



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101048378 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 200580037093. 4

C07D 251/50 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 10. 24

C07D 251/54 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 5/3435 (2006. 01)

04105456. 0 2004. 11. 02 EP

C08K 5/3492 (2006. 01)

C09K 15/20 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007. 04. 27

CN 1257493 A, 2000. 06. 21, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

EP 0389419 A1, 1990. 09. 26,

PCT/EP2005/055472 2005. 10. 24

CN 1592740 A, 2005. 03. 09,

(87) PCT申请的公布数据

WO 03053931 A1, 2003. 07. 03, 全文.

W02006/048389 EN 2006. 05. 11

审查员 沙磊

(73) 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 M·弗雷 V·拉斯特 F·马蒂尼茨

D·阿尔位西

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 关立新 韦欣华

(51) Int. Cl.

C07D 211/44 (2006. 01)

C07D 211/94 (2006. 01)

C07D 251/44 (2006. 01)

权利要求书6页 说明书40页

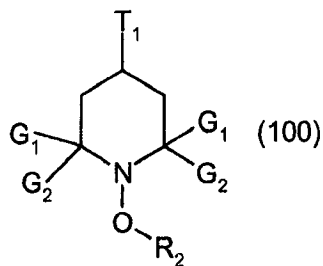
(54) 发明名称

N- 烷氧基胺的合成方法

(57) 摘要

本发明涉及通过相应的氧代哌啶转化成羟基或胺基取代的位阻胺醚来制备位阻胺醚的新颖方法, 以及可以用这些方法得到的N- 丙氧基或N- 丙烯氧基取代的位阻胺和一些新化合物的制备方法。用这些方法制得的化合物在稳定聚合物组合物免受光、氧和 / 或热的有害作用以及作为聚合物的阻燃剂方面特别有效。

1. 一种制备式 (100) 的位阻胺醚的方法



其中

G_1 和 G_2 独立地是 C_1 - C_4 烷基；

R_2 是 C_3 - C_{18} 烷基或 C_5 - C_{12} 环烷基；

T_1 是羟基, $-NT_2T_3$, $-OT_{22}$, T_{20} 或式 (102) 基团；

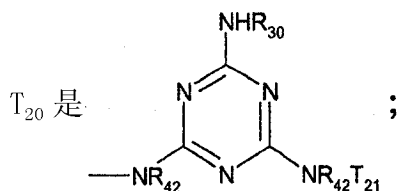
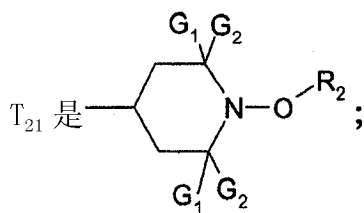
T_2 是氢, C_5 - C_{12} 环烷基或 R_{42} ；

T_3 是氢, C_5 - C_{12} 环烷基, R_{42} 或 $Q-NT_2T_{21}$ ；

R_{42} 是 C_1 - C_{18} 烷基；

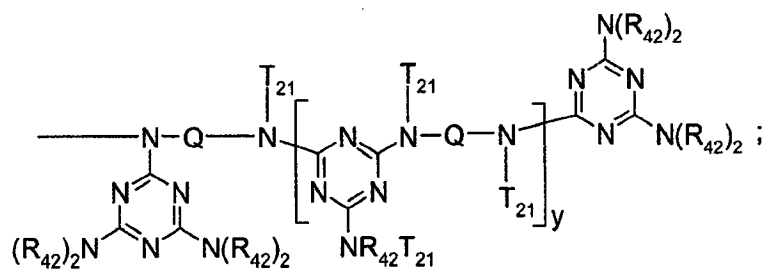
Q 是 C_2 - C_{18} 亚烷基, 或 C_5 - C_{12} 环亚烷基；

T_{22} 是 $-(CO)-(C_1-C_{16} \text{ 亚烷基})_0 \text{ 或 } 1-(CO)-O-T_{21}$ ；



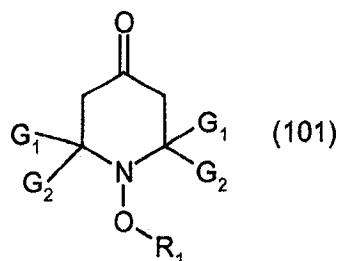
R_{30} 是 R_{42} 或被羟基取代的 R_{42} ；

式 (102) 基团是



y 是 2 至 20；

该方法包括在一个反应步骤里于氢和催化剂存在下将式 (101) 化合物



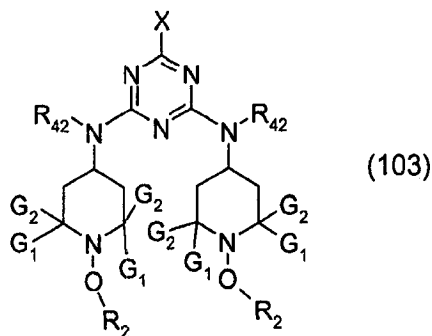
其中 R_1 是 C_3 - C_{18} 烯基或 C_5 - C_{12} 环烯基, 转化成其中 T_1 是羟基或 $-NT_2T_3$ 的式 (100) 化合物;

其中, 为得到 $T_1 = -NT_2T_3$ 的化合物, 该转化反应在式 NHT_2T_{30} 的胺存在下进行;

T_{30} 是氢, C_5 - C_{12} 环烷基, R_{42} 或 $-Q-NHT_2$;

并且, 为得到 $T_1 = -OT_{22}$ 的式 (100) 化合物, 使 $T_1 =$ 羟基的式 (100) 化合物与 $HOOC-(C_1-C_{16} \text{ 亚烷基})_0 \text{ 或 } 1-COOH$ 或其酰卤或其甲酯反应;

为得到 $T_1 = T_{20}$ 和 $R_{30} = R_{42}$ 或被羟基取代的 R_{42} 的式 (100) 化合物, 使 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = R_{42}$ 的式 (100) 化合物与氰脲酰卤反应, 生成式 (103) 化合物, 它随后与 $R_{42}NH_2$ 或羟基取代的 $R_{42}NH_2$ 反应;



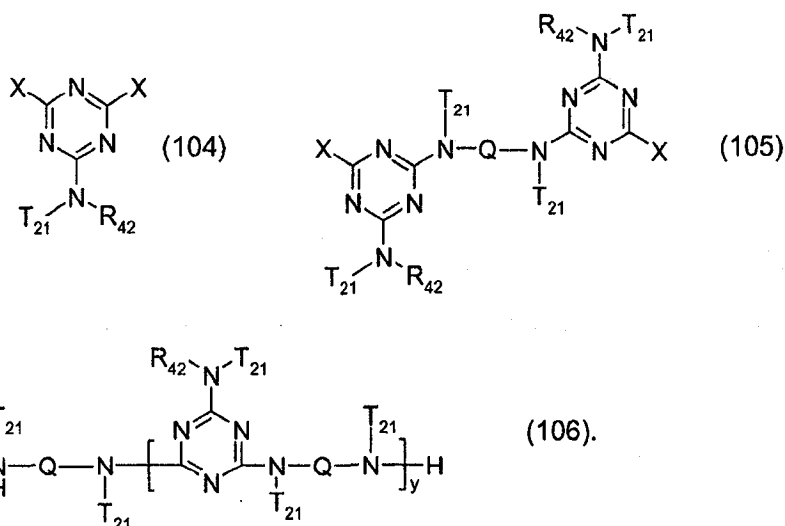
其中 x 是卤素; 和

为得到其中 $T_1 =$ 式 (102) 基团的式 (100) 化合物, 使其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = R_{42}$ 的式 (100) 化合物与氰脲酰卤反应, 得到式 (104) 化合物,

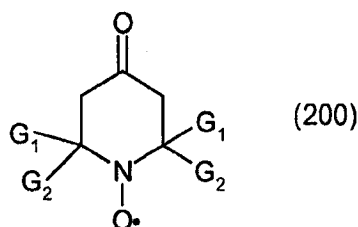
它随后与其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = -Q-NHT_{21}$ 的式 (100) 化合物反应, 得到式 (105) 化合物,

它随后与其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = -Q-NHT_{21}$ 的式 (100) 化合物反应, 生成式 (106) 化合物,

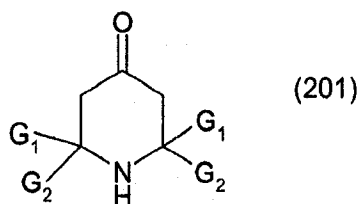
它随后与化合物 2- x -4,6-二((R_{42})₂氨基)均三嗪反应



2. 根据权利要求1的方法,其中催化剂是载在活性炭上的Ru、Pt或Pd,或是阮内镍。
3. 根据权利要求1或2的方法,其中的转化在35至120℃的温度和6-100巴的氢气压力下进行。
4. 根据权利要求3的方法,其中温度是45-110℃,氢气压力是8-60巴。
5. 根据权利要求1的方法,其中
 - R_2 是 C_3 - C_{10} 烷基或 C_5 - C_7 环烷基;
 - T_2 是氢;
 - T_3 是 R_{42} 或 $-Q-NT_2T_{21}$;
 - R_{42} 是 C_1 - C_8 烷基;
 - Q 是 C_2 - C_8 亚烷基;
 - T_{22} 是 $-(CO)-C_4-C_{10}$ 亚烷基 $-(CO)-O-T_{21}$;
 - y 是2至10;
 - R_1 是 C_3 - C_{10} 烯基或 C_5 - C_7 环烯基和
 - X 是氯、溴或碘。
6. 根据权利要求1的方法,其中式(101)化合物通过式(200)化合物与 C_3 - C_{18} 烯烃或 C_5 - C_{12} 环烯烃反应得到



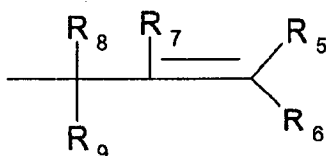
7. 根据权利要求6的方法,其中式(200)化合物通过式(201)化合物氧化得到



8. 根据权利要求 1、6 或 7 的方法,该方法包括将式 (201) 化合物转化成式 (100) 化合物,不分离中间体产物。

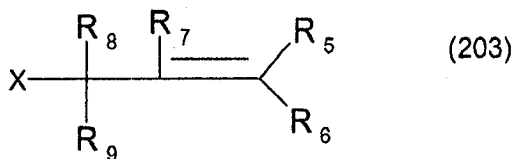
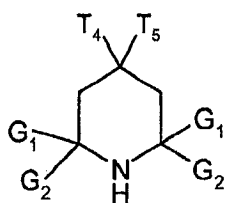
9. 根据权利要求 1 或 6 的方法,该方法包括将式 (200) 化合物转化成式 (100) 化合物,不分离中间体产物。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中 R1 是以下基团的式 (101) 化合物

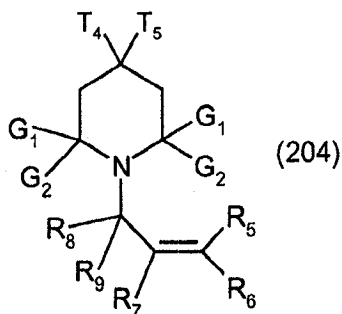


其中 R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 彼此独立地是 H, C₁-C₈ 烷基, C₂-C₈ 烯基 ;和 R₇ 和 R₈ 也可以一起形成化学键 ;是通过包括以下步骤的方法得到的 :

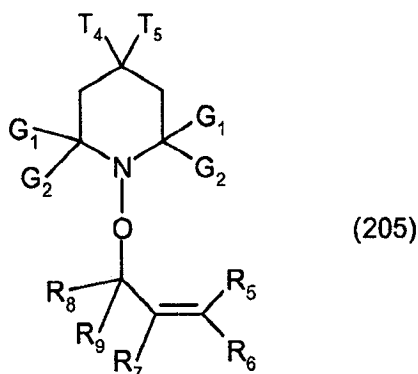
式 (202) 化合物与式 (203) 化合物反应,



其中 T₄ 和 T₅ 独立地是 C₁-C₁₈ 烷氧基 ;或者 T₄ 是羟基且 T₅ 是氢 ;X 是卤素 ;得到式 (204) 化合物 ;

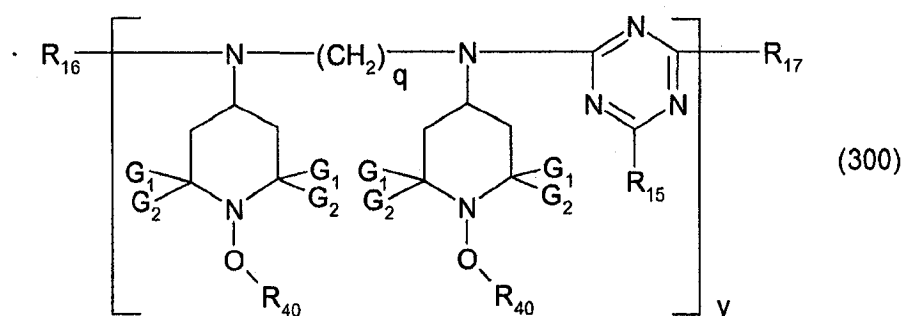


将式 (204) 化合物在氧、过氧化物、高锰酸盐或氯酸盐存在下氧化,得到式 (205) 化合物 ;和



将 T_4 和 T_5 独立地是 C_1 - C_{18} 烷氧基的式 (205) 化合物脱缩醛化, 或将 T_4 是羟基和 T_5 是氢的式 (205) 化合物氧化。

11. 一种制备式 (300) 化合物的方法



其中

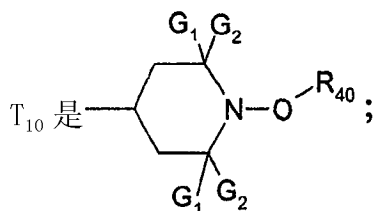
G_1 和 G_2 独立地是 C_1 - C_4 烷基;

R_{40} 是丙基或 2-丙烯基;

y 是 2 至 20;

q 是 2 至 8;

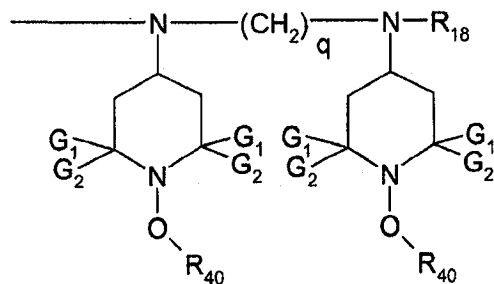
R_{15} 是吗啉基, 哌啶基, 1-哌嗪基, 1-8 个碳原子的烷氨基, $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})_{T_{10}}$, 或 2-16 个碳原子的 $-N(\text{烷基})_2$, 其中所述烷基为: 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、2-甲基庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基或十二烷基;



R_{16} 是氢, C_2 - C_4 酰基, 被 C_1 - C_4 烷基取代的氨基甲酰基, 被氯取代一次和被 R_{15} 取代一次的均三嗪基, 或被 R_{15} 取代两次的均三嗪基, 条件是两个 R_{15} 取代基可以不同;

R_{17} 是氯, 被 C_1 - C_8 烷基或 T_{10} 取代的氨基, $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})_{T_{10}}$, 2 至 16 个碳原子的 $-N(\text{烷基})_2$, 其中所述烷基为: 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、2-甲基

庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基或十二烷基,或基团 T_{13}



R_{18} 是氢, C_2-C_4 酰基, 被 C_1-C_4 烷基取代的氨基甲酰基, 被 2 至 16 个碳原子的 $-N(\text{烷基})_2$ 取代两次的均三嗪基, 其中所述烷基为: 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、2-甲基庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基或十二烷基, 或被 $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})T_{10}$ 取代两次的均三嗪基;

其中, 该方法包括将其中 $>N-O-R_{40}$ 是 $>N-H$ 的式 (300) 化合物氧化成其中 $-O-R_{40}$ 是 $-O\cdot$ 的式 (300) 化合物, 它随后与丙烯反应;

并将此化合物氢化, 以得到 $R_{40} = \text{丙基}$ 的式 (300) 化合物。

12. 根据权利要求 1、6、7、10 或 11 的方法, 其中 G_1 和 G_2 是甲基。

N- 烷氧基胺的合成方法

[0001] 本发明涉及通过相应的氧代哌啶转化成羟基或胺基取代的位阻胺醚来制备位阻胺醚的新颖方法,以及可以用这些方法得到的 N- 丙氧基或 N- 丙烯氧基取代的位阻胺和一些新化合物的制备方法。用这些方法制得的化合物在稳定聚合物组合物免受光、氧和 / 或热的有害作用以及作为聚合物的阻燃剂方面特别有效。

[0002] W001/92228 描述了一种利用相应的氮氧自由基中间体与烃在有机氢过氧化物和铜催化剂存在下反应,制备胺醚例如 N- 烃氧基取代的位阻胺化合物的方法。

[0003] W003/045919 描述了一种利用相应的氮氧自由基中间体与烃在有机氢过氧化物和碘催化剂存在下反应,制备胺醚例如 N- 烃氧基取代的位阻胺化合物的方法。

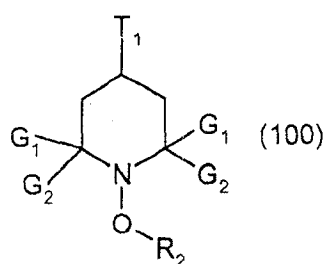
[0004] DE19907945A 描述了由 1- 烯丙基取代的位阻胺通过氧化形成 1- 烯丙氧基取代的位阻胺的方法。

[0005] W098/54174 和 US5,844,026 描述了 N- 环己氧基 -2,2,6,6- 四甲基 -4- 氧代哌啶经还原性氨基化形成相应的胺。

[0006] 现有技术方法的一个问题是,因为氧化胺不是选择性地与饱和烃反应,所以会得到难以从所要的产物中除掉的不良副产物。本发明的方法避免了这一问题,因为具有不饱和的碳 - 碳键的烃比饱和烃的反应选择性要强,即,按照本发明方法制备的化合物可以更纯。本发明方法的转化产物可以容易地用标准方法如蒸馏法纯化。不饱和的碳 - 碳键的氢化和羰基的还原或还原性氨基化在一个反应步骤中进行,可以省去一个反应步骤,并且需要的溶剂和试剂比在两个分离的反应步骤中进行此反应的现有技术要少。

[0007] 本发明涉及制备式 (100) 的位阻胺醚的方法

[0008]



[0009] 其中

[0010] G_1 和 G_2 独立地是 C_1 - C_4 烷基;

[0011] R_2 是 C_3 - C_{18} 烷基或 C_5 - C_{12} 环烷基;

[0012] T_1 是羟基, $-NT_2T_3$, $-OT_{22}$, T_{20} 或式 (102) 基团;

[0013] T_2 是氢, C_5 - C_{12} 环烷基或 R_{42} ; 或者 T_2 是被 C_1 - C_{18} 烷氧基、芳基、羟基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 R_{42} ;

[0014] T_3 是氢, C_5 - C_{12} 环烷基, R_{42} , 芳基, $-Q-NHT_2$ 或 $-Q-NT_2T_{21}$; 或者 T_3 是被 C_1 - C_{18} 烷氧基、芳基、羟基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 R_{42} ; 或者 T_3 是被 C_1 - C_{18} 烷氧基、芳基、羟基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 、 $-O-CO-R_{42}$ 或卤素取代的芳基;

