

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94119199.0

[51]Int.Cl⁶

C07D251 / 48

[43]公开日 1995 年 9 月 13 日

[22]申请日 94.12.23

[30]优先权

[32]93.12.24[33]JP[31]329084 / 93

[32]94.7.1 [33]JP[31]151221 / 94

[32]94.7.1 [33]JP[31]151220 / 94

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 木村健治 田中慎哉

佐佐木万治

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 杨九昌

C07D401 / 12 C08K 5 / 3492

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 聚氨基三嗪类化合物的制备方法

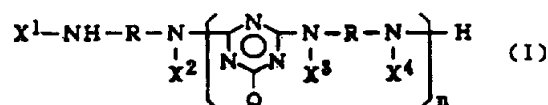
[57]摘要

制备式(I)的聚氨基三嗪类化合物的方法,该方法包括:在氢化催化剂存在下用式 $\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$ 的二胺将四甲基嘧啶酮还原烷基氨基化;然后无需精制粗产物(A),在芳族溶剂中无机碱存在下进行粗产物(A)与二氯代三嗪间的缩聚反应:

其中 n 为数字 2~20,

 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 为氢或嘧啶基,

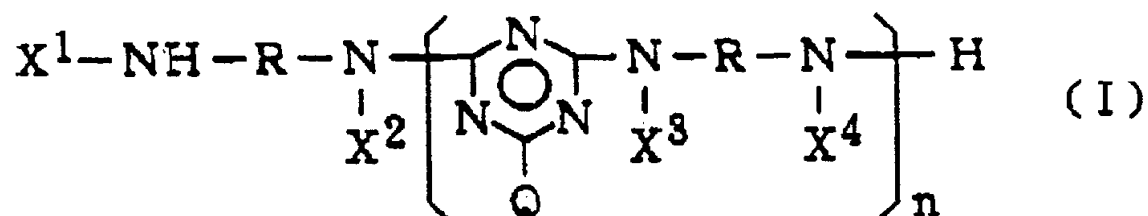
R 是亚烷基或二价环脂族基团,

Q 为 $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{NHR}^4$ 或 $-\text{NR}^4\text{R}^5$, 其中 R^3 、 R^4 、 R^5 是烷基。

(BJ)第 1456 号

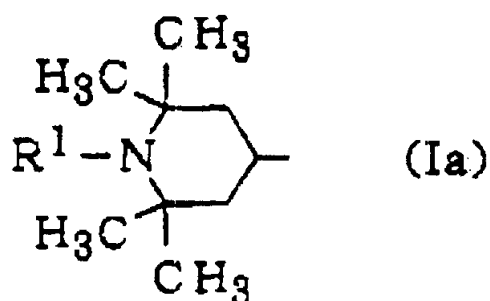
权利要求书

1. 制备下列式 (I) 的聚氨基三嗪类化合物的方法,



其中 n 是数字 2 ~ 20 ;

X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 相同或不同, 各自是氢或下列式 (Ia) 的哌啶基:



其中 R^1 是氢原子、 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_1 - C_{18}$ 烷氧基、 $C_3 - C_8$ 链烯基、 $C_7 - C_{11}$ 芳烷基或 $C_3 - C_5$ 链烯基氧基, 条件是 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 中 75mol % 或更多的是式 (Ia) 的哌啶基:

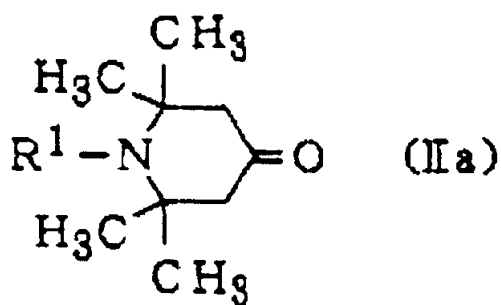
R 是可被 $-O-$ 或 $-NR^2-$ 间断的 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基, 其中 R^2 是氢、 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_3 - C_{12}$ 环烷基或式 (Ia) 的哌啶基, 或者

R 是二价 $C_5 - C_{15}$ 环脂族基团；并且

Q 是 $-OR^3$ 、 $-NHR^4$ 或 $-NR^4R^5$ ，其中 R^3 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_5 - C_{12}$ 环烷基、苄基、苯基、甲基或式 (Ia) 的哌啶基； R^4 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_3 - C_{12}$ 烷氧基烷基、 $C_4 - C_{12} - N$ ， N -二烷基氨基烷基、 $C_3 - C_5$ 链烯基、苯基、苄基、环己基、甲基或式 (Ia) 的哌啶基；并且 R^5 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基或环烷基；或者 R^4 和 R^5 与和它们键合的 N 原子一起形成 5 或 6 元杂环。

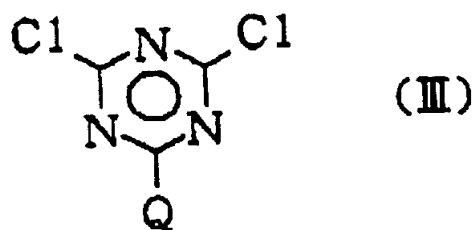
该方法包括：

在氢化催化剂存在下使式 (IIa) 的四甲基哌啶酮与式 (IIb) 的二胺进行还原烷基氨基化反应，



其中 R 定义如上，

反应完成后除去催化剂，制得粗产物 (A)，然后无需精制粗产物 (A)，在芳族溶剂中在无机碱存在下进行粗产物 (A) 与下列式 (III) 的二氯代三嗪间的缩聚反应，



2. 根据权利要求1的方法，其中相对于1 mol式(II b)二胺，式(II a)四甲基哌啶酮的量为1.5 mol或更多但小于2.1 mol。

3. 根据权利要求1的方法，其中相对于1 mol式(II b)二胺，式(II a)四甲基哌啶酮的量为1.7~1.95 mol。

4. 根据权利要求1的方法，其中相对于1 mol式(II b)二胺，式(III)二氯代三嗪的量为0.75~约1 mol。

5. 根据权利要求1的方法，其中相对于1 mol式(II b)二胺，式(III)二氯代三嗪的量为0.8~0.9 mol。

6. 根据权利要求1的方法，其中粗产物(A)按下法制得：首先在50~100℃，在没有溶剂的情况下，进行式(II a)四甲基哌啶酮与式(II b)二胺间的反应，同时蒸除水；然后在铂、钯或阮内镍存在下用氢进行所得产物的还原烷基氨基化反应；最后除去催化剂。

