

申請日期	86.11.4
案 號	86116323
類 別	C08K5/32, C07K15/00

公 告 本
A
C

434287

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

本專
案經
核對
代理人

一、發明 名稱	中 文	穩定的硝氧化物和經取代乙烯之1, 2-雙一硝氧化物及穩定的組成物
	英 文	1,2-Bis-adducts of stable nitroxides with substituted ethylenes and stabilized compositions
二、發明 創作人	姓 名	<ol style="list-style-type: none"> 1. 格倫 湯馬斯 昆克 2. 湯馬斯 費恩德 湯普森 3. 福克 哈特姆特 安 4. 羅蘭 亞瑟 愛得溫 溫特
	國 籍	美國
	住、居所	<ol style="list-style-type: none"> 1. 美國 06906 康乃迪克州, 史丹佛, 亞頓路 99 號 2. 美國 10930 紐約, 米爾斯高地, 亞孔路 5 號 3. 美國 10541 紐約, 馬荷佩克, 綠田野路 30 號 4. 美國 10504 紐約, 愛夢克, 班克斯維勒路 23 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士 4057 巴賽爾城. 克律貝街 141 號
	代 表 人 姓 名	<ol style="list-style-type: none"> 1. 恩斯特. 阿特黑爾 2. 漢斯-培特. 威特林

434287

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1996.11.2. 案號：08/755882，有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明關於一種新穎穩定具有經取代乙烯的位阻硝氧基化合物之1, 2-加成物, 這些經取代的乙烯可於含乙烯未飽和單體中發現。此加成物對於防止乙烯單體的過早聚合化是一非常有效的抑制劑。

許多重要的工業化含乙烯未飽和單體對於不欲之經由熱或偶然不純物所引起的反應基聚合化反應是敏感的, 這些單體的一些例子為苯乙烯, 丙烯酸及甲丙烯酸, 丙烯酸酯和甲丙烯酸酯, 及丙烯腈。過早聚合化可發生在單體製造、純化或貯存時。許多這些單體是經由蒸餾純化的, 在此一操作中, 過早聚合化最可能發生, 且帶來最大的困擾, 所以防止或減少這些過早聚合化發生的方法是非常期望的, 這是因為防止或遷移這些過早聚合化可增加純化單體的產率及確保在工廠中聚合化時的成本降低及嚴重危險的不發生。

包含於本發明中之穩定的位阻有機硝氧基化合物為那些在 α 碳原子是完全經取代的硝氧化合物, 請參看L. B. Volodarsky et al., Synthetic Chemistry of Stable Nitrooxides, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994。雙-三氟化甲基硝氧化合物是一穩定的硝氧化合物, 及其和乙烯的1, 2-雙-加成物是習知的。參看A.E. Tipping et al., J. Fluor. Chem., 69, 163 (1994); R. E. Banks et al., J. Chem. Soc. C, 901 (1966);及R.E. Banks et al., J. Chem. Soc., C, 2777(1971)。

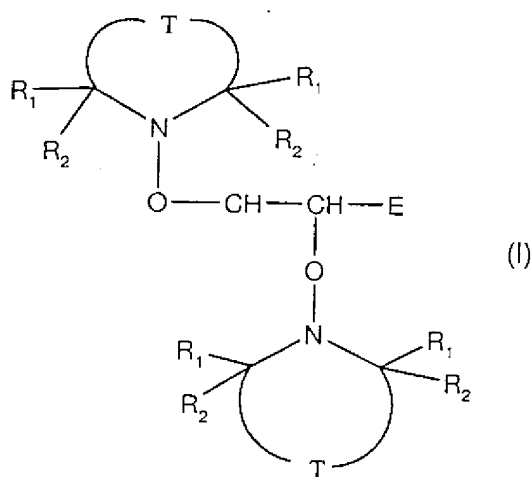
五、發明說明(2)

1-苯基-1,2-雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基氧基)-乙烷是習知的雙-加成物。G. Moad et al., Polymer Bull. 6, 589 (1982)報導此物質可由1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和苯乙烯的反應。沒有化學摘要編號(Cheical Abstract Number)曾經指示此一化合物,也沒有指示此化合物任何的應用。本發明的一種目的即在於提供新穎由穩定位阻有機硝氧基化合物和一含乙烯未飽和單體所形成的雙-加成化合物。

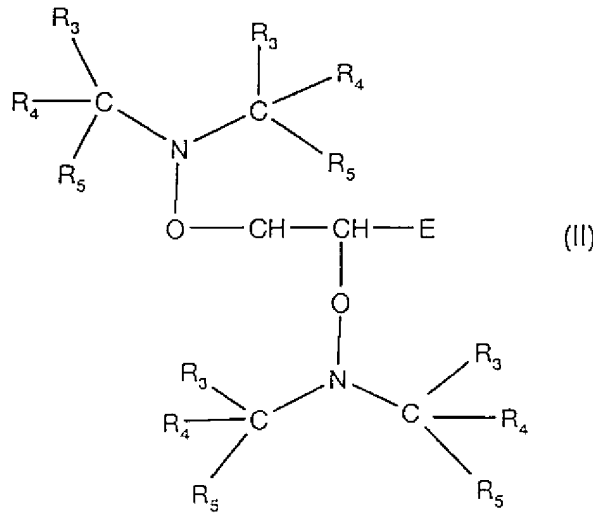
本發明另一目的為說明這些雙-加成物防止或遷移含乙烯未飽和單體在蒸餾及純化時過早聚合化的能力。

本發明又另一目的為提供一種化合物,其對於有機基層板遭受熱或光導致之幅射存在有有效的穩定性效果。

本發明關於一種新穎式 I 或 II 的 1,2-雙-加成物:



五、發明說明 (3)



其中 R₁ 和 R₂ 互不相關的分別為 1 至 4 個碳原子之烷基，或 R₁ 和 R₂ 一起為五甲撐，較佳地 R₁ 和 R₂ 分別為甲基；

E 是 6 至 10 個碳原子之芳基，或該芳基經由含有 1 至 4 個碳原子之烷基或由鹵素所取代的，或 E 是 -COOH 或 -COOR₆，其中 R₆ 是 1 至 18 個碳原子之烷基或 2 至 8 個碳原子之羥基烷基，或 E 是 -CN，較佳地 E 是 -COOH，-CN 或 -COOR₆，其中 R₆ 是 1 至 4 個碳原子之烷基，最佳地是丁基；

R₃，R₄ 和 R₅ 互不相關的分別為 1 至 4 個碳原子之烷基，較佳地為甲基；及 T 是需要完成 5-，6- 或 7- 元環的群基，或是 1, 1, 3, 3-四甲基異吡啶群基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(下)

該 T 群基也可是經由羥基，氧基，乙醯胺基， $-OR_8$ (其中 R_8 是 1 至 18 個碳原子之烷基)， $-O-COR_9$ (其中 R_9 是 1 至 17 個碳原子之烷基，或苯基，較佳地 R_9 是 1 至 11 個碳原子之烷基或苯基) 所取代的，但其條件為式 I 化合物不是 1-苯基-1,2-雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基-氧基)乙烷或 1-苯基-1,2-雙(1,1,3,3-四甲基-異吡啶啉-2-基氧基)乙烷。

化合物 1-苯基-1,2-雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)乙烷和 1-苯基-1,2-雙(1,1,3,3-四甲基-異吡啶啉-2-基氧基)乙烷是 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和苯乙烯的 1,2-雙-加成物，及 2-氧基-1,1,3,3-四甲基異吡啶啉和苯乙烯的 1,2-雙-加成物。

較佳地，T 是一需完成 5-，6- 或 7- 元環的群基，或是 1,1,3,3-四甲基異吡啶啉群基，其中該 T 群基是未經取代的或經由羥基，氧基，乙醯胺基，或由 $-O-CO-R_9$ 所取代的，其中 R_9 是 1 至 11 個碳原子之烷基。

以下的化合物是最佳的：

(a) 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-苯甲醯氧基哌啶和苯乙烯的 1,2-雙-加成物；

(b) 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-苯甲醯

五、發明說明()

氨基吡啶和4-氯化苯乙烯的1,2-雙-加成物；

(c) 1-氨基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基吡啶和苯乙烯的1,2-雙-加成物；

(d) 1-氨基-2,2,6,6-四甲基-4-氨基吡啶和苯乙烯的1,2-雙-加成物；

(e) 1-氨基-2,2,6,6-四甲基-4-苯甲醯氨基吡啶和丁基丙烯酸酯的1,2-雙-加成物；

(f) 1-氨基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基吡啶和丁基丙酯的1,2-雙-加成物；及