[0015] 或者 T_2 和 T_3 合起来形成 C_4 - C_{11} 亚烷基或者被 C_1 - C_{18} 烷氧基、芳基、羟基、羧

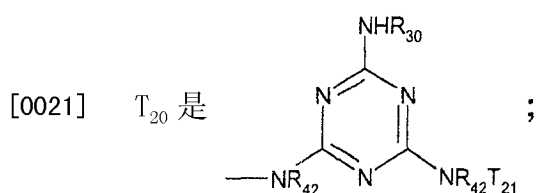
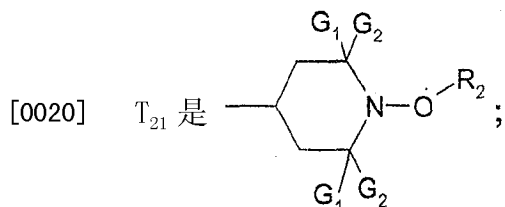
基、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{42}$ 或 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{42}$ 取代的 C_4-C_{11} 亚烷基；

[0016] 条件是, T_2 和 T_3 不是苄基；

[0017] R_{42} 是 C_1-C_{18} 烷基；

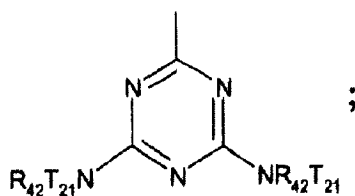
[0018] Q 是 C_2-C_{18} 亚烷基, C_5-C_{12} 环亚烷基或亚苯基；

[0019] T_{22} 是 $-(\text{CO})-(\text{C}_1-\text{C}_{16} \text{ 亚烷基})_0 \text{ 或 } 1-(\text{CO})-\text{O}-\text{T}_{21}$ ；



[0022] R_{30} 是 R_{42} 或被羟基取代的 R_{42} ；或者 R_{30} 是 $-(\text{CH}_2)_n-\text{NT}_{23}-(\text{CH}_2)_p-\text{NT}_{23}-(\text{CH}_2)_n-\text{NHT}_{23}$ ，其中一个 T_{23} 取代基是氢，两个 T_{23} 取代基是

[0023]

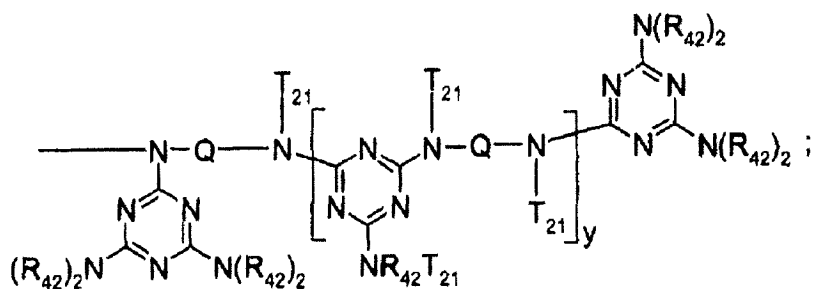


[0024] n 是 1 至 4；

[0025] p 是 1 至 3；

[0026] 式 (102) 基团是

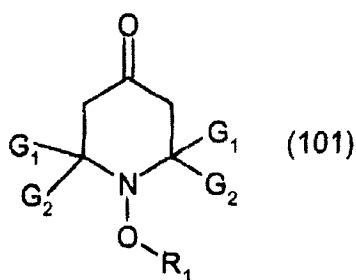
[0027]



[0028] y 是 2 至 20；

[0029] 该方法包括在一个反应步骤里于氢和催化剂存在下将式 (101) 化合物

[0030]



[0031] 其中 R_1 是 C_3 - C_{18} 烯基或 C_5 - C_{12} 环烯基, 转化成其中 T_1 是羟基或 $-NT_2T_3$ 的式 (100) 化合物;

[0032] 为得到 $T_1 = -NT_2T_3$ 的化合物, 该转化反应在式 NHT_2T_3 的胺存在下进行;

[0033] T_{30} 是氢, C_5 - C_{12} 环烷基, R_{42} , 芳基或 $-Q-NHT_2$; 或者 T_{30} 是被 C_1 - C_{18} 烷氧基、芳基、羟基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 R_{42} ; 或者 T_{30} 是被 C_1 - C_{18} 烷氧基、芳基、羟基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 、 $-O-CO-R_{42}$ 或卤素取代的芳基;

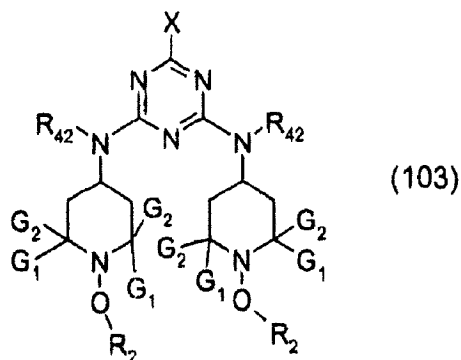
[0034] 或者 T_2 和 T_{30} 合起来形成 C_4 - C_{11} 亚烷基或者被 C_1 - C_{18} 烷氧基、芳基、羟基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 C_4 - C_{11} 亚烷基;

[0035] 条件是, T_{30} 不是苄基;

[0036] 为得到 $T_1 = -OT_{22}$ 的式 (100) 化合物, 使 $T_1 =$ 羟基的式 (100) 化合物与 $HOO-C(C_1-C_{16} \text{ 亚烷基})_0 \text{ 或 } 1-COOH$ 或其酰基卤或其甲酯反应;

[0037] 为得到 $T_1 = T_{20}$ 和 $R_{30} = R_{42}$ 或被羟基取代的 R_{42} 的式 (100) 化合物, 使 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = R_{42}$ 的式 (100) 化合物与氰脲酰卤反应, 生成式 (103) 化合物 [步骤 a1], 它随后与 $R_{42}NH_2$ 或羟基取代的 $R_{42}NH_2$ 反应 [步骤 a2];

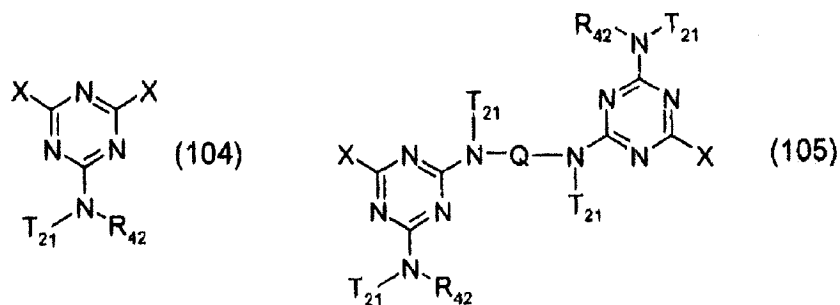
[0038]



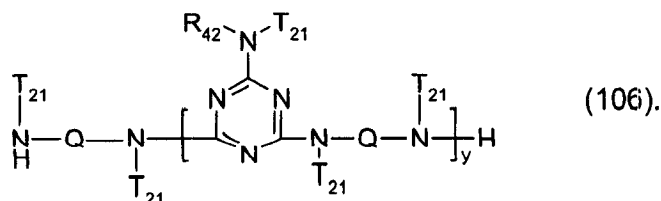
[0039] 其中 X 是卤素;

[0040] 为得到其中 $T_1 = T_{20}$ 和 $R_{30} = -(CH_2)_n-NT_{23}-(CH_2)_p-NT_{23}-(CH_2)_n-NHT_{23}$ 的式 (100) 化合物, 使式 (103) 化合物与 $H_2N-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_p-NH-(CH_2)_n-NH_2$ 反应; 为得到其中 $T_1 =$ 式 (102) 基团的式 (100) 化合物, 使其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = R_{42}$ 的式 (100) 化合物与氰脲酰卤反应, 得到式 (104) 化合物 [步骤 b1], 它随后与其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = -Q-NHT_{21}$ 的式 (100) 化合物反应, 得到式 (105) 化合物 [步骤 b2], 它随后与其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = -Q-NHT_{21}$ 的式 (100) 化合物反应, 生成式 (106) 化合物 [步骤 b3], 它随后与化合物 2-X-4,6-二((R_{42})₂氨基)均三嗪反应 [步骤 b4]。

[0041]



[0042]



[0043] 除非另外说明,所述反应均以常规方式在接近环境压力,例如 0.5-1.5 巴,尤其是在大约环境压力下进行。

[0044] 用于其中 $T_1 = \text{羟基或 } -NT_2T_3$ 的式 (100) 化合物的转化的催化剂,优选是活性炭载 Rh、Ir、Ru、Pt 或 Pd,或是 Raney-Ni 或一种还原剂,例如硼氢化物。此反应中催化剂用量为 0.0001-0.1 当量,优选 0.0005-0.01 当量,尤其是 0.0005-0.005 当量(当量是按式 101 化合物的摩尔当量给出)。

[0045] 转化反应优选在 35-120°C 的温度和 6-100 巴的氢气压力下进行,例如温度为 45-110°C,氢压力为 8-60 巴;还包括温度为 45-110°C,氢压力为 40-60 巴。

[0046] 该转化反应可以在溶剂中进行,优选有机溶剂或 NHT_2T_{30} ,例如 NHT_2T_{30} 、甲醇、乙醇、THF、丙醇、异丙醇、丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁基甲基醚、1,2-二甲氧基乙烷、二噁烷、二异丙基醚、环己烷、己烷或庚烷。

[0047] 其中 $T_1 = -OT_{22}$ 的式 (100) 化合物可以通过其中 $T_1 = \text{羟基}$ 的式 (100) 化合物与 $HOO-C(C_1-C_{16} \text{ 亚烷基})_0 \text{ 或 } 1-COOH$ 或其酰基卤或其甲酐反应得到;此类反应在例如 C. Ferri, Reaktionen der Organischen Synthesen, Stuttgart 1978, Georg Thieme Verlag, 特别是 p. 204 和 447-450 中,或在 R. Larock, Comprehensive Organic Transformations, New York 1989, VCH Verlag, p. 985-987 及其中引用的文献中有介绍。

[0048] 与酰基卤的反应可以在中性、酸性或碱性介质中进行,例如在碱性介质中,如稀 NaOH,优选过量。

[0049] 该碳酸可以在催化剂存在下反应,例如无机酸、三氟乙酸、芳烃磺酸、 $ZnCl_2$ 、酸性阳离子交换树脂、 $SnCl_2$ 或 2-卤-1-甲基吡啶鎓盐。得到的水或二酯可以通过蒸馏从反应混合物中除去。反应可以在不加催化剂下进行,在这种情形,反应可以在碳化二亚胺(例如二环己基碳化二亚胺)存在下进行。

[0050] 与甲酯的反应可以在催化剂存在下,例如在 NaOAc、NaCN、酸性催化剂、 $(n-C_4H_9)_3SnOR$ 或 Ti-、Zr- 或 Al- 烷氧基化物存在下进行。具有重要性的是此反应在高温,例如 50-200°C,或 50°C 至混合物的沸点下进行。其中 $T_1 = \text{羟基}$ 的式 (100) 化合物可以以等摩尔量或过剩量使用,例如 2-10、优选 3-5 摩尔当量。催化剂的用量可以是 0.5-0.01 摩

尔当量,优选 0.25-0.1 摩尔当量(当量以其中 T_1 是羟基的式 (100) 化合物的摩尔当量给出)。

[0051] 其中 $T_1 = T_{20}$ 、 $R_{30} = R_{42}$ 或被羟基取代的 R_{42} 的式 (100) 化合物通过其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = R_{42}$ 的式 (100) 化合物与氰脲酰卤反应来制备,生成的式 (103) 化合物[步骤 a1] 随后与 $R_{42}NH_2$ 或羟基取代的 $R_{42}NH_2$ 反应[步骤 a2]。

[0052] 步骤 a1(如同 EP455588 中所述,其中当量是作为其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = R_{42}$ 的式 (100) 化合物的摩尔当量给出) :

[0053] 氰脲酰卤可以是氰脲酰氯(例如 0.1-1 当量,尤其是 0.4-0.6 当量)。反应可以在有机溶剂如二甲苯、甲苯或环己烷中,于碱例如 NaOH、KOH、 $NaHCO_3$ 或 Na_2CO_3 存在下进行,碱的用量为例如 0.5-1.5 当量,尤其是 0.9-1.1 当量,并可任选地有例如 0.0001-0.1 当量,如 0.001-0.01 当量的一种相转移催化剂存在,例如 Bu_4NHSO_4 。反应温度可以是 60-80℃。

[0054] 步骤 a2(如 US5,216,156 中所述,当量按照步骤 a1 的产物的摩尔当量给出) :

[0055] $R_{42}NH_2$ 或羟基取代的 $R_{42}NH_2$ 可以按 0.5-5 当量使用。反应可在有机溶剂中进行,例如二甲苯或二甲苯和甲苯或环己烷的混合物。反应可任选地在例如 0.1-1 当量,尤其是 0.4-0.6 当量的碱,例如 NaOH、KOH、 $NaHCO_3$ 或 Na_2CO_3 ,以及 / 或 0.0001-0.1 当量,例如 0.001-0.01 当量的相转移催化剂,如 Bu_4NHSO_4 存在下进行。反应温度可以是 100-130℃。

[0056] 其中 $T_1 = T_{20}$ 、 $R_{30} = -(CH_2)_n-NT_{23}-(CH_2)_p-NT_{23}-(CH_2)_n-NHT_{23}$ 的式 (100) 化合物可以如 EP889085A 中所述制备,使 2-4 当量的式 (103) 化合物与 1 当量的 $H_2N-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_p-NH-(CH_2)_n-NH_2$ 反应,例如该反应可在烃溶剂中进行,加入一种酸中和剂,例如氢氧化钠水溶液,以便中和反应中产生的盐酸。

[0057] 例如,2.5-3 当量的式 (103) 化合物,尤其是 3 当量的式 (103) 化合物,与 1 当量的 $H_2N-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_p-NH-(CH_2)_n-NH_2$ 反应。此反应可在二甲苯或二甲苯与甲苯或环己烷的混合物中进行。反应中可以使用碱,例如 NaOH、KOH、 $NaHCO_3$ 或 Na_2CO_3 (例如 2-4 当量),和任选加入的相转移催化剂(例如 0.02-0.04 当量的 Bu_4NHSO_4)(当量是作为 $H_2N-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_p-NH-(CH_2)_n-NH_2$ 的摩尔当量给出)。反应温度可以是 100-200℃。该反应可以在 0.5-20 巴,例如 0.5-10 巴,尤其是 0.5-5 巴,便哪大约环境压力下进行。

[0058] 为得到其中 $T_1 =$ 式 (102) 基团的式 (100) 化合物,反应的所有步骤均可按照例如 DE19907945 中所述进行。

[0059] 步骤 b1(当量是按其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = R_{42}$ 的式 (100) 化合物的摩尔当量给出) :

[0060] 氰脲酰卤,例如氰脲酰氯,其用量可以是 0.5-1.5 当量,尤其是 0.9-1.1 当量。合适的溶剂的实例是二甲苯、甲苯或环己烷。在此反应步骤中可以存在例如 0.5-1.5 当量,尤其是 0.9-1.1 当量的一种碱,例如 NaOH、KOH、 $NaHCO_3$ 或 Na_2CO_3 ,并任选存在一种相转移催化剂,例如 0.001-0.1 当量,如 0.005-0.05 当量的 Bu_4NHSO_4 。反应温度可以为 0-40℃。

[0061] 步骤 b2(当量作为步骤 b1 产物的摩尔当量给出) :

[0062] 步骤 b1 产物,0.1-1 当量、尤其是 0.4-0.6 当量的其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = -Q-NHT_{21}$ 的式 (100) 化合物,和例如 0.5-1.5 当量,尤其是 0.9-1.1 当量的一种碱,例如 NaOH、KOH、 $NaHCO_3$ 或 Na_2CO_3 ,可以在 60-80℃ 的温度下反应。

[0063] 步骤 b3(当量作为步骤 b2 产物的摩尔当量给出) :

[0064] 步骤 b2 的产物可以与其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 、 $T_2 = H$ 、 $T_3 = -Q-NHT_{21}$ (例如 0.5-1.5 当量, 尤其是 0.9-1.1 当量) 的式 (100) 化合物, 以及任选加入的碱, 例如 NaOH、KOH、NaHCO₃ 或 Na₂CO₃ (例如 0.5-1.5 当量, 尤其是 0.9-1.1 当量), 在例如 100-200℃ 的反应温度下反应。

[0065] 步骤 b4(当量按照步骤 b3 产物的摩尔当量给出):

[0066] 步骤 b3 的产物与 2-x-4.6- = ((R₄₂)₂ 氨基)-S- 三嗪 (例如 0.1-1 当量, 尤其是 0.4-0.6 当量) 反应, 可任选地有碱例如 NaOH、KOH、NaHCO₃ 或 Na₂CO₃ 存在 (例如 0.1-1 当量, 尤其是 0.4-0.6 当量), 反应温度为例如 100-200°C。

[0067] 步骤 b3 和 b4 可以在 0.5-20 巴, 例如 0.5-10 巴, 尤其是 0.5-5 巴, 例如在大约环境压力下进行。

[0068] 具有重要性的是一种方法,其中:

[0069] R_9 是 C_3 - C_{10} 烷基或 C_5 - C_7 环烷基；

[0070] T₂是氫；

[0071] T_3 是 R_{42} , $-Q-NHT_2$ 或 $-Q-NT_2T_{21}$;

[0072] R_{42} 是 C_1-C_8 烷基；

[0073] Q 是 C₂-C₈ 亚烷基；

[0074] T_{22} 是 $-(CO)-C_4-C_{10}$ 亚烷基 $-(CO)-O-T_{21}$;

[0075] n 是 2 至 4；

[0076] y 是 2 至 10；

[0077] R_1 是 C_3-C_{10} 烯基或 C_5-C_7 环烯基;和

[0078] X 是氯、溴或碘。

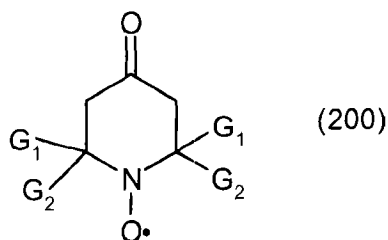
[0079] 例如, X 是氯。

[0080] 具有技术重要性的是 R_2 为 C_3 或 C_8 烷基或是 C_6 环己基, R_1 为 C_3 或 C_8 烯基或 C_6 环己烯基。

[0081] 具有技术重要性的是 R_0 为 C_3 烷基, R_1 为 C_3 烯基, T_1 为 $-NT_2T_3$ 。

[0082] 本发明的一项实施方案是一种方法,其中式(101)化合物通过式(200)化合物与一种C₃-C₁₈烯烃或C₅-C₁₉环烯烃反应得到。

[0083]



[0084] 该 C₃-C₁₈ 烯烃可以是直链烯烃, 例如 C₃-C₁₈ 烯-1-炔。具有重要性的是 C₃-C₁₀ 烯烃或 C₅-C₇ 烯烃, 例如 C₃ 或 C₈ 烯烃或者 C₆ 环己烯 (cyclohexane), 尤其是 C₃ 烯烃。

[0085] 此方法优选在有机氢过氧化物存在和另外的催化剂任选存在下进行。

[0086] 该另外的催化剂优选选自钨、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、锗、铋、锑、钼、钨、铈、银、镉、铟、锡、锑、镧、钽、钨、铪、铱、铟、铂、金、汞、铊、铅、铋；它们的化合物；取代的或未被取代的碘化铵和碘化磷。

[0087] 另外的催化剂也可以是季铵或季磷的卤化物,例如氯化物或溴化物。铵或磷阳离

子的结构并不重要 ;通常,季铵或季磷阳离子含有与中心氮或磷原子成键的 4 个烃基,它们可以是例如烷基、苯基烷基或苯基基团。一些容易得到的物质是四 C_1-C_{12} 烷基化物。

