

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 00106515.7

C07D211/44

C07D211/58

C07D401/04

C07D401/06

C07D401/14

C07D491/10

C07F 7/18

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1230424C

[22] 申请日 2000.2.24 [21] 申请号 00106515.7

[30] 优先权

[32] 1999. 2. 25 [33] US [31] 09/257711

[32] 1999. 5. 20 [33] US [31] 09/315704

[71] 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 J·P·加波 G·A·卡波西

N·N·克利夫

R·E·德特勒夫森

M·P·迪法兹奥 R·拉维钱德兰

P·S·索勒拉 H·C·格拉斯

C·基尔

审查员 彭晓琦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 钟守期

C08K 5/34 C09D 5/00 C09K 15/20

权利要求书 7 页 说明书 125 页

[54] 发明名称 羟基取代的 N - 烷氧基受阻胺

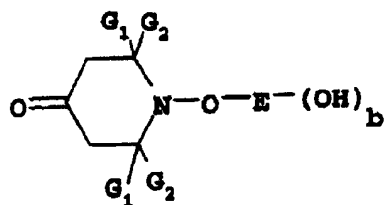
[57] 摘要

本发明公开了一种在氮原子上用 - O - E - OH 取代的受阻胺, 它在稳定聚烯烃和汽车涂料组合物以抵抗氧化、热和光化辐射的破坏方面特别有效, 其中在化合物上的羟基的存在赋予了重要性能, 它是使用常规 - O - E 的物质所不能获得的。它们是在有过氧化物或有机过氧化氢以及催化量的金属盐或金属配体络合物的存在下将相应 N - 氧基化合物与醇反应方便地制得的。

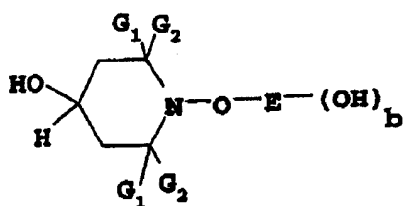
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种式(1), (2), (6), (9), (12)和(13)之一所示的 1-烷氧基取代的受阻胺, 其中该烷氧基部分被1个羟基取代:

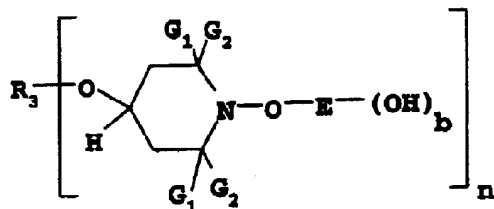
5



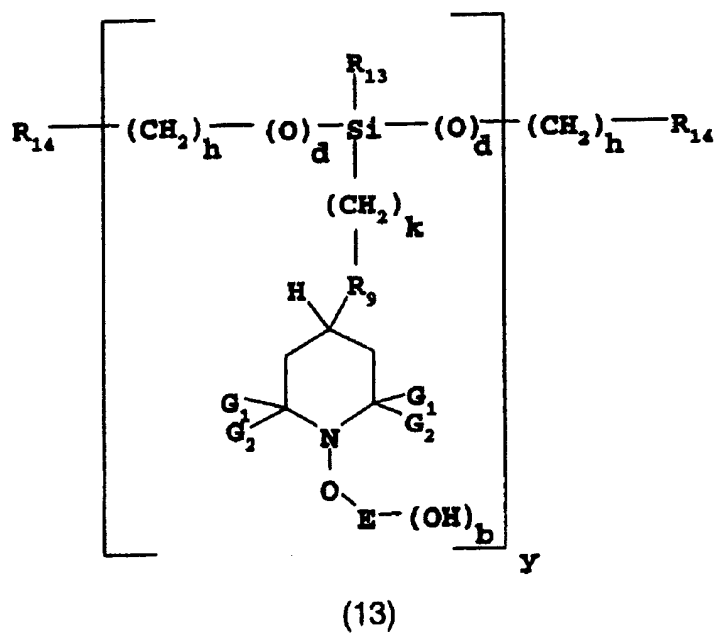
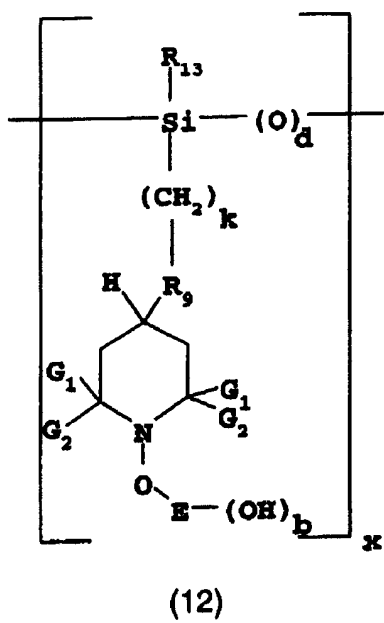
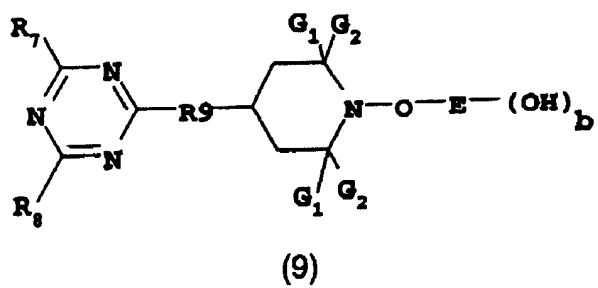
(1)



(2)



(6)



5 其中

G_1 和 G_2 是甲基;

E 为 1-5 碳原子的直链或支链亚烷基或亚环己基;

b 为 1;

在式(6)中, n 是 1-2;

5 当 n 为 1 时,

R_3 为 2-18 碳原子的烯基, 缩水甘油基, 含 2-18 碳原子的脂肪族或不饱和脂肪族羧酸或氨基甲酸的酰基, 或者含 7-15 碳原子的芳香羧酸的酰基;

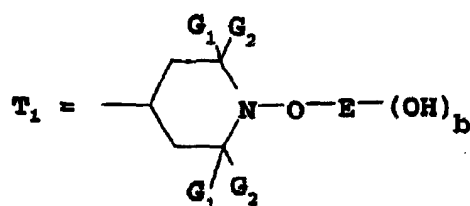
当 n 为 2 时,

10 R_3 为含 2-18 碳原子的脂肪族或不饱和脂肪族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基, 或者含 8-15 碳原子的芳香二羧酸的二价酰基;

R_7 和 R_8 分别为氯、被 2-羟乙基取代的氨基、1-18 碳原子的-NH(烷基)、具有 1-18 碳原子的烷基的-N(烷基) $_1$ 、或 2-36 碳原子的-N(烷基) $_2$,

R_9 为二价氧原子, 或者 R_9 为被氢原子、1-12 碳原子的烷基或 T_1 取代的二价氮原子;

15



R_{13} 为氢或 1-12 碳原子的直链或支链烷基;

R_{14} 为氢;

d 是 0 或 1;

20 h 是 0-4 的整数;

K 是 0-5 的整数;

Y 是 1-10 的整数;

x 为 3-6;

25 条件是在式(1)和(2)中, 当 b 为 1 时, E 不是甲基、乙基、2-丙基或 2-甲基-2-丙基。

2. 如权利要求 1 的化合物, 其中 G_1 和 G_2 都为甲基,

$E\text{-OH}$ 为由 2-甲基-2-丙醇、2-丙醇、2, 2-二甲基-1-丙醇、2-甲基-2-丁醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、2-丁醇、2-戊醇、环己醇形成的以碳原子为中

心的基团或双基;

在式(6)中, n 为 1-2, 并且当 n 为 1 时, R_3 为烯丙基、缩水甘油基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、十八烷酰基、十六烷酰基或十四烷酰基; 或者当 n 为 2 时, R_3 为琥珀酰基、戊二酰基、己二酰基、癸二酰基或 1,6-己二氨基甲酰基;

- 5 在式(9)中, R_7 和 R_8 分别为氯、辛氨基、叔辛氨基或被 T_1 和乙基、丁基或十二烷基取代的氨基; 并且 R_9 为被乙基、丁基或十二烷基取代的二价氮原子;

在式(12)中, k 为 3, R_9 为二价氧原子或被乙基、丁基或十二烷基取代的二价氮原子, R_{13} 为氢或甲基, 并且当 d 为 0 时, x 为 5 或 6, 当 d 为 1 时, x 为 3 或 4;

- 10 在式(13)中, d 为 0 或 1, h 为 0-2, k 为 0 或 3, y 为 1-8, R_9 为二价氧原子或被乙基、丁基或十二烷基取代的二价氮原子, R_{13} 为氢、甲基或乙基, 并且 R_{14} 为氢。

3. 如权利要求 1 的化合物, 其中

- 在式(6)中, 当 n 为 1 时, R_3 为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、缩水甘油基、十八烷酰基或十六烷酰基; 或者当 n 为 2 时, R_3 为琥珀酰基、戊二酰基、己二酰基、
15 癸二酰基或 1,6-己二氨基甲酰基;

在式(9)中, R_7 为氯、辛氨基或 T_1 - (丁基) 氨基; R_8 为氯或 T_1 - (丁基) 氨基; 并且 R_9 为被丁基取代的二价氮原子;

在式(12)中, k 为 3, R_9 为二价氧原子, R_{13} 为氢或甲基, 并且当 d 为 0 时, x 为 5 或 6, 当 d 为 1 时, x 为 3 或 4;

- 20 在式(13)中, d 为 0 或 1, h 为 0-2, k 为 0 或 3, y 为 1-8, R_9 为二价氧原子, R_{13} 为氢、甲基或乙基, 并且 R_{14} 为氢。

4. 如权利要求 1 的化合物, 其中 G_1 和 G_2 各自是甲基和 E-OH 是由 2-甲基-2-丙醇或环己醇形成。

5. 如权利要求 1 的化合物, 其中:

- 25 在式(6)中, 当 n 为 1 时, R_3 为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、缩水甘油基、十八烷酰基或十六烷酰基; 和当 n 为 2 时, R_3 为琥珀酰基、戊二酰基、己二酰基或癸二酰基;

在式(9)中, R_7 为氯、辛氨基或 T_1 -丁氨基; R_8 为 T_1 -丁氨基; 并且 R_9 为被丁基取代的二价氮原子;

- 30 在式(12)中, d 为 1, k 为 3, x 为 3 或 4, R_9 为二价氧原子, 和 R_{13} 为甲基;

在式(13)中, k 为 3, y 为 4-8, R_9 为二价氧原子, R_{13} 为氢或甲基, d 和 h 为

0, R_{14} 为氢, 或 d 为 1 和 h 为 0。

6. 如权利要求 1 的化合物, 其是

(a) 二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]癸二酸酯;

5 (b) 二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]己二酸酯和二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]戊二酸酯的混合物;

(c) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酸基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶;

(d) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酸基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶。

7. 一种组合物, 包括

10 (a) 受到热、氧和光的不利影响的有机聚合物或记录材料, 和

(b) 有效稳定量的一种或几种选自权利要求 1 的化合物。

8. 如权利要求 7 的组合物, 其中组分(a)为热塑性有机聚合物、涂料粘合剂、彩色摄影材料或油墨。

9. 如权利要求 7 的组合物, 还包括选自以下的组分: 溶剂、色素、染料、
15 增塑剂、抗氧化剂、触变剂、平整助剂、其它光稳定剂、金属钝化剂、金属氧化物、有机磷化合物、羟胺、紫外光吸收剂、空间位阻胺、阻燃剂, 和其混合物。

10. 如权利要求 9 的组合物, 所含紫外光吸收剂选自 2-(2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、4-羟基苯甲酸酯、2-羟基-二苯酮、N, N'-二苯基乙二酰胺、2-羟基苯基-S-三嗪, 或其混合物。

20 11. 根据权利要求 7 的组合物, 以组分(a)重量为基础计, 包括 0.01-10wt% 的组分(b)的稳定剂。

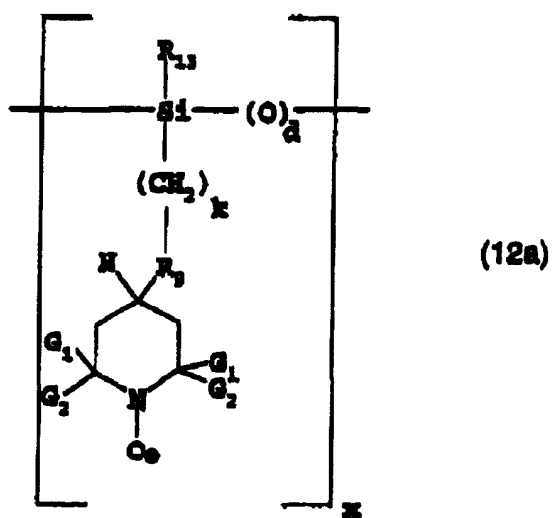
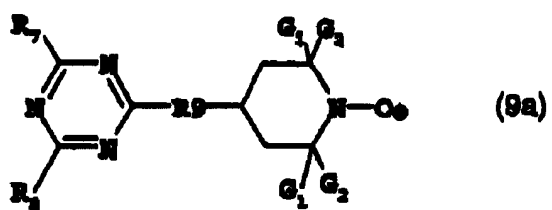
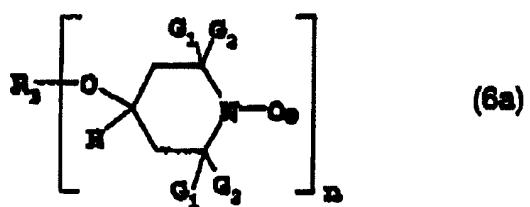
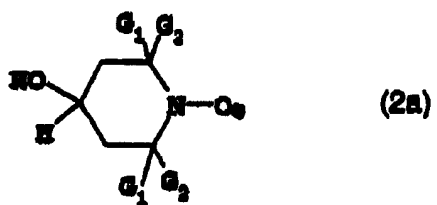
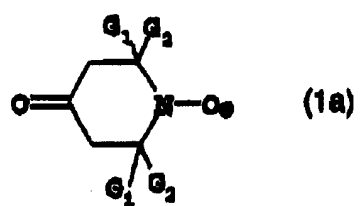
12. 一种稳定有机聚合物或记录材料以耐光、氧和/或热破坏的方法, 包括向所述材料添加或涂施至少一种如权利要求 1 的化合物。

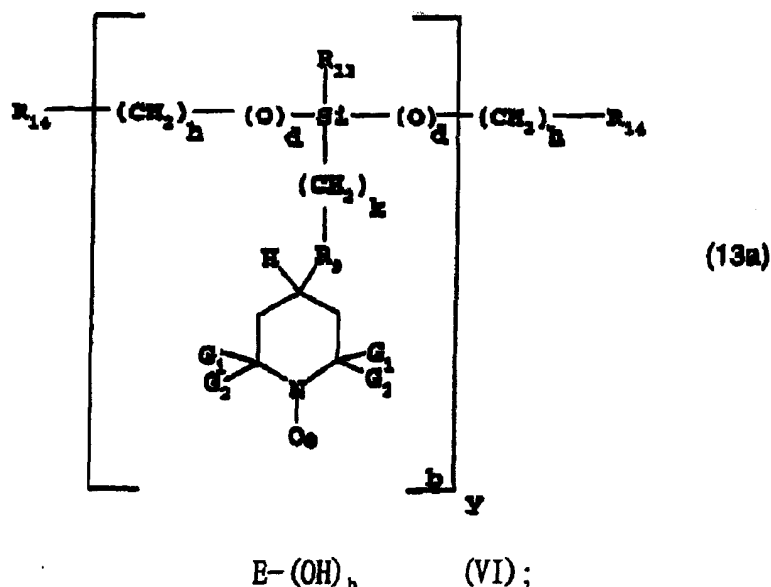
25 13. 权利要求 1 的化合物在稳定有机聚合物或记录材料以耐光、氧和/或热破坏方面的用途。

14. 制备权利要求 1 的式 (1)、(2)、(6)、(9)、(12) 或 (13) 化合物的方法:

该方法包括:

30 在有过氧化物或有机过氧化氢和催化量的金属盐或金属配体络合物存在下, 将式 (1a)、(2a)、(6a)、(9a)、(12a) 或 (13a) 的 N-氧基受阻胺与式 VI 的醇反应





其中

5 E 为 1-5 碳原子的直链或支链亚烷基或亚环己基;

G₁、G₂、b、n、R₃、R₇、R₈、R₉、R₁₃、R₁₄、d、h、k、y、x 的定义同权利要求 1.

15. 制备式 (1) 或 (2) 化合物的权利要求 14 的方法。

16. 权利要求 14 的方法, 其中式 VI 的 E-(OH)_b 化合物为 2-甲基-2-丙醇或环己醇。

10 17. 如权利要求 14 的方法, 其中过氧化物为过氧化氢或脒与过氧化氢的加成化合物。

18. 如权利要求 14 的方法, 其中该金属是选自周期表中 IVA、VA、VIA、VIIA 和 IB 族的过渡金属。

15 19. 如权利要求 18 的方法, 其中该过渡金属的抗衡离子是氯化物、硫酸盐、乙酰丙酮酸盐、醋酸盐、柠檬酸盐、草酸盐、硝酸盐、高氯酸盐、氟化物、氢氧化物、磷酸盐、焦磷酸盐或氧化物, 而且有机配体选自 2, 2'-联吡啶、2, 2': 6', 2''-四吡啶基、1, 10-菲咯啉、乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸二钠盐、吡啶、吡啶甲酸、2-吡啶羧酸、由苯胺或取代的苯胺与 1, 2-二酮反应生成的芳香二亚胺。

20 20. 权利要求 14 的方法, 其中以式 V 中 1 摩尔硝酰计, 以 5-100 摩尔的式 VI 的化合物用作溶剂, 其中以式 V 中 1 摩尔硝酰计过氧化物或有机过氧化氢的量为 1-20 摩尔, 金属盐或金属配体络合物的量为 0.001-0.5 摩尔, 不使用酸, 或者以每摩尔式 V 中的硝酰计使用最多 1 摩尔的酸, 该方法在 20-100℃ 的温度下进行。

羟基取代的N-烷氧基受阻胺

技术领域

- 5 本发明涉及在氮原子上由含1-3个羟基的N-烷氧基取代的受阻胺化合物。这些物质在稳定聚烯烃特别是热塑性聚烯烃，以抗氧化、热和光化辐射特别有效。这些化合物在稳定经酸催化和环境固化的涂料系统中也是有效的。

背景技术

- 10 S. Nigam 等人在 J. Chem. Soc., Trans. Faraday Soc. 1, 1976, 72, 2324 中以及 K.-D. Asmus 等人在 Int. J. Radiat. Biol., 1976, 29, 211 中已报道了4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和4-氧代-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶可用于俘获由甲醇、乙醇、异丙醇和仲丁醇形成的以碳为中心的原子团。

- 美国专利 5627248 和欧洲专利申请 135280A2 分别描述了双官能和单官能活性自由基聚合引发剂，其中一些含有由羟基取代的受阻胺醚。这些化合物与本发明
15 的化合物在结构和性能上存在本质的差异。

欧洲专利申请 427672A1 和美国专利 4972009 分别提及了羟胺和硝酮的结构，但没有举例，其中一些含有 C₁-C₄ 烷氧基取代的 2,2,6,6-四甲基哌啶衍生物。这些结构不在本发明的范围内。

- 20 美国专利 5204473 描述了 N-烷氧基受阻胺衍生物，它仅仅由仅含碳和氢原子的有机化合物制得。这些化合物在结构上与本发明的化合物有很大差异。

美国专利 5004770 描述了在氮原子上由烷氧基取代的受阻胺化合物，这些烷氧基本身没有取代基。这些化合物在包括聚丁二烯、聚苯乙烯、ABS、聚缩醛、聚酰胺、聚酯、聚氨基甲酸酯和聚碳酸酯的聚合物中特别有用。

- 25 美国专利 5096950 也描述了在氮原子上由本身没有取代基的烷氧基取代的受阻胺化合物。这些化合物已被发现在聚烯烃中 useful。

发明内容

- 本发明的化合物为 N-烷氧基取代的 2,2,6,6-四甲基哌啶衍生物，该烷氧基被1-3个羟基取代。本发明的化合物也包括被两个受阻胺分子分享的 2,2,6,6-四甲基哌啶的 N-烷氧基桥衍生物，其中烷氧基被1-3个羟基取代。这些化合物中的自由羟基可以与羧酸、酰基氯或酯反应形成简单酯或聚酯，或者与异氰酸酯反应形成尿烷或聚氨基甲酸乙酯。
30

由于本发明的化合物被上述两个专利中所引证的简单未被取代的 N-烷氧基化合物分享而它们的碱度低，因此本发明的化合物在稳定聚烯烃和汽车涂料组合物

中特别有效，其中由于与聚合物基质或需要固化这些基质的酸催化系统相互作用，碱度更大的受阻胺稳定剂的活性将大大降低。

本发明化合物有效的聚烯烃组合物的例子包括阻燃剂聚烯烃，其中由卤化阻燃剂分解的酸性残基使没有 N-OR 基团的受阻胺失活，在温室膜和农业育苗膜中杀虫剂中的酸性残基干扰“正常”受阻胺稳定剂的活性，并且在热塑性聚烯烃中颜料与碱性受阻胺稳定剂的相互作用干扰了向基质表面涂漆。本发明化合物有效的涂料组合物的例子包括蜜胺交联热固化丙烯酸树脂，它用与碱性受阻胺稳定剂反应的强酸固化。本发明化合物在带有异氰酸酯交联剂的丙烯酸醇酸树脂或聚酯树脂中、以及带有羧酸、酸酐或胺交联剂的环氧树脂中也是有效的。

因此，本发明化合物有益于同样含有共稳剂、阻燃剂(例如三(3-溴-2,2-双(溴甲基)丙基)磷酸酯、十溴二苯醚、亚乙基双-(四溴邻苯二甲酰亚胺)或亚乙基双-(二溴降冰片联羧酰亚胺))、催化剂(例如：如甲苯磺酸的酸、金属干燥剂或胺)、填充剂的组合物中，或者杀虫剂与稳定聚合物接触的农业应用中。优选地，组合物中的组分(a)为聚丙烯、聚乙烯、热塑性聚烯烃(TPO)、ABS 或抗高冲击聚苯乙烯(HIPS)，并且组分(b)为以下有效协同的混合物：

(i) 式(1)-(30)的化合物；

(ii) 一阻燃剂，选自卤代、磷、硼、硅和锑化合物、金属氢氧化物、金属水合物、金属氧化物和其混合物。

尽管在美国专利 5004770 和 5096950 中描述的未经取代的 N-OR 化合物在上段所述的组合物中表现良好，然而本发明的化合物在结构和性能方面与早先技术化合物的最大差异在于在 N-烷氧基上有 1-3 个自由羟基。在本发明的化合物中这些羟基给所述化合物提供了优良的抗静电性能、在如以聚氨基甲酸乙酯为基料的多极环境和水传播的汽车涂料系统中的配伍性能好并稳定涂漆汽车热塑性烯烃结构。

本发明化合物特别适宜：

(a) 与早先技术的 N-OE 化合物相比，提供了在聚碳酸酯和聚碳酸酯/ABS 掺混物中的优良配伍性能；和

(b) 与早先技术的 N-OE 化合物相比，提供了在聚酯和聚酰胺中优良的配伍性能。

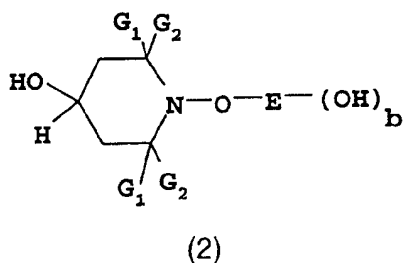
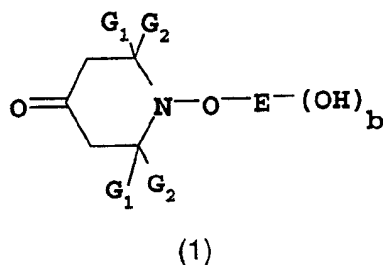
本发明有两个目的：

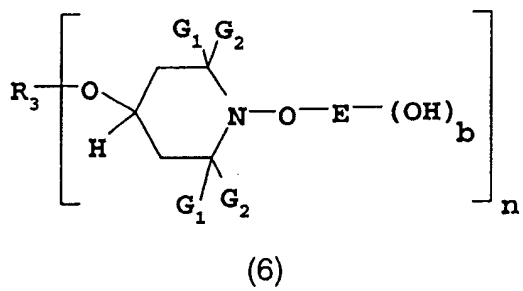
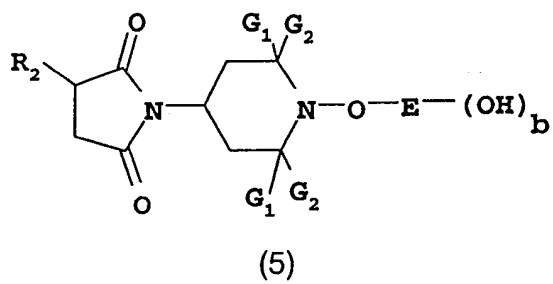
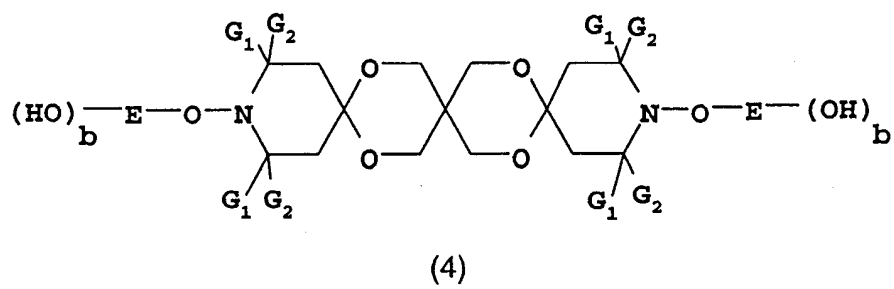
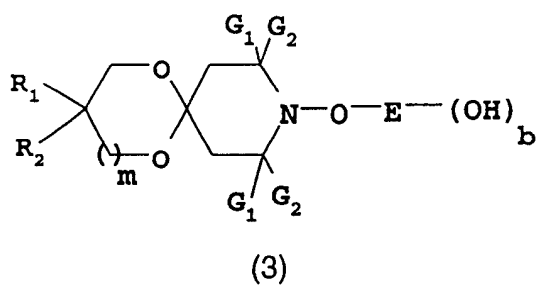
1、 在受阻胺的 1-位上具有一O-E-OH 的新型化合物，其中羟基起着重要

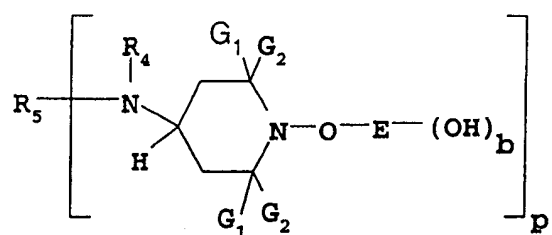
作用;

- 2、 由上述新型化合物稳定的组合物; 和
- 3、 合成这种新型化合物的方法。

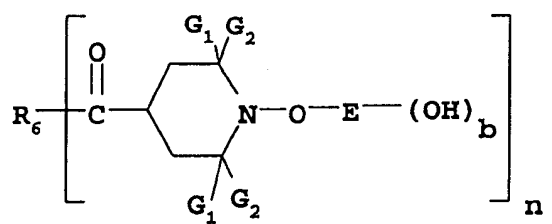
本发明涉及具有 1-烷氧基取代的受阻胺衍生物的新型化合物, 如式(1)-(15) 5 所述, 其中烷氧基被 1-3 个羟基取代; 或者本发明涉及具有 1-烷氧基桥受阻胺衍生物的新型化合物, 其中被 1-3 个羟基取代的烷氧基部分被两个受阻胺分子分享, 如式(16)-(28)所述; 或者本发明涉及由二烷基酯或异氰酸酯与 4-羟基-2, 2, 6, 6-四烷基哌啶的羟基取代的 N-烷氧基衍生物反应制得低聚或聚合受阻胺分子, 如式(29)所述; 或者本发明涉及 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的羟基取代的 N-烷氧基 10 衍生物的简单二酯或尿烷衍生物, 如式(30)所述



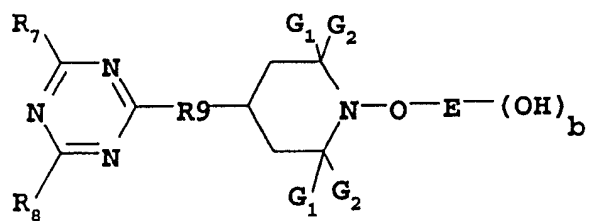




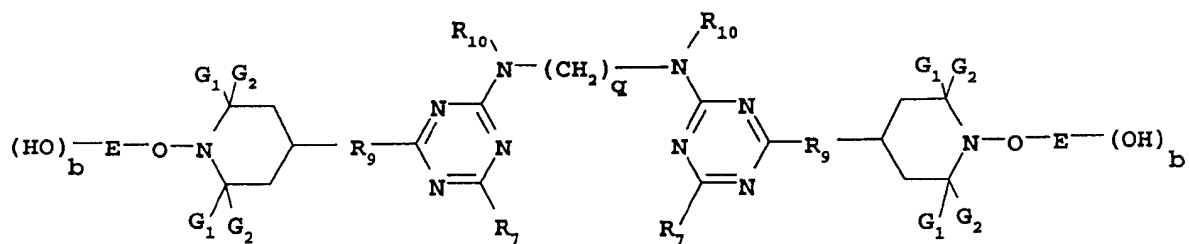
(7)



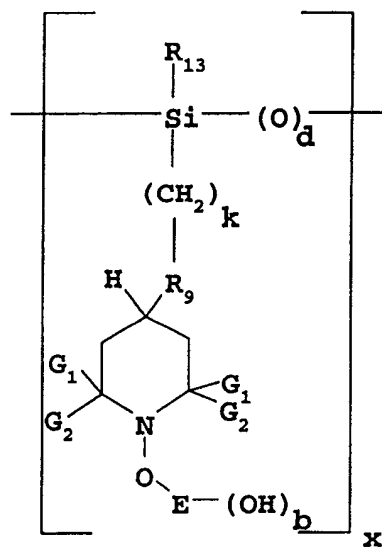
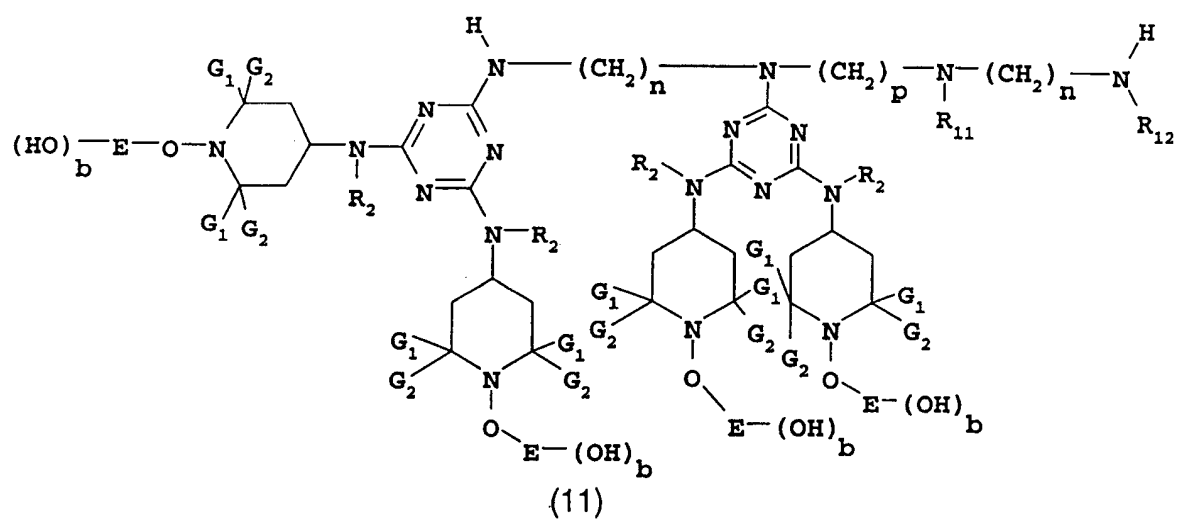
(8)



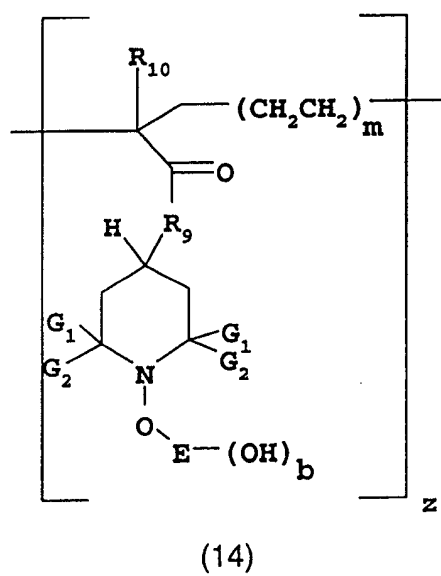
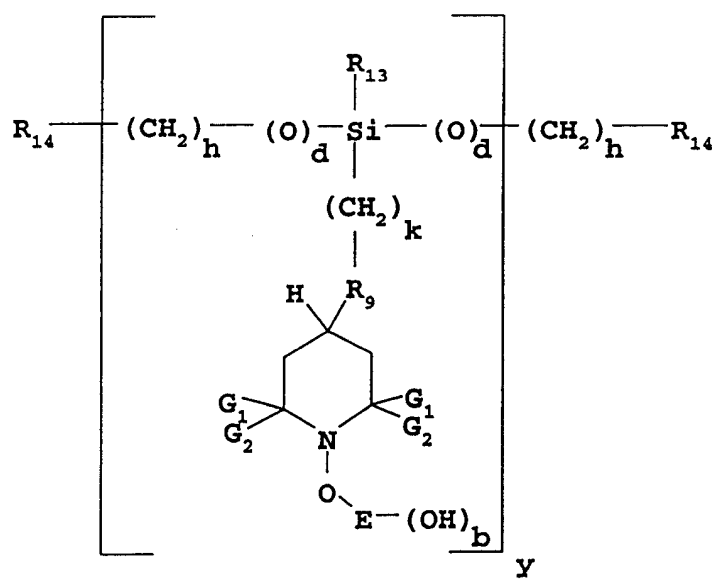
(9)

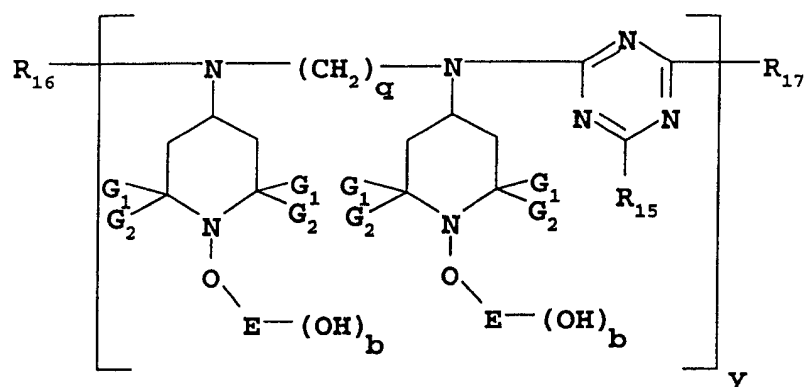


(10)

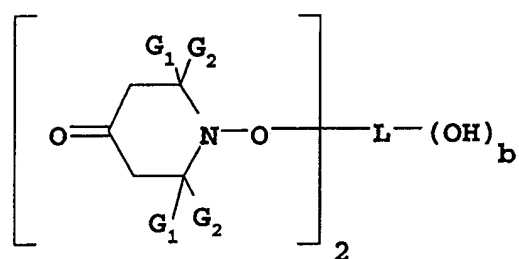


(12)

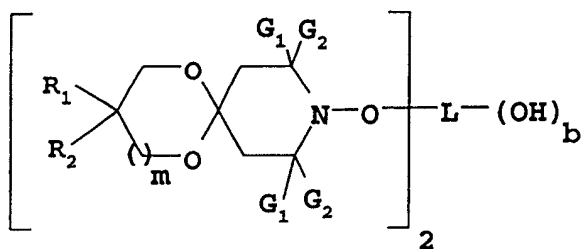




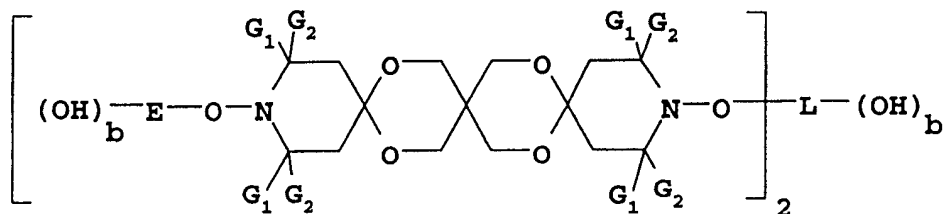
(15)



