

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 61/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480027815.3

[43] 公开日 2006年11月1日

[11] 公开号 CN 1856522A

[22] 申请日 2004.9.15

[21] 申请号 200480027815.3

[30] 优先权

[32] 2003.9.25 [33] EP [31] 03103564.5

[86] 国际申请 PCT/EP2004/052190 2004.9.15

[87] 国际公布 WO2005/028402 英 2005.3.31

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.24

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 D·拉扎里 P·皮茨内利

A·泽达 F·佩里 M·布伦纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 段晓玲

权利要求书 5 页 说明书 48 页

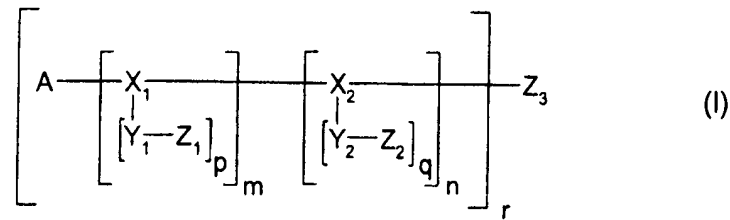
[54] 发明名称

带有氟化基团的 ROMP

[57] 摘要

本发明涉及被氟化基团取代的新的易位低聚物。还公开了包含催化有效量的五价或六价钨或者钼卡宾催化剂的可聚合组合物, 以及通过向该可聚合组合物施加开环易位聚合(ROMP)的反应条件来制备易位低聚物的方法。所述新的易位低聚物可用于增加有机材料的斥油性和斥水性。

1. 式 I 的化合物:



其中 m 和 n 各自独立地是 0、1 或大于 1 的数，条件是 m 和 n 的和至少是 2；

p 和 q 各自独立地是 0、1 或大于 1 的数，条件是当 p 和 q 是 0 时， Z_3 是含氟基团；

r 是 1、2、3 或 4，

A 和 Z_3 代表来自于链转移剂 $(A)_r - Z_3$ 的链端基；

X_1 和 X_2 各自独立地代表衍生自通过易位作用聚合的环烯烃的不饱和或氢化的重复单元；

Y_1 和 Y_2 各自独立地代表相同或不同的二价基团；

Z_1 和 Z_2 各自独立地代表含氟残基，

Z_3 代表一价、二价、三价或四价残基，或者任选被含氟残基取代的一价、二价、三价或四价残基。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 m 和 n 之一代表 2-50 的数，另一个代表 0。

3. 权利要求 1 的化合物，其中 p 和 q 各自独立地是 0 或 1，条件是当 p 和 q 是 0 时 0， Z_3 是含氟基团。

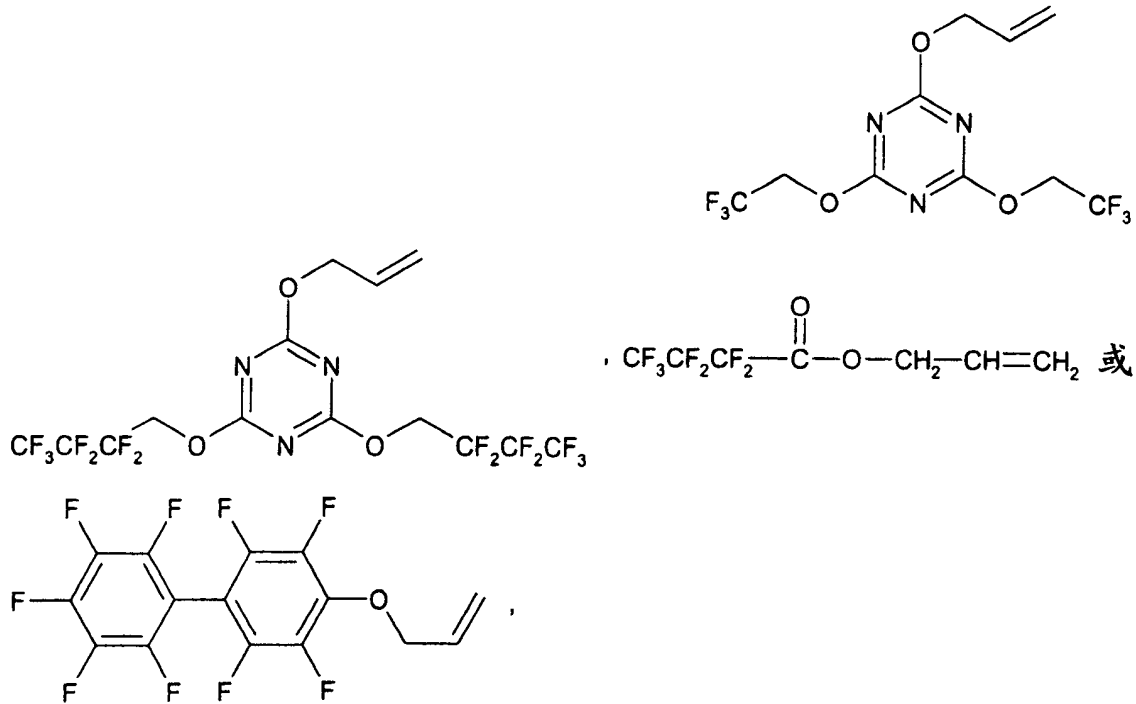
4. 权利要求 1 的化合物，其中

X_1 和 X_2 各自独立地代表衍生自通过易位作用聚合的环烯烃的不饱和或氢化的重复单元，所述环烯烃选自环丙烯、环丁烯、环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、环戊二烯、二聚环戊二烯、环己二烯、环庚二烯、环辛二烯、降冰片二烯、降冰片烯和降冰片烯衍生物。

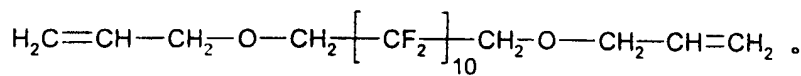
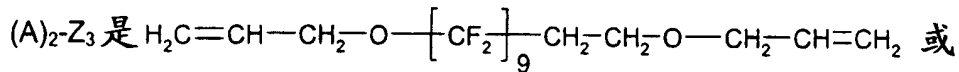
5. 权利要求 1 的化合物，其中在链转移剂 $(A)_r - Z_3$ 中，

当 r 是 1 时， $A - Z_3$ 是 $C_3 - C_{25}$ 烷基-1-烯，三氟乙基烯丙基醚、七氟

丁基烯丙基醚、九氟己基烯丙基醚、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、三氟乙酸烯丙基酯、

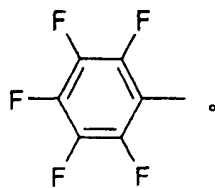


和
其中当 r 是 2 时,



6. 权利要求 1 的化合物, 其中

Z₁ 和 Z₂ 各自独立地代表选自以下的含氟残基: C₃-C₂₅ 氟代烷基、C₃-C₂₅ 氟代烷氧基或



7. 权利要求 1 的化合物, 其中 Y_1 和 Y_2 各自独立地是直接键或亚甲基。

8. 权利要求 1 的化合物, 其中

m 和 n 之一代表 2-20 的数; 另一个代表 0,

p 和 q 各自独立地是 0 或 1, 条件是当 p 和 q 是 0 时, Z_3 是含氟基团;

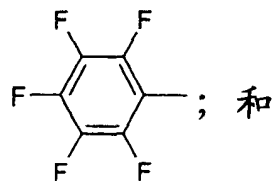
r 是 1 或 2,

A 和 Z_3 代表来自于链转移剂 $(A)_r-Z_3$ 的链端基;

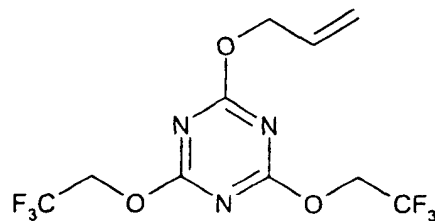
X_1 和 X_2 各自独立地代表来自于通过易位作用聚合而得的环烯烃的不饱和或氢化的重复单元, 所述环烯烃选自环戊二烯、二聚环戊二烯、降冰片二烯、降冰片烯和降冰片烯衍生物,

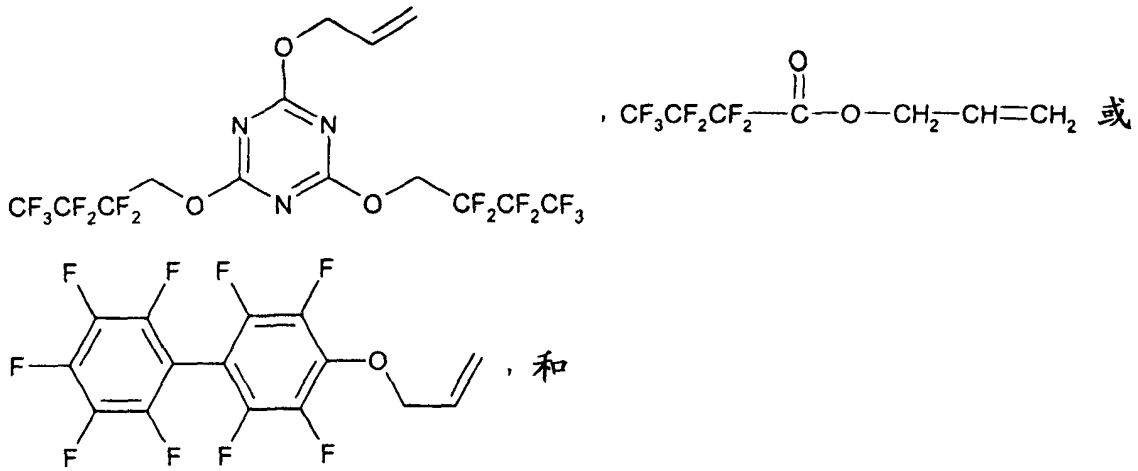
Y_1 和 Y_2 各自独立地是直接键或亚甲基,

Z_1 和 Z_2 各自独立地代表选自以下的含氟残基: C_3-C_{25} 氟代烷基、 C_3-C_{25} 氟代烷氧基或

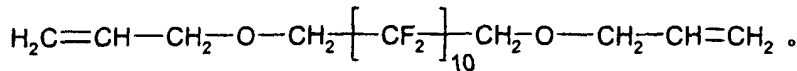
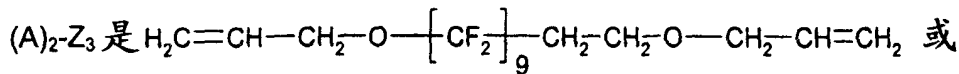


当 r 是 1 时, $A-Z_3$ 是 C_3-C_{25} 烷基-1-烯, 三氟乙基烯丙基醚、七氟丁基烯丙基醚、九氟己基烯丙基醚、 $CF_3(CF_2)_6CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、三氟乙酸烯丙基酯、





其中当 r 是 2 时,

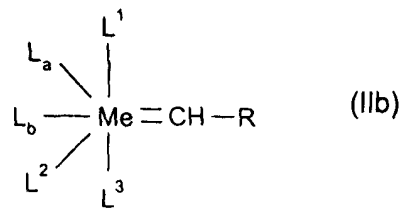
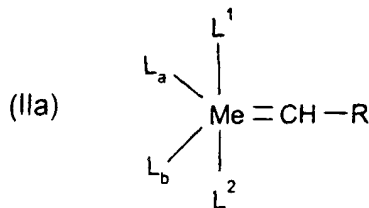


9. 一种可聚合的组合物, 其包含

a) 催化有效量的能够进行环烯烃的开环易位聚合的五价或六价钨或钽卡宾催化剂; 和

b) 权利要求 1 所述的链转移剂 (A)_r-Z₃, 和能够形成权利要求 1 所述的式 I 化合物的单体。

10. 权利要求 9 的可聚合的组合物, 其包含催化有效量的式 IIa 和 IIb 的五价或六价钨或钽卡宾催化剂作为组分 (a):

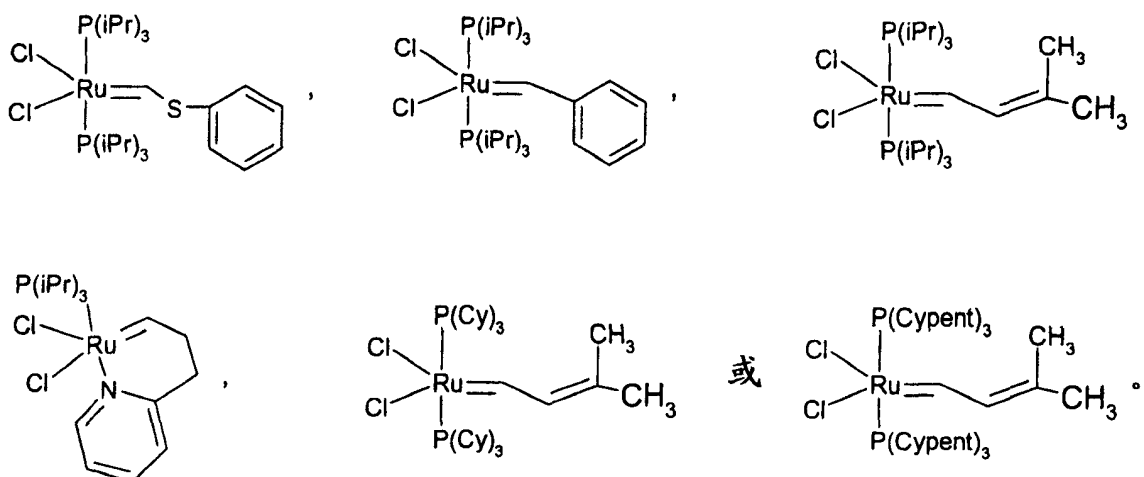


其中 Me 代表钨或钽;

L_a 和 L_b 各自独立地代表阴离子配体;

L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地代表单配体、中性的 e^- 给体配体；和
 R 代表芳基、芳硫基或 C_3 - C_5 烯基。

11. 权利要求 9 的可聚合的组合物，其包含催化有效量的下式的五价或六价钌卡宾催化剂作为组分 (a)：



12. 一种组合物，其包含

- a) 易发生氧化、热或光引起的退化的有机材料，和
- b) 至少一种权利要求 1 所述的式 I 化合物。

13. 权利要求 12 的组合物，其中组分 (a) 是天然的、半合成的或合成聚合物。

14. 权利要求 12 的组合物，其中组分 (a) 是合成聚合物。

15. 权利要求 12 的组合物，其中基于组分 (a) 的重量，组分 (b) 的存在量为 0.001-10 %。

16. 权利要求 12 的组合物，其除组分 (a) 和 (b) 之外还包含其它的添加剂。

17. 权利要求 16 的组合物，其包含酚类抗氧化剂、光稳定剂和/或过程稳定剂作为所述其它添加剂。

18. 增加有机材料的斥油性和斥水性的方法，其包括向有机材料中并入或者向其施加至少一种权利要求 1 所述的式 I 化合物。

19. 权利要求 1 所述的式 I 化合物作为有机材料的斥油和斥水试剂的用途。

带有氟化基团的 ROMP

本发明涉及用氟化基团取代的新的易位低聚物。还公开了包含催化有效量的五价或六价钨或者钽卡宾催化剂的可聚合组合物，以及通过向该可聚合组合物施加开环易位聚合（ROMP）的反应条件来制备易位低聚物的方法。这些新的易位低聚物可用于许多技术领域，例如用于增加有机材料像例如合成聚合物的斥油性和斥水性。