[0088] 该另外的催化剂也可以是其它的碘化合物,包括无机和有机碘化合物。实例包括碱金属或碱土金属碘化物,或碘化镨盐,例如碘化钨,尤其是碘化季钨。合适的金属碘化物尤其是锂、钠、钾、镁或钙的碘化物。

[0089] 另外的催化剂更优选选自钛、钒、镉、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铈 ;其卤化物和氧化物 ;取代和未被取代的碘化铵和碘化镨。

[0090] 该另外的催化剂最优选选自锰、铁、钴、镍、铜 ;其卤化物 ;取代的和未取代的碘化铵和碘化镨,例如取代的和未取代的碘化季铵或季磷,尤其是碘化四烷基铵或碘化四苯基磷和碘化三苯基烷基磷。

[0091] 该另外的催化剂可以与有机或无机的聚合物骨架结合,成为均相或非均相的催化系统。

[0092] 上述的另外的催化剂可以含有在过渡金属络合物化学中通常已知的阴离子配体,例如氢负离子 (H^-) 或自无机或有机酸衍生的阴离子,例如卤化物离子,如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- , BF_4^- 、 PF_4^- 、 SbF_6^- 或 AsF_6^- 型的氟络合物,含氧酸、醇化物或炔化物的阴离子,或环戊二烯或氧化化物的阴离子。

[0093] 含氧酸的阴离子是例如 :硫酸根、磷酸根、高氯酸根、高溴酸根、高碘酸根、铋酸根、砷酸根、硝酸根、碳酸根, C_1-C_8 羧酸的阴离子,例如甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根、苯乙酸根、一、二或三氯 (或氟) 乙酸根、磺酸根,例如甲磺酸根、乙磺酸根、丙磺酸根、丁磺酸根、三氟甲磺酸根,未被取代的或者 C_1-C_4 烷基-、 C_1-C_4 烷氧基-或卤-,尤其是氟、氯或溴,取代的苯磺酸根或苄磺酸根,例如甲苯磺酸根、甲磺酸根、对溴苯磺酸根、对甲氧基或对乙氧基苯磺酸根、五氟苯磺酸根或 2,4,6- 三异丙基磺酸根,磷酸根,例如甲基膦酸根、乙基膦酸根、丙基膦酸根、丁基膦酸根、苯基膦酸根、对甲基苯基膦酸根或苄基膦酸根 ;由 C_1-C_8 羧酸衍生的羧酸根,例如甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根、苯乙酸根、一、二或三氯 (或氟) 乙酸根,以及 C_1-C_{12} 醇化物,例如直链或支链的 C_1-C_{12} 醇化物,如甲醇盐或乙醇盐的阴离子。也可以是氧化物。

[0094] 阴离子和中性配体的数目也可以最多达到该另外的催化剂的络合物阳离子的最佳配位数。额外的负电荷由阳离子,尤其是例如 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_4^+$ 等一价阳离子平衡。

[0095] 上述的另外的催化剂也可以含有中性配体,例如在过渡金属络合物化学中通常已知的无机或有机中性配体。合适的无机配体选自水 (H_2O)、氨基、氮、一氧化碳和亚硝酰基。合适的有机配体选自膦,例如 $(C_6H_5)_3P$, $(i-C_3H_7)_3P$ 、 $(C_5H_9)_3P$ 或 $(C_6H_{11})_3P$, 二、三、四胺和羟基胺,例如乙二胺、乙二胺四乙酸酯 (EDTA)、N, N'- 二甲基 -N', N' - 二 (2- 二甲基氨基乙基) 乙二胺 (Me_6TREN)、邻苯二酚、N, N' - 二甲基 -1,2- 苯二胺, 2-(甲基氨基) 苯酚、3-(甲基氨基) -2- 丁醇或 N, N' - 二 (1,1- 二甲基乙基) -1,2- 乙二胺、N, N, N', N'' - 五甲基二乙基三胺 (PMDETA)、 C_1-C_8 二元醇或甘油酯,例如乙二醇或丙二醇或其衍生物,例如二、三或四甘醇二甲醚,以及单齿或双齿杂环型电子供体配体。

[0096] 另外的催化剂还可以包括杂环型电子供体配体,它们衍生自例如未被取代的或取代的以下的杂芳烃 :呋喃、噻吩、吡咯、吡啶、联吡啶、吡啶甲基亚胺、 γ - 吡喃、 γ - 硫代吡

喃、菲咯啉、嘧啶、联嘧啶、吡嗪、吡啶、苯并呋喃、苯并噻吩、呋唑、二苯并呋喃、二苯并噻吩、吡唑、咪唑、苯并咪唑、噁唑、噻唑、双噻唑、异噁唑、异噻唑、喹啉、双喹啉、异喹啉、双异喹啉、吡啶、苯并吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、三嗪、噻噻、噻吩、双咪唑和双噁唑。

[0097] 位阻氧化胺,对于本发明方法也称作氮氧自由基离析物,包括有至少一个式 (200) 基团的化合物,它们在本领域已广为人知。它们可以通过用合适的供氧体氧化相应的 N-H 位阻胺制备,例如,相应的 N-H 位阻胺与过氧化氢和钨酸钠反应,如 E. G. Rozantsev 等在 *Synthesis*, 1971, 192 中所述;或是如 US4,691,015 中所述,与叔丁基氢过氧化物和钼 (VI) 反应,或用类似方法得到。

[0098] C_3 - C_{18} 烯烃或 C_5 - C_{12} 环烯烃的用量一般是每摩尔式 (200) 化合物用 1-100 摩尔的 C_{5-18} 烯-1-炔,优选每摩尔式 (200) 化合物用 1-50 摩尔,最优选每摩尔式 (200) 化合物用 1-30 摩尔的 C_5 - C_{18} 烯-1-炔。

[0099] 例如,有机氢过氧化物的用量为每摩尔式 (200) 化合物 0.5-20 摩尔,优选用量为每摩尔式 (200) 化合物 0.5-5 摩尔过氧化物,最优选的用量为每摩尔式 (200) 化合物用 0.5-3 摩尔过氧化物。

[0100] 本发明方法中使用的有机氢过氧化物可具有化学式 $R-OOH$,其中 R 通常是含 1-18, 优选 3-18 个碳原子的烃。R 最好是脂族基团,例如烷基,优选 C_1 - C_{12} 烷基。最好是该有机氢过氧化物是叔丁基氢过氧化物或氢过氧化异丙苯。

[0101] 另外的催化剂的优选用量是每摩尔式 (200) 化合物约 0.0001-0.5,尤其是 0.0005-0.1 摩尔当量,最优选是每摩尔式 (200) 化合物用 0.001-0.05 摩尔的另外催化剂。

[0102] 反应优选在 0-100°C 进行,更优选在 20-100°C,尤其是 20-80°C 下进行。

[0103] C_5 - C_{18} 烯烃或 C_5 - C_{12} 环烯烃可兼有反应物和反应的溶剂两种功能。反应也可以使用惰性的有机或无机溶剂进行。

[0104] 可以使用这类惰性溶剂,尤其是在另外的催化剂于 C_5 - C_{18} 烯-1-炔中不很溶解的情形。典型的惰性溶剂是乙腈,芳烃例如苯,氯苯, CCl_4 , 醇类 (例如甲醇、乙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚),或烷烃如己烷、癸烷等,或是它们的混合物。也可以使用无机溶剂,例如水。

[0105] 本发明方法可以在空气中或在惰性气氛如氮或氩气中进行。本发明方法可以在环境压力下,也可以在低压或高压下进行。

[0106] 本发明方法有几种变型。一种变型包括向已达到所要求的反应温度的氮氧自由基位阻胺、 C_5 - C_{18} 烯烃或 C_5 - C_{12} 环烯烃和溶剂 (如果使用)、以及任选的另外催化剂的混合物中加入有机氢过氧化物的溶液。通过控制过氧化物的加入速度和 / 或利用加热或冷却浴,可以保持适当的温度。在加入氢过氧化物之后,将反应混合物适当地搅拌,直至起始的胺氧化物消失或者不再转化成所要的产物,例如式 (101) 化合物。该反应可以用本领域已知的方法监测,例如 UV-VIS 光谱法、薄层色谱法、气相色谱法或液相色谱法。在反应进行期间可以加入附加部分的催化剂。在最初的氢过氧化物装填量加入到反应混合物中之后,可以逐滴加入更多的氢过氧化物以使反应完全。

[0107] 本发明方法的第二种变型是向 C_5 - C_{18} 烯烃或 C_5 - C_{12} 环烯烃、溶剂 (如果使用) 和任选使用的另外催化剂的混合物中,同时加入分开的氢过氧化物和式 (200) 化合物的溶液。可以将式 (200) 化合物溶在水中或反应中使用的溶剂 (例如醇) 里。一些式 (200) 化合物可以在开始加入过氧化物之前先加到反应混合物中,并且应该在加完过氧化物之前将所有

的式 (200) 化合物都加完。

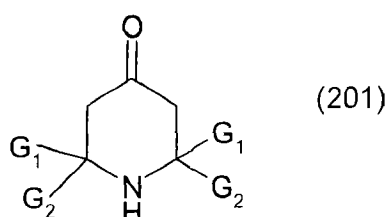
[0108] 本发明方法的另一变型涉及向式 (200) 化合物、 C_5-C_{18} 烯-1-炔或 C_5-C_{12} 环烯烃以及溶剂 (如果使用) 的混合物中同时加入分开的氢过氧化物溶液和另外催化剂的水溶液或溶剂溶液。另外催化剂的一部分可以在开始加入过氧化物之前先加到反应混合物中。

[0109] 本发明方法的再一变型是向 C_5-C_{18} 烯-1-炔或 C_5-C_{12} 环烯烃和溶剂 (如果使用) 中同时加入分开的氢过氧化物溶液, 氮氧自由基化合物的水溶液或溶剂溶液, 以及另外催化剂的水溶液或溶剂溶液。一部分式 (200) 化合物和 / 或催化剂可以在开始加氢过氧化物之前先加到反应混合物中。所有的式 (200) 化合物均应在加完氢过氧化物之前都加完。

[0110] 在反应结束时, 可以小心地将残留的氢过氧化物分解, 然后再分离任何产物。

[0111] 本发明的另一实施方案是一种方法, 其中式 (200) 化合物通过式 (201) 化合物的氧化得到。

[0112]



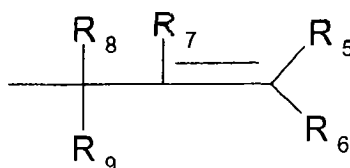
[0113] 包括式 (200) 化合物在内的空间位阻氨基氧化物在本领域已广为人知, 它们可以通过用合适的供氧体氧化相应的 N-H 位阻胺得到, 例如, 如 E. G. Rozantsev 等在 *Synthesis*, 1971, 192 中所述, 用过氧化氢和钨酸钠与相应的 N-H 位阻胺反应; 或是如 US4, 691, 015 中所述, 用叔丁基氢过氧化物和钼 (VI) 反应, 或用类似方法得到。式 (201) 的起始化合物是本领域已知的, 部分有市售商品, 或者可以按照本领域已知的方法合成, 如 US4, 734, 502 中所述。

[0114] 上述方法可包括式 (201) 化合物转化成式 (100) 化合物, 无需分离中间体产物。

[0115] 例如, 上述方法可包括式 (200) 化合物转化成式 (100) 化合物, 无需分离中间体产物。

[0116] 具有下述基团作为 R_1 的式 (101) 化合物

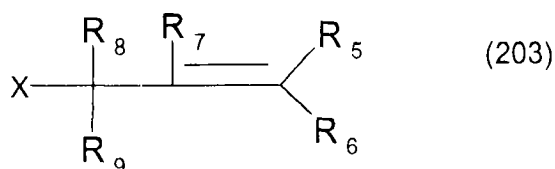
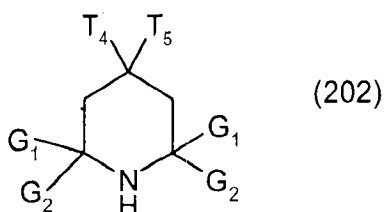
[0117]



[0118] 其中 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 彼此独立地是 H, C_1-C_8 烷基, C_2-C_8 烯基; R_7 和 R_8 也可以一起形成一个化学键; 是利用包括以下步骤的方法得到的:

[0119] 式 (202) 化合物与式 (203) 化合物反应,

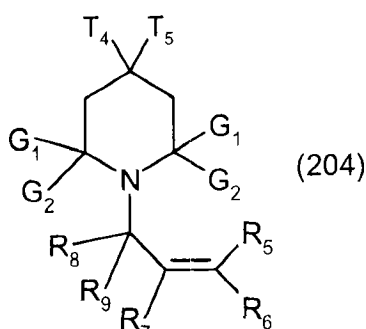
[0120]



[0121] 其中 T_4 和 T_5 独立地是 C_1-C_{18} 烷氧基；或者 T_4 是羟基， T_5 是氢； X 是卤素；

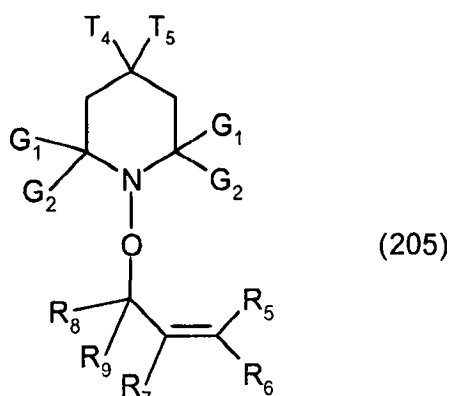
[0122] 得到式 (204) 化合物；

[0123]



[0124] 将式 (204) 化合物在氧、过氧化物、高锰酸盐或氯酸盐存在下氧化，得到式 (205) 化合物；

[0125]



[0126] 将 T_4 和 T_5 独立地是 C_1-C_{18} 烷氧基的式 (205) 化合物脱缩醛化，或将 T_4 是羟基和 T_5 是氢的式 (205) 化合物氧化。

[0127] 起始物化合物 (202) 是本领域已知的，部分有市售商品，或者可按照本领域已知的方法如 EP0748849A 中所述的方法合成。

[0128] 式 (204) 化合物可以如 C. Ferri, Reaktionen der Organischen Synthesen, Stuttgart 1978, Georg Thieme Verlag, 特别是 P. 211-212 中及所引用的文献中所述，由式 (202) 和 (203) 化合物得到。式 (202) 和式 (203) 化合物的摩尔比为 0.5 至 4，优选 1 至 3，最优选 1.5 至 2.5。作为催化剂，可以使用催化数量的 Cu 或 Pd 粉，Cu 或 Pd 盐或其络合物，或季铵盐例如 Bu_4N^+ 盐，例如 Bu_4NHSO_4 。反应可以加或不加溶剂进行。合适的溶剂可以是烃（例如二甲苯或甲苯）、醇（尤其是甲醇或乙醇）、醚（例如四氢呋喃）或摩尔溶剂，例如二甲基甲酰胺或 N-甲基-2-吡咯烷酮。反应温度可以是 20-150℃，例如 50-120℃，或者对于加溶剂的反应，从 50℃ 至该溶剂的沸点。任选地，可以存在一种碱作为反应试剂，例如碱金属碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物，如 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 或 NaOH。

[0129] 式 (203) 中的 X 优选是氯、溴或碘, 最优选是溴或碘。

[0130] 从式 (204) 化合物得到式 (205) 化合物的氧化反应可以用已知的氧化剂进行, 例如, 氧、过氧化物或其它氧化剂, 如硝酸盐、高锰酸盐、氯酸盐; 优选的是过氧化物, 例如基于过氧化氢的体系, 尤其是过酸, 例如过苯甲酸或过乙酸。氧化剂以常规方式按化学计量数量或过量使用, 例如对于各式 (204) 化合物使用 1-2 摩尔的活性氧原子。

[0131] 该反应可以在合适的溶剂存在下进行, 例如芳族或脂族的烃、醇、酯、酰胺、醚或卤化烃; 实例包括苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、二氯甲烷; 优选的是 C_1 - C_4 醇、苯、甲苯、二甲苯或氯化 C_1 - C_6 烃。

[0132] 温度和压力并非关键, 它们主要取决于所用的氧化剂体系; 优选在反应期间保持温度在 -20°C 至 $+40^{\circ}\text{C}$ 之间。压力宜保持在环境压力附近, 例如 0.5-1.5 巴; 当用气态氧进行氧化时, 氧或氧/惰性气的压力可超过环境压力。

[0133] 其中 T_4 和 T_5 独立地是 C_1 - C_{18} 烷氧基的式 (205) 化合物的脱缩醛反应可以用已知方法进行, 例如 C. Ferri, *Reaktionen der Organischen Synthesen*, Stuttgart 1978, Georg Thieme Verlag, 特别是 p. 241 中, 或 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd edition, New York 1985, Wiley-Interscience, 特别是 p. 329-331 中, 或 Th. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Inc., New York 1991, p. 180-183 中, 以及这些文献所引用的文献中所述的方法。该脱缩醛反应可以在有机溶剂 (例如四氢呋喃) 中于水和酸存在下进行。酸可以是 HCl、HBr 或 HI, 尤其是 HCl。水可以过量使用, 即, 每摩尔式 (205) 化合物用 1mol 以上的水。脱缩醛反应可以在含水乙腈中用 LiBF_4 进行, 或是在无水条件下在二氯甲烷或氯仿中用 Me_3SiI 进行。具有工业重要性的是用 $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 进行脱缩醛化。使用 1-100 当量、优选 10-50 当量的水, 0.01-10 当量、优选 0.1-1 当量的 HCl, 和一种助溶剂, 例如 THF、MeOH 或 EtOH。反应温度可以是 0 - 80°C , 优选 20 - 50°C 。

[0134] 其中 T_4 是羟基和 T_5 是氢的式 (205) 化合物的氧化用已知的方法进行, 例如在 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1992, 1167-1171 页中及其中引用的文献中所述的方法。

[0135] 主要氧化剂可以是, 但是不限于, 工业上有吸引力的氧化剂, 因其便宜而且环境友好, 例如一种催化剂和选自氧、氢过氧化物、次氯酸盐、烷基氢过氧化物和羰基化合物的另一物质:

[0136] a) 氧和一种催化剂, 例如氮氧化物 (2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧化物 (TEMPO), 4- $[C_{1-16}$ 烷基氧, C_1 - C_{16} 烷酰氧或芳酰氧]-TEMPO, **Chimassorb**[®]944 或实施例 12 的化合物 K^1)、N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N,N,N'-三羟基异氰脲酸或 N-羟基邻磺酰苯甲酰亚胺与一种或几种以下助催化剂一起: 多金属氧酸或其碱金属盐或四烷基铵盐 (例如 $\text{H}_5[\text{PMO}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$; 钨酸盐, 磷钨酸盐, 硅钨酸盐, 硼钨酸盐, 钒酸盐, 钼酸盐, 磷钼酸盐, 硅钼酸盐, 钛酸盐或硅钛酸盐); VIIA、VIII A 或 IB 族金属, 其氧化物盐 (例如, 氯化物、溴化物、乙酸盐或乙酰丙酮化物) 或络合物 (例如 $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$, $\text{Ru}[\text{PPh}_3]_4\text{H}_2$, $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ 或 $\text{Cu}[1,10\text{-菲咯林}]\text{Cl}$); 酶, 例如氯过氧化物酶; 另外的助催化剂或添加剂可以是碱金属、碱土金属或四烷基铵的碘化物; 均二乙氧羰基肼或偶氮二羧酸二乙酯; 苯甲酸, 3-氯苯甲酸, 邻苯二甲酸或间苯二甲酸; 碱金属碳酸氢盐或碳酸盐; 氢醌或对苯醌; 抗坏血酸。