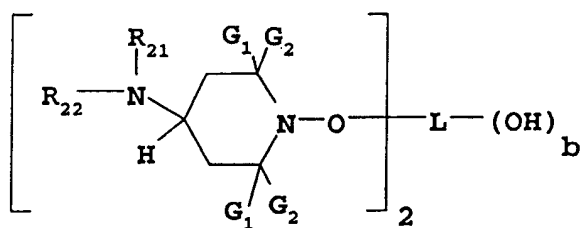
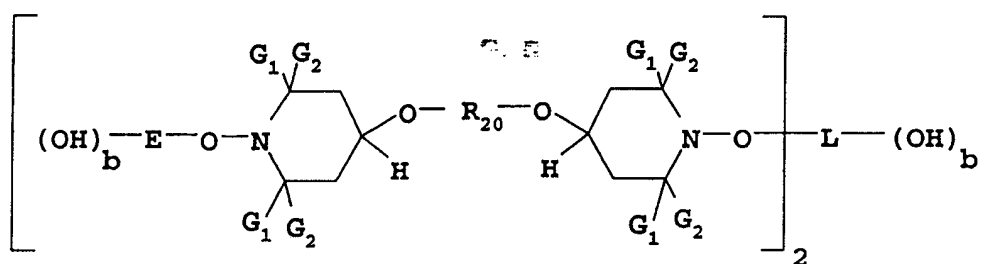
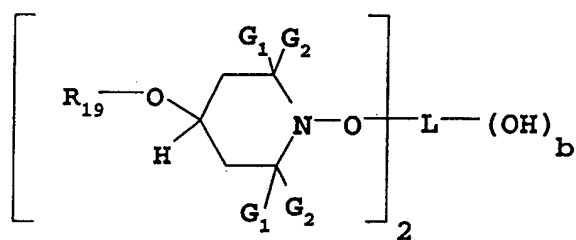
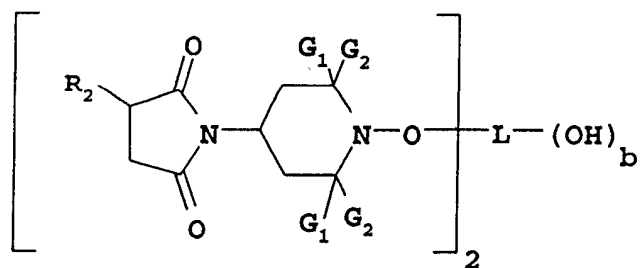
(16)

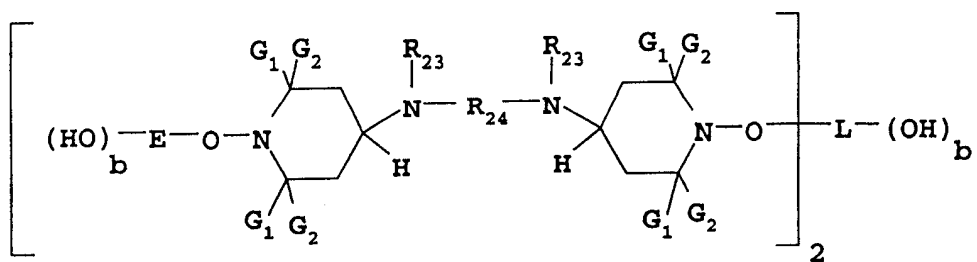


(17)

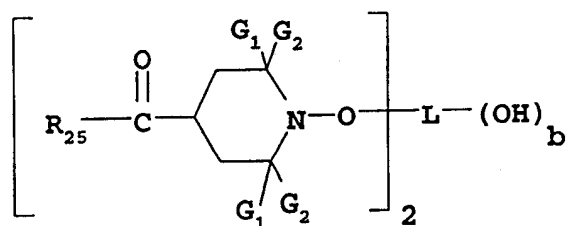


(18)

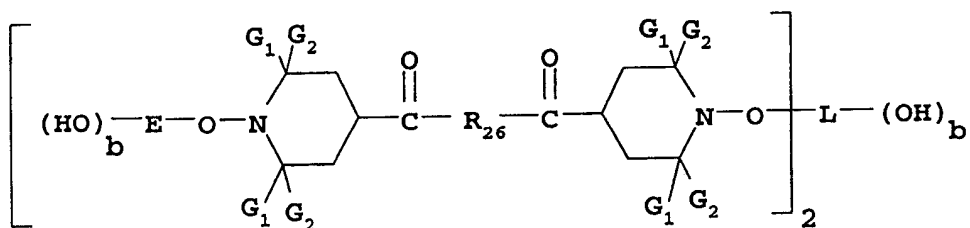




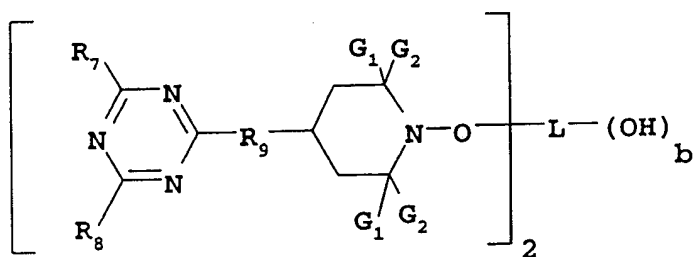
(23)



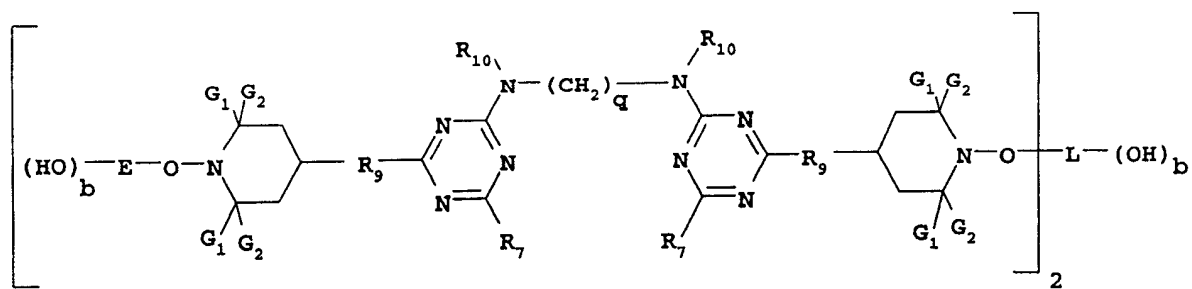
(24)



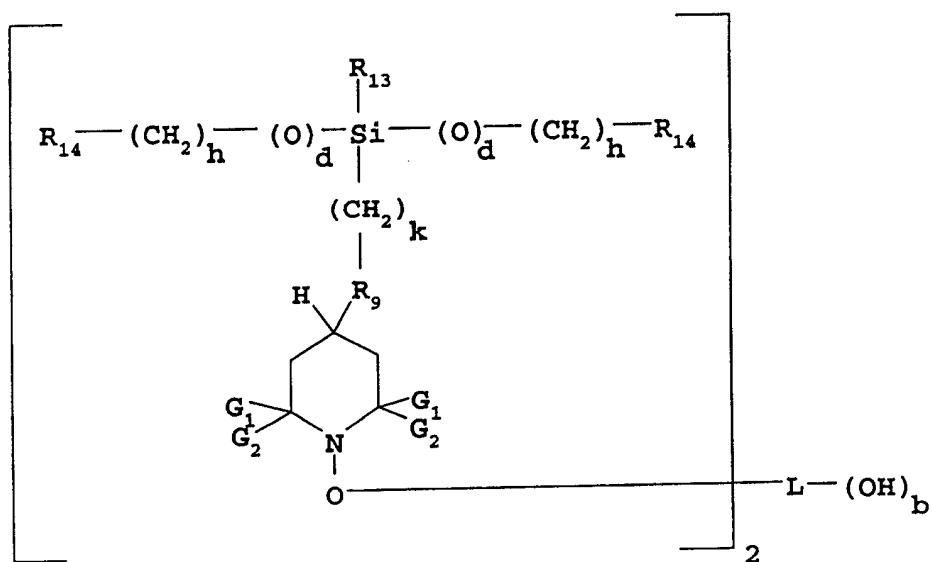
(25)



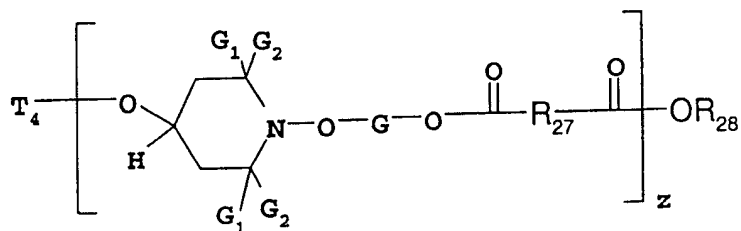
(26)



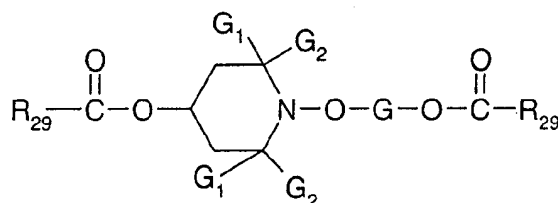
(27)



(28)



(29)



(30)

G_1 和 G_2 分别为 1-4 碳原子的烷基, 或者 G_1 和 G_2 一起为 1, 5-亚戊基; 优选 G_1 和 G_2 都是甲基;

- 5 E 为 1-18 碳原子的直链或支链亚烷基、5-18 碳原子的环亚烷基、5-18 碳原子环烯基、由苯基或由 1 或 2 个 1-4 碳原子的烷基取代的苯基取代的 1-4 碳原子直链或支链亚烷基;

- b 为 1、2 或 3, 只要 b 不超过 E 或 L 中的碳原子数, 当 b 为 2 或 3 时, 每个羟基连接到 E 或 L 的不同碳原子上; 两个受阻胺基团通常, 但不总是, 连接在 L 10 的两个不同碳原子上;

在式(1)-(15)中:

m 为 0 或 1;

R_1 为氢原子、羟基或羟甲基;

R_2 为氢原子、1-12 碳原子的烷基或 2-12 碳原子的烯基;

- 15 n 为 1-4;

当 n 为 1 时,

- R_3 为 1-18 碳原子的烷基、4-18 碳原子的烷氧羰基亚烷羰基、2-18 碳原子烯基、缩水甘油基、2,3-二羟基丙基、2-羟基或 2-(羟甲基)取代的 3-12 碳原子烷基, 其中烷基被氧原子中断, 含 2-18 碳原子的脂肪族或不饱和脂肪族羧酸或氨基甲酸 20 的酰基、含 7-12 碳原子的环脂肪族羧酸或氨基羧酸的酰基、或者含 7-15 碳原子芳香羧酸的酰基;

当 n 为 2 时,

- R_3 为 2-18 碳原子的亚烷基、含 2-18 碳原子的脂肪族或不饱和脂肪族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基、含 7-12 碳原子的环脂肪族二羧酸或二氨基甲酸的二价 25 酰基、或者含 8-15 碳原子芳香二羧酸的二价酰基;

当 n 为 3 时,

R_3 为含 6-18 碳原子脂族、不饱和脂族、或环脂族三羧酸或三氨基甲酸的三价酰基, 或者含 9-18 碳原子芳香三羧酸或三氨基甲酸的三价酰基, 或者 R_3 为含 12-24 碳原子氰尿酸的三(烷基氨基甲酸)衍生物的三价酰基, 例如 1, 3, 5-三[6-羧氨基己基]-2, 4, 6-三氧代 S-三嗪;

- 5 当 n 为 4 时, R_3 是脂族或不饱和脂族四羧酸, 尤其是 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸、1, 2, 3, 4-丁(but)-2-ene 四羧酸(enetetra-carboxylic acid)、1, 2, 3, 5-戊烷四羧酸和 1, 2, 4, 5-戊烷四羧酸的四价酰基; 或 R_3 是含 10-18 个碳原子的芳香四羧酸的四价酰基,

p 为 1-3,

- 10 R_4 为氢原子、1-18 碳原子的烷基或 2-6 碳原子的酰基;

当 p 为 1 时,

R_5 为氢原子、1-18 碳原子的烷基、含 2-18 碳原子的脂肪族或不饱和脂肪族羧酸或氨基甲酸的酰基、含 7-12 碳原子的环脂肪族羧酸或氨基用酸的酰基、含 7-15 碳原子芳香羧酸的酰基、或者 R_4 和 R_5 都为 $-(CH_2)_5CO-$ 、邻苯二甲酰基或顺丁烯二酸的二价酰基;

- 15 当 p 为 2 时,

R_5 为 2-12 碳原子的亚烷基、含 2-18 碳原子的脂肪族或不饱和脂肪族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基、含 7-12 碳原子的环脂肪族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基、或者含 8-15 碳原子芳香二羧酸的二价酰基;

- 20 当 p 为 3 时,

R_5 为含 6-18 碳原子的脂肪族或不饱和脂肪族三羧酸的三价酰基、或者含 9-15 碳原子芳香三羧酸的三价酰基;

当 n 为 1 时,

- 25 R_6 为 1-18 碳原子的烷氧基、2-18 碳原子的链烯氧基、1-18 碳原子的-NH 烷基或 2-36 碳原子的-N(烷基)₂;

当 n 为 2 时,

R_6 为 2-18 碳原子的亚烷二氧基、2-18 碳原子的链烯二氧基、2-18 碳原子的-NH-亚烷-NH-, 或者 2-18 碳原子-N(烷基)-亚烷-N(烷基), 或 R_6 是 4-甲基-1, 3-亚苯二氨基;

- 30 当 n 为 3 时,

R_6 为含 3-18 碳原子的饱和或不饱和脂肪族三醇的三价烷氧基;

R_{14} 为氢原子或分别被氢原子、苯基、1-4 碳原子烷基或 1-4 碳原子的烷氧基取代三次的甲硅烷基;

d 为 0 或 1;

h 为 0-4;

5 k 为 0-5;

x 为 3-6;

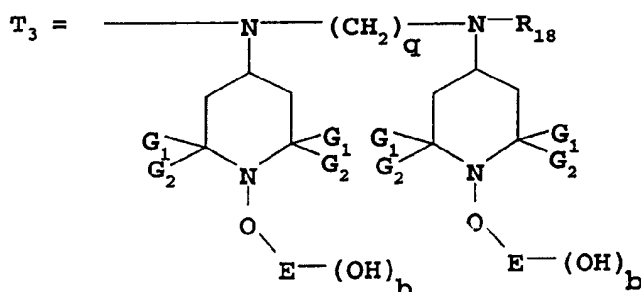
y 为 1-10;

z 为使化合物的分子量为 1000-4000g/mol (=原子单位, amu) 的整数;

10 R_{15} 为吗啉基、哌啶子基、1-哌啶基 (piperizinyl)、1-8 碳原子的烷氨基、特别是 3-8 碳原子的支链烷氨基例如叔辛氨基、具有 1-8 碳原子的烷基的-N(烷基) T_1 、或 2-16 碳原子的-N(烷基) $_2$;

R_{16} 为氢原子、2-4 碳原子的酰基、被 1-4 碳原子的烷基取代的氨基甲酰基、被氯原子和被 R_{15} 取代一次的 S-三嗪基、或被 R_{15} 取代两次的 S-三嗪基, 两个 R_{15} 可以不同。

15 R_{17} 为氯原子、被 1-8 碳原子的烷基或 T_1 取代的氨基、具有 1-8 碳原子的烷基的-N(烷基) T_1 、2-16 碳原子的-N(烷基) $_2$ 或基团 T_3 :



20 R_{18} 为氢原子、2-4 碳原子的酰基、被 1-4 碳原子的烷基取代的氨基甲酰基、被 2-16 碳原子的-N(烷基) $_2$ 取代两次的 S-三嗪基或用具有 1-8 碳原子的烷基的-N(烷基) T_1 取代两次的 S-三嗪基;

L 为 1-18 碳原子的直链或支链链烯基、5-8 碳原子的环亚烷基、5-8 碳原子的环烯基、3-18 碳原子的链烯基、被苯基或被一个或两个 1-4 碳原子的烷基取代的苯基所取代的 1-4 碳原子的直链或支链亚烷基;

25 在式(16)-(28)中, R_1 、 R_2 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 d 、 h 、 k 、 m 、 q 和 T_1

与式(1)-(15)中的相同;

R_{19} 为氢原子、1-18 碳原子的烷基、2-18 碳原子的烯基、缩水甘油基、2,3-二羟丙基、经 2-羟基或 2-(羟甲基)取代的 3-12 碳原子的烷基, 其中烷基被氧原子打断, 含 2-18 碳原子的脂族或不饱和脂族羧酸或氨基甲酸的酰基、含 7-12 碳原子的环脂族羧酸或氨基甲酸的酰基、或含 7-15 碳原子芳香酸的酰基;

R_{20} 为 2-18 碳原子的亚烷基、含 2-18 碳原子的脂族或不饱和脂族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基、含 7-12 碳原子的环脂族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基、或者含 8-15 碳原子的芳香二羧酸的二价酰基;

R_{21} 为氢原子、1-18 碳原子的烷基或 2-6 碳原子的酰基;

R_{22} 为氢原子、1-18 碳原子的烷基、含 2-18 碳原子的脂族或不饱和脂族羧酸或氨基甲酸的酰基、含 7-12 碳原子的环脂族羧酸或氨基甲酸的酰基、含 7-15 碳原子的芳香羧酸的酰基、或者 R_4 和 R_5 一起为 $-(CH_2)_5CO-$ 、邻苯二甲酰基或顺丁烯二酸的二价酰基;

R_{23} 为氢原子、1-4 碳原子的烷基或 2-6 碳原子的酰基;

R_{24} 为 2-18 碳原子的亚烷基、含 2-18 碳原子的脂族或不饱和脂族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基、含 7-12 碳原子的环脂族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基、或者含 8-15 碳原子的芳香二羧酸的二价酰基;

R_{25} 为 1-18 碳原子的烷氧基、2-18 碳原子的链烯氧基、1-18 碳原子的-NH 烷基或者 2-36 碳原子的-N(烷基)₂;

R_{26} 为 2-18 碳原子的亚烷二氧基、2-18 碳原子的链烯二氧基、2-18 碳原子的 NH-亚烷-NH-或者 3-18 碳原子的-N(烷基)-亚烷-N(烷基)-,

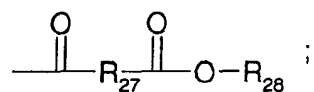
在式(29)和(30)中, G 为从伯、仲或叔醇 G-OH 衍生的以碳原子为中心的双游离基, 其中

z 与上面定义的相同, 并且

G 为 1-18 碳原子的直链或支链亚烷基、5-8 碳原子的环亚烷基、5-8 碳原子的环烯基、3-18 碳原子的链烯基、被苯基或被一个或两个 1-4 碳原子的烷基取代的苯基所取代的直链或支链 1-4 碳原子亚烷基, 只要式(29)中连续的受阻胺分子可以头对头或头对尾的方式定向;

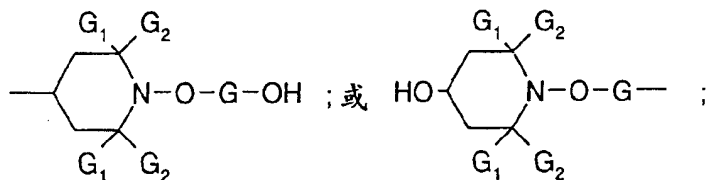
T_4 为氢原子或

T_4 是



R_{27} 为 1-18 碳原子的直链或支链亚烷基、5-8 碳原子的环亚烷基或环烯基、亚
5 苯基或包括 5-氨基-1-氨基-1,3,3-三甲基环己烷和-NH-苯二甲基-NH-的 2-18 碳
原子的-NH-亚烷基-NH-;

R_{28} 为 1-4 碳原子的烷基



10

R_{29} 为直链或支链烷基或 1-18 碳原子的-NH-烷基或 5-8 碳原子的-NH-环烷基;
和

只要在式(1)和(2)中, 当 b 为 1 时, E 不是甲基、乙基、2-丙基或 2-甲基-2-丙基。

15 优选地, G_1 和 G_2 都为甲基。

优选地, 在式(1)-(28)中, b 为 1 或 2, 更优选为 1。

尤为重要是式(1)和(2)的化合物中当 b 为 1 时, E 为亚甲基、亚乙基、2-亚丙基或 2-甲基-2-亚丙基。

当 b 为 1 时, $E\text{-OH}$ 和 $L\text{-OH}$ 分别为以碳原子为中心的游离基或双游离基, 优
20 选由 2-甲基-2-丙醇、2-丙醇、2,2-二甲基-1-丙醇、2-甲基-2-丁醇、乙醇、1-丙
醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十八烷醇、2-
丁醇、2-戊醇、2-乙基-1-己醇、环己醇、环辛醇、丙烯醇、苯乙醇或 1-苯基-1-
乙醇形成; 更优选 $E\text{-OH}$ 和 $L\text{-OH}$ 由 2-甲基-2-丙醇或环己醇形成。

当 b 为 2 时, $E\text{-OH}$ 和 $L\text{-OH}$ 分别为以碳原子为中心的游离基或双游离基, 优
25 选由 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁
二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇或 1,4-环己二醇形

成;更优选E-OH和L-OH由1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇或1,4-环己二醇形成。

当b为3时,E-OH和L-OH分别为由甘油、1,1,1-三(羟甲基)甲烷、2-乙基-2-(羟甲基-1,3-丙二醇、1,2,4-丁三醇或1,2,6-己三醇形成的以碳为中心的游离
5 基或双游离基;更优选E-OH和L-OH由甘油、1,1,1-三(羟甲基)甲烷、2-乙基-2-(羟甲基-1,3-丙二醇形成。

在式(29)和(30)中,-G-O-优选由乙醇、苯乙醇、环己醇或2-甲基-2-丙醇(=叔丁醇)构成。

在式(3)中,优选地,m为0, R_1 为氢原子或羟甲基, R_2 为氢原子;或者m为1,
10 R_1 为羟基或羟甲基, R_2 为氢原子、甲基或乙基;

在式(5)中优选 R_2 为氢原子或十二烷基。

优选地,在式(6)中,n为1-3,并且当n为1时, R_3 为烯丙基、缩水甘油基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、十八烷酰基、十六烷酰基、十四烷酰基、甲氧基碳酸丙酰基、甲氧基碳酸丁酰基、甲氧基碳酸戊酰基或甲氧基碳酸壬酰基;或者当
15 为2时, R_3 为琥珀酰基、戊二酰基、己二酰基、癸二酰基、1,6-己二氨基甲酰基、反或顺-5-氨基甲酰基-1-(甲氧酰甲基)-1,3,3-三甲基环己烷或甲苯-2,4-二氨基甲酰基;或者当n为3时, R_3 为1,3,5-三(6-氨基甲酰基己基)-2,4,6-三氧代-S-三嗪基。

在式(7)中,优选p为1或2,当p为1时, R_4 为氢原子并且 R_5 为丁基;或者
20 R_4 和 R_5 都为马来酸的二价酰自由基;或者当p为2时, R_4 为氢原子或乙酰基并且 R_5 为1,6-己二基。

在式(8)中,优选n为1或2,并且当n为1时, R_6 为乙氧基、6-甲基-1-庚氧基、乙氧基、丁氧基或辛氧基;或者当n为2时, R_6 为1,2-乙二氧基、1,4-丁二氧基、乙二氨基、己甲二氨基或者4-甲基-1,3-苯二氨基。

在式(9)中,优选 R_7 和 R_8 分别为氯原子、辛氨基、叔辛氨基或被 T_1 和乙基、丁基或十二烷基取代的氨基;并且 R_9 为被乙基、丁基或十二烷基取代的二价氮原子。
25

在式(10)中,优选q为2、4或6, R_7 为氯原子、辛氨基、十八烷氨基或被 T_1 和乙基、丁基或十二烷基取代的氨基;并且 R_{10} 为氢原子。

在式(11)中,优选n为3,p为2, R_2 为乙基、丁基或十二烷基;并且 R_{11} 和 R_{12} 之一为 T_2 ,另一个为氢原子。
30

在式(12)中, 优选 k 为 3, R_9 为二价氧原子或被乙基、丁基或十二烷基取代的二价氮原子, R_{13} 为氢原子或甲基, 当 d 为 0 时, x 为 5 或 6, 当 d 为 1 时, x 为 3 或 4。

在式(13)中, 优选 d 为 0 或 1, h 为 0-2, k 为 0 或 3, y 为 1-8, R_9 为二价氧原子或被乙基、丁基或十二烷基取代的二价氮原子, R_{13} 为氢原子、甲基、乙基、甲氧基或乙氧基, 并且 R_{14} 为氢原子或三甲基甲硅烷基。

在式(14)中, 优选 R_9 为二价氧原子, R_{10} 为氢原子或甲基, m 为 0, z 为使化合物的分子量为 1500-3000amu 的整数。

在式(15)中, 优选 q 为 6, y 为 1-7, R_{15} 为叔辛氨基、吗啉基、由 T_1 和丁基取代的氨基, 它也可以指示为 T_1 -丁基氨基, R_{16} 为氢原子、乙酰基、乙基氨基甲酰基、2,4-双(二丁基氨基)-S-三嗪基、2,4-双(二乙氨基)-S-三嗪基、由 T_1 -丁基氨基取代两次的 S-三嗪基或由二乙氨基或二丁氨基取代一次和由 T_1 -丁基氨基取代一次的 S-三嗪基, R_{17} 为二丁氨基、二乙氨基、 T_1 -丁基氨基或者 R_{17} 为 T_3 , 其中 R_{18} 为乙酰基或乙基氨基甲酰基。

在式(17)中, 优选 m 为 0, R_1 为氢原子或羟甲基, R_2 为氢原子, 或者 m 为 1, R_1 为羟基或羟甲基, 并且 R_2 为氢原子或甲基。

在式(19)中, 优选 R_2 为氢原子或十二烷基。

在式(20)中, 优选 R_{19} 为氢原子、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、十八烷酰基或十六烷酰基。

在式(21)中, 优选 R_{20} 为琥珀酰基、戊二酰基、己二酰基、癸二酰基、1,6-己二氨基甲酰基、或反或顺-5-氨基甲酰基-1-(氨基甲酰甲基)-1,3,3-三甲基环己烷。

在式(22)中, 优选 R_{21} 为氢原子, R_{22} 为氢原子或丁基; 或者 R_{21} 和 R_{22} 都为马来酸的二价自由基。

在式(23)中, 优选 R_{23} 为氢原子或乙酰基, R_{24} 为亚乙基或环己基。

在式(24)中, 优选 R_{25} 为乙氧基、6-甲基-1-庚氧基、乙氨基、丁氨基或辛氨基。

在式(25)中, 优选 R_{26} 为 1,2-乙二氧基、1,4-丁二氧基、乙二氨基或环己基二氨基。

在式(26)中, 优选 R_7 和 R_8 分别为氯原子、辛氨基、叔辛氨基、十八烷氨基、 T_1 -乙氨基、 T_1 -丁氨基或 T_1 -十二烷氨基, 并且 R_9 为被乙基、丁基或十二烷基取代

的二价氮原子。

在式(27)中, 优选 q 为2、4或6, R_7 为氯原子、辛氨基、十八烷氨基、 T_1 -乙氨基、 T_1 -丁氨基或 T_1 -十二烷氨基, 并且 R_{10} 为氢原子。

在式(28)中, 优选 d 为0或1, h 为0-2, k 为0或3, R_9 为二价氧原子或被乙基、丁基或十二烷基取代的二价氮原子, R_{13} 为氢原子、甲基、乙基、甲氧基或乙氧基, 并且 R_{14} 为氢原子或三甲基甲硅烷基。

在式(29)中, 优选 R_{27} 为亚乙基、环丙烷、亚丁基、1, 8-亚辛基、1, 6-二氨基己烷或5-氨基-1-氨基甲基-1, 3, 3-三甲基环己烷; z 为使化合物的分子量为1500-3000amu的整数, R_{28} 为甲基或乙基, 并且 G 为亚乙基、1, 2-环己二基、1, 3-环己二基、1, 4-环己二基、 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

在式(30)中, 优选 R_{29} 为十五烷基、十七烷基、丁氨基或环己氨基。

本发明的更优选的实施方式是式(1)-(30)的化合物, 其中E-OH、L-OH和G-O-是由2-甲基-2-丙醇(=叔丁醇)或环己醇形成的。

在式(6)中, 最优选当 n 为1时, R_3 为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、缩水甘油基、十八烷酰基、十六烷酰基、甲氧基碳酰丙酰基、甲氧基碳酰丁酰基、甲氧基碳酰戊酰基或甲氧基碳酰壬酰基; 或者当 n 为2时, R_3 为琥珀酰基、戊二酰基、己二酰基、癸二酰基、1, 6-己二氨基甲酰基、反或顺-5-氨基甲酰基-1-(氨基甲酰甲基)-1, 3, 3-三甲基环己烷或甲苯-2, 4-二氨基甲酰基; 或者当 n 为3时, R_3 为1, 3, 5-三(6-氨基甲酰基己基)-2, 4, 6-三氧代-S-三嗪。

在式(7)中, 最优选 p 为1或2, 当 p 为1时, R_4 为氢原子并且 R_5 为氢原子或丁基; 或者当 p 为2时, R_4 为氢原子并且 R_5 为1, 6-己二基。

在式(9)中, 最优选 R_7 为氯原子、辛氨基或 T_1 -丁氨基; R_8 为氯原子或 T_1 -丁氨基; 并且 R_9 为被丁基取代的二价氮原子。

在式(10)中, 最优选 q 为6, R_7 为 T_1 -丁氨基; 并且 R_{10} 为氢原子。

在式(11)中, 最优选 n 为3, p 为2, 并且 R_{11} 和 R_{12} 之一为 T_2 , 另一为氢原子。

在式(12)中, 最优选 k 为3, R_9 为二价氧原子, R_{13} 为氢原子或甲基, 并且 d 为0, x 为5或6, 当 d 为1时, x 为3或4。

在式(13)中, 最优选 d 为0或1, h 为0-2, k 为0或3, y 为1-8, R_9 为二价氧原子, R_{13} 为氢原子、甲基、乙基、甲氧基或乙氧基, 并且 R_{14} 为氢原子或三甲基甲硅烷基。

在式(15)中, 最优选 q 为6, y 为1-7, R_{15} 为 T_1 -丁氨基, R_{16} 为氢原子、乙酰

基、乙基氨基甲酰基、2,4-双(二丁氨基)-S-三嗪基、2,4-双(二乙氨基)-S-三嗪基、由T₁-丁氨基取代两次的S-三嗪基或由二乙氨基或二丁氨基取代一次和由T₁-丁氨基取代一次的S-三嗪基、R₁₇为二丁氨基、二乙氨基、T₁-丁氨基或者R₁₇为T₃, 其中R₁₈为乙酰基或乙基氨基甲酰基。

5 在式(20)中, 最优选R₁₉为氢原子、十八烷酰基或十六烷酰基。

在式(22)中, 最优选R₂₁为氢原子, R₂₂为氢原子或丁基。

在式(23)中, 最优选R₂₃为氢原子, R₂₄为环己基。

在式(26)中, 最优选R₇为氯原子、辛氨基或T₁-丁氨基, R₈为氯原子或T₁-丁氨基, 并且R₉为被丁基取代的二价氮原子。

10 在式(27)中, 最优选q为6, R₇为T₁-丁氨基, 并且R₉为被丁基取代的二价氮原子。

在式(29)中, 最优选R₂₇为亚乙基、亚丙基、亚丁基或亚辛基; z为使化合物的分子量为1500-2000amu的整数, R₂₈为甲基。

在式(30)中, 最优选R₂₉为十五烷基或十七烷基。

15 本发明的更优选的实施方式是式(1)-(30)的化合物, 其中E-OH、L-OH和G-O-是由2-甲基-2-丙醇(=叔丁醇)形成的。

式(6)特别优选的化合物是n为1, R₃为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、缩水甘油基、十八烷酰基、十六烷酰基、甲氧基碳酰丙酰基或甲氧基碳酰丁酰基或甲氧基羧基戊酰基的那些; n为2, R₃为琥珀酰基、戊二酰基、己二酰基或癸二酰基的那些。

20 式(7)特别优选的化合物是R₄为氢原子的那些, 并且当p为1时, R₄为氢原子或丁基; 或者当p为2时, R₅为环己基。

式(9)特别优选的化合物是R₇为氯原子、辛氨基或T₁-丁氨基; R₈为T₁-丁氨基; 并且R₉为被丁基取代的二价氮原子的那些。

25 式(10)特别优选的化合物是q为6, R₇为T₁-丁氨基; 并且R₁₀为氢原子的那些。

式(11)特别优选的化合物是n为3, p为2, 并且R₁₁和R₁₂之一为T₂, 另一为氢原子的那些。

30 式(12)特别优选的化合物是d为1, k为3, x为3或4, R₉为二价氧原子, R₁₃为甲基的那些。

式(13)特别优选的化合物是k为3, y为4-8, R₉为二价氧原子, R₁₃为氢原子

或甲基, d 和 h 为 0, R_{14} 为氢原子, 或 d 为 1 和 h 为 0, R_{14} 为三甲基甲硅烷基的那些。

式(14)特别优选的化合物是 m 为 0, R_9 为二价氧原子, R_{10} 为氢原子或甲基, z 为使化合物的分子量为 1500-3000amu 的整数的那些。

- 5 式(15)特别优选的化合物是 q 为 6, y 为 1-7, R_{15} 为 T_1 -丁氨基, R_{16} 为氢原子、乙酰基、乙基氨基甲酰基、2,4-双(二丁氨基)-S-三嗪基、2,4-双(二乙氨基)-S-三嗪基、由 T_1 -丁氨基取代两次的 S-三嗪基或由二乙氨基或二丁氨基取代一次和由 T_1 -丁氨基取代一次的 S-三嗪基、 R_{17} 为二丁氨基、二乙氨基或 T_3 , 其中 R_{18} 为乙酰基或乙基氨基甲酰基的那些。

- 10 式(20)特别优选的化合物是 R_{19} 为氢原子、十八烷酰基或十六烷酰基的那些。

式(21)特别优选的化合物是 R_{20} 为琥珀酰基、戊二酰基、己二酰基或癸二酰基的那些。

式(30)特别优选的化合物是 R_{29} 为十七烷基。

- 15 本发明也涉及一种聚合物组合物或者一种记录材料(a), 含有有效稳定量的一种或几种选自上面(b)所述式(1)-(30)化合物的化合物, 包括式(1)和(2)中 b 为 1 且 E 为甲基、乙基、2-丙基或 2-甲基-2-丙基的化合物。通常, 以组分(a)为基础计, 本发明的化合物的有效稳定量为组分(b)的稳定剂的 0.01-10%, 特别是 0.05-5wt%。

- 20 优选, 待稳定的有机材料为天然半合成或合成聚合物或彩色摄影材料, 特别是热塑性聚合物或涂料组合物。

更优选地, 该聚合物为聚烯烃, 特别是用于汽车涂料和用途的热塑性聚烯烃或以尿烷为基料的汽车涂料。

本发明的化合物具有优良的水解稳定性、操作和贮藏稳定性和出现在稳定组合物中时的良好的耐提取性能。

- 25 通常, 可以稳定的有机材料包括:

1. 单烯烃和二烯烃的聚合物, 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, 以及环烯烃例如环戊烯或降冰片烯、聚乙烯(选择性地可以经交联)的聚合物, 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的聚乙烯(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)。
- 30

聚烯烃, 即在下段中举例的单烯烃优选聚乙烯和聚丙烯的聚合物, 可以通过

不同方法,特别是下面的方法制得:

a) 自由基聚合(通常在高温和高压下进行)。

b) 催化聚合,所用催化剂通常含有一种或几种周期表的 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族的金属。这些金属通常有一个或多个配体,典型的氧化物、卤化物、醇化物、
5 酯、醚、胺、烷化物、链烯化物和/或芳香化物,可以是 π -或 σ -配位。这些金属络合物可以为自由形式,也可以固定在底物上,典型地在活性氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或二氧化硅。这些催化剂可以溶于也可不能溶于聚合介质中。该催化剂自身可以用于聚合或者可以使用其他活化剂,典型地是金属烷化物、金属氢化物、金属烷基卤、金属烷基化氧或金属烷基环氧乙烷,所述金属为周期表 Ia、IIa 和/或 IIIa 族的元素。该活化剂可以方便地用其他酯、醚、胺或甲硅烷醚基团改性。
10 这些催化剂系统通常被称为 Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler(-Natta)、TNZ(DuPont)、金属茂或单位置催化剂(SSC)。

2. 下面 1) 所述聚合物的混合物,例如聚丙烯和聚异丁烯、聚丙烯与聚乙烯(例如 PP/HDPE、PP/LDPE)混合物和不同类型聚乙烯(例如 LDPE/HDPE)的混合物。

15 3. 单烯烃和二烯烃彼此或与其他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/丙烯酸烷酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷酯共聚物、
20 乙烯/醋酸乙烯酯共聚物以及它们与一氧化碳的共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物和它们的盐(离子交联聚合物)以及乙烯与丙烯和例如己二烯、二环戊二烯或乙二烯-降冰片烯的二烯的三元共聚物;和这些共聚物彼此以及与上面 1) 所述的聚合物的混合物,例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物、LDPE/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA 和选择或随机聚链烯/一氧化碳
25 共聚物和其与其他聚合物如聚酰胺的混合物。

4. 烃树脂(例如 C_5-C_9),包括其氢化改性物(例如:增粘剂)和聚链烯和淀粉的混合物。

5. 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

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
30 二烯、苯乙烯/丙烯腈、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/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯;

抗高冲击强度苯乙烯共聚物和另一聚合物如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物的混合物；和苯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。

- 5 7. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯在聚丁二烯、苯乙烯在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈上的共聚物；苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)在聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯上；苯乙烯和马来酸酐在聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺在聚丁二烯上；苯乙烯和马来酰亚胺在聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸酯在聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯腈在乙烯/丙烯/二烯三元共聚物上；苯乙烯和丙烯腈在聚丙烯酸烷酯或聚甲基丙烯酸烷酯上，苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上，以及其与下面6)列出的共聚物如已知作为ABS、MBS、ASA或AES聚合物的混合物。

- 15 8. 含卤原子的聚合物如聚氯丁二烯氯化橡胶、异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤丁橡胶)、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯的共聚物，环氧氯丙烷的S-和共聚物，特别是含卤原子的乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、和它们的共聚物如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/醋酸乙烯酯或偏二氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物。

- 20 9. 由 α , β -不饱和酸得到的聚合物和它们的衍生物如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈、用丙烯酸丁酯结构抗冲改性的。

10. 下面9)所述单体彼此之间或与其他不饱和单体的共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷酯或丙烯腈/氯化乙烯的共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷酯/丁二烯三元共聚物。

- 25 11. 由不饱和醇和胺或酰基衍生物或其乙缩醛得到的聚合物，例如聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚丁缩醛(butyrals)乙烯酯、聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺；和它们与上面1)提及的烯烃的共聚物。

