカルボキシレート) である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

式 (I a)、(I b)、(II a)、(II b)、(II c)、(III a)、(III b)、(III c)、(IV a)、(IV b) 及び (IV c) で表わされる化合物において、

30

R_1 は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基を表わし；

R_a は、各々未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によって又は弗素原子によって置換された、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基、フェニレン基又はナフチレン基を表わすか；又は $-R_6-Y-R_7-$ を表わし；

R_b は、 $-NR_{53}$ 、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキレンジイミノ基又は炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレンジイミノ基を表わし；及び

X は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-NR_{10}-$ 又は $-S-$ を表わす請求項 1 記載の組成物。

40

【請求項 6】

R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 が、互いに独立して、水素原子、弗素原子、ヒドロキシ基又は炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基を表わす請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】

R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 が、互いに、水素原子又は第三ブチル基を表わす請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】

前記式 (I a) ないし (IV c) で表わされる化合物が、

2,4-ジ-第三ブチル-6-(フェニル-ピペリジン-1-イル-メチル)-フェノー

50

ル、

2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - (ジメチルアミノ - フェニル - メチル) - フェノール、
2, 6 - ビス - ジメチルアミノメチル - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチル - ブチル)
- フェノール、

2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - ピペリジン - 1 - イル - メチル - フェノール、

2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - (フェニル - ピペリジン - 1 - イル - メチル) - フェノール、

2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - ピペリジン - 1 - イル - メチル - フェノール、

3 - [3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - (フェニル - ピペリジン - 1 - イル - メチル) - フェニル] - プロピオン酸メチルエステル、

2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - ジメチルアミノメチル - フェノール、

2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - N - モルホリノ - 4 - イル - イルメチル - フェノール、

2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - ジ - n - ブチルアミノメチル - フェノール、

2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - シクロヘキシルアミノメチル - フェノール、

2, 6 - ビス - ジメチルアミノメチル - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチル - ブチル)
- フェノール、

2, 4, 6 - トリス - ジメチルアミノメチル - フェノール、

2, 4 - ビス - ジメチルアミノメチル - 6 - メチル - フェノール、

2, 6, 2', 6' - テトラキス(ジメチルアミノメチル) - 4, 4' - イソプロピリデン
- ジフェノール、

1 - (N - モルホリノ - 4 - イル - メチル) - 2 - ナフトール、

n - ブチル - ビス - (2 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルメチル) - アミン、

3, 5 - ジ - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - ベンジル - アセテート、

2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メトキシメチル - フェノール及び、

2, 4 - ビス - (n - オクタデシルチオメチル) - 6 - メチル - フェノール

からなる群から選択される請求項 1 記載の組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

(b) 請求項 1 記載の、式 (I a)、(I b)、(II a)、(II b)、(II c)、
(III a)、(III b)、(III c)、(IV a)、(IV b) 及び (IV c) で
表わされるマンニヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有
効安定化量を含む少なくとも 1 つの層を含む単又は多層プラスチック容器又はフィルムで
あって、前記容器又はフィルムの溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化
された単又は多層プラスチック容器又はフィルム。

【請求項 10】

硬質ボトルである請求項 9 記載のプラスチック容器。

【請求項 11】

ポリエステル又はポリアミドの溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成を防ぐ方法であっ
て、前記ポリエステル又はポリアミドに請求項 1 記載の式 (I a)、(I b)、(II a)
(II b)、(II c)、(III a)、(III b)、(III c)、(IV a)
(IV b) 及び (IV c) で表わされるマンニヒ塩基化合物からなる群から選択され
る少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量を配合することからなる方法。

【請求項 12】

(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

(b) 請求項 1 記載の式 (I a)、(I b)、(II a)、(II b)、(II c)、
(III a)、(III b)、(III c)、(IV a)、(IV b) 及び (IV c) で表
わされるマンニヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効
安定化量；及び所望により、

(c) ポリ(ビニルアルコール)又はエチレン/ビニルアルコールコポリマーであるポリ
マーの有効安定化量；及び所望により、

(d) 多価アルコールの有効安定化量 ; 及び所望により、
 (e) ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド又は少なくとも 1 つのエチレン性不飽和モノマーとのアクリルアミドもしくはメタクリルアミドコポリマーの有効安定化量 ; 及び所望により、

(f)

- i .) ヒドロキシルアミン安定剤、
- i i .) 置換されたヒドロキシルアミン安定剤
- i i i .) ニトロソ安定剤、及び
- i v .) アミンオキシド安定剤

からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量 ; 及び所望により、

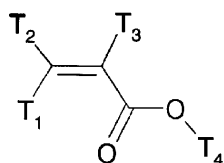
10

(g) 少なくとも 1 つの 2 - プロペン酸エステルモノマーから誘導された少なくとも 1 つのポリマー又はコポリマーの有効安定化量からなる組成物であって、

(d) の多価アルコールが式 $G - (OH)_a$ (式中、 a は 2 ないし 4 0 0 0 を表わし、 G はヒドロカルビル部分を表す。) で表わされ、

成分 (g) のポリマー又はコポリマーが、式

【化 1 1】



20

[式中、 T_1 、 T_2 及び T_3 は、独立して、水素原子、1 ないし 2 4 個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキル基、5 ないし 1 2 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、7 ないし 1 5 個の炭素原子を有するアラルキル基、又は、1 個以上の $-OT_5$ 、 $-NT_6$ 、 T_7 、 $-CO_2T_8$ 又は $-CON(T_9)T_{10}$ (式中、 T_5 、 T_6 、 T_7 、 T_8 、 T_9 及び T_{10} は、独立して、水素原子又は 1 ないし 1 8 個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキル基を表わす。) によって更に置換された前記アルキル基、前記シクロアルキル基又は前記アラルキル基を表わすか ; 又は、 T_1 、 T_2 及び T_3 は、独立して基 $-CO_2T_4$ を表わし、 T_4 は、式 $-E - (OH)_a$ (式中、 a は 2 ないし 4 0 0 0 を表わし、 E は、ヒドロカルビル部分を表わす。) で表わされる多価アルコール置換基を表わす。] で表されるところの、前記組成物の溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化された組成物。

30

【請求項 1 3】

前記成分 (d) のアルコールが、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール及びトリメチロールプロパンからなる群から選択され、

かつ前記成分 (f) の化合物が、N, N - ジ (水素化牛脂) アミンの直接酸化により製造される N, N - ジ (アルキル) ヒドロキシルアミン、O - アリル - N, N - ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N - オクタデシル - ヘプタデシルニトロソ、及びジ (炭素原子数 1 6 ないし 1 8) アルキルメチルアミンオキシドからなる群から選択される、請求項 1 2 記載の組成物。

40

【請求項 1 4】

(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

(b) 請求項 1 記載の式 (I a)、(I b)、(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I I a)、(I I I b)、(I I I c)、(I V a)、(I V b) 及び (I V c) で表わされるマンニヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量、及び

(c) アミン化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物

からなる組成物であって、前記組成物の溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化された組成物。

【請求項 1 5】

50

(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

(b) 請求項 1 記載の式 (I a)、(I b)、(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I I a)、(I I I b)、(I I I c)、(I V a)、(I V b) 及び (I V c) で表わされるマンニヒ塩基化合物の熱生成物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量、及び

(c) アミン化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物

からなる組成物であって、前記組成物の熔融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化された組成物。

【請求項 1 6】

(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

10

(b) 請求項 1 記載の式 (I a)、(I b)、(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I I a)、(I I I b)、(I I I c)、(I V a)、(I V b) 及び (I V c) で表わされるマンニヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量、及び

(c) 顔料及び染料からなる群から選択される 1 つ以上の着色剤

からなる組成物であって、前記組成物の熔融加工中のアルデヒド汚染物質の形成及び黄変に対して安定化された組成物。

【請求項 1 7】

(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

20

(b) 請求項 1 記載の式 (I a)、(I b)、(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I I a)、(I I I b)、(I I I c)、(I V a)、(I V b) 及び (I V c) で表わされるマンニヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量

からなる繊維、フィルム又は成形品であって、前記繊維、フィルム又は成形品の熔融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化された繊維、フィルム又は成形品。

【請求項 1 8】

後の熔融加工中のアルデヒドの発生が少ない安定化されたポリエステル又はポリアミドの製造方法であって、前記方法は、請求項 1 記載の式 (I a)、(I b)、(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I I a)、(I I I b)、(I I I c)、(I V a)、(I V b) 及び (I V c) で表わされるマンニヒ塩基化合物からなる群から選択される安定 30
剤の有効量の存在下において、そのモノマー成分から前記ポリエステル又はポリアミドを製造することを含む方法。

【請求項 1 9】

後の熔融加工中のアルデヒドの発生が少ない安定化されたポリエステルの製造のための請求項 1 8 記載の方法であって、前記方法は、請求項 1 記載の式 (I a)、(I b)、(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I I a)、(I I I b)、(I I I c)、(I V a)、(I V b) 及び (I V c) で表わされるマンニヒ塩基化合物からなる群から選択される安定剤の有効量の存在下において、1 つ以上の二酸と 1 つ以上のジオールをエステル化法において反応させること、及び / 又は、1 つ以上のジエステルと 1 つ以上のジオールをエステル交換法において反応させることを含む方法。 40

【請求項 2 0】

前記請求項 1 8 記載の方法によって得られるポリエステル又はポリアミド。

【請求項 2 1】

ポリエステル又はポリアミドの熔融加工中のアルデヒド汚染物質の形成を防ぐための、請求項 1 記載の成分 (b) の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

ポリ (エチレンテレフタレート) P E T のようなポリエステル、又はポリアミドと、マンニヒ塩基からなる群より選択される適当な化合物の混合物は、熔融加工される場合、同 50

様に処理される場合のポリエステル又はポリアミド単独よりもより低い残留アルデヒド含量を示す。本発明は、繊維、フィルム又は成形品、例えば、消費者材料、例えば食品、飲料及び水を貯蔵するために使用されるボトル又は容器の製造において使用されるいずれかのポリエステル又はポリアミドに関する。

【背景技術】

【0002】

アセトアルデヒドは、PETのようなポリエステルの分解生成物として知られている。アセトアルデヒドは、PETボトルに貯蔵された詰められた水に望ましくない味又は香りを与える。PETボトルの壁からその中に貯蔵されている水又は他の飲料に移行するアセトアルデヒドの量を減少させることが当該産業上の長く探し求められた課題であった。押出機、予備成形のための射出成形機及びボトル製造機械に対する多くの工学技術的变化又はデザインの变化が、ポリ(エチレンテレフタレート)PETが加工される時のアセトアルデヒドの形成を最小にするためになされた。PETが予備成形品又はボトルに加工される時に過酷な熱又は機械的損傷をより少なくするために、PET組成物それ自体に対する改良が、その融点又はその熔融粘度を低下させるためになされた。

10

【0003】

アルデヒドは、熱応力の状態の下で、ポリアミド、例えばポリアミド6及びポリアミド6,6中に形成され得る。これらのアルデヒドは、望ましくない黄変及び機械的特性の低下につながる一連の結果を導く。

【0004】

米国特許第4,361,681号明細書は、無水物末端キャップ剤を含むポリエステルが、減少されたアセトアルデヒド発生速度を有することを教示している。

20

【特許文献1】

米国特許第4,361,681号明細書

【0005】

米国特許第5,459,224号明細書は、改良された耐候性及び光安定性を与えるための4-オキシベンジリデン末端キャップ剤を有するポリエステを開示しているが、アセトアルデヒドの発生については言及していない。しかしながら、そのようなポリエステルは、食品及び飲料包装に適していることが示されている。

【特許文献2】

米国特許第5,459,224号明細書

30

【0006】

ポリエステルは、種々の触媒系を使用して、当業者に公知の多くの手段により合成され得る。欧州特許公開第0826713号公報は、ビス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ペンタエリトリートルホスフィットのようなホスフィットが重合の間に存在している場合、PETの共重合の間により低い量のアセトアルデヒドが生じることを教示している。

【特許文献3】

欧州特許公開第0826713号公報

【0007】

米国特許第4,837,115号明細書；米国特許第5,258,233号明細書；米国特許第5,266,413号明細書；米国特許第5,340,884号明細書；米国特許第5,648,032号明細書；米国特許第5,650,469号明細書；国際特許公開第93/20147号パンフレット；国際特許公開第93/23474号パンフレット；国際特許公開第98/07786号パンフレット及び国際特許公開第98/39388号パンフレットは、水の存在において可逆的である、アルデヒドとのシッフ塩基反応をおそらく介してアセトアルデヒドの濃度を減少させる手段としてのポリアミドの使用を教示している。

40

【特許文献4】

米国特許第4,837,115号明細書

【特許文献5】

50

米国特許第 5 , 2 5 8 , 2 3 3 号明細書

【特許文献 6】

米国特許第 5 , 2 6 6 , 4 1 3 号明細書

【特許文献 7】

米国特許第 5 , 3 4 0 , 8 8 4 号明細書

【特許文献 8】

米国特許第 5 , 6 4 8 , 0 3 2 号明細書

【特許文献 9】

米国特許第 5 , 6 5 0 , 4 6 9 号明細書

【特許文献 10】

10

国際特許公開第 9 3 / 2 0 1 4 7 号パンフレット

【特許文献 11】

国際特許公開第 9 3 / 2 3 4 7 4 号パンフレット

【特許文献 12】

国際特許公開第 9 8 / 0 7 7 8 6 号パンフレット

【特許文献 13】

国際特許公開第 9 8 / 3 9 3 8 8 号パンフレット

【0008】

欧州特許公開第 0 1 9 1 7 0 1 号公報は、ポリ（エチレンテレフタレート）樹脂とエチレン - ビニルアルコールコポリマー樹脂のブレンドからなる優れた遮断性を有する二軸延伸容器を開示している。この参照文献は、改良されたガス遮断性に焦点を当てており、そしてアセトアルデヒド含量のいかなる減少に関しても言及していない。

20

【特許文献 14】

欧州特許公開第 0 1 9 1 7 0 1 号公報

【0009】

公開特許公報昭 6 2 - 2 5 7 9 5 9 号公報は、0 . 1 ないし 1 5 パーセントの重量分率でポリアミドのコポリマーとブレンドされたか、或いはエチレン - ビニルアルコールとブレンドされたポリ（エチレンテレフタレート）からなる合成樹脂で作られた二軸延伸容器を開示している。その例は、単一の E V O H ポリマー（E V E L G 1 1 0、クラレ社）に限定されている。E V O H ポリマーが存在する場合により低い量のアセトアルデヒドが生

30

【特許文献 15】

公開特許公報昭 6 2 - 2 5 7 9 5 9 号公報

【0010】

欧州特許公開第 0 7 1 4 8 3 2 号公報は、ボトル壁中にアセトアルデヒドを結合する添加剤を有するポリ（エチレンテレフタレート）、ポリカーボネート又は P E N ポリエステルからなる容器の製造法を教示している。その添加剤は一般的にポリアミドとして記載されている。

【特許文献 16】

欧州特許公開第 0 7 1 4 8 3 2 号公報

40

【0011】

米国特許第 5 , 6 5 6 , 2 2 1 号明細書は、特定の触媒又は不活性ガス状態を使用して或いはアミド化合物を添加することにより減少されたアセトアルデヒド濃度を有するポリエステルの製造法を開示している。これらは市販のポリアミド又は長鎖脂肪族アミド化合物を含む。

【特許文献 17】

米国特許第 5 , 6 5 6 , 2 2 1 号明細書

【0012】

米国特許第 5 , 8 5 6 , 3 8 5 号明細書は、ソルビトールを基材とした透明剤がポリオレフィン中で加熱される場合に生じるアセトアルデヒドの量を減少させるためのポリアミド

50

又はアミドワックスの使用を教示している。

【特許文献 18】

米国特許第 5, 856, 385 号明細書

【0013】

米国特許第 4, 873, 279 号明細書は、コポリエステル - カーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、及びポリオールと少なくとも 1 個のエポキシドの混合物の少量からなる組成物を開示している。

【特許文献 19】

米国特許第 4, 873, 279 号明細書

【0014】

米国特許第 4, 394, 470 号明細書は、カラメル着色剤を有するポリエチレンテレフタレート成形組成物を開示している。前記カラメル着色剤は、モノ - 又はジサッカライドから現場で形成されてもよい。

【特許文献 20】

米国特許第 4, 394, 470 号明細書

【0015】

米国特許第 5, 681, 879 号明細書は、ポリエステル樹脂、3 つ以上のヒドロキシル基を有する多価アルコール、無機難燃剤及びハロゲンを基材とした難燃剤からなる難燃性ポリエステル組成物を開示している。

【特許文献 21】

米国特許第 5, 681, 879 号明細書

【0016】

国際特許公開第 00 / 66659 号パンフレットは、PET 及びアセトアルデヒド形成の減少のための多価アルコール添加剤からなる成形組成物を開示している。

【特許文献 22】

国際特許公開第 00 / 66659 号パンフレット

【0017】

国際特許公開第 01 / 00724 号パンフレットは、PET の押出物中のアセトアルデヒド形成を減少させるためのポリオールの使用を開示している。

【特許文献 23】

国際特許公開第 01 / 00724 号パンフレット

【0018】

国際特許公開第 01 / 30899 号パンフレットは、成形された PET 予備成形物におけるアセトアルデヒド形成の限界減少に対するヒュームド二酸化シリコンの使用を開示している。

【特許文献 24】

国際特許公開第 01 / 30899 号パンフレット

【0019】

米国特許第 6, 274, 212 号明細書は、アセトアルデヒド形成を減少させることに対する、様々な有機化合物の使用を開示している。

【特許文献 25】

米国特許第 6, 274, 212 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

PET 水ボトル中のアルデヒド汚染物質を減少させるための解決に対する努力にもかかわらず、いまださらに有効な解決の必要性が残ったままである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明は、ポリエステル又はポリアミドであって、アルデヒド化合物、例えば、アセトア

10

20

30

40

50

ルデヒドが前記ポリエステル、ポリアミドの熱加工の間に形成されるか又は発生するいかなる前記ポリエステル又はポリアミドに対しても有益である。ポリエステル又はポリアミドの熱加工は、それらの合成、固相重合（SSP）、予備成形品、パリソン、又はボトル及び容器の製造、又はフィルム、又は繊維の溶融紡糸において使用されるいかなる射出成形、射出吹込成形又は延伸吹込成形の間に、又はそのガラス転移温度以上に及びその分解温度以下におけるポリエステル又はポリアミドのいかなる溶融加工の間の熱暴露をも含む。

【0022】

本発明は、PET水ボトル中のより低い量の汚染物質（すなわちアルデヒド）を与え、従って、前記PET容器中の詰められた水又は他の詰められた飲料の改善された味又はにおいを与える。アセトアルデヒド量の減少は、この点において非常に有益である。

10

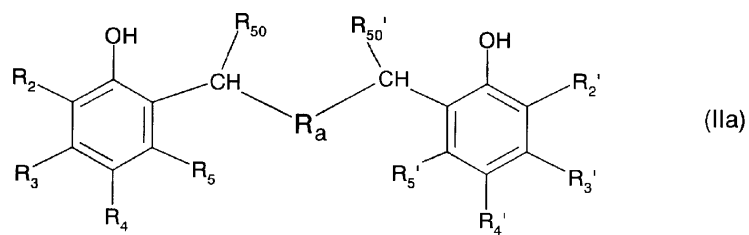
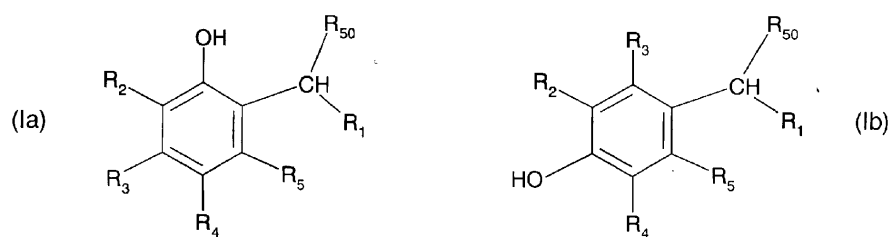
【0023】

さらに、本発明の組成物は、PETボトルに対して許容できない色又は曇りを与えない。‘曇り’は望ましくない、知覚可能な灰色化効果である。

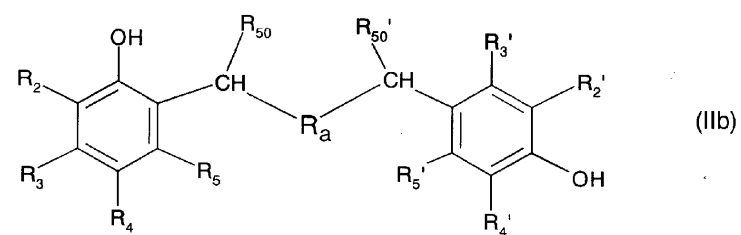
【0024】

本発明は、(a)ポリエステル又はポリアミド、及び
(b)式(Ia)、(Ib)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IVa)、(IVb)及び(IVc)、

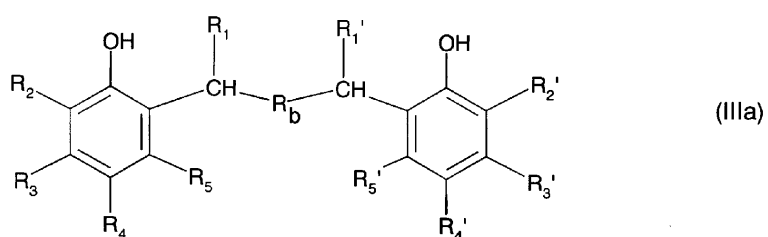
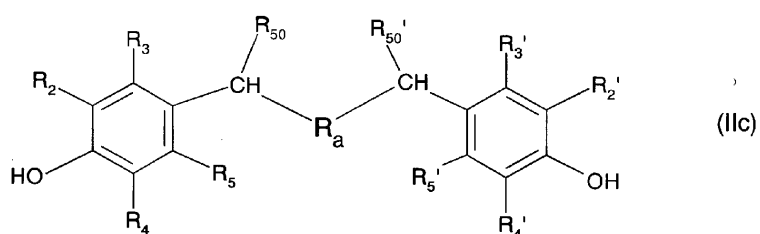
【化12】



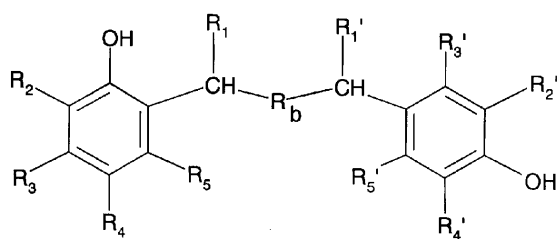
10



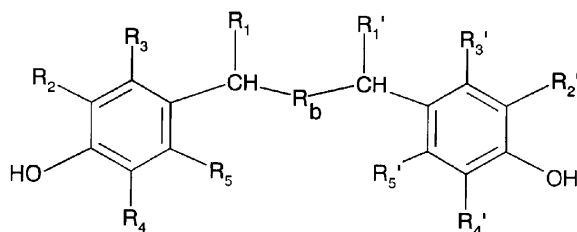
20



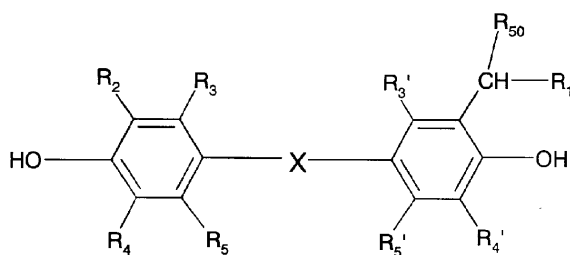
30



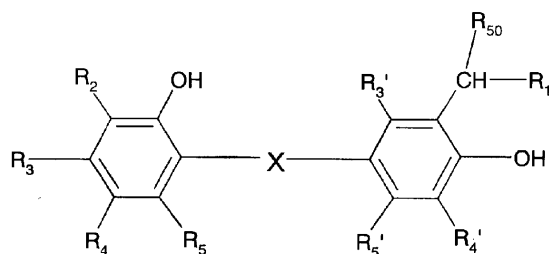
(IIIb)



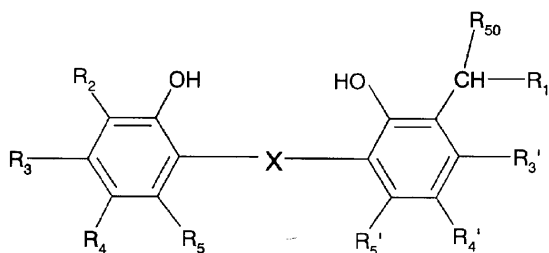
(IIIc)



(IVa)



(IVb)



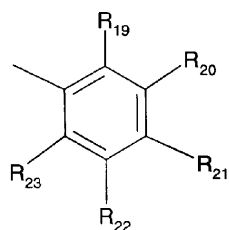
(IVc)

[式中、 R_1 は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；

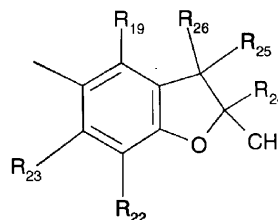
各々未置換の、又は弗素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルチオ基、ジ（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）アミノ基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基によって、又はベンゾイルオキシ基によって置換されたナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 2 - ナフチル基、チエニル基、ベンゾ [b] チエニル基、ナフト [2, 3 - b] チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ベンゾフリル基、イソベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、キサントニル基、フェノキサントニル基、ピローリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリニジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、インドリル

基、インダゾリル基、プリニル基、キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、 β -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基又はフェノキサジニル基を表わすか、又は、 R_1 は、

【化 1 4】



又は



10

で表わされる基を表わし、

R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素原子、弗素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルケニル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル - 又はアルケニル - 置換フェニル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル - 置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルチオ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基、ジ(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)アミノ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイルオキシ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイルアミノ基、酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数 3 ないし 25 のアルカノイルオキシ基；

20

$-(CH_2)_p-C(O)OR_8$ 、炭素原子数 6 ないし 9 のシクロアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基又は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル置換ベンゾイルオキシ基を表わすか、又は、

隣接する基 R_2 及び R_3 、又は R_3 及び R_4 、又は R_4 及び R_5 は、それらが結合する炭素原子と一緒にあって、ベンゾ環を形成するか、又は R_2 及び R_4 は各々 $-(CH_2)_p-COR_9$

30

又は $-(CH_2)_qOH$ を表わしてよく、

又は R_2 及び R_4 は、各々 $-CH(R_1)R_{50}$ を表わしてよく；

R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 及び R_5' は、独立して、各々 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 で定義した通りであり；

R_a は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基；

酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_{14}$ によって中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキレン基を表わすか；又は、

R_a は、各々未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によって、もしくは弗素原子によって置換された、炭素原子数 2 ないし 20 のアルキリデン基、炭素原子数 7 ないし 20 のフェニルアルキリデン基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレン基、炭素原子数 7 ないし 8 のピシクロアルキレン基、フェニレン基又はナフチレン基を表わすか；又は

40

$-R_6-Y-R_7$ を表わし；

R_b は、 $-NR_{53}$ 、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキレンジイミノ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキレントリイミノ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキレンテトライミノ基、又は炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレンジイミノ基を表わし；

X は、 R_a で定義した通りであるか、又は直接結合、 $-CR_1R_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_{10}-$

又は $-S-$ を表わすか、又は X は、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 によって置換されたフェニレン基を表すか、又は X は、 $-CF_3$ 、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基又はフェニル基

50

によって置換されたアルキレン基を表わすか、又は、Xは、未置換の、又は1ないし3個の炭素原子数1ないし4のアルキル基によって置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキレン環を表わし；

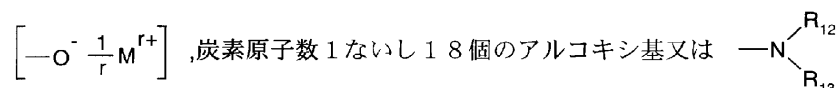
Yは、直接結合、酸素原子、硫黄原子又は $-NR_{10}-$ を表わし；

R_6 及び R_7 は各々互いに独立して、各々未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル基によって置換されたフェニレン基又はナフチレン基を表わし；

R_8 は炭素原子数1ないし25のアルキル基を表わし；

R_9 はヒドロキシ基、

【化15】



10

を表わし；

R_{10} は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし25のアルキル基、又は未置換の、もしくは $-OH$ 、 $-OR_8$ 、 $-NH(R_8)$ 又は $-N(R_8)_2$ によって置換された前記アルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数2ないし25のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、又はデンドリマー状、オリゴマー状又はポリマー状の、炭素原子数4ないし100の炭化水素基を表わし；

20

R_{12} 及び R_{13} は、各々互いに独立して、水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし；

R_{14} は、水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし；

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} は、独立して、水素原子、シアノ基、1ないし12個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、フルオロ基、クロロ基、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし25のアルキル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数2ないし25のアルキル基；炭素原子数1ないし25のアルコキシ基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数2ないし25のアルコキシ基；炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基、ジ（炭素原子数1ないし4のアルキル）アミノ基、炭素原子数1ないし25のアルカノイル基

30

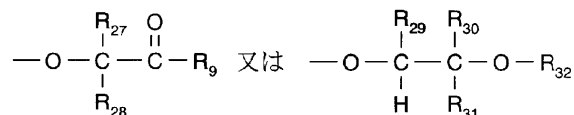
、炭素原子数1ないし25のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1ないし25のアルカノイルアミノ基；炭素原子数1ないし25のアルキルチオ基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルコキシ基、未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換フェニル基；未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換フェノキシ基；未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換炭素原子数5ないし8のシクロアルコキシ基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルカノイル基；炭素原子数1ないし25のアルカノイルカルボニル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルカノイルカルボニル基；炭素原子

40

数1ないし25のアルキルアミノカルボニル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルキルアミノカルボニル基；ジ-炭素原子数1ないし25のアルキルアミノカルボニル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断されたジ-炭素原子数3ないし25アルキルアミノカルボニル基；炭素原子数1ないし25のアルカノイルオキシ基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルカノイルオキシ基；炭素原子数1ないし25のアルカノイルアミノ基、炭素原子数6ないし9のシクロアルキルカルボニル基、炭素原子数6ないし9のシクロアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイル基、又は炭素原子数1ないし12のアルキル置換ベンゾイル基；ベンゾイルオキシ基、又は炭素原子数1ないし12のアルキル置換ベンゾイルオキシ基；

50

【化 1 6】



を表わし；

R_{24} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、又は未置換の、もしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わし；

R_{25} 及び R_{26} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又はフェニル基を表わすが、但し、基 R_{25} 及び R_{26} の少なくとも 1 つは、水素原子を表わし； 10

R_{27} 及び R_{28} は、各々互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル又はフェニル基を表わし；

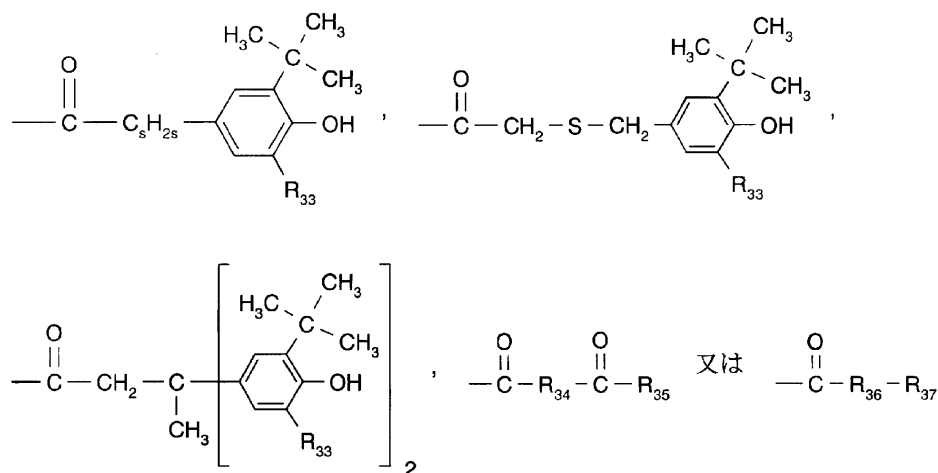
R_{29} は、水素原子又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし；

R_{30} は、水素原子、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基；炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、もしくは $>\text{NR}_8$ によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；未置換の、又は 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によってフェニル基上を置換された炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基；又は酸素原子によって、硫黄原子によって、もしくは $>\text{NR}_8$ によって中断され、かつ未置換、又は 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によってフェニル基上を置換された炭素原子数 7 ないし 25 のフェニルアルキル基を表わし； 20

R_{31} は、水素原子、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし；

R_{32} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、もしくは $>\text{NR}_8$ によって中断された炭素原子数 3 ないし 25 のアルカノイル基；ジ（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル）ホスホネート基によって置換された炭素原子数 2 ないし 25 のアルカノイル基；炭素原子数 6 ないし 9 のシクロアルキルカルボニル基、テノイル基、フロイル基、ベンゾイル基、又は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル置換ベンゾイル基、 30

【化 1 7】

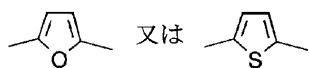


を表わし；

R_{33} は、水素原子又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表わし；

R_{34} は、直接結合、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>\text{NR}_8$ によって中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキレン基；炭素原子数 2 ないし 20 のアルキリデン基、炭素原子数 7 ないし 20 のフェニルアルキリデン基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレン基、炭素原子数 7 ないし 8 のピシ 50

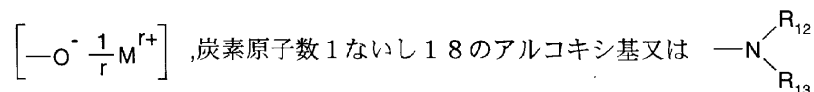
クロアルキレン基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニレン基、
【化 18】



を表わし；

R_{35} は、ヒドロキシ基、

【化 19】

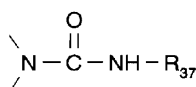


10

を表わし、

R_{36} は、酸素原子、 $-NH-$ 又は

【化 20】



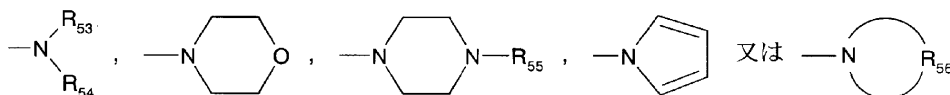
を表わし；

20

R_{37} は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表わし；

R_{50} は、 $-OR_{51}$ 、 $-O-C(O)-R_{51}$ 、 $-SR_{52}$ 、 $-S(O)R_{52}$ 、 $-S(O)_2R_{52}$ 、 $-N(H)R_{53}$ 、ピロリノ基、ピロリジノ基、

【化 21】



を表わし；

30

R_{50}' は、独立して、 R_{50} で定義した通りであり；

R_{51} は、未置換の、又は $-OH$ 、 $-OR_8$ 、 $-NH(R_8)$ 又は $-N(R_8)_2$ によって置換された炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わし；

R_{52} は、未置換の、又は $-OH$ 、 $-OR_8$ 、 $-NH(R_8)$ 又は $-N(R_8)_2$ によって置換された炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わし；

40

R_{53} 及び R_{54} は、各々互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基；未置換の、又は $-OH$ 、 $-OR_8$ 、 $-NH(R_8)$ 又は $-N(R_8)_2$ によって置換された炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；又は、デンドリマー状、オリゴマー状又はポリマー状の、炭素原子数 4 ないし 100 の炭化水素基を表わし；

R_{55} は、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によっ

50

て中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わし；

R_{56} は、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基を表わし；

M は、 r 価の金属カチオンを表わし；

p は、0、1 又は 2 を表わし；

q は、1、2、3、4、5 又は 6 を表わし；

r は、1、2 又は 3 を表わし；及び

s は、0、1 又は 2 を表わす。] で表わされるマンニツヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量からなる組成物であって、該組成物の溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化された組成物に関する。

10

【0025】

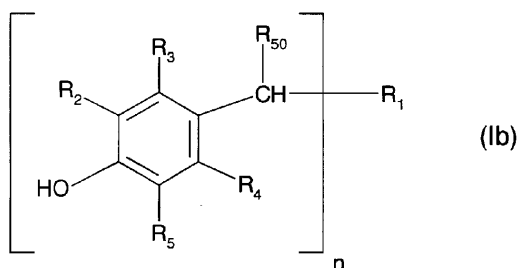
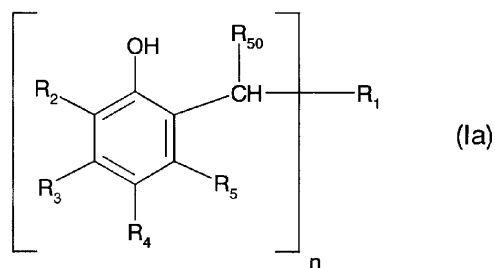
成分 (b) が、式 (Ia)、(Ib)、(IIa)、(IIb) 及び (IIc) で表わされるマンニツヒ塩基化合物からなる群から選択される化合物である組成物が興味深い。

【0026】

成分 (a) が、ポリエステル又はポリアミドであり、かつ成分 (b) が、式 (Ia) 及び (Ib)

【化22】

20



30

[式中、

n は、1 又は 2 を表わし、

n が 1 を表わす場合、

40

R_1 は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；

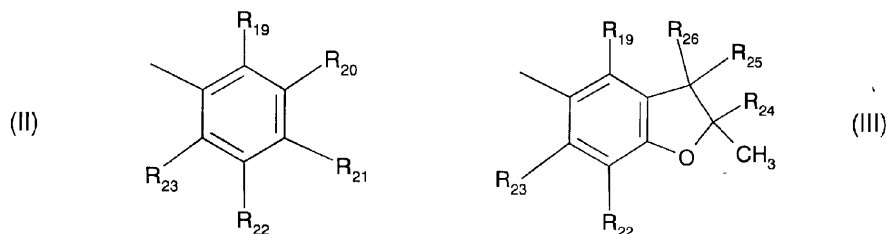
各々未置換の、又は弗素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルチオ基、ジ(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)アミノ基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基によって、又はベンゾイルオキシ基によって置換されたナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 2 - ナフチル基、チエニル基、ベンゾ[b]チエニル基、ナフト[2, 3 - b]チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ベンゾフリル基、イソベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、キサントニル基、フェノキサンチ

50

イニル基、ピローリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリニジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、インドリル基、インダゾリル基、プリニル基、キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、 β -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基又はフェノキサジニル基を表わすか、又は、 R_1 は、式 (I I) 又は (I I I)

【化 2 3】

10



で表わされる基を表わし、

n が、2 を表わす場合、

20

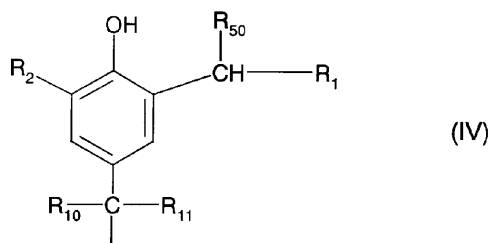
R_1 は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_{14}$ によって中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキレン基を表わすか；又は、各々未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によって、もしくは弗素原子によって置換された、炭素原子数 2 ないし 20 のアルキリデン基、炭素原子数 7 ないし 20 のフェニルアルキリデン基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレン基、炭素原子数 7 ないし 8 のビスシクロアルキレン基、フェニレン基又はナフチレン基を表わすか；又は $-R_6-Y-R_7$ を表わし、

R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素原子、弗素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル - 置換フェニル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル - 置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルチオ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基、ジ（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）アミノ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイルオキシ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイルアミノ基、酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数 3 ないし 25 のアルカノイルオキシ基；炭素原子数 6 ないし 9 のシクロアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基又は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル - 置換ベンゾイルオキシ基を表すか、又は、基 R_2 及び R_3 、又は基 R_4 及び R_5 は、それらが結合する炭素原子と一緒にあって、ベンゾ環を形成するか、又は、式 (I a) で表わされる化合物においては、基 R_3 及び R_4 は、それらが結合する炭素原子と一緒にあって、ベンゾ環を形成するか；又は、式 (I a) で表わされる化合物においては、 R_4 は、更に、 $-(CH_2)_p-COR_9$ 又は $-(CH_2)_qOH$ を表わすか、又は、式 (I a) で表わされる化合物においては、 R_3 及び R_5 が水素原子を表わす場合、 R_4 は更に、式 (I V)

