

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D401/14

C08K 5/3492

C09K 15/30



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98805408.6

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1214028C

[22] 申请日 1998.5.25 [21] 申请号 98805408.6

[30] 优先权

[32] 1997.5.27 [33] EP [31] 97810327.3

[86] 国际申请 PCT/EP1998/003061 1998.5.25

[87] 国际公布 WO1998/054173 英 1998.12.3

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.24

[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·加尔波 D·拉扎里

F·圭扎尔迪

审查员 杨 轶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

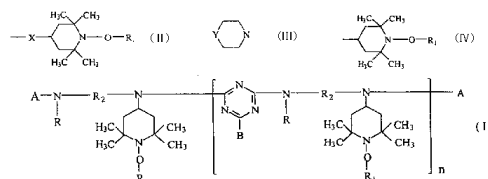
代理人 邵 红 王其灏

权利要求书 11 页 说明书 54 页 附图 2 页

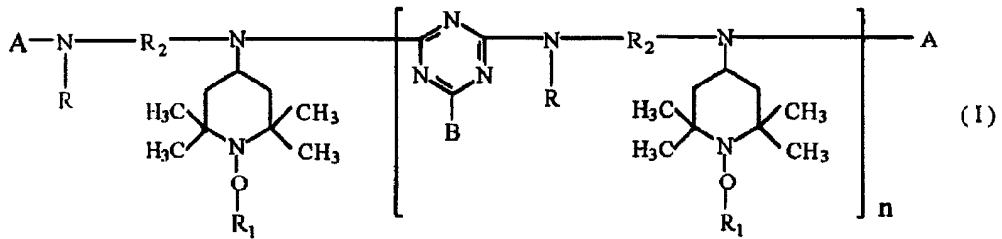
[54] 发明名称 可用作有机材料的稳定剂的含有 1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基基团的嵌段低聚物

[57] 摘要

通式(I)的化合物,其中 n 是 2-14 中的数; R₁ 例如是 C₁-C₁₈ 烷基或 C₅-C₁₂ 环烷基; R₂ 例如是 C₂-C₁₂ 亚烷基, A 例如是乙酰基, (C₁-C₄ 烷氧基) 羰基, (C₁-C₄ 烷基) 氨基羰基或 C₁-C₄ 烷基; B 是 -OR₃, -N(R₄)(R₅) 或通式(II)的基团; R₃, R₄ 和 R₅, 可以相同或不同, 例如是氢或 C₁-C₁₈ 烷基, 或 -N(R₄)(R₅) 另外是具有通式(III)的基团, 其中 Y 是 -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂- 或 >N-CH₃; X 是 -O- 或 >N-R₆; R₆ 例如是氢或 C₁-C₁₈ 烷基; 和 R 优选是通式(IV)的基团; 前提条件是在通式(I)的各重复单元中, 基团 B, R, R₁ 和 R₂ 中每一个具有相同或不同的定义。 所指定的化合物可用作有机材料、尤其合成聚合物的光稳定剂, 热稳定剂和氧化稳定剂。



1、 具有以下通式(I)的化合物:



5

其中 n 是 2-14 中的数;

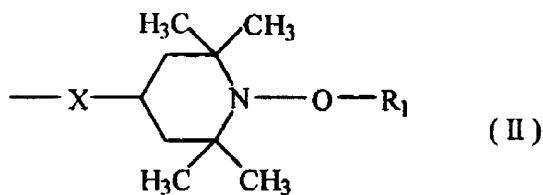
R₁ 是氢, C₁-C₁₈ 烷基, C₅-C₁₈ 链烯基, C₅-C₁₈ 炔基, 未取代或被 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基, 未取代或被 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环链烯基; 具有 6-10 个碳原子的双环或三环烷基或未取代或在苯基上被 C₁-C₄ 烷基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基; 或-O-R₁ 是氧基;

R₂ 相互独立地是 C₂-C₁₂ 亚烷基, C₄-C₁₂ 亚链烯基, C₅-C₇ 亚环烷基, C₅-C₇ 亚环烷基二(C₁-C₄ 亚烷基), C₁-C₄ 亚烷基二(C₅-C₇ 亚环烷基)或亚苯基二(C₁-C₄ 亚烷基);

基团 A 相互独立地是 C₁-C₈ 酰基, (C₁-C₈ 烷氧基)羰基, (C₅-C₁₂ 环烷氧基)羰基, (C₁-C₈ 烷基)氨基羰基, (C₅-C₁₂ 环烷基)氨基羰基, (C₇-C₉ 苯基烷基)氨基羰基, C₁-C₈ 烷基, 未取代的或被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基; C₃-C₆ 链烯基, 未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基; 或-CH₂CN;

B 是-N(R₄)(R₅)或以下通式(II)的基团,

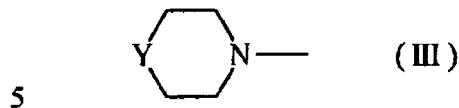
20



R₄ 和 R₅ 可以相同或不同, 是氢, C₁-C₁₈ 烷基, C₅-C₁₂ 环烷基, 该环烷基是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代; C₃-C₁₈ 链烯基, 苯基, 它是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 烷氧基取代; C₇-C₉

25

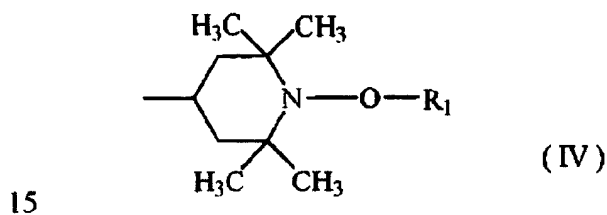
苯基烷基, 它是未取代的或在苯环上被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代; 四氢糠基或 C₂-C₄ 烷基, 它在 2, 3 或 4 位上被 -OH, C₁-C₈ 烷氧基, 二(C₁-C₄ 烷基)氨基或以下通式(III)的基团所取代,



其中 Y 是 -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂- 或 >N-CH₃,
或 -N(R₄)(R₅) 另外是通式(III)的基团;

X 是 -O- 或 >N-R₆;

- 10 R₆ 是氢, C₁-C₁₈ 烷基, C₃-C₁₈ 链烯基, C₅-C₁₂ 环烷基, 该环烷基是未取代或被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代; 或 C₇-C₉ 苯基烷基, 它是未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代;
基团 R 相互独立地是通式(IV)的基团:



其前提是在通式(I)的各重复单元中, 基团 B, R, R₁ 和 R₂ 中每一个具有相同的或不同的意义。

- 20 2、根据权利要求 1 的通式(I)的化合物, 其中
R₁ 是氢, C₁-C₈ 烷基, 未取代或被甲基取代的 C₅-C₈ 环烷基, 环己烯基, α-甲基苄基或 1,2,3,4-四氢萘次甲基。
- 3、根据权利要求 1 的通式(I)的化合物, 其中 R₁ 是甲基, 辛基或环己基。
- 25 4、根据权利要求 1 的通式(I)的化合物, 其中 A 是乙酰基, (C₁-C₄ 烷氧基)羰基, (C₁-C₄ 烷基)氨基羰基或 C₁-C₄ 烷基。
- 5、根据权利要求 1 的通式(I)的化合物, 其中 R₂ 是 C₂-C₁₂ 亚烷基, C₅-C₇ 亚环烷基, C₅-C₇ 亚环烷基二(C₁-C₄ 亚烷基), C₁-C₄ 亚烷基二(C₅-C₇

亚环烷基)或亚苯基二(C₁-C₄亚烷基);

A 是 C₁-C₈ 酰基, (C₁-C₈ 烷氧基)羰基, (C₅-C₇ 环烷氧基)羰基, (C₁-C₄ 烷基)氨基羰基, (C₅-C₇ 环烷基)氨基羰基, 苄基氨基羰基, C₁-C₆ 烷基, C₅-C₇ 环烷基, 烯丙基或苄基;

- 5 R₄ 和 R₅ 可以相同或不同, 是氢, C₁-C₁₂ 烷基, 未取代或被 1,2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₇ 环烷基; C₃-C₁₂ 链烯基, 未取代的或被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代的苯基; 未取代的或在苯基上被 C₁-C₄ 烷基取代的苄基; 四氢糠基或 C₂-C₃ 烷基, 它在 2 或 3 位上被 -OH, C₁-C₄ 烷氧基, 二(C₁-C₄ 烷基)氨基或通式(III)的基团取代;

10 或

-N(R₄)(R₅)另外是通式(III)的基团; 和

R₆ 是氢, C₁-C₁₂ 烷基, 未取代的或被 1,2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₇ 环烷基; 或未取代的或在苯基上被 1,2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代的苄基。

- 15 6、根据权利要求 1 的通式(I)的化合物, 其中

R₂ 是 C₂-C₈ 亚烷基;

A 是 C₁-C₈ 酰基, (C₁-C₈ 烷氧基)羰基, 环己烷氧基羰基, (C₁-C₄ 烷基)氨基羰基, 环己基氨基羰基, 苄基氨基羰基, C₁-C₄ 烷基, 环己基, 烯丙基或苄基;

- 20 R₄ 或 R₅ 可以相同或不同, 是氢, C₁-C₈ 烷基, 未取代的或被甲基取代的环己基; C₃-C₈ 链烯基, 未取代的或被甲基取代的苯基; 苄基, 四氢糠基或 C₂-C₃ 烷基, 它在 2 或 3 位上被 -OH, C₁-C₄ 烷氧基, 二甲基氨基, 二乙基氨基或 4-吗啉基取代; 或-N(R₄)(R₅)另外是 4-吗啉基; 和

R₆ 是氢, C₁-C₈ 烷基, 未取代的或被甲基取代的环己基; 或苄基。

- 25 7、根据权利要求 1 的通式(I)的化合物, 其中:

n 是 2-6 中的数;

基团 R 是通式(IV)的基团;

R₂ 是 C₂-C₆ 亚烷基;

- 30 A 是 C₁-C₈ 酰基, (C₁-C₈ 烷氧基)羰基, (C₁-C₄ 烷基)氨基羰基, C₁-C₄ 烷基或烯丙基;

B 是-N(R₄)(R₅)或通式(II)的基团;

R₄ 和 R₅ 可以相同或不同, 是氢, C₁-C₈ 烷基, 2-羟基乙基或 2-甲氧

基乙基或-N(R₄)(R₅)另外是4-吗啉基;

X是>NR₆; 和

R₆是C₁-C₄烷基.

8、根据权利要求1的通式(I)的化合物, 其中:

5 n是2-6中的数;

R是通式(IV)的基团;

R₁是甲基, 辛基或环己基;

R₂是C₂-C₆亚烷基;

10 A是C₁-C₈酰基, (C₁-C₈烷氧基)羰基, (C₁-C₄烷基)氨基羰基或C₁-C₄烷基;

B是-N(R₄)(R₅)或通式(II)的基团;

R₄和R₅可以相同或不同, 是C₁-C₈烷基, 或-N(R₄)(R₅)另外是4-吗啉基;

X是>NR₆; 和

15 R₆是C₁-C₄烷基.

9、根据权利要求1的通式(I)的化合物, 其中:

n是2-6中的数;

R是通式(IV)的基团;

R₁是甲基, 辛基或环己基;

20 R₂是C₂-C₆亚烷基;

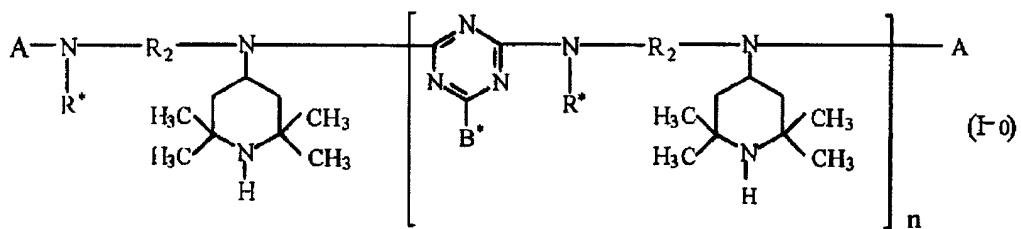
A是C₁-C₈酰基或(C₁-C₄烷基)氨基羰基;

B是通式(II)的基团;

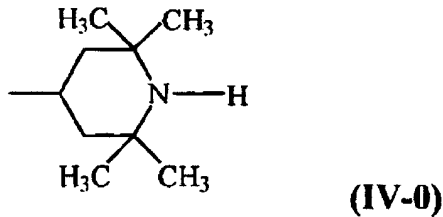
X是>NR₆; 和

R₆是C₁-C₄烷基.

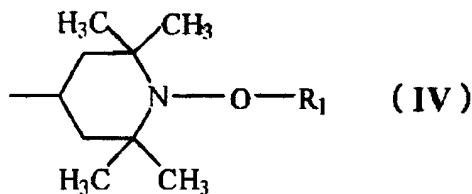
25 10、一种方法, 其用于通过将对应于通式(I-0)



的嵌段低聚物中存在的通式 (IV-0)



的基团转变成通式(IV)的基团:



5

其中 R_1 是 C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{18} 链烯基, C_5-C_{18} 炔基, 未取代或被 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基, 未取代或被 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环链烯基; 具有 6-10 个碳原子的双环或三环烷基或未取代或在苯基上被 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基; 或 $-O-R_1$ 是氧基;

10 该方法包括对应于通式(I-0)的嵌段低聚物与氢过氧化物在烃溶剂中在过氧化物分解催化剂存在下的反应;

n 是 2 - 14 中的数;

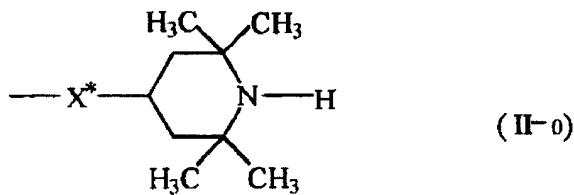
各 R_2 独立地是 C_2-C_{12} 亚烷基, C_4-C_{12} 亚链烯基, C_5-C_7 亚环烷基, C_5-C_7 亚环烷基二(C_1-C_4 亚烷基), C_1-C_4 亚烷基二(C_5-C_7 亚环烷基)或亚苯基二(C_1-C_4 亚烷基)

15

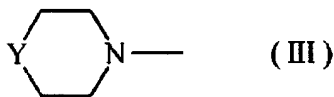
基团 A 相互独立地是 C_1-C_8 酰基, (C_1-C_8 烷氧基)羰基, (C_5-C_{12} 环烷氧基)羰基, (C_1-C_8 烷基)氨基羰基, (C_5-C_{12} 环烷基)氨基羰基, (C_7-C_9 苯基烷基)氨基羰基, C_1-C_8 烷基, 未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基; C_3-C_6 链烯基, 未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基; 或 $-CH_2CN$;

20

B^+ 是 $-N(R_4)(R_5)$ 或以下通式(II-0)的基团,



R_4 和 R_5 可以相同或不同, 是 C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, 该环烷基是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; C_3-C_{18} 链烯基, 苯基, 它是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代; C_7-C_9 苯基烷基, 它是未取代的或在苯环上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 四氢糠基或 C_2-C_4 烷基, 它在 2, 3 或 4 位上被 $-OH$, C_1-C_8 烷氧基, 二(C_1-C_4 烷基)氨基或以下通式(III)的基团所取代,



10

其中 Y 是 $-O-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ 或 $>N-CH_3$,

$-N(R_4)(R_5)$ 另外是通式(III)的基团;

X^* 是 $-O-$ 或 $>N-R_6^*$;

R_6^* 是 C_1-C_{18} 烷基, C_3-C_{18} 链烯基, C_5-C_{12} 环烷基, 该环烷基是未取代或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 或 C_7-C_9 苯基烷基, 它是未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 和

各 R^* 独立地是通式(IV-0)的基团, 其前提是在通式(I-0)的各重复单元中, 基团 B^* 和 R_2 中每一个具有相同的或不同的定义。

11、根据权利要求 10 的方法, 其中:

R_2 是 C_2-C_{12} 亚烷基, C_5-C_7 亚环烷基, C_5-C_7 亚环烷基二(C_1-C_4 亚烷基), C_1-C_4 亚烷基二(C_5-C_7 亚环烷基)或亚苯基二(C_1-C_4 亚烷基);

R_4 和 R_5 可以相同或不同, 是 C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, 该环烷基是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 苯基, 它是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代, 未被取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基; 和

$-N(R_4)(R_5)$ 另外是通式(III)的基团;

R_6^* 是 C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, 该环烷基是未取代或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 或 C_7-C_9 苯基烷基, 它是未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代。

12、根据权利要求 10 的方法, 其中对应于通式(I-0)的嵌段低聚物具有多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 1-1.7。

13、根据权利要求 10 的方法, 其中

R_1 是 C_5-C_{18} 烷基, C_5-C_{18} 链烯基, C_5-C_{18} 炔基, 未取代或被 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基; 未取代或被 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环链烯基; 具有 6-10 个碳原子的双环或三环烷基或未取代或在苯基上被 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基; 和

10 烃溶剂, 取决于 R_1 , 是 C_5-C_{18} 链烷烃, C_5-C_{18} 链烯烃, C_5-C_{18} 炔烃, 未取代或被 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷烃; 未取代或被 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烯烃; 具有 6-10 个碳原子的双环或三环烃类或未取代或在苯基上被 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷烃。

15 14、根据权利要求 10 的方法, 其中:

基团-O- R_1 是氧基和

烃溶剂是惰性有机溶剂。

15、根据权利要求 10 的方法, 其中

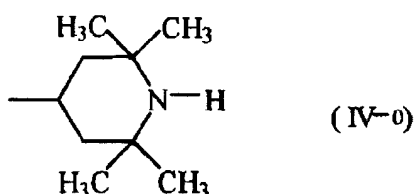
20 过氧化物分解催化剂是金属羰基化物, 金属氧化物, 金属乙酰基丙酮酸盐或金属醇盐, 其中金属选自元素周期表的 IVb, Vb, VIb, VIIb 和 VIII 族。

16、根据权利要求 10 的方法, 其中

氢过氧化物是叔丁基过氧化氢和

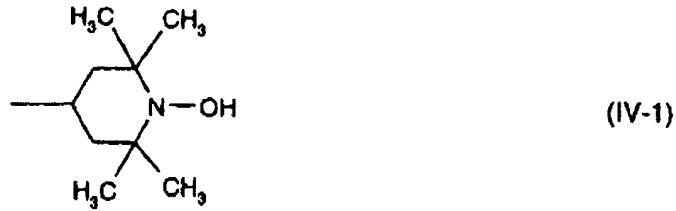
过氧化物分解催化剂是三氧化钼。

25 17、根据权利要求 10 的方法, 其中对于每摩尔在通式(I-0)的嵌段低聚物中存在的通式(IV-0)的基团,



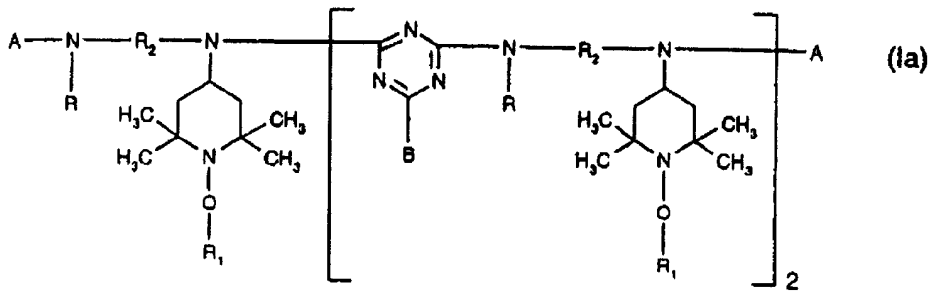
使用 2 - 8 摩尔的氢过氧化物, 0.001 - 0.1 摩尔的过氧化物分解催化剂和 5 - 30 摩尔的烃溶剂。

18、根据权利要求 10 的方法, 其中通式(IV)中的-OR₁为氧基; 所述方法包括对该氧基进行氢化得到具有通式(IV-1)的基团的嵌段低聚物而获得的:

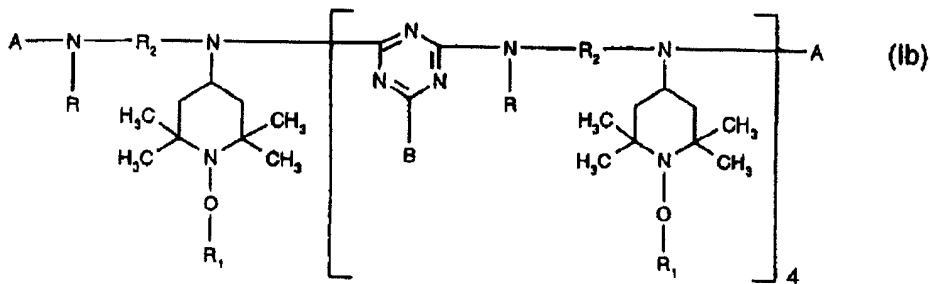


19、一种混合物, 它含有:

