

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08K 5/3435
C08K 5/524 C08L 75/04
D01F 6/70



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99126256.5

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1135252C

[22] 申请日 1999. 12. 21 [21] 申请号 99126256. 5
[30] 优先权
 [32] 1998. 12. 21 [33] JP [31] 363241/1998
 [32] 1998. 12. 21 [33] JP [31] 363242/1998
 [32] 1998. 12. 21 [33] JP [31] 363243/1998
[71] 专利权人 东洋纺绩株式会社
 地址 日本国大阪市
[72] 发明人 北村幸太 大下千博 松川源荣
 石丸太
 审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所
 代理人 刘激扬

权利要求书 3 页 说明书 57 页

[54] 发明名称 树脂组合物、聚氨酯纤维、聚氨酯纤维的制造方法及弹性编织物

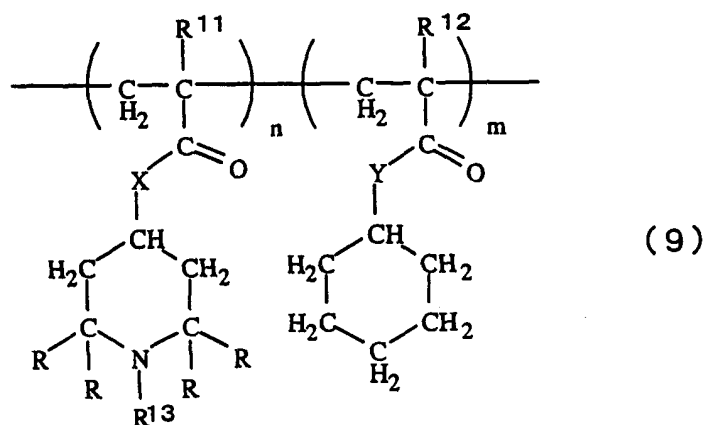
[57] 摘要

对树脂的特性无损害、能够和构成树脂的聚合物作为独立稳定剂进行配合、即使在各种加工后也保持稳定化效果的受阻胺化合物，包含该受阻胺化合物的树脂组合物和纤维，包含该受阻胺化合物的聚氨酯组合物和纤维及弹性编织物，以及被稳定化的聚氨酯纤维的制造方法。使用对酸性溶液的溶解度是特定值以下的受阻胺化合物。另外，使用在分子中具有特定的两种基、其重量分率在特定的范围内的受阻胺化合物。

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

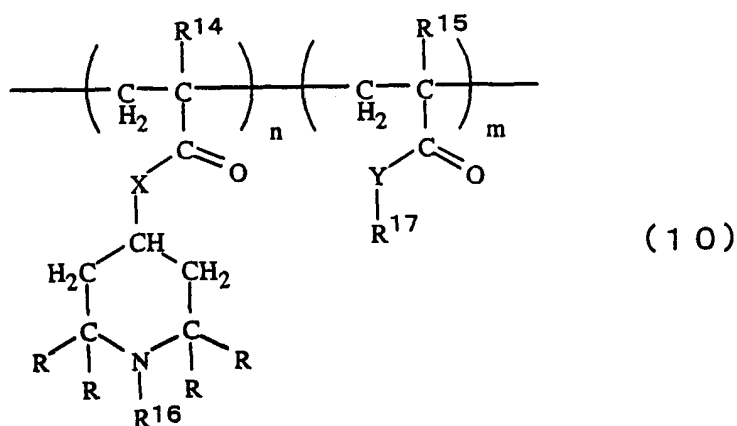
1. 一种聚氨酯组合物，其是由聚氨酯配合(a)苯酚系抗氧化剂、
(b)亚磷酸酯系抗氧化剂和(c)受阻胺化合物构成的组合物，

其中，受阻胺化合物是以下述通式(9)表示的受阻胺化合物，



式中，R表示取代或非取代的烷基， R^{11} 、 R^{12} 表示氢原子或者甲基中的任一种， R^{13} 表示氢原子或者甲基中的任一种，X、Y表示-O-基，n、m表示成为 $0.35 \leq (n/m) \leq 1.75$ 的正数；

或以下述通式(10)表示的受阻胺化合物，

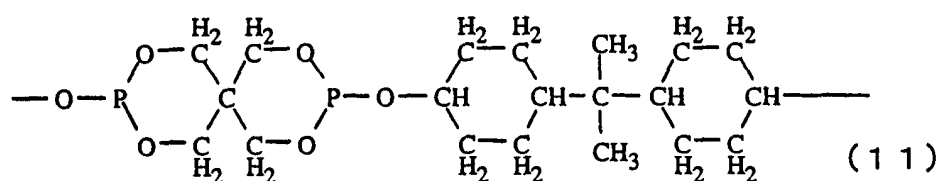


式中，R表示取代或非取代的烷基， R^{14} 、 R^{15} 表示氢原子或者甲

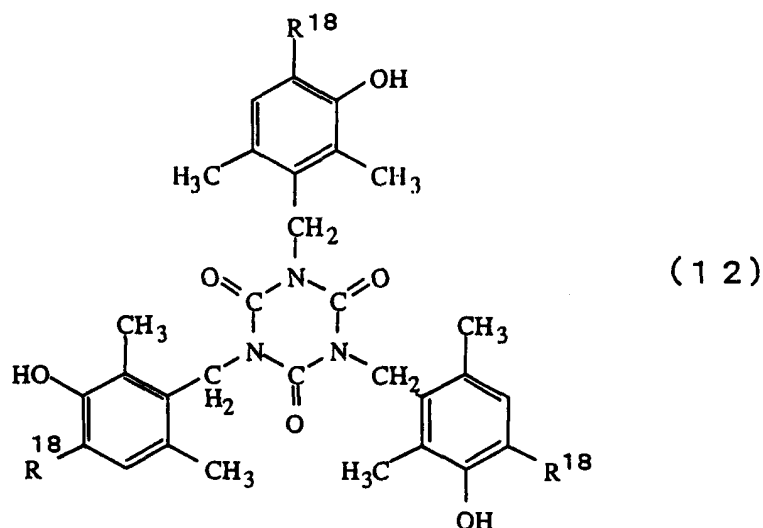
基中的任一种, R^{16} 表示氢原子或者甲基中的任一种, R^{17} 表示碳原子数10~30的直链或支链的饱和烷基, X、Y表示-O-基, n、m表示成为 $0.65 \leq (n/m) \leq 2.50$ 的正数;

相对于聚氨酯, (a)苯酚系防氧化剂的配合量是0.1~2重量%, (b)亚磷酸酯系防氧化剂的配合量是0.1~2重量%, 以及(c)受阻胺化合物的配合量是0.5~5重量%。

2. 如权利要求1所述的聚氨酯组合物, 其特征在于, 亚磷酸酯系防氧化剂是包含以下述通式(11)表示的结构的加氢双酚A·季戊四醇亚磷酸酯聚合物。



3. 如权利要求1或2所述的聚氨酯组合物, 其特征在于, 苯酚系防氧化剂是以下述通式(12)表示的苯酚系防氧化剂



式中, R^{18} 表示从叔丁基、仲丁基和新戊基中选择的基。

4. 一种聚氨酯纤维的制造方法，其特征在于，在该方法中，将权利要求1所述的聚氨酯组合物纺丝。

5. 将权利要求1所述的聚氨酯组合物纺丝得到的聚氨酯纤维。

6. 一种弹性编织物，其特征在于，在由非弹性纤维和聚氨酯纤维构成的弹性编织物中，该聚氨酯纤维是权利要求5所述的聚氨酯纤维。

7. 如权利要求6所述的弹性编织物，其特征在于，非弹性纤维是选自聚酯系纤维、聚酰胺系纤维、纤维素系纤维中的一种以上的纤维。

8. 如权利要求6或7所述的弹性编织物，其特征在于，聚氨酯纤维是裸丝或者复合丝。

树脂组合物、聚氨酯纤维、聚氨酯纤维的 制造方法及弹性编织物

技术领域

本发明是关于即使在各种加工后也表现充分稳定化效果(对 NO_x 性、耐光性等)的新型受阻胺化合物、及即使在配合该受阻胺化合物的各种加工后也充分稳定化的树脂组合物,并且是关于即使在配合该受阻胺化合物的各种加工后也充分稳定化的聚氨酯组合物和聚氨酯纤维,以及该聚氨酯纤维的制造方法。

另外,本发明是关于对由氮氧化物(NO_x)引起的变色劣化进行稳定化的聚氨酯组合物、聚氨酯纤维及该聚氨酯纤维的制造方法。

进而,本发明是关于在暴露于存在有氮氧化物(NO_x)的环境中,或者即使经过染色加工等二次加工的工序,在变色劣化上也稳定的聚酯系纤维、聚酰亚胺系纤维、纤维素纤维等非弹性纤维和聚氨酯纤维构成的弹性编织物。

背景技术

聚烷基取代哌啶衍生物叫做受阻胺化合物,它使树脂材料稳定化的效果高,因而在树脂中被广泛用作稳定剂。受阻胺化合物一般用于由光(紫外线)引起的劣化。根据想要稳定化的树脂、目的、用途等广泛使用各式各样结构的受阻胺化合物。即使在树脂中,聚氨酯比其它树脂容易受各种因素影响而劣化,配合稳定剂是不可缺少的。进而,即使在聚氨酯组合物中,聚氨酯纤维每单位表面积大,因而更容易劣化。尤其在聚氨酯的劣化因素中,氮氧化物(NO_x)即使是极微量,也引起变色,因此期待开发有效的稳定剂。稳定剂之中,受阻胺化合物抑制聚氨酯的 NO_x 变色的效果高,到目前为止,已有许多提议。

但是，即使是配合受阻胺化合物而稳定化的制品，由于此后的二次加工，常常丧失由受阻胺化合物引起的稳定化效果。作为其一个例子，可举出在纤维上的染色加工。纤维的染色加工，根据成为对象的纤维和用途有各种各样的加工方法，但尤其在酸性的水溶液中进行处理者居多。受阻胺化合物是胺即碱性的化合物，因此在酸性水溶液中和酸形成盐。因而在染色加工中，受阻胺化合物形成水溶性的盐，从纤维上脱落，这是丧失稳定化效果的原因之一。虽然这种现象在低分子量的受阻胺化合物中显著，但例如在具有数千~数万分子量的高分子量受阻胺化合物也能同样引起。为了使稳定化效果变大，若增加分子中的受阻氨基量，仅通过这样酸处理，据说也容易脱落。也就是说，分子中的受阻氨基的浓度和脱落性有密切的关系，不能同时达到耐脱落性和高的稳定化效果。

为了根本上防止脱落，使受阻胺化合物和构成树脂的聚合物发生反应，到目前为止提出许多建议。例如，作为聚氨酯中的例子，可举出专利公开第1294/1978号公报、专利公开第39395/1978号公报、专利公开第155977/1993号公报等。但是，正如专利公开第1294/1978号公报、专利公开第39395/1978号公报等所提出的那样，在树脂聚合物中使受阻胺化合物进行反应，与不进行反应时相比，树脂的物理特性损失了很多。例如，使用受阻胺化合物作为聚合物聚合中的末端终止剂，在聚合物末端导入受阻氨基时，为了提高稳定化效果，如果增加来自受阻胺化合物的末端基，就必然不可避免地降低聚合物的分子量。因此，由增大分子量所产生的物理特性的提高和增加来自受阻胺化合物的末端基所产生的稳定化效果成为根本上相反的，不能达到物理特性和化学的稳定化效果并存。另外，正如专利公开第155977/1993号公报等所提出的那样，在聚合物的主链中组入具有作为侧链的受阻氨基的化合物时，聚合物分子量不受受阻胺化合物的导入量左右，但有受阻胺化合物的合成或聚合物的聚合反应

变得繁杂的缺点。另外，即使得到具有作为侧链的受阻氨基的聚合物，因为像受阻氨基那样大的取代基处于侧链，所以依然存在聚合物分子间的相互作用受到影响，对物理特性也造成影响的缺点。

关于聚氨酯以外的树脂，也提出许多使受阻胺化合物和构成树脂的聚合物发生反应的建议。例如，在专利公开第262870/1993号公报、专利公开第207142/1994号公报、专利公开第240220/1994号公报、专利公开第264029/1994号公报中都提出使具有碳-碳双键的聚合性受阻胺化合物单体和构成树脂的聚合性单体进行共聚而得到稳定化的树脂。在这些例子中提出的聚合性受阻胺化合物单体能够比较容易地和构成树脂的聚合物进行共聚，但存在成为共聚对象的树脂仅限于乙烯系单体构成的聚合物的缺点。

另外，还提出将聚合性受阻胺化合物单体和其它的聚合性单体的共聚物作为树脂的稳定剂使用的建议。例如，可举出专利公开第112725/1993号公报、专利公开第3133/1997号公报、专利公开第46141/1998号公报等。这些建议，对热或中性的水或温水的脱落性得到改善，但对于酸处理都没有考虑，具有和上述高分子量的受阻胺化合物同样的问题。在专利公开第46141/1998号公报中提出作为抑制衣服保存中变黄的稳定剂的聚合性受阻胺化合物单体的聚合物或者共聚物。但是，在该提议中，在树脂中配合受阻胺化合物后作为制品不进行成形，在衣服类等已成形加工的制品中，通过后加工给予受阻胺化合物。该方法能够得到作为最终制品的已稳定化的制品，但关于加工中的稳定性，存在达不到效果的缺点。特别是衣服，从纤维至最终制品的加工往往经过长时间，因此这成为不能忽视的问题。另外，像聚氨酯特别容易受到劣化的树脂，要求树脂本身的稳定性。因此，即使在达到最终制品的一次制品的阶段也配合稳定剂，而且在二次加工等的后加工中稳定剂必须不丧失其效果。

聚氨酯由聚异氰酸酯、分子量比较低的聚二醇和低分子量的多

官能性活性加氢化合物制造，但因为机械性质优良、容易加工等缘故，而用于泡沫体、弹性体、涂料、合成皮革、纤维等广泛用途。特别作为聚异氰酸酯使用4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯得到的聚氨酯，其力学性质特别优良，因此被广泛使用。但是，由芳香族异氰酸酯得到的聚氨酯尤其存在由氮氧化物(NO_x)引起的变色特别显著的缺点。 NO_x 包含在燃烧气体或排气气体中，即使是极微量，也引起聚氨酯的显著变色。因此，抑制由 NO_x 引起的聚氨酯的变色，很早就是要研究的课题。用于抑制由 NO_x 引起的聚氨酯变色劣化的稳定剂，例如亚磷酸酯系抗氧化剂、脂肪族胺衍生物或胍衍生物等的防变色剂等是已知的。其中特别亚磷酸酯系抗氧化剂或作为脂肪族胺衍生物的受阻胺化合物等，其稳定化效果特别高，因而被广泛使用。