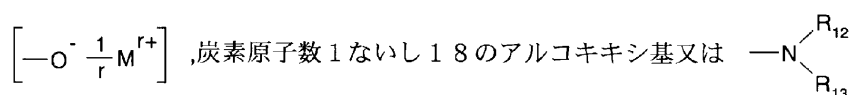
30

40

【化 2 4】



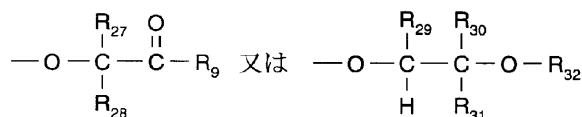
(式中、 R_1 は、 $n = 1$ の場合の定義の通りである。)で表わされる基を表わし得り、
 R_6 及び R_7 は各々互いに独立して、各々未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル基によって置換されたフェニレン基又はナフチレン基を表わし；
 R_8 は炭素原子数1ないし8のアルキル基を表わし；
 R_9 はヒドロキシ基、
 【化25】



を表わし；
 R_{10} 及び R_{11} は、各々互いに独立して、水素原子、 CF_3 、炭素原子数1ないし12のアルキル基又はフェニル基を表わすか、又は、 R_{10} 及び R_{11} は、それらが結合する炭素原子と一緒に、未置換の、又は1ないし3個の炭素原子数1ないし4のアルキル基によって置換された炭素原子数5ないし8のシクロアルキリデン環を形成し、
 R_{12} 及び R_{13} は、各々互いに独立して、水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし；
 R_{14} は、水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし；
 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} は、独立して、水素原子、シアノ基、1ないし12個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、フルオロ基、クロロ基、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし25のアルキル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数2ないし25のアルキル基；炭素原子数1ないし25のアルコキシ基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数2ないし25のアルコキシ基；炭素原子数1ないし25のアルキルチオ基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルコキシ基、未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換フェニル基；未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換フェノキシ基；未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換炭素原子数5ないし8のシクロアルコキシ基；ジ(炭素原子数1ないし4アルキル)アミノ基、炭素原子数1ないし25のアルカノイル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルカノイル基；炭素原子数1ないし25のアルカノイルカルボニル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルカノイルカルボニル基；炭素原子数1ないし25のアルキルアミノカルボニル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルキルアミノカルボニル基；ジ-炭素原子数1ないし25のアルキルアミノカルボニル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断されたジ-炭素原子数3ないし25アルキルアミノカルボニル基；炭素原子数1ないし25のアルカノイルオキシ基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルカノイルオキシ基；炭素原子数1ないし25のアルカノイルアミノ基、炭素原子数6ないし9のシクロアルキルカルボニル基、炭素原子数6ないし9のシクロアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイル基、又は炭素原子数1ないし12のア

ルキル置換ベンゾイル基；ベンゾイルオキシ基、又は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル置換ベンゾイルオキシ基；

【化 26】



を表わし；

R_{24} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、又は未置換の、もしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わし； 10

R_{25} 及び R_{26} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又はフェニル基を表わすが、但し、基 R_{25} 及び R_{26} の少なくとも 1 つは、水素原子を表わし；

R_{27} 及び R_{28} は、各々互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル又はフェニル基を表わし；

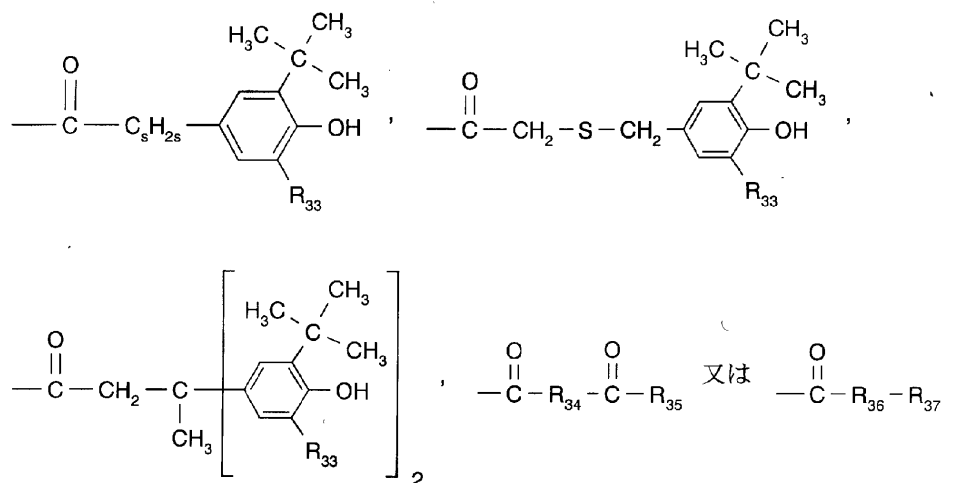
R_{29} は、水素原子又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし；

R_{30} は、水素原子、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基；炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、もしくは $>\text{NR}_8$ によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；未置換の、又は 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によってフェニル基上を置換された炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基；又は酸素原子によって、硫黄原子によって、もしくは $>\text{NR}_8$ によって中断され、かつ未置換、又は 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によってフェニル基上を置換された炭素原子数 7 ないし 25 のフェニルアルキル基を表わし； 20

R_{31} は、水素原子、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし；

R_{32} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイル基；酸素原子によって、硫黄原子によって、もしくは $>\text{NR}_8$ によって中断された炭素原子数 3 ないし 25 のアルカノイル基；ジ（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル）ホスホネート基によって置換された炭素原子数 2 ないし 25 のアルカノイル基；炭素原子数 6 ないし 9 のシクロアルキルカルボニル基、テノイル基、フロイル基、ベンゾイル基、又は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル置換ベンゾイル基、 30

【化 27】

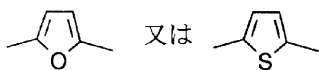


を表わし；

R_{33} は、水素原子又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表わし、

R_{34} は、直接結合、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基；酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>\text{NR}_8$ によって中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキレン基 50

；炭素原子数 2 ないし 20 のアルキリデン基、炭素原子数 7 ないし 20 のフェニルアルキリデン基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレン基、炭素原子数 7 ないし 8 のビスシクロアルキレン基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニレン基、
【化 2 8】

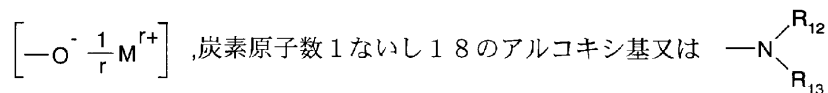


を表わし、

R_{35} は、ヒドロキシ基、

10

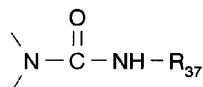
【化 2 9】



を表わし、

R_{36} は、酸素原子、-NH- 又は

【化 3 0】



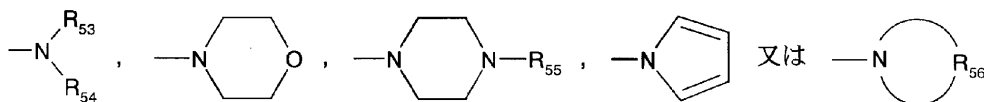
20

を表わし、

R_{37} は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表わし、

R_{50} は、-OR₅₁、-SR₅₂、

【化 3 1】



30

を表わし、

R_{51} は、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わし、

R_{52} は、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わし、

40

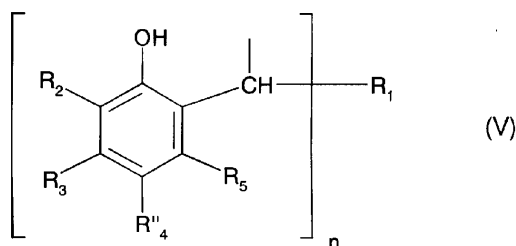
R_{53} 及び R_{54} は、各々互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；又は、デンドリマー状、オリゴマー状又はポリマー状の、炭素原子数 4 ないし 100 の炭化水素基を表わし、

R_{55} は、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子によって、又は硫黄原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 5 ないし 8 の

50

シクロアルキル基；未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換フェニル基を表わすか；又は、式 (V)

【化 3 2】



10

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 及び n は、前記で定義した通りである。)で表わされる基を表わし、

R_{56} は、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基を表わし、

M は、 r 価の金属カチオンを表わし、

X は、直接結合、酸素原子、硫黄原子又は $-NR_{14}-$ を表わし、

p は、0、1又は2を表わし、

q は、1、2、3、4、5又は6を表わし、

r は、1、2又は3を表わし、及び

s は、0、1又は2を表わす。]で表わされるマンニツヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量である組成物も興味深い。

20

【0027】

式 (I a)、(I b)、(II a)、(II b)、(II c)、(III a)、(III b)、(III c)、(IV a)、(IV b) 及び (IV c) で表わされる化合物において、

R_1 は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基を表わし；

R_a は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基、又は各々未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によって又は弗素原子によって置換されたフェニレン基又はナフチレン基を表わすか；又は $-R_6-Y-R_7-$ を表わし；

30

R_b は、 $-NR_{53}$ 、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキレンジイミノ基又は炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレンジイミノ基を表わし；及び

X は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-NR_{10}-$ 又は $-S-$ を表わす組成物は、特に興味深い。

【0028】

例えば、式 (I a) ないし (IV c) で表わされる本化合物において、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素原子、弗素原子、ヒドロキシ基又は炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基を表わす。

【0029】

例えば、式 (I a) ないし (IV c) で表わされる本化合物において、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素原子又は第三ブチル基を表わす。

40

【0030】

例えば、本発明の組成物において、式 (I a) ないし (IV c) で表わされる化合物は、2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - (フェニル - ピペリジン - 1 - イル - メチル) - フェノール、

2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - (ジメチルアミノ - フェニル - メチル) - フェノール、

2, 6 - ビス - ジメチルアミノメチル - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチル - ブチル) - フェノール、

2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - ピペリジン - 1 - イル - メチル - フェノール、

50

2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - (フェニル - ピペリジン - 1 - イル - メチル) - フェノール、
 2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - ピペリジン - 1 - イル - メチル - フェノール、
 3 - [3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - (フェニル - ピペリジン - 1 - イル - メチル) - フェニル] - プロピオン酸メチルエステル、
 2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - ジメチルアミノメチル - フェノール、
 2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - N - モルホリノ - 4 - イル - イルメチル - フェノール、
 2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - ジ - n - ブチルアミノメチル - フェノール、
 2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - シクロヘキシルアミノメチル - フェノール、
 2, 6 - ビス - ジメチルアミノメチル - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチル - ブチル) - フェノール、
 2, 4, 6 - トリス - ジメチルアミノメチル - フェノール、
 2, 4 - ビス - ジメチルアミノメチル - 6 - メチル - フェノール、
 2, 6, 2', 6' - テトラキス (ジメチルアミノメチル) - 4, 4' - イソプロピリデン - ジフェノール、
 1 - (N - モルホリノ - 4 - イル - メチル) - 2 - ナフトール、
 n - ブチル - ビス - (2 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルメチル) - アミン、
 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - ベンジル - アセテート、
 2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メトキシメチル - フェノール及び、
 2, 4 - ビス - (n - オクタデシルチオメチル) - 6 - メチル - フェノール

からなる群から選択される。

10

20

30

40

50

【0031】

マンニッヒ塩基は周知であり、そして、それは、例えば、アミン、アルデヒド又はアルデヒド等価物、及び求核性の炭素原子の反応生成物である。それらの合成における、それらの製造のための有用な反応成分及び可能性を開示している検討が、文献、例えば、M. ترامonti による *Synthesis* (1973), 703 - 775 頁中に、M. ترامonti 及び L. アンギオリニによる *Tetrahedron* 46, No. 6 (1990) 1791 - 1837 頁中に、及び、M. アレンド、B. ウェスターマン及び N. リシェによる *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 1044 - 1070 頁中に記載されており、これらの内容は、参照としてここに組込まれる。

【0032】

マンニッヒ塩基は、アルキル - 及びアリールケトン、フェノール、インドール、ニトロ - 及びシアノ - 化合物等のアミノアルキル化生成物として分類される。多くのマンニッヒ塩基は、通常の原料から高収率で容易に製造され、そして更に、良好な熱及び薬品安定性を示す。特定のマンニッヒ塩基が、経済的及び生態学的基準に従って選択され得る。

【0033】

本発明に適当なマンニッヒ塩基は、例えば、国際特許公開第 99/67232 号パンフレット中に教示されており、その関連部分は参照としてここに組込まれる。

【0034】

25 個までの炭素原子を有するアルカノイル基は、枝分かれした、又は枝分かれしていない基であり、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ペンタデカノイル基、ヘキサデカノイル基、ヘプタデカノイル基、オクタデカノイル基、イコサノイル基又はドコサノイル基である。アルカノイル基は、例えば 2 ないし 18 個、例えば 2 ないし 12 個、例えば 2 ないし 6 個の炭素原子を有する。例えばアセチル基である。

【0035】

ジ (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル) ホスホネート基によって置換された炭素原子数 2 ないし 25 のアルカノイル基は、例えば、 $(CH_3CH_2O)_2POCH_2CO-$ 、 $(CH_3$

$\text{O})_2\text{POCH}_2\text{CO}-$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{POCH}_2\text{CO}-$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$ 又は $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CO}-$ である。

【0036】

25個までの炭素原子を有するアルカノイルオキシ基は、枝分かれした、又は枝分かれしていない基であり、例えば、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ノナノイルオキシ基、デカノイルオキシ基、ウンデカノイルオキシ基、ドデカノイルオキシ基、トリデカノイルオキシ基、テトラデカノイルオキシ基、ペンタデカノイルオキシ基、ヘキサデカノイルオキシ基、ヘプタデカノイルオキシ基、オクタデカノイルオキシ基、イコサノイルオキシ基又はドコサノイルオキシ基である。例えば2ないし18個、例えば2ないし12個、例えば2ないし6個の炭素原子を有するアルカノイルオキシ基である。例えば、アセトキシ基である。

10

【0037】

酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>\text{NR}_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルケノイルオキシ基は、例えば、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 又は $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCOO}-$ である。

【0038】

酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>\text{NR}_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルカノイル基は、例えば、 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}-$ 又は $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_4\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}-$ である。

20

【0039】

酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>\text{NR}_8$ によって中断された炭素原子数3ないし25のアルカノイルオキシ基は、例えば、 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_3\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$ 又は $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_4\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$ である。

30

【0040】

炭素原子数6ないし9のシクロアルキルカルボニル基は、例えば、シクロペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、シクロヘプチルカルボニル基又はシクロオクチルカルボニル基であり、例えば、シクロヘキシルカルボニル基である。

【0041】

炭素原子数6ないし9のシクロアルキルカルボニルオキシ基は、例えば、シクロペンチルカルボニルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、シクロヘプチルカルボニルオキシ基又はシクロオクチルカルボニルオキシ基であり、例えば、シクロヘキシルカルボニルオキシ基である。

40

【0042】

炭素原子数1ないし12のアルキル置換ベンゾイル基は、例えば、1ないし3個の、例えば、1又は2個のアルキル基を有し、例えば、o-、m-又はp-メチルベンゾイル基、2,3-ジメチルベンゾイル基、2,4-ジメチルベンゾイル基、2,5-ジメチルベンゾイル基、2,6-ジメチルベンゾイル基、3,4-ジメチルベンゾイル基、3,5-ジメチルベンゾイル基、2-メチル-6-エチルベンゾイル基、4-第三ブチルベンゾイル基、2-エチルベンゾイル基、2,4,6-トリメチルベンゾイル基、2,6-ジメチル-4-第三ブチルベンゾイル基又は3,5-ジ-第三ブチルベンゾイル基である。置換基の例は、炭素原子数1ないし8のアルキル基、例えば、炭素原子数1ないし4のアルキル基である。

50

【0043】

炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル置換ベンゾイルオキシ基は、例えば、1 ないし 3 個の、例えば、1 又は 2 個のアルキル基を有し、例えば、o -、m - 又は p - メチルベンゾイルオキシ基、2, 3 - ジメチルベンゾイルオキシ基、2, 4 - ジメチルベンゾイルオキシ基、2, 5 - ジメチルベンゾイルオキシ基、2, 6 - ジメチルベンゾイルオキシ基、3, 4 - ジメチルベンゾイルオキシ基、3, 5 - ジメチルベンゾイルオキシ基、2 - メチル - 6 - エチルベンゾイルオキシ基、4 - 第三ブチルベンゾイルオキシ基、2 - エチルベンゾイルオキシ基、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルオキシ基、2, 6 - ジメチル - 4 - 第三ブチルベンゾイルオキシ基又は 3, 5 - ジ - 第三ブチルベンゾイルオキシ基である。置換基は、例えば、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、例えば、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基である。

10

【0044】

25 個までの炭素原子を有するアルキル基は、枝分かれした、又は枝分かれしていない基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、第二ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、2 - エチルブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、1 - メチルペンチル基、1, 3 - ジメチルブチル基、n - ヘキシル基、1 - メチルヘキシル基、n - ヘプチル基、イソヘプチル基、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル基、1 - メチルヘプチル基、3 - メチルヘプチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、1, 1, 3 - トリメチルヘキシル基、1, 1, 3, 3 - テトラメチルペンチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、1 - メチルウンデシル基、ドデシル基、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチルヘキシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基又はオクタデシル基、イコシル基又はドコシル基である。R₂ 及び R₄ の定義の 1 つは、例えば、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基である。例えば、R₄ は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わす。

20

【0045】

アルケニル基は、アルキル基の不飽和型であり、例えば、イソプロペニル基、プロペニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基等である。

【0046】

酸素原子によって、硫黄原子によって、又は >NR₈ によって中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基は、例えば、CH₃ - O - CH₂ -、CH₃ - S - CH₂ -、CH₃ - N(CH₃) - CH₂ -、CH₃ - O - CH₂CH₂ - O - CH₂ -、CH₃ - (O - CH₂CH₂)₂O - CH₂ -、CH₃ - (O - CH₂CH₂)₃O - CH₂ - 又は CH₃ - (O - CH₂CH₂)₄O - CH₂ - である。

30

【0047】

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

【0048】

未置換の、又は 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によってフェニル基上を置換された炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基は、例えば、ベンジル基、- メチルベンジル基、- ジメチルベンジル基、2 - フェニルエチル基、2 - メチルベンジル基、3 - メチルベンジル基、4 - メチルベンジル基、2, 4 - ジメチルベンジル基、2, 6 - ジメチルベンジル基又は 4 - 第三ブチルベンジル基であり、例えば、ベンジル基である。

40

【0049】

酸素原子によって、硫黄原子によって、又は >NR₈ によって中断され、かつ未置換、又は 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によってフェニル基上を置換された炭素原子数 7 ないし 25 のフェニルアルキル基は、枝分かれした又は枝分かれしていない基であり、例えば、フェノキシメチル基、2 - メチル - フェノキシメチル基、3 - メチル - フェノキシメチル基、4 - メチル - フェノキシメチル基、2, 4 - ジメチル - フェノキ

50

シメチル基、2, 3 - ジメチル - フェノキシメチル基、フェニルチオメチル基、N - メチル - N - フェニル - アミノメチル基、N - エチル - N - フェニル - アミノメチル基、4 - 第三ブチル - フェノキシメチル基、4 - 第三ブチル - フェノキシエトキシ - メチル基、2, 4 - ジ - 第三ブチル - フェノキシメチル基、2, 4 - ジ - 第三ブチル - フェノキシエトキシメチル基、フェノキシエトキシエトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルオキシエトキシメチル基、N - ベンジル - N - エチル - アミノメチル基又は N - ベンジル - N - イソプロピル - アミノメチル基である。

【0050】

炭素原子数7ないし9のフェニルアルコキシ基は、例えば、ベンジルオキシ基、 p -メチルベンジルオキシ基、 m -ジメチルベンジルオキシ基又は2 - フェニルエトキシ基であり、例えば、ベンジルオキシ基である。

10

【0051】

炭素原子数1ないし4のアルキル置換フェニル基は、例えば、1ないし3個の、例えば、1又は2個のアルキル基を含み、例えば、 o -、 m -又は p -メチルフェニル基、2, 3 - ジメチルフェニル基、2, 4 - ジメチルフェニル基、2, 5 - ジメチルフェニル基、2, 6 - ジメチルフェニル基、3, 4 - ジメチルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、2 - メチル - 6 - エチルフェニル基、4 - 第三ブチルフェニル基、2 - エチルフェニル基又は2, 6 - ジエチルフェニル基である。

【0052】

炭素原子数1ないし4のアルキル置換フェノキシ基は、例えば、1ないし3個の、例えば、1又は2個のアルキル基を含み、例えば、 o -、 m -又は p -メチルフェノキシ基、2, 3 - ジメチルフェノキシ基、2, 4 - ジメチルフェノキシ基、2, 5 - ジメチルフェノキシ基、2, 6 - ジメチルフェノキシ基、3, 4 - ジメチルフェノキシ基、3, 5 - ジメチルフェノキシ基、2 - メチル - 6 - エチルフェノキシ基、4 - 第三ブチルフェノキシ基、2 - エチルフェノキシ基又は2, 6 - ジエチルフェノキシ基である。

20

【0053】

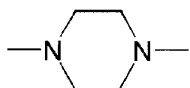
未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基は、例えば、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、トリメチルシクロヘキシル基、第三ブチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基又はシクロオクチル基であり、例えば、シクロヘキシル基及び第三ブチルシクロヘキシル基である。

30

【0054】

シクロアルキレンジイミノ基は、例えば、ピペラジニル基であり、そしてそれは

【化33】



である。

【0055】

アルキレンジイミノ基、トリイミノ基及びテトライミノ基は、例えば、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ であるヘキサメチレンジイミノ基等である。

40

【0056】

未置換の、又は炭素原子数1ないし4のアルキル置換炭素原子数5ないし8のシクロアルコキシ基は、例えば、シクロペンチルオキシ基、メチルシクロペンチルオキシ基、ジメチルシクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メチルシクロヘキシルオキシ基、ジメチルシクロヘキシルオキシ基、トリメチルシクロヘキシルオキシ基、第三ブチルシクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基又はシクロオクチルオキシ基であり、例えば、シクロヘキシルオキシ基及び第三ブチルシクロヘキシルオキシ基である。

【0057】

50

25個までの炭素原子を有するアルコキシ基は、枝分かれした、又は枝分かれしていない基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基又はオクタデシルオキシ基である。例えば、1ないし12個、例えば、1ないし8個、例えば、1ないし6個の炭素原子を有するアルコキシ基である。

【0058】

酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数2ないし25のアルコキシ基は、例えば、 $CH_3-O-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-S-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-N(CH_3)-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_2O-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_3O-CH_2CH_2O-$ 又は $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_4O-CH_2CH_2O-$ である。

10

【0059】

25個までの炭素原子を有するアルキルチオ基は、枝分かれした、又は枝分かれしていない基であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、ペンチルチオ基、イソペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、テトラデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基又はオクタデシルチオ基である。例えば、1ないし12個、例えば、1ないし8個、例えば、1ないし6個の炭素原子を有するアルキルチオ基である。

20

【0060】

4個までの炭素原子を有するアルキルアミノ基は、枝分かれした、又は枝分かれしていない基であり、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基又は第三ブチルアミノ基である。

【0061】

ジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基は、2つの基が各々互いに独立して、枝分かれした、又は枝分かれしていない基であり、例えば、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチル-*n*-プロピルアミノ基、メチルイソプロピルアミノ基、メチル-*n*-ブチルアミノ基、メチルイソブチルアミノ基、エチルイソプロピルアミノ基、エチル-*n*-ブチルアミノ基、エチルイソブチルアミノ基、エチル-第三ブチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、イソプロピル-*n*-ブチルアミノ基、イソプロピルイソブチルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基又はジ-イソブチルアミノ基である。

30

【0062】

25個までの炭素原子を有するアルカノイルアミノ基は、枝分かれした、又は枝分かれしていない基であり、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブタノイルアミノ基、ペンタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ヘプタノイルアミノ基、オクタノイルアミノ基、ノナノイルアミノ基、デカノイルアミノ基、ウンデカノイルアミノ基、ドデカノイルアミノ基、トリデカノイルアミノ基、テトラデカノイルアミノ基、ペンタデカノイルアミノ基、ヘキサデカノイルアミノ基、ヘプタデカノイルアミノ基、オクタデカノイルアミノ基、イコサノイルアミノ基又はドコサノイルアミノ基である。例えば、2ないし18個、例えば2ないし12個、例えば2ないし6個の炭素原子を有するアルカノイルアミノ基である。

40

【0063】

炭素原子数1ないし18のアルキレン基は、枝分かれした、又は枝分かれしていない基であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基又はオクタデカメチレン基であり、例えば、炭素原子数1ないし12のアルキレン基、例えば、炭素原子数1ないし8のアルキレン基である。

R_{56} は、例えば、炭素原子数2ないし8のアルキレン基、例えば、炭素原子数4ないし8

50

のアルキレン基であり、例えば、テトラメチレン基又はペンタメチレン基である。

【0064】

酸素原子によって、硫黄原子によって、又は $>NR_8$ によって中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキレン基は、例えば、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2-$ 又は $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ である。

【0065】

2 ないし 20 個の炭素原子を有するアルキリデン基は、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、ブチリデン基、ペンチリデン基、4-メチルペンチリデン基、ヘプチリデン基、ノニリデン基、トリデシリデン基、ノナンデシリデン基、1-メチルエチリデン基、1-エチルプロピリデン基又は 1-エチルペンチリデン基であり、例えば、炭素原子数 2 ないし 8 のアルキリデン基である。

10

【0066】

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

【0067】

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

20

【0068】

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

【0069】

各々未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によって置換されたフェニレン基又はナフチレン基は、例えば、1, 2-、1, 3-又は 1, 4-フェニレン基、又は 1, 2-、1, 3-、1, 4-、1, 6-、1, 7-、2, 6-又は 2, 7-ナフチレン基であり、例えば、1, 4-フェニレン基である。

30

【0070】

炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキリデン環は、例えば、1 ないし 3 個の、例えば、1 又は 2 個の枝分かれた、又は枝分かれていないアルキル基を含み、例えば、シクロペンチリデン基、メチルシクロペンチリデン基、ジメチルシクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、メチルシクロヘキシリデン基、ジメチルシクロヘキシリデン基、トリメチルシクロヘキシリデン基、第三ブチルシクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基又はシクロオクチリデン基であり、例えば、シクロヘキシチリデン基及び第三ブチルシクロヘキシリデン基である。

【0071】

1価、二価又は三価の金属カチオンは、例えば、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン又はアルミニウムカチオンであり、例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 又は Al^{+++} である。

40

【0072】

dendritic、オリゴマー状又はポリマー状の炭素原子数 4 ないし 100 の炭化水素基は、例えば、R. ミュールハウプトにより *Angew. Chem., Int. Ed.* 32 (9), 1306 頁 (1993) 中に開示されているようなものである。

【0073】

アルカノイルカルボニル基は、エステル基、例えば、 $-COO$ アルキル基である。アルキルアミノカルボニル基及びジ-アルキルアミノカルボニル基は、アミド基であり、例えば、各々 $-CONH$ アルキル基及び $-CON$ (ジ-アルキル) 基である。1 ないし 12 個の

50

炭素原子を有するペルフルオロアルキル基は、例えば、 $-CF_3$ である。

【0074】

(a) 及び (b) の総重量に基づき、前記成分 (a) のポリエステル又はポリアミドは、例えば 95 ないし 99.99 重量% 及び成分 (b) の安定剤又は安定剤類は合計で 5 ないし 0.01 重量% である。

【0075】

成分 (a) は、好ましくは、(a) 及び (b) の総重量に対して、98 ないし 99.99 重量% 及び成分 (b) は、好ましくは、2 ないし 0.01 重量% であり；例えば、(a) 及び (b) の総重量に基づき、成分 (a) は 99 ないし 99.97 重量% 及び成分 (b) は 1 ないし 0.01 重量% である。

10

【0076】

例えば、成分 (b) は、(a) 及び (b) の総重量に基づき、0.75 ないし 0.01 重量%、0.50 ないし 0.01 重量%、0.25 ないし 0.01 重量%、又は 0.125 ないし 0.01 重量% である。

【0077】

成分 (b) の添加剤は、既知の技術により成分 (a) のポリエステル又はポリアミドに添加され得る。例えば、成分 (b) の添加剤は、そのまま、又はその後の溶剤の蒸発を伴って又は伴わずに、適当な固体又は液体担体中の溶液或いは分散液として添加されてもよい。成分 (b) はまた、例えば、2.5 重量% ないし 95 重量% の濃度で成分 (b) を含むマスターバッチ又は濃縮物の形態で、安定化されるポリエステル又はポリアミドに添加されてもよい。マスターバッチは安定剤、変性剤、顔料、色素等のような更なる添加物を含み得る。

20

【0078】

1 つ以上の本発明のマンニヒ塩基化合物 (の組合せ) が、組成物中に使用され得ることも考えられる。

【0079】

成分 (a) のポリエステルは、炭素原子 8 ないし 14 を有する芳香族ジカルボン酸、炭素原子 4 ないし 12 を有する脂肪族ジカルボン酸、炭素原子 8 ないし 12 を有する脂環式ジカルボン酸、及びそれらの混合物からなる群より選択されるジカルボン酸反復単位を有する。

30

【0080】

例えば、そのような二酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、o-フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサン二酢酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸及びそれらの混合物である。

【0081】

特定の例は、テレフタル酸及び 2,6-ナフタレンジカルボン酸である。

【0082】

成分 (a) のポリエステルのジオール又はグリコール部分は、R が炭素原子数 2 ないし 18 の脂肪族、脂環式又は芳香族部分である一般式 $HO-R-OH$ から誘導される。

40

【0083】

好ましくは、そのようなジオール又はグリコールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパン-1,3-ジオール、プロパン-1,2-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-メチルペンタン-2,4-ジオール、2-メチルペンタン-1,4-ジオール、2,2-ジエチルプロパン-1,3-ジオール、1,4-ジ-(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチルシクロブタン、2,2-ビス-(3-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)エタン及びそれらの混合物である。

50

【 0 0 8 4 】

最も好ましくは、ジオールは、エチレングリコール又は 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールである。

【 0 0 8 5 】

成分 (a) のポリエステルは、好ましくは、ポリ (エチレンテレフタレート) P E T 又はポリ (エチレン 2 , 6 - ナフタレン - 2 , 6 - ジカルボキシレート) であり ; 最も好ましくは、本ポリ (エチレンテレフタレート) である。

【 0 0 8 6 】

成分 (a) のポリエステルは、上述の成分を含むポリエステル又はコポリエステルブレンドであり得ることがまた考えられる。

10

【 0 0 8 7 】

本発明のポリアミドは、例えばアミノ基とカルボン酸基の間に少なくとも 2 個の炭素原子を有するモノアミノ - モノカルボン酸又はそのラクタムの、アミノ基とジカルボン酸の間に少なくとも 2 個の炭素原子を含むジアミンの実質的に等モル比率の、又は実質的に等モル比率のジアミンとジカルボン酸と一緒に上に定義されるとおりのモノアミノカルボン酸又はそのラクタムの重合により製造されたものである。用語 ‘ ‘ 実質的に等モル ’ ’ 比率は、厳密な等モル比率及び生成したポリアミドの粘度を安定化させるための従来技術に併う、前記モル比率からのわずかなずれの両方を含む。ジカルボン酸は、その官能性誘導体、例えばエステル又は酸塩化物の形態で使用されてもよい。

【 0 0 8 8 】

ポリアミドを製造する上で有用な前述のモノアミノ - モノカルボン酸又はそのラクタムの例は、アミノ基とカルボン酸基の間に 2 ないし 1 6 の炭素原子を含有し、前記炭素原子はラクタムの場合には - C O - N H - 基を含有する環を形成する化合物を含む。アミノカルボンカルボン酸及びラクタムの特定の例として、 - アミノカプロン酸、ブチロラクタム、ピバロラクタム、 - カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタム及び 3 - 及び 4 - アミノ安息香酸が言及され得る。

20

【 0 0 8 9 】

ポリアミドの製造における使用に適したジアミンは、直鎖及び枝分かれ鎖アルキル、アリール及びアルカリール (a l k a r y l) ジアミンである。ジアミンの例は、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、m - フェニレンジアミン及び m - キシリレンジアミンである。

30

【 0 0 9 0 】

ジカルボン酸は、式 $H O O C - B - C O O H$ (式中、B は少なくとも 2 個の炭素原子を含む二価の脂肪族又は芳香族基を表す) により表され得る。脂肪族酸の例は、セバシン酸、オクタデカンジオン酸、スベリン酸、グルタル酸、ピメリン酸及びアジピン酸である。

【 0 0 9 1 】

結晶の及び非晶質のポリアミドの両方が使用され得、結晶種のものはその溶剤耐性のために知られている。ポリアミドの、又はそれらがしばしば呼ばれるナイロンの典型的な例は、例えば、ポリアミド - 6 (ポリカプロラクタム) 、 6 , 6 (ポリヘキサメチレンアジパミド) 、 1 1 、 1 2 、 4 , 6 、 6 , 1 0 及び 6 , 1 2 、並びにテレフタル酸及び / 又はイソフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミン由来の ; アジピン酸と m - キシリレンジアミン由来の ; アジピン酸、アゼライン酸と 2 , 2 - ビス (p - アミノフェニル) プロパン又は 2 , 2 - ビス (p - アミノシクロヘキシル) プロパン由来の及びテレフタル酸と 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン由来のポリアミドを含む。前述のポリアミド又はそのブレポリマーの 2 つ又はそれ以上の混合物及び / 又はコポリマーはそれぞれ、また本発明の範囲内にある。本発明のポリアミドは例えば、ポリアミド - 6 ; 4 ; 6 ; 6 , 6 ; 6 , 4 ; 6 , 9 ; 6 , 1 0 ; 6 , 1 2 ; 1 1 及び 1 2 である。例えば、本発明のポリアミドは、ポリアミド - 4 、ポリアミド - 6 、ポリアミド - 6 , 6 、ポリアミド - 1 2 又はポリアミド - 6 , 4 である。

40

50

【0092】

本発明のポリアミドはまた、既知のポリアミド安定剤、例えばイルガフォス168（登録商標：Irgafos）、イルガノックス1098（登録商標：Irganox）、ニロスタブ S-EED（登録商標：Nylostab）（クラリアント、CAS# 42774-15-2）及びポリアド 201（登録商標：Polyad）（Cul/Kl/Zn ステアレート；重量比10%/80%/10%）を含む。イルガノックス1098（登録商標：Irganox）（チバ）は、N,N'-ビス（3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル）ヘキサメチレンジアミドである。ポリアミド安定剤は、それらの既知の量で、例えばポリアミドに基づきおよそ0.01ないし1重量%で使用される。

10

【0093】

本発明のポリアミド組成物は、黄変に対する改善された耐性及び改善された機械的特性を示す。

【0094】

成分（a）のポリマーは、バージンポリマー又は択一的にポリマー再生利用物であり得ることが考えられる。さらに、成分（b）のために記載された安定剤又は安定剤類はポリエステル又はポリアミドキャリア樹脂と共に濃縮物の一部分として添加することが可能である。

【0095】

本発明により与えられる新規組成物は、飲料及び食品のような食料品のための容器又は包装の製造において有用である。これらポリエステル又はポリアミドから成形された物品は、良好な薄壁剛性、優れた透明度、及び水分及び大気中のガス、特に二酸化炭素及び酸素に関して良好な遮断性を示す。

20

【0096】

本発明のプラスチック容器及びフィルムは、硬質又は可撓性の単-及び/又は多層構造物である。典型的な多層構造物は、熱形成、多層フレキシブルフィルムの押出、又はボトル「予備成形品」又は「パリソン」の押出に続く予備成形品からボトルへの吹込成形のいずれかにより製造される2つ又はそれ以上の層ラミネートを有する。多層系において、いずれかの適切なプラスチックの層が使用されてもよい。

【0097】

本発明の多層容器及びフィルムは例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニルのようなポリオレフィンコポリマー、ポリスチレン、ポリ（ビニルクロリド）、ポリ（ビニリデンクロリド）、ポリアミド、セルロース系誘導体、ポリカーボネート、エチレン-ビニルアルコール、ポリ（ビニルアルコール）、スチレン-アクリロニトリル及びアイオノマーの層から形成されてもよいが、但し、少なくとも1つの層は本発明のポリエステル又はポリアミド組成物からなる。

30

【0098】

フィルム及び硬質包装（ボトル）の両方のために、典型的に外層、及び内容物に接する最内層は、例えば、PET又はPEN[ポリ（エチレンナフタレート）]のようなポリエステル、ポリプロピレン、又はHDPEのようなポリエチレンからなる。しばしば「バリアー」又は「接着」又は「結合」層としばしば呼ばれる中間層は、PET、PEN、サーリン（登録商標：Surllyn）のようなカルボキシ化ポリエチレンアイオノマー、ポリ（ビニルアルコール）、部分的に加水分解されたポリ（酢酸ビニル）、EVOH又はEVALのようなポリ（エチレン-コ-ビニルアルコール）のようなビニルアルコールホモポリマー又はコポリマー、セラー（登録商標：Sellar、デュポン社）のようなナイロン又はポリアミド、又はメタキシレンジアミン（時々ナイロンMXD-6と呼ばれる）に基づくポリアミド、又はポリビニリデンクロリド（PVDC）、又はポリウレタンのいずれかの1つ又はそれ以上の組み合わせからなる。

40

【0099】

従って、本発明はまた、（a）ポリエステル又はポリアミド、及び

50

(b) 式 (I a)、(I b)、(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I I a)、(I I I b)、(I I I c)、(I V a)、(I V b) 及び (I V c) で表わされるマンニッヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量を含む少なくとも 1 つの層を含む単又は多層プラスチック容器又はフィルムであって、前記容器又はフィルムの溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化された単又は多層プラスチック容器又はフィルムに関する。

【0100】

硬質容器は、既知の機械工程：

- a) ニッセイ、アオキ又はユニロイ機械により行われるような一段式吹込成形、
 - b) ネットスタール (Netstal) 又はハスキー (Husky) 機械によるような予備成形品、及び吹込成形 (例えば、シデル (Sidel)、コーポプラス (Corpoplast) 及びクローンズ (Krones) 機による) によりボトルへ転換される予備成形品の二段式射出成形、
 - c) シバ (Sipa)、クラブカウテックス (Krupp Kautex)、又はハスキー ISB 機により行われる工程のような予備成形品のボトルへの統合された吹込成形、及び
 - d) 予備成形品のボトルへの延伸吹込成形 (SBM)
- により製造され得る。

【0101】

好ましくは、プラスチック容器は、硬質ボトルである。

【0102】

予備成形品は、構造が単層又は多層であってもよい。ボトルは、内部壁の特性を変えるために所望により後処理をされてもよい。ボトルは所望により、表面コーティングの塗布によるような形で外側を表面処理されてもよい。紫外吸収剤及び他の既知の安定剤がそのような付加的な表面コーティング中に存在してもよい。

【0103】

既知のヒートセット技術の使用により、特定のポリエステルは、色、I.V. 及び熱変形に関しておよそ 100 までの温度において安定である。そのような安定特性は、ここでは、‘‘ホットフィル’’ 安定性として言及される。‘‘ホットフィル’’ 安定性を有する製品に使用される直線状ポリエステルは、ポリ (エチレンテレフタレート)、エチレングリコール残基の 5 モル % までが 1, 4 - シクロヘキサジメタノール及びポリ (エチレン 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレート) から誘導された残基に置換されているポリ (エチレンテレフタレート) からなり、前記ポリエステルは、望ましい結晶化度を与えるために当業者によく知られた方法により十分にヒートセットされ及び延伸されている。

【0104】

本発明のポリエステル又はポリアミド繊維は、既知の技術により製造される。それらは織られているか又は不織のものであり得る。それらは、溶融押出加工により製造され、繊維又はフィラメントを形成する。糸又はステープル繊維のための連続フィラメント紡糸のような既知の技術、及びスパンボンド製造及び溶融吹込製造のような不織工程にしたがって、繊維又はフィラメントが小さなオリフィスを通じた溶融ポリマーの押出により形成される。概して、このように形成された繊維又はフィラメントは、その後引き伸ばされるか又は延伸される。スパンボンディング及び溶融吹込のような不織工程において、繊維又はフィラメントは移動平面コンベアーのような小孔のある表面上に直接堆積され、そして制限はされないが、熱的、機械的又は化学的結合方法を含む種々の手段のいずれかにより少なくとも部分的に固化される。特定の所望の特性を有する複合生地を製造するために工程を又は異なる工程からの生地を組み合わせることは当業者に既知である。この例は、スパンボンドと溶融吹込を組み合わせ、スパンボンド生地の 2 つの外層と溶融吹込生地の内層を表すことを意味する、SMS として最も良く知られるラミネート布を製造する。さらに、これら工程のいずれか一方又は両方が、ステープル繊維カーディング工程と、又は不織ステープル繊維カーディング工程により生じる結合された生地と、いかなる組み合わせで