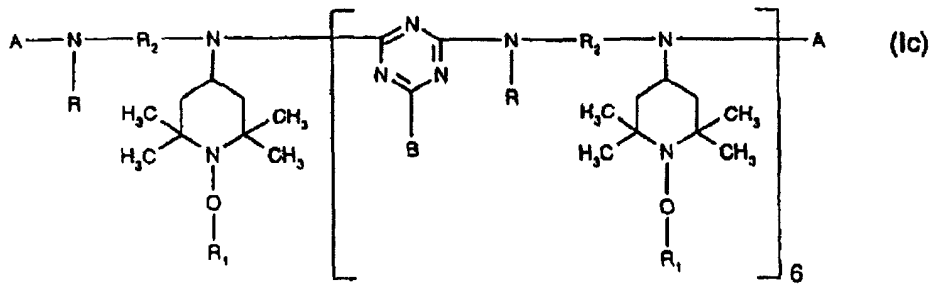
10 a) 通式(Ia)的化合物



b) 通式(Ib)的化合物, 和



15 c) 通式(Ic)的化合物



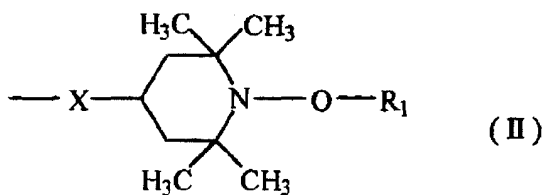
其中通式(Ia)、(Ib)和(Ic)的化合物仅仅在重复单元的数目上不同,通式(Ia)与(Ib)与(Ic)的化合物的摩尔比是2:2:1.5至2:0.5:0.05,和

5 R_1 是氢, C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{18} 链烯基, C_5-C_{18} 炔基, 未取代或被 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基, 未取代或被 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环链烯基; 具有 6-10 个碳原子的双环或三环烷基或未取代或在苯基上被 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基; 或 $-O-R_1$ 是氧基;

10 R_2 是 C_2-C_{12} 亚烷基, C_4-C_{12} 亚链烯基, C_5-C_7 亚环烷基, C_5-C_7 亚环烷基二(C_1-C_4 亚烷基), C_1-C_4 亚烷基二(C_5-C_7 亚环烷基)或亚苯基二(C_1-C_4 亚烷基)

15 A 是 C_1-C_8 酰基, (C_1-C_8 烷氧基)羰基, (C_5-C_{12} 环烷氧基)羰基, (C_1-C_8 烷基)氨基羰基, (C_5-C_{12} 环烷基)氨基羰基, (C_7-C_9 苯基烷基)氨基羰基, C_1-C_8 烷基, 未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基; C_3-C_6 链烯基, 未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基; 或 $-CH_2CN$;

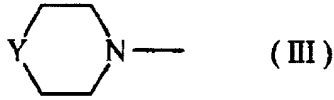
B 是 $-N(R_4)(R_5)$ 或以下通式(II)的基团,



20

R_4 和 R_5 可以相同或不同, 是 C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, 该环烷基是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; C_3-C_{18} 链烯基, 苯基, 它是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代; C_7-C_9 苯基烷基, 它是未取代的或在苯环上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 四

氢糠基或 C₂-C₄ 烷基, 它在 2, 3 或 4 位上被 -OH, C₁-C₈ 烷氧基, 二(C₁-C₄ 烷基)氨基或以下通式(III)的基团所取代,



5

其中 Y 是 -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂- 或 >N-CH₃;

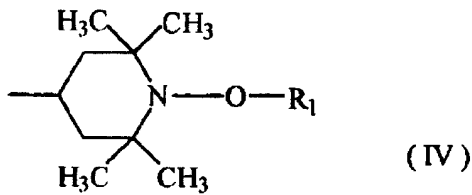
且 -N(R₄)(R₅) 另外是通式(III)的基团;

X 是 -O- 或 >N-R₆;

10 R₆ 是 C₁-C₁₈ 烷基, C₃-C₁₈ 链烯基, C₅-C₁₂ 环烷基, 该环烷基是未取代或被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代; 或 C₇-C₉ 苯基烷基, 它是未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代;

和

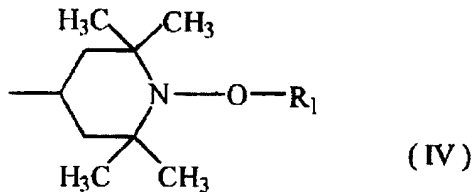
R 是通式(IV)的基团:



15

20、根据权利要求 19 的混合物, 其中:

R 是通式(IV)的基团;



20

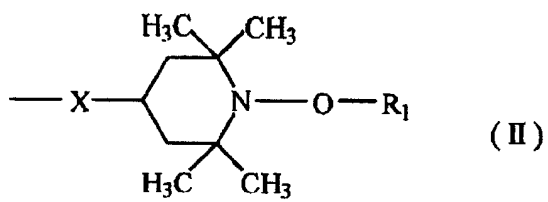
R₁ 是辛基或环己基;

R₂ 是 C₂-C₆ 亚烷基;

A 是 C₁-C₈ 酰基或(C₁-C₄ 烷基)氨基羰基;

B 是通式(II)的基团;

25



X 是 $>NR_6$; 和

R_6 是 C_1-C_4 烷基。

- 5 21、一种组合物，该组合物含有易遭受光、热或氧化诱导的降解作用的有机材料和权利要求 1 的化合物。
- 22、根据权利要求 21 的组合物，其中有机材料是合成聚合物。
- 23、根据权利要求 21 的组合物，其中有机材料是聚乙烯或聚丙烯。
- 24、稳定有机材料使之抵抗光、热或氧化诱导的降解作用的方法，
- 10 它包括在该有机材料中引入根据权利要求 1 的产物。

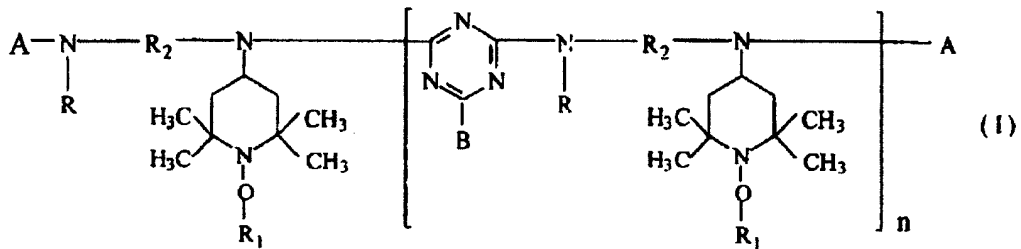
可用作有机材料的稳定剂的含有 1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基基团的嵌段低聚物

5

本发明涉及含有 1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基基团的嵌段低聚物，涉及它们作为有机材料尤其合成聚合物的光稳定剂、热稳定剂和氧化稳定剂的用途，以及涉及被稳定的有机材料。

用 2,2,6,6-四甲基哌啶的衍生物稳定合成聚合物的方法已经描述在，例如，US-A-4,086,204，US-A-4,331,586，US-A-4,335,242，US-A-4,234,707，US-A-4,459,395，US-A-4,492,791，US-A-5,204,473，EP-A-53 775，EP-A-357,223，EP-A-377,324，EP-A-462,069，EP-A-782 994 和 GB-A-2301106。

本发明尤其涉及具有以下通式(I)的化合物：



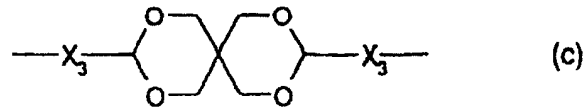
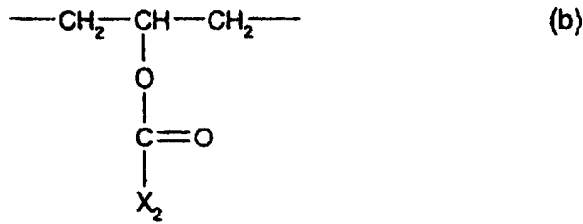
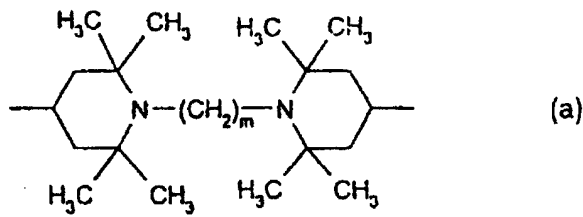
15

其中 n 是 2-14 中的数；

基团 R_1 相互独立地是氢或烃基或 $-O-R_1$ 是氧基(oxyl)；

R_2 相互独立地是 C_2-C_{12} 亚烷基， C_4-C_{12} 亚链烯基， C_5-C_7 亚环烷基， C_5-C_7 亚环烷基二(C_1-C_4 亚烷基)， C_1-C_4 亚烷基二(C_5-C_7 亚环烷基)，亚苯基二(C_1-C_4 亚烷基)或 C_4-C_{12} 亚烷基，它们被 1,4-哌嗪二基， $-O-$ 或 $>N-X_1$ 间断，其中 X_1 是 C_1-C_{12} 酰基或 (C_1-C_{12} 烷氧基)羰基，或者具有以下给出的 R_4 的一个定义但氢除外；或 R_2 是通式(a)，(b)或(c)的基团；

20



其中,

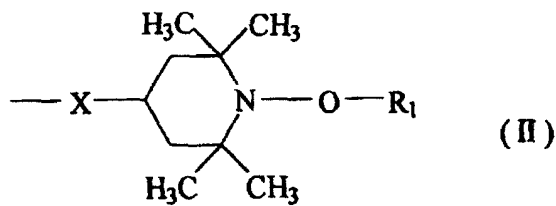
m 是 2 或 3,

X_2 是 C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, 该环烷基是未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 苯基, 它是未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代; C_7-C_9 苯基烷基, 它未被取代或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 和

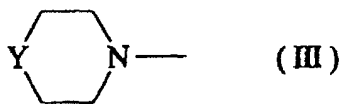
基团 X_3 相互独立地是 C_2-C_{12} 亚烷基;

基团 A 相互独立地是 C_1-C_8 酰基, (C_1-C_8 烷氧基)羰基, (C_5-C_{12} 环烷氧基)羰基, (C_1-C_8 烷基)氨基羰基, (C_5-C_{12} 环烷基)氨基羰基, (C_7-C_9 苯基烷基)氨基羰基, C_1-C_8 烷基, 未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基; C_3-C_6 链烯基, 未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基; 或 $-CH_2CN$;

B 是 $-OR_3$, $-N(R_4)(R_5)$ 或以下通式(II)的基团,



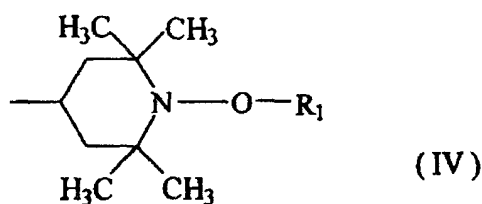
R_3 , R_4 和 R_5 可以相同或不同, 是氢, C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, 该环烷基是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; C_3-C_{18} 链烯基, 苯基, 它是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代; C_7-C_9 苯基烷基, 它是未取代的或在苯环上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 四氢糠基或 C_2-C_4 烷基, 它在 2, 3 或 4 位上被 $-OH$, C_1-C_8 烷氧基, 二(C_1-C_4 烷基)氨基或以下通式(III)的基团所取代,



其中 Y 是 $-O-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ 或 $>N-CH_3$,
 10 或 $-N(R_4)(R_5)$ 另外是通式(III)的基团;
 X 是 $-O-$ 或 $>N-R_6$;

R_6 是氢, C_1-C_{18} 烷基, C_3-C_{18} 链烯基, C_5-C_{12} 环烷基, 该环烷基是未取代或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; C_7-C_9 苯基烷基, 它是未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 四氢糠基, 通式(IV)的基团,

15



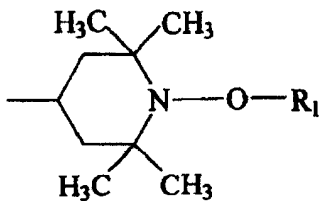
或 C_2-C_4 烷基, 它在 2, 3 或 4 位上被 $-OH$, C_1-C_8 烷氧基, 二(C_1-C_4 烷基)氨基或通式(III)的基团取代; 和

R 相互独立地具有一个对于 R_6 所给出的定义;
 20 其前提是在通式(I)的各重复单元中, 基团 B, R, R_1 和 R_2 中每一个具有相同的或不同的定义。

在通式(I)的各重复单元中, 基团 B, R, R_1 和 R_2 中每一个优选具

有相同的定义。

在通式(I)中, 基团 R 和基团



能够具有无规的分布或嵌段的分布。

5

作为优选含有 1 - 18 个碳原子的烃基的 R_1 例如是 C_1 - C_{18} 烷基, C_5 - C_{18} 链烯基, C_5 - C_{18} 炔基, 未取代或被 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基; 未取代或被 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环链烯基; 具有 6 - 10 个碳原子的双环或三环烃基或未取代或在苯基上被 C_1 - C_4 烷基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基。

10

含有不超过 18 个碳原子的烷基的实例是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 2-丁基, 异丁基, 叔丁基, 戊基, 2-戊基, 己基, 庚基, 辛基, 2-乙基己基, 叔辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十三烷基, 十四烷基, 十六烷基和十八烷基。 R_1 优选是 C_1 - C_{12} 烷基, 例如 C_6 - C_{12} 烷基, 尤其庚基或辛基。 R_6 优选是 C_1 - C_8 烷基, 尤其 C_1 - C_4 烷基。 A 的优选定义中的一个为 C_1 - C_4 烷基。

15

被 -OH 取代的 C_2 - C_4 烷基例如是 2-羟基乙基。

被 C_1 - C_8 烷氧基, 优选 C_1 - C_4 烷氧基, 尤其甲氧基或乙氧基所取代的 C_2 - C_4 烷基的实例是 2-甲氧基乙基, 2-乙氧基乙基, 3-甲氧基丙基, 3-乙氧基丙基, 3-丁氧基丙基, 3-辛氧基丙基和 4-甲氧基丁基。

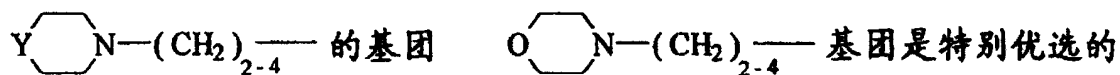
20

被二(C_1 - C_4 烷基)氨基, 优选被二甲基氨基或二乙基氨基所取代的 C_2 - C_4 烷基的实例是 2-二甲氨基乙基, 2-二乙氨基乙基, 3-二甲氨基丙基, 3-二乙氨基丙基, 3-二丁氨基丙基和 4-二乙氨基丁基。

25

通式(III)的基团优选是 。

被通式(III)的基团取代的 C_2 - C_4 烷基的优选实例是式



未取代的或被 1, 2 或 3 个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基的实例是环戊基, 甲基环戊基, 二甲基环戊基, 环己基, 甲基环己基, 二甲基环己基, 三甲基环己基, 叔丁基环己基, 环辛基, 环癸基和环十二烷基。未取代或被取代的环己基是优选的。

具有 6-10 个碳原子的双环或三环烃基的优选实例是 1,2,3,4-四氢萘次甲基。

未取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环链烯基的优选实例是环己烯基。

10 含有不超过 18 个碳原子的链烯基的实例是烯丙基, 2-甲基烯丙基, 丁烯基, 己烯基, 十一碳烯基和十八碳烯基。1-位上的碳原子是饱和的链烯基是优选的。

$\text{C}_5\text{-C}_{18}$ 炔基的优选实例是辛炔基。

15 被 1, 2 或 3 个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基取代的苯基的实例是甲基苯基, 二甲基苯基, 三甲基苯基, 叔丁基苯基, 二叔丁基苯基, 3,5-二叔丁基-4-甲基苯基, 甲氧基苯基, 乙氧基苯基和丁氧基苯基。

未被取代或在苯环上被 1, 2 或 3 个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苄基烷基的实例是苄基, 甲基苄基, 二甲基苄基, 三甲基苄基, 叔丁基苄基和 2-苄基乙基。苄基是优选的。

20 含有不超过 12 个碳原子的酰基(脂族、环脂族或芳族)的实例是甲酰基, 乙酰基, 丙酰基, 丁酰基, 戊酰基, 己酰基, 庚酰基, 辛酰基和苯甲酰基。 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 链烷酰基和苯甲酰基是优选的。乙酰基是尤其优选的。

25 烷氧基羰基的实例是甲氧基羰基, 乙氧基羰基, 丙氧基羰基, 丁氧基羰基, 戊氧基羰基, 己氧基羰基, 庚氧基羰基, 辛氧基羰基, 壬氧基羰基, 癸氧基羰基, 十一烷氧基羰基和十二烷氧基羰基。

($\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷氧基)羰基的特别优选的实例是环己烷氧基羰基。($\text{C}_5\text{-C}_7$ 环烷氧基)羰基是优选的。

($\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基)氨基羰基的实例是甲基氨基羰基, 乙基氨基羰基, 丙

基氨基羰基, 丁基氨基羰基, 戊基氨基羰基, 己基氨基羰基, 庚基氨基羰基和辛基氨基羰基。(C₁-C₄烷基)氨基羰基是优选的。

(C₅-C₁₂环烷基)氨基羰基的特别优选实例是环己基氨基羰基。(C₅-C₇环烷基)氨基羰基是优选的。

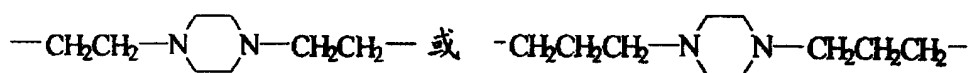
5 (C₇-C₉苯基烷基)氨基羰基的特别优选实例是苄基氨基羰基。

含有不超过 12 个碳原子的亚烷基的实例是亚乙基, 亚丙基, 三亚甲基, 四亚甲基, 五亚甲基, 六亚甲基, 八亚甲基, 十亚甲基和十二亚甲基。R₂ 例如是 C₂-C₈ 亚烷基或 C₄-C₈ 亚烷基, 尤其 C₂-C₆ 亚烷基, 优选六亚甲基。

10 C₄-C₁₂ 亚链烯基的实例是 3-亚己烯基。

C₅-C₇ 亚环烷基的实例是亚环己基。

被 1,4-哌嗪二基间断的 C₄-C₁₂ 亚烷基的实例是



15 被-O-, 例如 1,2 或 3 个-O-间断的 C₄-C₁₂ 亚烷基的实例是 3-氧杂戊烷-1,5-二基, 4-氧杂庚烷-1,7-二基, 3,6-二氧杂辛烷-1,8-二基, 4,7-二氧杂癸烷-1,10-二基, 4,9-二氧杂十二烷-1,12-二基, 3,6,9-三氧杂十一烷-1,11-二基和 4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二基。

被>N-X₁ 间断的 C₄-C₁₂ 亚烷基的实例是

-CH₂CH₂CH₂-N(X₁)-CH₂CH₂-N(X₁)-CH₂CH₂CH₂-, 尤其

20 -CH₂CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂CH₂-。

C₅-C₇ 亚环烷基二(C₁-C₄亚烷基)的实例是亚环己基二亚甲基。

C₁-C₄ 亚烷基二(C₅-C₇ 亚环烷基)的实例是亚甲基二亚环己基和异亚丙基二亚环己基。

亚苯基二(C₁-C₄亚烷基)的实例是亚苯基二亚甲基。

25 变量 n 优选是 2-8 中、尤其 2-6 中的数。

R 优选是氢, C₁-C₁₀ 烷基, 环己基或通式 (IV) 的基团, 尤其通式 (IV) 的基团。

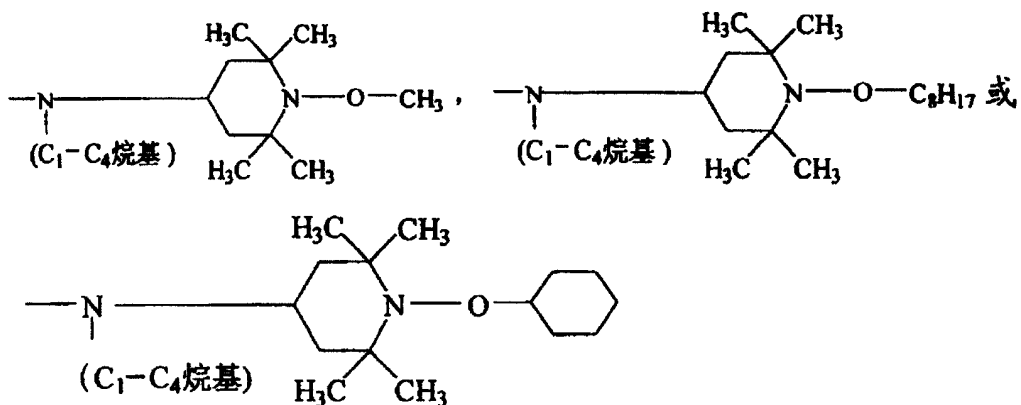
30 基团 R₁ 优选是氢, C₁-C₁₈ 烷基, C₅-C₁₈ 链烯基, C₅-C₁₈ 炔基, 未取代或被 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基, 未取代或被 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烯基, 具有 6-10 个碳原子的双环或三环烷基或未取代或在苯