(g) 1-氨基-2,2,6,6-四甲基-4-乙醯胺基吡啶和苯乙烯的1,2-雙-加成物。

式 I 代表環形 5-, 6- 和 7- 元環穩定的硝氧化物加成物，式 II 代表非環形穩定硝氧化物的加成物。式 I 和 II 化合物可依據標準的步驟製備。

本發明另一特點為使用式 I 和 II 的雙-加成物當作抑制含乙烯未飽和單體過早聚合化之有效抑制劑，此單體是任何具有至少一能進行游離基導致聚合化反應的碳-碳雙鍵之單體，這些單體在商業上是習知的，且包括各種的結構型式。此一單體的基本例子為乙烯芳香系碳氫化合物，像苯乙烯， α -甲基苯乙烯及二乙烯苯；二烯，像丁二烯及異戊二烯；鹵化單體，像乙烯氯化物；氯化戊二烯，乙烯叉氯化物，乙烯叉氟化物及乙烯氟化物；未飽和酸，像丙烯酸，甲丙烯酸及丁烯酸；未飽和酯，像丙烯酸酯和

五、發明說明(b)

甲丙烯酸酯，例子為丙烯酸丁酯，甲丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，及丙烯酸甲酯；未飽和的腈，像丙烯腈及甲丙烯腈；未飽和的醚，像甲基乙烯醚；及各種的乙烯單體，像乙烯吡啶，二乙基乙烯磷酸酯和苯乙烯磺酸鈉。

本發明的又另一標的為一單體組成物，其是經穩定以抵抗過早聚合物，包括：

(a) 一乙烯化未飽和單體，及

(b) 一有效穩定量如上所述之式 I 或 I I 化合物。

較佳地，此乙烯化未飽和單體是選自乙烯芳香系碳氫化合物；二烯；鹵化乙烯單體；未飽和酸；未飽和酯；未飽和腈；未飽和醚；各種乙烯吡啶，二乙基乙烯磷酸酯及苯乙烯磺酸鈉的乙烯單體。

最佳地組成物為其中單體是 α -甲基苯乙烯，二烯苯，丁二烯，異戊二烯，乙烯氯化物，氯化戊二烯，乙烯叉氯化物，乙烯叉氟化物，乙烯氟化物，丙烯酸，甲丙烯酸，丁烯酸，丁基丙烯酸酯，甲基甲丙烯酸酯，乙基丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，丙烯腈，甲基丙烯腈或甲基乙烯醚。

特別佳的組成物為其中單體是丙烯酸，甲丙烯酸，丁基丙烯酸酯，乙基丙烯酸酯或丙烯腈。

苯乙烯和乙烯經取代的芳香化合物不在最佳單體範圍中。

有效穩定量的成份 (b) 是 1 至 10000 ppm 重

五、發明說明(7)

量(依據成份(a)的重量計算)。較佳地,成份(b)是10至1000ppm重量(依據成份(a)單體計算)。活化的聚合化抑制劑混合物可任何傳統的方法導入欲保護的單體中,其可以任何合適的裝置加至所欲應用的上游點,除此之外,此混合物也可順著單體的進料分別注入蒸餾塔中,或經由不同的入口提供活化抑制劑混合物足夠的分佈性。因為在操作時,抑制劑漸漸的耗盡,因此需要在蒸餾過程中加入額外的抑制劑,以維持活化抑制劑混合物在蒸餾系統中的適當量。假使要維持抑制劑的濃度在最小水平之上,則此項加入的操作可是連續式的操作,或由間斷地加入新抑制劑進入蒸餾系統。

本發明又另一目的為使用式I和II的雙-加成物當作抵抗含乙烯未飽和單體過早聚合化的有效抑制劑之應用。

式I或II的雙-加作物可有機化學的標準方法製備而得,起始物質,亦即N-氫基化物,部份已商業化生產,或可依據先前技藝製備而得。

本發明也關於一種經穩定的組成物,包括:

(a) 一對於熱、氧或光化性射線有害影響是敏感的有機物質,及

(b) 一如上所述有效量之式I或II化合物。

有機物質較佳的是一聚合物,尤其是聚烯烴,像聚丙烯或聚乙烯,或一含有至少一乙烯未飽和化聚合物或聚合

五、發明說明(8)

物成份的聚合物，共聚物或聚合物混合物，其例子為選自下列的聚合物：ABS，HIPS，乳化SBR，PP/EPDM，PP/NBR，PP/NR，ABS/PC，ABS/尼龍，ABS/PVC/ABS/聚酯，ABS/SMA，ABS/聚砜，ASA/PC，乙縮醛/彈性體，聚酯/彈性體，尼龍/彈性體，PPO/NR，EPDM/NBR及EPDM/烯烴。

一般而言，能被穩定的聚合物包括：

1. 單烯烴和二烯烴的聚合物，例如，聚乙烯（其是選擇性經交聯的），聚丙烯，聚異丁烯，聚丁烯-1，聚甲基戊烯-1，聚異戊二烯或聚丁二烯，及環烯烴的聚合物，例如環戊烯或原冰片烯（norbornene）。
2. 在1）中所提聚合物的混合物，例如，聚丙烯和聚異丁烯的混合物。
3. 單烯烴和二烯烴和其他乙烯單體之共聚物，例如，乙烯/丙烯，丙烯/丁烯-1，丙烯/異丁烯，乙烯/丁烯-1，丙烯/丁二烯，異丁烯/異戊二烯，乙烯/烷基丙烯酸酯，乙烯/烷基甲丙烯酸酯，乙烯/乙酸乙酯或乙烯/丙烯酸共聚物，及其鹽類（離子化物）及乙烯和丙烯和一二烯所形成的三聚物，這些二烯像己二烯，二環戊二烯或乙二烯-原冰片烯。
4. 聚苯乙烯，聚（p-甲基苯乙烯）。
5. 苯乙烯或甲基苯乙烯和二烯或丙烯酸衍生物之共聚物

五、發明說明 (10)

8. 由 α , β - 未飽和酸和其衍生物製備而得的聚合物，像聚丙烯酸酯和聚甲丙烯酸酯，聚丙烯醯胺和聚丙烯腈。

9. 上述 8) 之單體之間和其他未飽和單體所形成的共聚物，例如丙烯腈 / 丁二烯共聚物，丙烯腈 / 烷基丙烯酸酯共聚物，丙烯腈 / 烷氧烷基丙烯酸酯或丙烯腈 / 乙烯鹵化物之共聚物或丙烯腈 / 烷基甲丙烯酸酯 / 丁二烯三聚物。

10. 由未飽和醇和胺衍生而得的聚合物或其醯化衍生物或其縮醛，例如，聚乙烯醇，聚乙烯乙酸酯，聚乙烯硬脂酸酯，聚乙烯苯甲酸酯，聚乙烯順丁烯二酸酯，聚乙丁縮醛，聚烯丙基酞酸酯或聚烯丙基蜜胺。

11. 環醚的均聚物和共聚物，像聚烷撐二醇，聚乙撐氧化物，聚丙撐氧化物或其和雙環氧丙基醚的共聚物。

12. 聚縮醛，像聚氧甲撐和那些聚氧甲撐類，其包含乙烯化氧當作共單體。

13. 聚苯撐氯化物和硫化物，及聚苯烯氯化物和聚苯乙烯聚合物的混合物。

14. 由一邊羥基終端，另一邊為脂肪系或芳香系聚異氰酸酯的聚醚，聚酯或聚丁二烯衍生而得的聚氨基甲酸乙酯，及其先質（聚異氰酸酯，多元醇或預聚物）。

15. 衍生自 1 二胺和二羧酸及 / 或由胺基羧酸或相對內醚胺衍生而得的聚醯胺和共聚醯物，例如，聚醯胺 4，聚醯胺 6，聚醯胺 6 / 6，聚醯胺 6 / 10，聚醯胺 11，聚醯胺 12，聚 - 2, 4, 4 - 三甲基六甲撐對酞醯胺，

五、發明說明 (11)

聚 - p - 苯撐對酞醯胺或聚 - m - 苯撐異酞醯胺，及其和聚醚的共聚物，像和聚乙二醇，聚丙二醇或聚四甲撐二醇的共聚物。

16. 聚尿素，聚醯亞胺和聚醯胺 - 醯亞胺。

17. 由二羧酸和二醇及 / 或由羥基羧酸或對等的內酯衍生而得的聚酯，例如，聚乙撐對酞酸酯，聚丁撐對酞酸酯，聚 - 1, 4 - 二甲醇環己烷對酞酸酯及聚 - [2, 2 - (4 - 羥基苯基) - 丙烷] 對酞酸酯及聚羥基苯甲酸酯，及由羥基終端之聚醚衍生而得的嵌段共聚醚酯。