7. 根据权利要求1的方法，其中粗产物(A)按下法制得：在甲醇、乙醇、丙醇或醇水混合物中，在铂、钯或阮内镍存在下，使式(II a)四甲基哌啶酮与式(II b)二胺进行还原烷基氨基化反应，然后滤除催化剂并蒸除溶剂。

8. 根据权利要求1的方法，其中在0.001~0.04重量%铂或钯存在下于40~140℃温度下进行还原烷基氨基化反应。

9. 根据权利要求1的方法，其中按式(II a)四甲基哌啶酮计，

在0.1~30重量%阮内镍存在下，于100~180℃进行还原烷基氨基化反应。

1 0 . 根据权利要求1的方法，其中在提高的压力下，在保持温度为145~220℃的同时，向粗产物（A）和约50%氢氧化钠或氢氧化钾水溶液的混合物中加入式（Ⅲ）二氯代三嗪在芳族溶剂中的溶液，用这种方法进行缩聚反应。

1 1 . 根据权利要求1的方法，其中在大气压下，向在保持温度为145~190℃的粗产物（A）和固体氢氧化钠或氢氧化钾的混合物中加入式（Ⅲ）二氯代三嗪在芳族溶剂中的溶液，进行缩聚反应，同时蒸除水和一部分溶剂。

1 2 . 根据权利要求1 1的方法，其中相对于1重量份粗产物（A），溶剂量为0.1~1重量份。

1 3 . 根据权利要求1 1的方法，其中将粗产物（A）与固体氢氧化钠或氢氧化钾的混合物保持于155~180℃。

1 4 . 根据权利要求1 1或1 3的方法，其中相对于1重量份粗产物（A），溶剂量为0.2~0.8重量份。

1 5 . 一种制备式（Ⅰ）聚氨基三嗪类化合物的方法，该方法包括：在大气压和高于溶剂沸点的温度下，使用固态无机碱，并且在相对于1份式（Ⅱ）二胺用0.1~1重量份水不混溶的芳族溶剂中，使式（Ⅱ）二胺与式（Ⅲ）二氯代三嗪在（Ⅲ）/（Ⅱ）摩尔比为0.83~0.98条件下反应，同时共沸蒸除反应中生成的水，条件是80mol%的式（Ⅱ）二胺中X[□]为式（Ⅰa）嘧啶基。

1 6 . 根据权利要求1或1 5的方法，其中R⁴为氢或甲基，R为有2~12个碳原子的直链亚烷基，并且Q是-NHR⁴或-NR⁴R⁵。

1 7 . 根据权利要求 1 6 的方法，其中 Q 是 $-NHR^4$ 。

1 8 . 根据权利要求 1 7 的方法，其中 R^1 是氢、R 是六亚甲基并且 Q 是 1,1,3,3-四甲基丁基氨基。

1 9 . 根据权利要求 1 或 1 5 的方法，其中氢氧化钠或氢氧化钾用作无机碱。

2 0 . 根据权利要求 1 或 1 5 的方法，其中相对于 1 mol 式 (III) 二氯代三嗪，用 2 ~ 3 mol 氢氧化钠或氢氧化钾作为无机碱。

2 1 . 根据权利要求 1 5 的方法，其中芳族溶剂是二甲苯或乙基苯，反应温度为 145 ~ 190℃。

2 2 . 根据权利要求 2 1 的方法，其中相对于 1 重量份粗产物 (A)，溶剂量为 0.2 ~ 0.8 重量份，并且反应温度为 155 ~ 180℃。

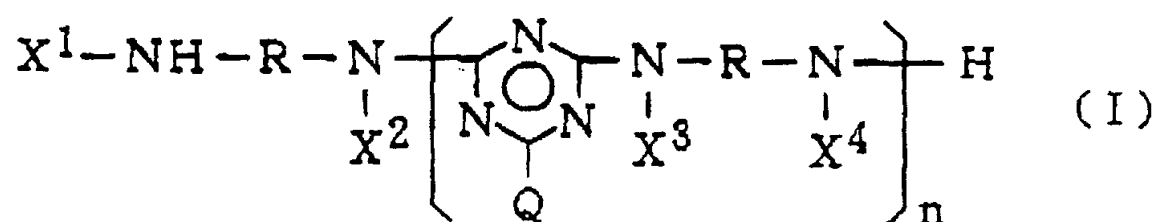
2 3 . 根据权利要求 1 5 的方法，其中向温度保持在高于溶剂沸点下的式 (II) 二胺和氢氧化钠或氢氧化钾的混合物中加入式 (III) 二氯代三嗪在芳族溶剂中的溶液，用此方式进行反应，同时蒸除反应中生成的水和一部分溶剂。

说明书

聚氨基三嗪类化

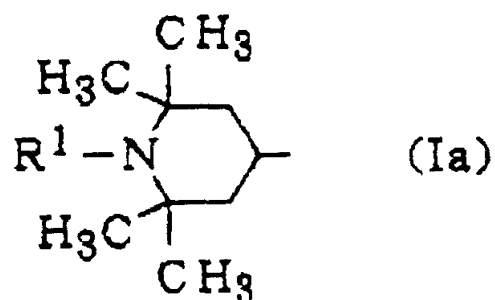
合物的制备方法

本发明涉及制备聚氨基三嗪类化合物的改进的方法，聚氨基三嗪类化合物可用作有机材料（尤其是合成树脂）的光稳定剂。更具体地说，本发明涉及制备下列式（I）的聚氨基三嗪类化合物的改进的方法：



其中 n 是数字 2 ~ 20；

X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 相同或不同，各自是氢或下列式（Ia）的哌啶基：



其中 R^1 是氢原子、 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_1 - C_{18}$ 烷氧基、 $C_3 - C_8$ 链烯基、 $C_7 - C_{11}$ 芳烷基或 $C_3 - C_5$ 链烯基氧基，条件是 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 中 75mol% 或更多的是式 (Ia) 的哌啶基；

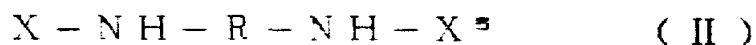
R 是可被 $-O-$ 或 $-NR^2-$ 间断的 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基，其中 R^2 是氢、 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_3 - C_{12}$ 环烷基或式 (Ia) 的哌啶基，或者

