

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D403/14

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98805451.5

[45] 授权公告日 2002 年 11 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1094938C

[22] 申请日 1998.5.14 [21] 申请号 98805451.5

[30] 优先权

[32] 1997.5.27 [33] EP [31] 97810329.9

[32] 1997.5.27 [33] EP [31] 97810325.7

[86] 国际申请 PCT/IB98/00728 1998.5.14

[87] 国际公布 WO98/54177 英 1998.12.3

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.25

[73] 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 N·勒利 V·波尔扎塔

J·-P·沃尔夫 M·阿克曼

P·皮奇尼利 I·奥尔班

[56] 参考文献

US5004770 1991.4.2 C08K5/3435

US5124378 1992.6.23 C08K5/34

审查员 曾武宗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

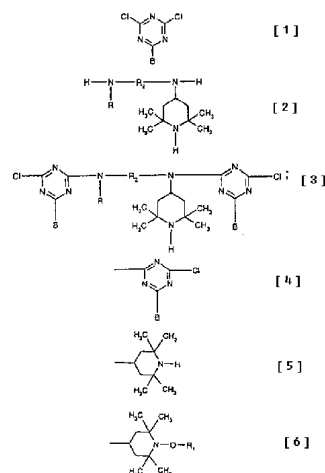
代理人 王景朝 王其灏

权利要求书 7 页 说明书 52 页 附图 2 页

[54] 发明名称 作为有机材料稳定剂的含有 1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基的嵌段低聚物

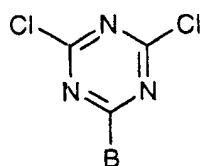
[57] 摘要

通过下列反应得到的产物:1)将式(α)化合物与式(β)化合物按照化学计量比反应,获得式(γ)的化合物
2)将式(β)化合物与式(γ)化合物按照 0.4:1 至 0.75:1 的摩尔比进行反应;3)将反应 2)产物中存在的式(δ)端基与例如二丁胺按照 2:1.7 至 2:3 的摩尔比进行反应;反应 1)至 3)是在有机溶剂中无机碱存在下进行的;4)将反应 3)产物中存在的下式



1. 通过下列反应得到的产物:

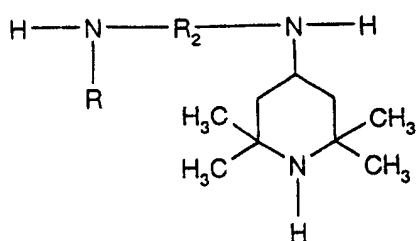
1) 将式 (α) 化合物



(α)

5

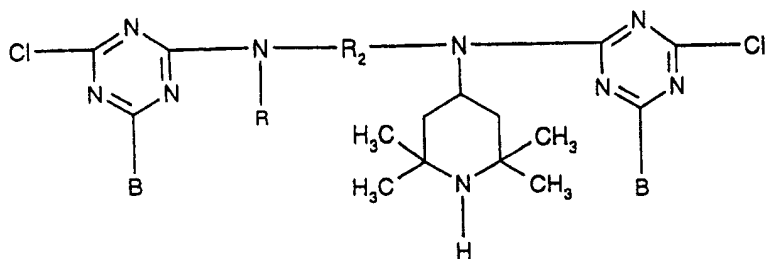
与式 (β) 化合物按化学计量比反应,



(β)

获得式 (γ) 的化合物;

10

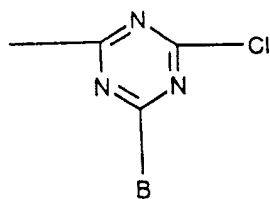


(γ)

2) 将式 (β) 化合物与式 (γ) 化合物按照 0.4: 1 至 0.75: 1 的摩尔比进行反应;

3) 将存在于反应 2) 产物中的式 (δ) 的端基

15



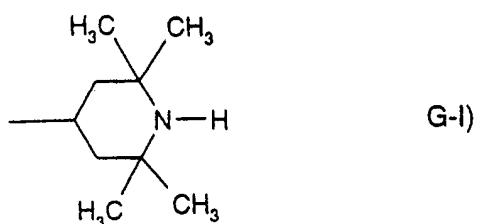
(δ)

与式 (ε) 化合物按照 2: 1.7 至 2: 3 的摩尔比进行反应;

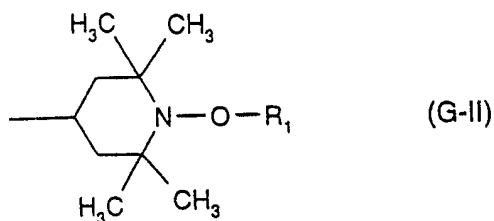


5

反应 1) 至 3) 在有机溶剂中在无机碱存在下进行; 以及
4) 将存在于反应 3) 产物中的式 (G-I) 基团



10 转化成式 (G-II) 基团;

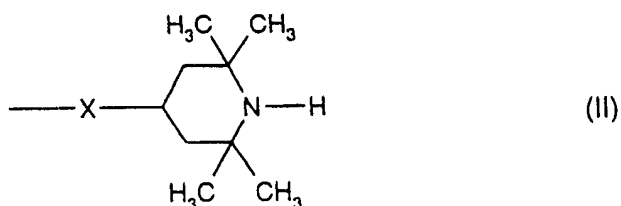


所述转化是将反应 3) 的产物与氢过氧化物在烃溶剂中, 并在过氧化物分解催化剂存在下进行反应;

15 R_1 是 C_5-C_{18} 烷基或 C_5-C_{12} 环烷基; 和在反应 4) 中的烃溶剂, 随 R_1 而定, 是 C_5-C_{18} 烷烃或 C_5-C_{12} 环烷烃;

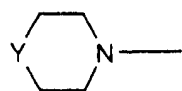
R_2 是 C_2-C_{10} 亚烷基、亚环己基、亚环己基二 (C_1-C_4 亚烷基)、 C_1-C_4 亚烷基-二亚环己基或亚苯基二 (C_1-C_4 亚烷基);

A 是 $-O R_3$, $-N (R_4) (R_5)$ 或式 (II) 基团;



20

R_3 , R_4 和 R_5 相同或不同, 其是 $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_5 - C_7$ 环烷基, 它是未被取代的或被 1、2 或 3 个 $C_1 - C_4$ 烷基取代; 未被取代的或被 1、2 或 3 个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的苯基; 未被取代的或在苯基上被 $C_1 - C_4$ 烷基取代的苄基; 或 $-N(R_4)(R_5)$ 另外是式 (III) 基团;



(III)

5

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

X 是 $-O-$ 或 $>N-R_6$;

R_6 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_5 - C_7$ 环烷基, 其是未被取代的或被 1、2 或 3 个 $C_1 - C_4$ 烷基取代; 未被取代的或在苯基上被 1、2 或 3 个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的苄基; 或式 (G-I) 基团;

R 是式 (G-I) 基团; 以及

B 是 $-OR_3$ 、 $-N(R_4)(R_5)$ 或式 (II) 基团。

2. 根据权利要求 1 的产物, 其中

R_2 是 $C_2 - C_8$ 亚烷基;

15 R_3 , R_4 和 R_5 相同或不同, 是 $C_1 - C_8$ 烷基, 环己基, 其是未被取代的或被甲基取代的; 未被取代的或被甲基取代的苯基; 苄基或 $-N(R_4)(R_5)$ 另外是 4-吗啉基; 以及

R_6 是 $C_1 - C_8$ 烷基, 环己基, 其是未被取代的或被甲基取代; 苄基或式 (G-I) 基团。

20 3. 根据权利要求 1 的产物, 其中

R_1 是辛基或环己基; 和

在反应 4) 中, 随 R_1 而定, 烃溶剂可以是辛烷或环己烷;

R_2 是 $C_2 - C_6$ 亚烷基;

A 是 $-N(R_4)(R_5)$ 或式 (II) 基团;

25 R_4 和 R_5 相同或不同, 其是 $C_1 - C_8$ 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; 以及

B 是 $-N(R_4)(R_5)$ 或式 (II) 基团。

4. 根据权利要求1的产物, 其中
 R_1 是辛基或环己基, 和
 在反应4)中, 随 R_1 而定, 烃溶剂可以是辛烷或环己烷;
 R_2 是 $C_2 - C_6$ 亚烷基;
 5 R 是式 (G-I) 基团;
 A 是 $-N(R_4)(R_5)$;
 R_4 和 R_5 相同或不同, 其是 $C_1 - C_8$ 烷基;
 B 是式 (II) 基团;
 X 是 $>NR_6$;
 10 R_6 是 $C_1 - C_8$ 烷基。

5. 根据权利要求1的产物, 其中反应1)至3)中的有机溶剂是芳香烃或脂肪酮, 无机碱是氢氧化钠, 氢氧化钾, 碳酸钠或碳酸钾。

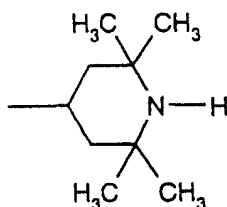
6. 根据权利要求1的产物, 其中反应1)在 $10 - 90^\circ\text{C}$ 温度下进行, 反应2)在 $110 - 200^\circ\text{C}$ 温度下进行, 而反应3)在 $110 - 180^\circ\text{C}$ 温度下进行。
 15

7. 根据权利要求1的产物, 其中反应2)和3)在压力下进行。

8. 根据权利要求1的产物, 其中过氧化物分解催化剂是金属羰基化物, 金属氧化物, 乙酰基丙酮金属盐或金属烷氧化物, 其中金属选自元素周期表第 IVb, Vb, VIb, VIIb 和 VIII 族的金属。

- 20 9. 根据权利要求1的产物, 其中氢过氧化物是叔丁基氢过氧化物而过氧化物分解催化剂是 MoO_3 。

10. 根据权利要求1的产物, 其中每摩尔存在于反应3)产物中的式 (G-I) 基团



(G-I)

- 25 使用 2 - 8 摩尔氢过氧化物, 0.001 - 0.1 摩尔过氧化物分解催化剂和 5 - 30 摩尔烃溶剂。

11. 含有易受光、热或氧化引发降解作用的有机材料, 并含有根据

权利要求 1 的产物的组合物。

12. 根据权利要求 11 的组合物, 其中有机材料是合成聚合物。

13. 根据权利要求 11 的组合物, 其中有机材料是聚乙烯或聚丙烯。

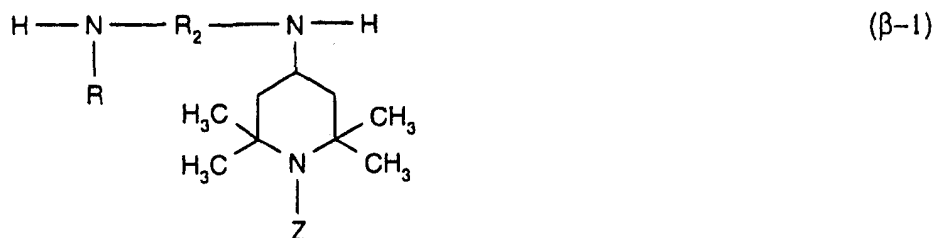
5 14. 使有机材料稳定, 免受光、热或氧化引发降解作用的方法, 该方法包括将根据权利要求 1 的产物掺入所述有机材料中。

15. 通过下列反应得到的产物:

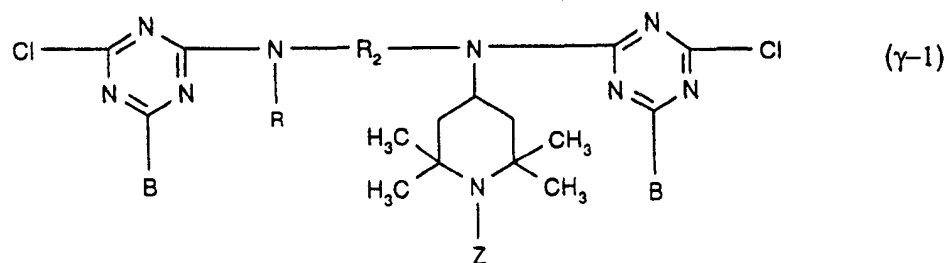
1) 将式 (α) 化合物



10 与式 ($\beta-1$) 化合物按化学计量比反应,



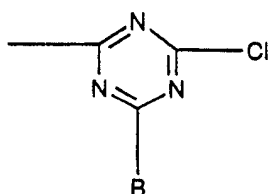
获得式 ($\gamma-1$) 的化合物;



15

2) 将式 ($\beta-1$) 化合物与式 ($\gamma-1$) 化合物按 0.4: 1 至 0.75: 1 的摩尔比进行反应;

3) 将反应 2) 产物中存在的式 (δ) 端基



(δ)

与式 (ε) 化合物按 2: 1.7 至 2: 3 的摩尔比进行反应;

A - H

(ε)

5

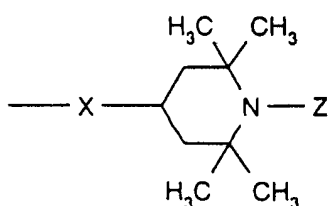
反应 1) 至 3) 在有机溶剂中在无机碱存在下进行;

Z 是氢, C₁-C₈ 烷基, C₁-C₁₈ 烷氧基或 C₅-C₁₂ 环烷氧基;

R₂ 是 C₂-C₁₀ 亚烷基, 亚环己基, 亚环己基二 (C₁-C₄ 亚烷基),
C₁-C₄ 亚烷基二 - 亚环己基或亚苯基二 (C₁-C₄ 亚烷基);

10

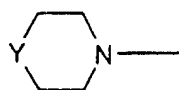
A 是 -O R₃, -N (R₄) (R₅) 或式 (II-1) 基团;



(II-1)

R₃, R₄ 和 R₅ 相同或不同, 是 C₁-C₁₂ 烷基, C₅-C₇ 环烷基, 其是未被取代的或被 1、2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代; 未被取代的或被 1、2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代的苯基; 未被取代的或苯基上被 C₁-C₄ 烷基取代的苄基; 或 -N (R₄) (R₅) 另外是式 (III) 基团

15



(III)

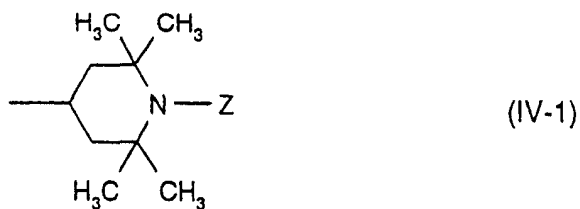
其中 Y 是 -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂- 或 >N-CH₃;

X 是 -O- 或 >N-R₆;

20

R₆ 是 C₁-C₁₂ 烷基, C₅-C₇ 环烷基, 其是未被取代的或被 1、2 或 3 个

C₁ - C₄烷基取代；未被取代的或苯基上被 1、2 或 3 个 C₁ - C₄烷基取代的苄基；或式 (IV-1) 基团，



R 是式 (IV-I) 基团；以及

5 B 是 -OR₃, -N(R₄)(R₅) 或式 (II-I) 基团。

16. 根据权利要求 15 的产物，其中 Z 是氢。

17. 根据权利要求 15 的产物，其多分散性 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 值是 1.1 - 1.7。

作为有机材料稳定剂的含有 1- 炔氧基 - 2, 2, 6, 6
- 四甲基 - 4- 哌啶基的嵌段低聚物

5 本发明涉及含有 1- 炔氧基 - 2, 2, 6, 6- 四甲基 - 4- 哌啶基的特殊嵌段低聚物, 它们作为有机材料、尤其是合成聚合物的光稳定剂、热稳定剂和氧化稳定剂的用途, 以及涉及由此被加以稳定处理的有机材料。本发明还涉及中间产物。

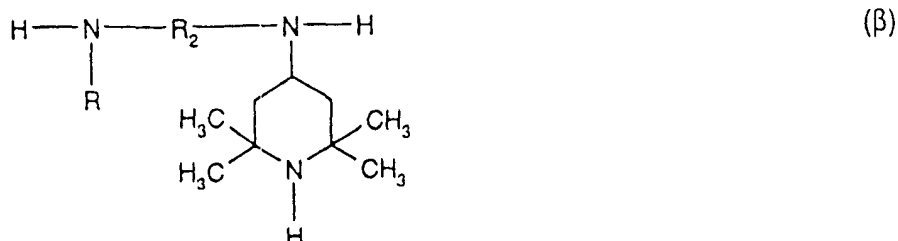
10 用 2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶衍生物来稳定合成聚合物已经在例如 US - A - 4086204, US - A - 4331586, US - A - 4335242, US - A - 4234707, US - A - 4459395, US - A - 4492791, US - A - 5204473, EP - A - 53775, EP - A - 357223, EP - A - 377324, EP - A - 462069, EP - A - 782994 和 GB - A - 2301106 中被描述。