基上被 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基；或 $-O-R_1$ 是氧基。

R_1 尤其是氢， C_1-C_8 烷基，未取代或被甲基取代的 C_5-C_8 环烷基；环己烯基， α -甲基苄基或 1,2,3,4-四氢萘次甲基；例如甲基，辛基或环己基。

- 5 A 优选是乙酰基，(C_1-C_4 烷氧基)羰基，(C_1-C_4 烷基)氨基羰基或 C_1-C_4 烷基，尤其乙酰基或(C_1-C_4 烷基)氨基羰基。

基团 B 优选是以下基团：



优选的是通式(I)的化合物，其中

R_2 是 C_2-C_{12} 亚烷基， C_5-C_7 亚环烷基， C_5-C_7 亚环烷基二(C_1-C_4 亚烷基)， C_1-C_4 亚烷基二(C_5-C_7 亚环烷基)或亚苯基二(C_1-C_4 亚烷基)；

- 15 A 是 C_1-C_8 酰基，(C_1-C_8 烷氧基)羰基，(C_5-C_7 环烷氧基)羰基，(C_1-C_4 烷基)氨基羰基，(C_5-C_7 环烷基)氨基羰基，苄基氨基羰基， C_1-C_6 烷基， C_5-C_7 环烷基，烯丙基或苄基；

R_3 ， R_4 和 R_5 可以相同或不同，是氢， C_1-C_{12} 烷基，未取代或被 1,2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_7 环烷基； C_3-C_{12} 链烯基，未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的苯基；未取代的或在苯基上被 C_1-C_4 烷基取代的苄基；四氢糠基或 C_2-C_3 烷基，它在 2 或 3 位上被 $-OH$ ， C_1-C_4 烷氧基，二(C_1-C_4 烷基)氨基或通式(III)的基团取代；

20 或

$-N(R_4)(R_5)$ 另外是通式(III)的基团；和

- 25 R_6 是氢， C_1-C_{12} 烷基，未取代的或被 1,2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_7 环烷基；未取代的或在苯基上被 1,2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的苄基

基；四氢糠基，通式(IV)的基团或 C_2-C_3 烷基，它在 2 或 3 位上被 $-OH$ ， C_1-C_4 烷氧基，二(C_1-C_4 烷基)氨基或通式(III)的基团取代。

也优选的是通式(I)的化合物，其中

R_2 是 C_2-C_8 亚烷基；

- 5 A 是 C_1-C_8 酰基，(C_1-C_8 烷氧基)羰基，环己烷氧基羰基，(C_1-C_4 烷基)氨基羰基，环己基氨基羰基，苄基氨基羰基， C_1-C_4 烷基，环己基，烯丙基或苄基；

- 10 R_3 ， R_4 或 R_5 可以相同或不同，是氢， C_1-C_8 烷基，未取代的或被甲基取代的环己基； C_3-C_8 链烯基，未取代的或被甲基取代的苯基；苄基，四氢糠基或 C_2-C_3 烷基，它在 2 或 3 位上被 $-OH$ ， C_1-C_4 烷氧基，二甲基氨基，二乙基氨基或 4-吗啉基取代；或 $-N(R_4)(R_5)$ 另外是 4-吗啉基； 和

- 15 R_6 是氢， C_1-C_8 烷基，环己基，它是未取代的或被甲基取代；苄基，四氢糠基，通式(IV)的基团或 C_2-C_3 烷基，它在 2 或 3 位上被 $-OH$ ， C_1-C_4 烷氧基，二甲基氨基，二乙基氨基或 4-吗啉基取代。

通式(I)的另一些优选化合物是以下情况的那些：

n 是 2-6 中的数；

基团 R 是通式(IV)的基团；

R_2 是 C_2-C_6 亚烷基；

- 20 A 是 C_1-C_8 酰基，(C_1-C_8 烷氧基)羰基，(C_1-C_4 烷基)氨基羰基， C_1-C_4 烷基或烯丙基；

B 是 $-N(R_4)(R_5)$ 或通式(II)的基团；

R_4 和 R_5 可以相同或不同，是氢， C_1-C_8 烷基，2-羟基乙基或 2-甲氧基乙基或 $-N(R_4)(R_5)$ 另外是 4-吗啉基；

- 25 X 是 $>NR_6$ ； 和

R_6 是 C_1-C_4 烷基。

通式(I)的特别优选的化合物是满足以下条件的那些化合物：

n 是 2-6 中的数；

R 是通式(IV)的基团；

- 30 R_1 是甲基，辛基或环己基；

R_2 是 C_2-C_6 亚烷基；

A 是 C_1-C_8 酰基，(C_1-C_8 烷氧基)羰基，(C_1-C_4 烷基)氨基羰基或 C_1-

C_4 烷基;

B是 $-N(R_4)(R_5)$ 或通式(II)的基团;

R_4 和 R_5 可以相同或不同,是 C_1-C_8 烷基,或 $-N(R_4)(R_5)$ 另外是4-吗啉基;

5 X是 $>NR_6$; 和

R_6 是 C_1-C_4 烷基。

也特别优选的是满足以下条件的通式(I)的化合物:

n是2-6中的数;

R是通式(IV)的基团;

10 R_1 是甲基,辛基或环己基;

R_2 是 C_2-C_6 亚烷基;

A是 C_1-C_8 酰基或 (C_1-C_4) 烷基氨基羰基;

B是通式(II)的基团;

X是 $>NR_6$; 和

15 R_6 是 C_1-C_4 烷基。

多分散性表示聚合化合物的分子量分布。在本申请中,多分散性是重均分子量(\overline{M}_w)和数均分子量(\overline{M}_n)之比。 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 的值等于1意味着该化合物是单分散性的并具有仅仅一个分子量和没有分子量分布。窄分子量分布由接近1的多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 表征。

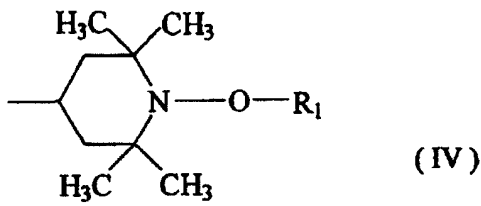
20 一般来说,本发明的化合物并不受多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 的限制。

对应于通式(I)的化合物可以是多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为1且n是2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13或14的单分散性化合物或具有分子量分布的多分散性化合物。该多分散性化合物例如对应于含有至少三种不同的通式(I)的单分散性化合物的混合物,只是变量n发生变化。
25 混合物的多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 例如为1.1-1.7,1.1-1.65,1.1-1.6,1.1-1.55或1.1-1.5。在该混合物中n优选是2,4和6。

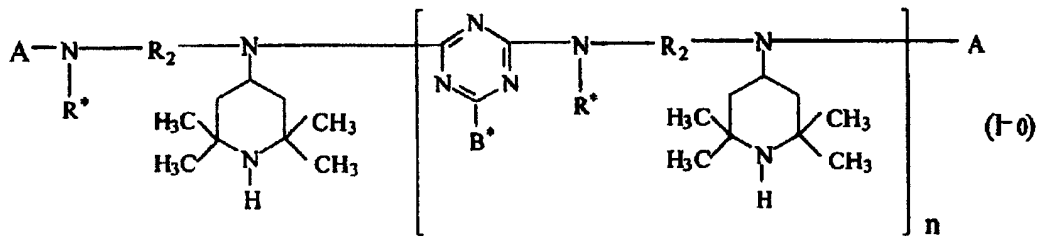
多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 的其它例子是1.2-1.7,例如1.2-1.65,1.2-1.6,1.2-1.55或1.2-1.5。

本发明的化合物例如可根据以下方法来制备。

30 方法 1): 使用早已含有通式(IV)的基团的起始原料。

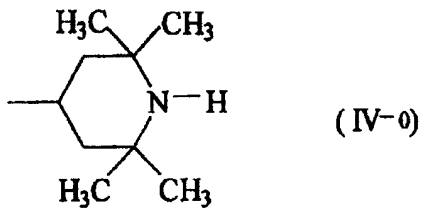


方法 2): 使用通式(I-0)的嵌段低聚物作为起始原料



5

其中 n, A 和 R₂ 具有以上给出的定义以及 R* 和 B* 在下文有定义;
然后将嵌段低聚物中存在的通式(IV-0)的基团



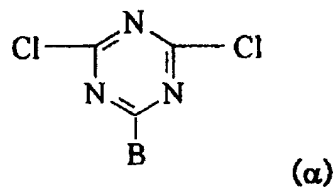
10

转化成通式(IV)的基团。

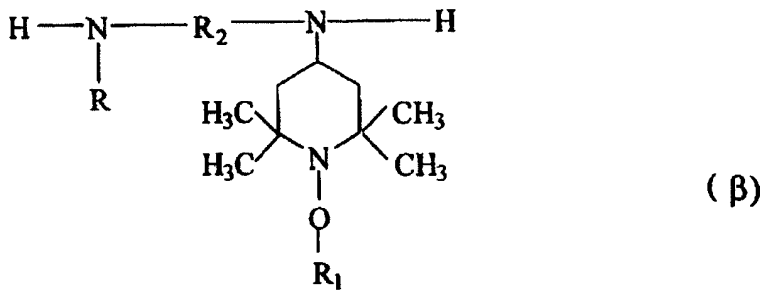
以上所述的混合物可根据方法 1) 通过如下来制备:

1) 由通式(α)的化合物

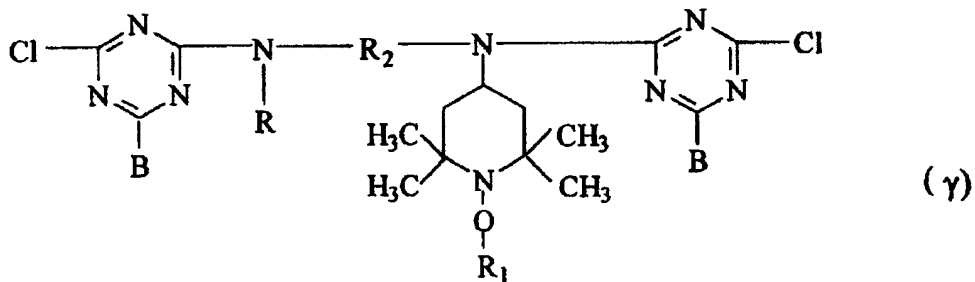
15



与通式(β)的化合物

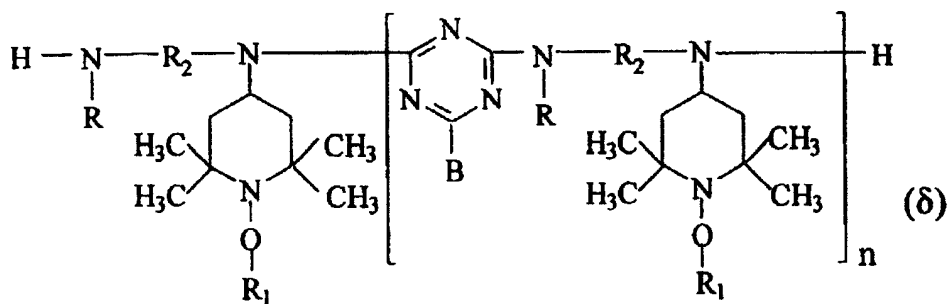


按化学计量比例反应获得通式(γ)的化合物



5

2) 让通式(γ)的化合物与通式(β)的化合物按摩尔比例 1:2 - 1:3, 优选 1:2 - 1:2.5, 尤其按摩尔比例 1:2 进行反应, 获得通式(δ)的至少三种不同单分散性化合物的混合物, 其中 n 是 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 或 14 或者是 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 或 12, 优选 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 或 10, 或优选 2, 3, 4, 5, 6, 7 或 8, 尤其 2, 4 和 6;



3) 让在 2) 中获得的混合物与通式(ε)的化合物或与通式(ζ)的化合物



按大约化学计量比例进行反应, 获得所需要的混合物;

15

基团 R, R₁, R₂ 和 B 如以上所定义;

X' 是离去基团, 例如卤素, 尤其氯;

A' 是 C₁-C₈ 酰基, (C₁-C₈ 烷氧基)羰基, (C₅-C₁₂ 环烷氧基)羰基, C₁-C₈ 烷基, 未取代或被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基, C₃-C₆ 链烯基, 未取代或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基; 或 -CH₂CN; 和

A'' 是 C₁-C₈ 烷基, C₅-C₁₂ 环烷基或 C₇-C₉ 苯基烷基;

反应 1) 至 3) 在无机碱存在下在有机溶剂中进行, 只是当在反应 3) 中使用通式(ζ)的化合物时, 无需任何无机碱就可进行反应 3)。

10 当 A 是 C₁-C₈ 酰基时, 反应 3) 也可用相应的酸酐作为反应物代替通式(ε)的化合物而进行。

当 A 是甲基时, 通式(I)的化合物也可通过甲醛/甲酸的混合物与通式(δ)的化合物反应来获得, 如 US-A-5 130 429 或 US-A-3 898 303 中所述。

15 合适有机溶剂的例子是甲苯, 二甲苯, 三甲基苯, 异丙基苯, 二异丙基苯和尤其水不溶性有机酮类, 如甲基异丁基酮。二甲苯是优选的。

无机碱的实例是氢氧化钠, 氢氧化钾, 碳酸钠和碳酸钾。氢氧化钠是优选的。当通式(α)中的基团 B 是其中 X 为氧的通式(II)的基团时, 20 适宜在反应 1) 和 2) 中使用碳酸钠或碳酸钾作为无机碱。

反应 1) 例如可在 40 - 70°C、优选 50 - 60°C 的温度下进行。

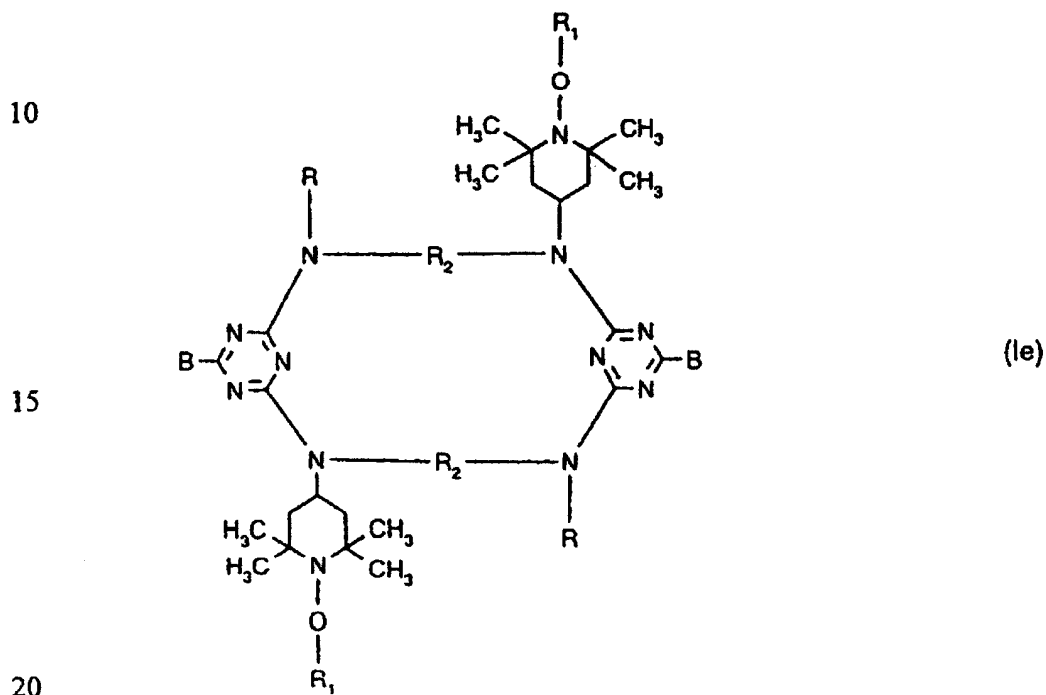
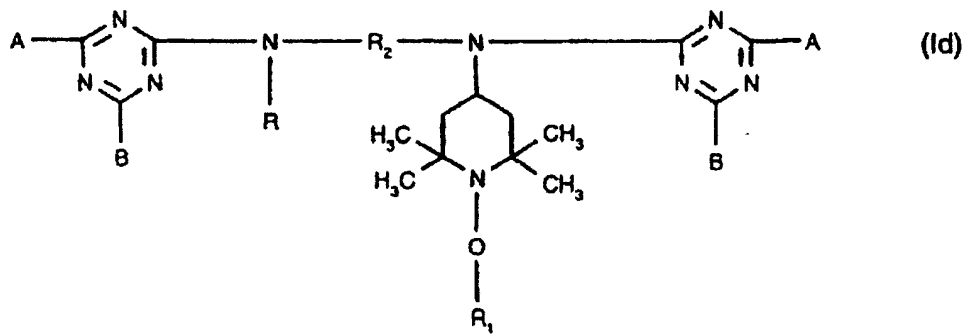
反应 2) 例如可在 110 - 180°C、优选 140 - 160°C 的温度下进行。

当在反应 3) 中使用通式(ε)的反应物时, 该反应 3) 例如可在 60 - 180°C、优选 146 - 160°C 的温度下进行, 如果必要, 在封闭的容器中进行。

25 当在反应 3) 中使用通式(ζ)的反应物时, 该反应 3) 例如可在 0 - 60°C、优选 0 - 25°C 的温度下进行。

可能的副产物是通式(Id)和(Ie)的化合物。

30



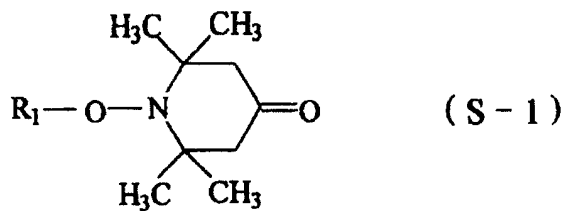
相对于整个混合物，这些化合物中的每一种能够以至多 30mol%，
 优选至多 20mol%，至多 10mol%或至多 8mol%的量存在于混合物中。

25 通式(α)的化合物例如能够在有机溶剂和无机碱存在下由氰脲酰氯
 与化合物 B-H 以化学计量比例进行反应来制备。

适宜的是对于通式(α)的化合物的制备可使用与以上反应 1)至 3)中
 同样的溶剂和同样的无机碱。

一般来说，在以上方法中使用的起始原料是已知的。在无法购买
 到的情况下，它们能够由已知的方法制备。

30 对于其中 B 为通式(II)的基团的通式(α)的起始原料的制备以及对
 于通式(β)的起始原料的制备，适宜使用例如通式(S-1)的化合物。



通式(S-1)的化合物可例如通过 1-氧基-2,2,6,6,-四甲基-4-哌啶酮与
 氢过氧化物, 优选叔丁基过氧化氢在过氧化物分解催化剂如 MoO_3 存
 5 在下在烃溶剂中进行反应来制备。R1 的定义取决于所使用的烃溶剂。
 例如, 当 R1 是环己基时, 所使用的烃溶剂是环己烷。一般来说, 通式
 (S-1)的化合物的制备能够按照与 US-A-4 921 962 中描述的方法类似地
 进行, 该文献被引入本文供参考。

还有可能通过 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮与烃基偶联来制备通
 10 式(S-1)的化合物。该反应的原理例如由 R.L. Kinney 等人描述在美国化
 学会志 (J.Am.Chem.Soc.), 1978, 100, 7902 - 7915(烷基碘化物与三
 正丁基锡氢化物的反应)和由 D.W. Grattan 等人描述在 Polym.Degrad.and
 Stability(聚合物降解和稳定性) 1979, 69(过氧化二叔丁基和环己烷的溶
 液的光解)。所指定的反应例如公开于 US-A-5 021 577(实施例 5 和 16)
 15 以及 US-A-5 204 473(实施例 7 - 10)并能够用来通过使用合适的起始原
 料制备通式(S-1)的化合物。

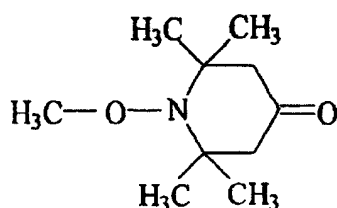
当 R₁ 是甲基时, 通式(S-1)的化合物的制备可方便地由 1-氧基-
 2,2,6,6,-四甲基-4-哌啶酮与过氧化氢在二甲基亚砷中在硫酸亚铁七水合
 物存在下进行反应来进行, 例如在 US-A-5 374 729 中公开的那样。

20 1-氧基-2,2,6,6,-四甲基-4-哌啶酮的制备方法例如描述在 Nature
 196, 472-474, 化学文摘(CA)58: 56264 和 Beilstein EIII/IV 21 3279 中。

下面的实施例 S - A 和 S - B 更具体地说明通式(S-1)的化合物的制
 备方法。

实施例 S-A(起始原料)