R 是二价 $C_6 - C_{15}$ 环脂族基团；并且

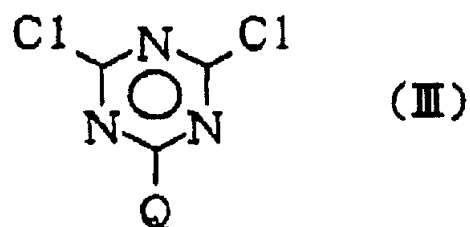
Q 是 $-OR^3$ 、 $-NHR^4$ 或 $-NR^4R^5$ ，其中 R^3 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_5 - C_{12}$ 环烷基、苄基、苯基、甲苯基或式 (Ia) 的哌啶基； R^4 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_3 - C_{12}$ 烷氧基烷基、 $C_4 - C_{12} - N$ ， N -二烷基氨基烷基、 $C_3 - C_5$ 链烯基、苯基、苄基、 $C_5 - C_{12}$ 环烷基例如环己基、甲苯基或式 (Ia) 的哌啶基；并且 R^5 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_5 - C_{12}$ 环烷基；或者 R^4 和 R^5 与和它们键合的 N 原子一起形成 5 或 6 元杂环。

已经知道，有机材料例如合成聚合物即聚乙烯、聚丙烯等，当暴露于光线下时，其特性易于退化，例如软化、脆化和退色。为了防止这种退化，曾建议（添加）各种稳定剂，而式 (I) 的聚氨基三嗪类化合物就是公知的其中一种稳定剂。

如 JP-A-52-71486（“JP-A”是指“日本未审专利出版物”，即“公开”）或 JP-A-58-201820 等所述，式 (I) 的聚氨基三嗪类化合物通常通过下列式 (II) 的一哌啶基胺或二哌啶基胺与下列式 (III) 的二氯代三嗪缩聚反应制得，

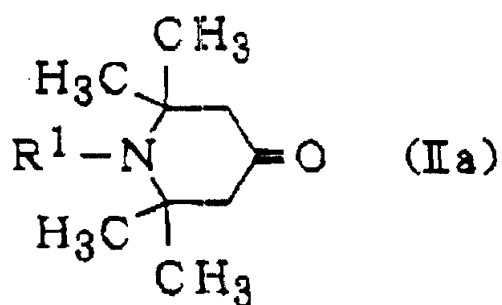


其中 R 如上定义，X 是式 (Ia) 的哌啶基并且 X[□] 是氢或式 (Ia) 的哌啶基，



其中 Q 如上定义。

式 (II) 的二胺已经制备，其方法是使下列式 (IIa) 的四甲基哌啶酮与下列式 (IIb) 的二胺反应，



其中 R¹ 如上定义，



其中 R 如上定义 (JP-B-58-11454: “JP-B-” 是指 “日本已审定的专利出版物”，即 “公告”；JP-A-64-50858；JP-A-5-86029 等)。

迄今为止，从式 (II) 的二胺单独制备开始，由式 (II) 的二胺

和式(Ⅲ)的二氯代三嗪制备了式(Ⅰ)的聚氨基三嗪类化合物。即由式(Ⅱa)的四甲基哌啶酮和式(Ⅱb)的二胺之间反应制得的式(Ⅱ)二哌啶基胺,从形成的反应混合物中分离出来之后,用于式(Ⅰ)的聚氨基三嗪类化合物的制备,因为据认为如不分离式(Ⅱ)的二哌啶基胺,就不能得到作为稳定剂具有足够特性的式(Ⅰ)的聚氨基三嗪类化合物。但是,根据上述方法,在式(Ⅱb)的二胺基础上不能高产率地得到式(Ⅰ)聚氨基三嗪。

本发明的目的是提供一种能够以高产率制备作为稳定剂使用具有良好特性的式(Ⅰ)聚氨基三嗪类化合物的有效方法。

为开发出一种制备聚氨基三嗪类化合物的有效方法,本发明的发明人进行了深入研究,结果发现,通过使式(Ⅱa)四甲基哌啶酮与式(Ⅱb)二胺之间还原烷基氨基化反应的反应产物,在无需将反应产物精制,即无需从反应混合物中分离出式(Ⅱ)二胺的情况下,与式(Ⅲ)二氯代三嗪进行缩聚反应,可以高产率地制备作为稳定剂使用具有良好特性的式(Ⅰ)聚氨基三嗪类化合物。

本发明提供一种制备式(Ⅰ)聚氨基三嗪类化合物的方法,该方法包括:

在氢化催化剂存在下,使式(Ⅱa)四甲基哌啶酮与式(Ⅱb)二胺进行还原烷基氨基化反应;反应完全后除去催化剂,得到粗制的产物(此后称作“粗产物(A)”);

然后,无需精制该粗产物(A),在芳香族溶剂中于无机碱存在下,使粗产物(A)与式(Ⅲ)二氯代三嗪之间进行缩聚反应。

可按本发明方法制备的聚氨基三嗪类化合物实例,可以提及其中 R^1 为氢或甲基、R为有2-12个碳原子的直链或支链的亚烷基并

且 Q 为 $-NHR^4$ 或 NR^4R^5 的式 (I) 聚氨基三嗪类化合物。

作为更具体的实例，可以提及其中 R^1 为氢、R 为六亚甲基、Q 为 1,1,3,3-四甲基丁胺基的式 (I) 聚氨基三嗪类化合物。

式 (II a) 四甲基嘧啶酮类中，尤其优选其中 R^1 为氢或甲基的化合物。当式 (I a) 或 (II a) 中 R^1 为芳基烷基时， R^1 的典型实例是苯基烷基。

式 (II b) 二胺类中，优选其中 R 为具有 2 - 12 个碳原子的直链或支链的亚烷基的化合物，更优选 R 为 2 - 8 个碳原子的直链亚烷基、尤其优选 R 为亚乙基或六亚甲基的化合物。

式 (II b) 中 R 代表的二价环脂族基团是有环烷烃环的基团，包括例如亚环烷基例如亚环己基、亚甲基二亚环烷基例如亚甲基二亚环己基和亚环烷基亚甲基例如亚环己基亚甲基，它们可被烷基任意取代，只要碳原子数目不超过 12。

当 Q 为 $-NHR^4$ 时， R^4 优选为有 4 - 8 个碳原子的直链或支链烷基。当 Q 是形成 5 或 6 元杂环的 $-NR^4R^5$ 时，Q 的实例包括 1-吡咯烷基、1-咪唑烷基、嘧啶基、1-嘧啶基和吗啉代，其中优选吗啉代。当 Q 为 $-NHR^4$ 时，也优选 Q 为 1,1,3,3-四甲基丁基氨基。