本发明尤其涉及可以通过下列反应得到的产物:

15 1) 将式 (α) 化合物



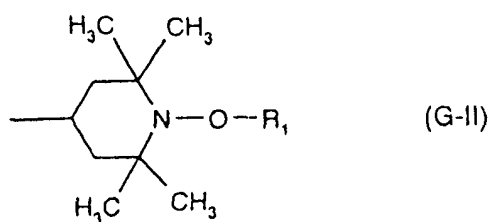
与式 (β) 化合物按照化学计量比反应,



20

获得式 (γ) 的化合物;

$$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_4-\text{N}(\text{R})-\text{R}_2-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_4-\text{Cl} \quad (\gamma)$$

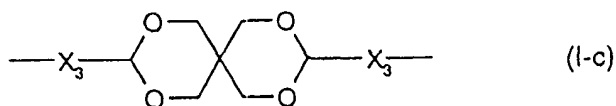
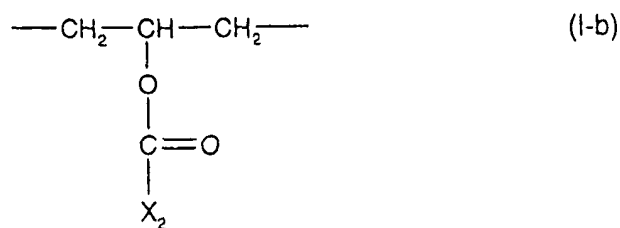
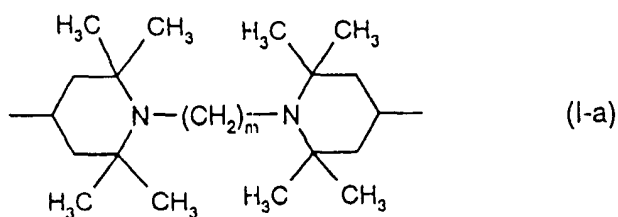


所述转化是通过将反应 3) 产物与氢过氧化物在烃溶剂中及在过氧化物分解催化剂存在下反应而进行;

5 R_1 是烃基或 $-O-R_1$ 是烃氧基;

R_2 是 C_{2-12} 亚烷基, C_{4-12} 亚烯基, C_{5-7} 亚环烷基, C_{5-7} 亚环烷基二 (C_{1-4} 亚烷基), C_{1-4} 亚烷基二- (C_{5-7} 亚环烷基), 亚苯基二 (C_{1-4} 亚烷基) 或被 1, 4- 哌嗪二基、 $-O-$ 或 $>N-X_1$ 中断的 C_{4-12} 亚烷基, 其中 X_1 是 C_{1-12} 酰基或 (C_{1-12} 烷氧基) 羰基或具有下面给定的 R_4 定义

10 的一种; 或 R_2 是式 (I-a), (I-b) 或 (I-c) 的基团;



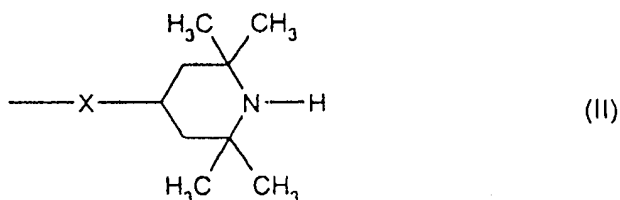
其中 m 是 2 或 3,

X_2 是 C_{1-18} 烷基, C_{5-12} 环烷基, 它可以是未被取代的或被 1、2 或

3 个 C_{1-4} 烷基取代；未被取代或被 1、2 或 3 个 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基取代的苯基；未被取代或者在苯基上被 1、2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{7-9} 苯基烷基；和

基团 X_3 各自独立地是 C_{2-12} 亚烷基；

5 A 是 $-O R_3$, $-N(R_4)(R_5)$ 或式 (II) 基团；



10 R_3 , R_4 和 R_5 可以相同或不同，可以是 C_{1-18} 烷基， C_{5-12} 环烷基，它可以是未被取代的或被 1、2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代； C_{3-18} 链烯基，未被取代或被 1、2 或 3 个 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基取代的苯基；未被取代或者在苯基上被 1、2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{7-9} 苯基烷基；四氢化糠基或 C_{2-4} 烷基，其在 2、3 或 4 位上被 $-OH$ 、 C_{1-8} 烷氧基、二(C_{1-4} 烷基)氨基或式 (III) 基团取代；



15

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

和 R_3 还可以是氢或 $-N(R_4)(R_5)$ 还可以是式 (III) 基团；

X 是 $-O-$ 或 $>N-R_6$ ；

20 R_6 是 C_{1-18} 烷基， C_{3-18} 链烯基， C_{5-12} 环烷基，它可以未被取代或被 1、2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代； C_{7-9} 苯基烷基，其是未被取代的或者在苯基上被 1、2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代；四氢化糠基，式 (G-I) 基团，或 C_{2-4} 烷基，其在 2、3 或 4 位上被 $-OH$ 、 C_{1-8} 烷氧基、二(C_{1-4} 烷基)氨基或式 (III) 基团取代；

R 具有 R_6 给定的一种含义；和

25 B 具有 A 给定的一种含义。

式 (G-I) 基团向式 (G-II) 基团的转移可以按照，例如，类

似于 US - A - 4921962 中描述的方法进行, 该份美国专利引入本文作为参考。

R_1 的含义取决于反应 4) 中使用的烃溶剂。 R_1 优选为含有 5 - 18 个碳原子的烃基。

- 5 R_1 优选 C_{5-18} 烷基, C_{5-18} 链烯基, C_{5-18} 炔基, 未被取代或者被 C_{1-4} 烷基取代的 C_{5-12} 环烷基; 未被取代或者被 C_{1-4} 烷基取代的 C_{5-12} 环烯基; 具有 6 - 10 个碳原子的二环或三环烷基或未被取代或者在苯基上被 C_{1-4} 烷基取代的 C_{7-9} 苯基烷基; 因此, 根据 R_1 , 反应 4) 中的烃溶剂可以是 C_{5-18} 烷烃, C_{5-18} 烯烃, C_{5-18} 炔烃, 未被取代或被 C_{1-4} 烷基取代的 C_{5-12} 环烷烃; 未被取代或者被 C_{1-4} 烷基取代的 C_{5-12} 环烯烃; 具有 6 - 10 个碳原子的二环或三环烃或未被取代或者在苯基上被 C_{1-4} 烷基取代的 C_{7-9} 苯基烷烃;

- 15 根据进一步优选的实施方案, R_1 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, 4-1, 2, 3, 4-四氢萘次甲基, 以及根据 R_1 , 反应 4) 中的烃溶剂是庚烷, 辛烷, 环己烷, 甲基环己烷, 环辛烷, 环己烯, 乙苯或 1, 2, 3, 4-四氢萘。

根据特别优选的实施方案, R_1 是辛基或环己基, 以及根据 R_1 , 反应 4) 中的烃溶剂是辛烷或环己烷。

- 20 含有不超过 18 个碳原子的烷基实例是甲基, 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_{6-12} 烷基, 尤其是庚基或辛基。 R_4 , R_5 和 R_6 优选是 C_{1-8} 烷基, 尤其是 C_{1-4} 烷基。

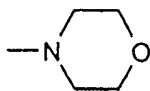
- 25 被 -OH 取代的 C_{2-4} 烷基实例是 2-羟乙基。

被 C_{1-8} 烷氧基, 优选被 C_{1-4} 烷氧基, 尤其是被甲氧基或乙氧基取代的 C_{2-4} 烷基实例是 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。

- 30 被二(C_{1-4} 烷基)氨基, 优选被二甲基氨基或二乙基氨基取代的 C_{2-4} 烷基实例是 2-二甲基氨基乙基, 2-二乙基氨基乙基, 3-二甲基氨基丙基, 3-二乙基氨基丙基, 3-二丁基氨基丙基和 4-二乙基

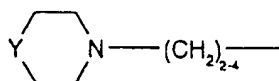
氨基丁基。

式 (III) 基团优选是



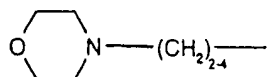
5

被式 (III) 基团取代的 C_{2-4} 烷基的优选实例是式



基团。特别优选基团

10



15

未被取代或者被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{5-12} 环烷基实例是环戊基, 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。优选未被取代或者被取代的环己基。

具有 6-10 个碳原子的二环或三环烃基的优选实例是 1, 2, 3, 4-1, 2, 3, 4-四氢萘次甲基。

未被取代的或被 C_{1-4} 烷基取代的 C_{5-12} 环烯基的优选实例是环己烯基。

20

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。优选其中 1 位上的碳原子被饱和的链烯基, 特别优选烯丙基。

炔基的实例是戊炔基或辛炔基。

被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 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。

25

未被取代或者在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{7-9} 苯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-苯基乙基。优选苄基。

- 5 含有不超过 12 个碳原子的酰基 (脂肪族、环脂肪族或芳香族) 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。优选 C_{1-8} 烷酰基和苯甲酰基。特别优选乙酰基。

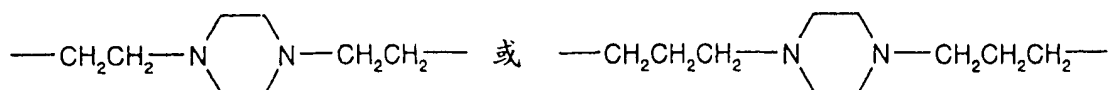
- 10 (C_{1-12} 烷氧基) 羰基的实例是甲氧基羰基, 乙氧基羰基, 丙氧基羰基, 丁氧基羰基, 戊氧基羰基, 己氧基羰基, 庚氧基羰基, 辛氧基羰基, 壬氧基羰基, 癸氧基羰基, 十一烷氧基羰基和十二烷氧基羰基。

含有不超过 12 个碳原子的亚烷基实例是亚乙基, 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 是例如 C_{2-8} 亚烷基或 C_{4-8} 亚烷基, 尤其是 C_{2-6} 亚烷基, 优选六亚甲基。

- 15 C_{4-12} 亚烯基的实例是 3-亚己烯基。

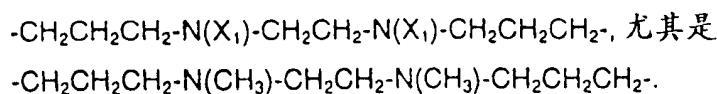
C_{5-7} 亚环烷基的实例是亚环己基。

被 1, 4-哌嗪二基中断的 C_{4-12} 亚烷基的实例是



- 20 被 -O-, 例如被 1, 2 或 3 个 -O- 中断的 C_{4-12} 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, 9-二氧杂十二碳烷-1, 12-二基, 3, 6, 9-三氧杂十一烷-1, 11-二基和 4, 7, 10-三氧杂十三碳烷-1, 13-二基。

- 25 被 $>N-X_1$ 中断的 C_{4-12} 亚烷基的实例是



C_{5-7} 亚环烷基二 (C_{1-4} 亚烷基) 的实例是亚环己基二亚甲基。

C_{1-4} 亚烷基二 (C_{5-7} 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 (C_{1-4} 亚烷基) 的实例是亚苯基二亚甲基。

在式 (γ) 的化合物中, R 优选是式 (G-I) 的基团。

5 优选的产物是其中:

R_2 是 C_{2-12} 亚烷基, C_{5-7} 亚环烷基, C_{5-7} 亚环烷基二 (C_{1-4} 亚烷基), C_{1-4} 亚烷基二 (C_{5-7} 亚环烷基), 亚苯基二 (C_{1-4} 亚烷基) 或被 -O- 或 >N- X_1 中断的 C_{4-12} 亚烷基, 其中 X_1 是 C_{1-12} 酰基或 (C_{1-12} 烷氧基) 羰基或具有 R_4 的一种定义; 或 R_2 是式 (I-b) 基团;

10 R_3 , R_4 和 R_5 可以相同或不同, 可以是 C_{1-18} 烷基, C_{5-12} 环烷基, 其可以是未被取代或者被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代; 未被取代或被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代的苯基; 未被取代或者在苯环上被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{7-9} 苯基烷基;

以及 R_3 还可以是氢或 -N(R_4) (R_5) 还可以是式 (III) 基团; R_6
15 是 C_{1-18} 烷基, C_{5-12} 环烷基, 其可以是未被取代或者被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代; 未被取代或者在苯环上被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{7-9} 苯基烷基; 或式 (G-I) 基团。

优选的产物还可以是其中:

R_2 是 C_{2-10} 亚烷基, 亚环己基, 亚环己基二 (C_{1-4} 亚烷基), C_{1-4}
20 亚烷基二亚环己基或亚苯基二 (C_{1-4} 亚烷基);

R_3 , R_4 和 R_5 可以相同或不同, 可以是 C_{1-12} 烷基, C_{5-7} 环烷基, 其可以是未被取代或者被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代; 未被取代或被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的苯基; 未被取代或者在苯环上被 C_{1-4} 烷基取代的苄基; 或 -N(R_4) (R_5) 还可以是式 (III) 基团; 以及

25 R_6 是 C_{1-12} 烷基, C_{5-7} 环烷基, 其可以是未被取代或者被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代; 未被取代或者在苯环上被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的苄基; 或式 (G-I) 基团。

进一步优选的产物是其中:

R_2 是 C_{2-8} 亚烷基;

30 R_3 , R_4 和 R_5 可以相同或不同, 可以是 C_{1-8} 烷基, 环己基, 其可以是未被取代或者被甲基取代; 未被取代或被甲基取代的苯基; 苄基或 -N(R_4) (R_5) 还可以是 4-吗啉基; 以及

R_6 是 C_{1-8} 烷基, 环己基, 其可以是未被取代或者被甲基取代; 苄基或式 (G-I) 基团。

特别优选的产物是其中:

R_1 是辛基或环己基, 而在反应 4) 中取决于 R_1 的烃溶剂是辛烷或
5 环己烷;

R_2 是 C_{2-6} 亚烷基;

A 是 $-N(R_4)(R_5)$ 或式 (II) 基团;

R_4 和 R_5 可以相同或不同, 可以是 C_{1-8} 烷基;

或 $-N(R_4)(R_5)$ 还可以是 4-吗啉基;

10 X 是 $>NR_6$;

R_6 是 C_{1-8} 烷基; 以及

B 具有 A 给定的一种含义。

还有特别优选的产物是其中:

R_1 是辛基或环己基, 而在反应 4) 中取决于 R_1 的烃溶剂是辛烷或
15 环己烷;

R_2 是 C_{2-6} 亚烷基;

R 是式 (G-I) 基团;

A 是 $-N(R_4)(R_5)$;

R_4 和 R_5 可以相同或不同, 可以是 C_{1-8} 烷基;

20 B 是式 (II) 基团;

X 是 $>NR_6$;

R_6 是 C_{1-8} 烷基。

反应 1)、2) 和 3) 中使用的有机溶剂尤其是芳香烃或脂肪酮。

芳香烃的实例是甲苯, 二甲苯, 三甲苯, 异丙基苯, 二异丙基苯
25 和叔丁基苯。

脂肪酮的实例是甲基乙基酮, 甲基丁基酮, 甲基异丁基酮, 甲基戊基酮, 乙基丁基酮, 二-正丙基酮, 甲基己基酮和乙基戊基酮。优选是基本上不溶于水的酮。

优选的溶剂是甲苯, 二甲苯, 甲基丁基酮和甲基异丁基酮。

30 特别优选二甲苯和甲基异丁基酮。

用于本发明方法的无机碱的实例是氢氧化钠, 氢氧化钾, 碳酸钠和碳酸钾。优选氢氧化钠。

反应 1) 至 3) 优选在惰性气氛中进行，尤其是在氮气中进行。

根据溶剂，反应 1)，例如在 10 - 90℃，优选在 20 - 90℃，尤其在 50 - 85℃ 下进行。

5 反应 2) 通常在密闭体系中以及在例如 110 - 200℃、优选 130 - 190℃、尤其 150 - 160℃ 下进行。当将反应混合物加热至所需的温度时，压力上升，因为反应是在密闭体系中进行的。由于使用低沸点的溶剂，反应器中测到的压力通常是 3 - 8 巴，例如 4 - 6 巴。

10 反应 3) 通常也在密闭体系中，在例如 110 - 180℃、优选 130 - 170℃、尤其 140 - 160℃ 下进行。由于温度高，反应器中测到的压力通常也是 3 - 8 巴，例如 4 - 6 巴。

