

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08K 5/52

C08K 5/524

[12] 发明专利说明书

C08K 5/5333 C07F 9/141

[21] ZL 专利号 93118256.5

[45]授权公告日 1999年8月25日

[11]授权公告号 CN 1044814C

[22]申请日 93.10.4 [24]颁证日 99.6.5

[21]申请号 93118256.5

[30]优先权

[32]92.10.5 [33]CH [31]3104/92-4

[32]92.11.27 [33]CH [31]3647/92-9

[73]专利权人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 U·库特沙拉 H·林哈特

[56]参考文献

EP143464 1985. 6. 5 C07F9/15

EP167969 1986. 1. 15 C07F9/14

审查员 曾武宗

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 李 瑛

权利要求书 2 页 说明书 62 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用胺类化合物稳定三价磷化合物的方法

[57]摘要

本发明涉及稳定处理结晶的有机亚磷酸酯或膦酸酯以抵抗水解作用的方法,该方法包括将含有亚磷酸酯或膦酸酯,一种溶剂或溶剂混合物,和 0.1~10.0% (重量)的胺并且温度为 50~100℃ 的均相熔化物的混合物引入到添加中其温度保持在低于熔化物温度 10~70℃ 的液体结晶介质中。根据本发明稳定化的亚磷酸酯或膦酸酯可通过其所具有的优良的耐水解性和即使在高大气湿度下仍具有长的存放时间来识别。它们可有利地用作有机材料的稳定剂以抗热、氧和/或光的破坏作用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种用于稳定化结晶有机亚磷酸酯或膦酸酯以抵抗水解作用的方法，该方法包括将含有亚磷酸酯和膦酸酯、一种溶剂或溶剂混合物，和按亚磷酸酯或膦酸酯计 0.1 ~ 100 % (重量) 的胺并且作为均相熔化物温度为 50 ~ 100 °C 的混合物引入到液体结晶介质中，在添加期间结晶介质的温度保持在比熔化物温度低 10 ~ 70 °C。

2.根据权利要求 1 的方法，其中熔化物含有一种醇或一种烃作为主溶剂，按亚磷酸酯或膦酸酯计其量为 20 ~ 500 % (重量)，和其它溶剂，按主溶剂计算其量为 0 ~ 50 % (重量)。

3.根据权利要求 1 的方法，其中熔化物的温度是 55 ~ 90 °C。

4.根据权利要求 1 的方法，其中熔化物与结晶介质的温度差为 30 ~ 70 °C。

5.根据权利要求 1 的方法，其中结晶介质被保持在比液相线形成温度至少低 10 °C 的温度下。

6.根据权利要求 1 的方法，其中按亚磷酸酯或膦酸酯计 80 ~ 800 % (重量) 的溶剂被用作结晶介质。

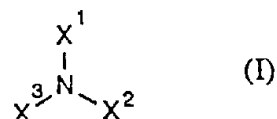
7.根据权利要求 6 的方法，其中 C₁ - C₅ 醇或各种 C₁ - C₅ 醇的混合物被用作结晶介质。

8.根据权利要求 6 的方法，其中按熔化物中亚磷酸酯或膦酸酯计结晶介质含有 2 - 20 % (重量) 的结晶亚磷酸酯或膦酸酯的悬浮液。

9.根据权利要求1的方法,其中结晶介质是用50~100%的胺饱和的。

10.根据权利要求1的方法,其中按亚磷酸酯或膦酸酯计熔化物含有0.1~50%(重量)的胺。

11.根据权利要求1的方法,其中所用的胺是下式I的胺



其中 X^1 和 X^2 各自独立地为H, $C_1 - C_{20}$ 烷基, 被1个或多个-O-间隔开的 $C_4 - C_{20}$ 烷基和未取代的或被1个或多个羟基取代的 $C_4 - C_{20}$ 烷基, 或是 $C_2 - C_{20}$ 羟基烷基, X^3 是 $C_2 - C_{20}$ 烷基, 被1个或多个-O-间隔开的 $C_4 - C_{20}$ 烷基和未取代的或被1个或多个羟基取代的 $C_4 - C_{20}$ 烷基, 或是 $-(CH_2)_m-$ NX^1X^2 或 $C_2 - C_{20}$ 羟基烷基, 或其中的 X^2 和 X^3 一起代表-

$(CH_2)_m-$, $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 或 $-C_2H_4-NX^1-C_2H_4-$, m 是4~6的整数, X^1 和 X^2 如上所定义;

或所用的胺是环状空间位阻胺。

12.根据权利要求11的方法,其中所用的胺是式I的叔胺或环状空间位阻胺。

13.一种稳定化的抗水解的和可用根据权利要求1的方法获得的有机亚磷酸酯或膦酸酯。

用胺类化合物稳定三价磷化 化合物的方法

本发明涉及增加有机亚磷酸酯和膦酸酯的存放时间的方法以及经稳定化以抵抗水解作用的有机亚磷酸酯和膦酸酯。

有机亚磷酸酯和膦酸酯作为合成聚合物的热稳定剂被广泛地使用。但是，由于亚磷酸酯和膦酸酯极易水解，使得这些化合物的制备，储藏和使用变得很困难，特别是物料在较高大气湿度下的储藏问题。

已经提出了各种方法以使产物对水解作用具有改进的稳定性；这些方法包括，除了更高纯度产物的制备方法和随时可用的化合物的提纯方法之外，尤其是加入特定的稳定剂，该稳定剂一方面降低了水解的趋势、另一方面在随后的化合物的使用中不产生不利的影响。

EP - A - 278, 579 提出了使用一种对水解稳定的稳定剂混合物，其中结晶的亚磷酸酯埋置于无定形的酚类抗氧化剂中。这种稳定剂混合物可通过快速冷却两种化合物的熔化物或含有结晶的亚磷酸酯和液态酸衍生物的悬浮液来得到。

例如，在 US - A - 3553298 中描述了加入胺作为抗水解的稳定剂，涉及用胺稳定亚磷酸酯的其它出版物是 US - A - 3787537, EP - A - 168721 和 EP - A - 167969。推荐的化合物是叔烷醇胺和烷基胺，吡啶类化合物和苯胺类化合物；代表性的实例是三乙胺，

二乙醇胺，三乙醇胺，二异丙醇胺和三异丙醇胺（TIPA），四异丙醇乙二胺，苯胺，苯二胺和六亚甲基四胺。通常，胺的用量最高约5%（重量）（以被稳定的亚磷酸酯计）；用于磨成溶解于或混入亚磷酸酯熔化物的方法加入胺，然后进行结晶化。

尽管在此列出了已知的稳定化方法，但仍需要进一步改进有机亚磷酸酯和磷酸酯的水解稳定性。

现已发现以特定的方法使用胺可以令人吃惊地增强胺的稳定化作用。

因此，本发明提供了一种使结晶性有机亚磷酸酯或磷酸酯稳定以抗水解的方法，该方法包括将包含亚磷酸酯或磷酸酯，一种溶剂或溶剂混合物，和0.1~100%（重量）（以亚磷酸酯或磷酸酯为基计算）的胺和温度为50~100℃的混合物作为均相熔化物引入到液态结晶化介质中，在加料中将介质的温度保持在低于熔化物温度的10~70℃。

熔化物是含有胺，溶剂和要被稳定化的亚磷酸酯或磷酸酯的液态混合物，熔化物可含有少量或大量的溶剂，例如20%或500%（重量）（按亚磷酸酯或磷酸酯计），这样熔化物也更像一种溶液。重要的特征是熔化物是均相的，即，上述各组分不再是结晶性的和不会发生形成2个或多个液相的分离。所用的胺可以是单一的化合物或化合物的混合物。

原则上，任何有机化合物或化合物的混合物只要它们在大气压力下于10~60℃温度范围中是液体，在50℃以上，某些情况下在高至100℃时不产生溶剂分解作用并且能溶解足够量的固态亚磷酸酯或磷酸酯，或可与熔化的亚磷酸酯或磷酸酯充分混溶，均可用作溶剂。

例如，如果均相液体混合物能含有高至 15%，特别是高至 50%（重量）的亚磷酸酯或磷酸酯，即给出了足够的溶解性或溶混性。适宜溶剂的实例是醇类化合物或烃类化合物或它们的混合物。

较有利的是在熔化物中使用一种化合物或两种化合物的混合物作为溶剂。主要溶剂的用量是 20~500%（重量）（以亚磷酸酯或磷酸酯计），其它溶剂的量是 0~50%（重量），以主要溶剂为基计。熔化物较好地含有一种醇或烃作主溶剂，其量为 20~500%（重量），以亚磷酸酯或磷酸酯计，其它溶剂的量为 0~50%，特别是 0~20%（重量）以主溶剂计。也可以使用一种醇的混合物或烃的混合物。

适宜的醇类化合物的实例是低级醇，如 C_1-C_3 链烷醇，尤其是 C_1-C_3 链烷醇，如甲醇，乙醇，丙醇或异丙醇。异丙醇和甲醇是特别适宜的。

适宜的烃类化合物的实例是 C_1-C_{12} 烷烃，环烷烃或具有 6~12 个碳原子的烷基化的环烷烃，苯，或具有 6~10 个碳原子的烷基芳烃；甲苯，轻石油，石油醚，二甲苯，和尤其是甲苯是特别适宜的。

当主溶剂是醇时常用的其它溶剂是烃或烃的混合物；当主溶剂是烃时其它溶剂是醇。适宜的醇类化合物和烃类化合物如上所列。

根据本发明适用的有机亚磷酸酯或磷酸酯在 20℃ 是固态的；通常它们是结晶性固体。

亚磷酸酯在此被认为是指式 $P(OR)_3$ 的有机亚磷酸酯，其中 R 基是烃基，该烃基可含有杂原子，此外三个 R 基中最多有二个可以是氢原子。杂原子是除碳和氢以外的任何原子，尤其是 N，O，F，

Si, P, S, Cl, Br, Sn 和 I 原子。

磷酸酯是式 $P(OR)_2$ R 的磷酸的酯，其中 R 如上所定义或可以是卤素。

在根据本发明的方法中可以使用在结晶化前制备中所得到的粗亚磷酸酯或粗磷酸酯溶液。

根据本发明的方法的产物是包含固体亚磷酸酯或磷酸酯和胺的化合物的混合物。

熔化物的温度较好的是 $55 \sim 90^\circ\text{C}$ ，特别是 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

在根据本发明的方法中熔化物和结晶化介质间的温差较有利的是至少 20°C ，例如 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ ，特别是 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

结晶化介质较好的是保持在低于液相线的形成温度至少 10°C ，例如 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ 的温度下。结晶介质的温度较好的是低于液相线形成温度 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

液相线形成温度是由熔化物形成均相并且结晶介质与亚磷酸酯结晶处于热动力学平衡时的温度；低于此温度，结晶开始，高于此温度混合物形成均相熔化物。实际上，用混合试验，例如用量热法（例如用 DSC）和/或光学的方法，可有利地确定此温度。

较有利地，使用 $80 \sim 800\%$ （重量），尤其是 $100 \sim 500\%$ （重量）的有机溶剂（按熔化物中亚磷酸酯或磷酸酯计）作为结晶化介质。

较有利地，用醇类化合物作为结晶化介质；因此，例如使用一种 $C_1 - C_6$ 链烷醇或各种 $C_1 - C_6$ 链烷醇的混合物。较好地使用 $C_1 - C_3$ 链烷醇，如甲醇，乙醇，丙醇或异丙醇作为结晶化介质。

较有利地，向结晶化介质中加入晶种。因此，结晶化介质较好地

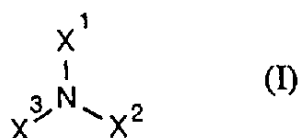
含有2~20% (重量)的结晶亚磷酸酯或磷酸酯的悬浮液(以熔化物中亚磷酸酯或磷酸酯计)。此外,用胺将结晶化介质饱和至50~100%也是较有利的,对应于胺浓度100%饱和时溶解的胺和固态的胺可同时存在。

通常,熔化物含有0.1~50% (重量)的胺(以亚磷酸酯或磷酸酯计);较好地使用0.2~25% (重量),特别是0.5~20% (重量)的胺,最好使用1~10% (重量)的胺(以熔化物中亚磷酸酯或磷酸酯计)。

在熔化物的计量添加中,搅拌结晶化介质是有利的。两种混合物结合完毕后,可以本身已知的方式进行其它操作,例如通过冷却至10~15℃和结晶产物的分离。

通常得到粉状的被稳定化的亚磷酸酯或磷酸酯,其中胺是均匀分布的。代表性地该粉状物含有0.01~20%,特别是0.05~10%,尤其是0.1~5% (重量)的胺(以亚磷酸酯或磷酸酯计)。

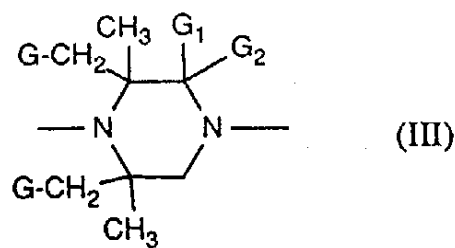
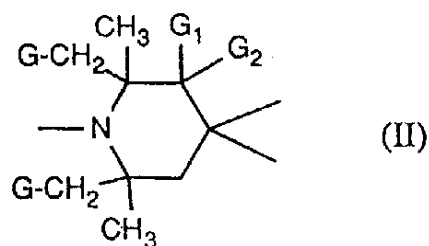
在根据本发明的方法中所用的胺较好的是一种空间位阻胺或一种式I的胺。



其中 X^1 和 X^2 分别独立地是H, C_1-C_2 烷基,由一个或多个-O-间隔开的和未取代或由一个或多个羟基取代的 C_4-C_{20} 烷基,或是 C_2-C_{20} 羟烷基, X^3 是 C_2-C_{20} 烷基,由一个或多个-O-间隔开的和未取代或由一个或多个羟基取代的 C_4-C_{20} 烷基,或是 $-(CH_2)_m-NX^1X^2$,或 C_2-C_{20} 羟烷基,或其中 X^2 和 X^3 合并为

$-(CH_2)_m-$, $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 或 $-C_2H_4-NX^1-C_2H_4-$, m 是从 4 到 6 的整数, X^1 和 X^2 是如上所定义的。

空间位阻胺通常是环状的空间位阻胺, 尤其是一种选自含有一个式 II 或式 III 基团的多烷基哌啶或多烷基哌嗪衍生物的化合物



其中 G 是氢或甲基, G_1 和 G_2 是氢, 甲基或合并为 $=O$; 优选地, 式 II 或式 III 的多烷基哌啶基是在 4 位被 1 个或 2 个极性取代基或极性螺环系取代的。

X^1 , X^2 和 X^3 例如各自独立地为乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 羟乙基, 羟丙基, 羟丁基, 羟戊基, 羟己基, 羟庚基, 羟辛基, 羟壬基或羟癸基。

优选地, X^1 , X^2 和 X^3 是相同的。

式 I 的胺优选的是一种叔胺, 特别优选的是三- C_2 - C_4 烷醇胺, 尤其是三异丙醇胺 (=胺 A)。

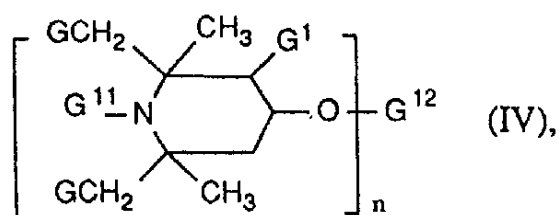
重要的是一种方法, 其中所使用的胺是式 I 的叔胺或具有至少一

个式 II 或 III (其中 G 是氢, G' 和 G² 是氢或合并为 =O 取代基) 基团的环状空间位阻胺。

特别有利的是在根据本发明的方法中使用 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的衍生物。

特别重要的是使用在下面 (a) 到 (h) 中所描述的多烷基哌啶类化合物, 它们带有上面所提到的式 II 或 III 的取代基:

(a) 式 IV 化合物



其中 n 是从 1 到 4 的整数, G 和 G' 各自独立地是氢或甲基,

G¹¹ 是氢, 烃氧基, 羟基, C₁-C₁₈ 烷基, C₃-C₈ 链烯基, C₃-C₈ 炔基, C₇-C₁₂ 芳烷基, C₁-C₁₈ 烷氧基, C₃-C₈ 环烷氧基, C₇-C₈ 苯基烷氧基, C₁-C₈ 烷酰基, C₃-C₈ 链烯酰基, C₁-C₁₈ 烷酰氧基, 苄氧基, 缩水甘油基或 -CH₂CH(OH)-Z 基, 其中 Z 是氢, 甲基或苯基, G¹¹ 优选的是氢, C₁-C₄ 烷基, 烯丙基, 苄基, 乙酰基或丙烯酰基, 和

在 n 是 1 时, G¹² 是氢, C₁-C₁₈ 烷基, (该烷基可被一个或多个氧原子间隔), 氰乙基, 苄基, 缩水甘油基, 脂族、环脂族、芳脂族、不饱和或芳族羧酸, 氨基甲酸或含磷的酸的一价基团或一价甲硅烷基, 优选的是具有 2~18 个碳原子的脂族羧酸, 具有 7~15 个碳原子的环脂族羧酸, 具有 3~5 个碳原子的 α, β-不饱和羧酸或具有

7~15个碳原子的芳族羧酸，对羧酸来说在脂族、环脂族或芳族部分的各种情况下都可能被1~3个 $-COOZ^{12}$ 基（其中 Z^{12} 是H， C_1-C_{20} 烷基， C_3-C_{12} 链烯基， C_3-C_7 环烷基，苯基或苄基）所取代，

在n是2时， G^{12} 为 C_2-C_{12} 亚烷基， C_4-C_{12} 亚链烯基，亚二甲苯基，脂族、环脂族、芳脂族或芳族二元羧酸，二氨基甲酸或含磷的酸的二价基团，或二价甲硅烷基；优选的是具有2~36个碳原子的脂族二元羧酸，具有8~14个碳原子的环脂族或芳族二元羧酸，或具有8~14个碳原子的脂族、环脂族或芳族二氨基甲酸，对二元羧酸来说在脂族、环脂族或芳族部分的各种情况下均可能被1或2个 $-COOZ^{12}$ 基取代，

当n是3时， G^{12} 是脂族、环脂族或芳族三元羧酸（在脂族、环脂族或芳族部分均可被 $-COOZ^{12}$ 取代），芳族三氨基甲酸或含磷的酸的三价基团，或三价甲硅烷基，和

当n是4时， G^{12} 是脂族、环脂族或芳族四元羧酸的四价基团。

所述的羧酸基团包括在每种情况下的式 $-(CO)_nR$ 基团，n的含义如上所述，R的含义从所给的定义中明显可见。

如果存在时， C_1-C_{12} 烷基取代基的实例是甲基，乙基，正丙基，正丁基，仲丁基，叔丁基，正己基，正辛基，2-乙基己基，正壬基，正癸基，正十一烷基或正十二烷基。

G^{11} 或 G^{12} 为 C_1-C_{18} 烷基的实例可以是上述基团和加上例如，正十三烷基，正十四烷基，正十六烷基或正十八烷基。

G^{11} 为 C_3-C_8 链烯基的实例可以是1-丙烯基，烯丙基，甲基烯丙基，2-丁烯基，2-戊烯基，2-己烯基，2-辛烯基，4-叔

丁基-2-丁烯基。

G'' 为 C_3-C_6 炔基时优选的是炔丙基。

G'' 为 C_7-C_{12} 芳烷基时，较好的是苄乙基，特别是苄基。

G'' 为 C_1-C_6 烷酰基的实例是甲酰基，丙酰基，丁酰基，辛酰基，但优选的是乙酰基， G'' 为 C_3-C_6 烯酰基的较好实例是丙烯酰基。

G^{12} 为羧酸一价游离基时是，例如，乙酸，己酸，硬脂酸，丙烯酸，甲基丙烯酸，苯甲酸或 β -(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)丙酸的基团。