18. 聚碳酸酯。

19. 聚醚，聚醚醚和聚醚酮。

20. 由醛在一邊，酚，尿素和蜜胺在另一邊所衍生而得的交聯聚合物，像酚 / 甲醛樹脂，尿素 / 甲醛樹脂，和蜜胺 / 甲醛樹脂。

21. 乾燥和非乾燥醇酸樹脂。

22. 由飽和和未飽和二羧酸和聚氫醇及以乙烯化合物當作交聯劑衍生而得的未飽和聚酯樹脂，及其低可燃性的含鹵素改質物。

23. 由經取代的丙烯酸酯衍生而得的熱固性丙烯酸樹脂，例如，環氧丙烯酸樹脂，氨基甲酸乙酯丙烯酸樹脂或聚酯丙烯酸酯。

24. 醇酸樹脂，聚酯樹脂或丙烯酸樹脂和蜜胺樹脂，尿素樹脂，聚異氰酸酯或環氧樹脂當作交聯劑之混合物。

五、發明說明(12)

25. 由聚環氧化物衍生而得的交聯環氧樹脂，例如由雙環氧丙基醚或由環脂肪族二環氧化物衍生而得的樹脂。

26. 天然聚合物，例如，纖維素，橡膠，明膠和其以化學方法改質之同系衍生物，例如纖維素醋酸酯，纖維素丙酸酯和纖維素丁酸酯，或纖維素醚，像甲基纖維素。

27. 上述聚合物的混合物，例如 PP / EPDM，聚醯胺 6 / EPDM 或 ABS，PVC / EVA，PVC / ABS，PVC / MBS，PC / ABS，PBT / ABS。

28. 天然發生或合成有機物質，其可是純單體化合物，或這些化合物之混合物，例如礦物油，動物及植物脂肪，油及石臘，或基於合成酯之油，脂肪和石臘（如酞酸酯，己二酸酯，磷酸酯或苯偏三甲酸酯）及合成酯和礦物油（以任何重量比例）混合之混合物，其是當作聚合物的增塑劑，或用於紡織之油，及這些物質的乳化水溶液。

29. 天然或合成橡膠的乳化水溶液，如天然膠乳或羧酸化苯乙烯 / 丁二烯共聚物之膠乳。

30. 聚矽氧烷，像軟，親水性聚矽氧烷，例如描述於美國專利第 4,259,467；及硬聚有機矽氧烷，例如描述於美國專利第 4,355,147 號。

31. 和未飽和丙烯酸聚乙醯乙酸酯樹脂，或和未飽和丙烯酸樹脂配合的聚醯亞胺。此未飽和丙烯酸樹脂包括氨基甲酸乙酯丙烯酸酯，聚醚丙烯酸酯，乙烯或丙烯基共聚物

五、發明說明 (續)

，其具有側鏈未飽和群基及丙烯酸化的蜜胺。該聚酮亞胺是由聚胺和酮，在一酸觸媒的存在下製備而得。

32. 光可硬化組成物，含有乙烯化未飽和單體或寡聚物，及一聚未飽和脂肪系寡聚物。

33. 環氧基蜜胺樹脂，像光一穩定環氧基樹脂，其是以一含有環氧官能基之共醯化高固體性蜜胺樹脂交聯，像 LSE-4103 (Monsanto)。

一般而言，本發明化合物的使用量為約 1 至約 20 % 重量百分比之被穩定組成物的重量（雖然這會隨特定的基層物及應用而變）。較有利的範圍為從 1 至 5 %，較佳的是 1.5 至 2.5 %。

本發明的結果穩定組成物可選擇性地包含從約 0.01 至約 5 %，較佳地從約 0.025 至約 2 %，尤其是從約 0.1 至約 1 % 重量百分比之各種傳統添加劑，像以下所列的物質或其混合物。

其它特別有利的組成物包括那些另外含有一 UV 吸收劑的組成物，其是選自苯並苯酮，苯並三嗪，氰基丙烯酸衍生物，羥基芳基-s-三嗪，有機鎳化合物及草醯替苯胺。

較佳的 UV 吸收劑是選自下列的組成：

2 - [2 - 羥基 - 3, 5 - 二 (α , α - 二甲基苄基) 苯基] - 2 H - 苯並三嗪，

2 - [2 - 羥基 - 3 - (α , α - 二甲基苄基) - 5 - 辛

五、發明說明 (續)

苯基) - 2 H - 苯並三唑，
 2 - (2 - 羥基 - 3 , 5 - 二 - 叔 - 戊基苯基) - 2 H -
 苯並三唑， 2 - [2 - 羥基 - 3 - 叔 - 丁基 - 5 - (ω -
 羥基 - 八 (乙撐氧基) 羰基) 乙基苯基] - 2 H - 苯並三
 唑， 2 - [2 - 羥基 - 3 - 叔 - 丁基 - 5 - (2 - 辛氧基
 羰基乙基) 苯基] - 2 H - 苯並三唑， 4 , 4 ' - 二辛基
 - 氧基草醯替苯胺， 2 , 2 ' - 二辛氧基 - 5 , 5 ' - 二
 - 叔 - 丁基草醯替苯胺， 2 , 2 ' - 二 (十二烷氧基) -
 5 , 5 ' - 二 - 叔 - 丁基草醯替苯胺， 2 - 乙氧基 - 2 ' -
 - 乙基草醯替苯胺， 2 , 6 - 雙 (2 , 4 - 二甲基苯基)
 - 4 - (2 - 羥基 - 4 - 辛氧基苯基 - s - 三嗪， 2 , 6 -
 雙 (2 , 4 - 二甲基苯基) - 4 - (2 , 4 - 二羥基苯
 基) - s - 三嗪， 2 , 4 - 雙 (2 , 4 - 二羥基苯基) -
 6 - (4 - 氯化苯基) - s - 三嗪， 2 , 6 - 雙 (2 , 4 -
 - 二甲基苯基) - 4 - [2 - 羥基 - 4 - (2 - 羥基 - 3 -
 - 十二烷氧基丙氧基) - 苯基] - s - 三嗪及 2 , 2 ' -
 二羥基 - 4 , 4 ' - 二甲氧基苯並苯酮。

其它有利的組成物為那些另含有一有效穩定量之一酚
 抗氧化劑之組成物；及那些另含有一位阻胺衍生物的組成
 物；或那些另含有一亞磷鹽或磷酸鹽穩定劑之組成物。

特別有利的組成物也包括那些其中有機物質是用於工
 業塗裝之高固體含量之搪瓷；線圈塗覆物之組成物，或是
 用於穿透木材的塗裝，或用於形成木材薄膜塗覆之最終塗

五、發明說明 (5)

覆物。

當本發明化合物也包含一反應性官能基時，該化合物能以縮合或游離基加成反應而化學鍵結至聚合物基層物上。這提供一不遷移，不昇華的UV吸收穩定劑。這些反應性官能基包括羥基，胺基，醯胺基，羧基及乙烯化未飽和群基。

用於本發明之各種有機物質將後面詳細說明，及各種和本發明化合物共同使用的各種共添加劑是非常有利的。

本發明穩定後之聚合物組成物可選擇性的包含從約0.01至約5%，較佳的約0.025至約2%，特別是從約0.1至約1%重量百分比之各種傳統添加劑（這些物質列於如下）或其混合物：

1. 抗氧化劑

1.1. 烷基化單酚，例如：

2, 6 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 甲基酚，

2 - 丁基 - 4, 6 - 二甲基酚，

2, 6 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 正 - 丁基酚，

2, 6 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 乙基酚，

2, 6 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 異丁基酚，

2, 6 - 二環戊基 - 4 - 甲基酚，

2 - (α - 甲基環己基) - 4, 6 - 二甲基酚，

2, 6 - 二(十八烷基) - 4 - 甲基酚，

2, 4, 6 - 三環己基酚，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(16)

2, 6 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 甲氧基甲基酚。

1. 2. 烷基化對苯二酚，例如：

2, 6 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 甲氧基酚，

2, 5 - 二 - 叔 - 丁基對苯二酚，

2, 5 - 二 - 叔 - 戊基對苯二酚，

2, 6 - 二 - 苯基 - 4 - 十八烷氧基酚。

1. 3. 經基化的硫代二苯基醚，例如：

2, 2' - 硫 - 雙 - (6 - 叔 - 丁基 - 4 - 甲基酚)，

2, 2' - 硫 - 雙 - (4 - 辛基酚)，

4, 4' - 硫 - 雙 - (6 - 叔 - 丁基 - 3 - 甲基酚)，

4, 4' - 硫 - 雙 - (6 - 叔 - 丁基 - 2 - 甲基酚)。

1. 4. 烷叉 - 雙酚，例如：

2, 2' - 甲撐 - 雙 - (6 - 叔 - 丁基 - 4 - 甲基酚)，

2, 2' - 甲撐 - 雙 - (6 - 叔 - 丁基 - 4 - 乙基酚)，

2, 2' - 甲撐 - 雙 - (4 - 甲基 - 6 - (α - 甲基環己基) 酚)，

2, 2' - 甲撐 - 雙 - (4 - 甲基 - 6 - 環己基酚)，

2, 2' - 甲撐 - 雙 - (6 - 壬基 - 4 - 甲基酚)，

2, 2' - 甲撐 - 雙 - [6 - (α - 甲基苄基) - 4 - 壬基酚]，

五、發明說明 (19)

