

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4280944号
(P4280944)

(45) 発行日 平成21年6月17日(2009.6.17)

(24) 登録日 平成21年3月27日(2009.3.27)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10 M 159/12	(2006.01)	C 10 M 159/12
C 09 K 15/08	(2006.01)	C 09 K 15/08
C 10 N 30/08	(2006.01)	C 10 N 30:08
C 10 N 30/10	(2006.01)	C 10 N 30:10

請求項の数 1 (全 62 頁)

(21) 出願番号	特願平10-148470
(22) 出願日	平成10年5月13日(1998.5.13)
(65) 公開番号	特開平10-316986
(43) 公開日	平成10年12月2日(1998.12.2)
審査請求日	平成17年5月9日(2005.5.9)
(31) 優先権主張番号	1123/97
(32) 優先日	平成9年5月13日(1997.5.13)
(33) 優先権主張国	スイス(CH)

前置審査

(73) 特許権者	396023948 チバ ホールディング インコーポレーテ ッド C i b a H o l d i n g I n c . スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ クシュトラーセ 141
(74) 代理人	100068618 弁理士 粂 経夫
(74) 代理人	100104145 弁理士 宮崎 嘉夫
(74) 代理人	100104385 弁理士 加藤 勉
(74) 代理人	100156889 弁理士 小山 京子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】液状多機能性添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成分 a)、 b)、 c) 及び d) を反応させることにより得られる生成物であつて；成分 a) はペンタエリトリトール、チオジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエタノールアミン又はグリセリン、又はそれらの混合物であり、成分 b) はやし油脂、なたね油、ひまわり油、だいす油又はひまし油、又はそれらの混合物であり、成分 c) は3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル、3-(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)プロピオン酸メチル、又はそれらの混合物であり、成分 d) は炭素原子数 9 ないし 13 のアルキルベンゼン又は炭素原子数 12 ないし 20 のアルカン、又はそれらの混合物である生成物。
10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は低揮発性の新規の液状多官能性添加剤；有機材料好ましくは燃料、ポリマー又は潤滑剤（又は潤滑油）と上述の添加剤を含有する組成物；及び酸化的、熱的又は光誘導による分解に対して有機材料を安定化するためのそれら添加剤の使用に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

他の化合物と一緒に使用する立体障害フェノール又はそれらの反応生成物の系列からの抗

酸化剤による、特に潤滑剤又はプラスチックの安定化は、例えば下記の文献から公知である：U S - A - 3 8 3 9 2 7 8、U S - A - 4 0 3 2 5 6 2、U S - A - 4 0 5 8 5 0 2、U S - A - 4 0 9 3 5 8 7、U S - A - 4 1 3 2 7 0 2、U S - A - 5 4 7 8 8 7 5 及びE P - A - 0 6 4 4 1 9 5。

【0003】

W O 9 1 / 1 3 1 3 4 には、二次媒体中の抗酸化剤の溶解度を改善する方法が記載されている。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、成分 a)、b)、c)及びd)を反応させることにより得られる生成物であつて；

成分 a)は下式 I により表される化合物又は下式 I により表される化合物の混合物であり、

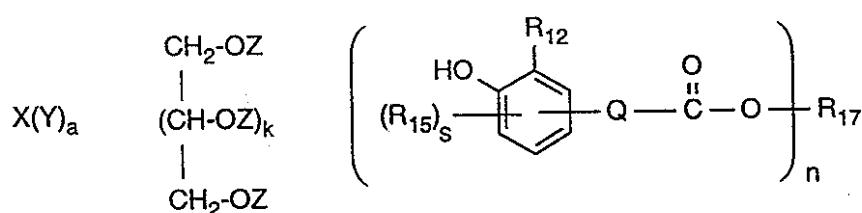
成分 b)は下式 II により表される化合物又は下式 II により表される化合物の混合物であり、

成分 c)は下式 III により表される化合物又は下式 III により表される化合物の混合物であり、そして

成分 d)は下式 IV により表される化合物又は下式 IV により表される化合物の混合物である生成物に関する：

【0005】

【化70】



(I)

(II)

(III)

A-C₈-C₈アルキル

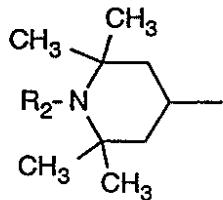
(IV)

[式中、式 I により表される化合物中、

Y は互いに独立して OH、(HOCH₂CH₂)₂N- 又は-HNR₁ を表しそして、

R₁ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基、

【化71】



炭素原子数 3 ないし 6 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、フェニル基、又は 1 ないし 3 の基 A₁ により置換されたフェニル基を表し、

基 A₁ は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、

R₂ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、O[·]、OH、NO、-CH₂CN、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 3 ないし 6 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又はフェニル環上で炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基により单-、二- 又は三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を表し、

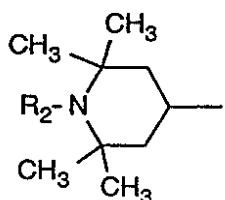
又は R₂ は更に炭素原子数 1 ないし 8 のアシル基又は HOCH₂CH₂- を表し、そして a は数 1、2、3、4 又は 6 を表し、そして

【0006】

Y が OH を表しそして a が 1 を表す場合は、

X は炭素原子数 1 ないし 45 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、-CH₂CH₂T₁(CH₂CH₂O)_bR₄ 又は

【化 72】



(式中、R₂ は上と同じに定義される) を表し、そして

T₁ は酸素原子、硫黄原子又は -N(-R₅)- を表し、

R₄ は炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル基を表し、

b は 0 ないし 10 の範囲の整数を表し、そして

R₅ は水素原子、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し、又は

【0007】

Y が OH を表しそして a が 2 を表す場合は、

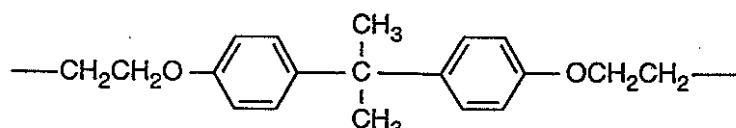
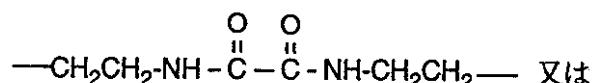
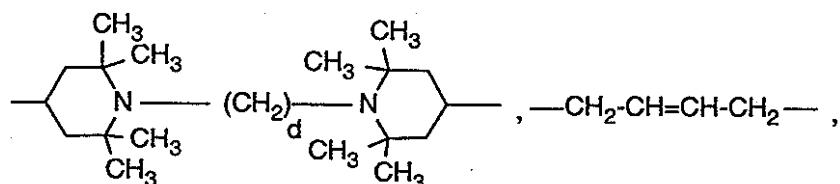
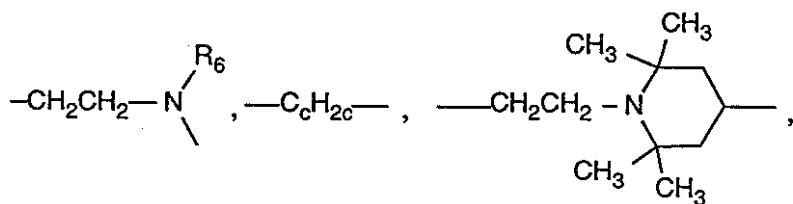
X は -CH₂CH₂T₂(CH₂CH₂O)_bCH₂CH₂- (式中、b は上と同じに定義される)、
【化 73】

10

20

30

40



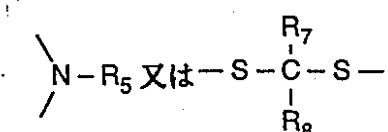
10

20

を表し、

式中、 T_2 は酸素原子、 硫黄原子、

【化 7 4】



30

を表し、 そして R_5 は上と同じに定義され、

R^6 は水素原子、 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し、

c は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、

d は 2 ないし 6 の範囲の整数を表しそして

R_7 と R_8 は互いに独立して水素原子、 炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表すか、 又は R_7 と R_8 はそれらが結合している炭素原子と一緒にになって炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキリデン環を形成し、 又は

【0 0 0 8】

a が 3 を表す場合は、

40

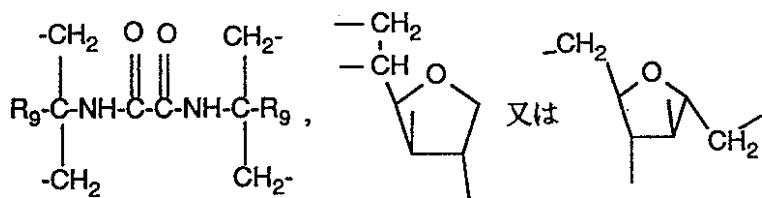
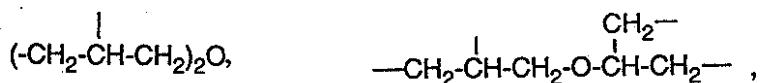
X は炭素原子数 3 ないし 10 のアルカントリイル基又は $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-})_3$

を表し、 又は

Y が OH を表しそして a が 4 を表す場合は、

X は炭素原子数 4 ないし 10 のアルカンテトライル基、

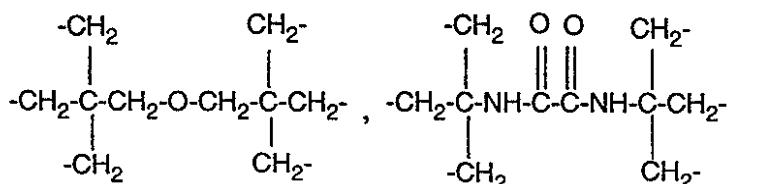
【化 7 5】



10

(式中、 R_9 は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表す) を表し、又は
Y が OH を表しそして a が 6 を表す場合は、
X は、

【化 7 6】



20

又は炭素原子数 6 ないし 10 のアルカンヘキサイル基を表し、又は

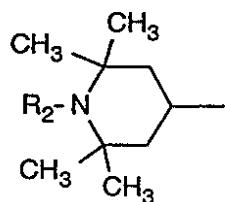
【 0 0 0 9 】

Y が H N R₁ を表しそして a が 1 を表す場合は、

X は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、フェニル基、

30

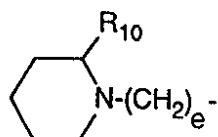
【化 7 7】



40

(式中、 R_2 は上と同じに定義される)を表すか又は X は更に

【化 7 8】



(式中、 R_{10} は水素原子又はメチル基を表しそして

50

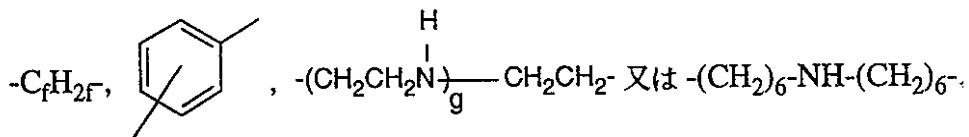
e は 2 又は 3 を表す) を表すか又は R_1 と一緒に X は式 $-CH_2CH_2CH_2CH_2$
 $CH_2CH_2CH_2$ - 又は $-CH_2CH_2OCH_2CH_2$ - の基を表し、又は

【0010】

Y が $-HNR_1$ を表しそして a が 2 を表す場合は、

X は

【化79】



10

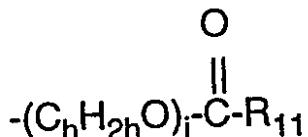
(式中、f は 2 ないし 10 の範囲の整数を表しそして
g は 1 ないし 6 の範囲の整数を表す) を表し、そして

【0011】

そして式IIにより表される化合物中、

Z は水素原子又は式

【化80】



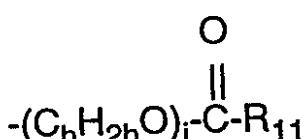
20

の基を表しそして

k は 0 ないし 6 の整数を表し、そして

式IIにより表される化合物が

【化81】



30

により表される基を持つことを条件として、

h は 2 又は 3 を表し、

i は 0 ないし 12 の整数を表しそして

R_{11} は炭素原子数 8 ないし 30 のアルキル基、炭素原子数 8 ないし 30 のアルケニル基 (これらの基は直鎖状又は分枝状であってよく、その鎖は 3 より多い二重結合を上記鎖上の所望の位置に持つことがない)、炭素原子数 8 ないし 30 のヒドロキシアルキル基又は炭素原子数 8 ないし 30 のヒドロキシアルケニル基 (そのアルキル鎖とアルケニル鎖は直鎖状又は分枝状であってよく、その鎖は少なくとも一つのヒドロキシル官能を上記鎖上の所望の位置に持つことができる) を表し ;

【0012】

式IIIにより表される化合物中、

R_{12} は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基、フェニル基又は炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表し、

R_{15} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシク

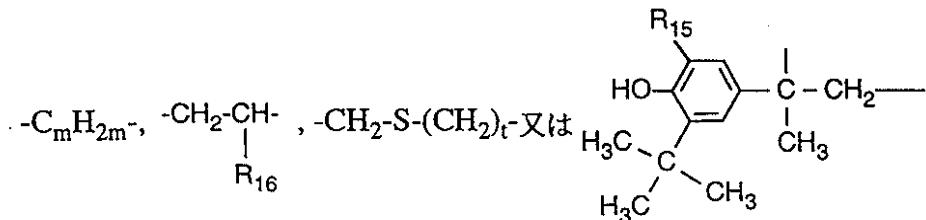
40

50

ロアルキル基、フェニル基又は炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表し、
 s は 0、1 又は 2 を表し、

Q は

【化 8 2】



10

(式中、R₁₅ は上と同じに定義され、

m は 0 ないし 3 の範囲の整数を表し、

R₁₆ は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表し、

t は 1 または 2 を表し、そして

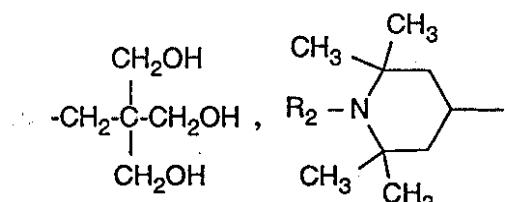
n は 1 ないし 6 の範囲の整数を表す) を表し、

n が 1 を表す場合は、

R₁₇ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 5 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 1 2 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルケニル基、ヘキソースの一価の基、ヘキシトールの一価の基、

20

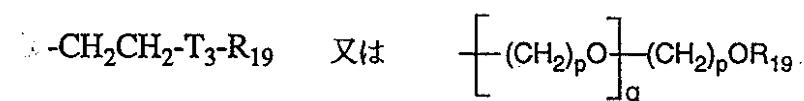
【化 8 3】



30

(式中、R₂ は上と同じに定義される) を表すか、又は更に R₁₇ は

【化 8 4】

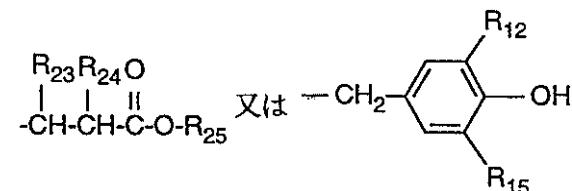


40

(式中、T₃ は酸素原子、硫黄原子又は -N(-R₂₂)- を表し、

R₁₉ は、

【化 8 5】



(式中、R₁₂ と R₁₅ は上と同じに定義される) を表すか、又は

50

R_{19} は更に水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 4 のアルキル基、フェニル基、炭素原子数 5 ないし 1 2 のシクロアルキル基又は $-C H_2-C(=O)-O-R_{25}$ を表し、

p は 2 ないし 4 の範囲の整数を表し、

q は 2 ないし 2 0 の範囲の整数を表し、

R_{22} は炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基、フェニル基又は 1 ないし 3 の基 A_1 (基 A_1 は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メトキシ基又はエトキシ基を表す) により置換されたフェニル基を表すか、又は R_{22} は更に炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表し、

R_{23} と R_{24} は、 R_{23} と R_{24} が同時にメチル基でないことを条件として、互いに独立して水素原子又はメチル基を表し、

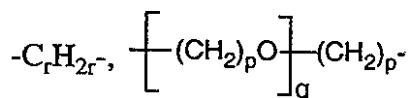
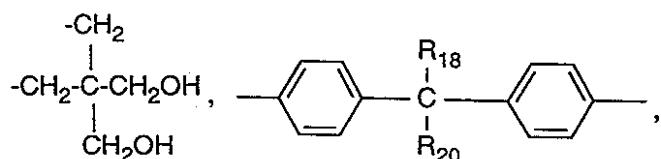
R_{25} は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 2 4 のアルキル基を表し、又は

【 0 0 1 3 】

n が 2 を表す場合は、

R_{17} はヘキソースの二価の基、ヘキシトールの二価の基、

【 化 8 6 】



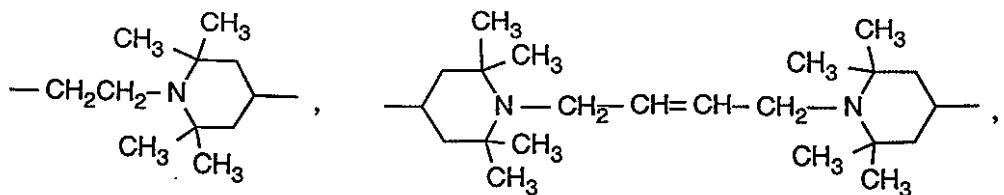
(式中、 p と q は上と同じに定義される) 、

【 化 8 7 】

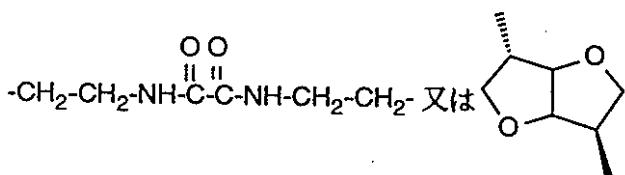
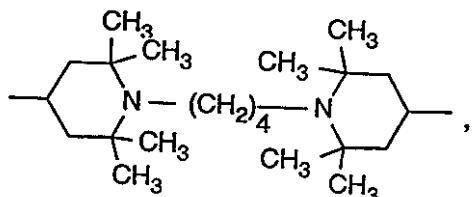
10

20

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-T}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2-$,