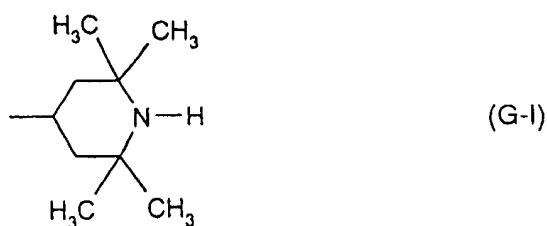
如果需要，反应 3) 完全之后，可以通过蒸馏或者通过使用常规的提纯技术将式 (ε) 化合物和最后没有反应的起始物料从最终混合物中除去。

反应 3) 的产物通常在随后进行反应 4) 之前被分离。

15 反应 4) 中使用的过氧化物分解催化剂是例如金属羰基化物，金属氧化物，乙酰基丙酮酸金属盐或金属烷氧化物，其中金属选自元素周期表的第 IVb, Vb, VIb, VIIb 和 VIII 族的金属，优选乙酰基丙酮酸钒 (III)，羰基钴，氧化铬 (VI)，异丙氧基钛 (IV)，四丁氧基钛，六羰基钼，三氧化钼等等。最优选的催化剂是 MoO_3 。

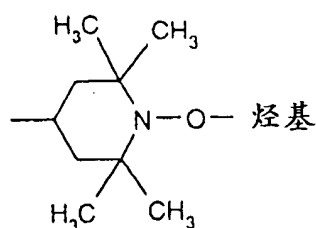
20 合适的氢过氧化物是叔丁基氢过氧化物，叔戊基氢过氧化物，叔己基氢过氧化物，叔辛基氢过氧化物，乙基苯氢过氧化物，1, 2, 3, 4 - 四氢萘氢过氧化物或枯烯 (= 异丙基苯) 氢过氧化物。最优选的氢过氧化物是叔丁基氢过氧化物。

25 反应 4) 中，每摩尔存在于反应 3) 产物中的式 (G-I) 位阻胺部分，使用 2 - 8 摩尔，优选 3 - 6 摩尔氢过氧化物，0.001 - 0.1 摩尔，优选 0.005 - 0.05 摩尔过氧化物分解催化剂和 5 - 30 摩尔，优选 10 - 20 摩尔烃溶剂。



式(G-I)的位阻胺部分向下式基团的转化,在例如 75-160℃,优选 100-150℃下进行。

5



反应 4)中,在惰性有机溶剂中、在过氧化物分解催化剂的存在下先用含水的氢过氧化物处理式(G-I)的位阻胺部分时(例如类似于 US-A-4691015 中描述的方法),在相对短的时间内得到的初期反应产物是相应的 N-烷氧基中间体($-OR_1 = \text{烷氧基}$),该中间体颜色很深,其本身可以分离出。

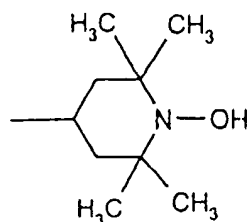
因此本发明进一步的优选实施方案涉及根据上面的反应 1)-4)可以得到的产物,其中基团 $-O-R_1$ 是烷氧基,而反应 4)中的烷溶剂是惰性有机溶剂,优选甲苯或 1,2-二氯乙烷。

当反应 4)中的有机溶剂是具有不稳定氢原子的烷时,当供胺转化成相应的 N-烷氧基衍生物所需之外剩余有足够摩尔过量的氢过氧化物时,和将反应混合物在中等温度下(优选 100-150℃)再加热一段时间时,在 N-烷氧基化合物(由起始胺就地制备或者采用反应中的起始中间体)和烷溶剂之间将发生进一步反应,得到相应的 N-烷氧基衍生物。

反应 4)中的起始反应混合物是无色的,但是当形成 N-烷氧基中间体时颜色变得很深。当 N-烷氧基化合物被转化成无色的 N-烷氧基产物时这种颜色将消失。因此该反应实际上具有内在固有的颜色指

示剂以显示反应程度。当反应混合物变为无色时，这表示有色的 N- 炔氧基中间体已经完全被转化成 N- 炔氧基产物。

本发明的实施方案还涉及通过氢化反应 4) 中的产物得到的产物，其中式 (G- II) 中的 -OR₁ 是炔氧基，得到的产物具有式 (G- III) 基团。



(G-III)

氢化反应根据已知方法进行，例如，如 US - A - 4691015 中描述的那样，在有机溶剂例如甲醇或乙醇中，在氢化催化剂，优选炭载钨或 PtO₂ 存在下进行。

如果需要，反应 4) 中得到的产物可以通过如下一种方法提纯：

a) 分解剩余的过氧化物，蒸发溶剂得到固体产物粗品。固体用惰性溶剂如环己烷，辛烷，己烷，石油醚，二甲苯，甲苯，丙酮，甲基乙基酮，乙酸乙酯，乙酸丁酯，叔丁醇，叔戊醇，异丙醇，乙醇，甲醇，氯仿，二氯甲烷，乙腈，乙醚，二丁基醚和/或水搅拌。搅拌时可以加热混合物。搅拌之后，冷却混合物，通过过滤收集固体产物并干燥。

b) 分解剩余的过氧化物，蒸发部分溶剂。过滤剩余物得到固体，用如上述的一种惰性溶剂洗涤固体，惰性溶剂可以是冷的，然后干燥。

c) 分解剩余的过氧化物，在升温下蒸发溶剂得到熔化物。将温热的熔化物与上述的一种惰性溶剂混合，惰性溶剂可以是冷的，得到的沉淀通过过滤收集并干燥。该方法的相似方法包括将温热的熔化物与溶剂混合，然后冷却混合物得到沉淀，或者将温热的熔化物与溶剂混合，加热至溶液中产生固体，然后冷却得到沉淀。

d) 分解剩余的过氧化物，在升温下蒸发溶剂得到熔化物。将熔化物在加热或不加热条件下溶解于上述的一种惰性溶剂中，得到的溶液可以通过蒸出部分过量的溶剂浓缩。然后将溶液与第二种溶剂，如

上述的一种溶剂在某一温度下混合以使产物沉淀。过滤收集固体并干燥。

更具体而言，反应 4) 中得到的产物优选下列方法提纯：

反应 4) 完全之后，将反应混合物粗品冷却至 50℃，用 20% 的亚硫酸钠水溶液处理直到剩余的过氧化物浓度降低至 0.5%。分离水层，减压下加热产物溶液浓缩有机层。将粗产物溶于过量的叔丁醇，减压下加热溶液除去溶剂直到固体浓度至 50%。将溶液慢慢加入冷却的甲醇中。将得到的沉淀过滤，用甲醇洗涤并在真空下加热干燥。

通常，上面描述的反应中使用的起始物料是已知的。在它们不能通过商购的情况下，它们可以通过类似的已知方法制备。

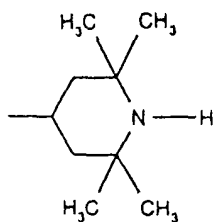
式 (α) 化合物可以通过例如将氰尿酸氯与化合物 B-H 按照化学计量比在有机溶剂和无机碱存在下反应制备。制备式 (α) 化合物以使用与上面描述的反应 1) 至 3) 相同的溶剂和相同的无机碱为宜。

如果需要，制备式 (α) 的起始物料之后，可以立即进行反应 1) 而不用分离式 (α) 化合物。

一些式 (β) 的起始物料在例如 WO-A-95/21157, US-A-4316837 和 US-A-4743688 中被描述。

本发明的另一实施方案是通过上面反应 1) - 3) 得到的产物。

产物的下式基团中的氮原子

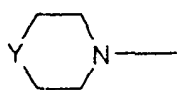


20

可以被 C₁₋₈ 烷基，C₂₋₈ 羟烷基，O，-OH，C₁₋₁₈ 炔氧基（例如 C₁₋₁₈ 烷氧基或 C₅₋₁₂ 环烷氧基），-CH₂CN，C₃₋₆ 链烯基，C₃₋₆ 炔基，C₇₋₉ 苯基烷基（其可以未被取代或者在苯环上被 1, 2 或 3 个 C₁₋₄ 烷基取代），或 C₁₋₈ 酰基；该产物可以根据类似于上面的反应 1) 至 3)，使用合适的起始物料制备。该氮原子优选被 C₁₋₄ 烷基，尤其是甲基取代。

含有下式基团的起始物料

烷基)氨基或式(III)基团取代;



(III)

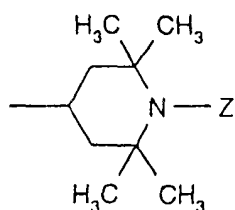
其中 Y 是 $-O-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ 或 $>N-CH_3$,

5 或 $-N(R_4)(R_5)$ 还可以是式(III)基团;

X 是 $-O-$ 或 $>N-R_6$;

R_6 是氢, C_{1-18} 烷基, C_{3-18} 链烯基, C_{5-12} 环烷基, 它可以是未被取代的或被 1、2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代; 未被取代或者苯基上被 1、2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{7-9} 苯基烷基; 四氢化糠基, 式(IV-1)基团,

10



(IV-1)

或 C_{2-4} 烷基, 其中在 2、3 或 4 位上被 $-OH$ 、 C_{1-8} 烷氧基、二(C_{1-4} 烷基)氨基或式(III)基团取代;

R 具有 R_6 给定的含义之一; 和

15 B 具有 A 给定的含义之一。

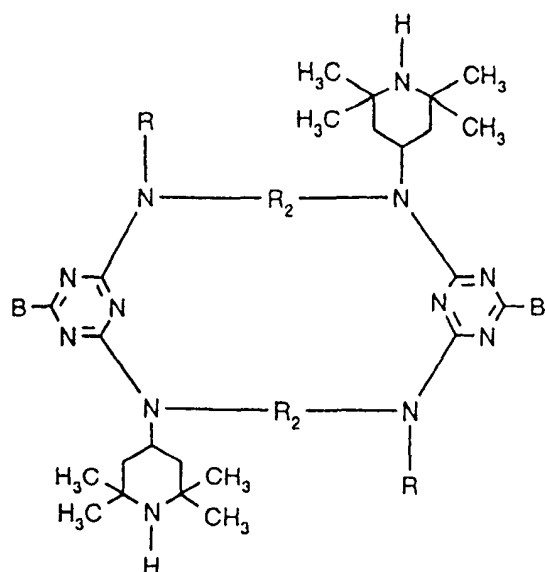
26. 根据权利要求 25 的产物, 其中 Z 是氢。

27. 根据权利要求 25 的产物, 其中 R_4 , R_5 和 R_6 不是氢。

28. 根据权利要求 25 的产物, 其多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 值是 1.1 - 1.7。

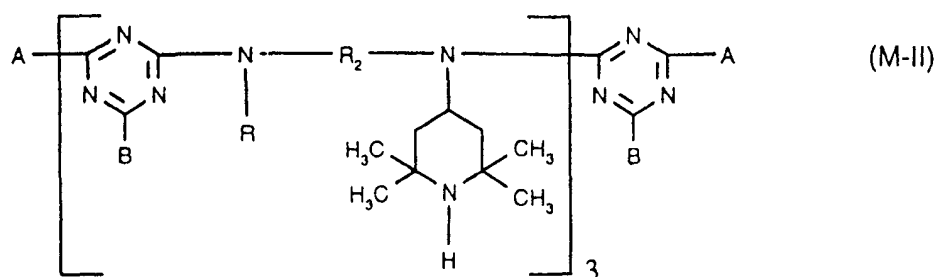
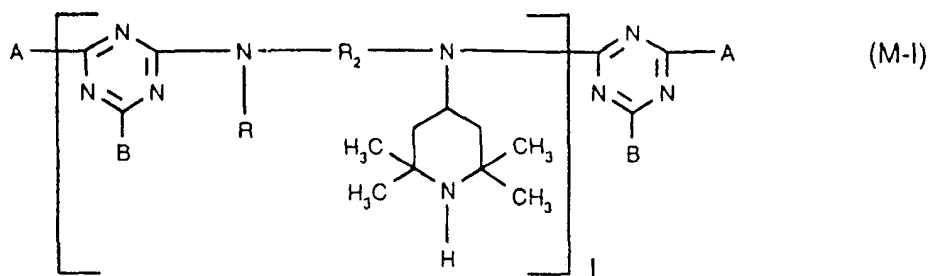
29. 含有式(M-I-a)单分散性化合物, 式(M-II-a)单分散性化合物和式(M-III-a)单分散性化合物的混合物, 所述化合物仅仅是在重复单元的数目上不同,

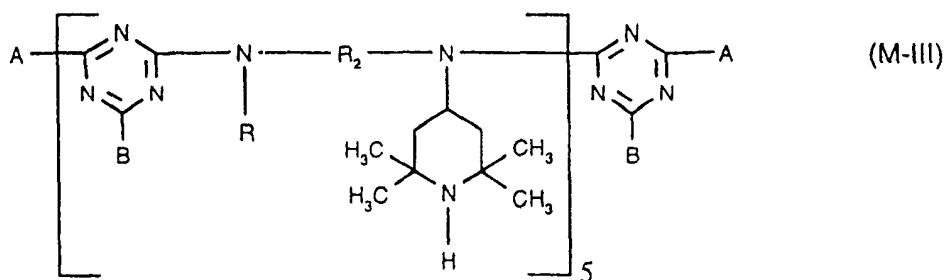
20



该化合物是 US - A - 4442250 中已知的化合物，其可以例如以低于 15 摩尔 % 的量存在于反应 3) 的产物中。

- 5 反应 3) 的产物优选为含有式 (M-I) 的单分散性化合物，式 (M-II) 的单分散性化合物和式 (M-III) 的单分散性化合物的混合物，所述化合物仅仅是在重复单元的数目上不同，





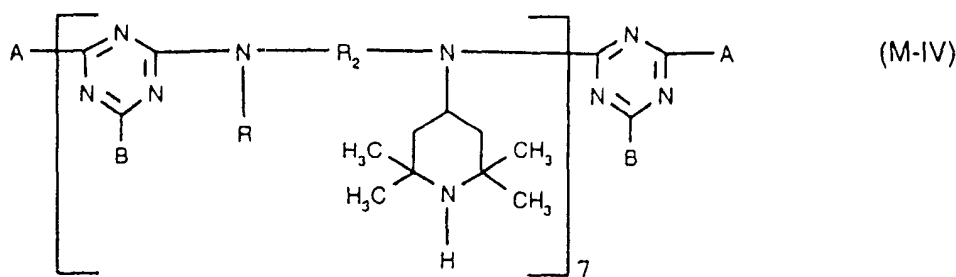
基团 A, B, R 和 R_2 如上述所定义, 以及

相对于总混合物 (= 100 摩尔 %) 而言, 式 (M-I) 化合物的总量
5 为 15-45 摩尔 %, 例如 20-45 摩尔 % 或 25-45 摩尔 % 或 30-45 摩尔 % 或 30-40 摩尔 %, 以及

式 (M-II) 化合物的总量为 15-35 摩尔 %, 例如 15-30 摩尔 % 或 15-25 摩尔 % 或 20-25 摩尔 %, 和

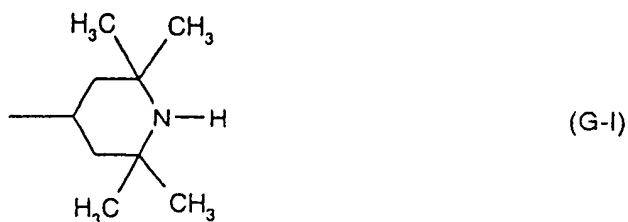
式 (M-III) 化合物的总量为 3-18 摩尔 %, 例如 3-12 摩尔 %
10 或 5-12 摩尔 %。

优选混合物中还含有式 (M-IV) 单分散性化合物,



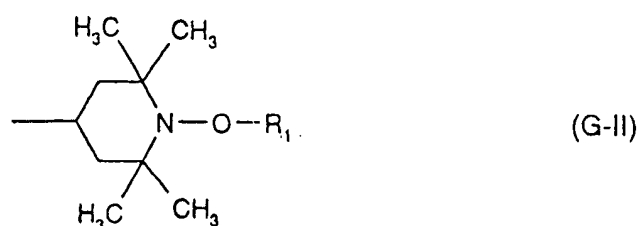
其中相对总混合物而言 (= 100 摩尔 %), 式 (M-IV) 化合物的总
15 量为 1-15 摩尔 %, 例如 1-10 摩尔 % 或 1-5 摩尔 %。

反应 4) 尤其涉及式 (G-I) 基团向式 (G-II) 基团的转化:



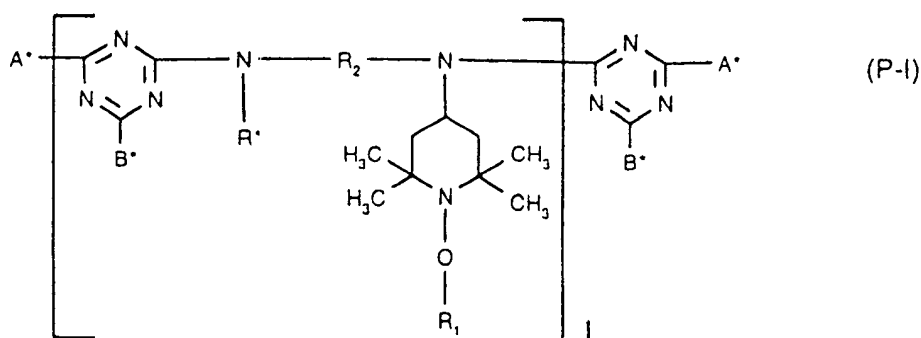
式 (G-I) 基团存在于含有式 (M-I), (M-II), (M-III) 和任选 (M-IV) 化合物的混合物中。

5

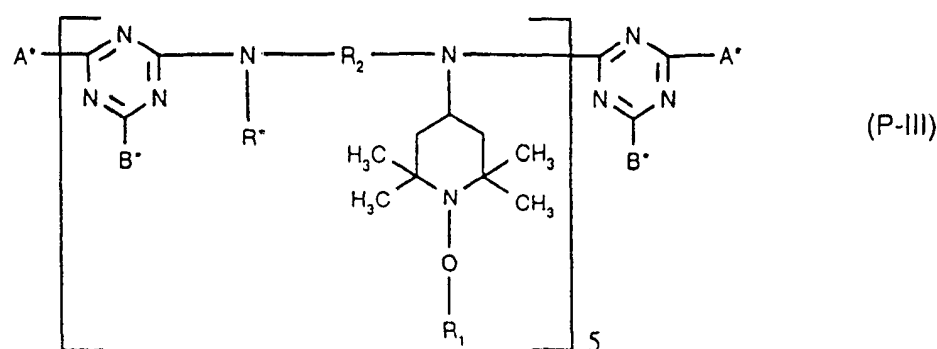
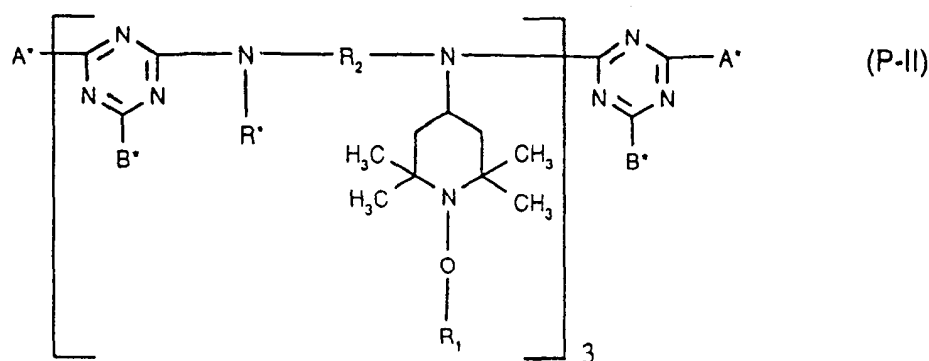


转化之后, 下文所示的反应 4) 产物中的式 (P-I), (P-II), (P-III) 和任选 (P-IV) 化合物的量相应于上文所示的式 (M-I), (M-II), (M-III) 和任选 (M-IV) 初始化合物的量, 因为这些化合物的骨架在反应中没有受影响。

因此, 本发明另一实施方案是指含有式 (P-I) 单分散性化合物、式 (P-II) 单分散性化合物和式 (P-III) 单分散性化合物的混合物, 所述化合物仅在重复单元的数目上有所不同,



15



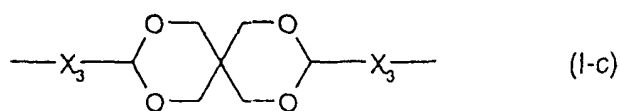
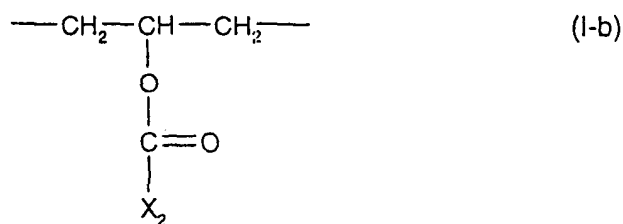
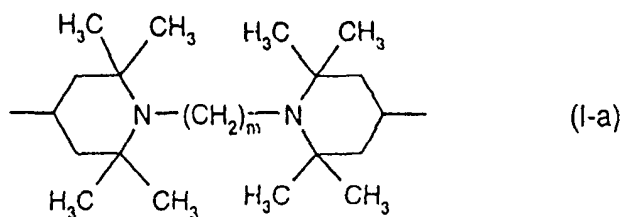
相对于总的混合物(=100摩尔%)而言, 式(P-I)化合物的总量为
15-45摩尔%, 例如20-45摩尔%或25-45摩尔%或30-45摩尔
5 %或30-40摩尔%,

式(P-II)化合物的总量为15-35摩尔%, 例如15-30摩尔%或
15-25摩尔%或20-25摩尔%, 以及

式(P-III)化合物的总量为3-18摩尔%, 例如3-12摩尔%或
5-12摩尔%; 以及

10 R_1 为氢、烃基或 $-O-R_1$ 为烃氧基;

R_2 为 C_{2-12} 亚烷基、 C_{4-12} 亚烯基、 C_{5-7} 亚环烷基、 C_{5-7} 亚环烷基二
(C_{1-4} 亚烷基)、 C_{1-4} 亚烷基二(C_{5-7} 亚环烷基)、亚苯基二(C_{1-4} 亚烷基)
或被1,4-哌啶二基、 $-O-$ 或 $>N-X_1$ 中断的 C_{4-12} 亚烷基, 其中 X_1 为 C_{1-12}
酰基或(C_{1-12} 烷氧基)羰基或具有下面给出的 R_4 的一种定义; 或者 R_2
15 是式(I-a)、(I-b)或(I-c)表示的基团;



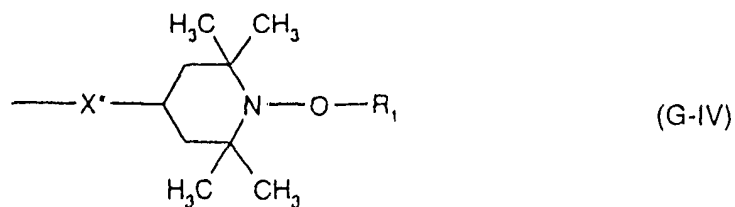
其中 m 为 2 或 3,

X_2 为 C_{1-18} 烷基、未被取代或被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{5-12} 环烷基; 未被取代或被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基取代的苯基; 未被取代或在苯基上被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{7-9} 苯烷基; 以及

基团 X_3 各自独立为 C_{2-12} 亚烷基;

A^* 为 $-OR_3$ 、 $-N(R_4)(R_5)$ 或式 (G-IV) 表示的基团;

10



R_3 、 R_4 和 R_5 可以相同或不同, 为 C_{1-18} 烷基、未被取代或被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{5-12} 环烷基; C_{3-18} 链烯基、未被取代或被 1, 2 或 3 个 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基取代的苯基; 未被取代或在苯基上被 1, 2 或 3

个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{7-9} 苯烷基; 四氢化糠基或在 2、3 或 4 位上被 $-OH$ 、 C_{1-8} 烷氧基、二(C_{1-4} 烷基)氨基或式 (III) 表示的基团取代的 C_{2-4} 烷基;



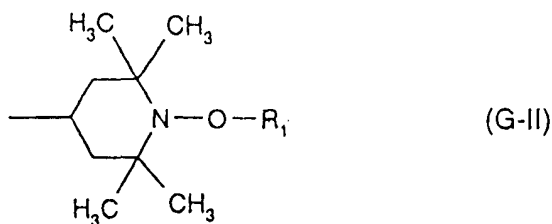
5

其中 Y 为 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或 $>N-CH_3$;

R₃还可以为氢或者-N(R₄) (R₅)还可以为式(III)表示的基团;

$$X^* \text{ 为 } -O- \text{ 或 } >N-R_6^*;$$

10 R_6^* 为 C_{1-18} 烷基、 C_{3-18} 链烯基、未被取代或被 1,2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{5-12} 环烷基；未被取代或在苯基上被 1,2 或 3 个 C_{1-4} 烷基取代的 C_{7-9} 苯烷基；四氢化糠基，式 (G-II) 表示的基团，

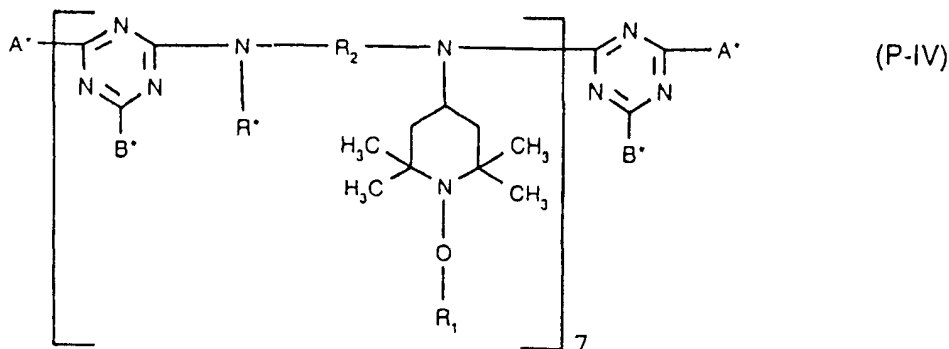


或在 2、3 或 4 位上被 -OH、C₁₋₈ 烷氧基、二 (C₁₋₄ 烷基) 氨基或式 (III) 表示的基团取代的 C₂₋₄ 烷基;

R^* 具有给出的 R_6^* 的一种定义; 以及

B^* 具有给出的 A^* 的一种定义。

优选还含有式 (P-IV) 单分散性化合物的混合物



其中基团 A^* 、 B^* 、 R^* 、 R_1 和 R_2 的定义同上,

相对于总的混合物(=100 摩尔%)而言, 式(P-IV)化合物的总量为 1 - 15 摩尔%, 例如 1 - 10 摩尔% 或 1 - 5 摩尔%。

优选的是那些混合物, 其中

5 R_1 为辛基或环己基;

R_2 为 C_{2-6} 亚烷基;

R^* 为式(G-II)表示的基团;

A^* 为 $-N(R_4)(R_5)$;

R_4 和 R_5 可以相同或不同, 为 C_{1-8} 烷基;

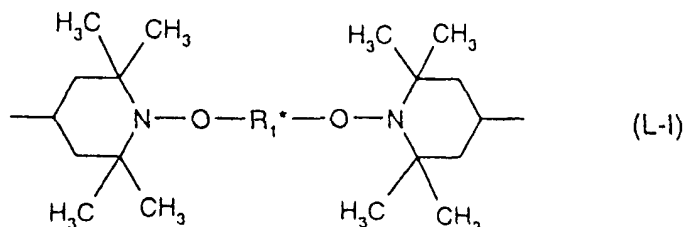
10 B^* 为 (G-IV) 表示的基团;

X^* 为 $>NR_6^*$; 以及

R_6^* 为 C_{1-8} 烷基。

在本发明的混合物中, 基团 R_1 可以充当式(P-I)、(P-II)、(P-III)和/或(P-IV)中两种或两种以上化合物之间的连接基团。在此情况

15 下, 在所示的化合物之间形成式(L-I)表示的桥。



R_1^* 的定义可以由 R_1 的定义推断出来。这两种基团之间的区别仅仅在于 R_1^* 具有一个或两个其它的价键。因此, R_1 为环己基时, 对应的

20 R_1^* 是环己二基或环己三基; R_1 为辛基时, 对应的 R_1^* 为辛二基或辛三基。

本发明的产物以及所述的混合物在提高有机材料, 特别是合成聚合物和共聚物的耐光性、耐热性和耐氧化性方面非常有效。尤其是在聚丙烯, 特别是聚丙烯纤维中、尤其在阻燃剂存在下以及在农用的低密

25 聚乙烯(LDPE)膜中, 观察到较小的颜料相互作用以及非常好的颜色。此外值得注意的是, 本发明的产物以及所述的混合物本身就是阻燃剂。

可以被稳定的有机材料的例子是:

1. 单烯烃或二烯烃的聚合物, 例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚异戊二烯或聚丁二烯, 以及环烯烃, 如环戊烯或降冰片烯的聚合物, 聚乙烯(可以任意交联), 例如高密聚乙烯(HDPE)、高密和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密和超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密聚乙烯(MDPE)、低密聚乙烯(LDPE)、线型低密聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)和(ULDPE)。

聚烯烃, 即上一段中列举的单烯烃的聚合物, 优选为聚乙烯和聚丙烯, 可以通过不同方法特别是通过下面的方法进行制备:

a) 自由基聚合(通常在高压和升温下)。

10 b) 使用通常含有一种或一种以上选自元素周期表第 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族的金属。这些金属通常含有一种或一种以上配体, 一般是氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、链烯基和/或可以是 π -或 σ -配位的芳基。这些金属配合物可以是游离的形式或固定在基底上, 一般在活化的氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。
15 这些催化剂可以溶解或不溶于聚合介质中。催化剂本身可用于聚合反应中或可以使用其他活化剂, 一般是烷基金属、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷基氧丙环, 所述的金属为元素周期表中第 Ia、IIa 和/或 IIIa 族中的元素。活化剂可以通过其他酯、醚、胺或甲硅烷醚基很方便地加以改性。这些催化剂体系通常称为
20 Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler(-Natta)、TNZ(Dupont)、金属茂或单位点(single site)的催化剂(SSC)。

2. 1) 中提到的聚合物的混合物, 例如聚丙烯和聚异丁烯、聚丙烯和聚乙烯(例如 PP/HDPE, PP/LDPE)的混合物, 以及不同类型聚乙烯的混合物(例如 LDPE/HDPE)。

25 3. 单烯烃和二烯烃彼此之间或与其它乙烯基单体的共聚物, 例如乙烯/丙烯共聚物, 线型低密聚乙烯(LLDPE)及其与低密聚乙烯(LDPE)的混合物, 丙烯/丁-1-烯共聚物, 丙烯/异丁烯共聚物, 乙烯/丁-1-烯共聚物, 乙烯/己烯共聚物, 乙烯/甲基戊烯共聚物, 乙烯/庚烯共聚物, 乙烯/辛烯共聚物, 丙烯/丁二烯共聚物, 异丁烯/异戊二烯共聚物, 乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物, 乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物, 乙烯/丙烯酸乙酯共聚物及其与一氧化碳的共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及其盐(离聚物), 以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、二
30

烯、二环戊二烯或亚乙基-降冰片烯的三元共聚物；以及这样的共聚物彼此和与上述 1) 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/一氧化碳共聚物及其与其他聚合物如聚酰胺的混合物。

4. 烃类树脂(例如 C_{5-9}) 包括其氢化的改性体(如增粘剂)以及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)。

6. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯或丙烯酸衍生物的共聚物，例如苯乙烯/丁二烯，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；高冲击强度苯乙烯共聚物和另一种聚合物如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元聚合物的混合物；以及苯乙烯嵌段共聚物，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。

7. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如聚丁二烯上的苯乙烯，聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上的苯乙烯；聚丁二烯上的苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)；聚丁二烯上的苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯；聚丁二烯上的苯乙烯和马来酸酐；聚丁二烯上的苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺；聚丁二烯上的苯乙烯和马来酰亚胺；聚丁二烯上的苯乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯；乙烯/丙烯/二烯三元共聚物上的苯乙烯和丙烯腈；聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上的苯乙烯和丙烯腈，丙烯酸酯/丁二烯共聚物上的苯乙烯和丙烯腈，及其与 6) 中列出的共聚物的混合物，例如已知的共聚物混合物如 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物。

8. 含卤素的聚合物如氯丁橡胶，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，乙烯和氯乙烯的共聚物，环氧氯丙烷均聚物和共聚物，特别是含卤素的乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯及其共聚物，如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/醋酸乙烯酯或偏二氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物。

9. 衍生自 α , α - 不饱和酸的聚合物及其衍生物, 如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯; 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚丙烯酰胺和聚丙烯腈, 用丙烯酸丁酯嵌入改性。

10. 9) 中提及的单体彼此之间或与其他不饱和单体的共聚物, 例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物、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。