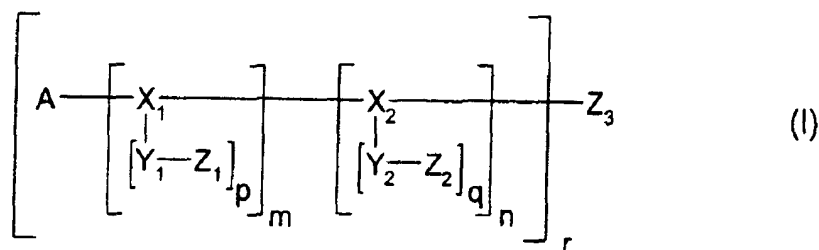
在纤维和纤维性基材例如纺织品、毯、纸、皮革和非织造纤维网上使用各种含氟组合物以便赋予斥油性和斥水性公开在例如美国专利 6,127,485 中。该文献公开了包含合成有机聚合物的疏水性和疏油性纤维、薄膜和模制品，其中含氟化合物分散在该纤维、织物或模制品中，并存在于该纤维、织物或模制品的表面上。含氟化合物是衍生自二聚酸或三聚酸的含氟酯或酰胺。

WO-A-01/62821 公开了 ROMP 聚合物，其中具有紫外光吸收性质的芳基通过桥基与该聚合物连接。这些化合物可以用作抵抗由于光、热或氧化造成的退化的稳定剂，特别是用作合成聚合物的稳定剂。

EP-A-1 241 196 公开了 ROMP 低聚物，其中一种或多种烷氧基醚基连接在低聚物片断上。这些化合物可用于预防由聚合物膜下的湿气形成雾。

现已发现用氟化基团取代的新的易位低聚物，其可用于许多技术领域，例如用于增加有机材料像例如合成聚合物的斥油性和斥水性。

因此，本发明提供式 I 化合物：



其中 m 和 n 各自独立地是 0、1 或大于 1 的数，条件是 m 和 n 的和至少是 2；

p 和 q 各自独立地是 0、1 或大于 1 的数，条件是当 p 和 q 是 0 时， Z_3 是含氟基团；

r 是 1、2、3 或 4，

A 和 Z_3 代表来自于链转移剂 $(A)_r-Z_3$ 的链端基；

X_1 和 X_2 各自独立地代表衍生自通过易位作用聚合的环烯烃的非饱和或氢化的重复单元；

Y_1 和 Y_2 各自独立地代表相同或不同的二价基团；

Z_1 和 Z_2 各自独立地代表含氟残基，

Z_3 代表一价、二价、三价或四价残基，或者任选用含氟残基取代的一价、二价、三价或四价残基。

下标 m 和 n 没有真正的上限。在一个优选实施方案中， m 和 n 的和为 2-50，优选 5-20，但是特别优选为 5-10。在另一个优选实施方案中， m 和 n 之一是 2-50 的数，另一个是 0。

优选 p 和 q 各自独立地是 0 或 1，条件是当 p 和 q 是 0 时 0， Z_3 是含氟基团。

式 I 化合物包括重复单元 X_1 和 X_2 的总数最少为 2 的任何聚合物。式 I 化合物包括任何低分子量聚合物，诸如低聚物或共聚低聚物 (co-oligomers)，或者较高分子量的均聚物和共聚物，例如嵌段共聚物、多嵌段共聚物、梯度共聚物 (gradient copolymers)，特征为聚合物单元呈无规、高支化、星形或枝状布置的共聚物，以及接枝共聚物。

式 I 化合物可通过易位聚合获得，易位聚合不同于其它聚合方法，如离子聚合或自由基聚合。易位聚合的特征在于通过烯烃易位催化剂引发环烯烃的开环聚合，参见 J. I. Kroschwitz 编辑的 Concise Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, J. Wiley & Sons USA, 1990 版，ISBN 0-471-51253-2，第 611 页。可通过该方法聚合的代表性环烯烃包括二聚环戊二烯、降冰片二烯、降冰片烯、环辛烯和环辛二烯。

通过易位作用聚合是在式 $(A)_r-Z_3$ 的链转移剂 (CTA) 存在下进行的，其中 A 和 Z_3 代表链端基。链转移剂用来调节和限制聚合物反应中的分子量，参见 F. W. Billmeyer 的高分子科学 (Polymer Science)，ISBN 0-471-03196-8，第 63 页。

适合的链转移剂是开链烯烃，例如丙烯、正丁烯、正己烯或正辛

烯，它们在式 I 化合物中作为相同或不同的端烷基 A 和 Z₃ 存在。在特别优选的实施方案中，A 和 Z₃ 是不同的，p 和 q 是 0。

通过易位作用聚合而成或可聚合的限定了 X₁ 和 X₂ 的环烯烃包括除环己烯的单环环烯烃和多环的、多环稠合（稠合）或桥接的、或者多环稠合（稠合）并桥接的环烯烃。在这些环烯烃中的个体环由 3-16 个，尤其 3-12 个，优选 3-8 个环成员组成，可以包含选自 O、S、N 和 Si 的杂原子，以及选自 C₁-C₄ 烷基例如甲基或乙基、C₁-C₄ 烷氧基例如甲氧基或乙氧基、卤素例如氯或溴、氰基和三氟甲基的额外的取代基。

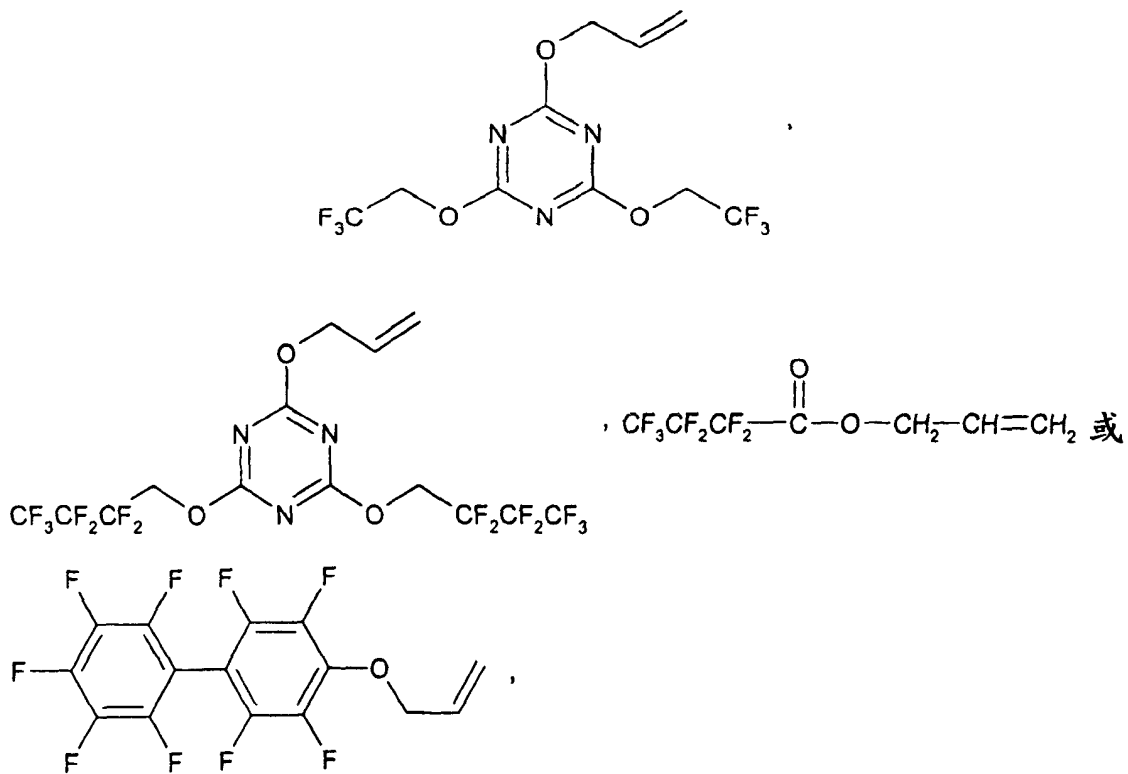
优选的基团包括通过易位作用聚合而成的环烯烃，其选自环丙烯、环丁烯、环戊烯、环庚烯、环辛烯、环戊二烯、二聚环戊二烯、环己二烯、环庚二烯、环辛二烯、降冰片二烯、降冰片烯和降冰片烯衍生物。

另一组优选的环烯烃包括可通过二烯与所谓的亲双烯体进行第尔斯-阿尔德加成反应而获得的双环、三环、四环和五环桥接的环烯烃。在这些桥接的环烯烃加合物中的个体环可以与单环或二环碳环芳基如苯或萘稠合，或与单环或二环杂环芳基如噻吩、呋喃、吡啶或喹啉稠合。

这类优选的环烯烃包括可通过第尔斯-阿尔德加成反应获得的碳环的双环、三环、四环和五环桥接的环烯烃，尤其是通过环戊二烯与适合的亲双烯体进行第尔斯-阿尔德反应而获得的环烯烃。

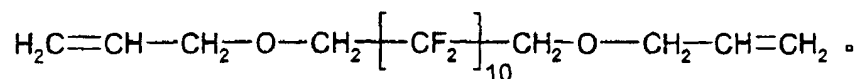
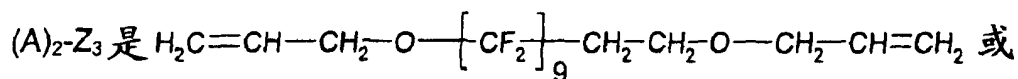
这种类型的优选环烯烃包括基于降冰片烯和降冰片二烯的单体，其选自降冰片烯-2、5-甲酯基降冰片烯-2、5-甲基-5-甲酯基-降冰片烯-2、5-氰基降冰片烯-2、5-甲基-5-氰基降冰片烯、5,5-二氰基降冰片烯-2、1,4,5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八羟基萘、6-甲基-1,4,5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八羟基萘、6-甲基-6-甲酯基-1,4,5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八羟基萘、6-甲酯基-1,4,5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八羟基萘、6-氰基-1,4,5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八羟基萘、6-乙基-1,4,5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八羟基萘、6-亚乙基-1,4,5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八羟基萘、6,7-二甲基-1,4,5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八羟基萘、1,4-二甲桥-1,4,4a,9a-四羟基萘、二环戊二烯、三环戊二烯、四环戊二烯、四环十二烯和甲基四环十二烯。

使人感兴趣的是这样的式 I 化合物，其中在链转移剂 $(A)_r-Z_3$ 中，当 r 是 1 时， $A-Z_3$ 是 C_3-C_{25} 烷基-1-烯，三氟乙基烯丙基醚、七氟丁基烯丙基醚、九氟己基烯丙基醚、 $CF_3(CF_2)_6CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、三氟乙酸烯丙基酯、



和

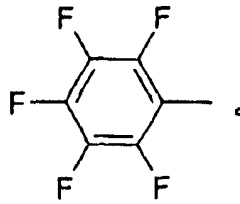
其中当 r 是 2 时，



在 p 和 q 之一是 1 或大于 1 的数的情况下存在二价基团 Y_1 和 Y_2 。 Y_1 和 Y_2 的优选含义为 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 C_1-C_8 亚烷基或直接键。优选 Y_1 和 Y_2 各自独立地是直接键或亚甲基。

特别令人感兴趣的是这样的式 I 化合物，其中 Z_1 和 Z_2 各自独立

地代表选自以下的含氟残基： C_3-C_{25} 氟代烷基、 C_3-C_{25} 氟代烷氧基或



使人感兴趣的还有这样的式 I 化合物，其中 m 和 n 之一代表 2-20 的数；另一个代表 0，

p 和 q 各自独立地是 0 或 1，条件是当 p 和 q 是 0 时， Z_3 是含氟基团；

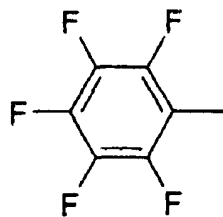
r 是 1 或 2，

A 和 Z_3 代表来自于链转移剂 $(A)_r-Z_3$ 的链端基；

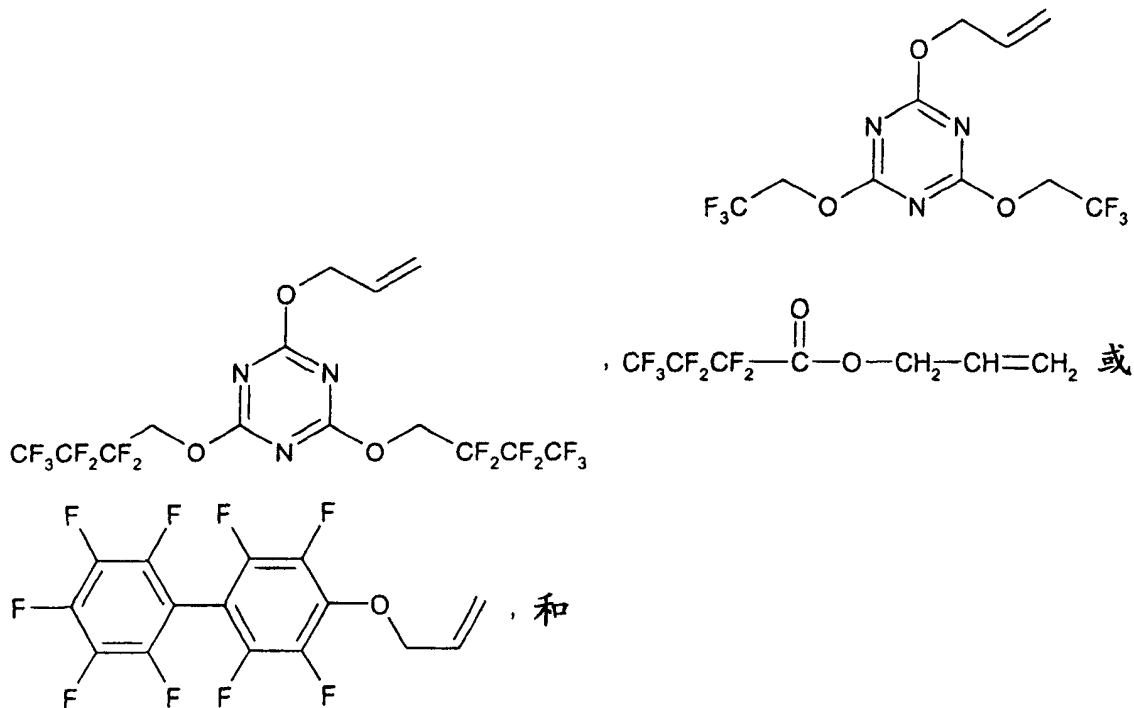
X_1 和 X_2 各自独立地代表来自于通过易位作用聚合而得的环烯烃的不饱和或氢化的重复单元，所述环烯烃选自环戊二烯、二环戊二烯、降冰片二烯、降冰片烯和降冰片烯衍生物。