10



20

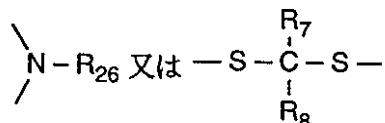
を表し、

R_{18} と R_{20} は互いに独立して水素原子又は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表すか又は R_{18} と R_{20} は一緒になって基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を表し、

r は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、

T_4 は硫黄原子、

【化 8 8】

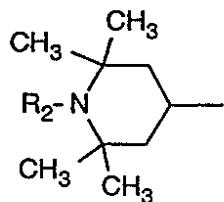


(式中、 R_7 と R_8 は上と同じに定義され、そして

R_{26} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、フェニル基又は 1 ないし 3 の基 A_1 (基 A_1 は上述の式 I 中と同じに定義される) により置換されたフェニル基を表すか、又は R_{26} は更に炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基又は

【化 8 9】

40



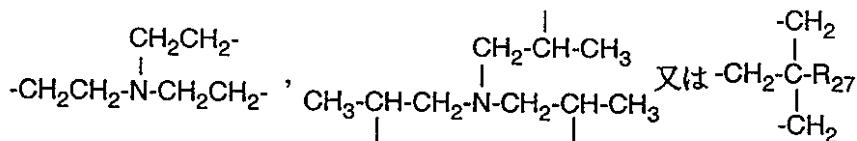
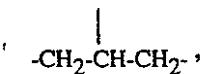
(式中、R₂ は上と同じに定義される)を表し、又は

【0014】

n が 3 を表す場合は、

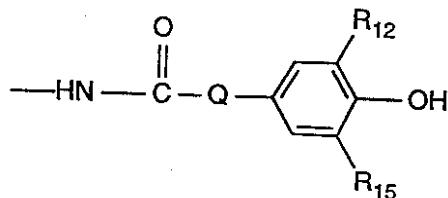
R₁₇ はヘキソースの三価の基、ヘキシトールの三価の基、

【化90】



R₂₇ は水素原子、-CH₂OH、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルアミド基又は

【化91】



(式中、Q、R₁₂ と R₁₅ は上と同じに定義される)を表し、又は

【0015】

n が 4 を表す場合は、

R₁₇ はヘキソースの四価の基、ヘキシトールの四価の基、炭素原子数 4 ないし 10 のアルカンテトライル基、

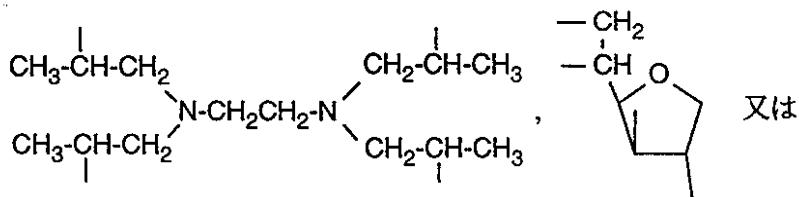
【化92】

10

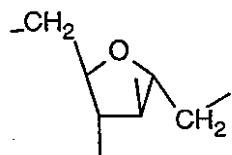
20

30

40



又は



10

を表し、又は

【0016】

nが5を表す場合は、

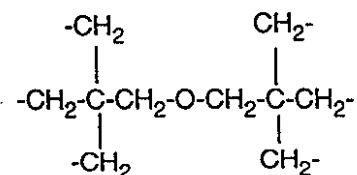
R₁₇はヘキソースの五価の基又はヘキシトールの五価の基を表し、又は

nが6を表す場合は、

R₁₇はヘキシトールの六価の基又は

【化93】

20



を表し、そして

30

式IVにより表される化合物中、

A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す。】。

【0017】

【発明の実施の形態】

低揮発性を持つ本発明の液状生成物は、有機材料例えば燃料、ポリマー又は油の、そして酸化的、熱的又は光誘導分解に対する非常に優れた安定化により識別される。

【0018】

4 5個より多くないC原子を持つアルキル基は、分枝しているまたは分枝していない基であって、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、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、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、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基又はペントアコシル基である。R₁、R₄とR₁₆の好ましい意味の一つは、例えば炭素原子数1ないし4のアルキル基であり、R₂のそれはメチル基であり、R₁₁のそれは炭素原子数1ないし20のアルキル基であり、R₁₂とR₁₅のそれは炭素原子数1ないし20のアルキル基であり、R₁₃のそれは炭素原子数1ないし10のアルキル基であり、R₁₄のそれは炭素原子数1ないし5のアルキル基である。

40

50

し 4 のアルキル基、特に *tert* - ブチル基であり、 R_{17} のそれは炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基である。

【 0019 】

12 より多くない C 原子を持つシクロアルキル基は例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基又はシクロドデシル基である。 R_1 、 R_{11} 、 R_{12} と R_{15} の好ましい意味の一つは炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基である。シクロヘキシル基が特に好ましい。

【 0020 】

未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基により置換された炭素原子数 5 ないし 12 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、*tert* - ブチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基又はシクロオクチル基である。炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基が好ましく、特にシクロヘキシル基と *tert* - ブチルシクロヘキシル基が好ましい。

【 0021 】

30 より多くない C 原子を持つアルケニル基は、例えばビニル基、プロペニル基、イソブロペニル基、2 - ブテニル基、3 - ブテニル基、イソブテニル基、2 - ペンテニル基、n - ペンタ - 2 , 4 - ジエニル基、3 - メチル - 2 - ブテニル基、n - 2 - オクテニル基、n - 2 - ドデセニル基、イソドデセニル基、オレイル基、n - 2 - オクタデセニル基及び n - 4 - オクタデセニル基である。 R_1 、 R_2 と X が炭素原子数 3 ないし 6 のアルケニル基である場合は、窒素原子に結合している C 原子は飽和しているのが有利である。

【 0022 】

ヒドロキシル基で置換された炭素原子数 8 ないし 30 のアルキル基は、分枝しているか又は分枝していない基であって好ましくは 1 ないし 3 の、特に 1 ないし 2 の OH 基を含んでいる：例えば 8 - ヒドロキシオクチル基、7 - ヒドロキシオクチル基、6 - ヒドロキシオクチル基、5 - ヒドロキシオクチル基、4 - ヒドロキシオクチル基、3 - ヒドロキシオクチル基、2 - ヒドロキシオクチル基、9 - ヒドロキシノニル基、10 - ヒドロキシデシル基、11 - ヒドロキシウンデシル基、12 - ヒドロキシドデシル基、13 - ヒドロキシトリデシル基、14 - ヒドロキシテトラデシル基、15 - ヒドロキシペンタデシル基、16 - ヒドロキシヘキサデシル基、17 - ヒドロキシヘプタデシル基、18 - ヒドロキシオクタデシル基、20 - ヒドロキシエイコシル基又は 22 - ヒドロキシドコシル基である。 R_{11} の好ましい定義は、ヒドロキシル基で置換された炭素原子数 8 ないし 20 のアルキル基、特にヒドロキシル基で置換された炭素原子数 8 ないし 12 のアルキル基である。

【 0023 】

ヒドロキシル基で置換された炭素原子数 8 ないし 30 のアルケニル基は、分枝しているか又は分枝していない基であって好ましくは 1 ないし 3 の、特に 1 ないし 2 の OH 基を含んでいる：例えば 8 - ヒドロキシオクテン - 2 - イル基、7 - ヒドロキシオクテン - 2 - イル基、6 - ヒドロキシオクテン - 2 - イル基、5 - ヒドロキシオクテン - 2 - イル基、4 - ヒドロキシオクテン - 2 - イル基、3 - ヒドロキシオクテン - 4 - イル基、2 - ヒドロキシオクテン - 4 - イル基、9 - ヒドロキシノネン - 2 - イル基、10 - ヒドロキシデセン - 2 - イル基、11 - ヒドロキシウンデセン - 2 - イル基、12 - ヒドロキシドセン - 2 - イル基、13 - ヒドロキシトリデセン - 2 - イル基、14 - ヒドロキシテトラデセン - 2 - イル基、15 - ヒドロキシペンタデセン - 2 - イル基、16 - ヒドロキシヘキサデセン - 2 - イル基、17 - ヒドロキシヘプタデセン - 2 - イル基、18 - ヒドロキシオクタデセン - 2 - イル基、20 - ヒドロキシエイコセン - 2 - イル基又は 22 - ヒドロキシドコセン - 2 - イル基である。 R_{11} の好ましい定義は、ヒドロキシル基で置換された炭素原子数 8 ないし 20 のアルケニル基、特にヒドロキシル基で置換された炭素原子数 8 ないし 12 のアルケニル基である。

【 0024 】

炭素原子数 2 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

10

20

30

40

50

基、 $\text{---}\text{A}_1\text{---}$ ジメチルベンジル基又は2-フェニルエチル基である。ベンジル基が好ましい。

【0025】

1ないし3の基 A_1 により置換されているフェニル基の例は、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、2-メチル-4-tert-ブチルフェニル基、2-エチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,6-ジエチル-4-メチルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、p-ノニルフェニル基、o-、m-又はp-クロロフェニル基、2,3-ジクロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,6-ジクロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、2,4,5-トリクロロフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、o-、m-又はp-ヒドロキシフェニル基、o-、m-又はp-メトキシフェニル基、o-又はp-エトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、2,5-ジメトキシフェニル基、2,5-ジエトキシフェニル基、o-、m-又はp-メトキシカルボニル基、2-クロロ-6-メチルフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基、3-クロロ-2-メチルフェニル基、3-クロロ-4-メチルフェニル基、4-クロロ-2-メチルフェニル基、5-クロロ-2-メチルフェニル基、2,6-ジクロロ-3-メチルフェニル基、2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル基、3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル基、2-メトキシ-5-メチルフェニル基、4-メトキシ-2-メチルフェニル基、3-クロロ-4-メトキシフェニル基、3-クロロ-6-メトキシフェニル基、3-クロロ-4,6-ジメトキシフェニル基及び4-クロロ-2,5-ジメトキシフェニル基である。好ましいのは、1又は2の、特に1の基 A_1 により置換されており、 A_1 が特にアルキル基である場合である。

【0026】

好ましくは1ないし3の、特に1又は2のアルキル基を持ちそして炭素原子数1ないし18のアルキル基により置換されているフェニル基は、例えば、o-、m-又はp-メチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2-エチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基又はドデシルフェニル基である。炭素原子数1ないし12のアルキル基により置換されているフェニル基は好ましく、特に好ましいのは炭素原子数4ないし8のアルキル基により置換されているフェニル基である。

【0027】

炭素原子数5ないし12のシクロアルキリデン環は、例えばシクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基、シクロオクチリデン基又はシクロノニリデンである。シクロヘキシリデン基が好ましい。

【0028】

炭素原子数1ないし18のアルコキシ基は、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、ペントキシ基、イソペントキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、デシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基又はオクタデシルオキシ基である。 R_2 の好ましい意味の一つは、炭素原子数6ないし12のアルコキシ基である。ヘプトキシ基とオクトキシ基が特に好ましい。

【0029】

炭素原子数5ないし12のシクロアルコキシ基は、例えば、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基、シクロヘプトキシ基、シクロオクトキシ基、シクロデシルオキシ基又はシクロドデシルオキシ基である。 R_2 の好ましい意味の一つは炭素原子数5ないし8のシク

10

20

30

40

50

ロアルコキシ基である。シクロペントキシ基とシクロヘキソキシ基が特に好ましい。

【0030】

フェニル環上が炭素原子数1ないし4のアルキル基により单-、二-又は三置換されている炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基の例は、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基又はtert-ブチルベンジル基である。

【0031】

炭素原子数1ないし8のアシル基は、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサキイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基、アクリロイル基又はクロトニル基である。

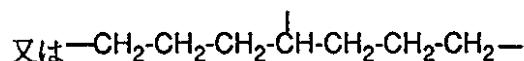
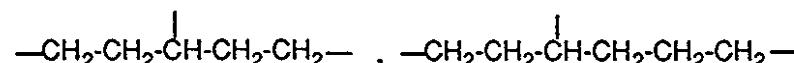
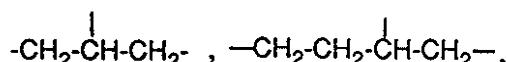
【0032】

炭素原子数1ないし8のアルカノイル基、炭素原子数3ないし8のアルケノイル基又はベンゾイル基、特にアセチル基が好ましい。

【0033】

炭素原子数3ないし10のアルカントリイル基は、例えば、

【化94】

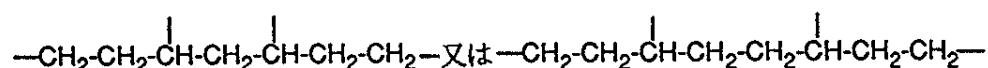
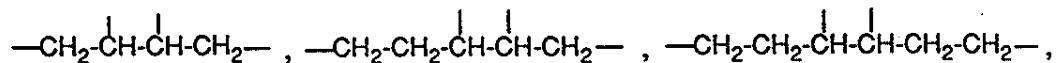
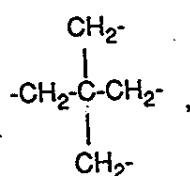


である。グリセリル基が好ましい。

【0034】

炭素原子数4ないし10のアルカンテトライル基は、例えば、

【化95】



である。ペンタエリトリル基が好ましい。

【0035】

炭素原子数6ないし10のアルカンテトライル基は、例えば、

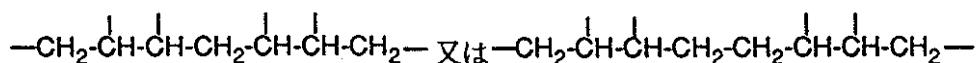
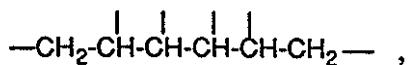
【化96】

10

20

30

40

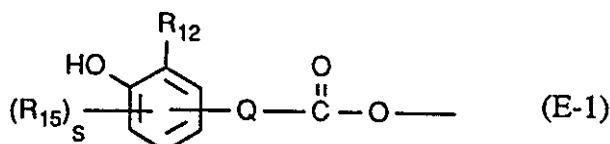


である。

【0036】

$n = 1$ ないし 6 である場合の R_{17} がヘキソースの n 値の基である場合、この基は例えば、アロース、アルトロース、グクコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース又はタロースから誘導される：即ち、式IIIの相当する化合物を得るために、1、2、3、4、5 又は 6 の -OH 基がエステル基 E - 1

【化97】

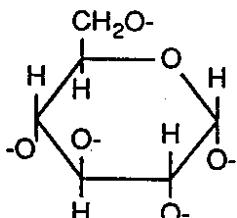


10

20

(式中、 R_{12} 、 R_{15} 、 S と Q は上と同じに定義される) により置換されなければならない。例えば $n = 5$ である場合の R_{17} は基

【化98】



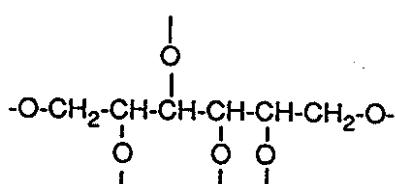
30

であり得る。

【0037】

R_{17} がヘキシトールの n 値の基である場合、式IIIの相当する化合物は、-OH 基を上述のエステル基 E - 1 により置換することにより得られる。ヘキシトールの 6 値の基としての R_{17} は、例えば、

【化99】



40

であり得る。この基は D - ソルビトールから誘導される。

【0038】

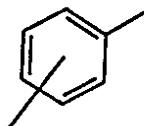
炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルアミド基は、例えば、 $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 CH_3CH

50

$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}-\text{NH}-$ 又は $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{CO}-\text{NH}-$ である。

【0039】

【化100】



10

は、フェニル環が、o-、m- 又はp- 置換され得ることを意味する。

【0040】

4成分a)、b)、c)とd)は、本発明の生成物を得るために、互いにどのような順序で反応させてもよい。

【0041】

好ましくは、成分a)、b)、c)とd)を初めに導入しそして同時に反応させる。

【0042】

とはいいうものの、成分d)を、a)とb)、b)とc)又はa)とc)の反応混合物に添加し、次いで未添加の第4成分を反応させることもできる。

20

【0043】

特に好ましい実施態様は、3成分a)、b)とc)の反応の後の成分d)の添加である。

【0044】

反応は、触媒の存在下で実施するのが有利である。適当な触媒はルイス酸又は塩基である。

【0045】

適当な塩基は、水素化金属、アルキル化金属、アリール化金属、金属水酸化物、金属アルコレート、金属フェノレート、金属アミド又は金属カルボキシレートである。

【0046】

好ましい水素化金属の例は、水素化リチウム、水素化ナトリウム又は水素化カリウムである。

30

【0047】

好ましいアルキル化金属の例は、ブチルリチウム又はメチルリチウムである。

【0048】

好ましいアリール化金属の例は、フェニルリチウムである。

【0049】

好ましい金属水酸化物の例は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム又は水酸化アルミニウムである。

【0050】

40

特に好ましい金属水酸化物の例は、水酸化カリウムである。

【0051】

好ましい金属アルコレートの例は、リチウムメタノレート、ナトリウムメタノーレート、ナトリウムエタノレート、カリウムメタノレート、カリウムエタノレート、ナトリウムイソプロピレート又はカリウムtert-ブチレートである。これらは純粋な状態で又は溶液として使用できる。

【0052】

特に好ましい金属アルコレートは、リチウムメタノレートである。

【0053】

好ましい金属フェノレートの例は、ナトリウムフェノレート又はカリウムフェノレートで

50

ある。

【0054】

好ましい金属アミドの例はナトリウムアミド又はリチウムアミドである。

【0055】

好ましい金属カルボキシレートの例は、酢酸カルシウム又はサリチル酸カルシウムである。

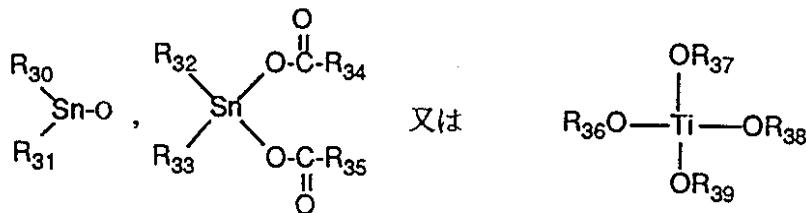
【0056】

特に好ましい金属カルボキシレートの例は、過塩基性サリチル酸カルシウムである。

【0057】

適当なルイス酸の例は、

【化101】



(式中、R₃₀、R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆、R₃₇、R₃₈及びR₃₉は互いに独立して、例えば炭素原子数1ないし18のアルキル基又はフェニル基である。炭素原子数1ないし8のアルキル基が好ましい。)特に好ましいルイス酸触媒はジブチル錫オキシドである。