- 2, 2' - 甲撐 - 雙 - (6 - (α , α - 二甲基苄基) - 4 - 壬基酚) ,
- 2, 2' - 甲撐 - 雙 - (4, 6 - 二 - 叔 - 丁基酚) ,
- 2, 2' - 乙叉 - 雙 - (4, 6 - 二 - 叔 - 丁基酚) ,
- 2, 2' - 乙叉 - 雙 - (6 - 叔 - 丁基 - 4 - 異丁基酚)
- .
- 4, 4' - 甲撐 - 雙 - (2, 6 - 二 - 叔 - 丁基酚) ,
- 4, 4' - 甲撐 - 雙 - (6 - 叔 - 丁基 - 2 - 甲基酚) ,
- 1, 1 - 雙 - (5 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基 - 2 - 甲基苯基) - 丁烷 ,
- 2, 6 - 二 - (3 - 叔 - 丁基 - 5 - 甲基 - 2 - 羥基苄基) - 4 - 甲基酚 ,
- 1, 1, 3 - 三 - (5 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基 - 2 - 甲基苯基) 丁烷 ,
- 1, 1 - 雙 - (5 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基 - 2 - 甲基苯基) - 3 - 正 - 十二烷基巰基丁烷 ,
- 乙二醇雙 - [3, 3 - 雙 - (3' - 叔 - 丁基 - 4' - 羥基苯基) - 丁酯] ,
- 二 - (3 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) - 二環戊二烯 ,
- 二 - [2 - (3' - 叔 - 丁基 - 2' - 羥基 - 5' - 甲基 - 苄基) - 6 - 叔 - 丁基 - 4 - 甲基苯基] 對酞酸酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (8)

1. 5. 苯甲基磷酸酯，例如：

1, 3, 5 - 三 - (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯
甲基) - 2, 4, 6 - 三甲基苯，

二 - (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲基) 硫化物，

3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲醯 - 巰基 - 乙酸異
辛基酯，

雙 (4 - 叔 - 丁基 - 3 - 羥基 - 2, 6 - 二甲基苯甲醯)
二硫醇對酞酸酯，

1, 3, 5 - 三 - (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯
甲基) 異氰尿酸酯，

1, 3, 5 - 三 - (4 - 叔 - 丁基 - 3 - 羥基 - 2, 6 -
二甲基苯甲醯) 異氰尿酸酯，

3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲基 - 磷酸二 (十八
) 烷基酯，

3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲基 - 磷酸單乙基酯
，鈣鹽。

1. 6. 醯基氨基酚，例如：

4 - 羥基 - 月桂酸醯替苯胺，

4 - 羥基 - 硬脂酸醯替苯胺，

2, 4 - 雙 - 辛基巰基 - 6 - (3, 5 - 叔 - 丁基 - 4 -
羥基苯胺基) - s - 三嗪，

五、發明說明(9)

辛基 - N - (3 , 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 氨基甲酸酯。

1 . 7 . β - (3 , 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) - 丙酸和單氫或多氫醇的酯，例如：

甲醇

二乙二醇

十八烷醇

三乙二醇

1 , 6 - 己二醇

季戊四醇

新戊二醇

三 - 羥基乙基異氰酸酯

硫代二乙二醇

二 - 羥基乙基乙二酸二醯胺

1 . 8 . β - (5 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基 - 3 - 甲基苯基) - 丙酸和單氫或多氫醇的酯，例如：

甲醇

二乙二醇

十八烷醇

三乙二醇

1 , 6 - 己二醇

季戊四醇

新戊二醇

三 - 羥基乙基異氰酸酯

硫代二乙二醇

二 - 羥基乙基乙二酸二醯胺

1 . 9 . β - (3 , 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) - 丙酸的醯胺，例如，

N , N ' - 二 - (3 , 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯基丙醯基) - 六甲撐二胺，

五、發明說明 (ㄨ)

N, N' - 二 - (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯基
丙醯基) - 三甲撐二胺,

N, N' - 二 - (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯基
丙醯基) - 肼。

2. UV 吸收劑和光穩定劑

2. 1. 2 - (2' - 羥基苯基) - 苯並三唑, 例如:

5' - 甲基 -, 3', 5' - 二 - 叔 - 丁基 -, 5' - 叔
- 丁基 -, 5' - (1, 1, 3, 3 - 四甲基丁基) -,
5 - 氯 - 3', 5' - 二 - 叔 - 丁基 -, 5 - 氯 - 3' -
叔 - 丁基 - 5' - 甲基 -, 3' - 仲 - 丁基 - 5' - 叔 -
丁基 -, 4' - 辛氧基, 3', 5' - 二 - 叔 - 戊基 -,
3', 5' - 雙 - (α , α - 二甲基苄基), 3' - 叔 -
丁基 - 5' - (2 - (Ω - 羥基 - 八 - (乙撐氧基) 羧基
- 乙基) -, 3' - 十二烷基 - 5' - 甲基 - 和 3' - 叔
- 丁基 - 5' - (2 - 辛氧基羧基) 乙基 -, 及十二烷基
化 - 5' - 甲基衍生物。

2. 2. 2 - 羥基 - 苯並苯酮, 例如 4 - 羥基 -, 4 -
甲氧基 -, 4 - 辛氧基 -, 4 - 癸氧基 -, 4 - 十二烷基
基 -, 4 - 苄氧基, 4, 2', 4' - 三羥基 - 及 2' -
羥基 - 4, 4' - 二 - 甲氧基衍生物。

五、發明說明 (ㄨ)

2. 3. 選擇性經取代苯甲酸的酯，例如苯基水楊酸酯，4-叔-丁基苯基水楊酸酯，辛苯基水楊酸酯，二苯甲醯間苯二酚，雙-(4-叔-丁基苯甲醯)-間苯二酚，苯甲醯間苯二酚，3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲酸，2, 4-二-叔-丁基苯基酯和3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲酸十六烷基酯。

2. 4. 丙烯酸酯，例如 α -氰基- β ， β -二苯基丙烯酸乙基酯或異辛基酯， α -碳甲氧基-肉桂酸甲基酯， α -氰基- β -甲基-p-甲氧基-肉桂酸甲基酯或丁基酯， α -碳基甲氧基-p-甲氧基-肉桂酸甲基酯，N-(β -碳基甲氧基- β -氰乙烯基)-2-甲基-吡啶。

2. 5. 鎳化合物，例如2, 2'-硫代-雙-[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-酚]的鎳複合物，像1: 1或1: 2複合物，選擇性的含有其它鏈基，像正-丁基胺，三乙醇胺或N-環己基-二乙醇胺，二丁基二硫代氨基甲酸鎳，4-羥基-3, 5-二-叔-丁基苯基磷酸單烷基酯的鎳鹽，像甲基，乙基或丁基酯的鎳鹽，酮肟的鎳複合物，像2-羥基-4-甲基-苯基十一烷基酮肟的鎳複合物，1-苯基-4-月桂醯-5-羥基-吡啶的鎳複合物，其選擇性地含有其它鏈基。

五、發明說明 (\checkmark)

2. 6. 立體位阻胺，例如雙 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶基) 癸二酸酯，雙 - (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶基) 癸二酸酯，正 - 丁基 - 3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苄基丙二酸雙 - (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶基) 酯，1 - 羥基乙基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 羥基哌啶和丁二酸的凝縮產物，N, N' - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶基) - 六甲撐二胺和 4 - 叔 - 辛基胺基 - 2, 6 - 二氯 - s - 三嗪的凝縮產物，三 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶基) - 氮川 - 三乙酸酯，四 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 1, 2, 3, 4 - 丁烷四羧酯，1, 1' - (1, 2 - 乙烷二基) - 雙 - (3, 3, 5, 5 - 四甲基哌嗪酮)。