但是，亚磷酸酯系抗氧化剂或受阻胺化合物抑制聚氨酯的热氧化的效果小，因此为了赋予加工稳定性或耐热性，必须和苯酚系抗氧化剂并用。作为聚氨酯的稳定剂，已经知道并用苯酚系抗氧化剂、亚磷酸酯系抗氧化剂、受阻胺化合物三种稳定剂，对聚氨酯的变色劣化具有极优良的效果。但是，使用配合这些稳定剂的聚氨酯组合物，例如实行在纤维上的染色加工的二次加工时，其稳定化效果常常显著地损失。由于这样的二次加工，损失了稳定化效果的聚氨酯组合物，作为最终制品，引起称为变色或劣化的不良情况的危险性是极大的。

由聚酯系纤维、聚酰胺系纤维、纤维素系纤维等非弹性纤维和聚氨酯纤维构成的编织物，拉伸性能优良，因此用于连裤袜或短袜的脚支承、胸罩、紧身裤、紧身连衣裤等紧身内衣或贴身内衣、游泳衣或型体服等运动衣料、滑雪裤、弹性牛仔服等的外衣等、其它弹性包带、有弹性的紧身短胸衣、弹性布带的底布、护身类的医疗用途或者弹性长筒靴的底布等多方面用途。

但是，聚氨酯具有上述的问题，因此混合使用配合以往的稳定

剂的聚氨酯纤维的弹性编织物在进行染色加工时，其稳定效果常常受到显著的损失。因此，混合使用这些聚氨酯纤维的弹性编织物或其最终制品在暴露于氮氧化物(NO_x)存在下的环境中时，会发生变黄或劣化的不良问题。

如上所述，受阻胺化合物，尽管作为树脂的稳定剂显示了高的稳定化效果，但存在由于染色加工等二次加工，丧失其稳定化效果的情况。迄今是作为树脂、纤维的稳定剂的受阻胺化合物，而且特别作为对必须进行酸性条件下的染色加工的纤维的稳定剂的受阻胺化合物，还没有达到既不损害树脂本身的特性、又能在加工后也显示满意的稳定化效果。另外，使受阻胺化合物和构成树脂的聚合物进行化学的结合，即使在二次加工后稳定性也优良，但在物理特性上还存在很大缺点。因此，正期待开发构成树脂的聚合物能作为独立的稳定剂配合在树脂中、并且不仅制品，而且即使在经过染色加工等各种加工的加工品中，也显示优良的稳定化效果的稳定剂。特别在树脂是聚氨酯时，分子间的相互作用对其优良的物理特性的影响很大，在聚合物链中导入异种结构，除了显著地损害物理特性之外，非常容易遭受由 NO_x 等引起的变色劣化，因此上述的稳定剂的重要性是极高的。本发明的课题是，提供构成树脂的聚合物能作为独立的稳定剂进行配合的、对树脂的特性没有任何损害、而且作为即使在如染色加工的各种加工后也显示优良的稳定化效果(耐 NO_x 性、耐光性)的树脂稳定剂的受阻胺化合物，本发明还提供包含该受阻胺化合物的树脂组合物和纤维，及特别包含该受阻胺化合物的聚氨酯组合物和聚氨酯纤维、弹性编织物。

另外，本发明，配合了亚磷酸酯系抗氧化剂、苯酚系抗氧化剂和受阻胺化合物的聚氨酯，对劣化显示出高的稳定性，但有经过各种加工其稳定化效果已完全丧失的情形。本发明要解决的课题是，提供不仅中间制品，而且即使是经过染色加工等后加工的最终制品，耐光性

优良、对 NO_x 引起的变色劣化充分稳定化的聚氨酯组合物，聚氨酯纤维及其制造方法，弹性编织物。

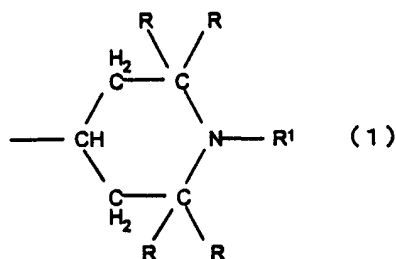
本发明人为了解决上述的课题，对受阻胺化合物的化合物组成和特性进行了深入的研究，结果发现，受阻胺化合物对酸性溶液的溶解度与本发明的课题有密切的关系。并且发现，在受阻胺化合物中导入适量的特定结构的疏水性基，对完成课题是有效的。进而还发现，使具有受阻氨基的特定结构的聚合性单体和具有疏水性基的特定结构的聚合性单体以适当的组成比进行共聚而形成的受阻胺化合物，是用于解决课题的有效手段。

另外，本发明人进行深入研究的结果表明，在聚氨酯中配合了(a)苯酚系抗氧化剂、(b)亚磷酸酯系抗氧化剂和(c)受阻胺化合物的聚氨酯组合物中，作为受阻胺化合物，通过使用特定的受阻胺化合物，能提高经过如染色加工的后加工之后的稳定化效果。并发现作为苯酚系抗氧化剂、亚磷酸酯系抗氧化剂分别使用各自的特定化合物，而且得到高的稳定化效果，而且由本发明的聚氨酯组合物得到的聚氨酯纤维和使用聚氨酯纤维的弹性编织物，即使经过后加工之后对由 NO_x 引起的变色劣化也保持高度稳定化，从而完成本发明。

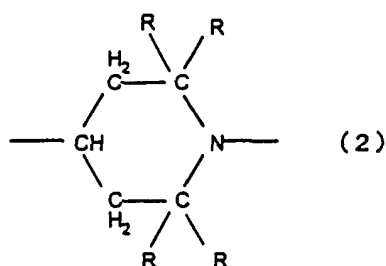
发明内容

即，本发明，

[1]受阻胺化合物，是在一分子中，具有一个以上的选自以下述通式(1)表示的1价有机基和以下述通式(2)表示的2价有机基组成的组中的一种或两种以上的1价和/或2价有机基(A1)的受阻胺化合物，



(式中, R表示取代或非取代的烷基。R¹表示氢原子、取代或非取代的烷基、及碳原子数1~10的烷氧基中的任一种。)

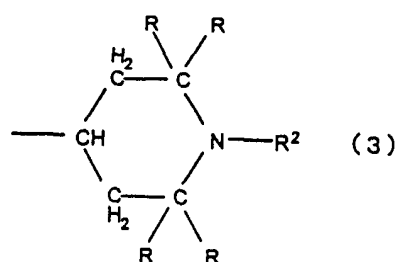


(式中, R表示取代或非取代的烷基。)

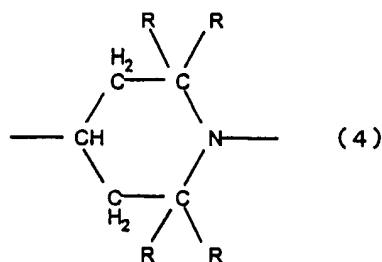
其中, (a)每1Kg受阻胺化合物的有机基(A1)个数是1.3mol以上, 而且(b)对酸性溶液的溶解度是 5.0×10^{-3} eq/l以下。

[2]受阻胺化合物, 是在一分子中, 具有选自以下述通式(3)表示的1价有机基和以下述通式(4)表示的2价有机基组成的组中的一种或两种以上的1价和/或2价有机基(A2), 以及碳原子数5~10的饱和环烷基和碳原子数5~10的饱和环亚烷基组成的组中的一种或两种以上的1价和/或2价的有机基(C1)的受阻胺化合物,

通式(3)



(式中, R表示取代或非取代的烷基。R²表示氢原子、取代或非取代的烷基、及碳原子数1~10的烷氧基中的任一种。)



(式中, R表示取代或非取代的烷基。)

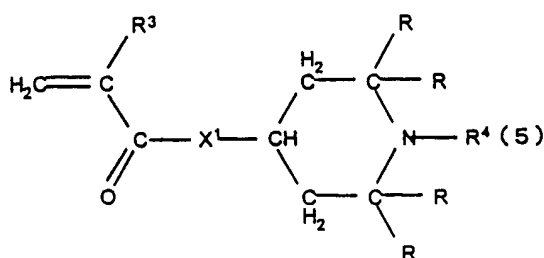
其中, 分子中的有机基(A2)和(C1)的重量分率满足下述数学式(1)和(2):

$$40 \leq W_{A2} + W_{C1} \leq 70 \quad \text{数学式(1)}$$

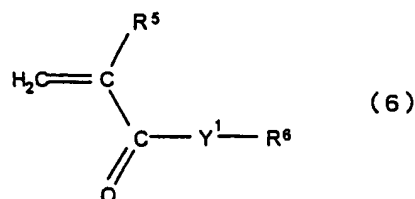
$$0.6 \leq (W_{A2} \div W_{C1}) \leq 3 \quad \text{数学式(2)}$$

[上述数学式中, W_{A2} 表示有机基(A2)的重量%, W_{C1} 表示有机基(C1)的重量%。]

[3]受阻胺化合物, 是以选自以下述通式(5)表示的基团中的一种或两种以上混合物的聚合性受阻胺化合物单体成份(A3)及选自以下述通式(6)表示的基团中的一种或两种以上混合物的聚合性单体成份(C2)作为必须成份进行共聚而得到的受阻胺化合物,



(式中, R表示取代或非取代的烷基。R³表示氢原子或甲基。R⁴表示氢原子、取代或非取代的烷基、及碳原子数1~10的烷氧基中的任一种。X¹表示—O—基、或者—NH—基。)



(式中, R^5 表示氢原子或甲基。 R^6 表示碳原子数5~10的饱和环烷基。 Y^1 表示—O—基, 或者—NH—基。)

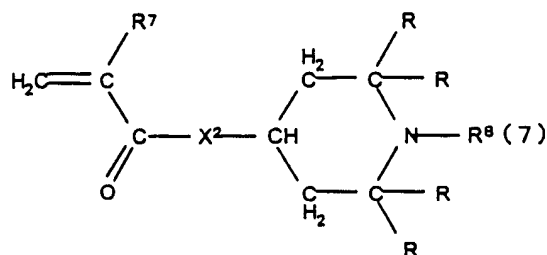
其中, 该受阻胺化合物中的成份(A3)和成份(C2)的重量分率满足下述数学式(3)和(4):

$$80 \leq (W_{A3} + W_{C2}) \leq 100 \quad \text{数学式(3)}$$

$$0.5 \leq (W_{A3} \div W_{C2}) \leq 2.3 \quad \text{数学式(4)}$$

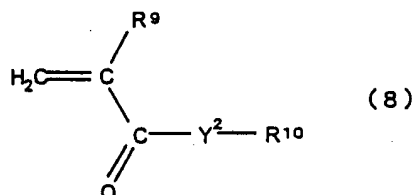
[上述数学式中, W_{A3} 表示成份(A3)的重量%, W_{C2} 表示成份(C2)的重量%。]

[4]受阻胺化合物, 是以选自以下述通式(7)表示的基团中的一种或两种以上混合物的聚合性受阻胺化合物单体成份(A4)及选自以下述通式(8)表示的基团中的一种或两种以上混合物的聚合性单体成份(D1)作为必须成份进行共聚而得到的受阻胺化合物,



(式中, R表示取代或非取代的烷基。 R^7 表示氢原子或甲基。 R^8

表示氢原子、取代或非取代的烷基、及碳原子数1~10的烷氧基中的任一种。 X^2 表示—O—基、或者—NH—基。)



(式中, R^9 表示氢原子或甲基。 R^{10} 表示碳原子数10~30的直链或支链的饱和烷基。 Y^2 表示—O—基, 或者—NH—基。)

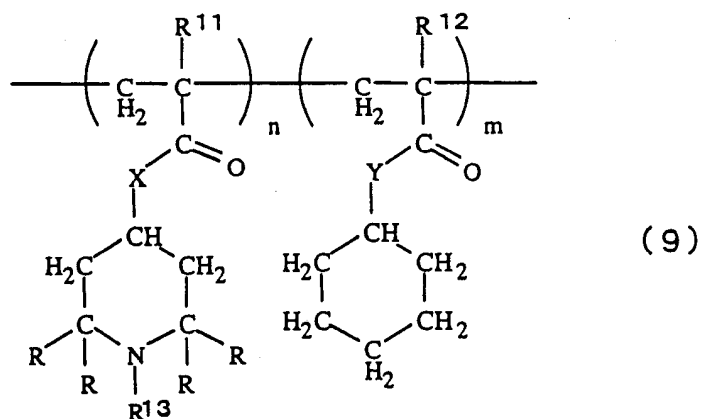
其中, 该受阻胺化合物中的成份(A4)和成份(D1)的重量分率满足下述数学式(5)和(6):

$$80 \leq W_{A4} + W_{D1} \leq 100 \quad \text{数学式(5)}$$

$$0.3 \leq (W_{A4} \div W_{D1}) \leq 2.3 \quad \text{数学式(6)}$$

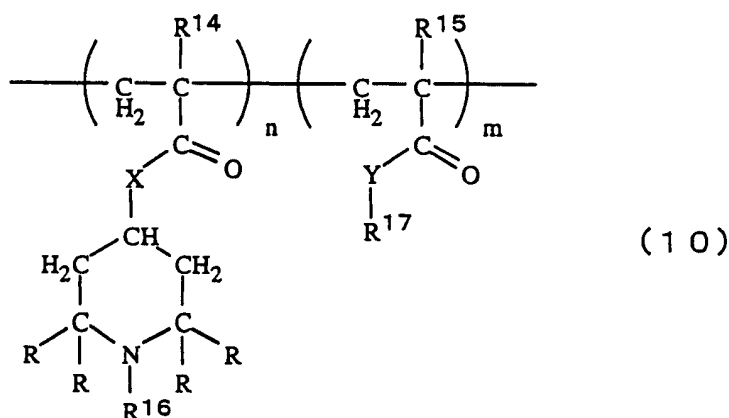
[上述数学式中, W_{A4} 表示成份(A4)的重量%, W_{D1} 表示成份(D1)的重量%。]

[5]以下述通式(9)表示的受阻胺化合物。



(式中, R表示取代或非取代的烷基。R¹¹、R¹²表示氢原子或者甲基中的任一种。R¹³表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者碳原子数1~10的烷氧基中的任一种。X、Y表示—O—基、或—NH—基中的任一种。n、m表示成为 $0.35 \leq (n/m) \leq 1.75$ 的正数。)

[6]以下述通式(10)表示的受阻胺化合物。



(式中, R表示取代或非取代的烷基。R¹⁴、R¹⁵表示氢原子或者甲基中的任一种。R¹⁶表示氢原子、取代或非取代的烷基、或者碳原子数1~10的烷氧基中的任一种。R¹⁷表示碳原子数10~30的直链或支链的饱和烷基。X、Y表示—O—基、或者—NH—基中的任一种。

n、m表示成为 $0.65 \leq (n/m) \leq 2.50$ 的正数。)

[7]在[1]~[6]的任一项中记载的受阻胺化合物, 在受阻胺化合物中的受阻氨基的全部或者一部分选自由有机羧酸、二氧化碳气、磷酸、磷酸酯化合物、亚磷酸、亚磷酸酯化合物组成的组中的一种或两种以上的化合物, 并形成盐。

[8]含有[1]~[7]的任一项中记载的受阻胺化合物的树脂组合物。

[9]在[8]中记载的树脂组合物, 其中, 含有亚磷酸酯系抗氧化剂。

[10]在[8]或者[9]中记载的树脂组合物, 其中, 树脂是聚氨酯。

本发明具体涉及:

[1]. 一种聚氨酯组合物, 其是由聚氨酯配合(a)苯酚系抗氧化剂、(b)亚磷酸酯系抗氧化剂和(c)受阻胺化合物构成的组合物,

其中, 受阻胺化合物是以上述通式(9)表示的受阻胺化合物,

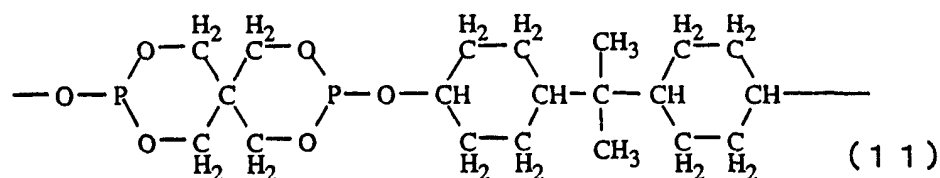
式中, R表示取代或非取代的烷基, R^{11} 、 R^{12} 表示氢原子或者甲基中的任一种, R^{13} 表示氢原子或者甲基中的任一种, X、Y表示-O-基, n、m表示成为 $0.35 \leq (n/m) \leq 1.75$ 的正数;

或以上述通式(10)表示的受阻胺化合物,

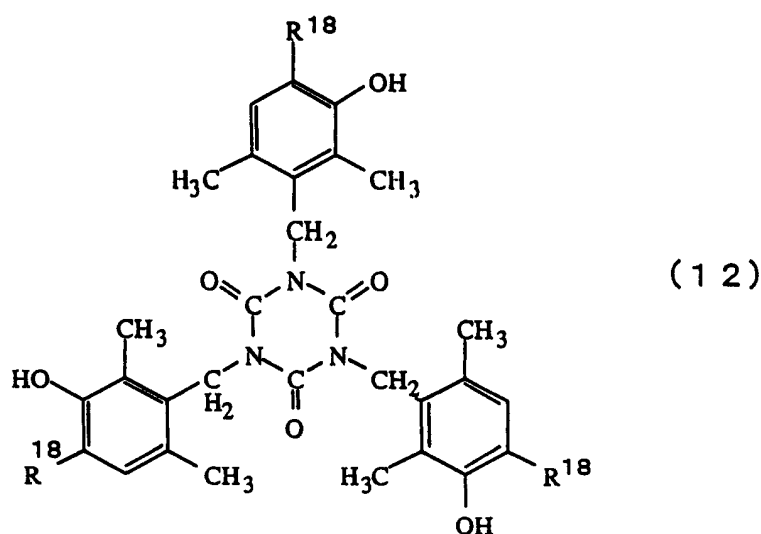
式中, R表示取代或非取代的烷基, R^{14} 、 R^{15} 表示氢原子或者甲基中的任一种, R^{16} 表示氢原子或者甲基中的任一种, R^{17} 表示碳原子数10~30的直链或支链的饱和烷基, X、Y表示-O-基, n、m表示成为 $0.65 \leq (n/m) \leq 2.50$ 的正数;

相对于聚氨酯, (a)苯酚系抗氧化剂的配合量是0.1~2重量%, (b)亚磷酸酯系抗氧化剂的配合量是0.1~2重量%, 以及(c)受阻胺化合物的配合量是0.5~5重量%。

[2]. 在[1]中记载的聚氨酯组合物, 其特征在于, 亚磷酸酯系抗氧化剂是包含以下述通式(11)表示的结构 of 加氢双酚A·季戊四醇亚磷酸酯聚合物。



[3]. 在[1]或[2]中记载的聚氨酯组合物, 其特征在于, 苯酚系抗氧化剂是以下述通式(12)表示的苯酚系抗氧化剂



式中， R^{18} 表示从叔丁基、仲丁基和新戊基中选择的基。

[4]. 一种聚氨酯纤维的制造方法，其特征在于，在该方法中，将在[1]中记载的聚氨酯组合物纺丝。

[5]. 将在[1]中记载的聚氨酯组合物纺丝得到的聚氨酯纤维。

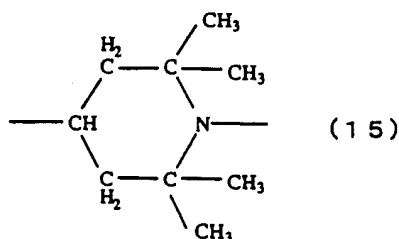
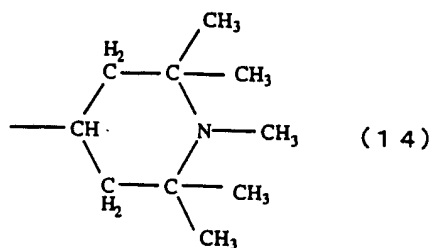
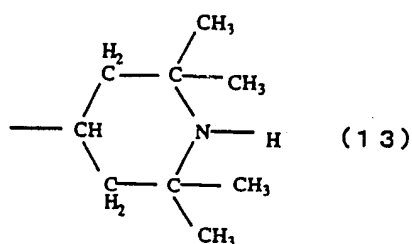
[6]. 一种弹性编织物，其特征在于，在由非弹性纤维和聚氨酯纤维构成的弹性编织物中，该聚氨酯纤维是在[5]中记载的聚氨酯纤维。

[7]. 在[6]中记载的弹性编织物，其特征在于，非弹性纤维是选自聚酯系纤维、聚酰胺系纤维、纤维素系纤维中的一种以上的纤维。

[8]. 在[6]或[7]中记载的弹性编织物，其特征在于，聚氨酯纤维是裸丝或者复合丝。

具体实施方式

在本发明中的1价和/或2价有机基(A1)是选自以上述通式(1)表示的1价有机基和以上述通式(2)表示的2价有机基组成的组中的一种或两种以上的1价和/或2价有机基。有机基(A1)是1价有机基时，在上述通式(1)中的吡啶环的4位上，以和化合物中的其它部位相结合为佳。上述通式(1)中的R是取代或非取代的烷基，以碳原子数1~4的烷基为佳。 R^1 是氢原子、取代或非取代的烷基、或者碳原子数1~10的烷氧基中的任一种，从稳定化效果考虑，以氢原子或者碳原子数1~4的烷基为佳，特别氢原子或者甲基更佳。另外，在有机基(A1)是2价有机基时，在上述通式(2)中的吡啶环的1位和4位上，以和化合物中的其它部位相结合为佳。有机基(A1)的优选的例子，可举出以下述结构式(13)~(15)表示的基。



这些有机基如果是如上述规定的范围，可以仅由一种有机基组成，也可以由两种以上的有机基的混合物组成。另外，也可以由1价的有机基和2价的有机基的混合物组成。特别，有机基(A1)以上述通式(13)表示的有机基组成为最佳。每1Kg的受阻胺化合物的有机基(A1)的个数必须是1.3mol以上。若有机基(A1)的个数小于此，有助于化合物中的稳定化的部位就少，因此丧失稳定化效果。有机基(A1)的个数越少，为了得到同等效果的受阻胺化合物的添加量就必须增大，这在经济上是不利的。每1Kg受阻胺化合物的有机基(A1)的个数如果是2.0mol以上，在稳定化效果方面就更佳。

本发明中的受阻胺化合物向酸性溶液的溶解度按照以下的方法进行测定。

(每1Kg受阻胺化合物的碱量的测定)

准确称量0.0200g受阻胺化合物。在受阻胺化合物是溶液状态时，可以在从溶液中分离出受阻胺化合物后进行称量，也可以在溶液状态下进行称量。分离受阻胺化合物的方法，可以使用再沉淀、再结晶、馏去溶剂等公知的任意方法。称量出的受阻胺化合物溶解在100ml溶剂中。所使用的溶剂希望是充分溶解受阻胺化合物、溶剂自身不显示碱性、和水进行混合的溶剂。这样的溶剂，可举出甲醇、乙醇、丙醇等低级醇系溶剂，N，N—二甲替甲酰胺、N，N—二甲替乙酰胺等酰胺系溶剂，四氢呋喃、二噁烷等醚系溶剂等。从这些溶剂中，可以适当选择要测定的受阻胺化合物发生溶解的溶剂而使用。使用电位差滴定装置(COMTITE—980/平沼产业株式会社)，利用1/100N的盐酸水溶液，使用玻璃电极(GE—101/平沼产业株式会社)和比较电极(RE—101/平沼产业株式会社)中和滴定受阻胺化合物。以滴定曲线上的终点作为滴定量。每1Kg受阻胺化合物的碱量可以按照下述数学式(7)求出：

$$B_A = V \times F \times 10^{-2} \div 0.0200 \quad \text{数学式(7)}$$

[上述数学式中， B_A 表示每1Kg受阻胺化合物的碱量(eq/Kg)， V 表示滴定量(ml)， F 表示1/100N盐酸水溶液的因子。]

使用量瓶准确称量1.200g乙酸、0.250g乙酸酐钠，溶解在1L的纯水中。

受阻胺化合物向酸性溶液的溶解度测定

从每1Kg受阻胺化合物的碱量，使总碱量成为 5.0×10^{-5} mol地按照下述数学式(8)求出用于溶解性试验的试样重量。

$$W_A = (5.0 \times 10^{-2}) \div B_A \quad \text{数学式(8)}$$

[上述数学式中， W_A 表示受阻胺化合物的重量(g)， B_A 表示每1Kg受阻胺化合物的碱量(eq/Kg)。]

准确称量按照上述数学式(8)求出的受阻胺化合物的重量,与上述那样调制成的5ml酸性溶液一起封入玻璃安瓿中。在100℃将安瓿进行1小时热处理,冷却后开封。在100ml溶剂中溶解以0.45 μ m孔径的过滤器过滤的3ml安瓿内液和1/10N氢氧化钠水溶液1ml。所使用的溶剂可以使用和在上述的碱量测定中使用的相同溶剂。使用电位差滴定装置,在1/100N的盐酸水溶液中将混合后的溶液中和滴定。作为半成品,在100ml溶剂中溶解包含 3.6×10^{-3} g乙酸、 0.75×10^{-3} g乙酸酐钠的蒸馏水3ml和1/10N氢氧化钠水溶液1ml,进行同样的滴定。在滴定中,被滴定液中的全部碱基(受阻胺化合物、乙酸钠和氢氧化钠)以全部被滴定完的点作为终点,求出滴定量。受阻胺化合物向酸性溶液中的溶解度,作为每1升中溶出的碱量,从试样溶液和半成品溶液的滴定量,按照下述数学式(9)求出。

$$S_A = (V_S - V_B) \div 300 \quad \text{数学式(9)}$$

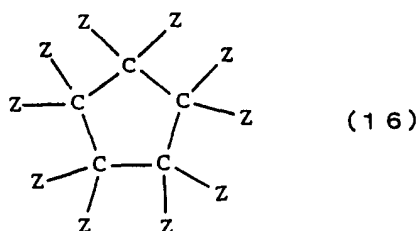
[上述数学式中, S_A 表示受阻胺化合物对酸性溶液的溶解度(eq/l), V_S 表示3ml试样溶液的滴定量(ml), V_B 表示3ml半成品溶液的滴定量(ml), B_A 表示每1Kg受阻胺化合物的碱量(eq/Kg)。]

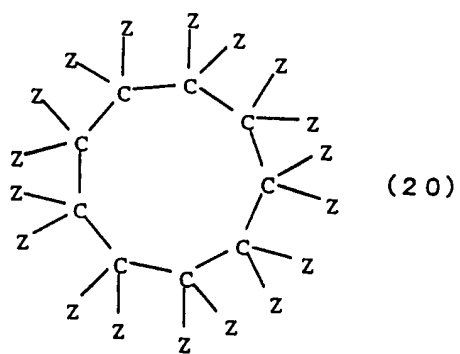
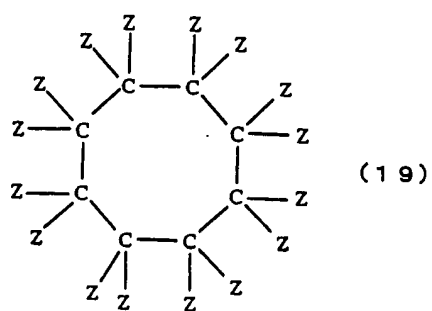
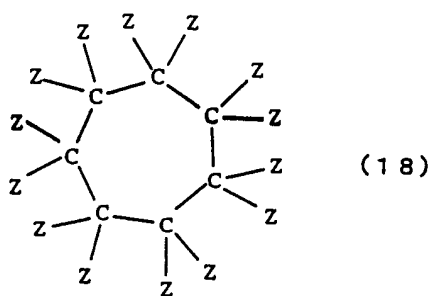
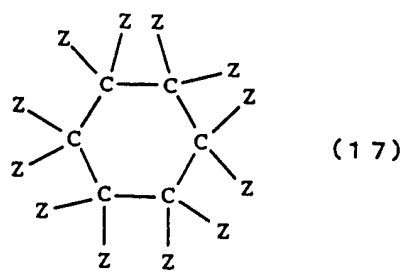
在本发明的受阻胺化合物中,对上述求出的酸性溶液的溶解度必须是 5.0×10^{-3} eq/l以下。溶解度小者为佳,如果是 2.5×10^{-3} eq/l以下,就显示更佳的特性。

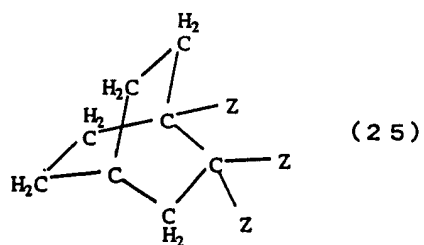
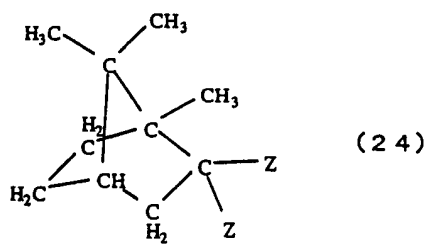
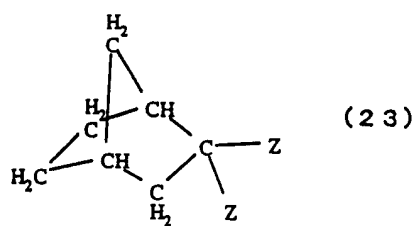
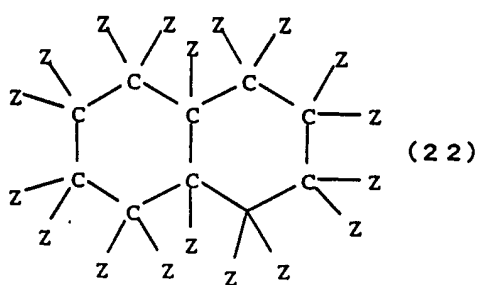
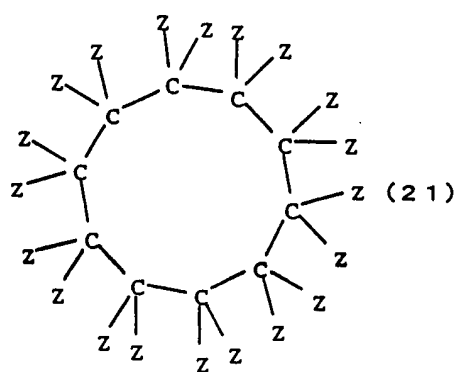
本发明的受阻胺化合物的有机基(A2)是选自以上述通式(3)表示的1价有机基和以上述通式(4)表示的2价有机基组成的组中的一种或两种以上的1价和/或2价有机基。在上述通式(3)中,R是取代或非取代的烷基,以碳原子数1~4的烷氧基为佳。 R^2 是氢原子、取代或非取代的烷基、或者碳原子数1~10的烷氧基中的任一种,从稳定化效果考虑以氢原子或者碳原子数1~4的烷基为佳,特别氢原子或者甲基更佳。另外,在有机基(A2)是2价有机基时,以在上述通式(4)中的