【0058】

2段階の反応形式では、異なる触媒を使用することも可能である。

【0059】

触媒は、成分a)、b)、c)そして、使用される場合のd)に、成分a)、b)とc)の重量の合計に基づいて、例えば1000重量部当たり0.03ないし20部の量で、好ましくは1000重量部当たり0.1ないし10部の量で添加される。特に好ましいのは、1000重量部当たり1ないし10部のSAP(登録商標)の添加である。

【0060】

反応は、担体上に吸着されそして下記の式VII

M_vA_n (VII)

[式中、

MはLi、Na、K、RbまたはCsを表し、

vはA_nの原子価を表し、そして

A_nはフッ化物、水酸化物、リン酸塩、ギ酸塩、酢酸塩(概して、カルボキシレート)の陰イオン側の基、またはOR₄₀(R₄₀は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表す)またはフェノレート基を表す。)のアルカリ金属化合物を活性物質として含有し；そして担体として、10重量%の水性懸濁液中測定されて10より大きいpH値を持ちそしてそしてアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、アルミニン酸塩またはケイ酸塩の系列からの1種以上の物質から選択されたアルカリ性の物質を含む触媒の存在下でも実施され得る。

す。】

【0061】

言及したアルカリ土類金属化合物からの担体物質は水和物型又は無水物型で存在してもよい；水和物型が好ましい。

【0062】

好ましく支持された触媒は、支持体(担体)としてアルカリ土類金属Mg、Ca、SrとBaまたはそれらの混合物の酸化物、水酸化物、アルミニン酸塩またはケイ酸塩を含む。

【0063】

10

20

30

40

50

特に好ましい担体は、化合物 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 、 CaO 、 $Ca(OH)_2$ 、 BaO 、 $Ba(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 、焼成ドロマイト $MgO \cdot CaO$ 、焼成および水和ドロマイト $MgCa(OH)_4$ 、焼成バリトカルルサイト $BaO \cdot CaO$ 、焼成および水和バリトカルサイト $BaCa(OH)_4$ 、尖晶石 $MgAl_2O_4$ 、 $MgAl_2O_4 \cdot nH_2O$ 、 $CaAl_2O_4$ 、 $CaAl_2O_4 \cdot nH_2O$ 、ハイドロカルマイト ($hydrocalumite$) $2Ca(OH)_2 \cdot Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ 、 Ca_2SiO_4 、ヒレブランダイト $Ca_2SiO_4 \cdot nH_2O$ 、ホスカガイト ($forskagite$)、およびそれらの混合物である。

【0064】

支持物質として、好ましくは CaO 、 MgO 又はそれらの混合物であり、例えばドロマイト $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ を焼成することにより製造される。 10

【0065】

担体物質は好ましくは実質的に鉄を含まない；即ち、鉄含量は、その化合物の形態を含めて、好ましくは 10 ppm を超えてはならない。全体として、担体物質は、他の金属、例えば銅、鉛および他の重金属に関して、高純度であるべきである。銅含量は好ましくは 10 ppm 以下であるべきであり、同様に重金属含量のあるべき量として、例えば、鉛含量は例えば 10 ppm 以下であるべきであり、総量（全ての重金属）は、例えば、 40 ppm 以下であるべきである。

【0066】

同様にして、担体物質は好ましくは、炭酸塩群を実質的に含まない。 0.1 重量\% 以下の炭酸塩含量は好ましいと見做される。酸素転移アニオン、例えば MnO_4^- 、 CrO_4^- 、 AsO_4^{3-} および NO_3^- は好ましくはそれぞれ最大範囲 100 ppm 、好ましくは全体では最大範囲 200 ppm までで存在するべきである。活性酸素は好ましくは 100 ppm を超えるべきではない。強酸性アニオン、例えば SO_4^{2-} または Cl^- は好ましくはそれぞれ最大範囲 500 ppm までで、全体では最大範囲 1000 ppm までで存在するべきである。 20

【0067】

好ましい支持された触媒は、活性物質としてアルカリ金属 Na 、 K 、 Rb または Cs の水酸化物またはフッ化物を含む支持された触媒である。

【0068】

好ましい活性物質は KOH 、 KF 、 $NaOH$ 、 NaF および CsF であり、 KOH および KF が特に好ましい。 30

【0069】

活性物質の比率は、無水担体を基準にして算数的に例えば 0.15 ないし 30 重量\% である。そのパーセントは相当するアルカリ金属イオンだけに数学的に関係し、即ち、各々の陰イオンを計算に入れないのに対し、担体についての数値は全体としての担体に関する。

【0070】

下記の各々の場合、アルカリ金属イオンと無水担体を基準にして、好ましくは 0.15 ないし 10 重量\% の活性物質があり、そして好ましい実施態様では 1 ないし 10 重量\% の活性物質がある。 40

【0071】

成分 a)、b) と c) の反応は、例えば下記の溶媒としての成分 d) 中で実施されてもよい：Norpar (登録商標) EX 15 又は Exxsol (登録商標) D-110 (EXXON 社から) 又は Marlican (登録商標) (HUELS AG) からの直鎖アルキルベンゼン。成分 a)、b) と c) の反応は、溶媒無しに実施するのが好ましい。次いで、溶媒と成分 d)、例えば Norpar (登録商標) EX 15 又は Exxsol (登録商標) D-110 を添加する。

【0072】

反応温度は例えば 120 と 250 の間である。反応は 150 ないし 200 の温度範囲内で実施するのが好ましく、 160 ないし 190 の範囲が特に好ましい。 50

【0073】

成分 a)、 b) と c) が市販されていない場合は、それらは既知の方法により又はそれと同様にして製造され得る。式III により表される化合物のための可能な製造方法は、例えば下記の刊行物に見出される： G B - A - 0 9 9 6 5 0 2 、 U S - A - 3 3 3 0 8 5 9 、 U S - A - 3 9 4 4 5 9 4 、 U S - A - 4 5 9 3 0 5 7 、 E P - A - 0 1 5 4 5 1 8 又は U S - A - 3 9 6 0 9 2 8 。

【0074】

式III により表される化合物中では、 s は好ましくは数 1 又は 2 を表す。

【0075】

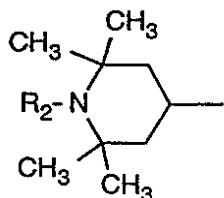
本発明は、好ましくは下記の生成物に関する：

10

式I により表される化合物中、

Y は互いに独立して OH 、 (H O C H _ 2 C H _ 2) _ 2 N - 又は - H N R _ 1 を表しそして、 R _ 1 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、

【化102】



20

、炭素原子数 3 ないし 6 のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、 R _ 2 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、 OH 、 - C H _ 2 C N 、炭素原子数 6 ないし 12 のアルコキシ基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルコキシ基、アリル基、ベンジル基、アセチル基又は H O C H _ 2 C H _ 2 - を表し、そして

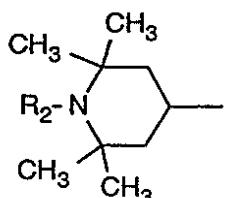
a は数 1 、 2 、 3 、 4 又は 6 を表し、そして

Y が OH を表しそして a が 1 を表す場合は、

30

X は炭素原子数 1 ないし 30 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、 - C H _ 2 C H _ 2 T _ 1 (C H _ 2 C H _ 2 O) _ b R _ 4 又は

【化103】



40

(式中、 R _ 2 は上と同じに定義される) を表し、そして

T _ 1 は酸素原子、硫黄原子又は - N (- R _ 5) - を表し、

R _ 4 は炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基を表し、

b は 0 ないし 10 の範囲の整数を表し、そして

R _ 5 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基又はフェニル基を表し、又は

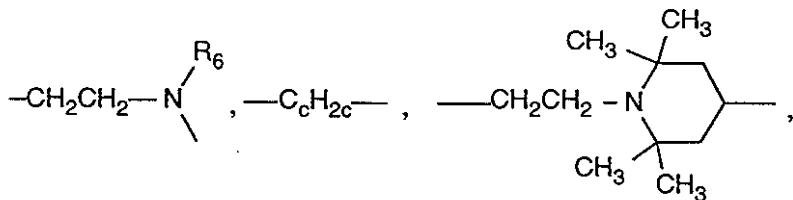
【0076】

Y が OH を表しそして a が 2 を表す場合は、

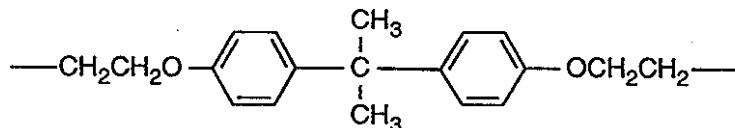
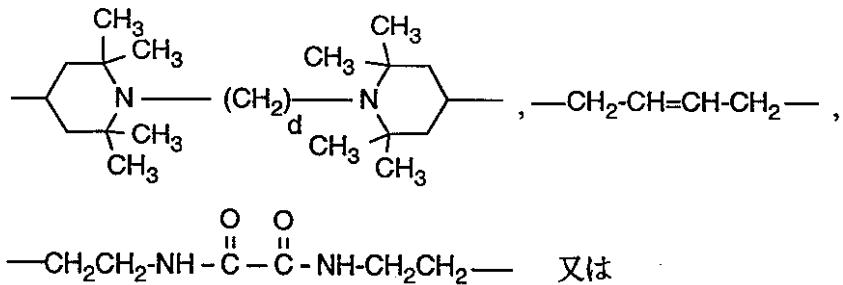
50

X は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (式中、b は上と同じに定義される)

【化 104】



10

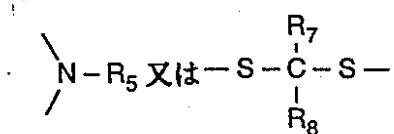


20

を表し、

式中、 T_2 は酸素原子、硫黄原子、

【化 105】



30

を表し、そして R_5 は上と同じに定義され、

R^6 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基又はフェニル基を表し、

c は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、

d は 2 ないし 6 の範囲の整数を表しそして

R_7 と R_8 は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基又はフェニル基を表すか、又は R_7 と R_8 はそれらが結合している炭素原子と一緒にになって炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキリデン環を表し、又は

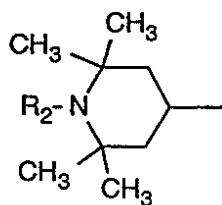
40

【0077】

Y が $-\text{HNR}_1$ を表しそして a が 1 を表す場合は、

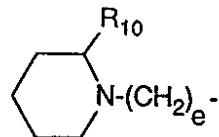
X が炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、

【化 106】



(式中、R₂は上と同じに定義される)を表し、又はXは更に
【化107】

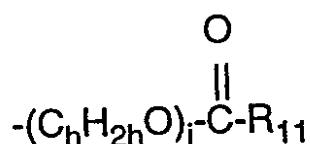
10



(式中、R₁₀は水素原子又はメチル基を表しそして
eは2又は3を表す)を表し、又はR₁と一緒にXは式-C₂H₂C₂H₂C₂H₂
C₂H₂C₂H₂-又は-C₂H₂C₂H₂OCH₂C₂H₂-の基を表し、そして
【0078】

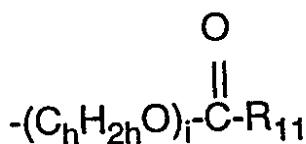
20

そして式IIにより表される化合物中、
Zは水素原子又は式
【化108】



30

の基を表しそして
kは0ないし4の整数を表し、そして
式IIにより表される化合物が
【化109】



40

により表される基を持つことを条件として、
hは2又は3を表し、
iは0ないし6の整数を表しそして
R₁₁は炭素原子数8ないし20のアルキル基、炭素原子数8ないし30のアルケニル基(これらの基は直鎖状又は分枝状であってよく、その鎖は3より多い二重結合を上記鎖上の所望の位置に持つことがない)、炭素原子数8ないし20のヒドロキシアルキル基又は炭素原子数8ないし20のヒドロキシアルケニル基(そのアルキル鎖とアルケニル鎖は直鎖

50

状又は分枝状であってよく、その鎖は少なくとも一つのヒドロキシル官能を上記鎖上の所望の位置に持つことができる)を表し;

【0079】

式IIIにより表される化合物中、

R_{12} は炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表し、

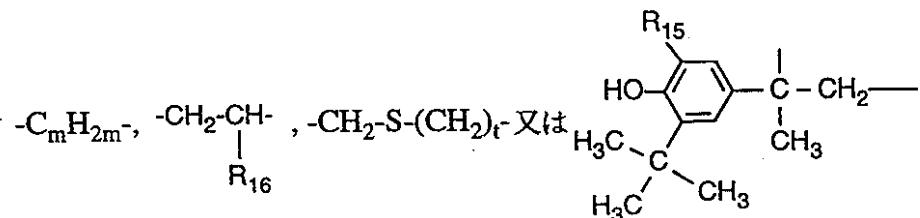
R_{15} は水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表し、

s は0、1又は2を表し、

Q は

10

【化110】



(式中、 R_{15} は上と同じに定義され、

m は0ないし3の範囲の整数を表し、

20

R_{16} は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、

t は1または2を表し、そして

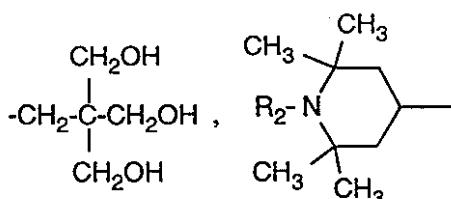
n は1ないし6の範囲の整数を表す)を表し、

【0080】

n が1を表す場合は、

R_{17} は水素原子、炭素原子数1ないし30のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、ヘキソースの一価の基、ヘキシトールの一価の基、

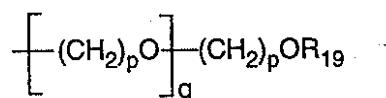
【化111】



(式中、 R_2 は上と同じに定義される)を表すか、又は更に R_{17} は

【化112】

$-CH_2-CH_2-T_3-R_{19}$ 又は



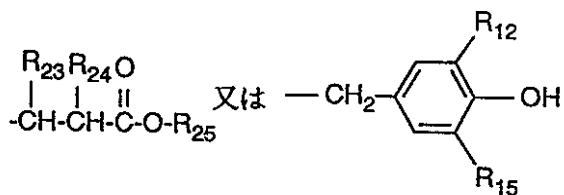
30

(式中、 T_3 は酸素原子、硫黄原子又は $-N(-R_{22})-$ を表し、

R_{19} は、

【化113】

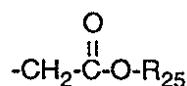
40



(式中、R₁₂とR₁₅は上と同じに定義される)を表すか、又は

R₁₉は更に水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、フェニル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基又は

【化114】



を表し、

pは2ないし4の範囲の整数を表し、

qは2ないし20の範囲の整数を表し、

R₂₂は炭素原子数1ないし10のアルキル基、フェニル基又は炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基を表し、

R₂₃とR₂₄は、R₂₃とR₂₄が同時にメチル基でないことを条件として、互いに独立して水素原子又はメチル基を表し、

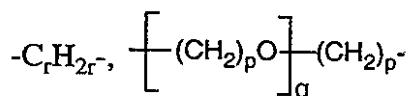
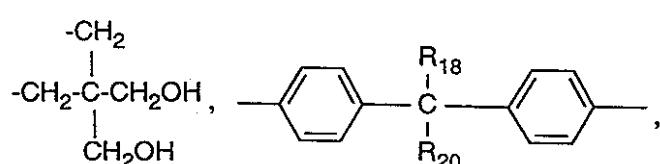
R₂₅は水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表し、又は

【0081】

nが2を表す場合は、

R₁₇はヘキソースの二価の基、ヘキシトールの二価の基、

【化115】



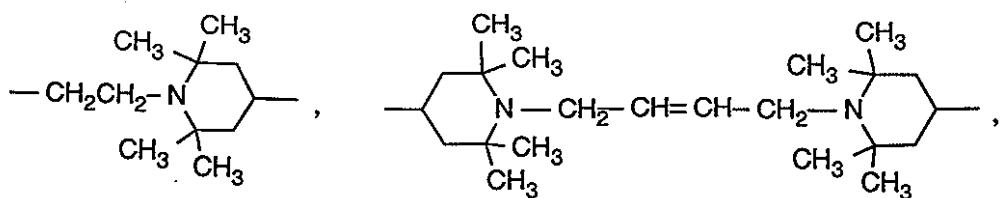
30

(式中、pとqは上と同じに定義される)、

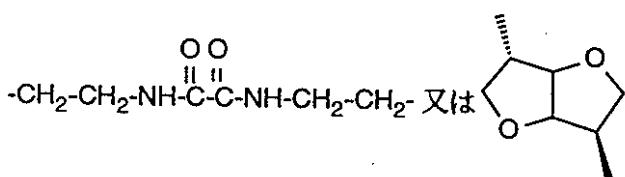
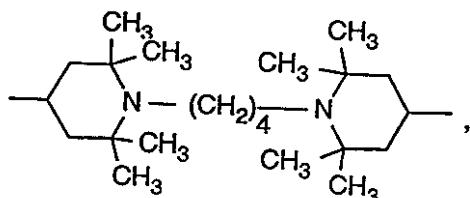
【化116】

40

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-T}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2-$,



10



20

を表し、

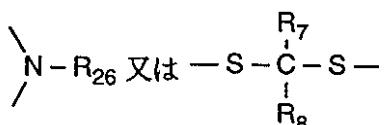
R_{18} と R_{20} は互いに独立して水素原子又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表すか又は R_{18} と R_{20} は一緒になって基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を表し、

r は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、

30

T_4 は硫黄原子、

【化 117】

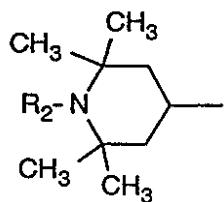


(式中、 R_7 と R_8 は上と同じに定義され、そして

40

R_{26} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、フェニル基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基又は