G^{12} 为一价甲硅烷基时是，例如，式 $-(C_jH_{2j}-Si(Z')_2Z'')$ 的基团，其中 j 是从2到5的整数， Z' 与 Z'' 各自独立地是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基。

G^{12} 为二元羧酸的二价游离基时是，例如，丙二酸，丁二酸，戊二酸，己二酸，辛二酸，癸二酸，马来酸，衣康酸，苯二甲酸，二丁基丙二酸，二苄基丙二酸，丁基(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)丙二酸或双环庚烯二羧酸的基团。

G^{12} 为三元羧酸的三价游离基时是，例如，1,2,4-苯三酸，柠檬酸或次氨基三乙酸的基团。

G^{12} 为四元羧酸的四价游离基时是，例如，丁烷-1,2,3,4-四羧酸或1,2,4,5-苯四酸的四价基团。

G^{12} 为二氨基甲酸的二价游离基时是，例如，六次甲基二氨基甲酸或2,4-甲代亚苯基二氨基甲酸的基团。

优先选择式IV的化合物，其中 G 是氢， G'' 是氢或甲基， n 是2，和 G^{12} 是具有4~12个碳原子的脂族二元羧酸的二酰基。

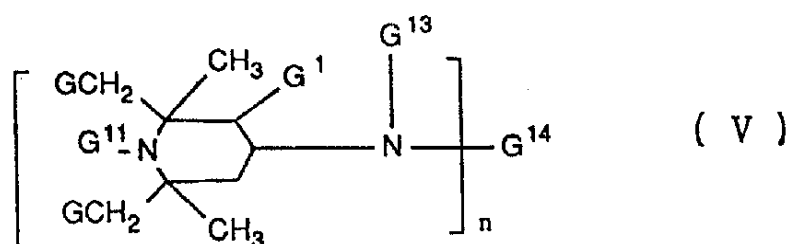
这类多烷基哌啶化合物的实例是下列化合物：

- 1) 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 2) 1-烯丙基-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 3) 1-苄基-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 4) 1-(4-叔丁基-2-丁烯基)-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 5) 4-硬脂酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 6) 1-乙基-4-水杨酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 7) 4-甲基丙烯酰氧基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶
- 8) 1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基 β -(3, 5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯
- 9) 2-(1-苄基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)马来酸酯
- 10) 二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)丁二酸酯
- 11) 二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)戊二酸酯
- 12) 二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯
- 13) 二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯
- 14) 二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯
- 15) 二(1, 2, 3, 6-四甲基-2, 6-二乙基哌啶-4-基)癸二酸酯
- 16) 二(1-烯丙基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)邻苯二甲酸酯
- 17) 1-羟基-4- β -氟乙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 18) 1-乙酰基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基乙酸酯
- 19) 1, 2, 4-苯三酸三-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-

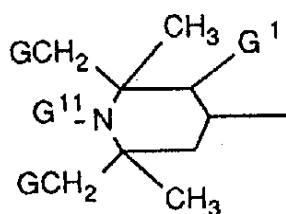
基)酯

- 20) 1-丙烯酰基-4-苄氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶
- 21) 二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)二乙基丙二酸酯
- 22) 二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)二丁基丙二酸酯
- 23) 二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)丁基(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)丙二酸酯
- 24) 二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯
- 25) 二(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯
- 26) 己烷-1',6'-二(4-氨基甲酰氧基-1-正丁基-2,2,6,6-四甲基哌啶)
- 27) 甲苯-2',4'-二(4-氨基甲酰氧基-1-正丙基-2,2,6,6-四甲基哌啶)
- 28) 二甲基二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-氧基)硅烷
- 29) 苯基三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-氧基)硅烷
- 30) 三(1-丙基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)亚磷酸酯
- 31) 三(1-丙基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)磷酸酯
- 32) 二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)苯基磷酸酯
- 33) 4-羟基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶
- 34) 4-羟基-N-羟乙基-2,2,6,6-四甲基哌啶
- 35) 4-羟基-N-(2-羟丙基)-2,2,6,6-四甲基哌啶
- 36) 1-缩水甘油基-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶

(b) 式(V)化合物



其中 n 是 1 或 2, G , G' 和 G'' 的含义同 (a) 中所给定的。 G^{13} 是氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_2 - C_6$ 羟基烷基, $C_5 - C_7$ 环烷基, $C_7 - C_8$ 芳烷基, $C_2 - C_{18}$ 烷酰基, $C_3 - C_6$ 链烯酰基, 苄基或下式的基团



和

当 n 等于 1 时, G^{14} 是氢, $C_1 - C_{18}$ 烷基, $C_3 - C_8$ 链烯基, $C_5 - C_7$ 环烷基, 被羟基, 氰基, 烷氧羰基或脲基取代的 $C_1 - C_4$ 烷基或是缩水甘油基, 式 $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{Z}$ 的基团或式 $-\text{CONH} - \text{Z}$ 的基团, 其中 Z 是氢, 甲基或苯基;

当 n 等于 2 时, G^{14} 是 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基, $C_6 - C_{12}$ 亚芳基, 二甲代亚苯基, 式 $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 -$ 的基团或 $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{D} - \text{O} -$ 的基团, 其中 D 是 $C_2 - C_{10}$ 亚烷基, $C_6 - C_{12}$ 亚芳基, $C_6 - C_{12}$ 环亚烷基或假定 G^{13} 不是烷酰基, 链烯酰基, 或苯甲酰基, G^{14} 也可以是 1-氧代- $C_2 - C_{12}$ 亚烷基, 脂族、环脂族或芳族二元羧酸或

二氨基甲酸的二价游离基或 $-CO-$ 的基团，或当 n 等于 1 时， G^{13} 和 G^{14} 合在一起可以是脂族、环脂族或芳族 1, 2 - 或 1, 3 - 二元羧酸的二价游离基。

如果存在， $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_1 - C_{10}$ 烷基取代基的含义如在 (a) 中所给定的。

如果存在， $C_6 - C_7$ 环烷基取代基较好的是环己基。

G^{13} 为 $C_7 - C_8$ 芳烷基时，最好是苯乙基或尤其是苜基。 G^{13} 为 $C_2 - C_3$ 羟基烷基时，最好是 2 - 羟基乙基或 2 - 羟基丙基。

G^{13} 为 $C_2 - C_{10}$ 烷酰基的实例为丙酰基，丁酰基，辛酰基，十二烷酰基，十六烷酰基，十八烷酰基，但优选的是乙酰基， G^{13} 为 $C_3 - C_4$ 链烯酰基时，最好是丙烯酰基。

G^{14} 为 $C_2 - C_8$ 链烯基的实例为烯丙基，甲基烯丙基，2 - 丁烯基，2 - 戊烯基，2 - 己烯基或 2 - 辛烯基。

G^{14} 为被羟基，氰基，烷氧羰基，或氨基甲酰基取代的 $C_1 - C_4$ 烷基的实例是 2 - 羟基乙基，2 - 羟基丙基，2 - 氰基乙基，甲氧羰基甲基，2 - 乙氧羰基乙基，2 - 氨基羰基丙基或 2 - (二甲基氨基羰基) 乙基。

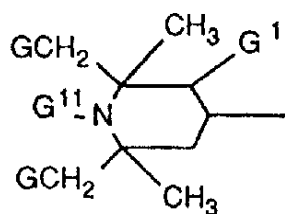
如果存在， $C_2 - C_{12}$ 亚烷基取代基的实例是亚乙基，1, 3 - 亚丙基，2, 2 - 二甲基亚丙基，1, 4 - 亚丁基，1, 6 - 亚己基，1, 8 - 亚辛基，1, 10 - 亚癸基或 1, 12 - 亚十二烷基。

如果存在， $C_6 - C_{10}$ 亚芳基取代基的实例为邻 -，间 - 或对 - 亚苯基，1, 4 - 亚萘基或 4, 4' - 联亚苯基。

$C_6 - C_{12}$ 环亚烷基最好是环亚己基。

优选的是式 V 化合物，其中 n 等于 1 或 2， G 是氢， G^{11} 是氢或

甲基, G^{13} 是氢, C_1-C_{12} 烷基或下式的基团



G^{14} 是氢或 C_1-C_{12} 烷基 (当 $n=1$ 时) 和 C_2-C_8 亚烷基或 1-氧代- C_2-C_8 亚烷基 (当 $n=2$ 时)。

这类多烷基哌啶化合物的实例是下列化合物:

37) N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 1, 6-亚己基-1, 6-二胺

38) N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 1, 6-亚己基-1, 6-二乙酰胺

39) 二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 胺

40) 4-苯甲酰氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

41) N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-N, N'-二丁基己二酰胺

42) N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-N, N'-二环己基-2-羟基亚丙基-1, 3-二胺

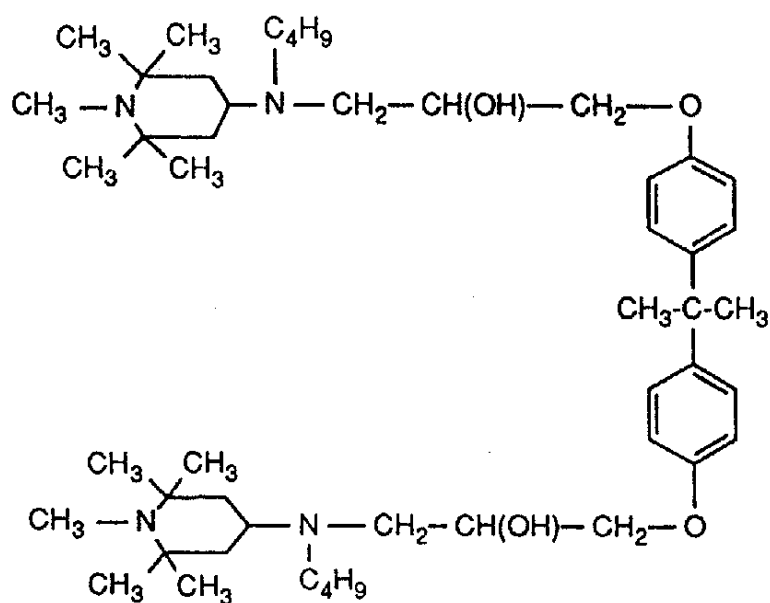
43) N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-对-二甲代亚苯基二胺

44) N, N'-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 琥珀酰胺

45) 二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) N-(2, 2,

6,6-四甲基哌啶-4-基)-β-氨基二丙酸酯

46) 下式化合物:

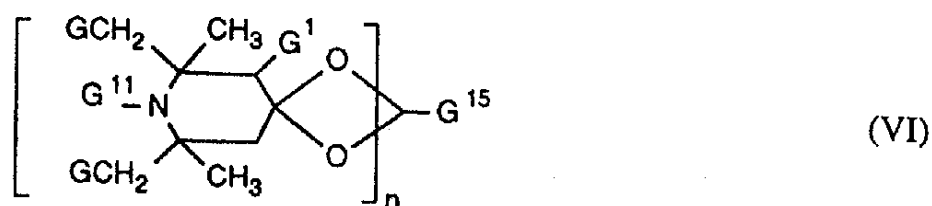


47) 4-[二(2-羟乙基)氨基]-1,2,2,6,6-五甲基哌啶

48) 4-(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

49) 4-甲基丙烯酰氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶

(C)式(VI)化合物



其中 n 为 1 或 2, G , G' 和 G'' 具有 (a) 中给定的含义, 当 $n=1$ 时, G^{15} 是 C_2-C_8 亚烷基或 C_2-C_8 羟基亚烷基或 C_4-C_{22} 酰氧基亚烷基
在 $n=2$ 时, G^{15} 是 $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ 的基团。

G^{15} 为 C_2-C_8 亚烷基或 C_2-C_8 羟基亚烷基的实例为亚乙基, 1-甲基亚乙基, 1, 2-亚丙基, 2-乙基, 1, 2-亚丙基或 2-乙基-2-羟甲基, 1, 2-亚丙基。

G^{15} 为 C_4-C_{22} 酰氧基亚烷基时, 例如为 2-乙基-2-乙酰氧基甲基, 1, 2-亚丙基。

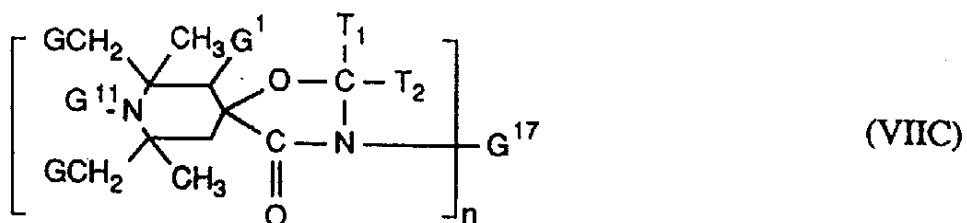
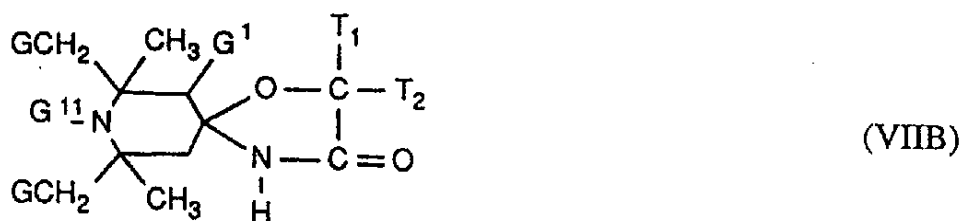
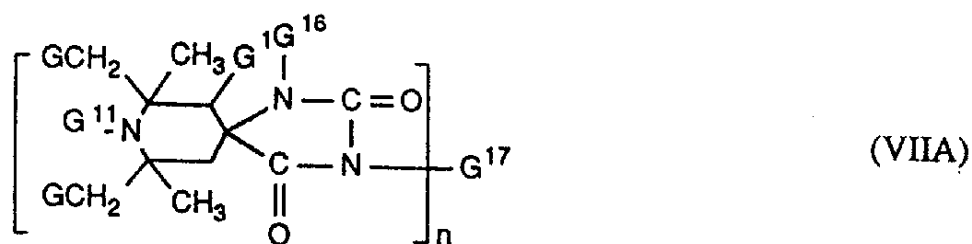
这类多烷基哌啶的实例是如下化合物:

- 50) 9-氮杂-8, 8, 10, 10-四甲基-1, 5-二氧杂螺〔5.5〕十一烷
- 51) 9-氮杂-8, 8, 10, 10-四甲基-3-乙基-1, 5-二氧杂螺〔5.5〕十一烷
- 52) 8-氮杂-2, 7, 7, 8, 9, 9-六甲基-1, 4-二氧杂螺〔4.5〕癸烷
- 53) 9-氮杂-3-羟甲基-3-乙基-8, 8, 9, 10, 10-五甲基-1, 5-二氧杂螺〔5.5〕十一烷
- 54) 9-氮杂-3-乙基-3-乙酰氧基甲基-9-乙酰基-8,

8, 10, 10-四甲基-1, 5-二氧杂螺[5.5]十一烷

55) 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-螺-2'-(1', 3'-二噁烷)-5'-螺-5''-(1'', 3''-二噁烷)-2''-螺-4'''-(2''', 2''', 6''', 6'''-四甲基哌啶)

(a) 式VIIA, VII B和VII C的化合物, 优选的是式VII C的化合物



其中 n 为 1 或 2, G, G' 和 G'' 具有 (a) 中的含义,

G¹⁶ 是氢, C₁-C₁₂ 烷基, 烯丙基, 苄基, 缩水甘油基或 C₂-C₆ 烷

氧基烷基

当 $n = 1$ 时, G^{17} 为氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_3 - C_7$ 链烯基, $C_7 - C_9$ 芳烷基, $C_3 - C_7$ 环烷基, $C_2 - C_4$ 羟基烷基, $C_2 - C_6$ 烷氧基烷基, $C_6 - C_{10}$ 芳基, 缩水甘油基或式 $-(CH_2)_p - COO - Q$ 的基团或式 $-(CH_2)_p - O - CO - Q$ 的基团, 其中 p 为 1 或 2, Q 是 $C_1 - C_4$ 烷基或苯基, 当 $n = 2$ 时, G^{17} 是 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基, $C_4 - C_{12}$ 亚链烯基, $C_6 - C_{12}$ 亚芳基, $-CH_2CH(OH) - CH_2 - O - D - O - CH_2 - CH(OH) - CH_2 -$ 基团, 其中 D 为 $C_2 - C_{10}$ 亚烷基, $C_6 - C_{10}$ 亚芳基, $C_6 - C_{12}$ 环亚烷基; 或 $-CH_2CH(OZ')CH_2 - (OCH_2 - CH(OZ')CH_2)_2 -$ 基团, 其中 Z' 为氢, $C_1 - C_{18}$ 烷基, 烯丙基, 苄基, $C_2 - C_{12}$ 烷酰基或苯甲酰基, T_1 和 T_2 各自独立地为氢, $C_1 - C_{18}$ 烷基或未取代的或卤代的或 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_6 - C_{10}$ 芳基或 $C_7 - C_9$ 芳烷基, 或 T_1 和 T_2 与碳原子连接起来形成 $C_3 - C_{14}$ 环烯烃环。

如果存在 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代基, 其实例为甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基或正十二烷基。

如果存在 $C_1 - C_{18}$ 烷基取代基, 其实例为上述基团再加上例如, 正十三烷基, 正十四烷基, 正十六烷基或正十八烷基。

如果存在 $C_2 - C_6$ 烷氧基烷基取代基, 其实例为甲氧基甲基, 乙氧基甲基, 丙氧基甲基, 叔丁氧基甲基, 乙氧基乙基, 乙氧基丙基, 正丁氧基乙基, 叔丁氧基乙基, 异丙氧基乙基或丙氧基丙基。

G^{17} 为 $C_3 - C_7$ 链烯基的实例是 1-丙烯基, 烯丙基, 甲基烯丙基, 2-丁烯基或 2-戊烯基。

G^{17} , T_1 和 T_2 为 C_7-C_{10} 芳烷基时,最好是苯乙基或尤其是苄基。
 T_1 和 T_2 与碳原子形成的环烷烃环可以是,例如,环戊烷,环己烷,环辛烷或环癸烷环。

G^{17} 为 C_2-C_4 羟基烷基的实例是2-羟基乙基,2-羟基丙基,2-羟基丁基或4-羟基丁基。

G^{17} , T_1 和 T_2 为 C_6-C_{10} 芳基时,最好是苯基, α -或 β -萘基,这些基团可以是未取代的或被卤素 C_1-C_4 烷基取代的。

G^{17} 为 C_2-C_{12} 亚烷基的实例是亚乙基,1,3-亚丙基,2,2-二甲基1,2-亚丙基,1,4-亚丁基,1,6-亚己基,1,8-亚辛基,1,10-亚癸基,或1,12-亚十二烷基。