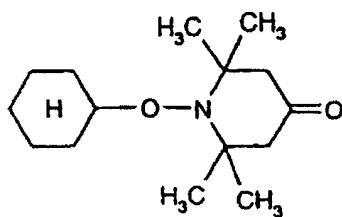
25 1-甲氧基-2,2,6,6,-四甲基-4-哌啶酮的制备。



在 5.0 升四颈机械搅拌烧瓶中加入 1-氧基-2,2,6,6,-四甲基-4-哌啶酮 (300g, 1.76mol), 硫酸亚铁七水合物(513.7g, 1.85mol)和二甲基亚砷 (1450g)。经过 1 小时 45 分钟的时间段加入过氧化氢, 30%(279.2g, 2.46mol)。温度被保持在 29 - 32℃。内容物在 25 - 30℃搅拌另外 30 分钟, 然后冷却到 10℃以下。添加水(1250ml), 混合物用四份 750ml 一份的乙酸乙酯萃取。合并萃取液被洗涤, 先用 2 × 1.0 升水洗涤, 然后用 1 × 500ml 饱和氯化钠溶液洗涤一次, 然后用无水硫酸镁干燥。蒸发出乙酸乙酯, 产物进行蒸馏(82-84℃/0.33 × 10⁻² 巴), 得到 254g 浅黄色油(产率: 78%理论值; IR-谱: 酮羰基, 1710cm⁻¹)。

10 实施例 S-B(起始原料)

1-环己氧基-2,2,6,6,-四甲基-4-哌啶酮的制备。



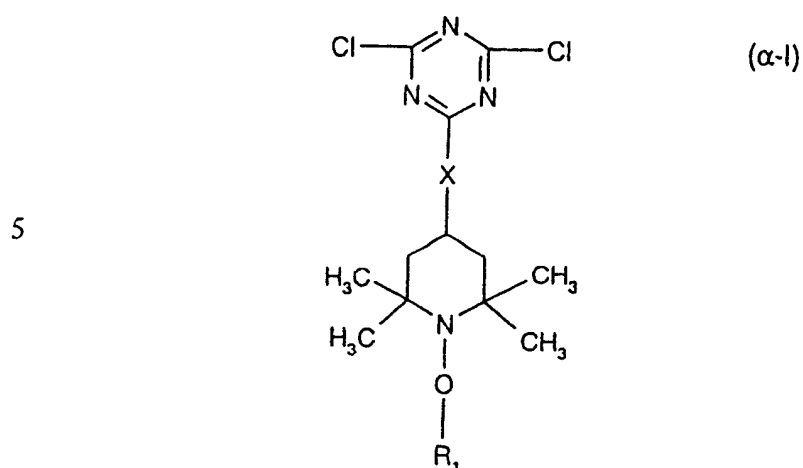
15

将环己烷(215ml, 2.0mol), 叔丁基过氧化氢, 70%水溶液(77.1g, 0.6mol), 三氧化钼(1.44g, 0.01mol)和 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮 (34g, 0.2mol)的混合物加入到装有巴雷氏收集器(Barrett trap)的 500ml 烧瓶中。混合物在回流(80℃)下搅拌 2 小时, 直至不再收集到水分。然后, 混合物借助于重力被过滤到耐压瓶中并添加三氧化钼(1.44g, 0.01mol)。随后, 混合物在搅拌下被加热至 105℃(2.34 巴)并保持 5 小时, 直至颜色从深桔黄色变化至浅黄色。混合物被过滤, 得到的透明溶液用 10%亚硫酸钠水溶液(100ml)洗涤和随后用水(2 × 50ml)洗涤。所获得的透明溶液用硫酸钠干燥, 然后浓缩得到 50g 透明黄色油形式的所需原料(质谱: m/e=253)。

25

更详细地, 其中 B 为通式(II)的基团的式 (α) 的起始原料对应于下式:

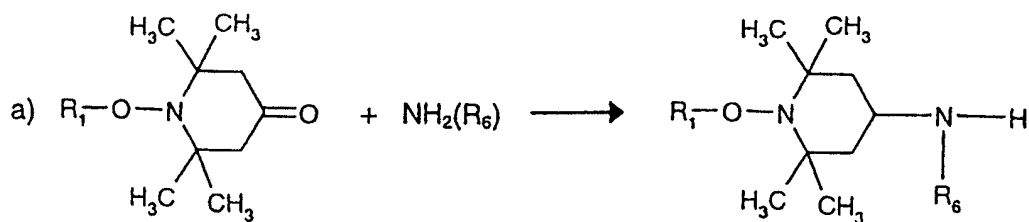
30



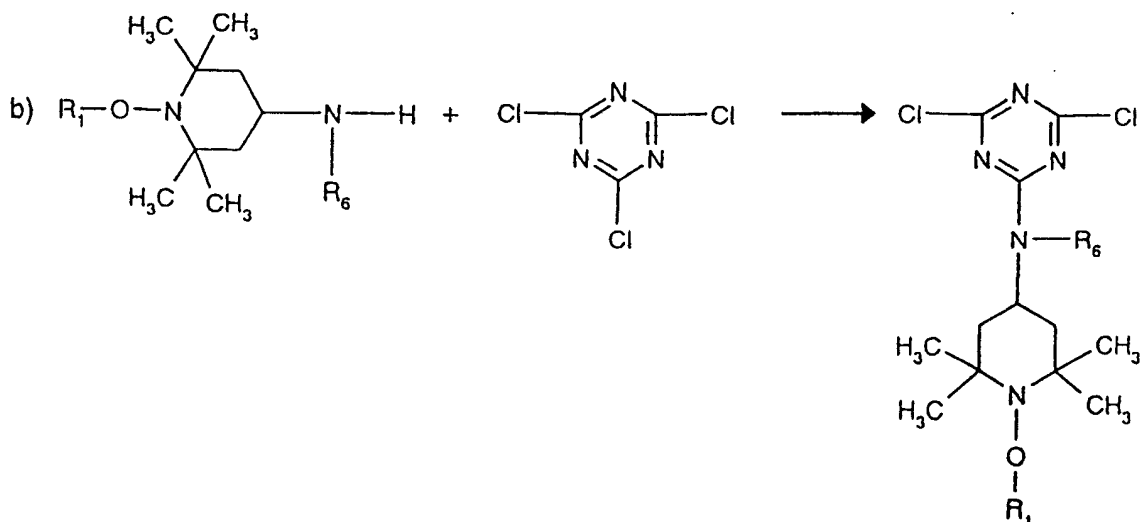
当 X 是基团 $>N-R_6$ 时，该化合物例如可根据以下所示的反应历程 1 来制备。

反应历程 1:

15



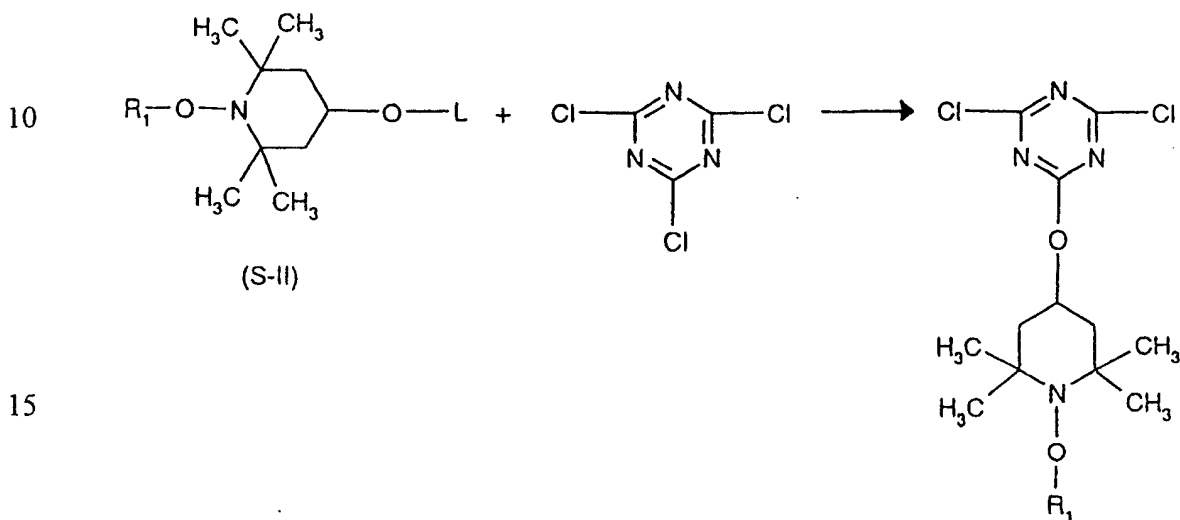
20



反应历程 1 的反应 a) 例如可按照与 EP-A-309 402(尤其实施例 45 和 46) 中描述的方法类似地进行而且反应历程 1 的反应 b) 可按照与 US-A-4 086 204 中所述方法类似地进行。

其中 X 为氧的通式(α -1)的化合物例如可根据以下所示的反应历程 5 2 来制备。

反应历程 2:



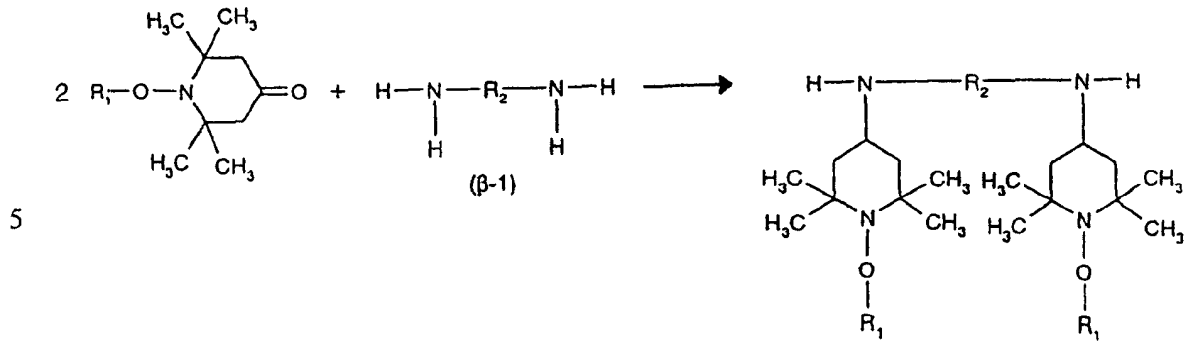
L 例如是碱金属盐如锂、钠或钾。该反应可使用合适摩尔比例的反应物，在惰性有机溶剂如甲苯，二甲苯或三甲基苯中在 $-20^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ 、
20 优选 $0 - 60^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

通式(S-II)的化合物可通过在惰性有机溶剂如甲苯、二甲苯或三甲基苯中在回流温度下用碱性醇盐或碱金属处理合适的 4-羟基哌啶衍生物，同时蒸馏出在该反应过程中形成的醇而获得。4-羟基哌啶衍生物的制备能够按照与 EP-A-309 402(尤其实施例 12)中所述方法类似地进行。

25 其中 R 是例如通式(IV)的基团的通式(β)的起始原料可根据反应历程 3 来制备:

反应历程 3:

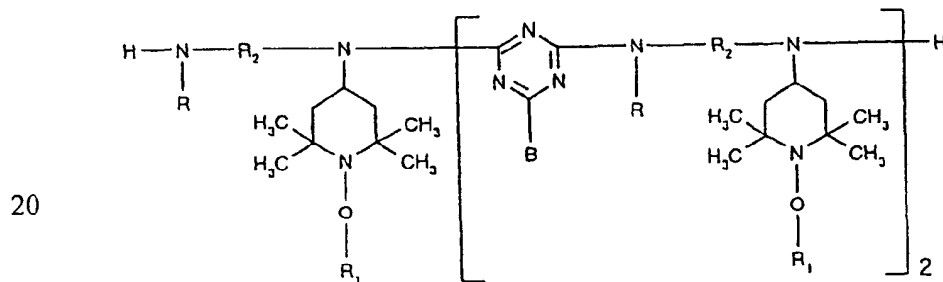
30



10 该反应能够与例如 EP-A-309 402(尤其实施例 45)中所述方法类似地进行。通式(β-1)的化合物是已知的且它们当中绝大多数可通过商业途径获得。通式(β-1)的一些化合物描述在 WO-A-95/21157, US-A-4 316 837 和 US-A-4 743 688 中。

多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 1 的通式(I)的化合物可通过一步步构造该化合物来制备。此类操作程序的代表性实例是以下这些：

15 其中 n 为 2 的通式(δ)的中间体对应于下式



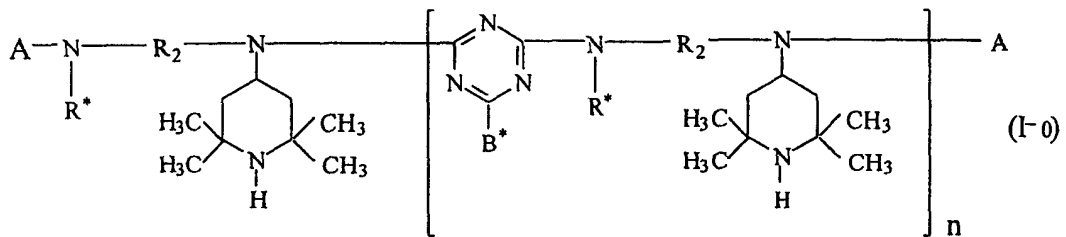
25 并能够由通式(γ)的化合物与通式(β)的化合物按照摩尔比 1:10 - 1:50, 优选 1:20 - 1:40, 尤其 1:20 - 1:35 进行反应来制备。该反应例如可在无机碱存在下在有机溶剂中或无需溶剂纯净地进行。溶剂和/或过量的通式(β)的反应物能够在合适条件下由蒸馏方法除去。有机溶剂的例子是甲苯, 二甲苯, 三甲基苯, 异丙基苯和二异丙基苯。二甲苯是优选的。无机碱的例子是氢氧化钠, 氢氧化钾, 碳酸钠和碳酸钾。氢氧化钠是优选的。该反应可在例如 110°C - 180°C、优选 140°C - 160°C 的温

30 度下进行。

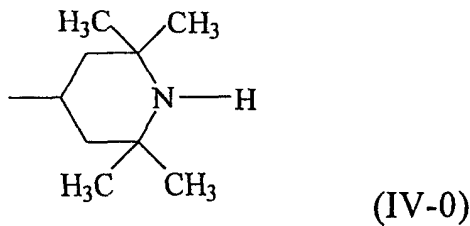
随后, 所获得的中间体可根据以上所述反应 3) 的条件方便地与酰化剂或烷基化试剂进行反应。

不是以特殊多分散性为特征的通式(I)化合物能够,例如,由通式(α)的化合物与过量至多 10mol%的通式(β)化合物进行反应来制备,不需控制分子的增长。随后,所获得的产物可与以上所述通式(ε)或 (ζ)的化合物反应。

- 5 本发明的优选实例涉及由方法 2)获得的产物, 这是指: 将在对应于通式(I-0)

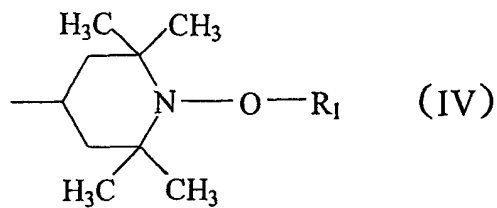


- 10 的嵌段低聚物中存在的通式 (IV-0)



的基团转变成通式(IV)的基团:

15



其中 R_1 是烃基或 $-O-R_1$ 是氧基;

该转变可由对应于通式(I-0)的嵌段低聚物与氢过氧化物在烃溶剂中在过氧化物分解催化剂存在下反应来进行;

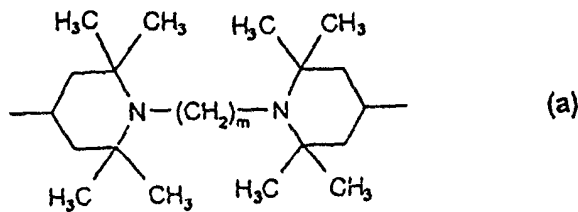
20

n 是 2 - 14 中的数;

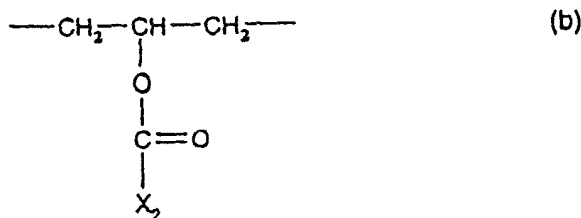
基团 R_2 相互独立地是 C_2-C_{12} 亚烷基, C_4-C_{12} 亚链烯基, C_5-C_7 亚环烷基, C_5-C_7 亚环烷基二(C_1-C_4 亚烷基), C_1-C_4 亚烷基二(C_5-C_7 亚环烷基),

亚苯基二(C_1-C_4 亚烷基)或 C_4-C_{12} 亚烷基, 它们被 1,4-哌嗪二基, -O-或 $>N-X_1$ 间断, 其中 X_1 是 C_1-C_{12} 酰基或(C_1-C_{12} 烷氧基)羰基, 或者具有以下给出的 R_4 的一个定义; 或 R_2 是通式(a), (b)或(c)的基团;

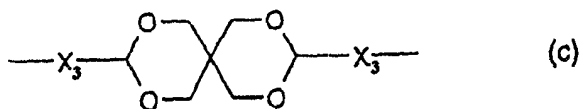
5



10



15

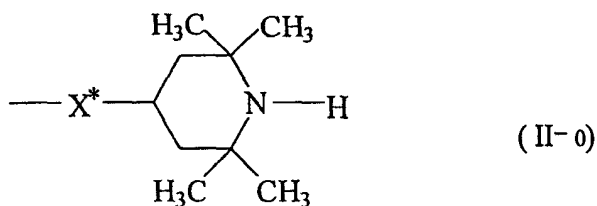


其中 m 是 2 或 3,

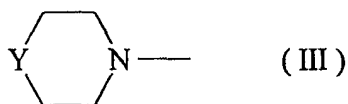
20 X_2 是 C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, 该环烷基是未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 苯基, 它是未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代; C_7-C_9 苯基烷基, 它未被取代或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 和
基团 X_3 相互独立地是 C_2-C_{12} 亚烷基;

25 基团 A 相互独立地是 C_1-C_8 酰基, (C_1-C_8 烷氧基)羰基, (C_5-C_{12} 环烷氧基)羰基, (C_1-C_8 烷基)氨基羰基, (C_5-C_{12} 环烷基)氨基羰基, (C_7-C_9 苯基烷基)氨基羰基, C_1-C_8 烷基, 未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基; C_3-C_6 链烯基, 未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基; 或 $-CH_2CN$;

30 B' 是 $-OR_3$, $-N(R_4)(R_5)$ 或以下通式(II-0)的基团,



- 5 R_3 , R_4 和 R_5 可以相同或不同, 是 C_1 - C_{18} 烷基, C_5 - C_{12} 环烷基, 该环烷基是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代; C_3 - C_{18} 链烯基, 苯基, 它是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代; C_7 - C_9 苯基烷基, 它是未取代的或在苯环上被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代; 四氢糠基或 C_2 - C_4 烷基, 它在 2, 3 或 4 位上被 -OH, C_1 - C_8 烷氧基, 二(C_1 - C_4 烷基)氨基或以下通式(III)的基团所取代,



10

其中 Y 是 -O-, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $>\text{N}-\text{CH}_3$,

R_3 另外是氢或 $-\text{N}(\text{R}_4)(\text{R}_5)$ 另外是通式(III)的基团;

X^* 是 -O- 或 $>\text{N}-\text{R}_6^*$;

- 15 R_6^* 是 C_1 - C_{18} 烷基, C_3 - C_{18} 链烯基, C_5 - C_{12} 环烷基, 该环烷基是未取代或被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代; C_7 - C_9 苯基烷基, 它是未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代; 四氢糠基, 通式(IV-0)的基团, 或 C_2 - C_4 烷基, 它在 2, 3 或 4 位上被 -OH, C_1 - C_8 烷氧基, 二(C_1 - C_4 烷基)氨基或通式(III)的基团取代; 和

- 20 各 R^* 独立地具有一个对于 R_6^* 所给出的定义;

其前提是在通式(I-0)的各重复单元中, 基团 B^* , R^* 和 R_2 中每一个具有相同的或不同的定义。

本发明的优选实例涉及由方法 2) 获得的产物, 其中

- 25 R_2 是 C_2 - C_{12} 亚烷基, C_5 - C_7 亚环烷基, C_5 - C_7 亚环烷基二(C_1 - C_4 亚烷基), C_1 - C_4 亚烷基二(C_5 - C_7 亚环烷基), 亚苯基二(C_1 - C_4 亚烷基)或 C_4 - C_{12} 亚烷基, 它们被 -O- 或 $>\text{N}-\text{X}_1$ 间断, 其中 X_1 是 C_1 - C_{12} 酰基或 (C_1 - C_{12} 烷氧基)羰基, 或者具有 R_4 的一个定义; 或 R_2 是通式(b)的基团;

R_3 , R_4 和 R_5 可以相同或不同, 是 C_1 - C_{18} 烷基, C_5 - C_{12} 环烷基, 该

环烷基是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 苯基, 它是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代; C_7-C_9 苯基烷基, 它是未被取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代;

和 R_3 另外是氢或 $-N(R_4)(R_5)$ 另外是通式(III)的基团;