(2)的优选例子,可举出以上述结构式(13)~(15)表示的基。这些有机基,如果是如上述规定的范围,可以仅由一种有机基组成,也可以由两种以上的有机基的混合物组成。另外,也可以由1价有机基和2价有机基的混合物组成。特别,有机基(A2)仅由上述结构式(9)表示的有机基组成为最佳。

本发明的受阻胺化合物的有机基(C1)是选自碳原子数5~10的饱和环烷基和碳原子数5~10的饱和环亚烷基组成的组中的一种或两种以上的1价和/或2价有机基。有机基的碳原子数少,由各自的基产生的效果就小,若碳原子数多,作为基的数目就变少,其结果为,效果变小,得不到加工后的充分稳定化效果。作为有机基(C1),碳原子数5~15的饱和环烷基特别好。所谓本发明中的环烷基,表示具有1个以上的数个碳原子相互共价结合而封闭环的基。在环烷基中,在两个以上的环存在于同一基内时,各自的环可以共有几个碳原子。另外,在环烷基中,形成环的碳原子数可以是3以上,但5或者6更好。形成环的碳原子数,作为取代基可以具有碳原子数1~5的直链或支链的烷基。作为环烷基中的取代基的烷基数,没有特别的限制,但碳原子的总数必须是5~10。环烷基以仅由碳原子和氢原子构成为佳。环烷基全部是共价键构成,不含双键或三键等不饱和键,但从稳定化效果考虑是令人满意的。有机基(C1)可以全部是相同的基,也可以由两个以上的基构成。有机基(C1)的例子,可举出以下述通式(16)~(25)表示的基。







[上述通式(16)~(25)中，Z表示氢原子、碳原子数1~5的直链或支链的饱和烷基、与受阻胺化合物中的其它部位结合的部位中的任一种。但是，式中的碳原子总数不超过10，与Z中的受阻胺化合物的其它部位结合的部位数是1或者2。]

特别优选的是环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、降冰片基、冰片基、异降冰片基、十加氢萘基，最优选的是环己基、异降冰片基。

本发明的受阻胺化合物是在分子中分别具有1个以上的有机基(A2)和(C1)的化合物。该受阻胺化合物中的有机基(A2)的重量分率和有机基(C1)的重量分率之和必须是40~70重量%的范围。若比该范围小，稳定化效果就小，作为稳定剂需要多量的添加，因此经济上也是不利的。若比该范围多，虽然各种加工前的稳定化效果有所提高，但各种加工后的稳定化效果丧失。更优选的范围是50~60重量%。此外，有机基(A2)的重量分率对有机基(C1)的重量分率之比必须是处于0.6~3之间。若比0.6小，加工前的稳定化效果就小，若大于3，就丧失各种加工后的稳定化效果。更优选的范围是1.0~2.5的范围。有机基(A2)和(C1)的重量分率，关于各有机基的式量的合计作为对分子量之比例来表示。在该受阻胺化合物具有重复单位的高分子化合物时，也能够计算出关于重复单位。

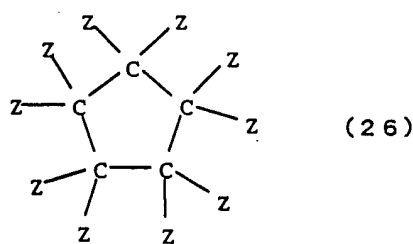
本发明的受阻胺化合物，是以选自上述通式(5)表示的基团中的一种或两种以上的聚合性受阻胺化合物单体成份(A3)和选自上述通式(6)表示的基团中的一种或两种以上的混合物的聚合性单体成份(C2)作为必须成份，进行共聚而得到的受阻胺化合物，成份(A3)和成份(C2)的重量分率之和是80~100重量%之间，以及成份(A3)的重量分率对成份(C2)的重量分率之比是0.5~2.3之间的哪个都必须得到满足。各成份的重量分率，以来源于各成份的重量的合计对该受阻胺化合物的重量比例来表示。所谓求出受阻胺化合物中的各成份的

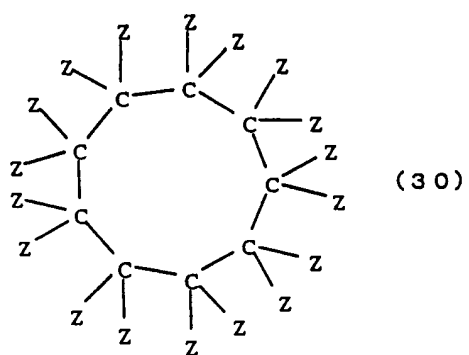
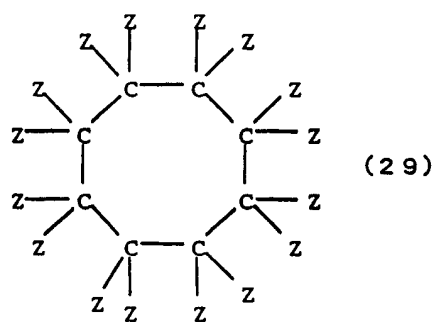
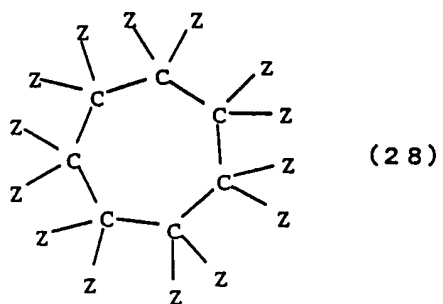
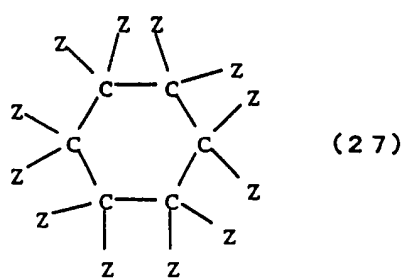
重量, 可以使用公知的任意的作为高分子的解析方法进行。作为定量的例子, 利用 ^1H -NMR的各成份的定量、利用中和滴定的受阻胺成份的定量等作为例子举出, 但不限于这些。另外, 在从受阻胺化合物的定量困难时, 也可以代替使用各成份的装入重量%。成份(A3)和成份(C2)的重量分率之和如果小于80重量%, 则不能使各种加工前后的稳定性很好地平衡。更优选的是95~100重量%的范围。另外, 成份(A3)的重量分率对成份(C2)的重量分率之比若小于0.3, 加工前的稳定化效果变小, 要想得到充分的稳定化效果, 就不得不使配合量增加, 在经济上也是不利的。另外, 若大于2.3, 虽然充分地得到加工前的稳定化效果, 但得不到各种加工后的稳定化效果。尤其, 处于1.0~1.6的范围是特别好的。

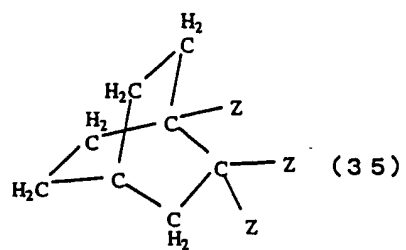
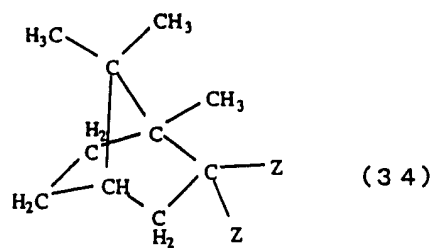
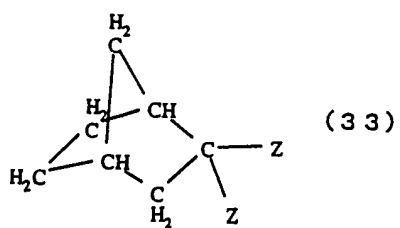
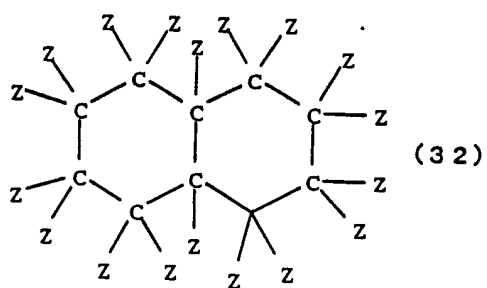
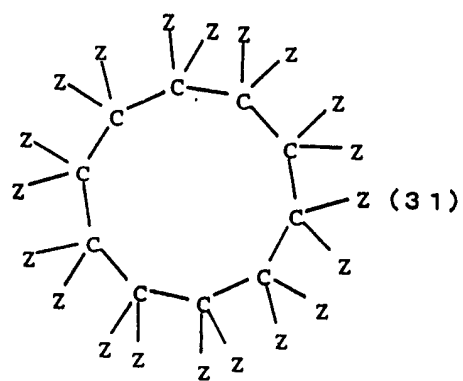
上述通式(5)中的R是取代或非取代的烷基, 以碳原子数1~4的烷基为佳。 R^3 是氢原子或甲基, 甲基更佳。 R^4 是氢原子、取代或非取代的烷基、或者碳原子数1~10的烷基中的任一种, 从稳定化效果考虑, 以氢原子或碳原子数1~4的烷基为佳, 特别氢原子或甲基更佳。上述通式(5)中的 X^1 是—O—基或—NH—基, 优选的是—O—基。聚合性受阻胺化合物单体成份(A3)是选自以上述通式(5)表示的基团中的一种或两种以上的混合物, 即使 R^3 、 R^4 、 X^1 的每个以不同的基混在, 每个也可以是完全单一的基。作为最好的组合, R^3 是甲基, R^4 是氢原子, X^1 是—O—基。聚合性受阻胺化合物单体成份(A3)的优选的例子, 可举出2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基甲基丙烯酸酯、2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基丙烯酸酯、1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基甲基丙烯酸酯、1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基丙烯酸酯、N—(2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基)—甲基丙烯酰胺、N—(1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基)—甲基丙烯酰胺、N—(2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基)—丙烯酰胺、N—(1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基)—丙烯酰胺。特别优选的是

2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯、2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基丙烯酸酯、1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯、1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基丙烯酸酯。最优选的是2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯。作为成份(A3), 可以以任意的组成比混合处于如上述规定的化合物范围的化合物而使用。特别, 以仅使用2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯为佳。

上述通式(6)中的 R^5 是氢原子或甲基, 以甲基更佳。 R^6 是选自碳原子数5~10的饱和环烷基及其衍生物组成的组中的一种或两种以上的1价有机基。若有机基的碳原子数少, 由各自的基产生的效果小, 若碳原子数多, 作为基的数就变少, 结果其效果就变小, 得不到加工后的充分稳定化效果。所谓本发明中的环烷基, 表示具有1个以上的数个碳原子相互共价键结合而封闭环的基。在环烷基中, 在同一基内存在两个以上的环时, 各个环可以共有几个碳原子。另外, 在 R^6 中, 形成环的碳原子数可以是3以上, 但是5或6更佳。形成环的碳原子, 作为取代基可以具有碳原子数1~5的直链或支链的烷基。作为环烷基中的取代基的烷基数没有特别的限制, 但作为碳原子的总数必须是5~10。环烷基最好仅以碳原子和氢原子构成。环烷基全部以共价键构成, 不包含双键或三键等不饱和键, 但从稳定化效果看是好的。与 R^6 中的 X^2 的结合部位, 无论是环烷基上的碳原子, 还是作为环烷基的取代基存在的烷基的哪一个都可以。作为 R^6 的具体例子, 可举出以下述通式(26)~(35)表示的基。







[在上述通式(26)~(35)中, Z表示氢原子、碳原子数1~5的直链或支链的饱和烷基、与Y¹的结合部位中的任一种。但是, 式中的碳原子总数不超过10, Z中与Y¹的结合部位的数是1。]

特别作为优选的基, 可举出环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、十加氢萘基、降冰片基、冰片基、异冰片基等。最优选的是环己基、异冰片基。上述通式(6)中的Y¹是—O—基或者—NH—基, 优选的是—O—基。聚合性单体成份(C2)是选自以上述通式(6)表示的基团中的一种或两种以上的混合物, R⁵、R⁶、Y¹的每个可以以不同的基混在, 也可以全部是单一的基。作为最优选的组合, R⁵是甲基, R⁶是环烷基, Y¹是—O—基。聚合性单体成份(C2)的优选的例子, 可举出甲基丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环庚酯、甲基丙烯酸环辛酯、甲基丙烯酸环壬酯、甲基丙烯酸环癸酯、甲基丙烯酸十加氢萘酯、甲基丙烯酸降冰片酯、甲基丙烯酸冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸环戊酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸环庚酯、丙烯酸环辛酯、丙烯酸环壬酯、丙烯酸环癸酯、丙烯酸十加氢萘酯、丙烯酸降冰片酯、丙烯酸冰片酯、丙烯酸异冰片酯、N—环戊基—甲基丙烯酰胺、N—环己基—甲基丙烯酰胺、N—环庚基—甲基丙烯酰胺、N—环辛基—甲基丙烯酰胺、N—环壬基—甲基丙烯酰胺、N—环癸基—甲基丙烯酰胺、N—十加氢萘基—甲基丙烯酰胺、N—降冰片基—甲基丙烯酰胺、N—冰片基—甲基丙烯酰胺、N—异冰片基—甲基丙烯酰胺、N—环戊基—丙烯酰胺、N—环己基—丙烯酰胺、N—环庚基—丙烯酰胺、N—环辛基—丙烯酰胺、甲基丙烯酸降冰片酯、丙烯酸降冰片酯、N—降冰片基—甲基丙烯酰胺、N—降冰片基—丙烯酰胺、N—环壬基—丙烯酰胺、N—环癸基—丙烯酰胺、N—十加氢萘基—丙烯酰胺、N—降冰片基—丙烯酰胺、N—冰片基—丙烯酰胺、N—异冰片基—丙烯酰胺等。作为特别优选的例子可举出甲基丙烯酸

环己酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯，最优的例子是甲基丙烯酸环己酯。

在本发明中，聚合性受阻胺化合物单体成份(A3)和聚合性单体成份(C2)最优的组合，分别是2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸环己酯。

