



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I492934 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：099126676

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl. : C07D209/52 (2006.01)

C07D491/048(2006.01)

C08K5/3417 (2006.01)

C08K5/3432 (2006.01)

C09K21/10 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/11

歐洲專利局

09167625.4

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：哈克 史帝芬 HAUCK, STEFAN (DE)；費雪 瓦特 FISCHER, WALTER (DE)；

史克寧 卡威 SCHONING, KAI-UWE (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW I268936

US 6713492B1

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 52 頁

(54)名稱

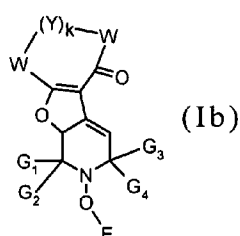
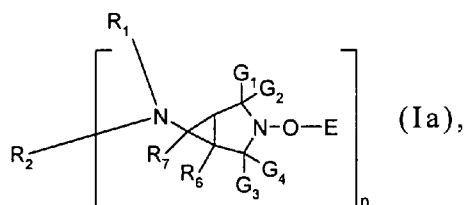
雙或三環位阻烷氧胺化物及其置備方法

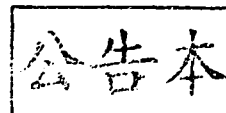
BI-OR TRICYCLIC STERICALLY HINDERED ALKOXYAMINES AND PROCESS FOR THEIR PREPARATION

(57)摘要

本發明係關於一種新穎的雙或三環位阻烷氧胺化物，其前體，其製備方法及其作為聚合物或塗料之光安定劑、作為阻燃劑、作為過氧化物取代品(流變改質劑)或碳基清除劑之用途。

The instant invention pertains to novel bi - or tricyclic sterically hindered alkoxyamines, their precursors, a process for their preparation and their use as light stabilizers for polymers or coatings, as flame retardants, as peroxide substitutes (rheology modifiers) or carbon radical scavengers.





發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99126676

※ 申請日： 99. 8. 10

※IPC 分類： ~~C07D~~, ~~C08K~~

一、發明名稱：(中文/英文)

雙或三環位阻烷氧胺化物及其置備方法

BI-OR TRICYCLIC STERICALLY HINDERED ALKOXYAMINES AND
PROCESS FOR THEIR PREPARATION

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種新穎的雙或三環位阻烷氧胺化物，其前體，其製備方法及其作為聚合物或塗料之光安定劑、作為阻燃劑、作為過氧化物取代品(流變改質劑)或碳基清除劑之用途。

三、英文發明摘要：

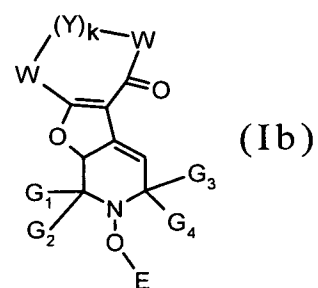
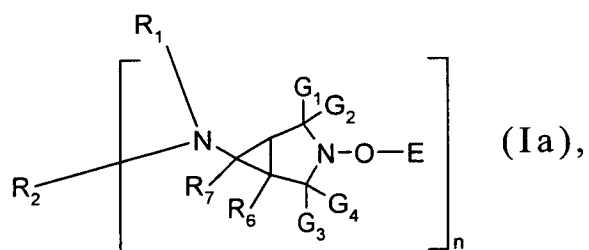
The instant invention pertains to novel bi - or tricyclic sterically hindered alkoxyamines, their precursors, a process for their preparation and their use as light stabilizers for polymers or coatings, as flame retardants, as peroxide substitutes (rheology modifiers) or carbon radical scavengers.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

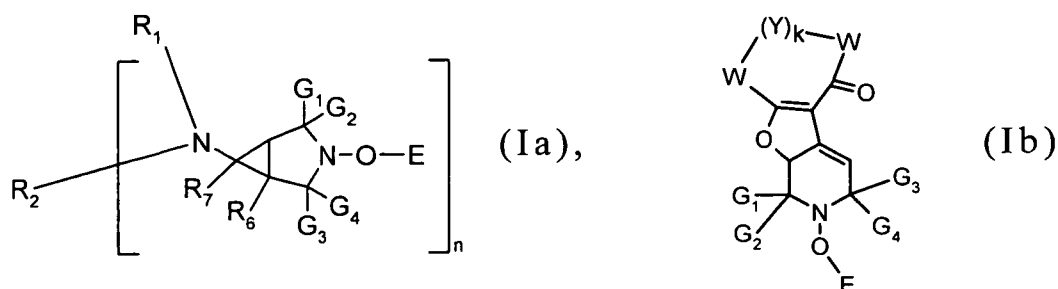
本發明係關於一種新穎的雙或三環位阻烷氧胺化物，其製備方法及其作為聚合物或塗料之光安定劑、作為阻燃劑、作為過氧化物取代品(流變改質劑)或碳基清除劑之用途。

【先前技術】

由各受阻胺光安定劑(HALS)製備以2,2,6,6-四甲基哌啶為主之N-烷氧胺化物(NOR)係一直接方法且通常涉及氧化步驟以形成相應的N-氧自由基及隨後利用烷基基團之偶合步驟。此方法中形成的NOR通常不包含除酯或1,3,5-三嗪胺以外的官能基，由於諸多其他官能基在此等方法中劣化。但是，帶有官能基之NOR特別令人感興趣，由於其等可具有令人感興趣的性質並設計新穎應用之方式。特別令人感興趣的係導致低分子量化合物中之官能化之高密度之變換。此專利申請案係關於新穎的NOR結構，其可藉由簡單及具成本效益的反應順序獲得。驚訝地發現當應用簡單的三步驟合成法時，4-氧代-NOR可轉變為雙環化合物。因此，當由此等基質製備烯胺隨後進行烯丙位鹵化作用並與親核試劑反應時，可獲得完全新穎的NOR。所製備的化合物可用作聚合物或塗料之(反應性)光安定劑，作為家用及個人護理中之光安定劑(內容物保護劑)，作為阻燃劑，作為過氧化物取代品(流變改質劑)或碳基清除劑。此外，可設想作為殺真菌劑、殺蟲劑及除蟲劑之應用。

【發明內容】

本發明之一態樣係式(Ia)或(Ib)化合物



其中 G_1 、 G_2 、 G_3 及 G_4 獨立地係 1 至 4 個碳原子之烷基，或 G_1 及 G_2 及 / 或 G_3 及 G_4 共同係四亞甲基或五亞甲基；

E 獨立地係直鏈或分支鏈 C_1 - C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2 - C_{18} 烯基、 C_3 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環烯基、苯基、萘基或 C_7 - C_{15} 苯烷基；或

該直鏈或分支鏈 C_1 - C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2 - C_{24} 烯基、 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環烯基、 C_3 - C_{20} 炔基可經一或多個以下基團取代：鹵基、 $-OH$ 、 $-OR_{122}$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_{122}$ 、 $-N(R_{122})_2$ 、 $-NHCOR_{122}$ 、 $-NR_{122}COR_{122}$ 、 $-OCOR_{122}$ 、 $-COR_{122}$ 、 $-SO_2R_{122}$ 、 $-SR_{122}$ 、 $-SOR_{122}$ 、 $-P(OR_{122})_3$ 、 $-P(O)(OR_{122})_2$ 、 $P(R_{122})_3$ ；或

該直鏈或分支鏈未經取代或經取代的 C_1 - C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈未經取代或經取代的 C_2 - C_{24} 烯基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環烯基或 C_2 - C_{18} 炔基亦可經一或多個 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-NR_{122}-$ 基團或其組合中斷；或

該苯基、萘基或 C_7 - C_{15} 苯烷基亦可經一或多個鹵基、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-NHR_{122}$ 、 $-N(R_{122})_2$ 、

-OH、-OR₁₂₂、-COR₁₂₂取代；其中R₁₂₂係氫、直鏈或分支鏈C₁-C₁₈烷基、直鏈或分支鏈C₂-C₁₈烯基、C₃-C₁₀環烷基、苯基、萘基或C₇-C₁₅苯烷基；

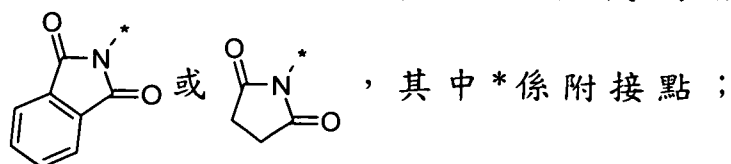
W係CH₂或CH₃；

若W係CH₃，則k係0；

若W係CH₂，則Y係直接鍵、CH₂或C(CH₃)₂；

R₆係氫或鹵基；

R₇係氫、OH、CN、鹵基、C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈烯基、苯基、C₁-C₁₈烷氧基、C₁-C₁₈烷硫基、NR₁₀R₁₁，其中R₁₀及R₁₁獨立地係C₁-C₁₂烷基或共同係C₃-C₁₂環烷基、嗎啉及經取代的嗎啉或哌嗪及經取代的哌嗪或其等形成基團



n係1或2

若n係1，則

R₁及R₂獨立地係直鏈或分支鏈C₁-C₂₄烷基、C₅-C₁₂環烷基、苯基、萘基或C₇-C₁₅苯烷基；或

R₁及R₂與其所附接之氮原子共同形成5至7員環，其可包含其他氮、硫或氧原子；且其可進一步經取代；

若n係2，則

R₁係直鏈或分支鏈C₁-C₂₄烷基、C₅-C₁₂環烷基、苯基、萘基或C₇-C₁₅苯烷基；

R₂係C₁-C₁₂伸烷基、C₁-C₁₂伸烯基、C₅-C₇伸環烷基或伸苯基；或

R_1 及 R_2 與其所附接之氮原子共同形成可經取代的哌嗪-二-基基團。

經取代的 5 至 7 員環 (特定言之哌嗪及嗎啉環) 係 (例如) N-(2-羥乙基)哌嗪; N-(2-胺乙基)哌嗪; 甲基哌嗪異構體; 二甲基哌嗪異構體; 哌嗪-2-羧酸; 2-苯基哌嗪; 2,3-二苯基哌嗪; 2-聯苯-4-基-哌嗪; 2-(萘-2-基)哌嗪或 2,6-二甲基嗎啉; 2,5-二甲基吡咯啉。

鹵素係氟、氯、溴及碘。

各種取代基中之烷基基團可係直鏈或分支鏈。含有 1 至 20 個碳原子之烷基之實例係甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、2-丁基、異丁基、第三丁基、戊基、2-戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、第三辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十六烷基及十八烷基。

C_3 - C_{12} 環烷基通常係環丙基、環戊基、甲基環戊基、二甲基環戊基、環己基、甲基環己基。

C_3 - C_{20} 烯基係 (例如) 包括其等異構體之丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、十二烯基。