Y_1 和 Y_2 各自独立地是直接键或亚甲基，

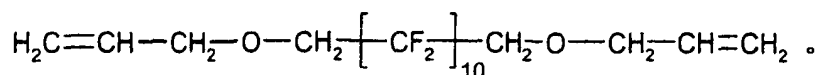
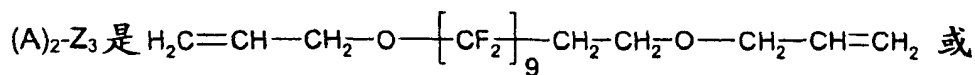
Z_1 和 Z_2 各自独立地代表选自以下的含氟残基： C_3-C_{25} 氟代烷基、 C_3-C_{25} 氟代烷氧基或



当 r 是 1 时， $A-Z_3$ 是 C_3-C_{25} 烷基-1-烯，三氟乙基烯丙基醚、七氟丁基烯丙基醚、九氟己基烯丙基醚、 $CF_3(CF_2)_6CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、三氟乙酸烯丙基酯、



其中当 r 是 2 时,



本发明还涉及一种可聚合的组合物, 其包括

a) 催化有效量的能够进行环烯烃的开环易位聚合的五价或六价钨或钼卡宾催化剂; 和

b) 如上定义的链转移剂 $(\text{A})_r\text{-Z}_3$, 和能够形成式 I 化合物的单体。

存在于上述组合物中的一种适合的五价或六价钨或钼卡宾催化剂描述在 *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization* 第 12-44 页上, K. J. Ivin, J. C. Mol, Academic Press, ISBN 0-12-377045-9。

使人感兴趣的是包含催化有效量的式 IIa 和 IIb 的五价或六价钨或钼卡宾催化剂作为组分 (a) 的可聚合组合物:



其中 Me 代表钨或钼；

L_a 和 L_b 各自独立地代表阴离子配体；

L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地代表单配体、中性的 e^- 给体配体；和

R 代表芳基、芳硫基或 C_3 - C_5 烯基。

包含如上定义的五价或六价钨或钼卡宾催化剂 (IIa) 和 (IIb) 作为组分 a) 和如上定义的能够形成化合物 (I) 的链转移剂作为组分 b) 的可聚合组合物是本发明的优选实施方案。

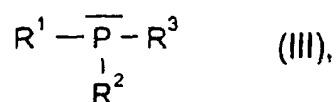
阴离子配体 L_a 和 L_b 是例如氢化物离子 (H^-) 或源自于无机酸或有机酸，例子是卤化物，例如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ， BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 或 AsF_6^- 类型的氟代复合物，含氧酸的阴离子，醇化物或环戊二烯的乙炔化物或阴离子。

含氧酸阴离子是例如硫酸根、磷酸根、高氯酸根、过溴酸根、高碘酸根、铋酸根、砷酸根、硝酸根或碳酸根离子、 C_1 - C_8 羧酸的阴离子如甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根、苯乙酸根、单-、二-或三-氟或者单-、二-或三-氟代乙酸根、磺酸根，例如甲基-、乙基-、丙基-或正丁基-磺酸根、三氟甲基磺酸根 (triflate)、苯基磺酸根或苯甲基磺酸根，或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或卤素，尤其是氟、氯或溴取代的苯基磺酸根和苯甲基磺酸根，例如甲苯磺酸根 (tosylate)、甲磺酸根、对溴苯磺酸根、对甲氧基-或对乙氧基-苯基磺酸根、五氟苯基磺酸根或 2,4,6-三异丙基磺酸根。

特别优选的阴离子配体 L_a 和 L_b 是 H^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_6H_5-SO_3^-$ 、4-甲基- $C_6H_4-SO_3^-$ 、3,5-二甲基- $C_6H_3-SO_3^-$ 、2,4,6-三甲基- $C_6H_2-SO_3^-$ 和 $4-CF_3-C_6H_4-SO_3^-$ 以及环戊二烯基 (Cp^-)。 Cl^- 是尤其优选的。

在式 IIa 和 IIb 化合物中，最多三个中性配体 L^1 、 L^2 和 L^3 是具有 3-大约 40 个，优选 3-30 个，特别优选 3-18 个碳原子的三取代的磷。

该三取代的磷优选是式 III 化合物:



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_2 - C_{11} 杂环烷基、 C_5 - C_{12} 芳基、 C_1 - C_{12} 杂芳基或 C_6 - C_{14} 芳烷基, 其可以被选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_5 - C_{12} 芳基、 $-\text{NO}_2$ 、 SO_3 、铵和卤素的一种或多种取代基取代; 基团 R^1 和 R^2 一起是四亚甲基或五亚甲基, 其可以被选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基 NO_2 和 C_1 - C_6 烷氧基的一种或多种取代基取代, 或 R^1 和 R^2 代表四亚甲基或五亚甲基, 其可以稠合成 1 或 2 个 1,2-苯撑基, 其中 R^3 如上定义。

特别优选的磷中 R^1 、 R^2 和 R^3 是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、1-戊基、2-戊基、3-戊基、1-己基、2-己基、3-己基、4-己基、环戊基、环己基、苯基、萘基或苯甲基, 例如 $(\text{异 C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ 。

在式 IIa 和 IIb 化合物中, 中性配体 L^1 、 L^2 和 L^3 中的一个或两个是单配体、具有电子给体性质的中性的 e^- 给体配体, 或两个配体一起形成二配体中性的 e^- 给体配体。

这样的配体衍生于杂芳烃, 例如选自以下的杂芳烃: 咪喃、噻吩、吡咯、吡啶、二吡啶、皮考基亚胺、 γ -吡喃、 γ -噻喃、菲咯啉、嘧啶、二嘧啶、吡嗪、吡啶、香豆酮、硫茛、吡唑、二苯并咪喃、二苯并噻吩、吡唑、咪唑、苯并咪唑、噻唑、噻唑、二噻唑、异噻唑、异噻唑、喹啉、二喹啉、异喹啉、二异喹啉、吡啶、色烯、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、三嗪、噻萘、嘌呤、二咪唑和二噻唑。

这些配体可以被选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、羧基、 C_1 - C_6 烷氧羰基、 C_1 - C_6 卤代烷基、硝基、磺基、铵和卤素的适合的取代基进一步取代。

芳基和芳硫基 R 是例如苯基或苯硫基, 或者被选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、羧基、 C_1 - C_6 烷氧羰基、 C_1 - C_6 卤代烷基、硝基、磺基、铵和卤素的一种或多种取代基取代的苯基和苯硫基。

C_3 - C_5 烯基是例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、3-丙烯基、不同

的丁烯基、戊烯基或己烯基异构体、1,3-己二烯基或 2,4,6-庚二烯基，或是亚乙基、1-亚丙基、2-亚丙基、或直接连接卡宾基团的 1-亚丙基、2-亚丙基或 3-亚丙基。这些取代基可以被选自卤素、 C_1-C_5 烷氧基和苯基的额外的取代基取代，额外的取代基又可以被 C_1-C_5 烷基、卤素或 C_1-C_5 烷氧基取代。

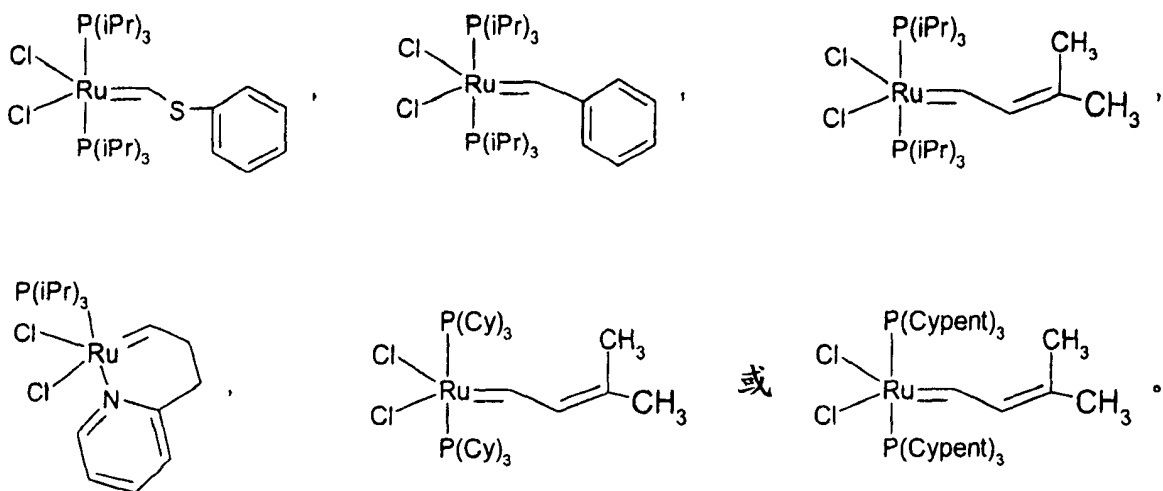
基于存在于组合物中的单体，单体和链转移剂的存在量可以是 0.01-99 重量%，优选 0.1-95 重量%，特别优选 1-90 重量%，尤其优选 5-80 重量%。

组合物可以包含惰性溶剂。一个特别的优点是在液体单体的情况下可以进行易位聚合而不用溶剂。进一步的优点是聚合甚至可以在水、极性和质子性溶剂、或水/溶剂混合物中进行。

适合的情性溶剂的例子是质子极性的溶剂和质子惰性的溶剂，它们可以单独使用或者使用至少两种溶剂的混合物。例子是醚（二丁醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚）、卤代烃等等。

在本发明上下文中，催化量优选表示基于单体的量为 0.001-1.0mol%，特别优选 0.01-0.5 mol%，非常特别优选 0.01-0.1 mol% 的量。

使人特别感兴趣的是包含催化有效量的下式的五价或六价钌卡宾催化剂作为组分 (a) 的可聚合组合物：



本发明的另一个实施方案涉及一种组合物，其包含

- a) 易发生氧化、热或光引起的退化的有机材料，和
- b) 如上定义的至少一种式 I 化合物。

这种材料的说明性例子是：

单烯烃和二烯烃的聚合物例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4 甲基戊-1-烯、聚乙烯基环己烷、聚异戊二烯或聚丁二烯，以及环烯烃例如环戊烯或降冰片烯的聚合物，聚乙烯（其任选进行交联）例如高密度聚乙烯（HDPE）、高密度高分子量聚乙烯（HDPE-HMW）、高密度超高分子量聚乙烯（HDPE-UHMW）、中密度聚乙烯（MDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、线型低密度聚乙烯（LLDPE）、（VLDPE）和（ULDPE）。

聚烯烃，即前一段列举的单烯烃的聚合物，优选聚乙烯和聚丙烯，可以通过不同的方法，尤其是以下方法制备：

- a) 自由基聚合（通常在高温高压下）。

b) 使用通常包含元素周期表 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族的一种或多种金属的催化剂的催化聚合。这些金属通常具有一种或多种配体，其典型地为氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基化合物、烯基化合物和/或芳基化合物，它可以是 π -配位的或者 α -配位的。这些金属配合物可以是游离形式或固定在基材上，典型地固定在活化的氯化镁、氯化钛（III）、氧化铝或二氧化硅上。这些催化剂可溶于聚合介质或者不溶于聚合介质。在聚合时可以直接使用这些催化剂，或可以使用其它的活化剂，典型地是烷基金属化合物、金属氢化物、烷基金属卤化物、烷基金属氧化物或金属烷基噁烷，所述金属是元素周期表 Ia、IIa 和/或 IIIa 族元素。活化剂可以用其它酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团方便地进行改性。这些催化剂体系通常被命名为 Philips 催化剂、Standard Oil Indiana 催化剂、Ziegler (-Natta) 催化剂、TNZ (DuPont) 催化剂、茂金属催化剂或单位点催化剂 (SSC)。

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

3. 单烯烃和二烯烃互相之间或与其它乙烯基单体之间形成的共聚物，例如乙烯/丙烯共聚物、线型低密度聚乙烯（LLDPE）及其混合物与低密度聚乙烯（LDPE）的共聚物、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、乙烯/乙烯基环己烷共聚物、乙烯/环烯烃共聚物（例如乙烯/降冰片烯像 COC）、乙烯/1-烯炔共聚物，其中 1-烯炔是就地形成的；丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙烯/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、二聚环戊二烯或亚乙基降冰片烯的三元共聚物；和这种共聚物彼此之间或其与上述第 1 项中提到的聚合物之间的混合物，例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物、LDPE/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（EVA）、LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物（EAA）、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA、和交替的或无规的聚烯烃/一氧化碳共聚物及其与其它聚合物例如聚酰胺的混合物。

4. 烃类树脂（例如 C_5-C_9 ），包括其氢化改性物（例如增粘剂），以及聚烯烃和淀粉的混合物。

第 1-4 项中的均聚物和共聚物可以具有任何立构，包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构；其中优选无规立构的聚合物。立体嵌段聚合物也包括在内。

5. 聚苯乙烯、聚对甲基苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯。

6. 衍生自乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物，单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯尤其是对乙烯基甲苯的所有异构体、乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘和乙烯基蒽的所有异构体及其混合物。均聚物和共聚物可以具有任何立构，包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构；其中优选无规立构的聚合物。立体嵌段聚合物也包括在内。

6a. 包括上述乙烯基芳族单体和选自以下的共聚单体的共聚物：乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、马来酐、马来酰亚胺、乙酸乙烯酯和氯乙烯或丙烯酸衍生物及其混合物，例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯（互聚物）、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；苯乙烯共聚物和另一聚合物例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物的高冲击强度混合物；和苯乙烯的嵌段共聚物，如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异

戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯、或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

6b. 第 6 项提到的聚合物氢化而得的氢化的芳族聚合物, 尤其包括通过氢化无规立构的聚苯乙烯 (常被称为聚乙烯环己烷 (PVCH)) 而制备的聚环己基乙烯 (PCHE)。

6c. 氢化第 6a 项提到的聚合物而得的氢化的芳族聚合物。

均聚物和共聚物可以具有任何立构, 包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构; 其中优选无规立构的聚合物。立体嵌段聚合物也包括在内。