本发明的受阻胺化合物是以选自上述通式(7)表示的基团中的一种或两种以上的聚合性受阻胺化合物单体成份(A4)和上述通式(8)表示的基团中的一种或两种以上混合物的聚合性单体成份(D1)作为必须成份进行共聚而得到的受阻胺化合物，成份(A4)和成份(D1)的重量分率之和是80~100重量%之间，并且成份(A4)对成份(D1)的重量分率之比是0.3~2.3之间的任一个都必须满足。各成份的重量分率以对来源于各成份的重量合计的该受阻胺化合物的重量比例来表示。所谓求出受阻胺化合物中的各成份的重量，可以使用公知的任意方法作为高分子的解析方法进行。作为定量的例子，利用¹H-NMR的各成份的定量、利用中和滴定的受阻胺化合物成份的定量等作为例子举出，但不限于这些。另外，在从受阻胺化合物的定量困难时，可以代替使用各成份的装入的重量%。若成份(A4)和成份(D1)重量分率之和小于80重量%，不能使各种加工后的稳定性很好地平衡。更优选的是95~100重量%的范围。另外，成份(A4)的重量分率对成份(D1)的重量分率之比若小于0.3，加工前的稳定化效果变小，要想充分地得到稳定化效果，不得不增加配合量，在经济上也是不利的。若大于2.3，虽然充分地得到加工前的稳定化效果，但不能得到各种加工后的稳定化效果。其中，处于0.7~1.6的范围特别好。

上述通式(7)中的R是取代或非取代的烷基，以碳原子数1~4的烷基为佳。R⁷是氢原子或甲基，甲基更佳。R⁸是氢原子、取代或非取代的烷基、或者碳原子数1~10的烷氧基中的任一种，从稳定化效

果考虑, 氢原子或碳原子数1~4的烷基为佳, 特别氢原子或甲基更佳。上述通式(7)中的 X^2 是—O—基或—NH—基, 优选的是—O—基。聚合性受阻胺化合物单体成份(A4)是选自以上述通式(7)表示的基团中的一种或两种以上的混合物, R^7 、 R^8 、 X^2 的每个以不同的基混在, 也可以全部是单一的基, 以全部是单一的基为佳。作为最优选的组合, R^7 是甲基, R^8 是氢原子, X^2 是—O—基。聚合性受阻胺化合物单体成份(A4)的优选的例子, 可举出2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基甲基丙烯酸酯、2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基丙烯酸酯、1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基甲基丙烯酸酯、1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基丙烯酸酯、N—(2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基)—甲基丙烯酰胺、N—(1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基)—甲基丙烯酰胺、N—(2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基)—丙烯酰胺、N—(1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基)—丙烯酰胺等。其中特别优选的是2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基甲基丙烯酸酯、2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基丙烯酸酯、1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基甲基丙烯酸酯、1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基丙烯酸酯。最优选的是2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基甲基丙烯酸酯。作为成分(A4), 可以以任意的组成比将处于如上述规定的化合物范围的化合物混合而使用, 最好使用2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基甲基丙烯酸酯。

上述通式(8)中的 R^9 是氢原子或甲基, 以甲基为佳。 R^{10} 是选自由碳原子数是10~30的直链或支链的饱和烷基组成的组中的一种或两种以上的1价有机基。若有机基的碳原子数少, 由各自的基产生的效果就小, 若碳原子数多, 作为基的数目就变小, 结果其效果变小, 得不到加工后的充分稳定化效果。 R^{10} 的优选的例子, 可举出癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、

十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十二烷基、二十四烷基、二十六烷基、二十八烷基、三十烷基、异十八碳酰基等。进而优选的例子是十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基等。 Y^2 是—O—基或—NH—基，更优选的是—O—基。聚合性单体成份(D1)是选自以上述通式(8)表示的基团中的一种或两种以上的混合物， R^9 、 R^{10} 、 Y^2 的每个是以不同的基混在，也可以全部是单一的基，但以全部是单一的基为佳。作为最优选的组合， R^9 是甲基， R^{10} 是十八烷基， Y^2 是—O—基。聚合性单体成份(D1)的优选例子，可举出甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十四烷酯、甲基丙烯酸十六烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、丙烯酸十二烷酯、丙烯酸十四烷酯、丙烯酸十六烷酯、丙烯酸十八烷酯、N—十二烷基甲基丙烯酰胺、N—十四烷基甲基丙烯酰胺、N—十六烷基甲基丙烯酰胺、N—十八烷基甲基丙烯酰胺、N—十二烷基丙烯酰胺、N—十四烷基丙烯酰胺、N—十六烷基丙烯酰胺、N—十八烷基丙烯酰胺等。

在本发明中，聚合性受阻胺化合物单体成份(A4)和聚合性单体成份(D1)的最佳组合分别是2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸十八碳酰酯。

本发明的受阻胺化合物分别是通式(5)的化合物和通式(6)的化合物的共聚物，通式(7)的化合物和通式(8)的化合物的共聚物。

本发明的受阻胺化合物可以以上述所示的化合物作为原料进行合成。只要是本发明的范围内，在不损害效果的范围内，是本发明的范围以外的任意公知的聚合性单体也可以同时进行共聚。另外，根据需要，在聚合反应时可以添加公知的链调节剂。聚合反应可以公知的任意方法进行，但其中以自由基聚合法为佳，而且是简便的，容易控制反应，因此在溶剂中，在自由基聚合引发剂存在下使原料反应的溶液聚合法是适宜的。所使用的聚合溶剂，例如只要是甲苯、苯、二甲

苯等烃系溶剂，或乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂，丙酮、甲基·乙基酮等酮系溶剂，甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇等醇系溶剂，N，N—二甲替甲酰胺、N，N—二甲替乙酰胺、N—甲基吡咯烷酮、六甲基磷酰胺等酰胺系溶剂，二乙醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇一甲醚、乙二醇一丁醚等醚系溶剂等的自由基不起反应的聚合性单体和共聚物的溶剂，可以使用任意的溶剂。

所使用的聚合引发剂，可以使用作为任意的公知聚合引发剂使用的聚合引发剂。特别，以2，2′-偶氮二(2-二氨基丙烷)二盐酸盐、1，1′-偶氮二(环己烷-1-腈)、2，2′-偶氮二(2-甲基丁腈)、2，2′-偶氮二(异丁腈)、2，2′-偶氮二(2，4-二甲基戊腈)、2，2′-偶氮二(4-甲氧基-2，4-二甲基戊腈)、4，4′-偶氮二(4-氰基戊酸)、2，2′-偶氮二异丁酸二甲酯、2，2′-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2，2′-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸盐二水合物、2，2′-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2，2′-偶氮二{2-甲基-N-[1，1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}、2，2′-偶氮二{2-甲基-N-[1，1-双(羟甲基)甲基]丙酰胺}、2，2′-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺]、2，2′-偶氮二异丁酰胺二水合物、2，2′-偶氮二[2-(羟甲基)丙腈]、2，2′-偶氮二[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、2，2′-偶氮二(2，4，4-三甲基戊烷)等偶氮系聚合引发剂为佳。聚合装入时的聚合性单体的浓度没有特别的限制，但最好处于20~70重量%之间。伴随反应的进行，也可以随时追加溶剂。聚合引发剂的添加量可以根据目的的聚合度自由地变化。虽然没有特别的限制，但相对于聚合性单体，0.01~2重量%的范围是适当的。聚合引发剂可以加入原样的体系中，也可以溶解在聚合溶剂中加入。另外，可以一次添加，也可以分几次添加。并且根据需要可以添加公知的链调节剂。

反应温度没有特别的限制，最好是50~100℃。反应时间没有特别的限制，但最好是1~24小时。聚合物组合物中的未反应的聚合性单体的量没有特别的限制，但希望相对于聚合物的重量，是20重量%以下。若受阻胺化合物中的未反应聚合性单体的量多，就成为聚合性单体本身劣化的原因，而损害稳定化效果。所得到的共聚物可以作为溶液使用，也可以利用再沉淀、馏去溶剂、通过柱色谱法等任意方法进行纯化后使用。本发明中的受阻胺化合物的分子量没有特别的限制，但最好是1000~500000之间。若小于1000，树脂中的移动性变大，有引起向外部渗色的危险。若大于500000，有对树脂的物理性质造成恶劣影响的可能性，与分子量小的情况相比，有稳定化效果劣化的危险。更优选的分子量范围是2000~200000之间。根据用途和目的，可以使用适当的分子量。分子量的测定，可以按照凝胶渗透色谱法、光散射法、渗透压法等公知方法进行测定。

本发明中的受阻胺化合物，受阻氨基的全部或一部分可以和选自有机羧酸、二氧化碳气、磷酸化合物、磷酸酯化合物、亚磷酸化合物、亚磷酸酯化合物组成的组中的一种或两种以上的化合物形成盐。由于使受阻胺化合物的受阻氨基的全部或一部分和上述化合物形成盐，不损害受阻胺化合物本来具有的稳定化效果，可以调整受阻胺化合物的碱度或溶解性等。

作为有机羧酸，碳原子数1~10的有机羧酸为佳，最好是饱和羧酸。另外，一羧酸比聚羧酸更好。作为具体的例子，可举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、乙酰乙酸、丙酮酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、苯甲酸、苯并乙酸、苯乙酸等。

所谓磷酸化合物是表示磷酸、磷酸和胺、金属离子等的碱性化合物的盐。所谓亚磷酸化合物是表示亚磷酸、亚磷酸和胺、金属离子

等的碱性化合物的盐。作为磷酸酯化合物，最好是磷酸一酯化合物或二酯化合物，但可以是高分子化合物，也可以是一部分具有磷酸一酯或二酯结构的化合物。作为亚磷酸酯化合物，最好是亚磷酸一酯化合物或二酯化合物，但可以是高分子化合物，也可以是一部分具有亚磷酸一酯或二酯结构的化合物。磷酸酯化合物或亚磷酸酯化合物也可以是和部分胺、金属离子等的碱性化合物的盐。

本发明中的受阻胺化合物，对于公知的任意树脂可以作为稳定剂使用。作为树脂的例子，可举出聚氨酯、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚苯乙烯及这些树脂的混合物等。

本发明中的树脂组合物，可以添加亚磷酸酯系抗氧化剂和/或苯酚系抗氧化剂。

作为亚磷酸酯系抗氧化剂可以使用任意的公知化合物。考虑对溶剂的溶解性及与聚氨酯的相溶性，可选择适当的化合物。作为亚磷酸酯系抗氧化剂，可举出四(2, 4-二叔丁苯基)-4, 4'-磷酸亚联苯基酯、亚磷酸三(壬苯)酯、亚磷酸三(2, 4-二叔丁苯基)酯、二硬脂酰季戊四醇·二亚磷酸酯、二(2, 4-二叔丁苯)-季戊四醇·二亚磷酸酯、二(2, 6-二叔丁基-4-甲苯基)-季戊四醇·二亚磷酸酯、亚磷酸三苯基酯、亚磷酸二苯基异癸酯、亚磷酸苯基二异癸酯、4, 4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁苯基-二十七烷基)亚磷酸酯、环新戊烷四基(亚磷酸十八烷酯)、亚磷酸三(一/或二壬苯)酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、2, 2-亚甲基双(4, 6-二叔丁苯基)辛基亚磷酸酯、双(十三烷基)季戊四醇·二亚磷酸酯、双(壬苯基)季戊四醇·二亚磷酸酯、加氢双酚A·季戊四醇亚磷酸酯聚合物、加氢双酚A亚磷酸酯聚合物、四苯基四(三癸基)季戊四醇四亚磷酸酯、四(三癸基)-4, 4'-异亚丙基二苯基二亚磷酸酯、四苯基-缩二丙二醇二亚磷酸酯等。特别，磷化加氢双酚A·季戊四醇聚合物、磷化加

氢双酚A聚合物为佳。亚磷酸酯系抗氧化剂，在实际使用中可以在聚氨酯中配合能够充分抑制劣化的量而使用。另外，可以并用两种以上的亚磷酸酯系抗氧化剂。亚磷酸酯系抗氧化剂的配合量，相对于聚氨酯最好是0.1~2重量%之间。

苯酚系抗氧化剂可以使用公知的任意苯酚系抗氧化剂。考虑对溶剂的溶解性或与聚氨酯的相溶性等，可以选择适当的化合物。作为苯酚系抗氧化剂的例子，可举出季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁苯基)丁烷、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基)三聚异氰酸、1,3,5-三(4-仲丁基-3-羟基-2,6-二甲基)三聚异氰酸、1,3,5-三(4-新戊基-3-羟基-2,6-二甲基)三聚异氰酸、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)苯、三(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-三聚异氰酸酯、3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、三甘醇一双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇一双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-加氢肉桂酰胺)、3,5-二叔丁基-4-磷酸羟苄基-二乙酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)三聚异氰酸酯、异辛基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、N,N'-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酰基]肼、对氯甲基苯乙烯和对甲酚的缩聚物、对氯甲基苯乙烯和对二乙烯苯的缩聚物、对甲酚和二乙烯基苯的缩聚物的异丁烯反应物等，其中，1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基)三聚异氰酸、1,

3, 5-三(4-仲丁基-3-羟基-2, 6-二甲基)三聚异氰酸、1, 3, 5-三(4-新戊基-3-羟基-2, 6-二甲基)三聚异氰酸为佳, 1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基)三聚异氰酸最佳。苯酚系抗氧化剂, 在实际使用中可以在聚氨酯中配合能够充分抑制劣化的量而使用。另外, 可以并用两种以上的苯酚系抗氧化剂。苯酚系抗氧化剂的配合量, 相对于聚氨酯配合量最好是0.1~2重量%之间。

配合了本发明的受阻胺化合物的树脂组合物, 以公知的任意方法形成, 并且可以以公知的方法任意加工。树脂组合物的用途没有特别的限制, 但可举出纤维、薄膜、成型体、泡沫体、人工比较、弹性体、薄片、涂料、粘结剂、无纺布等。配合了本发明的受阻胺化合物的树脂组合物, 特别在纤维用途中优良。作为纤维的例子, 可举出聚氨酯、聚酯、聚酰胺、丙烯酸酯、乙酸酯、螺索、高湿模量粘胶纤维、铜铵丝、维尼纶、聚乙烯、聚丙烯、聚偏氯乙烯、氯化聚乙烯等化学纤维。本发明的受阻胺化合物, 特别适合于聚氨酯树脂和聚氨酯纤维, 最适合于聚氨酯纤维。

在本发明中使用的聚氨酯, 可举出聚醚系、聚酯系、聚碳酸酯系等, 公知的聚氨酯。这样的聚氨酯可以使聚异氰酸酯、聚二醇、按照希望低分子多官能活性加氢合物反应而得到。作为聚异氰酸酯, 例如可以使用4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1, 4-二异氰酸亚苯酯、2, 4-二异氰酸甲苯酯、2, 6-二异氰酸甲苯酯、二异氰酸萘酯、1, 6-己二异氰酸酯、1, 4-环己烷二异氰酸酯、4, 4'-环己基甲烷二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯等的1种或这些的混合物。优选的可举出4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。聚二醇作为在两末端保持羟基的分子量600~7000的实质上线形聚合物, 例如可以使用聚四亚甲基醚乙二醇、聚丙醚乙二醇、聚乙醚乙二醇、聚五亚甲