C_7 - C_{12} 苯烷基係 (例如) 苄基、苯丙基、 α,α -二甲基苄基或 α -甲基苄基。

C_3 - C_{20} 炔基較佳係炔丙基。

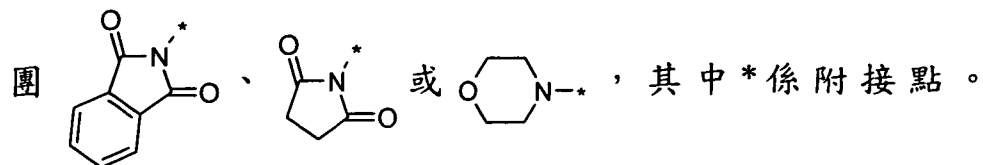
經 -OH 取代之烷基通常係 2-羥乙基、2-羥丙基或 2-羥丁基。

例如, E 係直鏈或分支鏈 C_1 - C_{12} 烷基, 該烷基可未經取

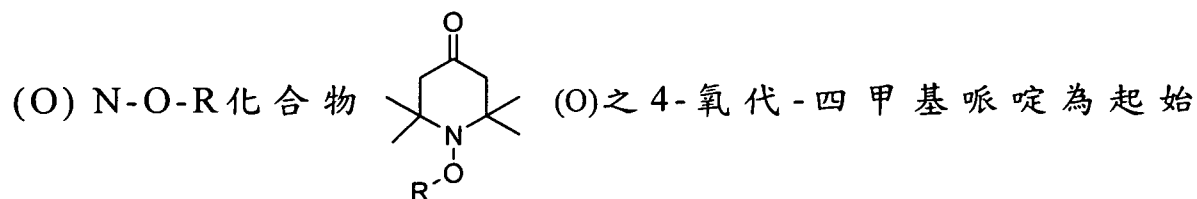
代或經1個OH基取代。

例如， G_1 、 G_2 、 G_3 及 G_4 係甲基。

R_7 較佳係氫、OH、CN、Cl、苯基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或基



以可氧化為氮氧化物基團並隨後反應生成相應的式

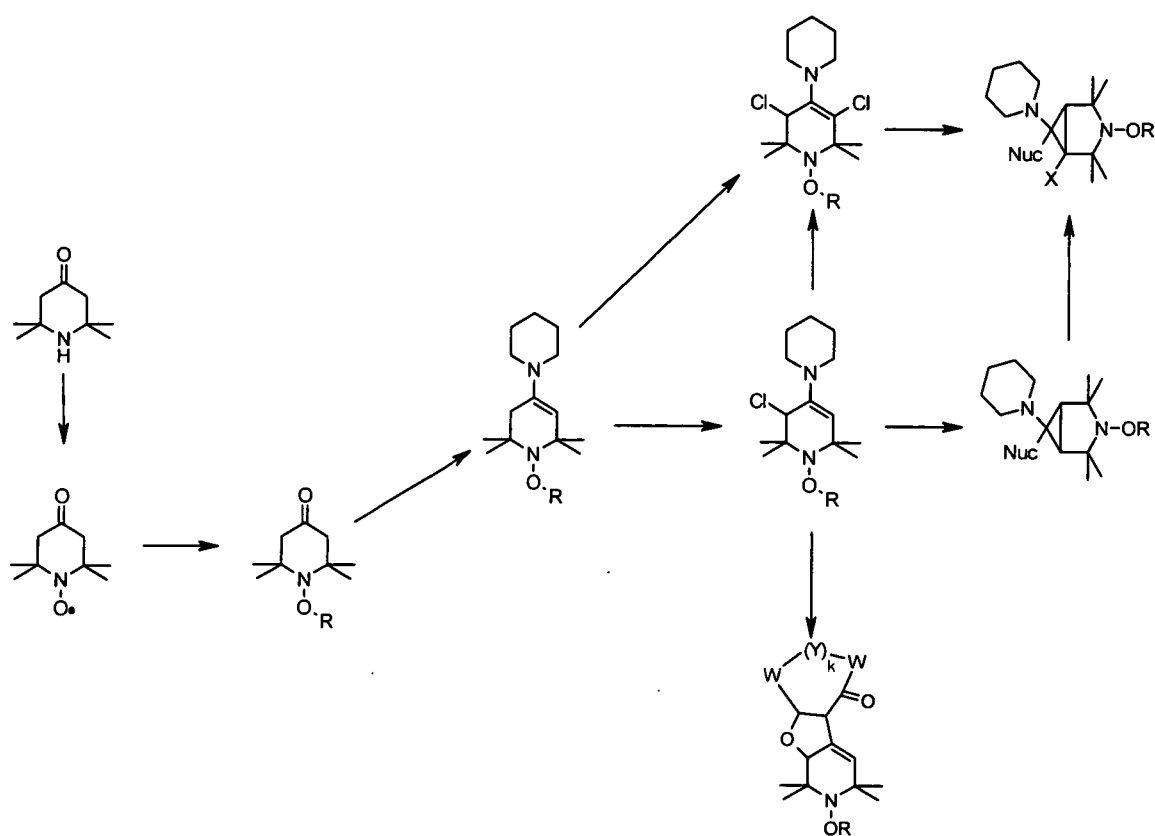


製備式(Ia)及(Ib)化合物。

N-O-R化合物之製法及用途係(例如)描述於美國專利第5,004,770號及美國專利第5,096,950號中。

以下反應圖解釋以式(O)化合物為起始之製備過程之各步驟。

反應圖 I



為清晰起見，反應圖闡明以4-氧代四甲基哌啶-1-烷氧胺為起始，使其與哌啶反應形成特定烯胺之個別反應。

通常以4-氧代-NOR及過量的所需二級胺為起始合成烯胺。該反應通常係在迪安-斯達克(Dean-Stark)條件下於含有或不含對甲苯磺酸作為觸媒之合適溶劑(諸如甲苯、正庚烷或正己烷)中進行。溫度係在60°C至140°C之間。或者，可使用其他酸催化劑，諸如Dowex-50、蒙脫石K 10及乙酸或路易士酸(諸如TiCl₄、(iPrO)₄Ti)。此外又或者，可應用脫水劑(諸如分子篩、硫酸鈉、氯化鈣、氧化鈣或硫酸鎂)。原則上烯胺之形成係已知，並(例如)描述於「Preparation of enamines」; Chem. Enamines (1994), 467-

521, Wiley; Chichester; UK。

藉由將N-氯代琥珀醯亞胺(NCS)或二甲基硫-N-氯代琥珀醯亞胺複合物於合適溶劑(例如，二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿或四氯化碳)中之溶液滴加至烯胺於同種溶劑中之溶液，在短時間內冷卻至 -78°C 及室溫之間之溫度來進行烯胺之氯化。對於合成氯烯胺而言，使用1:1至1.1之NCS對烯胺之莫耳比。對於合成雙鹵代烯胺而言，使用1:2.1至2.2之莫耳比。對於製備經不同取代的鹵代烯胺而言，需要兩步驟合成法。在各步驟中使用1:1.1之烯胺與鹵化劑之間之莫耳比。或者，可使用其他氯化劑，諸如氯氣、 SbCl_5 、硫醯氯、亞硫醯氯、N-氯化化合物、氯胺-T及氯化磷。

對於溴化作用而言，使用N-溴代琥珀醯亞胺或溴。

可使用二甲基琥珀醯亞胺硫酸氟銻或二甲基琥珀醯亞胺氯化銻來合成經銻鹽取代之烯胺(Angew. Chem., Int. Ed. Engl. (1979), 18, 800)。此等化合物可類似於鹵化化合物般地轉化。

此氯化類型係(例如)描述於J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1993); 1907中。

用於製備雙環位阻烷氧胺化物之反應條件取決於所附接之親核試劑而變化。通常溫度係在 -30°C 及 140°C 之間，最佳70至 80°C 。用於反應之溶劑係水、腈、二醇類、DMF、DMA、醇、THF、醚或該等溶劑之組合。最佳使用乙腈。用於反應之合適的鹼係碳酸鹽，最佳係 Cs_2CO_3 ，或有機

鹼，最佳係位阻鹼(如 1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)或二氮雜二環壬烷(DBN))。反應時間為1小時至3天之間。

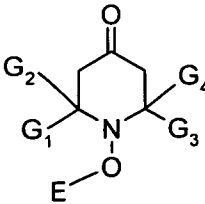
可以各別的氯烯胺起始來合成式(Ib)化合物。單氯烯胺及雙氯烯胺兩者皆適用於此反應。該反應之化學計量要求2倍過量之1,3-二酮化合物及2.5倍過量之合適的鹼。最佳使用 Cs_2CO_3 。反應係例如，在腈、二醇類、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMA)、醇類、四氫呋喃(THF)、醚類或該等溶劑之組合中進行。最佳使用乙腈。溫度係在室溫(RT)及 140°C 之間。最佳在70至 80°C 下進行轉化。反應時間係在數日內。

上述合成法係以各別的位阻烷氧胺化物為起始。但是，亦可能以各別的位阻胺(NH化合物)或硝醯基(NO_2 化合物)開始。然後氧化步驟及烷氧胺之形成係最終反應步驟。

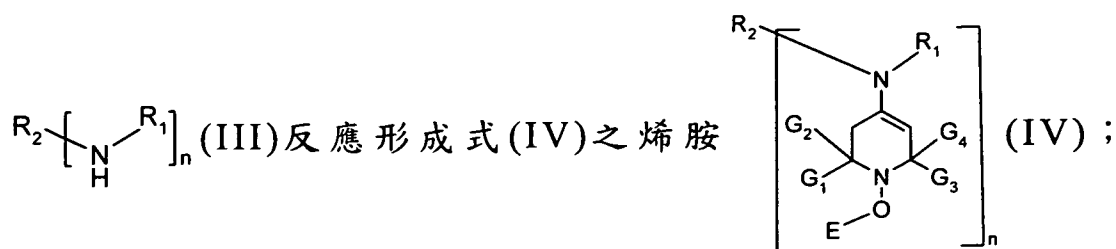
通常可以單鍋合成法結合氯化步驟及隨後的轉化為雙環結構。

本發明之一態樣係一種用於製備式 Ia 或 Ib 化合物之方法，其包含以下步驟：

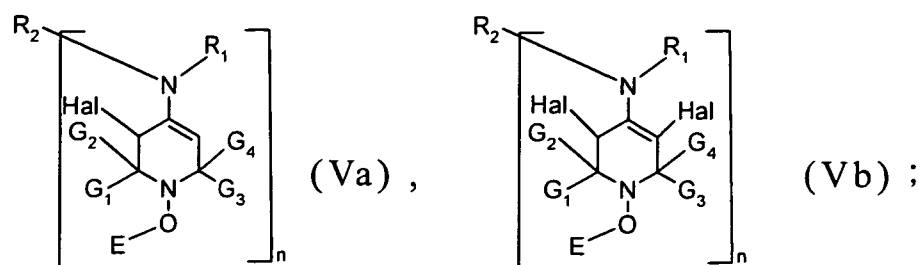
a) 使式(II)化合物



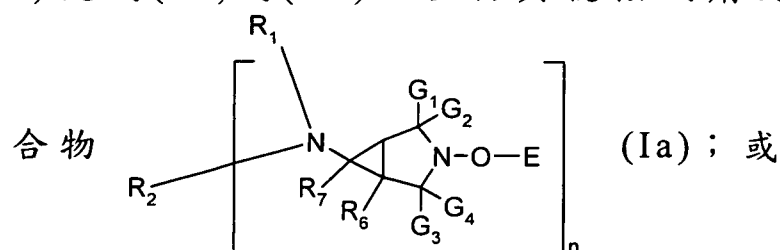
(II) 與式(III)之胺基化合物



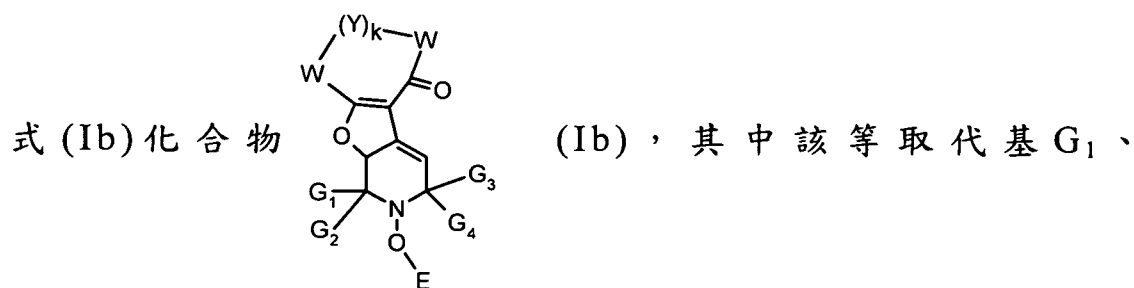
b) 鹵化式(IV)化合物以生成式(Va)或(Vb)化合物；



c) 使式(Va)或(Vb)化合物與親核試劑反應以生成式(Ia)化合物



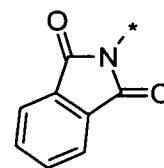
d) 使式(Va)化合物與式(VI)化合物 $\begin{array}{c} \text{W} \begin{array}{c} \text{(Y)}_k \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \end{array} \end{array} \end{array}$ (VI)反應以生成