- 5 R_6^* 是 C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, 该环烷基是未取代或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; C_7-C_9 苯基烷基, 它是未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 或通式(IV-0)的基团。

本发明的另一个优选实例涉及由方法 2) 获得的产物, 其中

- 10 R_2 是 C_2-C_{10} 亚烷基, 亚环己基, 亚环己基二(C_1-C_4 亚烷基), C_1-C_4 亚烷基二亚环己基, 或亚苯基二(C_1-C_4 亚烷基);

R_3 , R_4 和 R_5 可以相同或不同, 是 C_1-C_{12} 烷基, C_5-C_7 环烷基, 该环烷基是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 苯基, 它是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 苄基, 它是未被取代的或在苯基上被 C_1-C_4 烷基取代; 或 $-N(R_4)(R_5)$ 另外是通式(III)的基团; 和

- 15 R_6^* 是 C_1-C_{12} 烷基, C_5-C_7 环烷基, 该环烷基是未取代或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 苄基, 它是未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代; 或通式(IV-0)的基团。

同样, 本发明的优选实例是由方法 2) 获得的产物, 其中

- 20 R_2 是 C_2-C_6 亚烷基;
 B^* 是 $-N(R_4)(R_5)$ 或通式(II-0)的基团;
 R_4 和 R_5 可以相同或不同, 是 C_1-C_8 烷基;
 或 $-N(R_4)(R_5)$ 另外是 4-吗啉基;
 X^* 是 $>NR_6^*$;
 R_6^* 是 C_1-C_8 烷基。

- 25 R^* 优选是通式(IV-0)的基团和 B^* 优选是通式(II-0)的基团, 其中 X^* 是通式 $>N-(C_1-C_4)$ 烷基的基团。

通式(IV-0)的基团向通式(IV)的基团的转变例如可按照与 US-A-4 921 962 中所述方法类似地进行, 该专利被引入本文供参考。

- 30 R_1 的定义取决于所使用的烃溶剂。 R_1 优选是具有 5-18 个碳原子的烃基。

R_1 尤其是 C_5-C_{18} 烷基, C_5-C_{18} 链烯基, C_5-C_{18} 炔基, 未取代或被 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基; 未取代或被 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环链烯

基；具有 6-10 个碳原子的双环或三环烷基或未取代或在苯基上被 C₁-C₄ 烷基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基；和

- 5 烃溶剂（取决于 R₁）是 C₅-C₁₈ 链烷烃，C₅-C₁₈ 链烯烃，C₅-C₁₈ 炔烃，未取代的或被 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷烃；未取代或被 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烯烃；具有 6-10 个碳原子的双环或三环烃类或未取代或在苯基上被 C₁-C₄ 烷基取代的 C₇-C₉ 苯基烷烃。

R₁ 也优选是庚基，辛基，环己基，甲基环己基，环辛基，环己烯基，α-甲基苄基或 1,2,3,4-四氢萘次甲基，和

- 10 烃溶剂因此(取决于 R₁)是庚烷，辛烷，环己烷，甲基环己烷，环辛烷，环己烯，乙基苯或 1,2,3,4-四氢萘。

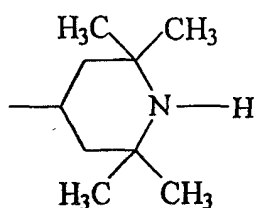
根据本发明的另一个优选实例，R₁ 是环己基或辛基，和烃溶剂(取决于 R₁)是环己烷或辛烷。

当 -O-R₁ 是氧基时，烃溶剂相应地是惰性有机溶剂，优选甲苯或 1,2-二氯乙烷。

- 15 过氧化物分解催化剂例如是金属羰基化物，金属氧化物，金属乙酰丙酮化物或金属醇盐，其中金属选自元素周期表的 IVb, Vb, VIb, VIIb 和 VIII 族元素，优选乙酰丙酮酸钒(III)，羰基钴，氧化铬(VI)，异丙氧基钛(IV)，四丁氧基钛，六羰基钼，三氧化钼和类似物。最优选的催化剂是三氧化钼。

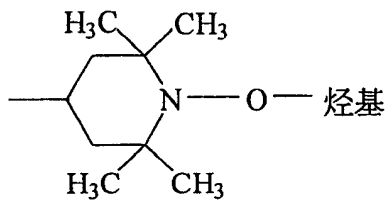
- 20 合适的氢过氧化物是叔丁基过氧化氢，叔戊基过氧化氢，叔己基过氧化氢，叔辛基过氧化氢，乙基苯过氧化氢，1,2,3,4-四氢萘过氧化氢或枯烯(=异丙基苯)过氧化氢。最优选的氢过氧化物是叔丁基过氧化氢。

- 25 例如可使用 2-8 摩尔，优选 3-6 摩尔的氢过氧化物，0.001-0.1 摩尔，优选 0.005-0.05 摩尔的过氧化物分解催化剂和 5-30 摩尔，优选 10-20 摩尔的烃溶剂，对于每摩尔在对应于通式(I-0)的嵌段低聚物中存在的通式为(VI-0)的位阻胺结构部分：



(IV-0)

通式(IV-0)的位阻胺结构部分向以下通式



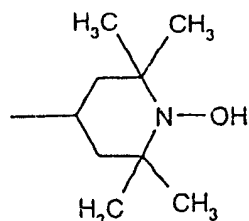
5 的基团的转变例如可在 75°C - 160°C, 优选 100 - 150°C 下进行。

当通式(IV-0)的位阻胺结构部分首先用氢过氧化物水溶液在惰性有机溶剂中在过氧化物分解催化剂存在下处理时(与 US-A-4 691 015 中所述方法类似), 在较短时间内获得的初始反应产物是相应的 N-氧基中间体(-OR₁ = 氧基), 它是高度着色并本身能够被分离出来。

10 当有机溶剂是具有不稳定氢原子的烃时, 当保留了足够的摩尔过量的氢过氧化物(超过了将胺转化成相应 N-氧基衍生物所需要的量), 和当反应混合物在中等温度(优选 100 - 150°C)下加热另外的时间时, 则在 N-氧基化合物(它就地从起始胺制备或在该方法中用作最初的起始中间体)和烃溶剂之间发生进一步的反应而得到相应的 N-烃氧基衍生物。

15 初始反应混合物是无色的, 但随着 N-氧基中间体的形成而变深了颜色。随着 N-氧基化合物被转化成无色的 N-烃氧基产物时该颜色会消失。实质上该方法内置了颜色显示器来显示反应的程度。当反应混合物变无色时, 则表明着色的 N-氧基中间体完全转化成 N-烃氧基产物。

20 本发明的实施方案还有通过将方法 2)获得的产物加以氢化所获得的产物, 其中在通式(IV)中的-OR₁ 是氧基, 得到具有通式(IV-1)的基团的产物。



(IV-1)

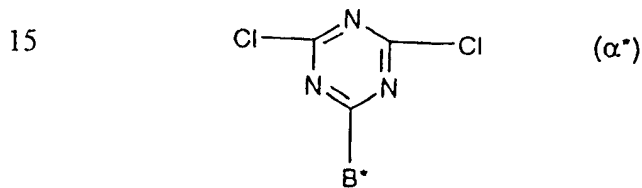
25 该氢化能够以已知方法进行, 例如在有机溶剂如甲醇或乙醇中, 在氢化催化剂(优选钨/碳或 PtO₂)存在下进行, 如 US-A-4 691 015 中所

述。

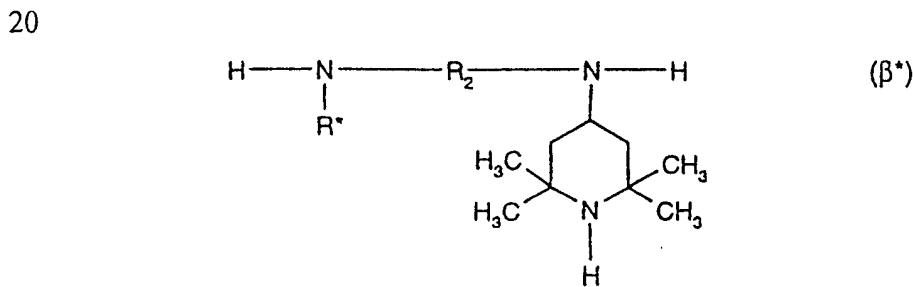
对应于通式(I-0)的嵌段低聚物起始原料, 它被描述在 US 专利申请序列号 No. 08/994977 和欧洲专利申请 No. 97810989.0 中, 可以是具有多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 1 的单分散性化合物, 其中 n 是整数如 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 或 14, 或具有分子量分布的多分散性化合物。优选地, 嵌段低聚物起始原料是多分散性化合物, 意味着例如是含有至少三种不同的通式(I-0)单分散性化合物的混合物(仅仅变量 n 发生变化), 该混合物具有例如多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 值为大于 1 - 1.7, 例如, 1.1 - 1.65, 1.1 - 1.6, 1.1 - 1.55 或 1.1 - 1.5; 或 1.2 - 1.7, 例如 1.2 - 1.65, 1.2 - 1.6, 1.2 - 1.55 或 1.2 - 1.5。

具有例如多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 值为大于 1 - 1.7 的对应于通式(I-0)的多分散性嵌段低聚物起始原料例如可按以下方法制备:

1*) 让通式(α^*)的化合物

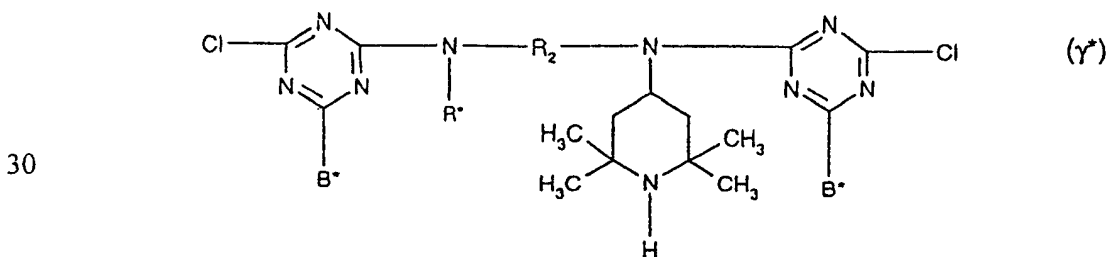


与通式(β^*)的化合物



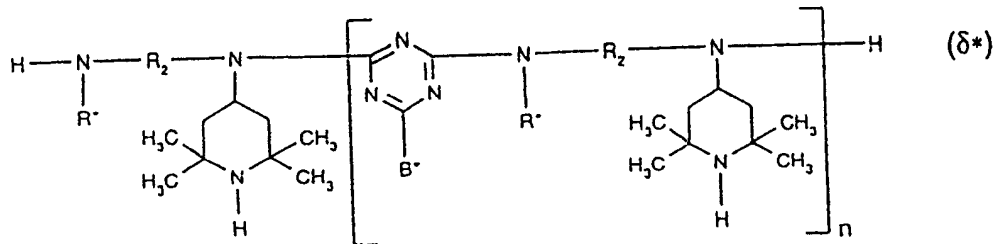
25

按化学计量比例进行反应, 获得通式(γ^*)的化合物:



2*) 让通式(γ^*)的化合物与通式(β^*)的化合物按 1:2 - 1:3、优选 1: 2 的摩尔比进行反应, 获得其中 n 为 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 或 14(尤其 2, 4 和 6)的通式(δ^*)的至少三种不同单分散性化合物的混合物;

5



10

3*) 让 2*) 中获得的混合物与通式(ϵ)的化合物或与通式(ζ)的化合物



15

按大约化学计量比例进行反应, 得到所需混合物;

R^* , R_2 和 B^* 与通式(I-0)中同样定义;

X' 是离去基团, 例如卤素, 尤其氯;

A' 是 C_1-C_8 酰基, (C_1-C_8 烷氧基)羰基, (C_5-C_{12} 环烷氧基)羰基, C_1-C_8 烷基, 未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基; C_3-C_6 链烯基, 未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基; 或 $-CH_2CN$; 和

20

A'' 是 C_1-C_8 烷基, C_5-C_{12} 环烷基或 C_7-C_9 苯基烷基;

25

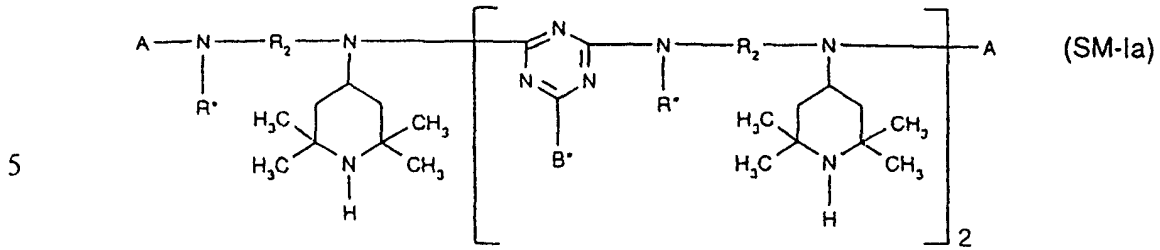
反应 1*) 至 3*) 是在无机碱存在下在有机溶剂中进行的, 前提条件是, 当在反应 3*) 中使用通式(ζ)的化合物时, 该反应 3*) 是在没有任何无机碱的情况下进行的。

在方法 1) 下对应于反应 1) ~ 3) 上面给出的标记也适合于反应 1*) ~ 3*)。

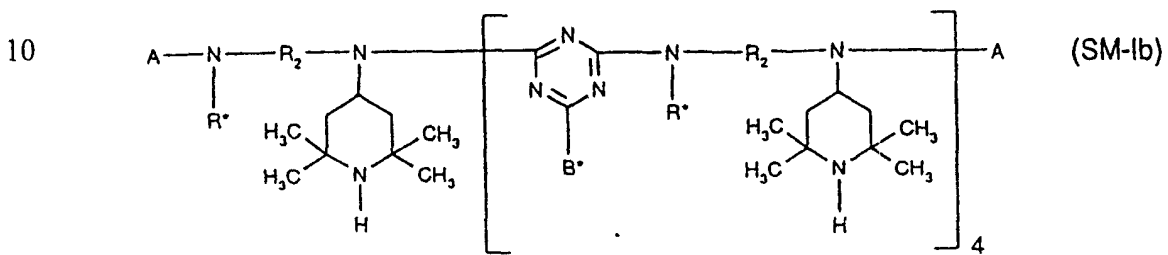
30

对应于通式(I-0)的特别优选的嵌段低聚物起始原料是 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为例如 1.1 - 1.7 的多分散性化合物。该多分散性化合物例如是含有至少三种单分散性化合物的混合物, 它们仅仅在重复单元的数目上不同并且它们是

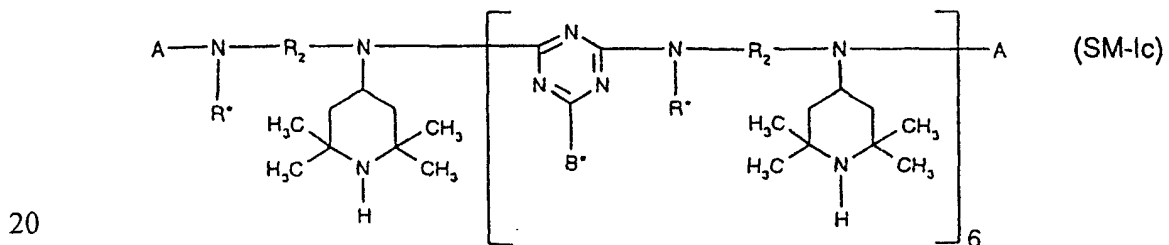
a) 通式(SM-Ia)的化合物,



b) 通式(SM-Ib)的化合物, 和



15 c) 通式(SM-Ic)的化合物

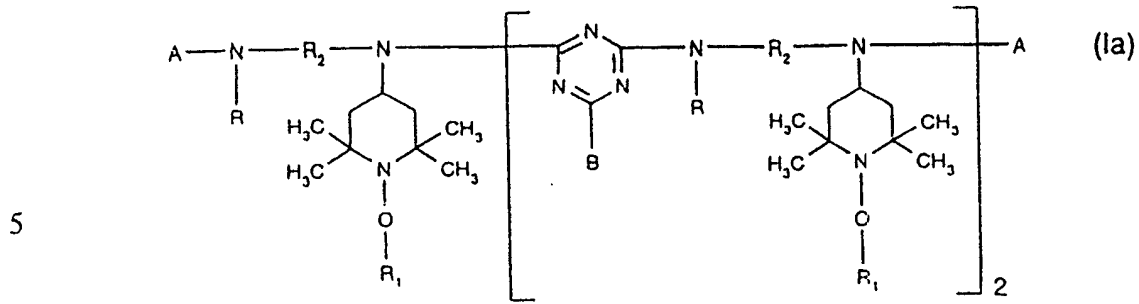


其中 A, B*, R* 和 R₂ 如以上所定义, 通式(SM-Ia)与(SM-Ib)与(SM-Ic)的化合物的摩尔比是 2:2:1.5 至 2:0.5:0.05, 优选 2:1.5:1 至 2:0.5:0.08, 尤其 2:1:0.5 至 2:0.5:0.08。

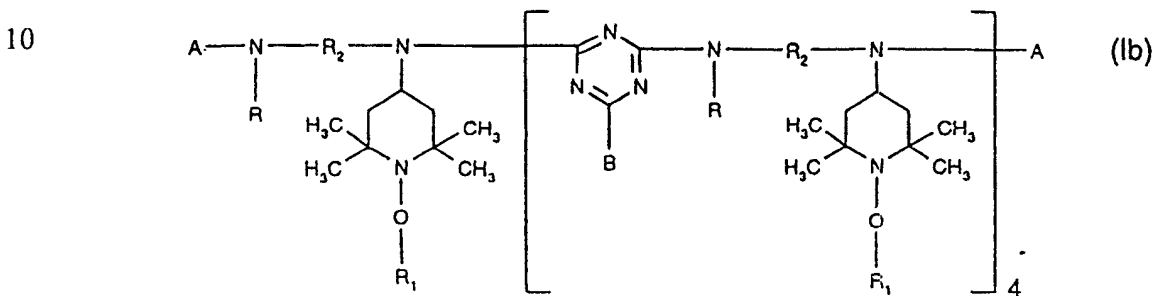
25 当使用含有通式(SM-Ia)的化合物, 通式(SM-Ib)的化合物和通式(SM-Ic)的化合物的以上所示混合物作为根据方法 2)的起始原料时, 则获得了含有:

a) 通式(Ia)的化合物

30

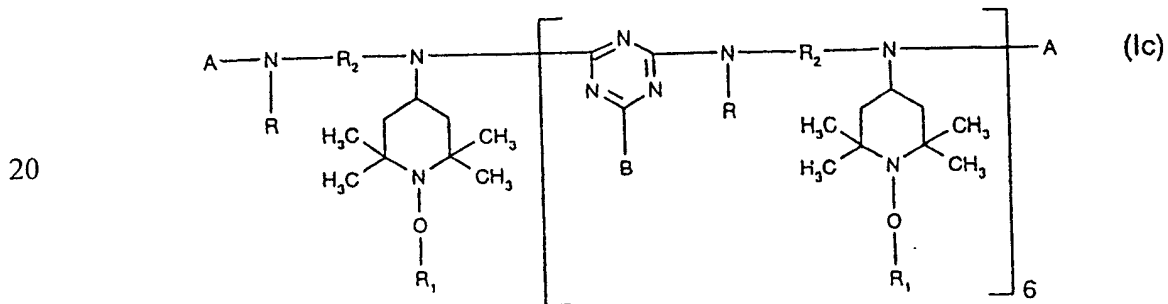


b) 通式(Ib)的化合物, 和



15

c) 通式(Ic)的化合物

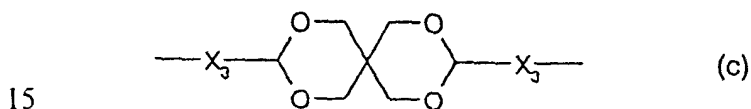
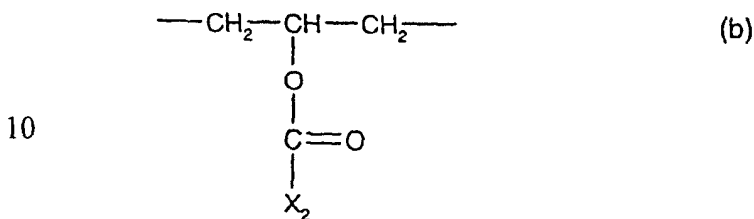
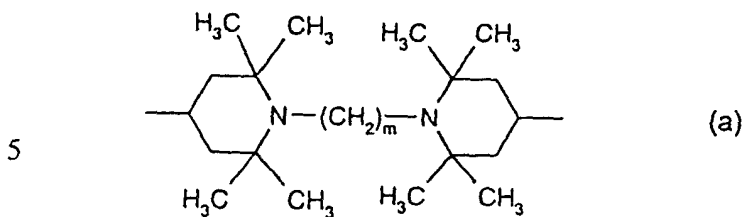


25 的混合物, 它是本发明的又一个实施方案。通式(Ia)、(Ib)和(Ic)的化合物仅仅在重复单元的数目上不同, 通式(Ia)与(Ib)与(Ic)的化合物的摩尔比是 2:2:1.5 至 2:0.5:0.05, 优选 2:1.5:1 至 2:0.5:0.08, 尤其 2:1:0.5 至 2:0.5:0.08; 和

R_1 是氢或烃基或 $-O-R_1$ 是氧基;

30 R_2 是 C_2-C_{12} 亚烷基, C_4-C_{12} 亚链烯基, C_5-C_7 亚环烷基, C_5-C_7 亚环烷基二(C_1-C_4 亚烷基), C_1-C_4 亚烷基二(C_5-C_7 亚环烷基), 亚苯基二(C_1-C_4 亚烷基)或 C_4-C_{12} 亚烷基, 它们被 1,4-哌嗪二基, $-O-$ 或 $>N-X_1$ 间断, 其中 X_1 是 C_1-C_{12} 酰基或(C_1-C_{12} 烷氧基)羰基, 或者具有以下给出的 R_4

的一个定义；或 R_2 是通式(a)，(b)或(c)的基团；



其中.