式 (II a) 的四甲基嘧啶酮类和式 (II b) 的二胺类以工业规模生产，可容易买到。。

在氢化催化剂存在下，将式 (II a) 的四甲基嘧啶酮和式 (II b) 的二胺进行还原烷基氨基化。

作为在还原烷基氨基化反应中使用的氢化催化剂的实例，可以提及铂、镍、钴和钯。其中，优选支承于炭上的铂或钯（在此之后分别

称作铂／炭或钯／炭）和阮内镍。

当用于还原烷基氨基化反应中使用的氢化催化剂是铂或钯时，基于式（II a）四甲基哌啶酮计，催化剂的量为0.001~0.04 重量%，并且反应温度为40~140℃。当氢化催化剂是阮内镍时，基于式（II a）四甲基哌啶酮计，催化剂的量为0.1~30 重量%，反应温度为100~180℃。

基于式（II b）二胺计，式（II a）四甲基哌啶酮的量优选为1.5mol或更多但低于2.1mol，尤其优选用1.7~1.95mol。如果反应中使用2.1mol或更多的式（II a）四甲基哌啶酮，并且在不精制所得产物的情况下使所得产物与式（III）二氯代三嗪进行缩聚反应，则如此得到的聚氨基三嗪往往着色为红棕色。另一方面，如果式（II a）四甲基哌啶酮的量太少，例如低于1.5mol，则式（I）聚氨基三嗪类化合物的稳定效果变得不足。还原烷基氨基化反应中，每1.0mol式（II b）二胺使用1.5mol或更多的式（II a）四甲基哌啶酮，可以制得在X¹、X²、X³和X⁴中75mol%或更多为式（I a）哌啶基的式（I）聚氨基三嗪类化合物。

式（II a）四甲基哌啶酮与式（II b）二胺的还原烷基氨基化反应可按公知的方法进行。例如，该反应可在铂、钯或阮内镍的存在下，在甲醇、乙醇、丙醇或者醇和水的混合物中进行。按照该方法进行反应，形成少量不是一哌啶基化合物的副产物，而且只需在过滤除去催化剂和蒸发除去溶剂之后所得粗产物就可用于与式（III）二氯代三嗪的缩聚反应。因此，上述方法是优选的。在JP-A-58-11454中描述了此优选方法的实例，其中反应在甲醇中在铂／炭或钯／炭存在下于55~75℃、9~10atm 氢压下进行4~5小时。

还可使用类似于JP-A-5-86029 中所述的另一方法，根据该方法，首先不用溶剂于50~100℃下进行式(II a)四甲基哌啶酮和式(II b)二胺之间的反应，同时在例如1-135 毛减压下蒸除反应混合物中水，然后在铂、钯或阮内镍存在下用氢进行所得产物的还原烷基氨基化反应，得到粗产物。由于如此制得的粗产物仅需过滤除去催化剂之后就可用于缩聚反应，因此此方法非常优选。作为该优选方法的更具体的实例，可提及下列方法：首先在50~60℃不使用溶剂的条件下使式(II a)四甲基哌啶酮和式(II b)二胺之间的反应进行1小时，然后在60℃、30毛下进行3小时，同时蒸发除掉水，然后在铂-炭或钯-炭存在下于90℃、5 atm 氢压下用氢进行4小时还原烷基氨基化反应，或者在倾析的阮内镍存在下于100℃、100atm 氢压下进行4小时。

粗产物主要含有式(II)二胺。但是，即使使用纯度为99重量%或更高的经精制(例如蒸馏、重结晶等方式制得)的式(II a)四甲基哌啶酮，粗产物中也含有低于1重量%的副产物，例如N-(2-丙基)-N'-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺。但是式(I)聚氨基三嗪类化合物中如此少量副产物的污染对聚氨基三嗪类化合物的特性没有任何影响。

式(III)二氯代三嗪类可按公知的方法制备，例如按JP-A-52-71486 所述方法制备，该文中二氯代三嗪类是通过使氰尿酸氯与其中Q如上定义的式-QH单官能团化合物反应制备的。无需分离出式(III)二氯代三嗪类，所形成的反应溶液就可直接用于本发明方法中。虽然优选使用所形成的反应溶液而不分离二氯代三嗪类，但在本发明中也可使用以公知方法(例如重结晶法)从所得反应溶液中分离出的

式(Ⅲ)二氯代三嗪类。

式(Ⅲ)二氯代三嗪类的优选实例包括2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪和2,4-二氯-6-吗啉代-1,3,5-三嗪。

根据缩聚反应中使用的式(Ⅲ)二氯代三嗪的量,可以改变式(Ⅰ)聚氨基三嗪类化合物的缩聚度。基于1 mol式(Ⅱb)二胺计,式(Ⅲ)二氯代三嗪优选量通常为0.75~约1 mol,尤其优选0.8-0.9 mol。如果该量低于0.75 mol,则制得的聚氨基三嗪类化合物缩聚度低(例如式(Ⅰ)中的n低于5)。另一方面,如果该量超过约1 mol,则缩聚反应进行不完全。

缩聚反应中,使用固体无机碱或其水溶液。如果使用有机碱,例如三乙胺,则制得相当低缩聚度(式(Ⅰ)中n低于6)的聚氨基三嗪类化合物并且该缩聚反应产率低。

作为无机碱的优选实例,可以提及碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠或氢氧化钾,以及碱金属碳酸盐,例如碳酸钠或碳酸钾。尤其优选氢氧化钠或氢氧化钾。

相对于每1当量式(Ⅲ)二氯代三嗪而言,缩聚反应中使用的无机碱优选量为2-3当量,尤其优选2.2-2.5当量。如果该量低于2当量,则缩聚反应几乎进行不完全。该量超过了3当量从经济上考虑是不利的。

反应中可使用对缩聚反应惰性的水不混溶的芳族溶剂。作为这种溶剂的实例,可以提及二甲苯、乙基苯、甲苯、邻二氯苯和苯。如果使用沸点在大气压下高于170℃的溶剂,例如邻二氯苯,那么为了从反应混合物中除去溶剂需要高温和/或高真空。因此,优选使用具有

较低沸点的溶剂，例如在大气压下沸点约为100~160℃的溶剂，例如二甲苯、乙基苯、甲苯或其混合物。其中尤其优选二甲苯、乙基苯或二甲苯和乙基苯的混合物。为了方便操作，每1重量份粗产物（A）通常需要0.1重量份或更多的溶剂。

虽然缩聚反应可在80℃或更高的温度下进行，但当反应在提高的压力下进行反应温度范围应当为145~220℃，优选155~190℃。当反应在大气压下进行，因如下说明的理由反应温度的优选范围为145~190℃。如果反应温度低于145℃，则需要长的反应时间并且通常导致缩聚度降低、副产物增加和/或产率降低。如果反应温度超过220℃，则原料和反应产物常常分解。