7. 乙烯基芳族单体如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物, 例如接枝在聚丁二烯上的苯乙烯、接枝在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上的苯乙烯; 接枝在聚丁二烯上的苯乙烯和丙烯腈 (或甲基丙烯腈); 接枝在聚丁二烯上的苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯; 接枝在聚丁二烯上的苯乙烯和马来酸酐; 接枝在聚丁二烯上的苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺; 接枝在聚丁二烯上的苯乙烯和马来酰亚胺; 接枝在聚丁二烯上的苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯; 接枝在乙烯/丙烯/二烯三元共聚物上的苯乙烯和丙烯腈; 接枝在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, 接枝在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上的苯乙烯和丙烯腈, 及其与第 6 项所列的共聚物的混合物, 例如被称为 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

8. 含卤素聚合物, 如聚氯丁烯、氯化橡胶、氯化 and 溴化的异丁烯-甲基丁二烯共聚物 (卤丁橡胶)、氯化的或硫代氯化的聚乙烯、乙烯和氯化乙烯的共聚物、表氯醇均聚物和共聚物, 尤其是含卤素乙烯基化合物的聚合物, 例如聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、及其共聚物如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

9. 衍生自 α, β -不饱和酸及其衍生物如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的聚合物; 聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈, 用丙烯酸丁酯进行了抗冲击改性。

10. 第 9 项提到的单体互相之间或与其它不饱和单体形成的共聚物, 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/卤化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其酰基衍生物或缩醛的聚合物，例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二酸烯丙基酯或聚烯丙基蜜胺；以及它们与第1项中提到的烯烃的共聚物。

12. 环醚的均聚物和共聚物，如聚二醇、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，包含环氧乙烷作为共聚单体的聚甲醛；用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或MBS改性的聚缩醛。

14. 聚苯醚和聚苯硫，以及聚苯醚与聚苯乙烯或聚酰胺的混合物。

15. 衍生自羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯和脂肪族或芳族多异氰酸酯的聚氨酯，以及其前体。

16. 衍生自二胺和二羧酸的聚酰胺和共聚酰胺和/或衍生自氨基羧酸或相应内酰胺的聚酰胺和共聚酰胺，例如尼龙4、尼龙6、尼龙6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、尼龙11、尼龙12、源自于间二甲苯二胺和己二酸的芳族聚酰胺；从己二胺和间苯二甲酸或/和对苯二甲酸在有或者没有弹性体作为改性剂的情况下制备的聚酰胺，例如聚-2,4,4-三甲基六甲撑对苯二甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺；以及上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键合的或接枝的弹性体形成的嵌段共聚物；或与聚醚的嵌段共聚物，例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇的嵌段共聚物；以及用EPDM或ABS改性的聚酰胺或共聚多酰胺；和在加工期间缩聚的聚酰胺（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的聚酯和/或衍生自羟基羧酸或相应的内酯的聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸二烷基酯（PAN）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；以及用聚碳酸酯或MBS改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

21. 由醛与酚、脲和蜜胺衍生的交联聚合物，如酚醛树脂、脲醛树脂和蜜胺甲醛树脂。

22. 干性和非干性醇酸树脂。

23. 用多元醇和乙烯基化合物作为交联剂，由饱和和不饱和二元羧酸的共聚酯衍生的不饱和聚酯树脂，及其低易燃性的含卤素改性物。

24. 取代的丙烯酸酯衍生的可交联的丙烯酸树脂，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、异氰脲酸酯、多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. 脂肪族、环脂族、杂环或芳族缩水甘油基化合物衍生的交联的环氧树脂，例如双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油醚的产物，其与常用的硬化剂如酞或胺在有或者没有加速剂的情况下交联。

27. 天然聚合物如纤维素、橡胶、明胶及其化学改性的同源衍生物，例如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素，或纤维素醚如甲基纤维素；以及松香及其衍生物。

28. 上述聚合物的共混物，例如 PP/EPDM、聚酰胺/EPDM 或 ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/热塑性 PUR、PC/热塑性 PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6 和共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

29. 天然和合成的有机材料，其可以是纯的单体化合物或这些化合物的混合物，例如矿物油、动植物脂、油和蜡、或基于合成酯（例如邻苯二酸酯、己二酸酯、磷酸酯或偏苯三酸酯）的油、脂和蜡，以及合成酯与矿物油以任何重量比形成的混合物，典型的是那些用作纺丝组合物的混合物，以及这种材料的含水乳液。

30. 天然或合成橡胶的含水乳液，例如天然胶乳或羧化苯乙烯/丁二烯共聚物的胶乳。

优选的有机材料是天然的、半合成的或优选合成的聚合物。

特别提到的有机材料是合成聚合物，最优选热塑性聚合物。尤其优选的有机材料是聚缩醛、聚烯烃如聚丙烯或聚乙烯、聚醚/聚氨酯、聚酯如聚对苯二甲酸丁二酯、聚碳酸酯或硫化橡胶。

需要特别强调的是新的式 I 化合物具有作为用于有机材料的斥油性和斥水性试剂的功效。

式 I 化合物优选以基于所述有机材料重量为 0.001-10 %，优选 0.001-2 %，典型地是 0.01-2 % 的浓度加入待稳定的有机材料中。

除包含式 I 化合物之外，本发明的组合物可以包含其它的添加剂，典型地是以下添加剂：

1 抗氧化剂

1.1. 烷基化的一元酚，例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚，2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚，2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚，2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚，2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚，2,6-二环戊基-4-甲基苯酚，2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚，2,6-二-十八碳烷基-4-甲基苯酚，2,4,6-三-环己基苯酚，2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚，直链或在侧链上带支链的壬基酚类诸如 2,6-二-壬基-4-甲基苯酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一碳烷-1'-基)苯酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七碳烷-1'-基)苯酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三碳烷-1'-基)苯酚以及它们的混合物。

1.2. 烷基硫甲基酚类，例如 2,4-二辛基硫甲基-6-叔丁基苯酚，2,4-二辛基硫甲基-6-甲基苯酚，2,4-二辛基硫甲基-6-乙基苯酚，2,6-二-十二碳烷基硫甲基-4-壬基苯酚。

1.3. 氢醌类和烷基化的氢醌类，例如 2,6-二-叔丁基-4-甲氧基苯酚，2,5-二-叔丁基氢醌，2,5-二-叔戊基氢醌，2,6-二苯基-4-十八碳烷氧基苯酚，2,6-二叔丁基氢醌，2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚，3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚，硬脂酸 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基酯，己二酸双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯。

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

1.5. 羟基化的硫代二苯醚类，例如 2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)，2,2'-硫代双(4-辛基苯酚)，4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)，4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)，4,4'-硫代双(3,6-二-仲戊基苯酚)，4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)-二硫化物。

1.6. 亚烷基双酚类，例如 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)，2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)，2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]，2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)，2,2'-亚甲基双

(6-壬基-4-甲基苯酚), 2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚), 2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚), 2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚), 2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚], 2,2'-亚甲基双[6-(α,α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚], 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚), 4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚), 1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷, 2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚, 1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷, 1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-3-正十二碳烷基巯基丁烷, 乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸酯], 双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苄基)二环戊二烯, 对苯二甲酸双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苄基]酯, 1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苄基)丁烷, 2,2-双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙烷, 2,2-双-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-4-正十二碳烷基巯基丁烷, 1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)戊烷。

1.7. O-、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, 十八碳烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯, 十三碳烷基-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, 双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代对苯二甲酸酯, 双(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. 羟苄基化的丙二酸酯类, 例如 2,2-双(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸二-十八碳烷基酯, 2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸二-十八碳烷基酯, 2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二-十二碳烷基巯基乙基酯, 2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苄基]酯。

1.9. 芳香羟苄基化合物, 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-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯, 2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

1.10. 三嗪化合物, 例如 2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪, 2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪, 2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪, 2,4,6-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-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-2,6-二甲基

苄基)异氰脲酸酯, 2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙基)-1,3,5-三嗪, 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪, 1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

1.11. 苄基膦酸酯, 例如 2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二-十八碳烷基酯, 5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸二-十八碳烷基酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙酯的钙盐。

1.12. 酰基氨基酚类, 例如, 4-羟基月桂酰苯胺, 4-羟基硬脂酰苯胺, N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇形成的酯类, 例如其与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八碳醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊基二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一碳醇、3-硫杂十五碳醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷所形成的酯类。

1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元或多元醇所形成的酯类, 例如, 其与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八碳醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊基二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一碳醇、3-硫杂十五碳醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷、3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷所形成的酯类。

1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇形成的酯类, 例如, 其与甲醇、乙醇、辛醇、十八碳醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊基二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一碳醇、3-硫杂十五碳醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷所形成的酯类。

1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酸与一元或多元醇形成的酯类, 例如其与甲醇、乙醇、辛醇、十八碳醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊基二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊

四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一碳醇、3-硫杂十五碳醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环〔2.2.2〕辛烷所形成的酯类。

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

1.18. 抗坏血酸(维生素 C)

1.19. 胺类抗氧化剂, 例如 N,N'-二异丙基-对苯二胺、N,N'-二仲丁基-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺、N,N'-双(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'-双(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)二苯基胺、N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基苯基胺、4-异丙氧基二苯基胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化的二苯基胺, 例如 p,p'-二叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二碳酰基氨基苯酚、4-十八碳酰基-氨基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、2,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-二苯基甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,2-双〔(2-甲基苯基)氨基〕乙烷、1,2-双(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、双〔4-(1',3'-二甲基丁基)苯基〕胺、叔辛基化的 N-苯基-1-萘胺, 一和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺类的混合物, 一和二烷基化的壬基二苯胺类的混合物, 一和二烷基化的十二碳烷基二苯胺类的混合物, 一和二烷基化的异丙基/异己基二苯胺类的混合物, 一和二烷基化的叔丁基二苯胺类的混合物, 2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪, 吩噻嗪, 一和二烷基化的叔丁基/叔辛基吩噻嗪类的混合物, 一和二烷基化的叔辛基吩噻嗪类的混合物, N-烯丙基吩噻嗪, N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基-2-丁烯, N,N-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. 紫外吸收剂和光稳定剂

2.1. 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类, 例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑, 2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑, 2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑, 2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(3',5'-双(α,α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰乙基)苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧)羰乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰乙基)苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰乙基)苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰乙基)苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰乙基]-2'-羟基-苯基)苯并三唑, 2-(3'-十二碳烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧羰乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)6-苯并三唑-2-基苯酚]; 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧羰乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 发生酯交换反应的产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$, 其中 $R = 3'$ -叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基, 2-[2'-羟基-3'-(α,α -二甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑; 2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)5'-(α,α -二甲基苄基)苯基]苯并三唑。

2.2. 2-羟基二苯酮类, 例如 4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二碳烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基和 2'-羟基-4,4'-二甲氧基的衍生物。

2.3. 取代和未取代的苯甲酸的酯类, 例如水杨酸 4-叔丁基苯基酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯基酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六碳烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八碳烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二叔丁基苯基酯。

2.4. 丙烯酸酯类, 例如 α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氰基- β,β -

二苯基丙烯酸异辛酯、 α -甲酯基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对-甲氧基肉桂酸丁酯、 α -甲酯基-对-甲氧基肉桂酸甲酯以及 N-(β -甲酯基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

2.5. 镍化合物，例如 2,2'-硫代双〔4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚〕的镍络合物，诸如 1: 1 或 1: 2 的络合物，带有或没有其它的配体诸如正丁胺、三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺；二丁基二硫代氨基甲酸镍，单烷基酯的镍盐例如 4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸的甲酯或乙酯的镍盐；酮肟的镍络合物，例如 2-羟基-4-甲基苯基十一碳烷基酮肟的镍络合物；1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡唑的镍络合物，带有或没有其它的配体。

2.6. 空间位阻的胺类，例如癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、丁二酸-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与丁二酸的缩合产物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状的缩合产物、次氮三乙酸三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)-双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、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、2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺〔4.5〕癸烷-2,4-二酮、癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯、丁二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与 4-吗啉-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状的缩合物、2-氯-4,6-双(4-正丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物、2-氯-4,6-双-(4-正丁氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物、8-乙酰基-3-十二碳烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺〔4.5〕癸烷-2,4-二酮、3-十二碳烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二碳烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、4-十六碳烷氧基-和 4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-环己基氨基-2,6-二氯-

1,3,5-三嗪的缩合物、1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及 4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS 登录号 No. [136504-96-6]); 1,6-己二胺和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及 N,N-二丁基胺和 4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS 登录号 No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二碳烷基丁二酰亚胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十二碳烷基丁二酰亚胺、2-十一碳烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷、7,7,9,9-四甲基-2-环十一碳烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷和环氧氯丙烷的反应产物、1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯、N,N'-双-甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺、4-甲氧亚甲基丙二酸与 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-氨基哌啶的反应产物。

2.7. 草酰胺类，例如 4,4'-二辛氧基草酰苯胺、2,2'-二乙氧基草酰苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基草酰苯胺、2,2'-二-十二碳烷氧基-5,5'-二叔丁基草酰苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰苯胺、N,N'-双(3-二甲氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰苯胺、以及它与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基草酰苯胺的混合物、邻位和对位甲氧基二取代草酰苯胺的混合物以及邻位和对位乙氧基二取代的草酰苯胺的混合物。

2.8. 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪类，例如 2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二碳烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三碳烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二碳烷氧基/十三碳烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二碳烷氧基丙氧基)

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

3. 金属去活化剂，例如 N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰基胍、N,N'-双(水杨酰基)胍、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)胍、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(亚苄基)草酰基二酰胍、草酰苯胺、间苯二甲酰基二酰胍、癸二酰基双苯基酰胍、N,N'-二乙酰基己二酰基二酰胍、N,N'-双(水杨酰基)草酰基二酰胍、N,N'-双(水杨酰基)硫代丙酰基二酰胍。

4. 亚磷酸酯和亚膦酸酯类，例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三-十八碳烷基酯、二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸二异癸氧基季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4,6-三(叔丁基苯基)季戊四醇酯、三亚磷酸三硬脂基山梨糖醇酯、二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并〔d,g〕-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯(dioxaphosphocin)、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并〔d,g〕-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯、2,2',2''-次氮〔三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯〕、亚磷酸 2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂磷杂环丙烷(dioxaphosphirane)。

5. 羟胺，例如 N,N-二苄基羟胺，N,N-二乙基羟胺，N,N-二辛基羟胺，N,N-二月桂基羟胺，N,N-二(十四烷基)羟胺，N,N-二(十六烷基)羟胺，N,N-二(十八烷基)羟胺，N-十六烷基-N-十八烷基羟胺，N-十七烷基-N-十八烷基羟胺，由氢化牛脂胺衍生得到的 N,N-二烷基羟胺。