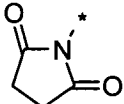


以上定義之意義。

典型的親核試劑係(例如)氫化物、氫氧化物、氰化物、鹵化物、 C_1 - C_{18} 烷基負碳離子、 C_1 - C_{18} 烯基負碳離子或乙烯基陰離子、苯基陰離子、 C_1 - C_{18} 烷醇鹽、 C_1 - C_{18} 烷基硫醇鹽、 $NR_{10}R_{11}$ 之醯胺(其中 R_{10} 及 R_{11} 獨立地係 C_1 - C_{12} 烷基或

共同係 C_3 - C_{12} 環烷基)、嗎啉及哌啶之醯胺或基團



或  之醯亞胺陰離子。

當解釋反應圖I時，反應條件及量係如上定義。

本發明另一態樣係一種組合物，其包含：

- (a) 受到熱、氧氣及光之不利作用之有機聚合物，及
- (b) 一或多種如以上定義之根據式(Ia)或(Ib)之化合物。

例如，組分(a)係熱塑性有機聚合物或塗層黏合劑。

合適的有機聚合物及黏合劑係如下所述：

1. 單烯烴及二烯烴之聚合物，例如，聚丙烯、聚異丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚乙烯基環己烷、聚異戊二烯或聚丁二烯，及環烯烴之聚合物，例如，環戊烯或降冰片烯，聚乙烯(其可視需要交聯)，例如，高密度聚乙烯(HDPE)、高密度及高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度及超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)及(ULDPE)。

聚烯烴，即先前段落中示例之單烯烴之聚合物，較佳聚乙烯及聚丙烯，可藉由不同的及特定言之藉由以下方法製備：

- a) 自由基聚合作用(通常在高壓及高溫下)。

b) 使用通常包含一或多於一種週期表之IVb、Vb、VIb或VIII族之金屬之觸媒之催化聚合作用。此等金屬通常具有一或多於一個配位基，通常係可經 π -或 σ -配位之氧化物、鹵化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、烯基及/或芳基。此等金屬複合物可呈游離形式或固定在基質上(通常在活性氯化鎂、氯化鈦(III)、氧化鋁或氧化矽上)。此等觸媒可溶於或不溶於聚合介質。可在聚合作用中使用觸媒本身或可使用其他活化劑，通常係烷基金屬、金屬氫化物、烷基金屬鹵化物、烷基金屬氧化物或烷基金屬氧烷，該等金屬係週期表之Ia、IIa及/或IIIa族之元素。可方便地利用其他酯、醚、胺或甲矽烷基醚基團改質活化劑。通常將此等觸媒系統稱為Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler (-Natta)、TNZ (DuPont)、茂金屬或單點觸媒(SSC)。

2. 1) 項下提及之聚合物之混合物，例如，聚丙烯與聚異丁烯之混合物，聚丙烯與聚乙烯之混合物(例如PP/HDPE、PP/LDPE)及不同類型的聚乙烯之混合物(例如LDPE/HDPE)。
3. 單烯烴及二烯烴與彼此或與其他乙烯基單體之共聚物，例如，乙烯/丙烯共聚物、線性低密度聚乙烯(LLDPE)及其與低密度聚乙烯(LDPE)之混合物、丙烯/丁-1-烯共聚物、丙烯/異丁烯共聚物、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、乙烯/乙烯基環己烷共聚物、乙烯/環烯烴共聚物(例如, 乙烯/降冰片烯, 如COC)、乙烯/1-烯烴共聚物(其中該1-烯烴係原位產生); 丙烯/丁二烯共聚物、異丁烯/異戊二烯共聚物、乙烯/乙烯基環己烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及其鹽(離聚物)及乙烯與丙烯及二烯(諸如己二烯、二環戊二烯或亞乙基-降冰片烯)之三元共聚物; 及該等共聚物相互及與以上1)中提及之聚合物之混合物, 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及交替或無規之聚伸烷基/一氧化碳共聚物及其與其他聚合物(例如聚醯胺)之混合物。

4. 包括其經氫化改質(例如增粘劑)之烴樹脂(例如C₅-C₉)及聚伸烷基及澱粉之混合物。

來自1)至4)之均聚物及共聚物可具有任意包括間規、等規、半等規或無規之立體結構; 其中無規聚合物為較佳。亦包括立體嵌段聚合物。

5. 聚苯乙烯、聚(對甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。
6. 源自以下化合物之芳香族均聚物及共聚物: 包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯之乙烯基芳香族單體; 所有乙烯基甲苯之異構體, 尤其係對乙烯基甲苯; 所有乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、乙烯基聯苯、乙烯基萘及乙烯基蔥

之異構體及其混合物。均聚物及共聚物可具有任意包括間規、等規、半等規或無規之立體結構；其中無規聚合物係較佳。亦包括立體嵌段聚合物。

6a. 包括上述乙烯基芳香族單體及選自乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、馬來酸酐、馬來醯亞胺、乙酸乙烯酯及氯乙烯或丙烯酸衍生物及其混合物之共單體之共聚物，例如，苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯(互聚物)、苯乙烯/甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯/馬來酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；高衝擊強度苯乙烯共聚物及另一聚合物之混合物，例如，聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物；及苯乙烯之嵌段共聚物，諸如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

6b. 源自6.)項下提及之聚合物之氫化作用之氫化芳香族聚合物，尤其係包括聚環己基乙烯(PCHE)，其係藉由氫化無規聚苯乙烯來製備，通常稱為聚乙烯基環己烷(PVCH)。

6c. 源自6a)項下提及之聚合物之氫化作用之氫化芳香族聚合物。

均聚物及共聚物可具有任意包括間規、等規、半等規或無規之立體結構；其中無規聚合物係較佳。亦包括

立體嵌段聚合物。

7. 乙烯基芳香族單體(諸如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯)之共聚物，例如，苯乙烯接枝在聚丁二烯、苯乙烯接枝在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物；苯乙烯及丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝在聚丁二烯；苯乙烯、丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯接枝在聚丁二烯；苯乙烯及馬來酸酐接枝在聚丁二烯；苯乙烯、丙烯腈及馬來酸酐或馬來醯亞胺接枝在聚丁二烯；苯乙烯及馬來醯亞胺接枝在聚丁二烯；苯乙烯及丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯接枝在聚丁二烯；苯乙烯及丙烯腈接枝在乙烯/丙烯/二烯三元共聚物；苯乙烯及丙烯腈接枝在聚丙烯酸烷酯或聚甲基丙烯酸烷酯；苯乙烯及丙烯腈接枝在丙烯酸酯/丁二烯共聚物，及其與6)項下列舉之共聚物之混合物，例如，稱為ABS、MBS、ASA或AES聚合物之共聚混合物。
8. 含有鹵素之聚合物，諸如聚氯丁二烯、氯化橡膠、異丁烯-異戊二烯之氯化及溴化共聚物(鹵丁基橡膠)、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯及氯化乙烯之共聚物、環氧氯丙烷均聚及共聚物，尤其係含有鹵素之乙烯基化合物之聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、及其共聚物，諸如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。
9. 源自 α,β -不飽和酸及其衍生物之聚合物，諸如聚丙烯

酸酯及聚甲基丙烯酸酯；經丙烯酸丁酯衝擊性改質之聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯醯胺及聚丙烯腈。

10. 9)項下提及之單體與彼此或與其他不飽和單體之共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷酯或丙烯腈/氯乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷酯/丁二烯三元共聚物。
11. 源自不飽和醇及胺或醯基衍生物或其縮醛之聚合物，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、聚馬來酸乙烯酯、聚乙烯縮丁醛、聚鄰苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基三聚氰胺；及其等與以上1)中提及之烯烴之共聚物。
12. 環醚之均聚物及共聚物，諸如聚烷二醇、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷或其與雙縮水甘油醚之共聚物。
13. 聚縮醛，諸如聚甲醛及包含環氧乙烷作為共單體之聚甲醛；經熱塑性聚胺基甲酸酯、丙烯酸酯或MBS改質之聚縮醛。
14. 聚苯氧化物及硫化物，及聚苯氧化物與苯乙烯聚合物或聚醯胺之混合物。
15. 一方面源自經羥基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯及另一方面源自脂肪族或芳香族聚異氰酸酯之聚胺基甲酸酯，及其前體。
16. 源自二胺及二羧酸及/或源自胺基羧酸或相應內醯胺之聚醯胺及共聚醯胺，例如，聚醯胺4、聚醯胺6、聚醯

胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚醯胺 11、聚醯胺 12、以間二甲苯二胺及己二酸起始之芳香族聚醯胺；由六亞甲基二胺及間苯二甲酸或/及對苯二甲酸及含有或不含彈性體作為改質劑而製備之聚醯胺，例如，聚-2,4,4-三甲基六亞甲基對苯二甲醯胺或聚-間伸苯基間苯二甲醯胺；及上述聚醯胺與聚烯烴、烯烴共聚物、離聚物或經化學結合或接枝的彈性體之嵌段共聚物；或與聚醚，(例如)與聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亞甲基二醇之嵌段共聚物；及經EPDM或ABS改質之聚醯胺或共聚醯胺；及於加工期間縮合之聚醯胺(RIM聚醯胺系統)。

17. 聚脲、聚醯亞胺、聚醯胺-醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚酯醯亞胺、聚乙內醯脲及聚苯并咪唑。
18. 源自二羧酸及二醇及/或源自羥基羧酸或相應內酯或交酯之聚酯，例如，聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚-1,4-二羥甲基環己烷對苯二甲酸酯、聚萘二甲酸烷二酯及多羥基苯甲酸酯，及源自羥基封端之聚醚及經聚碳酸酯或MBS改質之聚酯之共聚醚酯。共聚酯可包含，例如(但不限於)聚琥珀酸/對苯二甲酸丁二酯、聚己二酸/對苯二甲酸丁二酯、聚己二酸/對苯二甲酸四亞甲基二酯、聚琥珀酸/己二酸丁二酯、聚琥珀酸/碳酸丁二酯、聚-3-羥基丁酸酯/辛酸酯共聚物、聚-3-羥基丁酸酯/己酸酯/癸酸酯三元共聚物。此外，脂肪族聚酯可包含，例如(但不限於)：聚(羥基烷