組み合わせられてもよい。このように記載されたラミネート生地において、層は、一般的に、上記された手段の1つにより少なくとも部分的に固化されている。

【0105】

本発明のラミネートにおいて、少なくとも1つの層は本発明の組成物からなる。

【0106】

本発明の繊維は、例えば米国特許第5,650,509号明細書；米国特許第5,911,902号明細書；米国特許第6,294,254号明細書；米国特許第5,049,447号明細書；米国特許第5,512,340号明細書；米国特許第6,010,789号明細書；米国特許第5,589,530号明細書及び米国特許第6,020,421号明細書に記載され、その関連部分は参照としてここに組込まれる。

10

【0107】

本発明の繊維は、例えば室内装饰材料、衣服、上着、ロープ、網、タイヤコード、風、パラシュート等に使用され得る。

【0108】

成形されたポリアミド製品は例えば自動車用途（ボンネットの下）等々に使用される。

【0109】

ポリエステルフィルムは、当業界でよく知られている。PETフィルムは包装のために、例えば医薬品、食品、工業製品及び装飾品のために使用される。それらはラベル、プリント基板、オフィスグラフィックス及び標示板におけるビジネスグラフィックフィルムとして使用される。それらは工業用フィルム、例えばライナーに、担体、裏打ちテープ、保護オーバーレイ、膜スイッチとして及び積層のために使用される。それらは例えば、医療及び補強加工用途のイメージングフィルムとして、及び太陽光線の制御及び安全窓フィルムとして使用される。それらは例えば白色被覆フィルム、白色空隙フィルム、寸法安定なフィルム、押出被覆フィルム、引裂耐性フィルム、偏向フィルム、反射フィルム、分配フィルム、被覆フィルム、同時押出フィルム、絶縁フィルム、耐候フィルム、ラミネートフィルム及びミラーフィルムに使用される。

20

【0110】

PENフィルムは、例えばラベル、可撓性のプリント回路及び電気絶縁体として使用される。

【0111】

本発明のポリエステルフィルムは、例えばポリオレフィンフィルム等の他のフィルムと組み合わせて使用され得る。

30

【0112】

ポリアミドフィルム、例えばPA6及びPA6,6フィルムは、例えば包装のための同時押出フィルムに使用される。例えば、ポリアミドフィルムはマイクロ波可能な食品包装に使用される。

【0113】

本発明はまた、ポリエステル又はポリアミドの熔融加工中のアルデヒド汚染物質の形成を防ぐ方法であって、前記ポリエステル又はポリアミドに請求項1記載の式(Ia)、(Ib)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IVa)、(IVb)及び(IVc)で表わされるマンニッヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物の有効安定化量を配合することからなる方法にも関する。

40

【0114】

本発明はまた、ボトル予備成形品又は水（ミネラル、天然、オゾン化）又は他の食料品の貯蔵に適したボトル又は容器であって、本発明のポリエステル又はポリアミド組成物から製造された前記ボトル又は容器に収められた後、包装後に水又は食料品の望ましい味を変えずに維持させるボトル又は容器を形成する工程にも関する。

【0115】

成分(b)の化合物又は化合物群により安定化された本プラスチック容器又はフィルムは

50

また、所望によりそこに配合されるか又は塗布されるかして、組成物の総重量に基づき、0.01ないし10重量%；好ましくは、0.025ないし5重量%で、例えば、0.05ないし2重量%で、以下に列挙される物質のような抗酸化剤、他のUV吸収剤、ヒンダードアミン、ホスフィット又はホスホナイト、ベンゾフラン-2-オン、チオ相乗剤、ポリアミド安定剤、金属ステアレート、核剤、酸素掃去剤、充填剤、補強剤、滑剤、乳化剤、染料、顔料、蛍光増白剤、難燃剤、静電防止剤、発泡剤等又はそれらの混合物のような付加的な補助添加剤をも有し得る。

【0116】

1. 抗酸化剤

1. 1. アルキル化モノフェノール、

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

10

20

1. 2. アルキルチオメチルフェノール、

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

1. 3. ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン、

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

30

1. 4. トコフェロール、

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

1. 5. ヒドロキシ化チオジフェニルエーテル、

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

40

1. 6. アルキリデンビスフェノール、

例えば、2, 2' - メチレンビス(6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(6 - 第三ブチル - 4 - エチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス[4 - メチル - 6 - (- メチルシクロヘキシル) - フェノール]、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(6 - ノニル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス(4, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス(6 - 第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス[6 - (- メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、2, 2' - メチレ

50

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

10

1. 7. O - 、N - 及び S - ベンジル化合物、

例えば、3, 5, 3', 5' - テトラ - 第三ブチル - 4, 4' - ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル - 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル - 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - 第三ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル - 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。

20

1. 8. ヒドロキシベンジル化マロネート、

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

30

1. 9. 芳香族ヒドロキシベンジル化合物、

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

1. 10. トリアジン化合物、

例えば、2, 4 - ビス(オクチルメルカプト) - 6 - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 2, 3 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス(4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)イソシアヌレート、2, 4, 6 - トリス - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) - ヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート。

40

1. 11. ベンジルホスホネート、

例えば、ジメチル - 2, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジ

50

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

1 . 1 2 . アシルアミノフェノール、

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

1 . 1 3 . - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、n - オクタノール、i - オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N , N ' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2 , 6 , 7 - トリオキサビシクロ [2 . 2 . 2] オクタンとのエステル。

1 . 1 4 . - (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸のエステルであって、一価または多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、n - オクタノール、i - オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N , N ' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2 , 6 , 7 - トリオキサビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン、3 , 9 - ビス [2 - { 3 - (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ } - 1 , 1 - ジメチルエチル] - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサスピロ [5 . 5] - ウンデカンとのエステル。

1 . 1 5 . - (3 , 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N , N ' - ビス (ヒドロキシエチル) - オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2 , 6 , 7 - トリオキサビシクロ [2 . 2 . 2] オクタンとのエステル。

1 . 1 6 . 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N , N ' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2 , 6 , 7 - トリオキサビシクロ [2 . 2 . 2] オクタンとのエステル。

1 . 1 7 . - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のア

ミド、例えば、

N, N' - ビス (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキサメチレンジアミド、N, N' - ビス (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) トリメチレンジアミド、N, N' - ビス (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヒドラジド、N, N' - ビス [2 - (3 - [3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオニルオキシ) エチル] オキサミド (ユニロイナルによって供給されるナウガードXL - 1 ; 登録商標 : N a u g a r d) 。

1 . 1 8 . アスコルビン酸 (ビタミン C)

1 . 1 9 . アミン系酸化防止剤、

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

【 0 1 1 7 】

2 . UV 吸収剤及び光安定剤

2 . 1 . 2 - (2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、

例えば、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' , 5' - ジ - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (5' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' , 5' - ジ - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第二ブチル - 5' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 4' - オクチルオキシ

10

20

30

40

50

フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-第三アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ビス(, -ジメチルベンジル)-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾール-2-イルフェノール];2-[3'-第三ブチル-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)-2'-ヒドロキシフェニル]-2H-ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換生成物;次式[$R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-$]₂-(式中、Rは3'-第三ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-2H-ベンゾトリアゾリ-2-イルフェニル基を表す)で表されるもの、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(, -ジメチルベンジル)-5'-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル]ベンゾトリアゾール;2-[2'-ヒドロキシ-3'-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-5'-(, -ジメチルベンジル)-フェニル]ベンゾトリアゾール。

2.2. 2-ヒドロキシベンゾフェノン、

例えば、4-ヒドロキシ、4-メトキシ、4-オクチルオキシ、4-デシルオキシ、4-ドデシルオキシ、4-ベンジルオキシ、4,2',4'-トリヒドロキシ及び2'-ヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ誘導体。

2.3. 置換された及び非置換の安息香酸のエステル、

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

2.4. アクリレート、

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

2.5. ニッケル化合物、

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

ドロキシピラゾールのニッケル錯体。

2. 6. 立体障害アミン、

例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)スクシネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)n-ブチル-3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸の縮合物、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-第三オクチルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンの線状又は環状縮合物、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトリロトリアセテート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 1'-(1, 2-エタンジイル)-ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、4-ベンゾイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第三ブチルベンジル)マロネート、3-n-オクチル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)スクシネート、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレンジアミンと4-モルホリノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンの線状又は環状縮合物、2-クロロ-4, 6-ビス(4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンの縮合物、2-クロロ-4, 6-ジ-(4-n-ブチルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス-(3-アミノプロピルアミノ)エタンの縮合物、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン、3-ドデシル-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-ジオン、3-ドデシル-1-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-ジオン、4-ヘキサデシルオキシ-と4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンの混合物、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-シクロヘキシルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンの縮合物、1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン並びに4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンの縮合物(CAS Reg. No. [136504-96-6]); 1, 6-ヘキサレンジアミンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン並びにN, N'-ジブチルアミンと4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンの縮合物(CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミド、N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミド、2-ウンデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソ-スピロ[4.5]デカン、7, 7, 9, 9-テトラメチル-2-シクロウンデシル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソ-スピロ[4.5]デカンとエピクロロヒドリンの反応生成物、1, 1'-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジールオキシカルボニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテン、N, N'-ビス-ホルミル-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン、4-メトキシメチレンマロン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ[メチルプロピル-3-オキシ-4-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ

ル)] シロキサン、マレイン酸無水物 - - オレフィンコポリマーと 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - アミノピペリジン又は 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジンとの反応生成物。

立体障害性アミンはまた、米国特許 5, 980, 783 号明細書に記載される化合物の 1 つであってもよく、その関連部分は参照としてここに組込まれ、そして、それは、成分 1 - a)、1 - b)、1 - c)、1 - d)、1 - e)、1 - f)、1 - g)、1 - h)、1 - i)、1 - j)、1 - k) 又は 1 - l) の化合物であり、特に、前記米国特許 5, 980, 783 号明細書の 64 ないし 72 欄に列挙された光安定剤 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 又は 1 - k - 1 である。

10

立体障害性アミンはまた、欧州特許公開第 0 782 994 号公報に記載される化合物、例えば請求項 10 又は 38 或いは実施例 1 ないし 12 又はそこに D - 1 ないし D - 5 に記載されるとおりの化合物の 1 つであってもよい。

2. 7. ヒドロキシ置換されたアルコキシ基により N 原子上で置換された立体障害性アミン、

例えば、1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 4 - オクタデカノイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 4 - ヘキサデカノイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - オキシ - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンと t - アミルアルコール由来の炭素基との反応生成物、1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)セバケート、ビス(1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)アジペート、ビス(1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)スクシネート、ビス(1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)グルタレート及び 2, 4 - ビス{N - [1 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロポキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル] - N - ブチルアミノ} - 6 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - s - トリアジンのような化合物。

20

30

2. 8. オキサミド、

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

2. 9. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、

40

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

50

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

10

【 0 1 1 8 】

3 . 金属奪活剤、

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

20

【 0 1 1 9 】

4 . ホスフィット及びホスホナイト、

例えば、 トリフェニルホスフィット、 ジフェニルアルキルホスフィット、 フェニルジアル
 キルホスフィット、 トリス (ノニルフェニル) ホスフィット、 トリラウリルホスフィット
 、 トリオクタデシルホスフィット、 ジステアリルペンタエリトリトールジホスフィット、
 トリス (2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル) ホスフィット、 ジイソデシルペンタエリトリ
 トールジホスフィット、 ビス (2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル) ペンタエリトリトール
 ジホスフィット、 ビス (2 , 4 - ジ - クミルフェニル) ペンタエリトリトールジホスフィ
 ット、 ビス (2 , 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリトリトールジホ
 スフィット、 ジイソデシルオキシペンタエリトリトールジホスフィット、 ビス (2 , 4 -
 ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスフィット、 ビス (2
 , 4 , 6 - トリス (第三ブチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスフィット、 トリス
 テアリルソルピトールトリホスフィット、 テトラキス (2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)
 4 , 4 ' - ビフェニレンジホスホナイト、 6 - イソオクチルオキシ - 2 , 4 , 8 , 1 0
 - テトラ - 第三ブチル - 1 2 H - ジベンズ [d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン
 、 ビス (2 , 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル) メチルホスフィット、 ビス (2
 , 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル) エチルホスフィット、 6 - フルオロ - 2 ,
 4 , 8 , 1 0 - テトラ - 第三ブチル - 1 2 - メチル - ジベンズ [d , g] - 1 , 3 , 2 -
 ジオキサホスホシン、 2 , 2 ' , 2 ' ' - ニトリロ [トリエチルトリス (3 , 3 ' , 5 ,
 5 ' - テトラ - 第三ブチル - 1 , 1 ' - ビフェニル - 2 , 2 ' - ジイル) - ホスフィット
] 、 2 - エチルヘキシル (3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラ - 第三ブチル - 1 , 1 ' - ビフェ
 ニル - 2 , 2 ' - ジイル) ホスフィット、 5 - ブチル - 5 - エチル - 2 - (2 , 4 , 6 -
 トリ - 第三ブチルフェノキシ) - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスフィラン。

30

40

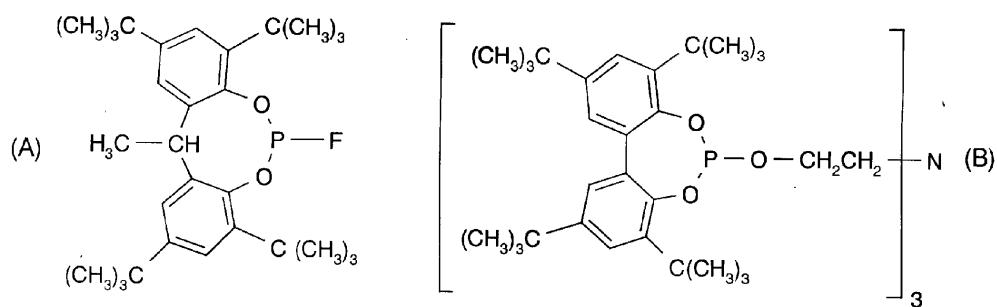
以下のホスフィット及びホスホナイトがとりわけ好ましい：

トリス (2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル) ホスフィット (イルガフォス 1 6 8 : 登録商
 標 : I r g a f o s , チバ スペシャルティ ケミカルズ社) 、 トリス (ノニルフェニル

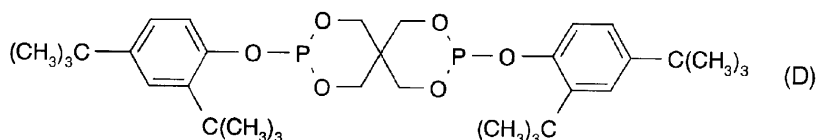
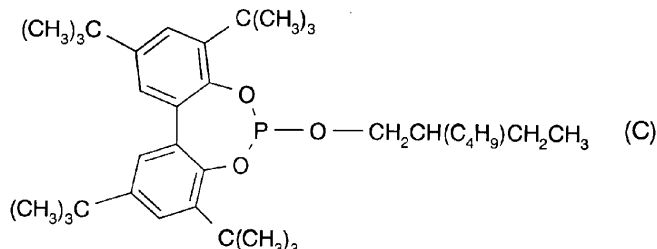
50

) ホスフィット、

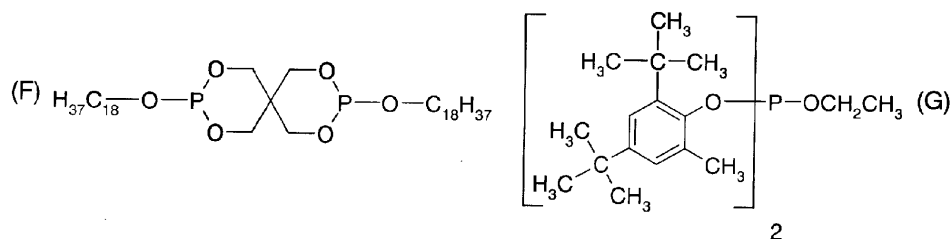
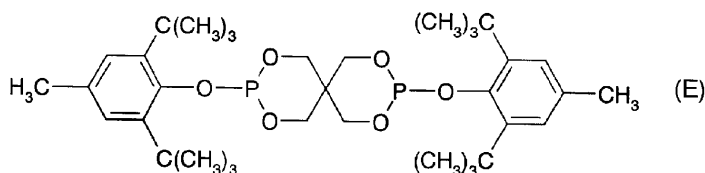
【化 3 4】



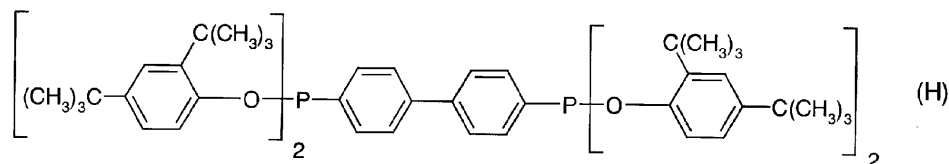
10



20



30



40

【 0 1 2 0 】

5. ベンゾフラノン及びインドリノン、

例えば、米国特許第 4, 3 2 5, 8 6 3 号明細書；米国特許第 4, 3 3 8, 2 4 4 号明細書；米国特許第 5, 1 7 5, 3 1 2 号明細書；米国特許第 5, 2 1 6, 0 5 2 号明細書；米国特許第 5, 2 5 2, 6 4 3 号明細書；独国特許公開第 4 3 1 6 6 1 1 号公報；独国特許公開第 4 3 1 6 6 2 2 号公報；独国特許公開第 4 3 1 6 8 7 6 号公報；欧州特許公開第 0 5 8 9 8 3 9 号公報又は欧州特許公開第 0 5 9 1 1 0 2 号公報に開示されるもの、又は 3 - [4 - (2 - アセトキシエトキシ) フェニル] - 5, 7 - ジ - 第三ブチル - ベンゾフラノ - 2 - オン、5, 7 - ジ - 第三ブチル - 3 - [4 - (2 - ステアロイルオキシエトキシ) フェニル] ベンゾフラノ - 2 - オン、3, 3' - ビス [5, 7 - ジ - 第三ブチル - 3

50

- (4 - [2 - ヒドロキシエトキシ] フェニル) ベンゾフラノ - 2 - オン]、5 , 7 - ジ - 第三ブチル - 3 - (4 - エトキシフェニル) ベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (4 - アセトキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ピパロイルオキシフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (3 , 4 - ジメチルフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン、3 - (2 , 3 - ジメチルフェニル) - 5 , 7 - ジ - 第三ブチルベンゾフラノ - 2 - オン。

【 0 1 2 1 】

6 . チオ相乗剤、

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

10

【 0 1 2 2 】

7 . 過酸化物掃去剤、

例えば、 - チオジプロピオン酸のエステル、例えば、ラウリル、ステアリル、ミリスチル又はトリデシルエステル、メルカプトベンズイミダゾール又は2 - メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、亜鉛ジブチルジチオカルバメート、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリトリールテトラキス (- ドデシルメルカプト) プロピオネート。

【 0 1 2 3 】

8 . ポリアミド安定剤、

例えば、ヨウ化物及び / 又はリン化合物と組み合わされた銅塩及び二価マンガンの塩。

【 0 1 2 4 】

20

9 . 塩基性補助安定剤、

例えば、メラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアンジアミド、トリアリルシアヌレート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、例えばカルシウムステアレート、亜鉛ステアレート、マグネシウムベヘネート、マグネシウムステアレート、ナトリウムリシノレート及びカリウムバルミテート、アンチモンピロカテコレート又は亜鉛ピロカテコレート。

【 0 1 2 5 】

1 0 . 核剤、

例えば、タルクのような無機物質、二酸化チタン又は酸化マグネシウムのような金属酸化物、好ましくはアルカリ土類金属のホスフェート、カーボネート又はスルフェート；モノ - 又はポリカルボン酸及びそれらの塩のような有機化合物、例えば、4 - 第三ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウム又は安息香酸ナトリウム；イオンコポリマー (アイオノマー) のようなポリマー化合物。とりわけ好ましいものは、1 , 3 : 2 , 4 - ビス (3 ' , 4 ' - ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1 , 3 : 2 , 4 - ジ (パラメチルジベンジリデン) ソルビトール、及び1 , 3 : 2 , 4 - ジ (ベンジリデン) ソルビトールである。

30

【 0 1 2 6 】

1 1 . 充填剤及び強化剤、

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

40

【 0 1 2 7 】

1 2 . 分散剤、

例えば、ポリエチレンオキシドワックス又はミネラルオイル。

【 0 1 2 8 】

1 3 . 染料及び顔料、

例えば、黄色度含有ポリアミドのポリエステルと混合した場合、元来の、製造されたポリアミドのポリエステルに近い許容できる b^* 評価の着色をもたらし、紫色の染料及び顔料。このような染料及び顔料は、チバ クロモフタル バイオレット B (登録商標 : C h r o m o p h t a l) 及び P V - 3 7、S V 1 3 ないしバイエル マクロレックス バイオ

50

レットＢグラン（登録商標：Macrolex）、酢酸コバルト、ステアリン酸コバルト及びオクタン酸コバルトのようなコバルト塩を含む。

【0129】

14. 他の添加剤

例えば、可塑剤、滑剤、乳化剤、顔料、染料、蛍光増白剤、レオロジー添加剤、触媒、流れ調整剤、スリップ剤、架橋剤、架橋増進剤、ハロゲン掃去剤、防煙剤、耐燃剤、静電防止剤、置換された及び未置換のビスベンジリデンソルビトールのような透明剤、2, 2'-p-フェニレン-ビス(3, 1-ベンズオキサジ-4-ノン)、アントラニルアミド(AAA)、シアソルブ3638（登録商標：Cyasorb）(CAS# 18600-59-4)のようなベンズオキサジノンUV吸収剤、及び発泡剤、及びクライオバック社製のオクスパー（登録商標：Oxbr）及びチバ シェルフプラスO2（登録商標：Shellplus）のような酸素吸収剤。

10

【0130】

本ポリエステル又はポリアミド組成物は、ポリ(ビニルアルコール)、エチレン/ビニルアルコールコポリマー、多価アルコール、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、又は少なくとも1つのエチレン性不飽和コポリマーとのアクリルアミド或いはメタクリルアミドコポリマーの該組成物への配合により、溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対してさらに安定化され得ることが考えられる。

【0131】

本ポリエステル又はポリアミド組成物は、ヒドロキシルアミン、置換ヒドロキシルアミン、ニトロン及びアミンオキシド安定剤からなる群から選択される化合物の該組成物への配合により、溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対してさらに安定化され得ることが考えられる。

20

【0132】

従って、本発明はまた、

(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

(b) 請求項1記載の式(Ia)、(Ib)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IIIIa)、(IIIIb)、(IIIIc)、(IVa)、(IVb)及び(IVc)で表わされるマンニヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物の有効安定化量；及び所望により、

30

(c) ポリ(ビニルアルコール)又はエチレン/ビニルアルコールコポリマーであるポリマーの有効安定化量；及び所望により、

(d) 多価アルコールの有効安定化量；及び所望により、

(e) ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド又は少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーとのアクリルアミドもしくはメタクリルアミドコポリマーの有効安定化量；及び所望により、

(f)

i.) ヒドロキシルアミン安定剤、

ii.) 置換されたヒドロキシルアミン安定剤

iii.) ニトロン安定剤、及び

iv.) アミンオキシド安定剤

40

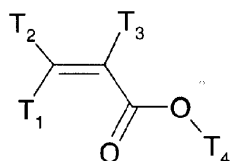
からなる群から選択される少なくとも1つの化合物の有効安定化量；及び所望により、

(g) 少なくとも1つの2-プロペン酸エステルモノマーから誘導された少なくとも1つのポリマー又はコポリマーの有効安定化量からなる組成物であって、

(d)の多価アルコールが式G-(OH)_a（式中、aは2ないし4000を表わし、Gはヒドロカルビル部分を表す。）で表わされ、

成分(g)のポリマー又はコポリマーが、式

【化35】



[式中、 T_1 、 T_2 及び T_3 は、独立して、水素原子、1ないし24個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキル基、5ないし12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、7ないし15個の炭素原子を有するアラルキル基、又は、1個以上の $-OT_5$ 、 $-NT_6$ 、 T_7 、 $-CO_2T_8$ 又は $-CONT_9T_{10}$ （式中、 T_5 、 T_6 、 T_7 、 T_8 、 T_9 及び T_{10} は、独立して、水素原子又は1ないし18個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキル基を表わす。）によって更に置換された前記アルキル基、前記シクロアルキル基又は前記アラルキル基を表わすか；又は、 T_1 、 T_2 及び T_3 は、独立して基 $-CO_2T_4$ を表わし、 T_4 は、式 $-E-(OH)_a$ （式中、 a は2ないし4000を表わし、 E は、ヒドロカルビル部分を表わす。）で表わされる多価アルコール置換基を表わす。]で表されるところの、前記組成物の溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化された組成物にも関する。

10

【0133】

本発明に従うヒドロカルビル部分は、例えば脂肪族、脂環式、芳香族又はモノ - 、ジ - 又はポリ - サッカライド部分である。

20

【0134】

Gの定義のためのヒドロカルビル部分は、ヘテロ原子、例えば $-O-$ により中断され得る。

【0135】

成分(d)の多価アルコールは例えば、グリセリン、1,2,3-ブタントリオール、1,2,4-ブタントリオール、エリトリール、リビトリール、キシリトリール、ダルシトリール、ソルビトリール、1,2,3-シクロヘキサトリオール、イノシトリール、グルコース、ガラクトース、マンノース、ガラクトツロン酸、キシロース、グルコサミン、ガラクトサミン、1,1,2,2-テトラメチロイルシクロヘキサン、1,1,1-トリメチロールプロパン、1,1,2-トリメチロイルプロパン、1,1,1-トリメチロールブタン、1,1,2-トリメチロールブタン、1,1,1-トリメチロールペンタン、1,1,2-トリメチロールペンタン、1,2,2-トリメチロールペンタン、トリメチロールペンタン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール、1,1,3,3-テトラヒドロキシプロパン、1,1,5,5-テトラヒドロキシペンタン、2,2,6,6-テトラキス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン及び2,2,6,6-テトラキス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサノールであり得る。

30

多価アルコールは例えばデンプン、セルロース又は糖或いは糖アルコールである。

多価アルコールは、分解されたデンプン（デキストリン及びシクロデキストリン）、マルトース及びその誘導体、マルチトリール、マルトペンタオース水和物、マルトヘプタオース、マルトテトラオース、マルツロースー水和物、D, L-グルコース、デキストロース、スクロース及びD-マンニトリールを含む。

40

市販の多価アルコールは、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、グリセロール、ソルビトリール及びペンタエリトリールを含む。

【0136】

成分(f)の化合物の特異的な例は、N, N-ジ（水素化牛脂）アミン（イルガスタブ（登録商標：I r g a s t a b）F S - 0 4 2）の直接酸化により製造されるN, N-ジ（アルキル）ヒドロキシルアミン、O-アシル-N, N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N-オクタデシル - -ヘプタデシルニトロソ、及びジェノックス（登録商標：G e n o x）E P、即ちジ（炭素原子数16ないし18）アルキルメチルアミンオキシド、C A S # 2 0 4 9 3 3 - 9 3 - 7である。

50

【 0 1 3 7 】

好ましくは、成分 (d) のアルコールは、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール及びトリメチロールプロパンからなる群から選択され、そして成分 (f) の化合物は、N , N - ジ (水素化牛脂) アミンの直接酸化により製造されるN , N - ジ (アルキル) ヒドロキシルアミン、O - アリル - N , N - ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N - オクタデシル - - ヘプタデシルニトロン、及びジ (炭素原子数 1 6 ないし 1 8) アルキルメチルアミンオキシドからなる群から選択される。

【 0 1 3 8 】

イルガスタブ F S - 0 4 2 (登録商標 : I r g a s t a b) は、チバ スペシャルティケミカルズから入手できる。ジェノックス (登録商標 : G e n o x) E P は、ジーイーケミカルズから入手できる。O - アリル - N , N - ジオクタデシルヒドロキシルアミンは米国特許第 5 , 0 4 5 , 5 8 3 号明細書の実施例 3 において調製されるとおりである。N - オクタデシル - - ヘプタデシルニトロンは、米国特許第 4 , 8 9 8 , 9 0 1 号明細書の実施例 3 において調製されるとおりである。

10

【 0 1 3 9 】

本発明に従ったヒドロカルビレン部分は、例えば、脂肪族、脂環式、芳香族又はモノ - 、ジ - もしくはポリサッカライド部分から誘導された 2 価の基である。

【 0 1 4 0 】

E の定義のためのヒドロカルビル部分は、ヘテロ原子、例えば - O - により中断され得る。

20

【 0 1 4 1 】

ヒドロカルビレン部分 E は、例えば、グリセリン、1 , 2 , 3 - ブタントリオール、1 , 2 , 4 - ブタントリオール、エリトリトール、リピトール、キシリトール、ダルシトール、ソルビトール、1 , 2 , 3 - シクロヘキサトリオール、イノシトール、グルコース、ガラクトース、マンノース、ガラクトツロン酸、キシロース、グルコサミン、ガラクトサミン、1 , 1 , 2 , 2 - テトラメチロイルシクロヘキサン、1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパン、1 , 1 , 2 - トリメチロイルプロパン、1 , 1 , 1 - トリメチロールブタン、1 , 1 , 2 - トリメチロールブタン、1 , 1 , 1 - トリメチロールペンタン、1 , 1 , 2 - トリメチロールペンタン、1 , 2 , 2 - トリメチロールペンタン、トリメチロールペンタン、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、1 , 1 , 3 , 3 - テトラヒドロキシプロパン、1 , 1 , 5 , 5 - テトラヒドロキシペンタン、2 , 2 , 6 , 6 - テトラキス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン及び 2 , 2 , 6 , 6 - テトラキス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサノールであり得る。

30

ヒドロカルビレン部分 E は、例えばデンプン、セルロース又は糖或いは糖アルコール ; 例えば、分解されたデンプン (デキストリン及びシクロデキストリン) 、マルトース及びその誘導体、マルチトール、マルトペンタオース水和物、マルトヘプタオース、マルトテトラオース、マルツロース水和物、D , L - グルコース、デキストロース、スクロース及び D - マンニトール ; 並びに、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、グリセロール、ソルビトール及びペンタエリトリトールを含む市販の多価アルコールから誘導される。

40

【 0 1 4 2 】

(a) 及び (c) の総重量に基づき、成分 (a) のポリエステル又はポリアミドは、例えば 9 5 ないし 9 9 . 9 9 重量 % 、及び成分 (c) のポリマーは、例えば 5 ないし 0 . 0 1 重量 % である。

例えば、成分 (a) 及び (c) の総重量に基づき、成分 (a) のポリエステル又はポリアミドは 9 9 . 9 2 5 ないし 9 9 . 9 9 5 重量 % 、及び成分 (c) は 0 . 0 7 5 ないし 0 . 0 0 5 重量 % である。

【 0 1 4 3 】

(a) 及び (d) の総重量に基づき、成分 (a) のポリエステル又はポリアミドは、例えば 9 5 ないし 9 9 . 9 9 重量 % 、及び成分 (d) の多価アルコールは、例えば 5 ないし 0

50

． 0 1 重量 % である。

例えば、(a) 及び (d) の総重量に基づき、成分 (a) は、 9 8 ないし 9 9 . 9 9 重量 %、及び成分 (d) は、 2 ないし 0 . 0 1 重量 % であり；例えば、(a) 及び (d) の総重量に基づき、成分 (a) は、 9 9 ないし 9 9 . 9 7 重量 %、及び成分 (d) は、 1 ないし 0 . 0 3 重量 % である。

【 0 1 4 4 】

(a) 及び (e) の総重量に基づき、成分 (a) のポリエステル又はポリアミドは、例えば 9 5 ないし 9 9 . 9 9 重量 %、及び成分 (e) のポリマーは、例えば 5 ないし 0 . 0 1 重量 % である。

【 0 1 4 5 】

(a) 及び (f) の総重量に基づき、成分 (a) のポリエステル又はポリアミドは、例えば 9 5 ないし 9 9 . 9 9 重量 %、及び成分 (f) の安定剤又は安定剤類は、合計して、例えば 5 ないし 0 . 0 1 重量 % である。

例えば、(a) 及び (f) の総重量に基づき、成分 (a) は、 9 8 ないし 9 9 . 9 9 重量 %、及び成分 (f) は、 2 ないし 0 . 0 1 重量 % であり；例えば、(a) 及び (f) の総重量に基づき、成分 (a) は、 9 9 ないし 9 9 . 9 7 重量 %、及び成分 (f) は、 1 ないし 0 . 0 3 重量 % である。

【 0 1 4 6 】

(a) 及び (g) の総重量に基づき、成分 (a) のポリエステル又はポリアミドは、例えば 9 5 ないし 9 9 . 9 9 重量 %、及び成分 (g) の安定剤又は安定剤類は、合計して、例えば 5 ないし 0 . 0 1 重量 % である。

例えば、(a) 及び (g) の総重量に基づき、成分 (a) は、例えば、 9 8 ないし 9 9 . 9 9 重量 %、及び成分 (g) は、例えば、 2 ないし 0 . 0 1 重量 % であり；例えば、(a) 及び (g) の総重量に基づき、成分 (a) は、 9 9 ないし 9 9 . 9 7 重量 %、及び成分 (g) は、 1 ないし 0 . 0 3 重量 % である。

【 0 1 4 7 】

マンニヒ塩基化合物は、熱及び / 又は光の作用の下に、キノンメチド化合物（及び同等のもの）に化学的に転換され得ることは良く知られている。本マンニヒ塩基化合物の熱転換生成物もまた、ポリエステル又はポリアミド中でアルデヒド掃去剤として作用することが発見されている。 R_{50} が $-OR_{51}$ 、 $-O-C(O)-R_{51}$ 、 SR_{52} 、 $-S(O)R_{52}$ 、 $-S(O)_2R_{52}$ から選択されるところの本化合物も、熱及び / 又は光の影響下に、キノンメチドに転換され得り、そして、その化合物もまた、ポリエステル又はポリアミド中でアルデヒドを掃去するために適当である。

【 0 1 4 8 】

マンニヒ塩基のオニウム塩と関連エーテル又はチオエーテルは、即ち、 R_{50} が $-[N(H)_2R_{52}]^+Y^-$ 、 $-[N(H)R_{52}R_{53}]^+Y^-$ 、 $-[NR_{52}R_{53}R_{54}]^+Y^-$ 、 $[-OR_{51}R_{52}]^+Y^-$ 又は $[-SR_{51}R_{52}]^+Y^-$ （式中、 Y^- は 1 価のアニオンを表わす。）を表わす場合は、キノンメチドの同様に「「キャップされた」」先駆物質であり、キノンメチドに対応してポリエステル又はポリアミドの加工中に形成されるアルデヒドの掃去剤として使用され得る。

【 0 1 4 9 】

更に、これらの熱転換生成物の作用は、補助添加剤アミンの添加によって増加する。アミン化合物は、例えば、本発明に従った式 (I a) ないし (I V a) で表わされるマンニヒ塩基化合物の対応するアミンである。即ち、 R_{50} で表わされるアミノ置換基の未決定の原子価が、水素原子で満たされたものである。アミン化合物は、例えば、ジアルキルアミン、ピペリジン、ジピペリジン、モルホリン等である。

【 0 1 5 0 】

アミン補助添加剤が、本マンニヒ塩基に加えて、ポリエステル又はポリアミド中に、有利に使用され得ることも考えられる。

【 0 1 5 1 】

10

20

30

40

50

従って、本発明はまた、

(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

(b) 請求項 1 記載の式 (I a)、(I b)、(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I I a)、(I I I b)、(I I I c)、(I V a)、(I V b) 及び (I V c) で表わされるマンニッヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量、及び

(c) アミン化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物

からなる組成物であって、前記組成物の熔融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化された組成物にも関する。

【0152】

10

本発明はまた、

(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

(b) 請求項 1 記載の式 (I a)、(I b)、(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I I a)、(I I I b)、(I I I c)、(I V a)、(I V b) 及び (I V c) で表わされるマンニッヒ塩基化合物の熱生成物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量、及び

(c) アミン化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物

からなる組成物であって、前記組成物の熔融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化された組成物にも関する。

【0153】

20

アミン化合物は、例えば、本発明に従った式 (I a) ないし (I V c) で表わされるマンニッヒ塩基化合物の対応するアミンである。即ち、 R_{50} で表わされるアミノ置換基の未決定原子価が、水素原子で満たされたものである。アミン化合物は、例えば、ジアルキルアミン、ピペリジン、ジピペリジン、モルホリノ等である。

【0154】

特定の顔料及び / 又は染料又は他の着色剤が、本発明の組成物中において、ポリアミド組成物の安定化されたポリエステルの黄変を防ぐことが発見された。

【0155】

従って、本発明は、

(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

30

(b) 請求項 1 記載の式 (I a)、(I b)、(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I I a)、(I I I b)、(I I I c)、(I V a)、(I V b) 及び (I V c) で表わされるマンニッヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物の有効安定化量、及び

(c) 顔料及び染料からなる群から選択される 1 つ以上の着色剤

からなる組成物であって、前記組成物の熔融加工中のアルデヒド汚染物質の形成及び黄変に対して安定化された組成物にも関する。

【0156】

適当な顔料又は染料は、有機又は無機物である。例えばコバルト塩、ウルトラマリンブルー、ポリマー溶解性青色色素、及び銅フタロシアニンブルーが適当である。コバルト塩は例えば、アルミン酸コバルト、酢酸コバルト、ステアリン酸コバルト及びオクタン酸コバルトである。適当な顔料は例えば、赤色、青色又は紫色の有機顔料である。例えば、ジケトピロロピロール、キナクリドン、アゾ縮合物、アントラキノン、ペリノン、クロム錯体、ベンズイミダゾロン、アミノアントラキノン、ナフトール、インダントロン、カルバゾールジオキサジン及びペリレン類の有機顔料が適当である。適当な顔料及び染料は、(ジオキサジン類の)、チバ社製のクロモフタル バイオレット B 及びバイオレット GT (登録商標: Chromophthal)、(アントラキノン染料類の) ピグメント バイオレット 23 及び 37、ディスパース バイオレット 57、ソルベント バイオレット 13、チバ オラセット バイオレット TR (登録商標: Oracet)、チバ オラセット バイオレット B (登録商標: Oracet)、及びバイエル マクロレックス バイ

40

50

オレット B グラン(登録商標: Macrolex)、全てキナクリドン顔料類である P V - 1 9、クロモフタル バイオレット R R T - 8 9 1 - D、クロモフタル レッド 2 0 2 0、モナストラル レッド Y R T - 7 5 9、モナストラル レッド B R T - 7 9 0 - D、P R - 2 0 2、モナストラル マジェンタ R T - 2 3 5 - D 及びモナストラル レッド B R T 1 9 5 - D を含む。S V - 4 6、フィラミッド バイオレット R B (1 : 2 クロム錯体染料)、及び S B - 1 3 2、フィラミッド ブルー R (アントラキノン) もまた適当である。更なる着色剤は、P R - 1 7 7、クロモフタル レッド A 3 B (アントラキノン)、P R - 2 6 4、イルガジン D P P ルビン T R (ジケトピロロピロール)、S R - 1 3 5、オラセット レッド G (ペリノン)、P B 1 5 : 3、クロモフタル ブルー 4 G N P (登録商標: Chromophthal)、クロモフタル ブルー L G L D、P B 1 5 : 1、イルガライト ブルー B S P、P B - 6 0、クロモフタル ブルー A 3 R (インダントロン)、S B - 6 7、及びチバ オラセット ブルー G (登録商標: Oracet) を含む。

10

20

30

40

50

【0157】

本発明はまた、

(a) ポリエステル又はポリアミド、及び

(b) 請求項1記載の式(Ia)、(Ib)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IIIIa)、(IIIIb)、(IIIIc)、(IVa)、(IVb)及び(IVc)で表わされるマンニッヒ塩基化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物の有効安定化量からなる繊維、フィルム又は成形品であって、前記繊維、フィルム又は成形品の溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成に対して安定化された繊維、フィルム又は成形品にも関する。

【0158】

本マンニッヒ塩基添加剤は、ポリエステル又はポリアミドの合成の間に、有利に添加され得、その結果、後の溶融加工中のアルデヒド形成が少ないポリマーを生成する。

【0159】

従って、本発明は、後の溶融加工中のアルデヒドの発生が少ない安定化されたポリエステル又はポリアミドの製造方法であって、前記方法は、式(Ia)、(Ib)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IIIIa)、(IIIIb)、(IIIIc)、(IVa)、(IVb)及び(IVc)で表わされるマンニッヒ塩基化合物からなる群から選択される安定剤の有効量の存在下において、そのモノマー成分から前記ポリエステル又はポリアミドを製造することを含む方法を開示する