6. 硝酮，例如 N-苄基- α -苄基硝酮，N-乙基- α -甲基硝酮，N-辛基- α -庚基硝酮，N-月桂基- α -十一碳烷基硝酮，N-十四碳烷基- α -十三碳烷基硝酮，N-十六碳烷基- α -十五碳烷基硝酮，N-十八碳烷基- α -十七碳烷基硝酮，N-十六碳烷基- α -十七碳烷基硝酮，N-十八碳烷基- α -十五碳烷基硝酮，N-十七碳烷基- α -十七碳烷基硝酮，N-十八碳烷基- α -十六碳烷基硝酮，由衍生自氢化牛脂胺的 N,N-二烷基羟基胺得到的硝酮。

7. 硫代增效剂，例如硫代二丙酸二月桂基酯或硫代二丙酸二硬脂基酯。

8. 过氧化物清除剂，例如 β -硫代二丙酸的酯类，例如月桂基、硬脂基、肉豆蔻基或十三碳烷基酯、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，二-十八碳烷基二硫化物，四(β -十二碳烷基巯基)丙酸季戊四醇酯。

9. 聚酰胺稳定剂，例如与碘化物和/或磷化合物结合的铜盐以及二价锰盐。

10. 碱性共稳定剂，例如蜜胺、聚乙烯基吡咯烷酮、二氟二酰胺、氰尿酸三烯丙基酯、尿素衍生物、胍衍生物、胺类、聚酰胺类、聚氨基甲酸酯类、高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐，例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山萘酸镁、硬脂酸镁、蓖麻醇酸钠、软脂酸钾、邻苯二酚锑或邻苯二酚锌。

11. 成核剂，例如一些无机物质，诸如滑石，金属氧化物，诸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，诸如单或多羧酸及其盐类，例如 4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、丁二酸钠或苯甲酸钠；聚合物诸如离子共聚物(离子交联聚合物)。特别优选的是 1,3:2,4-双(3',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇，1,3:2,4-二(对甲基二亚苄基)山梨糖醇和 1,3:2,4-二(亚苄基)山梨糖醇。

12. 填充剂和增强剂，例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃球、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、碳黑、石墨、木粉、面粉或其它天然产物的纤维、合成纤维。

13. 其它添加剂，例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变学添加剂、催化剂、流量控制剂、荧光增白剂、耐火剂、抗静电剂和发泡剂。

14. 苯并咪喃酮类和二氢吡啶酮类，例如那些被公开于 U.S. 4,325,863； U.S. 4,338,244； U.S. 5,175,312； U.S. 5,216,052； U.S. 5,252,643； DE-A-4316611； DE-A-4316622； DE-A-4316876； EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 中的化合物，或 3-〔4-(2-乙酰氧基乙氧基)-苯基〕-5,7-二叔丁基苯并咪喃-2-酮、5,7-二叔丁基-3-〔4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基〕苯并咪喃-2-酮、3,3'-双〔5,7-二叔丁基-3-(4-〔2-羟基乙氧基〕苯基)苯并咪喃-2-酮〕、5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并咪喃-2-酮、3-(4-乙酰氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并咪喃-2-酮、3-(3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5,7-二叔丁基苯并咪喃-2-酮、3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并咪喃-2-酮、3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并咪喃-2-酮。

基于待处理的材料的总重量，其它的添加剂的典型浓度为 0.01-10 %。

式 I 的新化合物可特别地与酚类抗氧化剂、光稳定剂和/或过程稳定剂一起使用。

通过公知方法向合成聚合物中加入组分 (b) 和根据需要加入的其它添加剂，例如在模制以前或期间，或者如果与随后的溶剂缓慢蒸发相适应的话，则通过向合成聚合物施加溶解或分散的化合物来进行。

本发明也涉及母料或浓缩物形式的组合物，其包含 5-90 重量 % 的组分 (a) 和 5-80 重量 % 的组分 (b)。

也可以在聚合以前或聚合期间，或者在交联以前加入组分 (b) 和根据需要加入其它添加剂。

有或者没有其它添加剂的组分 (b) 以纯物质形式或包封在蜡、油或聚合物中的形式加入所述合成聚合物中。

也可以将有或者没有其它添加剂的组分 (b) 喷在该合成聚合物上。也可以稀释其它的添加剂（例如如上所述的传统添加剂）或它们的熔融物，以便也可以将它们与那些添加剂一起喷在聚合物上。通过在聚合催化剂钝化期间进行喷雾来加入特别有益，可以使用例如用来钝化的蒸汽来进行喷雾。

在球状聚合聚烯烃的情况下，例如通过喷雾来施加有或者没有其它添加剂的组分 (b) 可能是有益的。

这样制备的合成聚合物可以以多种形式使用，例如作为泡沫、薄膜、纤维、带、模制组合物、作为用于涂料尤其是粉末涂料的切面（profile）或粘合剂、粘合剂、腻子，或尤其作为长期与萃取性介质相接触的厚层聚烯烃模制物，例如用于液体或气体的管、薄膜、纤维、地质处理用膜、带、切面或储罐。

优选的厚层聚烯烃模制物的层厚度为 1-50 毫米，特别是 1-30 毫米，例如 2-10 毫米。

本发明组合物可以有利地用于制备各种形状的制品。例子是：

I-1) 漂浮器件，海洋用品，浮筒，救生圈，用于甲板、码头、舟、独木舟、桨和海滩增强件的塑料板材。

I-2) 汽车用品，特别是保险杠、仪表盘、电池、前后衬、引擎罩下的模制部件、衣帽架、后备箱衬里、内部衬里、安全气囊覆盖物、用于配件（灯）的电子模制物、用于仪表盘的嵌板、大灯玻璃、仪表板、外部衬里、车内装潢、车灯、大灯、位置灯、尾灯、停车灯、内外部装饰；门嵌板；气罐；上光的正侧；后窗玻璃；椅背；外壁板、导线绝缘、用于密封的切面挤出物、喷镀、柱覆盖物、底盘部件、排气系统、燃料过滤器/填料、燃油泵、燃料箱、体侧模制物、可变篷顶、车外后视镜、外部装饰、紧固件/固定物、前端模件、玻璃、铰链、锁系统、行李/行李架、压/盖部件、密封、侧面碰撞保护、隔音器/绝缘体和遮阳篷顶。

I-3) 公路交通装置，特别是标志杆、用于路标的柱、汽车配件、示警三角板、医疗盒、头盔、轮胎。

I-4) 用于飞机、铁路、汽车（小车、摩托车）的装置，包括装备。

I-5) 用于空间应用的装置，特别是火箭和人造卫星，例如重返保护罩。

I-6) 用于建筑和设计、采矿应用、隔音系统、街道保护和掩蔽所的装置。

II-1) 广义的用具、容器和覆盖物、电气/电子器件（个人电脑、电话机、移动式电话、打印机、电视、音频与视频装置）、花瓶、碗形卫星电视接收器、和仪表装置。

II-2) 用于其它材料诸如钢或纺织品的夹套。

II-3) 用于电子工业的装置，特别是用于插头尤其是电脑插头的

绝缘体，用于电气和电子部件的容器，印刷电路板，和用于电子数据存储存储器诸如芯片、校验卡或信用卡的材料。

II-4) 电器用具、特别是洗衣机、转筒洗衣机、烘箱（微波炉）、洗碗机、混合器和熨斗。

II-5) 灯的覆盖物（例如街灯、灯罩）。

II-6) 电线和电缆中的应用（半导体、绝缘体和电缆外壳）。

II-7) 用于冷凝器、冰箱、加热设备、空调、电子设备包封、半导体、咖啡机和真空吸尘器的箔片。

III-1) 工艺制品，诸如齿轮（齿轮）、幻灯机配件、隔离物、螺钉、螺栓、把手和旋钮。

III-2) 转子叶片、通风设备和风车叶轮、太阳能装置、游泳池、游泳池覆盖物、游泳池衬里、池塘衬里、壁橱、衣橱、分隔墙、横梁壁、折叠墙、屋顶、百叶窗（例如卷帘百叶窗）、配件、管之间的连接件、套筒和传送带。

III-3) 卫生制品，特别是淋浴隔间、马桶坐圈、覆盖物和污水坑。

III-4) 卫生制品，特别是尿布（婴儿尿布、成年人失禁尿布）、女性卫生制品、浴帘、刷子、垫子、浴盆、移动式厕所、牙刷和床板。

III-5) 用于水、废水和化学制品的管（交联的或未交联的）、用于电线和电缆保护的管、用于气体、油和污水、排水沟、下水管和排水系统的管。

III-6) 任何几何形状（窗玻璃）和侧面的切面。

III-7) 玻璃代用品、特别是挤出的平板、用于建筑物、飞行器、学校、挤出薄板的釉（整体的、成双的或多层的）、用于建筑施釉、火车、运输、卫生制品和温室的窗膜。

III-8) 板（墙、砧板）、挤出的涂层（相纸、四角纸盒和管面涂层）、仓库、木材代用品、塑料板材、木材复合材料、墙、表面、家具、装潢薄膜、地毯（内用和外用）、地板、沟槽板道和瓷砖。

III-9) 入口和出口歧管。

III-10) 水泥应用、混凝土应用、复合材料应用和覆盖物、侧面和喷镀、栏杆、栏杆立柱、厨房顶、屋顶、屋顶薄板、瓷砖和防水布。

IV-1) 板（墙和砧板）、托盘、人工草皮、阿斯特罗草皮、用于露天大型运动场（运动场）的人工掩蔽物、用于露天大型运动场（运

动场)的人造地板、和带。

IV-2) 连续纤维、短纤维、纤维的织造织物(毯/卫生制品/土工布/单丝; 滤料; 擦巾/窗帘(遮光物)/医疗应用)、散纤维(诸如长袍/防护服的应用)、网、绳、电缆、弦、绳、线、安全带、衣服、内衣、手套; 靴; 雨靴、贴身内衣、外衣、游泳衣、运动衫、伞(阳伞、遮阳伞)、降落伞、滑翔伞、帆、“气球用丝绸”、露营制品、帐篷、气床垫、太阳床(sun bed)、大袋和袋。

IV-3) 膜、绝缘体、用于屋顶的覆盖物和密封物、隧洞、渣坑、池塘、渣坑、墙屋顶膜、地质处理用膜、游泳池、窗帘(遮光物)/遮阳罩、天篷、壁纸、食物包装和包装纸(柔性的和固体的)、医疗用包装(柔性的和固体的)、安全气囊/安全带、手枕和头枕、毯、中枢操作台、仪表盘、行李室、门、悬吊的操作台模件、门装饰、headliners、内部照明灯、内部后视镜、包裹架、后行李覆盖物、座位、驾驶杆、方向盘、纺织品和行李箱装饰。

V) 薄膜(包装、抛弃、层压、农用和园艺、温室、覆盖物、隧道、青贮)、捆打包装、游泳池、废物袋、壁纸、弹性薄膜、酒椰纤维、脱盐用薄膜、电池和连接器。

VI-1) 食物包装和包装纸(柔性的和固体的)、瓶子。

VI-2) 存储系统, 如箱(板条箱)、行李、衣柜、家用箱、货盘、架子、轨道、螺丝盒、包装和罐。

VI-3) 胶卷筒、注射器、医疗应用、用于运输的容器、废物篮和废物桶、废物袋、桶、灰尘桶、桶衬里、wheely bins、通常的容器、用于水/用过的水/化学制品/气/油/气油/柴油机的储罐; 储罐衬里; 箱; 板条箱、电池盒、槽、医疗装置, 如活塞、眼科应用、诊断设备、和用于药物泡的包装。

VII-1) 挤压的涂层(相纸、四角纸盒、管面涂层)、任何类型的家庭用品(例如用具、热水瓶、衣架)、紧固系统如插销、电线电缆夹、拉链、锁合、锁和搭扣锁合。

VII-2) 支撑装置、休闲制品如运动装置和健身装置、体操垫、滑雪靴、单排溜冰鞋、滑雪板、雪地鞋(big foot)、运动场地表面(例如网球场); 螺帽、用于瓶的帽和塞子、和罐。

VII-3) 通常的家具、泡沫制品(缓冲器、吸震器)、泡沫、海绵、

碟的衬、垫、花园椅子、体育场座位、桌、床、玩具、建筑工具（板/图/球）、剧场、幻灯和游戏媒介物。

VII-4) 用于光磁资料存储器的材料。

VII-5) 厨具（吃、喝、煮、储藏）。

VII-6) CD 盒、磁带盒和录像带；任何种类的 DVD 电子制品、办公用品（圆珠笔、邮票和墨水垫、鼠标、架子、轨道）、任何体积和容量的瓶（用于喝的、洗涤剂、化妆品包括香水）和胶带。

VII-7) 鞋袜（鞋/鞋底）、鞋垫、spats、粘合剂、结构粘合剂、食物箱（用于水果、蔬菜、肉、鱼）、合成纸、用于瓶子的标签、床、人造关节（人用）、印刷版（苯胺印刷）、印刷电路板和显示技术。

VII-8) 填充聚合物装置（滑石、白垩、陶土（高岭土）、硅灰石、颜料、炭黑、 TiO_2 、云母、纳米复合材料、白云石、硅酸盐、玻璃、石棉）。

因此，本发明的进一步实施方案涉及成形制品，特别是薄膜、管、切面、瓶子、储罐或容器、包含纤维的如上所述的组合物。

本发明的进一步实施方案涉及包含如上所述的组合物的模制品。模制特别地由注塑、吹塑、压制、轮转凹版模制（roto-molding）或 slush-molding 或挤出来进行。

本发明也涉及增加有机材料的斥油性和斥水性的方法，其包括在有机材料中并入或者向其施加至少一种式 I 化合物（组分 b）。

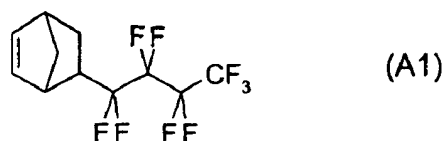
在所述用于增加有机材料的斥油性和斥水性的方法中，优选的式 I 化合物或组分（b）和任选的其它添加剂与针对组合物描述的那些相同。