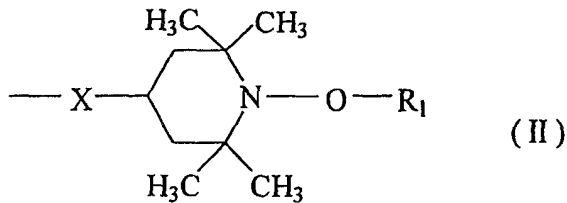
m 是 2 或 3,

20 X_2 是 C_1 - C_{18} 烷基, C_5 - C_{12} 环烷基, 该环烷基是未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代; 苯基, 它是未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代; C_7 - C_9 苯基烷基, 它未被取代或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代; 和

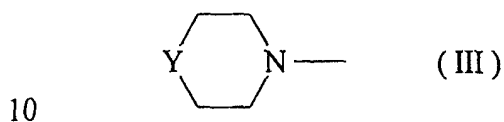
基团 X_3 相互独立地是 C_2 - C_{12} 亚烷基;

25 A 是 C_1 - C_8 酰基, (C_1 - C_8 烷氧基)羰基, (C_5 - C_{12} 环烷氧基)羰基, (C_1 - C_8 烷基)氨基羰基, (C_5 - C_{12} 环烷基)氨基羰基, (C_7 - C_9 苯基烷基)氨基羰基, C_1 - C_8 烷基, 未取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基; C_3 - C_6 链烯基, 未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基; 或 $-\text{CH}_2\text{CN}$;

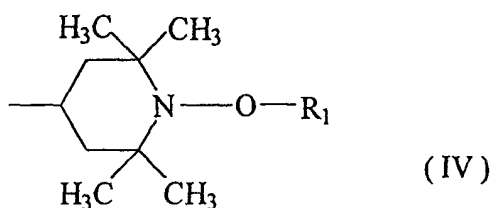
B 是 $-\text{OR}_3$, $-\text{N}(\text{R}_4)(\text{R}_5)$ 或以下通式(II)的基团,



- 5 R_3 , R_4 和 R_5 可以相同或不同, 是 C_1 - C_{18} 烷基, C_5 - C_{12} 环烷基, 该环烷基是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代; C_3 - C_{18} 链烯基, 苯基, 它是未被取代的或被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代; C_7 - C_9 苯基烷基, 它是未取代的或在苯环上被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代; 四氢糠基或 C_2 - C_4 烷基, 它在 2, 3 或 4 位上被 -OH, C_1 - C_8 烷氧基, 二(C_1 - C_4 烷基)氨基或以下通式(III)的基团所取代,



- 其中 Y 是 -O-, - CH_2 -, - CH_2CH_2 - 或 $>N-CH_3$;
且 R_3 另外是氢或 - $N(R_4)(R_5)$ 另外是通式(III)的基团;
X 是 -O- 或 $>N-R_6$;
- 15 R_6 是 C_1 - C_{18} 烷基, C_3 - C_{18} 链烯基, C_5 - C_{12} 环烷基, 该环烷基是未取代或被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代; C_7 - C_9 苯基烷基, 它是未取代的或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代; 四氢糠基, 通式(IV)的基团,

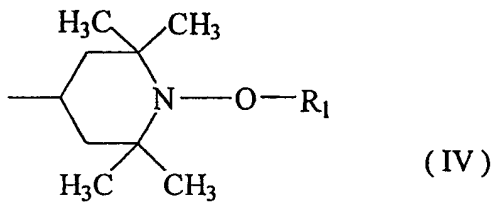


或 C_2 - C_4 烷基, 它在 2, 3 或 4 位上被 -OH, C_1 - C_8 烷氧基, 二(C_1 - C_4 烷基)氨基或通式(III)的基团取代; 和

R 具有一个对于 R_6 所给出的定义。

优选的是满足以下条件的混合物: 其中

- 25 R 是通式(IV)的基团;

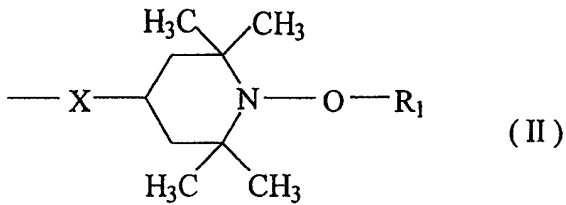


R_1 是辛基或环己基;

R_2 是 C_2-C_6 亚烷基;

5 A 是 C_1-C_8 酰基或 (C_1-C_4) 烷基氨基羰基;

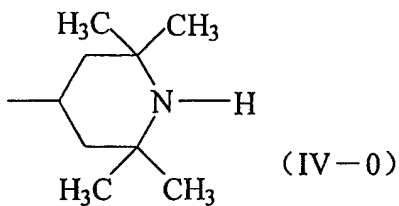
B 是通式(II)的基团;



10 X 是 $>NR_6$; 和

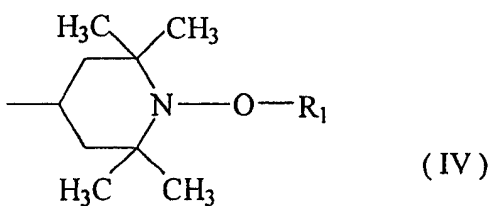
R_6 是 C_1-C_4 烷基。

在将嵌段低聚物起始原料(含有通式(SM-Ia), (SM-Ib)和(SM-Ic)的化合物的混合物)中存在的通式(IV-0)的基团



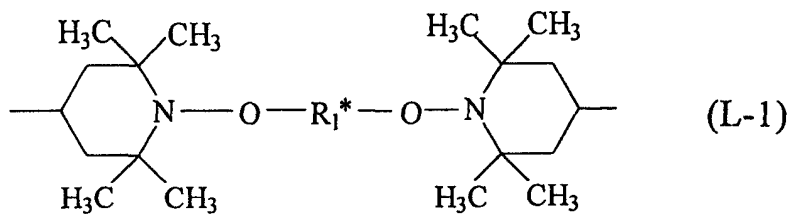
15

转化成通式(IV)的基团之后,



通式(Ia)与(Ib)与(Ic)的化合物的比例对应于以上所示的通式(SM-Ia)与(SM-Ib)与(SM-Ic)的初始化合物的比例,因为在反应过程中这些化合物的骨架不受影响。

5 在根据本发明的混合物中,基团 R_1 能够用作通式(Ia)、(Ib)和/或(Ic)的两种或多种嵌段低聚物之间的连接基。在这种情况下,在所指定的嵌段低聚物之间形成了通式(L-1)的桥:



10 R_1^* 的意义能够从 R_1 的意义推断。在这两个基团之间的唯一差别是 R_1^* 具有一个或两个附加的价键。因此,作为环己基的 R_1 对应于作为环己烷二基或环己烷三基的 R_1^* 以及作为辛基的 R_1 对应于作为辛烷二基或辛烷三基的 R_1^* 。

15 本发明的产物以及所述的混合物在改进有机材料尤其合成聚合物和共聚物的耐光、热和氧化性能上非常有效。尤其是,在聚丙烯,尤其聚丙烯纤维中,尤其在阻燃剂存在下以及在农用的低密度聚乙烯(LDPE)膜中观察到低的颜料相互作用以及非常良好的色彩。还十分突出的是,本发明的产物本身是阻燃剂。

能够被稳定的有机材料的实例是:

20 1、单烯烃和二烯烃的聚合物,例如聚丙烯,聚异丁烯,聚丁烯-1,聚-4-甲基戊烯-1,聚异戊二烯或聚丁二烯,以及环状烯烃如环戊烯或降冰片烯的聚合物,聚乙烯(可以交联),例如高密度聚乙烯(HDPE),高密度和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW),高密度和超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW),中等密度聚乙烯(MDPE),低密度聚乙烯(LDPE),线性低密度聚乙烯(LLDPE),(VLDPE)和(ULDPE)。

25 聚烯烃,即在前面的段落中例举的单烯烃的聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯,能够通过不同的方法,和优选通过下面的方法来制备:

a) 自由基聚合反应(一般在高压和升高的温度下)。

b) 使用一般含有一种或一种以上的元素周期表的 IVb, Vb, VIb 或 VIII 族的金属的催化剂的催化聚合反应。这些金属通常具有一个或一个以上的配位体, 典型的是 π 键或 σ 键配位的氧化物, 卤化物, 醇化物, 酯类, 醚类, 胺类, 烷基类, 链烯基类和/或芳基类。这些金属配合物可以是游离形式或被固定在基底上, 典型地在活化氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可以溶于或不溶于聚合反应介质中。该催化剂本身可用于聚合反应或另外使用活化剂, 典型的是金属烷基化物, 金属氢化物, 金属烷基卤化物, 金属烷基氧化物或金属烷基噁烷(alkyloxanes), 该金属是元素周期表的 Ia, IIa 和/或 IIIa 族的元素。活化剂可以方便地用另外的酯, 醚, 胺或甲硅烷基醚基团改性。这些催化剂体系通常被命名为菲利普(Phillips), 美孚印第安那(Standard Oil Indiana), 齐格勒(Ziegler)(-纳塔(Natta)), TNZ(杜邦(Dupont)), 金属茂或单一“位”(single site)催化剂(SSC)。

2、在以上 1)项提到的聚合物的混合物, 例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物, 聚丙烯与聚乙烯的混合物(例如 PP/HDPE, PP/LDPE)和不同类型的聚乙烯的混合物(例如 LDPE/HDPE)。

3、单烯烃和二烯烃的共聚物, 或单烯烃和二烯烃与其它乙烯基单体的共聚物, 例如乙烯/丙烯共聚物, 线性低密度聚乙烯(LLDPE)和它与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物, 丙烯/丁烯-1 共聚物, 丙烯/异丁烯共聚物, 乙烯/丁烯-1 共聚物, 乙烯/己烯共聚物, 乙烯/甲基戊烯共聚物, 乙烯/庚烯共聚物, 乙烯/辛烯共聚物, 丙烯/丁二烯共聚物, 异丁烯/异戊二烯共聚物, 乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物, 乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物, 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物和它们与一氧化碳的共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物和它们的盐类(离聚物类)以及乙烯与丙烯和二烯烃如己二烯、二环戊二烯或亚乙基-降冰片烯的三元共聚物; 和此类共聚物相互之间的混合物和与以上 1)项中提到的聚合物的混合物, 例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物, LDPE/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA), LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 和交替或无规聚亚烷基/一氧化碳共聚物和它们与其它聚合物如聚酰胺的混合物。

4、烃类树脂(例如 C₅-C₉), 包括它们的氯化改性物(例如增粘剂)和聚亚烷基和淀粉的混合物。

5、聚苯乙烯, 聚(对-甲基苯乙烯), 聚(α -甲基苯乙烯)。

5

6、苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯烃或丙烯酸衍生物的共聚物, 例如苯乙烯/丁二烯, 苯乙烯/丙烯腈, 苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯, 苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯, 苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯, 苯乙烯/马来酸酐, 苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯, 高抗冲击强度的苯乙烯共聚物和另一种聚合物如聚丙烯酸酯、二烯烃聚合物或乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚物的混合物; 以及苯乙烯的嵌段共聚物, 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。

10

7、苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物, 例如聚丁二烯上接枝苯乙烯, 聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上接枝苯乙烯; 聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈); 聚丁二烯上接枝苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯; 聚丁二烯上接枝苯乙烯和马来酸酐; 聚丁二烯上接枝苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺; 聚丁二烯上接枝苯乙烯和马来酰亚胺; 聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯; 乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚物上接枝苯乙烯和丙烯腈; 聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上接枝苯乙烯和丙烯腈; 丙烯酸酯/丁二烯共聚物上接枝苯乙烯和丙烯腈, 以及它们与 6)项所列举的共聚物的混合物, 例如已知为 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

20

25

8、含卤素的聚合物类, 如氯丁橡胶, 氯化橡胶, 异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤代丁基橡胶), 氯化或氯磺化聚乙烯, 乙烯和氯化乙烯的共聚物, 表氯醇均-或共聚物, 尤其含卤素的乙烯基化合物的聚合物, 例如聚氯乙烯, 聚偏氯乙烯, 聚氟乙烯, 聚偏氟乙烯, 以及它们的共聚物, 如氯乙烯/偏氯乙烯, 氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

30

9、从 α, β -不饱和酸和其衍生物得到的聚合物，如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；用丙烯酸丁酯进行改善冲击性的聚甲基丙烯酸甲酯，聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。

5

10、在 9)项中提到的单体相互之间的或与其它不饱和单体的共聚物例如丙烯腈/丁二烯共聚物，丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物，丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷基酯或丙烯腈/卤代乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

10

11、从不饱和醇类和胺类或酰基衍生物或其缩醛类得到的聚合物，例如聚乙烯醇，聚乙酸乙烯酯，聚硬脂酸乙烯酯，聚苯甲酸乙烯酯，聚马来酸乙烯酯，聚乙烯醇缩丁醛，聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺；以及它们与以上 1)项中提到的烯烃的共聚物。

15

12、环醚的均聚物和共聚物，如聚亚烷基二醇，聚环氧乙烷，聚环氧丙烷或它们与双缩水甘油基醚的共聚物。

13、聚缩醛类，如聚甲醛和含有环氧乙烷作为共聚单体的那些聚
20 甲醛；用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛类。

14、聚苯氧和聚苯硫，聚苯氧与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

15、从羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯与脂族或芳族多异氰酸
25 酯衍生而来的聚氨酯，以及它的前体。

16、从二胺和二羧酸和/或氨基羧酸或相应的内酰胺衍生而来的聚
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，以间-二甲苯二胺和己二酸为原料
30 的芳族聚酰胺；从六亚甲基二胺和间苯二甲酸或/和对苯二甲酸制备的
和有或没有高弹体作为改性剂的聚酰胺，例如聚-2，4，4-三甲基亚
己基对苯二甲酰二胺或聚间亚苯基间苯二甲酰二胺；还有上述聚酰胺

与聚烯烃，烯烃共聚物，离聚物或化学键连接的或接枝的弹性体，或与聚醚类，如聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇的嵌段共聚物；以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺；和在加工过程中缩合的聚酰胺(RIM 聚酰胺体系)。

5

17、聚脲，聚酰亚胺，聚酰胺-酰亚胺，聚醚酰亚胺，聚酰亚胺酯，聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

18、从二羧酸和二醇和/或羟基羧酸或相应的内酯衍生而来的聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸丁二醇酯，聚 1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯和聚羟基苯甲酸酯，以及从羟基封端的聚醚衍生而来的嵌段共聚醚酯；还有用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯类。

15

19、聚碳酸酯和聚酯-碳酸酯。

20、聚砜，聚醚-砜和聚醚-酮。

21、从醛与酚类、脲和三聚氰胺衍生而来的交联聚合物，例如酚醛树脂，脲醛树脂和三聚氰胺/甲醛树脂。

20

22、干燥和非干燥醇酸树脂。

23、从饱和的和不饱和的二羧酸与多羟基醇的共聚酯和作为交联剂的乙烯基化合物衍生而来的不饱和聚酯树脂，以及它们的具有低可燃性的含卤素的改性产物。

25

24、从取代的丙烯酸酯例如环氧丙烯酸酯，尿烷丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯衍生而来的可交联丙烯酸树脂。

30

25、用蜜胺树脂，尿素树脂，异氰酸酯，异氰脲酸酯，聚异氰酸酯或环氧树脂加以交联的醇酸树脂，聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

26、从脂族、环脂族、杂环族或芳族缩水甘油基化合物衍生而来的交联环氧树脂，例如双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油醚的产物，它们用常规的硬化剂如酸酐或胺类在有或没有促进剂的情况下加以交联。

5 27、天然聚合物，如纤维素、橡胶、明胶和它们的化学改性的同源(homologous)衍生物，例如乙酸纤维素，丙酸纤维素和丁酸纤维素，或纤维素醚类，如甲基纤维素；以及松香和它们的衍生物。

28、上述聚合物的共混物(多元共混物)，例如 PP/EPDM，聚酰胺
10 /EPDM 或 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/丙烯酸酯, POM/热塑性 PUR, PC/热塑性 PUR, POM/丙烯酸酯, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA6.6 和共聚物, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

15 29、天然的和合成的有机材料，它们是纯单体化合物或此类化合物的混合物，例如矿物油，动物和植物脂肪、油和蜡，或基于合成酯(例如邻苯二甲酸酯，己二酸酯，磷酸酯或偏苯三酸酯)的油、脂肪和蜡，还有合成酯与矿物油按任何重量比例的混合物，典型地用作纺丝组合物的那些材料，以及此类材料的水乳液。

20

30、天然或合成橡胶的水乳液，例如天然胶乳或羧化苯乙烯/丁二烯共聚物的乳胶。

25 本发明因而也涉及包含有机材料(该材料易遭受由光、热或氧化诱发的降解)和根据本发明的产物或混合物的组合物。

有机材料优选是合成聚合物，更优选选自上述各组的聚合物。聚烯烃是优选的且聚乙烯和聚丙烯是特别优选的。

30 本发明的又一实施方案是使有机材料稳定化以防止由光、热或氧化诱发的降解的方法，它包括向该有机材料中引入根据本发明的产物或混合物。

本发明的产物或混合物能够以各种比例使用，这取决于被稳定的材料的性质，取决于最终用途和取决于其它添加剂的存在。

一般来说，例如使用 0.01 - 5 重量%的本发明的产物或混合物是合适的（相对于被稳定的材料的重量来说），优选 0.05 - 2 重量%，特别是 0.05 - 1 重量%。

5 根据本发明的产物或混合物可以例如在该材料的聚合反应或该材料的交联反应之前、期间或之后加入到聚合物材料中。此外，它们还能够以纯净的形式或以包裹在蜡、油或聚合物中的形式引入聚合物材料中。

10 一般来说，根据本发明的产物或混合物能够通过各种方法被引入聚合物材料中，例如以粉末形式干混方法，或者以溶液或悬浮液的形式或以母料的形式湿混，母料是含有 2.5 - 25wt%的本发明产物或混合物；在这类操作中，聚合物能够以粉末、粒料、溶液、悬浮液的形式或以胶乳的形式使用。

用本发明的产物或混合物稳定的材料能够用于生产模制品，薄膜，带材，单丝，纤维，表面涂层等等。

15 如果需要，其它常用于合成聚合物的添加剂，如抗氧化剂，UV 吸收剂，镍稳定剂，颜料，填料，增塑剂，缓蚀剂或金属减活剂能够加入到含有本发明产物或混合物的有机材料中。

这类常规的添加剂的具体例子是：

20 1、抗氧化剂

1.1、烷基化一元酚类，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-双十八烷基-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；壬基苯酚类，它们是线性的或在支链上支化，例如 2,6-二壬基-4-甲基苯酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)苯酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚；以及它们的混合物。

1.2、烷基硫代甲基酚类，例如 2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚，2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基苯酚，2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚，2,6-双十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚。

1.3、氢醌类或烷基化氢醌类，例如，2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚，2,5-

二叔丁基氢醌, 2,5-二叔戊基氢醌, 2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚, 2,6-二叔丁基氢醌, 2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚, 硬脂酸 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基酯, 己二酸 双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯。

5 1.4、生育酚, 例如 α -生育酚, β -生育酚, γ -生育酚, δ -生育酚和它们的混合物(维生素 E)。

1.5、羟基化硫代二苯基醚类, 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)二硫醚。

10 1.6、亚烷基双酚类, 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 -甲基苄基)-4-壬基苯酚], 2,2'-亚甲基双[6-(α, α -二甲基苄基)-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-甲基苯基)丁烷, 2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚, 1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷, 1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷, 双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸]乙二醇酯, 双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯, 对苯二甲酸 双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]酯, 1,1-双-(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷, 2,2-双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷, 2,2-双-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷, 1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

25 1.7. O-, N-和 S-苄基化合物类, 例如 3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚, 4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸 十八烷基酯, 4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸 十三烷基酯, 三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺, 二硫代对苯二甲酸 双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)酯, 双(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)硫醚, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸 异辛基酯。