G^{17} 为 C_4-C_{12} 亚链烯基时,最好是2-亚丁烯基,2-亚戊烯基或3-亚己烯基。

G^{17} 为 C_6-C_{12} 亚芳基的实例是邻-,间-或对-亚苯基,1,4-亚萘基或4,4'-联亚苯基。

Z' 为 C_2-C_{12} 烷酰基的实例是丙酰基,丁酰基,辛酰基,十二烷酰基,但优选的是乙酰基。

D 为 C_2-C_{10} 亚烷基, C_6-C_{10} 亚芳基或 C_6-C_{12} 环亚烷基时,如在(b)中所定义的。

这类多烷基哌啶化合物的实例是下列化合物:

- 56) 3-苄基-1,3,8-三氮杂-7,7,9,9-四甲基螺〔4.5〕癸烷-2,4-二酮
- 57) 3-正辛基-1,3,8-三氮杂-7,7,9,9-四甲基螺〔4.5〕癸烷-2,4-二酮
- 58) 3-烯丙基-1,3,8-三氮杂-1,7,7,9,9-五

甲基螺〔4.5〕癸烷-2,4-二酮

59) 3-缩水甘油基-1,3,8-三氮杂-7,7,8,9,9-五甲基螺〔4.5〕癸烷-2,4-二酮

60) 1,3,7,7,8,9,9-七甲基-1,3,8-三氮杂螺〔4.5〕癸烷-2,4-二酮

61) 2-异丙基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺〔4.5〕癸烷

62) 2,2-二丁基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺〔4.5〕癸烷

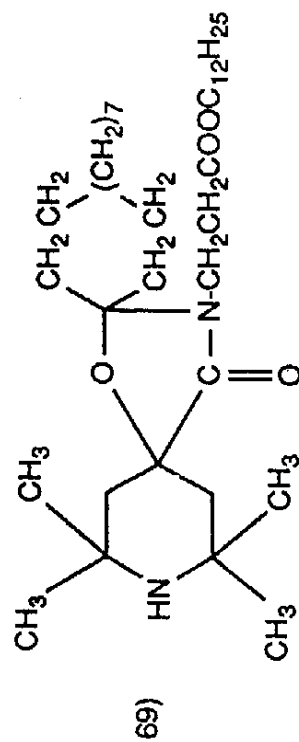
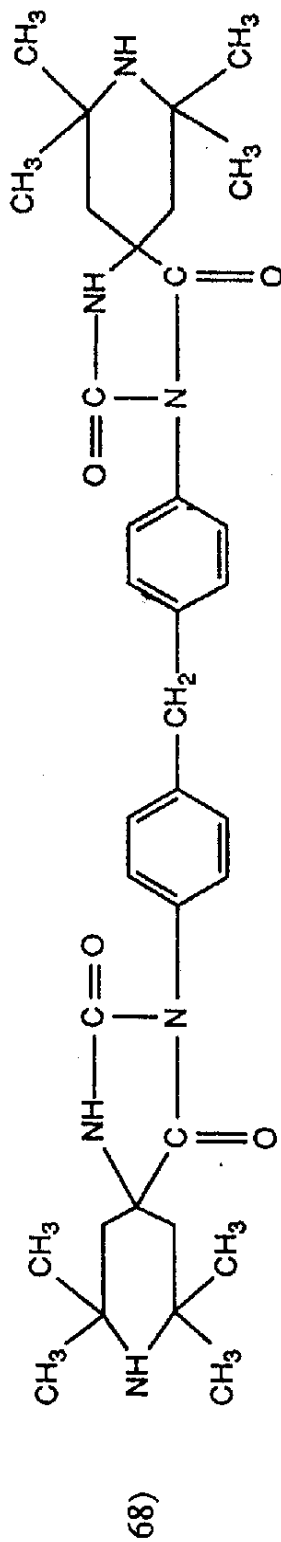
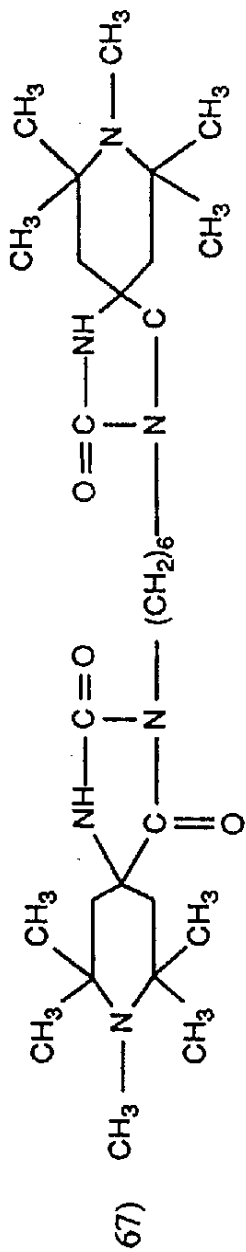
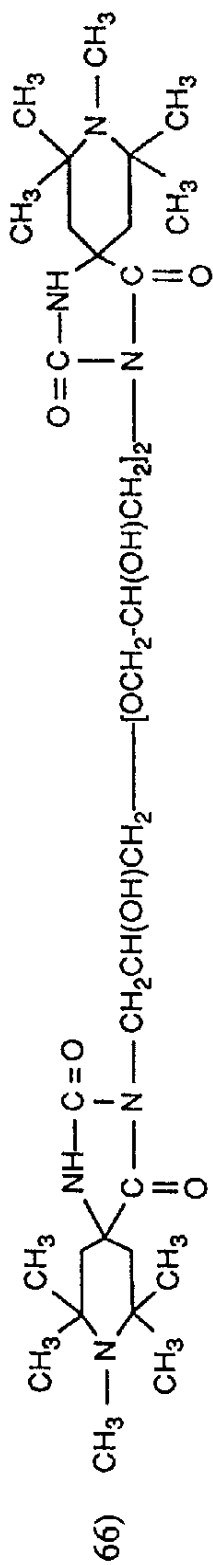
63) 2,2,4,4-四甲基-7-氧杂-3,20-二氮杂-21-氧代螺〔5.1.11.2〕正二十一碳烷

64) 2-丁基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-4,8-二氮杂-3-氧代螺〔4.5〕癸烷

优选的是:

65) 8-乙酰基-3-十二烷基-1,3,8-三氮杂-7,7,9,9-四甲基螺〔4.5〕-癸烷-2,4-二酮,

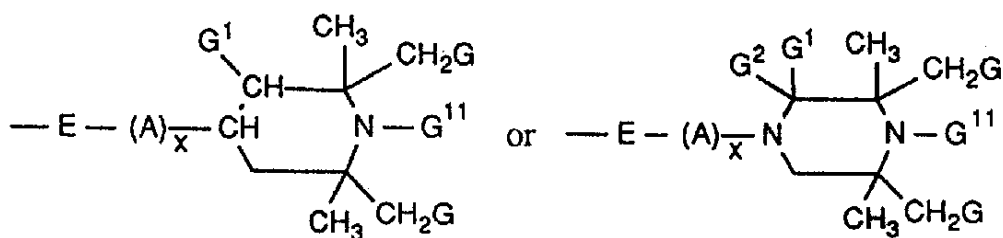
或下列各式的化合物:



(e) 式Ⅷ化合物，这些化合物是优选的



其中 n 为 1 或 2， G^{18} 是下式的基团，



其中 G 和 G' 如 (a) 中所定义的， G^1 和 G^2 是氢，甲基或合并为 $=O$ 取代基，

E 是 $-O-$ 或 $-NG^{13}-$ ，

A 是 C_2-C_6 亚烷基或 $-(CH_2)_x-O-$ ，

x 是 0 或 1，

G^{13} 是氢， C_1-C_{12} 烷基； C_2-C_6 羟基烷基或 C_3-C_6 环烷基，

G^{19} 与 G^{18} 相同或下列基团之一： $-NG^{21}G^{22}$ ， $-OG^{23}$ ，

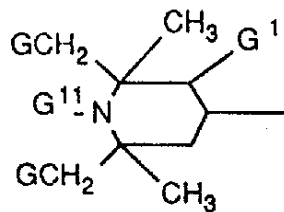
$-NHCH_2OG^{23}$ 或 $-N(CH_2OG^{23})_2$ ，

当 $n=1$ 时， G^{20} 与 G^{18} 或 G^{19} 相同，当 $n=2$ 时， G^{20} 是 $-E-B-E$

-基团，其中 B 是 C_2-C_6 亚烷基或被 1 个或 2 个 $-N(G^{21})-$ 基

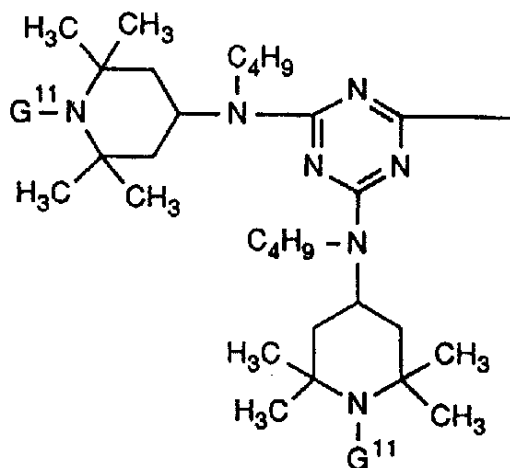
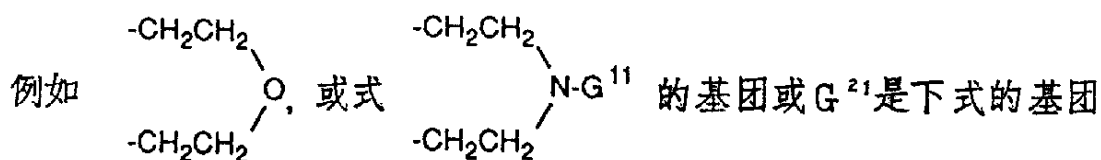
团间隔开的 $C_2 - C_6$ 亚烷基,

G^{21} 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 环己基, 苄基, $C_1 - C_4$ 羟基烷基或下式基团



G^{22} 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 环己基, 苄基, $C_1 - C_4$ 羟基烷基, 和

G^{23} 是氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基或苯基, 或 G^{21} 和 G^{22} 合并成 $C_4 - C_6$ 亚烷基或 $C_4 - C_6$ 氧杂亚烷基,



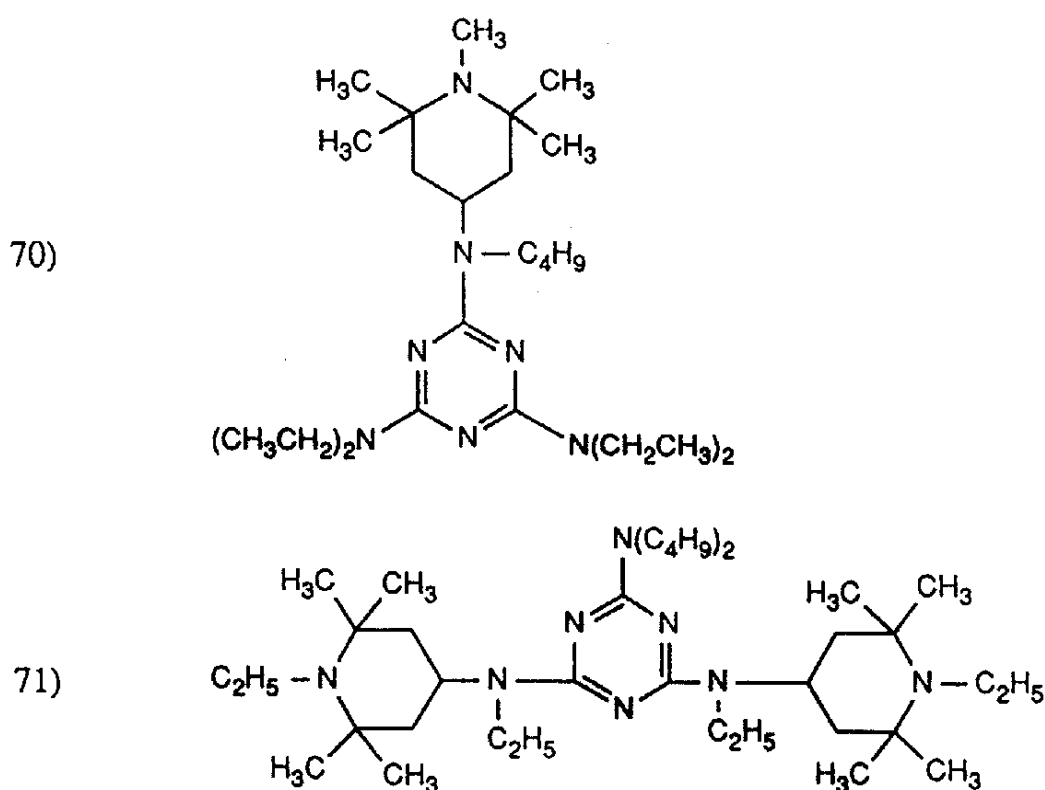
存在的任何 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代基是, 例如, 甲基, 乙基, 正丙基, 正丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正己基, 正辛基, 2-乙基己基, 正壬基, 正十碳烷基, 正十一碳烷基或正十二碳烷基。

存在的任何 $C_1 - C_4$ 羟基烷基取代基是, 例如, 2-羟基乙基, 2-羟基丙基, 3-羟基丙基, 2-羟基丁基或4-羟基丁基。

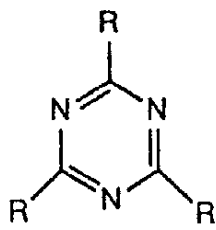
A 为 $C_2 - C_6$ 亚烷基的实例是亚乙基, 1, 3-亚丙基, 2, 2-二甲基-1, 3-亚丙基, 1, 4-亚丁基或1, 6-亚己基。

G^{21} 和 G^{22} 合并成为 $C_4 - C_5$ 亚烷基或氧杂亚烷基的实例为 1, 4-亚丁基, 1, 5-亚戊基或3-氧杂1, 5-亚戊基。

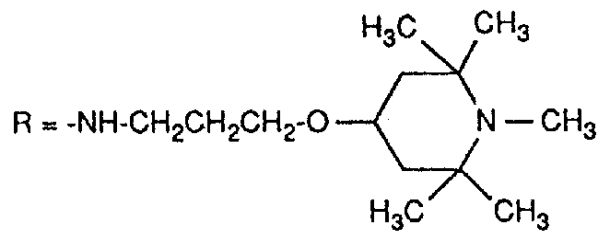
这类多烷基哌啶化合物的实例是下列各式化合物:



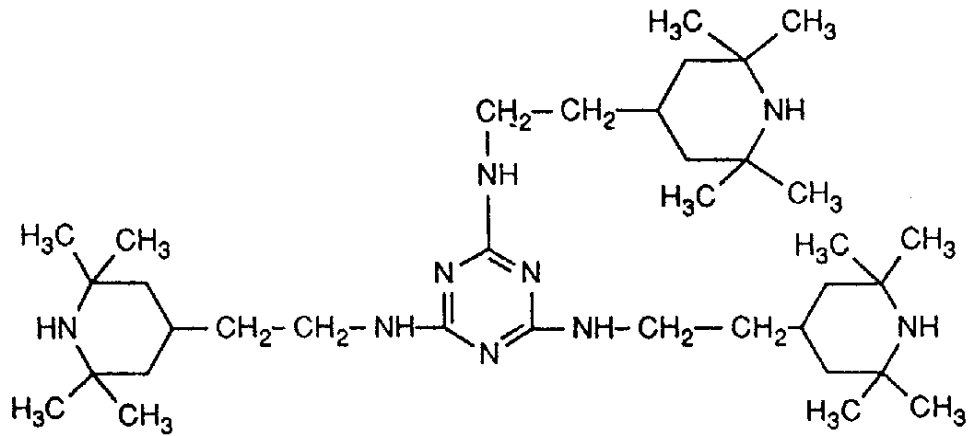
72)



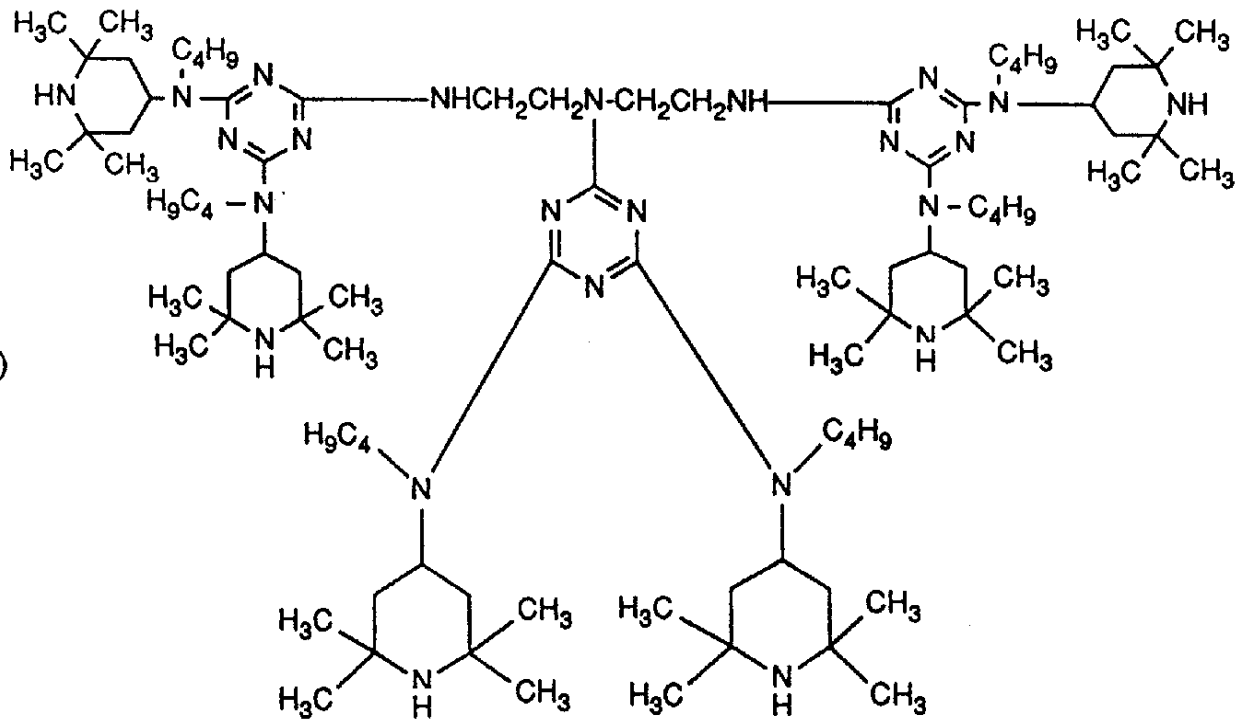
其中

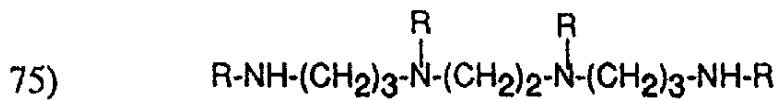


73)