2. 7. 乙二酸二醯胺，例如，4, 4' - 二 - 辛氧基 - 草醯替苯胺，2, 2' - 二 - 辛氧基 - 5, 5' - 二 - 叔 - 丁基 - 草醯替苯胺，2, 2' - 二 - 十二烷氧基 - 5, 5' - 二 - 叔 - 丁基 - 草醯替苯胺，2 - 乙氧基 - 2' - 乙基 - 草醯替苯胺，N, N' - 雙 (3 - 二甲基胺基丙基) - 草醯替苯胺，2 - 乙氧基 - 5 - 叔 - 丁基 - 2' - 乙基草醯替苯胺及其和 2 - 乙氧基 - 2' - 乙基 - 5, 4' - 二 - 叔 - 丁基草醯替苯胺的混合物，及鄰位 - 及對位 - 甲氧基及鄰位 - 和對位 - 乙氧基 - 二取代的草醯替苯胺的混合物。

五、發明說明(六)

2, 8-羟基苯基-s-三嗪, 例如2, 6-雙-(2, 4-二甲基苯基)-4-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-s-三嗪;

2, 6-雙-(2, 4-二甲基苯基)-4-(2, 4-二羟基苯基)-s-三嗪;

2, 4-雙-(2, 4-二羟基苯基)-6-(4-氯化苯基)-s-三嗪; 2, 4-雙-[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(4-氯化苯基)-s-三嗪; 2, 4-雙[2-羟基-4-(2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基)]-6-(2, 4-二甲基苯基)-s-三嗪; 2, 4-雙[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(4-溴化苯基)-s-三嗪; 2, 4-雙[2-羟基-4-(2-乙醯氧基乙氧基)苯基]-6-(4-氯化苯基)-s-三嗪; 2, 4-雙(2, 4-二羟基苯基)-6-(2, 4-二甲基苯基)-s-三嗪。

3. 金屬去活性劑, 例如N, N'-二苯基乙二醯二胺, N-水楊基-N'-水楊醯基肼, N, N'-雙(水楊醯基)肼, N, N'-雙(3, 5-二-叔-丁基-4-羟基苯基-丙醯)肼, 3-水楊醯基氨基-1, 2, 4-三唑, 雙(苯亞甲基)乙二醯二醯肼。

五、發明說明 (24)

4. 亞磷酸鹽和磷酸鹽，例如三苯基亞磷酸鹽，二苯基烷基亞磷酸鹽，苯基二烷基亞磷酸鹽，三-(壬基苯基)亞磷酸鹽，三月桂基亞磷酸鹽，三-十八烷基亞磷酸鹽，二硬脂醯季戊四醇二亞磷酸鹽，三-(2,4-二-叔-丁基苯基)亞磷酸鹽，二異癸基季戊四醇二亞磷酸鹽，二-(2,4-二-叔-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸鹽，三硬脂基-山梨糖醇三亞磷酸鹽，四-(2,4-二-叔-丁基苯基)4,4'-二苯基撐二磷酸酯。

5. 破壞過氧化物的化合物，例如 β -硫代二丙酸的酯，例如月桂基，硬脂基，十四烷基或十三烷基酯，巰基-苯咪唑或2-巰基苯咪唑的鋅鹽，二丁基-二硫代氨基甲酸鋅，二十八烷基二硫化物，季戊四醇四-(β -十二烷基巰基)-丙酸鹽。

6. 羥基胺，例如，N,N-二苄基羥基胺，N,N-二乙基羥基胺，N,N-二辛基羥基胺，N,N-二月桂基羥基胺，N,N-二(十四)烷基羥基胺，N,N-二(十六烷基)羥基胺，N,N-二(十八烷基)羥基胺，N-十六烷基-N-十八烷基羥基胺，N-十七烷基-N-十八烷基羥基胺，由氫化牛脂胺的N,N-二烷基羥基胺。

五、發明說明 (5)

7. 硝酮，例如，N-苄基- α -苯基-硝酮，N-乙基- α -甲基-硝酮，N-辛基- α -庚基-硝酮，N-月桂基- α -十一烷基-硝酮，N-十四烷基- α -十三烷基-硝酮，N-十六烷基- α -十五烷基-硝酮，N-十八烷基- α -十七烷基-硝酮，N-十六烷基- α -十七烷基-硝酮，N-十八烷基- α -十五烷基-硝酮，N-十七烷基- α -十七烷基-硝酮，N-十八烷基- α -十六烷基-硝酮，衍生自氫化牛脂胺之N，N-二烷基經基胺的硝酮。

8. 聚醯胺穩定劑，例如，和碘化物及/或磷化合物結合之銅鹽，及二價錳的鹽類。

9. 鹼性共穩劑，例如，密胺，聚乙炔基吡咯烷酮，二氰二醯胺，三-烯丙基氰尿酸酯，尿素衍生物，胼衍生物，胺，聚醯胺，聚尿烷，較高脂肪酸的鹼金屬或鹼土金屬鹽類，例如，硬脂酸鈣，硬脂酸鋅，硬脂酸鎂，蓖麻酸鈉和十六碳酸鉀，焦兒茶酸錫或焦兒茶酸鋅。

10. 核酸劑，例如，4-叔-丁基苯甲基，己二酸，二苯基乙酸。

五、發明說明 (76)

1 1 . 填充和補強劑，例如，碳酸鈣，矽酸鹽，玻璃纖維，石綿，滑石，高敏土，雲母，硫酸鋇，金屬氧化物和氫氧化物，碳黑，石墨。

1 2 . 其他添加劑，例如，增塑劑，潤滑劑，乳化劑，色料，光學增亮劑，防火劑抗靜電劑和發泡劑 (blowing agents) 和硫代協乘劑，如二月桂基硫代二丙酸鹽或二月桂基硫代二丙酸鹽。

特別有利的酚抗氧化劑是選自下列的群基：正 - 十八烷基 3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基氫化肉桂酸酯，新戊烷四基四 (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基氫化肉桂酸酯)，二 - 正 - 十八烷基 - 3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苄基磷酸酯，1, 3, 5 - 三 (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苄基) 異氰尿酸酯，硫代二乙撐雙 (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基氫化肉桂酸酯)，1, 3, 5 - 三甲基 - 2, 4, 6 - 三 (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苄基) 苯，3, 6 - 二氧雜八甲撐雙 (3 - 甲基 - 5 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基氫化肉桂酸酯)，2, 6 - 二 - 叔 - 丁基 - p - 甲酚，2, 2' - 乙叉 - 雙 (4, 6 - 二 - 叔 - 丁基酚)，1, 3, 5 - 三 (2, 6 - 二甲基 - 4 - 叔 - 丁基 - 3 - 羥基苄基) 異氰尿酸酯，1, 1, 3 - 三 (2 - 甲基 - 4 - 羥基 - 5 - 叔 - 丁基 - 苯基) 丁烷

五、發明說明(2)

， 1, 3, 5 - 三 { 2 - (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基氫化鈉桂醯氧基) 乙基 } 異氰尿酸酯， 3, 5 - 二 - (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苄基) 均三甲酚， 六甲撐雙 (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基氫化肉桂酸酯)， 1 - (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯胺基) - 3, 5 - 二 (辛基硫) - s - 三嗪， N, N' - 六甲撐 - 雙 (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基氫化肉桂醯胺)， 雙 (乙基 3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苄基磷酸鈣)， 乙撐雙 [3, 3 - 二 (3 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丁酸酯， 辛基 3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苄基巰基乙酸酯， 雙 (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基氫化肉桂醯) - 醯肼， 及 N, N' - 雙 { 2 - (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基氫化肉桂醯氧基) - 乙基 } - 氧醯胺。

最佳的酚抗氧化劑是新戊烷四基四 (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基氫化肉桂酸酯)， 正 - 十八烷基 3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基氫化肉桂酸酯， 1, 3, 5 - 三甲基 - 2, 4, 6 - 三 (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苄基) 苯， 1, 3, 5 - 三 (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苄基) 異氰尿酸酯， 2, 6 - 二 - 叔 - 丁基 - p - 甲酚或 2, 2 - 乙叉 - 雙 (4, 6 - 二 - 叔 - 丁基酚)。

特別有利的位阻胺是選自下列的群基：

雙 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 癸二酸酯，

五、發明說明 (28)