【化 118】



(式中、R₂ は上と同じに定義される)を表す生成物。

【0082】

10

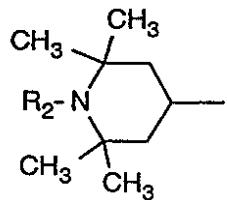
本発明は、特に下記の生成物に関する：

式Iにより表される化合物中、

Yは互いに独立してOH、(HOCH₂CH₂)₂N-、-HNR₁を表しそして、

R₁は水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基又は

【化119】



20

を表し、

R₂は水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、OH、アリル基、ベンジル基、アセチル基又はHOCH₂CH₂-を表し、そして

aは数1、2、3、4又は6を表し、そして

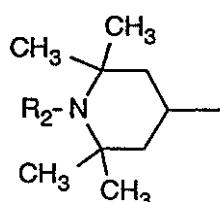
YがOHを表しそしてaが1を表す場合は、

Xは炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、-

CH₂CH₂T₁(CH₂CH₂O)_bR₄又は

【化120】

30



(式中、R₂は上と同じに定義される)を表し、そして

40

T₁は酸素原子を表し、

R₄は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、そして

bは0ないし10の範囲の整数を表し、又は

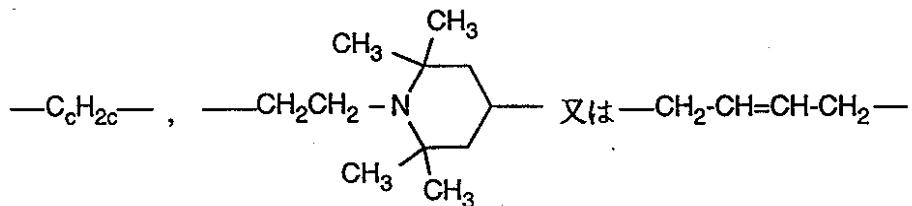
【0083】

YがOHを表しそしてaが2を表す場合は、

Xは-CH₂CH₂T₂(CH₂CH₂O)_bCH₂CH₂- (式中、bは上と同じに定義される)を表し、

又は更にXは、

【化121】



を表し、

T_2 は酸素原子、硫黄原子又は $\text{-N}(\text{-R}_5\text{-})$ を表し、

R_5 は水素原子を表し、

b は 0 又は 1 を表しそして

c は 2 ないし 8 の範囲の整数を表し、又は

【0 0 8 4】

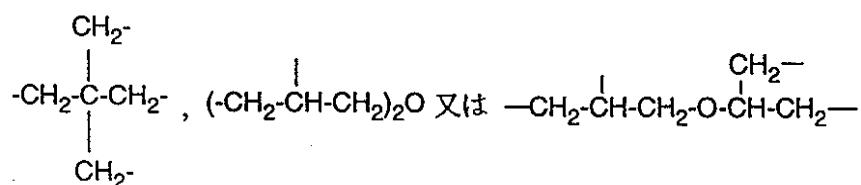
a が 3 を表す場合は、

X は炭素原子数 $\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-})_2$ 又は $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-})_3$ を表し、又は
 Y が OH を表しそして a が 4 を表す場合は、

X は

【化 1 2 2】

10



20

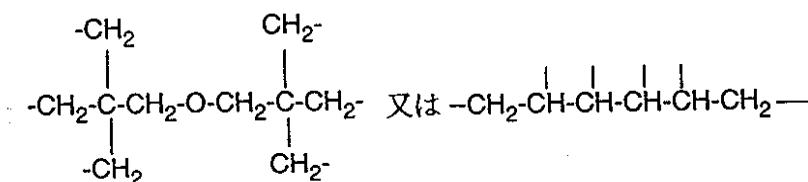
を表し、又は

Y が OH を表しそして a が 6 を表す場合は、

X は

30

【化 1 2 3】



を表し、又は

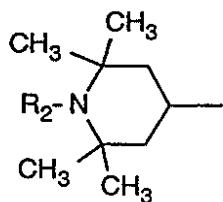
【0 0 8 5】

40

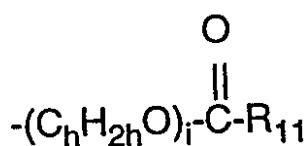
Y が $\text{HN}R_1$ を表しそして a が 1 を表す場合は、

X は炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基又は

【化 1 2 4】



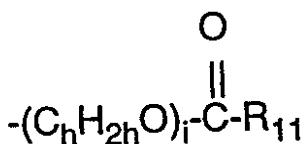
(式中、R₂は上と同じに定義される)を表すか又は
 Yが-HNR₁を表しそしてaが2を表す場合は、
 Xは-C_fH_{2f-1} (式中、fは2ないし10の整数を表す)を表し、そして
 そして式IIにより表される化合物中、
 Zは水素原子又は式
 【化125】



10

20

の基を表しそして
 kは1、2又は3を表し、そして
 式IIにより表される化合物が
 【化126】



30

により表される基を持つことを条件として、
 hは2又は3を表し、
 iは0ないし4の整数を表しそして
 R₁₁は炭素原子数8ないし20のアルキル基、炭素原子数8ないし20のアルケニル基 (これらの基は直鎖状又は分枝状であってよく、その鎖は3より多い二重結合を上記鎖上の所望の位置に持つことがない)、炭素原子数8ないし30のヒドロキシアルキル基又は炭素原子数8ないし20のヒドロキシアルケニル基 (そのアルキル鎖とアルケニル鎖は直鎖状又は分枝状であってよく、その鎖は少なくとも一つのヒドロキシル官能を上記鎖上の所望の位置に持つことができる)を表し；

40

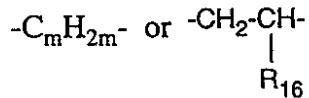
【0086】

式IIIにより表される化合物中、
 R₁₂は炭素原子数1ないし6のアルキル基又は炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基を表し、
 R₁₅は水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基又は炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基を表し、
 sは1又は2を表し、

50

Q は

【化 1 2 7】



を表し、

m は 0 ないし 3 の範囲の整数を表し、

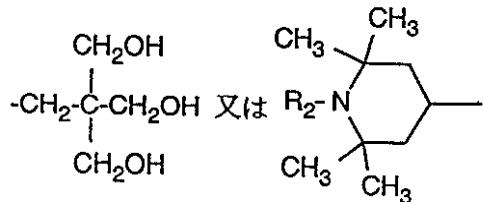
R₁₆ は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表し、そして

n は 1 ないし 6 の範囲の整数を表す) を表し、そして

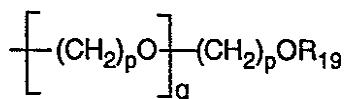
n が 1 を表す場合は、

R₁₇ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 18 のアルケニル基、ヘキソースの一価の基、ヘキシトールの一価の基、

【化 1 2 8】

(式中、R₂ は上と同じに定義される) を表すか、又は更に R₁₇ は

【化 1 2 9】



30

(式中、R₁₉ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基を表し、

p は 2 ないし 4 の範囲の整数を表し、

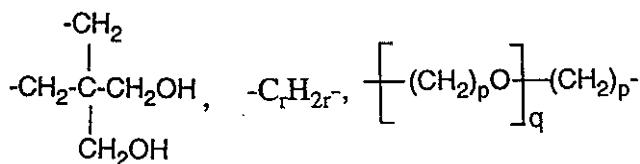
q は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、又は

【0 0 8 7】

n が 2 を表す場合は、

R₁₇ はヘキソースの二価の基、ヘキシトールの二価の基、

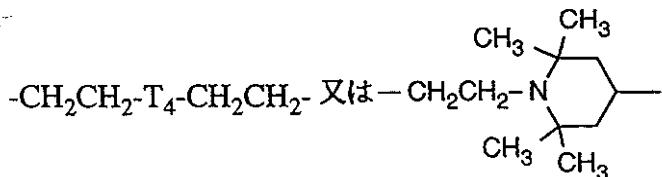
【化 1 3 0】



40

(式中、p と q は上と同じに定義される)、

【化 1 3 1】



を表し、

r は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、

T₄ は硫黄原子又は -N(-R₂₆)- を表しそして

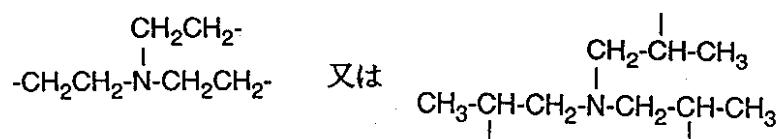
10

R₂₆ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基又は炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表し、又は

n が 3 を表す場合は、

R₁₇ はヘキソースの三価の基、ヘキシトールの三価の基、

【化 132】



20

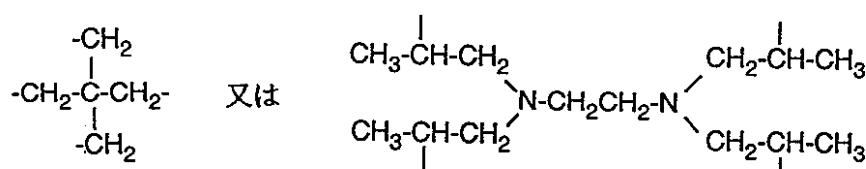
を表し、又は

【0088】

n が 4 を表す場合は、

R₁₇ はヘキソースの四価の基、ヘキシトールの四価の基、

【化 133】



30

を表す生成物。

【0089】

本発明は更に好ましくは下記の生成物に関する：

式 I により表される化合物中、

Y は互いに独立してヒドロキシリル基又は -NH₂ を表しそして、

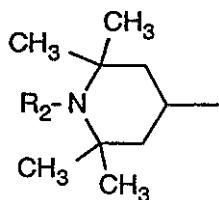
a は数 1 ないし 4 の範囲の整数を表し、そして

a が 1 を表す場合は、

X は

【化 134】

40



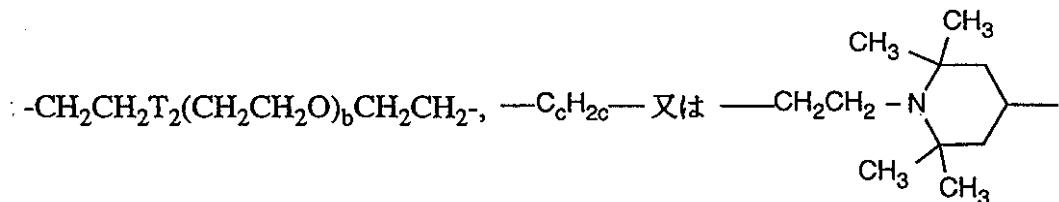
を表し、そして

10

R_2 は水素原子、メチル基又は $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$ を表し、又は
 Y が OH を表しそして a が 2 を表す場合は、

X は

【化 1 3 5】



20

(式中、 T_2 は酸素原子、硫黄原子又は $-\text{N}(-\text{R}_5)-$ を表し、

R_5 は水素原子を表し、

b は 0 又は 1 を表しそして

c は数 2、3 又は 4 を表す) を表し、又は

【0 0 9 0】

Y が OH を表しそして a が 3 を表す場合は、

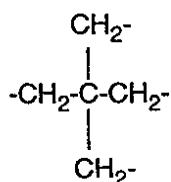
X は $-\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ を表し、又は

Y が OH を表しそして a が 4 を表す場合は、

X は

【化 1 3 6】

30



を表し、そして

40

そして式IIにより表される化合物中、

Z は水素原子又は式 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_{11}$ の基を表しそして

k は数 1 を表し、そして

式IIにより表される化合物が式 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_{11}$ の基を含むことを条件として、 R_{11} は炭素原子数 8 ないし 20 のアルキル基、炭素原子数 8 ないし 20 のアルケニル基 (これらの基は直鎖状又は分枝状であってよく、その鎖は 3 より多い二重結合を上記鎖上の所望の位置に持つことがない)、炭素原子数 8 ないし 20 のヒドロキシアルキル基又は炭素原子数 8 ないし 20 のヒドロキシアルケニル基 (そのアルキル鎖とアルケニル鎖は直鎖状又は分枝状であってよく、その鎖は少なくとも一つのヒドロキシル官能を上記鎖上の所望の位置に持つことができる) を表し; そして

50

【0091】

式IIIにより表される化合物中、

R_{12} はtert-ブチル基を表し、

R_{15} は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表しそして-OH基に関してオルト位に結合し、

sは数1を表し、

Qは $-C_mH_{2m-}$ を表しそしてOH基に関してパラ位に結合し、

mは数2を表し、

nは1を表しそして

R_{17} は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表す生成物。 10

【0092】

本発明は、更に好ましくは下記の化合物に関する：

式IIIにより表される化合物中、

R_{12} は炭素原子数1ないし4のアルキル基又はシクロヘキシル基を表し、

R_{15} は炭素原子数1ないし4のアルキル基又はシクロヘキシル基を表しそしてOH基に関してオルト位に結合し、

sは数1を表し、

Qは $-C_mH_{2m-}$ を表しそしてOH基に関してパラ位に結合し、

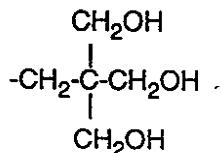
mは0ないし3の範囲の整数を表しそして

nは1ないし4の範囲の整数を表し、そして 20

nが1を表す場合は、

R_{17} は水素原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、シクロヘキシル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基又は

【化137】



30

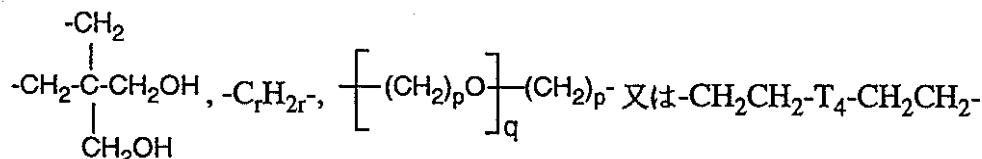
を表し、又は

【0093】

nが2を表す場合は、

R_{17} は

【化138】



40

(式中、pは2ないし4の範囲の整数を表し、

qは2ないし10の範囲の整数を表し、

rは2ないし6の範囲の整数を表し、

T_4 は硫黄原子又は $-\text{N}(-\text{R}_{26})-$ を表しそして

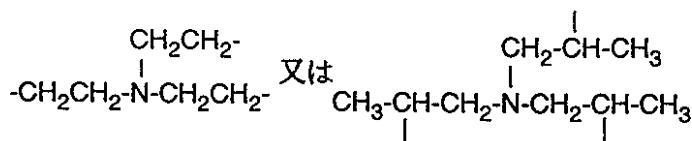
R_{26} は水素原子又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、又は、

nが3を表す場合は、

R_{17} は

50

【化139】

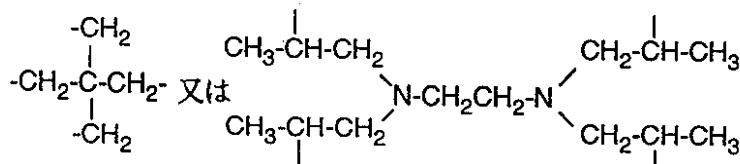


を表し、又は

nが4を表す場合は、

R₁₇は

【化140】



10

を表す生成物。

【0094】

本発明は更に特に好ましくは下記の生成物に関する：

式IIIにより表される化合物中、

R₁₂はtert-ブチル基を表し、R₁₅は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表しそしてOH基に関してオルト位に結合し

、

sは数1を表し、

Qは-C_mH_{2m}-を表しそしてOH基に関してパラ位に結合し、

mは数2を表しそして

30

nは整数1、2又はないし4を表し、そして

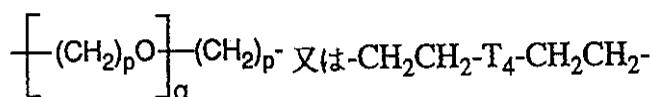
nが1を表す場合は、

R₁₇は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、又は

nが2を表す場合は、

R₁₇は

【化141】



40

(式中、pは数2を表し、

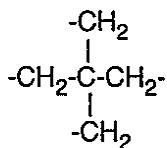
qは数2を表し、そして

T₄は硫黄原子を表し、又は、

nが4を表す場合は、

R₁₇は

【化142】

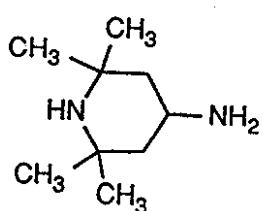
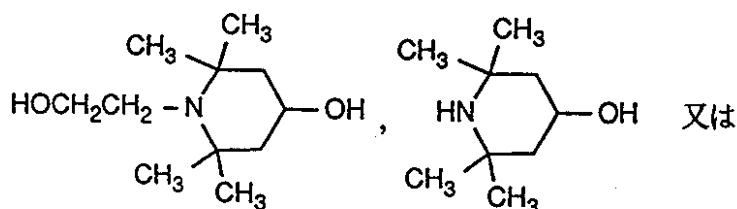


を表す生成物。

【0095】

式Iにより表される化合物の好ましい例は、ペンタエリトリトール、チオジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエタノールアミン又はグリセリン、

【化143】



20

である。

グリセリンが特に好ましい。

【0096】

30

式IIにより表される好ましい化合物は、天然産の植物からの油、脂肪と蝸、動物からの油と脂肪並びに人造ポリオール誘導体である。

【0097】

好ましい植物からの油、脂肪と蝸は、例えば、やし油脂、なたね油、ひまわり油、ひまし油、とうもろこし胚種油、べにばな油、オリーブ油、落花生油、綿実油、ごま実油、獸脂油、かぼちゃの種の油又は亜麻仁油である。

【0098】

好ましい動物の油と脂肪は、例えば、乳脂、ラード、魚油、まっこう鯨油、牛脚油又は鯨油である。

【0099】

40

好ましい人工ポリオール誘導体の例は、ラジアミュールス (Radiamuls) (グリセロール トリ 炭素原子数8 / 炭素原子数10) またはソルビタン誘導体である。ソルビタン誘導体は、例えば、登録商標スパン20 (Span 20)、登録商標スパン40 (Span 40)、登録商標スパン60 (Span 60)、登録商標スパン65 (Span 65)、登録商標スパン80 (Span 80)、登録商標スパン85 (Span 85)、登録商標ツイーン40 (Tween 40)、登録商標ツイーン60 (Tween 60)、登録商標ツイーン65 (Tween 65)、登録商標ツイーン80 (Tween 80) または登録商標ツイーン85 (Tween 85) という名称のもとで商業的に入手可能である。