基醚乙二醇等的聚醚聚醇，或包含共聚(四亚甲基·新戊烯)醚二醇、共聚(四亚甲基·2-甲基丁烯)醚二醇、共聚(四亚甲基·2,3-二甲基丁烯)醚二醇、共聚(四亚甲基·2,2-二甲基丁烯)醚二醇等的两种以上的碳原子数6以下的亚烷基的共聚醚聚二醇，或由己二酸、癸二酸、马来酸、衣康酸、壬二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、十二烷二羧酸、 β -甲基己二酸、六加氢对苯二甲酸等二元酸的一种或两种以上的混合物和乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,4-二羟甲基环己烷等乙二醇的一种或两种以上的混合物得到的聚酯聚醇，或聚醚酯二醇、聚内酯二醇、聚碳酸酯二醇等任意的多元醇。低分子量多官能活性加氢合物可举出在分子中具有两个以上能够与异氰酸酯基反应的活性加氢合物的混合物(链延长剂)。作为链延长剂，例如可举出1,2-乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丙烷、二乙三胺、三乙四胺等多胺，或乙二醇、丁二醇等多元醇，聚酰胺，聚氨基脲，聚羟胺，水，胂等的一种或两种以上的混合物。并且作为和链延长剂一起的末端终止剂，也可以并用在分子中仅具有一个能够与异氰酸酯基反应的活性氢基的化合物。作为在分子中仅具有一个活性氢基的化合物，可举出二乙胺、二甲胺、二丁胺、二乙醇胺等二烷基胺，或乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、叔丁胺、乙醇胺等一烷基胺，或正丁醇等一醇，乙二胺和丙酮的1:1反应物等的二胺和丙酮的脱水缩合物，N,N-二甲基胂等的一种或两种以上的混合物。聚氨酯可用公知的方法进行聚合。例如可以利用熔融聚合、溶液聚合等任意的方法及这些方法的组合进行聚合。另外，可以采用将原料汇集混合而进行反应的一步发泡法或者先形成预聚物进行链延长的预聚物法等任意的的方法。另外，作为反应速度调节剂，可以在聚合反应中的任意阶段以适当量添加乙酸、对苯磺酸等有机酸或二氧化碳气等。这些反应调

节剂最好在聚合物反应终了至链延长反应终了时添加。并且这些反应速度调节剂也可以和链延长剂或末端终止剂混合添加。可以用公知的方法形成被聚合的聚氨酯，用于各自的目的。

本发明的受阻胺化合物的配合时期没有特别的限制，在是纤维的情况下，只要是纺丝工序之前就不加特别的限制，在不影响成为树脂或纤维的聚合反应的情况下，也可以预先配合在原料中。本发明的受阻胺化合物的配合时期也可以在成为树脂或纤维的聚合结束后进行配合，最好从树脂的聚合终了至成形前的期间进行配合。另外，也可以和苯酚系抗氧化剂、亚磷酸酯系抗氧化剂、硫醚系抗氧化剂等抗氧化剂，或苯并三唑系紫外线吸收剂、二苯甲酮系紫外线吸收剂、三嗪系紫外线吸收剂等紫外线吸收剂，或二酰肼衍生物系金属不活性化剂、草酸衍生物系金属不活性化剂等金属不活性化剂，或硬脂酸镁、高级脂肪酸酰胺、高级脂肪酸酯、聚硅氧烷、聚四氟乙烯等防粘着剂，二氧化钛、氧化镁、氧化锌、水滑石、硫酸钡、硅酸镁、硅酸钙等无机微粒，或阻燃剂，或防霉剂等公知的其它添加剂混合添加。对于纤维进行配合时，在以熔融方式进行纺丝的情况下，可以将本发明的受阻胺化合物熔融混炼在原料树脂中进行配合。

其它添加剂中，特别通过配合紫外线吸收剂能够显著提高聚氨酯组合物对光的稳定性，因此最好进行配合。作为紫外线吸收剂，根据目的，可以使用苯并三唑系紫外线吸收剂、三嗪系紫外线吸收剂、二苯甲酮系紫外线吸收剂、草酸酐替苯胺系紫外线吸收剂等任意的紫外线吸收剂。特别，二苯甲酮系紫外线吸收剂、三嗪系紫外线吸收剂最佳。作为二苯甲酮系紫外线吸收剂的例子，可举出2-(2-羟基-5-甲苯基)二苯甲酮、2-(2-羟基-3,5-二丁苯基)-5-氯-二苯甲酮、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基)-5-氯-二苯甲酮、2-(2-羟基-3,5-二叔戊苯基)-二苯甲酮、2-(2-羟基-3,5-

—二叔丁苯基)—二苯甲酮、2—[2—羟基—5—甲基—3—(3, 4, 5, 6—四加氢邻苯二甲酰亚胺基甲基)苯基]二苯甲酮、2—(2—羟基—5—叔丁苯基)—二苯甲酮、2—(2—羟基—5—叔辛苯基)—二苯甲酮、2—[2—羟基—3, 5—双(α , α —二甲苄基)苯基]—2H—二苯甲酮、2, 2—亚甲基双[4—(1, 1, 3, 3—四甲基丁基)—6—(2H—二苯甲酮—2—基)苯酚]、甲基—3—[3—叔丁基—5—(2H—二苯甲酮—2—基)—4—羟苯基]丙酸酯和聚乙二醇的缩合物等。作为三嗪系紫外线吸收剂的例子, 可举出2—(4, 6—二苯基—1, 3, 5—三嗪—2—基)—5—[(己基)氧]苯酚、2, 4—二(2', 4'—二甲苯基)—6—(2''—羟基—4''—正辛氧基苯基)—1, 3, 5—三嗪等。作为紫外线吸收剂, 特别, 2—(2—羟基—3, 5—二叔戊苯基)—二苯甲酮、2—[2—羟基—3, 5—双(α , α —二甲苄基)苯基]—2H—二苯甲酮最佳。这些紫外线吸收剂可以单独使用, 或者两种以上并用。相对聚氨酯的配合量最好处于0.1~2.0重量%的范围。

本发明的聚氨酯纤维用本发明的聚氨酯树脂组合物纺丝来制造。在湿式或干式纺丝时, 可以在纺丝原液中单独或者作为溶液混合本发明的受阻胺化合物而配合。在纺丝时使用的纺丝装置或纺丝条件没有特别的限制, 可以根据树脂的组成、用途、目的、丝物理性质等选择公知的任意方法。本发明的受阻胺化合物, 特别适合作为纤维, 尤其是聚氨酯纤维的稳定化剂。并且在聚氨酯纤维中, 特别适合于从聚氨酯溶液, 利用干湿纺丝法或湿式纺丝法制造的聚氨酯纤维。

本发明的受阻胺化合物, 根据树脂或纤维的种类或用途, 可以配合充分表现稳定化作用的量。没有特别的限制, 但相对树脂或纤维的重量, 以0.05~10重量%为佳。在聚氨酯组合物或者聚氨酯纤维的情况下, 最好是0.5~5重量%之间。

在本发明的弹性编织物中和聚氨酯纤维一起使用的聚酯系纤维

是从从业者公知的。聚酯系的纤维，作为代表例可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯。在本发明的弹性编织物中使用的聚酰胺系纤维是尼龙6、尼龙66、尼龙46及它们的阳离子可染型改性物或聚酰胺/酯复合纤维，可以使用任意的纤度、断面形状的纤维。

在本发明的弹性编织物中和聚氨酯纤维一起使用的纤维素系纤维是棉纱、嫫索或者它们和聚酯系纤维等的混纺丝，尼龙/酯长纤维的复合丝等，可以选择任意的纤度。

另外，在本发明的弹性编织物中和聚氨酯纤维一起使用的纤维，只要是非弹性丝就没有特别的限制，也可以使用羊毛、山羊绒、羊驼毛等兽毛纤维、丝、丙烯系纤维、普罗米克斯纤维等的纤维。

在本发明的弹性编织物中使用的聚氨酯纤维，通常以裸丝、或单包芯纱、双包芯纱、包芯线、合股线等复合弹性丝的状态使用。本发明中作为对象的弹性编织物是由这种聚氨酯弹性丝和上述的聚酯系纤维、聚酰胺系纤维、及纤维素纤维等非弹性丝构成的弹性编织物，在编织物中，可举出在经纱和/或纬纱中使用的平纹编织物、斜纹织物、缎纹织物等。在编织物中，圆形编织是平编、两面编、罗纹编、双面反编或它们的变化针织物，经编是特里科经编织物、拉舍尔经编针织物等，没有特别的限制。作为编结组织，在特里科经编织物时，可以例示出半纱罗组织、逆半纱罗组织、双梳栉经平组织、双梳栉经缎组织，拉舍尔经编针织物可以例示出弹力网眼经编针织物、半纱罗弹力网眼针织物、缎纹网眼、经平网眼组织等。

以下，根据实施例具体地说明本发明，但本发明不限于这些实施例的范围。实施例中的“部”和“%”，表示重量部和重量%。

染色加工样品处理方法

评价用圆筒针织物在95℃的热水中处理1分钟，接着在190℃的空气中处理60秒。此后，称量约7g圆筒针织物，与20倍的染色样品

液一起在密闭的容器中于98℃处理30分钟。染色样品液使用在1L纯水中溶解作为染色助剂的纽庞(ニユ-ポン)TS100(日华化学)0.5g、乙酸0.5g、乙酸钠0.25g形成的溶液。此后,将圆筒针织物水洗、干燥,在180℃的空气中处理60秒。

NO_x 变色性试验

在使含有利用帕米艾特(パーミエタ)一PD-1-B[株式会社格斯泰克(ガステック)]产生200ppm的NO₂的干燥空气,以500ml/min的流量连续流动的密闭容器中将约1g评价用圆筒针织物暴露1.5小时。暴露后,在JIS-L0855中记载的缓冲尿素溶液中洗净,接着在纯水中进行充分洗净,在氮气中干燥24小时,使用比色计TC1500MC-88(东京电色株式会社),对8张重叠的圆筒针织物测定在亨特(Hunter)实验室(Lab)表色系中的b值。b值越大,表示变色越大。

变色性(Δb)按照下述数学式(12)求出。

$$\Delta b = \text{NO}_x \text{ 处理后的 } b \text{ 值} - \text{NO}_x \text{ 处理前的 } b \text{ 值} \quad \text{数学式(12)}$$

Δb 越小, 变色越小, 表示优良。

氯脆化性试验

测定将氯处理前的试样用圆筒针织物解编得到的聚氨酯纤维的强力(g)。在用市售的次亚氯酸钠水溶液调制成pH7.5的有效氯浓度3ppm的氯水中,将试样用圆筒针织物在25℃连续处理10小时,用纯水洗净后,在氮气中干燥24小时。测定将氯处理后的圆筒针织物解编得到的聚氨酯纤维的强力(g),用将氯处理前的圆筒针织物解编得到的聚氨酯纤维强力的保持率(%)表示。

合成例1: 受阻胺化合物的合成

在安装有温度计、搅拌装置、氮气导入管和回流冷却管的500cc支管烧瓶中装入60重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯[阿德卡斯塔布(アデカスタブ)LA-87/旭电化工业株式会

社]、40重量份数甲基丙烯酸环己酯和213重量份数N, N-二甲替乙酰胺, 进行搅拌溶解。在油浴中, 一边使氮气起泡, 一边搅拌将烧瓶加热至60℃。达到60℃后, 加入0.8重量份数2, 2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN)。一边进行搅拌, 一边保持在60℃进行反应。最初添加AIBN后5小时, 再添加0.2重量份数AIBN。再在60℃使反应继续15小时后, 冷却至室温, 结束反应, 得到受阻胺化合物溶液。使用圆锥角3°、半径14mm的转筒, 在30℃用E型粘度计测定的溶液粘度是15泊。用气相色谱法将溶液中的未反应聚合性单体进行定量, 相对装入的聚合性单体的重量是4重量%。以四氢呋喃作为溶剂、以折射率计作为检测器、利用凝胶渗透色谱法测定的换算成聚苯乙烯的数均分子量是2700。以DMSO-d₆和CDCl₃的1:1混合物作为溶剂、在50℃测定¹H-NMR波谱, 哌啶基的次甲基碳的质子和环己基的次甲基碳的质子分别在5.0、4.6ppm被检测出, 积分比是52:48。该积分比, 在受阻胺化合物中的来源于2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯的单位和来源于甲基丙烯酸环己酯的单位的摩尔比, 各自的重量分率若是60、40重量%, 则与从计算的、装入量求出的值一致。

合成例2

除了作为聚合性单体使用65重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯和35重量份数甲基丙烯酸环己酯以外, 完全和合成例1同样地进行, 得到受阻胺化合物。

合成例3

除了作为聚合性单体使用45重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯和55重量份数甲基丙烯酸环己酯以外, 完全和合成例1同样地进行, 得到受阻胺化合物。

合成例4

除了作为聚合性单体使用40重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4

一哌啶基甲基丙烯酸酯、45重量份数甲基丙烯酸环己酯和15重量份数甲基丙烯酸羟乙酯以外，完全和合成例1同样地进行，得到受阻胺化合物。

合成例5

除了作为聚合性单体使用60重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4-一哌啶基甲基丙烯酸酯和40重量份数甲基丙烯酸十八碳酰酯以外，完全和合成例1同样地进行，得到受阻胺化合物。

合成例6

和合成例1同样地进行，使受阻胺化合物聚合后，加入5.3重量份数乙酸，进行充分混合，得到受阻胺化合物。

比较合成例1

除了作为聚合性单体使用80重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4-一哌啶基甲基丙烯酸酯和20重量份数甲基丙烯酸环己酯以外，完全和合成例1同样地进行，得到受阻胺化合物。

比较合成例2

除了作为聚合性单体使用20重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4-一哌啶基甲基丙烯酸酯和80重量份数甲基丙烯酸环己酯以外，完全和合成例1同样地进行，得到受阻胺化合物。

比较合成例3

除了作为聚合性单体使用50重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4-一哌啶基甲基丙烯酸酯和50重量份数甲基丙烯酸甲酯以外，完全和合成例1同样地进行，得到受阻胺化合物。

比较合成例4

除了作为聚合性单体使用40重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4-一哌啶基甲基丙烯酸酯、20重量份数甲基丙烯酸环己酯和30重量份数甲基丙烯酸羟乙酯以外，完全和合成例1同样地进行，得到受阻胺化合物。

受阻胺化合物对酸性溶液的溶解度测定

在纯水中滴入上述合成例1~5和比较例1~4得到的受阻胺化合物溶液，使受阻胺化合物再沉淀。过滤沉淀物，在80℃真空干燥12小时，得到受阻胺化合物。分别按照本文中记载的方法测定所得到的受阻胺化合物对酸性溶液的溶解度。滴定溶剂使用甲醇。