[0137] b) 氢过氧化物和一种催化剂, 例如上述的多金属氧酸盐 (如 Na_2WO_4) 或酶 (例如

氯过氧化物酶), 以及一种或几种以下的助催化剂: 以上定义的氮氧化物或其脱氧的前体(胺); 相转移剂, 例如卤化四烷基铵(尤其是氯化物、溴化物、碘化物或硫酸氢盐, 如硫酸氢化三辛基甲基铵)。

[0138] c) 次氯酸盐和催化剂, 例如上述的氮氧化物, 以及一种助催化剂, 例如碱金属或碱土金属的溴化物或碘化物或碱金属硼酸盐。

[0139] d) 烷基氢过氧化物(例如叔丁基氢过氧化物或氢过氧化异丙苯)和催化剂, 例如 Al、Zr 或 Ti 的醇盐(例如正丙醇盐、异丙醇盐或叔丁醇盐, 如 $\text{Zr}[\text{O}^n\text{Pr}]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{O}^i\text{Pr}]_4$ 或 $\text{Zr}[\text{O}^t\text{Bu}]_4$), $\text{ZrO}(\text{OAc})_2$ 或一种酶(例如氯过氧化物酶)。

[0140] e) 羰基化合物, 例如酮(如丙酮、2-丁酮、3-戊酮、4-甲基-2-戊酮、环己酮)和一种催化剂, 例如 Al、Zr 或 Ti 的醇盐(例如 $\text{Al}[\text{O}^n\text{Pr}]_3$, $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_3$ 或 $\text{Al}[\text{O}^t\text{Bu}]_3$), 金属(例如 Pt、Pd、Ru 或 Raney 镍)或 Ru 络合物(例如 $\text{Ru}[\text{PPh}_3]_4\text{H}_2$ 或 $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$)。

[0141] 该催化可以是均相或多相催化, 反应可以是均相(一相)或多相(二或者更多相)反应。

[0142] 在反应 a) 至 e) 的实例中, 除非另外说明, 当量是作为其中 T_4 是羟基和 T_5 是氢的式 (205) 化合物的摩尔当量给出。

[0143] 对于氧和一种催化剂的实例是:

[0144] a1) 如 R. Neumann 等, J. Org. Chem. 66, 8650-8653 (2001) 所述:

[0145] 0.001-0.1, 优选 0.005-0.05 当量的 $\text{H}_5[\text{Pmo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$; 0.001-0.1, 优选 0.005-0.05, 尤其是 0.02-0.04 当量的 TEMPO; 反应可以在溶剂如丙酮或者丙酮与 2-丁酮、3-戊酮、4-甲基-2-戊酮或环己酮的混合物中进行; 氧的压力可以是 1-10, 例如 1.5-5, 大约 1.5-2.5 大气压; 反应温度可以是 25-125°C, 优选 50-110°C, 尤其是 90-110°C。

[0146] a2) 如 A. Sheldon 等, J. Am. Chem. Soc. 123, 6826-6833 (2001) 中所述:

[0147] 0.001-0.1, 优选 0.005-0.05 当量的 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$; 0.001-0.2, 优选 0.015-0.15 当量的 TEMPO; 反应可以在溶剂例如氯苯中进行; 氧的压力可以是 1-20, 优选 5-15, 例如 8-12 巴; 反应温度可以是 25-125°C, 优选 50-110°C, 尤其是 90-110°C。

[0148] a3) 如 Y. Ishii 等, J. Org. Chem. 65, 6502-6507 (2000) 中所述:

[0149] 0.01-0.2, 优选 0.05-0.15 当量的 N-羟基邻苯二甲酰亚胺; 0.001-0.1, 优选 0.002-0.05 当量 $\text{Co}(\text{OAc})_2$; 0.01-0.5, 优选 0.02-0.1 当量间氯苯甲酸; 反应可以在溶剂例如乙酸乙酯或者乙酸乙酯与氯苯、乙腈或乙酸甲酯的混合物中进行; 氧的压力可以是 0.5-50, 优选 0.5-25, 例如 0.5-2 巴; 反应温度可以是 0-100°C, 优选 20-50°C, 尤其是 20-30°C。

[0150] a4) 如 I. Marko 等在 J. Org. Chem. 64, 2433-2439 (1999) 中所述:

[0151] 0.01-0.5, 优选 0.02-0.1 当量 $\text{Cu}[1,10\text{- 啡咯啉}]\text{Cl}$; 0.01-0.5, 优选 0.02-0.1 当量的均二乙氧羰基肼或偶氮二羧酸二乙酯; 0.1-4, 优选 1-3 当量 K_2CO_3 ; 反应可以在溶剂例如甲苯或者甲苯与氯苯、乙腈、乙酸乙酯或乙酸甲酯的混合物中进行; 氧的压力可以是 0.5-50, 优选 0.5-25, 尤其是 0.5-1.5 巴; 反应温度可以是 25-120°C, 优选 50-100°C, 尤其是 80-100°C。

[0152] 氢过氧化物和催化剂的实例描述于 R. Noyori 等, Chem. Commun. 2003, 1977-1986 中:

[0153] 0.001-0.1, 优选 0.0015-0.05 当量 Na_2WO_4 ; 0.001-0.1, 优选 0.0015-0.05 当量硫酸氢化三辛基甲基铵; 1-5, 优选 1-2 当量 H_2O_2 (例如 25-35% 水溶液); 反应温度可以是 25-100°C, 优选 50-100°C, 尤其是 85-95°C。

[0154] 次氯酸盐和催化剂的实例描述于 H. Van Bekkum 等, *Synthesis* 10, 1153-1174 (1996) 中:

[0155] 0.001-0.1, 优选 0.005-0.05 当量 4-甲氧基-TEMPO; 0.01-0.3, 优选 0.05-0.2 当量 KBr; 1-3, 优选 1.1-1.75 当量 NaOCl (例如 0.35 摩尔); 反应可以在溶剂例如二氯甲烷或者二氯甲烷与 1,2-二氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸甲酯、氯苯或甲苯的混合物中进行; 反应温度可以是 -10°C 至 50°C, 优选 -5°C 至 30°C, 尤其是 -5°C 至 10°C。

[0156] 烷基氢过氧化物与催化剂的实例描述于 H. Adam 等, *J. Org. Chem.* 61, 1467-1472 (1996) 中:

[0157] 0.01-1, 优选 0.05-0.5 当量 $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 或 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$; 1.5-3 当量 $t\text{-BuOOH}$ (例如无水的); 反应可以在溶剂例如甲苯或者甲苯与环己烷、己烷、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、乙酸乙酯或乙酸甲酯的混合物中进行; 反应可任选地在分子筛存下进行; 反应温度可以是 -25 至 100°C, 优选 0-80°C, 尤其是 20-50°C。

[0158] 羰基化合物和催化剂的实例是:

[0159] e1) 如 J. **J. Bäckvall** 等, *J. Org. Chem.* 61, 6587-6590 (1996) 中所述:

[0160] 0.001-0.05, 优选 0.0015-0.03 当量 $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$; 羰基化合物的实例是丙酮、2-丁酮、3-戊酮、4-甲基-2-戊酮和环己酮, 其中丙酮还可作为溶剂使用; 反应温度可以是 25-120°C, 优选 50-100°C, 尤其是约为反应混合物的回流温度。

[0161] e2) 如 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, Vol. 7/2a, p. 714-718 和 *Org. Synth.* IV, 192-195 (1963) 中所述:

[0162] 0.01-0.8, 优选 0.05-0.6 当量, 尤其是 0.4-0.6 当量 $\text{Al}(\text{OtBu})_3$ 或 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$; 羰基化合物的实例是环己酮、丙酮、2-丁酮、3-戊酮和 4-甲基-2-戊酮, 通常使用 1-50, 优选 10-30 当量的羰基化合物; 可以使用甲苯和氯苯、THF、1,4-二噁烷或 1,2-二氯乙烷的混合物作为溶剂; 反应温度可以是 25-130°C, 优选 50-120°C, 尤其是约为回流温度。

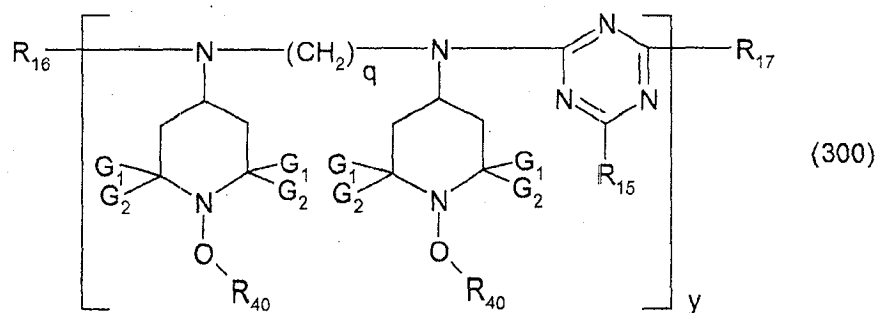
[0163] 优选在如上所述的烷基氢过氧化物和一种催化剂存在下进行反应。

[0164] 式 (205) 化合物也可以由式 (202) 化合物出发, 按照与式 (201) 化合物生成式 (200) 化合物, 随后生成式 (101) 化合物的反应相类似的方式得到。于是, 式 (202) 化合物可被氧化, 得到的产物可以如上所述地与 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ 烯烃或 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烯烃反应。此反应序列示于实施例 11 中。

[0165] 式 (205) 化合物可以通过先形成亚胺, 然后进行氢化, 直接转化成式 (100) 化合物。此反应可以用例如 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 或 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 催化。这样一类反应描述于例如 H. Heaney 等, *Synlett*, 1998, 640-642 中。

[0166] 本发明还涉及制备式 (300) 化合物的方法

[0167]



[0168] 其中

[0169] G_1 和 G_2 独立地是 C_1-C_4 烷基；

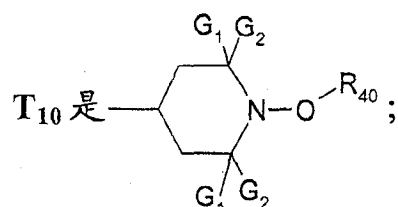
[0170] R_{40} 是丙基或 2-丙烯基；

[0171] y 是 2 至 20；

[0172] q 是 2 至 8；

[0173] R_{15} 是吗啉基, 哌啶基, 1-哌嗪基, 1-8 个碳原子的烷氨基, $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})T_{10}$, 或 2-16 个碳原子的 $-N(\text{烷基})_2$ ；

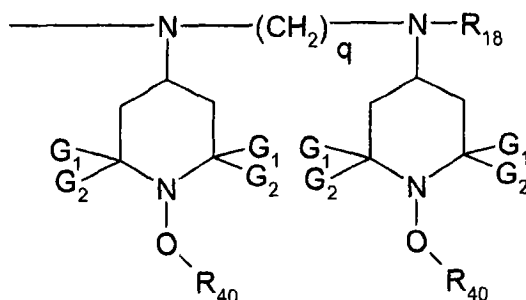
[0174]



[0175] R_{16} 是氢, C_2-C_4 酰基, 被 C_1-C_4 烷基取代的氨基甲酰基, 被一个氯和一个 R_{15} 取代的均三嗪基, 或被两个 R_{15} 取代的均三嗪基, 条件是两个 R_{15} 取代基可以不同；

[0176] R_{17} 是氯, 被 C_1-C_8 烷基或 T_{10} 取代的氨基, $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})T_{10}$, 2 至 16 个碳原子的 $-N(\text{烷基})_2$, 或基团 T_{13}

[0177]



[0178] R_{18} 是氢, C_2-C_4 酰基, 被 C_1-C_4 烷基取代的氨基甲酰基, 被 2 至 16 个碳原子的 $-N(\text{烷基})_2$ 取代两次的均三嗪基, 或被 $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})T_{10}$ 取代两次的均三嗪基；

[0179] 该方法包括将其中 $>N-O-R_{40}$ 是 $>N-H$ 的式 (300) 化合物氧化成其中 $-O-R_{40}$ 是 $-O\cdot$ 的式 (300) 化合物, 它随后与丙烯反应；

[0180] 并将此化合物氢化, 以得到其中 R_{40} = 丙基的式 (300) 化合物。

[0181] 具有工业重要性的是这样的式 (300) 化合物, 其中 R_{15} 是 $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})T_{10}$, R_{16} 是被两个 R_{15} (R_{15} = 2 至 16 个碳原子的 $-N(\text{烷基})_2$) 取代的均三嗪基, R_{17} 是 T_{13} , R_{18} 是被两个 2-16 个碳原子的 $-N(\text{烷基})_2$ 取代的均三嗪基。

[0182] 其中 $>\text{N}-\text{O}-\text{R}_{40}$ 是 $>\text{N}-\text{H}$ 的式 (300) 化合物是本领域已知的, 部分有市售商品, 或者可以按照本领域已知的方法, 例如 DE19959619 或 CA2191832 中所述方法合成。

[0183] 相应的胺氧化物 (式 (300) 化合物, 其中 $-\text{O}-\text{R}_{40}$ 是 $-\text{O}\cdot$) 可以按照以上为得到式 (200) 化合物所述的方法得到。

[0184] 其中 R_{40} = 丙烯基的式 (300) 化合物可以按照以上为了从式 (200) 化合物得到式 (101) 化合物所述的方法得到。为了得到所要的产物, 可能需要向另外催化剂中加入某些配体, 例如 4, 4-二叔丁基-2, 2-联吡啶。

[0185] 最好是, 其中 R_{20} = 丙烯基的式 (300) 化合物的氢化在一种加氢催化剂存在下进行。

[0186] 该加氢催化剂优选选自铂、钯、钌、铑、Lindlar 催化剂、铂化合物、钯化合物、钌化合物、铑化合物、铱化合物、镍化合物、锌化合物和钴化合物。

[0187] 加氢催化剂可以结合在有机或无机聚合物骨架上, 形成均相或多相催化体系。氢化也可以以转移氢化的方式进行, 如 S. Murashi 等, Chem. Rev. (1998), 98, 2599-2660 中所述, 或是利用其它的氢化方法, 例如 Larock, Comprehensive Organic Transformations 中所述方法进行。

[0188] 更优选的是, 加氢催化剂选自铂、钯、钌、铂化合物、钯化合物和钌化合物。

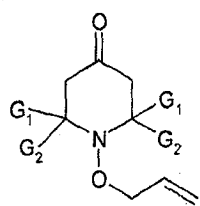
[0189] 最优选的是, 加氢催化剂选自铂、钯和钌; 固定在碳上的铂、钯和钌; PtO_2 , $\text{Pd}-\text{CaCO}_3-\text{PbO}$, $\text{RuClH}[\text{PPh}_3]_3$, $\text{RhCl}[\text{PPh}_3]_3$ 和 $\text{RuH}_2[\text{P}(\text{Ph})_3]_4$ 。

[0190] 加氢催化剂的优选用量是每摩尔不饱和的胺醚部分用 0.0001-0.2 摩尔。该氢化反应优选在 0-80°C, 尤其是 20-60°C 下进行。氢气压力优选为 1-20 大气压, 例如 1-5 大气压。

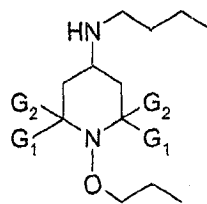
[0191] 在上述方法中, G_1 和 G_2 是例如甲基。

[0192] 本发明方法可得到的一些化合物是新化合物, 构成本发明的另一实施方案。这些化合物是式 (400) 至 (407) 化合物

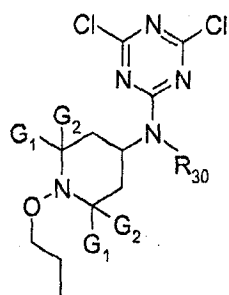
[0193]



(400)

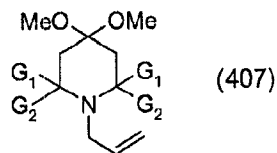
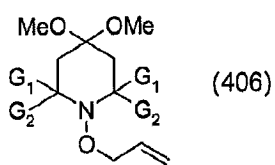
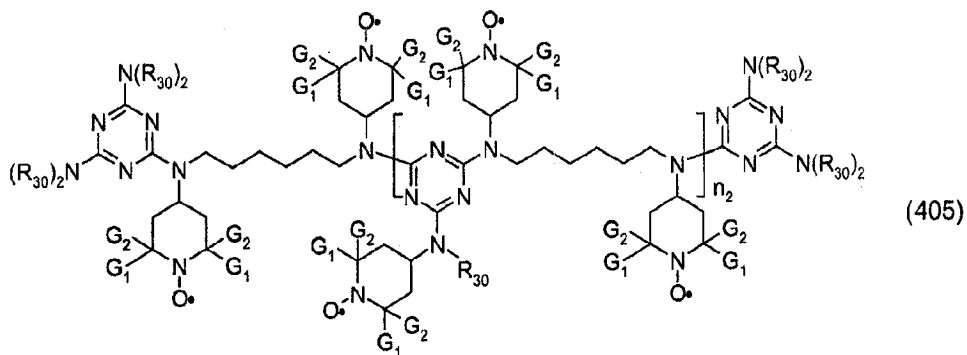
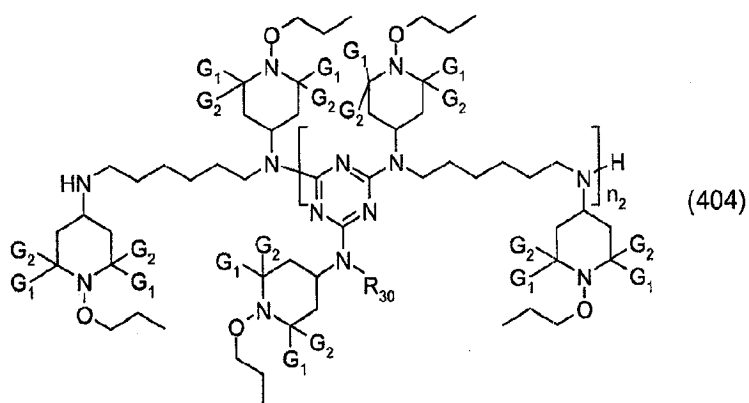
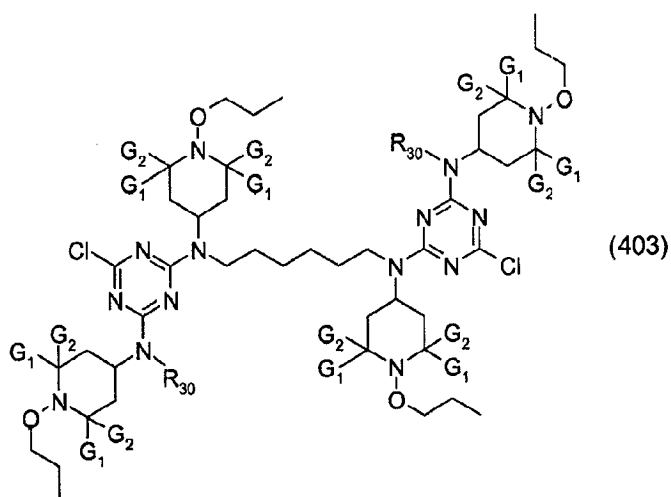


(401)



(402)