本发明的优选实施方案也利用式 I 化合物作为有机材料的斥油和斥水试剂。

以下实施例进一步举例说明了本发明。份数或百分数以重量计算。

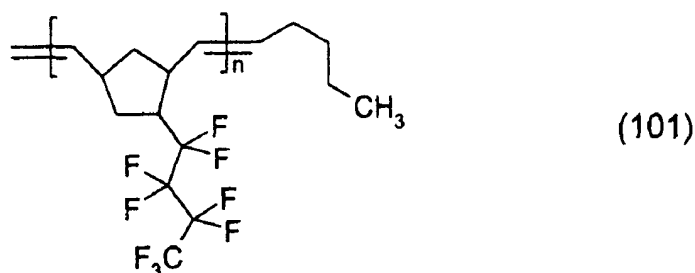
实施例 1: 式 101 和 102 化合物的制备

a) 式 A1 化合物的制备。



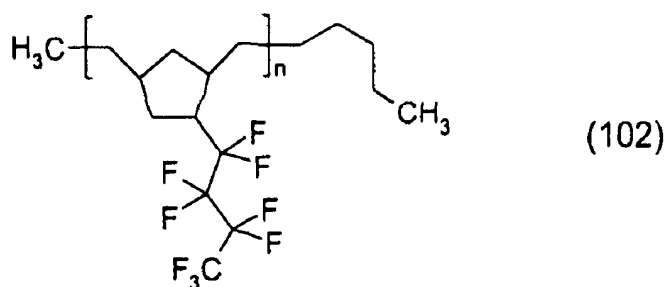
向封闭容器中引入 7.00 克 (0.05 mol) 二聚环戊二烯和 31.30 克 (0.13 mol) 1H, 1H, 2H-全氟己烯。将混合物保持在 165-170℃ 下 70 小时, 然后通过室压下蒸馏获得无色的油 (沸点为 165-167℃)。¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃), 内和外异构体的混合物: δ = 6.17 (m, 1H, CH=), 5.94(m, 1 H, CH=), 3.16 (m, 1H, CH), 2.92 (m, 1H, CH), 2.76 (m, 1 H, CHCF₂), 1.96 (m, 1H, CHH), 1.46 (m, 1H, CHH), 1.30-1.20 (m, 2H, 2CHH)。

b) 式 101 化合物的制备。



向 0.5 ml (4.00mmol) 1-己烯在 10ml 甲苯中的溶液中加入 0.40 克 (0.56mmol) 催化剂二(三环戊基膦)二氯(3-甲基-2-亚丁烯基)钨 (APT Cat ASMC 716)。将 15.00 克 (0.05 mol) 式 A1 化合物 (按照实施例 1a 制备) 在 20 ml 甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应保持在大约 50℃ 下 6 小时, 然后过滤。蒸发溶剂后获得褐色树脂。

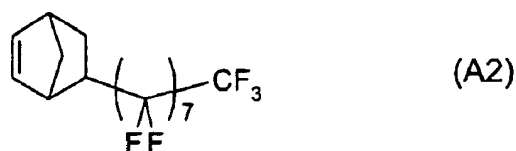
c) 式 102 化合物的制备。



向 15.30 克式 101 化合物（按照实施例 1b 制备）在 200 ml 甲苯中的溶液中加入 0.15 克（聚合物重量的 1%）的 10% w/w 铂碳。混合物倒入高压釜，在 100℃ 和 40 bar (p_{H_2}) 下氢化 24 小时。过滤和蒸发溶剂后获得黄色树脂。 M_n : 3672; M_w : 5878; PDI: 1.60。

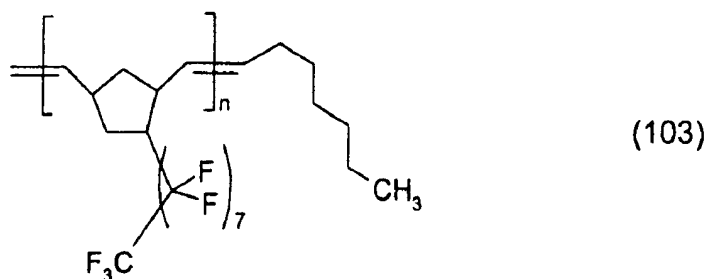
实施例 2: 式 103 和 104 化合物的制备

a) 式 A2 化合物的制备。



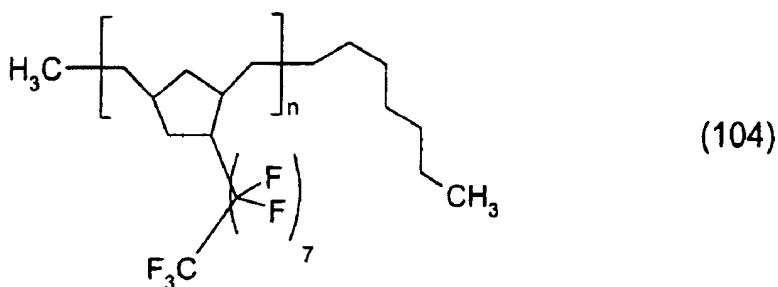
向封闭容器中引入 5.00 克 (0.04 mol) 二聚环戊二烯和 40.50 克 (0.09 mol) 十七氟-1-癸烯。混合物保持在 165-170℃ 下 60 小时，然后通过真空蒸馏获得无色的油（沸点为 85-90℃）。 1H NMR: (300 MHz, $CDCl_3$), 内和外异构体的混合物: $\delta = 6.21$ (m, 1 H, CH=), 5.98 (m, 1 H, CH=), 3.19 (m, 1H, CH), 2.95 (m, 1H, CH), 2.80 (m, 1H, $CHCF_2$), 2.00 (m, 1H, CHH), 1.54-1.25 (m, 3H, CHH 和 CH_2)。

b) 式 103 化合物的制备。



向 0.4 ml (2.40 mmol) 1-辛烯在 10ml 甲苯中的溶液中加入 0.40 克 (0.56mmol) 催化剂二(三环戊基膦)二氯(3-甲基-2-亚丁烯基)钌 (APT Cat ASMC 716)。将 15.00 克 (0.03 mol) 式 A2 化合物 (按照实施例 2a 制备) 在 20ml 的甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 50℃ 下 6 小时, 然后过滤。蒸发溶剂后获得褐色树脂。

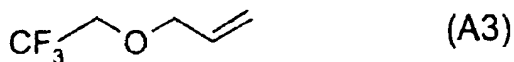
c) 式 104 化合物的制备。



类似于实施例 1c, 获得黄色树脂状的式 104 化合物。

实施例 3: 式 105 和 106 化合物的制备

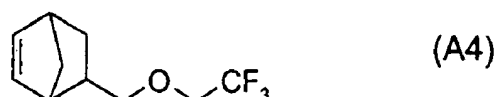
a) 式 A3 化合物的制备。



向封闭容器中引入 30.00g (0.30 mol) 三氟乙醇、24.00 克 (0.60 mol) NaOH、36.30 克 (0.30 mol) 烯丙基溴和 100 ml 二丁醚。混合物在 80℃ 下加热 16 小时。过滤盐后在室压下蒸馏溶液, 产生黄色油

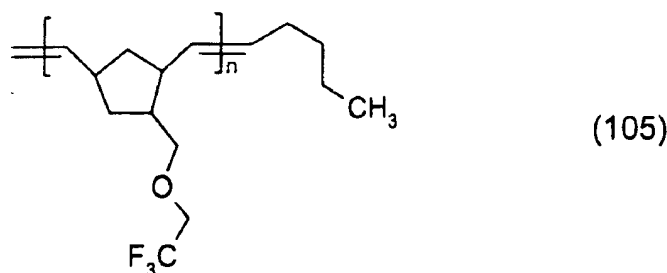
(沸点为 97-100℃)。 $^1\text{H NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.90$ (m, 1H, CH=), 5.27 (m, 2H, $\text{CH}_2=$), 4.00 (m, 2H, OCH_2), 3.90 (m, 2H, OCH_2)。

b) 式 A4 化合物的制备。



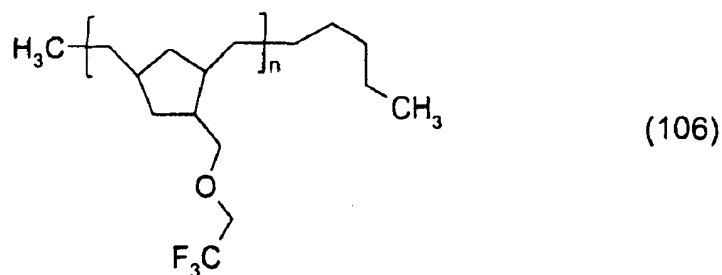
向封闭容器中引入 7.10 克 (0.05 mol) 二聚环戊二烯和 20.00 克 (0.14 mol) 式 A3 化合物(按照实施例 3a 制备)。混合物保持在 165-170℃ 下 72 小时。通过在室压下蒸馏反应混合物, 产生无色的油(沸点为 160-170℃)。 $^1\text{H NMR}$: (300 MHz, CDCl_3), 内和外异构体的混合物: $\delta = 6.08$ (m, 1H, CH=), 5.88 (m, 1H, CH=), 3.74 (m, 2H, OCH_2CF_3), 3.31 (m, 1H, OCHH), 3.18 (t, 1H, OCHH), 2.87 (m, 1H, CH), 2.75 (m, 1H, CH), 2.37 (m, 1H, CH), 1.75 (m, 1H, CHH), 1.52-1.12 (m, 2H, CH_2), 0.45 (m, 1H, CHH)。

c) 式 105 化合物的制备。



向 0.7 ml (5.40mmol) 1-己烯在 10ml 甲苯中的溶液中加入 0.40 克 (0.56mmol) 催化剂二(三环戊基膦)二氯(3-甲基-2-亚丁烯基)钨 (APT Cat ASMC 716)。将 13.40g (0.06 mol) 式 A4 化合物(按照实施例 3b 制备)在 20ml 的甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 50℃ 下 6 小时, 然后过滤。蒸发溶剂后获得褐色树脂。 M_n : 2541; M_w : 4058; PDI: 1.60。

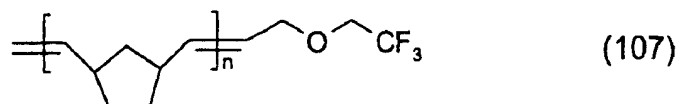
d) 式 106 化合物的制备。



类似于实施例 1c, 从式 105 化合物 (按照实施例 3c 制备) 获得黄色树脂状的式 106 化合物。M_n: 2512; M_w: 3918; PDI: 1.56。

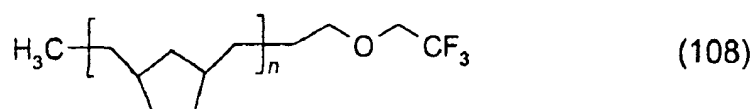
实施例 4: 式 107 和 108 化合物的制备

a) 式 107 化合物的制备。



向 2.66 克 (0.01 mol) 式 A3 化合物 (按照实施例 3a 制备) 在 20ml 甲苯中的溶液中加入 0.19 克 (0.26mmol) 催化剂二 (三环戊基膦) 二氯 (3-甲基-2-亚丁烯基) 钨 (APT Cat ASMC 716)。将 16.10 克 (0.17 mol) 降冰片烯在 40ml 甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 50℃ 下 5 小时, 然后过滤。蒸发溶剂后获得深色树脂。M_n: 2192; M_w: 3601; PDI: 1.64。

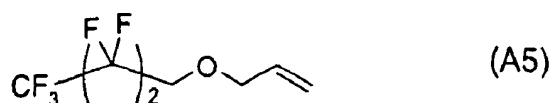
b) 式 108 化合物的制备。



类似于实施例 1c, 从式 107 化合物 (按照实施例 4a 制备) 获得白色蜡状的式 108 化合物。

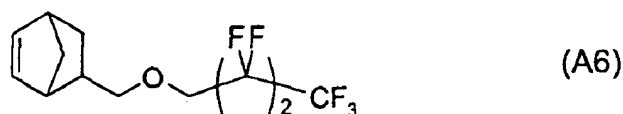
实施例 5: 式 109 和 110 化合物的制备

a) 式 A5 化合物的制备。



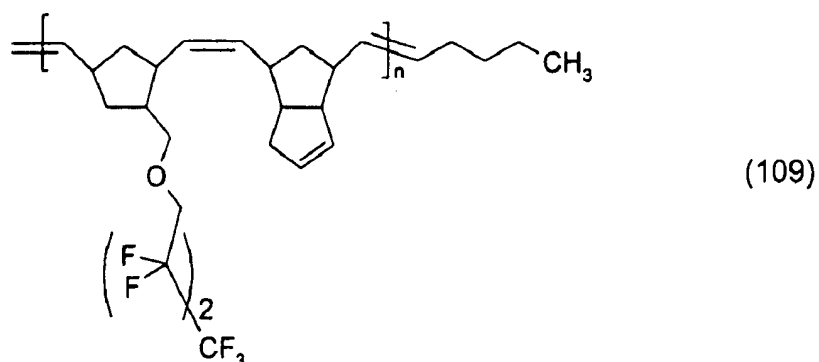
用 2 小时向 16.20 克 (0.08 mol) 七氟丁醇在 50 ml 二丁醚中的溶液中加入 2.55 克 (0.08 摩尔) NaH。将悬浮液在 50℃ 下保持在封闭容器中 1 小时, 然后加入 8.4 ml (0.09 mol) 烯丙基溴。混合物在 50℃ 下保持 60 小时。然后加入 8 克 4-(正丁基氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶, 在 80℃ 下搅拌反应混合物 6 小时。用水洗该粗混合物, 然后在室压下蒸馏, 产生黄色油状的式 A5 化合物(沸点为 137-140℃)。¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.90 (m, 1H, CH=), 5.27 (m, 2H, CH₂=), 4.00 (m, 2H, OCH₂), 3.90 (m, 2H, OCH₂)。

b) 式 A6 化合物的制备。



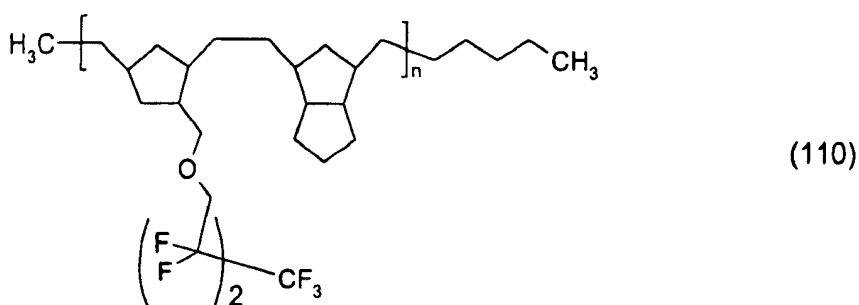
向封闭容器中加入 2.80 克 (0.02 mol) 二聚环戊二烯和 21.00 克 (0.04 mol) 式 A5 化合物(按照实施例 5a 制备)。混合物保持在 165-170℃ 下 72 小时。在室压下蒸馏反应混合物, 产生无色油状的式 A6 化合物(沸点为 170-175℃)。¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃), 内和外异构体的混合物: δ = 6.09 (m, 1H, CH=), 5.87 (m, 1H, CH=), 3.73 (m, 2H, OCH₂CF₂), 3.31 (m, 1H, OCHH), 3.18 (m, 1H, OCHH), 2.87 (m, 1H, CH), 2.75 (m, 1H, CH), 2.37 (m, 1H, CH), 1.75 (m, 1H, CHH), 1.52-1.12 (m, 2H, CH₂), 0.45 (m, 1H, CHH)。

c) 式 109 化合物的制备。



向 0.5ml (4.20mmol) 1-己烯在 10ml 甲苯中的溶液中加入 0.30 克 (0.56mmol) 催化剂二(三环戊基膦)二氯(3-甲基-2-亚丁烯基)钌 (APT Cat ASMC 716)。将 12.00 克 (0.02 mol) 式 A6 化合物 (按照实施例 5b 制备) 和 2.80 克 (0.02 mol) 二聚环戊二烯在 15 ml 甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 50℃ 下 6 小时, 然后过滤。蒸发了溶剂后, 获得褐色树脂状的式 109 化合物。