【0100】

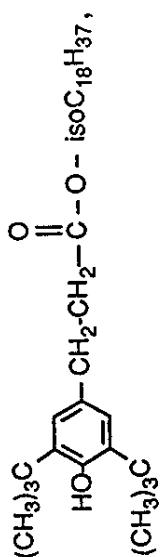
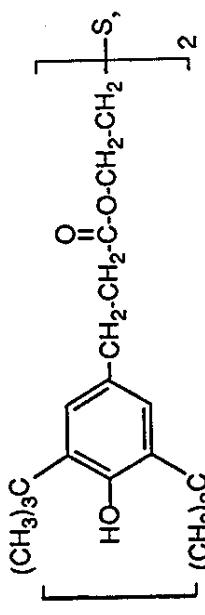
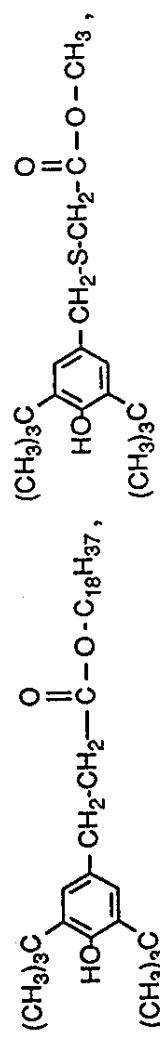
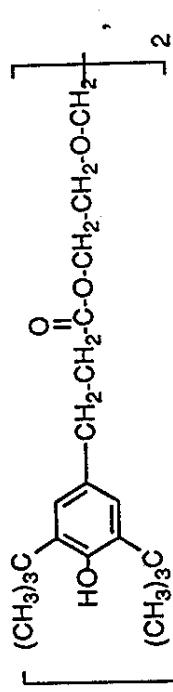
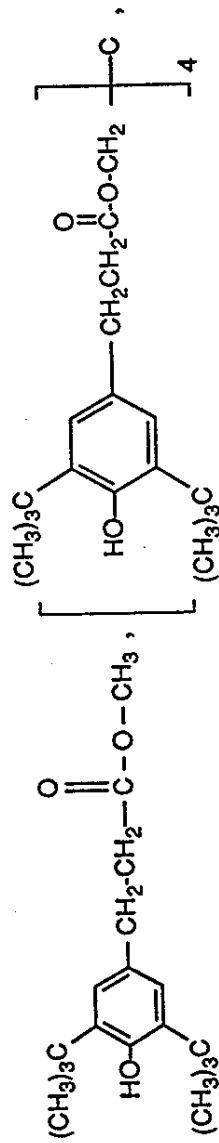
50

なたね油、べにはな油又はヒマワリ油が特に好ましく、やし油脂は非常に特に好ましい。

【0101】

式IIIにより表される好ましい化合物を下記する：

【化144】

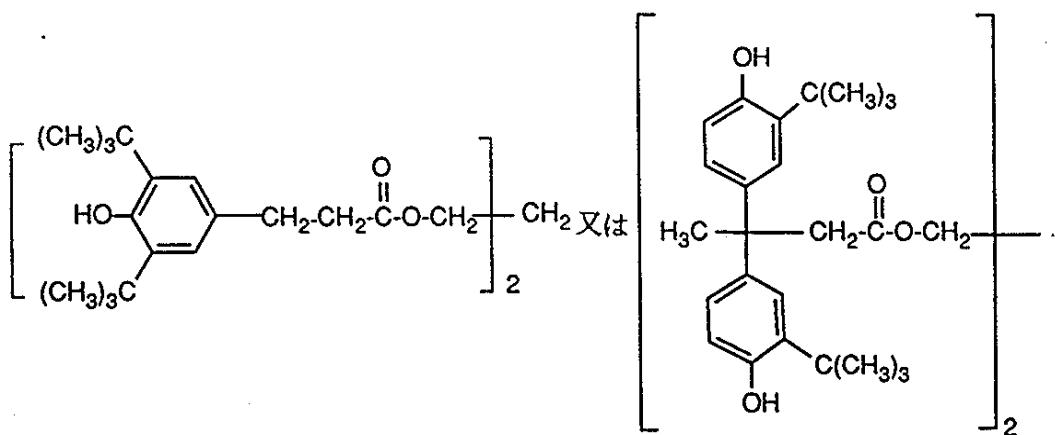


【化145】

10

20

30



10

【0102】

式IIIにより表される特に好ましい化合物は、3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチルと3-(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)プロピオン酸メチルである。

【0103】

式IVにより表される特に好ましい化合物は、炭素原子数12ないし18のアルカン又は炭素原子数9ないし13のアルキルベンゼンである。

20

【0104】

特に好ましい方法では、本発明は成分a)、b)、c)とd)を反応させることにより得られる生成物についており、

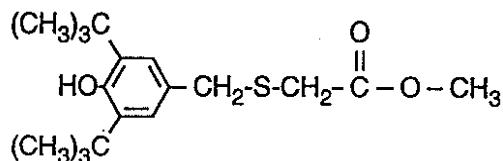
成分a)は、式Iにより表される化合物、特にペントエリトリトール、チオジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエタノールアミン又はグリセリン又はこれらの混合物であり、

成分b)は、式IIにより表される化合物、特にやし油、なたね油、ひまわり油、だいす油又はひまし油又はこれらの混合物であり、

30

成分c)は、式IIIにより表される化合物、特に3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル、3-(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)プロピオン酸メチル又は

【化146】



40

又はそれらの混合物であり、そして

成分d)は、式IVにより表される化合物、特に炭素原子数9ないし13のアルキルベンゼン又は炭素原子数12ないし20のアルカン又はこれらの混合物である。

【0105】

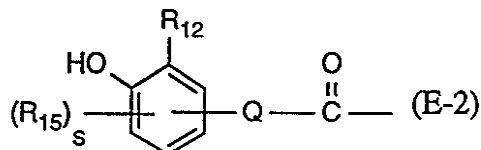
成分a)、b)、c)とd)が、0.1:1:0.1:0.1ないし15:1:30:10のモル量比で存在すると好都合である。1:1:1:0.5ないし10:1:20:10のモル量比が好ましい。1:1:2:2ないし10:1:10:10のモル量比が特に好ましい。

【0106】

本発明の生成物は、例えば、活性基E-2

50

【化147】



5ないし95重量%、好ましくは30ないし80重量%、特に50ないし80重量%からなっていてもよい。

【0107】

10

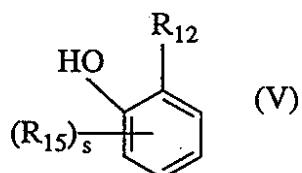
特に好ましい生成物は、成分a)とb)を、3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチルと炭素原子数12ないし18のアルカンと反応させることにより得られる生成物である。

【0108】

本発明は、成分a)、b)、e)とf)を反応させることにより取得され得る生成物であつて；

成分a)とb)が上で定義されたとおりでありそして成分e)が式V

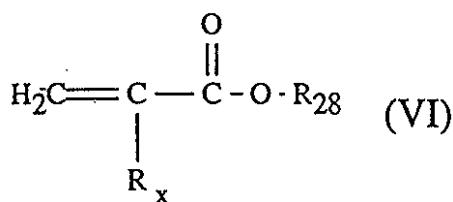
【化148】



(式中、R₁₂、R₁₅とsは上で定義されたとおりである)により表される化合物の1種又は2種以上に相当しそしてf)が式VI)

【化149】

30



(式中、R₂₈は水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表し、そしてR_xは水素原子又はメチル基を表す)により表される化合物の1種又は2種以上に相当する生成物である。

40

【0109】

特に好ましいものは、R₂₈が炭素原子数1ないし4のアルキル基、特にメチル基である生成物に、追加して関する。

【0110】

追加して式IVにより表される化合物である成分d)が添加される生成物も好ましい。

【0111】

式Vにより表される成分e)が、2,6-ジ-tert-ブチルフェノールでありそして式VIにより表される成分f)がアクリル酸メチルである生成物が非常に特に好ましい。

【0112】

この反応は、80ないし150、特に100ないし120で水酸化カリウム(30%)

50

強度溶液)を使用すると特に有利に進行する。この温度範囲で、立体障害フェノールを僅かにモル過剰の不飽和アルキルエステルと、例えば1時間反応で反応させそして、蒸留により過剰のエステルを留去する。その後、生成物を例えばやし油脂とグリセリンと5時間にわたり、例えば190°で反応させる。所望により、反応を真空下で又は不活性気体雰囲気下で実施する。好ましくは、リチウムメタノレートが触媒として使用される。しかし、初めに使用した水酸化カリウム溶液を、反応を触媒するのに使用することは可能である。

【0113】

好ましくは、成分e)とf)を最初に互いに反応させ、次に成分a)及びb)及び所望の場合のd)と、所望の順序で反応させ、その方法の条件は上述の方法に相当する。

10

【0114】

本発明は、成分a)、b)とc)、全3成分を初めから導入しそして同時に反応させることにより、得られる生成物にも関する。従って、触媒、比率と反応条件は、本発明の最初の主題について示したそれらに相当する。

【0115】

既に上述したように、本発明の上述の全ての生成物は、酸化的、熱的又は光誘導分解に対して有機材料を安定化するのに適している。特記するのは、有機材料の安定化における抗酸化剤としてのそれら生成物の作用である。

【0116】

そのような有機材料を下記する：

20

1. モノオレフィンおよびジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルベンテン-1、ポリイソブレンまたはポリブタジエン、並びにシクロオレフィン例えばシクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー、更に(所望により架橋結合できる)ポリエチレン、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、高分子量の高密度ポリエチレン(HDPE-HMW)、超高分子量の高密度ポリエチレン(HDPE-UHMW)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(BLDPE)と(ULDPE)。

【0117】

ポリオレフィン、即ち前出の文節に例示したモノオレフィン類のポリマー、特にポリエチレンとポリプロピレンは、いろいろの方法、そして特に下記の方法により製造できる：

30

a) 遊離ラジカル法による方法(通常は高圧下そして高温下)；
 b) 通常周期表の第IVb、Vb、VIb又はVII族の一種以上の金属を含有する触媒による方法。これらの金属は通常は、-又は-配位していくよい一種以上のリガンド、典型的にはオキシド、ハライド、アルコレート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニル及び/又はアリールを持つ。これらの金属錯体は、遊離型であってもよく又は担体上、典型的には活性化塩化マグネシウム、塩化チタン(III)、アルミナ又は酸化ケイ素上に固定された形であってもよい。これらの触媒は重合媒体中に溶解性又は不溶性であってもよい。その触媒は、重合中にそれ自体が使用されてもよく又は別の活性剤、典型的にはアルキル金属、金属水素化物、アルキル金属ハライド、アルキル金属オキシド又はアルキル金属オキサン(これら金属は周期表の第Ia、IIa及び/又はIIlaの元素である。)であってよい。活性剤は、別のエステル、エーテル、アミン又はシリルエーテル基で有利に変形されてもよい。これらの触媒系は通常は、フィリップス触媒、スタンダード・オイル・インジアナ触媒、チーグラー(-ナッタ)触媒、TNZ(デュポン)触媒、メタロセン触媒又は単座触媒(SSC)と呼ばれる。

40

【0118】

2. 1)に記載したポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンとの混合物(例えばPP/HDPE, PP/LDPE)およびポリエチレンの異なるタイプの混合物(例えば、LDPE/HDPE)。

【0119】

50

3. モノオレフィンとジオレフィン相互または他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン / プロピレン・コポリマー、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) およびその低密度ポリエチレン (LDPE) との混合物、プロピレン / ブテン - 1・コポリマー、プロピレン / イソブチレン・コポリマー、エチレン / ブテン - 1・コポリマー、エチレン / ヘキセン・コポリマー、エチレン / メチルペンテン・コポリマー、エチレン / ヘプテン・コポリマー、エチレン / オクテン・コポリマー、プロピレン / ブタジエン・コポリマー、イソブチレン / イソブレン・コポリマー、エチレン / アルキルアクリレート・コポリマー、エチレン / アルキルメタクリレート・コポリマー、エチレン / ビニルアセテート・コポリマー及び一酸化炭素とのそれらのコポリマーまたはエチレン / アクリル酸・コポリマーおよびそれらの塩類 (アイオノマー)、並びにエチレンとプロピレンとジエン例えはヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデン / ノルボルネンのようなものとのターポリマー；並びにそのようなコポリマーの混合物と 1) に記載したポリマーとのそれらの混合物、例えばポリプロピレン / エチレン - プロピレン・コポリマー、LDPE / エチレン - 酢酸ビニル・コポリマー (EVA) 、LDPE / エチレン - アクリル酸 - コポリマー (EVA) 、LLDPE / EVA 、LLDPE / EAA および交互のまたはランダムなポリアルキレン / 一酸化炭素 - コポリマー並びに他のポリマー例えはポリアミドとのそれらの混合物。

【0120】

4. 炭化水素樹脂 (例えは C₅ - C₉) およびそれらの水素化変性体 (例えは粘着付与剤) およびポリアルキレンと澱粉との混合物。

【0121】

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

【0122】

6. スチレンまたは - メチルスチレンとジエンまたはアクリル誘導体とのコポリマー、例えばスチレン / ブタジエン、スチレン / アクリロニトリル、スチレン / アルキルメタクリレート、スチレン / ブタジエン / アルキルアクリレート、スチレン / ブタジエン / アルキルメタアクリレート、スチレン / 無水マレイン酸、スチレン / アクリロニトリル / メチルアクリレート；スチレンコポリマーと別のポリマー、例えはポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン / プロピレン / ジエンターポリマーからの高耐衝撃性混合物；およびスチレンのブロックコポリマー例えはスチレン / ブタジエン / スチレン、スチレン / イソブレン / スチレン、スチレン / エチレン / ブチレン / スチレンまたはスチレン / エチレン / プロピレン / スチレン。

【0123】

7. スチレンまたは - メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えはポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン - スチレンまたはポリブタジエン - アクリロニトリル・コポリマーにスチレン；ポリブタジエンにスチレンおよびアクリロニトリル (またはメタアクリロニトリル) ；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレート；ポリブタジエンにスチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレインイミド；ポリブタジエンにスチレンとマレインイミド；ポリブタジエンにスチレンおよびアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート；エチレン / プロピレン / ジエンターポリマーにスチレンおよびアクリロニトリル；ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレートにスチレンおよびアクリロニトリル；アクリレート / ブタジエンコポリマーにスチレンおよびアクリロニトリル、並びにこれらと 6) に列挙したコポリマーとの混合物、例えは ABS - 、 MBS - 、 ASA - または AES - ポリマーとして知られているコポリマー混合物。

【0124】

8. ハロゲン含有ポリマー、例えはポリクロロブレン、塩素化ゴム、イソブチレン / イソブレンの塩素化又は臭素化コポリマー (ハロブチルゴム) 、塩素化またはクロロスルホン化ポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ - およびコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えはポリ塩化ビニル、ポ

10

20

30

40

50

リ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン並びにこれらのコポリマー、例えば塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン／酢酸ビニルコポリマー。

【0125】

9. ポリアクリレートおよびポリメタクリレートのような¹⁰、²⁰不飽和酸およびその誘導体から誘導されたポリマー；アクリル酸ブチルで耐衝撃化改質したポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミドおよびポリアクリロニトリル。

【0126】

10. 前項9.)に挙げたモノマー相互のまたは他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル／ブタジエン・コポリマー、アクリロニトリル／アルキルアクリレート・コポリマー、アクリロニトリル／アルコキシアルキルアクリレートまたはアクリロニトリル／ハロゲン化ビニル・コポリマーまたはアクリロニトリル／アルキルメタクリレート／ブタジエン・ターポリマー。

【0127】

11. 不飽和アルコールおよびアミンまたはそれらのアシル誘導体またはそれらのアセタールから誘導されたポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレートまたはポリアリルメラミン；並びにそれらと上記1.)に記載したオレフィンとのコポリマー。

【0128】

12. ポリアルキレングリコールのような、環状エーテルのホモポリマーおよびコポリマー、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはこれらとビス・グリシジルエーテルとのコポリマー。

【0129】

13. ポリオキシメチレンおよびエチレンオキシドをコモノマーとして含むポリオキシメチレンのようなポリアセタール；熱可塑性ポリウレタン、アクリレートまたはMBSで変性させたポリアセタール。

【0130】

14. ポリフェニレンオキシドおよびスルフィド、並びにポリフェニレンオキシドとスチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物。

【0131】

15. 一方の成分としてヒドロキシ末端基を含むポリエーテル、ポリエステルまたはポリブタジエンと他方の成分として脂肪族または芳香族ポリイソシアネートとから誘導されたポリウレタン並びにその前駆物質。

【0132】

16. ジアミンおよびジカルボン酸からおよび／またはアミノカルボン酸または相当するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド、例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、ポリアミド11、ポリアミド12、m-キシレンジアミンおよびアジピン酸から出発する芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンおよびイソフタル酸および／またはテレフタル酸および所望により変性剤としてのエラストマーから製造されるポリアミド、例えはポリ(2,4,4-トリメチルヘキサメチレン)テレフタルアミドまたはポリ-m-フェニレンイソフタルアミド；並びに前記ポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーまたは化学的に結合またはグラフトしたエラストマーとのブロックコポリマー；または前記ポリアミドとポリエーテル、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマー；並びに、EPMまたはABSで変性させたポリアミドまたはコポリアミド；加工の間に縮合させたポリアミド(RIM-ポリアミド系)。

【0133】

17. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミド-イミドおよびポリベンズイミダゾール。

10

20

30

40

50

【0134】

18. ジカルボン酸およびジオールおよび/ またはヒドロキシカルボン酸または相当するラクトンから誘導されたポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1, 4-ジメチロール-シクロヘキサンテレフタレートおよびポリヒドロキシベンゾエート、並びにヒドロキシ末端基を含有するポリエーテルから誘導されたブラックコポリエーテルエステル；そしてポリカーボネートまたはMBSで変性したポリエステルも。

【0135】

19. ポリカーボネートおよびポリエステル-カーボネート。

【0136】

20. ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトン。

10

【0137】

21. 一方の成分としてアルデヒドおよび他方の成分としてフェノール、尿素およびメラミンから誘導された架橋ポリマー、例えばフェノール／ホルムアルデヒド樹脂、尿素／ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン／ホルムアルデヒド樹脂。

【0138】

22. 乾性および不乾性アルキド樹脂。

【0139】

23. 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールのコポリエステル、および架橋剤としてのビニル化合物とのコポリエステルから誘導された不飽和ポリエステル樹脂並びに燃焼性の低いそれらのハロゲン含有変性物。

20

【0140】

24. 置換アクリル酸エステル、例えばエポキシアクリレート、ウレタン-アクリレートまたはポリエステル-アクリレートから誘導された架橋性アクリル樹脂。

【0141】

25. メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアネート、イソシアヌレート、ポリイソシアネートまたはエポキシ樹脂と架橋してあるアルキド樹脂、ポリエステル樹脂またはアクリレート樹脂。