酸酯)類，特定言之，聚(丙內酯)、聚(丁內酯)、聚(特戊內酯)、聚(戊內酯)及聚(己內酯)、聚琥珀酸乙二酯、聚琥珀酸丙二酯、聚琥珀酸丁二酯、聚琥珀酸己二酯、聚己二酸乙二酯、聚己二酸丙二酯、聚己二酸丁二酯、聚己二酸己二酯、聚草酸乙二酯、聚草酸丙二酯、聚草酸丁二酯、聚草酸己二酯、聚癸二酸乙二酯、聚癸二酸丙二酯、聚癸二酸丁二酯及聚乳酸(PLA)及相應的經聚碳酸酯或MBS改質之聚酯。術語「聚乳酸(PLA)」較佳意指聚-L-丙交酯之均聚物及其與其他聚合物之任意摻合物或合金；乳酸或丙交酯與其他單體諸如羥基羧酸(例如，羥基乙酸、3-羥基-丁酸、4-羥基-丁酸、4-羥基-戊酸、5-羥基-戊酸、6-羥基-己酸及其環狀形式)之共聚物；術語「乳酸」或「丙交酯」包括L-乳酸、D-乳酸、其混合物及二聚物(即L-丙交酯、D-丙交酯、內消旋丙交酯及其任意混合物)。

19. 聚碳酸酯及聚酯碳酸酯。
20. 聚酮。
21. 聚砜、聚醚砜及聚醚酮。
22. 一方面源自醛及另一方面源自苯酚、尿素及三聚氰胺之交聯聚合物，諸如苯酚/甲醛樹脂、尿素/甲醛樹脂及三聚氰胺/甲醛樹脂。
23. 乾燥及非乾燥醇酸樹脂。
24. 源自飽和及不飽和二羧酸與多元醇及乙烯基化合物作為交聯劑，及含有鹵素之低可燃性之改質劑之不飽和

聚酯樹脂。

25. 源自經取代的丙烯酸酯之可交聯丙烯酸系樹脂，例如，環氧丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。
26. 與三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、異氰酸酯、異氰尿酸酯、聚異氰酸酯或環氧樹脂交聯之醇酸樹脂、聚酯樹脂及丙烯酸酯樹脂。
27. 源自脂肪族、環脂族、雜環或芳香族縮水甘油基化合物之交聯環氧樹脂，例如，雙酚A及雙酚F之二縮水甘油醚產物，其係在含有或不含加速劑之情況下與習知的硬化劑(諸如酸酐或胺)交聯。
28. 天然聚合物，諸如纖維素、橡膠、明膠及其經化學改質的同源衍生物，例如乙酸纖維素、丙酸纖維素及丁酸纖維素、或纖維素醚(諸如甲基纖維素)；及松香及其衍生物。
29. 上述聚合物之摻合物(聚摻合物)，例如，PP/EPDM、聚醯胺/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/熱塑性PUR、PC/熱塑性PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6及共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS或PBT/PET/PC。

特別佳係聚烯烴及聚苯乙烯。

在一實施例中，該組合物包含另一選自以下之組分：溶

劑、顏料、染料、塑化劑、抗氧化劑、觸變劑、流平助劑、其他光安定劑、金屬鈍化劑、金屬氧化物、有機磷化合物、脛胺、UV吸收劑、位阻胺及其混合物。

此等其他組分之實例列示如下：

1. 抗氧化劑

- 1.1. 烷基化單酚
- 1.2. 烷硫基甲基酚
- 1.3. 氫醌及烷基化氫醌
- 1.4. 生育酚
- 1.5. 羥基化硫二苯基醚
- 1.6. 亞烷基雙酚
- 1.7. O-、N-及S-苄基化合物
- 1.8. 羥基苄基化丙二酸酯
- 1.9. 芳香族羥基苄基化合物
- 1.10. 三嗪化合物
- 1.11. 苄基膦酸酯
- 1.12. 醯基胺基苯酚
- 1.13. β -(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸與一元醇或多元醇之酯
- 1.14. β -(5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸與一元醇或多元醇之酯
- 1.15. β -(3,5-二環己基-4-羥基苯基)丙酸與一元醇或多元醇之酯
- 1.16. 3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基乙酸與一元醇或多

元醇之酯

- 1.17. β -(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸之醯胺
- 1.18. 抗壞血酸(維生素C)
- 1.19. 胺系抗氧化劑
2. UV吸收劑及光安定劑
 - 2.1. 2-(2'-羥基苯基)苯并三唑
 - 2.2. 2-羥基二苯甲酮
 - 2.3. 經取代及未經取代之苯甲酸之酯
 - 2.4. 丙烯酸酯
 - 2.5. 鎳化合物
 - 2.6. 其他位阻胺
 - 2.7. 草醯胺
 - 2.8. 2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三嗪
3. 金屬減活化劑
4. 亞磷酸酯及膦酸酯
5. 羥胺
6. 硝酮
7. 硫代增效劑
8. 過氧化物清除劑
9. 聚醯胺安定劑
10. 鹼性共安定劑
11. 成核劑
12. 填充劑及增強劑
13. 其他添加劑，例如增塑劑、潤滑劑、乳化劑、顏料、

流變性添加劑、觸媒、流動調節劑、螢光增白劑、防火劑、抗靜電劑及發泡劑。

14. 苯并呋喃酮及吡啶酮

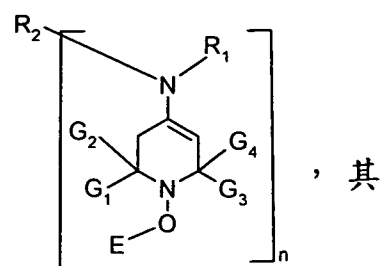
以上各組之實例係進一步詳細描述於US 6,878,761中。

本發明之安定劑可在成型物件製備之前之任意合適階段藉由習知的技術容易地併入有機聚合物中。例如，可將安定劑與呈乾燥粉末形式之聚合物混合，或可將安定劑之懸浮液或乳劑與聚合物之溶液、懸浮液或乳劑混合。所產生的本發明之安定組合物亦可視需要包含基於聚合物之重量計，約0.01至約5重量%，較佳約0.025至約2重量%，及特別約0.1至約1重量%之各種習知添加劑，諸如以上列舉之材料或其混合物。

本發明之又其他態樣係用於安定有機聚合材料防止被光、氧氣及/或熱損壞之方法，其包含將至少一種如以上描述之式(Ia)或(Ib)化合物添加至或應用於該材料；及如以上描述之式(Ia)或(Ib)化合物用於安定有機聚合物防止被光、氧氣及/或熱損壞或作為阻燃劑之用途。

式(IV)、(Va)及(Vb)之化合物係用於式(Ia)及(Ib)之化合物之中間產物，但是，其等自身亦適用作為聚合物之安定劑，且因此亦係本發明之態樣。

本發明之目的亦係一種式(IV)化合物

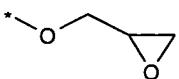


中 G_1 、 G_2 、 G_3 及 G_4 獨立地係 1 至 4 個碳原子之烷基或 G_1 及 G_2 及 / 或 G_3 及 G_4 共同係四亞甲基或五亞甲基；

E 獨立地係氫、直鏈或分支鏈 C_1 - C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環烯基、苯基、萘基或 C_7 - C_{15} 苯基烷基；或

該直鏈或分支鏈 C_1 - C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2 - C_{24} 烯基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環烯基、 C_2 - C_{18} 炔基可經一或多個以下基團取代：鹵基、 $-OH$ 、 $-OR_{122}$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_{122}$ 、 $-N(R_{122})_2$ 、 $-NHCOR_{122}$ 、 $-NR_{122}COR_{122}$ 、 $-OCOR_{122}$ 、 $-COR_{122}$ 、 $-SO_2R_{122}$ 、 $-SR_{122}$ 、 $-SOR_{122}$ 、 $-P(OR_{122})_3$ 、 $-P(O)(OR_{122})_2$ 、 $P(R_{122})_3$ ；或

該直鏈或分支鏈之未經取代或經取代的 C_1 - C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈之未經取代或經取代的 C_2 - C_{24} 烯基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環烯基或 C_2 - C_{18} 炔基亦可經一或多個 $-O$ -、 $-NH$ - 或 $-NR_{122}$ -基團或其組合中斷；或

該苯基、萘基或 C_7 - C_{15} 苯烷基亦可經一或多個鹵基、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-NHR_{122}$ 、 $-N(R_{122})_2$ 、 $-OH$ 、 $-OR_{122}$ 、 $-COR_{122}$ 取代；其中 R_{122} 係氫、直鏈或分支鏈 C_1 - C_{18} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2 - C_{18} 烯基、 C_5 - C_{10} 環烷基、苯基、萘基或 C_7 - C_{15} 苯烷基；

n 係 1 或 2

若 n 係 1，則

R_1 及 R_2 獨立地係氫、直鏈或分支鏈 C_1 - C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環

烯基、苯基、萘基或 C_7-C_{15} 苄基；或

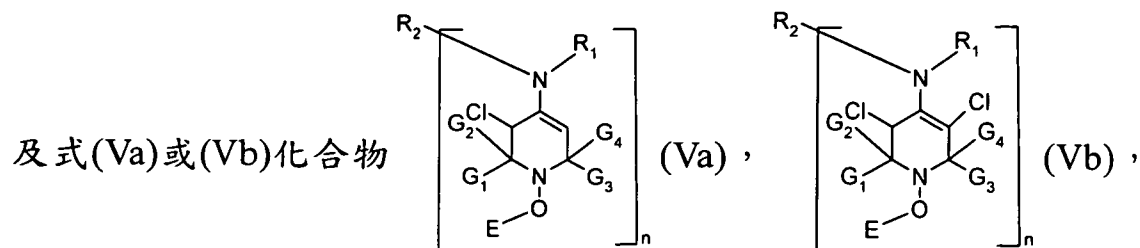
R_1 及 R_2 與其所附接之氮原子共同形成 5 至 7 員環，其可包含其他氮或氧原子；

若 n 係 2，則

R_1 係氫、直鏈或分支鏈 C_1-C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_5-C_{12} 環烯基、苯基、萘基或 C_7-C_{15} 苄基；

R_2 係 C_1-C_{12} 伸烷基、 C_1-C_{12} 伸烯基、 C_5-C_7 伸環烷基或伸苯基；或

R_1 及 R_2 與其所附接之氮原子共同形成哌嗪-二-基基團；



其中該等取代基係如以上定義。

以上所給之定義及偏好同樣適用於本發明所有態樣。

【實施方式】

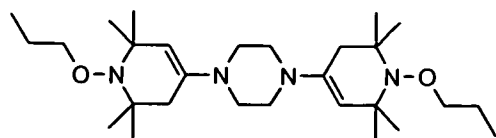
以下實例闡述本發明。

製備實例

A) 烯胺：

實例 1

合成化合物 2 之步驟



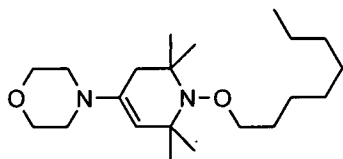
將 50 g(0.234 mol)4-氧代-NOR及 10.1 g(0.117 mol)哌嗪溶於 300 ml 甲苯中並加熱至回流 6 小時。藉由迪安-斯達克裝置移除水。移除溶劑後，獲得棕色油狀物。利用甲醇處理油狀物沉澱出白色晶體，將其利用甲醇清洗並在減壓下乾燥。獲得 36.11 g(0.076 mol; 65%)呈純白色晶體之哌嗪雙烯胺。