缩聚反应可以以各种方式进行。例如，在室温将无机碱、粗产物（A）和式（Ⅲ）二氯代三嗪混合，然后将反应温度升至某一特定温度并保持之进行该反应。但是，为了降低副产物和提高产率，优选使式（Ⅲ）二氯代三嗪在特定反应温度下加到粗产物（A）分散的无机碱的溶液中。作为式（Ⅲ）二氯代三嗪，可以使用从由氰尿酸氯与式-QH的单官能团化合物之间反应得到的反应混合物中将其分离出来后，溶解在合适的溶剂中，再用于缩聚反应中。但是，优选的在不分离形成的二氯代三嗪的情况下直接使用该反应混合物。缩聚反应可以在提高的压力下进行，也可以在大气压下进行。

例如在使用高压釜提高压力的条件下，无论芳族溶剂的量如何均能够容易获得适于缩聚反应的反应温度。这种情况下，优选使用浓缩水溶液形式的无机碱。例如，通过在高压釜中向粗产物（A）和50%氢氧化钠或氢氧化钾水溶液的混合物中慢慢滴加式（Ⅲ）二氯代三嗪在芳族溶剂中的溶液，保持温度范围为145~220℃，在提高的压力下

进行缩聚反应，可以制得式（I）聚氨基三嗪类化合物。

如果在大气压下进行缩聚反应，通过从反应体系中蒸除水，例如反应中生成的水，必要时蒸除反应体系中一部分溶剂，同时加入式（III）二氯代三嗪的溶液，可以保持适于反应的反应温度。但是在这种情况下，为了使得反应温度高于190℃，通常必须使用非常少量的溶剂，因而操作性能差。另一方面，为了获得高产率和高缩聚度，优选更高的反应温度。因此，在大气压下，优选在温度为145~190℃，尤其优选155~180℃下进行此缩聚反应，对于每1重量份粗产物（A）而言，优选使用0.1~1重量份，尤其优选0.2~0.8重量份溶剂。

如果在大气压下进行缩聚反应，则应当以固态形式使用无机碱。无机碱的优选实例包括粉末或片状的氢氧化钠或氢氧化钾。尤其优选氢氧化钠。

在长时间内慢慢滴加式（III）二氯代三嗪，并且从反应体系中蒸除水以及必要时蒸除其中一部分溶剂，利用这种方法可以在加完式（III）二氯代三嗪时获得合适的溶剂量，即基于1重量份粗产物（A）计为0.1~1重量份溶剂。为了得到优选的结果，可以在直到本发明方法的主要步骤开始之前达到合适的溶剂量，即每1重量份粗产物（A）用0.1~1重量份溶剂。因此，只要通过蒸发除去一部分溶剂达到此0.1~1重量份的条件，就可以使用每1重量份粗产物（A）含有大于1重量份溶剂的式（III）二氯代三嗪溶液得到该优选的结果。

根据本发明，可以高产率地制得作为稳定剂具有足够特性的式（I）聚氨基三嗪类化合物。

本发明还提供一种制备式（I）聚氨基三嗪类化合物的方法，该方法包括：在大气压和高于溶剂沸点的温度下，使用固态无机碱，并

且在相对于 1 份式 (II) 二胺用 0.1 ~ 1 重量份水不混溶的芳族溶剂中, 使式 (II) 二胺与式 (III) 二氯代三嗪按摩尔比 (III) / (II) = 0.83 ~ 0.98 反应, 同时共沸蒸除反应中生成的水, 条件是 80mol% 的式 (II) 二胺中 X[≡] 为式 (I a) 哌啶基。(此后该方法称作方法 A)。

简言之, 方法 A 的特征在于: 在大气压下在少量芳族溶剂存在下, 于高于芳族溶剂沸点的温度下进行反应, 同时共沸蒸除反应中生成的水。

根据 JP-A-52-71486, 在惰性溶剂中于溶剂沸点或者较低温度下, 在无机或有机碱的存在下, 使二氯代三嗪和式 (II) 一哌啶基胺或二哌啶基胺进行缩聚反应, 用这种方法制备聚氨基三嗪类化合物。

更具体地说, 该反应主要在回流的甲苯中进行并且用氢氧化钠作为碱。由于反应混合物中含有反应中生成的水, 所以回流通常在比甲苯沸点低约 10 °C 的温度下进行。过滤副产物氯化钠并蒸除溶剂, 从反应混合物中获得聚氨基三嗪。

但是, 该方法有不利之处, 即反应很难进行完全, 并且形成微溶的高熔点副产物。由于这些副产物微溶于待用聚氨基三嗪类化合物稳定的合成树脂, 而且降低合成树脂产品的品质, 所以含此副产物的聚氨基三嗪类化合物作为稳定剂是不合要求的。因此, 必须将副产物通过过滤从形成的反应混合物中分离出来。但是, 过滤会引起产率损失。分离副产物后, 产率仅有约 70 ~ 75 %。

该方法的另一不利之处在于仅能得到缩聚度低于 6 的低缩聚度的缩聚物。作为露天或类似环境中使用的合成树脂的稳定剂, 合适的聚氨基三嗪是缩聚度为 6 或更高的, 更优选缩聚度为 7 ~ 11 的聚氨基

三嗪。

JP-A-58-201820 中，描述了一种制备聚氨基三嗪类化合物的改进方法。根据JP-A-58-201820，在水不混溶的惰性溶剂中，于140~220℃温度下和提高的压力下，使用无机碱的水溶液，通过使二氯代三嗪与二胺进行缩聚反应制备聚氨基三嗪类化合物，所述二氯代三嗪是用基团例如胺取代氰尿酸的一个氯原子制得的。

该方法的一个实例中，在二甲苯/水两相体系中，在提高的压力下于约185℃温度下使用氢氧化钠浓水溶液作为碱进行该反应。将反应混合物进行相分离，洗涤并油-水分离得到二甲苯相，然后过滤滤除副产物。从所得滤液中蒸除溶剂，得到聚氨基三嗪。根据该方法，基于式(II)二胺量计，可以在93~96%的高产率下获得聚氨基三嗪，但该方法仍有以下不利之处。

上述方法的一个不利之处是，由于反应在高温碱性条件下于高压和有水存在时进行，因此对于反应容器必须使用耐碱和耐热的昂贵的特殊材料。所述反应条件是很苛刻的，以致于广泛用于加压反应器的SUS 316L都被腐蚀。因此，即使SUS 316L也不能用于该反应容器。

另一不利之处是，由于反应在二甲苯/水两相体系中进行，反应成分和水相接触，因而易获得缩聚度低的聚氨基三嗪，并且当该反应的氯代三嗪中间体与水接触时，在约185℃的高温下被水解。