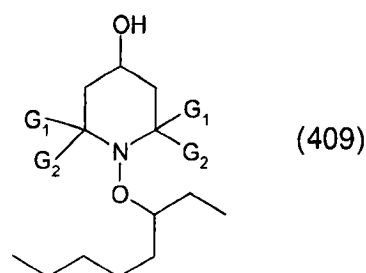
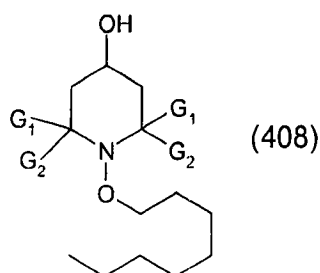
[0194]



[0195] 其中 G_1 和 G_2 独立地是 C_1 - C_4 烷基; R_{30} 是 C_1 - C_8 烷基; n_2 是 2 至 20。

[0196] 具有重要性的是式 (408) 和 (409) 化合物,

[0197]



[0198] 其中 G_1 和 G_2 独立地是 C_1 - C_4 烷基。

[0199] 式 (408) 和 (409) 化合物的混合物是优选的, 其中式 (408) 化合物与式 (409) 化合物之比为 1:9 至 7:3, 特别是从 1:4 至 3:2, 例如 3:7 至 1:1, 最好是从 7:13 至 9:11。

[0200] 具有重要性的是其中 G_1 和 G_2 是甲基的化合物或其混合物。

[0201] 具有重要性的是 R_{30} 为丁基。

[0202] 本发明化合物可以按照本发明的方法之一制备。

[0203] 在定义中, 术语烯烃包括例如丙烯, 以及丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯和十二碳烯的支化和直链的异构体。烯烃一词还包括含有一个以上的双键的基团, 这些双键可以是共轭的或非共轭的, 例如可含有一个双键。

[0204] 环烯烃的一些实例是环戊烯、环己烯、甲基环戊烯、二甲基环戊烯和甲基环己烯。环烯烃可以含一个以上的共轭或非共轭的双键, 例如可以含一个双键。

[0205] 在定义中, 烷基一词包含在给定的范围内的碳原子, 例如, 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、2-甲基庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基或十二烷基。

[0206] 烯基的实例是在给定的碳原子范围内的乙烯基、烯丙基以及丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基和十二碳烯基的支化的和直链的异构体。烯基一词也包括具有一个以上的共轭或非共轭双键的基团, 例如可以含一个双键。

[0207] 亚烷基的实例是在给定的碳原子范围内的亚乙烯基、亚烯丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基和亚十二烷基的支化的和直链的异构体。

[0208] 环烷基的一些实例是环戊基、环己基、甲基环戊基、二甲基环戊基和甲基环己基。

[0209] 环烯基的一些实例是环戊烯基、环己烯基、甲基环戊烯基、二甲基环戊烯基和甲基环己烯基。环烯基可以含一个以上的共轭或非共轭的双键, 例如可以含一个双键。

[0210] 芳基是例如苯基或萘基。

[0211] 术语烷氧基可以含在给定数目范围内的碳原子, 例如甲氧基和乙氧基以及丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基和十八烷氧基的支链和直链异构体。

[0212] 术语卤素可包括氯、溴和碘; 例如卤素是氯, 但式 (203) 除外。

[0213] 本发明还涉及使用至少一种本发明化合物或其混合物为稳定剂用于防止有机聚合物被光、氧和 / 或热降解, 或作为阻燃剂用于有机聚合物的用途。

[0214] 例如,本发明涉及使用至少一种本发明化合物作为稳定剂用于有机聚合物防止光、氧和 / 或热的降解作用,或作为阻燃剂用于有机聚合物。

[0215] 例如,本发明涉及使用本发明化合物的混合物作为稳定剂用于有机聚合物防止光、氧和 / 或热的降解作用,或作为有机聚合物的阻燃剂。

[0216] 本发明还涉及一种阻缓有机聚合物燃烧或稳定有机聚合物防止被光、氧和 / 或热降解的方法,该方法包括向所述聚合物涂敷或掺入至少一种本发明化合物或其混合物。

[0217] 例如,本发明涉及一种阻缓有机聚合物燃烧或稳定有机聚合物防止被光、氧和 / 或热降解的方法,该方法包括向所述聚合物涂敷或掺入至少一种本发明化合物。

[0218] 例如,本发明涉及一种阻缓有机聚合物燃烧或稳定有机聚合物防止被光、氧和 / 或热降解的方法,该方法包括向所述聚合物涂敷或掺入本发明化合物的混合物。

[0219] 本发明还涉及包含以下成分的组合物:

[0220] A) 一种对氧化、热和 / 或光化降解敏感的有机聚合物,和

[0221] B) 至少一种本发明化合物或其混合物。

[0222] 具有重要性的是天然的、半合成的或合成的聚合物,尤其是聚烯烃或聚烯烃共聚物,例如聚烯烃。

[0223] 可以用本发明化合物保护的聚合物的实例如下:

[0224] 1. 单烯烃和双烯烃的聚合物,例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚异戊二烯或聚丁二烯,以及环烯烃的聚合物,例如环戊烯或降冰片烯,聚乙烯(可任选地被交联),例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)和(ULDPE)。

[0225] 聚烯烃,即,上段中示例说明的单烯烃的聚合物,优选是聚乙烯和聚丙烯,它们可以用各种方法,尤其是以下方法制备:

[0226] a) 自由基聚合反应(通常在高压和高温下)。

[0227] b) 催化聚合,使用一种通常含周期表的IVb、Vb、VIb或VIII族中一种或多种金属的催化剂。这些金属常有一个或多个配体,通常是氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、烯基和 / 或芳基,它们可以是 π -配位或 σ -配位。这些金属络合物可以是游离形式或是固定在载体上,一般是在活性氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂在聚合介质中可以溶解或不溶解,它们可以本身被用于聚合反应,或是可以使用另外的活化剂,一般是烷基化金属、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷基噁烷化物,该金属是周期表的Ia、IIa和 / 或IIIa族的元素。活化剂可以方便地用另外的酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团改性。这些催化剂体系通常称为Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta)、TNZ(DuPont),金属茂或单中心催化剂(SSC)。

[0228] 2. 以上1)中所述聚合物的混合物,例如聚丙烯与聚异丁烯、聚丙烯与聚乙烯(例如PP/HDPE, PP/LDPE)和不同类型的聚乙烯(例如LDPE/HDPE)的混合物。

[0229] 3. 单烯烃和双烯烃彼此间的或与其它乙烯基单体的共聚物,例如 乙烯 / 丙烯共聚物,线性低密度聚乙烯(LLDPE)和其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物,丙烯 / 丁-1-烯共聚物,丙烯 / 异丁烯共聚物,乙烯丁-1-烯共聚物,乙烯 / 己烯共聚物,乙烯 / 甲基戊烯共聚物,乙烯 / 庚烯共聚物,乙烯 / 辛烯共聚物,丙烯 / 丁二烯共聚物,异丁烯 / 异戊二烯共聚

物, 乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物, 乙烯 / 甲基丙烯酸烷基酯共聚物, 乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物和它们与一氧化碳的共聚物, 或乙烯 / 丙烯酸共聚物及其盐 (离聚物), 以及乙烯与丙烯及一种二烯例如己二烯、二环戊二烯或亚乙基降冰片烯的三元聚合物; 以及这些共聚物彼此间或与以上 1) 中所述聚合物的混合物, 例如聚丙烯 / 乙烯 - 丙烯共聚物, LDPE / 乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 (EVA), LDPE / 乙烯 - 丙烯酸共聚物 (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 和聚烯烃 / 一氧化碳的交替或无规共聚物, 及它们与其它聚合物如聚酰胺的混合物。

[0230] 4. 烃树脂 (例如 C_5-C_9), 包括其氢化改性物 (例如增粘剂) 和聚烯烃与淀粉的混合物。

[0231] 5. 聚苯乙烯, 聚 (对甲基苯乙烯), 聚 (α - 甲基苯乙烯)。

[0232] 6. 苯乙烯或 α - 甲基苯乙烯与二烯或丙烯酸衍生物的共聚物, 例如苯乙烯 / 丁二烯, 苯乙烯 / 丙烯腈, 苯乙烯 / 甲基丙烯酸烷基酯, 苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯酸烷基酯, 苯乙烯 / 丁二烯 / 甲基丙烯酸烷基酯, 苯乙烯 / 马来酸酐, 苯乙烯 / 丙烯腈 / 丙烯酸甲酯; 高冲击强度苯乙烯共聚物和另一聚合物 (例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯 / 丙烯 / 二烯三元共聚物) 的混合物; 以及苯乙烯的嵌段共聚物, 例如苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯, 苯乙烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯, 苯乙烯 / 乙烯 / 丁烯 / 苯乙烯, 或苯乙烯 / 乙烯 / 丙烯 / 苯乙烯。

[0233] 7. 苯乙烯或 α - 甲基苯乙烯的接枝共聚物, 例如苯乙烯 / 聚丁二烯, 苯乙烯 / 聚丁二烯 - 苯乙烯或聚丁二烯 - 丙烯腈共聚物; 苯乙烯和丙烯腈 (或甲基丙烯腈) / 聚丁二烯; 苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯 / 聚丁二烯; 苯乙烯和马来酸酐 / 聚丁二烯; 苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺 / 聚丁二烯; 苯乙烯和马来酰亚胺 / 聚丁二烯; 苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯 / 聚丁二烯; 苯乙烯和丙烯腈 / 乙烯 - 丙烯 - 二烯三元共聚物; 苯乙烯和丙烯腈 / 聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯; 苯乙烯和丙烯腈 / 丙烯酸酯 - 丁二烯共聚物, 以及它们与 6) 中列出的共聚物的混合物, 例如称作 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

[0234] 8. 含卤聚合物, 例如聚氯丁二烯, 氯化橡胶, 氯化或溴化的异丁烯 - 异戊二烯共聚物 (卤丁橡胶), 氯化或氯磺化的聚乙烯, 乙烯和氯化乙烯的共聚物, 表氯醇的均聚物和共聚物; 尤其是含卤素的乙烯基化合物的聚合物, 例如聚氯乙烯, 聚偏氯乙烯, 聚氟乙烯, 聚偏氟乙烯, 以及它们的共聚物, 例如氯乙烯 / 偏二氯乙烯、氯乙烯 / 乙酸乙烯酯或者偏二氯乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物。

[0235] 9. 衍生自 α , β - 不饱和酸及其衍生物的聚合物, 例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯; 用丙烯酸丁酯增韧改性的聚甲基丙烯酸甲酯, 聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。

[0236] 10. 以上 9) 中所述单体彼此间与其它不饱和单体的共聚物, 例如丙烯腈 / 丁二烯共聚物、丙烯腈 / 丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈 / 丙烯酸烷氧基烷基酯或丙烯腈 / 卤乙烯共聚物, 或丙烯腈 / 甲基丙烯酸烷基酯 / 丁二烯三元共聚物。

[0237] 11. 衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物, 例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯基缩丁醛, 聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺; 以及它们与以上 1) 中所述的烯烃的共聚物。

[0238] 12. 环醚的均聚物和共聚物, 例如聚亚烷基二醇, 聚环氧乙烷, 聚环氧丙烷或其与二缩水甘油醚的共聚物。

[0239] 13. 聚缩醛, 例如聚甲醛和含有环氧乙烷作为共聚单体的聚甲醛; 用热塑性的聚

氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

[0240] 14. 聚苯醚和聚苯硫醚, 以及聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0241] 15. 以羟基结尾的聚醚、聚酯或聚丁二烯为一方, 脂族或芳族聚异氰酸酯为另一方, 衍生形成的聚氨酯及其前体。

[0242] 16. 聚酰胺和由二胺及二元羧酸以及 / 或由氨基酸或相应的内酰胺衍生形成的聚酰胺和共聚酰胺, 例如聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚酰胺 11、聚酰胺 12, 由间二甲苯二胺和己二酸出发得到的芳族聚酰胺; 由六亚甲基二胺和间苯二甲酸或 / 和对苯二甲酸在有或没有作为改性剂的弹性体存在下得到的聚酰胺, 例如聚-2,4,4'-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间苯二甲酰间苯二胺; 以及上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或者化学键合的或接枝的弹性体的嵌段共聚物; 或与聚醚, 例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇的嵌段共聚物; 以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺; 和在加工过程中缩聚的聚酰胺 (RIM 聚酰胺体系)。

[0243] 17. 聚脲, 聚酰亚胺, 聚酰胺-酰亚胺, 聚醚酰亚胺, 聚酯酰亚胺, 聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

[0244] 18. 从二元羧酸和二醇以及 / 或从羟基羧酸或其相应的内酯衍生的聚酯, 例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯, 聚 1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯和聚羟基苯甲酸酯, 以及从羟基结尾的聚醚衍生的嵌段共聚醚酯; 和用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

[0245] 19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

[0246] 20. 聚砒, 聚醚砒和聚醚酮。

[0247] 21. 以醛为一方, 酚、脲和蜜胺为另一方, 衍生形成的交联聚合物, 例如酚醛树脂、脲醛树脂和三聚氰胺 / 甲醛树脂。

[0248] 22. 干性和非干性醇酸树脂。

[0249] 23. 由用乙烯基化合物作为交联剂衍生自饱和的和不饱和的二元羧酸与多元醇的共聚酯的不饱和的聚酯树脂, 及其含卤的难燃改性物。

[0250] 24. 自取代的丙烯酸酯衍生的可交联的丙烯酸树脂, 例如环氧丙烯酸酯, 氨基甲酸酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

[0251] 25. 用蜜胺树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、聚异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸树脂。

[0252] 26. 从脂族、脂环族、杂环或芳族缩水甘油基化合物衍生的交联的环氧树脂, 例如, 双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油基醚的产物, 它们用通常的固化剂例如酚酞或胺交联, 加或不加促进剂。

[0253] 27. 上述聚合物的掺混物 (高分子共混物), 例如 PP/DPDM, 聚酰胺 /EPDM 或 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/丙烯酸酯, POM/热塑性 PUR, PC/热塑性 PUR, POM/丙烯酸酯, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA6.6 和共聚物, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

[0254] 特别有意义的是式 (400) 至 (407) 化合物或式 (4080 与 (409) 的混合物作为稳定剂在合成的有机聚合物中的应用, 例如在涂料或本体聚合物中或由其形成的制品中, 尤其是在热塑性聚合物和相应的组合物中及在涂料组合物, 例如在酸或碱催化的涂料组合物中

的应用。在本发明组合物中最重要热塑性聚合物是热塑性聚烯烃 (TPO) 及其共聚物,例如在以上 1-3 项中列出的那些,热塑性聚氨酯 (TPU),热塑性橡胶 (TPR),聚碳酸酯例如以上第 19 项中的那些,以及共混物,例如以上第 27 项中的那些。最重要的是聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚碳酸酯 (PC) 和聚碳酸酯共混物 (例如 PC/ABS 共混物)。

[0255] 通常,式 (400) 至式 (407) 化合物或式 (408) 和 (409) 化合物的混合物以 0.01-10%,优选 0.01-5%,特别是 0.01-2% (以要稳定的有机聚合物为基础) 的用量加到要稳定的有机聚合物中。特别优选使用数量为 0.05-1.5%,尤其是 0.1-0.5% 的式 (400) 至 (407) 化合物或式 (408) 和 (409) 化合物的混合物。在化合物 (400) 至 (407) 或化合物 (408) 与 (409) 的混合物作为阻燃剂使用的情形,用量通常更高,例如占要稳定和保护免于着火的有机聚合物重量的 0.1-25%,大概为 0.1-10%。

[0256] 掺混到有机聚合物中的操作可以通过例如用本领域常用的方法混入或涂敷式 (400) 至 (407) 化合物或者式 (408) 和 (409) 化合物的混合物以及需要时的其它添加物来进行。可以在成型操作之前或之中掺入,或者向聚合物涂敷溶解的或分散的化合物或混合物,随后蒸发或不蒸发溶剂。在弹性体的情形,它们也可以以胶乳的形式被稳定。向聚合物中掺入式 (400) 至 (407) 化合物或式 (408) 与 (409) 化合物的混合物的另一可能性是在相应的单体聚合之前、之中或直接在聚合之后加入,或在交联之前加入。就此而言,式 (400) 至 (407) 化合物或者式 (408) 和 (409) 化合物的混合物可以原样加入或是以被包封的形式 (例如在蜡、油或聚合物中) 加入。

[0257] 式 (400) 至 (407) 化合物或式 (408) 和 (409) 化合物的混合物也可以含有浓度为要稳定的聚合物的 2.5-25% 重量的化合物的母料形式加入。

[0258] 式 (400) 至 (407) 化合物或式 (408) 和 (409) 化合物的混合物可以合适地用以下方法掺入:

[0259] 一作为乳状液或分散体 (例如加到胶乳或乳液聚合物中),

[0260] 一在混合其它组分或聚合物混合物期间以干混合物形式加入,

[0261] 一直接加到加工设备中 (例如挤出机、密炼机等),

[0262] 一作为溶液或熔体加入。

[0263] 这些新颖的聚合物组合物可以以各种形式使用并且 / 或者被加工成各种产品,例如,薄膜、纤维、带、模塑组合物、异型材料,或是作为涂布材料、胶粘剂或油灰的粘合剂。

[0264] 重要的是另外还含有添加剂的组合物。

[0265] 特别重要的是另外还含有以下添加剂的组合物:酚和 / 或胺类抗氧化剂,位阻胺光稳定剂,UV 吸收剂,亚磷酸酯,亚膦酸酯,苯并咪唑类,金属硬脂酸盐,金属氧化物,颜料,染料,有机磷化合物,羟胺化合物或阻燃剂,以及它们的混合物。

[0266] 另外这些添加剂的实例是:

[0267] 1. 抗氧化剂

[0268] 1.1. 烷基化一元酚,例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚,2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚,2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚,2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚,2,6-二环戊基-4-甲基苯酚,2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚,2,6-二(十八烷基)-4-甲基苯酚,2,4,6-三环己基苯酚,2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚,支链为线性或支化的壬基酚,例如 2,6-二壬基-4-甲基苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一

烷-1'-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚和其混合物。

[0269] 1.2. 烷基硫甲基苯酚,例如2,4-二辛基硫甲基-6-叔丁基苯酚,2,4-二辛基硫甲基-6-甲基苯酚,2,4-二辛基硫甲基-6-乙基苯酚,2,6-二(十二烷基硫甲基)-4-壬基苯酚。

[0270] 1.3. 氢醌和烷基化氢醌,例如2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚,2,5-二叔丁基氢醌,2,5-二叔戊基氢醌,2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚,2,6-二叔丁基氢醌,2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚,硬脂酸3,5-二叔丁基-4-羟基苯基酯,己二酸二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯。

[0271] 1.4. 生育酚,例如, α -生育酚, β -生育酚, γ -生育酚, δ -生育酚和其混合物(维生素E)。

[0272] 1.5. 羟基化的硫化二苯醚,例如,2,2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-硫代二(4-辛基苯酚),4,4'-硫代二(6-叔丁基-3-甲基苯酚),4,4'-硫代二(6-叔丁基-2-甲基苯酚),4,4'-硫代二(3,6-二仲戊基苯酚),4,4'-二(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫醚。

[0273] 1.6. 亚烷基双酚,例如,2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚),2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚],2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基二(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚),2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基酚],2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基酚],4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚),4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚,1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷,乙二醇二(3,3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯),二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯,二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯,1,1-二(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷,2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷,2,2-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷,1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

[0274] 1.7. O-、N-和S-苄基化合物,例如,3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚,十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯,十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸酯,三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺,二(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代对苯二甲酸酯,二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚,异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯。

[0275] 1.8. 羟基苄基化的丙二酸酯,例如,2,2-二(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸双十八烷基酯,2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸双十八烷基酯,2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸双十二烷基巯基乙基酯,2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]酯。