$[M+H^+]=477$ 。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta=4.35$ (s, 2H); 3.76 (t, $J=7.0$ Hz, 4H); 2.77 (m, 8H); 2.32 (AB系統, 2H); 1.85 (AB系統, 2H); 1.57 (m, 4H); 1.24 (s, 18H); 1.14 (s, 6H); 0.95 (t, $J=7.0$ Hz, 6H)。

實例 2

合成 5 之步驟



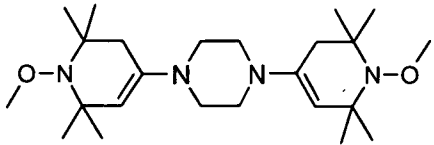
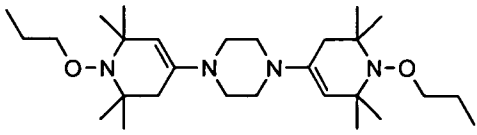
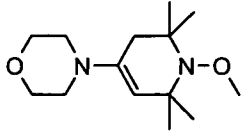
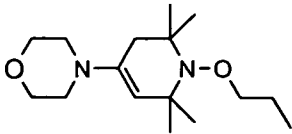
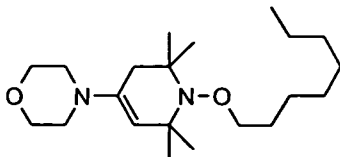
將 6.6 g(21.65 mmol)4-氧代-NOR及 1.9 g(21.65 mmol)嗎啉溶於 40 ml 甲苯中。加入 0.08 g(0.43 mmol)對甲苯磺酸單水合物並加熱該混合物至回流歷時 48 小時。藉由迪安-斯達克裝置移除水。反應結束後，冷卻該混合物至室溫並利用 50 ml 水清洗。分離有機相，利用 Na_2SO_4 乾燥，過濾並在真空中移除溶劑。獲得 6.79 g(19.27 mmol; 89%)呈黃色黏性油狀物之 NOR-烯胺。

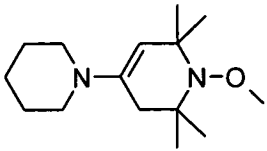
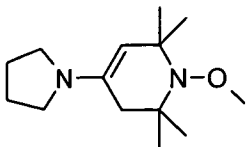
[M+H⁺]=353。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=4.36 (s, 1H); 3.76 (m, 6H); 2.75 (m, 4H); 2.31 (AB系統，1H); 1.86 (AB系統，1H); 1.55 (m, 2H); 1.42-1.20 (多個 m & s, 19 H); 1.15 (br s, 3H); 0.90 (t, J=7.0 Hz, 3H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=140.0; 109.6; 77.1; 66.8; 59.9; 58.5; 53.3; 48.5; 41.6; 33.5; 31.8; 30.6; 29.6; 29.2; 28.8; 24.1; 26.5; 22.6; 21.1; 14.1。

表 1：其他實例：

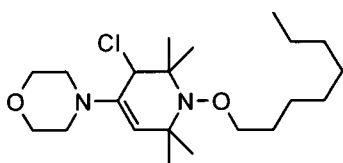
烯胺	M [g/mol]	產率 [%]	MS-峰 [M+H ⁺]	化合物編號
	420.64	58	421	1
	476.75	65	477	2
	254.38	86	255	3
	282.43	88	283	4
	252.57	89	353	5

烯胺	M [g/mol]	產率 [%]	MS-峰 [M+H ⁺]	化合物編號
	252.40	90	253	6
	238.38	85	239	7

B) 鹵化烯胺：

實例 3

合成化合物 13 之步驟



將 4 g (10.21 mmol) 4-嗎啉-NOR 溶於 20 ml 二氯甲烷並在保護性氣體氛圍下冷卻至 -70°C。然後在 1 小時內逐滴加入 1.4 g (10.21 mmol) 溶於 80 ml 二氯甲烷中之 N-氯代琥珀醯亞胺。加熱該混合物至 -30°C 並另外攪拌 4 小時。然後，利用 30 ml 飽和的 Na₂CO₃ 溶液及 100 ml 水清洗該反應混合物。分離有機層，利用 Na₂SO₄ 乾燥，過濾並在真空中移除溶劑。獲得 3.5 g (9.04 mmol; 89%) 呈黃色油狀物之嗎啉基-氯烯胺 NOR。

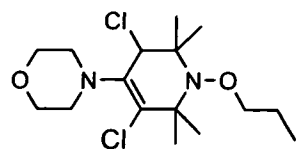
[M+H⁺]=387。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=4.37 (s, 1H); 4.00 (s, 1H); 3.74 (m, 2H); 3.68 (m, 4H); 2.78 (m, 4H); 1.46 (m, 2H);

1.37-1.10 (多個 m+s, 22H); 0.81 (t, J=7.0 Hz, 3H)。

實例 4

合成化合物 16 之步驟



將 2.13 g(6.72 mmol)4-嗎啉基-NOR 溶於 20 ml 二氯甲烷中並在保護性氣體氛圍下冷卻至 -70°C 。然後在 1 小時內逐滴加入 0.898 g(6.72 mmol) 溶於 30 ml 二氯甲烷中之 N-氯代琥珀醯亞胺。加熱該混合物至 -30°C 並另外攪拌 4 小時。然後利用 30 ml 飽和的 Na_2CO_3 溶液及 100 ml 水清洗該反應混合物。分離有機層，利用 Na_2SO_4 乾燥，過濾並在真空中移除溶劑。獲得 2.0 g(5.69 mmol; 85%) 呈淺黃色油狀物之嗎啉基-雙氯烯胺 NOR。

$[\text{M}+\text{H}^+]=351$ 。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta=4.23$ (s, 1H); 3.72 (m, 2H); 3.68 (m, 4H); 3.06 (m, 2H); 2.78 (m, 2H); 1.50 (m, 2H); 1.35 (s, 3H); 1.32 (s, 6H); 1.12 (s, 3H); 0.87 (t, J=7.5 Hz, 3H)。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta=137.9$; 129.4; 79.0; 67.3; 65.1; 64.4; 62.0; 49.7; 30.9; 27.5; 21.9; 21.3; 20.6; 10.9。

實例 5

合成化合物 9 之步驟

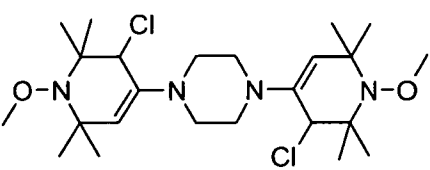
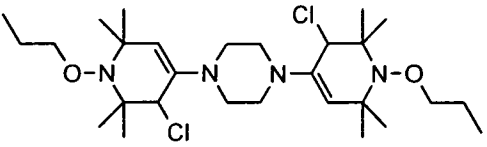
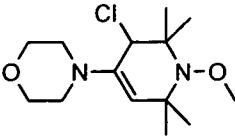
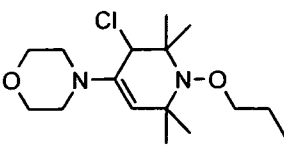
將 2.4 g(5.03 mmol) 哌嗪雙烯胺溶於 70 ml 二氯甲烷中並

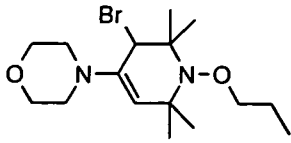
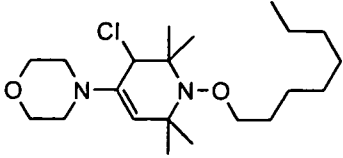
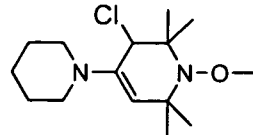
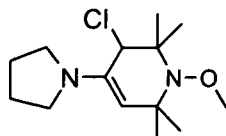
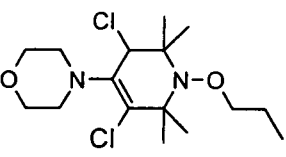
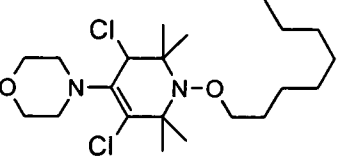
在保護性氣體氛圍下冷卻至-70℃。然後在1小時內逐滴加入1.3 g(10.06 mmol)溶於30 ml二氯甲烷中之N-氯代琥珀醯亞胺。加熱該混合物至-30℃並另外攪拌2小時。然後，利用30 ml飽和的Na₂CO₃溶液及100 ml水清洗該反應混合物。分離有機層，利用Na₂SO₄乾燥，過濾並在真空中移除溶劑。獲得2.7 g(4.98 mmol)呈純白色粉末之雙氯雙烯胺NOR。

[M+H⁺]=546。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=4.48 (s, 2H); 4.11 (s, 2H); 3.80 (t, J=6.6 Hz, 4H); 2.94 (ps, 8H); 1.58 (m, 4H); 1.42 (s, 6H); 1.32 (s, 6H); 1.25 (s, 6H); 1.21 (2, 6H); 0.96 (t, J=7.3 Hz, 6H)。

表 2：其他實例

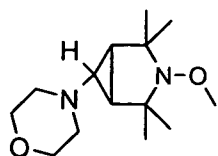
氯烯胺	M [g/mol]	產量 [%]	MS-峰 [M+H ⁺]	化合物編號
	489.53	98	489	8
	545.64	99	545	9
	288.82	63	289	10
	316.87	44	317	11

氯烯胺	M [g/mol]	產量 [%]	MS-峰 [M+H ⁺]	化合物編號
	361.33	20	362	12
	387.01	89	387	13
	286.85	20	287	14
	272.82	55	273	15
	351.32	85	351	16
	421.46	47	421	17

C) 雙環位阻烷氧胺化物

實例 7

合成化合物 18 之步驟



將 0.2 g(0.69 mmol)嗎啉基氯烯胺 NOR 溶於 20 ml 乙腈

中。加入 0.26 g (6.29 mmol) NaBH_4 。在 50°C 下攪拌該混合物 4 天。然後利用 10 ml 水處理混合物並利用 50 ml 二氯甲烷萃取。分離有機層，利用 Na_2SO_4 乾燥，過濾並在真空中移除溶劑。獲得 0.171 g (0.67 mmol; 97%) 無色油狀物，其在室溫下凝固以獲得白色粉末。

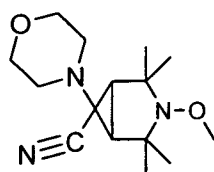
$[\text{M}+\text{H}^+]=255$ 。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta=3.71$ (m, 4H); 3.59 (s, 3H); 2.59 (m, 4H); 1.52 (t, $J=7.3$ Hz, 1H); 1.28 (s, 6H); 1.24 (s, 6H); 1.17 (d, $J=7.3$ Hz, 2H)。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta=66.8$; 64.8; 63.7; 56.1; 51.3; 29.3; 28.1; 24.8。