11. 衍生自不饱和醇和胺或酰基衍生物的聚合物或其乙缩醛, 例如聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基三聚氰胺; 以及其与上述 1) 中提及的烯烃的共聚物。

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

13. 聚缩醛, 如聚甲醛和那些含有环氧乙烷作为共聚单体的聚甲醛; 用热塑聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

14. 聚亚苯基氧化物和硫化物, 以及聚亚苯基氧化物与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

15. 衍生自一端以羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯, 另一端为脂族或芳族聚异氰酸酯的聚氨酯, 以及其前体。

16. 衍生自二胺和二羧酸和/或氨基羧酸或相应内酰胺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, 来自间二甲苯二胺和己二酸的芳族聚酰胺; 由六亚甲基二胺和间苯二甲酸或/和对苯二甲酸制备的或用不用高弹体作为改性剂的聚酰胺, 例如聚-2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间苯二甲酰间苯二胺; 还有上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离子交联聚合物或化学键合或接枝的高弹体; 或与聚醚如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇的嵌段共聚物; 和用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺; 以及在反应过程中缩合的聚酰胺 (RIM 聚酰胺体系)。

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

18. 衍生自二羧酸和二醇和/或羟基羧酸或相应内酯的聚酯, 例

如聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 聚对苯二甲酸-1, 4-二羟甲基环己酯和聚羟基苯甲酸酯, 以及衍生自羟基封端的聚醚的嵌段共聚醚酯; 还有用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

5 20. 聚砒, 聚醚砒和聚醚酮。

21. 衍生自一端为醛, 另一端为酚、脲和蜜胺的交联聚合物, 例如苯酚/甲醛树脂, 尿素/甲醛树脂和蜜胺/甲醛树脂。

22. 干性和非干性醇酸树脂。

23. 衍生自饱和和不饱和二羧酸与多元醇以及乙烯基化合物作为交联剂的共聚酯的不饱和聚酯树脂, 还有其含卤素的低易燃性的改性体。

24. 衍生自取代丙烯酸酯的可交联丙烯酸树脂, 例如环氧丙烯酸酯、尿烷丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

25. 与蜜胺树脂、尿素树脂、异氰酸酯、异氰尿酸酯、聚异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

26. 衍生自脂族、环脂族、杂环族或芳族缩水甘油化合物的交联的环氧树脂, 例如双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油醚的产物, 用常用的固化剂如酐或胺交联, 使用或不用促进剂。

27. 天然聚合物如纤维素、橡胶、明胶及其化学改性的相应的衍生物, 例如醋酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素, 或者纤维素醚, 如甲基纤维素; 以及树脂及其衍生物。

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

29. 天然存在和合成的有机材料, 该材料为纯单体化合物或这种化合物的混合物, 例如矿物油, 动物和植物脂肪, 油和蜡, 或油类, 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)的蜡, 还有合成酯与矿物油以任意重量比的混合物, 一般为用作纺丝的组合物, 以及这种材料的含水乳状液。

30. 天然或合成橡胶的含水乳液, 例如羧基化苯乙烯/丁二烯共

聚物的天然胶乳。

因此本发明也涉及含有容易受到光、热或氧化诱导产生降解的有机材料和本发明的产物或混合物的组合物。

有机材料优选为一种合成聚合物，更优选为选自上述各组中的一种
5 聚合物。优选聚烯烃，特别优选聚乙烯和聚丙烯。

本发明的另一实施方案为一种使有机材料稳定，防止因光、热或氧化诱导产生降解的方法，其包括向有机材料中掺入本发明的产物或混合物。

本发明的产物或混合物可以按照不同的比例使用，其取决于被稳定
10 材料的性质、最终用途和其他添加剂的存在。

一般来讲，相对于被稳定材料的重量而言，使用例如 0.01-5 重量 % 的本发明的产物或混合物，优选为 0.05-2%，特别为 0.05-1% 为宜。

在所述材料聚合或交联之前、过程中或之后，可以将本发明的产物或混合物加入到聚合材料等中。此外，它们可以以纯品的形式掺入
15 到聚合材料中或包封到蜡、油或聚合物中加入。

一般来讲，本发明的产物或混合物可以通过不同的方法掺入到聚合材料中，例如以粉末形式进行干法混合，或以溶液或悬浮液，或者也可以是母炼胶的形式进行湿法混合，其中含有 2.5-25 重量 % 的本发明
20 的产物或混合物；在这样的操作中，聚合物可以以粉末、颗粒、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可以用于生产模制品、薄膜、磁带、单丝、纤维和表面涂料等。

如需要，可以在含有本发明产物或混合物的有机材料中加入其他用于合成聚合物的常用的添加剂，例如抗氧化剂、UV 吸收剂、镍稳定剂、
25 颜料、填料、增塑剂、防腐剂和金属减活化剂。

所述常用添加剂的特别例子是：

1. 抗氧化剂

1.1. 烷基化单酚，例如 2, 6-二-叔丁基-4-甲基酚、2-叔
30 丁基-4, 6-二甲基酚、2, 6-二叔丁基-4-乙基酚、2, 6-二叔丁基-4-正丁基酚、2, 6-二叔丁基-4-异丁基酚、2, 6-二环戊基-4-甲基酚、2-(α -甲基环己基)-4, 6-二甲基酚、2, 6-二

- 十八烷基 - 4 - 甲基酚、2, 4, 6 - 三环己基酚、2, 6 - 二叔丁基 - 4 - 甲氧基甲基酚、壬基酚, 这些酚可以是直链或侧链上分支, 例如 2, 6 - 二壬基 - 4 - 甲基酚、2, 4 - 二甲基 - 6 - (1'-甲基十一烷-1'-基) 酚、2, 4 - 二甲基 - 6 - (1'-甲基十七烷-1'-基) 酚、2, 4 - 二甲基 - 5 - 6 - (1'-甲基十三烷-1'-基) 酚及其混合物。

1. 2. 烷硫基甲基酚, 例如 2, 4 - 二辛硫基甲基 - 6 - 叔丁基酚、2, 4 - 二辛硫基甲基 - 6 - 甲基酚、2, 4 - 二辛硫基甲基 - 6 - 乙基酚和 2, 6 - 二十二烷硫基甲基 - 4 - 壬基酚。

1. 3. 对苯二酚和烷基化的对苯二酚, 例如 2, 6 - 二叔丁基 - 4 - 10 - 甲氧基酚、2, 5 - 二叔丁基对苯二酚、2, 5 - 二叔戊基对苯二酚、2, 6 - 二苯基 - 4 - 十八烷氧基酚、2, 6 - 二叔丁基对苯二酚、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、己二酸二 - (3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基酯)。

15 1. 4. 生育酚, 例如 α - 生育酚、 β - 生育酚、 γ - 生育酚、 δ - 生育酚及其混合物(维生素 E)。

1. 5. 羟基化硫代二苯醚, 例如 2, 2' - 硫代二(6 - 叔丁基 - 4 - 1 - 甲基酚)、2, 2' - 硫代二(4 - 辛基酚)、4, 4' - 硫代二(6 - 叔丁基 - 3 - 甲基酚)、4, 4' - 硫代二(6 - 叔丁基 - 2 - 甲基酚)、4, 4' - 20 - 硫代二 - (3, 6 - 二仲戊基酚)和 4, 4' - 二(2, 6 - 二甲基 - 4 - 羟基苯基)二硫化物。

1. 6. 亚烷基双酚, 例如 2, 2' - 亚甲基二(6 - 叔丁基 - 4 - 甲 25 - 基酚)、2, 2' - 亚甲基二(6 - 叔丁基 - 4 - 乙基酚)、2, 2' - 亚甲基二[4 - 甲基 - 6 - (α - 甲基环己基) - 酚]、2, 2' - 亚甲基二(4 - 己基 - 6 - 环己基酚)、2, 2' - 亚甲基二(6 - 壬基 - 4 - 甲基酚)、2, 2' - 亚甲基二(4, 6 - 二叔丁基酚)、2, 2' - 亚乙基二(4, 6 - 二叔丁基酚)、2, 2' - 亚甲基二(6 - 叔丁基 - 4 - 异丁基酚)、2, 2' - 亚甲基二[6 - (α - 甲苄基) - 4 - 壬基酚]、2, 2' - 亚甲基二[6 - (α , α - 二甲苄基) - 4 - 壬基酚]、4, 4' - 亚甲基二(2, 6 - 二叔 30 - 丁基酚)、4, 4' - 亚甲基二(6 - 叔丁基酚 - 2 - 甲基酚)、1, 1 - 二(5 - 叔丁基 - 4 - 羟基 - 2 - 甲苄基)丁烷、2, 6 - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 甲基 - 2 - 羟基苄基) - 4 - 甲基酚、1, 1, 3 - 三(5 - 叔丁基 - 4 - 羟基

-2-甲基苯基)丁烷、1, 1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇二[3, 3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯]、二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯、二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲苄基)-6-叔丁基-4-5-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1, 1-二-(3, 5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2, 2-二-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2, 2-二-(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。

1.7. 0-, N-和S-苄基化合物, 例如 3, 5, 3', 5'-四叔丁基-4, 4'-二羟基二苄基醚、十八烷基-4-羟基-3, 5-二甲苄基巯基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3, 5-二叔丁基苄基巯基乙酸酯、三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺、二(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲苄基)二硫代对苯二甲酸酯、二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物、异辛基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯。

1.8. 羟苄基化丙二酸酯, 例如二-十八烷基-2, 2-二-(3, 5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯、二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲苄基)丙二酸酯、二-十二烷基巯基乙基-2, 2-二-(3, 5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯、二[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯基]-2, 2-二-(3, 5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯。

1.9. 芳族羟苄基化合物, 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, 4-二-(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)酚。

1.10. 三嗪化合物, 例如 2, 4-二(辛基巯基)-6-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1, 3, 5-三嗪、2-辛基巯基-4, 6-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1, 3, 5-三嗪、2-辛基巯基-4, 6-二(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)异氰尿酸酯、1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲苄基)异氰尿酸酯、2, 4, 6-三(3, 5

- 二叔丁基-4-羟基苯乙基)-1, 2, 3-三嗪、1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯丙基)-六氢-1, 3, 5-三嗪、1, 3, 5-三(3, 5-二环己基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯。

5 1.11. 苄基磷酸酯，例如二甲基-2, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸酯、二乙基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸酯、二-十八烷基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸酯、二-十八烷基-5-叔丁基-4-羟基-3-甲苄基磷酸酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸单乙酯的钙盐。

10 1.12. 酰氨基酚，例如 4-羟基月桂酰苯胺、4-羟基硬脂酰苯胺、辛基 N-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸酯。

15 1.13. β -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯，例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1, 6-己二醇、1, 9-壬二醇、乙二醇、1, 2-丙二醇、新戊基二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N, N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一醇、3-硫代十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

20 1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯，例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1, 6-己二醇、1, 9-壬二醇、乙二醇、1, 2-丙二醇、新戊基二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N, N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一醇、3-硫代十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷形成的酯。

25 1.15. β -(3, 5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯，例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1, 6-己二醇、1, 9-壬二醇、乙二醇、1, 2-丙二醇、新戊基二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N, N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一醇、3-硫代十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷形成的酯。

1.16. 3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元或多元醇的酯，

例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1, 6-己二醇、1, 9-壬二醇、乙二醇、1, 2-丙二醇、新戊基二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N, N' - 二(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一醇、3-硫代十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷形成的酯。

1. 17. β - (3, 5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酰胺, 例如 N, N' - 二(3, 5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰)六亚甲基二酰胺、N, N' - 二(3, 5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰)三亚甲基二酰胺、N, N' - 二(3, 5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰)酰肼、N, N' - 二[2-(3-[3, 5-二叔丁基-4-羟苯基]丙酰氧)乙基]草酰胺(Uniroyal 提供的 Naugard® XL-1)。

1. 18. 抗坏血酸(维生素 C)

1. 19. 胺抗氧化剂, 例如 N, N' - 二异丙基对苯二胺、N, N' - 二仲丁基对苯二胺、N, N' - 二(1, 4-二甲基戊基)对苯二胺、N, N' - 二(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺、N, N' - 二(1-甲基庚基)对苯二胺、N, N' - 二环己基对苯二胺、N, N' - 二苯基对苯二胺、N, N' - 二(2-萘基)对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺、N-(1, 3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基对苯二胺、N-环己基-N'-苯基对苯二胺、4-(对甲苯磺酰基)二苯胺[4-(p-toluenesulfamoyl)diphenylamine]、N, N' - 二己基-N, N' - 二仲丁基对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基-二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化二苯胺例如 p, p'-二叔辛基二苯胺、4-丁基氨基酚、4-丁酰基氨基酚、4-壬酰基氨基酚、4-十二烷酰基氨基酚、4-十八烷酰基氨基酚、二(4-甲氧基苯基)胺、2, 6-二叔丁基-4-二甲氨基甲基酚、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, 2-二[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1, 2-二(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、二[4-(1', 3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化 N-苯基-1-萘胺、一和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、一和二烷基化壬基二苯胺的混合物、一和二烷基化十二

烷基二苯胺的混合物、一和二烷基化异丙基/异己基二苯胺的混合物、一和二烷基化叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、一和二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、一和二烷基化叔辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯、N,N-二(2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)-六亚甲基二胺、二(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, 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'-叔丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛基氧苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑、二-(3',5'-二(α , α -二甲苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛基氧羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己基氧)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-辛基氧羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己基氧)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、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛基氧羰基乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基-二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基酚]; 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 的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]_n$, 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 -二甲苄基)-苯基]苯并三唑。

2.2. 2-羟基二苯酮, 例如 4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、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. 取代和未取代苯甲酸酯, 例如水杨酸 4-叔丁基-苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、二(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, 4-二叔丁基苯酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4, 6-二叔丁基苯酯。

2.4. 丙烯酸酯, 例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸异辛酯、 α -羧甲氧基肉桂酸甲酯、 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-甲基吡啶。

2.5. 镍化合物, 例如 2, 2'-硫代-二-[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)酚]的镍配合物, 如 1:1 或 1:2 的配合物, 含有或没有另外的配体如正丁胺、三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺, 二丁基二硫代氨基甲酸镍, 单烷基酯如 4-羟基-3, 5-二叔丁基苄基磷酸甲酯或乙酯的镍盐, 酮肟镍配合物如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟, 1-苯基-4-月桂酰-5-羟基吡啶的镍配合物, 含有或不合其他配体。

2.6. 位阻胺, 例如二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)丁二酸酯、二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(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-羟基哌啶和丁二酸的缩合物、N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-叔辛氨基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的线型或环状缩合物、三(2, 2, 6, 6

- 四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯、四(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 2, 3, 4-丁烷-四羧酸酯、1, 1'-(1, 2-乙烷二基)-二(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-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、二(1, 2, 5, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3, 5-二叔丁基苄基)丙二酸酯、3-正辛基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氮杂螺[4, 5]癸-2, 4-二酮、二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)丁二酸酯、N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的线型或环状缩合物、2-氯-4, 6-二(4-正丁氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和1, 2-二(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物、2-氯-4, 6-二(4-正丁氧基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和1, 2-二(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物、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-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'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-环己氧基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的缩合产物、1, 2-二(3-氨基丙氨基)乙烷和2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪以及4-丁氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的缩合产物(CAS Reg.No. [136504-96-6]); N-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基丁二酰亚胺、2-十一烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1-氧杂-3, 8-二氮-4-氧代-螺[4, 5]癸烷、7, 7, 9, 9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3, 8-二氮-4-氧代螺[4, 5]癸烷和环氧氯丙烷的反应产物、1, 1'-二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基氧羰基)-2-(4-甲氧基苄基)乙烯、N, N'-二甲酰基-N, N'-二(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-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-氨基吡啶的反应产物。

2.7. 草酰胺, 例如 4, 4'-二辛氧基草酰二苯胺、2, 2'-二乙氧基草酰二苯胺、2, 2'-二辛氧基-5, 5'-二叔丁基草酰二苯胺、2, 2'-二十二烷氧基-5, 5'-二叔丁基草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰二苯胺、N, N'-二(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰二苯胺及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5, 4'-二叔丁基草酰二苯胺、邻和对甲氧基-二取代草酰二苯胺的混合物以及邻和对乙氧基二取代草酰二苯胺。

2.8. 2-(2-羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 例如 2, 4, 6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2, 4-二羟基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2, 4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-二(4-甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基-丙氧基)苯基]-4, 6-二(2, 4-二甲基)-1, 3, 5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基-丙氧基)苯基]-4, 6-二(2, 4-二甲基)-1, 3, 5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基-丙氧基)苯基]-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4, 6-二苯基-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4, 6-二苯基-1, 3, 5-三嗪、2, 4, 6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基-丙氧基)苯基]-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1, 3, 5-三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪。