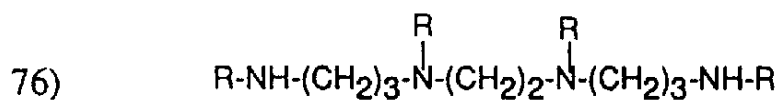
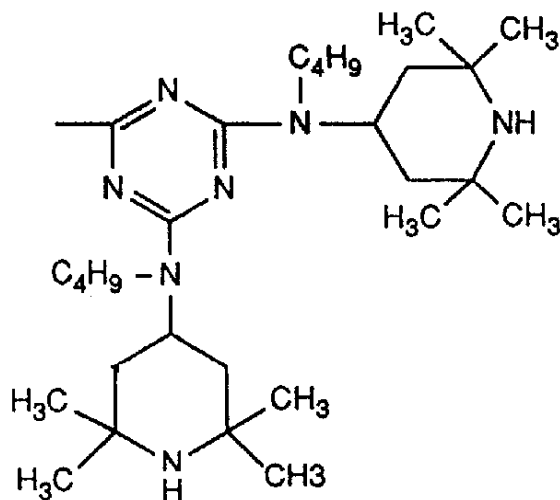


74)



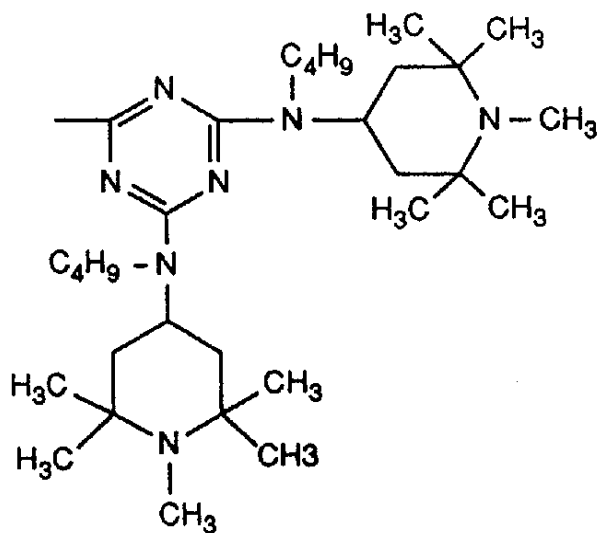


其中 R 是

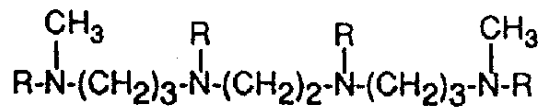


(胺丁)

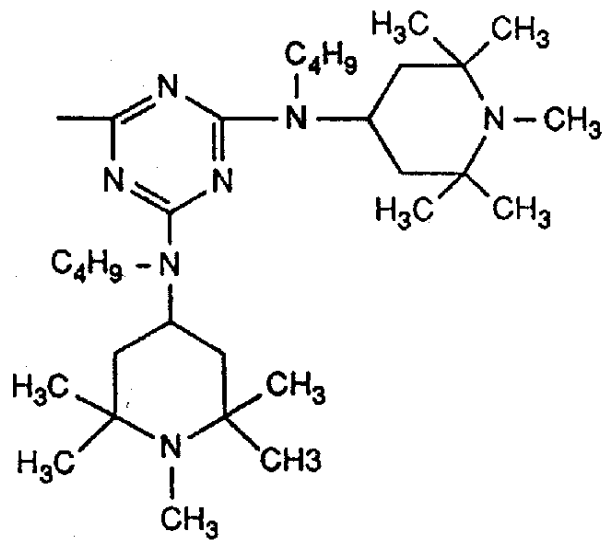
其中 R 是



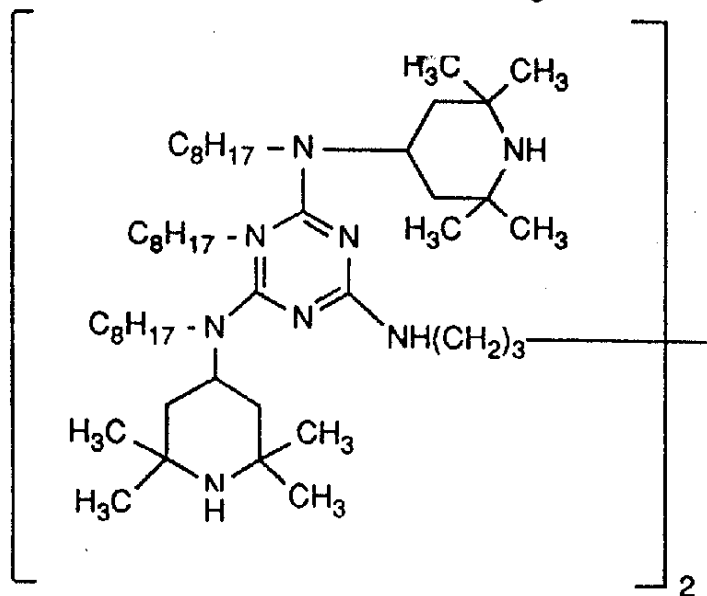
77)



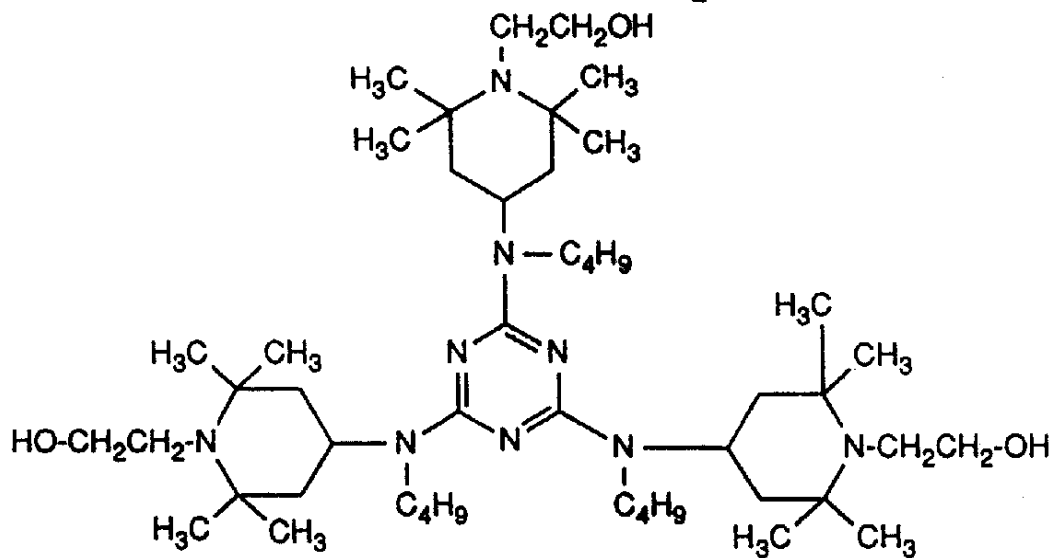
其中R是



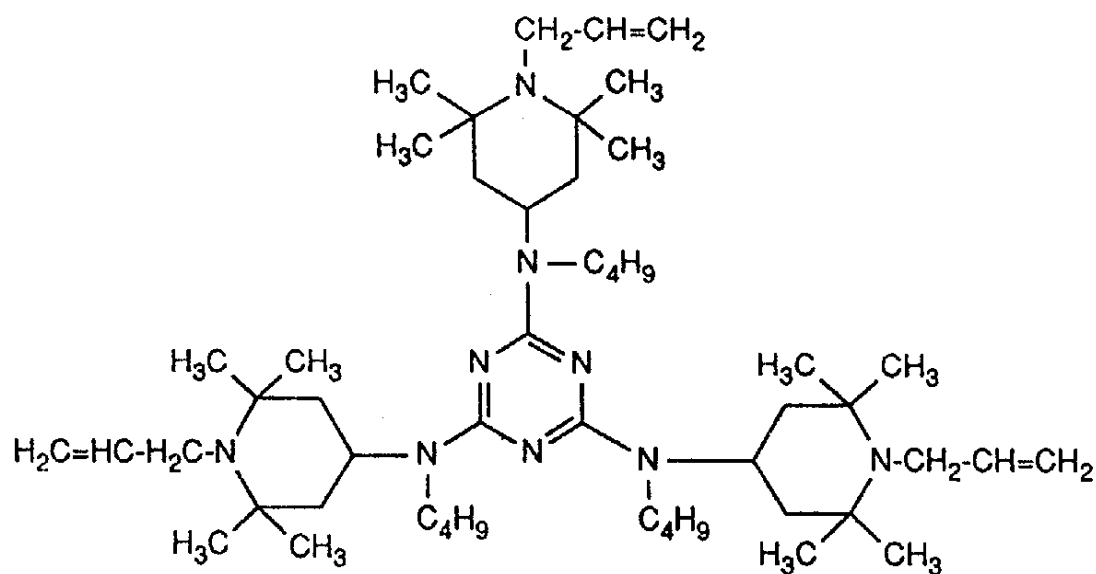
78)



79)

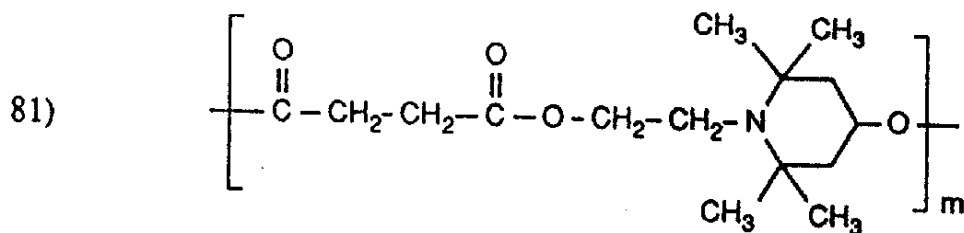


80)

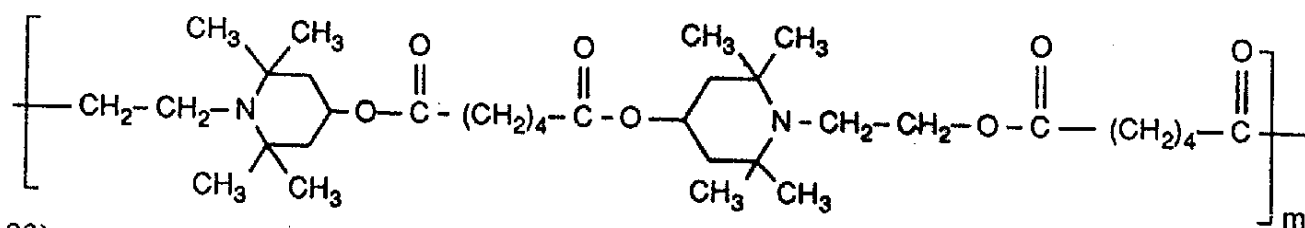


(f) 重复结构单元含有式 III 的 2, 2, 6, 6 - 四烷基哌啶基团的低聚物或聚合物化合物, 特别是聚酯类, 聚醚类, 聚酰胺类, 聚胺类, 聚氨酯类, 聚脲类, 聚氨基三嗪类, 聚(甲基)丙烯酸酯类, 聚甲基丙烯酰胺类和它们的含有这样基团的共聚物。

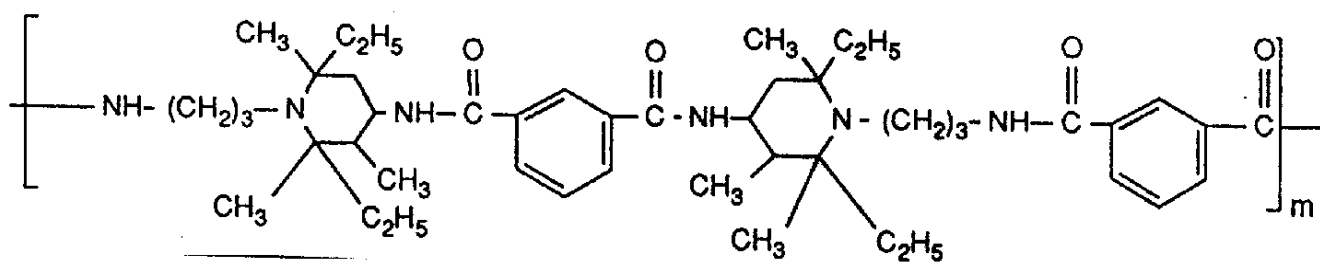
这类 2, 2, 6, 6 - 多烷基哌啶光稳定剂的实例是下列各式的化合物, m 是从 2 到大约 200 的整数。



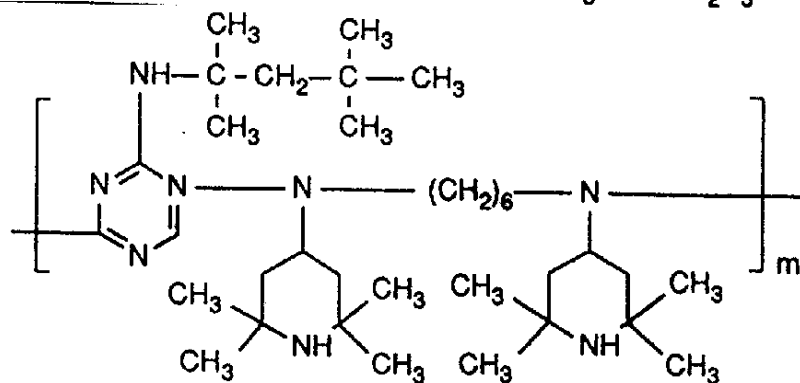
82)



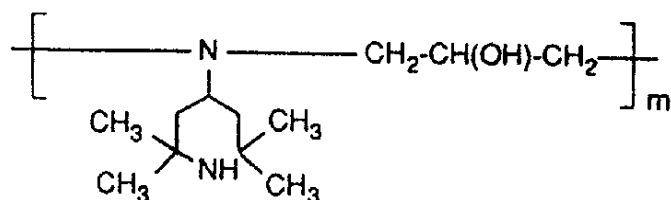
83)

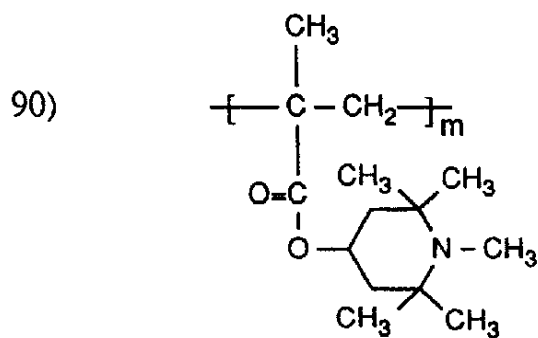
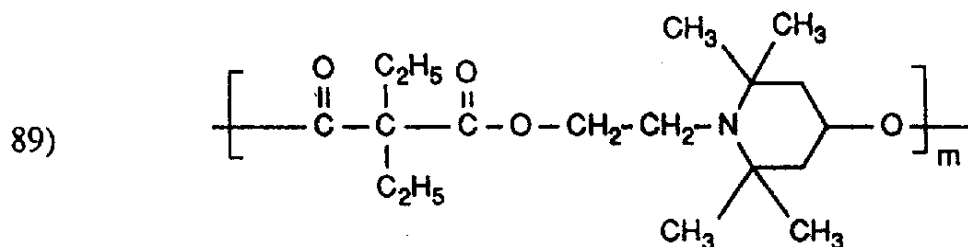
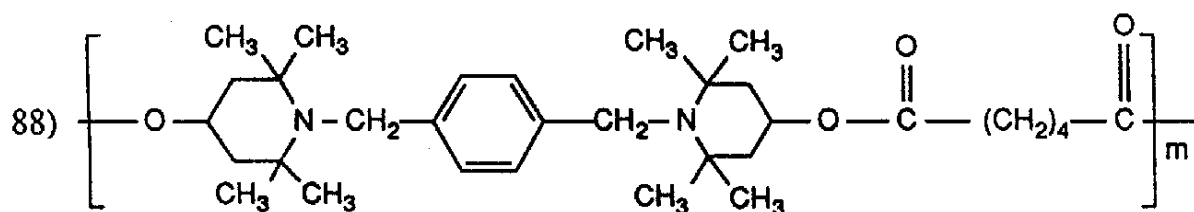
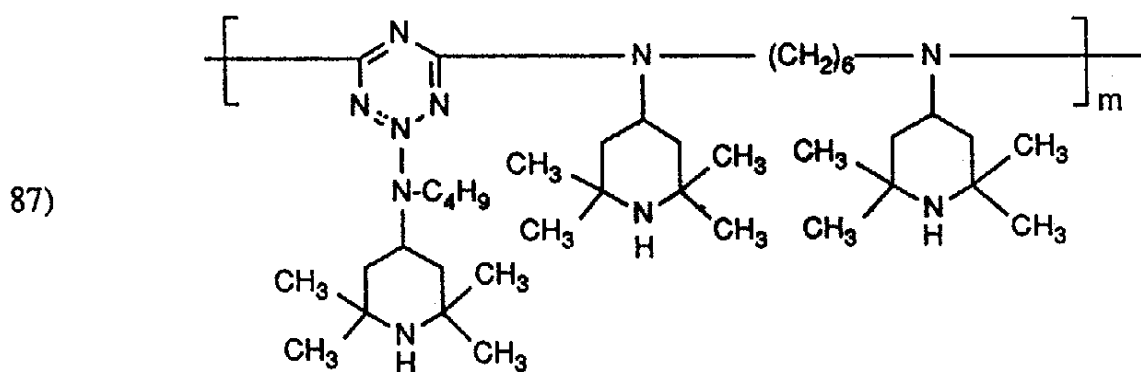
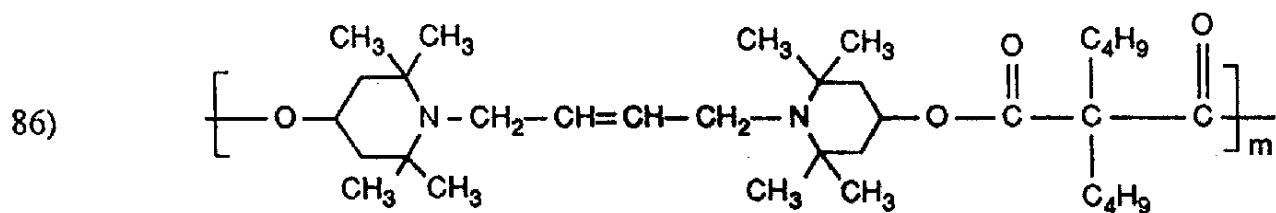


84)

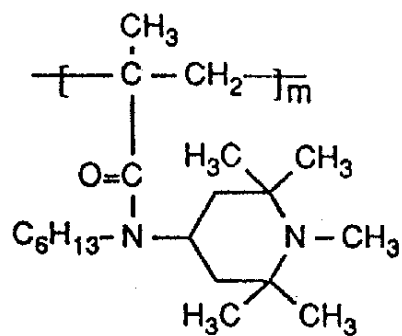


85)

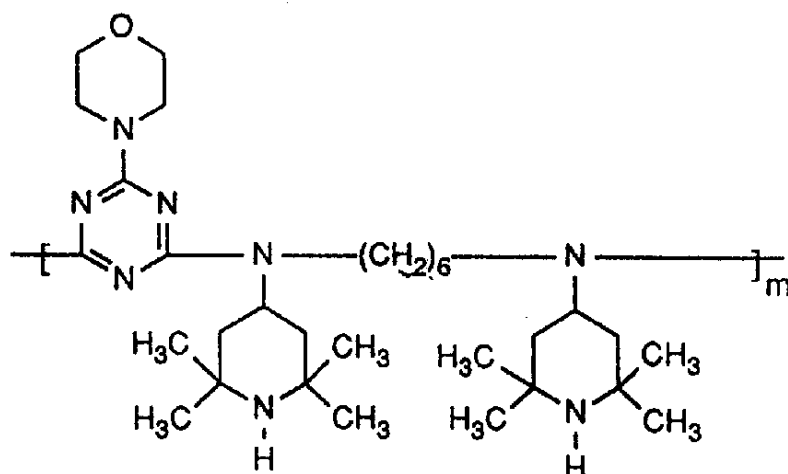




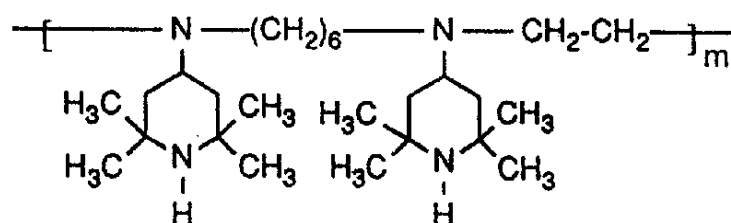
91)