實例 8

合成化合物 19 之步驟



將 1.8 g (6.312 mmol) 嗎啉基氯烯胺 NOR 溶於 20 ml 乙腈中。加入溶於 2 ml 水中之 0.4 g (1.262 mmol) 十六烷基三甲基氯化銨及 0.45 g (9.468 mmol) NaCN 。加熱該混合物至 70°C 歷時 3 小時。然後冷卻該混合物至室溫，利用 10 ml 飽和的 Na_2CO_3 溶液清洗並利用 20 ml 乙酸乙酯萃取。利用 40 ml 水清洗結合的有機相，分離，利用 Na_2SO_4 乾燥並過濾。在真空中移除溶劑後，獲得 1.7 g (6.08 mmol; 97%) 淺黃色

粉末。

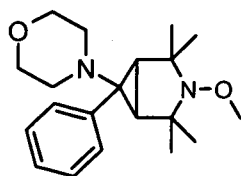
$[M+H^+]=280$ 。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta=3.75$ (br s, 4H); 3.57 (s, 3H); 2.79 (br s, 4H); 1.80 (s, 2H); 1.31 (s, 6H); 1.29 (s, 6H)。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta=117.8$; 66.4; 64.9; 64.4; 53.5; 47.2; 37.4; 27.5; 24.2。

實例 9

合成化合物 36 之步驟



在保護性氣體氛圍下將 0.2 g (0.692 mmol) 嗎啉基氯烯胺 NOR 溶於 20 ml 乙醚中並冷卻至 -50°C 。然後在 30 分鐘內逐滴加入 1.1 ml 之 1.9 M 苯基鋰於二丁基醚之溶液。加熱該混合物至室溫過夜並藉由添加 20 ml 水驟冷反應混合物。分離有機層，利用 20 ml 飽和的 Na_2CO_3 溶液、10 ml 水清洗並利用 Na_2SO_4 乾燥。濃縮溶液至 5 ml 並利用 2:1 己烷/乙酸乙酯在矽膠上層析以獲得 0.069 g (0.207 mmol; 30%) 呈白色固體之產物。

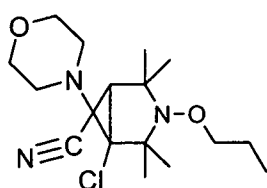
$[M+H^+]=331$ 。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta=7.29$ (m, 2H); 7.21 (m, 1H); 7.14 (m, 2H); 3.68 (m, 4H); 3.64 (s, 3H); 2.92 (m, 2H); 2.11 (m, 2H); 1.57 (s, 2H); 1.52 (s, 3H); 1.44 (br s, 9H)。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ =134.8; 130.3; 128.2; 127.5; 67.0; 64.9; 64.2; 53.2; 37.7; 29.7。

實例 10

以化合物 24 起始合成化合物 37 之步驟



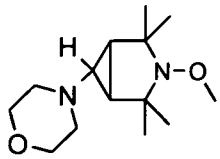
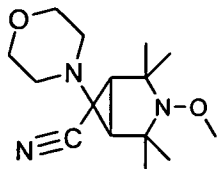
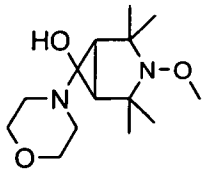
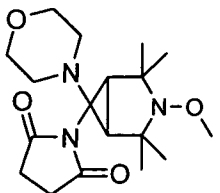
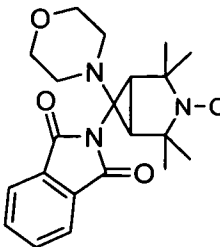
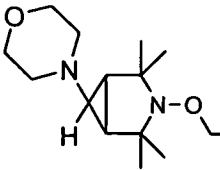
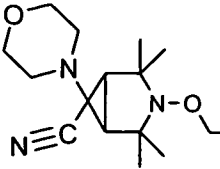
將 0.500 g (1.63 mmol) 24 溶於 70 ml 二氯甲烷中並在保護性氣體氛圍下冷卻至 -70°C 。然後在 1 小時內逐滴加入 0.238 g (1.78 mmol) 溶於 30 ml 二氯甲烷中之 N-氯代琥珀醯亞胺。加熱該混合物至 -30°C 並另外攪拌 2 小時。然後，利用 30 ml 飽和的 Na_2CO_3 溶液及 100 ml 水清洗反應混合物。分離有機層，利用 Na_2SO_4 乾燥，過濾並在真空中移除溶劑。獲得 0.474 g (1.38 mmol; 85%) 呈白色粉末之 37。

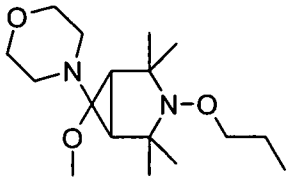
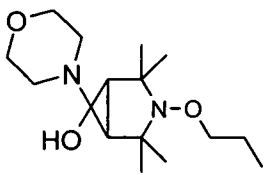
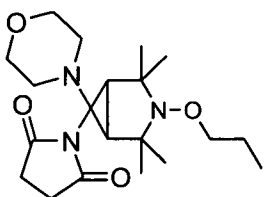
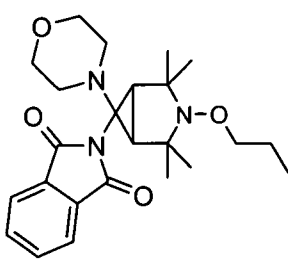
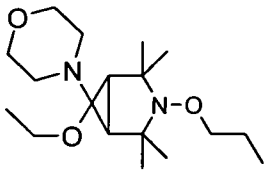
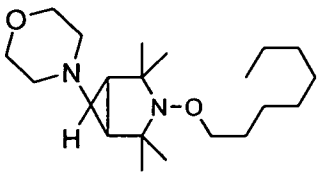
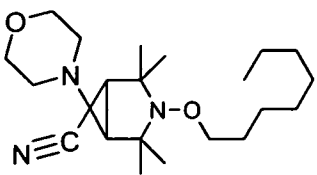
$[\text{M}+\text{H}^+]=342$ 。

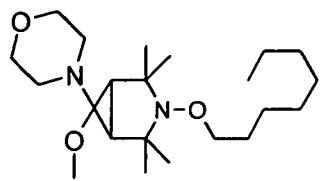
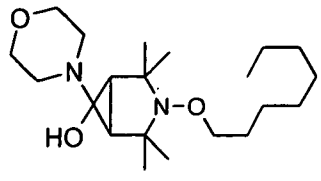
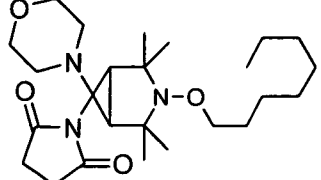
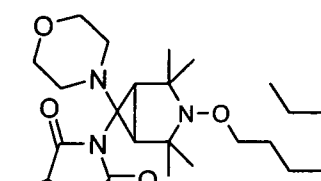
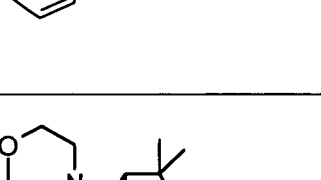
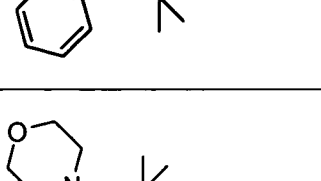
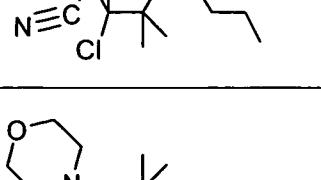
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ =3.77 (m, 2H); 3.61 (m, 4H); 2.74 (m, 4H); 1.56 (s, 1H); 1.48 (m, 2H); 1.36 (s, 3H); 1.28 (s, 3 H); 1.26 (s, 3H); 1.21 (s, 3H); 0.88 (t, $J=7.5$ Hz, 3H)。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ =114.8; 78.8; 66.6; 66.3; 64.3; 55.0; 53.4; 49.7; 46.3; 27.4; 24.2; 24.9; 23.6; 22.2; 11.0。

表 3：其他實例

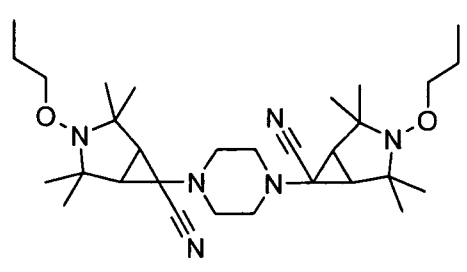
結構	M [g/mol]	產率 [%]	MS-峰 [M+H ⁺]	化合物編號
	254.38	97	255	18
	279.39	97	280	19
	270.37	70	271	20
	351.45	83	352	21
	399.49	27	400	22
	282.43	88	283	23
	307.44	88	308	24

結構	M [g/mol]	產率 [%]	MS-峰 [M+H ⁺]	化合物 編號
	312.46	65	313	25
	298.43	74	299	26
	379.50	57	380	27
	427.55	27	428	28
	326.48	68	327	29
	352.57	88	353	30
	377.58	77	378	31

結構	M [g/mol]	產率 [%]	MS-峰 [M+H ⁺]	化合物編號
	382.59	86	383	32
	368.56	84	369	33
	449.64	52	450	34
	497.68	58	498	35
	330.47	30	331	36
	341.88	85	342	37
	412.02	75	412	38

實例 11

合成化合物 42 之步驟



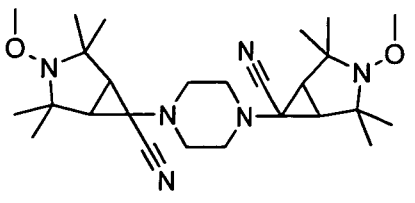
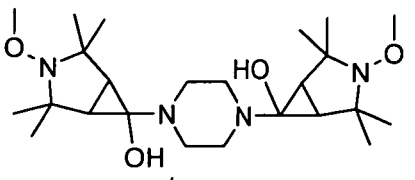
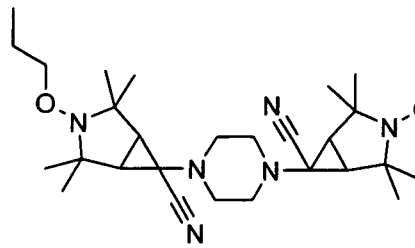
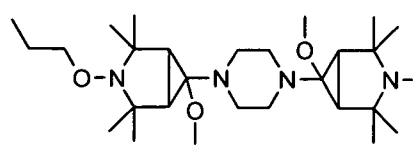
將 0.54 g(0.99 mmol)哌嗪雙氯烯胺 NOR 溶於 20 ml 乙腈及 10 ml 1,2-二氯乙烷之混合物中。加入 0.098 g(2.00 mmol) NaCN 於 2 ml 水之溶液及 0.046 g(0.2 mmol)十六烷基三甲基氯化銨。加熱該混合物至 70℃ 達 24 小時。冷卻至室溫後，利用 30 ml 水清洗該反應混合物並利用 30 ml 二氯甲烷萃取。利用 Na₂SO₄ 乾燥有機層，過濾並在真空中蒸發溶劑。獲得 0.430 g(0.82 mmol；82%)呈純白色粉末。