雙 (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - 五甲基哌啶 - 4 - 基) 癸二酸酯，二 (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - 五甲基哌啶 - 4 - 基) (3 , 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苄基) 丁基丙二酸酯，4 - 苯甲醯 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶，4 - 硬脂基氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶，3 - 正 - 辛基 - 7 , 7 , 9 , 9 - 四甲基 - 1 , 3 , 8 - 三吡 - 螺 [4 . 5] 十一烷 - 2 , 4 - 二酮，三 (2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 氮川三乙酸酯，1 , 2 - 雙 (2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基 - 3 - 氧哌嗪 - 4 - 基) 乙烷，2 , 2 , 4 , 4 - 四甲基 - 7 - 氧 - 3 , 2 0 - 二吡 - 2 1 - 氧二螺 [5 . 1 . 1 1 . 2] 廿一烷，2 , 4 - 二氯 - 6 - 叔 - 辛基胺基 - s - 三嗪和 4 , 4 ' - 六甲撐雙 (胺基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶) 的縮合產物，1 - (2 - 羥基乙基) - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基 - 4 - 羥基哌啶和丁二酸的聚縮合產物，4 , 4 ' - 六甲撐雙 - (胺基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶) 和 1 , 2 - 二溴乙烷的聚縮合產物，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 - 嗎啉基 - s - 三嗪和 4 , 4 ' - 六甲撐雙 (胺基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶) 的聚縮合產物，N , N ' , N " , N " ' - 四 [(4 , 6 - 雙 (丁基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基 - 哌啶 - 4 - 基 / β , β , β

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(29)

， β - 四甲基 - 3, 9 - (2, 4, 8, 10 - 四氧雜螺 [5.5] 十一烷) 二乙基] 1, 2, 3, 4 - 丁烷四羧酸酯，混合 [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 - 四氧雜螺 [5.5] 十一烷) 二乙基] 1, 2, 3, 4 - 丁烷四羧酸酯，八甲撐雙 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基 - 羧酸酯)，4, 4' - 乙撐雙 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 3 - 酮)，N - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基 - 正 - 十一烷基丁二醯工胺，N - 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶 - 4 - 基 - 正 - 十一烷基丁二醯亞胺，N - 1 - 乙醯 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基 - 正 - 十二烷基丁二醯亞胺，1 - 乙醯 - 3 - 十二烷基 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 1, 3, 8 - 三吡螺 [4, 5] 癸烷 - 2, 4 - 二酮，二 (1 - 辛氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 癸二酸酯，二 (1 - 環己氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 丁二酸酯，1 - 辛氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 經基 - 哌啶，聚 { [6 - 叔 - 辛基胺基 - s - 三嗪 - 2, 4 - 二基] [2 - (1 - 環己氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 亞胺基 - 六甲撐 - [4 - (1 - 環己氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 亞胺基]，及 2, 4, 6 - 三 [N - (1 - 環己氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) - 正 - 丁基胺基]

五、發明說明(1°)

- s - 三嗪。

最佳的位阻胺化合物是雙(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯, 雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯, 二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苄基)丁基丙二酸酯, 1-(2-羥基乙基)-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羥基哌啶和丁二酸的聚縮合產物, 2, 4-二氯-6-叔-辛基-胺基-s-三嗪和4, 4'-六甲撐雙(胺基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)之聚縮合產物, N, N', N'', N'''-四[(4, 6-雙(丁基-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)胺基-s-三嗪-2-基)]-1, 10-二胺基-4, 7-二吡癸烷, 二-(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯, 二-(1-環己氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)丁二酸酯, 1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羥基哌啶, 聚-{[6-叔-辛胺基-s-三嗪-2, 4-二基][2-(1-環己氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)亞胺基六甲撐-[4-(1-環己氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)亞胺基]}, 或2, 4, 6-三[N-(1-環己氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-正-丁基胺基]-s-三嗪。

以下的實例的目的只是說明, 並不是要以任何方式限

五、發明說明(續)

制本發明的範圍。

實例 1 :

1 - 氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 苯甲醯氨基哌啶和苯乙烯的 1, 2 - 雙 - 加成物

10 克的 1 - 氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 苯甲醯氨基哌啶溶於 120 毫升的苯乙烯去氧化溶液在 100 °C 加熱 24 小時。然後在減壓移去未反應的苯乙烯，標題化合物由殘留物中以層析法分離出，且由己烷 / 乙酸乙酯中結晶純化，可得 5.3 克的加成產物，熔點：175 - 176 °C。

實例 2 :

1 - 氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 苯甲醯氨基哌啶和 4 - 氯化苯乙烯的 1, 2 - 雙 - 加成物

重覆實例 1 的步驟，但使用 1 當量的 4 - 氯化苯乙烯代替苯乙烯，層析純化後可得標題化合物，其為白色固體，熔點 76 - 78 °C。

實例 3 :

1 - 氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 羥基哌啶和苯乙烯的 1, 2 - 雙 - 加成物

依據實 1 的步驟，但使用 1 當量的 1 - 氨基 - 2, 2

五、發明說明(32)

， 6， 6 - 四甲基 - 4 - 羥基哌啶取代 1 - 氧基 - 2， 2， 6， 6 - 四甲基 - 4 - 苯甲醯氧基哌啶， 層析純化後可得標題化合物， 其為白色固體， 熔點 104 - 108 °C。

實例 4：

1 - 氧基 - 2， 2， 6， 6 - 四甲基哌啶和苯乙烯的 1， 2 - 雙 - 加成物

依據實 1 的步驟， 但使用 1 當量的 1 - 氧基 - 2， 2， 6， 6 - 四甲基哌啶取代 1 - 氧基 - 2， 2， 6， 6 - 四甲基 - 4 - 苯甲醯氧基哌啶， 層析純化後可得標題化合物， 其為無色油狀物。

實例 5：

1 - 氧基 - 2， 2， 6， 6 - 四甲基 - 4 - 氧哌啶和苯乙烯的 1， 2 - 雙 - 加成物

依據實 1 的步驟， 但使用 1 當量的 1 - 氧基 - 2， 2， 6， 6 - 四甲基 - 4 - 氧哌啶取代 1 - 氧基 - 2， 2， 6， 6 - 四甲基 - 4 - 苯甲醯氧基哌啶， 層析純化後可得標題化合物， 其為無色蠟狀固體。

實例 6：

2 - 氧基 - 1， 1， 3， 3 - 四甲基吡啶和苯乙烯的 1， 2 - 雙 - 加成物

五、發明說明(3)

依據實 1 的步驟，但使用 1 當量的 2 - 氨基 - 1, 1, 3, 3 - 四甲基異吡啶啉取代 1 - 氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 苯甲醯氨基哌啶，層析純化後可得標題化合物，其為白色固體，熔點 138 - 139 °C。

實例 7：

1 - 氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 苯甲醯氨基哌啶和丙烯酸丁酯的 1, 2 - 雙 - 加成物

30 克的 1 - 氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 苯甲醯氨基哌啶溶於 50 毫升的苯乙烯去氧化溶液在 130 °C 加熱 22 小時。然後在減壓移去未反應的丙烯酸丁酯，標題化合物由殘留物中以層析法分離出，可得 9.0 克的加成產物，其為無色油狀物。

實例 8：

1 - 氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 羥基哌啶和丙烯酸丁酯的 1, 2 - 雙 - 加成物

依據實 7 的步驟，但使用 1 當量的 1 - 氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 羥基哌啶取代 1 - 氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 苯甲醯氨基哌啶，層析純化後可得標題化合物，其為白色固體，熔點 115 - 117 °C。

實例 9 - 15：

五、發明說明 (卅)

商業化等級的苯乙烯經由以 1 N 氫氧化鈉水溶液洗滌，接著在減壓下蒸餾而從叔 - 丁基苯鄰二酚貯存穩定劑中分離出。

— 300 毫升三頸燒瓶，裝置有熱偶計，冷凝器，橡膠隔板及磁性攪拌棒，其中裝有不含任何起始劑（實例 9）之 100 克苯乙烯（如上所述純化），或在不同實驗裝有 200 毫克各種本發明在實例 10 - 15 的測試化合物。由連續五次抽真空及回充氮氣，接著以純氮沖洗苯乙烯溶液 15 分鐘而建立一不含氧的氣氛。將容器浸入一機械攪拌及熱控制的油浴中（120℃），週期性的移出少量部份以分析聚合物的成份。由折射指數，及在已知濃度苯乙烯中真實苯乙烯量的校正，可決定其中所形成苯乙烯的量。結果列於下表 1。

表 1

加熱後所形成聚合物的百分比

實例	實例化合物	30分鐘	60分鐘	90分鐘
9	沒有	3.7	8.4	-
10	1	0.0	0.5	2.8
11	2	0.0	0.8	3.8
12	3	0.0	0.2	1.6
13	4	0.0	0.0	1.0

五、發明說明 (35)

14	5	0.1	0.1	1.9
15	6	0.0	0.2	1.3

很明顯的實例 10 - 15 的加成化合物比實例 9 未經抑制苯乙烯的樣品提供了優良防止或遷移苯乙烯單體過早聚合化的抑制效果。

實例 16 :

1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 乙醯胺基哌啶和苯乙烯的 1, 2 - 雙 - 加成物