为解决上述缺陷，本发明人等进行了研究，结果发现了有效制得式(I)聚氨基三嗪类化合物的特殊条件，因而完成了方法A。

根据方法A，副产物的形成和中间体的水解均被抑制，并获得高产率的聚氨基三嗪类，而且可以使用由SUS 316L制成的反应容器。

如上所述，粗产物(A)可作为式(II)二胺用于方法A中。即

使使用按例如蒸馏或重结晶等公知方法分离的式(II)二胺,也可获得本发明的益处。如果使用经分离的二胺,则可得到颜色浅的聚氨基三嗪类化合物。因此,为了减小产物的颜色,优选使用经分离的二胺,也可以使用使其中X²为氢的经分离的二胺与其中X²为哌啶基的经分离的二胺按所需比例混合制备的式(II)二胺,而且可以获得方法A的益处。

对于方法A,优选使用其中R为2~12个碳原子的直链或支链亚烷基的式(II)二胺,更优选R为2~8个碳原子的直链亚烷基的式(II)二胺,尤其优选R为亚乙基或六亚甲基二胺。式(Ia)中R¹优选为氢或甲基。

为了制备其中X¹、X²、X³和X⁴中75mol%或更多为式(Ia)哌啶基的式(I)聚氨基三嗪类化合物,式(II)二胺中80mol%或更多的必须是其中X²为式(Ia)哌啶基的式(II)二胺。如果其比例低于80%,则易于产生特性低劣的作为合成树脂之稳定剂的聚氨基三嗪类化合物。

可用于方法A的优选的式(II)二胺实例包括:

N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺,

N,N'-二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺,

N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺的混合物,和

N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和N,N'-二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺的混合物。

本发明中,大气压包括例如无需诸如加压或减压等特殊操作就容易达到的压力。

为了获得方法 A 的益处，式 (III) 二氯代三嗪对式 (II) 二胺的比率应当是 0.83~0.98，反应温度必须高于芳族溶剂之沸点，并且必须以固态形式使用无机碱，如果使用无机碱的水溶液，则难以获得高于芳族溶剂之沸点的反应温度。

作为方法 A 的优选方法实例，可提及下列方法：向高于芳族溶剂沸点温度下的式 (II) 二胺和氢氧化钠或氢氧化钾的混合物中，缓慢加入式 (III) 二氯代三嗪芳族溶剂溶液，用这种方式进行缩聚反应，同时蒸除反应中生成的水和一部分溶剂。

缩聚反应完全后，用水洗涤反应混合物，干燥并过滤，通过加入过滤助剂（例如纤维素、硅藻土和漂白土）可以加速过滤。蒸除滤液中溶剂后，得到固体块状的式 (I) 聚氨基三嗪类化合物，如果需要将其压碎。

根据本发明可有效地制得的式 (I) 聚氨基三嗪类化合物的实例包括：

2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪与由 N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺组成的混合物之间形成的缩聚物。

2,4-二氯-6-吗啉代-1,3,5-三嗪与由 N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺组成的混合物之间形成的缩聚物，

2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪与由 N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 N,N'-二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺组成的混合

物之间形成的缩聚物，

2,4-二氯-6-吗啉代-1,3,5-三嗪与由N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和N,N'-二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺组成的混合物之间形成的缩聚物。

如果使用经分离的二胺，则也可以提到以优选实例：

2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪与N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺的缩聚物，

2,4-二氯-6-吗啉代-1,3,5-三嗪与N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺的缩聚物，

2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪与N,N'-二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺的缩聚物，和

2,4-二氯-6-吗啉代-1,3,5-三嗪与N,N'-二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺的缩聚物。

以下实施例更具体地说明本发明。以下实施例是说明性的，不应理解为对本发明的限制。实施例中，除非另有说明，否则“%”指“重量%”。

实施例 1

(a) 中间体的制备

在高压釜中加入94.6g (0.609mol) 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮、37.3g (0.321mol) 六亚甲基二胺、200g甲醇和0.55g 5%铂/炭，将混合物于65℃、9~10atm氢压下保持3小时，然后于70℃保持1小时。(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮对六亚甲基二胺的比率

为1.9/1)。反应完成后，滤除催化剂并减压蒸除甲醇，得到119.7g浓缩物。根据气相色谱法分析，如此所得的物质含有94.4% N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和5.4% N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺。

(b) 二氯代三嗪的制备

在烧瓶中加入20g水、52.3g(0.284mol)氰尿酸氯和130g沸点为138~141℃的混合二甲苯，保持温度于8~10℃，向混合物中缓慢滴加37.5g(0.290mol)1,1,3,3-四甲基丁基胺，然后缓慢滴加57.9g 20%氢氧化钠水溶液。反应完成后，分离油和水相，除去水相，得到2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的二甲苯溶液。

(c) 聚氨基三嗪的制备

在装有迪安-斯达克脱水器的500ml四颈烧瓶中，加入(a)步骤中制得的全部浓缩物和28.4g(0.71mol)氢氧化钠粉末，将内温升至160℃。然后在4小时内向混合物中滴加(b)步骤中制得的2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的二甲苯溶液。滴加开始后，反应中生成的水开始回流，回流的水被蒸除，一会儿后，二甲苯也开始回流。滴加片刻，反应温度开始下降。为保持反应温度在160℃或更高，蒸除一部分回流的二甲苯。溶液加毕，蒸除的二甲苯总量为88g，这意味着，在加完时，混合物中二甲苯含量为0.35重量份/1重量份浓缩物。溶液加毕后，将反应温度保持在160℃维持5小时，同时蒸除反应中生成的水。反应完成后，向反应物中加入水，以溶解反应中生成的氯化钠并将其除去。将所得的二甲苯溶液过滤，以除去副产物，并浓缩之。然后冷却所得产物，得到

固体树脂，将其压碎。

产率：92%

（实施例1～7中，均基于（a）步反应所用的二胺计算产率）。

数均分子量4900

$n = 7.5$ 。

实施例2

（a）中间体的制备

重复实施例1（a），但是反应条件“于65℃进行3小时”改为“于60℃进行3.5小时”，得到120.1g 浓缩物。如此制得的物质含有87.0% N,N'-二（2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基）六亚甲基二胺和12.1% N-（2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基）六亚甲基二胺。

（b）二氯代三嗪的制备

重复实施例1（b），制得2,4-二氯-6-（1,1,3,3-四甲基丁基氨基）-1,3,5-三嗪的二甲苯溶液。

（c）聚氨基三嗪的制备

重复实施例1（c），但是用实施例2（a）和（b）中制得的浓缩物和2,4-二氯-6-（1,1,3,3-四甲基丁基氨基）-1,3,5-三嗪的二甲苯溶液分别代替实施例1中制备的相应物质，制得了164.7g 固体树脂，然后将其压碎。