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

- 30 13. 聚缩醛如聚甲醛和这些含有环氧乙烷作为共聚单体的聚甲醛；用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或MBS改性的聚缩醛。

14. 聚苯醚和聚苯硫醚, 以及聚苯醚和苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。
15. 由以羟基结尾的聚醚, 聚酯或聚丁二烯在一端和脂族或芳香聚异氰酸酯在另一端, 和其前体得到的聚氨酯。
16. 由二元胺和二羧酸和/或有氨基酸或相应内酰胺得到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、芳香聚酰胺引发的间二甲苯二胺和己二酸; 由环己基二胺和间苯二甲酸或/和对苯二甲酸制得的聚酰胺, 可以有也可以没有弹性体作为改性剂, 例如聚-2, 4, 4'-三甲基环己基对苯二酰胺或聚间亚苯基间苯二酰胺; 和前述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离子交联聚合物或化学键合或接枝的弹性体, 或与聚醚如聚乙二醇、聚丙二醇或聚 1, 4-丁二醇嵌段共聚物; 和聚酰胺或用 EPDM 或 ABS 改性的共聚酰胺; 和在加工(RIM 聚酰胺系统)时缩聚的聚酰胺。
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。
18. 由二羧酸和二醇和/或由羟基羧酸或相应内酯得到的聚酯, 例如聚对苯二甲酸二乙酯、聚对苯二甲酸二丁酯、聚-1, 4-二甲基环己基对苯二甲酸酯和聚羟基苯甲酸酯、和由以羟基结尾聚醚得到的嵌段共聚醚酯, 和用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。
19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。
20. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。
21. 由一边为酸酐和另一边为苯酚、脲和蜜胺得到的交联聚合物, 例如苯酚/甲醛树脂、脲/甲醛树脂和蜜胺/甲醛树脂。
22. 干燥和未干燥的醇酸树脂。
23. 由饱和和不饱和二羧酸与多元醇和乙烯基混合物作为交联剂、以及含卤原子的可燃性低的改性剂得到的不饱和聚酯树脂。
24. 由取代丙烯酸酯如环氧丙烯酸酯、丙烯酸尿烷酯或聚酯丙烯酸酯得到的可交联丙烯酸树脂。
25. 用蜜胺树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰尿酸酯、聚异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。
26. 由脂族、环脂族、杂环或芳香缩水甘油基化合物如双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油醚产品的交联环氧树脂, 它们是与通常的硬化剂如酸酐或胺交联的, 可以含或不含加速剂。

27. 天然聚合物如纤维素、橡胶、明胶和经化学改性的同源衍生物, 例如醋酸纤维素酯、丙酸纤维素酯和丁酸纤维素酯, 或如纤维素甲醚的纤维素醚, 和松香及其衍生物。

28. 前述聚合物的混合物(聚合混合物), 例如 PP/EPDM、聚酰胺/EPDM 或 ABS、
5 PVC/ABS、PVC/EVA、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。

29. 天然产生和合成的有机材料, 它们是纯单聚化合物或这些化合物的混合物, 例如矿物油、动物和植物脂肪、油和蜡, 或以合成酯(例如邻苯二甲酸酯、己
10 二酸酯、磷酸酯或苯三酸酯)为基础的油、脂肪和蜡, 合成酯与矿物油以任意重量比的混合物, 典型地这些用作纺丝组合物, 以及这些材料的水乳液。

30. 天然或合成橡胶的水乳液, 例如苯乙烯的羧酸酯/丁二烯共聚物的天然乳液或胶乳。

31. 聚硅氧烷, 例如在美国专利 4259467 中所述的软、亲水聚硅氧烷和美国
15 专利 43555147 所述的硬聚有机硅氧烷。

32. 与不饱和丙烯酸聚乙酸乙酯树脂或与不饱和丙烯酸树脂组合的聚酮亚胺。该不饱和丙烯酸树脂包括丙烯酸尿烷酯、聚醚丙烯酸酯、具有侧不饱和基的乙烯基或丙烯酰基共聚物和丙烯酸酯化蜜胺。该聚酮亚胺是在酸催化剂条件下由聚胺和酮制成的。

20 33. 可辐射固化的组合物, 含有乙烯基不饱和单体或低聚体和聚不饱和脂族低聚体。

34. 环氧蜜胺树脂, 例如光稳定的环氧树脂, 通过环氧官能共醚化高固蜜胺树脂如 LSE-4103 (Monsanto) 交联而成。

25 尽管本发明的化合物的使用量依特定底物和用途而改变, 但是其通常的使用量是稳定组合物的约 0.01-约 5wt%。较佳范围是约 0.05-约 3%, 特别是 0.05-约 1%。

本发明的稳定剂可以容易地通过常规技术在制成其成型制品之前的任意方便时候加到有机聚合物中。例如, 该稳定剂可以以干粉形式与聚合物混合, 或者稳定剂的悬液或乳液可以与聚合物的溶液、悬液或乳液混合。所得本发明的稳定组合物也可以选择性地含有约 0.01-约 5%, 优选约 0.025-约 2%, 特别是约 0.1-约 1wt%
30 的各种常用添加剂, 例如下面所列物质或其混合物。

1. 抗氧化剂

1. 1. 烷化单苯酚, 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、壬基苯酚, 在侧链中为线性或有支链, 例如 2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-1'-十一烷基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-1'-十七烷基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-1'-十三烷基)苯酚和其混合物。

1. 2. 烷硫基甲基苯酚, 例如 2,4-二辛硫基甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-乙基苯酚、2,6-二-十二烷硫基甲基-4-壬基苯酚。

1. 3. 氢醌和烷化氢醌, 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-4-十八环氧苯酚、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、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基硬脂酸酯、双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)己二酸酯。

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)。

1. 5. 羟基化硫代二苯醚, 例如 2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(3,6-二仲戊基苯酚)、4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物。

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'-亚乙基双(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 -甲苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲苄基)-4-壬基苯酚]、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-甲苄基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲苄基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲苄基)-3-正十二硫基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲苄基-苯基)二环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'甲苄基)-6-叔丁基-4-甲苄基]

酯、N,N'-双(羟乙基)乙二酰二胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1. 14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲苯基)丙酸与一元或多元醇的酯, 例如与甲醇、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、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟乙基)乙二酰二胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1. 15. β -(3,5-二环己基-4-羟苯基)丙酸与一元或多元醇的酯, 例如与甲醇、乙醇、正辛醇、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、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟乙基)乙二酰二胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1. 16. 3,5-二叔丁基-4-羟苯基醋酸与一元或多元醇的酯, 例如与甲醇、乙醇、正辛醇、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、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟乙基)乙二酰二胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1. 17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸的酰胺, 例如 N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰)六亚甲基二酰胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰)三亚甲基二酰胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰)酰肼、N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟苯基]丙酰氧基)乙二酰二胺(由 Uniroyal 供应的 Nau-gard®XL-1)。

1. 18. 抗坏血酸(维生素C)。

1. 19. 亚胺抗氧化剂, 例如 N,N'-二-异丙基-对亚苯二胺、N,N'-二-叔丁基-对亚苯二胺、N,N'-二(1,4-二甲戊基)-对亚苯二胺、N,N'-二(1-乙基-3-甲戊基)-对亚苯二胺、N,N'-二(1-甲庚基)-对亚苯二胺、N,N'-二环己基-对亚苯二胺、N,N'-二苯基-对亚苯二胺、N,N'-二(2-萘基)-对亚苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对亚苯二胺、N-(1,3-二甲丁基)-N'-苯基-对亚苯二胺、N-(1-甲庚基)-N'-苯基-对亚苯二胺、N-环己基-N'-苯基-对亚苯二胺、4-(对甲苯磺酰)二苯胺; N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对亚苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化二苯胺, 例如 p,p'-二-叔辛基二苯胺、4-正丁氨基苯酚、4-丁酰氨基苯酚、4-壬酰氨基苯酚、4-月桂酰氨基苯

酚、4-十八酰氨基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二-叔丁基-4-二甲氨基甲酚、
 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-双[(2-甲苯基)氨基]乙烷、1,2-双(苯氨基)丙烷、邻甲苯基二胍、
 双[4-(1',3'-二甲丁基)苯基]胺、叔辛基化 N-苯基-1-萘胺、一和二烷基化叔丁基
 5 /叔辛二苯胺的混合物、一和二烷基化壬基二苯胺的混合物、一和二烷基化月桂基
 二苯胺的混合物、一和二烷基化异丙基/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-2-丁烯、N,N-双(2,2,6,6-
 10 四甲基-哌啶-4)-六亚甲基二胺、双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4)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。

2. 紫外光吸收剂和光稳定剂

2.1. 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑，例如 2-(2'-羟基-5'-甲苯基)苯并三唑、2-
 (3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-
 15 羟基-5'-(1,1,3,3-四甲丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-
 氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-仲丁基-
 5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-
 二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二(α,α-二甲苄基)-2'-羟基苯基)苯并三
 唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基碳酰乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔
 20 丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-碳酰乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁
 基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基碳酰乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基
 -5'-(2-甲氧基碳酰乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基碳
 酰乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)碳酰乙基]-2'-羟基苯
 基)苯并三唑、2-(3'-月桂基-2'-羟基-5'-甲苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟
 25 基-5'-(2-异辛氧基碳酰乙基)苯基)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-苯酚]、2-(3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基碳酰乙基)-2'-羟基苯基)-
 2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯基转移制品、 $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ ，其中 R = 3'-
 叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-苯、2-[2'-羟基-3'-(α,α-二甲苄基)-5'-
 (1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基]-苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-
 30 5'-(α,α-二甲苄基)-苯基]-苯并三唑。

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-月桂

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。

2.3. 取代和未经取代的苯甲酸酯, 例如水杨酸 4-叔丁基-苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、2,4-二叔丁基苯基 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷酯、2-甲基-4,6-二叔丁基苯基 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯。

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 -甲酯基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸丁酯、 α -甲酯基-p-甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -甲酯基- β -氰乙烯基)-2-甲基吡啶。

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, 例如 1:1 或 1:2 络合, 可以添加也可不添加配体如正丁胺、三乙醇胺或 N-环己二乙醇胺、镍二硫代氨基甲酸二丁酯、单烷基酯如甲酯或乙酯、4-羟基-3,5-二叔丁基苄基磷酸的镍盐, 酮肟如 2-羟基-4-甲基苄基十一烷基酮肟的镍络合物、1-苄基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍络合物, 可加也可不加配体。

2.6. 空间位阻胺, 例如双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩聚物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和 4-叔辛氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩聚物、三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氨基三醋酸酯、四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷-四羧酸酯、1,1'-(1,2-联二亚甲基)(ethanediyl)-双(3,3,5,5-四甲基哌啶酮)、4-苯酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮螺[4,5]癸-2,4-二酮、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和 4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩聚物、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-氨基丙氨基)乙烷的缩聚物、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-氨基丙氨基)乙烷的缩聚物、8-

乙酰基-3-月桂酰基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮螺[4,5]癸-2,4-二酮、3-月桂酰基-1-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯-2,5-二酮、3-月桂酰基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯-2,5-二酮、4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-环己氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩聚物、1,2-二(3-氨基丙氨基)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的缩聚物(CAS 登记号[136504-96-6])、N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-正月桂酰基琥珀酰亚胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-正月桂酰基琥珀酰亚胺、2-十一烷酰基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮-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-4-氧代-螺[4,5]癸烷和环氧氯丙烷反应的产物、1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酰氧羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烷、N,N'-二-甲酰基-N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺、4-甲氧基-亚甲基-丙二酸和1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯、聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-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。

2.7 乙二酰二胺, 例如4,4'-二辛氧基草酰二苯胺、2,2'-二乙氧基草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基草酰二苯胺、2,2'-二月桂酰氧基-5,5'-二叔丁基草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰二苯胺、N,N'-二苯基乙二酰胺、N,N'-二(3-二甲氨基丙基)草酰二胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰二苯胺和它与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基草酰二苯胺的混合物、邻-和对-甲氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物和邻-和对-二取代的草酰二苯胺的混合物。

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-月桂氧基苯基)-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-月桂氧基-丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-

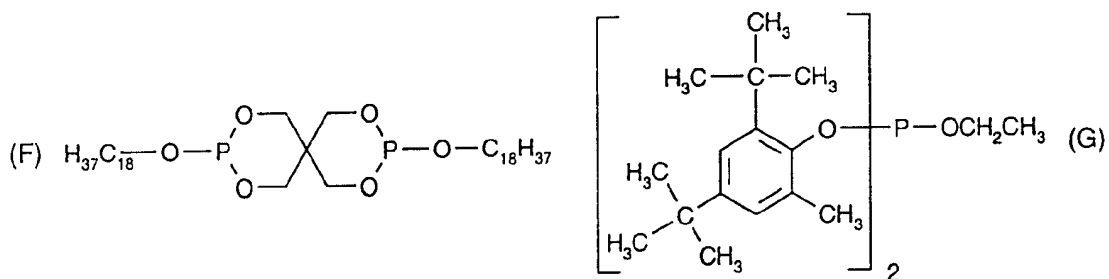
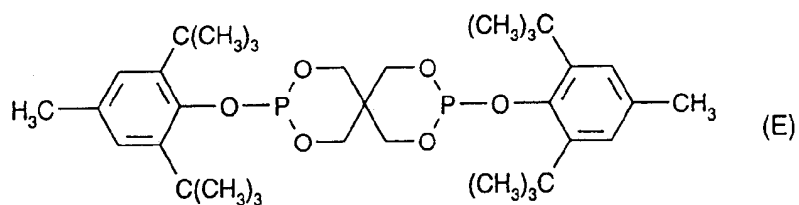
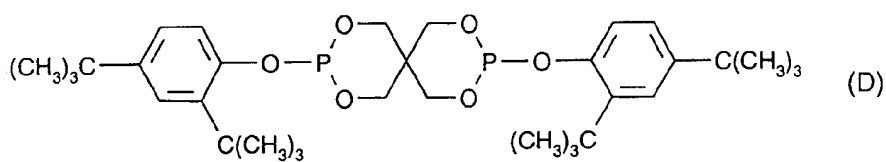
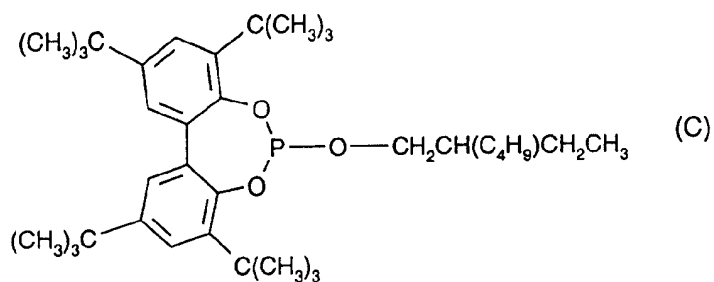
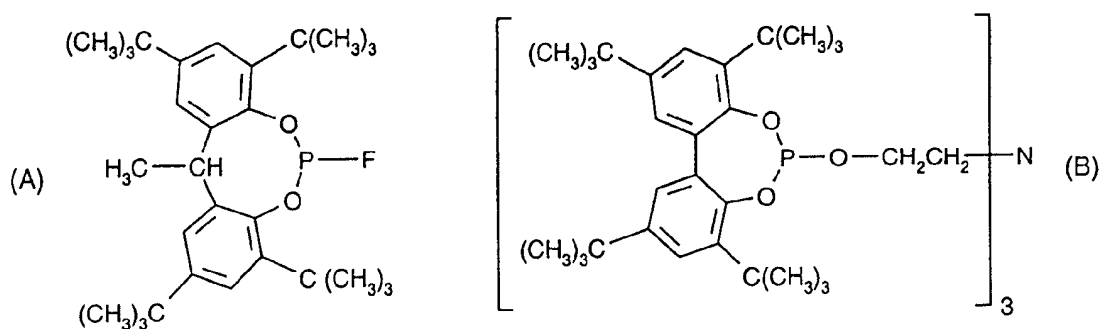
- 二甲基苯基)-1,3,5 三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5 三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5 三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基-丙氧基)苯基]-1,3,5 三嗪、2-(2-羟基苯基-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5 三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧)-2-羟丙氧基]苯基}-4,6-二(2,4-5 二甲基苯基)-1,3,5 三嗪。

3. 金属减活化剂, 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-1,2,4-三嗪、双(亚苄基)草酰二酰肼、草酰二苯胺、间苯二酰二酰肼、癸二酰二苯基酰肼、N,N'-二乙酰己二酰二酰肼、N,N'-二(水杨酰)草酰二酰肼、N,N'-二(水杨酰)10 硫代丙酰二酰肼。

4. 亚磷酸酯和膦酸酯, 例如亚磷酸三苯酯、烷基亚磷酸二苯酯、二烷基亚磷酸一苯酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三十八酯、季戊四醇二亚磷酸二硬脂酰酯、三(2,4-二叔丁基苯基)二亚磷酸酯、季戊四醇二亚磷酸二异癸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,6-二叔丁基-15 4-甲基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸环氧季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、山梨醇三亚磷酸三硬脂酰酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-二亚苯基二膦酸酯(diphosphonite)、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯[d,g]-1,3,2-二氧杂磷酸精、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-20 6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯[d,g]-1,3,2-二氧杂磷酸精、2,2',2''-次氨基[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]、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂磷酸烷(phosphirane)。

- 25 特别优选以下亚磷酸酯:

三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(Irgafos®168, Ciba-Geigy)、三(壬基苯基)亚磷酸酯:



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、由氢化牛脂胺衍生得到的N,N-二烷基羟胺。

- 5 6. 硝酮, 例如 N-苄基- α -苄基-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N,N-二烷基羟胺或从氢化牛脂胺得到的硝酮。

7. 硫代增效剂, 例如硫代二丙酸二月桂酯或硫代二丙酸二硬脂酰酯。

- 10 8. 过氧化物清除剂, 例如 β -硫代二丙烯的酯, 例如月桂基、硬脂酰基、十四烷基或十三烷基的酯、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、二-十八烷基二硫化物、季戊四醇四(β -月桂巯基)丙酸酯。

9. 聚酰胺稳定剂, 例如与碘化物和/或磷化物组合的铜盐和二价锰盐。

- 15 10. 碱性共稳剂, 例如蜜胺、聚乙烯吡咯酮、二氰二酰胺、氰尿酸三烯丙酯、尿烷衍生物、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如硬脂酸钙、硬脂酸锌、廿二碳酸镁、硬脂酸镁、蓖麻油酸钠和棕榈酸钾, 邻苯二酸铋或邻苯二酸锌。

- 20 11. 成核剂, 例如滑石粉的无机物、如二氧化钛或二氧化镁的金属氧化物、优选碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐; 如单或多羧酸的有机化合物和其盐, 例如 4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基醋酸、琥珀酸钠或苯甲酸钠; 如离子共聚物(离聚物)的聚合物。特别优选的是 1, 3: 2, 4-二(3', 4'-二甲基亚苄基)山梨醇、1, 3: 2, 4-二(对甲基二亚苄基)山梨醇和 1, 3: 2, 4-二(亚苄基)山梨醇。

- 25 12. 填充剂和增强剂, 例如, 碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃球、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、木粉和其他天然产物粉或纤维、合成纤维。

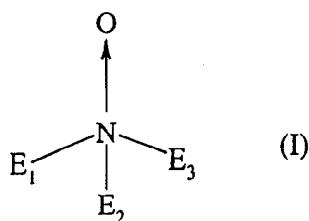
13. 其他添加剂, 例如触变剂、平整助剂、增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变学添加剂、催化剂、流动控制剂、荧光增白剂、耐火剂、抗静电剂和发泡剂。

- 30 14. 苯并呋喃酮和吡啶酮, 例如在美国专利 4325863、4338244、5175312、5216052、5252643、DEA4316611、DE-A4316622、DE4316876A、EP0589839A 或 EP0591102A 中描述的那些, 或者 3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)-苄基]-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)苄基]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-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。

15. 氧化胺, 例如美国专利 5844029 和 5882191 中所述的氧化胺衍生物、二癸基甲基氧化胺、三癸基氧化胺、三月桂基氧化胺和三-十六烷基氧化胺。美国专利 5844029 和 5880191 公开了饱和烃氧化胺在稳定热塑性树脂上的用途。公开如下: 热塑性组合物还可以含有一稳定剂或稳定剂混合物, 这些稳定剂选自酚抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、紫外光吸收剂、有机磷化物、脂肪酸碱金属盐和硫代增效剂。但没有举例氧化胺与其他稳定剂在一起时对稳定聚烯烃的共同用途。

氧化胺共稳剂如下式(I)



15 其中

E_1 和 E_2 分别为 6-36 碳原子的直链或支链烷基、6-12 碳原子的芳香基、7-36 碳原子的芳烷基、7-36 碳原子的烷芳基、5-36 碳原子的环烷基、6-36 碳原子的烷环烷基或 6-36 碳原子的环烷烷基。

20 E_3 为 1-36 碳原子的直链或支链烷基、6-12 碳原子的芳香基、7-36 碳原子的芳烷基、7-36 碳原子的烷芳基、5-36 碳原子的环烷基、6-36 碳原子的烷环烷基或 6-36 碳原子的环烷烷基, 只要 E_1 、 E_2 和 E_3 中至少一个含有一 C-H 键; 并且

25 其中所述的烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷环烷基和环烷烷基可以被 1-16 个的 -O-、-S-、-SO₂-、-COO-、-OCO-、-CO-、-NE₄-、-CONE₄-和 -NE₄CO- 基团打断, 或者其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷环烷基和环烷烷基可以被 1-16 个选自 -OE₄、-SE₄、-COOE₄、-OCOE₄、-COE₄、-N(E₄)₂、-CON(E₄)₂、-NE₄COE₄ 和含 5-和 6-元环的 -C(CH₃)(CH₂R_x)NL₁(CH₂R_x)(CH₃)C- 的基团取代, 或者所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷环烷基和环烷烷基既被上述的基团打断又由被上述的基团取

代; 并且

其中

E_4 为独立地为氢原子或 1-18 碳原子的烷基;

R_x 为氢原子或甲基, 优选氢原子;

- 5 L_1 为 C_{1-30} 直链或支链烷基、 $-C(O)R_{30}$, 其中 R_{30} 为 C_{1-30} 直链或支链烷基, 或者 $-OR_{30}$, 其中 R_{30} 为 C_{1-30} 直链或支链烷基; 并且

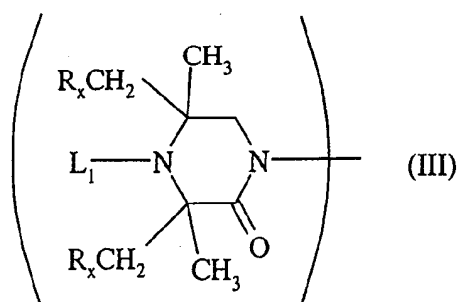
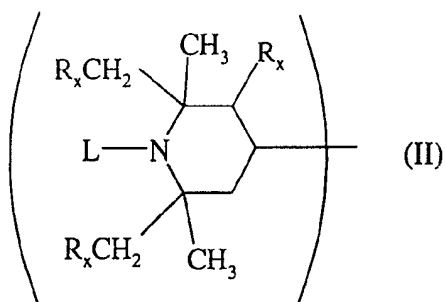
其中所述芳基可以被 1-3 个卤原子、1-8 碳原子的烷基、1-8 碳原子的烷氧基或其组合取代。

- 式(1)的优选结构是其中 E_1 和 E_2 分别为苄基或经取代的苄基。 E_1 、 E_2 和 E_3 彼此可以为相同的残基。 E_1 和 E_2 也优选为 8-26 碳原子的烷基, 最优选为 10-26 碳原子的烷基, 并且 E_3 优选为 1-22 碳原子的烷基, 最优选为甲基或经取代的甲基。 同样, 优选的氧化胺包括 E_1 、 E_2 和 E_3 为 6-36 碳原子的相同烷基的那些。 优选地, 对于前述 E_1 、 E_2 和 E_3 的所有残基都是饱和烃残基或含至少一个前述 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CO-$ 或 $-CON-$ 基团的饱和烃残基。 对每一个 E_1 、 E_2 和 E_3 的其他有用残基,
- 15 本领域的技术人员都是可以想到的, 而且不偏离本发明。

饱和氧化胺还可以包括聚(氧化胺)。 聚(氧化胺)意思是每个分子中至少含有两个氧化叔胺的氧化叔胺。 所述聚(氧化胺), 也称作“聚(氧化叔胺)”, 包括脂族或脂环二胺的氧化叔胺同型物, 例如 1, 4-二氨丁烷、1, 6-二氨己烷、1, 10-二氨癸烷和 1, 4-二氨环己烷, 和芳香基二胺如二氨基蒽醌和二氨基苯甲醚。

- 20 同样也包括由上述二胺的低聚物和聚合物得到的氧化叔胺。 有用的氧化胺还包括粘附在聚合物如聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯等上的氧化胺。 当氧化胺粘附在一聚合物上时, 每个聚合物上的氧化胺的平均数可以有很大的变化, 不必所有的聚合物链都含氧化胺。 所有前述氧化胺可以选择性地含至少一个 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CO-$ 或 $-CONE_4-$ 。 在一优选实施方式中, 聚合氧化叔胺中每个氧化叔胺含一个 C_1 残基。
- 25

式(I)中的基团 E_1 、 E_2 和 E_3 可以粘附到含受阻胺的分子上。 在本领域中受阻胺是已知的, 并且本发明的氧化胺可以任意方式和结构位置粘附到该受阻胺上。 有用受阻胺当其部分氧化胺的化合物共同添加时, 包括通式(II)和(III)那些:



其中 L_1 和 R_x 如上所述。每个分子中也包括含多个受阻胺和多个饱和氧化胺的氧化胺。受阻胺可以粘附在上面讨论的聚(氧化叔胺)或粘附在聚合物基质上。

- 5 除了下面 11 所列的苯并呋喃酮(benzofuranones)之外, 相对稳定的物料的总重量, 将共稳剂以 0.01-10% 的浓度添加。

除了组分(a)和(b)之外, 更优选的组合物包括其他添加剂, 特别是酚抗氧化剂、光稳定剂或加工稳定剂。

- 10 特别优选的添加剂是酚抗氧化剂(编号 1)、空间受阻胺(编号 2、6)、亚磷酸酯和亚膦酸酯(phosphonites)(编号 4)和过氧化物破坏化合物(编号 5)。

同样特别优选的其他添加剂(稳定剂)是苯并呋喃-2-酮, 如美国专利 4325863、4338244 或 5175312 中所述。

- 15 特别有益的酚抗氧化剂选自 3,5-二叔丁基-4-羟基氢桂皮酸正十八烷酯、新戊烷四基四(3,5-二叔丁基-4-羟基氢桂皮酸酯)、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二正十八烷酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯、硫代二亚乙基二(3,5-二叔丁基-4-羟基氢桂皮酸酯)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、3,6-二氧杂亚辛基二(3-甲基-5-叔丁基-4-羟基氢桂皮酸酯)、2,6-二叔丁基-对甲酚、2,2'-亚乙基-二(4,6-二叔丁基苯酚)、1,3,5-三(2,6-二甲基-4-叔丁基-3-羟基苄基)异氰尿酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)丁烷、

- 1, 3, 5-三[2-(3, 5-二叔丁基-4-羟基化桂皮酰氧基)乙基]异氰尿酸酯、3, 5-二-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)三甲苯酚、环己基二(3, 5-二叔丁基-4-羟基化桂皮酸酯)、1-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯氨基)-3, 5-二(辛硫基)-S-三嗪、N, N'-环己基-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基化肉桂酰胺)、二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基-磷酸乙酯)钙、
- 5 亚乙基二[3, 3-二(3-叔丁基-4-羟基苯基)丁酸酯]、3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基醋酸辛酯、二(3, 5-二叔丁基-4-羟基化肉桂酰)酰肼和 N, N'-二[2-(3, 5-二叔丁基-4-羟基化肉桂酰氧基)-乙基]-草酰胺。

最优的酚抗氧化剂是新戊烷四基四(3, 5-二叔丁基-4-羟基化桂皮酸酯)、3, 5-二叔丁基-4-羟基氢桂皮酸正十八烷酯、1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯、2, 6-二叔丁基-对甲酚或 2, 2'-亚乙基-二(4, 6-二叔丁基苯酚)。

特别有益的受阻胺化合物选自双(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丁基丙二酸酯、4-苄氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、3-正辛基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氮螺[4, 5]癸-2, 4-二酮、三(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)次氨基三醋酸酯、1, 2-双(2, 2, 6, 6-四甲基-3-氧代哌啶-4-基)乙烷、2, 2, 4, 4-四甲基-7-氧杂-3, 20-二氮-21-氧杂二螺[5. 1. 11. 2]二十烷、2, 4-二氯-6-叔辛氨基-S-三嗪和 4, 4'-亚己基二(氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)的缩聚物、1-(2-羟乙基)-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩聚物、4, 4'-亚己基二(氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)和 1, 2-二溴乙烷的缩聚物、四(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-1, 2, 3, 4-丁烷-四羧酸酯、四(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)-1, 2, 3, 4-丁烷-四羧酸酯、2, 4-二氯-6-吗啉基-S-三嗪和 4, 4'-亚己基二(氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)的缩聚物、N, N, N'', N'''-四[(4, 6-二(丁基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)-氨基-S-三嗪-2-基)-1, 10-二氨基-4, 7-二氮壬烷、

15 2, 4-二氯-6-吗啉基-S-三嗪和 4, 4'-亚己基二(氨基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶)的缩聚物、经混合的[2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基/ β , β , β' , β' -四甲基-3, 9-(2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5, 5]-十一烷二乙基]1, 2, 3, 4-丁四羧酸酯、经化合物的[1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基/ β , β , β' , β' -四甲基-3, 9-(2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5, 5]-十一烷二乙基]1, 2, 3, 4-丁四羧酸酯、亚辛基二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基羧酸酯)、4, 4'-亚

20 甲基二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-3-酮)、N-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基-正月桂基肉桂酰亚胺、N-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基-正月桂基肉桂酰亚胺、N-1-乙酰基-

30

2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-月桂基肉桂酰亚胺、1-乙酰基-3-月桂基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮螺[4,5]癸-2,4-二酮、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基-哌啶、聚-[[6-叔辛基氨基-S-三嗪基-2,4-二基][2-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)亚氨基-亚己基-[4-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)亚氨基,2,4,6-三[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)正丁氨基]-S-三嗪、2-(2-羟乙氧基)-4,6-二[N-[1-(环己氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-丁氨基-S-三嗪、具有2,4-二(二丁氨基)-S-三嗪-6-基终端的N-{[2-(N-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁氨基]-S-三嗪-4-基}-N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,6-己二胺的低聚物、N,N',N''-三{2,4-二[N-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-丁氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-亚乙基二亚氨基二丙胺、N,N',N'''-三{2,4-二[N-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-丁氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-亚乙基二亚氨基二丙胺和N,N',N'',N'''-四{2,4-二[N-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-丁氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-亚乙基二亚氨基二丙胺;N,N',N''-三{2,4-二[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-丁氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-亚乙基二亚氨基二丙胺、N,N',N''-三{2,4-二[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-丁氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-亚乙基二亚氨基二丙胺、N,N',N'',N'''-四{2,4-二[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-丁氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-亚乙基二亚氨基二丙胺、具有2,4-二(二丁氨基)-S-三嗪-6-基终端的N-{[2-(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁氨基]-S-三嗪-4-基}-N,N'-二(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,6-己二胺的低聚物或者2-吗啉-4,6-二氯-S-三嗪与N,N'-二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-1,6-己二胺的缩聚物。

最优选的受阻胺化合物是双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)丁基丙二酸酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩聚物、2,4-二氯-6-叔辛基氨基-S-三嗪和4,4'-亚己基二(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)的缩聚物、N,N,N',N'''-四[(4,6-二(丁基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-氨基-S-三嗪-2-基)-1,10-二氨基-4,7-二氮壬烷、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基-哌啶、聚-[[6-叔辛基氨基-S-三嗪基-2,4-二基][2-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)亚氨基-亚己基-[4-(1-

环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]亚氨基或 2,4,6-三[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)正丁氨基]-S-三嗪。

本发明还可以含有另外选自 S-三嗪、草酰二苯胺、羟基二苯甲酮、苯甲酸酯和 α -丙烯酸氰酯的紫外光吸收剂。

- 5 具体地说,本组合物还可以含有有效稳定量的至少一种 2-羟苯基-2H-苯并三唑,另一种三-芳基 S-三嗪、或受阻胺或其混合物。

优选,2-羟苯基-2H-苯并三唑选自:2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)-2H-苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-二(α , α -二甲苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2-羟基-3-(α , α -二甲苄基)-5-叔辛苯基]-2H-苯并三唑、2-[2-羟基-3-叔丁基-5-[2-(ω -羟基-八
10 (亚乙氧基)羰基)乙基]苯基]-2H-苯并三唑;以及 2-[2-羟基-3-叔丁基-5-[2-(辛氧基)羰基)乙基]苯基]-2H-苯并三唑。

优选,2-羟苯基-2H-苯并三唑也可以选自:

- (a) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛苯基)-2H-苯并三唑;
 (b) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-5-叔辛苯基)-2H-苯并三唑;
 15 (c) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二叔辛苯基)-2H-苯并三唑;
 (d) 2,2'-亚甲基-二[6-(5-三氟甲基-2H-苯并三唑-2-基)-4-叔辛苯酚];
 (e) 亚甲基-2-[4-叔辛基-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]2'-[4-叔辛基-6-(5-三氟甲基-2H-苯并三唑-2-基)苯酚];
 (f) 3-(5-三氟甲基-2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基氢化桂皮酸;
 20 (g) 3-(5-三氟甲基-2H-苯并三唑-2-基)-5-叔辛基-4-羟基氢化肉桂酸甲酯;
 (h) 3-(5-三氟甲基-2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸异辛酯;
 (i) 5-三氟甲基-2-[2-羟基-5-(3-羟丙基)苯基]-2H-苯并三唑;
 25 (j) 5-三氟甲基-2-[2-羟基-5-(3-丙烯酰氧基丙基)苯基]-2H-苯并三唑;
 (k) 5-三氟甲基-2-[2-羟基-5-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)苯基]-2H-苯并三唑;
 (l) 5-三氟甲基-2-[2-羟基-5-(3-丙烯酰氨基丙基)苯基]-2H-苯并三唑;
 (m) 5-三氟甲基-2-[2-羟基-5-(3-甲基丙烯酰氨基丙基)苯基]-2H-苯并三
 30 唑;
 (n) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔丁苯基)-2H-苯并三唑;

- (o) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-壬基苯基)-2H-苯并三唑;
 (p) 5-三氟甲基-2-[2-羟基-3- α -枯基-5-(2-羟乙基)苯基]-2H-苯并三唑;
 (q) 5-三氟甲基-2-[2-羟基-3- α -枯基-5-(3-羟丙基)苯基]-2H-苯并三唑;
 (r) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二叔戊苯基)-2H-苯并三唑;
 5 (s) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁苯基)-2H-苯并三唑;
 (t) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3-月桂基-5-甲苯基)-2H-苯并三唑;
 (u) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3-叔丁基-5-(3-羟丙基)苯基)-2H-苯并三唑;
 (v) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3-叔丁基-5-(2-羟乙基)苯基)-2H-苯并三唑;
 (w) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-5-(2-羟乙基)苯基)-2H-苯并三唑;
 10 (x) 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑;
 (y) 5-氟-2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑;
 (z) 5-丁磺酰基-2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑;
 (aa) 5-丁磺酰基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑;
 (bb) 5-丁磺酰基-2-(2-羟基-3,5-二-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑;
 15 (cc) 5-苯磺酰基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑。

优选地, 另一三芳基-S-三嗪选自:

- 2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-S-三嗪;
 2,4-二苯基-6-(2-羟基-4-己氧基苯基)-S-三嗪;
 2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-十二/十三烷氧基-2-羟丙氧基)-
 20 苯基]-S-三嗪; 以及
 2-(2-羟乙基氨基)-4,6-二[N-丁基-N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基]-S-三嗪。

本发明待稳定的其他材料是记录材料。这些材料例如是 Research Disclosure 1990, 31429(第 474-480 页)描述用于摄影复制和其他程序重调技术的那些。

- 25 新型记录材料包括例如用于压敏复印系统、微胶囊影印机系统、热敏复印机系统、摄影材料和喷墨打印的那些。

- 新型摄影材料可以是黑和白或彩色摄影材料; 优选彩色摄影材料。彩色摄影材料的结构的详细描述以及可以用于该新型材料的组分可以在美国专利 5538840A 第 27 栏第 25 行-第 106 栏第 16 行中以及本文引证的出版物中找到; 将 US5538840A
 30 中的这些段引入本文作为参考。在该文献中, 该新型化合物的用途主要描述作为紫外光吸收剂或受阻胺稳定剂。最重要的组分, 特别是偶合剂描述在美国专利

根据本发明可以稳定以耐光、湿和氧的丙烯酸树脂漆是传统上包括丙烯酸/蜜胺系统的丙烯酸树脂烘漆或热固性树脂，它们在例如H. Kittel's "Lehrbuch and Beschichtungen" Vol. 1, Part 2 on pages 735 and 742 (Berlin 1972),
5 "Lackkunstharze"(1977) by H. Wagner and H.F. Sarx on pages 229-238, and 在 S Paul's "Surface Coatings: Science and Technology", (1985)有描述。

可以被稳定以耐光和湿的聚酯漆是传统上的烘漆，如H. Wagner and H. F. Sarx, op. cit., on pages 86-99所述。

本发明可以稳定以耐光和湿的醇酸树脂漆是传统上的烘漆，它特别用于涂敷
10 汽车(汽车末道漆)，例如以醇酸/蜜胺树脂和醇酸/丙烯酸/蜜胺树脂为基料的漆(参见 H. Wagner and H. F. Sarx, "Lackkunstharze"(1977) pages 99-123)。其他交联剂包括甘脲树脂、嵌段或未嵌段的异氰酸酯或环氧树脂。可以稳定的其他漆包括具有可交联官能如氨基甲酸酯和硅氧烷的那些。