【0160】

ポリエステル及びポリアミドのモノマー成分は、この開示で記載した通りである。

【0161】

特異的に、本発明は、後の溶融加工中のアルデヒドの発生が少ない安定化されたポリエステルの製造方法であって、前記方法は、式(Ia)、(Ib)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IIIIa)、(IIIIb)、(IIIIc)、(IVa)、(IVb)及び(IVc)で表わされるマンニッヒ塩基化合物からなる群から選択される安定剤の有効量の存在下において、1つ以上の二酸と1つ以上のジオールをエステル化法において反応させること、及び/又は、1つ以上のジエステルと1つ以上のジオールをエステル交換法において反応させることを含む方法を開示する。

【0162】

マンニッヒ塩基添加剤が、ポリエステル又はポリアミドの合成中に添加される場合、その使用量は前記した通りである。

【0163】

本発明の他の目的は、式(Ia)、(Ib)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IIIIa)、(IIIIb)、(IIIIc)、(IVa)、(IVb)及び(IVc)で表わされるマンニッヒ塩基化合物からなる群から選択される安定剤の有効量の存在下において、そのモノマー組成物からポリエステル又はポリアミドを製造することを含む方法によ

って得られるポリエステル又はポリアミドである。

【0164】

本発明の好ましい態様は、ポリエステル又はポリアミドの溶融加工中のアルデヒド汚染物質の形成を防ぐための成分(b)の使用である。

【0165】

以下の実施例は、例示の目的のみであり、いかなる場合においても本発明の範囲を限定すると解釈されるべきものではない。

共通 - PETボトルグレードのペレットを、熱射出成形によりボトル予備成形体に成形し、その後延伸吹込によりボトルに成形される場合にPETが経験する熱履歴を模擬実験する為に、押出配合する。アセトアルデヒドの形成を低減させる為に添加される添加剤の効率10は、公知となっている方法の採用後に熱脱着GC - MS又はGC - FIDを使用する定量分析により決定される。安定化されていないPETを毎日押出して、アセトアルデヒド形成を測定するための対照ポリマーを供給する。

押出 - PETを約70のオープン温度で、窒素下、真空中で、三菱VA - O6水分計で確認される約30ppmの水分レベルまで予備乾燥する。ライシュトリッツ(Leistritz)18mm又は27mm共回転、非かみ合い二軸スクリー押出機は、下記のように構成されている：設定温度 = スロート(220ないし230)，ゾーン及びダイ(270)，実際の押出物の溶融温度は275ないし280，スクリーは100ないし110rpm，ホッパーフィーダーは10ないし15ppmである。

PETペレットの色 - 黄色度指数(YI)、及びASTM D1925によるL*, a*, b*, D65 10deg鏡面を含む、DCI分光光度計を使用してPETペレットについて測定。20

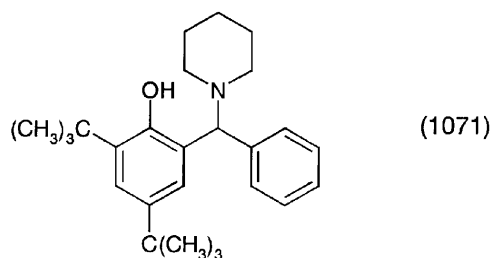
アセトアルデヒド分析 - PET中のアセトアルデヒドの濃度を、B.ニハセン他, Packaging Technology and Science, 9, 175(1996) ; S.ヨンリー, SPE ANTEC 1997, 857 - 861頁 ; 及びM.ドン他, J. Chromatographic Science, 18, 242(1980) から改変された熱脱着GC - FID法を使用して定量的に決定する。共通実施例は以下に記載される：

PET試料は、5mL蓋付きヘッドスペースバイアル中に粉末化されたPETペレット500mg(PET ~ 20gを極低温で粉砕することによって得られた)を計量することにより、典型的には3回繰り返して、分析する。試料バイアルを、テクマー(Tekmar)7000型静止ヘッドスペース分析機中で120で1時間加熱する。ヘッドスペースガス(5mL)をその後、加熱された移送ラインを経由して、アセトアルデヒド(AA)の定量化のためのバリアン(Varian)3600GC - FIDシステムへ移送する。PETに対する既知のアセトアルデヒド値を使用することにより、既知のPET樹脂に対するピーク面積と実験PET樹脂ブレンドに対するピーク面積との比率が比較され、そして実験ブレンド中のアセトアルデヒド量を得ることができる。30

【0166】

実施例A：2,4 - ジ - 第三ブチル - 6 - (フェニル - ピペリジン - 1 - イル - メチル) - フェノール(1071)の製造40

【化36】



トルエン(250mL)中ピペリジン255.5g(3.00mol)の溶液を、トルエ50

ン 500 mL 中ベンズアルデヒド 27.8 g (0.25 mol) の溶液へ室温において 5 分間滴下添加した。40 までの発熱が観察された。わずかに黄色に着色した溶液を還流下において 1 時間煮沸し、水約 34 mL を、水分離器を用いて分離し、その後、トルエン 500 mL 中 2, 4 - ジ - 第三ブチルフェノール 51.5 g (0.25 mol) の溶液を、45 分間かけて滴下添加した。その反応混合物を還流において更に 1 時間煮沸し、その後、室温まで冷却した。

ヘキサンを添加し、その混合物を 0 まで冷却し、生成物を沈殿させる。その固体物質を濾過し、低温のヘキサンで洗浄し、融点 140 ないし 141 の、白色固体で表題の化合物 81.4 g (85%) を得た。

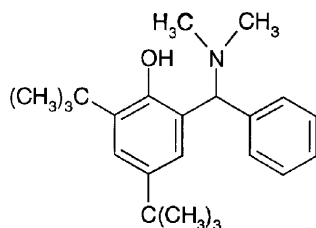
分子量 $C_{26}H_{37}NO$ (379.588)。分析、計算値：C 82.27；H 9.82；N 3.69%。分析、実測値：C 82.06；H 9.83；N 3.77%。 $^1H NMR$ (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) : 1.24 (s, 9H) ; 1.50 (s, 11H) ; 1.66 (bs, 4H) ; 2.39 (bs, 4H) ; 4.48 (s, 1H) ; 6.79 (d, 1H) ; 7.32 (m, 6H) ; 12.60 (s, 1H)。

10

【0167】

実施例 B : 2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - (ジメチルアミノ - フェニル - メチル) - フェノール (1070) の製造

【化 37】



(1070)

20

2, 4 - ジ - 第三ブチルフェノール 51.5 g (0.25 mol)、ベンズアルデヒド 26.5 g (0.25 mol) 及び 40% ジメチルアミン水溶液 42.3 g (0.375 mol) を、密閉容器中で、内圧が 5 パールに上がるまで、140 (油溶) において 10 時間加熱した。室温まで冷却した後、その反応混合物が凝固した。イソプロパノールによって残渣を結晶化し、融点 120 ないし 123 の、白色固体で表題の化合物 65.2 g (77%) を得た。

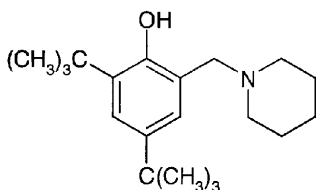
30

分子量 $C_{23}H_{33}NO$ (339.52)。分析、計算値：C 81.37；H 9.80；N 4.13%。分析、実測値：C 81.25；H 9.86；N 4.00%。 $^1H NMR$ (300 MHz, $CDCl_3$, 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)。

【0168】

実施例 C : 2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - ピペリジン - 1 - イル - メチル - フェノール (0858) の製造

【化 38】



(0858)

40

2, 4 - ジ - 第三ブチルフェノール (70 g、0.34 mol)、ピペリジン (70 mL、0.714 mol)、ホルムアルデヒド溶液 (水中 35%) (27 mL、0.34 mol) 及びエタノール (1 L) をフラスコへ入れた。その結果生じた黄色溶液を還流下で 6

50

時間撹拌した。溶媒を真空下で蒸発させると、赤色の結晶質固体が形成した。ヘキサンを残渣へ添加し、その結果生じた白色結晶を濾過した。その母液を濃縮し、その残渣を2-プロパノールで処理し、白色固体で表題の化合物総収量56g(54%)を得た。

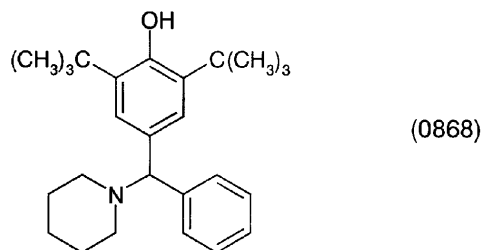
分子量 $C_{20}H_{33}NO$ (303, 49)。 $^1H NMR$ (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : 1.2 (s, 9H); 1.32 (s, 9H); 1.55 (s, 5H); 2.1 - 2.7 (m, 5H); 3.55 (s, 2H); 6.71 (1H); 7.1. (s, 1H); > 7.2 (s, 1H)。

【0169】

実施例 D : 2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - (フェニル - ピペリジン - 1 - イル - メチル - フェノール (0868) の製造

10

【化39】



2, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール (70 g、0.34 mol)、ピペリジン (70 mL、0.714 mol)、ベンズアルデヒド (38 mL、0.374 mol) 及びエタノール (1 L) をフラスコへ入れた。その淡黄色溶液を還流下で14時間撹拌した。その混合物を室温まで冷却すると、白色結晶が沈殿し、該結晶を回収した。その母液を濃縮し、更に結晶を形成させた。その固体物質を組合せ、低温のエタノールで洗浄し、淡黄色固体で表題の化合物総収量86g(67%)を得た。

20

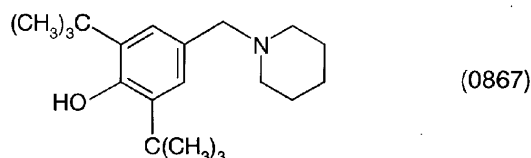
分子量 $C_{26}H_{37}NO$ (379.59)。 $^1H NMR$ (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : 1.3 (s, 18H); 1.4 - 1.55 (m, 5H); 2.2 (s, 5H); 4.08 (s, 1H); 4.92 (s, 1H); 7.0 - 7.3 (m, 7H)。

【0170】

実施例 E : 2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - ピペリジン - 1 - イル - メチル - フェノール (0867) の製造

30

【化40】



2, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール (70 g、0.34 mol)、ピペリジン (70 mL、0.714 mol)、ホルムアルデヒド溶液 (水中35%) (27 mL、0.34 mol) 及びエタノール (1 L) をフラスコへ入れた。そのわずかに黄色の溶液を還流下で5時間撹拌した。その反応混合物を真空中で濃縮した。その結果生じた赤色オイルをクロマトグラフィー (SiO₂、ヘキサン/酢酸エチル = 1 : 9) で精製し、白色固体で表題の化合物84g(80%)を得た。

40

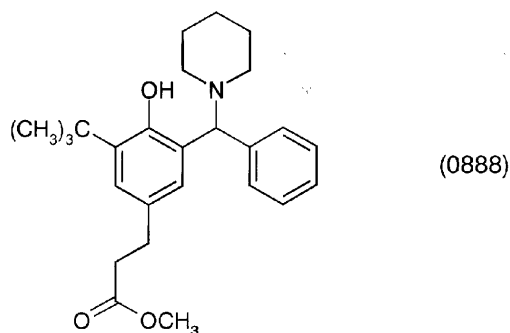
分子量 $C_{20}H_{33}NO$ (303.49)。 $^1H NMR$ (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : 1.5 (s, 18H); 1.6 (m, 5H); 2.5 (s, 5H); 3.45 (s, 2H); 5.62 (s, 1H); 7.1 (s, 2H)。

【0171】

実施例 F : 3 - [3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - (フェニル - ピペリジン - 1 - イル - メチル) - フェニル] - プロピオン酸メチルエステル (0888) の製造

【化41】

50



10

トルエン (250 mL) 中ピペリジン (60 mL、0.63 mol) の溶液を、トルエン 500 mL 中ベンズアルデヒド (36 mL、0.36 mol) の溶液へ室温において5分間滴下添加した。40 までの発熱が観察された。その淡黄色溶液を還流下において2.5時間攪拌し、水約8.5 mLを、水分離器中で分離した。その後、トルエン500 mL 中3-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-フェニル)-プロピオン酸メチルエステル (70 g、0.3 mol) の溶液を、20分間かけて滴下添加した。その反応混合物を還流において14時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。その混合物を真空中で濃縮し、その残渣の赤色オイルへ、ヘキサンを添加した。その固体物質を濾過し、低温のヘキサンで洗浄し、白色固体で表題の化合物78 g (63%) を得た。

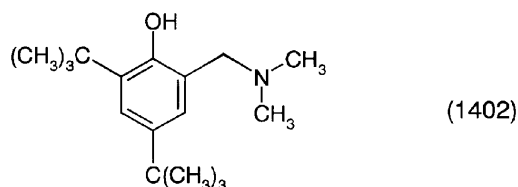
分子量 $C_{26}H_{35}NO_3$ (409, 57)。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : 1.3 - 1.4 (s, 9H); 2.3 - 2.5 (t, 2H); 2.6 - 2.7 (t, 2H); 3.5 (s, 3H); 4.4 (s, 1H); 6.5 - 7.4 (m, 7H)。

20

【0172】

実施例 G : 2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - ジメチルアミノメチル - フェノール (1402) の製造

【化42】



30

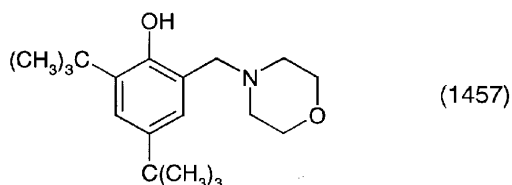
1.5 L エタノール、2, 4 - ジ - 第三ブチルフェノール 300 g (1.5 mol)、ホルムアルデヒド水溶液 (35%) 193 g (2.25 mol) 及びジメチルアミン水溶液 (40%) 253 g (2.25 mol) の混合物を室温において二日間攪拌した。反応が進むにつれ、生成物がゆっくりと結晶化し、そしてそれを最終的に濾去し、融点54ないし56 の白色固体で表題の化合物250 g (0.95 mol) を得た。真空中で、残渣のエタノールを一部除去した後、表題の化合物40 g が更に濾液から単離され得る。総収量290 g (1.1 mol)、分子量263.43 ($C_{17}H_{29}NO$)。 1H - 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 (ブロード s, -OH)。

40

【0173】

実施例 H : 2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - N - モルホリノ - 4 - イル - メチル - フェノール (1457) の製造

【化43】



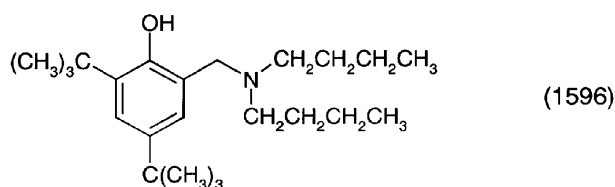
トルエン 700 mL、ホルムアルデヒド水溶液 (35%) 46.2 g (0.539 mol) 及びモルホリン 47 g (0.539 mol) の混合物を、水分離器において、水分離が完了するまで約 2 時間還流した。その後、トルエン 300 mL 中 2,4-ジ-第三ブチルフェノール 100 g (0.49 mol) の溶液を、これら条件下においてゆっくりと添加し、該条件を約 16 時間維持した。室温まで冷却後、溶媒を真空下で除去し、得られた黄色がかった、オイル状残渣をイソプロパノール 200 mL 中に分散させた。その生成物は、メタノール/ドライアイスでの冷却中に結晶化し、そしてそれを濾去し、白色固体で表題の化合物 85 g (0.323 mol) を得た。

融点 108 ないし 109、分子量 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 (ブロード s, -OH)。

【0174】

実施例 I: 2,4-ジ-第三ブチル-6-ジ-n-ブチルアミノメチル-フェノール (1596) の製造

【化 4 4】



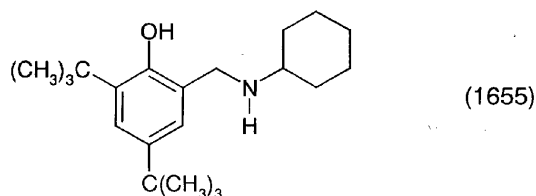
エタノール 150 mL 中ジ-n-ブチルアミン 39.5 g (0.31 mol) 及び 2,4-ジ-第三ブチルフェノール 60 g (0.29 mol) の溶液へ、ホルムアルデヒド水溶液 (35%) 2.61 g (0.31 mol) を、10 分以内に添加し、その後、50 において 2 日間撹拌した。室温まで冷却した後、2 つの相が形成された (上層: エタノール-水層、下層: 生成物層)。n-ヘキサン 数 mL を添加し、相分離を促進させた。下層の生成物層を、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、濾過し、溶媒を真空中で除去し、わずかに黄色がかったオイルで表題の化合物 88 g (0.25 mol) を得、そして、該化合物は数日間放置すると、凝固し、融点 33 ないし 35 の、無色結晶の生成物を形成した。

分子量 $C_{23}H_{41}NO$ (347.59)。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 範囲 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 (ブロード s, -OH)。

【0175】

実施例 J: 2,4-ジ-第三ブチル-6-シクロヘキシルアミノメチル-フェノール (1655) の製造

【化 4 5】

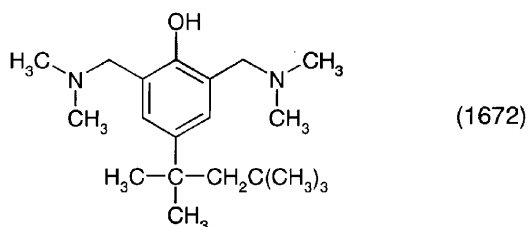


シクロヘキシルアミン 150 mL 中 2,4-ジ-第三ブチル-6-ジメチルアミノメチル-フェノール 120 g (0.46 mol) を 140 °C まで 16 時間加熱し; 形成したジメチルアミンを蒸発させた。真空中で、揮発物を全て除去した後、残っている黄色オイルをイソプロパノール約 200 mL 中に分散させた。約 -25 °C までの冷却中、生成物が結晶化し、そしてそれを濾去し、白色粉末で表題の化合物 70 g (0.22 mol) を得た。融点 67 °C ないし 70 °C、分子量 317.52 (C₂₁H₃₅NO)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ 範囲 0 - 10 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 (ブロード s, -OH)。

【0176】

実施例 K: 2,6-ビス-ジメチルアミノメチル-4-(1,1,3,3-テトラメチル-ブチル)-フェノール (1672) の製造

【化 46】

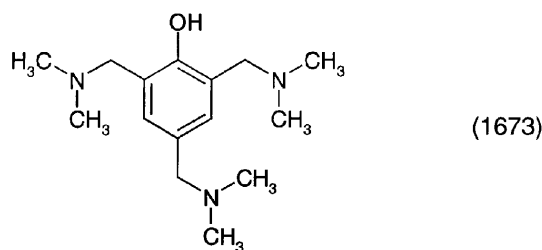


ホルムアルデヒド水溶液 (35%) 87.5 g (1.02 mol) を、エタノール 450 mL 中 4-第三オクチルフェノール 100 g (0.486 mol) の溶液へ添加した。その後、ジメチルアミン水溶液 (40%) 114.8 g (1.02 mol) をゆっくりと添加する間に、温度が 25 °C から 37 °C に上がった。その後、その無色の溶液を還流まで 5 ないし 7 時間加熱した。真空中で、溶媒約 300 mL を除去した後、2つの液相が形成された。その相分離を、n-ヘキサン約 300 mL を添加することによって改善し、その下層の生成物相を、上層のエタノール-水層から容易に分離し得た。その後、生成物溶液を Na₂SO₄ 上で乾燥させ、濾過し、残っている溶媒を真空中で除去し、わずかに黄色がかったオイルで表題の化合物 134 g (0.42 mol) を得た。分子量 320.52 (C₂₀H₃₆N₂O)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 範囲 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 (ブロード s, -OH)。

【0177】

実施例 L: 2,4,6-トリス-ジメチルアミノメチル-フェノール (1673)

【化 47】



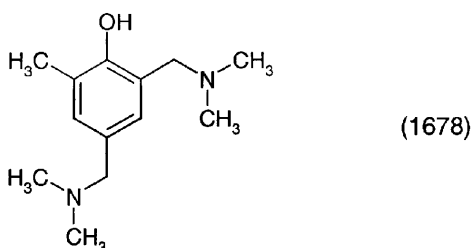
2, 4, 6 - トリス - ジメチルアミノメチル - フェノール (1 6 7 3) は、例えば、アル
ドリッチ ケミカル カンパニー インコーポレーテッドから入手可能である。

分子量 265.40 ($C_{15}H_{27}N_3O$) ; 1H - NMR (400 MHz , $CDCl_3$, ppm) : 2.18 (s , 6 H) ; 2.25 (s , 12 H) ; 3.26 (s , 2 H) ; 3.49 (s , 4 H) ; 6.91 (s , 2 H) ; > 10 (ブロード s , - OH) 。

【 0 1 7 8 】

実施例 M : 2, 4 - ビス - ジメチルアミノメチル - 6 - メチル - フェノール (1 6 7 8)
の製造

【 化 4 8 】



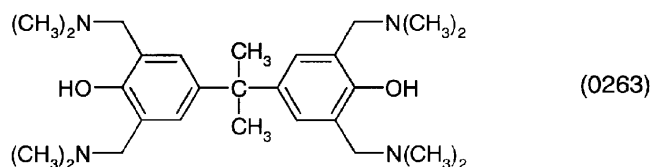
o - クレゾール 49.2 g (0.46 mol) 及びエタノール 500 mL の溶液を、ホル
ムアルデヒド水溶液 (35 %) 109 g (1.27 mol) とゆっくりと混合した。その
後、ジメチルアミン水溶液 (40 %) 133.5 g (1.19 mol) を添加する間に、
温度が 24 から 33 まで上がった。その後、その均一な反応混合物を還流まで 3.5
時間加熱した。室温まで冷却した後、真空中で、溶媒約 300 mL を除去し、2つの液相
を形成させた。その相分離を、n - ヘキサン約 200 mL を添加することによって促進さ
せ、その下層の生成物相を、上層のエタノール - 水層から容易に分離し得た。その後、生
成物溶液を Na_2SO_4 上で乾燥させ、濾過し、残っている溶媒を真空中で除去し、淡黄色
がかったオイルで表題の化合物 88 g (0.4 mol) を得た。

分子量 222.33 ($C_{13}H_{22}N_2O$) 。 1H - NMR (400 MHz , $CDCl_3$, ppm) : 2.14 (s , 6 H) , 2.15 (s , 3 H) , 2.23 (s , 6 H) , 3.2 (s , 2 H) , 3.52 (s , 2 H) , 6.7 (s , 1 H) , 6.9 (s , 1 H) ; > 10 (ブロード s , - OH) 。

【 0 1 7 9 】

実施例 N : 2, 6, 2', 6' - テトラキス (ジメチルアミノメチル) - 4, 4' - イソ
プロピリデン - ジ - フェノール (0 2 6 3) の製造

【 化 4 9 】



ホルムアルデヒド水溶液 (35 %) 95 mL (1.14 mol) をエタノール 130 mL
中ビスフェノール A 60 g (0.26 mol) の溶液へ添加した。その後、ジメチルアミ

10

20

30

40

50

ン水溶液 ($d = 0.89$; 40%) 150 mL (1.14 mol) をゆっくりと添加する間に、温度が 22 から 60 まで上がった。その後、わずかに黄色がかった溶液を還流まで 15 時間加熱した。真空中で、エタノールを完全に除去した後、2つの液相が形成された。その相分離を、 n -ヘキサン 400 mL を添加することによって促進させ、その上層の生成物相を、エタノール-水層から容易に除去し得た。その生成物溶液を Na_2SO_4 上で乾燥させ、濾過し、残っている溶媒を真空中で除去した。黄色がかったオイル状残渣を、 n -ヘキサン 530 mL で再度処理し、その混合物を攪拌しながら、生成物を結晶化させ、白色粉末で表題の化合物 60 g (0.13 mol) を得た。

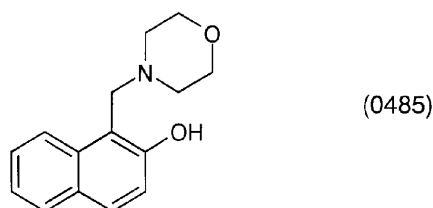
分子量 456.68 ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2$)、融点 88 ないし 90 °C。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 1.61 (s, 6H), 2.26 (s, 24H), 3.48 (s, 8H), 6.83 (s, 4H), >10 (ブロード s, -OH)。

10

【0180】

実施例 O: 1-(N-モルホリノ-4-イル-メチル)-2-ナフトール(0485)の製造

【化50】



20

ホルムアルデヒド水溶液 ($d = 1.09 \text{ g/mL}$; 35%、 0.83 mol) 66 mL (1.14 mol) をエタノール 500 mL 中 ナフトール 120 g (0.83 mol) の溶液へ添加した。その後、モルホリノ ($d = 1.0 \text{ g/mL}$) 73 mL (0.83 mol) をゆっくりと添加する間に、温度が 38 まで上がった。その後、わずかに褐色がかった溶液を 55 において 3 時間加熱した。その生成物は冷却中に結晶化し、濾去され、低温のエタノールで洗浄された (未精製のものの収量: 185 g)。 n -ヘキサン 700 mL で再結晶化した後、白色粉末で表題の化合物 177 g (0.73 mol) を得た。

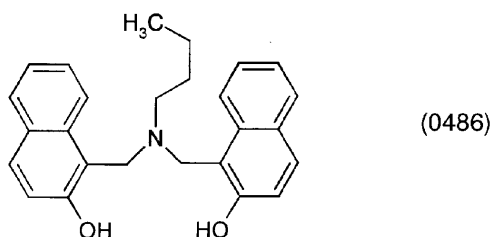
分子量 243.31 ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$)、融点 115 ないし 116 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 2.68 (m, 4H), 3.8 (m, 4H), 4.2 (s, 2H), 7.1?7.85 (m, 6H), >10 (ブロード s, -OH)。

30

【0181】

実施例 P: n -ブチル-ビス-(2-ヒドロキシ-1-ナフチルメチル)-アミン(0486)の製造

【化51】



40

ホルムアルデヒド水溶液 ($d = 1.09 \text{ g/mL}$; 35%) 82 mL (1.04 mol) をメタノール 350 mL 中 ナフトール 150 g (1.04 mol) の溶液へゆっくりと添加した。その後、メタノール 350 mL 中 n -ブチルアミン 52 mL (0.52 mol) をゆっくりと添加する間に、温度が 32 まで上がった。 n -ブチルアミンを添加している間に、すでに、反応混合物からゆっくりと生成物の結晶化が始まった。わずかに褐色がかった懸濁液を室温において 30 分攪拌した。その後、生成物を濾去し、メタノール 1

50

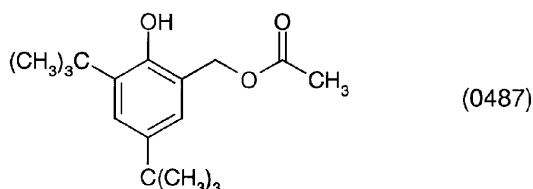
00 mL で洗浄し、乾燥させた [未精製のものの収量 : 164 g (0.42 mol)] 。
1400 mL アセトン / メタノール (= 1 : 1) で再結晶化した後、白色粉末で表題の化合物 140 g (0.36 mol) を得た。

分子量 385.51 ($C_{26}H_{27}NO_2$)、融点 130 ないし 131 °C。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : 0.6 - 0.69 (t, 3 H), 1.05 - 1.17 (m, 2 H), 1.58 - 1.68 (m, 2 H), 2.55 - 2.64 (m, 2 H), 4.14 (s, 4 H), 6.8 - 7.75 (m, 12 H), > 10 (ブロード s, 2 H - OH)。

【 0182 】

実施例 Q : 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシ - ベンジル - アセテート (0487) の製造

【 化 5 2 】



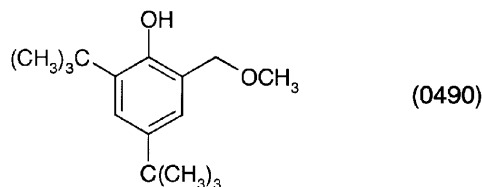
パラホルムアルデヒド 54.61 g (1.82 mol) 及びジエチルアミン 25 mL (0.242 mol ; d = 0.704 g / mL) を、酢酸 800 mL 中 2, 4 - ジ - 第三ブチル - フェノール 250 g (1.21 mol) の溶液へ添加した。温度が 19 から 25 にわずかに上がった。その混合物を還流まで 40 時間加熱した。その後、過剰の酢酸を真空中で除去し、黄色オイル状の残渣を、一晩中放置し、結晶化させた。その後、その混合物を、メタノール 100 mL で、2 時間処理し、その結晶を濾去し、非常に低温 (- 20) のメタノール 10 mL で 2 度洗浄し、真空中で 40 において乾燥させ、白色粉末で表題の化合物 124 g (0.45 mol) を得た。

分子量 278.39 ($C_{17}H_{26}O_3$)、融点 71 ないし 72 °C。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : 1.32 (s, 9 H), 1.44 (s, 9 H), 2.13 (s, 3 H), 5.14 (s, 2 H), 7.15 (m, 1 H), 7.4 (m, 1 H), > 10 (ブロード s, - OH)。

【 0183 】

実施例 R : 2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メトキシメチル - フェノール (0490) の製造

【 化 5 3 】



メタノール 200 mL 中酢酸 - 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル - エステル 100 g (0.36 mol) の溶液を還流下で 75 において 26 時間撹拌した。その後、溶媒を、真空中で除去し、その残渣を n - ヘキサン 200 mL で処理し、水 70 mL で抽出した。その有機層を Na_2SO_4 上で乾燥させ、濾過し ; 溶媒を、真空中で、再度完全に除去した。オレンジ色の、オイル状の残渣を、一晩かけて、ゆっくりと結晶化させた。結晶をエタノール約 100 mL 中に溶解させ、そして水 20 mL の滴下添加によって沈殿させた。その白色沈殿物を濾去し、水 / エタノール (1 / 5) 混合液 60 mL で洗浄し、白色粉末で表題の化合物 37 g (0.147 mol) を得た。

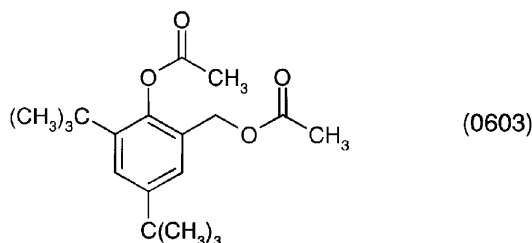
分子量 250.38 ($C_{16}H_{26}O_2$)、融点 36 ないし 39 °C。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : 1.32 (s, 9 H), 1.44 (s, 9 H), 2.13 (s, 3 H), 5.14 (s, 2 H), 7.15 (m, 1 H), 7.4 (m, 1 H), > 10 (ブロード s, - OH)。

H z , C D C l ₃ , p p m) : 1 . 3 1 (s , 9 H) , 1 . 4 2 (s , 9 H) , 3 . 4 7 (s , 3 H) , 4 . 6 6 (s , 2 H) , 6 . 9 0 (m , 1 H) , 7 . 2 9 (m , 1 H) , > 1 0 (ブロード s , - O H) 。

【 0 1 8 4 】

実施例 S : 酢酸 - 2 - アセトキシメチル - 4 , 6 - ジ - 第三ブチル - フェニル - エステル (0 6 0 3) の製造

【 化 5 4 】



10

トリエチルアミン 2 0 0 m L (1 . 4 4 m o l) 中 2 , 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - ジメチルアミノメチル - フェノール 2 0 0 g (0 . 7 2 m o l) の溶液及び無水酢酸 5 0 0 m L (5 . 3 m o l) を 1 4 0 において 2 時間撹拌した。4 0 まで冷却した後、その混合物を氷 / 水上へ注ぎ、そして 2 時間撹拌した。その後、その生成物を n - ヘキサン 3 0 0 m L で抽出し、Na₂SO₄上で乾燥させ、濾過した。溶媒及び揮発物を真空中で除去した。オレンジ色の、オイル状の残渣を、減圧下での蒸留によって精製し、かすかに黄色がかったオイルで表題の化合物 1 6 2 g (0 . 5 1 m o l) を得た。

20

分子量 3 2 0 . 4 3 (C₁₉H₂₈O₄) 、沸点 1 2 1 ° C (0 . 0 9 8 ミリバー) 。¹H - NMR (4 0 0 M H z , C D C l ₃ , p p m) : 1 . 3 5 (s , 9 H) , 1 . 3 8 (s , 9 H) , 2 . 1 (s , 3 H) , 2 . 3 6 (s , 3 H) , 5 . 0 0 (s , 2 H) , 7 . 3 2 (m , 1 H) , 7 . 4 5 (m , 1 H) 。

【 0 1 8 5 】

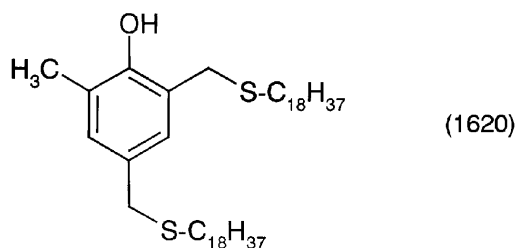
本マンニツヒ塩基化合物におけるように、フェノール性 - O H を ‘ ‘ キャッピング ’ ’ オフすることがアルデヒド形成に対して安定剤として作用する他の有機化合物類を生じると考えられる。フェノール性ヒドロキシル基は既知の方法によって、例えば、アシル化又はアルキル化によって、キャップオフされ得る。アシル基及びアルキル基はここで定義された通りである。

30

【 0 1 8 6 】

実施例 T : 2 , 4 - ビス (n - オクタデシルチオメチル) - 6 - メチル - フェノール (1 6 2 0) の製造

【 化 5 5 】



40

表題の化合物を米国特許第 5 , 1 1 6 , 8 9 4 号明細書に従って製造し ; 再結晶後、白色粉末を得た。融点 4 2 ないし 4 3 、分子量 7 0 5 . 3 0 (C₄₅H₈₄S₂O) 。

【 0 1 8 7 】

実施例 1 : ポリ (エチレンテレフタレート) (P E T) の安定化

安定化されていない市販の P E T (クリアタフ 8 0 0 6 、 M & G 社) を、対照 P E T として使用する。M & G 社から提供された P E T は、提供者から報告された通り、0 . 4 p p

50

mの初期AA（アセトアルデヒド）濃度を有した。一回の押出熱履歴で、安定化されていないPETは平均3.4ppmまでアセトアルデヒド量が増加し、PETは加熱された熔融加工の下で望ましくないAAを生成することを示した。PETが押出配合された場合、安定化されていないPETと比較して、本発明の添加剤により安定化された試料において、アセトアルデヒド（AA）量のかなりの減少が観察された。AA減少%は、対照中のAA量に比較して少なくなった量であり、全てGC-FIDにより測定した。結果を表1に要約する。添加剤量は、PETに基づくパーセント（ppm）である。

【表1】

表1:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	AA 減少%	GC-FID AA平均ppm
対照	なし	なし	なし	3.41
実施例1a	1071	500	74	0.88
実施例1b	1071	5000	92	0.26

10

本発明の添加剤は、対照PETに対してアセトアルデヒドのかなりの減少をもたらすことが分かる。

【0188】

実施例2：ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）の安定化

20

安定化されていない市販のPET（クリアタフ8006、M&G社）を、対照PETとして使用する。M&G社から提供されたPETは、提供者から報告された通り、0.4ppmの初期AA濃度を有した。一回の押出熱履歴で、安定化されていないPETは平均2.8ppmまでアセトアルデヒド（AA）量が増加し、PETは加熱された熔融加工の下で望ましくないAAを生成することを示した。PETが押出配合された場合、安定化されていないPETと比較して、本発明の添加剤により安定化された試料において、アセトアルデヒド（AA）量のかなりの減少が観察された。AA減少%は、対照中のAA量に比較して少なくなった量であり、全てGC-FIDにより測定した。結果を表2に要約する。添加剤量は、PETに基づくパーセント（ppm）である。

【表2】

30

表2:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	AA 減少%	GC-FID 平均AAppm	曇り度
対照	なし	なし	なし	2.84	2.3
実施例2a	1071	250	43.3	1.61	2.0
実施例2b	1071	500	65.5	0.98	1.7
実施例2c	1071	1000	85.9	0.40	1.7

【0189】

40

実施例3：ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）の安定化

前実施例のような押出測定を行った。一回の押出熱履歴で、安定化されていないPETは平均3.34ppmまでアセトアルデヒド（AA）量が増加し、PETは加熱された熔融加工の下で望ましくないAAを生成することを示した。添加剤化合物0611は、化合物1071から、熱処理によって製造された二量体である。二量体、それ自体は、1000ppmの充填で、それ自体AA減少に作用する。添加剤量は、PETに基づく重量%である。結果を表3に要約する。

【表3】

表 3:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	AA 減少%	GC-FID 平均AAppm
対照 3a	なし	なし	なし	3.34
対照 3b	アミン ^{a)}	1000	なし	4.40
対照 3c	アミン ^{a)}	2500	なし	4.70
実施例3a	0611 ^{b)}	1000	10.2	3.00
実施例3b	0611 ^{b)} アミン ^{a)}	1000 500	56.0	1.47
実施例3c	0611 ^{b)} アミン ^{a)}	1000 1000	58.7	1.38
実施例3d	0611 ^{b)} アミン ^{a)}	1000 2000	42.8	1.91
実施例3e	0611 ^{b)} アミン ^{a)}	5000 2500	88.6	0.38
実施例3f	0611 ^{b)} アミン ^{a)}	5000 5000	71.0	0.97

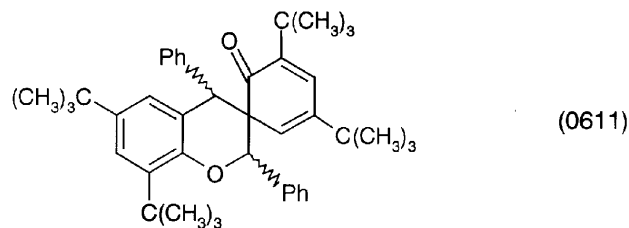
10

20

a) アミンは、アルドリッチ ケム カンパニーから入手できる、トリメチレン - ジピペリジンであり、C A S # [1 6 8 9 8 - 5 2 - 5] である。

b) 0 6 1 1 は、マンニヒ塩基 1 0 7 1 (実施例 A) の熱処理生成物であり、式 0 6 1 1

【化 5 6】



30

で表わされる。

これらの結果は、本マンニヒ塩基の熱処理生成物が、特にアミンの存在下において、A A 掃去剤として効果的であることを示す。

【 0 1 9 0】

実施例 4：ポリ(エチレンテレフタレート)(P E T)の安定化

40

この研究において、2 - 置換基又は 4 - 置換基のどちらかを有するマンニヒ塩基化合物の効力を評価した。一回の押出熱履歴で、安定化されていない P E T は平均 3 . 0 7 p p m までアセトアルデヒド (A A) 量が増加し、P E T は加熱された溶融加工の下で望ましくない A A を生成することを示した。本発明の化合物が評価されるところの全ての場合において、4 - 置換又は 2 - 置換マンニヒ塩基化合物のどちらかを用いて、多くの A A 減少が観察された。結果を表 4 に要約する。

【表 4】

表 4:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	AA 減少%	GC-FID 平均AAppm
対照	なし	なし	なし	3.07
実施例4a	1071	1000	94.1	0.18
実施例4b	0888	1000	90.9	0.28
実施例4c	0888	5000	94.1	0.18
実施例4d	0867	1000	47.6	1.61
実施例4e	0868	5000	48.9	1.57
実施例4f	0858	1000	91.2	0.27
実施例4g	0858	5000	88.6	0.35

10

【 0 1 9 1 】

実施例 5：ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）の安定化

安定化されていない市販のPET（クリアタフ8006、M&G社）を、対照PETとして使用する。一回の押出熱履歴で、安定化されていないPETは平均3.27ppmまでアセトアルデヒド（AA）量が増加し、PETは加熱された溶融加工の下で望ましくないAAを生成することを示した。PETが押出配合された場合、安定化されていないPETと比較して、本発明の添加剤により安定化された試料において、アセトアルデヒド（AA）量のかなりの減少が観察された。AA減少%は、対照中のAA量に比較して少なくなった量であり、全てGC-FIDにより測定した。結果を表5に要約する。

20

【表 5】

表 5:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	AA 減少%	GC-FID 平均AAppm
対照	なし	なし	なし	3.27
実施例5a	1070	250	39.4	1.98
実施例5b	1070	500	65.4	1.13
実施例5c	1070	1000	80.7	0.63
実施例5d	1070	5000	96.3	0.12
実施例5e	1071	1000	83.8	0.53