溶液加毕时，蒸除的二甲苯的总量为87g，这意味着，在加完时，混合物中二甲苯含量是0.36重量份 1重量份浓缩物。

产率：91%

数均分子量4400

$n = 6.7$ 。

实施例 3

(a) 中间体的制备

重复实施例 1 (a), 但是反应温度 (65℃) 和 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮 (94.6g, 0.609mol) 分别改变成 59℃ 和 89.6g (0.577mol), 制得 115.3g 浓缩物。(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮对六亚甲基二胺的摩尔比率为 1.8 : 1)。如此制得的物质含有 80.3% N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 19.4% N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺。

(b) 二氯代三嗪的制备

在烧瓶中加入 20 克水、50.0g (0.271mol) 氰尿酸氯和 125g 混合二甲苯, 保持温度于 8 ~ 10℃ 下, 向混合物中缓慢滴加 35.9g (0.278mol) 1,1,3,3-四甲基丁胺, 然后缓慢滴加 55.5g 20% 氢氧化钠水溶液, 同时使温度保持在 8 ~ 10℃ 下。反应完成后, 分离油和水相并除去水相, 制得 2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的二甲苯溶液。

(c) 聚氨基三嗪的制备

重复实施例 1 (c), 但是用实施例 3 (a) 和 (b) 中制得的浓缩物和 2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的二甲苯溶液分别代替实施例 1 中制得的相应物质, 并且加入氢氧化钠粉末的量由 28.4g (0.71mol) 改变成 27.2g (0.68mol), 制得 161.7g 固体树脂, 然后将其压碎。

加完二甲苯溶液时, 蒸除的二甲苯总量为 85g, 这意味着加料结束时混合物中二甲苯含量为 0.35 重量份 / 1 重量份浓缩物。

产率: 93%

数均分子量3700

$n = 5.5$ 。

实施例 4

(a) 中间体的制备

重复实施例 1 (a)，但是反应温度 (65°C) 和 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮的量 (94.6g, 0.609mol) 分别改变成 60°C 和 93.6g (0.603mol)，得到 119.4g 浓缩物。(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮对六亚甲基二胺的摩尔比率为 1.88/1)。如此制得的物质含有 94.6% N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 六亚甲基二胺和 4.8% N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 六亚甲基二胺。

(b) 二氯代三嗪的制备

重复实施例 1 (b)，制得 2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪。

(c) 聚氨基三嗪的制备

在高压釜中加入实施例 4 (a) 中制得的全部浓缩物和 56g 50% 氢氧化钠水溶液，并将内温升至 180°C 。然后在 4 小时内向混合物中滴加实施例 4 (b) 中制得的 2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的二甲苯溶液。滴加开始后，观察到了内温上升，一会儿后，也观察到了内压上升。溶液加毕后，将反应温度在 180°C 保持 5 小时。反应完成后，除去含有反应中生成的氯化钠的水相溶液。所得的二甲苯溶液过滤以除去副产物，并浓缩之。冷却所得产物得到 165.6g 固体树脂，然后将其压碎。

产率 92%

数均分子量4700

$n = 7.2$ 。

实施例 5

(a) 中间体的制备

在烧瓶中加入 92.2g (0.594mol) 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮和 37.3g (0.321mol) 六亚甲基二胺, 将混合物在 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 保持 1 小时后在 60°C 、30 毛的条件下进行 3 小时除水。将所得反应物和 0.55g 5% 铂/炭加入高压釜, 然后将混合物在 90°C 、5 atm 氢压下保持 4 小时。(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮对六亚甲基二胺的摩尔比率为 1.85/1)。反应完成后, 滤除催化剂, 得到 121.9g 反应产物。如此制得的物质含有 92.2% N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 六亚甲基二胺和 7.5% N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 六亚甲基二胺。

(c) 聚氨基三嗪的制备

重复实施例 4 (c), 但是用实施例 5 (a) 中制得的全部反应产物代替实施例 4 (a) 中制得的浓缩物, 制得 162.3g 固体树脂, 然后将其压碎。

产率 91%

数均分子量 4800

$n = 7.0$ 。

实施例 6

(a) 中间体的制备

重复实施例 5 (a), 但是 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮的量由 92.2g (0.594mol) 改变成 94.7g (0.610mol), 制得 121.0g 反应产物。(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮对六亚甲基二胺的摩尔比率为

1.9/1)。如此制得的物质含有95.1% N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4.5% N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺。

(b) 二氯代三嗪的制备

重复实施例1(b)，制得2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的二甲苯溶液。

(c) 聚氨基三嗪的制备

重复实施例1(c)，但是用实施例6(a)和(b)中制得的浓缩物和2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的二甲苯溶液分别代替实施例1中制备的相应物质，制得168.4g固体树脂，然后将其压碎。

二甲苯溶液加毕后，蒸除的二甲苯的总量为89g，这意味着，在加完时混合物中二甲苯含量为0.34重量份/1重量份浓缩物。

产率93%

数均分子量4700

$n = 7.2$ 。

实施例7

中间体的制备

重复实施例1(a)，但是反应温度(65℃)和2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮的量(94.6g, 0.609mol)分别改变成61℃和104.6g(0.674mol)，制得129.1g浓缩物。(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮对六亚甲基二胺的摩尔比率为2.1/1)。如此制得的物质含有97.6% N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和2.0% 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮，但未观察到N-(2,2,6,6-四甲基

— 4 — 哌啶基) 六亚甲基二胺。

(b) 二氯代三嗪的制备

重复实施例 1 (b)，但是氰尿酸氯、混合二甲苯、1,1,3,3-四甲基丁胺和 20% 氢氧化钠水溶液的量分别改变成 53.0g (0.287mol)、132g、38.0g (0.294mol) 和 58.8g，制得 2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的二甲苯溶液。

(c) 聚氨基三嗪的制备

重复实施例 1 (c)，但是用实施例 7 (a) 和 (b) 中制得的浓缩物和 2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的二甲苯溶液分别代替实施例 1 中制得的相应物质，并且氢氧化钠粉末的量 (28.4g, 0.71mol) 改变成 28.8g (0.72mol)，制得 175.9g 固体树脂，然后将其压碎。

二甲苯溶液加毕后，蒸除的二甲苯总量为 88g，这意味着，在加完时混合物中二甲苯含量为 0.34 重量份 / 1 重量份浓缩物。

产率 92%

数均分子量 7200

$n = 11.4$ 。

对照例 1

[聚氨基三嗪的染色程度]