根据本发明经稳定的漆适宜用作金属末道涂料和固体底纹末道漆，特别是作
15 为手修末道漆 (retouching finishes) 和不同线圈涂敷用途。根据本发明经稳定的漆优选以传统方式涂敷，或者以一步涂敷法或者两不涂敷法。在后一方法中，首先涂敷含颜料的底漆，然后将透明涂料涂敷在其上面。

尽管在本申请中主要强调的是经酸催化的末道烤漆，但也应注意到本发明的化合物可以用于非酸催化的热固性树脂如环氧、环氧-聚酯、乙烯、醇酸、丙烯酸
20 和聚酯树脂，选择性地用硅、异氰酸酯或异氰尿酸酯改性。该环氧和环氧聚酯树脂用传统的交联剂如酸、酸酐、胺等交联。因此，可以将该环氧化物用作交联剂用于不同的丙烯酸或聚酯树脂系统，在反应基团存在下在主链结构上经改性。

以无溶剂的粘合剂为基础计，本发明的稳定剂化合物的用量为 0.1-5wt%，优选 0.5-2wt%。可以将粘合剂溶解或分散在通常的有机溶剂或水中，也可以无溶剂。

25 当使用两步涂敷末道漆时，可以将本发明的化合物加入透明涂料或在透明涂料和含颜料的底漆中都加入。

为了获得最大的光稳定性，与传统其他光稳定剂同时使用是最好的。紫外光吸收剂的例子有二苯酮、苯并三唑、丙烯酸衍生物、二苯基乙二酰胺、芳香基 S-三嗪或含金属类(例如有机镍化物)。在两步涂敷系统中，可以将这些附加的光稳定剂添加到透明涂料和/或含颜料底漆中。
30

如果使用这样组合的稳定剂，以成膜树脂为基础计，所有光稳定剂的量为

0.2-20wt%，优选0.5-5wt%。

当希望得到水溶性、水可混容或水可分散的涂料时，可在树脂的酸性基团上形成铵盐。可以将甲基丙烯酸缩水甘油酯与所选的醇组分反应制备粉末涂料组合物。

- 5 同样可以想到，当本发明的化合物与水溶性墨一起使用和相关极性定位应用，其中羟基提供更好的配伍性和这种水液环境相关的性能时，可以发现本发明的化合物特别有价值。

本发明化合物也可用于稳定美国专利 5112890 中公开的酸催化的热固性树脂，相关部分引入本文作为参考。

- 10 将这些树脂用于烤漆或烘漆。已知受阻胺光稳定剂可以有效地稳定包括易受氧和光破坏的聚合物的有机基质主体。这些受阻胺光稳定剂已用于稳定可热交联的醇酸树脂或丙烯酸金属烘漆(参见美国专利 4426472)和用于稳定以热交联丙烯酸聚酯或醇酸树脂为基料的经酸催化的烤漆(参见美国专利 4344876 和 4426471)。这些专利中没有一种受阻胺光稳定剂具有在受阻胺氮原子上直接取代的 O-取代羟基
- 15 的结构。本发明化合物具有这种取代，此外比美国专利 5112890 中描述的 NOR 化合物的碱性更低。参见本发明的实施例 114。

- 在其工业应用上，具有以交联丙烯酸、聚酯、尿烷或醇酸树脂为基料的高固形物含量的漆用附加的酸催化剂固化。含碱性硝基的光稳定剂在此应用中很少令人满意。酸催化剂和光稳定剂之间的盐形式使得该盐不兼容或不溶，使得固化水
- 20 平降低并使防光效果降低以及耐湿性差。

- 为了在最终应用时其功能可接受，该酸催化热固性漆必须经稳定。所用稳定剂为受阻胺，优选在氮原子上被惰性保护基团取代的那些，以防止随着固化的进行碱性胺与酸催化剂发生沉淀，选择性地可与上述的紫外光吸收剂组合。另一段相对固化漆，该稳定剂必须更耐用(通过 20°下的光泽、图像清晰度、裂纹或粉化
- 25 测定)。该稳定剂不妨碍固化(汽车末道漆的正常烘烤在 121℃，较低的烘烤修补在 82℃)，这可通过硬度、粘性、耐溶剂性和耐湿性测定，在固化过程中漆不应变黄，在暴露到光下彩色改变应最小，稳定剂应可溶于涂料应用中常用的有机溶剂中，例如甲基戊基酮、二甲苯、醋酸正己酯、醇等。

- 在氮原子上被含自由羟基的 O-取代的本发明的受阻胺光稳定剂满足每一种上
- 30 述需要，可单独提供或与具有优良光稳定并保护固化酸催化热固性漆的紫外光吸收剂一起提供。

本发明也提供了可以在室温条件下充分固化的树脂系统。例如，可用的树脂包括如 S. Paul's "Surface Coatings: Science and Technology" (1985), pages 70-310 所述的醇酸、丙烯酸、聚酯和环氧树脂。各种丙烯酸和改性丙烯酸树脂描述在 H. Kittel's "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Vol. 1, Part 2, 5 on pages 735 和 742 (Berlin 1972), 以及 "Lackkunstharze" (1977) by H. Wagner and H. F. Sarx, op. cit., on pages 229-238 中。可以稳定以耐光、水分的典型交联聚酯树脂描述在例如 H. Wagner and H. F. Sarx, op. cit., on pages 86-89 中。可以稳定的未经改性和经改性的醇酸树脂是市售使用、维修和汽车修光涂料的常用树脂。例如这些涂料以醇酸树脂、醇酸/丙烯酸树脂和醇酸/硅树脂 (参见 H. 10 Wagner and H. F. Sarx, op. cit., on pages 99-123) 为基料的，选择性地被异氰酸酯或环氧树脂交联。

在美国专利 4162249 中公开了其他各种丙烯酸漆涂料组合物。在美国专利 4471083 中公开了具有聚异氰酸酯添加剂的其他丙烯酸/醇酸树脂，在美国专利 4525521 中描述了含有侧基氨基酯基或缩水甘油基的丙烯酸树脂。

15 被本发明化合物稳定的室温固化涂料既适宜用于金属末道漆，也适宜用于固体底纹漆，特别是手修末道漆。被本发明化合物稳定的漆优选以 2 种传统方式涂敷，或者一步涂敷法或者两步涂敷法。在后一方法中，首先涂敷含颜料的底漆，然后将清漆涂敷其上。当使用两步涂敷法时，本发明的受阻胺化合物可以加到清漆中，也可以在清漆和颜料基料底漆中都添加。

20 本发明也提供了适宜涂敷在聚碳酸酯上的耐磨擦的涂料组合物。在美国专利 5214085 描述的这些涂料包括丙烯酸硅烷酯、水性胶质硅石、光敏引发剂和选择性的多功能丙烯酸酯和紫外光吸收剂。这些涂料在暴露于室外时可以长期耐太阳光、水分、热循环引起的变黄、分层，避免形成微裂纹和透明性降低。

所述受阻胺稳定剂可以单独使用，也可与紫外光吸收剂一起使用以改善室内 25 固化的涂料系统的性能。尽管经过了这样的改善，但是仍然需要进一步防止这些室温固化系统的光氧化和光降解，因此通过保持涂料的物理整体性提供增加的效果。这些效果可以通过防止涂料脆化、裂开、腐蚀、浸蚀、丧失光泽、粉化和变黄来证实。

现已证实，前述的改善可以通过在受阻胺的氮原子上用-OR 基团取代来实现， 30 在室温固化涂料系统中使用这些衍生物已在美国专利 5124378 中有教导，其引入本文作为参考。本化合物的碱性比美国专利 5124378 中的要低，并且特别适宜该

任务。具体地说，可以保持涂料的物理整体性，并且大大降低了光泽丧失和变黄。因此，本发明涉及本 NOR 化合物的用途，其中 R 基团进一步被羟基取代，选择性地与其他稳定剂一起用于稳定室温固化涂料，这些涂料的基料为醇酸树脂，热固化丙烯酸树脂，丙烯酸醇酸树脂，选择性地用硅、异氰酸酯、异氰尿酸酯、酮亚胺或氧氮杂环戊烷改性的丙烯酸醇酸树脂或聚酯树脂，以及用羧酸、酸酐、聚胺或硫醇交联的环氧树脂，和用其主链上的反应基团改性和用环氧化物交联的丙烯酸和聚酯树脂系统，耐光、湿和氧降解。

本发明也涉及涂于金属基质上的电沉积涂料，其中在其上可以涂敷各种表层涂料。本发明化合物的内含物在电沉积涂料中防止了所述电沉积涂料分层。在所述电沉积涂料中的初始树脂为丙烯酸或环氧树脂。这些电沉积涂料在 EP0576943A1 中有描述。

本发明也提供了使用不饱和丙烯酸树脂、聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、不饱和聚酯/苯乙烯树脂和丙烯酸硅烷酯的紫外光固化涂料系统。

粉末涂料

本发明也提供了需要耐光降解的粉末涂料制品。将涂敷的树脂系统包括用双酸或酸酐交联的甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸酯官能的丙烯酸或丙烯酸混合物，用 TGIC 交联的酸或酸酐官能的丙烯酸或聚酯树脂，用异氰酸酯交联的羟基官能的丙烯酸或聚酯树脂。经稳定的涂料可以在底物上涂敷一层，或者可以在水性或溶剂底漆上涂敷一层清漆。

经稳定的涂料也可以含有由上述化合物之一组成的紫外光吸收剂。

辐射固化系统

本发明也提供了辐射固化涂料系统。这些系统的组成如下：

- a. 乙烯基不饱和可聚合化合物
- b. 至少一种光敏引发剂
- c. 一种或多种本发明稳定化合物。

该涂料组合物也可包括本文所述的一种紫外光吸收稳定剂。

该涂料也可包括颜料或其他着色剂以提供不透明或美学特性。

乙烯基不饱和可聚合化合物可以含有一种或多种链烯双键。它们可以是分子量低(单体)或分子量高(低聚)化合物。

含一个双键的单体的典型例子是烷基或羟烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，例如甲基、乙基、丁基、2-乙基己基和 2-羟基乙基丙烯酸酯、丙烯酸异龙脑酯和

甲基丙烯酸甲酯和乙酯。这些单体的其他例子是丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酸酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酸酰胺、如醋酸乙烯酯的乙烯酯、乙烯基醚,如异丁基乙烯基醚、苯乙烯、烷基苯乙烯、卤代苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯和 1,1-二氯乙烯。

- 5 含多个双键的单体的例子是乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、环己二醇二丙烯酸酯、双酚 A 二丙烯酸酯、4,4'-二(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷,三甲醇丙基三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和四丙烯酸酯、季戊四醇基二乙烯基醚、丙烯酸乙烯酯、二乙烯基苯、琥珀酸二乙烯酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯或三(2-丙烯酰乙基)异氰尿酸酯。高分子量(低聚)聚不饱和化合物的例子是丙烯酸基环氧树脂、丙烯酸基聚醚、丙烯酸基聚氨酯和丙烯酸基聚酯。不饱和低聚物的其他例子是不饱和聚酯树脂,它通常由马来酸、邻苯二甲酸和一种或多种二元醇制备,并且其分子量大于约 500。这类不饱和低聚物也称作预聚物。
- 10

- 不饱和化合物的典型例子是乙烯基不饱和羧酸和多元醇或聚环氧化物的酯,和在主链或侧链上含乙烯基不饱和基团的聚合物,包括不饱和聚酯、聚酰胺和聚氨酯和其共聚物,聚丁二烯和丁二烯的共聚物、聚异戊二烯和异戊二烯的共聚物,在侧链含(甲基)丙烯酸基团的聚合物和共聚物,以及一种或多种这些聚合物的化合物。
- 15

- 所述不饱和羧酸的例子是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、肉桂酸、如亚麻酸或油酸的不饱和脂肪酸。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。
- 20

- 适宜的多元醇是芳香的并优选脂族和环脂族多元醇。芳香多元醇典型地是氢醌、4,4'-二羟基二苯基、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、以及酚醛清漆和甲酚。聚环氧化物包括被引用的多元醇为基础的那些,优选以芳香基多元醇和环氧氯丙烷为基础的。其他适宜的多元醇是在聚合物主链或侧链上含羟基的聚合物和共聚物,例如聚乙二醇和其共聚物或羟烷基聚甲基丙烯酸酯或其共聚物。其他适宜多元醇是以羟基结尾的低聚酯。
- 25

- 所述脂族和环脂族多元醇的例子是优选含 2-12 碳原子的亚烷基二醇,包括乙二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、1,2-、1,3-或 1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、十二碳二醇、二甘醇、三甘醇、分子量优选为 200-1500 的聚乙二醇、1,3-环戊二醇、1,2-、1,3-或 1,4-环己二醇、1,4-二羟甲基环己烷、甘油、三(β-羟乙基)胺、三甲氧基乙烷、三甲氧基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇。
- 30

这些多元醇可以经一种或不同种不饱和羧酸部分或完全酯化, 其中部分酯的自由羟基可被改性, 例如醚化或与其他羧酸酯化。

羧酸酯的例子是: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三季戊四醇八甲基丙烯酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、二季戊四醇三衣康酸酯、二季戊四醇五衣康酸酯、二季戊四醇六衣康酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、季戊四醇改性的三丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、低聚酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、甘油二和三丙烯酸酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯、具有分子量为 200-1500 的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯、或其混合物。多官能单体和低聚物例如可从 UCB Chemicals, Smyrna, Georgia, 和 Sartomer, Exton, Pennsylvania 获得。

适宜的乙烯基不饱和可聚合化合物同样是相同或不同不饱和芳香、环脂族和脂族聚胺的羧酸的酰胺, 该聚胺优选含 2-6, 特别是 2-4 个氨基。这些聚胺的例子是乙二胺、1,2-或 1,3-丙二胺、1,2-、1,3-或 1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、辛二胺、十二烷二胺、1,4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、亚苯二胺、联苯二胺、二(β -氨乙基)醚、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二(β -氨乙氧基)乙烷或二(β -氨丙氧基)乙烷。其他适宜的聚胺是可以在侧链含有其他氨基的聚合物和共聚物以及在末端含氨基的低聚酰胺。

这些不饱和酰胺的例子是: 亚甲基二丙烯酰胺、1,6-环己基二丙烯酰胺、二亚乙基三胺三甲基丙烯酰胺、二(甲基丙烯酰胺丙氧基)乙烷、 β -甲基丙烯酰胺基乙基甲基丙烯酸酯、N-[(β -羟乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

适宜不饱和聚酯和聚酰胺典型地从马来酸和二元醇或二胺得到。马来酸可以部分被其他二羧酸如富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸或氯代马来酸所替代。为了控制聚酯的反应度并影响交联度和产物性能, 可以使用除不饱和二羧酸之外的

- 不同量的饱和二羧酸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢苯二甲酸、琥珀酸或己二酸。不饱和聚酯可以与乙烯基不饱和共聚单体如苯乙烯一起使用。聚酯和聚酰胺也可从二羧酸和乙烯基不饱和二元醇或二元胺得到，特别是从典型含 6-20 碳原子的长链的那些得到。聚氨酯典型地是从饱和或不饱和二异氰酸酯与
- 5 不饱和和饱和二元醇得到的。

适宜聚酯丙烯酸酯或丙烯酸基的聚酯通过低聚物与如丙烯酸羟乙酯或丙烯酸羟丙酯的丙烯酸酯的反应获得，该低聚物典型地是环氧化合物、尿烷、聚醚或聚酯。

- 聚丁二烯和聚异戊二烯以及它们的共聚物是已知的。适宜的共聚单体包括烯
- 10 烃如乙烯、丙烯、丁烯、己烯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯或氯乙烯。在侧链中含(甲基)丙烯酸酯的聚合物也为已知。典型地它们可以是以酚醛清漆为基料的环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物、聚乙烯醇的均聚物或共聚物或它们用(甲基)丙烯酸酯化的羟烷基衍生物或用羟烷基(甲基)丙烯酸酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物。

- 15 优选的单体通常是烷基或羟烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、环己基二醇二丙烯酸酯或双酚 A 二丙烯酸酯、4,4'-二(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯，优选丙烯酸酯、苯乙烯、环己基二醇或双酚 A 二丙烯酸酯、4,4'-二(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷或三羟甲
- 20 基丙烷三丙烯酸酯。

特别优选的(低聚)聚不饱和化合物是聚酯丙烯酸酯或由马来酸、富马酸、苯二甲酸与一种或几种二元醇制备的分子量典型为 500-3000 的不饱和聚酯树脂。

优选不饱和羧酸是丙烯酸和甲基丙烯酸。

- 可光聚合的化合物本身就可以使用，或者以任意所需的混合物使用。优选使
- 25 用多元醇(甲基)丙烯酸酯的混合物。

- 可以将粘合剂加入不饱和可光聚合的化合物中。如果可光聚合的化合物为液态或粘性物质，粘合剂的添加特别有用。以整个组合物计，粘合剂的用量可以为 5-95%，优选 10-90%，最优选 40-90wt%。粘合剂的选择依赖使用领域和其所需性能，如组合物在水液和有机溶剂系统中展开的能力、在底物上的粘附能力以及对
- 30 氧的敏感度。

通常，适宜的粘合剂是分子量为约 5000-2000000，优选 10000-1000000 的聚

合物。所述例子为：丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物，它们包括甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸的共聚物、聚(烷基甲基丙烯酸酯)、聚(烷基丙烯酸酯)，纤维素酯和例如纤维素醋酸酯、纤维素乙酰丁酯、甲基纤维素、乙基纤维素的纤维素醚，聚乙烯丁醛，聚乙烯甲醛，环化橡胶，如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚四氢呋喃的聚醚，聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、氯化聚烯烃、聚氯乙烯、氯乙烯/二氯乙烯的共聚物，二氯乙烯与丙烯腈的共聚物，甲基丙烯酸甲酯和醋酸乙烯酯，聚醋酸乙烯酯，共聚(乙烯/醋酸乙烯酯)，如聚己内酰胺和聚(环己基己二酰二胺)的聚合物，如聚(乙二醇对苯二甲酸酯)和聚(环己二醇琥珀酸酯)的聚酯。

10 不饱和化合物也可以与非光聚合的成膜组分的混合物的形式使用。这些组分可以经物理干燥的聚合物或其在有机溶剂的溶液，例如硝酸纤维素或纤维素乙酰丁酯。可光聚合的不饱和单体可以是可自由基离子固化的掺混物，例如可自由基阳离子固化的掺混物。同样重要的是系统能忍受热和光诱导固化循环，例如用于粉末涂料、层压材料、某些粘合剂和共形涂料中。

15 接着将预聚物与含其他不饱和单体的聚不饱和单体的混合物用于漆系统。在该例子中的预聚物最初决定了漆膜的性能，通过改变它，本领域技术人员可以影响固化膜的性能。聚不饱和单体起着使漆膜不溶解的交联剂的作用。单不饱和单体起反应稀释剂的作用，使其粘度降低，而不必使用溶剂。而且固化组合物的性能如固化比、交联度和表面性能依赖单体的选择。

20 不饱和聚酯树脂通常以双组分系统与单不饱和单体，优选与苯乙烯一起使用。

双态富含电子/含电子少的单体系统经常用于稠厚的颜料涂料中。例如，乙烯醚/不饱和聚酯系统用于粉末涂料并且苯乙烯/不饱和聚酯系统用于凝胶涂料。

优选方法在于其中乙烯基不饱和可聚合化合物是以下的混合物：(i)至少一种低聚化合物和(ii)至少一种单体的混合物。

25 有益的方法在于其中乙烯基不饱和可聚合化合物是以下的混合物：(i)不饱和聚酯，特别是由马来酸、富马酸和/或苯二甲酸和一种或多种二元醇制得的分子量为500-3000的那些，和(ii)丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或苯乙烯或其组合。

一重要方法在于其中乙烯基不饱和可聚合化合物是以下的混合物：(i)不饱和聚酯和(ii)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其组合。

30 另一有益方法在于其中乙烯基不饱和可聚合化合物是以下的混合物：(i)不饱和聚酯丙烯酸酯和(ii)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其组合。

合成化合物

本发明的化合物可以将三丁基一氢锡和卤代醇反应以制备被硝酰化合物俘获的以碳为中心的自由基。

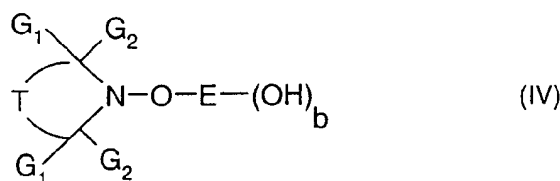
5 本发明的化合物也可以通过将 N-氧基受阻胺与以碳为中心的自由基偶合制备，该以碳为中心的自由基是在有醇的情况下将过酸酯或二烷基过氧化物进行光化学或热分解产生的。当两个硝酰自由基与相同溶剂分子偶合时，特别是当溶剂量减少时，可以形成上述的桥化合物。

制备本发明的化合物的优选方法在于将 N-氧基受阻胺与以碳为中心的自由基反应，该以碳为中心的自由基是将金属离子如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 或 Cu^{+} 的水溶液或醇
10 溶液与如四丁基氢过氧化物的过氧化物在醇溶剂的情况下在 20-80°C 下混合产生的。氯化亚铁、氯化铁或硫酸亚铁是最有效的，特别是氯化亚铁或氯化铁与过氧化氢。在反应开始的时候可以向醇中添加水以提高金属盐的溶解度或者溶解在反应温度下为固态的醇。可以将如 2,2'-联吡啶、2,2':6',2''-四吡啶基的配体添加到反应混合物中。有时两个硝酰自由基可以与相同的溶剂分子偶合以制得前面所
15 列一些式中所所述的桥化合物。当溶剂的量降低时，更易形成桥化合物。

本发明的一些羟基取代的 N-烷氧基化合物也可与单官能或二官能酯、酸或酸的氯化物或异氰酸酯反应形成聚酯或尿烷衍生物。

因此，本发明的另一目的是一种合成式 IV 的 N-(羟烷基)取代的受阻胺的方法：

20



其中

G_1 和 G_2 各自为 1-4 碳原子的烷基，或者 G_1 和 G_2 都为亚戊基；

T 为二价氧基自由基，要求实现含受阻胺碳原子的五或六元环和两个被 G_1 和
25 G_2 取代的季铵碳原子；

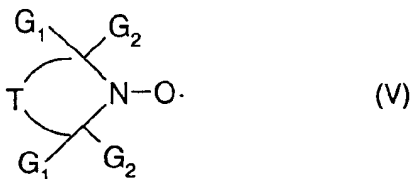
E 为 2-18 碳原子的 (b+1) 价亚烷基、3-19 碳原子的亚烷基、5-12 碳原子的亚环烷基、5-12 碳原子的亚环烷基或被苯基取代或被 1-2 个 1-4 碳原子取代的苯基所取代的 2-4 碳原子的亚烷基；以及

b 为 1、2 或 3; 只要 b 不超过 E 中饱和碳原子的数量, 并且当 b 为 2 或 3 时, 每个羟基与 E 中不同碳原子相连;

该方法包括:

在有过氧化物或氧基过氧化氢和催化量的金属盐或金属配体络合物存在下,

5 将式 V 的 N-氧基受阻胺与式 VI 的醇反应。



式(V)的 N-氧基化合物可以通过将相应 N-H 受阻胺与如 E. G. Rozantsev et
10 al. , in *Synthesis*, 1971, 192;所述的过氧化氢和钨酸钠反应, 或者与美国专利
4691015 教导的叔丁基氢化过氧化物和钼(VI)反应制得。

更具体地说, 本方法涉及将 5-100 摩尔的式 VI 的醇、1-15 摩尔的过氧化氢
或有机过氧化氢、和 0.001-0.5 摩尔的金属盐或金属配体络合物的混合物与 1 摩
尔的式 V 的 N-氧基化合物反应。该反应优选在 20-100°C 的温度下进行。

15 醇可以具有双重功能即既是反应物又是反应的溶剂。如果本方法中反应的醇
含有不等价的 C-H 键, 则可能产生产物混合物。例如, 叔丁醇只可产生一种产物,
然而叔戊醇可以产生三种不同反应产物。如果在反应温度下醇为固态或者金属盐
或金属配体络合物在醇中不太溶解时, 可以使用助溶剂。典型的助溶剂为水、甲
醇和乙二醇。

20 以过氧化物计, 本方法主要使用了少于化学计算量的过渡金属盐或金属配体
络合物, 该金属选自周期表中 IVA、VA、VIIA、VIII A 或 IB 族(过渡金属, 这些族
中原子量最低的金属是 Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu)。铁(II)、铁(III)、铜(I)
和铜(II)是最有效的催化剂。金属可以是简单的盐的形式如金属的氯化物或硫酸
盐, 如醋酸的有机酸金属盐, 也可以含有周期表 IA 或 IIA 的阳离子的金属氧化物,
25 如偏钒酸钠。该金属也可以与配体络合, 配体例如有 2, 2'-二吡啶基、乙二胺四乙
酸或其二钠盐、三苯基膦氧化物, 或乙酰丙酮阴离子。这些金属配体络合物可商
购获得或可以自身通过金属盐与配体混合形成。配体的量可以少于以其氧化状态
计完全络合金属所需的量。金属盐或金属配体络合物可以粘合在固态载体如硅胶

上,以便它可以回收并再利用。

可以向反应混合物中添加无机酸或磺酸,其量以每摩尔硝酰计可高达1摩尔。

本方法可以在空气或惰性气体如氮气或氩气中进行。

本方法有几种改变。一种改变涉及将过氧化氢或有机过氧化氢的水溶液添加
5 到N-氧基受阻胺、醇和助溶剂(如果使用的话)和酸(如果使用的话),以及已使温
度达到反应所需温度的金属盐或金属配体络合物的混合物中。通过控制过氧化
物的添加速度或/或使用热或冷水浴保持适当温度。在添加过氧化物之后,搅拌反应
混合物直到开始的式V的N-氧基化合物消失或不再转变成式IV的化合物。反应最
好用薄层色谱仪、汽相色谱仪或液相色谱仪监控。在反应进行的同时可以添加剩
10 余部分的金属盐或金属-配体络合物。在最初的过氧化物全部添加到反应混合物中
之后,可以再添加几滴过氧化物以使反应进行彻底。

本方法的第二个改变在于同时向醇、助溶剂(如果使用的话)、酸(如果使用的
话)和金属盐或金属配体络合物的混合物中添加分开的过氧化物和硝酰化合物溶
液。可以将硝酰化合物溶于水或反应中使用的醇溶剂中。在添加起始过氧化物之
15 前,可以将一部分硝酰化合物加入反应化合物中,并且在添加过氧化物完成之前,
应将所有硝酰化合物添加其中。

本方法的另一改变在于同时向硝酰化合物、醇、助溶剂(如果用的话)和酸(如
果用的话)的混合物中添加分开的过氧化物溶液和金属盐或金属-配体络合物的水
或醇溶液。在添加起始过氧化物之前可以先向反应混合物中添加一部分金属。

20 本方法另一改变在于同时向醇、助溶剂(如果使用的话)和酸(如果使用的话)
的混合物中添加分开的过氧化物溶液、硝酰化合物的水或醇溶液和金属盐或金属
配体络合物的水或醇溶液。在添加起始过氧化物之前,可以将一部分硝酰化合物
和/或金属盐或金属-配体络合物加入反应化合物中。在添加过氧化物完成之前,
应将所有硝酰化合物添加其中。

25 如果在反应中使用酸,在反应开始时可以将这部分酸加入,或者在反应开始
时加入一部分,将剩余部分在反应进行的同时加入;或者当反应进行时加入所有
酸。如果反应进行时金属盐是以溶液添加时,可以将一部分或全部酸与金属盐混
合。

如果就地制备金属-配体络合物,在与硝酰化合物接触之前混合金属和配体最
30 有效。

在反应结束后,在分离任何产物之前应小心地分解残余的过氧化物。

优选方法

式(IV)和(V)中的 G_1 和 G_2 最好为甲基。T最好为2-羟基-1,3-丙二基或2-氧代-1,3-丙二基。

当b为1时, $-E-(OH)$ 为优选由2-甲基-2-丙醇(=叔丁醇)、2-丙醇、2,2-二甲基-1-丙醇、2-甲基-2-丁醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、1-壬醇、1-癸醇、1-月桂醇、1-十八烷醇、2-丁醇、2-戊醇、2-乙基-1-己醇、2-辛醇、环己醇、环辛醇、烯丙醇、苯乙醇或1-苯基-1-乙醇形成的以碳为中心的自由基, 并且, $-E-(OH)$ 最优选由2-甲基-2-丙醇(=叔丁醇)或环己醇形成。

当b为2时, $-E-(OH)_2$ 为优选由1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇或1,4-环己二醇形成的以碳为中心的自由基, 并且, $-E-(OH)_2$ 最优选由1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇或1,4-环己二醇形成。

当b为3时, $-E-(OH)_3$ 为优选由1,1,1-三(羟甲基)乙烷、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、1,2,4-丁三醇或1,2,6-己三醇形成的以碳为中心的自由基, 并且, $-E-(OH)_2$ 最优选由1,1,1-三(羟甲基)乙烷或2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇形成。

b优选为1或2; 最优选为1。

本方法优选的产物是上述式(1)-(30)的化合物。

优选过氧化物为过氧化氢、脒和过氧化氢的加成化合物、叔丁基氢化过氧化物、叔戊过氧化氢和枯烯过氧化氢。更优选的过氧化物是过氧化氢和脒和过氧化氢的加成化合物, 最优选是过氧化氢。

过氧化氢可以是15-50wt%, 优选30-50wt%的水溶液。

优选地, 金属选自周期表的IVA、VA、VIIA、VIII A和IB族。更优选是铁(II)、铁(III)、铜(I)、铜(II)、钴(II)、钴(III)、锰(II)、锰(III)、钒(II)、钒(III)、铈(III)和钛(III)。最优选是铁(II)、铁(III)、铜(I)和铜(II)。

优选地, 上面金属的抗衡离子是氯化物、硫酸盐、乙酰丙酮盐(acac)、醋酸盐、柠檬酸盐、草酸盐、硝酸盐、高氯酸盐、氰化物、氢氧化物、磷酸盐、次磷酸盐和氧化物。

上述金属的配体优选是2,2'-联吡啶、2,2':6',2''-四吡啶基、1,10-菲咯啉、乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸二钠盐、吡啶、吡啶甲酸、2-吡啶羧酸、由苯胺或经

取代的苯胺与 1,2-二酮如 2,3-丁二酮反应生成的芳香基二亚胺,和三苯基膦氧化物。

金属盐最好是氯化亚铁、氯化铁、乙酰丙酮铁、磷酸铁、次磷酸铁、磷酸亚铁、硫酸亚铁、硫酸铁、醋酸亚铁、柠檬酸铁、草酸亚铁、草酸铁、硝酸铁、高氯酸铁、氯化亚铜、氯化铜、硫酸亚铜、氯化亚锰、偏钒酸钠、三氯化钛、二氯化钒(II)和三氯化钒(III)。最优选的金属盐是氯化亚铁、氯化铁、乙酰丙酮铁、磷酸铁、次磷酸铁、磷酸亚铁、磷酸亚铁、硫酸亚铁、硫酸铁和硫酸亚铜。

金属-配体络合物优选是铁(II)、铁(III)、铜(I)或铜(II)盐与 2,2'-联吡啶、三苯基膦氧化物、乙二胺四乙酸或乙二胺四乙酸二钠盐。金属-配体络合物最优选是从氯化亚铁或氯化铁和 2,2'-联吡啶的那些。

酸优选是氢氯酸、硫酸、甲磺酸、草酸、三氟乙酸、多磷酸和磷酸;最优选的酸是甲磺酸、多磷酸或磷酸。

用于本方法的醇溶剂的优选量在某种程度上依赖在醇反应物和受阻胺硝酰化合物上的反应氢原子的相应量。通常,反应进行时每摩尔硝酰有溶剂 5-100 摩尔,优选每摩尔硝酰有溶剂 10-50 摩尔,最优选每摩尔硝酰有溶剂 10-30 摩尔。可以有助溶剂,最好选自水、甲醇、乙二醇或其混合物。

以 1 摩尔硝酰计,氢或有机过氧化氢的优选量为 1-20 摩尔,更优选 1-5 摩尔,最优选 1-3 摩尔。

以 1 摩尔硝酰计,金属盐或金属-配体络合物的优选量为 0.001-0.5 摩尔当量,最优选是 0.001-0.05 摩尔。

如果在本方法中使用酸,以 1 摩尔硝酰计,酸的优选量为 0.01-1 摩尔当量,最优选是 0.01-0.5 摩尔当量。

反应通常在 20-100℃,优选 60-100℃下进行。

具体实施方式

接下来的实施例仅仅是举例的方法,并不用于限制本发明。室温是温度为 20-25℃。缩写:

v 体积份

w 重量份

$^1\text{Hnmr}$ ^1H 的核磁共振(NMR)

m/z 质谱法(原子单位)

amu 分子量以 g/mol 计(=原子单位)

实施例 P1-P 说明制备本发明化合物的新型方法。

实施例 P1 说明本方法中氯化铁的用途。

实施例 P1

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

5 将与 20mL 叔丁醇混合的 9.4g(140mmol)50%过氧化氢水溶液在 4 小时内 45-50℃ 下添加到 3.44g(20.0mmol)4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、0.125g(0.77mmol)无水氯化铁、30mL 叔丁醇和 10mL 水的混合物中。然后将温度保持在 45-50℃ 下持续 19 小时。通过汽相色谱法分析显示存在不到 1%的起始硝酰化合物。

10 实施例 P2 显示了在固态载体上循环使用金属催化剂。

实施例 P2

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

将在硅胶上的 2,2'-联吡啶(0.16g, 1.0mmol)和 2.54g(0.80mmol)的 5%的氯化铁与加热到 45℃ 的 30mL 叔丁醇一起搅拌。向该混合物中添加 3.44g(20.0mmol)4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和 10mL 水。在 45-50℃ 下在四小时内向反应混合物中添加与 20mL 叔丁醇混合的 9.4g(138mmol)50%过氧化氢水溶液。然后将温度保持在 45-50℃ 下持续 30 小时。通过汽相色谱法分析显示, 起始硝酰化合物完全反应并形成超过 90%的标题化合物。

20 通过过滤分离硅胶, 使用回收的硅胶重复上述试验。在 4.5 小时内将几乎所有过氧化物添加到反应混合物中之后, 汽相色谱法显示, 仍然存在 36%的起始硝酰化合物。在 45-50℃ 下将反应混合物持续加热另外的 19 小时之后, 仅仅剩下 5%的起始硝酰化合物。

实施例 P3

4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶与异丙醇的反应

25 在 40℃ 下将 2,2'-联吡啶(0.156g, 1mmol)添加到有 0.20g(1mmol)氯化铁的 30mL 异丙醇的混合物中。向该混合物中添加 3.44g(20mmol)4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和 10mL 水。在 45-50℃ 下在 7 小时内向上面的混合物中添加在 20mL 异丙醇中有 9.4g(138mmol)的 50%过氧化氢的水溶液。将粗制反应混合物冷却并与 0.5g 氢硼化钠反应。汽相色谱/质谱分析显示, 反应混合物的主要组分是 4-羟基-1-(2-羟丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶(m/z=231)。

实施例 P4

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮与叔戊醇的反应

在 25℃ 下将 2, 2'-联吡啶(0.078g, 0.5mmol)添加到有 0.99g(5.0mmol)四水氯化亚铁的 150mL 叔戊醇的混合物中。向该混合物中添加 0.2g 氯化四丁氨和 17.2g(101mmol) 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮。在 25-30℃ 下在 3 小时内向上面的混合物中添加 29.5g(434mmol) 的 50%过氧化氢的水溶液。向分解的过氧化物中添加亚硫酸钠水溶液。用醋酸乙酯充分提取反应混合物得到 23.4g 橙色油。汽相色谱/质谱分析显示, 该油含三种主要反应产物, 其比例接近 2:2:1(面积比)。随着起始硝酰化合物与每种由叔戊醇形成的可能碳自由基反应的进行, 这三种产物是一致的。

10

实施例 P5

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮与 1-丁醇的反应

重复实施例 P4 的步骤, 只是用 150mL 的正丁醇代替叔戊醇。处理反应混合物得到 19.2g 橙色油。汽相色谱/质谱分析显示, 产物混合物中的三种组分与起始硝酰化合物与从 1-丁醇抽提氢形成的自由基的反应相对应。

15

实施例 P6

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮与新戊二醇的反应

重复实施例 P4 的步骤, 只是用 400mL 的 2, 2-二甲基-1, 3-丙二醇(=新戊二醇)和 55mL 水代替叔戊醇。处理反应混合物得到 14.0g 棕色油。

实施例 P7

20

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮与 2-辛醇的反应

重复实施例 P4 的步骤, 只是混合物用 150mL 的 2-辛醇代替叔戊醇。在 25-30℃ 下在 6 小时内添加过氧化物, 并在室温下将反应混合物搅拌一整夜。处理反应混合物得到 19.4g 橙色油。汽相色谱/质谱分析显示, 产物混合物中的五种组分与起始硝酰化合物与从 2-辛醇抽提氢形成的自由基的反应相对应。

25

实施例 P8-P12 说明在本方法中无机酸与不同铁盐的用途。

实施例 P8

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

将溶解在 40mL 水中的 17.2g(100mmol) 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶溶液和 3/4 的 25.0g(0.37mmol) 的 50%过氧化氢水溶液在 3 小时内在 40℃ 下同时添加到 1.12g(4.0mmol) 七水硫酸亚铁、25mL 水、0.5mL 的 98%硫酸和 200mL 叔丁醇的混合物中。在硝酰添加终了时, 向反应混合物中添加 0.145g(0.5mmol) 的七水硫