【0142】

26. 脂肪族、環式脂肪族、ヘテロ環式または芳香族グリシジル化合物から誘導された架橋エポキシ樹脂、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテルおよびビスフェノールFのジグリシジルエーテルの生成物であって、無水物またはアミンのような慣用の硬化剤と、促進剤を用いてまたは用いずに架橋されたもの。

30

【0143】

27. セルロース、天然ゴム、ゼラチンのような天然ポリマーおよび化学変性されたそれらの同質誘導体、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロースおよび酪酸セルロース、またはメチルセルロースのようなセルロースエーテル、並びにロジンおよびそれらの誘導体。

【0144】

28. 上記のポリマーのブレンド(ポリブレンド)、例えばPP/EPD、ポリアミド/EPDまたはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、PO/M/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6およびコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABSまたはPBT/PE/T/PC。

40

【0145】

29. 天然起源の有機材料および合成した有機材料であって、純粋なモノマー性化合物またはそのような化合物の混合物、例えば鉛油、動物および植物脂肪、油および蠅、または合成エステル(例えばフタレート、アジペート、ホスフェートまたはトリメリテート)を基材とした油、脂肪および蠅、および代表的には紡糸組成物として使用される合成エステル

50

と鉱物油とのあらゆる重量比における混合物、並びにそのような材料の水性乳濁液。

【0146】

30. 天然または合成ゴムの水性乳濁液、例えば天然ラテックスまたはカルボキシル化スチレン／ブタジエンコポリマーの天然ラテックス。

【0147】

従って本発明は更に、酸化的、熱的または光誘導分解に敏感な有機材料、および成分 a) 、 b) 、 c) および所望により d) を反応させることにより得られる少なくとも一種の生成物を含む組成物、ならびに酸化、熱または光誘導分解に対して有機材料を安定化させるためにそれらの生成物を使用する方法に関する。

【0148】

このため本発明は、酸化的、熱的または光誘導分解に対して有機材料を安定化させるための方法にも関し、これには成分 a) 、 b) 、 c) および所望により d) を反応させることにより得られる少なくとも一種の生成物のこの材料への添加を含む。

有機材料における酸化防止剤としてのこれらの生成物の使用は、特に興味深い。

【0149】

好みしい有機材料はポリマーであり、例えば合成ポリマー、特に熱可塑性ポリマーである。特に好みしい有機材料はポリオレフィンおよびスチレンコポリマーであり、例えば項目 1 ないし 3 ならびに項目 6 および 7 において述べたもの、特にポリエチレン、ポリプロピレンならびに ABS およびスチレン／ブタジエンコポリマーである。よって本発明は好みしくは有機材料が合成有機ポリマーまたはそのようなポリマー、特にポリオレフィンまたはスチレンコポリマーの混合物である組成物に関する。

【0150】

一般に、安定化される材料の全重量に対して、0.01ないし10%、好みしくは0.01ないし5%、特に好みしくは0.01ないし2%の量で、生成物は安定化される材料に添加される。本発明に関する生成物を、0.01ないし0.5%、特に0.05ないし0.3%の量で使用することは特に好みしい。

【0151】

本発明は、) 酸化的、熱的又は光誘導による分解を受け易い有機材料、及び) 本発明の少なくとも 1 種の化合物からなる組成物にも関する。

【0152】

成分) は所望により含酸素炭化水素燃料、潤滑剤、圧媒液、金属工作液又は合成ポリマーであってもよい。各々の成分) の混合物も可能である。

【0153】

既に述べた通り、本発明の生成物 [成分 ()] は、燃料中での耐摩耗性および腐食抑制性も有する。特に注目に値するのは、低い硫黄および / または芳香族含有量を有する燃料の潤滑性 (耐摩耗性) のそれら成分) による顕著な増加である。

【0154】

従って、本発明はまた、エンジン燃料系のための耐摩耗剤としての成分 () の生成物の使用にも関する。

【0155】

一般に、成分 () の生成物は、成分 () の重量に基づいて0.0001ないし10%、好みしくは0.001ないし5%、特に0.005ないし1%の量で燃料に添加される。

【0156】

成分 () の生成物はまた、次に基燃料または配合された燃料に添加される濃厚液を形成するように、最終燃料製品に適合する、液体キャリヤーと混合され得る。そのような濃厚液は、成分 () の生成物の (マス (mass) でまたは回分で) 混合、配合、注入または移行を容易にし得る。

【0157】

キャリヤーは、例えばキシレンもしくはトルエンのような炭化水素、エーテル、アルコー

10

20

30

40

50

ルまたはそれらの混合物のような成分()の生成物のための常用の有機溶媒であり、または基燃料または最終製品として意図された配合燃料の成分であり得る。最終燃料製品を得るための、配合燃料の基材料への濃厚液の添加は、回分で実施され得る、例えば小売りまたは他の販売店での濃厚液の単位容器からのような回分式であることができ、または精製または燃料流通地での添加により実施され得る。添加の他の様式も同様に可能である。

【0158】

成分()の生成物は、粘度のような所望の濃縮物の性質に依存して、濃厚液中にいろいろな量で存在し得る。一般に、キャリヤー媒体中の成分()の適当な量は、約10ないし90重量%、より普通には約20ないし50重量%である。

【0159】

最終燃料製品は、炭水化物、含酸素化合物又はそれらの混合物であってよい。燃料組成物のために使用され得る炭化水素画分は、ケロシンおよび軽油範囲(165ないし565)において沸騰する留出燃料を含む。この種の代表的な中間留出燃料は、200ないし370の範囲の沸騰範囲を有する自動車ディーゼル油または他のディーゼル油およびジェット燃料、ケロシン、軽油およびサイクル油である。そのような中間留出燃料はストレートラン(straight-run)留出油、触媒分解もしくは熱分解された留出燃料油または直留留出油、ナフサおよびそのような原料と分解された留出原料との混合物であり得る。これらの燃料は通常原油から誘導されるが、しかしそれらは頁岩、タール砂、石炭、亜炭、バイオマスおよび類似の他の資源から少なくとも一部誘導され得る。燃料は、メチル第三ブチルエーテル(MTBE)を含むアルコールまたはエーテルのような含酸素化合物を一部分含み得る。燃料はまたその全部が、メタノールおよび/またはエタノールのような含酸素化合物からなり得る。

【0160】

酸または塩基での処理、水素化、溶媒精製または粘度処理のような慣用の処理方法を受けた燃料も適当である。

【0161】

特に興味深いものは、成分()としてディーゼル燃料からなる組成物である。

【0162】

燃料は、例えばジェットエンジン、自動車エンジン、ガスタービンエンジンまたはディーゼルエンジンの運転において使用され得る。本発明の好ましい態様において、燃料はディーゼルエンジンにおける使用のために適したものである。

【0163】

これらのディーゼル燃料の組成物は、原油の性質、精製方法、原油に混合される成分、および燃料が市販される地域と共に大きく変化する。上記したように、本発明は、法律の規制の要求に従うために現在製造されている、低減化した硫黄および/または芳香族含有量を有するディーゼルエンジンに第1に使用される。これらの燃料は普通は、500 ppm(0.05%)未満の硫黄含有量および/または35重量%未満の芳香族含有量を有する。

【0164】

従って、特に興味深いものはまた、成分()として0.10重量%未満、好ましくは0.05重量%未満、特に0.01重量%未満の硫黄を含有する燃料からなる組成物である。

【0165】

燃料の組成物およびそれ故その固有の潤滑性は、地域の法律規制の要求の程度に従って変化し得る。

【0166】

本発明はまた、ジェットタービンエンジンにおいて慣用に使用されるもののような航空燃料で使用され得る。そのような種類の燃料は低い芳香族および低い硫黄含有量を有するディーゼルエンジンに近い組成を有する。これらの燃料への本発明の成分()の生成物の添加は、エンジンにおける摩耗を減ずることができる。

10

20

30

40

50

【0167】

本発明はまた、航空機ピストンエンジンおよび自動車車体で現在慣用に使用されているような、無鉛またはリフォームした自動車燃料にも使用され得る。これらの燃料への成分()の生成物の添加は、エンジン性能を改良することができ、そして有鉛燃料が現在使用されている例えば航空機ピストンエンジンのための使用において、該燃料を有鉛燃料に換えて使用することを可能にし得る。

【0168】

従って本発明はまた、エンジン燃料系における摩耗の減少方法であって、燃料に成分()の生成物を添加することからなる方法にも関する。

【0169】

成分()の生成物に加えて、本発明の組成物はまた、慣用の添加剤であって、ハンドブック"潤滑剤および燃料添加剤"、出版 クライン・アンド・カンパニー・インコーポレイテッド・インターナショナル・ビジネス・コンサルタント (Kline & Company, Inc. International Business Consultants)、フェアフィールド、ニュージャージー、アメリカ合衆国、頁309ないし320、(1990)において開示されたように、さらに燃料の基本性能を改良するために添加される慣用の添加剤を含有することもできる。これら添加剤は酸化防止剤、金属奪活剤、錆抑制剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、分散剤、洗浄剤、高圧添加剤、耐摩擦添加剤、耐摩耗添加剤、解乳化剤、曇り点降下剤、ワックス耐沈降添加剤、帶電防止添加剤、消泡剤、脱曇り(dehazer)添加剤、殺生物剤、臭気マスク、染料、発火促進剤、不凍剤、耐ノッキング添加剤、導電率改良剤、PFI/IVD清浄添加剤および他の潤滑添加剤である。

10

20

【0170】

生成物に加えて、本発明の組成物も常用の添加剤例えば下記のそれらを含有することができ、。

1. 抗酸化剤

1.1 アルキル化モノフェノール類、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、側鎖が直鎖又は分枝鎖であるノニルフェノール例えば、2,6-ジノニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1-メチルウンデカン-1-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1-メチルヘプタデカン-1-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1-メチルトリデカン-1-イル)-フェノールおよびそれらの混合物。

30

【0171】

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

40

【0172】

1.3 ハイドロキノン類とアルキル化ハイドロキノン類、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、2,6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-ハイドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、ステアリン酸3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル

50

、アジピン酸ビス - (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) 。

【 0173 】

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) 。

【 0174 】

1 . 5 . ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル類、例えば、2 , 2 - チオビス (6 - tert - プチル - 4 - メチルフェノール) 、2 , 2 - チオビス (4 - オクチルフェノール) 、4 , 4 - チオビス (6 - tert - プチル - 3 - メチルフェノール) 、4 , 4 - チオ - ビス (6 - tert - プチル - 2 - メチルフェノール) 、4 , 4 - ビス (2 , 6 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ジスルフィド。 10

【 0175 】

1 . 6 . アルキリデンビスフェノール類、例えば、2 , 2 - メチレンビス (6 - tert - プチル - 4 - メチルフェノール) 、2 , 2 - メチレンビス (6 - tert - プチル - 4 - エチルフェノール) 、2 , 2 - メチレンビス [4 - メチル - 6 - (- メチルシクロヘキシル) フェノール] 、2 , 2 - メチレンビス (4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール) 、2 , 2 - メチレンビス (6 - ノニル - 4 - メチルフェノール) 、2 , 2 - メチレンビス (4 , 6 - ジ - tert - プチルフェノール) 、2 , 2 - エチリデンビス (4 , 6 - ジ - tert - プチルフェノール) 、2 , 2 - エチリデンビス (6 - tert - プチル - 4 - イソブチルフェノール) 、2 , 2 - メチレンビス [6 - (- メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール] 、2 , 2 - メチレンビス [6 - (- メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール] 、4 , 4 - メチレンビス (2 , 6 - ジ - tert - プチルフェノール) 、4 , 4 - メチレンビス (6 - tert - プチル - 2 - メチルフェノール) 、1 , 1 - ビス (5 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、2 , 6 - ビス (3 - tert - プチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェノール、1 , 1 , 3 - トリス (5 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、1 , 1 - ビス (5 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - n - ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス [3 , 3 - ビス (3 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブチレート] 、ビス (3 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ジシクロペンタジエン、ビス [2 - (3 - tert - プチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 6 - tert - プチル - 4 - メチルフェニル] テレフタレート、1 , 1 - ビス (3 , 5 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ブタン、2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブロバン、2 , 2 - ビス (5 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - n - ドデシルメルカプトブタン、1 , 1 , 5 , 5 - テトラ (5 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - ペンタン。 30

【 0176 】

1 . 7 . O - , N - および S - ベンジル化合物、例えば、3 , 5 , 3 , 5 - テトラ - tert - プチル - 4 , 4 - ジヒドロキシジベンジルエーテル、4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルベンジル - メルカプト酢酸オクタデシル、4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルベンジル - メルカプト酢酸トリデシル、トリス (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) アミン、ジチオテレタル酸ビス (4 - tert - プチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル) 、ビス (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) スルフィド、イソオクチル = 3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル - メルカプトアセテート。 40

【 0177 】

1 . 8 . ヒドロキシベンジル化マロン酸エステル類、例えば、2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 2 - ヒドロキシベンジル) マロン酸ジオクタデシル、2 - (3 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) マロン酸ジオクタデシル、2 , 50

2 - ビス (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロン酸 = ジ - ドデシルメルカプトエチル、2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロン酸 = ビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - フェニル] 。

【 0 1 7 8 】

1 . 9 . ヒドロキシベンジル芳香族化合物、例えば、1 , 3 , 5 - トリス (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゼン、1 , 4 - ビス (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラメチルベンゼン、2 , 4 , 6 - トリス (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) フェノール。

10

【 0 1 7 9 】

1 . 1 0 . トリアジン化合物、例えば、

2 , 4 - ビスオクチルメルカプト - 6 - (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4 , 6 - ビス (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4 , 6 - ビス (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 , 6 - トリス (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、1 , 3 , 5 - トリス (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1 , 3 , 5 - トリス (4 - t e r t - プチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌレート、2 , 4 , 6 - トリス (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、1 , 3 , 5 - トリス (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 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。

20

【 0 1 8 0 】

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

30

【 0 1 8 1 】

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

【 0 1 8 2 】

1 . 1 3 . - (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル類、

アルコールの例：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、ペントエリトリトール、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) シュウ酸ジアミド、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。

40

【 0 1 8 3 】

1 . 1 4 . - (5 - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル類、

50

アルコールの例：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、ペントエリトリトール、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)シュウ酸ジアミド、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。

【0184】

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
下記の一価または多価アルコールとのエステル類、

アルコールの例：メタノール、エタノール、n - 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、ペントエリトリトール、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)シュウ酸ジアミド、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。

【0185】

1 . 1 6 . 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル類、

アルコールの例：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、ペントエリトリトール、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)シュウ酸ジアミド、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。

【0186】

1 . 1 7 . - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド類、例えばN , N - ビス(3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサメチレンジアミド、N , N - ビス(3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)トリメチレンジアミド、N , N - ビス(3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジド、N , N' - ビス[2 - (3 - [3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオニルオキシ)エチル]オキサミド((登録商標)NaufgardXL - 1 , ユニローヤル提供)。

【0187】

1 . 1 8 . アスコルビン酸(ビタミンC)

1 . 1 9 . アミン系抗酸化剤

例えば、N , N' - ジイソプロピル - p - フェニレンジアミン、N , N' - ジ - s e c - ブチル - p - フェニレンジアミン、N , N' - ビス - (1 , 4 - ジメチルベンチル) - p - フェニレンジアミン、N , N' - ビス(1 - エチル - 3 - メチルベンチル) - 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 - (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

10

20

30

40

50

ニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシリ - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、4 - (p - トルエンスルファモイル)ジフェニルアミン、N, N' - ジメチル - N, N' - ジ - sec - 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 - tert - オクチルフェニル) - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、例えばp, p' - ジ - 第三ブチル - オクチルジフェニルアミン、4 - n - ブチルアミノフェノール、4 - ブチリルアミノフェノール、4 - ノナノイルアミノフェノール、4 - ドテ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、

【0188】

10

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、tert - オクチル化N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、モノ - およびジアルキル化tert - ブチル / tert - オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ - およびジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ - およ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 - およびジアルキル化イソプロピル / イソヘキシリジフェニルアミンの混合物、モノ - およびジアルキル化tert - ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3 - ジヒドロ - 3, 3 - ジメチル - 4H - 1, 4 - ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ - およびジアルキル化tert - ブチル / tert - オクチルフェノチアジン、モノ - およびジアルキル化tert - オクチルフェノチアジン、N - アリルフェノチアジン、N, N, N', N' - テトラフェニル - 1, 4 - ジアミノブテン - 2、N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - イル) - ヘキサメチレンジアミン、セバシン酸ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オール。

【0189】

20

2. 紫外線吸収剤および光安定剤

30

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

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

40

50

ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-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および2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2,2-メチレン-ビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェノール]；ポリエチレングリコール300との2-[3-tert-ブチル-5-(2-メトキシカルボニルエチル)-2-ヒドロキシ-フェニル]-2H-ベンズトリアゾールのエステル交換生成物；[R-CH₂CH₂-COO(CH₂CH₂-)]₂ (式中、R=3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェニル)、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。

【0190】

2.2.2-ヒドロキシ-ベンゾフェノン類、例えは

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-および2-ヒドロキシ-4,4-ジメトキシ誘導体。

【0191】

2.3.置換されたおよび非置換安息香酸のエステル類、例えは

サリチル酸4-tert-ブチルフェニル、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチルフェニル、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸2,4-ジ-tert-ブチルフェニル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸オクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸2-メチル-4,6-ジ-tert-ブチルフェニル。

【0192】

2.4.アクリレート類、例えは

-シアノ-，-ジフェニルアクリル酸エチル、-シアノ-，-ジフェニルアクリル酸イソオクチル、-カルボメトキシ-桂皮酸メチル、-シアノ-，-メチル-p-メトキシ桂皮酸メチル、-シアノ-，-メチル-p-メトキシ桂皮酸ブチル、-カルボメトキシ-p-メトキシ桂皮酸メチル、およびN-(カルボメトキシ-シアノビニル)-2-メチルインドリン。