[0276] 1.9. 芳族羟基苄基化合物,例如,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)2,4,

6-三甲基苯,1,4-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

[0277] 1.10. 三嗪化合物,例如,2,4-二(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯,1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙基)1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六氢-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

[0278] 1.11. 苄基膦酸酯,例如,二甲基-2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯,二乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯,二(十八烷基)-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯,二(十八烷基)-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙酯的钙盐。

[0279] 1.12. 酰氨基苯酚,例如,4-羟基月桂酰苯胺,4-羟基硬脂酰苯胺,N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

[0280] 1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯,例如,与以下各醇的酯:甲醇,乙醇,正辛醇,异辛醇,十八烷醇,1,6-己二醇,1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,季戊四醇,三(羟乙基)异氰脲酸酯,N,N'-(羟乙基)草酰胺,3-硫杂十一烷醇,3-硫杂十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]-辛烷。

[0281] 1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯,例如,与以下各醇的酯:甲醇,乙醇,正辛醇,异辛醇,十八烷醇,1,6-己二醇,1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,季戊四醇,三(羟乙基)异氰脲酸酯,N,N'-(羟乙基)草酰胺,3-硫杂十一烷醇,3-硫杂十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]-辛烷。

[0282] 1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯,例如,与以下各醇的酯:甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,季戊四醇,三(羟乙基)异氰脲酸酯,N,N'-二(羟乙基)草酰胺,3-硫杂十一烷醇,3-硫杂十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双烷[2.2.2]辛烷。

[0283] 1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元或多元醇的酯,例如,与以下各醇的酯:甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,季戊四醇,三(羟乙基)异氰脲酸酯,N,N'-二(羟乙基)草酰胺,3-硫杂十一烷醇,3-硫杂十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双烷[2.2.2]辛烷。

[0284] 1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如,N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)六亚甲基二胺,N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)三亚甲基二胺,N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)肼,N,N'-二[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺(Uniroyal 供应的Naugard® XL-1)。

[0285] 1.18. 抗坏血酸 (维生素 C)

[0286] 1.19. 胺类抗氧化剂, 例如, N, N, - 二异丙基对苯二胺, N, N' - 二仲丁基对苯二胺, N, N' - 二 (1,4- 二甲基戊基) 对苯二胺, N, N' - 二 (1- 乙基 -3- 甲基戊基) 对苯二胺, N, N' - 二 (1- 甲基庚基) 对苯二胺, N, N' - 二环己基对苯二胺, N, N' - 二苯基对苯二胺, N, N' - 二 (2- 萘基) 对苯二胺, N- 异丙基 -N' - 苯基对苯二胺, N- (1,3- 二甲基丁基) -N' - 苯基对苯二胺, N- (1- 甲基庚基) -N' - 苯基对苯二胺, N- 环己基 -N' - 苯基对苯二胺, 4- (对甲苯氨磺酰基) 二苯胺, N, N' - 二甲基 -N, N' - 二仲丁基对苯二胺, 二苯胺, N- 烯丙基二苯胺, 4- 异丙氧基二苯胺, N- 苯基 -1- 萘胺, N- (4- 叔苄基苄基) -1- 萘胺, N- 苯基 -2- 萘胺, 辛基化的二苯胺, 例如 P, P' - 二叔辛基二苯胺, 4- 正丁基氨基苯酚, 4- 丁酰氨基苯酚, 4- 壬酰氨基苯酚, 4- 十二烷酰氨基苯酚, 4- 十八烷酰氨基苯酚, 二 (4- 甲氧基苄基) 胺, 2,6- 二叔丁基 -4- 二甲基氨基苯酚, 2,4' - 二氨基二苯甲烷, 4,4' - 二氨基二苯甲烷, N, N, N', N' - 四甲基 -4,4' - 二氨基二苯甲烷, 1,2- 二 [(2- 甲基苄基) 氨基] 乙烷, 1,2- 二 (苯基氨基) 丙烷, (邻甲苯基) 二胍, 二 [4- (1',3' - 二甲基丁基) 苄基] 胺, 叔辛基化的 N- 苯基 -1- 萘胺, 一和二烷基化的叔丁基 / 叔辛基二苯胺的混合物, 一和二烷基化的壬基二苯胺的混合物, 一和二烷基化的十二烷基二苯胺的混合物, 一和二烷基化的异丙基 / 异己基二苯胺的混合物, 一和二烷基化的叔丁基二苯胺的混合物, 2,3- 二氢 -3,3- 二甲基 -4H-1,4- 苯并噻嗪, 吩噻嗪, 一和二烷基化的叔丁基 / 叔辛基吩噻嗪的混合物, 一和二烷基化的叔辛基吩噻嗪的混合物, N- 烯丙基吩噻嗪, N, N, N', N' - 四苯基 -1,4- 二氨基丁 -2- 烯, N, N- 二 (2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4- 基) 六亚甲基二胺, 二 (2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4- 基) 癸二酸酯, 2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4- 酮, 2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4- 醇。

[0287] 2. UV 吸收剂和光稳定剂

[0288] 2.1. 2- (2, - 羟基苄基) 苯并三唑, 例如, 2- (2, - 羟基 -5' - 甲基苄基) 苯并三唑, 2- (3',5' - 二叔丁基 -2' - 羟基苄基) 苯并三唑, 2- (5' - 叔丁基 -2' - 羟基苄基) 苯并三唑, 2- (2' - 羟基 -5' - (1,1,3,3- 四甲基丁基) 苄基) 苯并三唑, 2- (3',5' - 二叔丁基 -2' - 羟基苄基) -5- 氯苯并三唑, 2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - 甲基苄基) -5- 氯苯并三唑, 2- (3' - 仲丁基 -5' - 叔丁基 -2' - 羟基苄基) 苯并三唑, 2- (2' - 羟基 -4' - 辛氧基苄基) 苯并三唑, 2- (3',5' - 二叔戊基 -2' - 羟基苄基) 苯并三唑, 2- (3',5' - 二 (α, α - 二甲基苄基) -2' - 羟基苄基) 苯并三唑, 2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 辛氧基羰基乙基) 苄基) -5- 氯苯并三唑, 2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - [2- (2- 乙基己氧基) 羰基乙基] -2' - 羟基苄基) -5- 氯苯并三唑, 2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 甲氧基羰基乙基) 苄基) -5- 氯苯并三唑, 2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 甲氧基羰基乙基) 苄基) 苯并三唑, 2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 辛氧基羰基乙基) 苄基) 苯并三唑, 2- (3' - 叔丁基 -5' - [2- (2- 乙基己氧基) 羰基乙基] -2' - 羟基苄基) 苯并三唑, 2- (3' - 十二烷基 -2' - 羟基 -5' - 甲基苄基) 苯并三唑, 2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 异辛氧基羰基乙基) 苄基) 苯并三唑, 2,2' - 亚甲基双 [4- (1,1,3,3- 四甲基丁基) -6- 苯并三唑 -2- 基苯酚]; 2- [3' - 叔丁基 -5' - (2- 甲氧基羰基乙基) -2' - 羟基苄基] -2H- 苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$, 其中 R = 3' - 叔丁基 -4' - 羟基 -5' -2H- 苯并三唑 -2- 基苄基; 2- [2' - 羟基 -3' - (α, α - 二甲基苄基) -5' - (1,1,3,3- 四甲基丁基) 苄基] 苯并三唑, 2- [2' - 羟基 -3' - (1,1,3,3- 四甲基丁基) -5' - (α, α - 二甲基苄基) 苄基] 苯并三

唑。

[0289] 2.2.2-羟基二苯酮,例如,4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0290] 2.3. 取代的或未被取代的苯甲酸的酯,例如,水杨酸4-叔丁基苯酯,水杨酸苯酯,水杨酸辛基苯酯,二苯甲酰间苯二酚,二(4-叔丁基苯甲酰)间苯二酚,苯甲酰间苯二酚,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸-2-甲基-4,6-二叔丁基苯酯。

[0291] 2.4. 丙烯酸酯,例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯, α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸异辛酯, α -甲氧羰基肉桂酸甲酯, α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯, α -氰基- β -甲基对甲氧基肉桂酸丁酯, α -甲氧羰基对甲氧基肉桂酸甲酯和N-(β -甲氧羰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

[0292] 2.5. 镍化合物,例如,2,2-硫代双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍络合物,如1:1或1:2络合物,有或没有另外的配体,例如正丁胺、三乙醇胺或N-环己基二乙醇胺;二丁基二硫代氨基甲酸镍,4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸的一烷基酯(例如甲酯或乙酯)的镍盐;酮肟(例如-2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟)的镍络合物;1-苯基-4-月桂酰-5-羟基吡唑的镍络合物,有或没有另外的配体。

[0293] 2.6. 其它的位阻胺,例如,癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,丁二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,癸二酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯,癸二酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯,1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和丁二酸的缩合物,N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线型和环状缩合物,次氨基三乙酸三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,1,1'-(1,2-乙二基)二(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮),4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啶,4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基酯),3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4,5]癸-2,4-二酮,癸二酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基酯),丁二酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基酯),N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线型或环状缩合物,2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4,5]癸-2,4-二酮,3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,4-十六烷氧基-和4-十八烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物,N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物,1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷和2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(CAS登记号[136504-96-6])的缩合产物;N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基丁二酰亚胺,N-(1,2,2,6,6-五

甲基-4-哌啶基)正十二烷基丁二酰亚胺, α -十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷,7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物,1,1-二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯, N, N'-二甲酰-N, N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺,4-甲氧基亚甲基丙二酸与1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯,聚[甲基丙基-3-氧-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)硅氧烷,马来酸酐- α -烯烃共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物,2,4-二[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N-丁基氨基]-6-(2-羟乙基)氨基-1,3,5-三嗪。

[0294] 2.7. 草酰胺,例如,4,4'-二辛氧基草酰苯胺,2,2'-二乙氧基草酰苯胺,2,2'-二辛氧基-5,5-二叔丁基草酰苯胺,2,2'-双十二烷氧基-5,5'-二叔丁基草酰苯胺,2-乙氧基-2'-乙基草酰苯胺,N,N'-(3-二甲基氨基丙基)草酰胺,2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰苯胺及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基草酰苯胺的混合物,邻和对甲氧基双取代的草酰苯胺的混合物,以及邻和对乙氧基双取代的草酰苯胺的混合物。

[0295] 2.8. 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪,例如,2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2,4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪,2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪,2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪,2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-{2-羟基-4-[1-辛氧羰基乙氧基]苯基}-4,6-二(4-苯基苯基)-1,3,5-三嗪,其中辛基部分是不同异构体的混合物。

[0296] 3. 金属去活化剂,例如,N,N'-二苯基草酰胺,N-水杨醛-N'-水杨酰肼,N,N'-二(水杨酰)肼,N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)肼,3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑,二(亚苄基)草酰二肼,草酰苯胺,间苯二甲酰二肼,癸二酰二苯基酰肼,N,N'-二乙基己二酰二肼,N,N'-二(水杨酰)草酰二肼,N,N'-二(水杨酰)硫代丙酰二肼。

[0297] 4. 亚磷酸酯和亚膦酸酯,例如,亚磷酸三苯酯,亚磷酸二苯基烷基酯,亚磷酸苯基二烷基酯,亚磷酸三(壬基苯基)酯,亚磷酸三月桂酯,亚磷酸三(十八烷基)酯,二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯,亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯,二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯,二亚磷酸二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯,二亚磷酸二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯,二亚磷酸二异癸氧基季戊四醇酯,二亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)

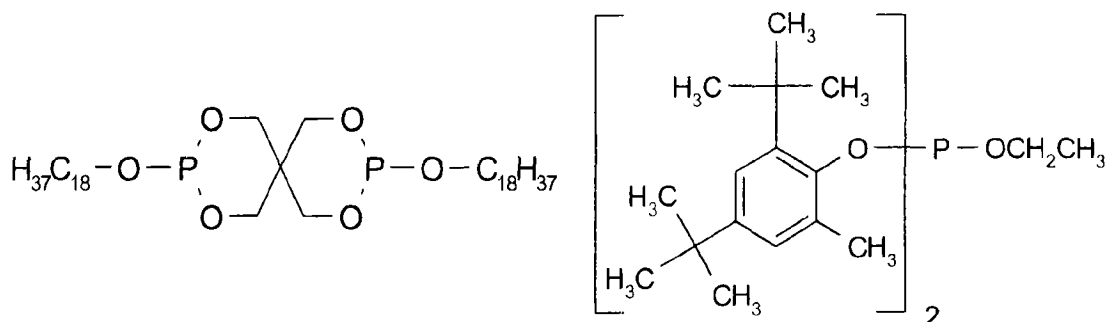
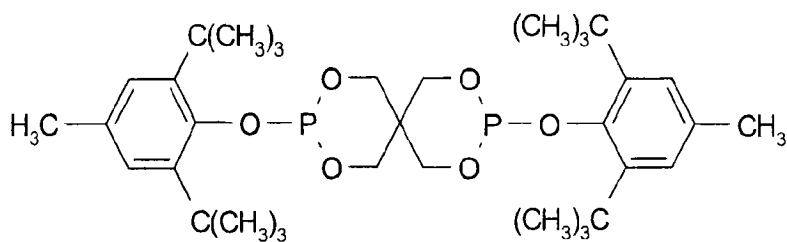
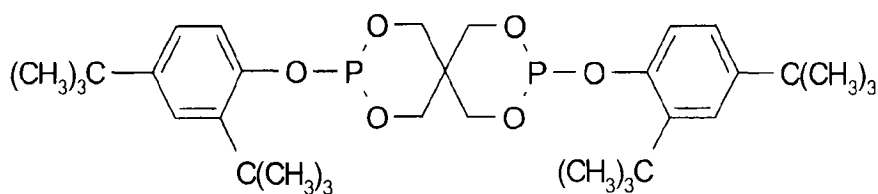
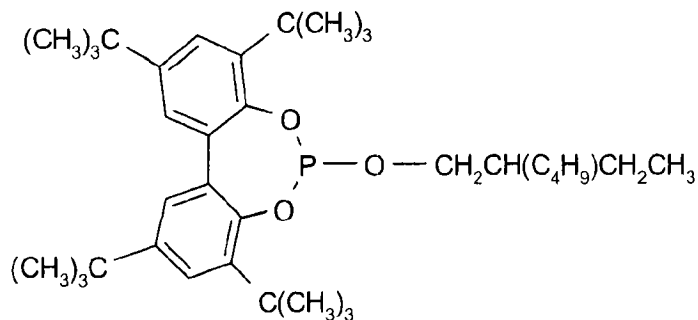
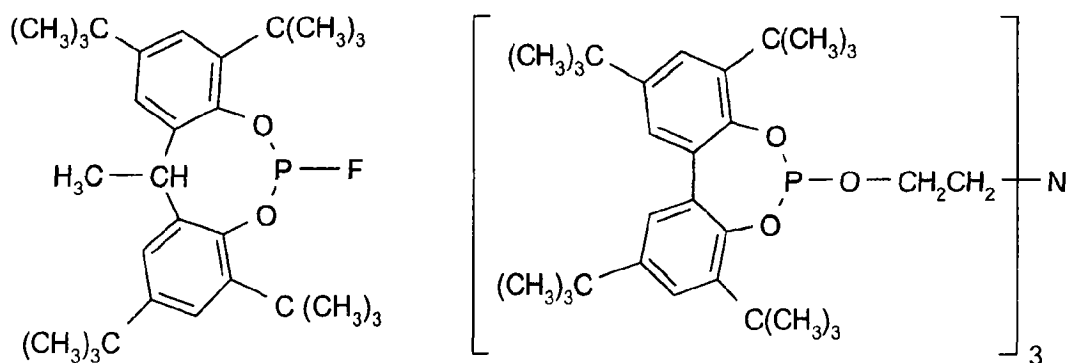
季戊四醇酯,二亚磷酸二(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇酯,三亚磷酸三硬脂基山梨醇酯,二亚磷酸四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基酯,6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯,6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯,亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯,亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯,2,2',2''-次氮基[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯],2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯。

[0298] 特别优选的是以下的亚磷酸酯：

[0299] 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(**Irgafos[®]** 168,Ciba SpecialtyChemicals),

[0300] 亚磷酸三(壬基苯基)酯,

[0301]



[0302] 5. 羟胺, 例如, N,N-二苄基羟胺, N,N-二乙基羟胺, N,N-二辛基羟胺, N,N-二月桂基羟胺, N,N-二(十四烷基)羟胺, N,N-二(十六烷基)羟胺, N,N-二(十八烷基)羟

胺, N- 十六烷基 -N- 十八烷基羟胺, N- 十七烷基 -N- 十八烷基羟胺, 由氢化牛油胺衍生的 N, N- 二烷基羟胺。

[0303] 6. 硝酮, 例如, N- 苄基 - α - 苯基硝酮, N- 乙基 - α - 甲基硝酮, N- 辛基 - α - 庚基硝酮, N- 月桂基 - α - 十一烷基硝酮, N- 十四烷基 - α - 十三烷基硝酮, N- 十六烷基 - α - 十五烷基硝酮, N- 十八烷基 - α - 十七烷基硝酮, N- 十六烷基 - α - 十七烷基硝酮, N- 十八烷基 - α - 十五烷基硝酮, N- 十七烷基 - α - 十七烷基硝酮, N- 十八烷基 - α - 十六烷基硝酮, 由氢化牛油胺衍生的 N, N- 二烷基羟胺衍生的硝酮。

[0304] 7. 硫代增效剂, 例如, 硫代二丙酸二月桂基酯或硫代二丙酸二硬脂基酯。

[0305] 8. 过氧化物清除剂, 例如, β - 硫代二丙酸的酯, 例如十二烷基, 十八烷基, 十四烷基或十三烷基酯, 巯基苯并咪唑或 2- 巯基苯并咪唑的锌盐, 二丁基二硫代氨基甲酸锌, 二(十八烷基)二硫醚, 季戊四醇四(β -十二烷基巯基)丙酸酯。

[0306] 9. 聚酰胺稳定剂, 例如, 铜盐与碘化物和 / 或磷化合物及二价锰盐组合。

[0307] 10. 碱性助稳定剂, 例如, 蜜胺, 聚乙烯吡咯烷酮, 二氰基二酰胺, 氰脲酸三烯丙酯, 尿素衍生物, 胍衍生物, 胺, 聚酰胺, 聚氨酯, 高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐, 例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山萘酸镁、硬脂酸镁、蓖麻油酸钠和棕榈酸钾, 邻苯二酚锑或邻苯二酚锌。

[0308] 11. 成核剂, 例如, 无机物质, 如滑石, 金属氧化物例如二氧化钛或氧化镁, 磷酸盐, 碳酸盐或硫酸盐(优选碱土金属盐); 有机化合物, 例如一元或二元羧酸及其盐, 如, 4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、丁二酸钠或苯甲酸钠; 聚合物, 例如离子型共聚物(离聚物)。

[0309] 12. 填料和增强剂, 例如, 碳酸钙, 硅酸盐, 玻璃纤维, 玻璃壳, 石棉, 滑石, 高岭土, 云母, 硫酸钡, 金属氧化物和氢氧化物, 碳黑, 石墨, 木粉和其它天然产物的粉或纤维, 合成纤维。

[0310] 13. 其它添加剂, 例如, 增塑剂, 润滑剂, 乳化剂, 颜料, 流变调节剂, 催化剂, 流动控制剂, 荧光增白剂, 阻燃剂, 抗静电剂和发泡剂。