30

酸亚铁、0.1mL的98%硫酸和1-2mL的水。在40℃下在1小时内加入剩余的1/4过氧化物溶液。1小时后，向反应混合物中滴加2.9g(40mmol)的50%过氧化氢水溶液。在另外1.3小时之后，以一整体添加0.14g(0.5mmol)的七水硫酸亚铁、0.15mL的98%硫酸和1-2mL水的溶液。在40℃下将反应混合物搅拌另外的40分钟。用亚硫酸钠分解过氧化物之后，用氢氧化钠和氢硼化钠处理反应混合物并经浓缩。残余物溶解在醋酸乙酯中，通过硅胶得到20.5g(84%产率)的白色固态标题化合物。

实施例 P9

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

将溶解在75mL水中的34.5g(200mmol)4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶溶液和49.5g(0.73mmol)的50%过氧化氢水溶液在7小时内于40℃下同时添加到1.61g(8.1mmol)四水氯化亚铁、50mL水、1.6mL的37%氢氯酸和390mL叔丁醇的混合物中。在添加约4小时时，向反应混合物中添加0.22g(1.1mmol)的四水氯化亚铁、0.2mL的37%氢氯酸和1-2mL的水。在室温下整夜搅拌反应混合物。通过添加0.11g(0.55mmol)的四水氯化亚铁、0.1mL的37%氢氯酸和1-2mL的水和5.8g(85mmol)的50%过氧化氢水溶液的溶液，同时在40℃下加热反应混合物，以完成反应。过滤反应混合物以去除固体，用亚硫酸钠冷却，用氢氧化钠和氢硼化钠处理并经浓缩。残余物溶解在醋酸乙酯中，通过硅胶得到42.6g(87%产率)的白色固态标题化合物。

实施例 P10

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

将溶解在50mL水中的17.2g(100mmol)4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶溶液和25.3g(0.37mmol)的50%过氧化氢水溶液在3-3.5小时内于40℃下同时添加到0.27g(1.0mmol)六水氯化铁、25mL水、1.1mL的37%氢氯酸和200mL叔丁醇的混合物中。在添加约2小时时，向反应混合物中添加0.5mL的37%氢氯酸。在反应混合物添加完毕后，添加1.2mL的37%氢氯酸，并在40-50℃下加热反应混合物3.5小时。在室温下整夜搅拌反应混合物。通过添加两份0.3mL的37%氢氯酸，同时在45℃下加热反应混合物持续5.5小时，以完成反应。如实施例P9经过处理并得到21.5g(88%产率)的白色固态标题化合物。汽相色谱分析显示，产物纯度大于96%。

实施例 P11

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

将溶解在40mL水中的17.2g(100mmol)4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶

溶液和 3/4 的 25.0g (0.37mmol) 的 50%过氧化氢水溶液在 2.5 小时内 在 40℃ 下同时添加到 1.46g (4.1mmol) 乙酰丙酮铁、25mL 水、0.5mL 的 98%硫酸和 200mL 叔丁醇的混合物中。在硝酰添加终了时，向反应混合物中添加 0.18g (0.5mmol) 的乙酰丙酮铁。在 40℃ 下在 1 小时内加入剩余的 1/4 过氧化物溶液。加热 2 小时后，汽相

5 色谱显示，在反应混合物中剩余不到 10% 的硝酰化合物。在 40℃ 下向反应混合物中滴加硫酸 (0.3mL) 和 4.9g (72mmol) 的 50%过氧化氢水溶液，并在室温下整夜搅拌反应混合物。经过如实施例 P9 中的处理，18.1g (74% 产率) 的白色固态标题化合物。

实施例 P12

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

10 重复实施例 P11 的步骤，只是不添加硫酸，在过氧化物添加完毕的 1.5 小时之后，起始硝酰化合物剩余 69%。在相应时间下，与实施例 P11 中的比较，硝酰化合物仅剩 10%。

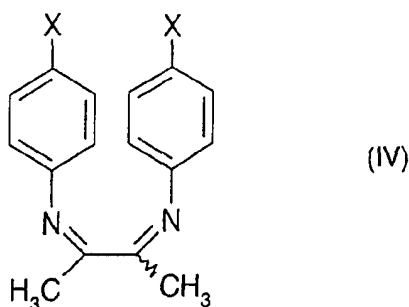
实施例 P13

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮

15 在 7.5 小时内将 23.6g (347mmol) 的 50%过氧化氢水溶液添加到 17.0g (100mmol) 的 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮、0.994g (5mmol) 的四水氯化亚铁、1mL 的 37% 氢氯酸、360mL 叔丁醇和 120mL 水的混合物中。用氯化钾饱和反应，并用叔丁醇提取水层。将复合有机层浓缩成橙色油。将该油溶解在二氯甲烷中，在硅胶上用 4:1 (v/v) 己烷:醋酸乙酯通过闪蒸色谱法净化。将所得黄色油结晶，得到 8.3g 熔

20 点在 57-60℃ 的白色固体。将分离的产物注入汽相色谱，与标题化合物的标准样品的停留时间相同。

实施例 P14、P15 和 P16 说明式 (IV) 的不同配体对实施例 P13 的化合物形成的影响。



实施例 P14

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮

在 35℃ 下向 0.994g (5mmol) 的四水氯化亚铁和 150mL 叔丁醇的混合物中连续添加 1.18g (5.0mmol) 的 N,N'-(1,2-二甲基-1,2-联亚甲基)二(苯胺)和
5 17.0g (100mmol) 的 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮, 在式 IV 中, X 为氢原子。
在 35-40℃ 下在 8 小时内向上面的混合物中添加与 60mL 叔丁醇混合的
47.5g (700mmol) 的 50%过氧化氢水溶液。在 40℃ 下搅拌反应另外的 16 小时。通过
汽相色谱分析显示: 有不到 4% 的起始硝酰。过滤除去固体, 将滤液与亚硫酸钠水
液反应以分解过量的过氧化物。用乙酸乙酯充分提取反应混合物, 浓缩后得到 21.4g
10 含标题化合物大于 93% (以汽相色谱为基础计) 的粗制产物。

实施例 P15

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮

重复实施例 P14, 用 1.48g (5.0mmol) 的 N,N'-(1,2-二甲基-1,2-联亚甲基)二
(4-甲氧基苯胺) (在式 IV 中, X 为甲氧基) 代替 N,N'-(1,2-二甲基-1,2-联亚甲基)
15 二(苯胺) (在式 IV 中, X 为氢原子)。在反应结束时, 通过汽相色谱分析显示: 有
3% 的起始硝酰化合物。处理后, 反应混合物提供了 17.7g 含 97% 标题化合物 (以汽
相色谱为基础计) 的橙色物料。

实施例 P16

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮

20 重复实施例 P14, 用 5.0mmol 的 N,N'-(1,2-二甲基-1,2-联亚甲基)二(4-氯苯
胺) (在式 IV 中, X 为氯原子) 代替 N,N'-(1,2-二甲基-1,2-联亚甲基)二(苯胺) (在
式 IV 中, X 为氢原子)。

实施例 P17

4-苯甲酰基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

25 在 2 小时内将与 50mL 叔丁醇混合的 18.4g (0.27mol) 的 50%过氧化氢水溶液添
加到 60℃ 下的 24.9g (0.090mol) 的 4-苯甲酰基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、
7.13g (0.036mol) 的四水氯化亚铁、3.7g (0.030mol) 的吡甲酸和 150mL 叔丁醇的混
合物中。在过氧化物添加完毕后, 将反应温度保持在 60℃ 持续 5 小时。过滤反应
混合物以除去固体, 并用 1 升 10% 的亚硫酸钠溶液搅拌滤液 30 分钟以分解过量的
30 过氧化物。用二氯甲烷对该水溶液提取三次, 用无水硫酸镁干燥组合有机层, 最
终浓缩至橙色油。在硅胶上用 4:1 (v/v) 己烷:醋酸乙酯通过闪蒸色谱法净化得到

12.0g 琥珀色油。通过 nmr 和质谱分析标准产物为标题化合物。

实施例 P18 显示了从实施例 P17 去掉啉甲酸的影响。

实施例 P18

4-苯甲酸基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

- 5 在 3 小时内将与 25mL 叔丁醇混合的 20.4g(0.30mol)的 50%过氧化氢水溶液添加到 40℃ 下的 27.6g(0.10mol)的 4-苯甲酸基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、7.13g(0.036mol)的四水氯化亚铁和 115mL 叔丁醇的混合物中。在过氧化物添加完毕后,将反应温度保持在 40℃ 持续 20 小时。粗制反应混合物在硅胶上通过闪蒸色谱法净化得到 16.2g 标题化合物。

10

实施例 P19

二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯与新戊醇的反应

按照实施例 18 的步骤,向在新戊醇中的二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯和氯化亚铁的混合物中添加过氧化氢水溶液。

实施例 P20

15

4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶与新戊二醇的反应

按照实施例 18 的步骤,向在新戊二醇中的 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和氯化亚铁的混合物中添加过氧化氢水溶液。

实施例 P21

4-十八烷酰氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶与叔戊醇的反应

- 20 按照实施例 18 的步骤,向在叔戊醇中的 4-十八烷酰氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和氯化亚铁的混合物中添加过氧化氢水溶液。

实施例 P22

4-十八烷酰氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶与叔丁醇的反应

- 25 按照实施例 18 的步骤,向在叔丁醇中的 4-十八烷酰氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和氯化亚铁的混合物中添加过氧化氢水溶液。

实施例 P23

4-十八烷酰氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶与丙二醇的反应

按照实施例 18 的步骤,向在丙二醇中的 4-十八烷酰氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中添加过氧化氢水溶液。

30

实施例 P24

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮与亚丙基二醇的反应

按照实施例 18 的步骤, 向在亚丙基二醇中的 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮和四水氯化亚铁的混合物中添加过氧化氢水溶液。

实施例 P25

二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯与 2-丙醇的反应

- 5 按照实施例 18 的步骤, 向在 2-丙醇中的二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯和四水氯化亚铁的混合物中添加过氧化氢水溶液。

实施例 P26

4-苯甲酸基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶与 1, 4-丁二醇的反应

- 10 按照实施例 18 的步骤, 向在 1, 4-丁二醇中的 4-苯甲酸基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中添加过氧化氢水溶液。

实施例 P27

4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶与频哪醇的反应

按照实施例 18 的步骤, 向在频哪醇中的 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中添加过氧化氢水溶液。

- 15 实施例 P28

4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶与 2-乙基-1-己醇的反应

按照实施例 18 的步骤, 向在 2-乙基-1-己醇中的 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中添加过氧化氢水溶液。

实施例 P38-P47 显示了本方法中不同金属的效果。

- 20 实施例 P38

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

- 25 以约 100mmol/hour 的速度将 50%过氧化氢水溶液以及以 35-50mmol/hour 的速度将溶于 40-45mL 水的 17.2g(100mmol) 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶溶液同时添加到保持在 35-45℃ 下的金属盐、酸(如果有的话)、25mL 水和 200mL 叔丁醇的混合物中。所有反应物添加后将反应混合物保持在 35-45℃, 在一定程度将反应混合物在室温下整夜搅拌。通过汽相色谱监控反应。结果列于下表。

表 1

使用过氧化氢和不同金属形成 4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

<u>mol%金属^a</u>	<u>mol%酸^a</u>	<u>molesH₂O₂^b</u>	<u>产率^c</u>
4%CoCl ₂	10%HCl	2.9	3%
11%MnCl ₂	10%HCl	3.6	16%
4%NaVO ₃	无	1.5	<1%
4%CeCl ₃	无	1.5	<1%
4%TiCl ₃	60%HCl	3.5	2%
4%VCl ₂	10%HCl	2.2	1%
4%VCl ₃	10%HCl	3.6	6%

(a) 每摩尔硝酰引发物质的摩尔数;

(b) 每摩尔硝酰引发物料添加到反应中的过氧化物摩尔数; 以及

(c) 相应于反应混合物中出现的所有受阻胺组分的总面积, 以标题化合物整个
5 面积为基础的汽相色谱的产率。

实施例 P39

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮

在 60℃ 下在 30 分钟内将在 5mL 叔丁醇内的 1.0g(15mmol) 的 50%过氧化氢水
溶液添加到 0.5g(2.9mmol) 的 1-氧基-2,2,6,6-四甲基吡啶-4-酮、0.1g(0.16mmol)
10 的 N,N'-二(3,5-二-叔丁基亚水杨基)-1,2-环己二氧基锰(II)氯化物(Jacobsen's
催化剂)和 10mL 的叔丁醇的混合物中。在 60℃ 下整夜搅拌反应物。汽相色谱显示
在反应混合物中有 2.5%的标题化合物。

实施例 P40

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮

15 重复实施例 P39 的步骤, 使用 0.25g(1.05mmol) 七水氯化钴(II) 替换
Jacobsen's 催化剂。汽相色谱显示在反应混合物中有 9%的标题化合物。

实施例 P41

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

将在 5mL 水中的 0.25g(1.0mmol) 五水硫酸铜(II) 溶液添加到 120mL 叔丁醇的
20 0.16g(1.0mmol) 2,2'-联吡啶溶液中。向该溶液中添加 8.6g(50mmol) 4-羟基-1-氧
基-2,2,6,6-四甲基哌啶。在 23-40℃ 下在 3 小时内将与 13mL 叔丁醇混合的
13.6g(200mmol) 的 50%过氧化氢水溶液滴加到反应混合物中。然后在室温下持续搅
拌混合物 72 小时。汽相色谱显示在反应混合物中有 9%的标题化合物。

实施例 P42

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

将溶解在 75mL 水中的 34.5g (200mmol) 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶溶液和 48.1g (0.71mol) 的 50%过氧化氢水溶液在 6 小时内 35-45℃ 下同时添加到 0.79g (8.0mmol) 氯化亚铜(I)、50mL 水、1.6mL 的 37%氢氯酸和 400mL 叔丁醇的混合物中。在室温下整夜搅拌反应混合物。将反应混合物加热到 40-45℃, 用 1.78g (1.78mmol) 的氯化亚铜(I)、4.4mL 的 37%氢氯酸和 85g (1.25mol) 的 50%过氧化氢水溶液的溶液处理以使剩余硝酰化合物反应彻底。经过实施例 P9 的步骤处理得到 38.6g 黄褐色固态标题化合物, 用汽相色谱分析其产率为 88%。

10

实施例 P43

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

同时将溶解在 50mL 水中的 17.2g (100mmol) 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶溶液和 31.5g (0.46mol) 的 50%过氧化氢水溶液分别在 3 和 4.5 小时内添加到 35-50℃ 下的 0.69g (4.0mmol) 二水氯化铜(II)、25mL 水、0.8mL 的 37%氢氯酸和 200mL 叔丁醇的混合物中。将反应混合物保持在 45-50℃, 用 0.32g 二水氯化铜(II)、0.6mL 的 37%氢氯酸和 35.5g (0.52mol) 的 50%过氧化氢水溶液的溶液处理以使剩余硝酰化合物反应彻底。经过实施例 P9 的步骤处理得到 17.1g 白色固态标题化合物, 用汽相色谱分析其产率为 90%。

20

实施例 P44

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

同时将溶解在 50mL 水中的 17.2g (100mmol) 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶溶液和 29.3g (0.43mol) 的 50%过氧化氢水溶液分别在 3 和 4.25 小时内添加到 35-50℃ 下的 1.0g (4.0mmol) 五水硫酸铜(II)、25mL 水、0.6mL 的 98%硫酸和 200mL 叔丁醇的混合物中。将反应混合物保持在 45-50℃, 用 0.44g 五水硫酸铜(II)、0.4mL 的 98%硫酸和 6.7g (98mmol) 的 50%过氧化氢水溶液的溶液处理以使剩余硝酰化合物反应彻底。经过实施例 P9 的步骤处理得到 19.1g 白色固态标题化合物, 用汽相色谱分析其产率为 95%。

25

实施例 P45

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

在 43-60℃ 下在 5 小时内将在 10mL 水中的 7.4g (109mmol) 的 50%过氧化氢水溶液滴加到由按顺序添加 5mL 水、0.5mL 冰醋酸、60mL 叔丁醇和 5mL 水中的

30

5. 4g(31.4mmol) 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶溶液到 0.166g(0.95mmol) 醋酸亚铁中制备的混合物中。然后在 60℃ 下向反应混合物中添加 4.4g(65mmol) 的 50% 过氧化氢和 4mL 水的刚配制的溶液。在室温下整夜搅拌混合物。

通过汽相色谱分析显示, 以最初硝酰含量为基础计, 反应混合物含 52%标题化合物和 41%未反应起始物。

实施例 P46

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶
重复实施例 P9 的步骤, 只是使用氯化亚铁和氯化铁的混合物。

实施例 P47

10 4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶
重复实施例 P9 的步骤, 只是使用氯化铁和铁粉的混合物代替氯化亚铁。
实施例 P48 和 P49 显示了使用叔丁基氢化过氧化物代替过氧化氢的反应。

实施例 P48

15 4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶
将溶解在 20mL 水中的 5.2g(30mmol) 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶溶液和 7.8g(61mmol) 的 70%叔丁基氢化过氧化物水溶液在 1 小时内在 35-50℃ 下同时添加到 0.33g(1.2mmol) 六水氯化铁、8mL 水、0.2mL 的 37%氢氯酸和 60mL 叔丁醇的混合物中。在添加之后将反应混合物保持在 45℃ 下 1 小时, 然后在室温下搅拌持续三天。汽相色谱显示, 反应混合物中有 3%的标题化合物。

实施例 P49

20 4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶
重复实施例 P48 的步骤, 只是使用氯化亚铁代替氯化铁。

实施例 P50

25 4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶
该实施例使用由尿烷和过氧化氢形成的加成化合物代替 50%的过氧化氢水溶液。

制备溶于 75mL 水中的 52.2g(555mmol) 尿烷-过氧化氢加成化合物溶液和溶于 29mL 水中的 3mL 浓硫酸溶液。将两种溶液的一部分在 2 小时内在 40℃ 下同时添加到 0.17g(61mmol) 七水硫酸铁、34.75g(202mmol) 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、410mL 叔丁醇和 70mL 水的混合物中。添加 0.485g 七水硫酸亚铁, 在 45℃
30 下整夜搅拌反应混合物持续 16 小时。将剩余过氧化物和酸溶液在 45℃ 下在 7 小时

内同时添加到反应混合物中。添加浓硫酸(1.8mL)，在室温下搅拌混合物持续 64 小时。在 45-50℃ 下加热反应混合物持续 6.5 小时之后，添加 1.8mL 浓硫酸和 0.101g 七水硫酸亚铁。然后在 45℃ 下加热反应混合物持续 16 小时以使硝酰浓度低于最初值的 1%。接着与实施例 20 中相同的步骤处理得到 38.1g (77%产率) 白色固态产物。

5 用汽相色谱分析显示，反应产物含约 94%的标题化合物。

实施例 P51

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

实施例 51-54 显示了不同酸对本方法的影响。

同时将溶于 35mL 水中的 17.2g (100mmol) 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶溶液和 23.3g (342mmol) 的 50%过氧化氢水溶液分别在 2.5 小时和 6.5 小时内添加到保持在 43℃ 下的 0.527g (3.0mmol) 乙酸亚铁、20mL 水、2.3g 三氟乙酸和 200mL 叔丁醇的混合物中。过氧化物添加接近结束时，向混合物添加 0.347g (2.0mmol) 乙酸亚铁和 5mL 水中的 1.25g 三氟醋酸的溶液。然后在 90 分钟内添加 5.1g (75mmol) 的新鲜 50%过氧化氢水溶液，在 42-45℃ 下搅拌反应混合物持续 15 小时。采用与
15 实施例 P9 所述相同的步骤处理反应混合物，得到 17.5g (71%产率) 白色固态产物。用汽相色谱分析显示，反应产物含约 92%的标题化合物。

实施例 P52

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

同时将溶于 35mL 水中的 17.2g (100mmol) 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶溶液和 31.6g (464mmol) 的 50%过氧化氢水溶液分别在 2.5 小时和 15 小时内添加到保持在 43-65℃ 下的 0.561g (3.1mmol) 二水草酸亚铁、20mL 水、1.26g 二水草酸和 200mL 叔丁醇的混合物中。过氧化物添加结束之后，在 50-60℃ 下搅拌反应混合物持续 7 小时。向混合物添加二水草酸(1.26g)和 0.380g (2.2mmol) 二水草酸亚铁，然后在 65-80℃ 下连续搅拌反应混合物持续 7 小时。
20

25 用汽相色谱分析显示，以受阻胺含量计反应产物含约 86%的标题化合物和不到 4%的最初物。

实施例 P53

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

同时将溶于 35mL 水中的 17.2g (100mmol) 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶溶液和 23.46g (344mmol) 的 50%过氧化氢水溶液分别在 2.5 小时和 6 小时内添加到保持在 45℃ 下的 0.563g (2.0mmol) 七水硫酸亚铁、10mL 水、1.3mL 甲磺酸和 200mL
30

叔丁醇的混合物中。在过氧化物添加完之后，在 45℃ 下搅拌反应混合物持续 2 小时。

用汽相色谱分析显示，以受阻胺含量计反应产物含约 85%的标题化合物和不到 2%的最初物。

5

实施例 P54

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

同时将溶于 120.5mL 叔丁醇和 108mL 水中的 46.5g(270mmol) 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶溶液和 37.4g(550mmol) 的 50%过氧化氢水溶液分别在 3 小时和 11.5 小时内添加到保持在 80℃ 下的 3.5g(12.9mmol) 七水氯化铁、32mL 水、1.3g 的 85%磷酸和 292mL 叔丁醇的混合物中。在过氧化物添加完之后，在 80℃ 下将反应混合物保持 30 分钟。

用汽相色谱分析显示，起始硝酰化合物剩下不到 1%。过量的过氧化物用亚硫酸钠破坏，过滤粗制品，并用氢硼化钠在 14 摩尔氢氧化钠水溶液中处理，用汽相色谱分析得到标题化合物的产率 71%。

15

实施例 P55

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

该实施例显示可以在反应的整个过程中向反应混合物滴加金属盐溶液。

同时将 16.2g(8.1mmol) 四水氯化亚铁、2mL37%氢氯酸和 50mL 水的溶液以及 35.7g(525mmol) 的 50%过氧化氢水溶液分别在 13 小时和 16 小时内添加到保持在 38-45℃ 下于 100mL 水中的 34.5g(200mmol) 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和 400mL 叔丁醇的混合物中。过氧化物添加完之后，在 42-45℃ 下加热反应混合物持续 8 小时。

用汽相色谱分析显示，反应混合物含 86%的标题化合物并且起始硝酰化合物不到 5%。

25

实施例 P56

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

实施例 56-57 显示了增加反应温度的效果。

同时将 30mL 水中的 2mL98%硫酸溶液以及 27.1g(398mmol) 的 50%过氧化氢水溶液在 5.5 小时内添加到保持在 43-45℃ 下 0.119g(0.43mmol) 七水硫酸亚铁、70mL 水、34.6g(201mmol) 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和 410mL 叔丁醇的混合物中。过氧化物添加完之后，在 45℃ 下加热反应混合物持续 20 小时。

用汽相色谱分析显示, 反应混合物含 73%的标题化合物并且起始硝酰化合物为 18%。

实施例 P57

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

5 同时将 27.7g(407mmol)的 50%过氧化氢水溶液以及 30mL 水中的 2.2mL98%硫酸溶液分别在 5.25 小时和 6.5 小时内添加到保持在 63-68℃ 下 0.115g(0.41mmol)七水硫酸亚铁、70mL 水、34.6g(201mmol)4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和 410mL 叔丁醇的混合物中。在 6.5 小时之后所有过氧化物都消耗了。

用汽相色谱分析显示, 反应混合物含 76%的标题化合物并且起始硝酰化合物
10 为 12%。

实施例 P58

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

同时将 20mL 水中的 10.0g(58.1mmol)4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶溶液和 15g(220mmol)的 50%过氧化氢水溶液分别在 1.5 小时和 7 小时内添加到保持
15 在 63-81℃ 下的 0.394g(1.77mmol)四水磷酸铁、13mL 水和 120mL 叔丁醇的混合物中。在室温下整夜搅拌反应混合物。添加刚刚配制的 1.0g(15mmol)的 50%过氧化氢水溶液, 并在 80℃ 下搅拌反应混合物持续 24 小时以使硝酰化合物的量减少到不到最初量的 1.5%。用亚硫酸钠分解过量的过氧化物。

用汽相色谱分析显示, 以总受阻胺量计反应混合物含约 89%的标题化合物。

20

实施例 P59

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

同时将 30mL 水中的 10.1g(58.7mmol)4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶溶液和 16.3g(240mmol)的 50%过氧化氢水溶液分别在 2 小时和 6 小时内添加到保持在 60-79℃ 下的 1.31g(1.76mmol)次磷酸铁、20mL 水和 120mL 叔丁醇的混合物中。
25 在室温下整夜搅拌反应混合物。向反应混合物中添加 15mL 叔丁醇、0.34g(0.46mmol)次磷酸铁和 3.8g(56mmol)的 50%过氧化氢水溶液。然后在 75-80℃ 下加热反应混合物持续 10 小时。用亚硫酸钠分解过量的过氧化物。按照实施例 P9 中所述的相同步骤处理反应混合物, 根据汽相色谱分析, 得到 10.2g 由标题化合物组成的(71%产率)白色固体产物。

30

实施例 P60

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

该实施例显示了两种不同金属盐在本方法中的效果。

同时将 0.13g(0.52mmol) 五水硫酸铜、1mL98%硫酸和 10mL 水的溶液以及 13.6g(200mmol) 的 50%过氧化氢水溶液分别在 3.5 小时和 4.25 小时内添加到将 50mL 水中的 17.4g(101mmol) 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶添加于
5 0.14g(0.50mmol) 五水硫酸亚铁、10mL 水和 200mL 叔丁醇的混合物制成的溶液中。在添加过程中将反应混合物保持在 40-45℃，然后在室温下整夜搅拌。

用汽相色谱分析显示，有 77%的起始化合物转变成标题化合物。

实施例 P61

二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]己二酸酯和二[1-
10 (2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]戊二酸酯的混合物

将 159g(2.34mol) 的 50%过氧化氢水溶液滴加到在 40℃下的 168.4g 由 DBE-3®(二元酯，具有约 9:1 己二酸二甲酯:戊二酸二甲酯)制成的二[1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]己二酸酯和二[1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]戊二酸酯的混合物、2.03g(7.5mmol) 六水氯化铁、1.5mL 的 37%氢氯酸、1.9mL 叔丁醇和 262mL
15 水的混合物中。在反应 30 小时之后，将温度增加到 70℃，在 6 小时内向混合物中添加 71g(1.04mol) 的 50%过氧化氢水溶液。在 65℃下将混合物搅拌 13 小时之后，在 6 小时内加入另一 71g 的 50%过氧化氢水溶液，在 65℃下搅拌混合物 17 小时。用亚硫酸钠分解过量过氧化物。过滤混合物除去固体，用庚烷通过共馏除去大部分叔丁醇和水。用乙酸乙酯提取残余物，用饱和氯化钠溶液冲洗溶液。蒸发溶剂，
20 用己烷/乙酸乙酯通过闪蒸色谱在硅胶上净化残余物，得到 84.1g 熔点为 131.5-133℃的白色固体。第二次也获得 16.3g 熔点为 128-130℃的白色固体。NMR 分析显示，白色固体的结构是由预期的己二酸酯/戊二酸酯反应产物组成的。

实施例 P62

二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]己二酸酯和二[1-
25 (2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]戊二酸酯的混合物

重复实施例 P61 中所述的步骤，使用由 DBE-2®(二元酯，具有约 3:7 己二酸二甲酯:戊二酸二甲酯 DuPont)制成的二[1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]己二酸酯和二[1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]戊二酸酯的混合物代替实施例 P61 中所述的由 DBE-3®制成的二[1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]己二酸酯和二
30 [1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]戊二酸酯。

实施例 P63

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

同时将 50mL 水中的 34.6g(201mmol)4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶溶液和 25.2g(370mmol)的 50%过氧化氢水溶液分别在 4 小时和 8 小时内添加到保持在 80-85℃ 下的 1.12g(4.0mmol)七水硫酸亚铁、20mL 水、1mL 甲磺酸和 400mL 叔丁醇的混合物中。在添加过氧化物过程中,向反应混合物中添加在 2mL 水中的 0.506g(1.8mmol)的七水硫酸亚铁和 0.3mL 甲磺酸的溶液。在过氧化物添加完之后,在 80-85℃ 下搅拌混合物持续 30 分钟。汽相色谱显示起始硝酰剩余不到 1%。按照实施例 P9 中相同的步骤处理反应混合物,通过汽相色谱分析得到 40.8g 含 98%标题化合物的白色固体。

10 下面的实施例进一步说明该新鲜化合物。

实施例 1

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮与环己醇的反应

在 4.25 小时内将 55g(0.49mol)的 30%过氧化氢水溶液滴加到 14g(0.14mol)环己醇和 150g 环己烷中的 23.5g(0.14mol)1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮和 15 4.0g(0.020mol)四水氯化亚铁的混合物中。在整个添加过程中,将反应混合物保持在约 40℃。在过氧化物添加完之后在 40℃ 下搅拌反应混合物 30 分钟。添加第二部分 30%过氧化氢水溶液(10g, 0.09mol),在 40℃ 下加热反应混合物持续 7 小时。在将反应混合物冷却到室温之后,添加亚硫酸钠(5g)。在 10 小时内小心将反应温度升到 60℃ 以分解过量的过氧化物。经过冷却,分离有机层,在无水硫酸镁 20 上干燥,浓缩得到 22.6g 褐色油。将该油溶解在环己醇中,用环己烷和 1:2(v/v)乙醇/环己烷通过硅胶,得到 16.5g 黄色油。

通过汽相色谱和质谱分析显示,产物是含至少四种 1-(羟基环己氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮异构体。

实施例 2

25 二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]癸二酸酯

在 3.5 小时内将 73g(0.64mol)的 30%过氧化氢水溶液滴加到 150g 叔丁醇和 6g 水中的 30.0g(0.059mol)二[1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]癸二酸酯和 4.7g(0.024mol)四水氯化亚铁的混合物中。在整个过氧化物添加过程中,将反应温度保持在约 40℃。在添加完之后在 40℃ 下搅拌反应混合物 4 小时。用 150g 乙酸乙酯稀释反应混合物。添加 100g20%的亚硫酸钠水溶液,在 45-60℃ 下搅拌反应 30 混合物持续 1.5 小时以分解过量过氧化物。用 100g 乙酸乙酯提取水层,用 200g5%

的硫酸冲洗组合有机层。蒸发溶剂获得 39.4g 棕黄色液体, 在硅胶上用 4:1:5(体积比)的乙酸乙酯:异丙醇:己烷的混合物通过闪蒸色谱净化, 得到 19.1g (49%产率) 标题化合物的棕黄色油。

$^1\text{Hnmr}$ (CDCl_3): $\delta = 3.65\text{ppm}$ (4H, $-\text{NOCH}_2-$)

5

实施例 3

二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯与环己醇的反应

在 2.75 小时内将 70g (0.62mol) 的 30%过氧化氢水溶液滴加到 100g 环己醇中的 32.4g (0.063mol) 二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯和 5.0g (0.025mol) 四水氯化亚铁的混合物中。在添加过程中, 将反应混合物保持在 40-45 $^{\circ}\text{C}$ 。然后在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应混合物 5 小时, 在这一时间内, 向反应混合物中
10 添加刚刚配制的 50%过氧化氢水溶液 (5.0g, 0.074mol) 两等分中的一份。接下来的一天内, 将反应混合物加热到 40 $^{\circ}\text{C}$, 添加另一份 50%过氧化氢水溶液 (2.5g, 0.037mol), 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下将反应混合物保持另外的 5 小时。向混合物中添加 100g 20% 的亚硫酸钠溶液, 将反应温度保持在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下持续 45 分钟以分解过量的过氧化氢。
15 将复合有机层浓缩, 得到 151g 粗制产物。添加水, 通过蒸发除去残余环己醇。通过闪蒸色谱在硅胶上用 10:1:10 的乙酸乙酯:乙醇:己烷的混合物净化剩余 50g 粗制产物, 得到 32.9g 油。

NMR 分析显示, 油含二[1-(反式-2-羟基环己氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基] 癸二酸酯, 还有所述癸二酸酯化合物的其他异构体。

20

实施例 4

4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶与环己醇的反应

在 1.75 小时内将 50g (0.74mol) 的 50%过氧化氢水溶液滴加到 100g 环己醇中的 35.0g (0.20mol) 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和 10.0g (0.050mol) 四水氯化亚铁的混合物中。在整个添加过程中, 将反应温度保持在约 40-45 $^{\circ}\text{C}$ 。在过氧
25 化物添加完之后在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应混合物 5 小时。将混合物冷却到室温, 添加 100g 20% 的亚硫酸钠水溶液。在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下小心加热反应混合物 1 小时以分解过量过氧化物。在向有机层添加丙酮之后, 过滤粗制产物混合物除去固体, 浓缩滤液。添加水并通过蒸发除去残余环己醇。通过闪蒸色谱在硅胶上用 2:1 (v/v) 的己烷:乙酸乙酯净化粗制产物, 得到 36.3g 黄色油。

30

通过质谱分析显示, 油是 1-(羟基环己氧基)-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶异构体和 1-(羟基环己氧基)-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的混合物。

实施例5

2,4-二[N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基-6-氯-S-三嗪与环己醇的反应

在2小时内将30g(0.44mol)的50%过氧化氢水溶液添加到温度在40-45℃的
5 150g环己醇中的39.4g(0.070mol)2,4-二[N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基-6-氯-S-三嗪和7.0g(0.035mol)四水氯化亚铁的混合物中。在过氧化物添加完之后在40℃下搅拌反应混合物10小时,在这一阶段,添加另一份19g(0.28mol)的50%过氧化氢水溶液。再添加一份50%的过氧化氢水溶液(25g, 0.37mol),同时在50-65℃下加热反应混合物4小时。在60℃下用100g20%亚硫酸
10 钠水溶液处理反应混合物1小时以分解残余过氧化物。将有机层浓缩成褐色油,用环己烷提取三次,用乙酸乙酯提取1次。浓缩复合提取物,得到43.4g黄色油。

实施例5A

2,4-二[N-[1-(反式-2-羟基环己氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基-6-(2-羟乙基)氨基-S-三嗪

15 将实施例5中获得的产物与乙醇胺和氢氧化钠溶液反应。用乙酸乙酯稀释粗制反应混合物并用水冲洗。用乙酸乙酯提取水层,浓缩复合有机层。残余物溶解在乙酸乙酯汇总并添加环己烷。移去褐色油。浓缩剩余溶液,得到13.7g粗制产物。通过闪蒸色谱在硅胶上用2:1(v/v)乙酸乙酯/己烷以及8:1(v/v)乙酸乙酯/甲醇净化粗制产物,得到6.4g黄色油。在乙醇中溶解油,在60℃下用脱色碳处理
20 1小时。过滤除去固体,蒸发溶剂,得到6.5g黄白色固体,熔点为67-80℃。

NMR分析显示,固体含标题化合物,还含羟基-环己氧基和二羟基环己氧基结构异构体的混合物。

实施例6

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

25 在2小时内将与25mL叔丁醇混合的50.7g(0.75mol)的50%过氧化氢水溶液添加到50℃下25.8g(0.15mol)的4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、8.95g(0.045mol)四水氯化亚铁和110mL叔丁醇的混合物中。然后搅拌反应混合物保持在50℃持续6小时,并通过气相色谱监控。添加另一17.7g(0.26mol)的50%过氧化氢,在50℃下加热反应混合物两个多小时,使起始硝酰化合物反应大致结
30 束。过滤反应混合物除去固体,滤液用水稀释。用二氯甲烷对叔丁醇-水溶液提取三次,水层用乙酸乙酯充分提取,得到7.4g标题化合物。用饱和氯化钠水溶液将

复合有机层冲洗一次, 在无水硫酸镁上干燥并浓缩, 得到 21.7g 橙色油。橙色油通过闪蒸色谱在硅胶上用 3:2 己烷:醋酸乙酯净化, 得到另一 12.4g 标题化合物和 4.2g 通过汽相色谱具有与 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮标准样品相同停留时间的化合物。

- 5 实施例 6A-6D 说明向实施例 6 所述的步骤中添加配体的效果。

实施例 6A

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

- 将四水氯化亚铁(0.99g, 5.0mmol)添加到已加热到 40℃ 的 400mL 叔丁醇中。搅拌混合物 15 分钟, 将 0.78g(5.0mmol) 2, 2'-联吡啶添加到叔丁醇溶液中。然后
10 搅拌溶液 5 分钟, 添加 17.2g(100mmol) 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶。在 10 小时内 在 40-45℃ 下向反应混合物中添加与 100mL 叔丁醇混合的 49g(0.72mol) 的 50%过氧化氢水溶液。然后加入另一 6g(0.088mol) 的 50%过氧化氢水溶液, 同时在 45℃ 下加热反应混合物 4 小时, 直到起始硝酰化合物反应。汽相色谱分析显示, 反应混合物含 6 面积% 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮, 而
15 实施例 6 中含 22 面积%。过滤除去固体, 在加入 1.5g 氢硼化钠之后, 过滤滤液 1 小时。滤液用水稀释, 用乙酸乙酯充分提取混合物。浓缩提取物, 得到 24.2g 轻微黄褐色结晶固体, 它具有与标题化合物标准样品相同的汽相色谱停留时间。在相似试验中, 最终产物经己烷结晶几次, 获得 16.9g(69%产率)的标题化合物, 熔点在 127-131℃。

20

实施例 6B

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

- 在 6 小时内 在 45-50℃ 下将与 35mL 叔丁醇混合的 32.3g(475mmol) 的 50%过氧化氢水溶液添加到由依次添加 0.362g(1.2mmol) 乙二胺四乙酸、55mL 叔丁醇和 17.2g(100mmol) 的 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶到溶于 5mL 水中的
25 0.80g(4mmol) 氯化亚铁溶液制得的混合物中。汽相色谱分析显示, 在过氧化物添加结束时剩余 15%起始硝酰化合物。在 45-50℃ 下搅拌反应混合物 1 小时, 然后在 25℃ 下 72 小时, 结束反应。汽相色谱分析显示, 反应混合物含标题化合物与 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮的比例是 7:1。