30

【 0 1 9 2 】

実施例 6：顔料を有するポリ（エチレンテレフタレート）（PET）の色安定化

本実施例において、特定の顔料が、本発明の添加剤（化合物1071）と組合せて使用される場合、ポリエステルの色 b^* は改善された。顔料を、まず、押出配合を通して、シェル（Shell）8006PET中の0.025%マスターバッチとして製造した。その後、前記顔料を、バージンシェル8006PET中へ、化合物1071と共に添加し、そして押出配合した。厚さ60mmの試験ブラックを、ボーイ50成形機上で射出成形することによって製造した。色（ b^* ）を、実験に基づいて測定した。対照PETに類似した、PET、化合物1071及びチバクロモフタルバイオレットB顔料の組成物の b^* 色値が達成されたことが分かる。 b^* 色値が低ければ低いほど、PETは、黄色又は着色が少ない。チバクロモフタルバイオレットBはジオキサジン類のものである。結果を表6に要約する。

40

【表 6】

表 6:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	色値 b*
対照 6a	なし	なし	2.74
対照 6b	1071	500	4.24
実施例6a	1071 バイオレット B	500 2	3.26
実施例6b	1071 バイオレット B	500 5	1.68
実施例6c	1071 バイオレット B	500 7	0.83
実施例6d	1071 バイオレット B	500 10	-1.20

10

【 0 1 9 3 】

実施例 7 : 染料の存在するポリ(エチレンテレフタレート)(PET)の色安定化
 本実施例において、特定の染料が、本発明の添加剤(化合物1071)と組合せて使用される場合、ポリエステルの色b*は改善された。染料を、まず、押出配合を通して、シェル(Shell)8006PET中の0.025%マスターバッチとして製造した。その後、前記染料を、バージン シェル8006PET中へ、化合物1071と共に添加し、そして押出配合した。厚さ60mmの試験ブラックを、ボーイ50成形機上で射出成形することによって製造した。色(b*)を、実験に基づいて測定した。対照PETに類似した、PET、化合物1071及びバイエル マクロレックス バイオレットBグラン、SV-13の組成物のb*色値が達成されたことが分かる。b*色値が低ければ低いほど、PETは、黄色又は着色が少ない。結果を表7に要約する。

20

【 表 7 】

表 7:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	色値b*
対照 7a	なし	なし	2.7
対照 7b	1071	500	4.2
実施例7a	1071 SV-13	500 2	3.4
実施例7b	1071 SV-13	500 5	1.8
実施例7c	1071 SV-13	500 7	1.3
実施例7d	1071 SV-13	500 10	-0.5

30

40

【 0 1 9 4 】

実施例 8 : ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)の安定化
 安定化されていない市販のPET(クリアタフ8006、M&G社)を、対照PETとして使用する。一回の押出熱履歴で、安定化されていないPETは平均4.21ppmまでアセトアルデヒド(AA)量が増加し、PETは加熱された溶融加工の下で望ましくないAAを生成することを示した。PETが押出配合された場合、安定化されていないPETと比較して、本発明の添加剤により安定化された試料において、アセトアルデヒド(AA

50

）量のかなりの減少が観察された。AA減少％は、対照中のAA量に比較して少なくなった量であり、全てGC-FIDにより測定した。結果を以下の表8に要約する。

【表8】

表8:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	AA 減少%	GC-FID 平均AAppm
対照	なし	なし	なし	4.21
実施例8a	1457	250	28.0	3.03
実施例8b	1457	1000	86.0	0.59
実施例8c	1457	2500	85.5	0.61
実施例8d	1402	250	41.3	2.47
実施例8e	1402	1000	87.9	0.51
実施例8f	1402	2500	90.3	0.41

10

【0195】

実施例9：ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）の安定化

安定化されていない市販のPET（クリアタフ8006、M&G社）を、対照PETとして使用する。一回の押出熱履歴で、安定化されていないPETは平均5.20ppmまでアセトアルデヒド（AA）量が増加し、PETは加熱された溶融加工の下で望ましくないAAを生成することを示した。PETが押出配合された場合、安定化されていないPETと比較して、本発明の添加剤により安定化された試料において、アセトアルデヒド（AA）量のかなりの減少が観察された。AA減少％は、対照中のAA量に比較して少なくなった量であり、全てGC-FIDにより測定した。結果を表9に要約する。

20

【表9】

表9:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	AA 減少%	GC-FID 平均AAppm
対照	なし	なし	なし	5.20
実施例9a	1655	500	31.3	3.57
実施例9b	1655	1000	53.1	2.44
実施例9c	1655	2500	81.5	0.96

30

【0196】

実施例10：ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）の安定化

安定化されていない市販のPET（クリアタフ8006、M&G社）を、対照PETとして使用する。一回の押出熱履歴で、安定化されていないPETは平均6.05ppmまでアセトアルデヒド（AA）量が増加し、PETは加熱された溶融加工の下で望ましくないAAを生成することを示した。PETが押出配合された場合、安定化されていないPETと比較して、本発明の添加剤により安定化された試料において、アセトアルデヒド（AA）量のかなりの減少が観察された。AA減少％は、対照中のAA量に比較して少なくなった量であり、全てGC-FIDにより測定した。結果を表10に要約する。

40

【表10】

表 10:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	AA 減少%	GC-FID 平均AAppm
対照	なし	なし	なし	6.05
実施例10a	1672	250	66.1	1.89
実施例10b	1672	500	89.4	0.59
実施例10c	1673	250	82.9	0.95
実施例10d	1673	500	95.7	0.24
実施例10e	1678	250	63.7	2.02
実施例10f	1678	500	94.3	0.32
実施例10g	1596	250	63.2	2.05
実施例10h	1596	500	77.7	1.24

10

表 10 の添加剤は、有利である低い充填量（250ないし500ppm）において、非常に効果的である。

【0197】

実施例 11：ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）の安定化

本実施例は、新規化合物が、より低分子量の、非ボトル等級のPET中のアセトアルデヒド含有量を減少させる効力をもたらすところの一般概念を説明する。本実施例の有用性は、以下の繊維等級のPETのような、より低分子量のポリエステルを用い、そして、飲料ボトリング市場での有用性に近づく量までアセトアルデヒド含有量を減少させることが可能であることを示した。安定化されていない市販のPET（イムペット100、ヘキストセラネーゼコーポレーション製、CAS#25038-59-9）を、対照PETとして使用する。一回の押出熱履歴で、安定化されていないPETは平均4.21ppmまでアセトアルデヒド（AA）量が増加し、PETは加熱された溶融加工の下で望ましくないAAを生成することを示した。PETが押出配合された場合、安定化されていないPETと比較して、本発明の添加剤により安定化された試料において、アセトアルデヒド（AA）量のかなりの減少が観察された。AA減少%は、対照中のAA量に比較して少なくなった量であり、全てGC-FIDにより測定した。結果を表11に要約する。

20

【表 11】

30

表 11:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	AA 減少%	GC-FID 平均AAppm
実施例11a	1071	500	66.8	23.5
実施例11b	1071	1000	93.7	4.5

提供された、いかなる熱加工も前のイムペット100ポリエステルを分析したところ、アセトアルデヒド約154ppmを含んでいた。本発明の化合物（1071）は、ポリエステルの熱加工後、アセトアルデヒド含有量に良好な減少をもたらした。

40

【0198】

実施例 12：ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）の安定化

安定化されていない市販のPET（クリアタフ8006、M&G社）を、対照PETとして使用する。一回の押出熱履歴で、安定化されていないPETは平均3.79ppmまでアセトアルデヒド（AA）量が増加し、PETは加熱された溶融加工の下で望ましくないAAを生成することを示した。PETが押出配合された場合、安定化されていないPETと比較して、本発明の添加剤により安定化された試料において、アセトアルデヒド（AA）量のかなりの減少が観察された。AA減少%は、対照中のAA量に比較して少なくなった量であり、全てGC-FIDにより測定した。結果を表12に要約する。

50

【表 12】

表 12:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	AA 減少%	GC-FID 平均AAppm
対照	なし	なし	なし	3.79
実施例12a	0263	125	48.0	1.97
実施例12b	0263	250	79.7	0.77
実施例12c	0263	500	89.4	0.40
実施例12d	0486	125	18.5	3.09
実施例12e	0486	250	34.8	2.47
実施例12f	0486	500	53.6	1.76
実施例12g	0485	125	29.8	2.66
実施例12h	0485	250	20.6	3.01
実施例12i	0485	500	37.5	2.37

10

【0199】

実施例13：ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)の安定化

本発明の化合物を、マスターバッチとして、固体又は液体担体のどちらかと共にポリエステル中に配合した。PET(M&G社製クリアタフ8006(登録商標:ClearTuf))の試料を、液体担体中の分散液状の化合物1070及び1071と、それぞれ混合し、268ないし271で操作されたアルバーグ420C射出成形機中へ入れた。AAを、極低温粉碎された成形プレフォームのガスクロマトグラフィーによって測定した。AA形成のかなりの減少が、成形プレフォーム中で観察された。吹込成形をシデルSBO-2/3上で行い、0.012インチのミッドパネル厚を有する20オンスボトルを製造した。b*黄色度色測定を、ボトル側面の切り抜き部分について行った。ボトル側面の色は、マスターバッチとしての添加剤の添加によって、ほとんど変化しなかった。結果を表13に示す。

20

【表13】

表 13:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	AA 減少%	GC-FID 平均AAppm	b*色値 ボトル側壁
対照	なし	なし	なし	10.15	2.64
実施例13a	1071	250	28.0	7.32	3.34
実施例13b	1071	500	70.6	2.98	3.48
実施例13c	1070	250	31.5	6.95	3.02
実施例13d	1070	500	63.1	3.75	3.30

30

【0200】

実施例14：ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)ボトルの安定化

本発明の添加剤をPET中に配合し、射出成形し、24グラム重量ボトルプレフォームを成形し、次に、該プレフォームを吹込成形し、20液量オンスボトルを成形した。プレフォーム中のAA測定は、本添加剤が、ボトリング産業で望まれるようなかなりの範囲まで、AAの量を減少させるのに効果的であることを示した。新たに吹込成形されたボトル(ASTM D4509)中の24時間ヘッドスペースAA測定は、同様に、AAのかなりの減少を示した。

40

【0201】

実施例15：前記実施例を、更に、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール及びトリメチロールプロパンからなる群から選択されたポリオールを含むものを用いて繰返した。本発明のマンニヒ塩基化合物とポリオールの共使用は、いかなる有害な副作用もなく、対照試料PETと比べてアセトアルデヒドのかなりの減少をもたらす。

50

【 0 2 0 2 】

実施例 16：前記実施例を、更に、N，N - ジ（水素化牛脂）アミン（イルガスタブ（登録商標：I r g a s t a b）F S - 0 4 2）の直接酸化により製造されるN，N - ジ（アルキル）ヒドロキシルアミン、O - アリル - N，N - ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N - オクタデシル - - ヘプタデシルニトロン、及びジェノックス（登録商標：G e n o x）E P、ジ（炭素原子数 16 ないし 18）アルキルメチルアミンオキシド、C A S # 2 0 4 9 3 3 - 9 3 - 7 からなる群から選択された添加剤を含むものを用いて繰返した。本発明のマンニヒ塩基化合物と上記の更なる添加剤の共使用は、いかなる有害な副作用もなく、対照試料 P E T と比べてアセトアルデヒドのかかなりの減少をもたらす。

【 0 2 0 3 】

実施例 17：ポリアミド 4；6，6；6；12；及び 6，4 成形品、繊維及びフィルム、及び P E T 繊維及びフィルムを、前記実施例と同様に、添加剤を用いて溶融押出することによって製造した。アルデヒド汚染物質のかかなりの減少が観察された。

【 0 2 0 4 】

実施例 18：合成の間のポリエステル安定化

エチレングリコール 1621 . 3 g、テレフタル酸 3338 . 5 g、イソフタル酸 66 . 8 g、三酸化アンチモン 1 . 36 g 及び表 14 の安定剤 1000 p p m（0 . 1 %）を、金属容器内で混合した。その混合物を、底部に攪拌機、還流装置及び出口ダイ（o u t l e t - d i e）を取り付けた 10 L ステンレス鋼製反応器中へ移した。反応混合物を、30 分以内に 250 まで加熱した。圧力が 4 バールまで増加した。水 / エチレングリコール混合物を 3 . 5 時間で留去した。温度を、引続き 280 まで上げた。その後 5 時間の間、圧力を連続的に減少させ、水及びエチレングリコールを更に留去した。その後、ポリエステル生成物を底部ダイを通して押出し、水浴中で室温まで冷却し、そしてペレット化し、透明な P E T グラニュールを得た。その極限粘度数（I . V .）を、フェノール / ジクロロベンゼン（1：1）の混合物 100 g 中に、形成したポリエステル 1 g を溶解することによって測定した。この溶液の粘度を、ウッペローデ粘度計中で 30 において測定し、極限粘度数を再計算した。その結果を表 14 に要約する。

【表 14】

表 14:

配合	添加剤	添加剤量 (ppm)	I.V. dl/g	GC-FID 平均AAppm
対照	なし	なし	0.75	170
実施例18a	1071	1000	0.45	53
実施例18b	0888	1000	0.33	30

10

20

30

【国際公開パンフレット】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
17 April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/031507 A2

- (51) International Patent Classification: **C08K 5/00**
Kuckengasse 9, CH-4051 Basel (CH); **BERTHELON, Natacha** [FR/FR]; 77, rue de l'Espérance, F-68120 Pfaffenhofen (FR); **SIMON, Dirk** [DE/DE]; Birkenstrasse 13, 67112 Mutterstadt (DE).
- (21) International Application Number: PCT/JP02/10995
- (22) International Filing Date: 1 October 2002 (01.10.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/327,944 9 October 2001 (09.10.2001) US
60/338,253 6 December 2001 (06.12.2001) US
60/400,158 1 August 2002 (01.08.2002) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): **CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.** [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **STOLL, Klaus** [DE/DE]; Am Sonnenrain 18, D-79589 Binzen (DE); **TINKL, Michael** [DE/DE]; Schlossweg 3c, 79639 Grenzach-Wyhlen (DE); **ANDREWS, Stephen, Mark** [US/US]; 58 East Lake Road, New Fairfield, CT 06812 (US); **VOLDRICH, Jan** [CH/CH]; St. Johanns-Ring 93, CH-4056 Basel (CH); **STAMP, Melissa, B.** [US/US]; 791 West Denney's Road, Dover, DE 19904 (US); **REINICKER, Roger** [US/US]; 202 David Drive, Hockessin, DE 19707 (US); **ODORISIO, Paul, Angelo** [US/US]; 319 Moore Avenue, Leonia, NJ 07605 (US); **FISCHER, Walter** [CH/CH]; Vogesenstrasse 77, CH-4153 Reinach (CH); **MÜLLER, Daniel** [CH/CH];
- (81) Designated States (national): AL, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/031507 A2

(54) Title: POLYESTER AND POLYAMIDE COMPOSITIONS OF LOW RESIDUAL ALDEHYDE CONTENT

(57) Abstract: A mixture of a polyester or a polyamide, such as poly(ethylene terephthalate) PET, and a suitable stabilizer selected from the group consisting of certain Mannich base compounds, when extrusion compounded exhibits a lower residual acetaldehyde content than does PET or polyamide alone when similarly treated. The invention pertains to any polyester or polyamide used in the manufacture of molded articles, fibers or films, for instance bottles or containers which are used to store consumer materials, for example food, beverages and water.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 1 -

Polyester and polyamide compositions of low residual aldehyde content

A mixture of a polyester, such as poly(ethylene terephthalate) PET, or a polyamide, and a suitable compound selected from the group consisting of the Mannich bases, when melt processed exhibits a lower residual aldehyde content than does polyester or polyamide alone when similarly treated. The invention pertains to any polyester or polyamide used in the manufacture of fibers, films or molded articles, for instance bottles or containers which are used to store consumer materials, for example food, beverages and water.

Acetaldehyde is known as a decomposition product of polyesters such as PET. The acetaldehyde imparts an undesirable taste or flavor to bottled water stored in PET bottles. It has been a long sought objective of the industry to reduce the level of acetaldehyde which migrates out of the PET bottle walls into the water or other beverage stored therein. A number of engineering or design changes to extruders, injection molding machines for preforms and bottle making machinery have been made to minimize formation of acetaldehyde when poly(ethylene terephthalate) PET is processed. Modification to the PET composition itself have been made to lower its melting point or its melt viscosity in order to allow less severe thermal or mechanical damage when PET is processed into preforms or bottles.

Aldehydes may be formed in polyamides, for instance polyamide 6 and polyamide 6,6, under conditions of thermal stress. These aldehydes initiate a chain of events that lead to unwanted yellowing and a reduction in mechanical properties.

U.S. 4,361,681 teaches that polyester containing anhydride end-cap agents have a reduced acetaldehyde generation rate.

U.S. 5,459,224 discloses polyesters having 4-oxybenzylidene end-cap agents to impart improved weatherability and photostability, but no mention is made as to evolution of acetaldehyde. However, it is indicated that such polyesters are suitable for food and beverage packaging.

Polyesters can be synthesized by a number of routes known in the art using a variety of catalyst systems. EP-A-0 826 713 teaches that lower levels of acetaldehyde occur during copoly-

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 2 -

merization of PET when a phosphite such as bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol phosphite is present during the polymerization.

U.S. 4,837,115; U.S. 5,258,233; U.S. 5,266,413; U.S. 5,340,884; U.S. 5,648,032 U.S. 5,650,469; WO-A-93/20147; WO-A-93/23474; WO-A-98/07786 and WO-A-98/39388 teach the use of polyamides as a means of reducing the concentration of acetaldehyde, presumably via a Schiff-base reaction with the aldehyde, which is reversible in the presence of water.

EP-A-0 191 701 describes biaxially oriented containers having excellent barrier properties said container comprising a blend of a poly(ethylene terephthalate) resin and an ethylene-vinyl alcohol copolymer resin. This reference is focused on improved gas barrier properties and is silent as to any reduction of acetaldehyde content.

JP Sho 62-257959 describes biaxially stretched vessels built of synthetic resin consisting of poly(ethylene terephthalate) blended with a copolymer of a polyamide, or blended with ethylene-vinyl alcohol at a weight fraction of 0.1 to 15 percent. The examples are limited to a single EVOH polymer (EVEL G110, Kuraray Co.). It is taught that a lower level of acetaldehyde occurs when the EVOH polymer is present.

EP-A-0 714 832 teaches a method of manufacturing a container comprising poly(ethylene terephthalate), polycarbonate or PEN polyester with an additive in the bottle wall which binds acetaldehyde. The additives is generally described as a polyamide.

U.S. 5,656,221 describes a process of producing polyester with reduced acetaldehyde concentration using certain catalysts or inert gas conditions or by adding an amide compound. These include commercial polyamides or long chain aliphatic amide compounds.

U.S. 5,856,385 teaches the use of polyamide or amide-wax to reduce the level of acetaldehyde which occurs when sorbitol-based clarifying agent is heated in polyolefins.

U.S. 4,873,279 discloses a composition comprising a copolyester-carbonate resin, a polyester resin, and a minor amount of a mixture of a polyol and at least one epoxide.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 3 -

U.S. 4,394,470 discloses a polyethylene terephthalate molding composition with a caramel colorant. The caramel colorant may have been formed in situ from a mono- or disaccharide.

U.S. 5,681,879 discloses a flame-retardant polyester composition comprising a polyester resin, a polyhydric alcohol having not less than 3 hydroxyl groups, an inorganic flame retardant and a halogen-based flame retardant.

WO-A-00/66659 discloses molding compositions comprising PET and polyhydric alcohol additives for the reduction of acetaldehyde formation.

WO-A-01/00724 discloses the use of polyols towards reducing acetaldehyde formation in extruded products of PET.

WO-A01/30899 discloses the use of fumed silicon dioxide towards a marginal reduction in the formation of acetaldehyde in molded performs of PET.

U.S. 6,274,212 teach the use of various organic compounds towards reducing acetaldehyde formation.

Despite the efforts towards a solution for reducing aldehydic contaminants in PET water bottles, there still remains a need for more effective solutions.

The instant invention is useful for any polyester or polyamide where aldehydic compounds, for instance acetaldehyde, are formed or evolved during thermal processing of said polyester or polyamide. Thermal processing of polyester or polyamide includes the synthesis thereof, thermal exposure during solid state polymerization (SSP), any injection molding, injection-blow molding or stretch-blow molding used in the manufacture of preforms, parissons, or bottles and containers, or extrusion of film, or melt-spinning of fiber, or during any melt processing of polyester or polyamide above its glass transition temperature and below its decomposition temperature.

The instant invention provides for a lower amount of contaminants (i.e. aldehydes) in PET water bottles thus providing for improved taste or flavor in bottled water or other bottled beve-

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

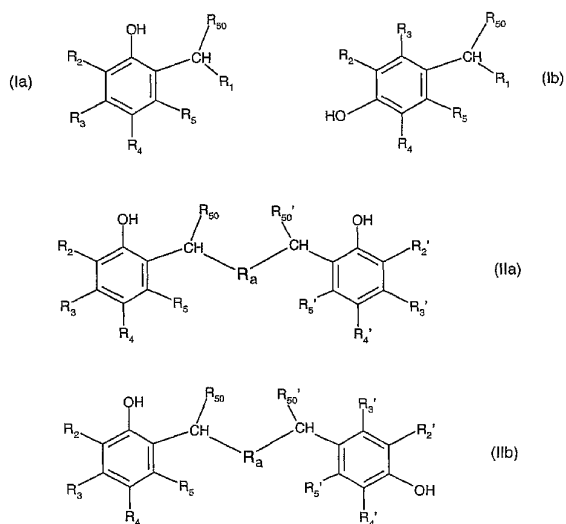
- 4 -

rages in said PET containers. The reduction in the amount of acetaldehyde is highly beneficial in this respect.

Further, the compositions of the present invention impart no unacceptable color or haze to PET bottles. "Haze" is an undesirable, perceptible graying effect.

The instant invention pertains to a composition, stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said composition, which comprises

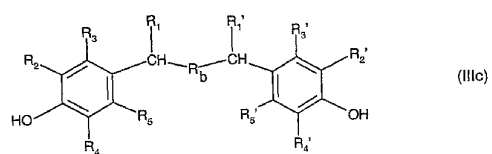
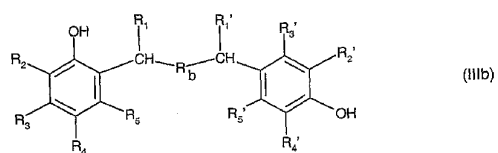
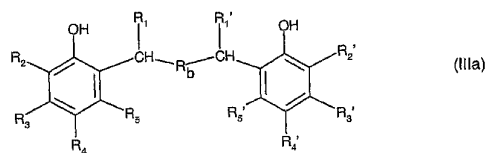
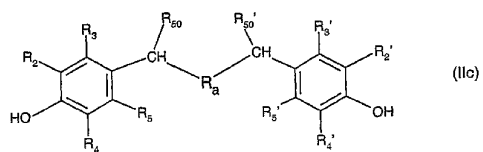
- (a) a polyester or polyamide, and
- (b) an effective stabilizing amount of at least one effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc) (IVa), (IVb) and (IVc)



WO 03/031507

PCT/EP02/10995

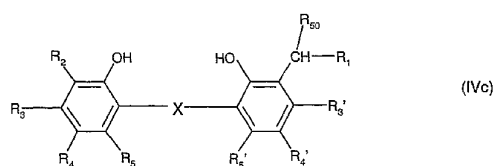
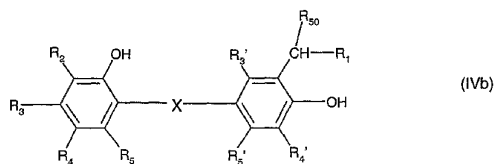
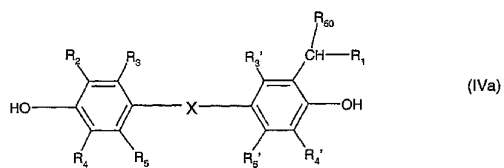
- 5 -



WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 6 -



wherein

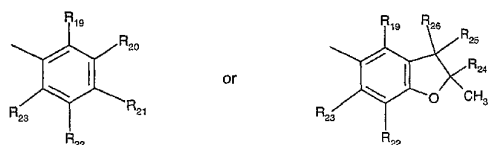
R₁ is hydrogen, hydroxy, C₁-C₂₅alkyl, C₇-C₉phenylalkyl, unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₅-C₆cycloalkyl; naphthyl, phenanthryl, anthryl, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl, thienyl, benzo[b]thienyl, naphtho[2,3-b]thienyl, thianthrenyl, furyl, benzofuryl, isobenzofuryl, dibenzofuryl, xanthenyl, phenoxathiinyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyridinyl, pyrazinyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, indolizynyl, isoindolyl, indolyl, indazolyl, purinyl, quinolizynyl, isoquinolyl, quinolyl, phthalazinyl, naphthyridinyl, quinoxalinyl, quinazolinyl, cinnolinyl, pteridinyl, carbazolyl, β-carbolinyl, phenanthridinyl, acridinyl, perimidinyl, phenanthrolinyl, phenazynyl, isothiazolyl, phenothiazinyl, isoxazolyl, furazanyl, biphenyl, terphenyl, fluorenyl or phenoxazinyl, each of

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 7 -

which is unsubstituted or substituted by fluorine, hydroxy, C₁-C₁₈alkyl, C₁-C₁₈alkoxy, C₁-C₁₈alkylthio, di(C₁-C₄alkyl)amino, phenyl, benzyl, benzoyl or by benzoyloxy or R₁ is a radical of formula



R₂, R₃, R₄ and R₅ are each independently hydrogen, fluorine, hydroxy, C₁-C₂₅alkyl, C₁-C₂₅alkenyl, C₇-C₉phenylalkyl, C₇-C₉phenylalkenyl, unsubstituted or C₁-C₄alkyl- or alkenyl-substituted phenyl, unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₅-C₉cycloalkyl, C₁-C₁₈alkoxy, C₁-C₁₈alkylthio, C₁-C₄alkylamino, di(C₁-C₄alkyl)amino, C₁-C₂₅alkanoyloxy, C₁-C₂₅alkanoylamino, C₃-C₂₅alkanoyloxy interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; -(CH₂)_p-C(O)OR₆, C₆-C₉cycloalkylcarbonyloxy, benzoyloxy or C₁-C₁₂alkyl-substituted benzoyloxy, or adjacent radicals R₂ and R₃ or R₃ and R₄ or R₄ and R₅, together with the carbon atoms to which they are bonded, form a benzo ring, or R₂ and R₄ may each be -(CH₂)_p-COR₉ or -(CH₂)_pOH, or

R₂ and R₄ may each be -CH(R₁)R₁₀;

R₁', **R₂'**, **R₃'**, **R₄'** and **R₅'** are independently defined as for R₁, R₂, R₃, R₄ and R₅ respectively;

R₈ is C₁-C₁₈alkylene; C₂-C₁₈alkylene interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₁₄; or R₈ is C₂-C₂₀alkylidene, C₇-C₂₀phenylalkylidene, C₅-C₉cycloalkylene, C₇-C₉bicycloalkylene, phenylene or naphthylene each unsubstituted or substituted by C₁-C₄alkyl or by fluorine; or is -R₆-Y-R₇-;

R₉ is -NR₁₀, C₁-C₂₅alkylenediimino, C₁-C₂₅alkylenetriimino, C₁-C₂₅alkylenetetraimino, or C₅-C₉cycloalkylenediimino;

X is defined as for R₈ or is a direct bond, -CR₁R₂-, -O-, -NR₁₀- or -S-, or X is phenylene substituted by R₂, R₃, R₄ and R₅, or X is alkylene substituted by -CF₃, C₁-C₁₂alkyl or phenyl, or X is a C₅-C₉cycloalkylene ring unsubstituted or substituted by 1 to 3 C₁-C₄alkyl groups;

Y is a direct bond, oxygen, sulfur or -NR₁₀-;

R₆ and R₇ are each independently of the other phenylene or naphthylene each unsubstituted or substituted by C₁-C₄alkyl;

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 8 -

R₉ is C₁-C₂₅alkyl;**R₉** is hydroxy, $\left[-\text{O}^- \frac{1}{r} \text{M}^{r+} \right]$, C₁-C₁₈alkoxy or $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_{12} \\ \text{R}_{13} \end{matrix}$;**R₁₀** is hydrogen, hydroxy, C₁-C₂₅alkyl or said alkyl unsubstituted or substituted by -OH, -OR₉, -NH(R₉) or -N(R₉)₂; C₂-C₂₅alkyl interrupted by oxygen or by sulfur, C₇-C₉phenylalkyl, unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₅-C₉cycloalkyl, or a dendrimeric, oligomeric or polymeric C₄-C₁₀₀hydrocarbon radical;**R₁₂** and **R₁₃** are each independently of the other hydrogen or C₁-C₁₈alkyl;**R₁₄** is hydrogen or C₁-C₁₈alkyl;**R₁₉**, **R₂₀**, **R₂₁**, **R₂₂** and **R₂₃** are each independently hydrogen, cyano, perfluoroalkyl of 1 to 12 carbon atoms, fluoro, chloro, hydroxy, C₁-C₂₅alkyl; C₂-C₂₅alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₉; C₁-C₂₅alkoxy; C₂-C₂₅alkoxy interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₉; C₁-C₄alkylamino, di(C₁-C₄alkyl)amino, C₁-C₂₅alkanoyl, C₁-C₂₅alkanoyloxy, C₁-C₂₅alkanoylamino; C₁-C₂₅alkylthio, C₇-C₉phenylalkyl, C₇-C₉phenylalkoxy, unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted phenyl; unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted phenoxy; unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₅-C₉cycloalkyl; unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₅-C₉cycloalkoxy; C₃-C₂₅alkanoyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₉; C₁-C₂₅alkanoylcarbonyl; C₃-C₂₅alkanoylcarbonyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₉; C₁-C₂₅alkylaminocarbonyl; C₃-C₂₅alkylaminocarbonyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₉; di-C₁-C₂₅alkylaminocarbonyl; di-C₃-C₂₅alkylaminocarbonyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₉; C₁-C₂₅alkanoyloxy; C₃-C₂₅alkanoyloxy interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₉; C₁-C₂₅alkanoylamino, C₆-C₉cycloalkylcarbonyl, C₆-C₉cycloalkylcarbonyloxy, benzoyl or C₁-C₁₂alkyl-substituted benzoyl; benzoyloxy orC₁-C₁₂alkyl-substituted benzoyloxy; $\begin{matrix} \text{R}_{27} & \text{O} \\ | & || \\ -\text{O}-\text{C}- & \text{C}-\text{R}_9 \\ | & \\ \text{R}_{28} & \end{matrix}$ or $\begin{matrix} \text{R}_{29} & \text{R}_{30} \\ | & | \\ -\text{O}-\text{C}- & \text{C}-\text{O}-\text{R}_{32} \\ | & | \\ \text{H} & \text{R}_{31} \end{matrix}$;**R₂₄** is hydrogen, C₁-C₄alkyl, or unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted phenyl;**R₂₅** and **R₂₆** are hydrogen, C₁-C₄alkyl or phenyl, with the proviso that at least one of the radicals **R₂₅** and **R₂₆** is hydrogen;**R₂₇** and **R₂₈** are each independently of the other hydrogen, C₁-C₄alkyl or phenyl;**R₂₉** is hydrogen or C₁-C₄alkyl;**R₃₀** is hydrogen, unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted phenyl; C₁-C₂₅alkyl; C₂-C₂₅alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₉; C₇-C₉phenylalkyl unsubstituted or substituted on

WO 03/031507

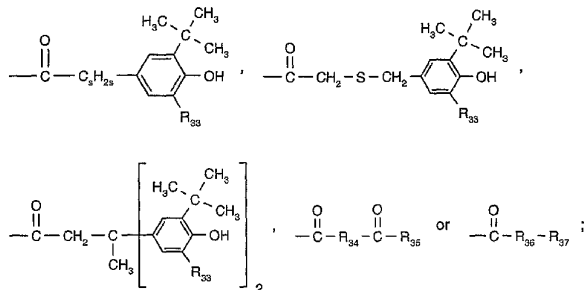
PCT/EP02/10995

- 9 -

the phenyl radical by from 1 to 3 C₁-C₄alkyl groups; or C₇-C₂₅phenylalkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆ and unsubstituted or substituted on the phenyl radical by from 1 to 3 C₁-C₄alkyl groups;

R₃₁ is hydrogen or C₁-C₄alkyl;

R₃₂ is hydrogen, C₁-C₂₅alkanoyl; C₃-C₂₅alkanoyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; C₂-C₂₅alkanoyl substituted by a di(C₁-C₆alkyl) phosphonate group; C₆-C₉cycloalkylcarbonyl, thenoyl, furoyl, benzoyl or C₁-C₁₂alkyl-substituted benzoyl,



R₃₃ is hydrogen or C₁-C₈alkyl;

R₃₄ is a direct bond, C₁-C₁₈alkylene; C₂-C₁₈alkylene interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; C₂-C₂₀alkylidene, C₇-C₂₀phenylalkylidene, C₅-C₈cycloalkylene, C₇-C₈bicycloalkylene,

unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted phenylene, or ;

R₃₅ is hydroxy, $\left[-O^- \frac{1}{r} M^{r+} \right]$, C₁-C₁₈alkoxy or ;

R₃₆ is oxygen, -NH- or ;

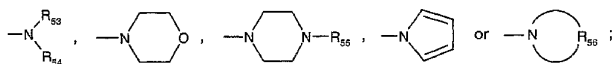
R₃₇ is C₁-C₁₈alkyl or phenyl;

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 10 -

R_{50} is $-OR_{51}$, $-O-C(O)-R_{51}$, $-SR_{52}$, $-S(O)R_{52}$, $-S(O)_2R_{52}$, $-N(H)R_{53}$, pyrrolino, pyrrolidino,



R_{50}^* is independently defined as for R_{50} ;

R_{51} is C_1 - C_{25} alkyl, unsubstituted or substituted by $-OH$, $-OR_6$, $-NH(R_6)$ or $-N(R_6)_2$; C_2 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen or by sulfur; C_7 - C_9 phenylalkyl, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_5 - C_9 cycloalkyl; unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenyl;

R_{52} is C_1 - C_{25} alkyl, unsubstituted or substituted by $-OH$, $-OR_6$, $-NH(R_6)$ or $-N(R_6)_2$; C_2 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen or by sulfur; C_7 - C_9 phenylalkyl, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_5 - C_9 cycloalkyl; unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenyl;

R_{53} and R_{54} are each independently of the other hydrogen, hydroxy; C_1 - C_{25} alkyl, unsubstituted or substituted by $-OH$, $-OR_6$, $-NH(R_6)$ or $-N(R_6)_2$; C_2 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen or by sulfur; C_7 - C_9 phenylalkyl, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_5 - C_9 cycloalkyl; or a dendrimeric, oligomeric or polymeric C_4 - C_{100} hydrocarbon radical;

R_{55} is C_1 - C_{25} alkyl; C_2 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen or by sulfur; C_7 - C_9 phenylalkyl, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_5 - C_9 cycloalkyl; unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenyl;

R_{56} is unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_2 - C_{12} alkylene;

M is an r -valent metal cation;

p is 0, 1 or 2;

q is 1, 2, 3, 4, 5 or 6;

r is 1, 2 or 3; and

s is 0, 1 or 2.

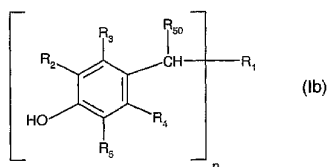
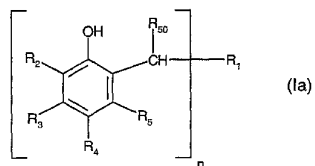
Of interest is a composition wherein component (b) is a compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb) and (IIc).

Also of interest is a composition wherein component (a) is a polyester or a polyamide, and component (b) is an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formula (Ia) and formula (Ib).

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 11 -



wherein

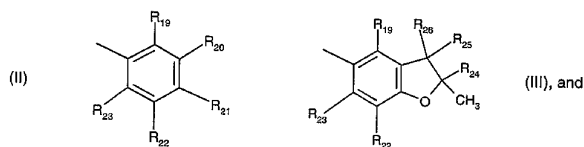
n is 1 or 2, andwhen **n** is 1,

R₁ is hydrogen, C₁-C₂₅alkyl, C₇-C₉phenylalkyl, unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₅-C₈cycloalkyl; 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, phenoxathiinyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyrazinyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, indoliziny, isoindolyl, indolyl, indazolyl, purinyl, quinoliziny, isoquinolyl, quinolyl, phthalazinyl, naphthyridinyl, quinoxalinyl, quiazolinyl, cinnoliny, pteridinyl, carbazolyl, β-carbolinyl, phenanthridinyl, acridinyl, perimidinyl, phenanthrolinyl, phenazinyl, isothiazolyl, phenothiazinyl, isoxazolyl, furazanyl, biphenyl, terphenyl, fluorenyl or phenoxazinyl, each of which is unsubstituted or substituted by fluorine, hydroxy, C₁-C₁₈alkyl, C₁-C₁₈alkoxy, C₁-C₁₈alkylthio, di(C₁-C₄alkyl)-amino, phenyl, benzyl, benzoyl or by benzoyloxy or **R₁** is a radical of formula (II) or (III)

WO 03/031507

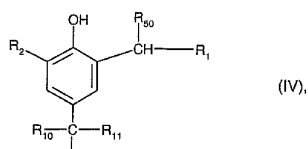
PCT/EP02/10995

- 12 -



when n is 2,

R_1 is C_1 - C_{18} alkylene; C_2 - C_{18} alkylene interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_{14}$; C_2 - C_{20} alkylidene, C_7 - C_{20} phenylalkylidene, C_5 - C_9 cycloalkylene, C_7 - C_9 bicycloalkylene, phenylene or naphthylene each unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl or by fluorine; or is $-R_6-X-R_7-$, R_2 , R_3 , R_4 and R_5 are each independently hydrogen, fluorine, hydroxy, C_1 - C_{28} alkyl, C_7 - C_9 phenylalkyl, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenyl, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_5 - C_9 cycloalkyl; C_1 - C_{18} alkoxy, C_1 - C_{18} alkylthio, C_1 - C_4 alkylamino, di(C_1 - C_4 alkyl)amino, C_1 - C_{28} alkanoyloxy, C_1 - C_{28} alkanoylamino; C_3 - C_{28} alkanoyloxy interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_6$; C_6 - C_9 cycloalkylcarbonyloxy, benzoyloxy or C_1 - C_{12} alkyl-substituted benzoyloxy, or the radicals R_2 and R_3 or the radicals R_4 and R_5 , together with the carbon atoms to which they are bonded, form a benzo ring, or in the compounds of formula (Ia) the radicals R_3 and R_4 , together with the carbon atoms to which they are bonded, form a benzo ring; or in the compounds of formula (Ia), R_4 is additionally $-(CH_2)_p-COR_9$ or $-(CH_2)_qOH$ or also in the compounds of formula (Ia), when R_3 and R_5 are hydrogen, R_4 is may additionally be a radical of formula (IV)



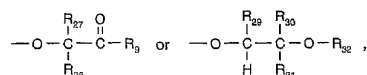
wherein R_1 is as defined for the where $n = 1$,

R_6 and R_7 are each independently of the other phenylene or naphthylene each unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl,

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 13 -

 R_8 is C_1 - C_8 alkyl, R_9 is hydroxy, $\left[-O - \frac{1}{r} M^{r+} \right]$, C_1 - C_{18} alkoxy or $\begin{array}{c} R_{12} \\ \diagup \\ -N- \\ \diagdown \\ R_{13} \end{array}$, R_{10} and R_{11} are each independently of the other hydrogen, CF_3 , C_1 - C_{12} alkyl or phenyl, or R_{10} and R_{11} , together with the carbon atom to which they are bonded, form a C_5 - C_8 cycloalkylidene ring unsubstituted or substituted by from 1 to 3 C_1 - C_4 alkyl groups; R_{12} and R_{13} are each independently of the other hydrogen or C_1 - C_{18} alkyl, R_{14} is hydrogen or C_1 - C_{18} alkyl, R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} and R_{23} are each independently hydrogen, cyano, perfluoroalkyl of 1 to 12 carbon atoms, fluoro, chloro, hydroxy, C_1 - C_{25} alkyl; C_2 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_6$; C_1 - C_{25} alkoxy; C_2 - C_{25} alkoxy interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_6$; C_1 - C_{25} alkylthio, C_7 - C_9 phenylalkyl, C_7 - C_9 phenylalkoxy, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenyl; unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenoxy; unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_6 - C_6 cycloalkyl; unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_5 - C_6 cycloalkoxy; di(C_1 - C_4 alkyl)amino, C_1 - C_{25} alkanoyl; C_3 - C_{25} alkanoyl interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_6$; C_1 - C_{25} alkanoyl-carbonyl; C_3 - C_{25} alkanoylcarbonyl interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_6$; C_1 - C_{25} alkylamino-carbonyl; C_3 - C_{25} alkylaminocarbonyl interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_6$; di- C_1 - C_{25} alkylaminocarbonyl; di- C_3 - C_{25} alkylaminocarbonyl interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_6$; C_1 - C_{25} alkanoyloxy; C_3 - C_{25} alkanoyloxy interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_6$; C_1 - C_{25} alkanoylamino, C_6 - C_6 cycloalkylcarbonyl, C_6 - C_6 cycloalkylcarbonyloxy, benzoyl or C_1 - C_{12} alkyl-substituted benzoyl; benzoyloxy or C_1 - C_{12} alkyl-substituted benzoyloxy; R_{24} is hydrogen, C_1 - C_4 alkyl, or unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenyl, R_{25} and R_{26} are hydrogen, C_1 - C_4 alkyl or phenyl, with the proviso that at least one of the radicals R_{25} and R_{26} is hydrogen, R_{27} and R_{28} are each independently of the other hydrogen, C_1 - C_4 alkyl or phenyl, R_{29} is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl, R_{30} is hydrogen, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenyl; C_1 - C_{25} alkyl; C_2 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_6$; C_7 - C_9 phenylalkyl unsubstituted or substituted on the phenyl radical by from 1 to 3 C_1 - C_4 alkyl groups; or C_7 - C_{25} phenylalkyl interrupted by oxy-

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 14 -

gen, sulfur or by $>NR_8$ and unsubstituted or substituted on the phenyl radical by from 1 to 3

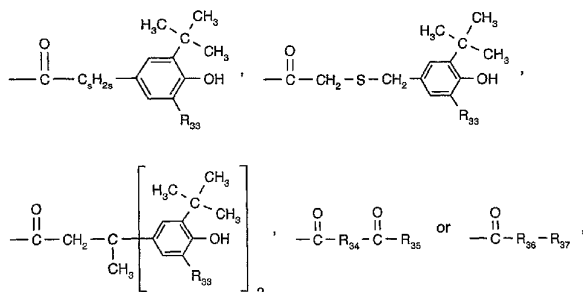
C_1 - C_4 alkyl groups,

R_{31} is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl,

R_{32} is hydrogen, C_1 - C_{25} alkanoyl; C_3 - C_{25} alkanoyl interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_8$;

C_2 - C_{25} alkanoyl substituted by a di(C_1 - C_6 alkyl) phosphonate group;



C_6 - C_9 cycloalkylcarbonyl, thenoyl, furoyl, benzoyl or C_1 - C_{12} alkyl-substituted benzoyl;



R_{33} is hydrogen or C_1 - C_6 alkyl,

R_{34} is a direct bond, C_1 - C_{18} alkylene; C_2 - C_{18} alkylene interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_8$;

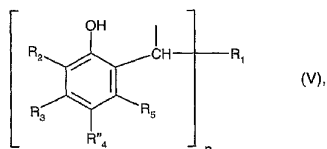
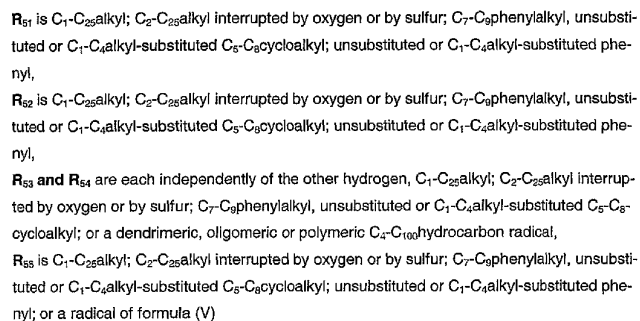
C_2 - C_{20} alkylidene, C_7 - C_{20} phenylalkylidene, C_6 - C_6 cycloalkylene, C_7 - C_8 bicycloalkylene, unsub-

stituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenylene,  or  ,

R_{35} is hydroxy, $\left[\text{---O}^- \frac{1}{r} \text{M}^{r+} \right]$, C_1 - C_{16} alkoxy or $\text{---N} \begin{smallmatrix} \text{R}_{12} \\ \text{R}_{13} \end{smallmatrix}$,

R_{36} is oxygen, ---NH--- or $\text{---N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{---NH---R}_{37}$,

R_{37} is C_1 - C_{10} alkyl or phenyl,



wherein R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 and n are as defined previously,
 R_{56} is unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_2 - C_{12} alkylene,
 M is an r -valent metal cation,
 X is a direct bond, oxygen, sulfur or $-NR_{14}$,
 p is 0, 1 or 2,
 q is 1, 2, 3, 4, 5 or 6,
 r is 1, 2 or 3, and

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 16 -

s is 0, 1 or 2.