1. 8、羟苄基化丙二酸酯类，例如，2,2-双-(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸二(十八烷基)酯，2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸二(十八烷基)酯，2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二(十二烷基巯基乙基)酯，2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苄基]酯。
- 5 1. 9、芳族羟苄基化合物类，例如 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯，1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯，2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。
1. 10、三嗪化合物类，例如 2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪，2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪，2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪，2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪，1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯，1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-异氰脲酸酯，2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基乙基)-1,3,5-三嗪，1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪，1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。
- 15 1. 11、苄基磷酸酯类，例如 2,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二甲酯，3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯，3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二(十八烷基)酯，5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基磷酸二(十八烷基)酯，3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸的单乙酯的钙盐。
- 20 1. 12、酰基氨基酚类，例如 4-羟基月桂酰苯胺，4-羟基硬脂酰苯胺，N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)氨基甲酸辛酯。
1. 13、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸的酯类，与单羟基或多羟基醇类，例如与甲醇，乙醇，正辛醇，异辛醇，十八烷醇，1,6-己二醇，25 1,9-壬二醇，乙二醇，1,2-丙二醇，新戊二醇，硫代二甘醇，二甘醇，三甘醇，季戊四醇，异氰脲酸三(羟基乙基)酯，N,N'-双(羟乙基)草酰胺，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-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯类。
1. 14、 β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基)丙酸的酯类，与单羟基或多羟基醇类，例如与甲醇，乙醇，正辛醇，异辛醇，十八烷醇，1,6-己二30 醇，1,9-壬二醇，乙二醇，1,2-丙二醇，新戊二醇，硫代二甘醇，二甘醇，三甘醇，季戊四醇，异氰脲酸三(羟基乙基)酯，N,N'-双(羟乙基)草

酰胺, 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-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯类。

- 1.15、 β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸的酯类, 与单羟基或多羟基醇类, 例如与甲醇, 乙醇, 辛醇, 十八烷醇, 1,6-己二醇, 1,9-壬二醇, 乙二醇, 1,2-丙二醇, 新戊二醇, 硫代二甘醇, 二甘醇, 三甘醇, 季戊四醇, 异氰脲酸三(羟基乙基)酯, N,N'-双(羟乙基)草酰胺, 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-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯类。

- 1.16、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸的酯类, 与单羟基或多羟基醇类, 例如与甲醇, 乙醇, 辛醇, 十八烷醇, 1,6-己二醇, 1,9-壬二醇, 乙二醇, 1,2-丙二醇, 新戊二醇, 硫代二甘醇, 二甘醇, 三甘醇, 季戊四醇, 异氰脲酸三(羟基乙基)酯, N,N'-双(羟乙基)草酰胺, 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-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯类。

- 1.17、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺类, 例如 N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺, N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二酰胺, N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼, N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺(Naugard® XL-1, 由 Uniroyal 提供)。

- 1.18、抗坏血酸(维生素 C)

- 1.19、胺类抗氧化剂, 例如 N,N'-二异丙基-对-亚苯基二胺, N,N'-二仲丁基-对-亚苯基二胺, N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对-亚苯基二胺, N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对-亚苯基二胺, N,N'-双(1-甲基庚基)-对亚苯基二胺, N,N'-二环己基-对亚苯基二胺, N,N'-二苯基-对-亚苯基二胺, N,N'-双(2-萘基)-对-亚苯基二胺, N-异丙基-N'-苯基-对-亚苯基二胺, N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-亚苯基二胺, N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对-亚苯基二胺, N-环己基-N'-苯基-对-亚苯基二胺, 4-(对甲苯氨磺酰基)二苯胺, N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对亚苯基二胺, 二苯胺, N-烯丙基二苯胺, 4-异丙氧基-二苯胺, N-苯基-1-萘基胺, N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺, N-苯基-2-萘基胺, 辛基化二苯胺(例如 p,p'-二叔辛基二苯胺), 4-正丁基氨基苯酚, 4-丁酰氨基苯酚, 4-壬酰氨基苯酚, 4-十二酰氨基苯酚, 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

氨基甲基苯酚, 2,4'-二氨基二苯基甲烷, 4,4'-二氨基二苯基甲烷, N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷, 1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷, 1,2-双(苯基氨基)丙烷, (邻甲苯基)双胍, 双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺, 叔辛基化 N-苯基-1-萘基胺, 单和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯基胺类的混合物, 单和二烷基化壬基二苯基胺类的混合物, 单和二烷基化十二烷基二苯基胺类的混合物, 单和二烷基化异丙基/异己基二苯基胺类的混合物, 单和二烷基化叔丁基二苯基胺类的混合物, 2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪, 吩噻嗪, 单和二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物, 单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-1,4-二氨基丁-2-烯, N,N-双(2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)-六亚甲基二胺, 双(2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)癸二酸酯, 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮, 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

2. UV 吸收剂和光稳定剂

2.1、2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类, 例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)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'-羟基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)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'-甲基苯基)-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'-双-(α, α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑, 和 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑 的混合物, 2,2'-亚甲基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚]; 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯基转移产物; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]-]2- 其中 R = 3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基, 2-[2'-羟基-3'-

(α,α -二甲基苄基)-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)-5'-(α,α -二甲基苄基)苯基]苯并三唑。

2.2、2-羟基二苯甲酮类，例如 4-羟基，4-甲氧基，4-辛氧基，4-癸氧基，4-十二烷氧基，4-苄氧基，4,2',4'-三羟基和 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

2.3、取代的和未取代的苯甲酸的酯类，例如水杨酸 4-叔丁基-苯基酯，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，3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯基酯，3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯，3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯，3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二叔丁基苯基酯。

2.4、丙烯酸酯类，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-对甲氧基肉桂酸甲酯， α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯， α -甲酯基-对甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -甲酯基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

2.5、镍化合物类，例如 2,2'-硫代-双-[4-(1,1,3,3-四甲基-丁基)苯酚]的镍配合物，如 1:1 或 1:2 配合比，有或没有附加的配位体如正丁基胺，三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺，二丁基二硫代氨基甲酸镍，4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸的单烷基酯(例如甲酯或乙酯)类的镍盐，酮肟例如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍配合物类，1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍配合物，有或没有附加的配位体。

2.6、空间位阻胺；例如癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯，琥珀酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯，癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯，癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯，双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)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合物，N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线型或环状缩合物，次氨基三乙酸三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯，1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯，1,1'-(1,2-亚乙基)双(3,3,5,5-四甲基哌啶酮)，4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶，4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶，2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸双(1,2,2,6,6-

五甲基哌啶基)酯, 3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮, 癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯, 琥珀酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯, N,N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物, 2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物, 2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物, 8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮, 3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮, 3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮, 4-十六烷氧基-和 4-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-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物, 1,2-双(3-氨基-丙基氨基)乙烷和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的缩合物, 以及 4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶 (CAS 登记号[136504-96-6]); N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)正十二烷基琥珀酰亚胺, N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正十二烷基琥珀酰亚胺, 2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷, 7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物, 1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯, N,N'-双甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺, 4-甲氧基-亚甲基-丙二酸与 1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯, 聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷, 马来酸酐- α -烯烃共聚物与 2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或 1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物。

2.7. 草酰胺类, 例如 4,4'-二辛氧基 N,N'-草酰二苯胺, 2,2'-二乙氧基 N, N' -草酰二苯胺, 2,2'-二辛氧基-5,5' -二叔丁氧基 N,N' -草酰二苯胺(2,2' -dioctyloxy-5,5' -di-tert-butoxanilide), 2,2' -二(十二烷氧基) -5, 5' -二叔丁氧基 N, N' -草酰二苯胺(2, 2' -didodecyloxy-5,5' -di-tert-butoxanilide), 2-乙氧基-2'-乙基 N,N' -草酰二苯胺, N,N'-双(3-二甲氨基丙基)草酰胺, 2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙氧基 N,N' -草酰二苯胺(2-ethoxy-5-tert-butyl-2' -ethoxanilide) 和它与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁氧基 N, N' -草酰二苯胺(2-ethoxy-2' -ethyl-5,4' -di-tert-butoxanilide) 的混合物以及邻-和对-甲氧基双取代的 N,N' -草酰二

苯胺类的混合物和邻-和对-乙氧基-二取代的 N,N' 草酰二苯胺类的混合物。

2.8、2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪类，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-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2,4-双(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-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(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-双(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-双(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-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪，2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基-苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基-丙氧基)苯基]-4,6-双(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-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

3. 金属减活剂类，例如 N,N'-二苯基草酰胺，N-水杨醛-N'-水杨酰基肼，N,N'-双(水杨酰基)肼，N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼，3-水杨酰基氨基-1,2,4-三唑，双(亚苄基)草酰二肼，N, N' -草酰二苯胺，间苯二甲酰二肼，癸二酰双(苯基肼)，N,N'-二乙酰基己二酰二肼，N,N'-双(水杨酰基)草酰二肼，N,N'-双(水杨酰基)硫代丙酰基二肼。

4. 亚磷酸酯类和亚磷酸酯类，例如亚磷酸三苯酯，亚磷酸二苯基烷基酯，亚磷酸苯基二烷基酯，亚磷酸三(壬基苯基)酯，亚磷酸三月桂基酯，亚磷酸三(十八烷基)酯，二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯，亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯，二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯，二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯，二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇酯，二亚磷酸二异癸基氧基季戊四醇酯，二亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯，二亚磷酸双(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇酯，三亚磷酸三硬脂基山梨糖醇酯，二磷酸四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基酯，6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-

1,3,2-二氧杂磷辛(dioxaphosphocin), 6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷辛(dioxaphosphocin), 亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯, 亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯, 2,2',2''-次氨基[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯], 亚磷酸 2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)酯。

5. 基胺类, 例如 N,N-二苄基羟基胺, N,N-二乙基羟基胺, N,N-二辛基羟基胺, N,N-二月桂基羟基胺, N,N-二(十四烷基)羟基胺, N,N-二(十六烷基)羟基胺, N,N-二(十八烷基)羟基胺, N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺, N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺, 从氢化牛胺得到的 N,N-二烷基羟基胺。

6. 硝酮类, 例如 N-苄基- α -甲基-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, 从氢化牛胺衍生而来的 N,N-二烷基羟基胺获得的硝酮。

7. 硫代协合剂, 例如硫代二丙酸二月桂基酯或硫代二丙酸二硬脂基酯。

20 8. 过氧化物清除剂, 例如 β -硫代二丙酸的酯类, 例如月桂基、硬脂基、十四烷基或十三烷基酯类, 巯基苯并咪唑或 2-巯基苯并咪唑的锌盐, 二丁基二硫代氨基甲酸锌, 二(十八烷基)二硫醚, 四(β -十二烷基巯基)丙酸季戊四醇酯。

25 9. 聚酰胺稳定剂, 例如铜盐与碘化物和/或磷化合物的混合物, 和二价锰的盐。

30 10. 碱性助稳定剂, 例如三聚氰胺, 聚乙烯基吡咯烷酮, 双氰胺, 三烯丙基氰脲酸酯, 脲衍生物, 胍衍生物, 胺类, 聚酰胺类, 聚氨酯类, 高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐, 例如硬脂酸钙, 硬脂酸锌, 二十二烷酸镁, 硬脂酸镁, 蓖麻酸钠和棕榈酸钾, 邻苯二酚锑或邻苯二酚锌。

11. 成核剂类, 例如, 无机物质, 如滑石, 金属氧化物例如二氧化钛或氧化镁, 优选碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐; 有机化合物如

单或多羧酸类和它们的盐类，例如 4-叔丁基苯甲酸，己二酸，二苯基乙酸，琥珀酸钠或苯甲酸钠；聚合化合物如离子共聚物(“离聚物”)。

12. 填料和增强剂，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，炭黑，石墨，木粉和其它天然产物的粉末或纤维，合成纤维。

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

14. 苯并咪唑酮类和二氢吡啶酮类，例如在 US-A-4,325,863，US-A-4338244，US-A-5,175,312，US-A-5,216,052，US-A-5,252,643，DE-A-4,316,611，DE-A-4,316,622，DE-A-4,316,876，EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 中公开的那些，或 3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-5,7-二叔丁基-苯并咪唑-2-酮，5,7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并咪唑-2-酮，3,3'-双[5,7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并咪唑-2-酮]，5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并咪唑-2-酮，3-(4-乙酰氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并咪唑-2-酮，3-(3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并咪唑-2-酮，3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并咪唑-2-酮，3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并咪唑-2-酮。

根据本发明的产物或混合物与常规的添加剂的重量比可以是例如 1:0.5 - 1:5。

20 根据本发明的产物或混合物还可以用作在照相复制技术和其它复制技术中几乎所有已知的材料的稳定剂，尤其光稳定剂，例如在 Research Disclosure, 1990, 31429(474 - 480 页)中所描述的。

通过下面的实施例将更详细地解释本发明。所有的百分数都是按重量计的，除非另有说明。

25 下面的实施例 S-1 和实施例 S-2 是起始原料的制备方法的代表。实施例 1-4 是根据本发明的产物的制备方法的代表并涉及特别优选的实施方案。

30 GPC(凝胶渗透色谱法)用作分析程序，用来根据它们的尺寸差异分离分子并获得分子量平均值(\bar{M}_w , \bar{M}_n)或有关聚合物的分子量分布的信息。

该技术是已知的并描述在，例如，“现代筛析-排阻液相色谱(Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography)” W.W. Yan 等人，由

J.Wiley & Sons, N.Y., USA 编辑, 1979, 页码 4-8, 249-283 和 315-340。

由多分散性($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)接近 1 来表征窄的分子量分布。

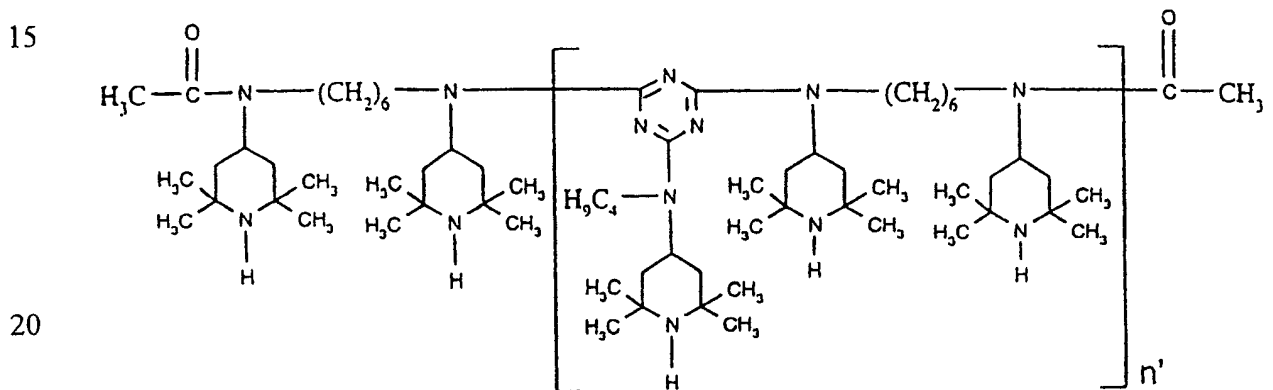
在下面的实施例 S-1 和 S-2 中给出的 GPC 分析是通过使用装有
 5 GPC 色谱仪[®]Perkin-Elmer LC 250 来进行的。

所有的分析是通过使用 3 根柱 PLGEL 3 μ m Mixed E 300mm 长 \times 7.5mm i.d.(内尺寸)(购自 Polymer Laboratories Ltd. Shropshire, U.K.)在 45 $^{\circ}$ C 下进行的。

四氢吡喃用作洗脱液(流速 0.40ml/分钟)和样品溶于四氢吡喃中
 10 (2%)(% w/v)。

在下面的实施例的结构式中, n' 表示在分子中有重复单元和所获得的产物不是均一的。

实施例 S-1: 对应于下列通式的产物的制备



在 0 $^{\circ}$ C 下将 37.1g(0.175mol)的 N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正丁基
 胺在 30ml 水中的溶液缓慢地加入到 32.2g(0.175mol)氰脲酰氟在 250ml
 25 二甲苯中的溶液中, 在加料过程中保持该温度并保持另外 1 小时。

在室温下 2 小时之后, 混合物被冷却至 0 $^{\circ}$ C 和然后添加 7.3g(0.18mol)
 的氢氧化钠在 25ml 水中的水溶液。

在 0 $^{\circ}$ C 下 1/2 小时和在室温下另外 2 小时之后, 分离出水溶液和添
 加 34.6g(0.087mol)的 N,N'-双[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]-1,6-己烷二胺。

30 混合物被加热至 50 $^{\circ}$ C 保持 1 小时, 然后添加 24.2g(0.175mol)的研
 磨碳酸钾并加热至 60 $^{\circ}$ C 保持 4 小时。

在用水洗涤之后, 有机相在 60-70 $^{\circ}$ C/10 毫巴下真空浓缩, 回收

125ml 二甲苯。

添加 69g(0.175mol)的 N,N'-双[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]-1,6-己烷二胺，混合物被加热至 150℃保持 2 小时，再次冷却和添加 7g(0.175mol)的研磨氢氧化钠。

- 5 混合物被加热至 140℃保持另外 4 小时，反应的残余水以共沸方式除去，并在 160℃保持另外 4 小时。

在冷却至 60℃后，混合物用 130ml 二甲苯稀释，过滤和用 50ml 乙二醇洗涤 3 次。

- 10 在 60℃/10 毫巴下真空浓缩后，添加 7.5g(0.073mol)的乙酸酐。在室温下 1/2 小时之后，混合物被加热至 130℃保持 5 小时。在冷却至室温后，添加 20.2g(0.146mol)的研磨碳酸钾，混合物被加热至 130℃保持 2 小时。

然后，混合物被冷却至 50℃，过滤和在 140℃/1 毫巴下真空浓缩。在干燥之后获得了熔点为 128 - 134℃的固体。

- 15 \bar{M}_n (由 GPC) = 2712g/mol.