[0311] 14. 苯并呋喃酮和二氢吡啶酮类, 例如, 在 US4, 325, 863、US4, 338, 244、US5, 175, 312、US5, 216, 052、US5, 252, 643、DE-A-4316611、DE-A-4316622、DE-A-4316876、EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 中公开的那些, 或 3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-5, 7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮, 5, 7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并呋喃-2-酮, 3, 3'-二[5, 7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并呋喃-2-酮, 5, 7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并呋喃-2-酮, 3-(4-乙酰氧基-3, 5-二甲基苯基)-5, 7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮, 3-(3, 5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5, 7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮, 3-(3, 4-二甲基苯基)-5, 7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮, 3-(2, 3-二甲基苯基)-5, 7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮。

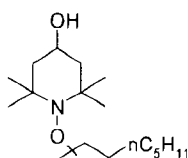
[0312] 常规添加剂的用量, 按照要稳定的有机聚合物的重量计, 宜为 0.1-10% 重量, 例如 0.2-5% 重量。

[0313] 实施例

[0314] NOR 构筑单元的缩写:

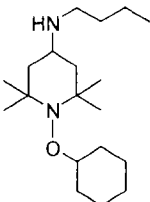
[0315]

NOR 构筑单元A



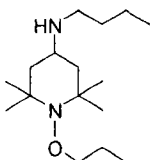
[0316]

NOR 构筑单元B



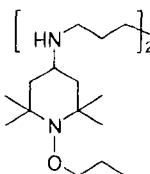
[0317]

NOR 构筑单元C



[0318]

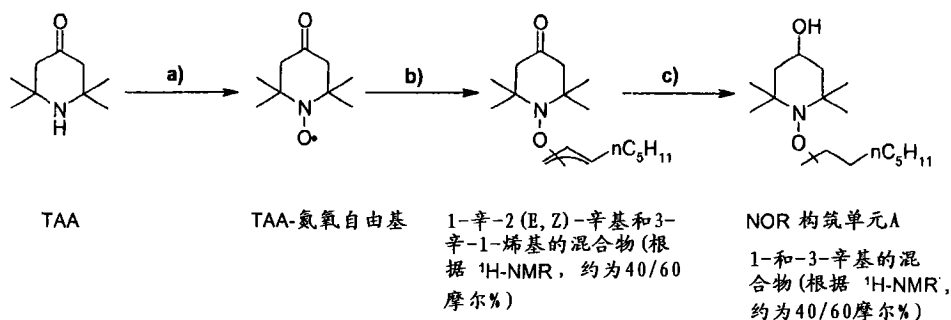
NOR 构筑单元D



[0319]

实施例 1: 由三丙酮胺 (TAA) 分三步制备 NOR 构筑单元 A

[0320]



[0321] a) 在 5℃ 和搅拌下, 于 1 小时内向 41.1g (0.27mol) 三丙酮胺、3.94g (0.01mol) 二水合钨酸钠和 250ml 水的混合物中加入 64.9g (0.57mol) 30% 过氧化氢水溶液。将该橙色混合物温热至 25℃, 继续搅拌 21 小时。然后加入碳酸钾, 直至发生相分离, 用总量 268g (2.39mol) 的 1-辛烯萃取该三丙酮胺 -N- 氧化物 3 次。

[0322] b) 加入 0.64g (4.8mmol) 氯化铜之后, 将合并的有机相升温至 60℃, 慢慢加入 39.9g (0.31mol) 氢过氧化叔丁基。将混合物在 60℃ 保持总计 5.6 小时。然后将该浅绿色的悬浮液冷却至 25℃, 随后加入 198g 20% 亚硫酸钠水溶液。搅拌过夜后, 分离出水相, 用己烷萃取。合并的有机相用水洗, 在旋转蒸发仪上浓缩。

[0323] c) 将残留物溶在 500ml 甲醇中, 加入 9g Ru/ 活性碳 (5%), 将混合物在 50℃ / 45 巴氢气下加氢 17 小时。将混合物经硅藻土过滤, 滤液用旋转蒸发仪浓缩。将残留物蒸馏, 得到 40.4g (53.3%) 浅红色油状物 (bp 123℃ / 0.4 毫巴), 由 2,2,6,6-四甲基-1-辛氧基哌啶-4-醇 (根据 ¹H-NMR, 约 40mol%) 和 1-(1-乙基己氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇 (根据 ¹H-NMR, 约 60mol%) 的混合物组成。

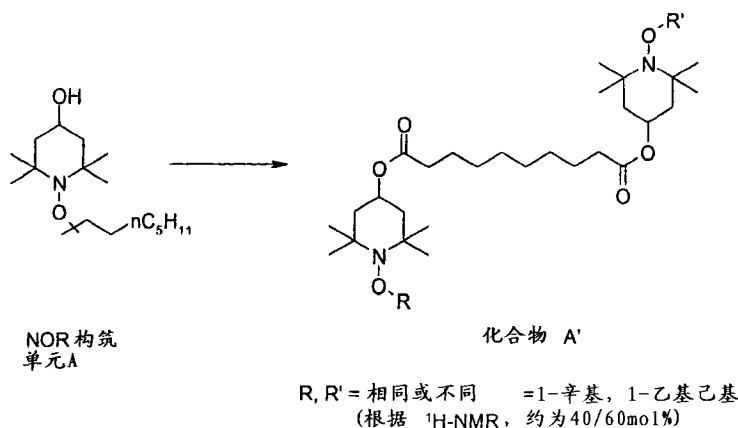
[0324] 元素分析理论值 C₁₇H₃₅NO₂ (285.47): C71.53% H12.36%, N4.91%; 实验值: C70.62%, H12.69%, N4.90%。

[0325] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm, 仅 O-C(n)H_x): 3.67 (p-like, O-C(3)H), 3.72 (t, $J = \text{ca}6.6\text{Hz}$, O-C(1)H_2), 3.95 (宽 m, C(4)HOH , 来自杂环).

[0326] $^{13}\text{C}(\text{DEPT})-\text{NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm, 仅 O-C(n)H_x): 63.15 和 63.24 (C(4)HOH , 来自杂环), 77.01 (O-C(1)H_2), 83.23 (O-C(3)H).

[0327] **实施例 2**: 通过 NOR 构筑单元 A 与癸二酸二甲酯的酯交换反应合成化合物 A'

[0328]



[0329] 将 11.4g (40mmol) NOR 构筑单元、1.86g (8mmol) 癸二酸二甲酯和 0.135g (1.6mmol) LiOtBu 的混合物在真空下加热 (110°C , 200 毫巴) 22 小时。将混合物用乙酸乙酯稀释, 洗至 pH 中性, 有机相在旋转蒸发仪上浓缩。急骤层析法 (硅胶, 己烷 / 乙酸乙酯 9/1) 得到 4g (68%) 产物, 为浅橙色油状物。

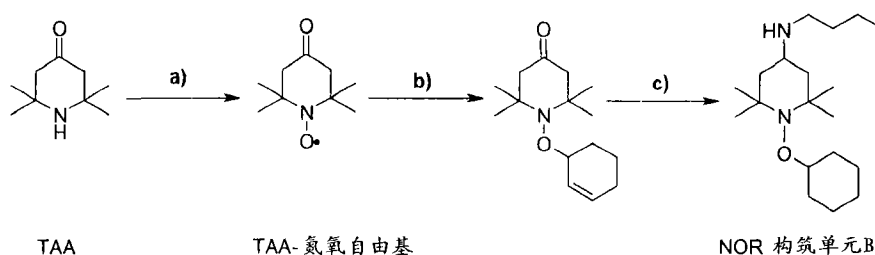
[0330] 元素分析理论值 $\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{O}_6$ (737.16): C71.69%, H11.49%, N3.80%; 实验值: C71.47%, H11.47%, N3.69%.

[0331] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm, 仅 O-C(n)H_x): 3.67 (p-like, O-C(3)H), 3.72 (t, $J = 6.8\text{Hz}$, O-C(1)H_2).

[0332] $^{13}\text{C}(\text{DEPT})-\text{NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm, 仅 O-C(n)H_x): 77.05 (O-C(1)H_2), 83.3 (O-C(3)H).

[0333] **实施例 3**: 由三丙酮胺 (TAA) 制备 NOR 构筑单元 B:

[0334]



[0335] a) 在 5°C 和搅拌下, 于 1 小时内向 76.8g (0.49mol) 三丙酮胺、7.1g (0.02mol) 二水合钨酸钠和 445ml 水的混合物加入 122.5g (1.08mol) 的 30% 过氧化氢水溶液。将该橙色混合物温热至 25°C , 继续搅拌 18 小时。然后加入碳酸钾, 直至发生相分离, 用总量 371.5g (4.52mol) 的环己烷萃取该三丙酮胺-N-氧化物 4 次。

[0336] b) 加入 1.01g (4.5mmol) 溴化酮后, 将合并的有机相升温至 60°C , 慢慢加入 49g (0.38mol) 氢过氧化叔丁基。将混合物在 60°C 保持总计 2.3 小时, 然后将该浅绿色的悬浮液冷却至 25°C , 随后加入 280g 的 20% 亚硫酸钠水溶液。搅拌 1 小时后, 分出水相, 有机相用水和盐水洗, 然后在旋转蒸发仪上浓缩。

[0337] c) 将残留物溶在 1200ml 甲醇中,接着加入 35.8g(0.49mol) 丁胺和 16.3g Pd/ 活性碳 (10%)。将该混合物在 25℃ 搅拌 1.5 小时,然后在 50℃ /10 巴的氢气下氢化 1.5 小时,混合物经硅藻土过滤,滤液在旋转蒸发仪上浓缩。将残余物蒸馏,得到 112g(73%) 黄至浅橙色油状物 (bp120℃ /0.8 毫巴)。

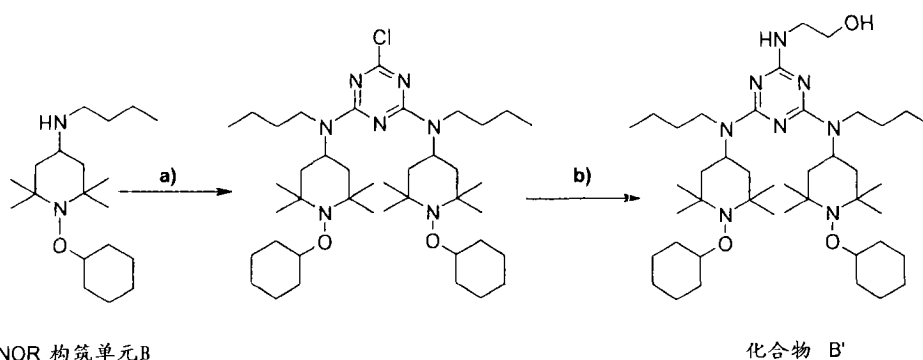
[0338] 元素分析理论值 $C_{19}H_{38}N_2O$ (310.53) : C73.49%, H12.33%, N9.02%; 实验值: C73.09%, H12.04%, N8.93%.

[0339] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.9 (t, 3H), 1.1–1.6 (m, 24H), 1.7 (m, 4H), 2.0 (m, 2H), 2.6 (t, 2H), 2.7 (m, 1H), 3.6 (m, 1H).

[0340] ^{13}C -NMR (CDCl_3), δ (ppm) : 14.04, 20.58, 21.17, 25.05, 25.97, 32.81, 32.84, 34.60, 46.74, 47.22, 48.20, 59.76, 81.69.

[0341] 实施例 4 :通过 NOR 构筑单元 B 与氰脲酰氯和乙醇胺反应合成化合物 B' :

[0342]



[0343] a) 在 25℃ 和搅拌下向 1.9g(10mmol) 氰脲酰氯在 8.4g 环己烷中的悬浮液慢慢加入 6.2g(20mmol) NOR 构筑单元 B 在 10g 环己烷中的溶液。继续搅拌 30 分钟, 然后加入 2.7g(20.4mmol) 的 30% NaOH 水溶液。将混合物加热至 70℃ 并搅拌, 直至反应完全。将混合物冷却至 25℃, 过滤, 分出水相, 有机相用盐水洗, 用旋转蒸发仪浓缩。

[0344] b) 加入过量的乙醇胺 (4g, 65mmol), 将溶液加热至 110℃。继续搅拌到反应完全。将混合物冷却至 25℃, 加入环己烷后分离出乙醇胺, 洗涤环己烷相, 蒸发, 得到白色粉末。

[0345] 元素分析理论值 $C_{43}H_{80}N_8O_3$ (757.17) : C68.21%, H10.65%, N14.80%; 实验值: C68.37%, H10.60%, N14.05%.

[0346] 这样制备的产物,在单体含量和透光率方面,比现有技术的材料的质量高:

[0347]

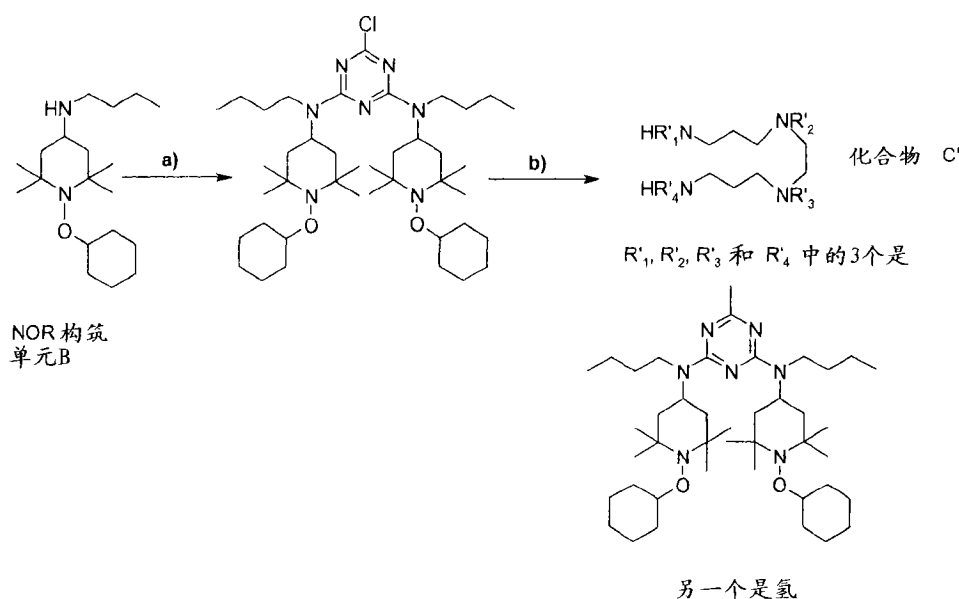
化合物	HPLC [面积%] ^{a)}	透光率 [%] ^{b)}
现有技术 (Tinuvin [®] 152; CAS 登记号 150686-79-6)	53	85.5
按实施例 4 制备的产品 (反应物 NOR 构筑单元 B 不蒸馏)	42	76.4
按实施例 4 制备的产品 (反应物 NOR 构筑单元 B 经过蒸馏)	80	88.6

[0348] ^{a)} 产物(单体)峰(保留时间 28 分)相对于总峰面积%;条件:带有改良柱的 AAD-0004/2(ZOBRAX Extend C-18 柱,4.6mm×250mm/5 μm, AGILENT No. 770450-902;柱子显示出高 pH 下稳定性增强);

[0349] ^{b)} 425nm, 在间二苯中的 10% W/V 溶液。

[0350] 实施例 5:通过 NOR 构筑单元 B 与氰脲酰氯和 N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺反应合成化合物 c':

[0351]



[0352] a) 在 25℃ 和搅拌下,向 1.9g(10mmol) 氰脲酰氯在 10g 环己烷中的悬浮液慢慢加入 6.5g NOR 构筑单元 B 在 10g 环己烷中的溶液。继续搅拌 30 分钟,然后加入 2.7g(20.4mmol) 的 30% NaOH 水溶液。将混合物加热至 70℃ 并搅拌,直至反应完全。将混合物冷却至 25℃,过滤,分出水相,有机相用盐水洗,在旋转蒸发仪上浓缩。

[0353] b) 将 6g(8.2mmol) 以上的粗产物、0.47g(2.7mmol) N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺和 1.7g(8.5mmol) 的 20% NaOH 水溶液在耐压玻璃瓶中于 125℃ 加热 17.5 小时。将混合物冷却至 25℃,用环己烷稀释,分出水相,有机相用盐水洗,用旋转蒸发仪浓缩。粗制的油状物慢慢加到沸腾的甲醇中,产生白色沉淀。用 Ultraturrax 均化器处理该悬浮液,过滤,将滤饼干燥,得到白色粉末。

[0354] 元素分析理论值 $C_{131}H_{241}N_{25}O_6$ (2262.51) :C69.54%, H10.74%, N15.48% ;实验值 :C69.56%, H10.60%, N15.25% .

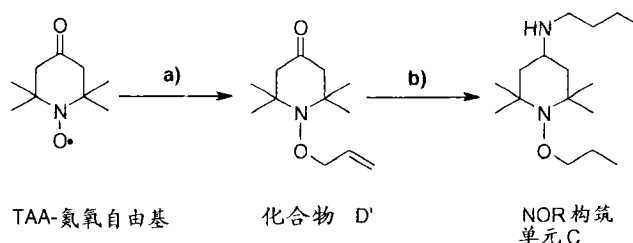
[0355] 这样制备的产物,在透光率方面比现有技术材料有更高的质量。

[0356]

化合物 C'	透光率[%] ^b		
	425 nm	450 nm	500 nm
现有技术产品 (Flamestab [®] NOR 116; CAS No.191680-81-6)	68	75	84
根据实施例 5 制备的产品	81	88	94

[0357] 实施例 6 :由三丙酮胺 N- 氧化物分两步制备 NOR 构筑单元 C

[0358]



[0359] a) 在一只 300ml 的不锈钢高压釜中加入 5.01g (29.45mmol) 三丙酮胺 N- 氧化物, 198mg (0.9mmol) $CuBr_2$ 和 286mg (0.9mmol) Bu_4NBr 。将高压釜密封并加入 38.6g (920mmol) 丙烯。将反应物加热至 70℃ (压力约 28 巴)。当达到该温度时,在 2.5 小时内加入 7.6g (58.8mmol) $t-BuOOH$ (70% 水溶液)。再搅拌反应混合物 2 小时。在反应期间测得的气相氧浓度无关紧要 (<5%)。然后解除高压釜中的压力。将高压釜卸载,用 50ml 二氯乙烷冲洗。反应混合物的 GLC 分析说明转化率为约 90%。除去反应混合物中的溶剂,粗产物 (6.9g) 用急骤层析法 (硅胶,己烷 / 乙酸乙酯 :3:1) 纯化,得到 4.1g (66%) 白色固体 (mp50-51℃, bp 约为 80℃ /1 毫巴)。

[0360] 元素分析理论值 $C_{12}H_{21}NO_2$ (211.31) :C68.21%, H10.02%, N6.63% ;实验值 :C68.76%, H10.15%, N6.55% .

[0361] ^1H-NMR (400MHz, $CDCl_3$), δ (ppm) :1.18 (s, 6H), 1.31 (s, 6H), 2.22 (d, J = 12.8Hz, 2H), 2.57 (d, J = 12.8Hz, 2H), 4.38 (dxt, J = 5.6Hz/1.2Hz, 2H), 5.17 (dxq, J = 10.6Hz/1.6Hz, 1H), 5.30 (dxq, J = 17.4Hz/1.6Hz, 1H), 5.88-5.95 (m, 1H).

[0362] $^{13}C-NMR$ (100MHz, $CDCl_3$), δ (ppm) :22.4 (2 CH_3), 32.4 (2 CH_3), 53.2 (2 CH_2), 62.9 (2CN), 78.4 (O CH_2), 116.6 (CH_2), 133.3 (CH). 207.8 (CO).