3. 金属减活化剂, 例如 N, N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰基胍、N, N'-二(水杨酰基)胍、N, N'-二(3, 5-二叔

丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、二(苯亚甲基)草酰基二酰肼、草酰二苯胺、间苯二酰基二酰肼、癸二酰基二苯基酰肼、N,N'-二乙酰基己二酰基二酰肼、N,N'-二(水杨酰基)草酰二酰肼、N,N'-二(水杨酰基)硫代丙酰基二酰肼。

- 5 4. 亚磷酸酯和膦酸酯, 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、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三-十八烷基酯、二亚磷酸二硬脂酰基季戊四醇酯、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、二亚磷酸二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸二异癸氧基季戊四醇酯、二亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸二(2,4,6-三(叔丁基苯基))季戊四醇酯、三亚磷酸三硬脂酰基山梨醇酯、二膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-二亚苯酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin、亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲酯、亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯、2,2',2''-次氨基[亚磷酸三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)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。
- 10
- 15
- 20

5. 羟胺, 例如 N,N-二苄基羟胺、N,N-二乙基羟胺、N,N-二辛基羟胺、N,N-二月桂基羟胺、N,N-二-十四烷基羟胺、N,N-二-十六烷基羟胺、N,N-二-十八烷基羟胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟胺、由氢化牛油胺衍生的 N,N-二烷基羟胺。
- 25

6. 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、由衍生自氢化油脂胺的 N,
- 30

N-二烷基胺衍生而来的硝酮。

7. 硫代增效剂，例如硫代二丙酸二月桂酯或硫代二丙酸二硬脂酰酯。

8. 过氧化物净化剂，例如 β -硫代二丙酸酯，例如月桂酯、硬脂酰酯、十四烷基酯或十三烷基酯，巯基苯并咪唑或2-巯基苯并咪唑的锌盐，二丁基二硫代氨基甲酸锌，二-十八烷基二硫化物、四(β -十二烷基巯基)丙酸季戊四醇酯。

9. 聚酰胺稳定剂，例如铜盐结合碘化物和/或磷化合物以及二价锰盐。

10. 碱性共稳定剂，例如蜜胺，聚乙烯吡咯烷酮，双氰胺，氰尿酸三烯丙酯，脲衍生物，胍衍生物，胺，聚酰胺，聚氨酯，高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐如硬脂酸钙、硬脂酸锌、二十二烷酸镁、硬脂酸镁、蓖麻油酸钠和软脂酸钾、邻苯二酚锑或邻苯二酚锌。

11. 成核剂，例如无机物质如滑石，金属氧化物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及其盐，如4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯乙酸、丁二酸钠或苯甲酸钠；聚合化合物如离子共聚物(离子交联聚合物)。

12. 填料和强化剂，例如碳酸钙，硅酸盐，玻璃纤维，玻璃泡，石棉，滑石，高岭土，云母，硫酸钡，金属氧化物和氢氧化物，碳黑，石墨，木粉和其他天然产物的粉或纤维，合成纤维。

13. 其他添加剂，例如增塑剂，润滑剂，乳化剂，颜料，流变添加剂，催化剂，控流剂，荧光增白剂，防火剂，抗静电剂和发泡剂。

14. 苯并咪唑酮和二氢吡啶酮，例如在 U.S. 4325863; U.S. 4338244; U.S. 5175312; U.S. 5216052; U.S. 5252643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 中描述的那些，或者 3-[4-(2-乙酰基乙氧基)-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'-二[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-乙酰基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并-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-苯并呋喃-2-酮、3-(2, 3-二甲基苯基)-5, 7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮。

本发明产物或混合物与常用添加剂的重量比可以是, 例如 1:0.5 - 1:5。

5 本发明的产物或混合物也可以作为稳定剂, 特别是作为光稳定剂用于几乎所有在照相复制技术和其他复制技术如 Research Disclosure 1990, 31429(第 474-480 页)所述已知材料中。

本发明将通过下面的实施例作更详细地描述。所有的份数和百分数均指重量, 除非另有说明。

10 在下面实施例的结构式中, n' 表示在分子中有重复单元以及得到的产物不是均一的。

实施例 1A 中公开的原料通过数均分子量 $\overline{M}_n$ 和多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 来表征。

15 GPC(凝胶渗透色谱法)用作通过分子大小的差异来分离分子的分析方法, 以及用来获得分子量的平均值($\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$)或有关聚合物分子量分布的信息。

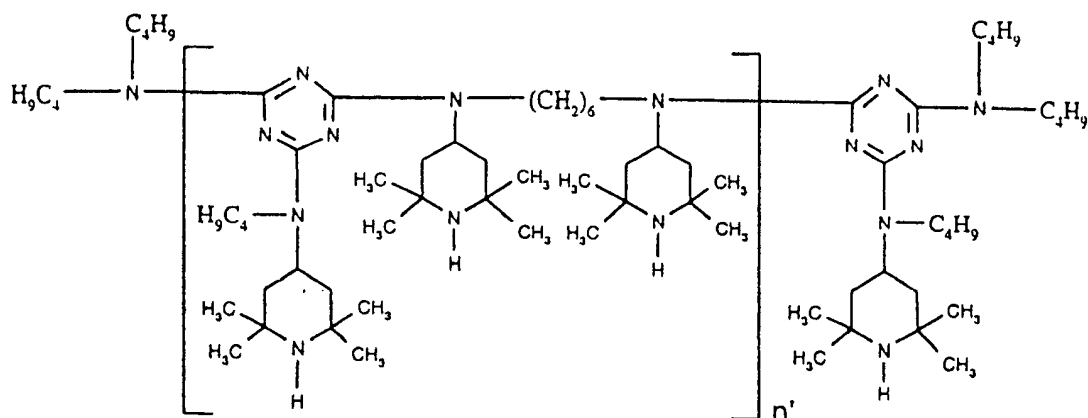
该技术是熟知的, 并在例如由 J.Wiley&Sons 编辑、W.W.Yan 等人的“现代分子大小排斥液体色谱”(“Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography”), N.Y., USA, 1979, 第 4-8、249-283 和 315-
20 340 页中描述过。

下面实施例中所述的 GPC 分析是使用 HPLC 仪器来进行的, 该仪器型号为[®]TSP AS-1000 并装有波长为 250nm 的[®]UV 1000 UV/VIS 检测器。“GPC-SS-250×7.7mm×3/8”[®]Valco-Microgel-3 混合凝胶用作色谱柱。

25 洗脱剂(流速: 1ml/min)是四氢呋喃-光谱分析用的[®]Uvasol([®]Merck-1.00016)+0.02mol/L 二乙醇胺([®]Fluka 31590)。将 0.5g 待检测的样品溶解于 100ml 的洗脱剂中。

注射体积为 20 μ L, 色谱分析时间为 15min。

实施例 I-1: 下式产物的制备



在搅拌和氮气气氛下，向含有 221.2g (1.2moles) 氰尿酸氯的 1286g 二甲苯溶液中，用 3 小时加入 254.8g (1.2moles) N-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-正丁胺，加入过程中保持温度约为 30℃。在上述温度下再保持 15 分钟得到粘稠但可搅拌的悬浮液。接着，在约 30℃ 下用 1 小时加入 176.3g 30% (% w/v) 的 NaOH 水溶液和 200ml 水的混合物。反应混合物在约 30℃ 下再保持 2.5 小时。在此过程中，所有固体均溶解并形成乳浊液。然后分离出碱性水溶液。

10 将剩余的二甲苯溶液加热到 50℃，并用 2 小时加入含有 236.8g (0.6moles) N,N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺的 200g 水。接着用 2 小时加入 176.3g 30% (% w/v) 的 NaOH 水溶液。在加入的过程中，温度保持在约 50℃。然后，使温度在 1 小时内升高至约 80℃。在搅拌下使反应混合物在 80℃ 下再保持 1.5 小时。

约 80℃ 下分离出碱性水溶液并在真空 (68-82℃/200-120mbar) 下蒸馏出 380g 二甲苯。

20 在保持约 80℃ 的条件下，用 5 分钟向有机溶液中加入 118.4g (0.3moles) N,N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺。接着搅拌反应混合物 5 分钟并在约 80℃ 下用 5 分钟加入 92g 30% (% w/v) 的 NaOH 水溶液。然后将反应混合物转移到压力反应器中，加入 300g 水和 170g 二甲苯，在关闭反应器并用氮气惰性保护后，用 2 小时将温度上升至 160℃。在 5.4 巴的压力下将混合物在 160℃ 下保持 9 小时。

冷却至 60℃ 后, 在 5 分钟时间内加入 89.0g(0.69moles)二正丁胺, 接着在 5 分钟时间内加入 86.4g 30% (%w/v) 的 NaOH 水溶液。

再次关闭反应器后, 在 1 小时内将混合物加热至 160℃, 并在 5 巴的压力和 160℃ 下保持 4 小时。

- 5 冷却至 60℃ 后, 加入 130g 二甲苯和 150g 水。搅拌下将混合物加热至 90℃。分离出水溶液。

有机相用 400g 水洗涤 2 次并共沸干燥。将溶液冷却至约 30℃, 过滤并在真空(125-230℃/350-1mbar)下浓缩。经过冷却, 熔化的产物变为固体。

- 10 得到产物的熔点为 133 - 137℃。

$\overline{M}_n$ (用 GPC = 凝胶渗透色谱法测得) = 2200g/mol

$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.6$

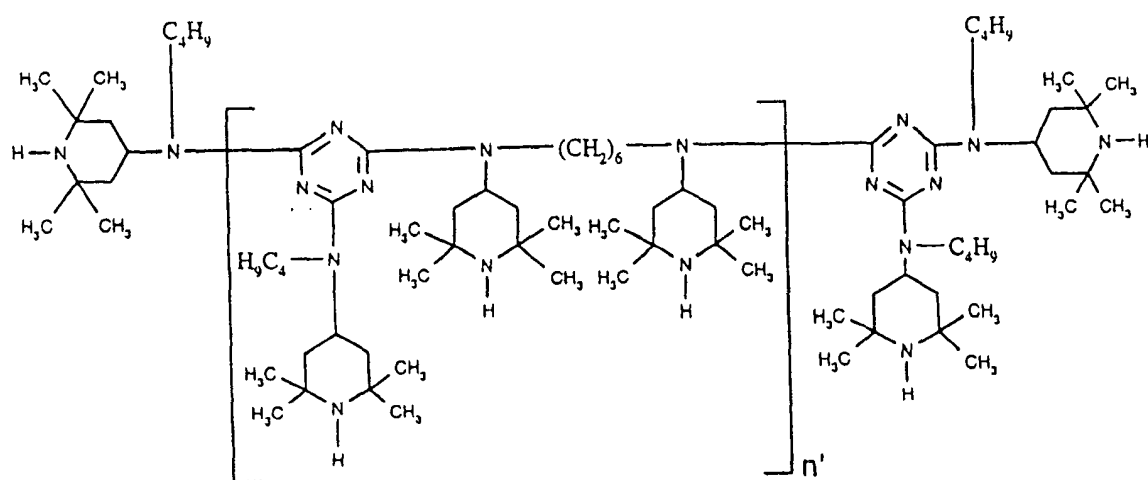
GPC 分析显示如图 1 中所示的色谱。

产物分析得出:

- 15 $n'=1$ 的化合物: 39mol%
 $n'=3$ 的化合物: 20mol%
 $n'=5$ 的化合物: 9.3mol%
 $n'=7$ 的化合物: 4.4mol%

实施例 I - 2: 下式产物的制备

20



含有 55.3g(0.3moles) 氰尿酸氯的 250ml 甲基异丁基酮的溶液中, 温度保持在约 5℃ 下加入 63.7g(0.3moles) N-(2, 2, 6, 6-四

甲基-4-哌啶基)-正丁胺, 在加入过程中保持温度为约 5℃。

然后, 一起加入 40ml 水和 30% (%w/v) 的 NaOH 水溶液。加完后, 将混合物加热至室温, 并在室温下加入含有 59.2g(0.15moles)N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺的 125ml 甲基异丁基酮。

然后将混合物加热至 60℃, 并在另外加入 40ml 水后, 在 60℃下保持 1 小时。

加入 40g 30% (%w/v) 的 NaOH 水溶液并将混合物加热至 70℃。1/2 小时后, 在 70℃及低真空下蒸馏出 200ml 甲基异丁基酮和 30ml 水。

10 在保持 70℃的条件下, 向有机混合物中加入 29.6g(0.075moles)N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺, 并再加入 20g 30% (% w/v) 的 NaOH 水溶液。

然后将反应混合物转移到压力反应器中, 加入 50ml 甲基异丁基酮和 40ml 水, 在关闭反应器并用氮气惰性保护后, 将温度上升至 160℃。

混合物在 160℃及 6 巴的压力下保持 4 小时。

冷却至 60℃后, 一起加入 36.6g(0.17moles)N-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-正丁胺和 20g 30% (%w/v) 的 NaOH 水溶液。

再次关闭反应器后, 将混合物加热至 140℃, 并在 5 巴的压力和 20 140℃下保持 4 小时。

冷却至 50℃后, 加入 125ml 甲基异丁基酮和 100ml 水。

分离出碱性水溶液并用 100ml 水洗涤有机相 1 次。

在 220℃/20 毫巴的真空下浓缩有机相。

冷却后, 熔化产物变为固体, 熔点为 172-174℃。

25 $\overline{M}_n$ (通过 GPC 测定)=2080g/mol

$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.52$

GPC 分析显示如图 2 中所示的色谱。

产物分析得出:

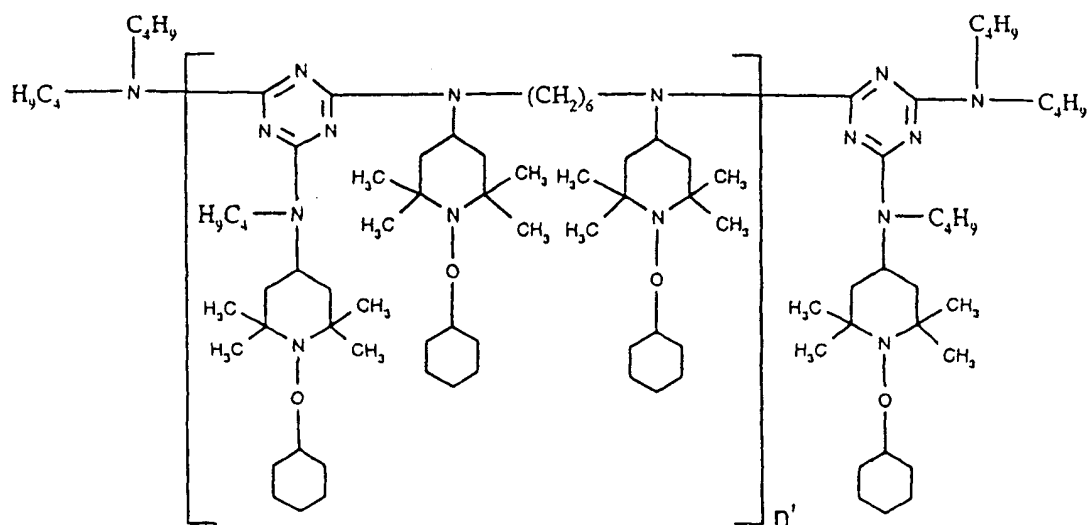
n'=1 的化合物:31mol%

30 n'=3 的化合物:23mol%

n'=5 的化合物:5mol%

n'=7 的化合物:1mol%

实施例 1: 下式产物的制备



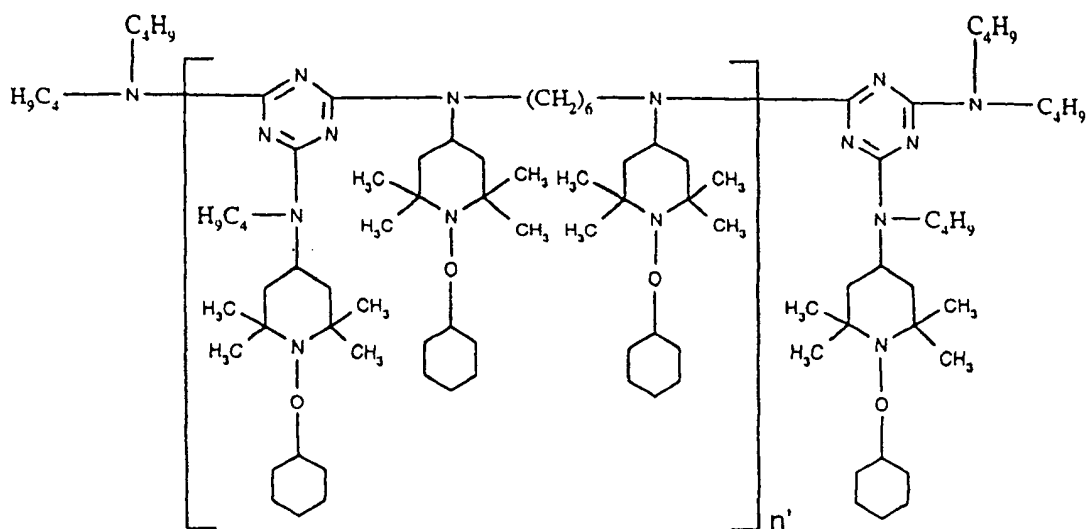
在带有机机械搅拌的 1.0L 的 4 颈烧瓶中装入 40.0g (0.16moles) I-
 5 1 产物、0.40g MoO₃ 和 320ml 环己烷。将混合物加热至回流。在 30 分
 钟内加入 82.4g (0.64moles) 70%叔丁基氢过氧化物。通过共沸蒸馏
 收集水并持续回流 1 小时。将反应混合物转移到磁搅拌的玻璃耐压瓶
 中，并在 130℃ 下加热 5 小时。将反应混合物冷却至 70℃ 并过滤去
 MoO₃。在 60℃ 下用含有 20g Na₂SO₃ 的 100ml 水溶液洗涤滤液。相分离
 10 后，用 MgSO₄ 干燥有机相并将总体积减少至 100ml。在 5℃ 下将该溶液
 淹没在 500ml 甲醇中。过滤沉淀并干燥至 52.8g (理论的 95%)。得到
 产物的熔点范围为 140 - 170℃。