【0193】

2.5.ニッケル化合物、例えは

2,2-チオビス-[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-フェノール]のニッケル錯体、例えは1:1または1:2錯体であって、所望によりn-ブチルアミン、トリエタノールアミンもしくは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もの；ニッケルジブチルジチオカルバメート、4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルホスホン酸モノアルキルエステル例えはメチルもしくはエチルエステルのニッケル塩、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ようなケトキシムのニッケル錯体、1-フェニル-4-ラウロイル-5-ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体であって、所望により他の配位子を伴うもの。

【0190】

2.6.立体障害性アミン、例えは

セバシン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)、コハク酸ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)、セバシン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)、

10

20

30

40

50

セバシン酸ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)、n-ブチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロン酸=ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)、1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合生成物、N,N-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-tert-オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンとの線状または環状縮合生成物、ニトリロトリ酢酸トリス(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ン酸テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)、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。
10

【0191】

2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)マロン酸=ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)、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、セバシン酸ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)、コハク酸ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)、N,N-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-モルホリノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンとの線状または環状縮合生成物、2-クロロ-4,6-ジ(4-n-ブチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)-1,3,5-トリアジンと1,2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物、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)エタンとの縮合生成物、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
20

、

【0192】

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-および4-ステアリルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンの混合物、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-シクロヘキシルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンの縮合生成物、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-トリアジンの縮合生成物並びに4-ブチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(CAS, Reg. No. [136504 96 6]); N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルコハク酸イミド、N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルコハク酸イミド、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
40

【0193】

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]デカンとエピクロルヒドリンの反応生成物、1,1-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルオキシカルボニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテン、N,N'-ビス-ホルミル-N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ヒドロキシピペリジンとの4-メトキシメチレンマロン酸のジエステル、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、無水マレイン酸/-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
50

ノピペリジンとの反応生成物。

【0194】

2.7. シュウ酸ジアミド類、例えば、4, 4 - ジ - オクチルオキシオキサニリド、2, 2' - ジエトキシオキサニリド、2, 2 - ジ - オクチルオキシ - 5, 5 - ジ - t e r t - ブチルオキサニリド、2, 2 - ジ - ドデシルオキシ - 5, 5 - ジ - t e r t - ブチルオキサニリド、2 - エトキシ - 2 - エチルオキサニリド、N, N - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2 - エトキシ - 5 - t e r t - ブチル - 2 - エチルオキサニリドおよび該化合物と2 - エトキシ - 2 - エチル - 5, 4 - ジ - t e r t - ブチル - オキサニリドとの混合物、およびo - およびp - メトキシ - 二置換オキサニリドの混合物、およびo - およびp - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。

10

【0195】

2.8. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、例えば

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

20

【0196】

3. 金属不活性化剤、例えば

40

N, N - ジフェニルシュウ酸ジアミド、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 - t e r t - 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、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ビスフェニルヒドラジド、N, N - ジアセチル - アジピン酸ジヒドラジド、N, N - ビスサリチロイル - シュウ酸ジヒドラジド、N, N - ビス(サリチロイル)チオプロピオン酸ジヒドラジド。

【0197】

4. 亜リン酸エステル類およびホスホナイト類、例えば亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル = アルキル、亜リン酸フェニル = ジアルキル、亜リン酸トリス(ノニルフェニ

50

ル)、亜リン酸トリラウリル、亜リン酸トリオクタデシル、ジステアリル=ペントエリトリトール=ジホスフィット、亜リン酸トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)、ジイソデシル=ペントエリトリトール=ジホスフィット、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)=ペントエリトリトール=ジホスフィット、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)=ペントエリトリトール=ジホスフィット、ジイソデシルオキシペントエリスリトール=ジホスフィット、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)=ペントエリスリトール=ジホスフィット、ビス(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル)=ペントエリスリトール=ジホスフィット、トリステアリル=ソルビトール=トリホスフィット、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)=4,4'-ビフェニレン=ジホスホナイト、6-イソオクチルオキシ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12H-ジベンズ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、6-フルオロ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12-メチル-ジベンズ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスフィット、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスフィット、2,2',2"-ニトリロ[トリエチルトリス(3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)ホスフィット]、2-エチルヘキシル(3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)ホスフィット。

【0198】

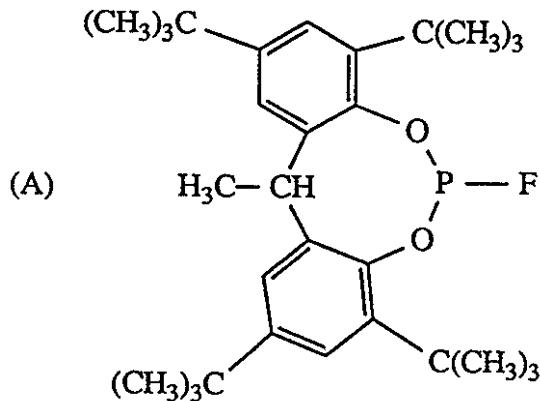
10

特に好みいのは、下記のホスフィットである：

トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィット((登録商標) Irgafos 168,チバ-ガイギー)、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、

【0199】

【化150】

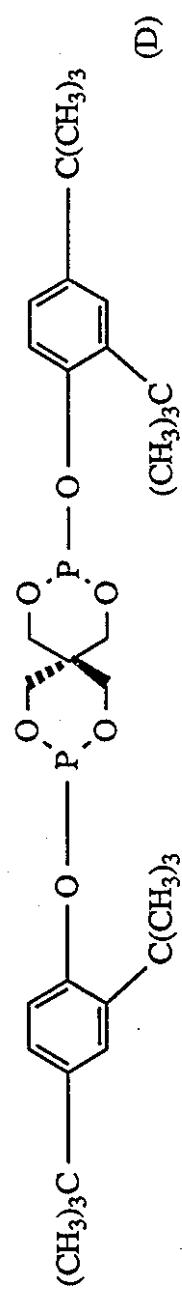
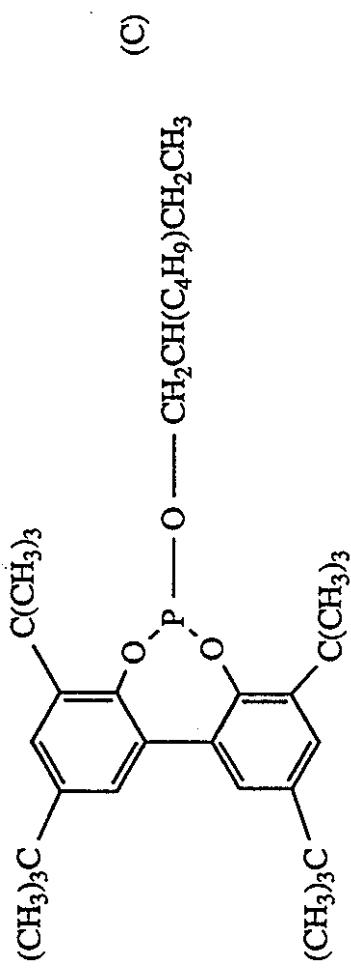
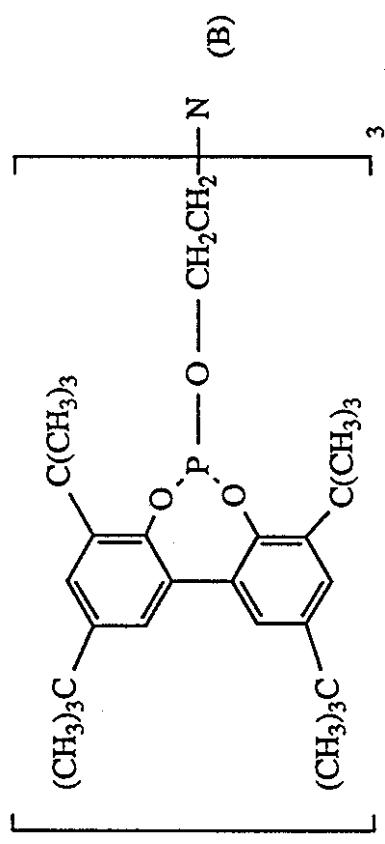


30

【0200】

40

【化151】

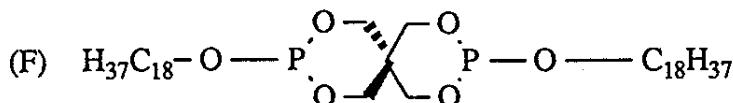
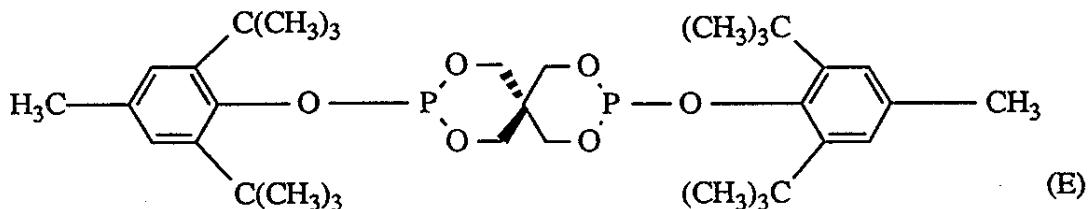


【化 152】

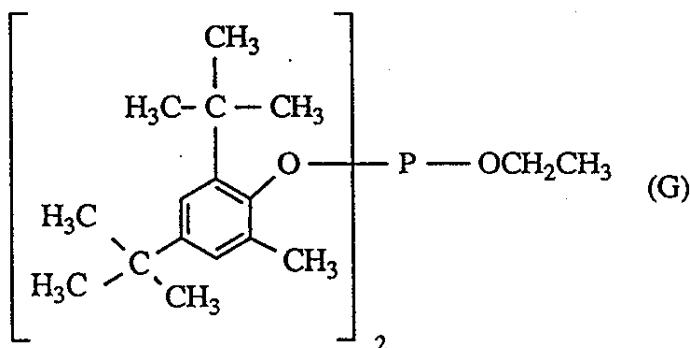
10

20

30



10



20

【0201】

5. ヒドロキシリルアミン、例えば

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

30

【0202】

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

40

【0203】

7. チオ相乗剤(thiosynergists)、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリルまたはチオジプロピオン酸ジステアリル。

【0204】

8. 過酸化物スカベンジャー、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、ミリスチルまたはトリデシルエステル、メルカプトベンズイミダゾール、または2 - メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリトリトール = テトラキス(- ドデシルメルカプト)プロピオネート。

【0205】

9. ポリアミド安定剤、例えば、ヨウ化物および / またはリン化合物と組合せた銅塩、お

50

および二価マンガンの塩。

【0206】

10. 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およびアルカリ土類金属塩、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、リシノール酸ナトリウムおよびパルミチン酸カリウム、ピロカテコール酸アンチモン、またはピロカテコール酸錫。

【0207】

11. 核剤、例えば、無機物質、例えばタルク、二酸化チタンまたは酸化マグネシウム 10 のような金属酸化物；好ましくはアルカリ土類金属のリン酸塩、炭酸塩または硫酸塩のようなもの；モノ-またはポリカルボン酸またはそれらの塩の有機化合物、例えば 4-tert-ブチル安息香酸、アジピン酸およびジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウムまたは安息香酸ナトリウム；イオン性コポリマー（イオノマー）のような高分子化合物。

【0208】

12. 充填剤および強化剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス纖維、ガラス球（glass bulbs）、アスペスト、タルク、カオリン、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物および水酸化物、カーボンブラックおよびグラファイト、木細粉と他の天然産品の細粉と纖維、合成纖維。

【0209】

13. 他の添加剤、例えば、可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、触媒、流れ調節剤、光沢剤、難燃剤、静電防止剤および発泡剤。

【0210】

14. ベンゾフラノン類とインドリノン類、例えば U.S.-A-4325863；U.S.-A-4338244；U.S.-A-5175312；U.S.-A-5216052；U.S.-A-5252643；D.E.-A-4316611；D.E.-A-4316622；D.E.-A-4316876；E.P.-A-0589839またはE.P.-A-0591102に開示されているそれら又は 3-[4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル]-5,7-ジ-tert-ブチル-ベンゾフラン-2-オン、5,7-ジ-tert-ブチル-3-[4-(2-ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラン-2-オン、3,3-ビス[5,7-ジ-tert-ブチル-3-(4-[2-ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラン-2-オン]、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(4-エトキシフェニル)ベンゾフラン-2-オン、3-(4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-tert-ブチル-ベンゾフラン-2-オン、3-(3,5-ジメチル-4-ビバロイルオキシフェニル)-5,7-ジ-tert-ブチルベンゾフラン-2-オン、3-(3,4-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-tert-ブチル-ベンゾフラン-2-オン、3-(2,3-ジ-メチルフェニル)-5,7-ジ-tert-ブチル-ベンゾフラン-2-オン。

【0211】

慣用の安定剤は、安定化される材料の全重量に基づいて、例えば 0.01 ないし 10 % の濃度で添加される。

【0212】

生成物及び、所望であれば他の添加剤を既知の方法により有機材料中に配合することができる。それらは例えば生成物を及び所望であれば他の添加剤も、この分野で一般的に利用されている方法により混入または適用することにより、材料中に配合させることができる。上記材料がポリマー、特に合成ポリマーである場合、成形の前または成形の間に生成物を配合することができ、あるいはポリマーに溶解または懸濁させた生成物を適用し続いて溶媒留去を行いあるいは行わずに生成物を配合することができる。エラストマーの場合、後者はラテックスの形状でも安定化され得る。本発明の生成物のポリマーへの配合の別の可能性は、当該モノマーの重合の前、間または直後、あるいは架橋前における生成物の添 50

加である。本発明の生成物はそのまま添加することができ、また（例えば、口ウ、油、ポリマー中に）カプセル化した形状でも添加することができる。それらを重合前または間に添加する場合、本発明に関する生成物はポリマーの鎖長調節剤としても作用することができる（連鎖停止剤）。本発明の生成物を、例えば2.5ないし25重量%の濃度の本発明の生成物を含むマスター・バッチの形態で、安定化させる材料に添加することもできる。

【0213】

この方法で安定化された材料は、多くの方面、例えばフィルム、繊維、テープ、成形材料、形材、あるいはワニス、接着剤またはセメントの結合剤の形態で使用され得る。

【0214】

）例えは4-ストローク（stroke）オットー（Otto）の、2-ストロークの、ディーゼルの、ワンケル（Wankel）およびオービタル型のエンジンを駆動するための潤滑剤（又は潤滑油）、圧媒液、金属工作液又は燃料、及び）少なくとも1種の本発明の生成物からなる本発明の組成物は好ましい。

【0215】

潤滑剤として特に好ましいのは、鉛油、合成油またはそれらの混合物である。

【0216】

潤滑剤、圧媒液および金属工作液の系列からのそれ自体公知である製品を、使用する。

【0217】

適切な潤滑剤および圧媒液は当業者に知られており、例えは

ディーター・クラマン（Dieter Klamann）著『潤滑剤および関連生成物』（“Schmierstoffe und verwandte Produkte” [Lubricants and Related Products]）、フェルラーク・ヒエミー（Verlag Chemie）、ヴァインハイム（Weinheim）、1982年に、

シェヴェ・コベック（Schewe-Kobek）著『潤滑剤ガイド』（“Das Schemiemitte-Taschenbuch” [Lubricants Guide]）、ドクター・アルフレッド・ヒューティグ・フェルラーク（Dr. Alfred Huethig-Verlag）、ハイデルベルク（Heidelberg）、1974年に、

または『ウルマン工業化学百科事典』（“Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie” [Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry]）13巻、85ないし94頁（フェララーク・ヒエミー（Verlag Chemie）、ヴァインハイム（Weinheim）、1977年）に記述されている。

【0218】

それらの例は、鉛油を基材にした潤滑剤および圧媒液、または合成潤滑剤および圧媒液特にカルボン酸エステル誘導体であるそれらであり、200およびそれ以上の温度で使用される。

【0219】

合成潤滑剤の例は、二塩基酸と一価のアルコールのジエステル、例えはセバシン酸ジオクチルまたはアジピン酸ジノニル、一塩基酸またはそのような酸の混合物とのトリメチロールプロパンのトリエステル、例えはトリメチロールプロパン・トリペラルゴネート、トリメチロールプロパン・トリカブリレートまたはそれらの混合物、一塩基酸またはそのような酸の混合物とのペントエリスリトールのテトラエステル、例えはペントエリスリトール・テトラカブリルレート、あるいは多価アルコールとの一塩基酸および二塩基酸の複合エステル、例えはカプリン酸およびセバシン酸またはそれらの混合物とのトリメチロールプロパンの複合エステルである。

【0220】

特に適するものは、鉛油の他に、例えはポリ- -オレフィン；エステル、ホスフェート、グリコール、ポリグリコールおよびポリアルキレングリコールを基材とした潤滑剤、な

10

20

30

40

50

らびにこれらと水の混合物である。

【0221】

本発明の生成物は油でありそして潤滑剤に容易に溶解するので、潤滑剤への添加剤として特に適しており、それらの驚く程に優れた酸化防止および耐食作用について言及すべきである。

【0222】

本発明の生成物は、それらの驚くべき性質を、例えば燃焼エンジン、例えばオットーの原理 (Otto Principle) によって作動する燃焼エンジンのための潤滑剤において、示すことができる。本発明の生成物は沈澱 (スラッジ) の形成を防ぎ、またはこれらの沈澱物を驚くべき程度まで減少させる。

10

【0223】

いわゆるマスターバッヂもまた製造され得る。

【0224】

本発明の生成物は微量で使用した場合ですら潤滑剤の添加剤としての活性を示す。それらは潤滑剤を基準として、それぞれ、0.01ないし5重量%、好ましくは0.05ないし3重量%、特に好ましくは0.1ないし2重量%の量で潤滑剤に都合良く混合される。

【0225】

潤滑剤はその上、さらに潤滑剤の基本的性質を向上させるために加えられる他の添加剤を含むことができ、それには抗酸化剤、金属奪活剤、錆抑制剤、粘度指数向上剤、流動点下降剤、分散剤、洗浄剤、高圧添加剤、耐摩擦添加剤および耐摩耗添加剤が含まれる。

20

【0226】

そのような一連の化合物は、例えば上述した一覧「1. 抗酸化剤」、特に項目1.1ないし1.16に見出すことができる。下記の添加剤は例として追加して言及されるべきである。