Of special interest is a composition in which in the compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc)

R₁ is hydrogen, C₁-C₂₅alkyl or C₁-C₁₈alkylene;

R_a is C₁-C₁₈alkylene, phenylene or naphthylene each unsubstituted or substituted by C₁-C₄alkyl or by fluorine; or is -R₆-Y-R₇-;

R_b is -NR₃₃, C₁-C₂₅alkylenedimino or C₅-C₆cycloalkylenedimino; and

X is C₁-C₁₈alkylene, -O-, -NR₁₀- or -S-.

For example in the present compounds of formulae (Ia)-(IVc), R₂, R₃, R₄ and R₅ are each independently hydrogen, fluorine, hydroxy or C₁-C₂₅alkyl.

For example, in the present compounds of formulae (Ia)-(IVc), R₂, R₃, R₄ and R₅ are each hydrogen or tert-butyl.

For example, in the compositions of the present invention, the compounds of formulae (Ia)-(IVc) are selected from the group consisting of

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]-propionic acid methyl ester,
 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'-isopropylidene-diphenol,

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 17 -

1-(N-morpholino-4-yl-methyl)-2-naphthol,
 n-butyl-bis-(2-hydroxy-1-naphthylmethyl)-amine,
 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxy-benzyl-acetate,
 2,4-di-tert-butyl-6-methoxymethyl-phenol and
 2,4-bis-(n-octadecylthiomethyl)-6-methyl-phenol.

Mannich bases are well known, and are for example the reaction product of an amine, an aldehyde or aldehyde equivalent, and a nucleophilic carbon. Reviews on their syntheses disclosing useful reaction components and possibilities for their preparation are described in the literature, for example by M. Tramontini in *Synthesis* (1973), pages 703 – 775, M. Tramontini & L. Angiolini in *Tetrahedron* 46, No. 6 (1990) pages 1791 – 1837 and M. Arend, B. Westermann & N. Risch in *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) pages 1044 – 1070, the contents of which are incorporated herewith by reference.

Mannich bases may be classified as amino-alkylation products of alkyl- and aryl-ketones, phenols, indols, nitro- and cyano-compounds and the like. Many Mannich bases are easily prepared from common raw materials in good yields, and further show good thermal and chemical stability. Specific Mannich bases may be selected according to economical and ecological criteria.

Mannich bases suitable in the present invention are taught for example in WO-A-99/67232 the relevant parts of which are incorporated herein by reference.

Alkanoyl having up to 25 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example formyl, acetyl, propionyl, butanoyl, pentanoyl, hexanoyl, heptanoyl, octanoyl, nonanoyl, decanoyl, undecanoyl, dodecanoyl, tridecanoyl, tetradecanoyl, pentadecanoyl, hexadecanoyl, heptadecanoyl, octadecanoyl, icosanoyl or docosanoyl. Alkanoyl has for instance from 2 to 18, for example from 2 to 12, e.g. from 2 to 6, carbon atoms. For example acetyl.

C_{24} - C_{225} Alkanoyl substituted by a di(C_1 - C_8 alkyl) phosphonate group is, for example,
 $(CH_3CH_2O)_2POCH_2CO-$, $(CH_3O)_2POCH_2CO-$, $(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_2POCH_2CO-$,
 $(CH_3CH_2O)_2POCH_2CH_2CO-$, $(CH_3O)_2POCH_2CH_2CO-$, $(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_2POCH_2CH_2CO-$,
 $(CH_3CH_2O)_2PO(CH_2)_4CO-$, $(CH_3CH_2O)_2PO(CH_2)_8CO-$ or $(CH_3CH_2O)_2PO(CH_2)_{17}CO-$.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 18 -

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

C₃-C₂₅Alkenoyloxy interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₈ is, for example, CH₃OCH₂CH₂CH=CHCOO- or CH₃OCH₂CH₂OCH=CHCOO-.

C₃-C₂₅Alkanoyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₈ is, for example, CH₃-O-CH₂CO-, CH₃-S-CH₂CO-, CH₃-N(CH₃)-CH₂CO-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂-O-CH₂CO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃-O-CH₂CO- or CH₃-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂CO-.

C₃-C₂₅Alkanoyloxy interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₈ is, for example, CH₃-O-CH₂COO-, CH₃-S-CH₂COO-, CH₃-N(CH₃)-CH₂COO-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂COO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂-O-CH₂COO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃-O-CH₂COO- or CH₃-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂COO-.

C₆-C₉Cycloalkylcarbonyl is, for example, cyclopentylcarbonyl, cyclohexylcarbonyl, cycloheptylcarbonyl or cyclooctylcarbonyl. For instance cyclohexylcarbonyl.

C₆-C₉Cycloalkylcarbonyloxy is, for example, cyclopentylcarbonyloxy, cyclohexylcarbonyloxy, cycloheptylcarbonyloxy or cyclooctylcarbonyloxy. For example cyclohexylcarbonyloxy.

C₁-C₁₂Alkyl-substituted benzoyl, which carries for example from 1 to 3, for instance 1 or 2, alkyl groups, is, for example, o-, m- or p-methylbenzoyl, 2,3-dimethylbenzoyl, 2,4-dimethylbenzoyl, 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 or 3,5-di-tert-butylbenzoyl. Examples of substituents are C₁-C₆alkyl, for instance C₁-C₄alkyl.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 19 -

C₁-C₁₂Alkyl-substituted benzoyloxy, which carries for example from 1 to 3, for instance 1 or 2, alkyl groups, is, for example, o-, m- or p-methylbenzoyloxy, 2,3-dimethylbenzoyloxy, 2,4-dimethylbenzoyloxy, 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 or 3,5-di-tert-butylbenzoyloxy. Substituents are for example C₁-C₆alkyl, for instance C₁-C₄alkyl.

Alkyl having up to 25 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, isopentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl, 1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, icosyl or docosyl. One of the definitions for R₂ and R₄ is, for example, C₁-C₁₈alkyl. For instance R₄ is C₁-C₆alkyl.

Alkenyl is an unsaturated version of alkyl, for example isopropenyl, propenyl, hexenyl, heptenyl, and the like.

C₂-C₂₅Alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₈ is, for example, CH₃-O-CH₂-, CH₃-S-CH₂-, CH₃-N(CH₃)-CH₂-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂-O-CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃-O-CH₂- or CH₃-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂-.

C₇-C₉Phenylalkyl is, for example, benzyl, α-methylbenzyl, α,α-dimethylbenzyl or 2-phenylethyl. For example benzyl and α,α-dimethylbenzyl.

C₇-C₉Phenylalkyl unsubstituted or substituted on the phenyl radical by from 1 to 3 C₁-C₄alkyl groups is, for example, benzyl, α-methylbenzyl, α,α-dimethylbenzyl, 2-phenylethyl, 2-methylbenzyl, 3-methylbenzyl, 4-methylbenzyl, 2,4-dimethylbenzyl, 2,6-dimethylbenzyl or 4-tert-butylbenzyl. For example benzyl.

C₇-C₂₅Phenylalkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₈ and unsubstituted or substituted on the phenyl radical by from 1 to 3 C₁-C₄alkyl groups is a branched or unbranched radical, for example phenoxymethyl, 2-methyl-phenoxyethyl, 3-methyl-phenoxyethyl, 4-methyl-

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 20 -

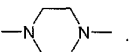
phenoxyethyl, 2,4-dimethyl-phenoxyethyl, 2,3-dimethyl-phenoxyethyl, phenylthiomethyl, N-methyl-N-phenyl-aminomethyl, N-ethyl-N-phenyl-aminomethyl, 4-tert-butyl-phenoxyethyl, 4-tert-butyl-phenoxyethoxy-methyl, 2,4-di-tert-butyl-phenoxyethyl, 2,4-di-tert-butyl-phenoxyethoxymethyl, phenoxyethoxyethoxyethoxymethyl, benzyloxymethyl, benzyloxyethoxymethyl, N-benzyl-N-ethyl-aminomethyl or N-benzyl-N-isopropyl-aminomethyl.

C₇-C₉Phenylalkoxy is, for example, benzyloxy, α-methylbenzyloxy, α,α-dimethylbenzyloxy or 2-phenylethoxy. For example benzyloxy.

C₁-C₄Alkyl-substituted phenyl, which contains for example 1 to 3, for instance 1 or 2, alkyl groups, is, for example, o-, m- or 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 or 2,6-diethylphenyl.

C₁-C₄Alkyl-substituted phenoxy, which contains for example from 1 to 3, for instance 1 or 2, alkyl groups, is, for example, o-, m- or 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 or 2,6-diethylphenoxy.

Unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₅-C₈cycloalkyl is, for example, cyclopentyl, methylcyclopentyl, dimethylcyclopentyl, cyclohexyl, methylcyclohexyl, dimethylcyclohexyl, trimethylcyclohexyl, tert-butylcyclohexyl, cycloheptyl or cyclooctyl. For example cyclohexyl and tert-butylcyclohexyl.

Cycloalkylenediimino is for example piperaziny, that is .

Alkylenediimino, triimino and tetraimino are for example hexamethylenediimino, that is -NH(CH₂)₆NH-, and the like.

Unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₅-C₈cycloalkoxy is, for example, cyclopentyloxy, methylcyclopentyloxy, dimethylcyclopentyloxy, cyclohexyloxy, methylcyclohexyloxy, dimethyl-

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 21 -

cyclohexyloxy, trimethylcyclohexyloxy, tert-butylcyclohexyloxy, cycloheptyloxy or cyclooctyloxy. For example cyclohexyloxy and tert-butylcyclohexyloxy.

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

C_2-C_{25} Alkoxy interrupted by oxygen, sulfur or by $>NR_8$ is, for example,

$CH_3-O-CH_2CH_2O-$, $CH_3-S-CH_2CH_2O-$, $CH_3-N(CH_3)-CH_2CH_2O-$,
 $CH_3-O-CH_2CH_2O-CH_2CH_2O-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2O-$,
 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2CH_2O-$ or $CH_3-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2O-$.

Alkylthio having up to 25 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, n-butylthio, isobutylthio, pentylthio, isopentylthio, hexylthio, heptylthio, octylthio, decylthio, tetradecylthio, hexadecylthio or octadecylthio. For example alkylthio having from 1 to 12, for example from 1 to 8, e.g. from 1 to 6, carbon atoms.

Alkylamino having up to 4 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example methylamino, ethylamino, propylamino, isopropylamino, n-butylamino, isobutylamino or tert-butylamino.

$Di(C_1-C_4alkyl)amino$ means also that the two radicals are each independently of the other branched or unbranched, for example, 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 or di-isobutylamino.

Alkanoylamino having up to 25 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example formylamino, acetylamino, propionylamino, butanoylamino, pentanoylamino, hexanoylamino, heptanoylamino, octanoylamino, nonanoylamino, decanoylamino, undecanoylamino, dodecanoylamino, tridecanoylamino, tetradecanoylamino, pentadecanoylamino,

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 22 -

hexadecanoylamino, heptadecanoylamino, octadecanoylamino, icosanoylamino or docosanoylamino. For example alkanoylamino having from 2 to 18, for instance from 2 to 12, e.g. from 2 to 6, carbon atoms.

C₁-C₁₈Alkylene is a branched or unbranched radical, for example methylene, ethylene, propylene, trimethylene, tetramethylene, pentamethylene, hexamethylene, heptamethylene, octamethylene, decamethylene, dodecamethylene or octadecamethylene. For example C₁-C₁₂alkylene, for instance C₁-C₈alkylene. R₈₆ is for example C₂-C₈alkylene, for instance C₄-C₈alkylene, for example tetramethylene or pentamethylene.

C₂-C₁₈Alkylene interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₈ is, for example, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-, -CH₂-N(CH₃)-CH₂-, -CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂)₂-O-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂)₃-O-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂- or -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-.

Alkylidene having from 2 to 20 carbon atoms is, for example, ethylidene, propylidene, butylidene, pentylidene, 4-methylpentylidene, heptylidene, nonylidene, tridecylidene, nonadecylidene, 1-methylethylidene, 1-ethylpropylidene or 1-ethylpentylidene. For example C₂-C₈alkylidene.

Phenylalkylidene having from 7 to 20 carbon atoms is, for example, benzylidene, 2-phenylethylidene or 1-phenyl-2-hexylidene. For example C₇-C₂₀phenylalkylidene.

C₅-C₈Cycloalkylene is a saturated hydrocarbon group having two free valences and at least one ring unit and is, for example, cyclopentylene, cyclohexylene, cycloheptylene or cyclooctylene. For example cyclohexylene.

C₇-C₈Bicycloalkylene is, for example, bicycloheptylene or bicyclooctylene.

Phenylene or naphthylene each unsubstituted or substituted by C₁-C₄alkyl is, for example, 1,2-, 1,3- or 1,4-phenylene or 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,7-, 2,6- or 2,7-naphthylene. For instance 1,4-phenylene.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 23 -

A C₅-C₈cycloalkylidene ring substituted by C₁-C₄alkyl, which contains for example from 1 to 3, for instance 1 or 2, branched or unbranched alkyl group radicals, is, for example, cyclopentylidene, methylcyclopentylidene, dimethylcyclopentylidene, cyclohexylidene, methylcyclohexylidene, dimethylcyclohexylidene, trimethylcyclohexylidene, tert-butylcyclohexylidene, cycloheptylidene or cyclooctylidene. For example cyclohexylidene and tert-butylcyclohexylidene.

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

Dendrimeric, oligomeric or polymeric C₄-C₁₀₀hydrocarbon radicals are, for example, those such as are disclosed by R. Mülhaupt et al. in *Angew. Chem., Int. Ed.* **32** (9), 1306 (1993).

Alkanoylcarbonyl groups are ester groups, for example -COOalkyl. Alkylaminocarbonyl and di-alkylaminocarbonyl groups are amide groups, for example -CONHalkyl and -CON(di-alkyl), respectively. Perfluoroalkyl of 1 to 12 carbon atoms is for example -CF₃.

The polyester or polyamide of component (a) is for example 95 to 99.99 % by weight and the stabilizer or stabilizers of component (b), in total, are 5 to 0.01 % by weight, based on the total weight of (a) and (b).

Component (a) is preferably 98 to 99.99 % by weight and component (b) is preferably 2 to 0.01 % by weight of the total of (a) and (b); for example component (a) is 99 to 99.97 % by weight and component (b) is 1 to 0.01 % by weight, based on the total weight of (a) and (b).

For example, component (b) is from 0.75 to 0.01 %, from 0.50 to 0.01 %, from 0.25 to 0.01 % or from 0.125 to 0.01 % by weight, based on the total weight of (a) and (b).

The additives of component (b) may be added to the polyester or polyamide of component (a) by known techniques. For example, the additives of component (b) may be added neat or as a solution or dispersion in a suitable solid or liquid carrier, with or without subsequent evaporation of the solvent. Component (b) may also be added to the polyester or polyamide to be stabilized in the form of a masterbatch or concentrate which contains component (b) in

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 24 -

a concentration of, for example, 2.5 % to 95 % by weight. The masterbatch may contain further additives such as stabilizers, property modifiers, pigments, dyestuffs and the like.

It is contemplated that one or more than one (a combination of) Mannich base compounds of the present invention may be employed in the compositions.

The polyester of component (a) has dicarboxylic acid repeat units selected from the group consisting of aromatic dicarboxylic acids having 8 to 14 carbon atoms, aliphatic dicarboxylic acids having 4 to 12 carbon atoms, cycloaliphatic dicarboxylic acids having 8 to 12 carbon atoms, and mixtures thereof.

For example such diacids are terephthalic acid, isophthalic acid, o-phthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, cyclohexane dicarboxylic acid, cyclohexanediamic acid, diphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, sebacic acid and mixtures thereof.

Specific examples are terephthalic acid and 2,6-naphthalene dicarboxylic acid.

The diol or glycol portion of the polyester of component (a) are derived from the generic formula HO-R-OH where R is an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic moiety of 2 to 18 carbon atoms.

Preferably such diols or glycols are ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, propane-1,3-diol, propane-1,2-diol, butane-1,4-diol, pentane-1,5-diol, hexane-1,6-diol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 3-methylpentane-2,4-diol, 2-methylpentane-1,4-diol, 2,2-diethylpropane-1,3-diol, 1,4-di-(hydroxyethoxy)benzene, 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)-propane, 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutane, 2,2-bis-(3-hydroxyethoxyphenyl)propane, 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)ethane and mixtures thereof.

Most preferably, the diol is ethylene glycol and 1,4-cyclohexanedimethanol.

The polyester of component (a) is preferably poly(ethylene terephthalate) PET or poly(ethylene 2,6-naphthalene-2,6-dicarboxylate); most preferably poly(ethylene terephthalate).

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 25 -

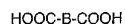
it is also contemplated that the polyester of component (a) can also be a blend of polyesters or copolyesters including components mentioned above.

The polyamides of the present invention are for instance those prepared by the polymerization of a monoamino-monocarboxylic acid or a lactam thereof having at least 2 carbon atoms between the amino and carboxylic acid group, of substantially equimolar proportions of a diamine which contains at least 2 carbon atoms between the amino groups and a dicarboxylic acid, or of a monoaminocarboxylic acid or a lactam thereof as defined above together with substantially equimolar proportions of a diamine and a dicarboxylic acid. The term "substantially equimolar" proportions includes both strictly equimolar proportions and slight departures therefrom which are involved in conventional techniques for stabilizing the viscosity of the resultant polyamides. The dicarboxylic acid may be used in the form of a functional derivative thereof, for example, an ester or acid chloride.

Examples of the aforementioned monoamino-monocarboxylic acids or lactams thereof which are useful in preparing the polyamides include those compounds containing from 2 to 16 carbon atoms between the amino and carboxylic acid groups, said carbon atoms forming a ring containing the -CO-NH- group in the case of a lactam. As particular examples of aminocarboxylic acids and lactams there may be mentioned ϵ -aminocaproic acid, butyrolactam, pivalolactam, ϵ -caprolactam, capryllactam, enantholactam, undecanolactam, dodecanolactam and 3- and 4-aminobenzoic acids.

Diamines suitable for use in the preparation of the polyamides include the straight chain and branched chain alkyl, aryl and alkaryl diamines. Illustrative diamines are trimethylenediamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, octamethylenediamine, hexamethylenediamine, trimethylhexamethylenediamine, m-phenylenediamine and m-xylylenediamine.

The dicarboxylic acids may be represented by the formula



wherein B is a divalent aliphatic or aromatic group containing at least 2 carbon atoms. Examples of aliphatic acids are sebacic acid, octadecanedioic acid, suberic acid, glutaric acid, pimelic acid and adipic acid.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 26 -

Both crystalline and amorphous polyamides may be employed, with the crystalline species known for their solvent resistance. Typical examples of the polyamides or nylons, as these are often called, include, for example, polyamide-6 (polycaprolactam), 6,6 (polyhexamethylene adipamide), 11, 12, 4,6, 6,10 and 6,12 as well as polyamides from terephthalic acid and/or isophthalic acid and trimethylhexamethylenediamine; from adipic acid and m-xylylenediamines; from adipic acid, azelaic acid and 2,2-bis(p-aminophenyl)propane or 2,2-bis-(p-aminocyclohexyl)propane and from terephthalic acid and 4,4'-diaminodicyclohexylmethane. Mixtures and/or copolymers of two or more of the foregoing polyamides or prepolymers thereof, respectively, are also within the scope of the present invention. Polyamides of the present invention are for instance polyamide-6; 4; 6; 6,6; 6,4; 6,9; 6,10; 6,12; 11 and 12. For example, the polyamide of the present invention is polyamide-4, polyamide-6, polyamide-6,6, polyamide-12 or polyamide-6,4.

The polyamides of the present invention may also include known polyamide stabilizers, for example Irgafos® 168, Irganox® 1098, Nylostab® S-EED (Clariant, CAS# 42774-15-2) and Polyad® 201 (CuI/KI/Zn stearate; 10%/80%/10% ratio w/w). Irganox® 1098 (Ciba) is N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylenediamide. The polyamide stabilizers are employed at their known levels, for example from 0.01 to 1% by weight, based on polyamide.

The polyamide compositions of the present invention exhibit improved resistance to yellowing and improved mechanical properties.

It is contemplated that the polymer of component (a) can be virgin polymer or alternatively polymer recycle. Additionally, it is possible to add the stabilizer or stabilizers described for component (b) as part of a concentrate with a polyester or a polyamide carrier resin.

The novel compositions provided by this invention are useful in the manufacture of containers or packages for comestibles such as beverages and food. Articles molded from these polyesters or polyamides exhibit good thin-wall rigidity, excellent clarity and good barrier properties with respect to moisture and atmospheric gases, particularly carbon dioxide and oxygen.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 27 -

The plastic containers and films of the present invention are rigid or flexible mono- and/or multi-layered constructions. Typical multi-layer constructions have two or more layer laminates, manufactured either by thermoforming, or extrusion of multi-layer flexible films, or extrusion of bottle "preforms" or "parissons" followed by subsequent blow molding of the preforms into bottles. In a multi-layer system, layers of any suitable plastic may be employed.

Multi-layered containers and films of this invention may for example, be formed from layers of polyesters, polyamides, polyolefins, polyolefin copolymers such as ethylene-vinyl acetate, polystyrene, poly(vinyl chloride), poly(vinylidene chloride), polyamides, celluloses, polycarbonates, ethylene-vinyl alcohol, poly(vinyl alcohol), styrene-acrylonitrile and ionomers, with the proviso that at least one layer comprises a polyester or polyamide composition of the present invention.

For both films and rigid packaging (bottles), typically the exterior layer, and innermost layer contacting the contents, are composed, for example, of polyesters such as PET or PEN [poly(ethylene naphthalate)], polypropylene, or polyethylene such as HDPE. The middle layers, often called 'barrier' or 'adhesive' or 'tie' layers, are composed of one or more combinations of either PET, PEN, carboxylated polyethylene ionomer such as Surllyn[®], vinyl alcohol homopolymers or copolymers such as poly(vinyl alcohol), partially hydrolyzed poly(vinyl acetate), poly(ethylene-co-vinyl alcohol) such as EVOH or EVAL, nylons or polyamides such as Sellar[®] (DuPont) or polyamides based on metaxylenediamine (sometimes called nylon MXD-6), or polyvinylidene chloride (PVDC), or polyurethanes.

Accordingly, the present invention also pertains to a mono- or multi-layered plastic container or film, stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said container or film, comprising at least one layer which comprises (a) a polyester or polyamide, and (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIlb), (IIlc), (IVa), (IVb) and (IVc).

Rigid containers may be manufactured by known mechanical processes:

- a) Single-stage blow molding such as performed on Nissei, Aoki, or Uniloy machines,

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 28 -

- b) Two-stage, injection molding of pre-forms such as on Netstal or Husky machines, and pre-forms converted to bottles by blow molding (e.g., on Sidel, Corpoplast and Krones machines),
- c) Integrated blow molding of pre-forms to bottles, such as processes conducted on Sipa, Krupp Kautex, or Husky ISB machines, and
- d) Stretch blow molding (SBM) of pre-forms to bottles.

Preferably, the plastic container is a rigid bottle.

The pre-forms may be mono-layer or multi-layer in construction. The bottles may optionally be post-treated to alter the inner wall properties. Bottles may optionally be surface treated on the exterior such as by application of surface coatings. UV absorbers and other known stabilizers may be present in such added surface coatings.

By the use of known heat-setting techniques, certain of the polyesters are, in terms of color, I.V. and heat distortion, stable at temperatures up to about 100°C. Such stability characteristics are referred to herein as "hot-fill" stability. The linear polyesters employed in articles having "hot-fill" stability comprise poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene terephthalate) wherein up to 5 mole percent of the ethylene glycol residues have been replaced with residues derived from 1,4-cyclohexanedimethanol and poly(ethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate), wherein the polyesters have been sufficiently heat set and oriented by methods well known in the art to give a desired degree of crystallinity.

The polyester or polyamide fibers of the present invention are prepared by known techniques. They may be woven or nonwoven. They are prepared by melt extrusion processes to form fibers or filaments. In accordance with known technology such as continuous filament spinning for yarn or staple fiber, and nonwoven processes such as spunbond production and meltblown production, the fibers or filaments are formed by extrusion of the molten polymer through small orifices. In general, the fibers or filaments thus formed are then drawn or elongated. In nonwoven processes such as spunbonding and meltblowing, the fibers or filaments are directly deposited onto a foraminous surface, such as a moving flat conveyor and are at least partially consolidated by any of a variety of means including, but not limited to, thermal, mechanical or chemical methods of bonding. It is known to those skilled in the art to combine processes or the fabrics from different processes to produce composite fabrics

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 29 -

which possess certain desirable characteristics. Examples of this are combining spunbond and meltblown to produce a laminate fabric that is best known as SMS, meant to represent two outer layers of spunbond fabric and an inner layer of meltblown fabric. Additionally either or both of these processes may be combined in any arrangement with a staple fiber carding process or bonded fabrics resulting from a nonwoven staple fiber carding process. In such described laminate fabrics, the layers are generally at least partially consolidated by one of the means listed above.

In laminate fabrics of the present invention, at least one layer comprises a composition of the present invention.

Fibers of the present invention are for example described in U.S. 5,650,509; U.S. 5,911,902; U.S. 6,294,254; U.S. 5,049,447; U.S. 5,512,340; U.S. 6,010,789; U.S. 5,589,530 and U.S. 6,020,421, the relevant disclosures of which are hereby incorporated by reference.

Fibers of the present invention may be employed for example in upholstery, clothing, garments, ropes, nets, tire cords, kites, parachutes and the like.

Molded polyamide articles are for example employed in automotive applications (under the hood), and the like.

Polyester films are well known in the art. PET films are employed for packaging for example for medical, food, industrial and decorative products. They are used as business graphics films in labels, printing base, office graphics and signs. They are used as industrial films for example in liners, as carrier, tape backing, protective overlay, membrane switch and for laminating. They are used for example as imaging films in medical and proofing applications and as solar control and security window films. They are used for example in white coated film, white voided film, dimensionally stable film, extrusion coated film, tear resistant film, polarizing film, reflective film, dispensable film, coated film, co-extruded film, insulation film, weather resistant film, laminating film and mirror film.

PEN films are used for example in labels, flexible printed circuitry and electrical insulation.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 30 -

The polyester films of this invention may be used for example, in combination with other films such as polyolefin films.

Polyamide films, for example PA 6 and PA 6,6 films, are used for example in co-extruded films for packaging. For example, polyamide films are employed in microwaveable food packaging.

The instant invention also pertains to a process for preventing the formation of aldehydic contaminants during melt processing of a polyester or polyamide which comprises incorporating into said polyester or polyamide an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc).

The instant invention also pertains to a process for forming a bottle preform or a bottle or container suitable for storing water (mineral, natural, ozonated) or other foodstuffs, which allows the desirable taste of the water or foodstuff after packaging to remain unaltered after being placed in said bottle or container prepared from the polyester or polyamide composition of the instant invention.

The instant plastic container or film stabilized by a compound or compounds of component (b) may also optionally have incorporated therein or applied thereto from 0.01 to 10 % by weight; for example from 0.025 to 5 % by weight, for instance from 0.05 to 2 % by weight, based on the total weight of the composition, of additional coadditives such as antioxidants, other UV absorbers, hindered amines, phosphites or phosphonites, benzofuran-2-ones, thio-synergists, polyamide stabilizers, metal stearates, nucleating agents, oxygen scavengers, fillers, reinforcing agents, lubricants, emulsifiers, dyes, pigments, optical brighteners, flame retardants, antistatic agents, blowing agents and the like, such as the materials listed below, or mixtures thereof.

1. Antioxidants

1.1. Alkylated monophenols, for example 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -methylcyclohexyl)-4,6-dimethyl-

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 31 -

phenol, 2,6-dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-tricyclohexylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, nonylphenols which are linear or branched in the side chains, for example 2,6-dinonyl-4-methylphenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol and mixtures thereof.

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

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

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

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

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

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 32 -

bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrate], bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)di-cyclopentadiene, bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphe-nyl]terephthalate, 1,1-bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butane, 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercap-tobutane, 1,1,5,5-tetra(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentane.

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

1.8. Hydroxybenzylated malonates, for example dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydr-oxylbenzyl)malonate, di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonate, di-do-decylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate, bis[4-(1,1,3,3-tetra-methylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate.

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

1.10. Triazine compounds, for example 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-anilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-tri-azine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyben-zyll)isocyanurate, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurate, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)iso-cyanurate.

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

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 33 -

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

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

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

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

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

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 34 -

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

1.18. Ascorbic acid (vitamin C)

1.19. Amino antioxidants, for example N,N'-di-isopropyl-p-phenylenediamine, N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-phenylenediamine, N,N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine, N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine, N,N'-bis(2-naphthyl)-p-phenylenediamine, N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-(1-methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, 4-(p-toluenesulfamoyl)diphenylamine, N,N'-dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine, diphenylamine, N-allyldiphenylamine, 4-isopropoxydiphenylamine, N-phenyl-1-naphthylamine, N-(4-tert-octylphenyl)-1-naphthylamine, N-phenyl-2-naphthylamine, octylated diphenylamine, for example p,p'-di-tert-octyldiphenylamine, 4-n-butylaminophenol, 4-butyrylamino-phenol, 4-nonanoylamino-phenol, 4-dodecanoylamino-phenol, 4-octadecanoylamino-phenol, bis(4-methoxyphenyl)amine, 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, 1,2-bis[(2-methylphenyl)amino]ethane, 1,2-bis(phenylamino)propane, (o-tolyl)biguanide, bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amine, tert-octylated N-phenyl-1-naphthylamine, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyl/tert-octyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated nonyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated dodecyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated isopropyl/isohexyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyl/diphenylamines, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, phenothiazine, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyl/tert-octylphenothiazines, a mixture of mono- and dialkylated tert-octylphenothiazines, N-allylphenothiazine, N,N,N',N'-tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-ene.

2. UV absorbers and light stabilizers

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

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

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

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

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 36 -

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

2.6. Sterically hindered amines, for example bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonate, the condensate of 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid, linear or cyclic condensates of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrotriacetate, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylate, 1,1'-(1,2-ethanediyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonate, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinate, linear or cyclic condensates of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, the condensate of 2-chloro-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane, the condensate of 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione, a mixture of 4-hexadecyloxy- and 4-stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, a condensate of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, a condensate of 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine as well as 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (CAS Reg. No. [136504-96-6]); a condensate of 1,6-hexanediamine and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine as well as N,N-dibutylamine and 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (CAS Reg. No.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 37 -

[192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, 2-undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decane, a reaction product of 7,7,9,9-tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decane and epichlorohydrin, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl-2-(4-methoxyphenyl)ethene, N,N'-bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine, a diester of 4-methoxymethylenemalononic acid with 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-hydroxypiperidine, poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxane, a reaction product of maleic acid anhydride- α -olefin copolymer with 2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidine or 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-aminopiperidine.

The sterically hindered amine may also be one of the compounds described in U.S. 5,980,783, the relevant parts of which are hereby incorporated by reference, that is compounds of component I-a), I-b), I-c), I-d), I-e), I-f), I-g), I-h), I-i), I-j), I-k) or I-l), in particular the light stabilizer 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 or 1-k-1 listed on columns 64 – 72 of said U.S. 5,980,783.

The sterically hindered amine may also be one of the compounds described in EP-A-0 782 994, for example compounds as described in claims 10 or 38 or in Examples 1-12 or D-1 to D-5 therein.

2.7. Sterically hindered amines substituted on the N-atom by a hydroxy-substituted alkoxy group, for example compounds such as 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, the reaction product of 1-oxy-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine with a carbon radical from t-amylalcohol, 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate, bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) adipate, bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) succinate, bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) glutarate and 2,4-bis[N-(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N-butylamino]-6-(2-hydroxyethylamino)-s-triazine.

2.8. Oxamides, for example 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxyanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxyanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide,

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 38 -

N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilide and its mixture with 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilide, mixtures of o- and p-methoxy-disubstituted oxanilides and mixtures of o- and p-ethoxy-disubstituted oxanilides.

2.9. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazines, for example 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine.

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

4. Phosphites and phosphonites, for example triphenyl phosphite, diphenylalkyl phosphites, phenyldialkyl phosphites, tris(nonylphenyl) phosphite, trilauryl phosphite, trioctadecyl phosphite, distearyl/pentaerythritol diphosphite, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite, diisodecyl pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-cumylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite, diisodecyloxy-pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritol diphosphite, bis(2,4,6-tris(tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite, tristea-ryl sorbitol triphosphite, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-biphenylene diphosphonite, 6-

WO 03/031507

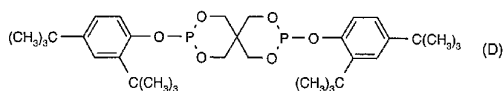
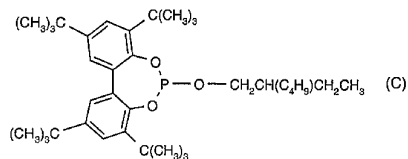
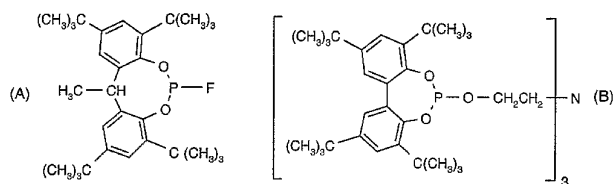
PCT/EP02/10995

- 39 -

isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methyl phosphite, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethyl phosphite, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 2,2',2''-nitrilo-[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphite], 2-ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphite, 5-butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphirane.

The following phosphates and phosphonites are especially preferred:

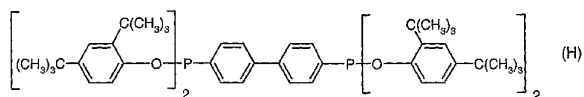
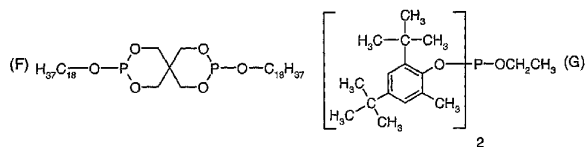
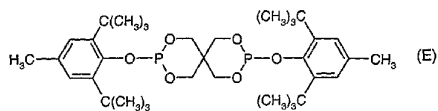
Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite (Irgafos®168, Ciba Specialty Chemicals Inc.), tris(nonylphenyl) phosphite,



WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 40 -



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

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

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

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 41 -

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

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

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

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

12. Dispersing agents, such as polyethylene oxide waxes or mineral oil.

13. Dyes & pigments, for example those which are of violet color, which when admixed with polyester of polyamide containing yellowness, gives an acceptable b* value coloration close to original manufactured polyester of polyamide. Such pigments and dyes include Ciba Chromophthal™ Violet B and PV-37, SV 13 to include Bayer Macrolex™ Violet B Gran., Cobalt salts such as cobalt acetate, cobalt stearate and cobalt octoate.

14. Other additives, for example plasticizers, lubricants, emulsifiers, pigments, dyes, optical brighteners, rheology additives, catalysts, flow-control agents, slip agents, crosslinking agents, crosslinking boosters, halogen scavengers, smoke inhibitors, flameproofing agents, antistatic agents, clarifiers such as substituted and unsubstituted bisbenzylidene sorbitols,

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 42 -

benzoxazinone UV absorbers such as 2,2'-p-phenylene-bis(3,1-benzoxazin-4-one), anthranilamide (AAA), Cyasorb® 3638 (CAS# 18600-59-4), and blowing agents, and oxygen absorbers such as Cryovac's Oxbar™ and Ciba® Shelfplus™ O2.

It is also contemplated that the present polyester or polyamide compositions may be further stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing with the incorporation therein of poly(vinyl alcohol), ethylene/vinyl alcohol copolymer, polyhydric alcohols, polyacrylamide, polymethacrylamide or an acrylamide or methacrylamide copolymer with at least one ethylenically unsaturated comonomer.

It is also contemplated that the present polyester or polyamide compositions may be further stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing with the incorporation therein of a compound selected from the group consisting of hydroxylamine, substituted hydroxylamine, nitron and amine oxide stabilizers.