¹H NMR: 0.85-2.40ppm (复杂混合物); 3.25-3.35ppm (s, 宽峰, NCH₂);
 3.62 ppm (s, 宽峰, NOCH); 4.90-5.40ppm (宽峰, NCH)。

15 ¹³C NMR: 81.8ppm (NOCH); 165ppm (三嗪 C)

3.25、3.62 和 4.90ppm 的质子比例为 2: 1: 1。

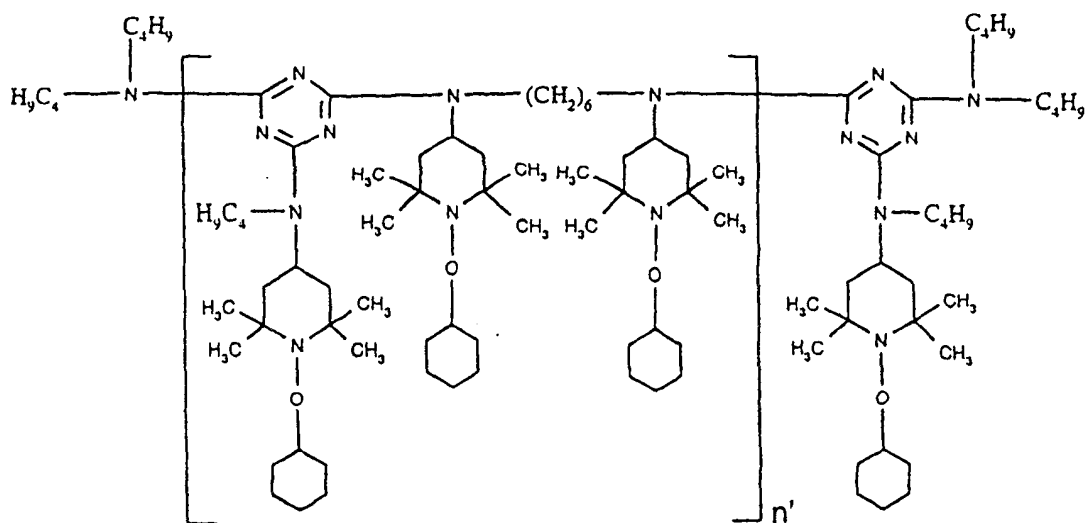
实施例 1-A: 下式产物的制备



将含有 885g(3.54moles) 实施例 I-1 的产物、6000g(71.4moles) 环己烷和 2.2g 三氧化钨的混合物加热至回流。在 1-2 小时内将 3360g 70% 叔丁基氢过氧化物(26.1moles)的水溶液加入到回流的混合物中并通过共沸蒸馏除去水。将反应物料转移到压力反应器中，并在 30-50psig(2.1-3.5 巴)及 125℃ 下加热直至除去红色。冷却粗反应物料并用亚硫酸钠水溶液处理以破坏残余的过氧化物。分离出水层，减压下浓缩有机层成熔化物，将熔化物缓慢加入冷甲醇中，过滤后得到黄白色的固体产物。

平均透射值(10% 甲苯): 425nm=21.8%; 450nm=37.4%;
475nm=62.6%

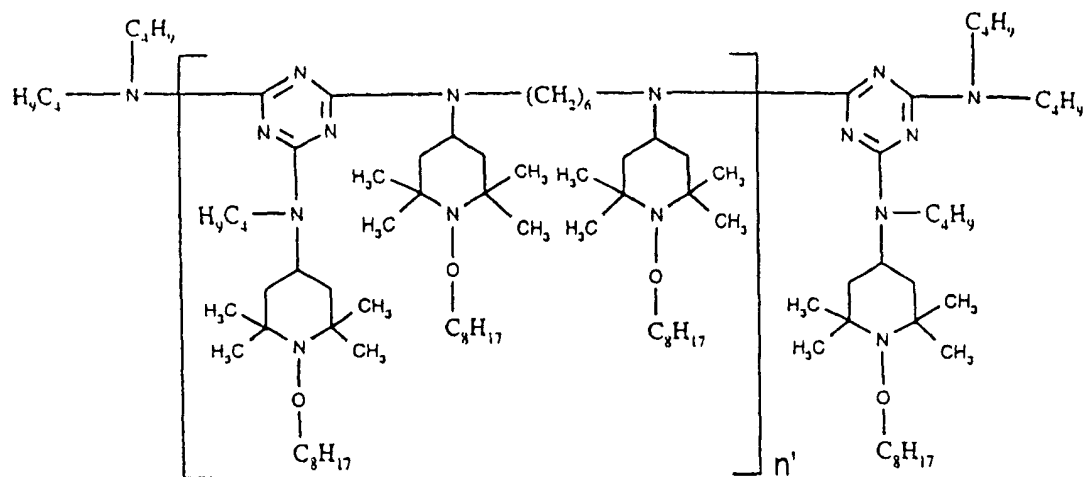
实施例 1-B: 下式产物的制备



重复实施例 1-A 的步骤，不同的是在处理过程中，除去环己烷后得到的熔化物用叔丁醇稀释并浓缩至 50% 固体。冷却该溶液并迅速加入冷甲醇，过滤后得到黄白色的固体产物。

- 5 平均透射值(10% 甲苯): 425nm=57.0%; 450nm=71.5%;
475nm=79.7%

实施例 2: 下式产物的制备



- 10 在带有机机械搅拌的 1.0L 的 4 颈圆底烧瓶中装入 40.0g(0.16moles) 实施例 I-1 产物、0.40gMoO₃ 和 320ml 正辛烷。将混合物加热至回流。在 30 分钟内加入 82.4g(0.64moles) 叔丁基氢过氧化物。通过共沸蒸馏分离出水并持续回流 90 分钟。将反应混合物转移到磁搅拌的玻璃耐压瓶中，并在 135℃ 下加热 3 小时。过滤去 MoO₃，在 60℃ 下用含有

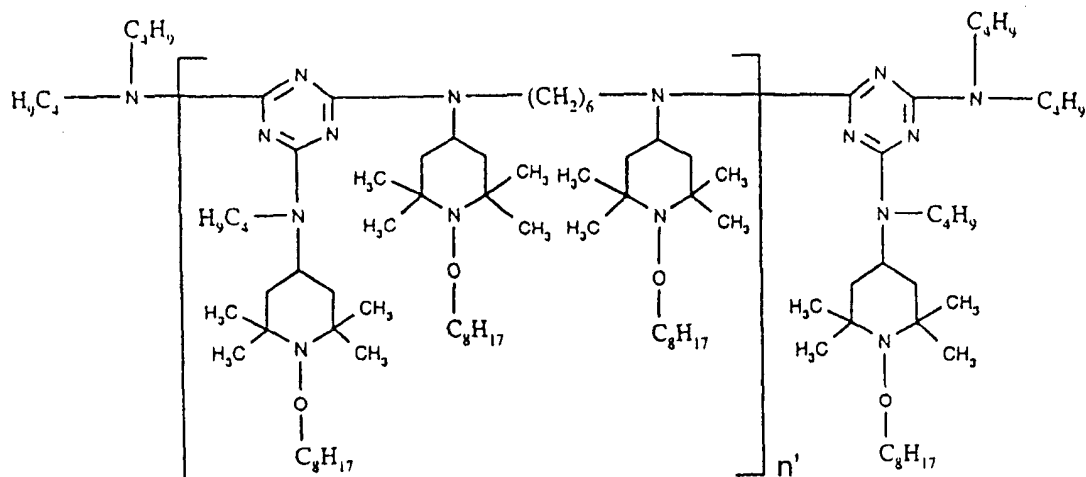
20gNa₂SO₃的 100ml 水溶液洗涤滤液 30 分钟。相分离后,用 100ml 水,然后用 100ml 饱和 NaCl 洗涤有机相。用 MgSO₄干燥有机相,然后蒸发至总体积为 100ml。在 5℃下将该溶液淹没在 500ml 甲醇中。将沉淀,即软玻璃状,在真空烘箱中在 55℃下干燥 1 小时。产物变为硬玻璃,用研钵碾碎并干燥得到 47.4g(理论的 78%)。产物的熔点范围为 95-120℃。

¹H NMR: 0.82-2.40ppm(复杂混合物); 3.25-3.40ppm(s, 宽峰, NCH₂);
3.60-3.92 ppm(复合物, NOCH 和 NC₄H₉ 中的 NCH₂);
4.90-5.40ppm(复合物, NCH).

 ^{13}C NMR: 78.6-83.4ppm(三峰, NOCH); 165ppm(三嗪 C)

3.25 和 4.90ppm 的质子比例为 2: 1。

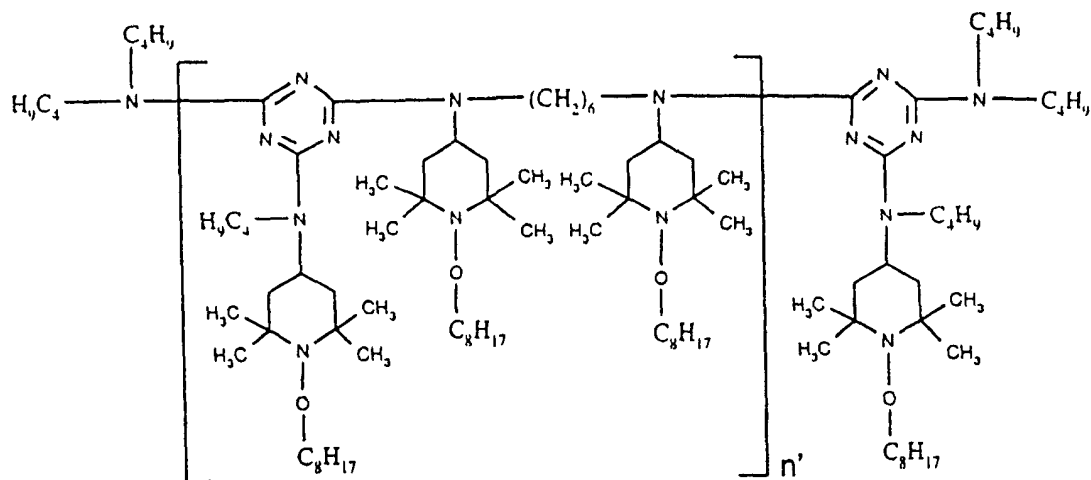
实施例 2-A: 下式产物的制备



15 将含有 1304g(5.21moles) 实施例 I-1 的产物、10.3Kg(90.2moles) 辛烷和 4.0g 三氧化钨的混合物加热至回流。在 1-2 小时内将 3873g 70% 叔丁基氢过氧化物(30.1moles)的水溶液加入到回流的混合物中并
20 并通过共沸蒸馏除去水。将反应物料在大气压及回流下加热直至除去红色。冷却粗反应物料并用亚硫酸钠水溶液处理以破坏残余的过氧化物。分离出水层,在减压下浓缩有机层成熔化物,将熔化物缓慢加入冷甲醇中,过滤后得到黄白色的固体产物。

平均透射值(10% 甲苯): 425nm=39.3%; 450nm=75.1%;
475nm=87.3%

实施例 2-B: 下式产物的制备



重复实施例 2-A 的步骤, 不同的是在处理过程中, 除去辛烷后得到的熔化物用叔丁醇稀释并浓缩至 50% 固体。冷却该溶液并迅速加入冷甲醇, 过滤后得到黄白色的固体产物。

平均透射值(10% 甲苯): 425nm=59.8%; 450nm=82.5%;
475nm=91.2%

实施例 I-A: 在聚丙烯纤维上的光稳定作用

10 将 2.5g 表 1 中列出的稳定剂、1g 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、1g 单乙基 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基-膦酸钙、1g 硬脂酸钙和 2.5g 二氧化钛与 1000g 熔融指数=12g/10min(在 230℃ 和 2.16Kg 时测量)的聚丙烯粉末在慢速混合机中混合。

15 在 200-230℃ 下压出混合物得到聚合物颗粒, 然后使用试验型装置(®Leonard-Sumirago(VA), Italy), 并在以下条件下操作将其转变为纤维:

挤出机温度:	230-245℃
机头温度:	255-260℃
拉伸比:	1: 3.5
20 线密度:	11 dtex/丝

将按这种方法制备出的纤维固定在白色薄板上之后, 将该纤维在 65WR Weather-O-Meter(ASTM D2565-85)中曝光, 其中黑板温度为 63℃。

经过不同曝光时间后取出样品，使用恒速张力计测量其剩余韧性，然后计算出使最初韧性减半所需的曝光时间(小时)(T_{50})。

表 1:

5	稳定剂	T_{50} (小时)
	实施例 I-1 的化合物	3490

表 1 中列出的化合物在聚丙烯纤维上显示出良好的光稳定活性。

10 实施例 I-B: 在聚丙烯片中颜料的相互作用

在室温下将 5.625g 表 2 中列出的稳定剂、13.500g 颜料蓝 15 “Flush”(在聚乙烯中 50% 的混合物)和 25.875g 聚丙烯粉末(在 230℃ 和 2.16Kg 时测量熔融指数大约为 14)，加入到[®]Haake 密闭式混合机中([®]Haake Buchler Rheochord System 40，使用带有凸轮叶片的 60cc 3 叶片 Rheomixer)。凸轮叶片的转速为 5RPM(转数/分钟)。在重量为 5kg 时上顶栓封闭滚筒。将温度上升至 180℃ 并保持在 180℃。总时间为 30 分钟。

在 180℃ 时 30 分钟后转移混合物并冷却至室温。如此获得的混合物 - 称为“浓缩物” - 将被再次使用。

20 在 160℃ 下将 0.900g 该浓缩物、3.600g 二氧化钛 “Flush”(在聚乙烯中 50% 的混合物)和 40.500g 聚丙烯粉末(在 230℃ 和 2.16Kg 时测量熔融指数大约为 14，)加入到[®]Haake 混合机滚筒中。凸轮叶片的转速为 20RPM。在重量为 5Kg 时上顶栓封闭滚筒。将温度上升至 170℃ 并使 RPM 上升至 125。总时间为 30 分钟。

25 在 170℃ 下转移熔化的混合物，并在室温下转移到手动工具中压成 1mm×25mm(直径)的圆片。现在获得的混合物称为“稀释物”，该片称为“稀释片”。

测量含有表 2 中稳定剂的稀释片样品与不含稳定剂的对照稀释片的色差 - ΔE (CIE 色差公式)。使用 Applied Color Systems 分光光度计 CS-5(USA)进行测量。使用的测量参数是 400-700nm-扫描、小面积观察、反射度、发光 D65、10 级观测值。

设计上述操作条件用以模仿颜料和稳定剂的浓缩物(母炼胶)的生

产，及随后 let-down(稀释)至制成的塑料制品。

高 ΔE 表示颜料结块和低分散。通过肉眼将看不出 0.5 或更低 ΔE 之间的差别。

5 表 2:

稳定剂	ΔE
实施例 I - 1 的化合物	0.5

10 表 2 中列出的稳定剂在聚丙烯片上显示了较小的颜料相互作用。
这是有利的。

实施例 I - C: 在聚丙烯带中的光稳定作用

15 将 1g 表 3 中列出的每一种化合物、1g 亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯基)酯、0.5g 四[3-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和 1g 硬脂酸钙与 1000g 熔融指数为 2.1(在 230℃和 2.16Kg 时测量)的聚丙烯粉末在叶轮式混合机中混合。

在 200 - 220℃下挤出混合物得到聚合物颗粒，然后使用半工业型装置(® Leonard-Sumirago(VA) - 意大利)并在以下条件下操作，将其制成为 50 μ m 厚和 2.5mm 宽的拉伸带：

20 挤出机温度:	210 - 230℃
机头温度:	240 - 260℃
拉伸比:	1: 6

将这样制备出的带子固定在白卡片上，并将其暴露在 Weather-O-Meter 65WR (ASTM D2565-85)中，其中黑板温度为 63℃。

25 经过不同曝光时间后取出样品，使用恒速张力计测量其残余韧性；由此测出使最初韧性减半所需的曝光时间(小时) (T_{50})。

表 3:

稳定剂	T_{50} (小时)
30 实施例 I - 1 的化合物	3170

表 3 中列出的化合物在聚丙烯带上显示出良好的光稳定活性。

实施例 I - D: 聚丙烯板上的抗氧化作用

将 1g 表 4 中列出的每一种化合物和 1g 硬脂酸钙与 1000g 熔融指数为 4.3 (在 230℃ 和 2.16Kg 时测量) 的聚丙烯粉末在慢速混合机中混合。

在 200 - 220℃ 下压出混合物得到聚合物颗粒, 然后在 220℃ 下注模将其制成为 1mm 厚的板。

然后使用 DIN 53451 模具冲压该板, 将获得的试样暴露在温度保持 135℃ 的强力循环烘箱中。

定期检测试样, 即通过将其折叠 180° 以测定将其折碎所需的时间 (小时)。

表 4:

稳定剂	用于折碎所需的时间 (小时)
实施例 I - 1 的化合物	1830

表 4 中列出的化合物在聚丙烯板中是良好的抗氧化剂。

实施例 I - E: 烘箱老化后聚丙烯板的颜色

将 5g 表 5 中列出的每一种化合物、1g 亚磷酸三 (2, 4 - 二叔丁基苯基) 酯、0.5g 四 [3 - (3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯和 1g 硬脂酸钙与 1000g 熔融指数为 2.1 (在 230℃ 和 2.16Kg 时测量) 的聚丙烯粉末在慢速混合机中混合。

在 200 - 220℃ 下挤出混合物两次得到聚合物颗粒, 然后通过 230℃ 下模压 6 分钟将其制成 1mm 厚的片。

然后将该板在温度保持于 120℃ 的强力循环烘箱中暴露 7 天。在烘箱中暴露之后, 根据 ASTM D 1925 通过® MINOLTA CR 210 比色计 (MINOLTA - 日本) 测量薄片的泛黄指数 (YI)。

表 5:

稳定剂	根据 ASTM D 1925 的 YI
实施例 I - 1 的化合物	18.7

使用表 5 中列出的化合物来稳定化处理的聚丙烯片在烘箱老化之后有较好的泛黄指数。

实施例 I - F: 旋转模制

- 5 将含有 0.05%硬脂酸锌、0.05%四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和 0.10%亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的线性低密聚乙烯(己烯共聚物,® Quantum MP635-661;MI=6.5 dg/min;密度=0.935g/cm³)与 0.17%实施例 I-1 的化合物进行干法混合,然后在 234℃下熔化混合成丸。使用 Reduction Engineering50
- 10 型 Pulverizer(粒径为 100 目 - 35 目)将完全成为丸状的树脂研磨成粉末。将研磨好的树脂放置在铸造的铝模(16''×16''×16'')中,以实验规模旋转模制机(FSP M20® Clamshell)于烧煤气的烘箱中双轴滚动。操作条件为:在 288℃下 15min(=条件 1)或在 316℃下 12min(=条件 2)。

15 a) 颜色测定

将模制的盒子切成 2''×2''的片并暴露在 120℃的 Blue M 强力通风的烘箱中。根据 ASTM D 1925 通过反射方式在 Applied Color Systems 分光光度计上测定泛黄指数。

- 20 含有实施例 I-1 化合物的样品在模制和热老化后显示出较浅的颜色。

b) UV 光稳定活性

- 25 根据 ASTM G26,在 63℃pbt、340nm 处 0.35kW/cm²的条件下,将其他由模制盒切成的 2''×2''的片放置在® Atlas Xenon-Arc-Weather-0-Meter 中曝光。使用® Dynatup 8250 型 Drop Tower 定期测试样品冲击强度的变化。根据观察到样品冲击强度的损失情况来决定实验的失灵。性能损失所需的时间越长,则稳定剂的体系越有效。

根据上述标准的测定,含有实施例 I-1 化合物的片显示很好的光稳定活性。

实施例 A:

- 30 在 200℃下在带有一般通用螺杆(24:1 L/D)的® Superior/MPM 1''单螺杆挤出机中,将聚烯烃掺合物(含有乙烯-丙烯共聚物的聚丙烯;®Polytrope TPP 518-01 来自

®A. Schulman, Inc. ;Akron, Ohio, USA) 与以下的添加剂混合, 在水浴中冷却并成丸来制备着色的热塑烯烃 (TPO) 丸。在挤压和模制之前, 将添加剂在翻转的干燥器中干法混合。

添加剂:

- 5 0.25%^{*)} ® 红色 3B(颜料红 177, 比色指数 65300),
0.2%^{*)} 2 - (2' - 羟基 - 3' , 5' - 二叔戊基苯基) 苯并三唑,
0.2%^{*)} 癸二酸二(1 - 辛氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 酯,
0.1%^{*)} 硬脂酸钙,
约 10%^{*)} 滑石和
10 表 6 中列出的稳定剂
... ..

^{*)} 以聚烯烃掺合物为基础的重量百分数

在约 190℃ 下, 在® BOY30M 注模机上, 将得到的丸状物模压成 1.524mm 厚, 2" × 2" 的片。

- 15 将测试片安装在金属框架上并在® Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-0-Meter 中曝光, 其中黑板温度为 70℃, 340 纳米下 0.55W/m² 以及 50% 的相对湿度, 并有间断的亮/黑循环和水喷(® Society of Automotive Engineers - SAE J 1960 测试工艺 - Exterior Automotive conditions)。
20 根据 ASTM D 523, 实验样品的光泽测试是在 60℃ 下、在® BYK - GARDNER Haze/Gloss Meter 上进行的。
结果见表 6。

25

30

表 6:

稳定剂	Weather-O-Meter 中 几小时后保留的光泽	
	0 小时 ($\approx 0\text{kJ}/\text{m}^{2**})$	1890 小时 ($\approx 2500\text{kJ}/\text{m}^{2**})$
0.05% ^{*)} 四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯, 0.05% ^{*)} 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯, 0.20% ^{*)} 实施例 1 化合物	100.0%	90.5%
0.05% ^{*)} 四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯, 0.05% ^{*)} 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯, 0.20% ^{*)} 实施例 2 化合物	100.0%	91.9%
0.05% ^{*)} 二(氢化牛脂)羟胺 0.20% ^{*)} 实施例 1 化合物	100.0%	87.3%
0.05% ^{*)} 二(氢化牛脂)羟胺 0.20% ^{*)} 实施例 2 化合物	100.0%	88.0%

^{*)} 基于聚烯烃掺合物的重量百分数

^{**)} 是指在 340nm 下测量的以 kJ/m^2 表示的入射能量

- 含有表 6 中列出的稳定剂的组合物与那些没有所述的稳定剂的组合物相比, 显示更强的抗光降解力。在上述范围的 UV 曝光下, 未被稳定化处理的实验样品很快就断裂。

实施例 B:

- 将含有 0.05% 重量硬脂酸钙和 0.05% 重量的碱稳定剂二(氢化牛脂)羟胺的纤维级聚丙烯, 与表 7 中列出的稳定剂进行干法混合, 然后在 234℃ 下熔化混合成丸。然后使用[®]Hills laboratory 型纤维挤出机在 246℃ 或 274℃ 下将完全成丸的树脂纺成纤维。按照 1: 3.2 的比例拉伸 41 根纺丝得到最终的 615 旦/41 的纤维。

- 在[®]Lawson-Hemphill分析编织机上用稳定化处理过的聚丙烯编织“袜子”并在[®]Atlas Xenon-Arc-Weather-Ometer中曝光,采用SAE J1885Interior Automotive条件: 89℃ bpt, 340nm下为 0.55kW/cm²且无喷射循环。用钝玻璃棒“摩擦”袜子,观察袜子表面的破坏来决定实验失效。发生严重性破坏所需的时间越长,则稳定剂越有效。

结果见表 7。

表 7:

稳定剂	在 246℃下纤维丝发生严重破坏所需的时间	在 274℃下纤维丝发生严重破坏所需的时间
无	192 小时	96 小时
0.25 重量% 实施例 1 化合物	600 小时	408 小时
0.25 重量% 实施例 2 化合物	600 小时	408 小时

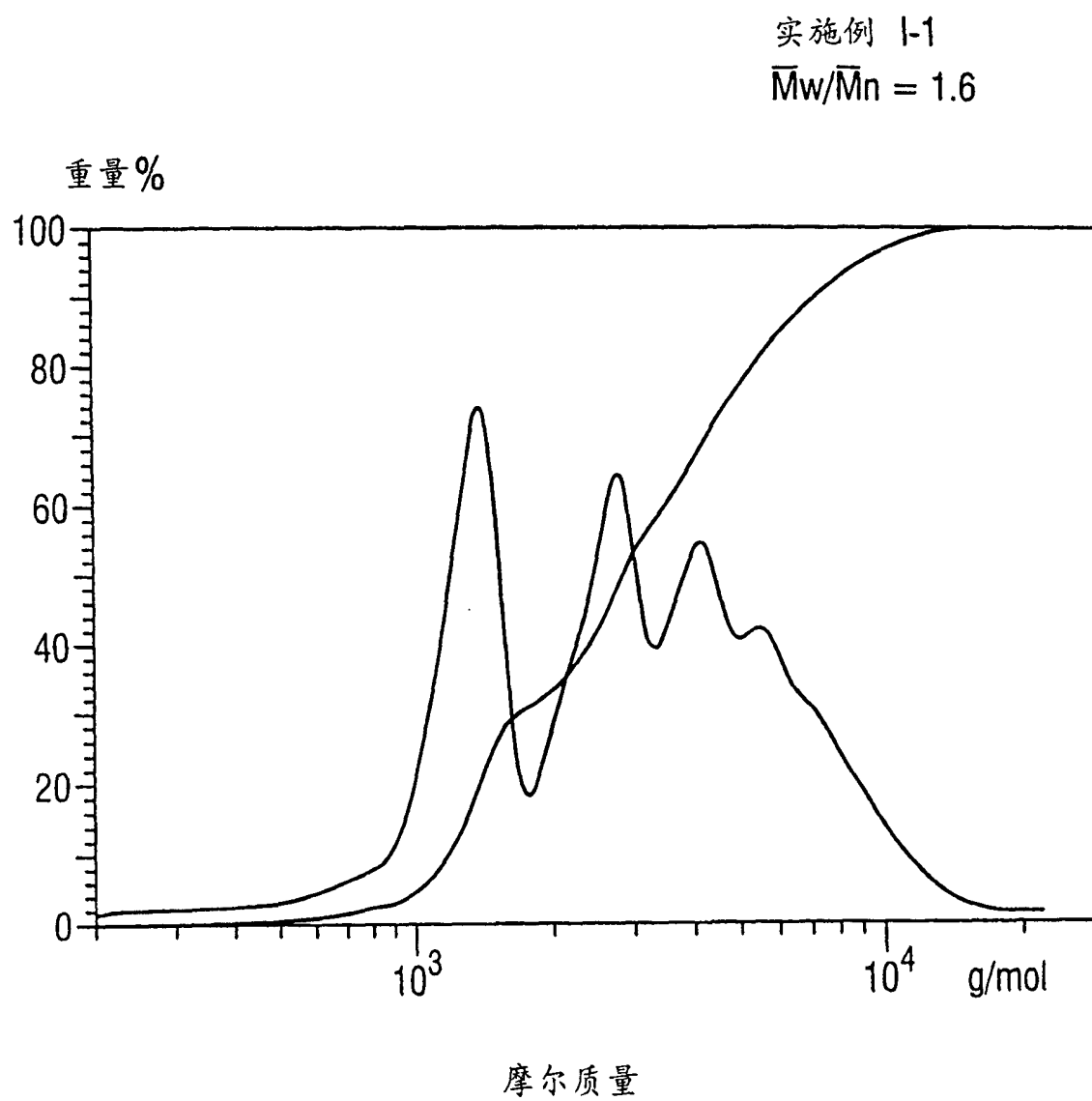


图 1

实施例 1-2
 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.52$

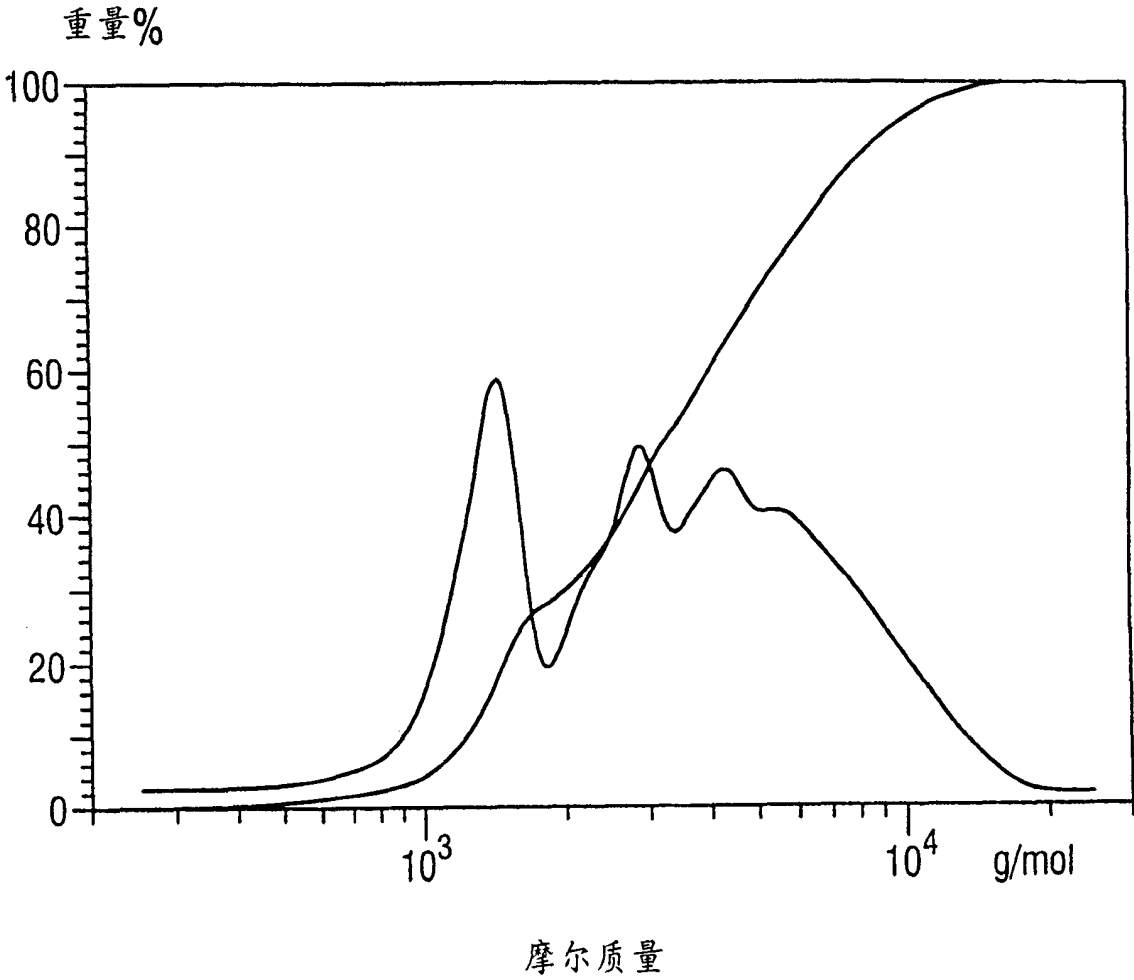


图 2