实施例 6C

- 30 4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

重复实施例 6B 的步骤, 使用三苯基膦氧化物代替乙二胺四乙酸。

实施例 6D

4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶
重复实施例 6B 的步骤, 使用乙二胺四乙酸二钠盐代替乙二胺四乙酸。

实施例 7

5 二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]己二酸酯

将过氧化氢水溶液添加到 30-50℃ 下于叔丁醇中的二[1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]己二酸酯和四水氯化亚铁的混合物中。用亚硫酸钠水溶液分解过量过氧化物。浓缩有机层, 通过闪蒸色谱在硅胶上净化粗制产物, 得到标题化合物。

实施例 8

10 二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]戊二酸酯

将过氧化氢水溶液添加到 30-50℃ 下于叔丁醇中的二[1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]戊二酸酯和四水氯化亚铁的混合物中。用亚硫酸钠水溶液分解过量过氧化物。浓缩有机层, 通过闪蒸色谱在硅胶上净化粗制产物, 得到标题化合物。

实施例 9

15 二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]琥珀酸酯

将过氧化氢水溶液添加到 30-50℃ 下于叔丁醇中的二[1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]琥珀酸酯和四水氯化亚铁的混合物中。用亚硫酸钠分解过量过氧化物。浓缩有机层, 通过闪蒸色谱在硅胶上净化粗制产物, 得到标题化合物。

实施例 10

20 二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]癸二酸酯

将过氧化氢水溶液添加到 30-50℃ 下于叔丁醇中的二[1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]癸二酸酯和四水氯化亚铁的混合物中。用亚硫酸钠分解过量过氧化物。浓缩有机层, 通过闪蒸色谱在硅胶上净化粗制产物, 得到标题化合物。

实施例 11

25 2,4-二{N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基}-6-氯-S-三嗪

在 5 小时内将总数为 40g (0.59mol) 的 50%过氧化氢水溶液分两份加入于 150g 叔丁醇和 15g 水中的 43.2g (0.076mol) 2,4-二{N-[1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基}-6-氯-S-三嗪和 7.0g (0.035mol) 四水氯化亚铁的混合物中。向反应
30 混合物添加另一份 50%过氧化氢水溶液(3g, 0.044mol), 同时在 2.25 小时内将温度保持在 40-45℃。用 100g 乙酸乙酯稀释反应混合物。添加 100g 的 20%亚硫酸钠

水溶液, 将反应混合物在 60℃ 下加热 1 小时以分解残余过氧化物。水层用乙酸乙酯提取, 浓缩复合有机层。通过闪蒸色谱在硅胶上用 1:1(v/v) 己烷/乙酸乙酯净化粗制产物, 得到 54.1g 标题化合物。

实施例 12

5 2, 4-二{N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基-6-(2-羟基乙基)氨基-S-三嗪

用乙醇胺和氢氧化钠通过实施例 11 中制备中间体的反应制备该标题化合物。除去水层, 用环己烷提取剩余层。在减压下蒸发溶剂, 通过闪蒸色谱在硅胶上用 1:2(v/v) 己烷/乙酸乙酯净化粗制产物, 得到 4.1g 标题化合物, 为白色固体, 熔点
10 点在 110-120℃。

$^1\text{Hnmr}(\text{CDCl}_3): \delta = 3.54 \text{ ppm (q, 2H, NCH}_2\text{)}; 3.59 \text{ ppm (s, 4H, NOCH}_2\text{)}$

实施例 13

实施例 11 的产物与 N, N'-二(3-氨基丙基)乙二胺的反应

将实施例 11 中制备的产物与 N, N'-二(3-氨基丙基)乙二胺以 3:1 摩尔比反应。
15 产物混合物包括 N, N', N''-三{2, 4-二[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3, 3'-乙二亚氨基二丙胺和 N, N', N'''-三{2, 4-二[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3, 3'-乙二亚氨基二丙胺。

实施例 14

20 2, 4-二{N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基-6-辛基氨基-S-三嗪

使用过量辛胺通过实施例 11 制备化合物的反应生产标题化合物, 如黄白色玻璃, 熔点 68-86℃。

实施例 15

25 N, N'-二{4, 6-二{N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-2-基}-1, 6-二氨基己烷

使用环己基二氨通过实施例 11 制备化合物的反应制备标题化合物。

实施例 16A

4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶与叔丁醇的反应

30 将 50%过氧化氢水溶液添加到 30-60℃ 下叔丁醇中的 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中。用亚硫酸钠水溶液分解过量过氧化物。

浓缩有机层, 通过闪蒸色谱在硅胶上净化粗制产物, 得到样品 4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶。

实施例 16B

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基甲基丙烯酸酯
5 使用甲基丙烯酸甲酯通过实施例 16A 制备化合物的反应制备标题化合物。

实施例 17

4-烯丙氧基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
在 50℃ 下将矿物油中的 8.4g(0.21mol) 的 60% 氢氧化钠悬浮液分几份添加到在
500ml 的无水二甘醇二甲醚中的 49.1g(0.20mol) 实施例 16A 中获得的化合物溶液
10 中。然后在几小时内向反应混合物中添加烯丙基溴(20.8ml, 29.1g, 0.24mol),
并在 50℃ 下搅拌混合物 7 小时。冷却反应混合物, 并用 2N 氢氯酸溶液骤冷。在添
加饱和碳酸氢钠溶液以中和过量酸之后, 浓缩有机层, 得到 47.5g(83% 产率) 的标
题化合物, 为黄色油。

实施例 18

4-(2, 3-环氧丙氧基)-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
15 使用环氧氯丙烷通过实施例 16A 制备化合物的反应制备标题化合物。

实施例 19

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基-3-[[[1-(2-羟基-2-
甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氧基]羰基]-氨基]甲基]-3, 5, 5-三甲基环己
20 基氢基甲酸酯

使用 5-异氰酰-1-(异氰酰基甲基)-1, 3, 3-三甲基环己烷(= 异佛尔酮二异氰
酸酯通过实施例 16A 制备化合物的反应制备标题化合物。

实施例 20

二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]1, 6-己二氧基甲酸
25 酯

使用环己基二异氰酸酯通过实施例 16A 制备化合物的反应制备标题化合物。

实施例 20A

二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]甲苯-2, 4-二氧基
甲酸酯
30 使用甲苯-2, 4-二异氰酸酯通过实施例 16A 制备化合物的反应制备标题化
合物。

实施例 20B

1, 3, 5-三{[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氧基]羰基氨基己基}-2, 4, 6-三氧杂-S-三嗪

使用 1, 3, 5-三[6-异氰酰己基]-2, 4, 6-三氧杂-S-三嗪(DESMODUR®N-3390) 通过实施例 16A 制备化合物的反应制备标题化合物。

实施例 21

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基丙烯酸酯

使用丙烯酸甲酯通过实施例 16A 制备化合物的反应制备标题化合物。

实施例 22

2, 4, 6-三{N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基}-S-三嗪

在 1.25 小时内将 40g (0.35mol) 的 30%过氧化氢水溶液添加到在 100g 叔丁醇和 9g 水中的 11.7g (0.011mol) 2, 4, 6-三[N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-S-三嗪和 3.0g (0.015mol) 四水氯化亚铁的混合物中。在添加过氧化物过程中, 反应温度保持在 60-65℃。向反应混合物中添加两等分(2g, 0.29mol)的 50%过氧化氢水溶液, 同时将温度保持在 60℃下 9.5 小时。在反应混合物用乙酸乙酯稀释后, 冷却到室温, 添加 100g 的 20%亚硫酸钠水溶液。在 60℃下加热反应混合物 1 小时以分解过量过氧化物。用乙酸乙酯提取水层, 浓缩复合有机层。通过闪蒸色谱在硅胶上用 2:1(v/v) 环己烷/乙酸乙酯净化粗制产物, 用 1:1(v/v) 环己烷/丙酮研磨, 得到 4.0g 标题化合物的白色固体, 熔点在 172-176℃。

实施例 23A

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮与叔丁醇的反应

将过氧化氢水溶液添加到 30-60℃下叔丁醇中的 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮和氯化亚铁的混合物中。用亚硫酸钠水溶液分解过量过氧化物。浓缩有机层, 通过闪蒸色谱净化残余物, 得到想要的 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮。

实施例 23B

4-丁氨基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

使用 Parr 装置在 3 个大气压下氢化丁胺、实施例 23A 制备的化合物和碳上 5% 催化量的铂的混合物。过滤除去催化剂, 蒸发溶剂得到本标题化合物。

实施例 24

4-三甲基甲硅烷氧基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

在 15 分钟内在 60℃ 下将三甲基氯甲硅烷 (6.4ml, 0.050mol) 添加到 12.25g (0.050mol) 实施例 16A 中获得的化合物、8.5ml 三乙胺和 125ml 无水四氢呋喃的混合物中。在 60℃ 下搅拌反应混合物 2 小时, 然后在室温下搅拌 1 小时。蒸发溶剂, 在水和二氯甲烷之间分开残余物。在硫酸镁上干燥有机层, 浓缩得到 14.6g (92% 产率) 标题化合物的黄色油。

实施例 25

4-苯甲酰基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

将 50% 过氧化氢水溶液缓慢添加到 30-60℃ 下叔丁醇中的 4-苯甲酰基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中。用亚硫酸钠水溶液分解过量过氧化物。浓缩有机层, 通过闪蒸色谱净化残余物, 得到本标题化合物。

实施例 26

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-[3-(三甲基甲硅烷基)丙氧基]-2,2,6,6-四甲基哌啶

使用异丙醇中的三甲基甲硅烷和六氯化一氢铂 (Platinate) (IV) 通过实施例 17 制备化合物的反应制备本标题化合物。

实施例 26A

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-[3-(二乙基-1-甲基甲硅烷基)丙氧基]-2,2,6,6-四甲基哌啶

将在异丙醇中的 28.5g (0.10mol) 实施例 17 中获得的化合物、14.5ml (0.10mol) 二乙基-1-甲基甲硅烷和 1ml 的 2% 六氯化一氢铂 (IV) 溶液的混合物回流加热 4 小时。真空蒸馏反应混合物以获得粘性、淡黄色油。质谱显示反应产物的分子离子为 387, 与由本标题化合物组成一致。

实施例 27

四{3-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-氧基]丙基}-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷

通过将在异丙醇中的 30.3g (0.106mol) 实施例 17 中获得的化合物、6.3ml (0.026mol) 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和 1ml 的 2% 六氯化一氢铂 (IV) 溶液的混合物在 100℃ 加热 4 小时制备本标题化合物。冷却反应混合物, 并在二氯甲烷和水之间分层。过滤有机层并减压浓缩, 获得 31.7g (98% 产率) 的标题化合物, 为粘性、橙色油。

实施例 28

聚{[3-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-氧基]丙基]甲基} 硅烷

使用异丙醇中的聚(甲基硅烷)和六氯化一氢铂(IV)与通过实施例 17 中制备化
5 合物的反应制备本标题化合物。

实施例 29

聚{[3-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-氧基]丙基]甲基} 硅氧烷, 末端为三甲基甲硅烷氧基

通过将在异丙醇中的 29.6g(0.104mol) 实施例 17 中获得的化合物、
10 6.8g(0.004mol) 平均分子量为 1700 且以三甲基甲硅烷氧基结尾的聚(甲氢化硅氧烷)和 1ml 的 1%六氯化一氢铂(IV)溶液的混合物在 100℃加热 1 小时制备本标题化合物。所得聚合物块部分溶解在热二氯甲烷中, 用热水提取悬浮液。浓缩有机层, 获得 34.7g 的标题化合物, 为白色橡胶状固体。

Anal. Calcd. for $C_{439.5}H_{910}N_{25.5}O_{103}Si_{27.5}$ (在起始物质中 $n=25.5$): C, 58.82; H,
15 10.21; N, 3.97 Found C, 59.62; H 10.11, N 3.08

实施例 30

二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]戊二酸酯和二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]己二酸酯的混合物

将实施例 16A 中制得的化合物、DBE-2 二甲酯混合物(DuPont)和氨基化锂的
20 混合物在二甲苯中加热回流。从反应混合物中蒸馏甲醇。用稀无机酸骤冷反应混合物, 用水冲洗有机层, 在无水硫酸镁上干燥。减压蒸发二甲苯溶液, 得到本标题化合物的混合物。

实施例 30A

二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]己二酸酯和二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]戊二酸酯的混合物
25

将 50%过氧化氢水溶液滴加到氯化铁、氢氯酸水液、水、叔丁醇和由 DBE-3 二元酯(DuPont®)制备的二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯和二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)戊二酸酯的混合物中。用亚硫酸钠水溶液分解过量的过氧化物。过滤反应混合物, 蒸发溶剂。残余物通过闪蒸色谱在硅胶上用己
30 烷/乙酸乙酯净化, 得到本标题化合物, 为白色固体, 熔点为 131.5-131℃。

实施例 30B

双[1-(2-羟基-2-甲基-丙氧基)-2, 2, 6, 6-四-甲基-哌啶-4-基]
戊二酸酯和双[1-(2-羟基-2-甲基-丙氧基)-2, 2, 6, 6-四-
甲基-哌啶-4-基]琥珀酸酯的混合物

当用 DBE-9=甲基酯混合物 (DuPont) 重复实施例 30 的步骤时, 即制备该标
5 题混合物。

实施例 31

二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯与新戊醇的反应

根据实施例 25 的步骤, 将过氧化氢水溶液添加到于新戊醇中的二[1-氧基-
2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基]癸二酸酯和氯化亚铁的混合物中。

10

实施例 32

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮与新戊二醇的反应

根据实施例 25 的步骤, 将过氧化氢水溶液添加到于新戊二醇中的 1-氧基-
2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮和氯化亚铁的混合物中。

实施例 33

15

4-十八酰氧基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶与叔戊醇的反应

根据实施例 25 的步骤, 将过氧化氢水溶液添加到于叔戊醇中的 4-十八酰氧
基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和氯化亚铁的混合物中。

实施例 33A

4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶与 2-甲基-2-丁醇的反应

20 在 90-95℃ 下将 50ml 水中的 34.5g (0.20mol) 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基
哌啶溶液和 22.5g 的 50%过氧化氢水溶液添加到含 1.88g 七水硫酸亚铁、2.05g 甲
磺酸、20ml 水和 450ml 2-甲基-2-丁醇(叔戊醇)的混合物中。在 6 小时内结束反应。
过滤反应混合物以除去固体, 用亚硫酸钠接着用碱性氢硼化钠搅拌滤液。移去水
层, 浓缩有机层, 通过闪蒸色谱在硅胶上用己烷/乙酸乙酯净化, 得到 46.3g 的
25 黄色油。汽相色谱-质谱分析显示, 产物为 3 个主要组分的混合物, 所有的分子量为
259, 与添加到起始硝酰化合物中的叔戊醇是一致的。

实施例 33B

实施例 33A 的反应产物与硬脂酸甲酯的酯交换反应

30 将 44.8g (0.173mol) 在实施例 33A 获得的反应产物、47.1g (0.158mol) 硬脂酸
甲酯、0.223g 氨基化锂和甲苯的混合物加热回流。伴随一些甲苯, 从反应混合物
蒸馏甲醇。用稀醋酸骤冷反应混合物, 连续用水、稀碳酸氢钠水溶液和饱和氯化

钠溶液冲洗。在硫酸镁上干燥甲苯溶液，过滤并浓缩，得到一固体。通过闪蒸色谱在硅胶上用己烷/乙酸乙酯纯化，得到 70.0g 黄白色固体产物，熔点为 38-43℃。

实施例 34

4-苯甲酰基-1-(2-羟基环己氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

- 5 将三丁基一氢锡滴加到氯苯中的 2-溴环己醇和过量 4-苯甲酰基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的溶液中。加热混合物促进反应。将粗制反应混合物通过硅胶，先用庚烷后用庚烷/乙酸乙酯，得到本标题化合物的顺/反离聚物的混合物。

实施例 35

4-羟基-1-(2-羟基环己氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

- 10 通过在甲醇中的氢氧化钾溶液中加热实施例 34 中制备的化合物，制备本标题化合物。

实施例 36

4-苯甲酰基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶与丙二醇的反应

- 15 根据实施例 25 的步骤，将过氧化氢水溶液添加到于丙二醇中的 4-苯甲酰基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中。

实施例 37

4-苯甲酰基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶与亚丙基二醇的反应

- 20 根据实施例 25 的步骤，将过氧化氢水溶液添加到于亚丙基二醇中的 4-苯甲酰基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中。

实施例 38

二[1-(2-羟基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]癸二酸酯

- 25 将三丁基一氢锡滴加到氯苯中的 2-碘乙醇和过量二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯的溶液中。将粗制反应混合物通过硅胶，先用庚烷后用庚烷/乙酸乙酯，得到本标题化合物。

实施例 39

二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯与异丁醇的反应

- 30 根据实施例 25 的步骤，将过氧化氢水溶液添加到于异丁醇中的二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯和四水氯化亚铁的混合物中。

实施例 40

4-苯甲酰基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶与 1,4-丁二醇的反应

- 根据实施例 25 的步骤，将过氧化氢水溶液添加到于 1,4-丁二醇中的 4-苯甲

酸基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中。

实施例 41

4-己氧基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶与频哪醇的反应

根据实施例 25 的步骤, 将过氧化氢水溶液添加到于频哪醇中的 4-己氧基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中。

实施例 42

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮与甘油的反应

根据实施例 25 的步骤, 将过氧化氢水溶液添加到于甘油中的 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮和四水氯化亚铁的混合物中。

10 实施例 43

4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶与 2-乙基-1-己醇的反应

根据实施例 25 的步骤, 将过氧化氢水溶液添加到于 2-乙基-1-己醇中的 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中。

实施例 44

15 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十六酰基氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

将 12.11g(49.4mmol) 实施例 16A 中获得的化合物、12.11g(44.84mmol) 十六烷酸甲酯(棕榈酸甲酯)、0.76g 氨基化锂和甲苯的混合物加热回流。与一部分甲苯一起从反应混合物蒸馏甲醇。用稀醋酸骤冷反应混合物, 连续用甲醇水液、稀碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠溶液冲洗。在硫酸镁上干燥甲苯溶液, 过滤并浓缩, 20 获得一固体。通过闪蒸色谱在硅胶上用己烷/乙酸乙酯净化, 得到 18g 固体。从甲醇中再结晶, 生产出 10.7g 本标题化合物白色固体, 熔点为 60-64℃。

实施例 44A

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-二十酰基氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

将 8.40g(34.2mmol) 实施例 16A 中获得的化合物、10.17g(31.1mmol) 二十烷酸甲酯、0.35g 氨基化锂和甲苯的混合物加热回流。用稀醋酸骤冷反应混合物, 连续用甲醇水液、稀碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠溶液冲洗。在硫酸镁上干燥甲苯溶液, 过滤并浓缩, 获得一固体。通过闪蒸色谱在硅胶上用己烷/乙酸乙酯净化, 25 得到 9.9g 本标题化合物白色固体, 熔点为 69-73℃。

实施例 44B

30 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-(2-乙基己酰氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

将 51.6g(0.210mol) 实施例 16A 中获得的化合物、30.6g(0.193mol) 2-乙基己

酸甲酯、1.26g 氨基化锂和甲苯的混合物加热回流。与一部分甲苯一起从反应混合物蒸馏甲醇。用稀醋酸骤冷反应混合物，连续用甲醇水液、稀碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠溶液冲洗。在硫酸镁上干燥甲苯溶液，过滤并浓缩，获得一黄色固体。通过闪蒸色谱在硅胶上用己烷/乙酸乙酯净化，得到 51.0g 本标题化合物，为淡黄色油。

实施例 44C

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十二酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶

将 72.7g (0.297mol) 实施例 16A 中获得的化合物、51.9g (0.242mol) 十二烷酸甲酯(月桂酸甲酯)、0.43g 氨基化锂和甲苯的混合物加热回流。与一部分甲苯一起从反应混合物蒸馏甲醇。用稀醋酸骤冷反应混合物，连续用甲醇水液、稀碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠溶液冲洗。在硫酸镁上干燥甲苯溶液，过滤并浓缩，获得一固体。通过闪蒸色谱在硅胶上用己烷/乙酸乙酯净化，得到 96.7g 本标题化合物白色固体，熔点为 46-8℃。

实施例 45

N,N',N'',N'''-四{2,4-二[N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基-S-三嗪-6-基]-3,3'-乙二氨基二丙胺与环己醇的反应

根据实施例 4 的方法，将在环己醇中的 N,N',N'',N'''-四{2,4-二[N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基-S-三嗪-6-基]-3,3'-乙二氨基二丙胺的混合物与过氧化氢水液和四水氯化亚铁反应。获得白色固体熔点为 133-175℃。

实施例 46

2,4,6-三[N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基-S-三嗪与环己醇的反应

根据实施例 4 的步骤，将中的 2,4,6-三[N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基-S-三嗪和环己醇的混合物与过氧化氢水液和四水氯化亚铁反应。获得浅褐色油。

实施例 47

二[1-(3-羟基丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]癸二酸酯

将三丁基一氢锡滴加到氯苯中的 3-溴-1-丙醇和过量二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯的溶液中。加热混合物以促进反应。将粗制反应混合物通过硅胶，先用庚烷后用庚烷/乙酸乙酯，得到本标题化合物。

实施例 48

二[1-(12-羟基-1-十二烷酸基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]癸二酸酯

将三丁基一氢锡滴加到氯苯中的 12-溴-1-十二烷醇和过量二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯的溶液中。加热混合物以促进反应。将粗制反应混合物通过硅胶,先用庚烷后用庚烷/乙酸乙酯,得到本标题化合物。

5

实施例 49

二[1-(2-羟基丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]癸二酸酯

将三丁基一氢锡滴加到氯苯中的 1-溴-2-丙醇和过量二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯的溶液中。加热混合物以促进反应。将粗制反应混合物通过硅胶,先用庚烷后用庚烷/乙酸乙酯,得到本标题化合物。

10

实施例 50

实施例 11 的产物与 N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺的反应

将 N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺与实施例 11 中制备的产物以 1:3.0-1:3.5 摩尔比反应。产物混合物包括 N,N',N''-三{2,4-二[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-乙二亚氨基二丙胺、
15 N,N',N''''-三{2,4-二[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-乙二亚氨基二丙胺和 N,N',N'',N''''-四{2,4-二[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-乙二亚氨基二丙胺。

实施例 51

20 N,N',N'',N''''-四{2,4-二[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-乙二亚氨基二丙胺

本标题化合物是按照实施例 7 的步骤,将过氧化氢水溶液添加到 N,N',N'',N''''-四{2,4-二[N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-乙二亚氨基二丙胺、氯化亚铁和叔丁醇的混合物中制成的。

25

实施例 51A

N,N',N''''-三{2,4-二[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-乙二亚氨基二丙胺

本标题化合物是按照实施例 7 的步骤,将过氧化氢水溶液添加到 N,N',N''''-三{2,4-二[N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-
30 3,3'-乙二亚氨基二丙胺、氯化亚铁和叔丁醇的混合物中制成的。

实施例 51B

N,N',N''-三{2,4-二[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-乙二亚氨基二丙胺

本标题化合物是按照实施例 7 的步骤,将过氧化氢水溶液添加到 N,N',N''-三{2,4-二[N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-乙二亚氨基二丙胺、氯化亚铁和叔丁醇的混合物中制成的。

实施例 52

实施例 11 的产物与 N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺的反应

将 N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺与实施例 11 中制备的产物以 1:4.0 摩尔比反应。产物混合物包括 N,N',N''-三{2,4-二[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-乙二亚氨基二丙胺、N,N',N'''-三{2,4-二[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-乙二亚氨基二丙胺和 N,N',N'',N'''-四{2,4-二[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-6-基}-3,3'-乙二亚氨基二丙胺。

15

实施例 53A

2-[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-4,6-二氯-S-三嗪

在 0℃ 下,将实施例 23B 中制备的化合物与等摩尔量的氰尿酸氯和碳酸氢钠反应,得到本标题化合物。

20

实施例 53B

N,N'-二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-1,6-己二胺

通过将实施例 23A 中获得的化合物、1,6-己二胺、甲醇和碳上 5%催化量的铂在 50psi 下氢化来制备本标题化合物。

实施例 53C

N,N'-二{2-[N-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基}-4-氯-S-三嗪-6-基}-N,N'-二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-1,6-己二胺

使用氢氧化钠作为酸载体,在 60-80℃ 的二甲苯中将实施例 53A 和 53B 中制备的两种化合物以 2:1 摩尔比反应制备本标题化合物。

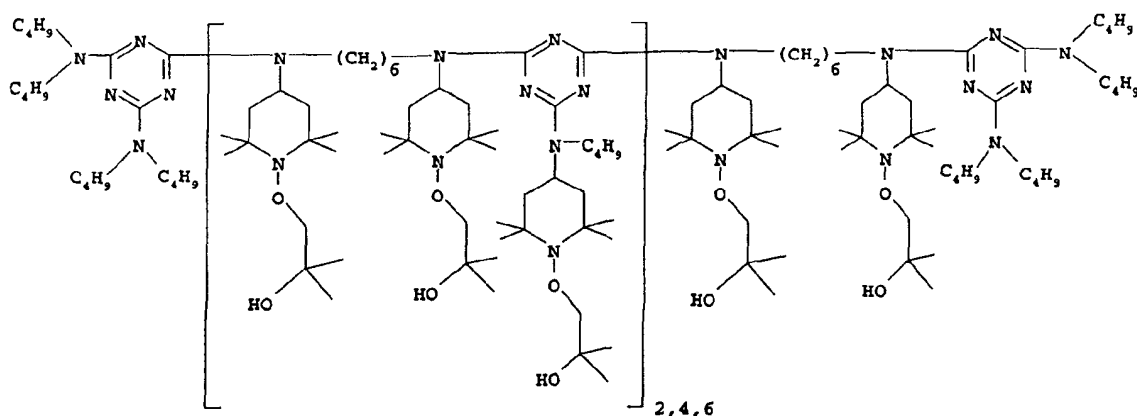
30

实施例 53D

以 2,4-二(二丁基氨基)-S-三嗪-6-基结尾的 N-[2-[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙

氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-4-基]-N,N'-二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-1,6-己二胺的低聚物

使用氢氧化钠作为酸受体,在 100-160℃ 的二甲苯中将实施例 53B 和 53C 中制备的化合物以 2:1 摩尔比混合。然后在相同条件下用 2,4-二(二丁基氨基)-6-氯-S-三嗪处理反应混合物,得到以 2,4-二(二丁基氨基)-S-三嗪-6-基结尾的、较低(2,4,6)重复单元的低聚物产物,结构如下。



实施例 54

以 2,4-二(二丁基氨基)-S-三嗪-6-基结尾的 N-{2-[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-4-基]-N,N'-二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-1,6-己二胺的低聚物

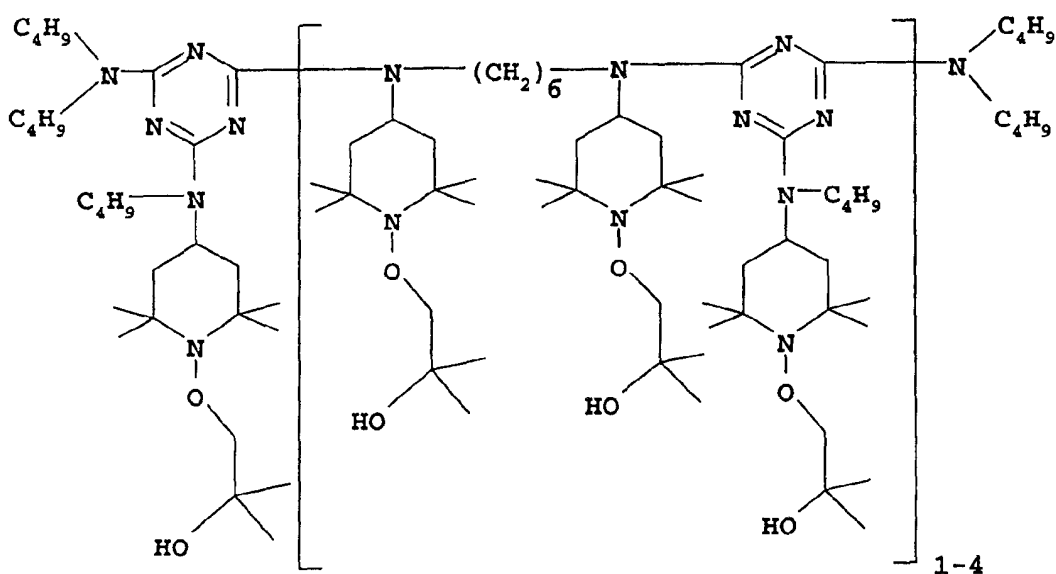
使用氢氧化钠作为酸载体,在 100-160℃ 的二甲苯中将 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,6-己二胺和 N,N'-二{2-[N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-4-氯-S-三嗪-6}-N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,6-己二胺以 2:1 摩尔比混合在一起。然后在相同条件下用 2,4-二(二丁基氨基)-6-氯-S-三嗪处理反应混合物。将所得低聚物混合物与在如 1,2-二氯乙烷的惰性溶剂中的叔丁基氢过氧化物和催化量的三氧化钼一起加热以形成相应 N-氧基化合物。然后按照实施例 7 的步骤,向 N-氧基化合物混合物中添加过氧化氢水液和叔丁醇中的四水氯化亚铁。最终产物是如实施例 53D 中低聚物的混合物,尽管单个组分可能与实施例 53D 中的不相同。

实施例 55

以 2-丁基氨基-4-(N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-

基]-丁基氨基-S-三嗪-6-基结尾的N-[2-[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-4-基]-N,N'-二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-1,6-己二胺的低聚物

- 5 使用氢氧化钠作为酸载体, 在 100-160℃ 的二甲苯中将实施例 53A 和 53B 中制备的化合物以 1.33:1.0 摩尔比加热来制备本标题化合物。然后在相同条件下向反应混合物中添加二丁胺以完成本反应。产物是下面结构所示的 1-4 个重复单元的低聚物的混合物。

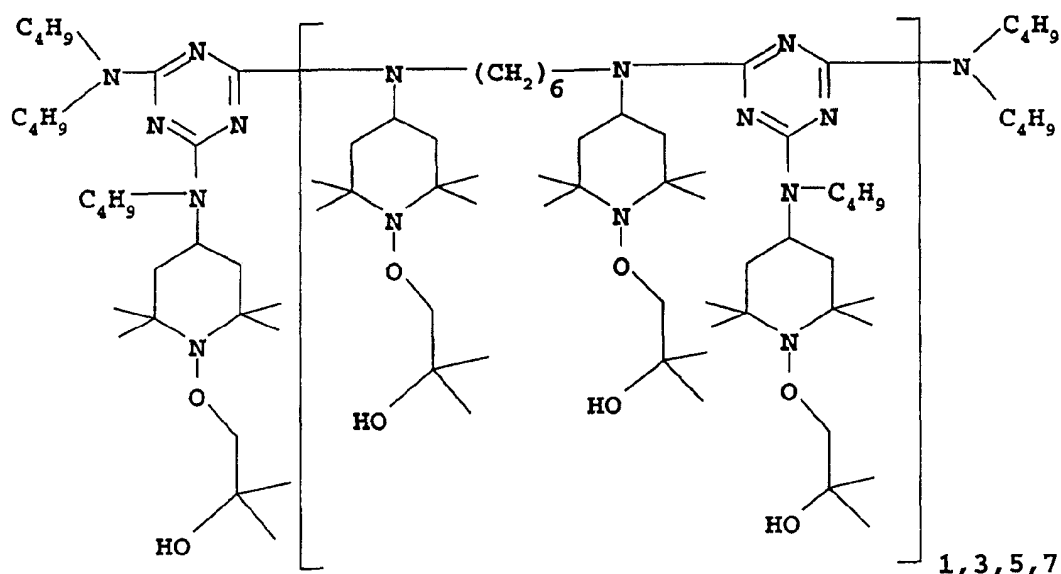


10

实施例 56

以 2-丁基氨基-4-[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-丁基氨基-S-三嗪-6-基结尾的N-[2-[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-4-基]-N,N'-二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-1,6-己二胺的低聚物

- 15 使用氢氧化钠作为酸载体, 在 100-160℃ 的二甲苯中将实施例 53B 和 53C 中制备的化合物以 0.5:1 摩尔比加热来制备本标题化合物。然后在相同条件下向反应混合物中添加二丁胺以完成本反应。产物是下面结构所示的 1、3、5 和 7 个重复单元的低聚物的混合物。



实施例 57

以 2-丁基氨基-4-[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-丁基氨基]-S-三嗪-6-基结尾的 N-{2-[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-4-基}-N,N'-二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-1,6-己二胺的低聚物

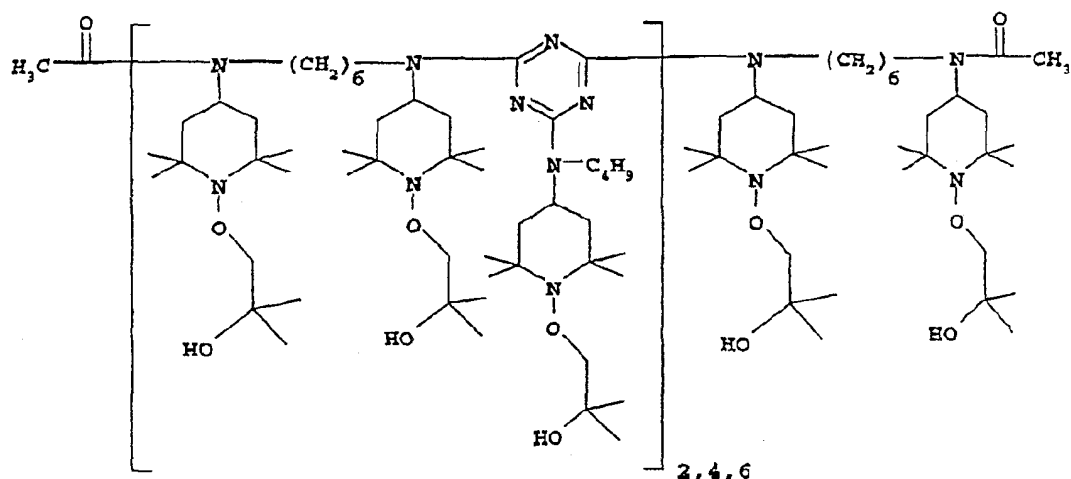
使用氢氧化钠作为酸载体, 在 100-160℃ 的二甲苯中将 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,6-己二胺和 N,N'-二{2-[N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-4-氯-S-三嗪-6}-N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,6-己二胺以 0.5:1 摩尔比混合在一起。然后在相同条件下用二丁胺处理反应混合物。将所得低聚物混合物用如 1,2-二氯乙烷的惰性溶剂中的叔丁基氢过氧化物和催化量的三氧化钼处理以形成相应 N-氧基化合物。然后按照实施例 7 的步骤, 向 N-氧基化合物的混合物中添加过氧化氢水液和叔丁醇中的四水氯化亚铁。最终产物是如实施例 56 中制备的低聚物混合物, 尽管单个组分可能与实施例 56 中的不相同。

实施例 58

以乙酰基结尾的 N-{2-[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-4-基}-N,N'-二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-1,6-己二胺的低聚物

使用氢氧化钠作为酸载体, 在 100-160℃ 的二甲苯中将实施例 53B 和 53C 中制备的化合物以 2:1 摩尔比混合在一起。在反应结束之后, 减压浓缩反应混合物。

在室温下向反应混合物添加乙酸酐，然后在 130℃ 下加热混合物。将粗制混合物冷却，并用碳酸钾中和。减压浓缩反应混合物。产物是下面结构所示的 2、4 和 6 个重复单元的低聚物的混合物。



5

实施例 59

以乙酰基结尾的 N-{2-[N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-S-三嗪-4-基}-N',N'-二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-1,6-己二胺的低聚物

- 10 重复实施例 54，只是使用乙酸酐代替的根据实施例 58 的步骤，2,4-二(二丁基氨基)-6-氯-S-三嗪。最终产物是如实施例 58 中所述的低聚物混合物，尽管组分比例可能与实施例 58 中制备产品中的有所不同。

实施例 60

聚[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基甲基丙烯酸酯

- 15 由实施例 16B 中获得的化合物经过自由基聚合制备本标题化合物。聚合物的平均分子量为 1500-3000amu。

实施例 61

聚[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基丙烯酸酯

- 20 由实施例 21 中获得的化合物经过自由基聚合制备本标题化合物。聚合物的平均分子量为 1500-3000amu。

实施例 62

1, 2-二(4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基)-2-丁醇

将三丁基一氢锡滴加到氯苯中的 1, 4-二溴-2-丙醇和过量 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的溶液中。加热混合物促进反应。将粗制反应混合物通过硅胶, 先用庚烷后用庚烷/乙酸乙酯, 得到本标题化合物。

5

实施例 63

1, 3-二(4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基)-2-丙醇

将三丁基一氢锡滴加到氯苯中的 1, 3-二溴-2-丙醇和过量 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的溶液中。加热混合物促进反应。将粗制反应混合物通过硅胶, 先用庚烷后用庚烷/乙酸乙酯, 得到本标题化合物。

10

实施例 64

2-羟基-2-甲基丙烷-1, 3-二基二[[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基](1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯

将实施例 2 中获得的粗制反应产物通过高压液相色谱分离制得本标题化合物。

15

实施例 65

1, 3-二(4-十八酰基氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基)-2-甲基-2-丙醇

将过氧化氢水溶液添加到 30-50℃ 下于叔丁醇中的 4-十八酰基氧基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和四水氯化亚铁的混合物中。用亚硫酸钠水溶液分解过量过氧化物。浓缩有机层, 获得包括 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八酰基氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和本标题化合物的混合物。通过高压液相色谱将该混合物分离得到本标题化合物。