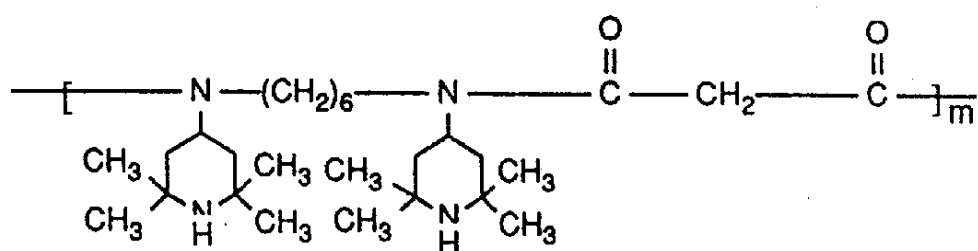
92)



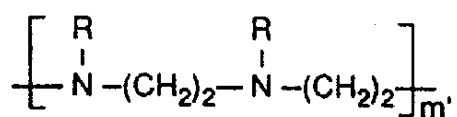
93)



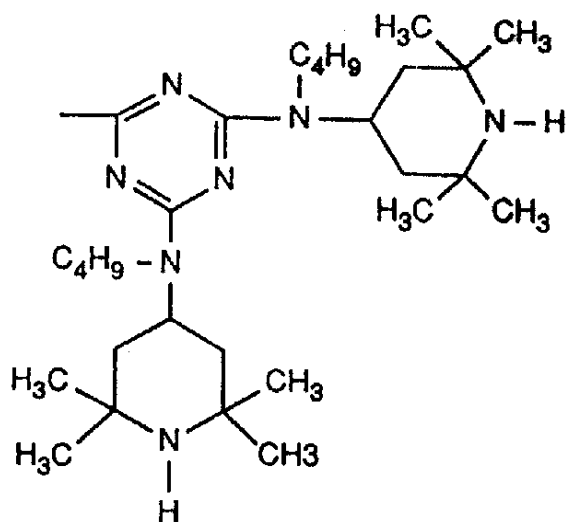
94)



95)

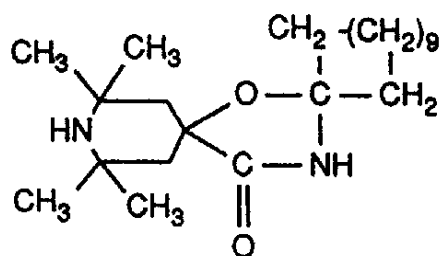


R是



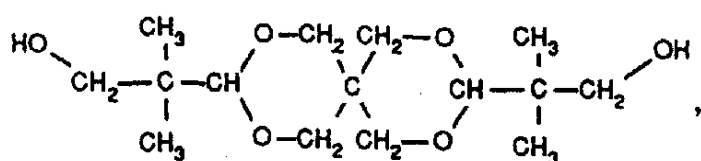
或 $-(\text{CH}_2)_2-\text{N}\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{---} \end{array}\right]_{m''}$ 支链，在 $m' + m'' = m$ 的条件下， m' 和 m'' 各自为 $0 \sim 200$ 的整数。

其它聚合物光稳定剂的实例是下式化合物

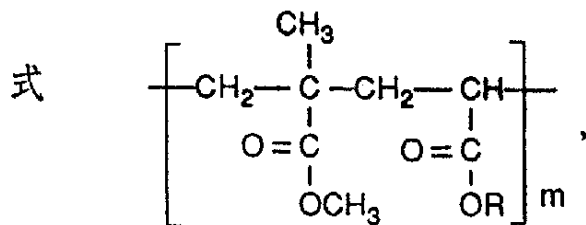


与 3-氯-1,2-环氧丙烷的反应产物:

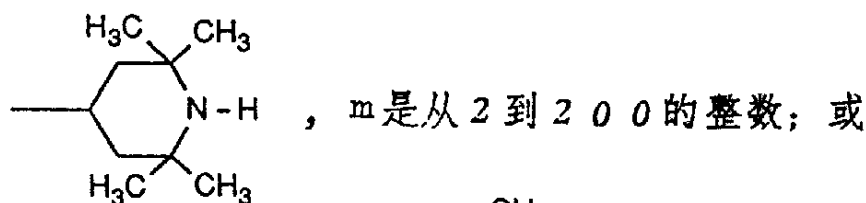
通过将丁烷-1,2,3,4-四羧酸与下式

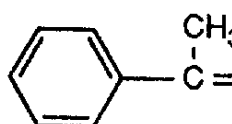


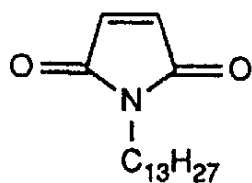
的双官能醇反应得到的聚酯，来自四羧酸的羧基侧链被 2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶所酯化：



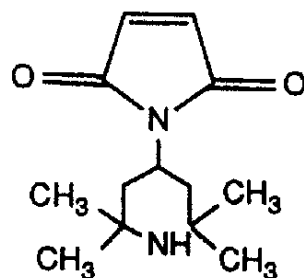
化合物，其中大约三分之一的 R 基是 -C₂H₅，其它的是



重复单元由 2 单元  和各 1 单元的

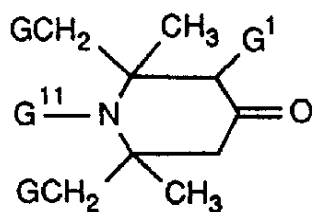


和



组成的共聚物。

(g) 式 IX 化合物



(IX)

其中 G, G' 和 G'' 如 (a) 中所定义的。

优选的是 G 是氢或甲基和 G'' 是氢或甲基的式 IX 化合物。

这样的化合物的实例是:

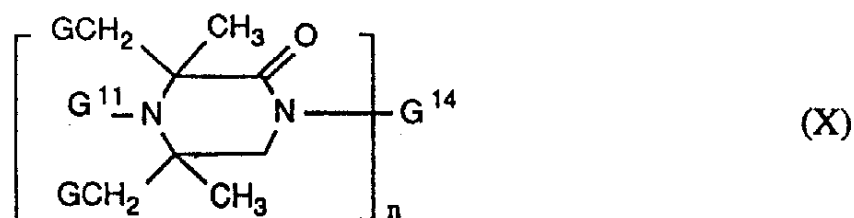
96) 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶酮 (三丙酮胺)

97) 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基 - 4 - 哌啶酮

98) 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶酮 I - 氧化物

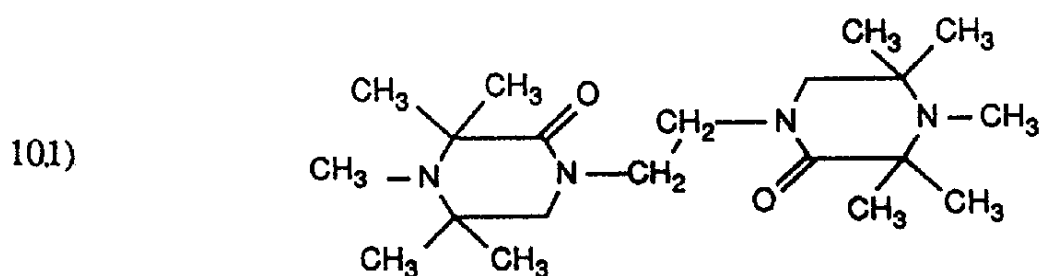
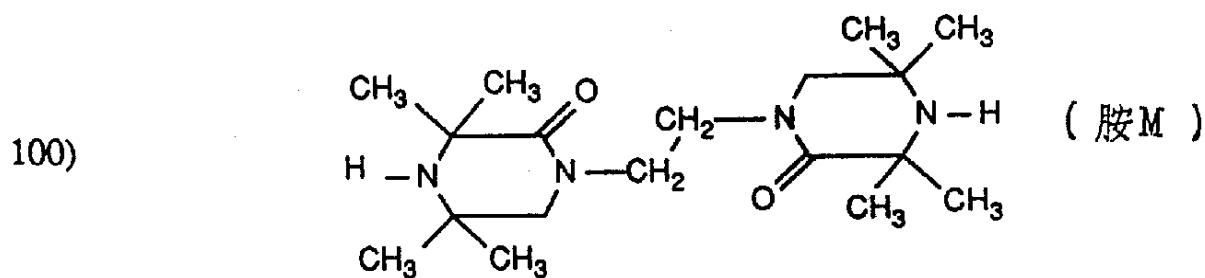
99) 2, 3, 6 - 三甲基 - 2, 6 - 二乙基 - 4 - 哌啶酮

(h) 式 X 化合物

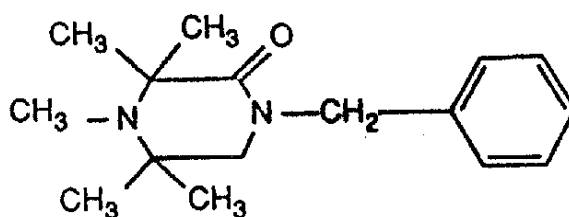


其中 n 是 1 或 2, G 和 G'' 如 (a) 中所定义的和 G¹⁴ 如 (b) 中所定义的, G¹⁴ 不包括 -CONH-Z 和 -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-。

这样的化合物的实例为:



102)



下列胺特别优选地适用于根据本发明的方法中：

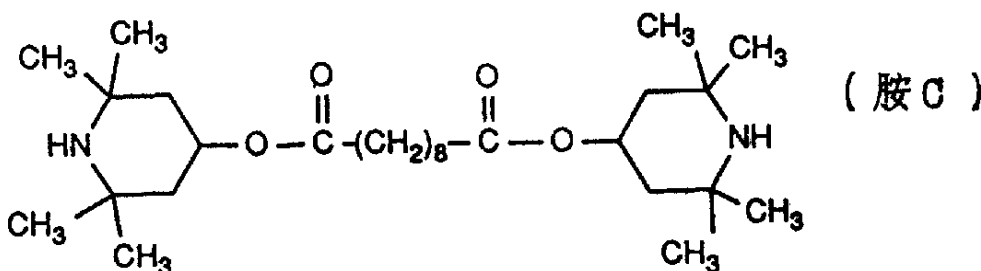
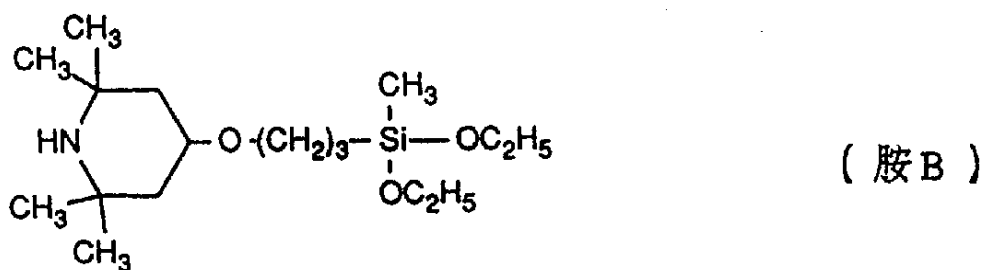
式IV化合物，其中 n 是 1 - 4 的整数， G 和 G' 是氢，和 G'' 是氢或 $C_1 - C_{10}$ 烷基，和

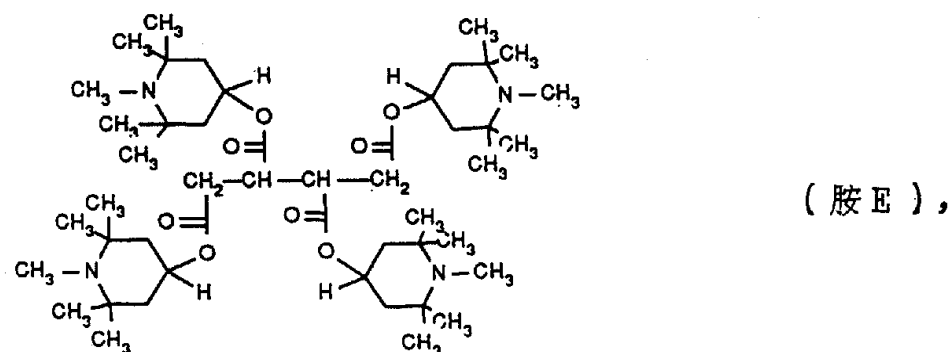
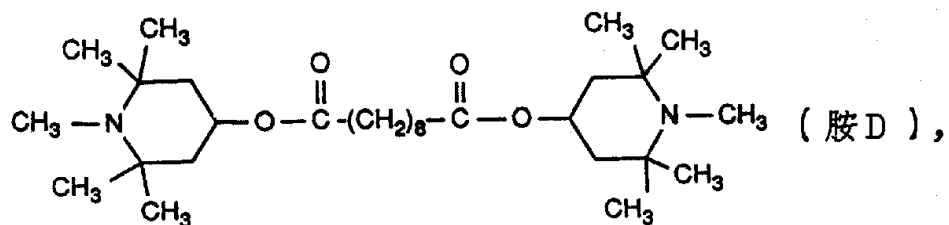
当 $n = 1$ 时， G^{12} 为式 $-(C_jH_{2j}) - Si(Z')_2 Z''$ 的基团，其中 j 是从 2 到 5 的整数， Z' 和 Z'' 各自独立地为 $C_1 - C_4$ 烷基或 $C_1 - C_4$ 烷氧基，

当 $n = 2$ 时， G^{12} 是可被 $-COOZ^{12}$ ，(Z^{12} 为 $C_1 - C_{20}$ 烷基) 取代的具有 2 ~ 12 个碳原子的脂族二羧酸的游离基，

当 $n = 3$ 时， G^{12} 是具有 9 ~ 15 个碳原子的芳族三羧酸的游离基，

当 $n = 4$ 时， G^{12} 是具有 8 ~ 12 个碳原子的脂族四羧酸的游离基；在这类胺中对工艺特别有益的是下列各式的胺：





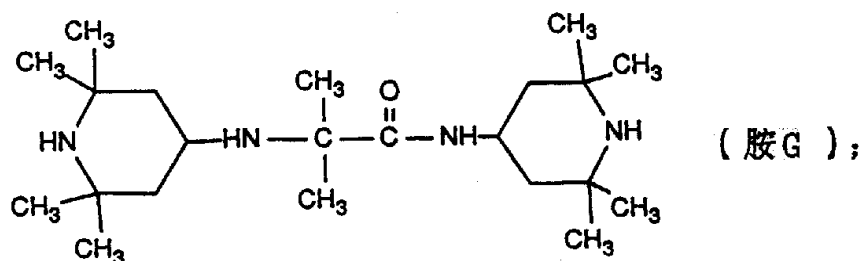
和具有 2 个单元的 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基 - 4 - 羟基 - 哌啶和
2 个单元的 $C_{17}H_{27}-OH$ 的丁烷 - 1, 2, 3, 4 - 四羧酸的酯 (E
胺) ;

式 V 化合物, 其中 $n = 2$, G 和 G' 是氢,

G'' 是氢或甲基,

G''' 是氢或 $C_1 - C_8$ 烷基,

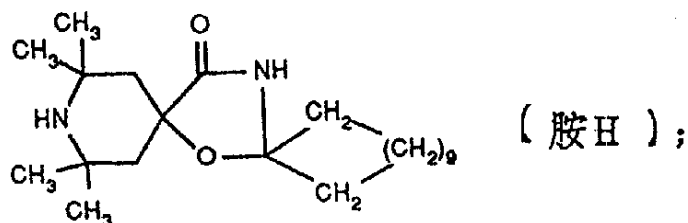
G'''' 是 $C_2 - C_8$ 亚烷基或 1 - 氧代 - $C_2 - C_8$ 亚烷基; 这类胺中的下式
化合物对工艺是特别有益的:



式VII C 化合物, 其中 n 为 1, G , G^1 和 G^{17} 是氢,

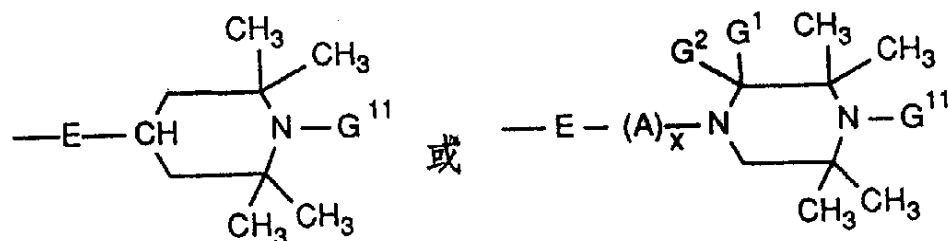
G^{11} 是氢或甲基,

T_1 和 T_2 一同与碳原子连接形成一个 C_{10} - C_{14} 环烷烃环; 这类胺中的下式化合物在工艺上是特别有益的:



式VIII 化合物, 其中 n 是 1 或 2

G^{18} 和 G^{19} 是下式中之基团



G^{11} 是氢或甲基,

G^1 和 G^2 是氢或合并为 $=O$,

E 是 $-O-$ 或 $-NG^{13}-$,

A 是 C_2-C_6 亚烷基,

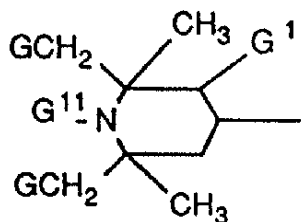
x 是 0 或 1,

G^{13} 是氢, C_1-C_{12} 烷基或环己基,

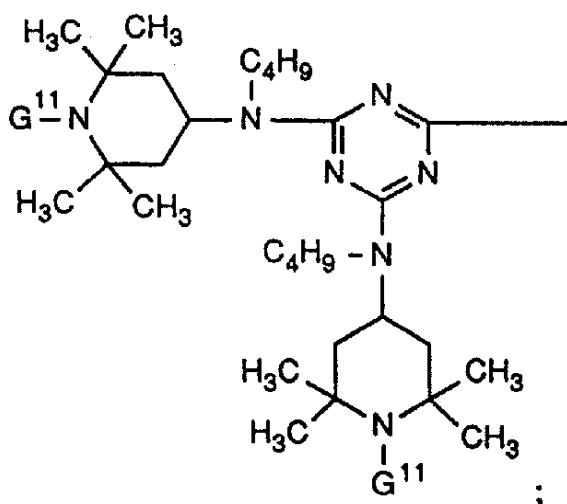
当 $n=1$ 时, G^{20} 与 G^{18} 相同, 当 $n=2$ 时, G^{20} 是 $-E-B-E-$ 基团, 其中 B 是 C_2-C_6 亚烷基或被 1 或 2 个 $-N(G^{21})-$ 间隔开的

$C_2 - C_8$ 亚烷基;