按照下述测定条件，测量实施例 1 ~ 7 中制得的聚氨基三嗪类化合物溶液的透光率。

透光率越高，则该聚氨基三嗪就越是无色和透明的。

[测定条件]

(1) 样品的制备

实施例 1 ~ 7 中各自制得的 1.0g 聚氨基三嗪类化合物溶解在 10ml 甲苯中并用滤膜过滤。

(2) 测量所用的仪器 :

U-3400 型分光光度计 (Hitachi Co. Ltd. 制造)

测定波长 : 300 ~ 600nm

扫描速度 : 120nm / 分钟。

表 1

透光率 (%)

实施例号	350nm	400nm	450nm
1	38.06	73.01	89.24
2	68.57	89.15	95.52
3	62.75	86.70	95.46
4	26.90	78.76	91.90
5	66.24	88.72	94.58
6	53.91	89.79	98.23
7	16.10	55.65	83.86

对照例 2

使用线型低密度聚乙烯 (L-LDPE) , 干法混合如下所示的配合材料,

配合材料组成

未稳定化的L-LDPE	100 份
硬脂酸钙	0.1 份
* 1	0.1 份
* 2	0.08份
试验稳定剂* 3	0.1 份

* 1 : 3 - (3,5-二叔丁基 - 4 - 羟苯基) 丙酸正十八烷基酯

* 2 : 四 [(2,4-二叔丁基苯基) - 4,4' - 亚联苯基] 亚磷酸酯

* 3 : 实施例 6 或 10 中制得的。

用直径 30 mm 的单轴挤压机于 210℃ 下熔融揉合每一种干法混合的混合物并自 T 型模注射形成厚 $20 \pm 2 \mu m$ 的薄膜。将该薄膜冲压制得试验片。试验片置于日照老化试验机上并用下列条件下的光线辐照：光源：碳弧，黑板温度：83℃，每 120 分钟周期内用水喷雾时间为 18 分钟。当使用实施例 6 中制得的稳定剂时，花费了 600 小时才使试验片不能被伸长 50% 以上。当使用实施例 10 中制得的稳定剂时，花费了 610 小时才使试验片不能被伸长 50% 以上。结果表明，实施例 6 中制得的聚氨基三嗪（其中未精制的粗产物（A）用作二胺（II）），作为稳定剂具有足够的稳定效果，这种结果与实施例 10 中（其中使用精制的二胺（II））制得的聚氨基三嗪的稳定效果几乎相同。

实施例 8

在装有迪安-斯达克榻分水器的500ml四颈烧瓶中加入84.5g (0.214mol) N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和20.0g (0.5mol) 氢氧化钠粉末, 并将内温升至160℃。然后在4小时内向混合物中滴加在92g 沸点为138~141℃的混合二甲苯中含有55.4g (0.20mol) 2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的溶液。

滴加开始后, 观察到反应中生成的水的回流, 回流的水蒸除后一会儿, 二甲苯也开始回流。连续滴加片刻, 反应温度开始下降。为了维持反应温度在160℃ 或更高。蒸发掉一部分回流的二甲苯。溶液加完时, 蒸除的二甲苯总量为62g, 这意味着, 在加完时混合物中二甲苯含量为0.36重量份 / 1重量份二胺。溶液加完后, 反应温度在160℃ 保持5小时, 同时蒸除反应中生成的水。反应完成后, 向反应物中加入水以溶解反应中生成的氯化钠并除去之。过滤所得的二甲苯溶液, 除去副产物, 并浓缩之。冷却所得产物, 得到固体树脂, 然后将其压碎。

产率 94%

(此后, 产率均基于式(II)二胺的量计算)

数均分子量6500

$n = 10.2$ 。

实施例 9

重复实施例8中的相同操作过程, 但是反应温度变成170℃。

溶液加完后, 蒸除的二甲苯总量为67g, 这意味着在加完时混合物中的二甲苯含量是0.29重量份 / 1重量份二胺。

产率 94%

数均分子量 5700

$n = 8.9$ 。

实施例 10

重复实施例 8 中的相同操作过程，但是 N,N' -二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺的量变成 86.8g (0.22mol)。

产率 93%

数均分子量 4500

$n = 6.9$ 。

实施例 11

重复实施例 8 中的相同操作过程，但是 N,N' -二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺的量变成 82.9g (0.21mol)。

产率 95%

数均分子量 6900

$n = 10.9$ 。

实施例 12

重复实施例 8 中的相同操作过程，但是用 84.5g N -(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 N,N' -二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺的混合物(根据气相色谱法测得的面积分析，混合物中含有 12% N -(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺)代替 84.5g N,N' -二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺。

产率 90%

数均分子量 4400

$n = 6.7$ 。

实施例 13

重复实施例 8 中的相同操作过程，但是用在 92g 混合二甲苯中含有 47.0g (0.20mol) 2,4-二氯-6-吗啉代-1,3,5-三嗪的溶液代替在 92g 混合二甲苯中含有 55.4g (0.20mol) 2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的溶液。

产率 91%

数均分子量 2500

$n = 3.7$ 。

对照例 1

重复实施例 9 中的相同操作过程，但是用 110g 邻二氯苯代替二甲苯，并且不蒸除邻二氯苯（但仍进行水蒸除）。

产率 88%

数均分子量 5400

$n = 8.3$ 。

对照例 2

在 1 升四颈烧瓶中加入 84.5g (0.214mol) N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺，20.0g (0.5mol) 氢氧化钠粉末和在 300g 甲苯中含有 55.4g (0.20mol) 2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的溶液。然后提升内温至开始回流，并维持回流条件达 16 小时。反应完成后，过滤除去反应中生成的副产物和盐。用水洗涤，浓缩并冷却，制得固体树脂。然后将固体树脂压碎。

产率 72%

数均分子量2800

$n = 4.0$ 。

对照例 3

在用SUS 316L制成的500ml高压釜中加入86.8g (0.22mol) N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和37g 48%氢氧化钠水溶液，将内温上升至180℃。然后在4小时内向混合物中滴加在98g二甲苯中含有55.4g (0.20mol) 2,4-二氯-6-(1,1,3,3-四甲基丁基氨基)-1,3,5-三嗪的溶液。溶液加完后，将反应混合物在185℃保持5小时。然后，经相分离后，用水洗涤并过滤除去副产物，浓缩并冷却所得产物制得固化树脂。然后将固体树脂压碎。高压釜被严重腐蚀，以致于不能再用。

产率 89%

数均分子量4800

$n = 7.3$ 。