20

实施例 66

1, 3-二(4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基)-2-甲基-2-丙醇

将实施例 16A 中获得的粗制反应产物通过高压液相色谱分离制得本标题化合物。

25

实施例 67

1, 3-二(4-氧代-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基)-2-甲基-2-丙醇

将实施例 23A 中获得的粗制反应产物通过高压液相色谱分离制得本标题化合物。

30

实施例 68

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基己酸酯

通过回流加热己酸甲酯、实施例 16A 中制得的化合物、氨基化锂和二甲苯的混合物，同时蒸馏除去甲醇，制得本标题化合物。

实施例 69

4-苯甲酸基-1-(2-羟基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

- 5 将三丁基一氢锡滴加到氯苯中的 2-碘乙醇和 4-苯甲酸基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的溶液中。将粗制反应混合物通过硅胶，先用庚烷后用庚烷/乙酸乙酯，得到本标题化合物。

实施例 70

4-羟基-1-(2-羟基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

- 10 通过用氢氧化钾加热实施例 69 中获得的化合物的甲醇化溶液，制得本标题化合物。

实施例 71

聚[4-羟基-1-(2-羟基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基琥珀酸酯]

- 15 通过大致等摩尔量的琥珀酸二甲酯和实施例 70 中制备的化合物的反应制得本标题化合物。

实施例 72

聚[4-羟基-1-(2-羟基环己氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基琥珀酸酯]

通过大致等摩尔量的琥珀酸二甲酯和实施例 35 中制备的化合物的反应制得本标题化合物。

- 20

实施例 73

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶

- 将硬脂酸甲酯、实施例 16A 中制得的化合物和催化量的氨基化锂的混合物在二甲苯中加热回流。从反应混合物蒸馏甲醇。用稀酸骤冷反应，浓缩有机层，将粗制产物通过闪蒸色谱在硅胶上净化，得到本标题化合物白色固体，熔点为 51-56 °C。

实施例 73A

1-(4-十八烷酸基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)-2-十八烷基氧基-2-甲基丙烷

- 30 将实施例 16A 中制备的化合物与过量硬脂酸甲酯和二甲苯中催化量的氨基化锂反应制得本标题化合物。

实施例 74

4-羟基-1-(2-羟基-1-苯基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶

用氢氧化钾将实施例 10 中获得的化合物的甲醇化溶液加热制得制得本标题化合物。

实施例 75

- 5 聚[4-羟基-1-(2-羟基-1-苯基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基琥珀酸酯]
通过大致等摩尔量的琥珀酸二甲酯和实施例 74 中获得的化合物的反应制得本标题化合物。

实施例 76

热塑性烯烃的稳定化

- 10 通过注塑含色素、亚磷酸盐、酚抗氧化剂或羟胺、硬脂酸金属盐、紫外光吸收剂或受阻胺稳定剂或紫外光吸收剂和受阻胺稳定剂的混合物的热塑性烯烃(TPO)颗粒制得模制试样。

将纯色素或色素浓缩物、辅助剂和可商购获得的TPO在具有通用螺杆(24:1 L/D)的 Superior/MPM 1'' 单螺杆挤压机中在 400°F(200°C)下混合,在水浴中冷却并造
15 粒制得着色 TPO 颗粒。所得颗粒是在 BOY 30M 注塑机上在约 375°F(190°C)下模压成 60mil(0.006 inch), 2'' × 2'' 板。

由掺混有橡胶改性剂的聚丙烯组成的着色 TPO 用碱性稳定系统稳定,其中橡胶改性剂是自身反应的共聚物或含丙烯和乙烯共聚物的掺混物,可有也可不含如亚乙基降冰片烯的三元组分,碱性稳定系统由 N,N-二烷基羟胺或受阻酚抗氧化剂
20 组成,可含也可不含有机磷化合物。

最终制品中的所有添加剂和色素的浓度是以树脂为基础计的重量百分比。

含热塑性烯烃颗粒和一种或几种以下组分的配方:

- 0.0-2.0%色素,
0.0-50.0%滑石,
25 0.0-0.1%亚磷酸盐,
0.0-1.25%酚抗氧化剂,
0.0-0.1%羟胺,
0.05-0.10%硬脂酸钙,
0.0-1.25%紫外光吸收剂,
30 0.0-1.25%受阻胺稳定剂。

在挤压和注塑之前,将组分在滚筒干燥机中经干混。

将测试板放在金属框架中,并暴露在具有交替光/暗循环且黑板温度为 70℃、在 340 nm 下为 0.55W/m²和相对湿度为 50%的 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer 中,并喷水(Society of Automotive Engineers-SAE J 1960 Test Procedure)。在间隔约 625 千焦(Kilojoule)下,根据 ASTM D 2244-79,借助反射方式通过在一 Applied Color Systems spectrophotometer 上进行颜色测定来测试试样。收集的数据包括ΔE、L*、a*和 b*值。根据 ASTM D 523,在 60℃下在 BYK-Gardner Haze/Gloss Meter 上进行光泽测定。

紫外光暴露测试

当用包括 2-(2-羟基-3,5-二-叔戊基苯基)-2H-苯并三唑(TINUVIN®328, Ciba)、实施例 73 的化合物和 N,N',N'',N'''-四[4,6-二(丁基-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)氨基)-S-三嗪-2-基]-1,10-二氨基-4,7-二氮癸烷(CHIMASSORB® 119, Ciba)的组合的光稳定剂系统稳定试样时,暴露于紫外光辐射的试样呈现出特别耐光降解。对照样品由在工业上具有紫外光稳定性的常用稳定剂组成。所有样品都含色素、Pigment Red 177 和滑石。

前面所述的测试板含以下组分(所有浓度都是以树脂为基础的重量百分比):

聚合物底物是可商购获得的聚烯烃掺混物 POLYTROPE® TPP 518-01(由 A. Schulman Inc. Akron, Ohio 供给)。

彩色包装是 0.025% Red 3B-Pigment Red 177, C.I. #65300。

每一板含有:

0.2% TINUVIN® 328;

0.1%硬脂酸钙; 和

15%滑石。

另外对照板含有:

0.1% IRGANOX® B225 (50:50 的 IRGANOX® 1010, Ciba(新戊四基四(4-羟基-3,5-二-叔丁基氢化肉桂酸酯)和 IRGAFOS® 168, Ciba[三-(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯的掺混物;

0.2% TINUVIN® 770, Ciba[二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯];

0.2% CHIMASSORB 944, Ciba[4,4'-环己基-二(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和 2,4-二氯-6-叔辛基氨基-S-三嗪的缩聚物]。

两个测试板(NOR-1 和 NOR-2)S-含 0.05%N,N-二烷基羟胺;

NOR-1 还含有:

0.2%的 CHIMSSORB® 119, 和

0.2%的 TINUVIN® 123, Ciba, [二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯]。

NOR-2 还含有:

5 0.2%的 CHIMSSORB® 119, 和

0.2%的实施例 73 的化合物。

紫外光测试结果示于下表。

	<u>DE*</u>		<u>光泽值</u>		<u>%光泽值</u>	
	0	3000	0	3000	0	3000
<u>样品</u>	<u>Kj/m²</u>	<u>Kj/m²</u>	<u>Kj/m²</u>	<u>Kj/m²</u>	<u>Kj/m²</u>	<u>Kj/m²</u>
对照	0.0	4.7	66.6	5.4	100	8.1
NOR-1	0.0	4.0	65.5	16.9	100	25.8
NOR-2	0.0	3.8	64.9	45.3	100	69.8

在测试板 NOR-2 中出现的实施例 73 的化合物特别地显示出非常大的改善光泽保留性, 而对照系统的效果较差。事实上也比测试板 NOR-1 中的相应受阻胺化合物(TINUVIN® 123)的效果好。在紫外光下抗颜色改变性也得到强化。

10 含不饱和三元组分的聚合物掺混物如 EPDM 掺混物, 将使上述的本发明光稳定剂系统更有效。

在所有情况下, 该光稳定配方显示了比未经稳定的样品更大的耐光降解, 未经稳定的样品在上述紫外光暴露条件下很快降解。

15 实施例 77

可涂漆 TPO

通过注塑含本发明化合物、色素和实施例 76 中所述的其他辅助剂的热塑性烯烃(TPO)颗粒来制备模压试样。

20 用一包装漆系统涂漆光稳定制品, 并对 TPO/漆相互作用进行测试。在涂漆之前, 根据 GM998-4801 冲洗试样, 并在 200°F(94°C)下干燥 15 分钟。涂敷促粘剂至干燥膜厚度为 0.2-0.4mils。将样品干燥 5 分钟, 然后涂 1K 底漆至膜厚 1.2-1.4mils。将涂漆板干燥 3 分钟, 然后涂清漆, 接着闪蒸干燥 10 分钟, 并用 250°F(121°C)的炉烤 30 分钟, 至干燥膜厚度 1.2-1.5mils。

25 通过 Aggressive Adhesion Testing(Technical Finishing, Inc. 的专有测试步骤)和 Taber Scuff 测试漆粘性。涂漆板保留 80%以上的末道漆被认为是可接

受的。在 Aggressive Adhesion Testing 之后，样品丢失的漆小于 5%被认为是可接受的。试样以评价 TPO/漆相互作用如下：

制品*	Taber Scuff Test	Aggressive Adhesion Test	HALS pKa
A	100%除去	6%丢失(失败)	9.1
B	0%除去	4%丢失(成功)	4.6
C	0%除去	3%丢失(成功)	4.0

制品 A 为在反应器级 TPO 中含 0.2%CHIMSSORB® 944、0.2%TINUVIN® 328、500ppm 硬脂酸钙和 750ppm N,N-二烷基羟胺。

5 A 也含 0.2%二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯(TINUVIN® 770, pKa 为 9.1)。

制品 B 和 C 为在反应器级 TPO 中含 0.2%CHIMSSORB® 119、0.2%TINUVIN® 328、500ppm 硬脂酸钙和 750ppm N,N-二烷基羟胺。

10 B也含0.2%二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯(TINUVIN® 123, pKa 为 4.6)。

C 也含 0.2%1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶(实施例 73 的化合物, pKa 为 4.0)。

表中数据显示，尽管制品 A 在 Taber Scuff 和 Aggressive Adhesion 试验中都失败了，但是制品 B 和 C 都通过了两个漆浓度测试。而且 pKa 值证明了测试受
15 阻胺化合物的 pKa 值越低(低碱性)，在该 Aggressive Adhesion Testing 中漆丢失越少。具有羟基的实施例 73 的化合物具有最低的 pKa 值，漆丢失最少，比现有技术中没有羟基的化合物都好。

实施例 78

聚丙烯模压制品的稳定化

20 通过注塑含色素、亚磷酸盐、酚抗氧化剂或羟胺、硬脂酸金属盐、紫外光吸收剂或受阻胺稳定剂或紫外光吸收剂和受阻胺稳定剂的混合物的聚丙烯颗粒制得模制试样。

将纯色素或色素浓缩物、稳定剂、辅助剂和可商购获得的聚丙烯在具有通用螺杆(24:1 L/D)的 Superior/MPM 1'' 单螺杆挤压机中在 475°F(250℃)下混合，在
25 水浴中冷却并造粒制得着色聚丙烯颗粒。所得颗粒是在 BOY 30M 注塑机上在约 475°F(250℃)下模压成 60mil(0.06 inch 厚)，2'' × 2'' 板。

由聚丙烯均聚物或聚丙烯共聚物组成的着色聚丙烯制品用碱性稳定系统稳

定, 碱性稳定系统由 N,N-二烷基羟胺或受阻酚抗氧化剂组成, 可含也可不含有机磷化合物。

最终制品中的所有添加剂和色素的浓度是以树脂为基础计的重量百分比。

含聚丙烯颗粒和一种或几种以下组分的配方:

- 5 0.0-2.0%色素,
 0.0-50.0%滑石,
 0.0-50.0%碳酸钙,
 0.0-0.1%亚磷酸盐,
 0.0-1.25%酚抗氧化剂,
10 0.0-0.1%羟胺,
 0.05-0.10%硬脂酸钙,
 0.0-1.25%紫外光吸收剂,
 0.0-1.25%受阻胺稳定剂。

在挤压和注塑之前, 将组分在滚筒干燥机中经干混。

- 15 将测试板放在金属框架中, 并暴露在具有交替光/暗循环且黑板温度为 70℃、
 在 340 nm 为 0.55W/m² 和相对湿度为 50% 的 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-o-meter
 中, 并喷水(Society of Automotive Engineers-SAE J 1960 Test Procedure)。
 在间隔约 625 千焦下, 根据 ASTM D 2244-79, 借助反射方式通过在一 Applied Color
 Systems spectrophotometer 上进行颜色测定来测试试样。收集的数据包括 ΔE、L*、
20 a* 和 b* 值。根据 ASTM D 523, 在 60℃ 下在 BYK-GARDNER Haze/Gloss Meter 上进
 行光泽测定。

紫外光暴露测试

- 当用包括 TINUVIN328、实施例 73 的化合物和 CGL 2020 的组合的光稳定剂系
 统稳定试样时, 暴露于紫外光辐射的试样呈现出特别耐光降解。CGL 2020 是以 2,4-
25 二(二丁基氨基)-S-三嗪-6-基结尾的 N-{[2-(N-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨
 基]-S-三嗪-4-基}-N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,6-己二胺的低聚物。
 对照样品由在工业上具有紫外光稳定性的常用稳定剂组成。所有样品都含 Pigment
 Red 177。

				DE*		光泽值		%光泽保留	
	Red 3B 制品			0Kj/m ²	3000Kj/m ²	0Kj/m ²	3000Kj/m ²	0Kj/m ²	3000Kj/m ²
	组分 1	组分 2	组分 3						
对照	0.14% T 123	0.20% CGL 2020	0.2% Tin. 328	0	6.5	88%	24%	100%	28%
实施例 73	0.10%实 施例 73	0.10% CGL 2020	0.1% Tin. 328	0	0.6	88%	77%	100%	88%
NOR2	0.10% NOR 2	0.10% CGL 2020	0.1% Tin. 328	0	8.2	87%	13%	100%	14%

•所有制品是用最终树脂制品中的 0.05%的二烷基羟胺来进行碱性稳定的。

•聚合物底物是可商购获得的聚丙烯均聚物-Profax 6501(供应商 Montell Polyolefins)。

5 •彩色包装是在最终树脂制品中 0.25%的 Red 3B-Pigment Red 177, C.I. #65300。

•每一制品含羟苯基苯并三唑紫外光吸收剂-Tinuvin 328, 2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)-2H-苯并三唑。

•NOR 2 是二(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯。

10 •每一制品含 0.1%硬脂酸钙。

•样品为 60mil 厚 2' × 2' 注塑板。

•在 SAE J 1960-Exterior Automotive 条件下进行紫外光暴露。

最终制品中所有添加剂和色素的浓度都是以树脂为基础的重量百分比。

甚至在较低总浓度下,含实施例 73 的目的化合物的制品特别地显示出非常大的
15 的改善光泽保留性,而对照稳定剂系统的效果较差。在紫外光下抗颜色改变性也大大加强。与等浓度下相似分子 N-O-R HALS(NOR 2)的其他固体相比,实施例 73 的目的化合物在保持外观方面也更有效。

在所有情况下,该光稳定配方显示了比未经稳定的样品更大的耐光降解,而

未经稳定的样品在上述紫外光暴露条件下很快降解。

实施例 79

聚丙烯纤维

通过将纤维级聚丙烯和本发明化合物、辅助剂和色素挤压制备纤维样品。典型制品含 0.05-2.0%的本发明化合物、0.05-0.5%的如硬脂酸钙的硬脂酸金属盐、0-5%的色素、0.05-2.0%的紫外光吸收剂、0-0.1%的亚磷酸盐、0-1.25%的酚抗氧化剂、0-0.1%的 N,N-二烷基羟胺和 0-2.0%的其他选择性的受阻胺。最终制品中所有添加剂和色素的浓度是以树脂为基础的重量百分比。

色素浓缩物是这样制备的：将纯色素和聚丙烯(PROFAX®, Hercules)在高剪切混合器中以 25%的色素和 75%的树脂的比例混合这两种组分，在 Wabash Compression molder(Model #30-1515-4T3)上将所得树脂/色素混合物压成薄片，将该薄片分成细小碎片，以降低的浓度分散在聚丙烯中。或者，色素浓缩物是将色素分散在适宜载体树脂中，接着以降低的浓度混合在纤维中获得的。

含聚丙烯、0.05-0.1%亚磷酸盐、0-1.25%酚抗氧化剂、0-0.1%二烷基羟胺、0.05-0.1%硬脂酸钙、0-1.25%的紫外光吸收剂和 0-1.25%受阻胺的制品在滚筒干燥器中经干混，在具有通用螺杆(24:1 L/D)的 Superior/MPM 1' 单螺杆挤压机中在 475°F(246°C)下挤压，在水浴中冷却并造粒。在约 475°F(246°C)下在安装有 41 孔、Δ结构喷丝头的 HILLS Research Fiber Extruder(Model# REM-3P-24)上将所得颗粒纺成纤维。纺好的丝束以 3.2:1 拉伸比伸展，制得最终且尼尔(denier)为 615/41。

在 Lawson-Hemphill Fiber Analysis Knitter 上将纤维样品编织成袜，切割成适宜长度并暴露在黑板温度为 89°C、340 nm 为 0.55W/m²和相对湿度为 50%的 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-O-meter (Society of Automotive Engineers-SAE J 1885 Test Procedure) 中。

根据 ASTM D 2244-79，借助反射方式通过在一 Applied Color Systems spectrophotometer 上进行颜色测定来测试纤维试样。同样，但是分开地，测试纤维样品的突变破坏并记录破坏的所需的时间。

含本发明化合物的样品对紫外光的破坏影响呈现出良好的稳定性能。

实施例 80

将如实施例 79 中制备的其它丙烯纤维袜暴露在 120°C 下的 Blue M 强制通风炉(draft oven)中。通过实施例 79 中设计的标准确定破坏。发生突变破坏花费的时间越长，稳定系统越有效。

含本发明化合物的袜具有良好的热稳定效果。

实施例 81

用约 10wt%测试添加剂如实施例 51 的化合物干混薄膜级聚乙烯，然后在 200℃下熔合成“母炼胶”颗粒。将全配方的“母炼胶”颗粒用聚乙烯树脂干混，得到所需最终稳定剂浓缩物。典型制品含 0.05-2.0%本发明化合物、0.05-0.5%如硬脂酸钙的硬脂酸金属盐、0-0.1%亚磷酸盐、0%-1.25%的酚抗氧化剂、0%-0.1%的N,N-二烷基羟胺和选择性地0-2.0%的受阻胺。然后将经稳定该全部配方的树脂在DOLCI薄膜线上在200℃下风吹成150微米厚的薄膜。

将经吹制的薄膜暴露于根据 ASTM G26 不带喷水循环的 63℃bpt、340nm 下 0.35W/m² 的 Atlas Xenon Arc Weather-O-meter 中。使用 Instron 112 张力试验机定期测定薄膜在伸长方面的任意变化。通过观察薄膜中%伸长的损失测定该试验的破坏。该损失发生花费的时间越长，那么该稳定剂系统越有效。

含本发明化合物混合物的薄膜显示了良好的光稳定效果。

实施例 82

用 10wt%测试添加剂如实施例 81 中所述的实施例 51 的化合物干混薄膜级聚乙烯，然后在 200℃下熔合成全配方的母炼胶颗粒。将该母炼胶颗粒用聚乙烯树脂干混，得到所需最终的稳定剂浓缩物。然后将该全配方的树脂在 DOLCI 薄膜线上在 200℃下风吹成 150 微米厚的薄膜。

将所得薄膜暴露于温室的白铁衬垫上。处理包括在规则基底(即: N-甲基二硫代氨基甲酸钠, 每六个月的 VAPAM' 和每个月的 SESMETRIN')上涂上杀虫剂。通过监控百分比残余伸长进行性能测定。将起始伸长的 50%损失的时间定义为破坏时间。

含本发明化合物的薄膜显示了良好的耐杀虫剂。

实施例 83

将如实施例 81 中所述制备的母炼胶颗干混成聚乙烯树脂，以得到最终稳定剂浓缩物。然后将该全配方的树脂用 DOLCI 薄膜线在 200℃下风吹成 150 微米厚的薄膜。

将所得薄膜暴露于与农业育苗薄膜条件相同的土壤上。处理包括暴露于以 60g/m³ 的溴甲烷薰剂中三天。通过监控物理脆化进行性能测定。

含本发明化合物的薄膜显示了良好的耐熏剂性。

实施例 84

如实施例 81 中所述制备温室薄膜样品, 但是除本发明化合物之外, 还含硬脂酸金属盐或金属氧化物。典型制品含 0.05-2.0%本发明的受阻胺、0.05-0.5%如硬脂酸钙的硬脂酸金属盐和 0.05-0.5%的例如氧化锌或氧化镁的金属氧化物。

如实施例 82 中所述的监控效果。含本发明化合物的薄膜显示了良好的光稳定性。

实施例 85

如实施例 79 中所述制备聚丙烯纤维, 除本发明化合物之外, 在制品中还包括经选择的卤化阻燃剂。该阻燃剂是三(3-溴-2,2-二(一溴甲基)丙基)磷酸酯、十溴二苯醚、亚乙基二-(四溴邻苯二甲酰亚胺)或亚乙基二-(二溴-降冰片-联羧基酰亚胺)。

使用实施例 79 中所述的光稳定标准, 由含本发明化合物的聚丙烯纤维编织的袜显示了良好的光稳定性。

实施例 86

用测试添加剂干混注塑级聚丙烯, 然后熔合成颗粒。除本发明化合物之外, 还包括经选择的阻燃剂。该阻燃剂是三(3-溴-2,2-二(一溴甲基)丙基)磷酸酯、十溴二苯醚、亚乙基二-(四溴邻苯二甲酰亚胺)或亚乙基二-(二溴降冰片-联羧基酰亚胺)。然后使用 Boy 50M 实验室型注射模压机将经造粒的全配方的树脂注塑成试样。

将测试板放在金属框中并暴露于根据 ASTM G26 测试步骤的带交替光/黑暗循环和喷水的 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer 中。定期测定样品在伸长性能的变化。通过观察薄膜中拉伸性能损失决定该试验的破坏。该损失发生时花费的时间越长, 那么该稳定剂系统越有效。

含本发明化合物的试样显示了良好的光稳定性。

实施例 87

注塑如实施例 76 中所述的热塑性烯烃(TPO)颗粒以制备模制试样。除本发明化合物之外, 在试样中还包括经选择的卤化阻燃剂。该阻燃剂是三(3-溴-2,2-二(一溴甲基)丙基)磷酸酯、十溴二苯醚、亚乙基二-(四溴邻苯二甲酰亚胺)或亚乙基二-(二溴-降冰片-联羧基酰亚胺)。

包括本发明受阻胺的样品显示了良好的光稳定活性。

实施例 88

复合薄膜级聚乙烯, 如实施例 82 中所述使用 DOLCI 薄膜线在 200°C 下吹制成

薄膜。除本发明化合物之外，在制品中还包括经选择的阻燃剂。该阻燃剂是三(3-溴-2,2-二(一溴甲基)丙基)磷酸酯、十溴二苯醚、亚乙基二-(四溴邻苯二甲酰亚胺)或亚乙基二-(二溴-降冰片-联羧基酰亚胺)。

5 当如实施例 82 中所述测定光稳定活性时，含本发明化合物的薄膜显示了良好的稳定性。

实施例 89

通过注塑含本发明化合物、色素和实施例 77 中所述的其他辅助剂的热塑性烯烃(TPO)颗粒来制备模压试样。

10 用一包装漆系统涂漆试样，并对 TPO/漆相互作用进行测试。在涂漆之前，首先用异丙醇冲洗试样并用空气鼓风去除灰尘。在 5 分钟的毛刺(flash)之后，将这些样品用促粘剂涂敷，然后是底漆，然后是选择性地清漆。这些不同涂料的典型膜厚度为涂敷促粘剂为 0.1-0.3mils，底漆 0.6-0.8mils 和清漆 1.2-1.5mils。涂漆之后，在 120℃ 的炉中固化样品 30 分钟。

15 按如下测试样品以评价 TPO/漆的相互作用：在开始的粘性试验中，使用一干净透明纸胶带在 3mm 宽设计的漆表面上拉；或者，在湿度试验中，将涂漆的板暴露与相对湿度为 98%、温度为 38℃ 的环境中 240 小时。根据 ASTM D 714 通过肉眼观察水疱的比例。

通过如上面的评价测定，含本发明化合物的样品具有良好的 TPO/漆相互作用性能。

20

实施例 90

热塑性弹性体

25 将通用级已知的热塑性弹性体的树脂材料与本发明化合物一起经干混并熔合成颗粒，其中的弹性体的例子包括苯乙烯与丁二烯或异丙烯和/或乙烯-共丁烯如 SBS、SEBS 和 SIS 的共聚物。典型制品含 0.05-2.0%本发明化合物、0.05-0.5%如硬脂酸钙的硬脂酸金属盐、0-5%色素、0.05-2.0%紫外光吸收剂、0.0-0.1%亚磷酸盐、0.0-1.25%酚抗氧化剂、0.0-0.1%N,N-二烷基羟胺和选择性地 0.0-2.0%的其它受阻胺稳定剂。

然后将经造粒的该全配方的树脂加工成有用的制品，例如吹塑或铸塑挤压成膜、注塑成模制品，热形成模制品；挤压成线或和水缆房；滚塑成空心制品。

30 含本发明化合物的材料显示了良好的耐紫外光和热破坏性能。

实施例 91

根据实施例 90 制得的制品还含有经选择的有机色素, 同样含本发明化合物的制品显示了良好的耐光化光和热破坏性能。

实施例 92

根据实施例 90 制得的制品还含有受阻酚抗氧化剂, 该抗氧化剂选自新戊烷四
5 基四(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、1,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)肼、[二(一乙基 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-磷酸]钙、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯和 1,3,5-三(3-羟基-4-叔丁基-2,6-二甲苄基)异氰尿酸酯, 同样含本发明化合物的制品显示了良好的耐光化光
10 和热破坏性能。

实施例 93

根据实施例 90 制得的制品还含有有机磷稳定剂, 该有机磷稳定剂选自三(2,4-二叔丁基苄基)亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苄基)亚磷酸乙酯、2,2',2''-次氨基[三乙基-三-(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯]、四
15 (2,4-二叔丁基苄基)4,4'-二亚苄基二亚磷酸酯、三(壬基苄基)亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苄基)-季五赤藓醇基(pentaerythrityl)二亚磷酸酯、2,2'-亚乙基二(2,4-二叔丁基苄基)-氟亚磷酸酯和 2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二基-2,4,6-三叔丁基苄基亚磷酸酯, 同样含本发明化合物的制品显示了良好的耐光化光和热破坏性能。

20 实施例 94

根据实施例 90 制得的制品还含有 5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基苄基)-2H-苯并呋喃-2-酮的苯并呋喃酮稳定剂, 同样, 含本发明化合物的制品也显示了耐紫外光和热破坏的性能。

实施例 95

25 根据实施例 90 制得的制品还含有由 N,N-二(氢化牛油脂)胺直接氧化制得的 N,N-二烷基羟基胺的二烷基羟胺稳定剂, 同样, 含本发明化合物的制品也显示了耐光化光和热破坏的性能。

实施例 96

根据实施例 90 制得的制品还含有其它受阻胺稳定剂, 该稳定剂选自双
30 (2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩聚物、N,N,N'',N'''-四[(4,6-二(丁基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-

基)-氨基-S-三嗪-2-基]-1,10-二氨基-4,7-二氮壬烷、4,4'-环己基二(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯-6-叔辛氨基-S-三嗪的缩聚物、4,4'-环己基二(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯-6-吗啉基-S-三嗪的缩聚物、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)十八烷酸酯、3-月桂基-1-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-吡啶-2,5-二酮、1,3,5-三{[N-环己基-N[2-(2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮-4-基)乙基]氨基]-S-三嗪、聚[甲基3-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-氧基)丙基]硅氧烷、2,4-二氯-6-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基)-S-三嗪和2,2'-亚乙基-二{[2,4-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基-S-三嗪-6-基]氨基-三亚甲基氨基}的缩聚物,同样,含本发明化合物的制品也显示了耐光化光和热破坏的性能。

10

实施例 97

根据实施例 90 制得的制品还含有其它被 N-烃氧基取代的受阻胺,这些受阻胺选自双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯、双(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯、双(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯和1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基十八烷酸酯,同样,含本发明化合物的制品也显示了耐光化光和热破坏的性能。

15

实施例 98

根据实施例 90 制得的制品还含有邻羟基苯基-2H-苯并三唑、羟苯基二苯酮或邻羟基苯基-S-三嗪紫外光吸收剂,其选自2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羟基-3,5-二叔丁苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔戊苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛苯基)-2H-苯并三唑、2,4-二叔丁基苯基3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、2-羟基-4-正辛氧基二苯酮和2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-辛氧基-苯基)-S-三嗪,同样,含本发明化合物的制品也显示了耐紫外光和热破坏的性能。

20

25

实施例 99

将受阻胺试验稳定剂以总树脂固体重量的2%加入以可商购获得的聚酯多元醇(DESMOPHEN®670-80)和可商购获得的异氰尿酸酯(DESMODUR®N-3390)为基础的双组分聚酯尿烷涂料。涂料系统用总树脂固体的0.015%的二月桂酸二丁锡催化。

将每一涂料以一式三份通过轧扁涂在透明玻璃片上,大小约4''×6'',膜厚约2mils(0.002'')。

30

这三份玻璃板是经过如下加工的:

板 1-在 180°F(82°C)下烤 30 分钟; 在室温下老化; 并且每天观察。

板 2-空气干燥(室温固化); 在室温下老化; 并且每天观察。

板 3-空气干燥 1 天; 在 120°F(49°C)的炉中老化; 每天观察并连续在 120°F(49°C)下老化。

- 5 开始时间为 0, 用肉眼评价所有板的外观, 注意涂料内任意浑浊的发展以及涂料表面的任意渗出物。四天的观察结果如下。

板 1

样品*	0	1 天	2 天	3 天	4 天	18 个月
A	透明	透明	透明	透明	透明	透明
B	透明模糊	模糊	模糊	模糊	模糊	模糊
C	透明	透明	透明	透明	透明	透明

板 2

样品*	0	1 天	2 天	3 天	4 天	18 个月
A	透明	透明	透明	透明	透明	透明
B	透明模糊	模糊	模糊	模糊	模糊	模糊
C	透明	透明	透明	透明	透明	透明

板 3

样品*	0	1 天	2 天	3 天	4 天	18 个月
A	透明	透明	透明	透明	透明	透明
B	透明模糊	模糊	模糊	模糊	模糊	模糊
C	透明	透明	透明	透明	透明	透明

- 10 *A 是未经稳定的。

B 含 2wt%的二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯(TINUVIN® 123)。

C 含 2wt%的实施例 2 的化合物二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)]癸二酸酯。

- 15 这些数据显示, 在受阻胺的 1-位置上连接的基团为羟基的本发明化合物优良的溶解性和与聚酯尿烷涂料的配伍性, 然而这是现有技术中缺少所述羟基的化合物所不能实现的。

实验表明, 如果本发明的化合物在特定的清漆中是可溶的和可配伍的, 那么它们应当在其它树脂系统中也是可配伍的和可溶的。

实施例 100

使约 50mL 的与实施例 99 中所述配制相同的稳定双组分透明涂料在密封的 4 盎司罐中胶凝。肉眼观察到固化后涂料仍是透明的。浑浊或模糊出现说明受阻胺稳定剂与配制的涂料不配伍。

5 在罐中的固化涂料

样品*	0	1 天	2 天	18 个月
A	透明	透明	透明	透明
B	透明	浑浊	浑浊	浑浊
C	透明	透明	透明	透明

*A 是未经稳定的。

B 含 2wt%的二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯(TINUVIN® 123)。

C 含 2wt%的实施例 2 的化合物二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)]癸二酸酯。

这些数据显示, 在受阻胺的 1-位置上连接的基团为羟基的本发明化合物具有优良的溶解性和与聚酯尿烷涂料的配伍性, 然而这是现有技术中缺少所述羟基的化合物所不能实现的。

实施例 101

15 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-[9-(甲酯基)壬酰氧基]-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
将实施例 16A 中制得的化合物与 1 当量或几当量的癸二酸二甲酯和催化量的氨基化锂在二甲苯中反应制备本标题化合物。

实施例 102

20 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-[5-(甲酯基)戊酸基]-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
通过实施例 101 的步骤制备本标题化合物, 只是用等量的己二酸二甲酯代替癸二酸二甲酯。

实施例 103

25 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-[3-(甲酯基)丙酸基]-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
通过实施例 101 的步骤制备本标题化合物, 只是用等量的琥珀酸二甲酯代替癸二酸二甲酯。

实施例 104

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-[4-(甲酯基)丁酸基]-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

通过实施例 101 的步骤制备本标题化合物, 只是用等量的戊二酸二甲酯代替癸二酸二甲酯。

实施例 104A

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-[5-(甲酯基)戊酸基]-2,2,6,6-四甲基哌啶和
5 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-[4-(甲酯基)丁酸基]-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物
用等量的 DBE-2 二元酯(DuPont®)代替癸二酸二甲酯, 重复实施例 101。

实施例 104B

1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-[5-(甲酯基)戊酸基]-2,2,6,6-四甲基哌啶和
1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-[4-(甲酯基)丁酸基]-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物
10 用等量的 DBE-3 二元酯(DuPont®)代替癸二酸二甲酯, 重复实施例 101。

实施例 105

以甲氧基结尾的 4-羟基-1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶与
六亚甲基二异氰酸酯的缩聚物
将大致等摩尔量的实施例 16A 中制得的化合物与六亚甲基二异氰酸酯反应,
15 接着与过量甲醇反应制备本标题化合物。

实施例 106

以甲氧基结尾的 4-羟基-1-(2-羟基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶与六亚甲基
二异氰酸酯的缩聚物
将大致等摩尔量的实施例 70 中制得的化合物与六亚甲基二异氰酸酯反应, 接
20 着与过量甲醇反应制备本标题化合物。

实施例 107

以甲氧基结尾的 4-羟基-1-(2-羟基-1-苯乙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶与六
亚甲基二异氰酸酯的缩聚物
将大致等摩尔量的实施例 74 中制得的化合物与六亚甲基二异氰酸酯反应, 接
25 着与过量甲醇反应制备本标题化合物。

实施例 108

双组分丙烯酸基尿烷清漆的稳定化

将受阻胺试验稳定剂加入实施例 99 中所述的双组分丙烯酸基尿烷涂料中。该
系统用以总树脂固体计 0.02wt%的二月桂酸二丁锡催化。以适宜量将该稳定剂添加
30 到该双组分涂料的丙烯酸类多元醇中, 然后在使用前立即用异氰酸酯组分混合。

用电涂底漆涂平整的钢板 3' × 4' 然后用淡蓝色含金属底漆涂敷, 然后用经

稳定的清漆涂敷。底漆喷涂厚度为 1.0mil(25 微米)干膜厚度, 经稳定的清漆涂敷厚度为 1.0mil(25 微米)干膜厚度。涂料经空气干燥, 并老化 2 星期。然后在以下条件下将这些板暴露在一 Xenon-Arc Weather-Ometer 中:

凸轮 180 循环: 40 分钟仅有光; 20 分钟光和前喷; 60 分钟仅有光; 60 分钟

5 暗且背喷浓缩物。

灯过滤器为: 石英内心/硼硅酸盐 S 外侧。

辐照度: 0.45w/m²。

在暴露之前和暴露过程中每隔 500 小时测定 20°光泽。理想的是保留较高的光泽。

10

样品*	20°光泽保留百分比		
	4500 小时	8500 小时	12000 小时
A	17	-	-
B	60	22	-
C	47	17	-
D	34	22	-
E	41	23	-
F	75	45	28
G	77	45	27

*A 是未经稳定的。

B 含 1wt%的二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯(TINUVIN® 123)。

15 C 含 0.9wt%的实施例 2 的化合物二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)]癸二酸酯。

D 含 1.04wt%的 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)-S-三嗪。

E 含 1.01wt%的实施例 12 的化合物。

20 F 含 2wt%的二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯(TINUVIN® 123)。

G 含 1.8wt%的实施例 2 的化合物二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)]癸二酸酯。

这些数据显示, 本发明羟基取代的化合物得到可与等摩尔浓度的 NOR 化合物

相比的 20°光泽保留值。

实施例 109

双组分丙烯酸基尿烷清漆的稳定化

将实施例 108 中制备的清漆通过转涂涂在 1'' 硅盘上, 其干燥薄膜的厚度约 25 微米。使用 Zeiss 干扰仪测定每个盘的初始光学膜厚。然后在以下条件下将这些盘暴露在一 Xenon-Arc Weather-Ometer 中:

凸轮 180 循环: 40 分钟仅有光; 20 分钟光和前喷; 60 分钟仅有光; 60 分钟暗且背喷浓缩物。

灯过滤器为: 石英内心/石英外侧。

10 辐照度: 0.55w/m^2 。

每隔 250 小时测定光学膜厚, 并测定每个制品的膜丢失。在 3972 和 5561 小时之后由于风化造成的膜丢失列于下表。希望膜丢失值越低越好。

膜丢失值(以微米计)

样品*	3972 小时	5561 小时
A	23.3	完全腐蚀
B	6.9	16.3
C	6.7	17.8
D	6.3	14.3
E	5.9	12.4
F	6.5	16.1
G	6.6	16.7

*A 是未经稳定的。

15 B 含 1wt%的二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯(TINUVIN® 123)。

C 含 0.9wt%的实施例 2 的化合物二[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]癸二酸酯。

20 D 含 1.04wt%的 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)-S-三嗪。

E 含 1.01wt%的实施例 12 的化合物。

F 含 0.78wt%的 1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶。

G 含 0.56wt%的实施例 16A 的化合物 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基-2,2,6,6-四甲