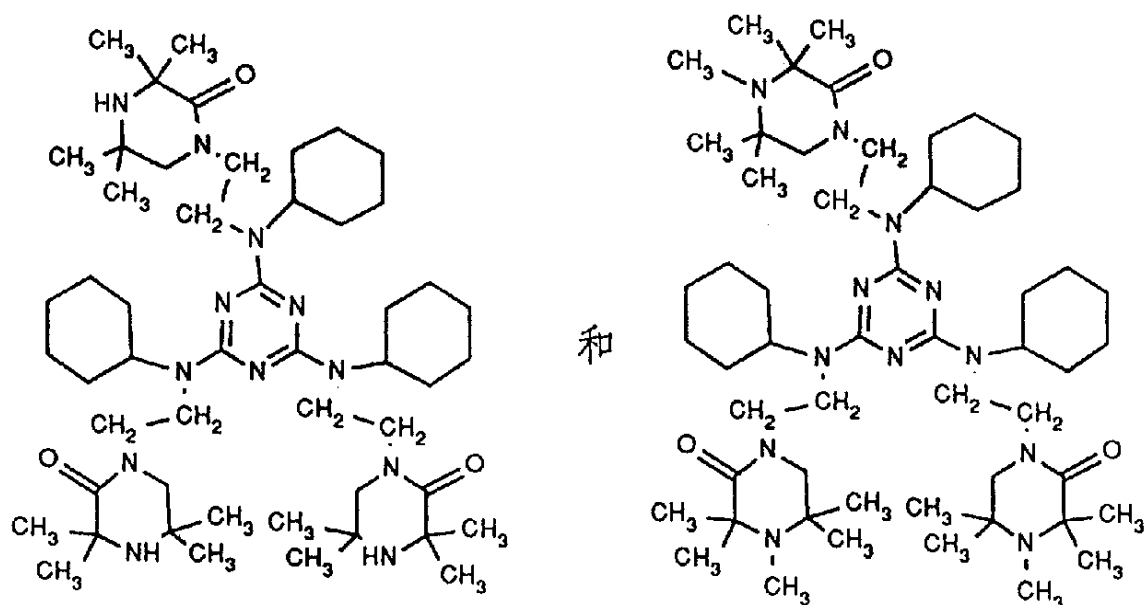
G^{21} 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 环己基, 苄基或 $C_1 - C_4$ 羟基烷基或下式的基团:



或 G^{21} 是下式的基团



这类胺中对工艺上特别有益的是上述化合物 76) [二胺丁] 和下式化合物:

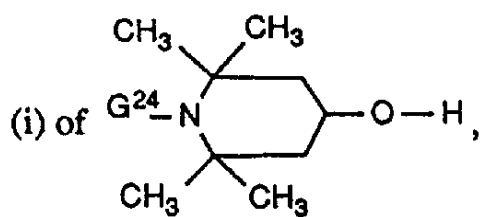


(胺 K 和胺 L)；

式 X 化合物，其中 $n = 2$ ， G^{11} 是氢或甲基， G^{14} 是 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基；

这类胺中工艺上特别有益的是上述化合物 100) [胺 M]；和

如通过下列反应获得的具有 2 - 10 个重复单元的低聚物化合物：

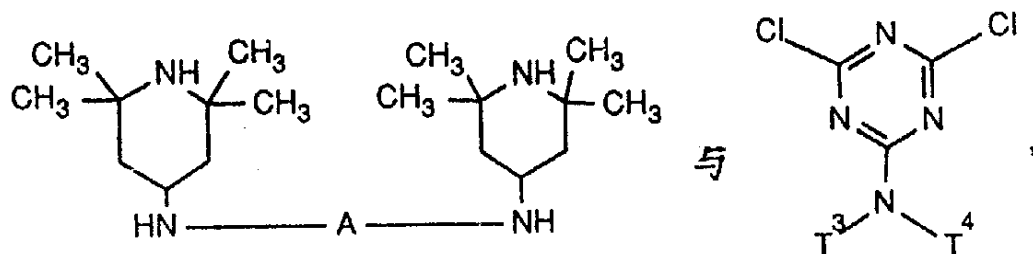


(其中 G^{24} 是 $C_2 - C_{12}$ 羟基烷基) 与脂族的 $C_2 - C_{12}$ 二元羧酸或适宜的反应性衍生物，如二酯，二氯化物或酸

酞进行反应；

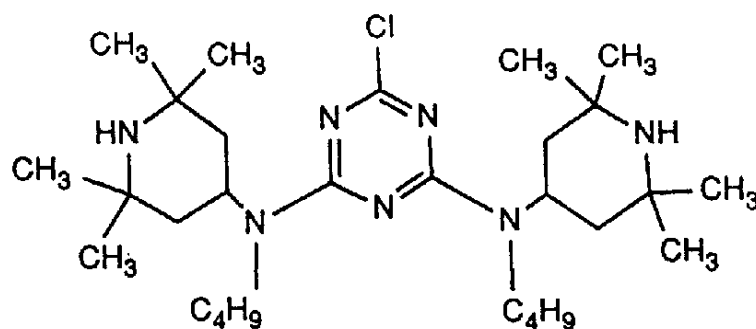
(j) 通过二醇与丁烷-1, 2, 3, 4-四羧酸反应而获得的线性聚酯低聚物与 2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶反应；

(k)



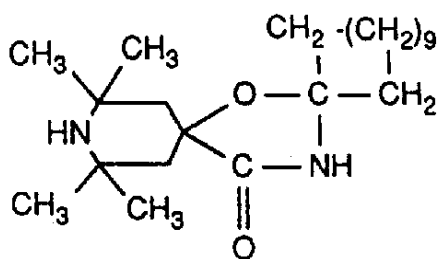
反应，其中 A 是 $C_2 - C_6$ 亚烷基， T^3 是 $C_1 - C_{18}$ 亚烷基或环己基， T^4 是氢或 $C_1 - C_{18}$ 烷基，或 T^3 和 T^4 合并为 $C_4 - C_6$ 亚烷基或 $C_3 - C_6$ 氧杂亚烷基；

(l) $H_2N - A - NH - A - NH_2$ 与



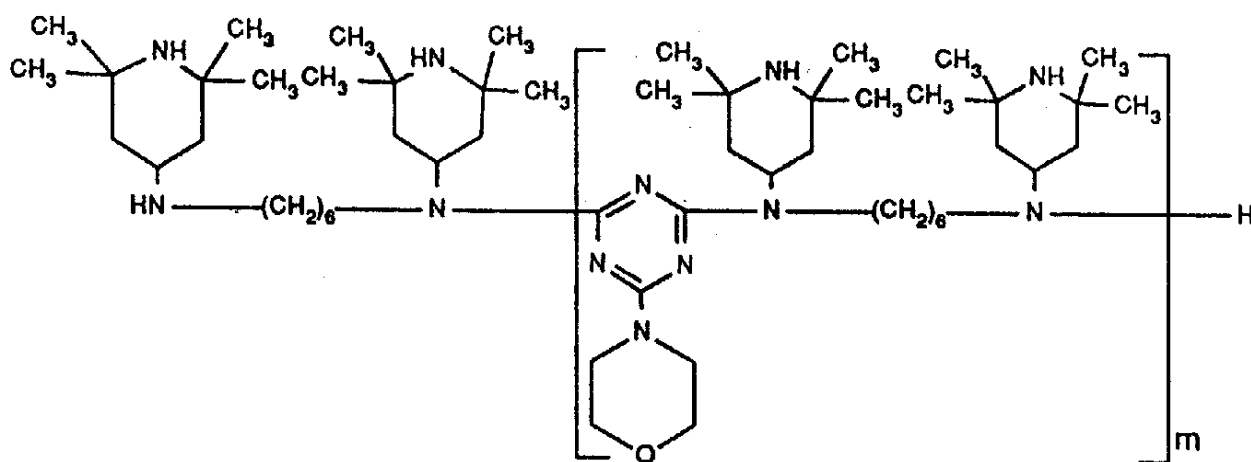
和 $Br - A - Br$ (其中 A 是 $C_2 - C_6$ 亚烷基) 进行反应；

(m) 式

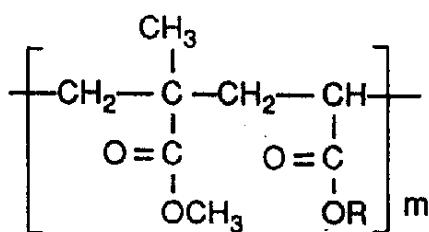


化合物与 3-氯-1, 2-环

氧丙烷反应；

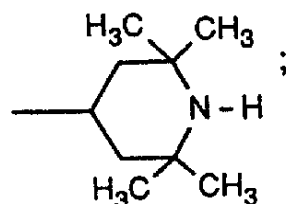


(胺 Q)

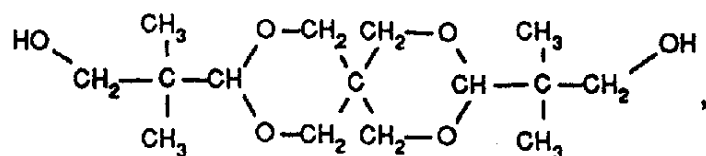


(胺 R)

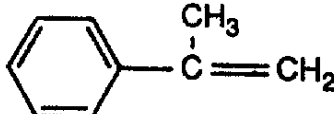
其中大约三分之一的 R 基是 $-C_2H_5$ ，其余的是

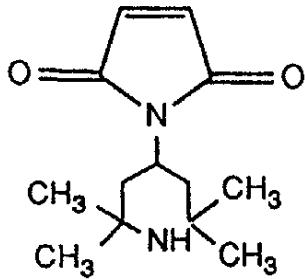
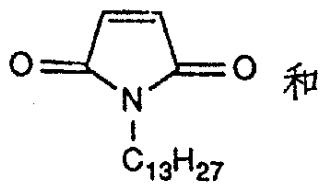


具有 2~10 个由丁烷-1, 2, 3, 4-四羧酸与如下式的二醇

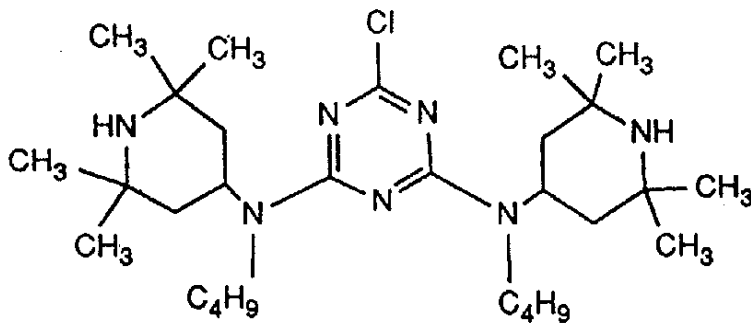
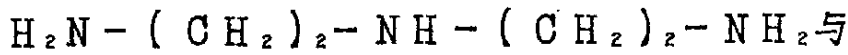


反应得到的重复单元的线性聚酯，其中的末端基和侧链是由游离的羧基与 2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶进行酯化反应形成的

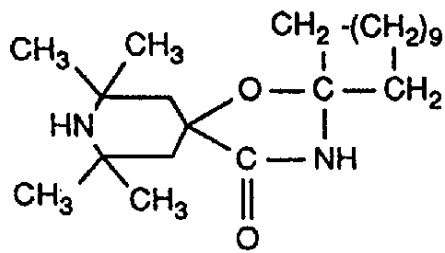
(胺 S)；重复单元含有 2 单元  和各 1 单元



的共聚物(胺T)；



和 $Br - (CH_2)_2 - Br$ 的反应产物(胺U)；和下式化合物



与 3-氯-1,2-环氧丙烷的反应产物
(胺W)。

低聚物胺经常是链长各不相同的化合物的混合物。

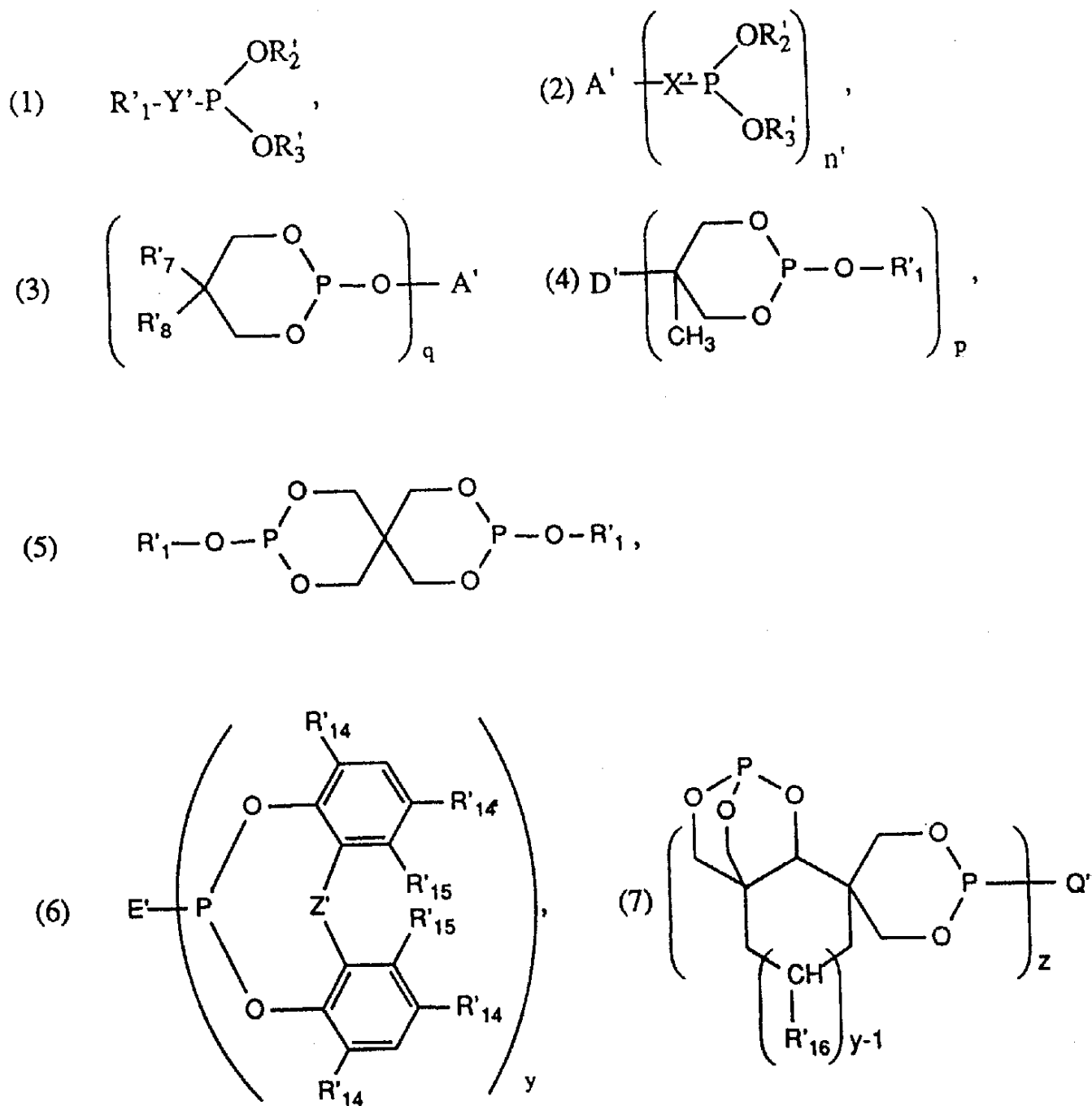
特别重要的是使用上述特定的胺A、B、C、D、E、F、G、H、J、K、L、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、V和W。

在根据本发明的方法中，特别优选的是那些分子量或平均分子量 \bar{M}_n 为 300~10,000，尤其是 1000~10,000 的胺。

在这些胺中，最好的是分子量或平均分子量 \bar{M}_n 为 1500 ~ 10,000，例如 2000 ~ 7500 的那些胺。高分子量的胺最好是空间位阻胺。

所述的胺均是已知的化合物，许多是商业上可得到的。

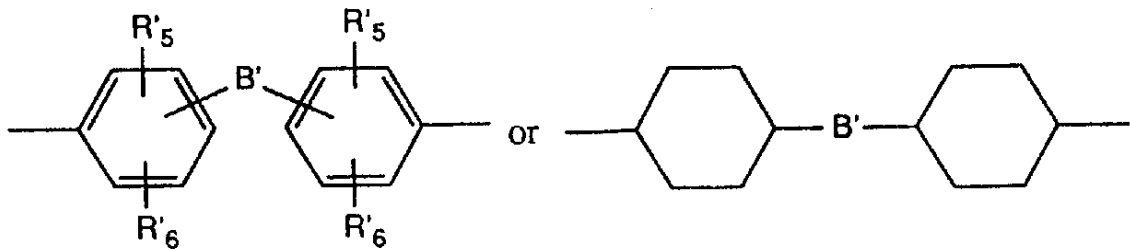
在根据本发明的方法中，优选的是使下列式 (1) ~ (7) 中之一的亚磷酸酯或磷酸酯稳定化



其中角标是整数，

n' 为2, 3或4; p 是1或2; q 是2或3; r 是4~12; y 是1, 2或3; 和 z 是1~6;

当 $n'=2$ 时, A' 为具有2~18个碳原子的亚烷基, 被 $-S-$, $-O-$ 或 $-NR'_4-$ 间隔开的具有2~12个碳原子的亚烷基; 下式之一的基团:



或亚苯基;

当 $n'=3$ 时, A' 是式 $-C_rH_{2r}-$ 的基团;

当 $n'=4$ 时, A' 是式 $C(CH_2)_4$ 的基团;

当 $n'=2$ 时, A'' 具有 A' 的含义;

B' 是式 $-CH_2-$; $-CHR'_4-$; $-CR'_1R'_4$, $-S-$ 的基团或是一个直接链; 或是 $C, -C$, 环亚烷基, 或是在3, 4和/或5位上被1~4个 $C_1, -C_4$ 烷基取代的环亚己基;

当 $p=1$ 时, D' 是甲基, 当 $p=2$ 时, D 是 $-CH_2OCH_2-$;

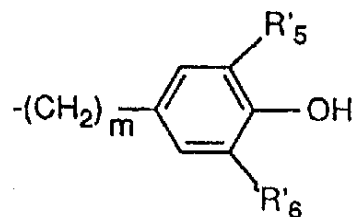
当 $y=1$ 时, E' 是具有1~18个碳原子的烷基, 苯基, 式 $-OR'_1$ 的基团或卤素;

当 $y=2$ 时, E' 是式 $-O-A''-O-$ 的基团;

当 $y=3$ 时, E' 是式 $R'_4C(CH_2O)_3$ 的基团;

Q 是至少为 z -价的醇或酚基, 该基团经过醇或酚的 O 原子连接到 P 原子上;

R'_1, R'_2 和 R'_3 各自独立地是具有 1~30 个碳原子的烷基；被卤素， $-COOR'_4$ ， $-CN$ 或 $-CONR'_4$ 取代的具有 1~18 个碳原子的烷基；被 $-S-$ ， $-O-$ 或 NR'_4 间隔开的具有 2~18 个碳原子的烷基；苯基- C_1 - C_4 烷基；具有 5~12 个碳原子的环烷基；苯基或萘基；被卤素，总共有 1~18 个碳原子的 1~3 个烷基或烷氧基，或被苯基- C_1 - C_4 烷基取代的苯基或萘基；或是式