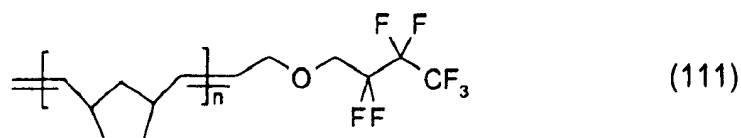
d) 式 110 化合物的制备。



类似于实施例 1c, 从式 109 化合物 (按照实施例 5c 制备) 获得白色蜡状黄色树脂状的式 110 化合物。M_n: 2594; M_w: 4168; PDI: 1.61。

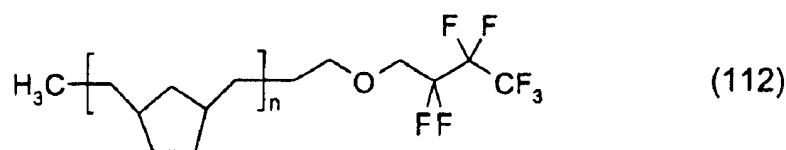
实施例 6: 式 111 和 112 化合物的制备

a) 式 111 化合物的制备。



向 7.10 克 (0.01 mol) 式 A5 化合物 (按照实施例 5a 制备) 在 20ml 甲苯中的溶液中加入 0.20 克 (0.28mmol) 催化剂二 (三环戊基磷) 二氯 (3-甲基-2-亚丁烯基) 钨 (APT Cat ASMC 716)。将 16.10 克 (0.17 mol) 降冰片烯在 40ml 甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 50℃ 下 6 小时, 然后过滤。蒸发了溶剂后, 获得深色树脂状的式 111 化合物。M_n: 2475; M_w: 3136; PDI: 1.27。

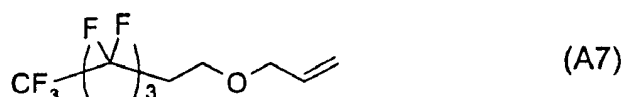
b) 式 112 化合物的制备。



类似于实施例 1c, 从式 111 化合物 (按照实施例 6a 制备) 获得白色蜡状的式 112 化合物。

实施例 7: 式 113 和 114 化合物的制备

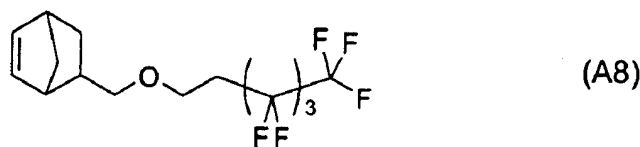
a) 式 A7 化合物的制备。



向溶于 55ml THF 的 20.20 克 (0.08 mol) 1H, 1H, 2H, 2H-九氟正己醇的溶液中加入 6.12 克 (0.16 mol) NaOH 和 0.54 克 Bu₄NBr。向该反应混合物中滴入 16.2 ml (0.20 mol) 烯丙基溴。使反应混合物回流 5 小时。冷却到室温后, 过滤反应混合物并在室压下蒸馏溶剂, 产生黄色油状的式 A7 化合物。¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃):

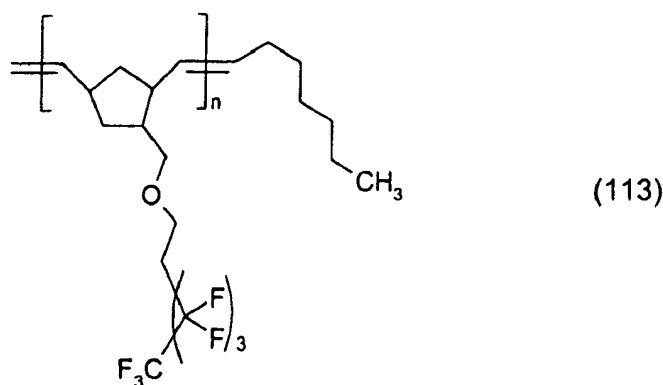
$\delta = 5.90(\text{m}, 1\text{H}, \text{CH}=\text{}), 5.27(\text{dd}, 2\text{H}, \text{CH}_2=\text{}), 4.00(\text{m}, 2\text{H}, \text{OCH}_2), 3.71(\text{t}, 2\text{H}, \text{OCH}_2), 2.41(\text{m}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{CF}_2)$.

b) 式 A8 化合物的制备。



向封闭容器中加入 3.93 克 (0.03 mol) 二聚环戊二烯和 15.10 克 (0.05 mol) 式 A7 化合物 (按照实施例 7a 制备)。反应混合物保持在 165-170℃ 下 20 小时。然后在 4 mmHg 下蒸馏反应混合物, 产生无色油状的式 A8 化合物 (沸点为 80-82℃)。¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃), 内和外异构体的混合物: $\delta = 6.10(\text{m}, 1\text{H}, \text{CH}=\text{}), 5.90(\text{m}, 1\text{H}, \text{CH}=\text{}), 3.68(\text{m}, 2\text{H}, \text{OCH}_2), 3.19(\text{t}, 1\text{H}, \text{CHH}), 3.07(\text{t}, 1\text{H}, \text{CHH}), 2.87(\text{m}, 1\text{H}, \text{CH}), 2.75(\text{m}, 1\text{H}, \text{CH}), 2.36(\text{m}, 3\text{H}, \text{CH} \text{ 和 } \text{CH}_2\text{CF}_2), 1.83(\text{m}, 1\text{H}, \text{CHH}), 1.45(\text{m}, 1\text{H}, \text{CHH}), 1.25(\text{m}, 1\text{H}, \text{CHH}), 0.50(\text{m}, 1\text{H}, \text{CHH})$ 。

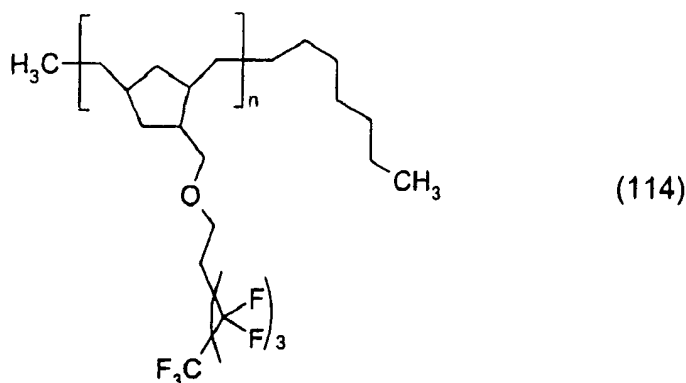
c) 式 113 化合物的制备。



向 0.2ml (1.13mmol) 1-辛烯在 5 ml 甲苯中的溶液中加入 0.14 克 (0.19 mmol) 催化剂二(三环戊基膦)二氯(3-甲基-2-亚丁烯基)钨 (APT Cat ASMC 716)。将 5.00g (0.01 mol) 式 A8 化合物 (按照实施例 7b 制备) 在 10ml 的甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 50℃ 下 6 小时, 然后过滤。蒸发了溶剂后, 获得黄色

树脂状的式 113 化合物。M_n: 3351; M_w: 6915; PDI: 2.06。

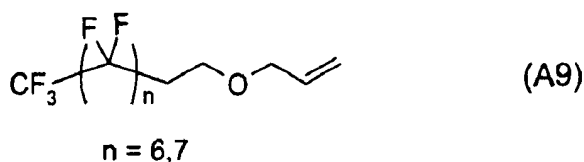
d) 式 114 化合物的制备。



类似于实施例 1c, 从式 113 化合物 (按照实施例 7c 制备) 获得黄色树脂状的式 114 化合物。

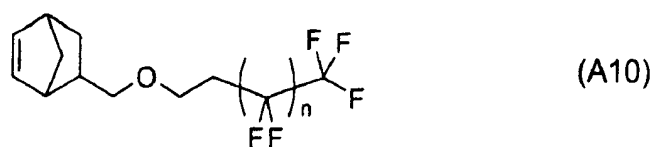
实施例 8: 式 115 和 116 化合物的制备

a) 式 A9 化合物的制备。



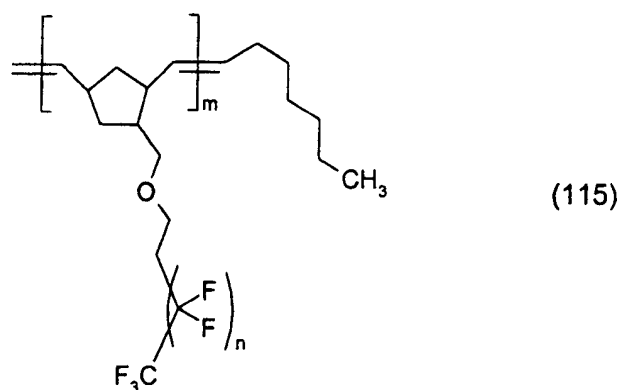
向 39.26 克 (0.09 mol) Zonyl-BA-L[®] 在 60 ml THF 中的溶液中加入 7.09 克 (0.18 mol) NaOH 和 0.63g Bu₄NBr。向该反应混合物中滴入 18.7 ml (0.22 mol) 烯丙基溴。使反应混合物回流 5 小时, 然后过滤。蒸发了溶剂后, 获得黄色油状的式 A9 化合物。¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.90 (m, 1H, CH=), 5.27 (dd, 2H, CH₂=), 4.02 (m, 2H, OCH₂), 3.73 (m, 2H, OCH₂), 2.43 (m, 2H, CH₂CF₂)。

b) 式 A10 化合物的制备。



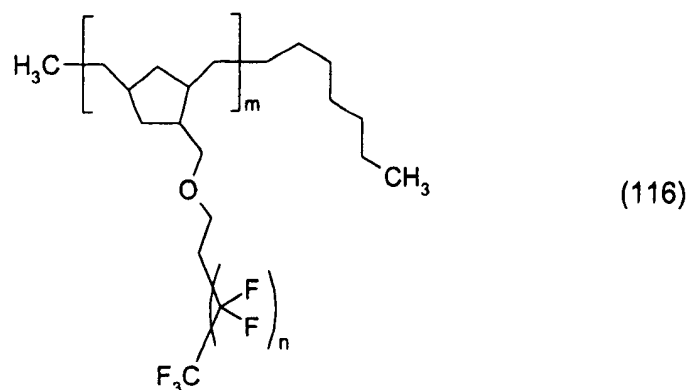
向封闭容器中加入 4.03 克 (0.03 mol) 二聚环戊二烯和 24.63 克 (0.05 mol) 式 A9 化合物 (按照实施例 8a 制备)。反应混合物保持在 165-170℃ 下 20 小时。然后在 1.5 mmHg 下蒸馏反应混合物, 产生无色油状的式 A10 化合物 (沸程为 70-126℃)。¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃), 内和外异构体的混合物: δ = 6.12 (m, 1H, CH=), 5.93 (m, 1H, CH=), 3.70 (m, 2H, OCH₂), 3.20 (m, 1H, CHH), 3.08 (t, 1H, CHH), 2.92 (m, 1H, CH), 2.81 (m, 1H, CH), 2.37 (m, 3H, CH 和 CH₂CF₂), 1.83 (m, 1H, CHH), 1.45 (m, 1H, CHH), 1.26 (m, 1H, CHH), 0.50 (m, 1H, CHH)。

c) 式 115 化合物的制备。



向 1.2 ml (7.59mmol) 1-辛烯在 33ml 甲苯中的溶液中加入 1.33 克 (1.86mmol) 催化剂二(三环戊基膦)二氯(3-甲基-2-亚丁烯基)钨 (APT Cat ASMC 716)。将 50.00 克 (0.09 mol) 式 A10 化合物 (按照实施例 8b 制备) 在 65ml 甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 50℃ 下 6 小时, 然后过滤。蒸发了溶剂后, 获得黄色树脂状的式 115 化合物。M_n: 3517; M_w: 4980; PDI: 1.42。

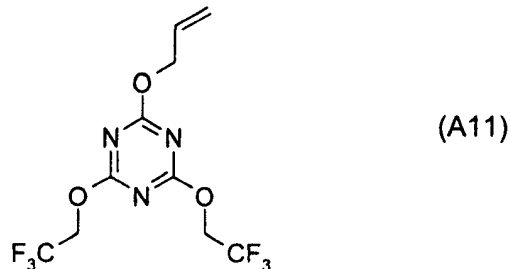
d) 式 116 化合物的制备。



类似于实施例 1c, 从式 115 化合物 (按照实施例 8c 制备) 获得黄色树脂状的式 116 化合物。M_n: 3139; M_w: 5008; PDI: 1.60。

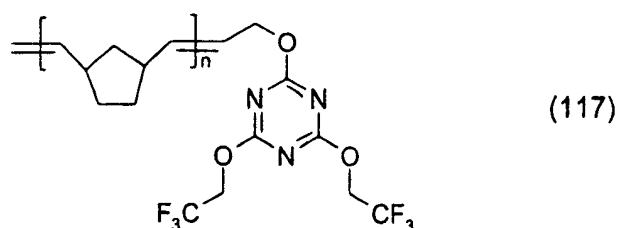
实施例 9: 式 117 和 118 化合物的制备

a) 式 A11 化合物的制备。



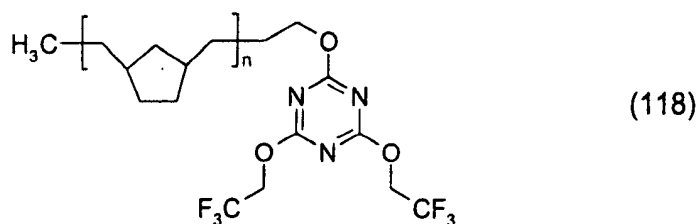
向 30.00 克 (0.15 mol) 烯丙氧基-二氯-[1,3,5]-三嗪在 200 ml 甲苯中的溶液中加入 40.00 克 (0.40 mol) 三氟乙醇和 60.50 克 (0.44 mol) K₂CO₃。反应混合物保持在 70℃ 下 5 小时, 然后用水洗。蒸发溶剂并真空蒸馏 (沸点为 90℃), 产生无色油状的式 A11 化合物。¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.00 (m, 1H, CH=), 5.34 (m, 2H, CH₂=), 4.93 (m, 2H, OCH₂ 和 2OCH₂CF₃)。

b) 式 117 化合物的制备。



向 4.00 克 (0.01 mol) 式 A11 化合物 (按照实施例 9a 制备) 在 30ml 甲苯中的溶液中加入 0.16g (0.22mmol) 催化剂二 (三环戊基膦) 二氯 (3-甲基-2-亚丁烯基) 钨 (APT Cat ASMC 716)。将 13.60 克 (0.14 mol) 降冰片烯在 30ml 甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 50℃ 下 4 小时, 然后过滤。蒸发了溶剂后, 获得褐色树脂状的式 117 化合物。M_n: 3386; M_w: 6165; PDI: 1.80。