[M+H⁺]=527。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=3.62 (t, J=6.6 Hz, 4H); 2.92 (m, 4H); 2.56 (m, 2H); 1.72 (s, 4H); 1.47 (m, 4H); 1.23 (br s, 24H); 0.87 (t, J=7.5 Hz, 6H)。

表 4：其他實例

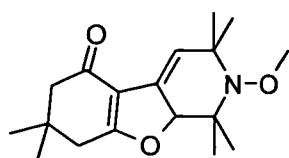
結構	M [g/mol]	產率 [%]	MS-峰 [M+H ⁺]	化合物編號
<chem>COC1(C)C2(C)C(C1)C(C2)N3CCN(CC3)N4C5(C)C(C4)C(C5)N</chem>	420.64	70	421	39

結構	M [g/mol]	產率 [%]	MS-峰 [M+H ⁺]	化合物編號
	470.66	68	471	40
	452.64	50	453	41
	526.77	82	527	42
	536.81	56	537	43

經縮合的雙或三環 NOR：

實例 12

合成化合物 46 之步驟



將 0.2 g(0.692 mmol) 嗎啉基氯烯胺及 0.146 g(1.039 mmol) 5,5-二甲-1,3-環己二酮溶於 20 ml 乙腈中。加入 0.215

g(1.731 mmol)1,5-二氮雜二環[4.3.0]壬-5-烯並加熱該混合物至回流2天。然後利用50 ml水清洗該混合物。分離有機層，利用 Na_2SO_4 乾燥並經矽膠過濾。在真空中移除溶劑後，獲得0.19 g(0.62 mmol; 90%)呈淺黃色黏性油狀物之產物。

$[\text{M}+\text{H}^+]=306$ 。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta=5.79$ (s, 1H); 4.85 (s, 1H); 3.67 (s, 3H); 2.45 (AB系統, 1H); 2.31 (AB系統, 2H); 2.22 (AB系統, 1H); 1.43 (s, 3H); 1.30 (s, 3H); 1.23 (s, 3H); 1.14 (s, 6H); 1.07 (s, 6H); 0.95 (s, 3H)。

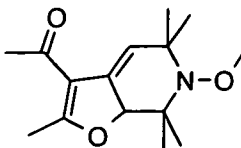
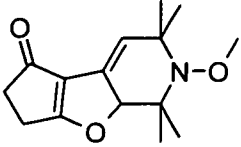
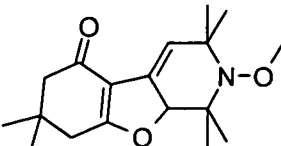
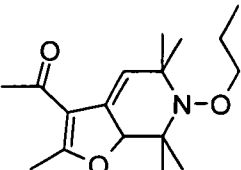
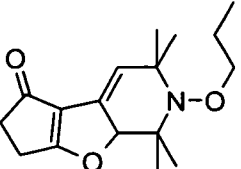
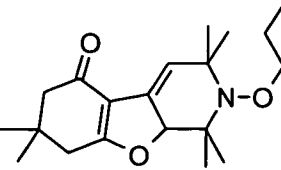
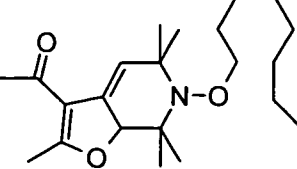
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta=193.4$; 181.4; 128.1; 121.9; 113.4; 91.1; 66.1; 61.3; 61.0; 51.5; 38.4; 34.2; 31.7; 28.9; 28.3; 26.1; 23.7; 14.8。

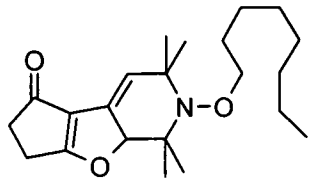
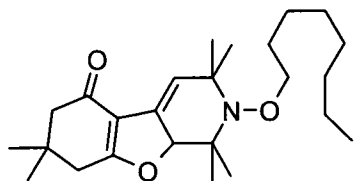
IR(純淨): $\nu=2962$; 2932; 2879; 1717; 1677; 1652; 1595; 1429; 1357; 1221; 1143; 1046 $[\text{cm}^{-1}]$ 。

另一合成化合物46之步驟

將0.4 g(0.817 mmol)實例8之化合物8及0.268 g(2.043 mmol)5,5-二甲-1,3-環己二酮溶於20 ml乙腈中。加入0.304 g(2.451 mmol)1,5-二氮雜二環[4.3.0]壬-5-烯並加熱該混合物至回流1天。然後利用50 ml鹽水清洗該混合物。利用90 ml乙酸乙酯萃取後，分離有機層，利用 Na_2SO_4 乾燥並經矽膠過濾。獲得0.430 g(1.408 mmol; 86%)呈淺黃色黏性油狀物之產物。

表 5：其他實例

結構	M (g/mol)	產率 (%)	MS-峰 [M+H ⁺]	化合物編號
	265.36	49	266	44
	263.34	8	264	45
	305.42	90	306	46
	293.41	52	294	47
	291.39	11	292	48
	333.47	97	334	49
	363.55	53	364	50

結構	M (g/mol)	產率 (%)	MS-峰 [M+H ⁺]	化合物編號
	361.53	31	362	51
	403.61	71	404	52

實例 13 闡述「一鍋式」合成

在保護性氣體氛圍下將 1.27 g (5.00 mmol) 化合物 3 溶於 30 ml 二氯甲烷中並冷卻至 -70°C。然後加入 0.734 g (5.5 mmol) N-氯代琥珀醯亞胺於 30 ml 二氯甲烷之溶液。攪拌該混合物 2 小時後並加熱至室溫。攪拌另外 1 小時後，在真空中移除溶劑並加入 0.38 g (7.75 mmol) NaCN。將該混合物溶於 50 ml 水/乙腈之 1:10 混合物中並加熱至 79°C 達 3 小時。然後冷卻該混合物至室溫，利用 10 ml 飽和的 Na₂CO₃ 溶液清洗並利用 20 ml 乙酸乙酯萃取。利用 40 ml 水清洗結合的有機相，分離，利用 Na₂SO₄ 乾燥並過濾。在真空中移除溶劑後，獲得 1.14 g (4.1 mmol; 82%) 呈白色粉末之化合物 19。對於化合物 19 而言：[M+H⁺]=280。

應用實例：

1. 多元醇之安定化

藉由示差掃描熱量法測定自氧化溫度來測試多元醇之安定化。

條件：

多元醇：Lupranol 2084(Elastogran)

溫度範圍：40℃至400℃

變溫速率：5℃/分鐘

加熱條件：空氣下

抗焦化系統負荷：0.45%(對於多元醇)

自氧化溫度之結果：不安定的多元醇：140℃

利用19安定的樣品：177℃

利用49安定的樣品：176℃

測試化合物19及49

2.測試作為PP薄膜中之阻燃劑

測試化合物18及40作為PP薄膜中之阻燃添加劑。

在同向旋轉雙螺桿擠壓機ZSK18(Coperion Werner & Pfleiderer)上於 $T_{max}=190^{\circ}\text{C}$ 之溫度(加熱區1-7)，1 kg/h之輸出速率及100 rpm及添加基礎濃度的安定劑(0.3% IRGANOX B225+0.05% 硬脂酸鈣，IRGANOX B225係IRGAFOS 168及IRGANOX 1010之1:1混合物)及0.5重量%各化合物18及40下擠壓聚丙烯(Moplen® HF500 N)。於水浴中冷卻後，將該聚合物股粒化。藉由壓縮成形製備測試樣品(薄膜250×110 mm，厚度=0.2 mm，Fontune TP200，230℃)。測試薄膜係在DIN 4102-1 B2測試條件下測試並與作為參照之Flamestab NOR 116(購自Ciba Specialty Chemicals之產品)比較。

表 A

化合物	燃燒時間[秒]	受損長度[mm]
空白PP(無添加劑)	46.3	190
Flamestab NOR 116	26.1	99
實例18之化合物	13.6	95
實例40之化合物	15.6	87
DIN 4102-B2(邊緣點火，火焰長度40 mm，間距16 mm)。PP薄膜厚度200微米；長度：190 mm；寬度：90 mm；調節步驟：於調節室中3天50%/23℃；實驗室濕度50%/溫度：23℃		

3.測試作為家用&個人護理產品中之光安定劑

測試化合物 46 於含有染料之化妝品調配物中之安定作用。在加至以下以表面活性劑為主之測試調配物中前，將 1% 化合物 46 預溶於 Emulgin(PEG-40 氫化蓖麻油)中。

化合物	濃度[%]
Texapon NSO	30
Dehyton K	10
PURICOLOR Blue ABL9(FD&C Blue 1號)	0.001
檸檬酸	至 pH 5
水	至 100

光安定性測試：

在 SUNTEST XLS+ 氬燈中照射樣品：

光強度 500 W/m²

樣品室溫度 30至32℃

照射光譜之調節：室內條件(窗後)

所使用的瓶子：

30 ml 硼砂玻璃瓶

在照射期間拍攝照片以記錄色調變化。化合物46使調配物安定14小時，而未經安定的樣品在照射7小時後褪色。

4. 聚丙烯之光安定作用

在雙螺桿擠壓機(25 mm)中於220°C下混合由PP EE 013 AE(78.4 重量%；Borealis)、碳黑母料FK Schwarz 34-270/TPO(1.5%)、滑石粉Luzenac A-20(20.0%；Luzenac)、Irganox B 215 FF(0.05%；Ciba/BASF)及硬脂酸鈣(0.05%)組成之聚丙烯基礎調配物並隨後製粒。將50 g此化合物及50 mg實例18及40之各添加劑在氮氣下在布拉本德(brabender)中於200°C下捏合10分鐘。將所產生的熔體在230°C下加壓以產生厚度為1 mm之薄板。製備測試樣品(20*60 mm)並根據Fakra(高溫條件下之耐光性，DIN 75202)、PSA及SAEJ 2412(使用受控輻照度氬弧裝置加速暴露汽車內部組件)條件暴露至光誘導之老化。為測定母體化合物之光安定效率，在85°角處測定樣品試樣之光澤度及暴露於光線下之色差(δE)。表2中之數據指示失效時間，即 $\delta E > 2$ 之時間，並測定起始值減少50%之光澤度。

表 B

	實例18之化合物-失效時間(以小時計)	實例40之化合物-失效時間(以小時計)
PSA (50%最初光澤度)	>2500	2500
PSA dE>2	1500	1500
Fakra (50%最初光澤度)	>2500	>2500
Fakra dE>2	2500	2500
SAE J (50%最初光澤度)	>3000	>3000
SAE J dE>2	3000	3000

-

該苯基、萘基或C₇-C₁₅苯烷基亦可經一或多個鹵基、
 -CN、-CF₃、-NO₂、 -NHR₁₂₂、-N(R₁₂₂)₂、-OH、
 -OR₁₂₂、-COR₁₂₂取代；其中R₁₂₂係氫、直鏈或分支鏈
 C₁-C₁₈烷基、直鏈或分支鏈C₂-C₁₈烯基、C₃-C₁₀環烷基、