的基团，其中 m 是 3~6 的整数；

R'_4 或多个 R'_4 基团各自独立地是氢；具有 1~18 个碳原子的烷基；具有 5~12 个碳原子的环烷基；或在烷基部分具有 1~4 个碳原子的苯基烷基；

R'_5 和 R'_6 各自独立地是氢；具有 1~18 个碳原子的烷基或具有 5 或 6 个碳原子的环烷基；

当 $q = 2$ 时， R'_7 和 R'_8 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基或合并为 2, 3-脱氢-1, 5-亚戊基；

当 $q = 3$ 时， R'_7 和 R'_8 为甲基；

多个取代基 R'_{14} 分别独立地是氢；具有 1~9 个碳原子的烷基或环己基；

多个取代基 R'_{15} 分别独立地是氢或甲基；

R'_{16} 是氢或 C_1 - C_4 烷基，当存在几个 R'_{16} 基时，这些 R'_{16} 可以是相同的或不同的；

X' 和 Y' 每个均是直接键或 $-O-$ ；

Z' 是直接键； $-CH_2-$ ； $-C(R'_{16})_2-$ 或 $-S-$ 。

优选的是一种方法，其中的亚磷酸酯或磷酸酯是式 (1)，(2)，

(5) 或 (6) 中的一种, 其中

n' 是 1, y 是 1 或 2;

A' 是具有 2 ~ 18 个碳原子的亚烷基; 对-亚苯基或对二亚苯基;

$y = 1$ 时, E' 为 $C_1 - C_{18}$ 烷基, $-OR_1$ 或氟; 当 $y = 2$ 时, E' 为对二亚苯基;

R'_1 , R'_2 和 R'_3 分别独立地为具有 1 ~ 18 个碳原子的烷基; 苯基
- $C_1 - C_4$ 烷基; 环己基; 苯基; 被 1 ~ 3 个具有总共为 1 ~ 18 个碳原子的烷基取代的苯基;

R'_{14} 取代基各自独立地是氢或具有 1 ~ 9 个碳原子的烷基;

R'_{15} 是氢或甲基;

X' 是直接键;

Y' 是 $-O-$;

Z' 是直接键或 $-CH(R'_{16})-$ 。

对工艺特别有益的是稳定处理式 (1), (2), (5) 或 (6) 之一的亚磷酸酯或磷酸酯, 其中

$n' = 2$, $y = 1$;

A' 为对-二亚苯基;

E' 为 $C_1 - C_{18}$ 烷氧基;

R'_1 , R'_2 和 R'_3 各自独立地是被 2 或 3 个总共具有 2 ~ 12 个碳原子的烷基取代的苯基;

取代基 R'_{14} 各自独立地是甲基或叔丁基;

R'_{15} 是氢;

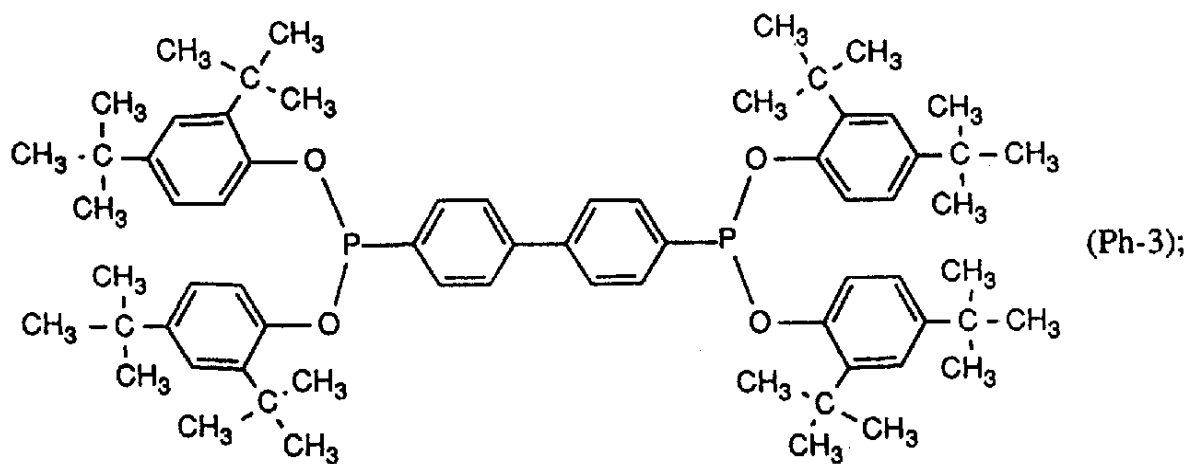
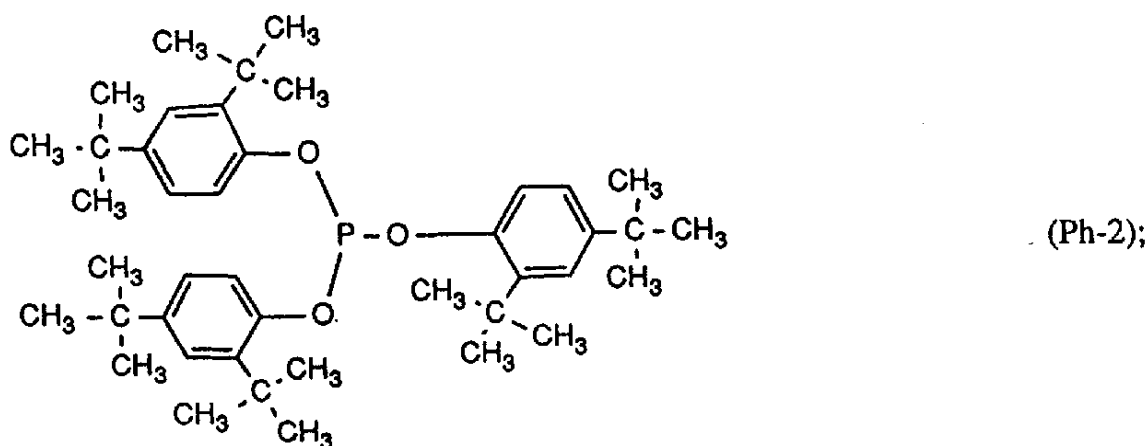
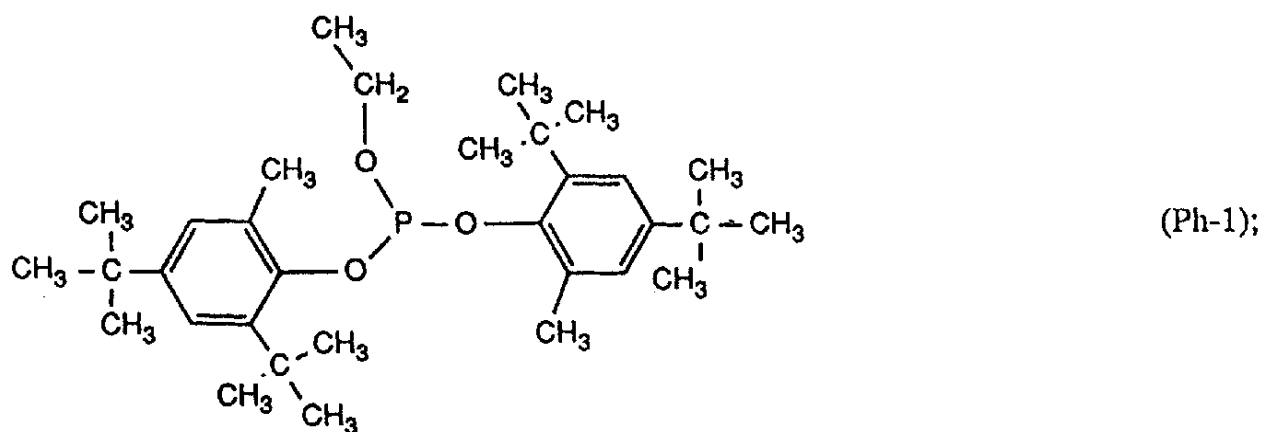
X' 是直接键;

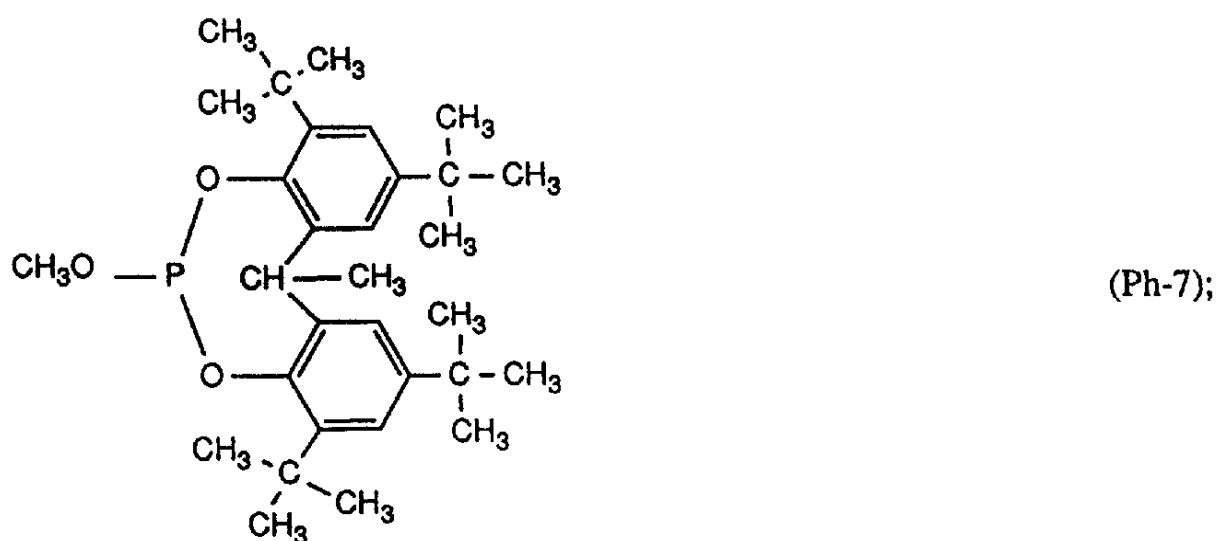
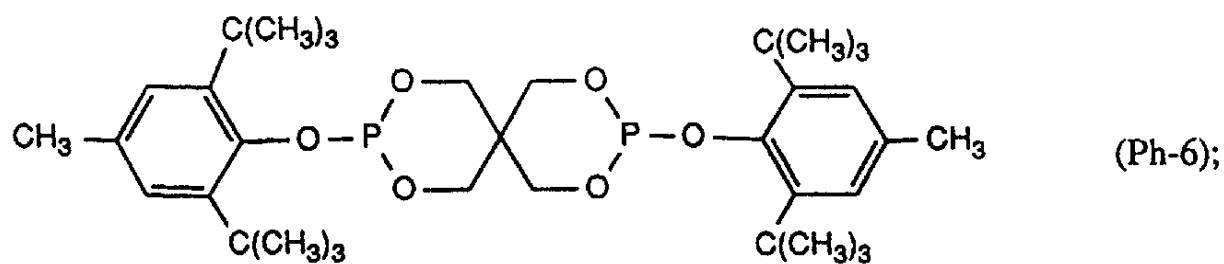
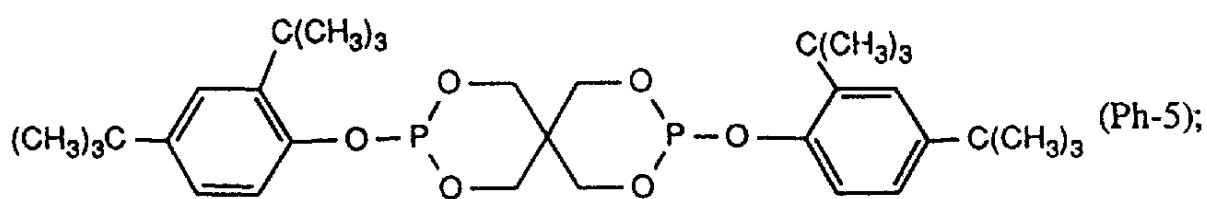
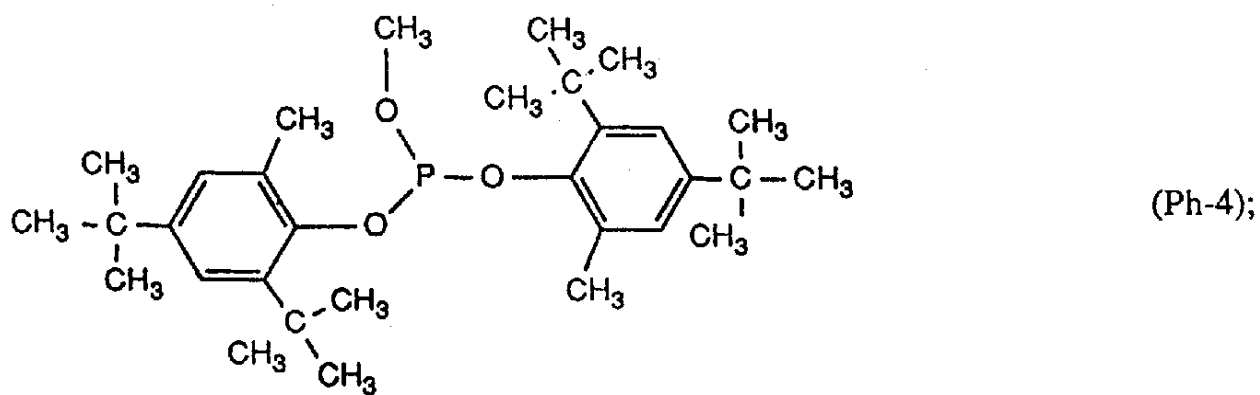
Y' 是 $-O-$;

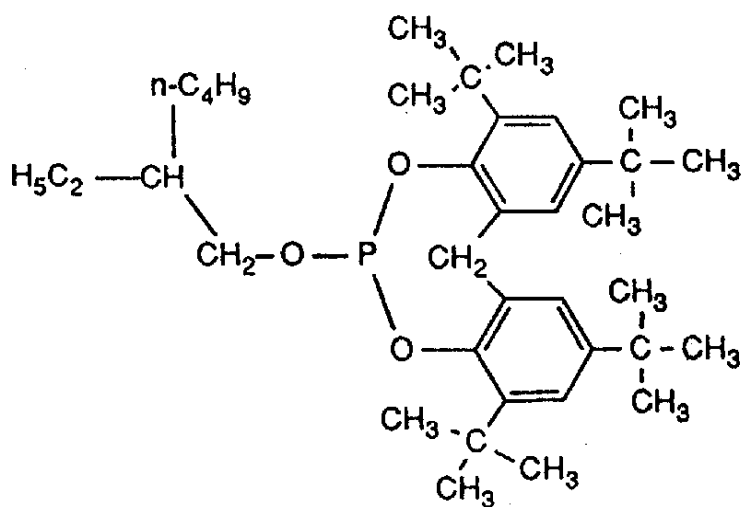
Z'是直接键，-CH₂-或-CH(CH₃)-。

优选的是亚磷酸酯，特别是式(1)和式(5)的那些亚磷酸酯。

下列化合物是用根据本发明的方法可特别有利地改进其抗水解稳定性的亚磷酸酯或磷酸酯的实例：







(Ph-8).

所述的亚磷酸酯和磷酸酯是已知的化合物；其中的一些是商业上可得到的。

一些商业上的亚磷酸酯和磷酸酯是以化合物的混合物或预稳定化的形式存在的。在大多数情况下，作为预稳定处理已经将一种胺，例如一种低级烷基胺或三异丙醇胺按照常规的方式以大约 1% 的浓度与这些化合物相混合。用根据本发明的方法也可显著改善这类产品的水解稳定性。

根据本发明的方法的产物可以有利地用作有机材料，特别是有机聚合物、例如合成聚合物抗热、氧和/或光的破坏作用的稳定剂。这类聚合物的实例见，例如 U S - A - 4 8 5 5 3 4 5 中第 4 栏第 6 3 行到第七栏，第 5 4 行。

根据本发明稳定化的亚磷酸酯和磷酸酯可由它们优良的抗水解性和具有在高大气湿度下的较长存放时间来加以识别。因此本发明也提

供了一种经稳定化可抵抗水解作用的亚磷酸酯或膦酸酯(如用上述方法可得到的)。

下面的实施例进一步说明了根据本发明的方法。除非特别指明,所给出的份数或百分比,如同在说明书的其余部分和权利要求书中一样均以重量计。除非说明是不同的参照量,基于亚磷酸酯或膦酸酯的百分比是指参照熔化物的亚磷酸酯或膦酸酯计。实施例中的亚磷酸酯、膦酸酯和胺的结构式,如不直接说明是指上文中所列的。

实施例 1

在搅拌下,将300克亚磷酸酯Ph-1与225克异丙醇,2.25克甲苯和30克胺A(=三异丙醇胺)一起升温至70~75℃。将形成的均相熔化物用大约1小时的时间在搅拌下加入到20克Ph-1于在450克异丙醇和20克胺A的悬浮液中,在此过程中经冷却使温度保持在20-30℃。随后将混合物冷却到10~15℃并在该温度范围下再搅拌3小时,然后过滤出结晶产物并于60℃下减压干燥。

干燥产物的元素分析表明胺A含量为1.2%(重量)(以亚磷酸酯计)。

以未加胺的结晶作为参比样品。

然后用等量的产物进行下列耐水解试验:

a) 在储藏期间,用肉眼观察起始粉末开始潮解(p-c转变)测定其时间和直至物料为液态(c-l转变)测量时间结束。在最后提到的时间点,在储藏持续的时间中增加的重量是值得注意的;增加的重量表明了物料的吸水量。在特定的实施例中给出了试验条件(储藏期间的温度和大气湿度)。

b) 在70℃和100%大气湿度下储藏8小时后,用液相色谱法测定亚磷酸酯Ph-1的含量。

结果见表1。

实施例2-13

以实施例1中所述的方法用胺A, C, E, H, J, K, P, Q和U稳定化合物Ph-1;但与实施例1相反,在开始时不向结晶介质中引入亚磷酸酯和胺。如实施例1所述试验得到的产物的耐水解性。试验a的试验条件:储藏于50℃和75%大气湿度下。

其它条件和试验结果概述于表1。

在表1和下列表中,标题头具有下列含义:

% intr.: 熔化物中胺的量, %以熔化物中亚磷酸酯或磷酸酯计;

% cont.: 结晶后亚磷酸酯或磷酸酯中胺的含量;

Solv 1, %: 熔化物的主溶剂, %以熔化物中亚磷酸酯或磷酸酯计;

Solv 2, %: 熔化物的其它溶剂, %以熔化物中亚磷酸酯或磷酸酯计;

T/℃: 熔化物或结晶介质的温度范围;

溶剂, %: 结晶介质的溶剂, %以熔化物中的亚磷酸酯或磷酸酯计;

I P A: 异丙醇;

T O L: 甲苯;

M e O H: 甲醇;

% seed cr.: 作为晶种起始装入的亚磷酸酯, %以熔化物中亚磷酸酯或磷酸酯为基计;