依據實例 1 的步驟，但使用 1 當量的 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 乙醯胺基哌啶取代 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 苯甲醯氧基哌啶，層析純化後可得標題化合物。

實例 17 :

A B S / 聚碳酸酯混合物的光穩定性

由在一迷你 Brabender 擠出器中化合混合的樹脂顆粒而製備 - 50 / 50 A B S (含有式 I 的位阻胺穩定劑) 及聚碳酸酯的混合物，然後製備射出成型的 125 mil (3.2 mm) 的 Izod 棒，在標準自動 Xenon Arc Ometer 內部曝曬，及以 Xenon Arc Weather Ometer 噴灑測試評估光

五、發明說明 (36)

穩定性。

此包含式 I 化合物穩定劑之 ABS / 聚碳酸酯混合物
和不含位阻胺化合物的控制聚合物比較起來顯示出提高的
光穩定性。

實例 18 :

聚丙烯纖維的穩定

當聚丙烯纖維具有式 I 的穩定劑化合物時和未經穩定
的聚丙烯纖維比較起來存在有優良的光及熱穩定性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

補充說明

實例 1:

mp 175-176°C, $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ 1.01(s,3H), 1.08 (s,3H), 1.18(s,3H), 1.26(s,3H), 1.30(s,3H), 1.39(s,3H), 1.51(s,3H), 1.56(s,3H), 1.57-2.05(複合,8H), 3.89 (dd, 1H), 4.39(dd, 1H), 4.85(t,1H), 5.25(複合,2H), 7.25-7.36(複合,5H), 7.43(t,4H), 7.55(t,2H), 8.01(d,4H)。分析: $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_6$ 的計算值: C, 73.14; H, 7.98; N, 4.26; 發現值: C, 73.1; H, 8.1; N, 4.1。

實例 2:

mp 76-78°C, $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ 1.01(s,3H), 1.07(s,3H), 1.18(s,3H), 1.26(s,3H), 1.28(s,3H), 1.37(s,3H), 1.47(s,3H), 1.56(s,3H), 1.57-2.06(複合, 8H), 3.87(dd, 1H), 4.36(dd, 1H), 4.82(t,1H), 5.25(複合,2H), 7.24-7.34(複合,4H), 7.44(t,4H), 7.56(t,2H), 8.01(d, 4H)。

實例 3:

mp 104-108°C, FAB/MS $[\text{MH}]^+$ 449

實例 4:

FAB/MS $[\text{MH}]^+$ 417

實例 5:

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 0.50(s,3H), 0.87 (s,3H), 0.94(s,3H), 1.00(s,3H), 1.10(s,3H), 1.19(s,3H), 1.21(s,3H), 1.36(s,3H), 1.88-2.38(複合,8H), 3.94(dd,1H), 4.44(dd,1H), 4.91(t,1H), 7.05-7.24(複合,5H)。

實例 6:

mp 138-139°C, $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ 0.82(s,3H), 1.25(s,3H), 1.40(s,9H), 1.50(s,3H), 1.58(s,3H), 1.70(s,3H), 4.09(dd,1H), 4.52(dd,1H), 5.01(t,1H), 6.95-7.50(複合,13H)。

實例 7:

FAB/MS $[\text{MH}]^+$ m/z 681

實例 8:

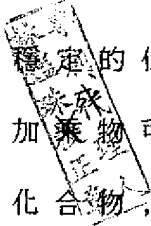
mp 110-111°C, $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ 0.95(t,3H), 1.06-1.30(多重 s, 24H), 1.38-1.50(複合,6H), 1.66(m,2H), 1.80(複合,4H), 3.95(複合,3H), 4.08-4.18(複合,3H), 4.43(br t, 1H)。分析: $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6$ 的計算值: C, 63.53; H, 10.24; N, 5.93。發現值: C, 63.5; H, 11.2; N, 5.8。

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

穩定的硝氧化物和經取代乙烯之 1, 2 - 雙 - 加 成 物 及 穩 定 的 組 成 物



穩定的位阻硝氧化物化合物和經取代乙烯的 1, 2 - 雙 - 加 成 物 可 由 反 應 二 當 量 的 硝 氧 基 化 合 物 和 一 含 乙 飽 和 化 合 物, 像 苯 乙 烯 或 丙 烯 酸 酯 製 備 而 得。 這 些 加 對 於 防 止 含 乙 烯 未 飽 和 單 體 蒸 餾、 加 工 或 貯 存 時 的 過 合 化 是 非 常 有 效 的 抑 制 劑。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱:)

1,2-BIS-ADDUCTS OF STABLE NITROXIDES WITH SUBSTITUTED ETHYLENES AND STABILIZED COMPOSITIONS

1,2-Bis-adducts of stable hindered nitroxide compounds with substituted ethylenes are prepared by reacting two equivalents of nitroxyl compound with an ethylenically unsaturated compound such as styrene or an acrylate ester. These adducts are very effective inhibitors to prevent the premature polymerization of ethylenically unsaturated monomers when such monomers are distilled, processed or stored.

訂

線

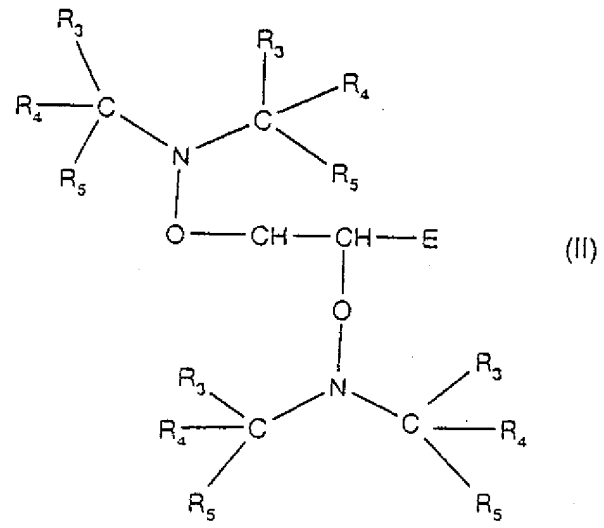
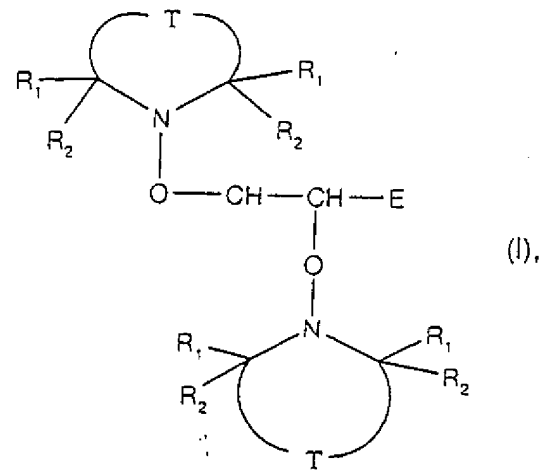
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

公告
六、申請專利範圍

A8
B8
C8
D8

修正
補充 89.4.96

1. 一種式 I 或 II 化合物：



其中 R₁ 和 R₂ 互不相關的分別為 1 至 4 個碳原子之烷基
，或 R₁ 和 R₂ 一起為五甲撐；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

E 是 6 至 10 個碳原子之芳基，或該芳基經由含有 1 至 4 個碳原子之烷基或由鹵素所取代的，或 E 是 $-COOH$ 或 $-COOR_6$ ，其中 R_6 是 1 至 18 個碳原子之烷基或 2 至 8 個碳原子之羥基烷基，或 E 是 $-CN$ ；

R_3 ， R_4 和 R_5 互不相關的分別為 1 至 4 個碳原子之烷基，及 T 是需要完成 5-，6- 或 7- 元環的群基，或是 1, 1, 3, 3-四甲基異吡啶群基，該 T 群基也可是經由羥基，氧基，乙醯胺基， $-OR_8$ （其中 R_8 是 1 至 18 個碳原子之烷基）， $-OCOR_9$ （其中 R_9 是 1 至 17 個碳原子之烷基，或苯基所取代的，

但其條件為式 I 化合物不是 1-苯基-1, 2-雙(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-基-氧基)乙烷或 1-苯基-1, 2-雙(1, 1, 3, 3-四甲基-異吡啶-2-基氧基)乙烷。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R_1 和 R_2 分別是甲基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 E 是 $-COOH$ ， $-CN$ 或 $-COOR_6$ ，其中 R_6 是 1 至 4 個碳原子之烷基。