基-4-羟基吡啶

这些数据显示, 本发明羟基取代的化合物得到可与等摩尔浓度的 NOR 化合物相比的 20°光泽保留值。

实施例 110

5 在塑料底物上的涂料

非碱性受阻胺的主要用途是用于塑料底物上保护汽车的面漆。但是, 在干燥和固化过程中, 许多低分子量、未能反应的光稳定剂移入塑料底物中。结果, 大部分光稳定剂可能从面漆进入底物而丢失, 因此起不到保护所述面漆的作用。

10 通过将塑料底物上涂敷的固化清漆中受阻胺的浓度与如玻璃或钢的不能渗透的底物上涂敷相同的清漆的浓度相比较, 来测定在涂料使用和固化过程中受阻胺稳定剂进入的程度。

将待试验的受阻胺稳定剂加入适宜用于汽车塑料底物的弹性热固性丙烯酸/蜜胺清漆中。受阻胺的加入量是总树脂固体重量的 1.5%。

15 通过自动喷涂装置将每种涂料涂在汽车级 RIM(经注塑反应的)底物和 TPO(热塑性聚烯烃)上。两种底物都是 4' × 12' 板。涂每种涂料使其干燥薄膜厚度约 2.0mils(50 微米)。在 250°F(121°C)下烤 20 分钟以固化涂料。

20 将每中固化的涂料的三份样品从每种底物取下, 并低温粉碎成细粉。整夜在回流甲苯中提取已知量的每种样品。通过稀释到已知体积并通过 HPLC 或 SFC 色谱定量分析存在的受阻胺。开发出每中试验稳定剂化合物的校正曲线。通过这种方法测定每种提取涂料的受阻胺含量。

当将在氮原子上用-O-E-OH 取代的本发明受阻胺化合物与没有这样羟基的相应-NOR 化合物相比时, 发现从塑料底物上的清漆中回收的本发明受阻胺化合物的百分比更高, 这说明本发明受阻胺更少地进入塑料底物, 使在这样的塑料底物上的透明面漆的稳定性更好。

25 实施例 111

水运木制品清漆的稳定化

水中涂料包括大量用于各种用途的涂料, 包括汽车底漆、工业涂料和市售涂料, 并且所占比例越来越大。这些涂料可以是有色可以是透明的。并且趋于含更多固体, 这通常依赖于光稳定剂在外露时的保留性能, 并且助溶剂的量越来越少。
30 这要求稳定剂在这样的助溶剂(最初是水)中具有更高的溶解度或者实际上溶于水。

将试验稳定剂加入预先溶于助溶混合物的水中分散体中。水汇总分散体是可商购获得的丙烯酸/尿烷氢化物树脂。助溶剂掺混物是 TEXANOL®(2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇, Texaco)和 ARCOSOLVE® TPM(三丙二醇甲酯, AtlanticRichfield)以 1:1 的混合物。

- 5 将 0.45g 试验稳定剂预溶于 10g 助溶剂掺混物中, 然后加入以下组分:

	ppw
FLEXTHANE®(Air Products)	100.0
Foamaster VF	0.1
水	10.0
TEXANOL/ARCOSOLVE/受阻胺	10.5
紫外光吸收剂(TINUVIN® 1130, Ciba)	1.2
BYK 346	0.5
MICHEMLUBE® 162	2.0

将每种涂料刷涂在截面为 6' × 6' 的雪松和松木板上。通过在使用前和之后称涂料和刷子的重量来调节所涂涂料的重量, 确保每一段涂的涂料重量相同。

- 10 使所涂板的截面在室温下干燥两周, 然后用肉眼评价外观、光泽以及 Hunter 色度 L*, a* 和 b*。将这些片段暴露于 South Florida 的 45° 角的架上持续 6 个月, 之后收回, 并用肉眼评价外观、光泽、颜色变化以及任何降解或分层的其它标志。

在肉眼的外观、光泽保留性、耐颜色变化和分层方面, 与相应没有这类羟基的-NOR 化合物相比, 在氮原子上用-O-E-OH 取代的本发明刷子胺化合物提供了更好稳定效果。

实施例 112

- 15 有色汽车 OEM 底漆的稳定化

用 Pigment Red 177 和云母的混合物着色的底漆用以总底漆固体(色素+树脂)重量的 1% 的受阻胺稳定剂稳定。以干膜厚 1mil (25 微米) 将底漆喷涂到经修整的 4' × 12' 钢板上, 然后用可商购获得的固体含量高的汽车清漆进行面涂。将涂过的板在 250° (121°C) 下固化 30 分钟。然后在以下条件下将这些板暴露在一 Xenon-Arc
20 Weather-Ometer 中:

凸轮 180 循环: 40 分钟仅有光; 20 分钟光和前喷; 60 分钟仅有光; 60 分钟暗且背喷浓缩物。

灯过滤器为: 石英内心/硼硅酸盐 S 外侧。

辐照度: $0.55\text{w}/\text{m}^2$ 。

在暴露之前和暴露 3000 小时之后 500 小时测定 20° 光泽、图像清晰度、Hunter 色度空白值 (L^* 、 a^* 、 b^* 和 ΔE)。

在图像清晰度、光泽保留性、耐颜色变化方面, 与相应没有这类羟基的-NOR 化合物相比, 在氮原子上用-O-E-OH 取代的本发明刷子胺化合物提供了更好稳定效果。

实施例 113

ABS 模制用途

将包括苯乙烯单体和丙烯腈共聚反应和苯乙烯单体与丁二烯共聚反应所得的共聚物混合物的热塑性物料(通常称为 ABS)与本发明化合物一起干混, 并熔合成颗粒。典型配方含 0.05-2.0% 本发明化合物、0.05-0.5% 如硬脂酸钙的硬脂酸金属盐、0-5% 色素、0.05-2.0% 紫外光吸收剂、0.0-0.1% 亚磷酸盐、0.0-1.25% 酚抗氧化剂、0.0-0.1% N,N-二烷基羟胺和选择性地 0.0-2.0% 的其它受阻胺稳定剂。

然后将经造粒的该全配方的树脂加工成有用的制品, 例如挤压成片、薄膜、轮廓和管; 铸模成瓶; 注塑成模制品; 热形成模制品; 或滚塑成空心制品。

含本发明化合物的材料显示了良好的耐紫外光和热破坏性能。

实施例 114

pKa 值

为了测定不溶于水的物料的 pKa 值, 无水地滴定具有水中已知 pKa 值的有机参照物。绘出该参照物料的半中和电势(HNP)相对其已知水液 pKa 值的图形。测定试验物料的 HNP, 从而推出试验物料相应的 pKa 值。这些有机参照物料包括 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、1-羟乙基-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、三丙酮胺和 N-甲基苯胺。

将结构上至少与本发明试验物料稍有关且都能溶于水的参照物料和 1:1 的乙腈:氯仿用于制作无水滴定(1:1 乙腈:氯仿溶剂和 0.1N 高氯酸/二𬝋烷滴定剂)系统的校准图。称约 0.5 毫克当量的试验物料放入滴定烧杯中。添加 30mL 丙酮腈以溶解样品。在滴定之前, 添加 30mL 氯仿。进行滴定并测定 HNP。参照电极的电解液为 2-(氨基甲基)吡啶。将电极在溶剂系统中静置 2 小时, 然后填入电解液达到平衡。

所有样品都重复一次。pKa 值见下表。

样品*	HPN(mv)	计算的 pKa
I	523	3.9
II	426	4.9
III	513	3.8
IV	—	4.6
V	—	3.8
VI	—	4.8

*I 为实施例 73 的化合物。

II 为 1-环己氧基-4-十八烷酸基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

III 为实施例 2 的化合物。

5 IV 为的二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯。

V 为实施例 50 的化合物。

VI 为 2,4-二[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-S-三嗪与 N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺的反应产物。

10 从上面几对相关化合物可以看出, 它们的不同点仅仅在于在哌啶环的 1-位置上是被-O-R 取代还是被-O-E-OH 取代, 本发明的-O-E-OH 化合物的 pKa 值相当低, 这意思是所述本发明化合物与现有技术的 N-OR 化合物相比的区别点是碱度相对较低。

检查实施例 77 中所得结果, 显示了较低的碱度和较低的 pKa 值可以转化为优良性能, 与最相关的现有技术的 N-OR 化合物相比, 在防止漆从可涂的热塑性聚烯烃(TPO)掉下方面, 本发明化合物更优良。

实施例 115

阻燃性

20 将纤维级聚丙烯与试验添加剂干混, 然后在 234°C (450°F) 下熔合成颗粒。所有制品还含有熔融加工的稳定剂系统。然后使用一Hills 实验室型纤维挤压机在 246°C (475°F) 下将经造粒的全配方树脂纺成纤维。将 41 束所纺的丝束以 1:3.2 的比例拉伸, 得到最终 denier 为 615/41。

然后在 Lawson-Hemphill Analysis Knitter 上将纤维编织成袜。在 NFPA701-1996 Vertical burn procedure 下将每种样品重复测试 10 次。以秒计下编织袜在除去损害性燃烧之后到熄灭(称为“后燃烧”)的时间。作为阻燃剂的效

力证实, 观察与相对不含阻燃剂的空白样品相比, 其后燃烧时间短。也记录下从物料滴下(drips)的燃烧时间和重量丢失。数据显示本发明的 NOR HALS 是更有效的阻燃剂。

添加剂	后燃烧(s)	滴烧(drip burn) (s)	重量丢失(%)
空白, 无阻燃剂	32	>50	63
实施例 73 的化合物, 1.0%	0.5	12.5	36

实施例 116

5 聚丙烯厚截面的阻燃性

将模制级聚丙烯与试验添加剂干混, 然后融合成颗粒。除本发明化合物之外, 在制品中包括卤化阻燃剂。典型配方含本发明化合物和阻燃剂如: 三(3-溴-2,2-二(溴甲基)丙基)磷酸酯(FMC PB370); 二(2,3-二溴丙基醚)的双酚 A(PE68); 十溴苯醚(DBDPO); 亚乙基二-四溴邻苯二酰亚胺(SATEX BT-93); 亚乙基二-二溴降冰片二-羧酰亚胺(SATEX BN-451)。除溴化阻燃剂之外, 其它制品可以含 Sb_2O_3 。其它制品可以含如乙二胺二磷酸酯(EDAP)的含磷基料阻燃剂。然后使用一 Wabash Compression Molder 将经造粒的全配方树脂压塑成试样。

在 UL-94 Vertical burn 条件下测试试验板。每种样品最少重复测试 3 次。以秒计下试样在第一次和第二次损害性燃烧除去之后到熄灭的平均时间。作为阻
15 燃剂的效力证实, 观察到燃烧时间短。本发明化合物强化了单独测试的卤化或磷酸酯阻燃剂的阻燃性能。

实施例 117

TPO 厚片段的阻燃性能

通过注塑含本发明化合物的热塑性烯烃(TPO)颗粒来制备模制试样。该 TPO 制
20 品也可含色素、酚抗氧化剂、亚磷酸酯或羟胺、硬脂酸金属盐、紫外光吸收剂(UVA)或受阻胺稳定剂(HALS)或紫外光吸收剂和受阻胺稳定剂的混合物。

除本发明化合物之外, 在本制品中包括卤化阻燃剂。典型制品含本发明化合物和阻燃剂如: 三(3-溴-2,2-二(溴甲基)丙基)磷酸酯(FMC PB370); 二(2,3-二溴丙基醚)的双酚 A(PE68); 十溴苯醚(DBDPO); 亚乙基二-四溴邻苯二酰亚胺(SATEX BT-93); 亚乙基二-二溴降冰片二-羧酰亚胺(SATEX BN-451)。除卤化阻燃剂之外,
25 其它制品可以含 Sb_2O_3 。其它制品可以含如乙二胺二磷酸酯(EDAP)的含磷基料阻燃剂。

在 UL-94 Vertical burn 条件下测试试验板。每种样品最少重复测试 3 次。以秒计下试样在第一次和第二次损害性燃烧除去之后到熄灭的时间。本发明化合物强化了单独测试的卤化或磷酸酯阻燃剂的阻燃性能。

实施例 118

在阻燃剂 ABS 模制应用中的光稳定性

5 将模制级 ABS 与试验添加剂干混，然后融合成颗粒。除本发明化合物之外，在制品中还包括经选择的阻燃剂。阻燃剂是：三(3-溴-2,2 二(溴甲基)丙基)磷酸酯；十溴苯醚；亚乙基二(四溴邻苯二酰亚胺)；亚乙基二(二溴降冰片二-羧酰亚胺)。然后使用一 BOY 50M 试验室型注塑机将经造粒的全配方树脂注塑成试样。除
10 卤化阻燃剂之外，其它制品可以含 Sb_2O_3 。其它制品可以含如二胺二磷酸酯(EDAP)的含磷基料阻燃剂。

将测试板安装在金属框架中，并暴露在根据 ASTM G26 测试步骤具有间隔光/暗循环和喷水的 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-O-meter 中。周期性间隔测试样品的弹性性能的改变和颜色的改变。性能丢失发生的时间越长，通过 ΔE 测定的颜色
15 改变越少，则稳定系统的功效越好。

在加速的风化过程中，含本发明的试样具有好的耐拉伸性能和最小的颜色改变。

实施例 119

在阻燃剂 HIPS 模制应用中的光稳定性

20 将模制级高耐冲聚苯乙烯与试验添加剂干混，然后融合成颗粒。除本发明化合物之外，在制品中还包括经选择的阻燃剂。该阻燃剂是：三(3-溴-2,2 二(溴甲基)丙基)磷酸酯；十溴苯醚；亚乙基二(四溴邻苯二酰亚胺)和亚乙基二(二溴降冰片二-羧酰亚胺)。然后使用一 BOY 50M 试验室型注塑机将经造粒的全配方树脂注塑成试样。除溴化阻燃剂之外，其它制品可以含 Sb_2O_3 。其它制品可以含如乙二胺
25 二磷酸酯(EDAP)的含磷基料阻燃剂。

将测试板安装在金属框架中，并暴露在根据 ASTM G26 测试步骤具有间隔光/暗循环和喷水的 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-O-meter 中。周期性间隔测试样品的张力性能的改变和颜色的改变。性能丢失发生的时间越长，通过 ΔE 测定的颜色改变越少，则稳定系统的功效越好。

30 在加速的风化过程中，含本发明的试样具有好的耐拉伸性能和最小的颜色改变。

实施例 120

高固体酸催化的热固性丙烯酸树脂瓷漆的稳定化

用以成膜的树脂为基础计 0.8wt%的月桂基苯磺酸催化的高固体(50wt%)热固性丙烯酸树脂瓷漆通过添加不同的本发明化合物进行稳定。高固体热固性丙烯酸树脂瓷漆制品(来自 Rohm and Haas 的 Acryloid AT400)是以甲基丙烯酸羟乙酯、
5 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯和蜜胺固化剂为基础的。

用以聚酯/环氧树脂为基础的底漆涂敷的钢薄片 4' × 12' (9.16cm × 30.48cm), 然后用以粘合剂和酸催化剂为基料的 TiO₂-着色的底漆涂敷, 该粘合剂是 70%的单体如丙烯酸羟乙酯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸丁酯和丙烯酸与 30%的蜜
10 胺树脂, 最后用透明末道瓷漆涂敷。将底漆以约 0.8mil(0.0203mm)的厚度喷涂到钢片上, 并空气干燥 3 分钟。然后将透明末道瓷漆以约 2.0mil 的厚度喷涂到薄片上。空气干燥 15 分钟之后, 在 121℃ 下将该涂敷薄片烤 30 分钟。

在将瓷漆涂在底漆上之前, 将待测试的稳定剂以 0.1wt%添加到热固性丙烯酸树脂末道瓷漆中。

15 在空调室(23℃/50%相对湿度)中存放 3 周之后, 根据 SAE J1920 将所涂薄片在 Xenon arc Weather-Ometer 中风化 2000 小时。在该装置中, 使该样品重复循环 180 分钟进行风化。通过风化后的 20°光泽的保留测定稳定的效果。

在极端风化条件下风化之后, 经本发明化合物稳定的薄片呈现出良好的 20°光泽的保留性。

实施例 121

20 同样, 以 Knoop Hardness(ASTM D-1474-68)为基础对经烤和烤过火的样品、图像的清晰度(DOI)、在 Hunter Associates Apparatus、对 20°光泽(ASTM D-523-80)和肉眼观察的脆化评价实施例 120 中制备的样品。

经本发明化合物稳定的样品呈现出更大 20°光泽保留性和 DOI 的图案, 以及在
25 暴露之后更长时间没有严重脆化。

实施例 122

将实施例 120 的热固性丙烯酸瓷漆与 3wt%苯并三唑紫外光吸收剂和 1.5wt%本发明受阻胺测试化合物配制在一起。将该瓷漆涂敷在白色底漆或银白色含金属底漆上。烤制是在 121℃ 正常烤制温度或 82℃ 自动低烤制修复温度下进行的。

30 将涂敷板暴露于 Xenon arc 暴露装置中。测定 20°光泽和图像清晰(DOI)值。经本发明化合物稳定的样品呈现出更大 20°光泽保留性和 DOI 的图案。

实施例 123

将两种热固性丙烯酸瓷漆与 3wt% 苯并三唑紫外光吸收剂和 1wt% 本发明受阻胺测试稳定剂配制在一起。

该热固性丙烯酸瓷漆以粘合剂和酸催化剂为基础，该粘合剂是 70% 的单体如
5 丙烯酸羟乙酯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸丁酯和丙烯酸与 30% 的蜜胺树脂，酸催化剂如对甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸、月桂基苯磺酸或磷酸苯酯。

用以聚酯/环氧树脂为基础的底漆涂敷的钢薄片 4' × 12' (9.16cm × 30.48cm)，然后用底漆涂敷，最后用透明末道瓷漆涂敷。将底漆以约 0.8mil (0.0203mm) 的厚度喷涂到钢片上，并空气干燥 3 分钟。然后将透明末道瓷
10 漆以约 2.0mil 的厚度喷涂到薄片上。空气干燥 15 分钟之后，在 121°C 下将该涂敷薄片烤 30 分钟。

将涂敷板暴露于 Xenon arc 暴露装置中。测定 20° 光泽和图像清晰 (DOI) 值。

经本发明化合物稳定的样品呈现出更大 20° 光泽保留性和 DOI 的图案。

15

实施例 124

将以白色聚酯/蜜胺为基料的无油烷基线圈涂料用于该实施例。用线圈棒将该全配方漆涂到经过修整的钢片以得到 0.6-0.8mil 干膜。在 220°C 下将该板烤约 90 秒钟，移去炉并立即用水骤冷。将该涂敷过的板暴露于在 South Florida 以 45° 角的 Xenon Arc Weather -Ometer 中。测定 20° 光泽值。

20 经本发明化合物稳定的样品呈现出更大 20° 光泽保留性的图案。

实施例 125

将包括 0.8% 月桂基苯磺酸的实施例 124 的热固性丙烯酸瓷漆与不同浓度的苯并三唑或 S-三嗪紫外光吸收剂和本发明受阻胺测试化合物配制在一起。按照实施例 124 的步骤，将该瓷漆涂敷在银白色含金属底漆上。烤制是在 121°C 正常烤制温
25 度下进行 30 分钟。

将涂敷板暴露于 Xenon arc Weather -Ometer 中。测定 20° 光泽丢失 50% 的时间。

经本发明化合物和紫外光吸收剂稳定的样品呈现出优良的 20° 光泽保留性，并且观察到在 20° 光泽下直至 50% 损失时间较长。

30

实施例 126

配制以粘合剂和酸催化剂为基料的热固性丙烯酸瓷漆，其中粘合剂是 70% 的

单体如丙烯酸羟乙酯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸丁酯和丙烯酸与 30%的蜜胺树脂，酸催化剂是如对甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸或月桂基苯磺酸。将可商购获得的 9.16cm × 30.48cm 未涂漆板作为底物。将该板用银白色含金属底漆和透明末道瓷漆涂敷。底漆用 1%苯并三唑紫外光吸收剂和 1%本发明受阻胺试验化合物(以固体树脂计)稳定，并喷涂在该板上，厚度约 0.6-0.8mil，经空气干燥 3 分钟。将包括上述稳定剂的清漆然后喷涂厚度为 1.7-2.0mils，之后空气干燥 10 分钟，所涂板在 121℃ 下烤 30 分钟。然后将涂敷过的板暴露于 Xenon arc 装置中，并测定 20°光泽值。

经本发明化合物和紫外光稳定剂稳定的样品呈现出优良的 20°光泽保留性。

10 实施例 127: 水中丙烯酸基蜜胺瓷漆的配制如下:

	树脂固体份数
Sythacryl VSW 6483(来自 Hoechst 的丙烯酸分散体)	30
Sythacryl VSW 6484(在丁基二甘醇中的 50%丙烯酸树脂, Hoechst)	42
Maprenal MF 915(异丁醇中 70%的蜜胺树脂)	25
Maprenal MF 927	3
(蜜胺树脂)	100

将 0.6-0.8mil 厚的工业银白色含金属水中底漆(来自 BASF)喷涂在盘绕涂有环氧底漆的铝板上制备以水为基料的底漆/清漆瓷漆。将该物料在 80℃ 5 分钟下烤，然后清晰地涂敷 1.6-1.8mil 水中瓷漆。将该系统在 80℃ 10 分钟下烤，然后在 140℃ 30 分钟下烤。在涂敷清漆之前，将本发明试样和光稳定剂溶于最少量的乙酸丁基乙二醇酯中，再添加到漆中。将涂敷板暴露于 Xenon arc 装置中 975 小时。测定板的图像清晰(DOI)保留性。

经本发明化合物稳定的样品呈现出更大的 DOI 值保留性。

实施例 128

桐油酚清漆的稳定化

20 将具有细径向切口的 1.27cm × 20.32cm × 30.48cm 西部红刺柏片用于测试可商购获得的桐油酚清漆(由 McCloskey 供给)。每个板的一半用两种未经稳定的清漆涂敷。将含 5wt%(以树脂固体计)测试稳定剂的等量清漆涂敷到有两种涂料的板的另一半上。在室温下存放两周后，将木板以 45 度角放在室外持续 8 个月。根据 ASTM D 523，在板的上部、中部和底部测定板每一半的 60°光泽。由于木材底物不均匀，

板与板之间的相同清漆的光泽保留性有一点差异。因此，由于本发明测试化合物的存在，对每块板涂敷未经稳定的对照清漆使光泽改进的测定更有意义。

在长期暴露之后，经本发明化合物稳定的板呈现出优良的光泽保留性。

实施例 129

5芳香基尿烷清漆的稳定化

通过实施例 128 所述的相同方法测试可商购获得的芳香基尿烷清漆(Flecto-Varathane#90)样品。在室外以 45 度角暴露 5 个月之后，测定板中未经稳定和经稳定部分的 60°光泽保留值。

经本发明化合物稳定的板呈现出优良的光泽保留性。

10实施例 130

双组分聚酯尿烷光泽瓷漆的稳定化

白色聚酯按如下配制:

组分 I	份
Desmophen 670-90(聚酯甘醇, Mobay)	132.4
二氧化钛	198.6
甲基纤维素乙酸酯	98.9

砂磨机

Desmophen 670-90	94.98
助流剂	0.28
叔胺	0.015
甲基纤维素乙酸酯	332.6

组分 II

Desmodur N-100(聚异氰酸酯, Mobay)	93.9
甲基纤维素乙酸酯	58.7

15以 1.5-2.0mil 的干膜厚度将该物料喷涂在早先已用工业环氧聚酰胺保持底漆(Sherwin-Williams Tile Clad II)涂敷过的 Bonderite40 冷轧钢板上。在涂敷之前，向漆中加入本发明测试化合物。室温存放 2 周之后，将每种制品各三块板以 45 度角暴露在室外 9 个月。之后通过 ASTM D 523-80 在每块板的顶部、中部和底部测定 20°光泽保留性。这样，获得每三份板的 9 个光泽保留测定值的平均值。

20经本发明化合物稳定的板呈现出优良的光泽保留性。

实施例 131

丙烯酸醇酸树脂修光瓷漆的稳定化

将具有非脱离性铝色素并染成淡蓝色的可商购获得的丙烯酸醇酸树脂底漆用苯并三唑紫外光吸收剂和本发明受阻胺试验化合物稳定，然后喷涂在已用醇酸树脂底漆涂敷过的 Bonderite40 板上。将涂层在室温下固化 14 天之后，将这些板以 5 45 度角暴露在室外 8 个月。测定暴露过的板的 20°光泽。

经本发明化合物稳定的板呈现出优良的光泽保留性。

实施例 132

中油度醇酸树脂瓷漆的稳定化

将使用非脱离性铝着色并染成淡蓝色的中油度醇酸树脂瓷漆用苯并三唑紫外光吸收剂和本发明受阻胺试验化合物稳定，然后喷涂在已用环氧底漆涂敷过的冷轧钢板上。将涂层在室温下固化 2 周之后，将这些板暴露在 Xenon arc Weather - Ometer 中加速风化 840 小时。在暴露前和暴露之后测定板的 20°光泽值。

经本发明化合物稳定的板呈现出优良的光泽保留性。

实施例 133

电涂组合物

将二缩水甘油醚的双酚 A、聚环氧乙烷二醇、双酚 A 和二甲苯添加到一烧杯中并加热到 135℃以制备典型 E-涂料组合物。添加二甲苯中的二甲苯胺催化剂，温度保持在 143℃下 2 小时。测定每个环氧的重量(WPE)，然后加入预先制备好的由 2,4-二甲苯二异氰酸酯、与醇镶嵌的三甲酰基丙烷组成的交联剂，温度降到 100 20 °C。然后用两种不同的仲胺即二乙三胺和甲基乙醇胺的二酮亚胺在苯基溶纤剂中盖在剩余环氧基团上。在 110℃下将温度保持 1 小时，添加用醇镶嵌的交联剂六亚甲基二异氰酸酯。在 100℃附近将温度保持 30 分钟，将树脂混合物添加到去离子水、表面活性剂和乳酸中，得到树脂乳液。

向该树脂乳液中添加本发明受阻胺化合物、其它环氧树脂、碳黑、氧化二丁锡催化剂、二氧化钛、硅酸铅、水和紫外光吸收剂。使用砂磨机分散达到适宜细 25 度之后，将混合物加入有水的电涂池中用于在金属底物上电涂。

用上面的 E-涂料树脂组合物电涂的钢涂层厚度为 23-30μm，并在 176-201℃的温度下固化 20 分钟。使用于有机溶剂、色素和紫外光吸收剂中的丙烯酸涂料组合物，在其上涂敷 20-51μm 厚度的有色树脂层。然后将所涂板在 121-129℃下烤 30 以固化着色层。

然后将这些板暴露在室外 4 个月。含本发明受阻胺化合物的板，特别是与紫

外光吸收剂一起使用时, 具有良好的抵抗从金属底物分离 E-涂层的性能。

实施例 134

耐磨涂料组合物

将 50wt% 的 1, 6-己二醇中的异丙醇、10% 的 3-异丁烯酸丙基三甲氧基硅烷和 40% 5 胶体硅石(以 34% 水液分散体形式)的溶液真空汽提以除去挥发物并与本发明受阻胺、苯并三唑紫外光吸收剂和 2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基膦光引发剂混合。在贮藏时这些组分并不胶凝。

将上面的组合物通过滚涂涂敷到 15mil 的双酚 A 聚碳酸酯薄膜上, 将该涂敷的膜以 610cm/min 的线速度通过 43℃ 下的汞灯。在聚碳酸酯底物上将该组合物固 10 化成一无色并且光学上透明的涂层。

通过 Taber Abrasion Test (ASTM D 1044) 测定涂层的耐磨性。

使用一 Atlas Ci35A Xenon Arc Weather-Ometer 也对该试样进行风化老化。结果显示, 含本发明受阻胺化合物的涂层具有优良的抗变黄和浑浊形成的性能。

实施例 135

在聚碳酸酯上涂敷

通过添加本发明受阻胺化合物来稳定双组分聚酯尿烷涂料。用异氰酸酯为基料的树脂(Desmodue N-3390, Bayer)交联高固体聚酯多元醇(Desmophen 670-80, Bayer)。用 0.015wt% 的二月桂酸二丁锡催化剂催化该涂料。

4' × 6' 以聚碳酸酯为基料的塑料底物(Xenoy)板用该配制的透明涂料涂敷, 20 厚度约 1.5mils。将涂料喷涂在底物上, 然后在 82℃ 下烤 20 分钟。

在室温下贮藏 1 周之后, 将每块板切割成 2' × 3' 段, 每种制品制 5 份。将每一片与 2mL 蒸馏水一起放在 8-oz 罐中并密封。所有样品方在 54℃ 下的炉中。在至少两块复制样品上进行一周一次的交叉粘性试验, 直到样品失效(粘性丢失 5%)或直到过去 40 天。

25 含本发明受阻胺化合物的样品具有良好的耐分层性。

实施例 136

将含溴化银、黄色偶合剂和添加剂的明胶乳液手涂在涂有聚乙烯的纸上制成显色摄影用的层。

该层的组分列于下表, 量以 mg/m² 计:

组分	层中的量
明胶	5150
AgBr	520
黄色偶合剂	1.07mmol/ m ²
偶合剂溶剂 solvl	33%偶合剂重量/ m ²
添加剂(表4中的)	30%偶合剂重量/ m ²
硬化剂 hal	300
表面活性剂 sul	340

在通风橱中将该层干燥7天。

通过0.3logE暴露步骤的逐步楔入将干燥样品暴露在白色光下。将它们用P94法在从厂家推荐的AgFa-Gevaert的底片彩色纸上显影。

- 5 在暴露和处理之后，在蓝色通道中测定黄色染料的减轻密度(remission density)。然后将该样品暴露于一Atlas WeatherOmeter中，在后面有一分开的紫外光滤光器以便接收60kJ/cm²光能。该紫外光滤光器是由涂在聚酯透明载体上的乳液组成的，这样该层含1g/m²Tinuvin B976®。温度为43℃，相对湿度为50%。蓝色密度开始时密度丢失定为1。希望ΔD数低。

10

表1

偶合剂	添加剂	-ΔD(60kJ/cm ² , 从OD = 1)
CoupY1	无	63
CoupY1	X	50
CoupY1	BX	59
CoupY2	无	40
CoupY2	AX	30
CoupY3	无	24
CoupY3	AX	20
CoupY3	BY	22
CoupY4	无	36
CoupY4	AX	23

这些结果显示，本发明的添加剂改善了黄色显影层的光稳定性。

实施例 137

将含溴化银、黄色偶合剂和添加剂的明胶乳液手涂在涂有聚乙烯的纸上制成显色摄影用的层。

该层的组分列于下表，量以 mg/m^2 计：

组分	层中的量
明胶	5150
AgBr	520
黄色偶合剂	$1.07\text{mmol}/\text{m}^2$
偶合剂溶剂 solv1	33%偶合剂重量/ m^2
添加剂(表4中的)	30%偶合剂重量/ m^2
硬化剂 hal	300
表面活性剂 sul	340

在通风橱中将该层干燥7天。

- 5 通过0.3logE 暴露步骤的逐步楔入将干燥样品暴露在白色光下。将它们用P94法在从厂家推荐的AgFa-Gevaert的底片彩色纸上显影。

在暴露和处理之后，在蓝色信道中测定黄色染料的减轻密度。然后将该样品在一Weiss climatic cabinet 中贮藏28天。蓝色密度开始时密度丢失定为1。希望 ΔD 数低。

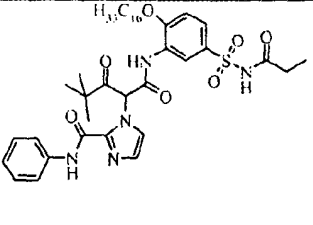
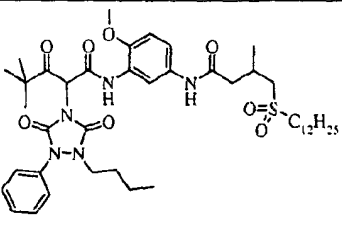
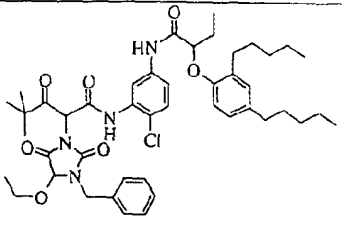
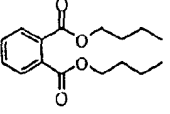
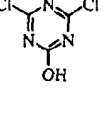
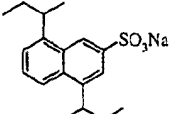
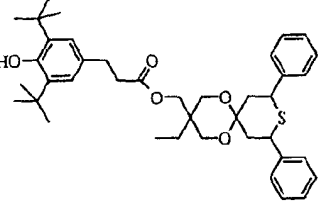
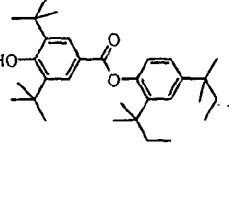
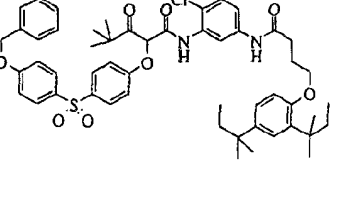
10

表1

偶合剂	添加剂	$-\Delta D$ (在 80°C 和 70%RH 下 28d, 从 $OD = 1$) 以%计
CoupY1	无	22
CoupY1	X	16
CoupY1	Y	20
CoupY2	无	18
CoupY2	X	10
CoupY2	Y	10
CoupY2	Z	15

上面的这些结果显示了，本发明的添加剂也改善了黄色显影层的暗稳定性。

实施例 136 和 137 中使用的组分：

CoupY1	CoupY2	CoupY3
		
solv1 	ha1 	su1 
coadd1 	coadd2 	CoupY4 

X 为实施例 30 的化合物。

Y 为实施例 73 的化合物。

Z 为实施例 16A 的化合物。

5

实施例 138

热塑性聚烯烃的稳定化

制备模制试样，并按照实施例 76 的方法进行测试，只是用氧化胺，Genox™ EP 代替 N,N-二烷基羟胺碱性稳定剂。包括实施例 76 中所列组分的混合物、氧化胺和本发明化合物的光稳定剂制品具有良好的抗紫外光破坏的性能。

10

实施例 139

可涂漆的热塑性聚烯烃

如实施例 77 中，制备模制试样，只是用氧化胺，Genox™ EP 代替样品 NOR-2 中的 N,N-二烷基羟胺碱性稳定剂。包括实施例 77 中所列组分的混合物、氧化胺和本发明化合物的制品与现有技术中没有本发明化合物的羟基的制品相比，具有更

15

实施例 140

聚丙烯纤维的稳定化

制备纤维样品，并按照实施例 79 的方法进行测试，只是用氧化胺，Genox™ EP 代替样品 NOR-2 中的 N,N-二烷基羟胺碱性稳定剂。包括实施例 79 中所列组分的混
5 合物、氧化胺和本发明化合物的光稳定剂制品具有良好的抗紫外光破坏的性能。

实施例 141

甲基丙烯酸缩水甘油酯粉末清漆的稳定化

可以用于满足日益增长的苛刻 VOC 溶剂发射要求的主要新型涂料技术之一是使用粉末涂料。需要使用的光稳定剂的应用包括修光汽车底部清漆、修光花园器
10 具的清漆，以保护汽车外胎的清漆。为了使加入和寿命最优，用于粉末涂料的稳定剂应是熔点适中($\sim 100^{\circ}\text{C}$)的固体、无挥发物并且在典型的粉末涂料烤制温度($140\text{--}180^{\circ}\text{C}$)下热稳定。

在试验中加入受阻胺光稳定剂之前，将可商购获得的 GMA 基粉末涂料树脂、紫外光吸收剂和助流剂在 145°C 通过挤压进行预混。然后试验中的受阻胺光稳定剂
15 与可商购获得的 1,12-十二烷酸交联树脂加入部分该预混物中。在 100°C 下挤压最终混合物，然后在超离心研磨机和粉末旋流器中研磨该挤出物，并过筛。将该粉末静电喷涂在底漆上，其膜厚 60 微米。该涂层在 160°C 下固化 30 分钟。

这些板在一 Xenon WeatherOmeter 中在 Florida 以 5° 角风化。测定光泽和颜色。

20 用本发明化合物稳定的板显示了良好的光泽保留性。

实施例 142

用于木材用途的油改性的尿烷醇酸树脂的稳定化

将试验的受阻胺光稳定剂加入可商购获得的溶剂尿烷醇酸树脂 McWhorter 43-4355 中。也向所有制品中加入 2-羟基苯并三唑 UV 吸收剂。该受阻胺光稳定剂的加入量与哌啶量相等。混合之后，通过刷涂向白色松木板上涂敷清漆。通过一
25 $1/8''$ 深的沟槽将每块板分成 8 段，用成膜透明清漆密封，背面和侧面用白色氯化池漆涂覆。经稳定的涂料以三等分涂在板的截面上，以确保对照制品存在于每一块板上以便比较。将木材样品干燥 1 周，然后放置暴露于 Florida、Australia 和 New York。

30 用本发明化合物稳定的板显示了良好的颜色保留性，耐脆和良好的光泽保留性。

实施例 143

用于与塑料部分层压的成形膜

本发明还涉及已制成的保护性和装饰性薄膜，通过干漆转换法将其涂在底物上。这些膜由涂在载片上的单个装饰层组成，然后层压在自身支撑的可热成形的衬垫片上。然后从薄膜的反面移去载体片，暴露装饰层。然后热成形该复合膜/衬垫片成三维形状。此外，这些薄膜也可以由多层组成，其中，例如将热塑性、可热成形的清漆涂在载片上，然后硬化形成光学上透明的膜。然后将彩色涂料涂敷到清漆的暴露面，经硬化，得到由载体支撑的透明涂料/彩色漆膜。然后如上所述，将该复合物层压到可热成形的衬垫片上。如上移去载片，然后如上热成形复合透明涂料/彩色涂料/衬垫。

上面应用中的聚合树脂必须是热塑性的，可以是氟聚合物/丙烯酸掺混物。