Accordingly, the present invention also pertains to a composition, stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said composition, which comprises

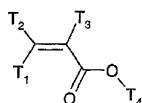
- (a) a polyester or polyamide, and
- (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1; and optionally
- (c) an effective stabilizing amount of a polymer which is poly(vinyl alcohol) or an ethylene/vinyl alcohol copolymer; and optionally
- (d) an effective stabilizing amount of a polyhydric alcohol; and optionally
- (e) an effective stabilizing amount of a polymer which is polyacrylamide, polymethacrylamide or an acrylamide or methacrylamide copolymer with at least one ethylenically unsaturated comonomer; and optionally
- (f) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of
 - i.) hydroxylamine stabilizers,
 - ii.) substituted hydroxylamine stabilizers,
 - iii.) nitron stabilizers, and
 - iv.) amine oxide stabilizers; and optionally

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 43 -

- (g) an effective stabilizing amount of at least one polymer or copolymer derived from at least one 2-propenoic acid ester monomer wherein the polyhydric alcohol of (d) is of the formula $G-(OH)_a$ where a is 2 to 4000, and G is a hydrocarbyl moiety, and wherein the polymer or copolymer of component (g) is of the formula



where T_1 , T_2 and T_3 are independently hydrogen, straight or branched chain alkyl of 1 to 24 carbon atoms, cycloalkyl of 5 to 12 carbon atoms, aralkyl of 7 to 15 carbon atoms, or said alkyl, cycloalkyl or aralkyl which is further substituted by one or more $-OT_5$, $-NT_6T_7$, $-CO_2T_8$ or $-CONT_9T_{10}$ wherein T_5 , T_6 , T_7 , T_8 , T_9 , and T_{10} are independently hydrogen or straight or branched chain alkyl of 1 to 18 carbon atoms; or T_1 , T_2 , T_3 are independently a group $-CO_2T_4$, T_4 is a polyhydric alcohol substituent of the formula $-E-(OH)_a$ where a is 2 to 4000, and E is a hydrocarbylene moiety.

A hydrocarbyl moiety according to this invention is for example an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or a mono-, di- or poly-saccharide moiety.

The hydrocarbyl moieties for the definition of G may be interrupted by heteroatoms, for example by $-O-$.

Polyhydric alcohols of component (d) may be for example glycerin, 1,2,3-butanetriol, 1,2,4-butanetriol, erythritol, ribitol, xylitol, dulcitol, sorbitol, 1,2,3-cyclohexatriol, inositol, glucose, galactose, mannose, galacturonic acid, xylose, glucosamine, galactosamine, 1,1,2,2-tetra-methyloxy-cyclohexane, 1,1,1-trimethylolpropane, 1,1,2-trimethylolpropane, 1,1,1-trimethylol-butane, 1,1,2-trimethylolbutane, 1,1,1-trimethylolpentane, 1,1,2-trimethylolpentane, 1,2,2-trimethylolpentane, trimethylolpentane, pentaerythritol, dipentaerythritol, 1,1,3,3-tetrahydroxy-propane, 1,1,5,5-tetrahydroxypentane, 2,2,6,6-tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexane and 2,2,6,6-tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexanol.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 44 -

The polyhydric alcohol is for instance starch, cellulose or a sugar or a sugar alcohol.

The polyhydric alcohols include degraded starch (dextrins and cyclodextrins), maltose and its derivatives, maltitol, maltopentaose hydrate, maltoheptaose, maltotetraose, maltulose monohydrate, D,L-glucose, dextrose, sucrose and D-mannitol.

Commercial polyhydric alcohols include trimethylol propane, triethylol propane, glycerol, sorbitol and pentaerythritol.

Specific examples of compounds of component (f) are the N,N-di(alkyl)hydroxylamine produced by the direct oxidation of N,N-di(hydrogenated tallow)amine (Irgastab[®] FS-042), O-allyl-N,N-dioctadecylhydroxylamine, N-octadecyl- α -heptadecylnitrone, and Genox[™] EP, a di(C₁₆-C₁₈)alkyl methyl amine oxide, CAS# 204933-93-7.

Preferably, the alcohols of component (d) are selected from the group consisting of pentaerythritol, dipentaerythritol and trimethylolpropane and the compounds of component (f) are selected from the group consisting of the N,N-di(alkyl)hydroxylamine produced by the direct oxidation of N,N-di(hydrogenated tallow)amine, O-allyl-N,N-dioctadecylhydroxylamine, N-octadecyl- α -heptadecylnitrone and di(C₁₆-C₁₈)alkyl methyl amine oxide.

Irgastab[®] FS-042 is available from Ciba Specialty Chemicals. Genox[™] EP is available from GE Chemicals. O-allyl-N,N-dioctadecylhydroxylamine is as prepared in Example 3 of U.S. 5,045,583. N-octadecyl- α -heptadecylnitrone is as prepared in Example 3 of U.S. 4,898,901.

A hydrocarbylene moiety according to this invention is a divalent group derived from for example an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or a mono-, di- or poly-saccharide moiety.

The hydrocarbylene moieties for the definition of E may be interrupted by heteroatoms, for example by -O-.

The hydrocarbylene moiety E is derived for example from glycerin, 1,2,3-butanetriol, 1,2,4-butanetriol, erythritol, ribitol, xylitol, dulcitol, sorbitol, 1,2,3-cyclohexatriol, inositol, glucose, galactose, mannose, galacturonic acid, xylose, glucosamine, galactosamine, 1,1,2,2-tetramethyloxy-cyclohexane, 1,1,1-trimethylolpropane, 1,1,2-trimethyloxypropane, 1,1,1-trimethylol-

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 45 -

butane, 1,1,2-trimethylolbutane, 1,1,1-trimethylolpentane, 1,1,2-trimethylolpentane, 1,2,2-trimethylolpentane, trimethylolpentane, pentaerythritol, dipentaerythritol, 1,1,3,3-tetrahydroxypropane, 1,1,5,5-tetrahydroxypentane, 2,2,6,6-tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexane and 2,2,6,6-tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexanol.

The hydrocarbylene moiety E is derived for example from starch, cellulose or a sugar or a sugar alcohol; for example degraded starch (dextrins and cyclodextrins), maltose and its derivatives, maltitol, maltopentaose hydrate, maltoheptaose, maltotetraose, maltulose monohydrate, D,L-glucose, dextrose, sucrose and D-mannitol; as well as from commercial polyhydric alcohols which include trimethylol propane, triethylol propane, glycerol, sorbitol and pentaerythritol.

The polyester or polyamide of component (a) is for example 95 to 99.99 % by weight and the polymer of component (c) is for example 5 to 0.01 % by weight, based on the total weight of (a) and (c).

For instance, the polyester or polyamide of component (a) is 99.925 to 99.995 % by weight and component (c) is 0.075 to 0.005 % by weight based on the total weight of components (a) and (c).

The polyester or polyamide of component (a) is for example 95 to 99.99 % by weight and the polyhydric alcohol of component (d) is for example 5 to 0.01 % by weight, based on the total weight of (a) and (d).

For example, component (a) is 98 to 99.99 % by weight and component (d) is 2 to 0.01 % by weight of the total weight of (a) and (d); for instance component (a) is 99 to 99.97 % by weight and component (d) is 1 to 0.03 % by weight of the total weight of (a) and (d).

The polyester or polyamide of component (a) is for example 95 to 99.99 % by weight and the polymer of component (e) is for example 5 to 0.01 % by weight, based on the total weight of (a) and (e).

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 46 -

The polyester or polyamide of component (a) is for example 95 to 99.99 % by weight and the stabilizer or stabilizers of component (f), in total, are for example 5 to 0.01 % by weight, based on the total weight of (a) and (f).

For example, component (a) is 98 to 99.99 % by weight and component (f) is 2 to 0.01 % by weight of the total of (a) and (f); for instance component (a) is 99 to 99.97 % by weight and component (f) is 1 to 0.03 % by weight, based on the total weight of (a) and (f).

The polyester or polyamide of component (a) is for example 95 to 99.99 % by weight and the stabilizer or stabilizers of component (g), in total, are for example 5 to 0.01 % by weight, based on the total weight of (a) and (g).

For instance, component (a) is for example 98 to 99.99 % by weight and component (g) is for example 2 to 0.01 % by weight of the total of (a) and (g); for instance component (a) is 99 to 99.97 % by weight and component (g) is 1 to 0.03 % by weight, based on the total weight of (a) and (g).

It is well known that Mannich base compounds may be chemically converted to quinone methide compounds (and equivalents) under the action of heat and/or light. It has been found that the thermal transformation products of the present Mannich base compounds are also active as aldehyde scavengers in polyester and polyamide. The present compounds where R_{50} is selected from $-OR_{51}$, $-O-C(O)-R_{51}$, $-SR_{52}$, $-S(O)R_{52}$, $-S(O)_2R_{52}$ may also be transformed into quinone methides under the influence of heat and/or light, which compounds are also suitable to scavenge aldehydes in polyester and polyamide.

The onium salts of Mannich bases and related ethers or thioethers, i.e. when R_{50} is $-[N(H)_2 R_{52}]^+Y^-$, $-[N(H) R_{52}R_{53}]^+Y^-$, $-[NR_{52}R_{53} R_{54}]^+Y^-$, $-[OR_{51} R_{52}]^+Y^-$ or $-[S R_{51}R_{52}]^+Y^-$, where Y^- is a mono-valent anion - are equally "capped" precursors of quinone methides and may correspondingly be used as scavengers of aldehydes formed during processing of polyester or polyamide.

Further, the activity of these thermal transformation products is increased with the addition of a co-additive amine. The amine compounds are for example the corresponding amines of the Mannich base compounds of formulae (Ia)-(IVc) according to this invention. That is, the

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 47 -

amino substituents of R_{50} whose open valence is satisfied with a hydrogen atom. For example dialkylamines, piperidine, dipiperidine, morpholine, etc.

It is also contemplated that amine co-additives may be advantageously employed in addition to the present Mannich bases in polyester or polyamide compositions.

Accordingly, the present invention also pertains to a composition, stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said composition, which comprises

- (a) a polyester or polyamide, and
- (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1, and
- (c) at least one compound selected from the group consisting of the amine compounds.

The present invention also pertains to a composition, stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said composition, which comprises

- (a) a polyester or polyamide, and
- (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the thermal products of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1, and
- (c) at least one compound selected from the group consisting of the amine compounds.

The amine compounds are for example the corresponding amines of the Mannich base compounds of formulae (Ia)-(IVc) according to this invention. That is, the amino substituents of R_{50} whose open valence is satisfied with a hydrogen atom. For example dialkylamines, piperidine, dipiperidine, morpholine, etc.

It has been discovered that certain pigments and/or dyes or other colorants, in the compositions of this invention, prevent yellowing of the stabilized polyester or polyamide compositions.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 48 -

Accordingly, the present invention also pertains to a composition, stabilized against the formation of aldehydic contaminants and against yellowing during melt processing of said composition, which comprises

- (a) a polyester or polyamide, and
- (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1, and
- (c) one or more colorants selected from the group consisting of pigments and dyes.

Suitable pigments or dyes are organic or inorganic. For example cobalt salts, ultramarine blue, polymer soluble blue dyestuffs, and copper phthalocyanine blue are suitable. Cobalt salts are for example cobalt aluminate, cobalt acetate, cobalt stearate and cobalt octoate. Suitable pigments are for example red, blue or violet organic pigments. For example, organic pigments of the Diketo pyrrolo pyrrole, quinacridone, azo condensation, anthraquinone, perinone, chrome complex, benzimidazolone, aminoanthraquinone, naphthol, indanthrone, carbazole dioxazine and perylene classes are suitable. Suitable pigments and dyes include Ciba Cromophtal™ Violet B and Violet GT (of the dioxazine class), Pigment Violet 23 and 37, Disperse Violet 57, Solvent Violet 13, Ciba Oracet™ Violet TR, Ciba Oracet™ Violet B, and Bayer Macrolex™ Violet B Gran (of the anthraquinone dye class), 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, and Monastral Red B RT195-D all of the quinacridone pigment class. SV-46, Filamid Violet RB (1:2 chrome complex dyes), and SB-132, Filamid Blue R (anthraquinone) are also suitable. Additional colorants include, PR-177, Cromophtal Red A3B (anthraquinone), PR-264, Irgazin DPP Rubine TR (diketo pyrrolo pyrrole), SR-135, Oracet Red G (perinone), PB 15:3, Cromophtal™ Blue 4GNP, Cromophtal Blue LGLD, PB 15:1, Irgalite Blue BSP, PB-60, Cromophtal Blue A3R (indanthrone), SB-67, and Ciba Oracet™ Blue G.

The present invention pertains also to a fiber, film or molded article stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said fiber, film or article, which comprises

- (a) a polyester or polyamide, and

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 49 -

- (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc).

The present Mannich base additives may be advantageously added during the synthesis of a polyester or a polyamide to result in a polymer that is low in acetaldehyde formation during subsequent melt processing.

Accordingly, disclosed is a process for the preparation of a stabilized polyester or polyamide that is low in the generation of aldehydes during subsequent melt processing, which process comprises preparing the polyester or polyamide from its monomer components in the presence of an effective amount of a stabilizer selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc).

The monomer components of the polyester and polyamide are as described herein.

Specifically, disclosed is a process for the preparation of a stabilized polyester that is low in the generation of aldehydes during subsequent melt processing, which process comprises reacting one or more diacids with one or more diols in an esterification process, and/or one or more diesters with one or more diols in a transesterification process in the presence of an effective amount of a stabilizer selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc).

When the Mannich base additives are added during the synthesis of a polyester or polyamide, the levels of use are as before.

Another subject of the present invention is a polyester or a polyamide obtained by the process which comprises preparing the polyester or polyamide from its monomer components in the presence of an effective amount of a stabilizer selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc).

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 50 -

A preferred embodiment of the present invention is the use of component (b) for preventing the formation of aldehydic contaminants during melt processing of a polyester or a polyamide.

The following examples are for illustrative purposes only and are not to be construed to limit the scope of the instant invention in any manner whatsoever.

General - PET bottle grade pellets are subjected to extrusion compounding to simulate the heat history which PET experiences when thermally injection molded into bottle preforms and subsequently stretch-blow molded into bottles. The efficacy of an additive added to reduce the formation of acetaldehyde is determined by quantitative analysis using thermal desorption GC-MS or GC-FID after adoption of published methods. An unstabilized PET is extruded each day to provide a control polymer for measuring acetaldehyde formation.

Extrusion - PET is pre-dried in vacuo under nitrogen at an oven temperature of about 70°C to a moisture level of about 30 ppm which is verified on a Mitsubishi VA-O6 moisturemeter. A Leistritz 18 mm or 27 mm co-rotating, non-intermeshing twin screw extruder is configured as follows: set temps = throat (220-230°C), zones and die (270°C), actual extrudate melt temperature is 275-280°C, screw at 100-110 rpm, hopper feeder = 10-15 ppm.

PET Pellet Color - Yellowness Index (YI), and L*, a*, b* by ASTM D1925, D65 10degm specular included, measured on PET pellets using a DCI spectrophotometer.

Acetaldehyde Analysis - The concentration of acetaldehyde in PET is quantitatively determined using a thermal desorption GC-FID method adapted from B. Nijassen et al., Packaging Technology and Science, 9, 175 (1996); S. Yong Lee, SPE ANTEC 1997, pp 857-861; and M. Dong et al., J. Chromatographic Science, 18, 242 (1980). A general example follows below:

The PET samples are analyzed, typically in triplicate, by weighing 500 mg of powdered PET pellets (obtained by cryogenically pulverizing ~ 20 grams of the PET) in a 5 ml crimp sealed headspace vial. The sample vial is heated at 120°C for one hour in a Tekmar model 7000 static headspace analyzer. The headspace gas (5 ml) is then transferred via a heated transfer line to a Varian 3800 GC-FID system for quantification of the acetaldehyde (AA). By using

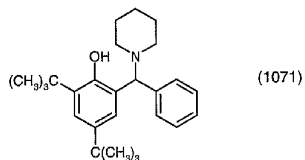
WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 51 -

a known acetaldehyde value for PET, the ratio of peak areas for the known PET resin and for the experimental PET resin blends are compared and the amount of acetaldehyde in the experimental blend can be obtained.

Example A: Preparation of 2,4-di-tert-butyl-6-(phenyl-piperidin-1-yl-methyl)-phenol (1071).



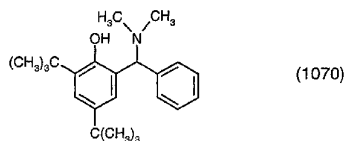
A solution of 255.5 g (3.00 mol) of piperidine in toluene (250 ml) is added dropwise during a time of 5 minutes, at room temperature, to a solution of 278.6 g (2.63 mol) of benzaldehyde in 500 ml of toluene. An exothermicity to 40°C is observed. The slightly yellow-colored solution is boiled under reflux for 1 hour; approximately 34 ml of water are separated using a water separator, and a solution of 515.8 g (2.50 mol) of 2,4-di-tert-butylphenol in 500 ml of toluene is then added dropwise over a period of 45 minutes. The reaction mixture is boiled at reflux for a further hour and then cooled to room temperature. Hexane is added and the mixture is cooled to 0°C whereas the product precipitates. The solid material is filtered and washed with cold hexane to yield 814 g (85 %) of the title compound as a white solid, m.p. 140-141°C. Molecular weight $C_{26}H_{27}NO$ (379.588). Analysis, calculated: C 82.27; H 9.82; N 3.69 %. Analysis, found: C 82.06; H 9.83; N 3.77 %. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 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).

Example B: Preparation of 2,4-di-tert-butyl-6-(dimethylamino-phenyl-methyl)-phenol (1070).

WO 03/031507

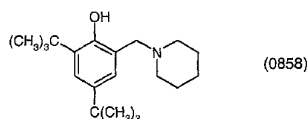
PCT/EP02/10995

- 52 -



A mixture of 51.5 g (0.25 mol) of 2,4-di-tert-butylphenol, 26.5 g (0.25 mol) of benzaldehyde and 42.3 g (0.375 mol) of a 40 % aqueous solution of dimethylamine is heated in a closed vessel at 140°C (oilbath) for 10 hours, the internal pressure rising to 5 bar. After cooling to room temperature, the reaction mixture solidifies. Crystallization of the residue from isopropanol yields 65.2 g (77 %) of the title compound as a white solid, m.p. 120-123°C. Molecular weight $C_{23}H_{33}NO$ (339.52). Analysis, calculated: C 81.37; H 9.80; N 4.13 %. Analysis, found: C 81.25; H 9.86; N 4.00 %. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 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).

Example C: Preparation of 2,4-di-tert-butyl-6-piperidin-1-ylmethyl-phenol (0858).



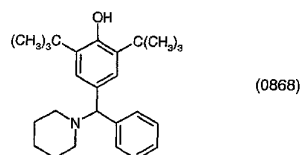
2,4-Di-tert.-butylphenol (70 g, 0.34 mol), piperidine (70 ml, 0.714 mol), a formaldehyde solution (35% in water) (27 ml, 0.34 mol) and ethanol (1 liter) are added to a flask. The resulting yellow solution is stirred under reflux for 6 h. The solvent is evaporated *in vacuo* whereas a red crystalline solid is formed. Hexane is added to the residue and the resulting white crystals are filtered. The mother liquor is concentrated and the residue treated with 2-propanol to afford a total yield 56 g (54 %) of the title compound as a white solid. Molecular weight $C_{20}H_{29}NO$ (303.49). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 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).

Example D: Preparation of 2,6-di-tert-butyl-4-(phenyl-piperidin-1-yl-methyl)-phenol (0868).

WO 03/031507

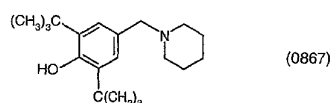
PCT/EP02/10995

- 53 -



2,6-Di-tert-butylphenol (70 g, 0.34 mol), piperidine (70 ml, 0.714 mol), benzaldehyde (38 ml, 0.374 mol) and ethanol (1 liter) are added to a flask. The pale yellow solution is stirred under reflux for 14 h. The mixture is cooled to room temperature, whereas white crystals precipitate that are collected. The mother liquor is concentrated, whereas further crystals are formed. The solid materials are combined and washed with cold ethanol to yield 86 g (67 %) of the title compound as a pale yellow solid. Molecular weight $C_{28}H_{37}NO$ (379.59). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 1.3 (s, 18H); 1.4-1.55 (m, 5H); 2.2 (s, 5H); 4.08 (s, 1H); 4.92 (s, 1H); 7.0-7.3 (m, 7H).

Example E: Preparation of 2,6-di-tert-butyl-4-piperidin-1-yl-methyl-phenol (0867).



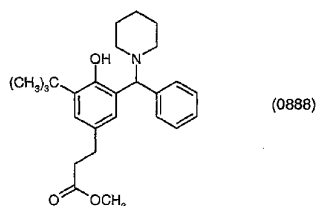
2,6-Di-tert-butylphenol (70 g, 0.34 mol), piperidine (70 ml, 0.714 mol), a formaldehyde solution (35% in water) (27 ml, 0.34 mol) and ethanol (1 L) are added to a flask. The slightly yellow-coloured solution is stirred under reflux for 5 hours. The reaction mixture is concentrated *in vacuo*. The resulting red oil is purified by chromatography (SiO_2 , hexane/ethylacetate = 1:9) to yield 84 g (80 %) of the title compound as a white solid. Molecular weight $C_{26}H_{33}NO$ (303.49). 1H 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).

Example F: Preparation of 3-[3-tert-butyl-4-hydroxy-5-(phenylpiperidin-1-yl-methyl)-phenyl]-propionic acid methyl ester (0888).

WO 03/031507

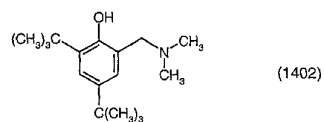
PCT/EP02/10995

- 54 -



A solution of piperidine (60ml, 0.63 mol) in toluene (250 ml) is added dropwise at room temperature during a time of 5 minutes to a solution of benzaldehyde (36ml, 0.36 mol) in 500 ml of toluene. An exothermicity to 40°C is observed. The pale yellow solution is stirred under reflux for 2.5 hours; whereas approximately 8.5 ml of water separated in a water separator. A solution of 3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionic acid methyl ester (70 g, 0.3 mol) in toluene (500 ml) is then added dropwise over a period of 20 minutes. The reaction mixture is stirred at reflux for 14 hours and then cooled to room temperature. The mixture is concentrated *in vacuo*, and hexane is added to the residual red oil. The solid material is filtered and washed with cold hexane to yield 78 g (63 %) of the title compound as a white solid. Molecular weight $C_{26}H_{35}NO_3$ (409.57). 1H 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).

Example G: Preparation of 2,4-di-tert-butyl-6-dimethylaminomethyl-phenol (1402).



A mixture of 1.5 l ethanol, 300 g (1.5 mol) of 2,4-di-tert-butylphenol, 193 g (2.25 mol) of aqueous formaldehyde (35%) and 253 g (2.25 mol) of aqueous dimethylamine (40 %) is stirred for 2 days at room temperature. The product crystallizes slowly as the reaction proceeds and is eventually filtered-off to afford 250 g (0.95 mol) of the title compound as a white solid; m.p. 54 - 56 °C. After partial removal of the residual ethanol *in vacuo*, another 40 g of

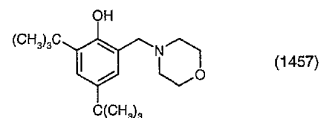
WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 55 -

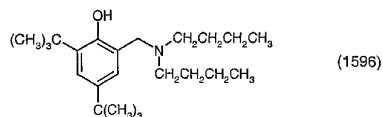
the title compound can be isolated from the filtrate. Total yield: 290 g (1.1 mol), molecular weight 263.43 ($C_{17}H_{29}NO$). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 1.35 (s, 9H); 1.48 (s, 9H); 2.38 (s, 6H); 3.65 (s, 2H); 6.88 (s, 1H); 7.18 (s, 1H); >10 (broad s, -OH).

Example H: Preparation of 2,4-di-tert-butyl-6-N-morpholino-4-ylmethyl-phenol (1457).



A mixture of 700 ml of toluene, 46.2 g (0.539 mol) of aqueous formaldehyde (35%) and 47 g (0.539 mol) of morpholine is refluxed at a water separator for approximately 2 hours, until the water separation is complete. Then, a solution of 100 g (0.49 mol) 2,4-di-tert-butylphenol in 300 ml of toluene is slowly added under these conditions, which are maintained for approximately 16 hours. After cooling to room temperature, the solvent is removed in vacuo, and the obtained yellowish, oily residue dispersed in 200 ml of iso-propanol. The product crystallizes during cooling with methanol/dry-ice and is filtered-off to afford 85 g (0.323 mol) of the title compound as a white solid. M.p. 108 - 109 °C, molecular weight 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 (broad s, -OH).

Example I: Preparation of 2,4-di-tert-butyl-6-di-n-butylaminomethyl-phenol (1596).



To a solution of 39.5 g (0.31 mol) of di-n-butylamine and 60 g (0.29 mol) of 2,4-di-tert-butylphenol in 150 ml of ethanol, 26.1 g (0.31 mol) of aqueous formaldehyde (35%) are added within 10 minutes, then stirred at 50°C for 2 days. After cooling to room temperature, two phases are formed (upper ethanol-water phase over the product layer). Addition of some ml

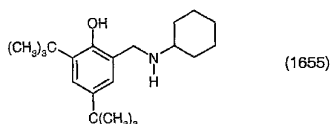
WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 56 -

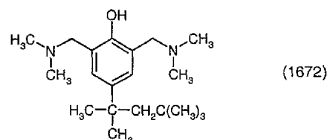
of n-hexane facilitates the phase separation. The lower product phase is dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent removed in vacuo to yield 88 g (0.25 mol) of the title compound as slightly yellowish oil, which solidifies upon standing over several days to form colorless crystals of the product with m.p. 33 – 35 °C; molecular weight $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}$ (347.59). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , range 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), 7.16 (s, 1H); >10 (broad s, -OH).

Example J: Preparation of 2,4-di-tert-butyl-6-cyclohexylaminomethyl-phenol (1655).



120 g (0.46 mol) of 2,4-di-tert-butyl-6-dimethylaminomethyl-phenol in 150 ml of cyclohexylamine are heated to 140°C for 16 hours; the dimethylamine formed is allowed to evaporate. After removal of all volatiles in vacuo, the remaining yellow oil is dispersed in approximately 200 ml of iso-propanol. During cooling to about -25 °C, the product crystallizes and is filtered-off to yield 70 g (0.22 mol) of the title compound as a white powder. M.p. 67 - 70 °C, molecular weight 317.52 ($\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , range 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 (broad s, -OH).

Example K: Preparation of 2,6-bis-dimethylaminomethyl-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-phenol (1672).



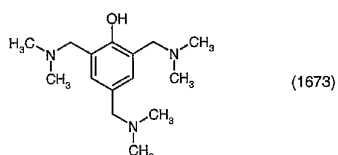
WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 57 -

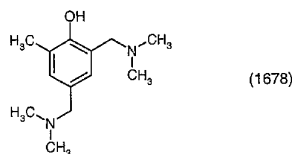
87.5 g (1.02 mol) of aqueous formaldehyde (35 %) is added to solution of 100 g (0.486 mol) of 4-tert-octylphenol in 450 ml of ethanol. During the subsequent, slow addition of 114.8 g (1.02 mol) of aqueous dimethylamine (40%), the temperature rises from 25 to 37 °C. The colorless solution is then heated to reflux for 5 to 7 hours. After removal of approximately 300 ml of the solvent in vacuo, two liquid phases are formed. The phase separation is improved by addition of about 300 ml of n-hexane so that the lower product phase can be easily separated from the upper ethanol-water layer. The product solution is then dried over Na_2SO_4 , filtered and remaining solvent removed in vacuo to afford 134 g (0.42 mol) of the title compound as a slightly yellowish oil; molecular weight 320.52 ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , range 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 (broad s, -OH).

Example L: 2,4,6-tris-dimethylaminomethyl-phenol (1673).



2,4,6-tris-dimethylaminomethyl-phenol (1673) is available for example from Aldrich Chemical Company Inc.: Molecular weight 265.40 ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (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 (broad s, -OH).

Example M: Preparation of 2,4-bis-dimethylaminomethyl-6-methyl-phenol (1678).



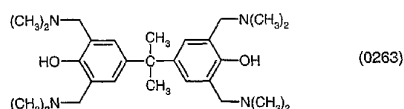
WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 58 -

A solution of 49.2 g (0.46 mol) of o-cresol and 500 ml of ethanol is slowly mixed with 109 g (1.27 mol) of aqueous formaldehyde (35 %). During the subsequent addition of 133.5 g (1.19 mol) of aqueous dimethylamine (40 %), the temperature increases from 24 °C to 33 °C. The homogeneous reaction mixture is then heated to reflux for 3.5 hours. After cooling to room temperature, approximately 300 ml of the solvent is removed in vacuo and two liquid phases are formed. The phase separation is facilitated by addition of about 200 ml of n-hexane so that the lower product phase can be easily separated from the upper ethanol-water layer. The product solution is then dried over Na_2SO_4 , filtered and the remaining solvent removed to give 88 g (0.4 mol) of the title compound as pale yellowish oil; molecular weight 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 (broad s, -OH).

Example N: Preparation of 2,6,2',6'-Tetrakis(dimethylaminomethyl)-4,4'-isopropylidene-diphenol (0263).



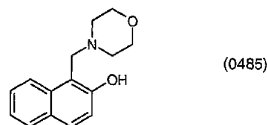
95 ml (1.14 mol) of aqueous formaldehyde (35 %) is added to a solution of 60 g (0.26 mol) of bisphenol A in 130 ml of ethanol. During the subsequent, slow addition of 150 ml (1.14 mol) of aqueous dimethylamine ($d = 0.89$; 40 %), the temperature rises from 22°C to 60°C. The slightly yellowish solution is then heated to reflux for 15 hours. After complete removal of the ethanol in vacuo, two liquid phases are formed. The addition of 400 ml of n-hexane facilitates the phase separation, so that the upper product phase can easily be removed from the ethanol water layer. The product solution is dried over Na_2SO_4 , filtered and the remaining solvent stripped-off in vacuo. The yellowish oily residue is treated again with 530 ml of n-hexane; while stirring the mixture the product crystallizes to give 60 g (0.13 mol) of the title compound as a white powder; molecular weight 456.68 ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2$), m.p. 88 – 90°C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 1.61 (s, 6H), 2.26 (s, 24H), 3.48 (s, 8H), 6.83 (s, 4H), >10 (broad s, -OH).

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

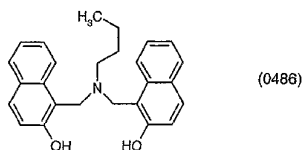
- 59 -

Example Q: Preparation of 1-(N-morpholino-4-yl-methyl)-2-naphthol (0485).



66 ml of aqueous formaldehyde ($d = 1.09$ g/ml; 35 %, 0.83 mol) is added to a solution of 120 g (0.83 mol) of β -naphthol in 500 ml of ethanol. During the subsequent, slow addition of 73 ml (0.83 mol) of morpholine ($d = 1.0$ g/ml) the temperature rises up to 38°C. The slightly brownish solution is then heated at 55°C for 3 hours. The product crystallizes during cooling, is filtered-off and washed with cold ethanol (raw yield: 185 g). After recrystallization from 700 ml of *n*-hexane, 177 g (0.73 mol) of the title compound is obtained as a white powder; molecular weight 243.31 ($C_{18}H_{17}NO_2$), m.p. 115 – 116°C. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 2.68 (m, 4H), 3.8 (m, 4H), 4.2 (s, 2H), 7.1 – 7.85 (m, 6H), >10 (broad s, -OH).

Example P: Preparation of *n*-butyl-bis-(2-hydroxy-1-naphthylmethyl)-amine (0486).



82 ml (1.04 mol) of aqueous formaldehyde ($d = 1.09$ g/ml; 35 %) is slowly added to a solution of 150 g (1.04 mol) of β -naphthol in 350 ml of methanol. During the subsequent, slow addition of 52 ml (0.52 mol) of *n*-butylamine in 350 ml of methanol the temperature rises to 32°C. Already during addition of the *n*-butylamine the product starts to crystallize slowly from the reaction mixture. The slightly brownish suspension is further stirred at room temperature for 30 hours. Afterwards the product is filtered-off, washed with 100 ml of methanol and dried [raw yield 164 g (0.42 mol)]. After recrystallization from 1400 ml of acetone/methanol = 1 : 1, 140 g (0.36 mol) of the title compound is obtained as a white powder; molecular weight

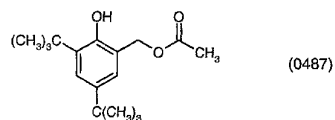
WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 60 -

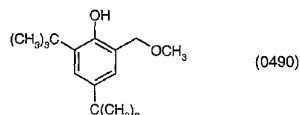
385.51 ($C_{26}H_{27}NO_2$), m.p. 130 – 131°C. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 0.6 – 0.69 (t, 3H), 1.05 – 1.17 (m, 2H), 1.58 – 1.68 (m, 2H), 2.55 – 2.64 (m, 2H), 4.14 (s, 4H), 6.8 – 7.75 (m, 12H), >10 (broad s, 2H -OH).

Example Q: Preparation of 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxy-benzyl-acetate (0487).



54.61 g (1.82 mol) of paraformaldehyde and 25 ml (0.242 mol; d = 0.704 g/ml) of diethylamine is added to a solution of 250 g (1.21 mol) of 2,4-di-tert-butyl phenol in 800 ml of acetic acid. The temperature increases slightly from 19 to 25°C. The mixture is heated to reflux for 40 hours. Afterwards, the excess of acetic acid is removed in vacuo, the yellow oily residue crystallizes on standing over night. The mixture is then treated with 100 ml of methanol for 2 hours, the crystals filtered-off, washed twice with 10 ml of very cold (-20 °C) methanol and dried in vacuo at 40°C to afford 124 g (0.45 mol) of the title compound as a white powder; molecular weight 278.39 ($C_{17}H_{25}O_3$), m.p. 71 - 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 (broad s, -OH).

Example R: Preparation of 2,4-di-tert-butyl-6-methoxymethyl-phenol (0490).



A solution of 100 g (0.36 mol) of acetic acid-3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl-ester in 200 ml of methanol is stirred at 75°C under reflux for 26 hours. The solvent is then stripped-off in vacuo, the residue treated with 200 ml of n-hexane and extracted with 70 ml of water. The organic layer is dried over Na_2SO_4 and filtered; the solvent is again entirely removed in

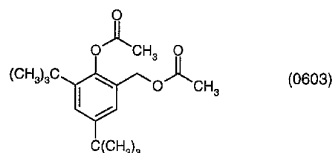
WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 61 -

vacuo. The orange, oily residue slowly crystallizes overnight. The crystals are dissolved in approximately 100 ml of ethanol and re-precipitated by drop-wise addition of 20 ml of water. The white precipitate is filtered-off and washed with 60 ml of a mixture of water/ethanol (1/5) to give 37 g (0.147 mol) of the title compound as a white powder: molecular weight 250.38 ($C_{16}H_{26}O_2$), m.p. 36 – 39°C. 1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$, 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 (broad s, -OH).

Example S: Preparation of acetic acid-2-acetoxymethyl-4,6-di-tert-butyl-phenyl-ester (0603).



A solution of 200 g (0.72 mol) of 2,4-di-tert-butyl-6-dimethylaminomethyl-phenol in 200 ml (1.44 mol) of triethylamine and 500 ml (5.3 mol) of acetic acid anhydride is stirred at 140°C for 2 hours. After cooling to 40°C, the mixture is poured on ice/water and stirred for 2 hours. The product is then extracted with 300 ml of n-hexane, dried over Na_2SO_4 and filtered. The solvent and volatiles are removed in vacuo. The orange, oily residue is purified by distillation under reduced pressure to yield 162 g (0.51 mol) of the title compound as a faintly yellowish oil; molecular weight 320.43 ($C_{19}H_{26}O_4$), b.p. 121 °C (0.098 mbar). 1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$, 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).

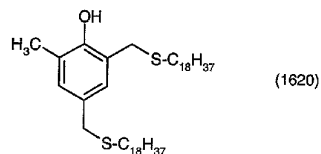
It is contemplated that "capping" off the phenolic -OH as in this Mannich base compound will result in another class of organic compounds that are active as stabilizers against aldehyde formation. Phenolic hydroxyls may be capped off by known methods, for example by acylating or alkylating. Acyl and alkyl groups are as defined herein.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 62 -

Example T: Preparation of 2,4-bis(n-octadecylthiomethyl)-6-methyl-phenol (1620).



The title compound is prepared in accordance to U.S. 5,116,894; Example 1; after recrystallization, a white powder is obtained: m.p. 42 - 43°C, molecular weight 705.30 (C₄₅H₈₄S₂O).

Example 1: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET).

Unstabilized commercial PET (CLEARUF 8006, M&G) is used as a control PET. The PET as received from M&G had an initial AA (acetaldehyde) concentration of 0.4 ppm as reported by the supplier. Upon a single extrusion heat history, the unstabilized PET increases in acetaldehyde content to an average of 3.4 ppm, indicating that PET produces undesirable AA upon heated melt processing. When PET is extrusion compounded, a significant reduction in the amount of acetaldehyde (AA) is observed in samples stabilized with additives of the present invention compared to unstabilized PET. The % AA reduction is the amount less compared to the amount of AA in the control, all measured by GC-FID. The results are summarized in Table 1. Additive levels are in parts per million (ppm) based on PET.

Table 1:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	% AA Reduction	GC-FID avg. ppm, AA
Control	none	none	none	3.41
Example 1a	1071	500	74	0.88
Example 1b	1071	5000	92	0.26

It is seen that the additives of the present invention provide significant reduction of acetaldehyde versus the control in PET.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 63 -

Example 2: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET).

Unstabilized commercial PET (CLEARTUF 8006, M&G) is used as a control PET. The PET as received from M&G had an initial AA concentration of 0.4 ppm as reported by the supplier. Upon a single extrusion heat history, the unstabilized PET increases in acetaldehyde (AA) content to an average of 2.8 ppm, indicating that PET produces undesirable AA upon heated melt processing. When PET is extrusion compounded, a significant reduction in the amount of acetaldehyde (AA) is observed in samples stabilized with additives of the present invention compared to unstabilized PET. The % AA reduction is the amount less compared to the amount of AA in the control, all measured by GC-FID. The results are disclosed in Table 2. Additive levels are in parts per million (ppm) based on PET.

Table 2:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	% AA Reduction	GC-FID avg. ppm AA	Haze
Control	none	none	none	2.84	2.3
Example 2a	1071	250	43.3	1.61	2.0
Example 2b	1071	500	65.5	0.98	1.7
Example 2c	1071	1000	85.9	0.40	1.7

Example 3: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET).

An extruder evaluation as in the previous Examples is conducted. Upon a single extrusion heat history, the unstabilized PET increases in acetaldehyde (AA) content to an average of 3.34 ppm, indicating that PET produces undesirable AA upon heated melt processing. The additive compound 0611 is a thermally produced dimer from the compound 1071. The dimer itself is active in AA reduction by itself at 1000 ppm loading. Additive levels are in weight percent based on PET. The results are summarized in Table 3.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

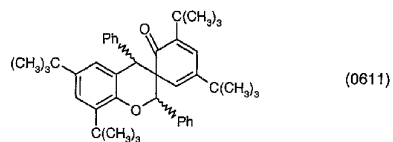
- 64 -

Table 3:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	% AA Reduction	GC-FID avg. ppm AA
Control 3a	none	none	none	3.34
Control 3b	amine ^{a)}	1000	none	4.40
Control 3c	amine ^{a)}	2500	none	4.70
Example 3a	0611 ^{b)}	1000	10.2	3.00
Example 3b	0611 ^{b)} amine ^{a)}	1000 500	56.0	1.47
Example 3c	0611 ^{b)} amine ^{a)}	1000 1000	58.7	1.38
Example 3d	0611 ^{b)} amine ^{a)}	1000 2000	42.8	1.91
Example 3e	0611 ^{b)} amine ^{a)}	5000 2500	88.6	0.38
Example 3f	0611 ^{b)} amine ^{a)}	5000 5000	71.0	0.97

a) amine is trimethylene-dipiperidine, available from Adrich Chem. Co., CAS# [16898-52-5].

b) 0611 is a thermal product of the Mannich base 1071 (Example A) with the formula 0611



These results show that the thermal products of the present Mannich bases are effective as AA scavengers, especially in the presence of an amine.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 65 -

Example 4: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET).

In this study the efficacy of Mannich base compounds with either a 2-substitution or 4-substitution is evaluated. Upon a single extrusion heat history, the unstabilized PET increases in acetaldehyde (AA) content to an avg. of 3.07 ppm, indicating that PET produces undesirable AA upon heated melt processing. In all cases where compounds of the invention are evaluated, a high AA reduction is observed with either the 4-substituted or 2-substituted Mannich base compounds. The results are summarized in Table 4.