4. 如申請專利範圍第 3 項之化合物，其中 R_6 是 T

六、申請專利範圍

基。

5. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中 R_3 ， R_4 和 R_5 分別是甲基。

6. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中 T 是一需要來完成 5-，6- 或 7- 元環的群基，或是 1, 1, 3, 3- 四甲基異吡啶基，其中該 T 群基是未經取代的或經由羥基，氨基，乙醯胺基或由 $-O-CO-R_9$ 取代的，其中 R_9 是 1 至 11 個碳原子之烷基。

7. 如申請專利範圍第1項之化合物，其是：

(a) 1- 氧基 - 2, 2, 6, 6- 四甲基 - 4- 苯甲醯氧基哌啶和苯乙烯的 1, 2- 雙 - 加成物；

(b) 1- 氧基 - 2, 2, 6, 6- 四甲基 - 4- 苯甲醯氧基哌啶和 4- 氯化苯乙烯的 1, 2- 雙 - 加成物；

(c) 1- 氧基 - 2, 2, 6, 6- 四甲基 - 4- 羥基哌啶和苯乙烯的 1, 2- 雙 - 加成物；

(d) 1- 氧基 - 2, 2, 6, 6- 四甲基 - 4- 氧基哌啶和苯乙烯的 1, 2- 雙 - 加成物；

(e) 1- 氧基 - 2, 2, 6, 6- 四甲基 - 4- 苯甲醯氧基哌啶和丁基丙烯酸酯的 1, 2- 雙 - 加成物；

(f) 1- 氧基 - 2, 2, 6, 6- 四甲基 - 4- 羥基哌

六、申請專利範圍

啖和丁基丙酯的 1, 2 - 雙 - 加成物；及

(g) 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 乙醯胺基哌啶和苯乙烯的 1, 2 - 雙 - 加成物。

8. 一種經穩定抵抗過早聚合化的組成物，包括：

(a) 一乙烯化未飽和單體，其是選自乙烯芳香系碳氫化合物；二烯；鹵化乙烯單體；未飽和酸；未飽和酯；未飽和腈；未飽和醚；各種乙烯吡啶，二乙基乙烯膦酸酯及苯乙烯磺酸鈉的乙烯單體；及

(b) 一有效穩定量如申請專利範圍第 1 項之式 I 或 I I 化合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中該單體是 α - 甲基苯乙烯，二乙烯苯，丁二烯，異戊二烯，乙烯氯化物，氯化戊二烯，乙烯叉氯化物，乙烯叉氟化物，乙烯氟化物，丙烯酸，甲丙烯酸，丁烯酸，丁基丙烯酸酯，甲基甲丙烯酸酯，乙基丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，丙烯腈，甲基丙烯腈或甲基乙烯醚。

10. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中該單體是丙烯酸，甲丙烯酸，丁基丙烯酸酯，乙基丙烯酸酯或丙烯腈。

六、申請專利範圍

1 1 . 如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中該有效量的成份 (b) 是 1 至 1 0 0 0 0 p p m 重量 (依據成份 (a) 的重量計算) 。

1 2 . 一種經穩定的組成物，包括：

(a) 是一聚合物共聚物，或其中一聚合物或聚合物成份為乙烯化未飽和的聚合物混合物，及

(b) 一有效量之如申請專利範圍第 1 項之式 I 或 I I 化合物。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 2 項之組成物，其中成份 (a) 是聚合物。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 3 項之組成物，其中該聚合物是聚烯烴。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 4 項之組成物，其中該聚烯烴是聚丙烯或聚乙烯。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 2 項之組成物，其中成份 (a) 的聚合物是一選自下列組成之聚合物：A B S ， H I P S ， 乳 化 S B R ， P P / E P D M ， P P / N B R ， P P / N R ， A B S / P C ， A B S / 尼 龍 ， A B S /

六、申請專利範圍

PVC / ABS / 聚酯，ABS / SMA，ABS / 聚醚，ASA / PC，乙縮醛 / 彈性體，聚酯 / 彈性體，尼龍 / 彈性體，PPO / NR，EPDM / NBR 及 EPDM / 烯烴。

17. 如申請專利範圍第1項之式I及II化合物，其是用作一有效的抑制劑，以防止含乙烯未飽和單體的過早聚合化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

頁

補充說明

實例 1:

mp 175-176°C, $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ 1.01(s,3H), 1.08 (s,3H), 1.18(s,3H), 1.26(s,3H), 1.30(s,3H), 1.39(s,3H), 1.51(s,3H), 1.56(s,3H), 1.57-2.05(複合,8H), 3.89 (dd, 1H), 4.39(dd, 1H), 4.85(t,1H), 5.25(複合,2H), 7.25-7.36(複合,5H), 7.43(t,4H), 7.55(t,2H), 8.01(d,4H)。分析: $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_6$ 的計算值: C, 73.14; H, 7.98; N, 4.26; 發現值: C, 73.1; H, 8.1; N, 4.1。

實例 2:

mp 76-78°C, $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ 1.01(s,3H), 1.07(s,3H), 1.18(s,3H), 1.26(s,3H), 1.28(s,3H), 1.37(s,3H), 1.47(s,3H), 1.56(s,3H), 1.57-2.06(複合, 8H), 3.87(dd, 1H), 4.36(dd, 1H), 4.82(t,1H), 5.25(複合,2H), 7.24-7.34(複合,4H), 7.44(t,4H), 7.56(t,2H), 8.01(d, 4H)。

實例 3:

mp 104-108°C, FAB/MS $[\text{MH}]^+$ 449

實例 4:

FAB/MS $[\text{MH}]^+$ 417

實例 5:

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 0.50(s,3H), 0.87 (s,3H), 0.94(s,3H), 1.00(s,3H), 1.10(s,3H), 1.19(s,3H), 1.21(s,3H), 1.36(s,3H), 1.88-2.38(複合,8H), 3.94(dd,1H), 4.44(dd,1H), 4.91(t,1H), 7.05-7.24(複合,5H)。

實例 6:

mp 138-139°C, $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ 0.82(s,3H), 1.25(s,3H), 1.40(s,9H), 1.50(s,3H), 1.58(s,3H), 1.70(s,3H), 4.09(dd,1H), 4.52(dd,1H), 5.01(t,1H), 6.95-7.50(複合,13H)。

實例 7:

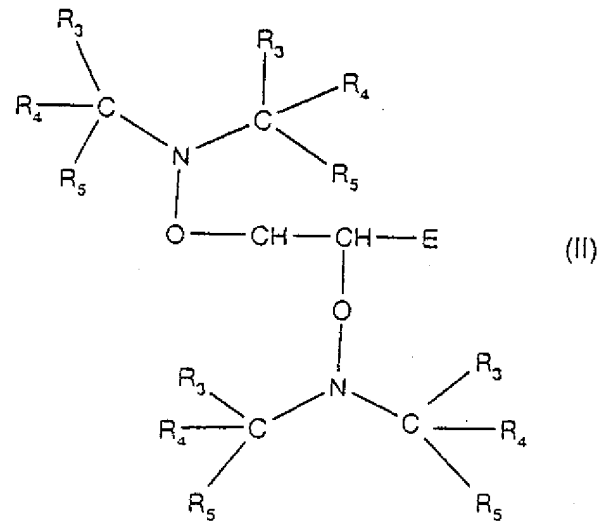
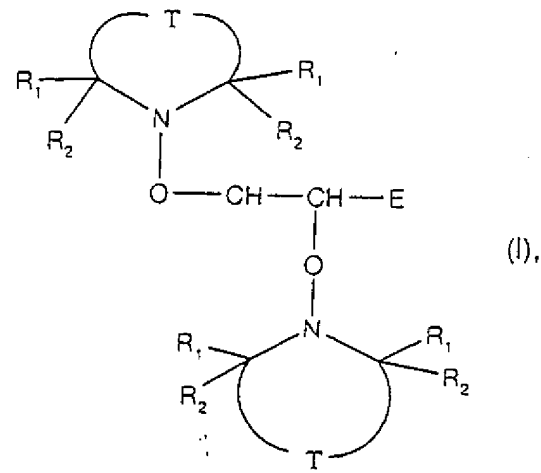
FAB/MS $[\text{MH}]^+$ m/z 681

實例 8:

mp 110-111°C, $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ 0.95(t,3H), 1.06-1.30(多重 s, 24H), 1.38-1.50(複合,6H), 1.66(m,2H), 1.80(複合,4H), 3.95(複合,3H), 4.08-4.18(複合,3H), 4.43(br t, 1H)。分析: $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6$ 的計算值: C, 63.53; H, 10.24; N, 5.93。發現值: C, 63.5; H, 11.2; N, 5.8。

公告
六、申請專利範圍

1. 一種式 I 或 II 化合物：



其中 R₁ 和 R₂ 互不相關的分別為 1 至 4 個碳原子之烷基
，或 R₁ 和 R₂ 一起為五甲撐；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製