【0227】

他の抗酸化剤の例

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

30

【0228】

例えば銅のための金属奪活剤の例

a) ベンゾトリアゾール類およびそれらの誘導体、例えば

4-または5-アルキルベンゾトリアゾール (例えば、トルトリアゾール) およびそれらの誘導体、4,5,6,7-テトラヒドロベンゾトリアゾールおよび5,5'-メチレンビスベンゾトリアゾール；ベンゾトリアゾールまたはトルトリアゾールのマンニッヒ塩基、例えば1-[ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]トルトリアゾールおよび1-[ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール；およびアルコキシアルキルベンゾトリアゾール、例えば1-(ノニルオキシメチル)ベンゾトリアゾール、1-(1-ブトキシエチル)ベンゾトリアゾールおよび1-(1-シクロヘキシルオキシブチル)トルトリアゾール。

40

【0229】

b) 1,2,4-トリアゾールおよびそれらの誘導体、例えば

3-アルキル (またはアリール) -1,2,4-トリアゾール、1,2,4-トリアゾールのマンニッヒ塩基、例えば1-[ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]-1,2,4-トリアゾール；アルコキシアルキル-1,2,4-トリアゾール、例えば1-(1-ブトキシエチル)-1,2,4-トリアゾール、およびアシル化3-アミノ-1,2,4-トリアゾール。

【0230】

50

c) イミダゾール誘導体、例えば

4 , 4 ' - メチレンビス (2 - ウンデシル - 5 - メチルイミダゾール) 、ビス [(N - メチル) イミダゾ - ル - 2 - イル] カルビノールオクチルエーテル。

【 0231 】

d) 含硫黄ヘテロ環式化合物、例えば

2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 , 5 - ジメルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾールおよびその誘導体、および3 , 5 - ビス [ジ (2 - エチルヘキシル) アミノメチル] - 1 , 3 , 4 - チアジアゾリン - 2 - オン。

【 0232 】

e) アミノ化合物、例えば

サリチリデンプロピレンジアミン、サリチルアミノグアニジンおよびそれらの塩。

10

【 0233 】

錆抑制剤の例

a) 有機酸、それらのエステル、金属塩、アミン塩および酸無水物、例えば

アルキル - およびアルケニルコハク酸およびそれらのアルコール、ジオールまたはヒドロキシカルボン酸との部分エステル、アルキル - およびアルケニルコハク酸の部分アミド、4 - ノニルフェノキシ酢酸、アルコキシ - およびアルコキシエトキシカルボン酸、例えばドデシルオキシ酢酸、ドデシルオキシ (エトキシ) 酢酸およびそれらのアミン塩、およびN - オレイルザルコシン、ソルビタンモノオレエート、鉛ナフテネート、無水アルケニルコハク酸、例えば無水ドセニルコハク酸、2 - カルボキシメチル - 1 - ドデシル - 3 - メチルグリセロールおよびそのアミン塩。

20

【 0234 】

b) 含窒素化合物、例えば

I . 一級、二級または三級脂肪族またはシクロ脂肪族アミンおよび有機酸並びに無機酸のアミン塩、例えば油可溶性アルキルアンモニウムカルボキシレート、および1 - [N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 3 - (4 - ノニルフェノキシ) プロパン - 2 - オール。

【 0235 】

II . ヘテロ環式化合物、例えば

置換されたイミダゾリンおよびオキサゾリン、例えば2 - ヘプタデセニル - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) イミダゾリン。

30

【 0236 】

c) 含リン化合物、例えば

リン酸部分エステルまたはホスホン酸部分エステルのアミン塩、およびジアルキルジチオリン酸亜鉛。

【 0237 】

d) 含硫黄化合物、例えば

ジノニルナフタレンスルホン酸バリウム、石油スルホン酸カルシウム、アルキルチオ置換脂肪族カルボン酸、脂肪族2 - スルホカルボン酸のエステルおよびそれらの塩。

40

【 0238 】

e) グリセリン誘導体、例えば、

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

【 0239 】

粘度指数向上剤の例は、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ビニルピロリドン / メタクリレート・コポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリブテン、オレフィンコポリマー、スチレン / アクリレートコポリマーおよびポリエーテルである。

【 0240 】

流動点降下剤の例を下記する :

50

ポリメタクリレートおよびアルキル化ナフタレン誘導体。

【0241】

分散剤 / 界面活性剤の例を下記する：

ポリブテニルスクシンアミドまたは - イミド、ポリブテニルホスホン酸誘導体およびスルホン酸とフェノールの塩基性のマグネシウム、カルシウムおよびバリウム塩。

【0242】

耐摩耗添加剤の例を下記する：

含硫黄 - および / またはリン - および / またはハロゲン化合物、例えば硫黄化オレフィンおよび植物油、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、アルキル化トリフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート、トリクレジルホスフェート、塩素化パラフィン、アルキルおよびアリールジおよびトリスルフィド、モノ - およびジアルキルホスフェートのアミン塩、メチルホスホン酸のアミン塩、ジエタノールアミノメチルトリルトリアゾール、ジ (2 - エチルヘキシル) アミノメチルトリルトリアゾール、2 , 5 - ジメルカブト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾールの誘導体、3 - [(ジイソプロポキシホスフィノチオイル) チオ] プロピオン酸エチル、トリフェニルチオホスフェート (トリフェニルホスホロチオエート) 、トリス (アルキルフェニル) ホスホロチオエートおよびそれらの混合物 (例えばトリス (イソノニルフェニル) ホスホロチオエート) 、ジフェニルモノノニルフェニルホスホロチオエート、イソブチルフェニル - ジフェニルホスホロチオエート、3 - ヒドロキシ - 1 , 3 - チアホスフェタン - 3 - オキシドのドデシルアミン塩、トリチオリン酸 5 , 5 , 5 - トリス (イソオクチル - 2 - アセテート) 、2 - メルカブトベンゾチアゾールの誘導体、例えば 1 - [N , N - ビス (2 - エチルヘキシル) アミノメチル] - 2 - メルカブト - 1 H - 1 , 3 - ベンゾチアゾール、およびエトキシカルボニル - 5 - オクチルジチオカルバメート。

【0243】

特に好みの潤滑剤への追加の添加剤はアミン系抗酸化剤であり、特にモノおよびジアルキル化した第三ブチル / 第三オクチルジフェニルアミンの混合物である。

【0244】

【実施例】

下記の実施例で詳細に本発明を説明する。部および百分率は、本明細書では、他に記述のない限り重量によるものである。

(略語の説明)

(登録商標) N o r p a r E x 1 5 : E X X O N からの n - パラフィン系炭化水素混合物 [沸騰範囲 : 2 4 5 - 2 8 5]

(登録商標) E x x o 1 D - 1 1 0 : 部分水素化して、脱芳香化した脂肪族炭化水素混合物 (E x x o n から) [沸騰範囲 : 2 4 7 - 2 7 5]

【数1】

M_n = 2 0 6 g / モル]

(登録商標) S A P - 0 0 1 : S h e l l からの、過塩基性のサリチル酸カルシウム塩

【0245】

製造実施例

実施例 1 :

やし油脂 (M W 6 7 8 g / モル) 5 0 0 g (0 . 7 3 7 モル) 、グリセリン 4 0 3 g (4 . 3 7 6 モル) 、3 - (3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸メチル 1 8 7 5 g (6 . 4 1 2 モル) と (登録商標) S A P - 0 0 1 の 8 . 7 g (0 . 3 重量 %) を、還流凝縮器と攪拌機を備えたスルホン化フラスコ中、窒素下、2 2 0 で 2 時間加熱する。反応混合物を温度 2 2 0 - 2 3 0 で更に 6 時間攪拌し、その間にメタノール (と水) を留去する。混合物を冷却した後、6 1 3 g の (登録商標) N o r p a r E x 1 5 を添加する。濾過して、屈折率 $n_D^{20} = 1 . 4 9 1 0$ の黄色油としての生成物 3 1 0 0 g (理論の 9 8 %) を得る。

10

20

30

40

50

【0246】

実施例2：

やし油脂(MW 678 g / モル) 109.53 g (0.162モル) とひまし油(MW 922 g / モル) 109.53 g (0.119モル) の混合物を、還流凝縮器と攪拌機を備えたスルホン化フラスコ中、グリセリン 53.32 g (0.579モル)、3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル 247.40 g (0.846モル) と(登録商標)SAP-001の3.96 g (0.8重量%) と混合する。そして、その混合物を、窒素下、180-190 で18ないし19時間保持する。冷却と濾過をして、屈折率 $n_D^{20} = 1.4999$ の黄色油としての生成物 469 g (理論の 96%) を得る。

10

【0247】

実施例3：

やし油脂(MW 678 g / モル) 80.0 g (0.118モル) とひまし油(MW 922 g / モル) 20.0 g (0.022モル) の混合物を、還流凝縮器と攪拌機を備えたスルホン化フラスコ中、グリセリン 75.77 g (0.823モル)、3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル 355.21 g (1.215モル) と(登録商標)SAP-001の3.71 g (0.76重量%) と混合する。そして、その混合物を、窒素下、180-190 で18ないし19時間加熱する。冷却と濾過をして、屈折率 $n_D^{20} = 1.5114$ の黄色油としての生成物 478 g (理論の 96%) を得る。

20

【0248】

実施例4：

やし油脂(MW 678 g / モル) 80.0 g (0.118モル) とひまし油(MW 922 g / モル) 20.0 g (0.022モル) の混合物を、還流凝縮器と攪拌機を備えたスルホン化フラスコ中、グリセリン 75.77 g (0.823モル)、3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル 355.21 g (1.215モル) と(登録商標)SAP-001の3.71 g (0.76重量%) と混合する。そして、その混合物を、窒素下、180-190 で18ないし19時間保持する。その混合物を冷却した後、121.4 g の(登録商標)Norpar Ex 15 を添加する。濾過して、屈折率 $n_D^{20} = 1.4913$ の黄色油としての生成物 594.9 g (理論の 98%) を得る。

30

【0249】

実施例5：

やし油脂(MW 678 g / モル) 100 g (0.147モル)、グリセリン 80.6 g (0.875モル)、3-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル 324 g (1.294モル) とリチウムメタノレート(メタノール中の 10% 強溶液) 7.62 g (0.16重量%) の混合物を、還流凝縮器と攪拌機を備えたスルホン化フラスコ中、窒素下、180 で1時間加熱する。反応混合物を更に 12 時間攪拌し、その間にメタノールと水を留去する。クエン酸による抽出と次の温水による洗浄をして、屈折率 $n_D^{20} = 1.5147$ の黄色シロップとしての生成物 448 g (理論の 99%) を得る。

40

【0250】

実施例6：

やし油脂(MW 678 g / モル) 100 g (0.147モル)、グリセリン 80 g (0.869モル) と 3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル 347.5 g (1.281モル) を、還流凝縮器と攪拌機を備えたスルホン化フラスコ中、窒素雰囲気下、100 で融解する。122.5 g の(登録商標)Norpar Ex 15 との 1.74 g (0.3重量%) の(登録商標)SAP-001 を反応混合物に添加し、その混合物を 180-190 で更に 15 時間攪拌し、その間に水とメタノールを留去する。冷却と濾過をして、屈折率 $n_D^{20} = 1.4913$ の黄

50

色油としての生成物 614.5 g (理論の 98%) を得る。

【0251】

実施例 7 :

アクリル酸メチル 456.78 g (5.306 モル) を、1 時間にわたり、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール 1001.3 g (4.835 モル) と 30% 強度の水酸化カリウム溶液 27.31 g (0.146 モル) の混合物に添加し、この添加は、真空下、110 で、還流凝縮器と攪拌機を備えたスルホン化フラスコ中で実施される。1 時間の反応時間とそれに次ぐ過剰のアクリル酸メチルの蒸留による除去の後、やし油脂 (MW 678 g / モル) 372.5 g (0.549 モル) とグリセリン 302.3 g (3.282 モル) を添加する。真空下、2 時間にわたり、混合物を温度 190 まで加熱する。反応混合物をこの温度で更に 3 時間攪拌し、その間に水とメタノールを留去する。混合物を室温に冷却した後、456 g の (登録商標) Norpar Ex 15 を添加する。クエン酸による抽出と次の温水による洗浄をして、屈折率 $n_D^{20} = 1.4905$ の赤色油としての生成物 2263 g (理論の 97%) を得る。

【0252】

実施例 8 :

アクリル酸メチル 79.36 g (0.922 モル) を、1 時間にわたり、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール 173.9 g (0.843 モル) と 30% 強度の水酸化カリウム溶液 4.75 g (0.025 モル) の混合物に添加し、この添加は、真空下、110 で、還流凝縮器と攪拌機を備えたスルホン化フラスコ中で実施される。1 時間の反応時間とそれに次ぐ過剰のアクリル酸メチルの蒸留による除去の後、やし油脂 (MW 678 g / モル) 109.53 g (0.162 モル)、ひまし油 (MW 922 g / モル) 109.53 g (0.119 モル) とグリセリン 53.32 g (0.579 モル) を添加する。18 ないし 19 時間にわたり、窒素雰囲気下、反応混合物を温度 180 ないし 190 に保持する。冷却と濾過をして、屈折率 $n_D^{20} = 1.4999$ の橙色油としての生成物 469 g (理論の 97%) を得る。

【0253】

実施例 9 :

アクリル酸メチル 116.25 g (1.350 モル) を、1 時間にわたり、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール 254.83 g (1.235 モル) と 30% 強度の水酸化カリウム溶液 6.95 g (0.037 モル) の混合物に添加し、この添加は、真空下、110 で、還流凝縮器と攪拌機を備えたスルホン化フラスコ中で実施される。1 時間の反応時間とそれに次ぐ過剰のアクリル酸メチルの蒸留による除去の後、やし油脂 (MW 678 g / モル) 80.0 g (0.118 モル)、ひまし油 (MW 922 g / モル) 20.0 g (0.022 モル) とグリセリン 75.77 g (0.823 モル) を添加する。18 ないし 19 時間にわたり、窒素雰囲気下、反応混合物を温度 180 ないし 190 に保持する。室温に混合物を冷却した後、121.4 g の (登録商標) Norpar Ex 15 を添加する。濾過をして、屈折率 $n_D^{20} = 1.4913$ の赤色油としての生成物 594.9 g (理論の 98%) を得る。

【0254】

実施例 10 :

アクリル酸メチル 106.05 g (1.232 モル) を、1 時間にわたり、2-tert-ブチル-6-メチルフェノール 185.06 g (1.127 モル) と 30% 強度の水酸化カリウム溶液 6.34 g (0.034 モル) の混合物に添加し、この添加は、還流凝縮器と攪拌機を備えたスルホン化フラスコ中、真空下、110 で、実施される。1 時間の反応時間とそれに次ぐ過剰のアクリル酸メチルの蒸留による除去の後、やし油脂 (MW 678 g / モル) 100.0 g (0.147 モル) とグリセリン 81.0 g (0.880 モル) を添加する。窒素雰囲気下、1 時間にわたり、混合物を温度 180 まで加熱する。反応混合物をこの温度で更に 9 時間攪拌し、その間に水とメタノールを留去する。冷却した粗生成物をトルエンと水に取り、相をクエン酸で中和する。水で複数回洗浄した後 50

、有機相を乾燥しそして次に蒸発により濃縮して、屈折率 $n_D^{20} = 1.5148$ の橙色シリップとしての生成物 387.5 g (理論の 96%) を得る。

【0255】

実施例 A : 析出および酸化パネル試験 (D O P T)

析出および酸化パネル試験 (D O P T) はエンジンオイル、特にディーゼルエンジンオイルのための試験方法の変形であり、G. アベラネダら、第3回シンポジウム C E C、1989年、61、ニューキャベンデッシュ ストリート、ロンドン W I M 8 A R、イギリス (G. A b e l l a n e d a e t a l . I I I r d S y m p o s i u m C E C , 1 9 8 9 , 6 1 , N e w C a v e n d i s h S t r e e t , L o n d o n W I M 8 A R , E n g l a n d) によって示されている。ピストンへの析出防止のための安定剤を有するオイルの適性が試験される。 10

【0256】

試験時間は 20 時間であり、パネル温度は 260 そしてオイルフレックス (oil flex) は 1 ml / 分である。湿り霧囲気環境は 260 ppm の NO₂ および 26 ppm の SO₂ で強化される。試験の後、オイル滴を乗せた金属パネルの重さを量りそして視覚的に評価する。重量の低い程優れている。使用した潤滑剤は、(登録商標) スタンコ 150 (S T A N C O 1 5 0) で稀釈されている市販の基材オイル C D オイルである。本発明の安定剤は、この調整されたオイルにオイルを基準として 0.6 重量% の量で混合されそしてこれを D O P T 試験に処する。

本発明の安定剤は、優れた安定化効果を示した。 20

【0257】

実施例 B : 抗摩耗保護に関する試験

抗摩耗保護剤としての適性について本発明の安定剤を試験するために、シェル四球 (S h e l l f o u r b a l l) 装置を使用する A S T M 標準方法 D 2783 - 81 を使用した。使用した基材オイルは B B オイル [モービル ストック (M o b i l S t o c k) 社製 : (芳香族の) 炭素 6.5%、(脂肪族の) 炭素 7.2%、(ナフチルの (n a p h t h y l i c)) 炭素 21.5%] である。1 時間で測定されたパラメーターは 40 kg の荷重における mm 単位の摩耗傷痕の平均直径である。本発明の安定剤は、このオイルに 1.0 重量% の量で添加される。値の低い程、安定化効果は優れている。

本発明の生成物は、優れた安定化効果を示している。 30

フロントページの続き

(74)代理人 100109690
弁理士 小野塚 薫
(74)代理人 100135035
弁理士 田上 明夫
(74)代理人 100131266
弁理士 高 昌宏
(74)代理人 100146237
弁理士 森 則雄
(74)代理人 100153475
弁理士 山田 清治
(72)発明者 パウル ゾブス
スイス国, 1700 フリブルク, ル ツ チレウル 1
(72)発明者 ロジャー マーチン
スイス国, 1700 フリブルク, ルート デ ル' オウロレ 2 ツェー
(72)発明者 ローラント ボス
スイス国, 4416 ブーベンドルフ, ムーレンベルクシュトラーセ 35
(72)発明者 ザームエール エファンス
スイス国, 1723 マルリイ, ルート デ シャルボニーレ 17

審査官 坂井 哲也

(56)参考文献 特開平07-252478 (JP, A)
特開平06-025085 (JP, A)
特開昭51-084783 (JP, A)
特開昭61-005053 (JP, A)
特開昭47-025234 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 15/08
C10M 101/00-177/00
C10N 30/08
C10N 30/10