%胺: 在结晶介质中起始加入的胺, %以熔化物中亚磷酸酯或磷酸酯

酯为基计；

% dec. (8 h)： 样品 8 小时后分解% (100% = 试验起始时
亚磷酸酯的含量) [试验 b]；

p - c / h： 直至潮解开始时的小时数 [试验 a]；

c - l / h： (% W)： 直至样品成为液体 (澄清溶液) 时的小时
数。

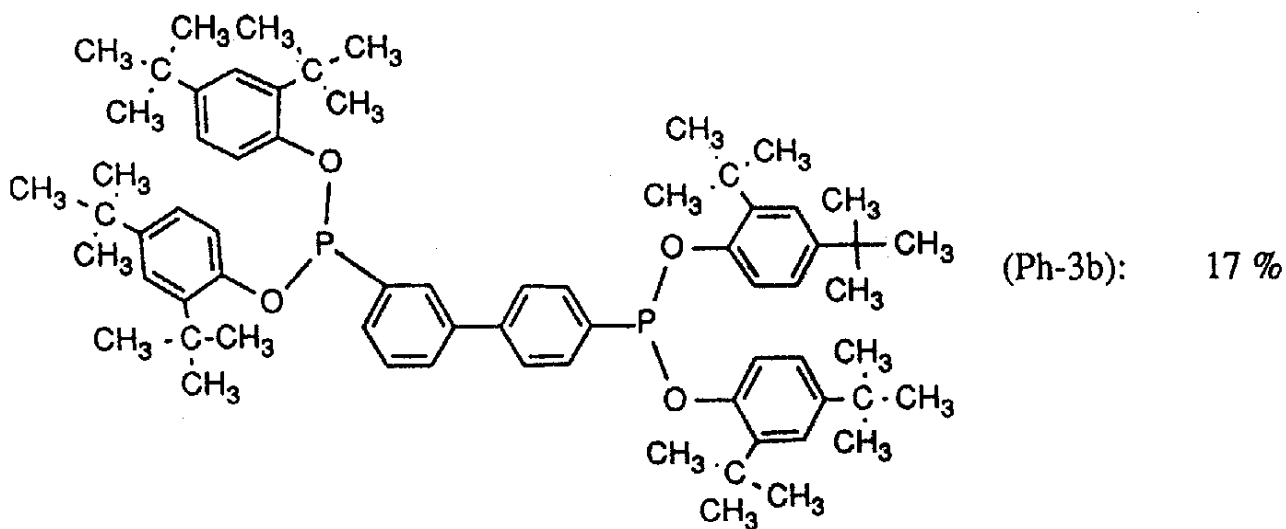
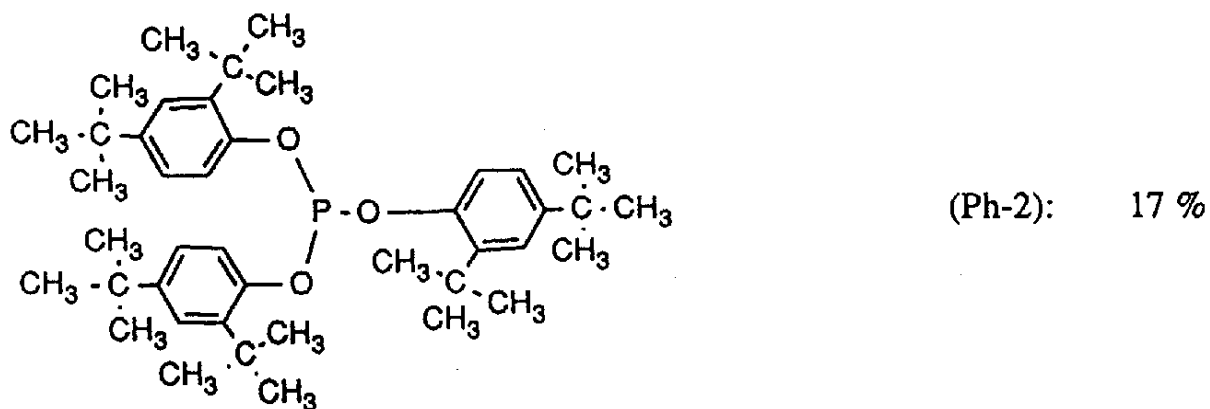
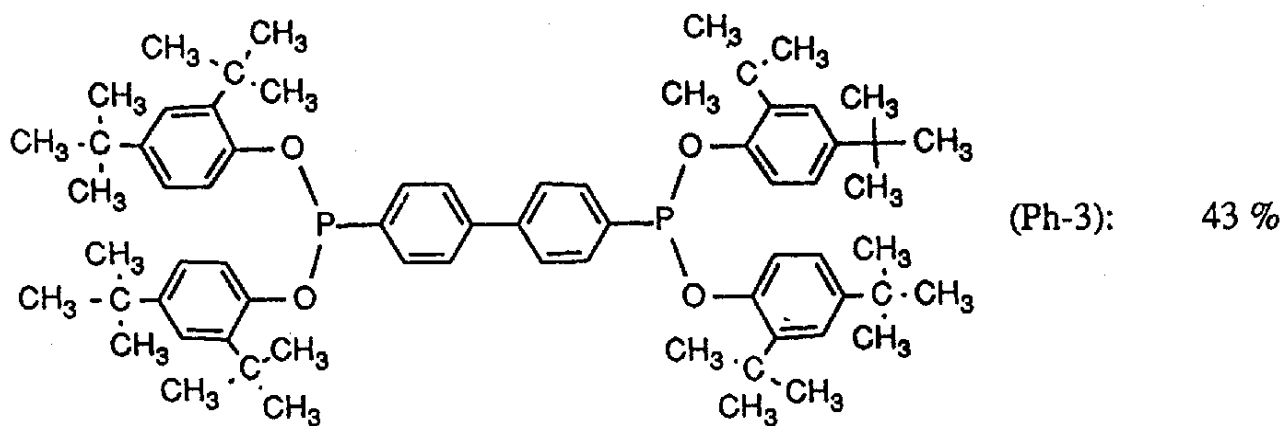
括号中给出的数：与试验开始时比较样品增
加的重量 [% (重量) 以储存开始时重量计
= 含水量] [试验 a]。

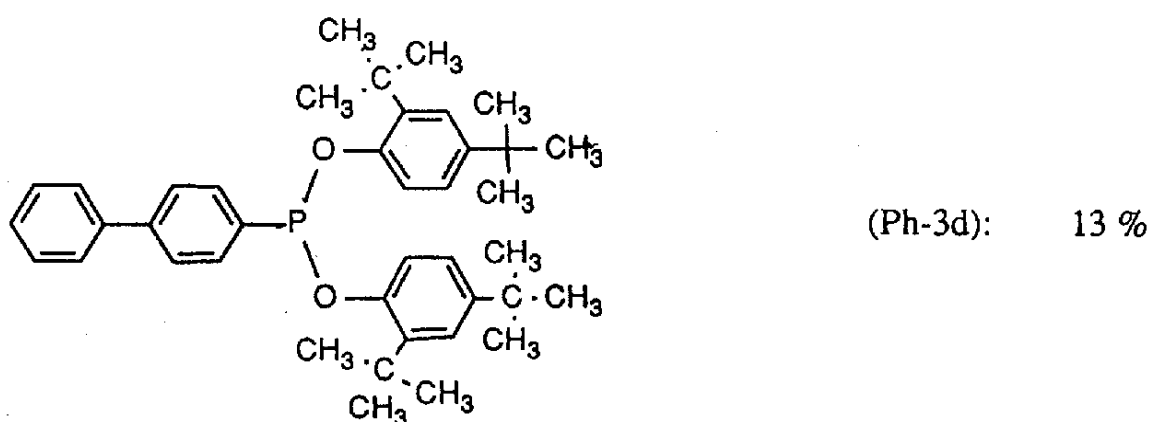
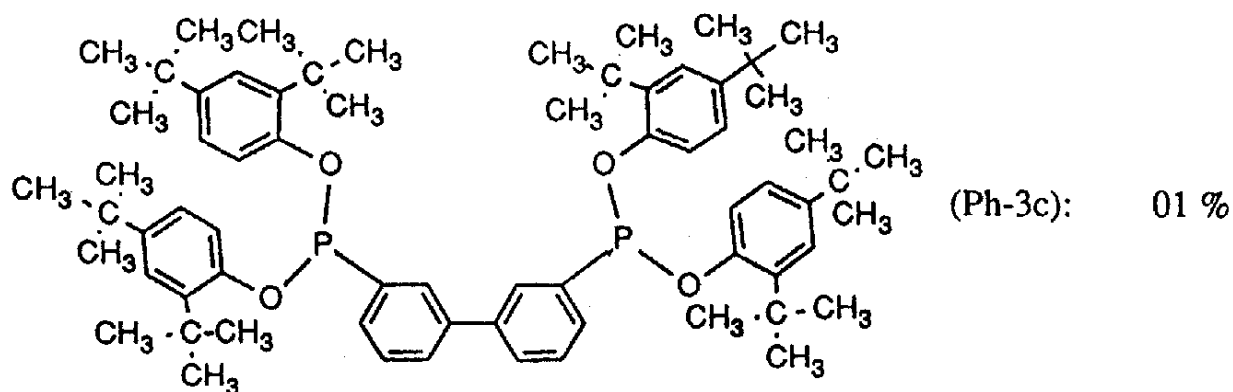
表 1 二(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯(P h - I) 的稳定处理

实例 例号	熔化物			结晶介质			试验结果						
	胺	% intr.	% cont.	Solv1, %	Solv2, %	T / °C	溶剂, %	% seed cr.	% 胺	T / °C	% dec.(8 h)	p-c/h	c-l/h (%W)
参比	无	0	0	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	85 (n. 2 h)	005	37 (2.5)
1	A	10	1.2	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	6.7	6.7	20-30	5	056	126 (2.2)
2	A	20	2.7	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	3.2	110	171 (2.0)
3	Q	20	3.5	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	5	025	>120
4	P	5	1.0	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	13.4	056	144 (1.5)
5	P	10	2.7	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	3.1	160	220
6	P	20	3.8	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	1.0	200	312 (1.1)
7	C	20	2.9	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	15.2	040	72 (2.7)
8	J	10	1.5	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	9.5	040	72 (1.0)
9	J	20	3.1	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	2.0	135	171 (1.3)
10	H	10	6.5	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	12.4	056	120 (1.5)
11	K	10	1.4	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	19.4	032	48 (1.0)
12	U	10	0.9	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	4.5	056	120 (1.6)
13	E	10	0.9	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	8.6	032	48 (0.8)

实施例 14 - 17:

用实施例 2 - 13 中所述的方法稳定处理含有 Ph - 3 作主要成分的商业上可得到的磷酸酯混合物; 加料组成为:





其它化合物:

用试验 a) 的方法试验稳定处理过的混合物的耐水解性; 试验条件:
在 50 °C 和 75 % 大气湿度下储藏。

方法条件和试验结果概述于表 2。

实施例 18 - 23

用实施例 2 - 13 中所述的方法稳定处理化合物 Ph - 5 和 Ph - 6 并用试验 a) 的方法测试其耐水解性。试验条件: 在 50 °C 和 75 % 大气湿度下储藏。试验条件和试验结果概述于表 3 和表 4。

实施例 24 - 29

用实施例 2 - 13 中所述的方法稳定处理化合物 Ph - 2 并用试验 a) 的方法测试其耐水解性; 试验条件: 在 70 °C 和 100 % 大气湿

度下储藏。方法条件和试验结果概述于表 5。

实施例 3 0 - 3 3

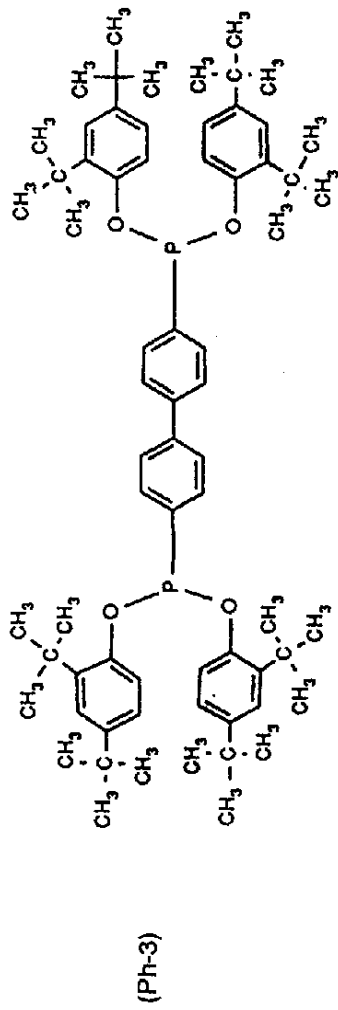
用实施例 2 - 1 3 中所述的方法稳定化含有 P h - 3 作为主要成分的工业纯亚磷酸酯混合物；加料组成（结构式见实施例 1 4 - 1 7）：

P h - 3 :	3 5 %
P h - 2 :	0 9 %
P h - 3 b :	2 0 %
P h - 3 c :	0 4 %
P h - 3 d :	1 5 %
其它化合物:	1 7 %

用试验 a) 的方法试验稳定化了的混合物的耐水解性；试验条件：在 5 0 ℃和 7 5 % 大气湿度下储藏。

方法条件和试验结果概述于表 6。

表 2: 含有下式主要成分的磷酸酯混合物的稳定处理



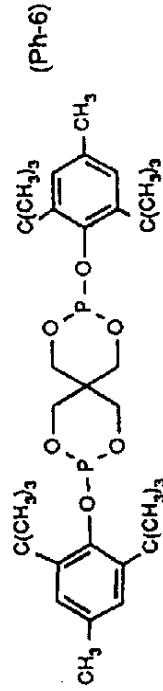
实例号	熔化物		Solv2, % T / °C		结晶介质		试验结果			
	胺	% intr. % cont.	Solv1, %	T / °C	溶剂, %	% seed cr. %	胺	T / °C	p-c/h	c-l/h (% W)
参比	无	0	IPA, 300	60-65	MeOH, 400	0	0	15-20	110	150 (15)
14	J	20	IPA, 300	60-65	MeOH, 400	0	0	15-20	>360	>360
15	N	5	IPA, 300	60-65	MeOH, 400	0	0	15-20	260	260
16	N	10	IPA, 300	60-65	MeOH, 400	0	0	15-20	>360	>360
17	C	20	IPA, 300	60-65	MeOH, 400	0	0	15-20	>360	>360

表 3: 下式化合物的稳定处理



实施 例号	熔化物		结晶介质		试验结果	
	胺 %intr.	%cont. Solv1, % Solv2, T / °C	溶剂 % seed cr. % 胺	T / °C	p-c / h	c-l / h (% W)
参比 18	0	TOL, 250 - 75-80	MeOH, 500 0	20-25	5	17 (30)
19	20	0.5 TOL, 250 - 75-80	MeOH, 500 0	20-25	8	24 (33)
20	20	2.0 TOL, 250 - 75-80	MeOH, 500 0	20-25	8	24 (24)
21	10	4.8 TOL, 250 - 75-80	MeOH, 500 0	20-25	15	48 (37)
	20	10.5 TOL, 250 - 75-80	MeOH, 500 0	20-25	15	48 (28)

表 4: 下式化合物的稳定处理

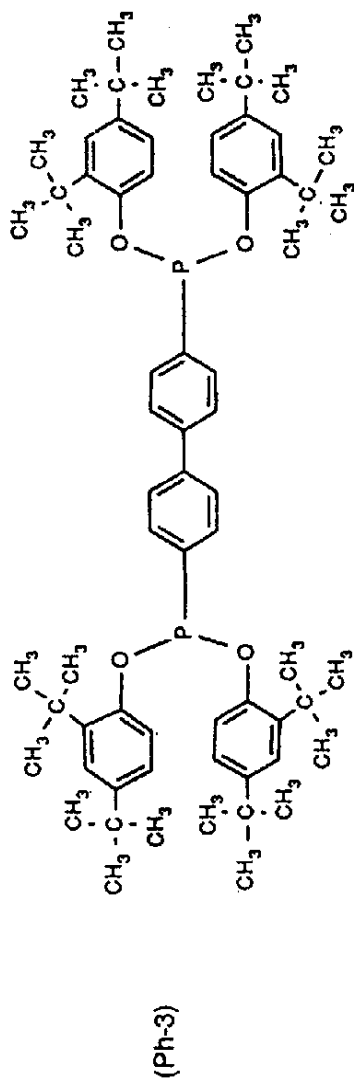


实施例号	熔化物		结晶介质		试验结果	
	胺 %intr.	%cont. Solv1, % Solv2, T / °C	溶剂 % seed cr. % 胺	T / °C	p-c / h	c-l / h (% W)
参比 22	0	TOL, 500 IPA, 50 75-80	IPA, 500 0	15-20	96	168 (30)
23	20	1.1 TOL, 500 IPA, 50 75-80	IPA, 500 0	15-20	>400	
	20	2.0 TOL, 500 IPA, 50 75-80	IPA, 500 0	15-20	210	240

表 5: 三(2, 4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯 (Ph-2) 的稳定处理

实施例号	熔化物			结晶介质			试验结果					
	胺	% intr.	% com.	Solv1, %	Solv2, %	T / °C	溶剂	% seed cr.	胺	T / °C	p-c/h	c-l/h (%W)
参比	无	0	0	TOL, 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	026	47 (27)
24	N	2	0.7	TOL, 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	216	240 (11)
25	N	5	1.8	TOL, 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	216	240 (11)
26	N	10	5.1	TOL, 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	240	312 (16)
27	N	25	16.1	TOL, 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	>312	>312 (0)
28	P	2	0.1	TOL, 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	192	216
29	P	5	3.8	TOL, 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	216	240

表 6: 含有下式化合物作主要成分的磷酸酯混合物的稳定处理



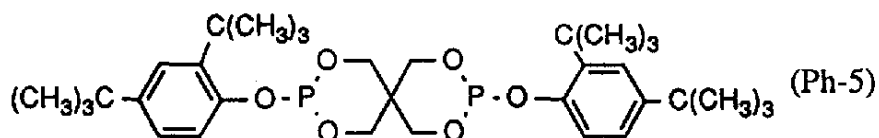
实施例号	熔化物		结晶介质		试验结果		
	胺	% intr. % cont. Solvent, % T / °C	溶剂	% seed cr. % 胺	T / °C	p-c / h	c-l / h (% W)
参比	无	0 IPA, 400 75	MeOH, 400	0	20-30	24	48 (3.4)
30	N	5 7.5 IPA, 400 75	MeOH, 400	0	20-30	348	360 (0.2)
31	N	10 18.2 IPA, 400 75	MeOH, 400	0	20-30	504	816 (2.2)
32	N	25 32.3 IPA, 400 75	MeOH, 400	0	20-30	648	840 (0.9)
33	P	2 2.1 IPA, 400 75	MeOH, 400	0	20-30	240	312 (2.6)

实施例 3 4 - 3 5

用实施例 2 - 1 3 中所述的方法稳定化合物 Ph - 5。所用的结晶介质为无任何其它添加物的异丙醇。用试验 a) 的方法测试未稳定化和稳定化了的化合物的耐水解性。试验条件：在 5 0 °C 和 7 5 % 大气湿度下储藏。

其它方法条件和试验结果 (c - 1 / h = 直至样品变潮解的小时数) 概述于表 7。

表 7：下式化合物的稳定化处理



实施 例号	熔化物 胺	结晶介质 ⁺			结果	
		%intr.	%cont.	溶剂 .., %	T/°C	Solv., % T/°C c-1/h
参比	无	0	0	TOL, 250	75	IPA, 600 20-30 8
34	N	5	1.3	TOL, 250	75	IPA, 600 20-30 24
35	P	5	0.15	TOL, 200	75	IPA, 600 20-30 24

实施例表明根据本发明制备和稳定化的亚磷酸酯表现出在潮湿空气中比未稳定化的亚磷酸酯好很多的耐水解性。