实施例1

聚氨酯溶液的制造

在N₂气流下，使175.37重量份数的数均分子量1800的聚四亚甲基醚乙二醇和38.92重量份数4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在80℃下反应3小时，得到两末端为异氰酸酯基的预聚物。将预聚物冷却至40℃后，加入308.36重量份数N, N-二甲替乙酰胺使其溶解，再冷却至10℃。将在146.86重量份数N, N-二甲替乙酰胺中溶解3.58重量份数乙二胺和0.46重量份数二乙胺形成的溶液一次加入高速搅拌的预聚物溶液中进行混合，使反应结束。该溶液在30℃时的粘度是2000泊。在该溶液中加入13.42重量份数上述合成例1得到的受阻胺化合物溶液、2.15重量份数作为防氧化剂的1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-三聚异氰酸二甲苄酯)[萨依阿诺克斯(サイアノックス)1790/日本萨依阿那米顿(サイアナミド)]、1.08重量份数作为紫外线吸收剂的2-[(2-羟基-3, 5-二叔戊基)苯基]苯并三唑[KEMISORB74/凯米普罗(ケミプロ)化成株式会社]和0.69作为防粘着剂的硬脂酸镁，进行搅拌混合，得到聚氨酯溶液。

聚氨酯纤维的制造及评价用试样的制成

聚氨酯溶液脱泡后，从孔径0.3mm、孔数为4的喷丝头挤出到有加热至23℃的空气流动的纺丝筒内，一边对纤维给予5重量%的油剂，一边以500m/min进行卷绕，得到44分特的聚氨酯纤维。使用一罗口编织机(小池制作所制)，制作仅由聚氨酯纤维构成的横列108/英寸、纵行178/英寸的圆筒针织物，作为评价用的试样。制成的评价

用圆筒针织物的一部分，作为二次加工的一例，进行染色加工样品处理。对未处理和处理后的圆筒针织物进行各种试验，评价稳定化效果。对该评价用试样进行评价。

实施例2~5

作为受阻胺化合物，代替合成例1得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液，分别使用合成例2~5得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液，除此之外，完全和实施例1相同地进行，制成评价用圆筒针织物。对该评价用试样进行评价。使用合成例2~5得到的各受阻胺化合物的实施例分别是实施例2~5。

实施例6

作为受阻胺化合物，代替合成例1得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液，使用合成例6得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液，除此之外，完全和实施例1相同地进行，制成评价用圆筒针织物，对该评价用试样进行评价。

实施例7

代替2.15重量份数的1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-三聚异氰酸二甲苄基酯)，使用2.15重量份数的加氢双酚A·季戊四醇亚磷酸酯聚合物(JPH-3800/城北化学工业株式会社)，除此之外，完全和实施例1相同地进行，制成评价用圆筒针织物。对该评价用试样进行评价。

比较例1~4

作为受阻胺化合物，代替合成例1得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液，分别使用比较合成例1~4得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液，除此之外，完全和实施例1相同地进行，制成评价用圆筒针织物。对该评价用试样进行评价。使用比较合成例1~4得到的各受阻胺化合物的比较例分别是比较例1~4。

比较例5

作为受阻胺化合物，代替合成例1得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液，添加1, 2, 3, 4-四羧酸丁酯和2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇及 β , β , β' , β' -四甲基-3, 9-(2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5, 5]十一烷)二乙醇的缩合物[阿德卡斯塔布LA-68LD/旭电化工业株式会社]4.30重量份数，除此之外，完全和实施例1相同地进行，制成评价用圆筒针织物。对该评价用试样进行评价。

比较例6

作为受阻胺化合物，代替合成例1得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液，添加1, 2, 3, 4-四羧酸丁酯和2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇的缩合物(阿德卡斯塔布LA-57/旭电化工业株式会社)4.30重量份数，除此之外，完全和实施例1相同地进行，制成评价用圆筒针织物。对该评价用试样进行评价。

比较例7

代替受阻胺化合物，添加公知的防变色剂4-乙基-2, 6-二甲基-氮杂庚二醇和亚甲基一双(4-异氰酸环己酯)的加成聚合生成物4.30重量份数，除此之外，和实施例1~5同样地进行，制成评价用圆筒针织物。

关于在实施例和比较例中得到的聚氨酯纤维圆筒针织物，从化学结构求出的结构参数，作为加工一例的染色加工样品处理前后的各种试验结果示于表1中。配合了本发明范围内的受阻胺化合物的聚氨酯纤维，相对于配合了本发明以外的受阻胺化合物的聚氨酯纤维，特别是染色加工样品处理后的 NO_x 变色性小，即使在加工后，也充分稳定化，是优良的。另外，配合了本发明范围内的受阻胺化合物的聚氨酯纤维，相对于配合了公知稳定剂的第三级胺衍生物的聚氨酯纤维，特别是加工前后的 NO_x 变色性都小，并且由氯水引起的强力的降低极小，可以说是迄今没有的优良纤维。

表 1

	1kg 受阻胺 化合物中的 A1 个数 (mol/kg)	相对酸性溶 液的溶解度 (eq/l)	$W_{A2}+W_{C1}$	W_{A2}/W_{C1}	$W_{A3}+W_{C2}$	W_{A3}/W_{C2}	$W_{A4}+W_{D1}$	W_{A4}/W_{D1}	NOx 变色值 (b 值)		氯水纯化性 (强力保持g)
									染色样品处理前/后		
实施例 1	2.7	0.6×10^{-3}	57	1.9	100	1.5	60	—	12/14	105/81	
实施例 2	2.9	2.3×10^{-3}	57	2.4	100	1.9	65	—	11/16	99/83	
实施例 3	2.0	0.3×10^{-3}	55	1.0	100	1.2	46	—	13/15	95/79	
实施例 4	1.8	0.2×10^{-3}	47	1.1	85	1.1	40	—	13/16	101/82	
实施例 5	2.7	4.6×10^{-3}	37	—	100	—	100	1.5	12/18	97/84	
实施例 6	2.6	0.7×10^{-3}	54	1.9	95	1.5	60	—	11/13	99/80	
实施例 7	2.7	0.5×10^{-3}	57	1.9	100	1.5	60	—	8/10	80/80	
比较例 1	3.6	7.6×10^{-3}	60	5.0	100	4.0	80	—	10/24	95/77	
比较例 2	0.9	0.1×10^{-3}	52	0.3	100	0.3	20	—	18/20	94/76	
比较例 3	2.2	8.9×10^{-3}	31	—	50	—	50	—	13/25	103/78	
比较例 4	1.8	7.6×10^{-3}	35	2.5	60	2.0	40	—	14/24	96/82	
比较例 5	3.5	7.2×10^{-3}	49	—	0	—	0	—	9/26	101/86	
比较例 6	6.0	9.3×10^{-3}	50	—	0	—	0	—	8/25	98/87	
比较例 7	—	0.3×10^{-3}	0	—	0	—	0	—	18/21	21/20	

实施例8

聚氨酯溶液的制造

在 N_2 气流下, 在 $80^\circ C$ 使175.37重量份数数均分子量1800的聚四亚甲基醚乙二醇和38.92重量份数4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯反应3小时, 得到两末端有异氰酸酯基的预聚物。使预聚物冷却至 $40^\circ C$ 后, 添加308.36重量份数N, N-二甲替乙酰胺, 使其溶解, 再冷却至 $10^\circ C$ 。将在146.86重量份数N, N-二甲替乙酰胺中溶解3.58重量份数乙二胺和0.46重量份数二乙胺形成的溶液一次添加混合在高速搅拌的预聚物溶液中, 使反应结束。该溶液在 $30^\circ C$ 的粘度是2000泊。在该溶液中加入13.42重量份数上述合成例1得到的受阻胺化合物溶液、作为防氧化剂的2.15重量份数1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-三聚异氰酸二甲苄酯)(萨依阿诺克斯1790/日本萨依阿那米顿)、作为紫外线吸收剂的1.08重量份数2-[(2-羟基-3, 5-二叔戊基)苯基]苯并三唑(KEMISORB74/凯米普罗化成株式会社)、作为亚磷酸酯系防氧化剂的2.15重量份数的加氢双酚A·季戊四醇亚磷酸酯聚合物(JPH-3800/城北化学工业)以及作为防粘着剂的0.69重量份数硬脂酸镁, 进行搅拌混合, 得到聚氨酯溶液。

聚氨酯纤维的制造和评价用试样的制作

聚氨酯溶液脱泡后, 从孔径0.3mm、孔数为4的喷丝头挤出到有加热至 $23^\circ C$ 的空气流动的纺丝筒内, 一边对纤维给予5重量%的油剂, 一边以500m/min进行卷绕, 得到44分特的聚氨酯纤维。使用一罗口编织机(小池制作所制), 制作仅由聚氨酯纤维构成的横列108/英寸、纵行178/英寸的圆筒针织物, 作为评价用的试样。

实施例9

除了作为苯酚系防氧化剂使用对氯甲基苯乙烯和对甲酚的缩聚

物2.15重量份数之外，完全和实施例8相同地进行，得到评价用试样。

实施例10

除了作为亚磷酸酯系抗氧化剂使用2.15重量份数二(2, 4-二叔丁苯基)-季戊四醇·二亚磷酸酯之外，完全和实施例8相同地进行，得到评价用试样。

实施例11

作为苯酚系抗氧化剂使用对氯甲基苯乙烯和对甲酚的缩聚物2.15重量份数，作为亚磷酸酯系抗氧化剂使用2.15重量份数二(2, 4-二叔丁苯基)-季戊四醇·二亚磷酸酯，除此之外，完全和实施例8相同地进行，得到评价用试样。

实施例12

作为受阻胺化合物，除了添加合成例6得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液之外，完全和实施例8同样地进行，得到评价用试样。

比较例8

作为受阻胺化合物，除了添加比较合成例1得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液之外，完全和实施例8同样地进行，得到评价用试样。

比较例9

作为受阻胺化合物，除了添加比较合成例2得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液之外，完全和实施例8同样地进行，得到评价用试样。

比较例10

作为受阻胺化合物，使用1, 2, 3, 4-四羧酸丁酯和2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇及 β , β , β' , β' -四甲基-3, 9-(2, 4,

8, 10-四氧杂螺[5, 5]十一烷)二乙醇的缩合物(商品名: 阿德卡斯塔布LA-68/旭电化工业株式会社)4.30重量份数, 除此之外, 完全和实施例8相同地进行, 制成评价用圆筒针织物。

比较例11

作为受阻胺化合物, 添加4.30重量份数双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯[商品名: 奇诺比(チヌビン)770DF/汽巴特殊化学品(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ)株式会社], 除此之外, 完全和实施例8相同地进行, 制成评价用圆筒针织物。

比较例12

代替受阻胺化合物, 添加公知的防变色剂4-乙基-2, 6-二甲基-4-氮杂丁二醇和亚甲基一双(异氰酸环己酯)的反应物(分子量约4000)4.30重量份数, 除此之外, 完全和实施例8相同地进行, 得到评价用试样。

比较例13

除了完全不加入受阻胺化合物和亚磷酸酯系抗氧化剂之外, 和实施例8同样地进行, 得到评价用试样。

关于实施例和比较例得到的聚氨酯纤维圆筒针织物, 未染色样品加工处理的针织物和完成染色样品加工处理的针织物的 NO_x 变色性示于表2中。已知道, 本发明的聚氨酯纤维难以由 NO_x 引起变色劣化, 即使在染色加工后也难以丧失其效果。与此相反, 使用本发明以外的受阻胺化合物时, 或染色加工前后的稳定化效果小, 或即使染色加工前保持良好的稳定化, 在染色加工后也丧失稳定加工化。另外, 代替受阻胺化合物使用公知的防变色剂时, 虽然由染色加工难以丧失稳定化效果, 但其稳定化效果比使用本发明的受阻胺化合物时差。因此, 本发明的聚氨酯组合物和聚氨酯纤维显示良好的耐 NO_x 变色性, 而且即使经过像染色加工那样的后加工, 稳定化效果也保持良好。

表 2

代号	苯酚系防 氧化剂	亚磷酸 酯系防 氧化剂	受阻胺化合物							NOx 变色性(Δb)		
			化合物	1kg 中的 A1 个数 (mol/kg)	相对酸性溶 液的溶解度 (eq/l)	W _{A2} +W _{C1}	W _{A2} /W _{C1}	W _{A3} +W _{C2}	W _{A3} /W _{C2}	n/m	染色样品 处理前	染色样品 处理后
实施例 8	a-1	b-1	c-1	2.7	0.5 x 10 ⁻³	57	1.9	100	1.5	1.13	5.1	7.2
实施例 9	a-2	b-1	c-1	2.7	0.5 x 10 ⁻³	57	1.9	100	1.5	1.13	6.2	8.7
实施例 10	a-1	b-2	c-1	2.7	0.5 x 10 ⁻³	57	1.9	100	1.5	1.13	6.9	9.3
实施例 11	a-2	b-2	c-1	2.7	0.5 x 10 ⁻³	57	1.9	100	1.5	1.13	7.1	9.1
实施例 12	a-1	b-1	c-2	2.7	0.7 x 10 ⁻³	57	1.9	100	1.5	1.13	5.3	7.8
比较例 8	a-1	b-1	c-3	3.6	7.6 x 10 ⁻³	60	5.0	100	4.0	3.00	4.6	16.1
比较例 9	a-1	b-1	c-4	0.9	0.1 x 10 ⁻³	52	0.3	100	0.3	0.18	13.2	14.9
比较例 10	a-1	b-1	c-5	3.5	7.2 x 10 ⁻³	49	—	0	—	—	4.3	23.1
比较例 11	a-1	b-1	c-6	4.2	6.5 x 10 ⁻³	58	—	—	—	—	10.2	22.9
比较例 12	a-1	b-1	(d-1)	—	0.3 x 10 ⁻³	—	—	—	—	—	12.0	14.7
比较例 13	a-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22.6	25.0

(化合物)

a-1: 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基)三聚异氰酸 (苯酚系抗氧化剂)

a-2: 对氯甲基苯乙烯和对甲酚的缩聚物 (苯酚系抗氧化剂)

b-1: 加氢双酚 A·季戊四醇亚磷酸酯聚合物 (亚磷酸酯系抗氧化剂)

b-2: 二(2,4-二叔丁基)-季戊四醇·二亚磷酸酯 (亚磷酸酯系抗氧化剂)

c-1: (2,2,6,6)-四甲基-4-吡啶基甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸环己酯的共聚合物 组成比(n/m)=1.13 (合成例 1: 本发明的范围内)

c-2: (2,2,6,6)-四甲基-4-吡啶基甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸环己酯的共聚合物 组成比(n/m)=1.13 (合成例 6: 本发明的范围内)

c-3: (2,2,6,6)-四甲基-4-吡啶基甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸环己酯的共聚合物 组成比(n/m)=3.00 (比较合成例 1: 本发明的范围外)

c-4: (2,2,6,6)-四甲基-4-吡啶基甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸环己酯的共聚合物 组成比(n/m)=0.19 (比较合成例 2: 本发明的范围外)

c-5: 1,2,3,4-四羧酸丁酯和 2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基及β,β', β'-四甲基-3,9-(2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷)二乙醇的缩合物 (公知的受阻胺化合物: 本发明的范围外)

c-6: 双(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)癸二酸酯 (公知的受阻胺化合物: 本发明的范围外)

d-1: 4-乙基-2,6-二甲基-4-氯杂丁二醇和亚甲基-双(异氰酸环己酯)的反应物 (公知的脂肪族胺诱导剂: 本发明的范围外)