Table 4:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	% AA Reduction	GC-FID avg. ppm AA
Control	none	none	none	3.07
Example 4a	1071	1000	94.1	0.18
Example 4b	0888	1000	90.9	0.28
Example 4c	0888	5000	94.1	0.18
Example 4d	0867	1000	47.6	1.61
Example 4e	0868	5000	48.9	1.57
Example 4f	0858	1000	91.2	0.27
Example 4g	0858	5000	88.6	0.35

Example 5: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET).

Unstabilized commercial PET (CLEARTUF 8006, M&G) is used as a control PET. Upon a single extrusion heat history, the unstabilized PET increases in acetaldehyde (AA) content to an average of 3.27 ppm, indicating that PET produces undesirable AA upon heated melt processing. When PET is extrusion compounded, a significant reduction in the amount of acetaldehyde (AA) is observed in samples stabilized with additives of the present invention compared to unstabilized PET. The % AA reduction is the amount less compared to the amount of AA in the control, all measured by GC-FID. The results are summarized in Table 5.

Table 5:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	% AA Reduction	GC-FID avg. ppm AA
Control	none	none	none	3.27
Example 5a	1070	250	39.4	1.98
Example 5b	1070	500	65.4	1.13
Example 5c	1070	1000	80.7	0.63
Example 5d	1070	5000	96.3	0.12
Example 5e	1071	1000	83.8	0.53

Example 6: Color stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET) with a pigment.

In this example the b^* color of the polyester is improved when a certain pigment is used in combination with an additive of the instant invention (compound 1071). The pigment is first prepared as a 0.025% masterbatch in Shell 8006 PET via extrusion compounding. The pigment is then let-down into virgin Shell 8006 PET, along with compound 1071, and extrusion compounded. Test plaques of 60 mm thickness are prepared by injection molding on a BOY 50 machine. Color (b^*) is measured per the experimental. It is seen that a b^* color value for the composition of PET, compound 1071 and Ciba Chromophthal Violet B pigment close to the control PET is achieved. The lower the b^* color value, the less yellow or discolored is the PET. Ciba Chromophthal Violet B is of the dioxazine class. The results are summarized in Table 6.

Table 6:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	Color b^*
Control 6a	none	none	2.74
Control 6b	1071	500	4.24
Example 6a	1071 Violet B	500 2	3.26
Example 6b	1071 Violet B	500 5	1.68
Example 6c	1071 Violet B	500 7	0.83
Example 6d	1071 Violet B	500 10	-1.20

Example 7: Color stabilization of poly(ethylene terephthalate) in the presence of a dye.

In this example the b^* color of the polyester is improved when a certain dye is used in combination with the additive of the instant invention (compound 1071). The dye is first prepared as a 0.025% masterbatch in Shell 8006 PET via extrusion compounding. The dye is then let-down into virgin Shell 8006 PET, along with compound 1071, and extrusion compounded. Test plaques of 60 mm thickness are prepared by injection molding on a BOY 50 machine. Color (b^*) is measured per the experimental. It is seen that a b^* color value for the composition of PET, compound 1071 and Bayer Macrolex Violet B Gran, SV-13, close to the control PET is achieved. The lower the b^* color value, the less yellow or discolored is the PET. The results are summarized in the Table 7.

Table 7:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	Color b^*
Control 7a	none	none	2.7
Control 7b	1071	500	4.2
Example 7a	1071 SV-13	500 2	3.4
Example 7b	1071 SV-13	500 5	1.8
Example 7c	1071 SV-13	500 7	1.3
Example 7d	1071 SV-13	500 10	-0.5

Example 8: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET).

Unstabilized commercial PET (CLEARTUF 8006, M&G) is used as a control PET. Upon a single extrusion heat history, the unstabilized PET increases in acetaldehyde (AA) content to an average of 4.21 ppm, indicating that PET produces undesirable AA upon heated melt processing. When PET is extrusion compounded, a significant reduction in the amount of

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 68 -

acetaldehyde (AA) is observed in samples stabilized with additives of the present invention compared to unstabilized PET. The % AA reduction is the amount less compared to the amount of AA in the control, all measured by GC-FID. The results are summarized in the Table 8 below.

Table 8:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	% AA Reduction	GC-FID avg. ppm AA
Control	none	none	none	4.21
Example 8a	1457	250	28.0	3.03
Example 8b	1457	1000	86.0	0.59
Example 8c	1457	2500	85.5	0.61
Example 8d	1402	250	41.3	2.47
Example 8e	1402	1000	87.9	0.51
Example 8f	1402	2500	90.3	0.41

Example 9: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET).

Unstabilized commercial PET (CLEARTUF 8006, M&G) is used as a control PET. Upon a single extrusion heat history, the unstabilized PET increases in acetaldehyde (AA) content to an avg. of 5.20 ppm, indicating that PET produces undesirable AA upon heated melt processing. When PET is extrusion compounded, a significant reduction in the amount of acetaldehyde (AA) is observed in samples stabilized with additives of the present invention compared to unstabilized PET. The % AA reduction is the amount less compared to the amount of AA in the control, all measured by GC-FID. The results are summarized Table 9.

Table 9:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	% AA Reduction	GC-FID avg. ppm AA
Control	none	none	none	5.20
Example 9a	1655	500	31.3	3.57
Example 9b	1655	1000	53.1	2.44
Example 9c	1655	2500	81.5	0.96

Example 10: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET).

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 69 -

Unstabilized commercial PET (CLEARUF 8006, M&G) is used as a control PET. Upon a single extrusion heat history, the unstabilized PET increases in acetaldehyde (AA) content to an avg. of 6.05 ppm, indicating that PET produces undesirable AA upon heated melt processing. When PET is extrusion compounded, a significant reduction in the amount of acetaldehyde (AA) is observed in samples stabilized with additives of the present invention compared to unstabilized PET. The % AA reduction is the amount less compared to the amount of AA in the control, all measured by GC-FID. The results are summarized in Table 10.

Table 10:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	% AA Reduction	GC-FID avg. ppm AA
Control	none	none	none	6.05
Example 10a	1672	250	66.1	1.89
Example 10b	1672	500	89.4	0.59
Example 10c	1673	250	82.9	0.95
Example 10d	1673	500	95.7	0.24
Example 10e	1678	250	63.7	2.02
Example 10f	1678	500	94.3	0.32
Example 10g	1596	250	63.2	2.05
Example 10h	1596	500	77.7	1.24

The additives in Table 10 are highly effective and at low loading levels (250-500 ppm) which is advantageous.

Example 11: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET).

This example illustrates the general concept where the novel compounds provide efficacy in reducing the acetaldehyde content in a lower molecular weight, non-bottle grade of PET. The utility of this example indicates that it is possible to take a lower molecular weight polyester such as the fiber grade of PET below and reduce the acetaldehyde content to a level approaching usefulness for the beverage bottling market. Unstabilized commercial PET (IMPET 100, Hoechst Celanese Corp., CAS# 25038-59-9) is used as a control PET. Upon a single extrusion heat history, the unstabilized PET increases in acetaldehyde (AA) content to an avg. of 4.21 ppm, indicating that PET produces undesirable AA upon heated melt processing. When PET is extrusion compounded, a significant reduction in the amount of acetaldehyde (AA) is observed in samples stabilized with additives of the present invention compared

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 70 -

to unstabilized PET. The % AA reduction is the amount less compared to the amount of AA in the control, all measured by GC-FID. The results are summarized in Table 11.

Table 11:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	% AA Reduction	GC-FID avg. ppm AA
Example 11a	1071	500	66.8	23.5
Example 11b	1071	1000	93.7	4.5

The IMPET 100 polyester is analyzed to contain approximately 154 ppm of acetaldehyde, as received and prior to any thermal processing. The compound of the instant invention (1071) provided excellent reduction in acetaldehyde content after thermal processing of the polyester.

Example 12: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET).

Unstabilized commercial PET (CLEARUF 8006, M&G) is used as a control PET. Upon a single extrusion heat history, the unstabilized PET increases in acetaldehyde (AA) content to an avg. of 3.79 ppm, indicating that PET produces undesirable AA upon heated melt processing. When PET is extrusion compounded, a significant reduction in the amount of acetaldehyde (AA) is observed in samples stabilized with additives of the present invention compared to unstabilized PET. The % AA reduction is the amount less compared to the amount of AA in the control, all measured by GC-FID. The results are summarized in Table 12.

Table 12:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	% AA Reduction	GC-FID avg. ppm AA
Control	none	none	none	3.79
Example 12a	0263	125	48.0	1.97
Example 12b	0263	250	79.7	0.77
Example 12c	0263	500	89.4	0.40
Example 12d	0486	125	18.5	3.09
Example 12e	0486	250	34.8	2.47
Example 12f	0486	500	53.6	1.76
Example 12g	0485	125	29.8	2.66
Example 12h	0485	250	20.6	3.01
Example 12i	0485	500	37.5	2.37

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 71 -

Example 13: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET).

The compounds of the present invention are incorporated into polyester with either a solid or liquid carrier as a masterbatch. Samples of PET (M&G Clearuf® 8006) are admixed with the compounds 1070 and 1071, respectively, as dispersions in a liquid carrier, into an Arburg 420C injection molder operated at 268 - 271°C. AA is measured on cryogenically ground molded preforms by gas chromatography. Significant reduction in AA formation is observed in molded preforms. Blow molding is done on a Sidel SBO-2/3, to produce 20 ounce bottles with mid-panel thickness of 0.012 inches. The b* yellowness color measurements are made on bottle sidewall cutouts. Bottle sidewall color is not changed significantly by the addition of the additives as a masterbatch. The results are summarized in Table 13.

Table 13:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	% AA Reduction	GC-FID avg. ppm AA	b* color bottle sidewall
Control	none	none	none	10.15	2.64
Example 13a	1071	250	28.0	7.32	3.34
Example 13b	1071	500	70.6	2.98	3.48
Example 13c	1070	250	31.5	6.95	3.02
Example 13d	1070	500	63.1	3.75	3.30

Example 14: Stabilization of poly(ethylene terephthalate) (PET) bottles.

The additives of the invention are incorporated into PET and injection molded into 24 gram weight bottle preforms which are in turn subsequently blow molded into 20 fluid ounce bottles. Measurement of AA in the preforms indicated that the additives are effective at reducing the level of AA to a significant extent as desired by the bottling industry. Measurement of 24 hour headspace AA in the freshly blown bottles (ASTM D4509) likewise indicates a significant reduction in AA.

Example 15: The previous Examples are repeated with the further inclusion of polyols selected from the group consisting of pentaerythritol, dipentaerythritol and trimethylolpropane. The co-use of the Mannich base compounds of this invention and a polyol provides significant reduction of acetaldehyde vs. a control sample of PET without any undesirable side effects.

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 72 -

Example 16: The previous Examples are repeated with the further inclusion of additives selected from the group consisting of the N,N-di(alkyl)hydroxylamine produced by the direct oxidation of N,N-di(hydrogenated tallow)amine (Irgastab® FS-042), O-allyl-N,N-dioctadecylhydroxylamine, N-octadecyl- α -heptadecylnitron, and Genox™ EP, a di(C₁₆-C₁₈)alkyl methyl amine oxide, CAS# 204933-93-7. The co-use of the Mannich bases of this invention and an additional additive as above provides significant reduction of acetaldehyde vs. a control sample of PET without any undesirable side effects.

Example 17: Polyamide 4; 6,6; 6; 12; and 6,4 molded articles, fibers and films and PET fibers and films, are prepared by melt extrusion with additives as in the previous Examples. Significant reduction in aldehydic contaminants is observed.

Example 18: Stabilization of polyester during synthesis.

1621.3 g of ethylene glycol, 3338.5 g of terephthalic acid, 66.8 g of isophthalic acid, 1.36 g of antimony trioxide and 1000 ppm (0.1 %) of the stabilizer according to Table 14 are mixed within a metal container. The mixture is transferred into a 10 liter stainless steel reactor fitted with stirrer, refluxing unit and an outlet-die at the bottom of the reactor. The reaction mixture is heated to 250°C within 30 minutes. The pressure increases to 4 bars. A water/ethylene glycol mixture is distilled off during 3.5 hours. The temperature is increased consecutively to 280°C. During the next 5 hours the pressure is continuously reduced to further distill off water and ethylene glycol. The polyester product is then extruded through the bottom die, cooled to room temperature in a water bath and pelletized to yield clear PET granules. The Intrinsic Viscosity (I.V.) is measured by dissolving 1 g of formed the polyester in 100 g of a mixture of phenol/dichlorobenzene = 1 : 1. The viscosity of this solution is measured at 30°C in an Ubelodeviscosimeter and recalculated to the intrinsic viscosity. The results are summarized in Table 14.

Table 14:

Formulation	Additive	Additive Level (ppm)	I.V. dl/g	GC-FID avg. ppm AA
Control	none	none	0.75	170
Example 18a	1071	1000	0.45	53
Example 18b	0888	1000	0.33	30

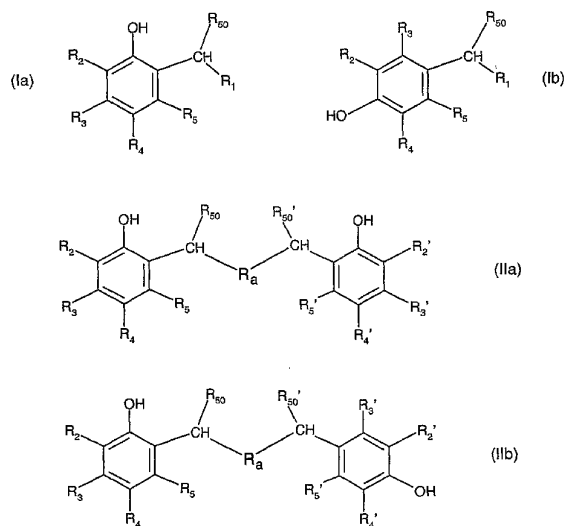
WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 73 -

What is claimed is:

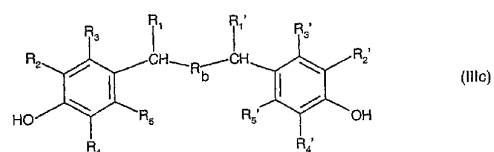
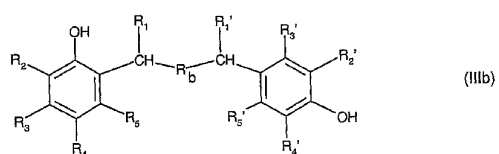
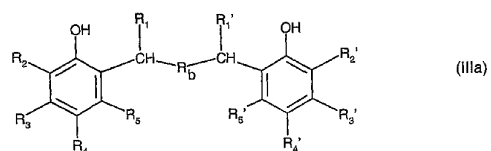
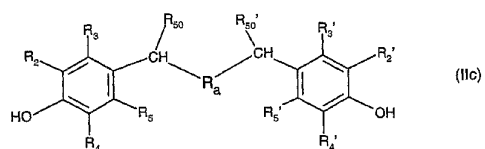
1. A composition, stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said composition, which comprises
- (a) a polyester or polyamide, and
 - (b) an effective stabilizing amount of at least one effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc)



WO 03/031507

PCT/EP02/10995

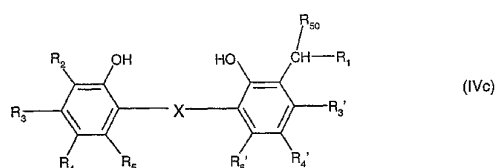
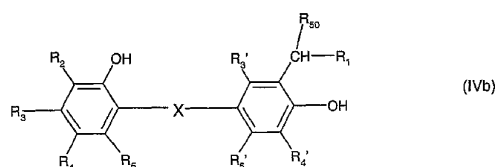
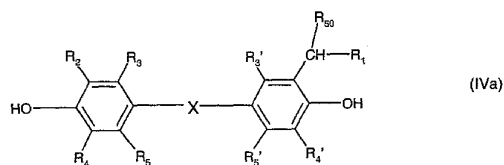
- 74 -



WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 75 -



wherein

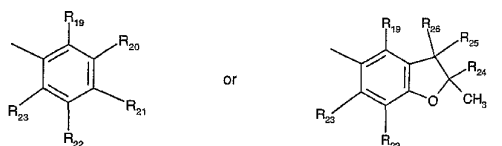
R_1 is hydrogen, hydroxy, C_1 - C_{25} alkyl, C_7 - C_9 phenylalkyl, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_5 - C_6 cycloalkyl; naphthyl, phenanthryl, anthryl, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl, thienyl, benzo[b]thienyl, naphtho[2,3-b]thienyl, thianthrenyl, furyl, benzofuryl, isobenzofuryl, dibenzofuryl, xanthenyl, phenoxathiinyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyridinyl, pyrazinyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, indolizynyl, isoindolyl, indolyl, indazolyl, purinyl, quinolizynyl, isoquinolyl, quinolyl, phthalazinyl, naphthyridinyl, quinoxalinyl, quinazolinyl, cinnolynyl, pteridinyl, carbazolyl, β -carbolinyl, phenanthridinyl, acridinyl, perimidinyl, phenanthrolinyl, phenazynyl, isothiazolyl, phenothiazinyl, isoxazolyl, furazanyl, biphenyl, terphenyl, fluorenyl or phenoxazinyl, each of

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 76 -

which is unsubstituted or substituted by fluorine, hydroxy, C₁-C₁₈alkyl, C₁-C₁₈alkoxy, C₁-C₁₈alkylthio, di(C₁-C₄alkyl)amino, phenyl, benzyl, benzoyl or by benzoyloxy or R₁ is a radical of formula



R₂, R₃, R₄ and R₅ are each independently hydrogen, fluorine, hydroxy, C₁-C₂₈alkyl, C₁-C₂₈alkenyl, C₇-C₂₈phenylalkyl, C₇-C₂₈phenylalkenyl, unsubstituted or C₁-C₄alkyl- or alkenyl-substituted phenyl, unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₆-C₈cycloalkyl, C₁-C₁₈alkoxy, C₁-C₁₈alkylthio, C₁-C₄alkylamino, di(C₁-C₄alkyl)amino, C₁-C₂₈alkanoyloxy, C₁-C₂₈alkanoylamino, C₃-C₂₈alkanoyloxy interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; -(CH₂)_p-C(O)OR₆, C₆-C₉cycloalkylcarbonyloxy, benzoyloxy or C₁-C₁₂alkyl-substituted benzoyloxy, or adjacent radicals R₂ and R₃ or R₃ and R₄ or R₄ and R₅, together with the carbon atoms to which they are bonded, form a benzo ring, or R₂ and R₄ may each be -(CH₂)_p-COR₆ or -(CH₂)₄OH, or

R₂ and R₄ may each be -CH(R₁)R₅₀;

R₁', **R₂'**, **R₃'**, **R₄'** and **R₅'** are independently defined as for R₁, R₂, R₃, R₄ and R₅ respectively;

R_a is C₁-C₁₈alkylene; C₂-C₁₈alkylene interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₁₄; or R_a is C₂-C₂₈alkylidene, C₇-C₂₈phenylalkylidene, C₆-C₈cycloalkylene, C₇-C₈bicycloalkylene, phenylene or naphthylene each unsubstituted or substituted by C₁-C₄alkyl or by fluorine; or is -R₆-Y-R₇;

R_b is -NR₁₅, C₁-C₂₈alkylenediimino, C₁-C₂₈alkylenetriimino, C₁-C₂₈alkylenetetraimino, or C₆-C₈cycloalkylenediimino;

X is defined as for R_a or is a direct bond, -CR₁R₂-, -O-, -NR₁₀- or -S-, or X is phenylene substituted by R₂, R₃, R₄ and R₅, or X is alkylene substituted by -CF₃, C₁-C₁₂alkyl or phenyl, or X is a C₆-C₉cycloalkylene ring unsubstituted or substituted by 1 to 3 C₁-C₄alkyl groups;

Y is a direct bond, oxygen, sulfur or -NR₁₀;

R₆ and R₇ are each independently of the other phenylene or naphthylene each unsubstituted or substituted by C₁-C₄alkyl;

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 77 -

R₈ is C₁-C₂₅alkyl;**R₉** is hydroxy, $\left[-\text{O}^- \frac{1}{r} \text{M}^+ \right]$, C₁-C₁₈alkoxy or $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_{12} \\ \text{R}_{13} \end{matrix}$;**R₁₀** is hydrogen, hydroxy, C₁-C₂₅alkyl or said alkyl unsubstituted or substituted by -OH, -OR₆, -NH(R₆) or -N(R₆)₂; C₂-C₂₅alkyl interrupted by oxygen or by sulfur, C₇-C₉phenylalkyl, unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₅-C₉cycloalkyl, or a dendrimeric, oligomeric or polymeric C₄-C₁₀hydrocarbon radical;**R₁₂** and **R₁₃** are each independently of the other hydrogen or C₁-C₁₈alkyl;**R₁₄** is hydrogen or C₁-C₁₈alkyl;**R₁₉**, **R₂₀**, **R₂₁**, **R₂₂** and **R₂₃** are each independently hydrogen, cyano, perfluoroalkyl of 1 to 12 carbon atoms, fluoro, chloro, hydroxy, C₁-C₂₅alkyl; C₂-C₂₅alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; C₁-C₂₅alkoxy; C₂-C₂₅alkoxy interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; C₁-C₄alkylamino, di(C₁-C₄alkyl)amino, C₁-C₂₅alkanoyl, C₁-C₂₅alkanoyloxy, C₁-C₂₅alkanoylamino; C₁-C₂₅alkylthio, C₇-C₉phenylalkyl, C₇-C₉phenylalkoxy, unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted phenyl; unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted phenoxy; unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₅-C₉cycloalkyl; unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted C₅-C₉cycloalkoxy; C₃-C₂₅alkanoyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; C₁-C₂₅alkanoylcarbonyl; C₃-C₂₅alkanoylcarbonyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; C₁-C₂₅alkylaminocarbonyl; C₃-C₂₅alkylaminocarbonyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; di-C₁-C₂₅alkylaminocarbonyl; di-C₃-C₂₅alkylaminocarbonyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; C₁-C₂₅alkanoyloxy; C₃-C₂₅alkanoyloxy interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; C₁-C₂₅alkanoylamino, C₆-C₉cycloalkylcarbonyl, C₆-C₉cycloalkylcarbonyloxy, benzoyl or C₁-C₁₂alkyl-substituted benzoyl; benzoyloxy orC₁-C₁₂alkyl-substituted benzoyloxy; $\begin{matrix} \text{R}_{27} & \text{O} \\ | & || \\ -\text{O}- & \text{C}-\text{C}-\text{R}_9 \\ | & | \\ \text{R}_{28} & \end{matrix}$ or $\begin{matrix} \text{R}_{29} & \text{R}_{30} \\ | & | \\ -\text{O}- & \text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{R}_{32} \\ | & | \\ \text{H} & \text{R}_{31} \end{matrix}$;**R₂₄** is hydrogen, C₁-C₄alkyl, or unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted phenyl;**R₂₅** and **R₂₆** are hydrogen, C₁-C₄alkyl or phenyl, with the proviso that at least one of the radicals **R₂₅** and **R₂₆** is hydrogen;**R₂₇** and **R₂₈** are each independently of the other hydrogen, C₁-C₄alkyl or phenyl;**R₂₉** is hydrogen or C₁-C₄alkyl;**R₃₀** is hydrogen, unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted phenyl; C₁-C₂₅alkyl; C₂-C₂₅alkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; C₇-C₉phenylalkyl unsubstituted or substituted on

WO 03/031507

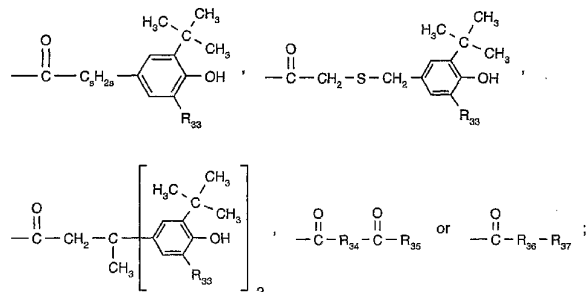
PCT/EP02/10995

- 78 -

the phenyl radical by from 1 to 3 C₁-C₄alkyl groups; or C₇-C₂₅phenylalkyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆ and unsubstituted or substituted on the phenyl radical by from 1 to 3 C₁-C₄alkyl groups;



R₃₁ is hydrogen or C₁-C₄alkyl;


R₃₂ is hydrogen, C₁-C₂₅alkanoyl; C₃-C₂₅alkanoyl interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; C₂-C₂₅alkanoyl substituted by a di(C₁-C₆alkyl) phosphonate group; C₆-C₉cycloalkylcarbonyl, thenoyl, furoyl, benzoyl or C₁-C₁₂alkyl-substituted benzoyl,

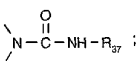


R₃₃ is hydrogen or C₁-C₆alkyl;

R₃₄ is a direct bond, C₁-C₁₈alkylene; C₂-C₁₈alkylene interrupted by oxygen, sulfur or by >NR₆; C₂-C₂₀alkylidene, C₇-C₂₀phenylalkylidene, C₆-C₉cycloalkylene, C₇-C₉bicycloalkylene,

unsubstituted or C₁-C₄alkyl-substituted phenylene,  or  ;

R₃₅ is hydroxy, $\left[-O^- \frac{1}{f} M^{f+} \right]$, C₁-C₁₈alkoxy or  ;

R₃₆ is oxygen, -NH- or  ;

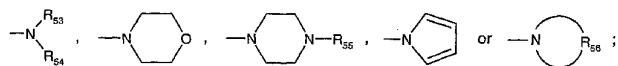
R₃₇ is C₁-C₁₈alkyl or phenyl;

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 79 -

R_{50} is $-OR_{51}$, $-O-C(O)-R_{51}$, $-SR_{52}$, $-S(O)R_{52}$, $-S(O)_2R_{52}$, $-N(H)R_{53}$, pyrrolino, pyrrolidino,



R_{50}' is independently defined as for R_{50} ;

R_{51} is C_1 - C_{25} alkyl, unsubstituted or substituted by $-OH$, $-OR_8$, $-NH(R_8)$ or $-N(R_8)_2$; C_2 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen or by sulfur; C_7 - C_9 phenylalkyl, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_5 - C_6 cycloalkyl; unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenyl;

R_{52} is C_1 - C_{25} alkyl, unsubstituted or substituted by $-OH$, $-OR_8$, $-NH(R_8)$ or $-N(R_8)_2$; C_2 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen or by sulfur; C_7 - C_9 phenylalkyl, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_5 - C_6 cycloalkyl; unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenyl;

R_{53} and R_{54} are each independently of the other hydrogen, hydroxy; C_1 - C_{25} alkyl, unsubstituted or substituted by $-OH$, $-OR_8$, $-NH(R_8)$ or $-N(R_8)_2$; C_2 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen or by sulfur; C_7 - C_9 phenylalkyl, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_5 - C_6 cycloalkyl; or a dendrimeric, oligomeric or polymeric C_4 - C_{100} hydrocarbon radical;

R_{55} is C_1 - C_{25} alkyl; C_2 - C_{25} alkyl interrupted by oxygen or by sulfur; C_7 - C_9 phenylalkyl, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_5 - C_6 cycloalkyl; unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted phenyl;

R_{56} is unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl-substituted C_2 - C_{12} alkylene;

M is an r -valent metal cation;

p is 0, 1 or 2;

q is 1, 2, 3, 4, 5 or 6;

r is 1, 2 or 3; and

s is 0, 1 or 2.

2. A composition according to claim 1 wherein component (b) is a compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb) and (IIc).

3. A composition according to claim 1 wherein the polyester or polyamide of component (a) is 95-99.99 % by weight and the stabilizers of component (b), in total, are 5 to 0.01 % by weight, based on the total weight of (a) and (b).

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 80 -

4. A composition according to claim 1 wherein the polyester of component (a) is poly(ethylene terephthalate) PET or poly(ethylene 2,6-naphthalene-2,6-dicarboxylate).
5. A composition according to claim 1 in which in the compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc)
 R_1 is hydrogen, C_1 - C_{25} alkyl or C_1 - C_{18} alkylene;
 R_2 is C_1 - C_{18} alkylene, phenylene or naphthylene each unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl or by fluorine; or is $-R_6-Y-R_7$;
 R_6 is $-NR_{6S}$, C_1 - C_{25} alkylenedimino or C_5 - C_{10} cycloalkylenedimino; and
 X is C_1 - C_{18} alkylene, $-O-$, $-NR_{10}-$ or $-S-$.
6. A composition according to claim 1 in which R_2 , R_3 , R_4 and R_5 are each independently hydrogen, fluorine, hydroxy or C_1 - C_{25} alkyl.
7. A composition according to claim 1 in which R_2 , R_3 , R_4 and R_5 are each hydrogen or tert-butyl.
8. A composition according to claim 1 in which the compounds of formulae (Ia)-(IVc) are selected from the group consisting of
- 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-yl-methyl-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]-propionic acid methyl ester,
 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,

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 81 -

2,6,2',6'-tetrakis(dimethylaminomethyl)-4,4'-isopropylidene-diphenol,
 1-(N-morpholino-4-yl-methyl)-2-naphthol,
 n-butyl-bis-(2-hydroxy-1-naphthylmethyl)-amine,
 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxy-benzyl-acetate,
 2,4-di-tert-butyl-6-methoxymethyl-phenol and
 2,4-bis-(n-octadecylthiomethyl)-6-methyl-phenol.

9. A mono- or multi-layered plastic container or film, stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said container or film, comprising at least one layer which comprises (a) a polyester or polyamide, and (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1.

10. A plastic container according to claim 9 which is a rigid bottle.

11. A process for preventing the formation of aldehydic contaminants during melt processing of a polyester or polyamide which comprises incorporating into said polyester or polyamide an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1.

12. A composition, stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said composition, which comprises

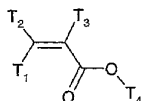
- (a) a polyester or polyamide, and
- (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1; and optionally
- (c) an effective stabilizing amount of a polymer which is poly(vinyl alcohol) or an ethylene/vinyl alcohol copolymer; and optionally
- (d) an effective stabilizing amount of a polyhydric alcohol; and optionally
- (e) an effective stabilizing amount of a polymer which is polyacrylamide, polymethacrylamide or an acrylamide or methacrylamide copolymer with at least one ethylenically unsaturated comonomer; and optionally

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 82 -

- (f) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of
- i.) hydroxylamine stabilizers,
 - ii.) substituted hydroxylamine stabilizers,
 - iii.) nitron stabilizers, and
 - iv.) amine oxide stabilizers; and optionally
- (g) an effective stabilizing amount of at least one polymer or copolymer derived from at least one 2-propenoic acid ester monomer wherein the polyhydric alcohol of (d) is of the formula $G-(OH)_a$ where a is 2 to 4000, and G is a hydrocarbyl moiety, and wherein the polymer or copolymer of component (g) is of the formula



where T_1 , T_2 and T_3 are independently hydrogen, straight or branched chain alkyl of 1 to 24 carbon atoms, cycloalkyl of 5 to 12 carbon atoms, aralkyl of 7 to 15 carbon atoms, or said alkyl, cycloalkyl or aralkyl which is further substituted by one or more $-OT_5$, $-NT_6T_7$, $-CO_2T_8$ or $-CONT_9T_{10}$ wherein T_5 , T_6 , T_7 , T_8 , T_9 , and T_{10} are independently hydrogen or straight or branched chain alkyl of 1 to 18 carbon atoms; or T_1 , T_2 , T_3 are independently a group $-CO_2T_4$, T_4 is a polyhydric alcohol substituent of the formula $-E-(OH)_a$ where a is 2 to 4000, and E is a hydrocarbylene moiety.

13. A composition according to claim 12 in which the alcohols of component (d) are selected from the group consisting of pentaerythritol, dipentaerythritol and trimethylolpropane and the compounds of component (f) are selected from the group consisting of the N,N -di(alkyl)-hydroxylamine produced by the direct oxidation of N,N -di(hydrogenated tallow)amine, O -allyl- N,N -dioctadecylhydroxylamine, N -octadecyl- α -heptadecylnitron and di(C_{18} - C_{19})alkyl methylamine oxide.

14. A composition, stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said composition, which comprises

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 83 -

- (a) a polyester or polyamide, and
- (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1, and
- (c) at least one compound selected from the group consisting of the amine compounds.

15. A composition, stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said composition, which comprises

- (a) a polyester or polyamide, and
- (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the thermal products of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1, and
- (c) at least one compound selected from the group consisting of the amine compounds.

16. A composition, stabilized against the formation of aldehydic contaminants and against yellowing during melt processing of said composition, which comprises

- (a) a polyester or polyamide, and
- (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1, and
- (c) one or more colorants selected from the group consisting of pigments and dyes.

17. A fiber, film or molded article stabilized against the formation of aldehydic contaminants during melt processing of said fiber, film or article, which comprises

- (a) a polyester or polyamide, and
- (b) an effective stabilizing amount of at least one compound selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1.

18. A process for the preparation of a stabilized polyester or polyamide that is low in the generation of aldehydes during subsequent melt processing, which process comprises preparing the polyester or polyamide from its monomer components in the presence of an effective amount of a stabilizer selected from the group consisting of the Mannich base com-

WO 03/031507

PCT/EP02/10995

- 84 -

pounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc) according to claim 1.

19. A process according to claim 18 for the preparation of a stabilized polyester that is low in the generation of aldehydes during subsequent melt processing, which process comprises reacting one or more diacids with one or more diols in an esterification process, and/or one or more diesters with one or more diols in a transesterification process in the presence of an effective amount of a stabilizer selected from the group consisting of the Mannich base compounds of formulae (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa), (IVb) and (IVc).

20. A polyester or a polyamide obtained by the process according to claim 18.

21. Use of component (b) according to claim 1 for preventing the formation of aldehydic contaminants during melt processing of a polyester or a polyamide.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
17 April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/031507 A3

- (51) International Patent Classification: C08K 5/13, C08L 67/02, 77/00, C08G 63/00
(21) International Application Number: PCT/EP02/10995
(22) International Filing Date: 1 October 2002 (01.10.2002)
(25) Filing Language: English
(26) Publication Language: English
(30) Priority Data:
60/337,944 9 October 2001 (09.10.2001) US
60/338,253 6 December 2001 (06.12.2001) US
60/400,158 1 August 2002 (01.08.2002) US
- (74) Common Representative: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).
- (81) Designated States (national): AU, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): STOLL, Klaus [DE/DE]; Am Sonnenrain 18, D-79589 Birmen (DE). TINKL, Michael [DE/DE]; Schlossweg 3c, 79639 Grenzach-Wyhlen (DE). ANDREWS, Stephen, Mark [US/US]; 5B East Lake Road, New Fairfield, CT 06812 (US). VOLDRICH, Jan [CH/CH]; St. Johannis-Ring 92, CH-4056 Basel (CH). STAMP, Melissa, B. [US/US]; 791 West Denney's Road, Dover, DE 19904 (US). REINICKER, Roger [US/US]; 202 David Drive, Hockessin, DE 19707 (US). ODORISIO, Paul, Angelo [US/US]; 319 Moore Avenue, Leonia, NJ 07605 (US). FISCHER, Walter [CH/CH]; Vogesenstrasse 77, CH-4153 Reinach (CH). MÜLLER, Daniel [CH/CH];

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BI, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
11 December 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/031507 A3

(54) Title: POLYESTER AND POLYAMIDE COMPOSITIONS OF LOW RESIDUAL ALDEHYDE CONTENT

(57) Abstract: A mixture of a polyester or a polyamide, such as poly(ethylene terephthalate) PET, and a suitable stabilizer selected from the group consisting of certain Mannich base compounds, when extrusion compounded exhibits a lower residual acetaldehyde content than does PET or polyamide alone when similarly treated. The invention pertains to any polyester or polyamide used in the manufacture of molded articles, fibers or films, for instance bottles or containers which are used to store consumer materials, for example food, beverages and water.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/10995
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/13 C08L67/02 C08L77/00 C08G63/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C08L C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01 02489 A (CIBA SC HOLDING AG) 11 January 2001 (2001-01-11) claims 1,14,15	1-4,8, 11,12, 17-21
Y	WO 99 67232 A (EVANS SAMUEL ; NESVADBA PETER (CH); CIBA SC HOLDING AG (CH); TINKL) 29 December 1999 (1999-12-29) cited in the application table 2 figure 208; table 2 claim 18	1-4,8, 11,12, 17-21
Y	US 5 648 032 A (NELSON GREGORY WAYNE ET AL) 15 July 1997 (1997-07-15) claims 1,5 column 4, line 49	1-4,8, 11,12, 17-21
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed ** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 April 2003		Date of mailing of the international search report 09/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Authorized officer Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International PCT/EP 02/10995
C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 656 221 A (SCHUMANN HEINZ-DIETER ET AL) 12 August 1997 (1997-08-12) claims 1, 12 column 5, line 60 -column 6, line 7 -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP 02/10995

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0102489 A	11-01-2001	AU 6151600 A	22-01-2001
		WO 0102489 A1	11-01-2001
		EP 1192222 A1	03-04-2002
		JP 2003504445 T	04-02-2003
		US 6191209 B1	20-02-2001
		US 2003032737 A1	13-02-2003
WO 9967232 A	29-12-1999	AU 4513699 A	10-01-2000
		BR 9911586 A	20-03-2001
		CA 2334341 A1	29-12-1999
		CN 1307570 T	08-08-2001
		WO 9967232 A2	29-12-1999
		EP 1089991 A2	11-04-2001
		JP 2002518493 T	25-06-2002
		US 2003018191 A1	23-01-2003
		US 6417358 B1	09-07-2002
US 5648032 A	15-07-1997	AT 213258 T	15-02-2002
		AU 6642596 A	26-02-1997
		BR 9609745 A	02-03-1999
		CA 2226884 A1	13-02-1997
		CN 1196737 A	21-10-1998
		DE 69619246 D1	21-03-2002
		DE 69619246 T2	14-08-2002
		EP 0842210 A1	20-05-1998
		ES 2168497 T3	16-06-2002
		JP 11510206 T	07-09-1999
		PL 324645 A1	08-06-1998
		TW 386093 B	01-04-2000
		WO 9705186 A1	13-02-1997
US 5656221 A	12-08-1997	DE 19503053 A1	08-08-1996

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
C 0 8 L 77/00 C 0 8 L 77/00

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100104385

弁理士 加藤 勉

(74)代理人 100109690

弁理士 小野塚 薫

(74)代理人 100131266

弁理士 高 昌宏

(74)代理人 100093414

弁理士 村越 祐輔

(74)代理人 100131141

弁理士 小宮 知明

(72)発明者 ストール, クラウス

ドイツ国, デー - 7 9 5 8 9 ビンゼン, アム ソンネンレイ 1 8

(72)発明者 ティンクル, ミハエル

ドイツ国, 7 9 6 3 9 グレンザッハ - ウィヘルム, スクロスウェグ 3 シー

(72)発明者 アンドリュース, スティーブ, マーク

アメリカ合衆国, コネティカット州 0 6 8 1 2, ニューフェアフィールド, イースト レイク
ロード 5 ビー

(72)発明者 ボルドリッチ, ジャン

スイス国, シーエイチ - 4 0 5 6 バーゼル, セント ヨハンス - リング 9 2

(72)発明者 スタンプ, メリッサ, ビー

アメリカ合衆国, デラウェア州 1 9 9 0 4, ドーバー, ウェスト デニーズ ロード 7 9 1

(72)発明者 レイニッカー, ロジャー

アメリカ合衆国, デラウェア州 1 9 7 0 7, ホッケシン, デビッド ドライブ 2 0 2

(72)発明者 オドリシオ, ポール, アンジェロ

アメリカ合衆国, ニュージャージー州 0 7 6 0 5, レオニア, ムーア アベニュー 3 1 9

(72)発明者 フィッシャー, ウォルター

スイス国, シーエイチ - 4 1 5 3 レイナッハ, ボゲセンシュトラッセ 7 7

(72)発明者 ミューラー, ダニエル

スイス国, シーエイチ - 4 0 5 1 バーゼル, クーケンガーセ 9

(72)発明者 ベルセロン, ナタチャ

フランス国, エフ - 6 8 1 2 0 プファスタット, リュ デル エスペランス, 7 7

(72)発明者 シモン, ディルク

ドイツ国, 6 7 1 1 2 ムッタースタッド, ビルケンシュトラッセ 1 3

F ターム(参考) 4J002 BB222 BE022 BG024 BG133 CF031 CF051 CF061 CF081 CL011 CL031

EC047 EC057 EJ026 EJ036 EL066 EN098 EN106 EN108 EU076 EU236

EV046 EV306 FD036 FD038 FD099 GF00 GG00 GG01 GG02 GK00

4J029 AA03 AB04 AC02 AE01 AE02 AE03 BA02 BA03 BA07 BD04A

BD07A BF09 CB05A CB06A CC05A CD03 JB193 JC023 JC033 JC073