[0363] LC/MS (m/z) :212 (MH⁺)

[0364] b) 将 86.7g (0.41mol) 化合物 D'、35.2g (0.476mol) 丁胺和 0.8g 10% Pd/ 活性炭的混合物在 80℃ 和 50 巴下氢化过夜。过滤后除去挥发物,得到 104.2g (93.9%) 浅黄色油状物。

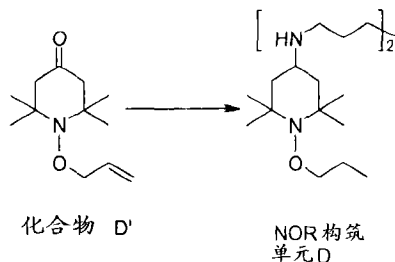
[0365] 元素分析理论值 $C_{16}H_{34}N_2O$ (270.46) :C71.06%, H12.67%, N10.36% ;实验值 :C70.86%, H12.54%, N10.49% .

[0366] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.93 (q, 6H), 1.17 (s, 6H), 1.19 (s, 6H), 1.2-1.31 (m, 2H), 1.32-1.37 (m, 2H), 1.41-1.47 (m, 2H), 1.51-1.56 (m, 2H), 1.71-1.74 (m, 2H), 2.59 (t, 2H), 2.73-2.78 (m, 1H), 3.69 (t, 2H).

[0367] ^{13}C (DEPT)-NMR (100MHz, CDCl_3), δ (ppm): 10.95 (CH_3), 14.03 (CH_3), 20.6 (CH_2), 21.0 (CH_3), 21.8 (CH_2), 32.8 (CH_2), 33.3 (CH_3), 46.8 (CH_2), 48.2 (CH), 59.8 (C), 78.4 (CH_2).

[0368] 实施例 7: 一步法制备 NOR 构筑单元 D

[0369]



[0370] 将 279g (1.32mol) 化合物 D'、71.8g (0.6mol) 1,6-二氨基己烷、420ml 乙醇和 1.2g 10% Pt/活性炭的混合物在 100℃ 和 50 巴下氢化过夜。将反应混合物过滤, 蒸除挥发物, 得到 315.5g (100%) 浅橙色粘稠油。

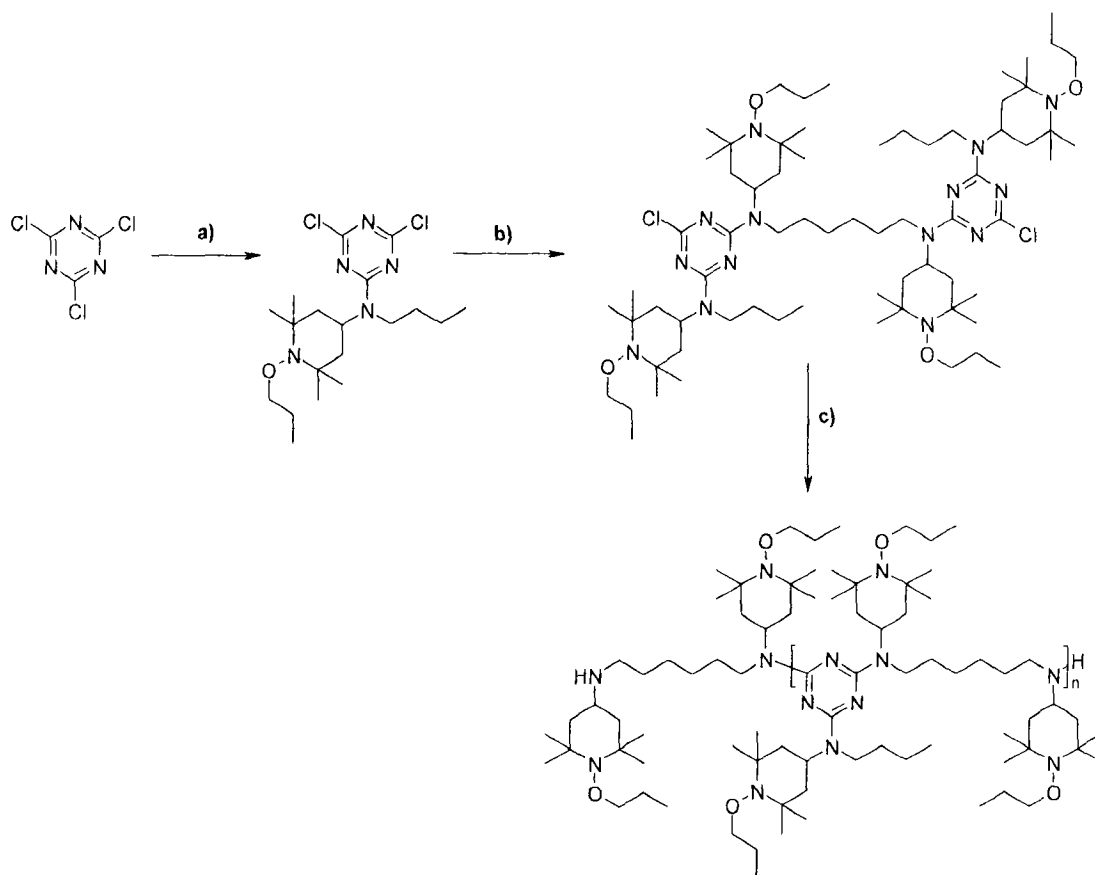
[0371] 元素分析理论值 $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2$ (510.85): C70.54%, H12.23%, N10.97%; 实验值: C70.47%, H12.39%, N10.94%。

[0372] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.95 (t, 6H), 1.15 (s, 12H), 1.18 (s, 12H), 1.20-1.26 (m, 4H), 1.34-1.36 (brm, 4H), 1.46-1.49 (m, 4H), 1.51-1.58 (m, 4H), 1.72-1.75 (m, 4H), 2.60 (t, 4H), 2.75-2.80 (m, 2H), 3.71 (t, 4H).

[0373] ^{13}C (DEPT)-NMR (100MHz, CDCl_3), δ (ppm): 10.95 (CH_3), 20.95 (CH_3), 21.96 (CH_2), 27.38 (CH_2), 30.57 (CH_2), 33.24 (CH_3), 46.63 (CH_2), 46.98 (CH_2), 48.14 (CH), 59.73 (C), 78.45 (CH_2).

[0374] 实施例 8: 氰脲酰氯与 NOR 构筑单元 C 和 D 反应

[0375]



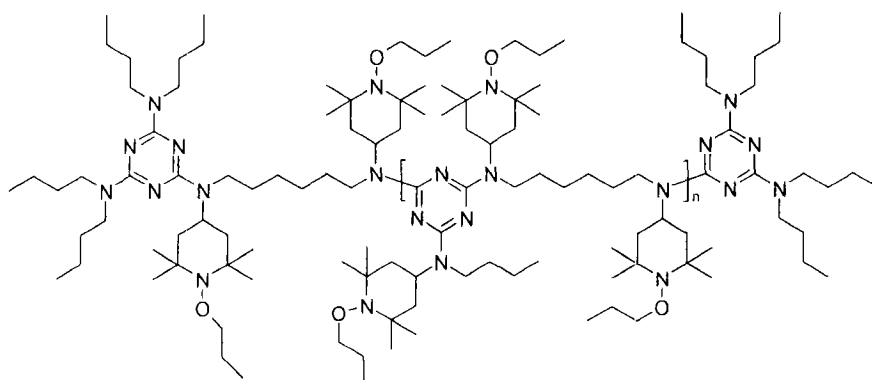
[0376] a) 在 5-10℃ 下向 24g (0.13mol) 氰脲酰氯在 125ml 二甲苯中的悬浮液慢慢加入 35.2g (0.13mol) NOR 构筑单元 C。将该混合物温热至 40℃, 随后加入 29g (0.145mol) NaOH (20% 水溶液)。在 40℃ 搅拌 1 小时后, 抽取样品分析。GLC 指示转化率 >90%。用 NMR 法确认结构。

[0377] b) 分出水相, 将有机相加热至 70℃, 随后慢慢加入 33.2g (0.065 mol) 熔融的 NOR 构筑单元 D 和 33g 水。加入 NaOH (30% 水溶液, 20g, 0.15mol) 后, 使混合物升温至 80℃ 并放置 1 小时。用 NMR 法确认结构。

[0378] c) 分出水相, 有机相冷却至 25℃ 并转移至高压釜中。加入 66.4g (0.13mol) NOR 构筑单元 D 和 28.6g (0.143mol) NaOH (20% 水溶液) 后, 将高压釜密封, 加热至 175℃, 保持 4 小时。冷却至 25℃ 以后, 将高压釜卸载, 分出水相 (在 80℃)。用 NMR 法确认结构。Mn/Mw (GPC) 1700/3300-1900/3800。残余的 NOR 构筑单元 D 的含量约为 10% (面积%)。

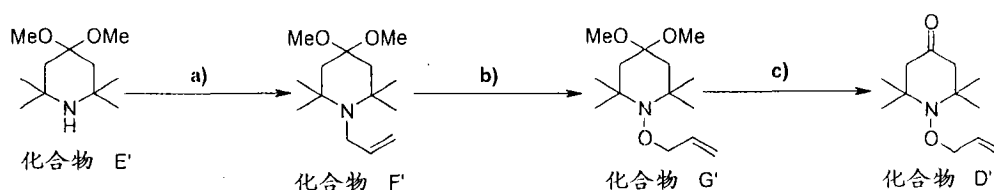
[0379] d) 进一步与 2-氯-4,6-二(二丁基氨基)均三嗪反应, 生成:

[0380]



[0381] 实施例 9: 化合物 D, 的制备

[0382]



[0383] a) 将 15.1g(75mmol) 化合物 E' (按照 EP748849 合成, Rhone-Poulenc)、20g(150mmol) NaOH(30% 水溶液)、1.27g(3.7mmol) Bu₄NHSO₄ 和 18.3g(151.3mmol) 烯丙基溴的混合物在 90℃ 搅拌 24 小时 (根据 GLC, 转化率 95%)。将该混合物冷却至 25℃, 随后加入甲苯 (20mL)。分出水相, 有机相在旋转蒸发仪上浓缩。残留物蒸馏后得到 8.1g(45%) 的浅黄色油状物。

[0384] 元素分析理论值 C₁₄H₂₇NO₂ (241.38): C69.67%, H11.27%, N5.80%; 实验值: C69.62%, H10.95%, N5.77%。

[0385] ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1.10(s, 12H), 1.72(s, 4H), 3.18-3.21(m, 2H), 3.19(s, 6H), 4.94(dxq, J = 10.2Hz/2Hz, 1H), 5.16(dxq, J = 17.1Hz/2Hz, 1H), 5.80-5.92(m, 1H)。

[0386] b) 在 -5℃ 下, 于 40 分钟内向 23g(95mmol) 化合物 F' 和 19.28(182mmol) Na₂CO₃ 在 200mL 甲苯中的混合物中加入 20.48g(105mmol) AcOH(39% AcOH 溶液)。将混合物在 0℃ 搅拌 (6 小时, GLC 指示转化率 83%), 然后过滤。将滤液用 1M NaOH(3×20mL) 和盐水 (3×20mL) 洗。有机相用 Na₂SO₄ 干燥, 过滤, 蒸除溶剂。残留物在硅胶上急骤过滤 (己烷), 将溶剂蒸发后得到 15g(61%) 黄色液体。

[0387] 元素分析理论值 C₁₄H₂₇NO₃ (257.38): C65.33%, H10.57%, N5.44%; 实验值: C65.48%, H10.80%, N5.33%。

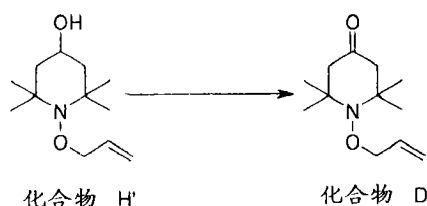
[0388] ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1.10(s, 6H), 1.27(s, 6H), 1.59(d, J = 13Hz, 2H), 1.94(d, J = 13Hz, 2H), 3.17(s, 6H), 4.30(dxt, J = 5.2Hz/1.6Hz, 2H), 5.14(dxq, J = 10.4Hz/1.6Hz, 1H), 5.29(dxq, J = 17.4Hz/1.6Hz, 1H), 5.86-5.96(m, 1H)。

[0389] c) 将 1g(3.9mmol) 化合物 G'、1g 水和一滴 (巴氏移液管) HCL(32% 水溶液) 在 6mL THF 中的溶液于 25℃ 下搅拌。4 小时后 (GLC 指示转化率 97%) 加入 NaHCO₃, 将混合物过滤, 滤液在旋转蒸发仪上浓缩。残留物用己烷萃取, 蒸除溶剂后得到 0.62g(75%) 白色固体。

[0390] ¹H-NMR: 与实施例 6a 相同。

[0391] 实施例 10: 使用 H. Adam 等在 J. Org. Chem. 61, 1467-1472(1996) 中发表的氧化法制备化合物 D'

[0392]



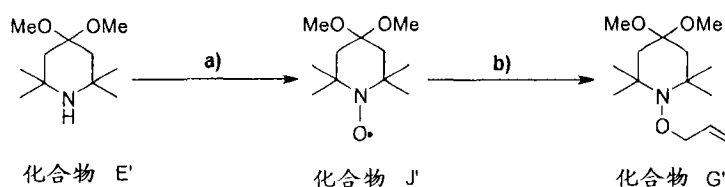
[0393] 在 25℃ 向 5.05g(23.7mmol) 化合物 H' (按照 Ciba 专利 DE19907945 合成)、

1.03g (2.7mmol) $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 和 9.5g 活化的分子筛 ($4\text{\AA}$) 在 45mL 甲苯中的混合物慢慢加入 10.66g (47.3mmol) $t\text{-BuOOH}$ (40% 环己烷溶液)。将该混合物在 25°C 搅拌 24 小时 (GLC 指示转化率为 86%), 然后用酒石酸钾钠饱和水溶液和盐水洗。分出水相, 将有机相干燥 (Na_2SO_4)。蒸发溶剂, 得到 3g 浅橙色固体, 用 400MHz $^1\text{H-NMR}$ 分析, 加 4,4'-二叔丁基联苯作为内标。按照 $\text{NO-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\delta = 4.38\text{ppm}$) 计算的产量为 2.1g (42%)。

[0394] $^1\text{H-NMR}$: 与实施例 6a 中相同。

[0395] 实施例 11: 化合物 G' 的制备

[0396]



[0397] a) 向 2.1g (10mmol) 化合物 E' 和 0.16g (0.48mmol) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ 在 10mL 水中的混合物于 5°C 下慢慢加入 2.7g (24mmol) H_2O_2 (30% 水溶液)。将混合物在 25°C 下搅拌, 直至起始物消失 (6 小时)。加入乙醚 (20mL), 水相用 K_2CO_3 饱和。分出水相, 用乙醚洗。将有机相合并, 蒸除溶剂, 残留物用油泵干燥, 得到 2.15g (99%) 红色液体。

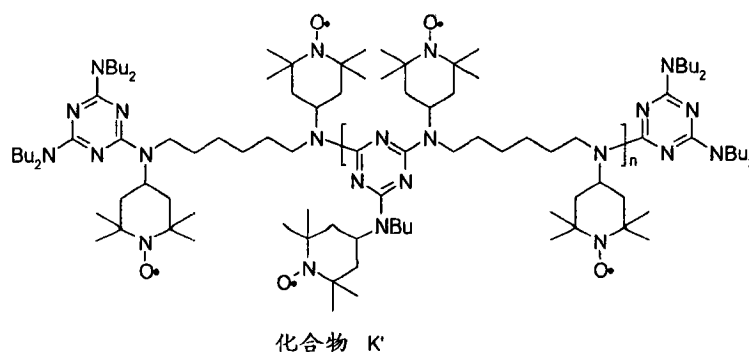
[0398] 元素分析理论值 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NO}_3$ (216.30): C61.08%, H10.25%, N6.48%; 实验值: C61.03%, H10.08%, N6.39%。

[0399] b) 化合物 G' 与实施例 6a 相似地由 6.35g (29.4mmol) 化合物 J'、38.6 (920mmol) 丙烯、0.328g (0.9mmol) Bu₄NI 和 7.6g (58.8mmol) $t\text{-BuOOH}$ (70% 水溶液) 合成。反应混合物的 GLC 分析指示转化率约为 50%。用急骤层析法 (硅胶, 己烷 / 乙酸乙酯, 8:2) 分离出未反应的 CG43-0819, 干燥的残留物用 400MHz $^1\text{H-NMR}$ 分析, 如 4,4'-二叔丁基联苯作为内标。根据 $\text{NO-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\delta = 4.30\text{ppm}$) 计算的产量为 1.5g (20%)。

[0400] $^1\text{H-NMR}$: 与实施例 9b 中相同。LC/MS (m/z): 258 (MH^+)

[0401] 实施例 12: 利用 **Chimassorb**[®] 2020 氧化制备化合物 k'

[0402]

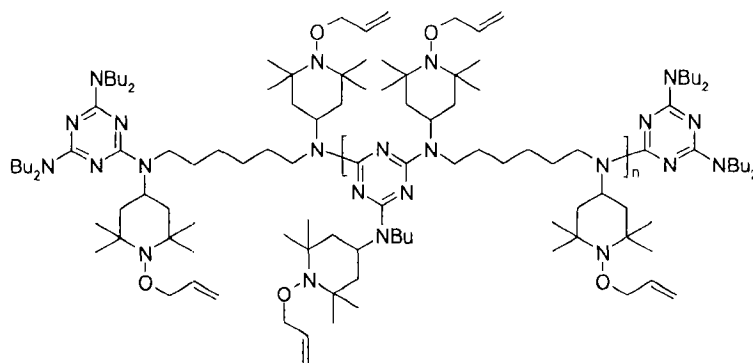


[0403] 在 -5°C 下向 20g **Chimassorb**[®] 2020 (Ciba Specialty Chemicals 产品; Mn (GPC): 2819g/mol, 约 3.5meq NH/g; CAS No. 192268-64-7) 和 35.5g (336.5mmol) Na_2CO_3 在 40mL CH_2Cl_2 中的混合物慢慢加入 26.26g (136.5mmol) AcOOH (39% AcOH 溶液)。同时慢慢加入总量 90mL 的水, 以保持该混合物可以搅动。然后将混合物在 20°C 搅拌过夜, 分出有机相。水相用 CH_2Cl_2 萃取, 合并的有机相用 NaOH 和盐水洗, 用 MgSO_4 干燥, 蒸除溶剂, 得到 18g 红色粉末。

[0404] 元素分析实验值 :C65.17%, H10.00%, N16.84%, O6.64%。

[0405] 实施例 13 :由化合物 K', 借助 t-BuOOH 除去丙烯中的氢, 制备化合物 L'

[0406]



化合物 L'

[0407] 在高压釜中加入 2.23g 化合物 K' (约 3.3meq NO/g)、0.081g (0.22mmol) Bu₄NI 和 10mL 氯苯。将高压釜密封, 随后加入 19.3g (458.6mmol) 丙烯。将该体系升温至 70℃ (约 22 巴), 然后在 2 小时内慢慢泵入 2.85g (22.1mmol) t-BuOOH (70% 水溶液)。将反应混合物在 70℃ 再保持 30 分钟, 然后冷却至 25℃ (约 10 巴)。解除压力后将高压釜卸载。在旋转蒸发器上除去挥发物, 残留物干燥后得到化合物 L', 为浅黄色粉末。

[0408] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃), δ (ppm, 仅 NO-CH₂CHCH₂): 4.3 (br s)