受阻胺化合物的合成

合成例7

在安装有温度计、搅拌装置、氮气导入管和回流冷却管的500cc支管烧瓶中装入60重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯(旭电化工社制阿德卡斯塔布LA-87)、40重量份数甲基丙烯酸十八烷酯和213重量份数N, N-二甲替乙酰胺, 进行搅拌溶解。在油浴中, 一边使氮气起泡, 一边搅拌将烧瓶加热至60℃。达到60℃后, 加入0.8重量份数2, 2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN)。一边进行搅拌, 一边保持在60℃, 在氮气环境下进行反应。最初添加AIBN后5小时, 再添加0.2重量份数AIBN。再在60℃继续搅拌15小时后, 冷却至室温, 结束反应, 得到受阻胺化合物溶液。使用圆锥角3°、半径14mm的转筒, 用E型粘度计测定的30℃时的溶液粘度是12泊。用气相色谱法将溶液中的残存单体进行定量, 相对除去溶剂的聚合物是4重量%。以四氢呋喃作为溶剂, 利用凝胶渗透色谱法测定的换算成聚苯乙烯的数均分子量是2900。从装入量求出的n/m是2.27。

合成例8

和合成例7同样地进行, 使受阻胺化合物聚合后, 加入5.3重量份数乙酸, 进行充分混合, 得到受阻胺化合物。

比较合成例5

除了添加80重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯和20重量份数甲基丙烯酸十八烷酯之外, 完全和合成例7相同地合成受阻胺化合物溶液。从装入量求出的n/m是6.05。

比较合成例6

除了添加20重量份数2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯和80重量份数甲基丙烯酸十八烷酯之外, 完全和合成例7相同

地合成受阻胺化合物溶液。从装入量求出的 n/m 是0.38。

实施例13

在 N_2 气流下、在 80°C 使175.37重量份数的数均分子量1800的聚四亚甲基醚乙二醇和38.92重量份数4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯反应3小时, 得到两末端有异氰酸酯基的预聚物。将预聚物冷却至 40°C 后, 添加308.36重量份数N, N-二甲替乙酰胺, 使其溶解, 再冷却至 10°C 。将在146.86重量份数N, N-二甲替乙酰胺中溶解3.58重量份数乙二胺和0.46重量份数二乙胺形成的溶液一次加入高速搅拌的预聚物溶液中, 进行混合, 使反应结束。该溶液在 30°C 时的粘度是2000泊。在该溶液中加入上述合成例7得到的13.42重量份数受阻胺化合物、作为防氧化剂的2.15重量份数1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-三聚异氰酸二甲苄酯)(萨依阿诺克斯1790/日本萨依阿那米顿)、作为紫外线吸收剂的1.08重量份数2-[(2-羟基-3, 5-二叔戊基)苯基]苯并三唑(KEMISORB74/凯米普罗化成株式会社)、作为亚磷酸酯系防氧化剂的2.15重量份数加氢双酚A·季戊四醇亚磷酸酯聚合物(JPH-3800/城北化学工业)和作为防粘着剂的0.69重量份数硬脂酸镁, 进行搅拌混合, 得到聚氨酯溶液。

聚氨酯纤维的制造及评价用试样的制作

聚氨酯溶液脱泡后, 从孔径0.3mm、孔数为4的喷丝头挤出到有加热至 23°C 的空气流动的纺丝筒内, 一边对纤维给予5重量%的油剂, 一边以500m/min进行卷绕, 得到40分特的聚氨酯纤维。使用一罗口编织机(小池制作所制), 制作仅由聚氨酯纤维构成的横列108/英寸、纵行178/英寸的圆筒针织物, 作为评价用的试样。

实施例14

作为苯酚系防氧化剂, 除了使用2.15重量份数的对氯甲基苯乙

烯和对甲酚的缩聚物之外，完全和实施例13同样地进行，得到评价用试样。

实施例15

作为亚磷酸酯系抗氧化剂，除了使用2.15重量份数的二(2, 4-二叔丁苯基)-季戊四醇·二亚磷酸酯之外，完全和实施例13同样地进行，得到评价用试样。

实施例16

作为苯酚系抗氧化剂，使用2.15重量份数的对氯甲基苯乙烯和对甲酚的缩聚物，作为亚磷酸酯系抗氧化剂使用2.15重量份数的二(2, 4-二叔丁苯基)-季戊四醇·二亚磷酸酯，除此之外，完全和实施例13同样地进行，得到评价用试样。

实施例17

作为受阻胺化合物，除了使用合成例8得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液之外，完全和实施例13相同地进行，得到评价用试样。

比较例14

作为受阻胺化合物，除了使用比较合成例5得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液之外，完全和实施例13相同地进行，得到评价用试样。

比较例15

作为受阻胺化合物，除了使用比较合成例6得到的13.42重量份数受阻胺化合物溶液之外，完全和实施例13相同地进行，得到评价用试样。

比较例16

作为受阻胺化合物，加入1, 2, 3, 4-四羧酸丁酯和2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇及 β , β , β' , β' -四甲基-3, 9-(2, 4,

8, 10-四氧杂螺[5, 5]十一烷)二乙醇的缩合物(商品名: 阿德卡斯塔布LA-68/旭电化工业株式会社)4.30重量份数, 除此之外, 完全和实施例13相同地进行, 制成评价用圆筒针织物。

比较例17

作为受阻胺化合物, 添加4.30重量份数双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(商品名: 奇诺比770DF/汽巴特殊化学品株式会社), 除此之外, 完全和实施例13相同地进行, 得到评价用试样。

比较例18

代替受阻胺化合物, 加入公知的防变色剂4-乙基-2, 6-二甲基-4-氮杂丁二醇和亚甲基一双(异氰酸环己酯)的反应物(分子量约4000)4.30重量份数, 除此之外, 完全和实施例13相同地进行, 得到评价用试样。

比较例19

除了完全不加入受阻胺化合物和亚磷酸酯系防氧化剂之外, 和实施例1相同地进行, 得到评价用试样。

关于实施例和比较例得到的聚氨酯纤维圆筒针织物, 未染色样品加工处理的针织物和完成染色样品加工处理的针织物的 NO_x 变色性示于表3中。已知道, 本发明的聚氨酯纤维难以发生由 NO_x 引起的变色劣化, 即使在染色加工后也不丧失其效果。与此相反, 在使用本发明以外的受阻胺化合物时, 或者染色加工前后的稳定化效果小, 或者即使染色加工前保持良好的稳定化, 但染色加工后完全丧失稳定加工化。另外, 在代替受阻胺化合物而使用公知的防变色剂时, 虽然由染色加工难以丧失稳定化效果, 但其稳定化效果比使用本发明的受阻胺化合物时差。因此, 本发明的聚氨酯组合物和聚氨酯纤维显示良好的耐 NO_x 性, 而且即使经过像染色加工那样的后加工后, 依然保持优良的稳定化效果。

表 3

	苯酚系抗氧化剂	亚磷酸酯系抗氧化剂	受阻胺化合物	NOx 变色性(Δb)	
				染色样品处理前	染色样品处理后
实施例 13	a-1	b-1	c-7	5.3	8.5
实施例 14	a-2	b-1	c-7	5.9	9.3
实施例 15	a-1	b-2	c-7	6.2	9.9
实施例 16	a-2	b-2	c-7	7.5	9.8
实施例 17	a-1	b-1	c-8	5.9	8.9
比较例 14	a-1	b-1	c-9	4.9	22.5
比较例 15	a-1	b-1	c-10	12.8	15.6
比较例 16	a-1	b-1	c-5	4.3	23.1
比较例 17	a-1	b-1	c-6	10.2	22.9
比较例 18	a-1	b-1	(d-1)	12.0	14.7
比较例 19	a-1	—	—	22.6	25.0

(代号)

(化合物)

a-1: 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羧基-2,6-二甲基)三聚异氰酸 (苯酚系抗氧化剂)

a-2: 对氯甲基苯乙烯和对甲酚的缩聚物 (苯酚系抗氧化剂)

b-1: 加氢双酚 A · 季戊四醇亚磷酸酯聚合物 (亚磷酸酯系抗氧化剂)

b-2: 二(2,4-二叔丁基)-季戊四醇 · 二亚磷酸酯 (亚磷酸酯系抗氧化剂)

c-7: 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸十八烷酯的共聚合物 组成比(n/m)=2.27 (合成例 7: 本发明的范围内)

c-8: 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸十八烷酯的共聚合物的乙酸盐 组成比(n/m)=2.27 (合成例 8: 本发明的范围内)

c-9: 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸十八烷酯的共聚合物 组成比(n/m)=6.00 (比较合成例 5: 本发明的范围外)

c-10: 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸十八烷酯的共聚合物 组成比(n/m)=0.38 (比较合成例 6: 本发明的范围外)

c-5: 1,2,3,4-四羧酸丁酯和 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇及β,β', β'-四甲基-3,9-(2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷)二乙醇的缩合物 (公知的受阻胺化合物: 本发明的范围外)

c-6: 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(公知的受阻胺化合物: 本发明的范围外)

d-1: 4-乙基-2,6-二甲基-4-氯杂丁二醇和亚甲基-双(异氰酸环己酯)的反应物 (公知的脂肪族胺诱导体: 本发明的范围外)

用于制造弹性编织物的聚氨酯纤维的制造实施例

在N₂气流下, 在80℃使175.37重量份数的数均分子量1800的聚四甲基醚乙二醇和38.92重量份数的4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯反应3小时, 得到末端具有异氰酸酯基的预聚物。将该预聚物冷却至40℃后, 加入308.36重量份数N, N-二甲替乙酰胺, 使其溶解, 再冷却至10℃。将在146.86重量份数N, N-二甲替乙酰胺中溶解3.58重量份数乙二胺和0.46重量份数二乙胺形成的溶液一次加入高速搅拌的预聚物溶液中, 进行混合, 使反应结束。该溶液在30℃时的粘度是2000泊。

在该溶液中加入13.42重量份数的上述实施合成例1得到的受阻胺溶液、作为防氧化剂的2.15重量份数1, 3, 5-三(4-叔丁基-羟基-2, 6-三聚异氰酸二甲苄酯)(萨依阿诺克斯1790/日本萨依阿那米顿)、作为紫外线吸收剂的1.08重量份数2-[(2-羟基-3, 5-二叔戊基)苯基]苯并三唑(KEMISORB74/凯米普罗化成株式会社)、作为亚磷酸酯系防氧化剂的2.15重量份数加氢双酚A·季戊四醇亚磷酸酯聚合物(JPH-3800/城北化学工业)和作为防粘着剂的0.69重量份数硬脂酸镁, 进行搅拌混合, 得到聚氨酯溶液。该聚氨酯溶液脱泡后, 从细孔径的喷丝头挤出到有加热至230℃的空气流动的纺丝筒内, 经过成为纤维状的所谓干式纺丝得到聚氨酯纤维。

用于制造弹性编织物的聚氨酯纤维的制造比较例

作为受阻胺化合物, 代替实施合成例得到的13.42重量份数受阻胺化合物, 使用比较合成例得到的受阻胺化合物, 除此之外, 完全和上述聚氨酯纤维的制造实施例相同地进行, 得到聚氨酯弹性丝。

实施例18

组合按照上述制造实施例得到的聚氨酯纤维的310分特丝和尼龙6的55分特17长丝，使用卡路马易雅(カルマイヤ-)社制拉舍尔经编织机(RSE-4N/130英寸宽、28号织针)，编织成6横列弹力网眼经编织组织的坯料。将该坯料在1g/L松本油脂社制的阴离子系表面活性剂马波(マーボン)液中，以80℃、90秒的处理条件进行精练、松弛，浸泡在75℃的温水中后，利用压液机调整成含水率30%，利用针板拉幅机进行190℃、30秒的热固定。然后，利用液流染色机(CircularNX)，在日本化药社制的荧光白色染料KayapharWN 1%owf、日华化学社制均染剂Newbon TS 1%owf、乙酸0.5g/l、乙酸铵0.15g/l，液比=1:30染色条件下，从40℃以40分钟升温至90℃，在90℃进行20分钟染色后，在50℃、10分钟进行两次温水洗后，利用针板拉幅机，在160℃、进行30秒最终固定，得到经密度60横列/英寸、横密度40纵行/英寸的荧光白色染色的坯料。

关于染色最终加工前和染色最终加工后的坯料，进行上述的NO_x变色性试验，测定NO_x处理前后的b值。结果示于表4中。

实施例19

组合按照上述制造实施例得到的聚氨酯纤维的44分特丝和尼龙6的55分特12长丝(Δ有光)，使用卡路马易雅社制特里科经编织机(HKS2/180英寸宽、28号织针)，编织成半纱罗组织的双向特里科经编坯料。将该坯料进行和实施例18相同的染色最终加工，得到经密度100横列/英寸、横密度60纵行/英寸的坯料。颜色成为荧光白色。对所得到的坯料进行和实施例18相同的评价。结果示于表4中。

实施例20

组合按照上述制造实施例得到的聚氨酯纤维的44分特丝和聚酯

的165分特48长丝，使用福原精机株式会社制单圆形针织机(XL-3FA/釜径38英寸、28号织针)，编织成裸厚棉布组织的坯料。将该坯料进行和实施例18相同的染色最终加工，得到65横列/英寸、42纵行/英寸的坯料。颜色成为荧光白色。对所得到的坯料进行和实施例18相同的评价。结果示于表4中。

比较例20~22

除了使用按照上述比较制造例得到的聚氨酯纤维之外，进行完全和实施例18~20相同的丝的组合，使用编织机针织成编织组织，通过和实施例18相同的染色最终加工，以和实施例1~3相同性状得到的坯料是比较例20~22。对所得到的坯料进行和实施例18相同的评价。结果示于表4中。

表4

试样名	坯料种类	编织物	变色性(Δb)	
			染色加工前	染色加工后
实施例18	拉舍尔坯料	弹力网眼经编针织物	0.9	1.1
比较例20	同上	同上	1.0	2.3
实施例19	特里科坯料	半纱罗	0.5	0.7
比较例21	同上	同上	0.5	1.8
实施例20	圆形针织物	裸厚棉布	0.6	0.8
比较例22	同上	同上	0.6	1.9

无论哪种组织，在染色加工后，实施例的 Δb 值都比比较例的 Δb 值小。由此可知，本发明的编织物在染色加工后，由 NO_x 引起的变色小，难以引起变色。

配合了本发明的受阻胺化合物的树脂或者纤维，如配合了本发明以外的受阻胺化合物的树脂或者纤维那样经过染色加工等二次加工后，不丧失稳定化效果，充分地保持稳定化。另外，本发明的受阻胺化合物比公知的其它稳定剂显示高的稳定化效果。本发明的受阻胺化合物，适合作为纤维、薄膜、成形用树脂等的稳定剂，特别适合于纤维，其中特别最适合作为聚氨酯纤维的稳定剂。

另外，本发明的聚氨酯组合物及由它得到的聚氨酯纤维，相对由氮氧化物(NO_x)引起的变色劣化充分地保持稳定化，而且即使经过如染色加工的二次加工，也保持良好的稳定化效果。

并且，本发明的弹性编织物，相对由氮氧化物(NO_x)引起的变色劣化充分地保持稳定化，即使经过如染色加工的二次加工，也保持良好的稳定化效果。