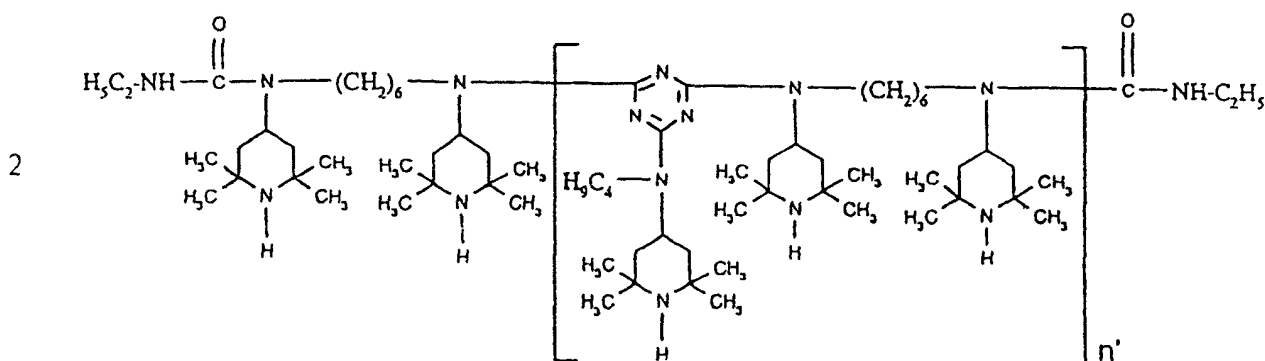
$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.41.$$

GPC 分析结果显示了色谱图，如图 1 中所示。

所获得的多分散性产物的三种主要单种组分的摩尔比 ((n'=2):(n'=4):(n'=6))是 2:0.93:0.4。

- 20 实施例 S-2:

对应于下列通式的产物的制备:



- 30 使用合适的试剂按照实施例 S-1 中所述操作程序制备产物。获得熔点为 122 - 130℃的固体。

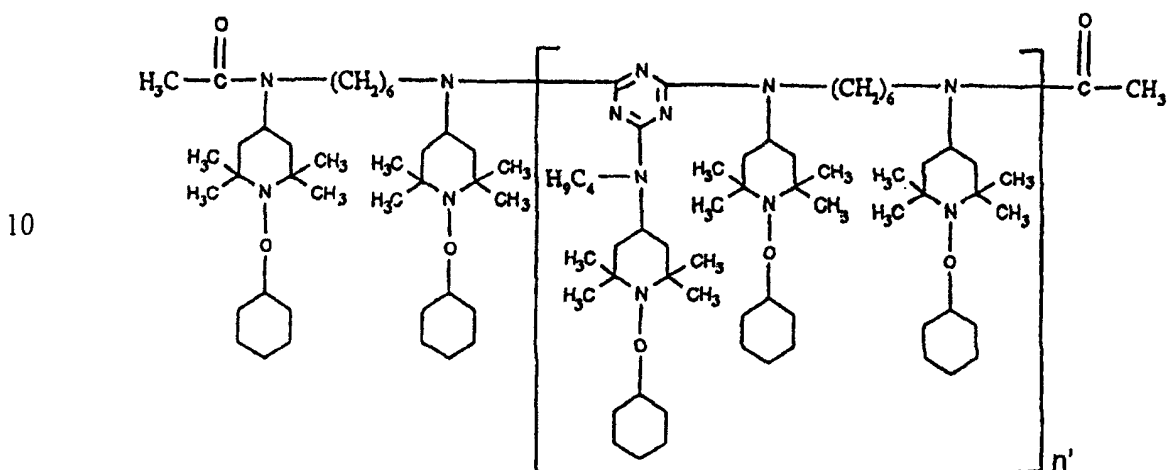
$$\bar{M}_n(\text{由 GPC}) = 2810\text{g/mol}.$$

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.42.$$

GPC 分析结果显示了如图 2 的色谱图。

所获得的多分散性产物的三种主要单种组分的摩尔比 ((n'=2):(n'=4):(n'=6)) 是 2:0.84:0.32。

5 实施例 1: 对应于下式的产物的制备



在装有迪安-斯达克(Dean-Stark®)分水器的磁力搅拌式 200ml 四颈烧瓶中加入 7.0g(0.0317mol)的实施例 S-1 的产物, 60ml 环己烷和 0.1g 的三氧化钼。内容物被加热回流。然后, 将 20.4g(0.158mol)的 70%叔丁基过氧化氢加入到附装的加料漏斗中并在 30 分钟内添加进去。回流继续进行 30 分钟。反应混合物与另外 0.1g 三氧化钼一起被转移至磁力搅拌式®Fisher-Porter 耐压瓶中。内容物在 120℃下加热 3 小时, 在此时硝酰基中间体的红色会消散成浅黄色。过滤出三氧化钼, 滤液被蒸发成浅黄色玻璃状物质。产量是 10.1g, 定量。

20

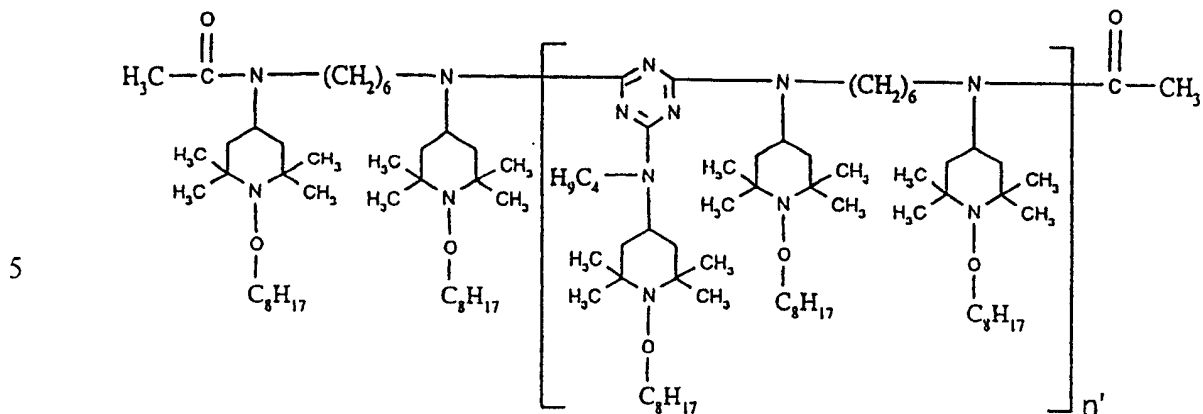
¹H-NMR: 0.84-2.5ppm(宽, 复杂混合物); 3.2-3.44ppm(s, 宽, NCH₂); 3.54-3.70ppm(s, 宽, NOCH); 4.76-5.4ppm(宽, NCH)。在 3.2, 3.54 和 4.76ppm 处的积分比率: 2:1:1。

25

¹³C-NMR: 81.9ppm(NOC); 165ppm(三嗪 C)

实施例 2: 对应于下式的产物的制备:

30

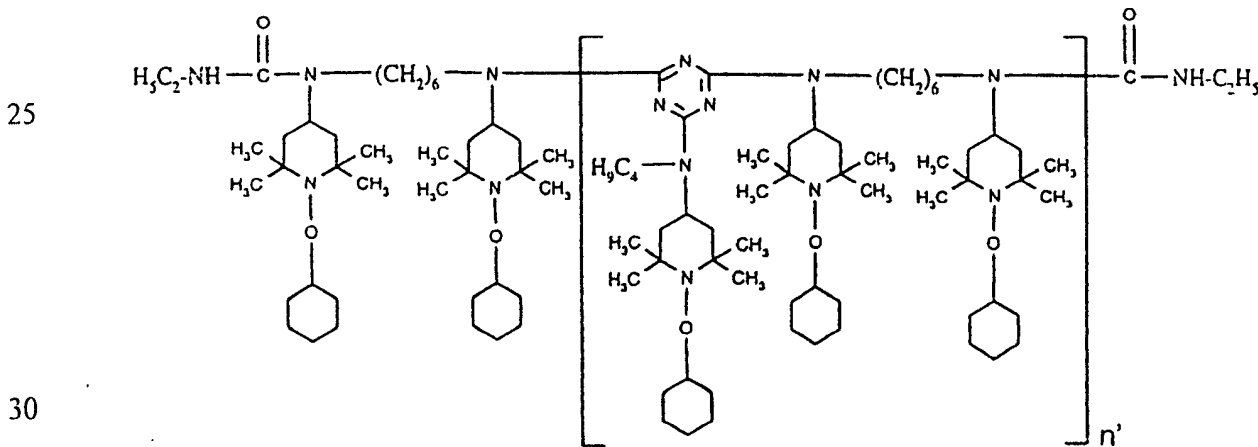


在装有迪安-斯达克(Dean-Stark®)分水器 and 加料漏斗的磁力搅拌式
 10 200ml 四颈烧瓶中加入 5.7g(0.0258mol)的实施例 S-1 的产物, 50ml 正
 辛烷和 0.20g 的三氧化钼。内容物被加热回流。然后, 将 16.6g(0.129mol)
 的 70%叔丁基过氧化氢加入到加料漏斗中并在 30 分钟内添加进去。在
 另外回流 30 分钟之后, 反应混合物被转移至磁力搅拌式®Fisher-Porter
 耐压瓶中。然后添加另外 0.10g 三氧化钼。内容物在 125℃压力下加热
 15 3 小时, 在此时硝酰基中间体的红色会消散成浅黄色。过滤出三氧化钼,
 滤液被蒸发成浅黄色玻璃状物质。产量是 8.2g(理论值的 91%)。

¹H-NMR: 0.8-2.5ppm(宽, 复杂混合物); 3.2-3.5ppm(s, 宽, NCH₂);
 3.65-3.96ppm(宽, NOCH); 4.9-5.4ppm(s, 宽, NCH)。在 3.2, 3.65 和
 4.76ppm 处的积分比率: 2:1:1。

20 ¹³C-NMR: 78.7ppm, 81.9ppm 和 83.2ppm(NOC, 异构体在 C₈H₁₇
 中的混合物); 165ppm(三嗪 C)

实施例 3: 对应于下式的产物的制备



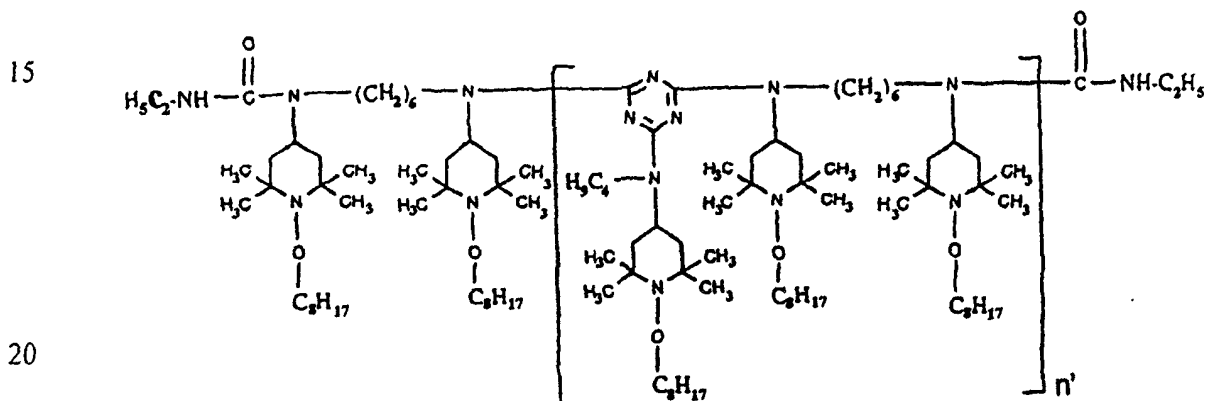
在装有迪安-斯达克(Dean-Stark®)分水器、冷凝器和加料漏斗的磁

力搅拌式 200ml 四颈烧瓶中加入 7.0g(0.0303mol)的实施例 S-2 的产物, 60ml 环己烷和 0.20g 的三氧化钼。内容物被加热回流。然后, 将 19.5g(0.152mol)的 70%叔丁基过氧化氢加入到加料漏斗中。漏斗内容物经 30 分钟添加进去。观察到硝酰基中间体的红色。回流继续进行 1 小时。反应混合物与另外 0.10g 三氧化钼一起被转移至磁力搅拌式®Fisher-Porter 耐压瓶中。内容物在 125℃下加压下加热 2 小时, 在此时硝酰基中间体的红色会消失。压力下过滤出三氧化钼, 浅黄色滤液被蒸发成玻璃状物质。产量是 9.3g(理论值的 93%)。

¹H-NMR: 0.80-2.2ppm(宽, 复杂混合物); 3.1-3.5ppm(s, 宽, NCH₂); 3.54-3.70ppm(s, 宽, NOCH); 4.90-5.4ppm(宽, NCH)。在 3.2, 3.54 和 4.76ppm 处的积分比率: 2:1:1。

¹³C-NMR: 81.8ppm(NOC); 165ppm(三嗪 C)。

实施例 4: 对应于下式的产物的制备



在装有迪安-斯达克(Dean-Stark®)分水器、冷凝器和加料漏斗的磁力搅拌式 200ml 四颈烧瓶中加入 6.2g(0.0268mol)的实施例 S-2 的产物, 50ml 正辛烷, 和 0.10g 的三氧化钼。内容物被加热回流。然后, 将 17.3g(0.134mol)的 70%叔丁基过氧化氢加入到加料漏斗中。漏斗内容物经 30 分钟添加进去。观察到硝酰基中间体的红色。回流继续进行 1 小时。反应混合物与另外 0.10g 三氧化钼一起被转移至磁力搅拌式®Fisher-Porter 耐压瓶中。内容物在 125℃下加压下加热 2 小时, 在此时硝酰基中间体的红色会消失。压力下过滤出三氧化钼, 浅黄色滤液被蒸发成玻璃状物质。产量是 8.4g(理论值的 88%)。

¹H-NMR: 0.6-2.5ppm(宽, 复杂混合物); 3.1-3.5ppm(s, 宽, NCH₂);

3.56-3.94ppm(宽, NOCH); 4.9-5.4ppm(s, 宽, NCH)。在 3.1, 3.56 和 4.9ppm 处的积分比率: 2:1:1。

^{13}C -NMR: 78.5ppm, 81.8ppm 和 83.2ppm(NOC, 异构体在 C_8H_{17} 中的混合物); 165ppm(三嗪 C)。

5 实施例 A:

通过将聚烯烃共混物(含有乙烯-丙烯高聚物的聚丙烯; $^{\circledR}$ Polytrope TPP 518-01, 购自 $^{\circledR}$ A. Schulman, Inc.; Akron, Ohio, USA)与以下所列添加剂在具有通用型螺杆(24:1 L/D)的 $^{\circledR}$ Superior/MPM 1”单螺杆挤出机中在 200℃下进行混合, 在水浴中冷却和切粒, 来制备含颜料的热塑性烯烃(TPO)粒料。在挤出和模塑之前, 添加剂在转鼓干燥器中进行干混。

添加剂:

0.25%^{*)}的 $^{\circledR}$ Red 3B(颜料 Red 177, 色度指数 65300)。

0.05%^{*)}的四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。

15 0.05%^{*)}的亚磷酸三[2,4-二叔丁基苯基]酯。

0.2%^{*)}的 2-(2'-羟基-3',5'-二叔戊基苯基)苯并三唑。

0.2%^{*)}的癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯。

0.1%^{*)}的硬脂酸钙。

大约 10%^{*)}的滑石 和

20 0.2%^{*)}的实施例 1, 2, 3 或 4 的产物

*) 基于聚烯烃共混物的重量百分数

25 所得到的粒料在 $^{\circledR}$ BOY 30M 注塑机中在约 190℃下被模塑成 1.524mm 厚的 2” × 2” 板材。

将试验板材安放在金属框内并暴露于 70℃黑板温度下的 $^{\circledR}$ Atlas Ci65 氙气弧灯 耐候试验仪中, 在 340 纳米下 0.55W/m²和 50%相对湿度, 间歇进行光照/黑暗周期和水喷雾($^{\circledR}$ Society of Automotive Engineers-SAE J 1960 试验程序 - Exterior Automotive conditions)。

30 根据 ASTM D 2244-79, 由反射模式在 Applied Color Systems Spectrophotometer 上进行色度测量, 在大约 625 千焦耳的区间分析测试该试样。根据 ASTM D 523, 在 60℃在 $^{\circledR}$ BYK-GARDNER Haze/Gloss

Meter 上进行光泽测量。

稳定化的样品显示了在 UV 曝照之后有良好的光泽保持率和良好的耐色彩变化性能。

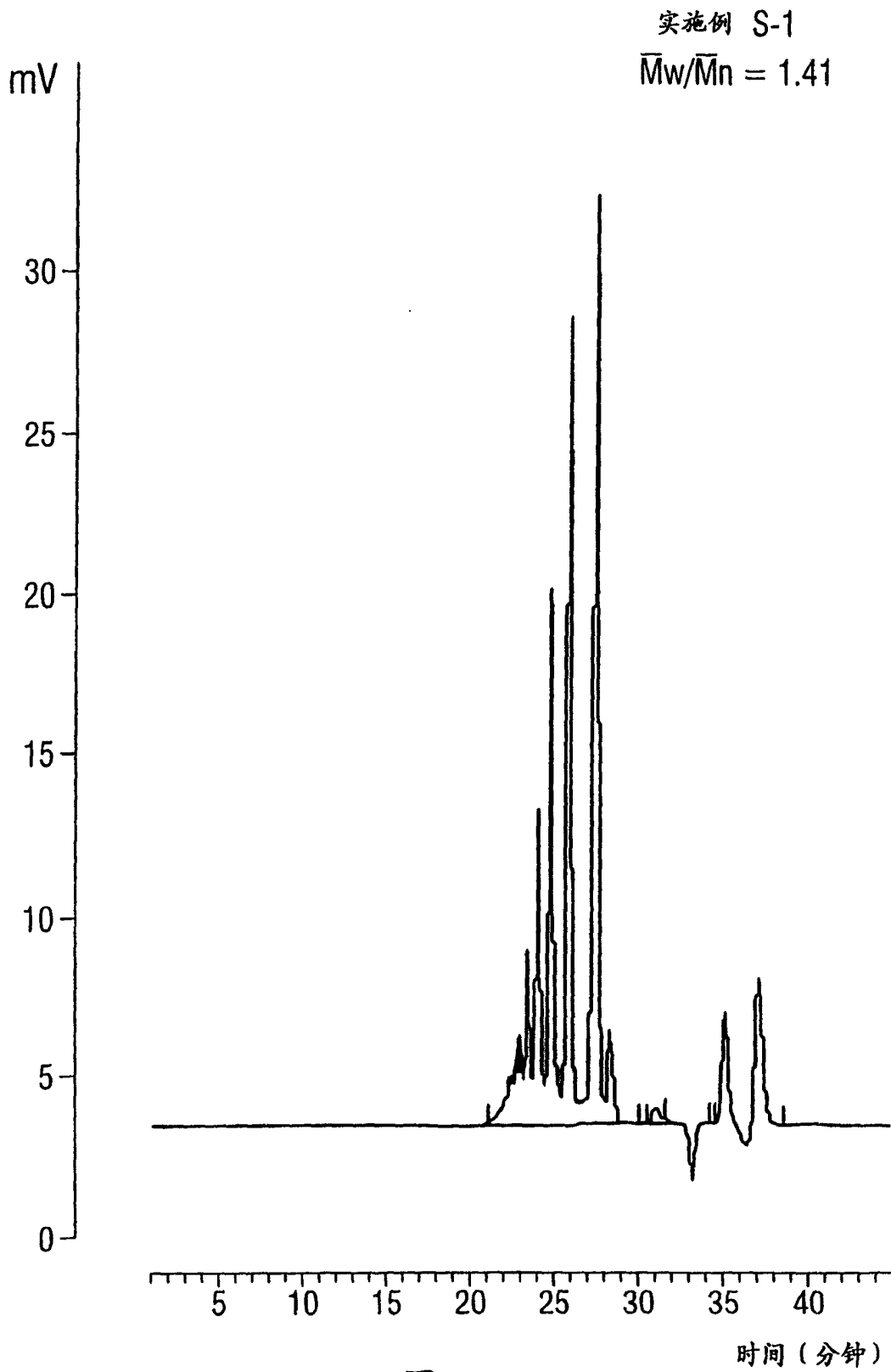


图 1

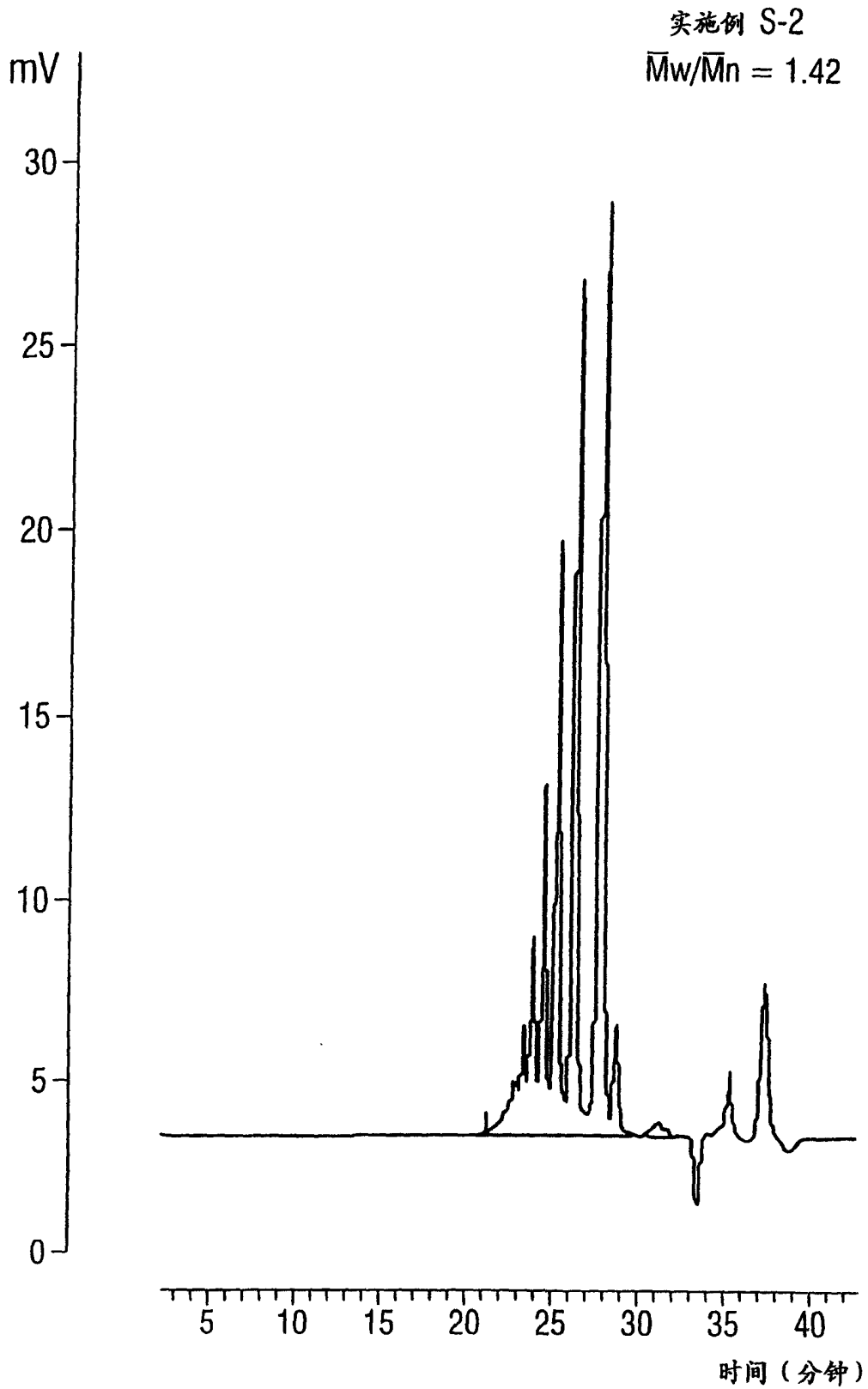


图 2