苯基、萘基或 C_7-C_{15} 苯烷基；

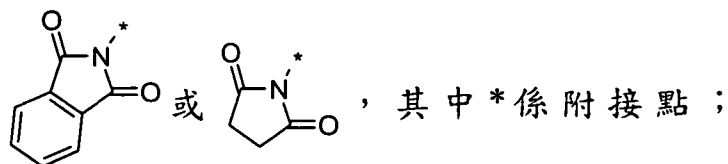
W 係 CH_2 或 CH_3 ；

若 W 係 CH_3 ，則 k 係 0；

若 W 係 CH_2 ，則 Y 係直接鍵、 CH_2 或 $C(CH_3)_2$ ；

R_6 係氫或鹵基；

R_7 係氫、OH、CN、鹵基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烯基、
苯基、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 烷硫基、 $NR_{10}R_{11}$ ，其中 R_{10}
及 R_{11} 獨立地係 C_1-C_{12} 烷基或共同係 C_3-C_{12} 環烷基、嗎啉
及經取代的嗎啉或哌嗪及經取代的哌嗪或其等形成基團



n 係 1 或 2

若 n 係 1，則

R_1 及 R_2 獨立地係直鏈或分支鏈 C_1-C_{24} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷
基、苯基、萘基或 C_7-C_{15} 苯烷基；或

R_1 及 R_2 與其所附接之氮原子共同形成 5 至 7 員環，其可
包含其他氮、硫或氧原子；且其可進一步經取代；

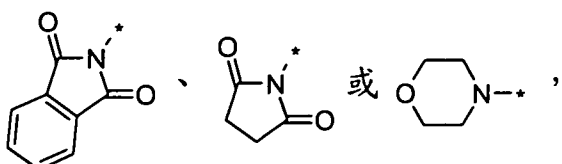
若 n 係 2，則

R_1 係直鏈或分支鏈 C_1-C_{24} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷基、苯基、
萘基或 C_7-C_{15} 苯烷基；

R_2 係 C_1-C_{12} 伸烷基、 C_1-C_{12} 伸烯基、 C_5-C_7 伸環烷基或
伸苯基；或

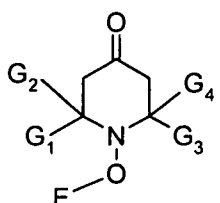
R_1 及 R_2 與其所附接之氮原子共同形成可經取代的哌嗪-
二-基基團。

2. 如請求項1之化合物，其中E係直鏈或分支鏈C₁-C₁₂烷基，該烷基可未經取代或經1個OH基團取代。
3. 如請求項1或2之化合物，其中G₁、G₂、G₃及G₄係甲基。
4. 如請求項1或2之化合物，其中R₇係氫、OH、CN、Cl、

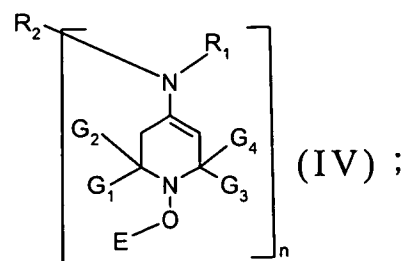
苯基、C₁-C₁₂烷氧基或基團 ，

其中*係附接點。

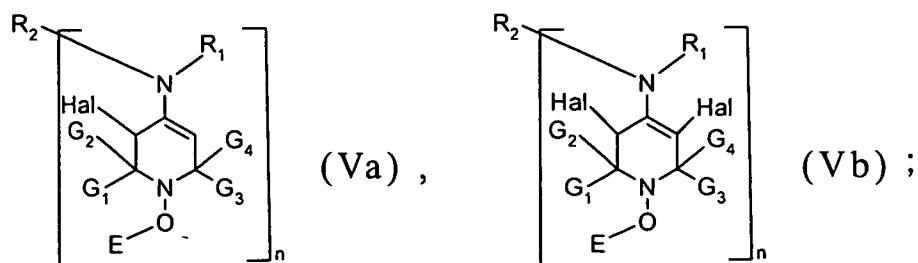
5. 一種用於製備式Ia或Ib化合物之方法，其包含以下步驟：

a) 使式(II)化合物  (II)與式(III)之胺基化合物

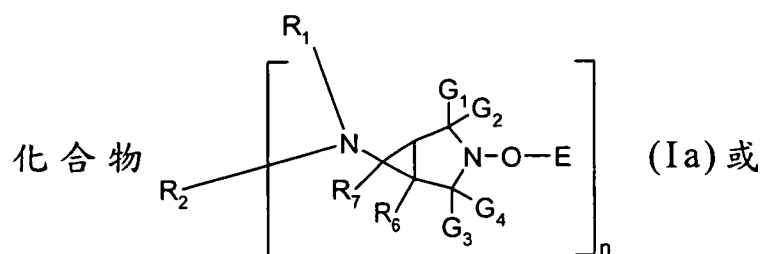
$R_2 \left[\text{N} \begin{array}{c} R_1 \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ (III) 反應，以形成式(IV)之烯胺

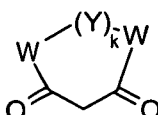


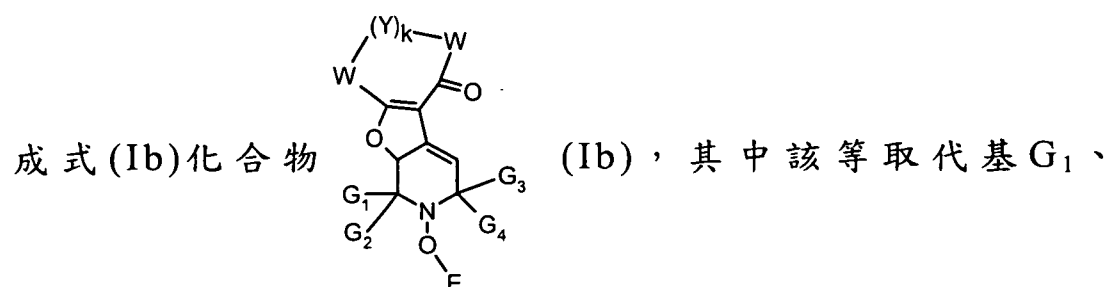
b) 鹵化式(IV)化合物以生成式(Va)或(Vb)化合物；



c) 使式(Va)或(Vb)化合物與親核試劑反應，以生成式(Ia)



d) 使式 (Va) 化合物與式 (VI) 化合物  (VI) 反應以生



G₂、G₃、G₄、E、Y、W、R₁、R₂、R₆及R₇、n及k具有如請求項1之意義。

6. 一種組合物，其包含

- (a) 會受到熱、氧氣及光線之不利作用之有機聚合物，及
- (b) 一或多種如請求項1之式 (Ia) 或 (Ib) 之化合物。

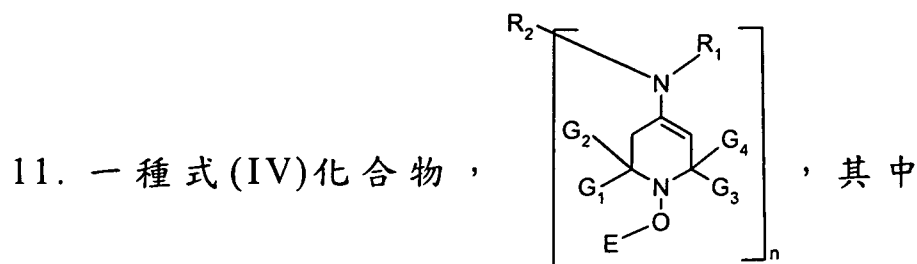
7. 如請求項6之組合物，其中組分 (a) 係熱塑性有機聚合物或塗層黏合劑。

8. 如請求項6之組合物，其包含選自以下物質之其他組分：溶劑、顏料、染料、塑化劑、抗氧化劑、觸變劑、流平助劑、其他光安定劑、金屬鈍化劑、金屬氧化物、有機磷化合物、羥胺、UV吸收劑、位阻胺及其混合物。

9. 一種安定有機聚合材料防止受到光、氧氣及/或熱損害之方法，其包含將至少一種如請求項1之式 (Ia) 或 (Ib) 之化合物添加至或應用於該材料。

10. 一種如請求項1之式 (Ia) 或 (Ib) 之化合物之用途，其係用

於安定有機聚合物防止受到光、氧氣及/或熱損害或作為阻燃劑。

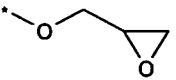


G_1 、 G_2 、 G_3 及 G_4 獨立地係1至4個碳原子之烷基；

E 獨立地係氫、直鏈或分支鏈 C_1 - C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環烯基、苯基、萘基或 C_7 - C_{15} 苯基烷基；或

該直鏈或分支鏈 C_1 - C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2 - C_{24} 烯基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環烯基、 C_2 - C_{18} 炔基可經一或多個以下基團取代：鹵基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}_{122}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_{122}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{122})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{122}$ 、 $-\text{NR}_{122}\text{COR}_{122}$ 、 $-\text{OCOR}_{122}$ 、 $-\text{COR}_{122}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{122}$ 、 $-\text{SR}_{122}$ 、 $-\text{SOR}_{122}$ 、 $-\text{P}(\text{OR}_{122})_3$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_{122})_2$ 、 $\text{P}(\text{R}_{122})_3$ ；或

該直鏈或分支鏈之未經取代或經取代的 C_1 - C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈之未經取代或經取代的 C_2 - C_{24} 烯基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環烯基或 C_2 - C_{18} 炔基亦可經一或多個 $-\text{O}$ 、 $-\text{NH}$ -或 $-\text{NR}_{122}$ -基團或其組合中斷；或

該苯基、萘基或 C_7 - C_{15} 苯基烷基亦可經一或多個鹵基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NHR}_{122}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{122})_2$ 、

$-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}_{122}$ 、 $-\text{COR}_{122}$ 取代；其中 R_{122} 係氫、直鏈或分支鏈 C_1 - C_{18} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2 - C_{18} 烯基、 C_5 - C_{10} 環烷

基、苯基、萘基或 C_7-C_{15} 苄烷基；

n 係 1 或 2，

若 n 係 1，則

R_1 及 R_2 獨立地係氫、直鏈或分支鏈 C_1-C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_5-C_{12} 環烯基、苯基、萘基或 C_7-C_{15} 苄烷基；或

R_1 及 R_2 與其所附接之氮原子共同形成 5 至 7 員環，其可包含其他氮或氧原子；

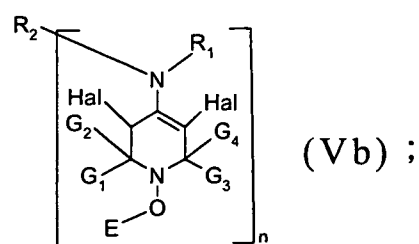
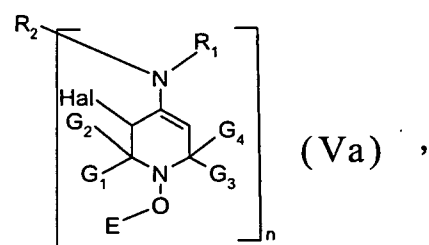
若 n 係 2，則

R_1 係氫、直鏈或分支鏈 C_1-C_{24} 烷基、直鏈或分支鏈 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_5-C_{12} 環烯基、苯基、萘基或 C_7-C_{15} 苄烷基；

R_2 係 C_1-C_{12} 伸烷基、 C_1-C_{12} 伸烯基、 C_5-C_7 伸環烷基或伸苯基；或

R_1 及 R_2 與其所附接之氮原子共同形成哌嗪-二基基團。

12. 一種式 (Va) 或 (Vb) 化合物，



其中該等取代基係如請求項 11 中定義且 Hal 係鹵素。