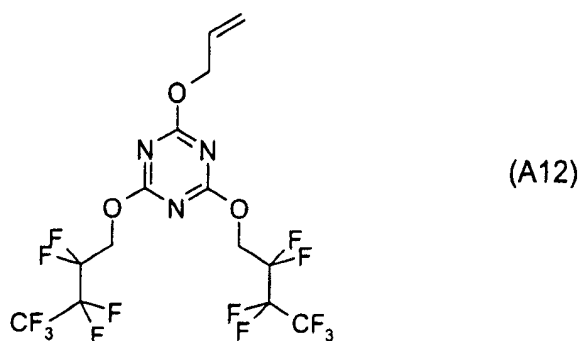
c) 式 118 化合物的制备。



类似于实施例 1c, 从式 117 化合物 (按照实施例 9b 制备) 获得黄色树脂状的式 118 化合物。

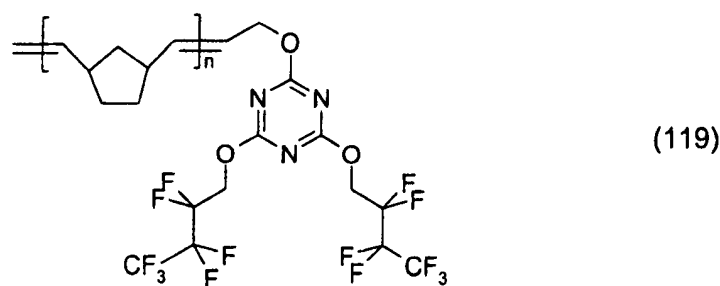
实施例 10: 式 119 和 120 化合物的制备

a) 式 A12 化合物的制备。



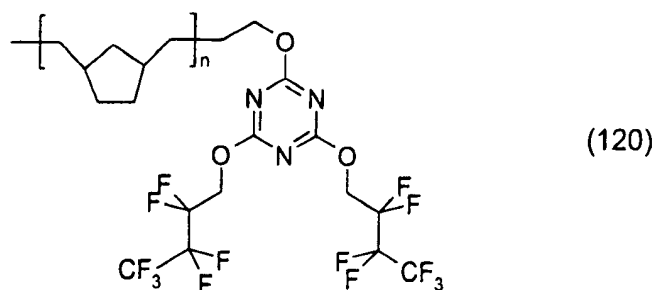
向封闭容器中加入 10.00 克 (0.05 mol) 烯丙氧基-二氯-[1,3,5]-三嗪、22.30 克 (0.11 mol) 1H,1H-七氟-1-丁醇、100 ml 甲苯和 26.00 克 (0.19 mol) K_2CO_3 。反应混合物保持在 80℃ 下 30 小时。过滤反应混合物，并用硅胶进行色谱分析，产生无色蜡状的式 A12 化合物。 1H NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.00$ (m, 1H, $CH=$), 5.34 (m, 2H, $CH_2=$), 4.93 (m, 6H, OCH_2 和 $2OCH_2CF_2$)。

b) 式 119 化合物的制备。



向 5.20 克 (0.01 mol) 式 A12 化合物 (按照实施例 10a 制备) 在 30ml 甲苯中的溶液中加入 0.13 克 (0.18mmol) 催化剂二 (三环戊基磷) 二氯 (3-甲基-2-亚丁烯基) 钨 (APT Cat ASMC 716)。将 11.00 克 (0.12 mol) 降冰片烯在 30ml 甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 50℃ 下 6 小时，然后过滤。蒸发了溶剂后，获得褐色树脂状的式 119 化合物。 M_n : 3356; M_w : 4847; PDI: 1.44。

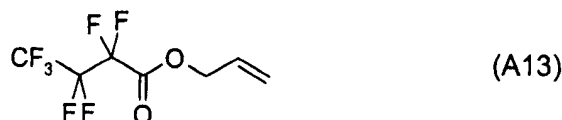
c) 式 120 化合物的制备。



类似于实施例 1c，从式 119 化合物 (按照实施例 10b 制备) 获得白色树脂状的式 120 化合物。

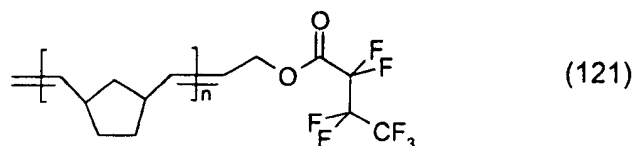
实施例 11: 式 121 和 122 化合物的制备

a) 式 A13 化合物的制备。



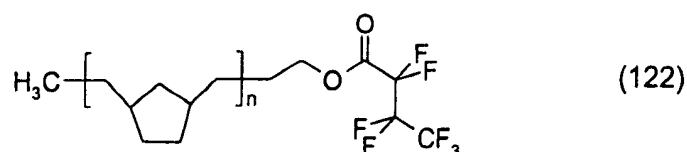
向 3.80 克 (0.06 mol) 烯丙醇在 70 ml 二丁醚中的溶液中加入 15.4 ml 三丁胺, 然后在室温下用 30 分钟逐滴加入 10.00 克 (0.04 mol) 七氟丁酰氯。将反应混合物在室温下搅拌 5 小时。用水洗该反应混合物。在室压下蒸馏有机相, 产生无色油状的式 A13 化合物。¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.20 (m, 1 H, CH=), 5.50 (m, 2H, CH₂=), 5.00 (m, 2H, OCH₂)。

b) 式 121 化合物的制备。



向 17.70 克 (0.01 mol) 式 A13 化合物 (按照实施例 11a 制备) 在 20ml 甲苯中的溶液中加入 0.18 克 (0.25mmol) 催化剂二 (三环戊基磷) 二氯 (3-甲基-2-亚丁烯基) 钨 (APT Cat ASMC 716)。将 15.00 克 (0.16 mol) 降冰片烯在 30ml 甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 50℃ 下 6 小时, 然后过滤。蒸发了溶剂后, 获得深色树脂状的式 121 化合物。M_n: 3736; M_w: 6247; PDI: 1.67。

c) 式 122 化合物的制备。

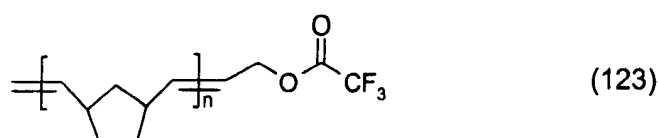


类似于实施例 1c, 从式 121 化合物 (按照实施例 11b 制备) 获得

黄色树脂状的式 122 化合物。

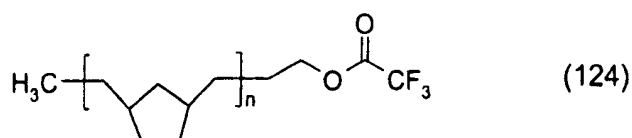
实施例 12: 式 123 和 124 化合物的制备

a) 式 123 化合物的制备。



向 1.36 克 (8.85mmol) 烯丙基三氟乙酸酯在 15ml 甲苯中的溶液中加入 0.12 克 (0.17mmol) 催化剂二(三环戊基膦)二氯(3-甲基-2-亚丁烯基)钨 (APT Cat ASMC 716)。将 10.00 克 (0.11 mol) 降冰片烯在 25ml 甲苯中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 50℃ 下 6 小时, 然后过滤。蒸发了溶剂后, 获得深色树脂状的式 123 化合物。M_n: 3014; M_w: 5535; PDI: 1.84。

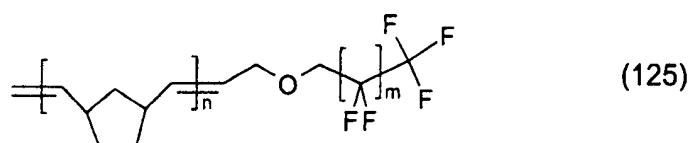
b) 式 124 化合物的制备。



类似于实施例 1c, 从式 123 化合物 (按照实施例 12a 制备) 获得黄色树脂状的式 124 化合物。

实施例 13: 式 125 和 126 化合物的制备

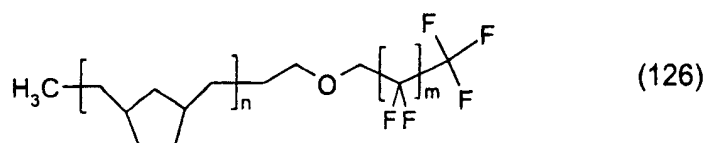
a) 式 125 化合物的制备。



向 11.20 克 (0.16 mol) 式 A9 化合物 (按照实施例 8a 制备) 在 75ml

二氯甲烷中的溶液中加入 0.11 克 (0.15mmol) 催化剂二(三环戊基膦)二氯(3-甲基-2-亚丁烯基)钨 (APT Cat ASMC 716)。将 15.00 克 (0.16 mol) 降冰片烯在 25 ml 二氯甲烷中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在大约 40℃ 下 8 小时, 然后过滤。蒸发了溶剂后, 获得深色树脂状的式 125 化合物。M_n: 2413; M_w: 2879; PDI: 1.19。

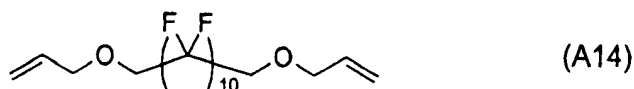
b) 式 126 化合物的制备。



类似于实施例 1c, 从式 125 化合物 (按照实施例 13a 制备) 获得白色蜡状的式 126 化合物。M_n: 2219; M_w: 2528; PDI: 1.14。

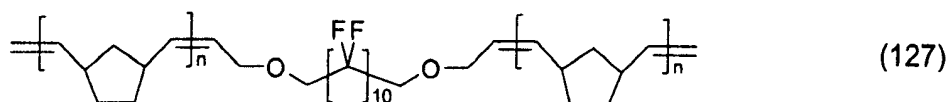
实施例 14: 式 127 化合物的制备

a) 式 A14 化合物的制备。



向 4.50 克 (8.00mmol) 1H,1H,12H,12H-全氟-1,12-十二烷二醇在 150ml MIBK 中的溶液中加入 1.28 克 (32.02mmol) 氢氧化钠和 3.4 ml (40.03mmol) 烯丙基溴。混合物保持在 60℃ 下一夜, 然后过滤。用水洗该溶液, 蒸发了溶剂后, 获得 4.32 克黄色油状的式 A14 化合物。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.85 (m, 1 H, CH=); 5.25 (t, 2H, CH₂=, J = 15 Hz); 4.10 (d, 2H, CH₂, J = 7.5 Hz); 3.90 (t, 2H, CH₂, J = 15 Hz)。

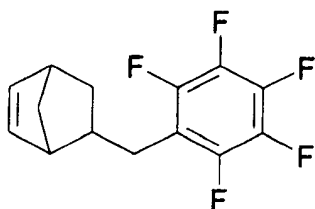
b) 式 127 化合物的制备。



向 4.20 克 (6.54mmol) 式 A14 化合物 (按照实施例 14a 制备) 在 30 ml 二氯甲烷中的溶液中加入 0.36 克 (0.51mmol) 催化剂二(三环戊基膦)二氯(3-甲基-2-亚丁烯基)钨 (APT Cat ASMC 716)。加热混合物回流。然后, 将 4.92 (52.32mmol) 降冰片烯在 25 ml 二氯甲烷中的溶液滴入反应混合物中。反应混合物保持在回流下 3 小时, 然后过滤。蒸发了溶剂后, 获得 8.29 克褐色海绵状固体的式 127 化合物。M_n: 2933; M_w: 4838; PDI: 1.65。

实施例 15: 式 A15 化合物的制备

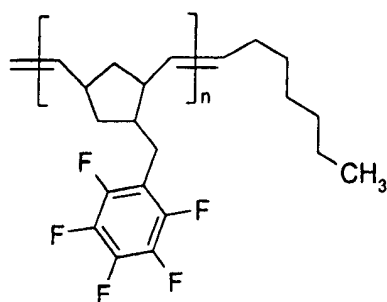
a) 式 A15 化合物的制备。



(A15)

向封闭容器中加入 11.0 克 (52.85mmol) 烯丙基五氟苯和 4.18 克 (31.71mmol) 二聚环戊二烯。混合物保持在 165-170℃ 下 48 小时。然后在 67-69℃ (0.8 mm Hg) 下真空蒸馏粗混合物, 获得 7.20 克无色油状的式 A15 化合物。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.16 (m, 1H, CH=), 5.95(m, 1H, CH=), 2.70 (m, 1H, CH), 2.54 (m, 1H, CH), 2.36 (m, 2H, CH₂Ar), 1.77 (m, 1H, CHH), 1.34 (m, 1H, CHH), 1.13 (m, 1H, CHH), 0.55 (m, 1H, CHH)。

b) 式 128 化合物的制备。



(128)

向 5.31 克 (19.36mmol) 式 A15 化合物 (按照实施例 15a 制备) 在 20 ml 甲苯中的溶液中加入 0.25 ml (1.61mmol) 1-辛烯和 0.13 克 (0.18mmol) 催化剂二 (三环戊基膦) 二氯 (3-甲基-2-亚丁烯基) 钌 (APT Cat ASMC 716)。混合物加热到 85℃, 并在这个温度保持 18 小时。过滤和蒸发了溶剂后, 获得 4.93 克黄色固体状的式 128 化合物 (p. f.: 72-79℃)。M_n: 4052; M_w: 8367; PDI: 2.06。

实施例 16: 在聚丙烯中的斥水性和斥油性

为了确定式 I 化合物的排斥性, 根据以下工序试验式 I 化合物。样品制备是聚丙烯非织造织物和添加剂的结合以及热处理 (例如在 130℃ 下进行 10 分钟), 这使得添加剂移动到表面上, 以及使得化学基团发生适当的表面再布置。需要该附加热循环来融化式 I 化合物, 以便使其在基材表面上均质地重新分配。将织物重量为 40g/m² 的聚丙烯非织造织物工业样品浸入测试化合物的 1% 异丙醇溶液中, 同时施加超声波能一分钟。然后, 在室温下干燥样品一夜, 再在烘箱中在 90℃ 下干燥两小时。然后将样品的一部分在 130℃ 退火 10 分钟。

在类似于 INDA 试验方法 80.8 (99) 的斥水性试验中评价处理过的非织造织物样品。用一系列水/异丙醇混合物检验非织造织物的润湿特性。润湿特性的观察结果以 0 (水湿润, 没有排斥性) 到 10 (最佳斥水性) 来分等。结果概括在表 1 中。

表 1:

实施例	化合物	干燥后的斥水性	退火后的斥水性
14a ^{a)}	-	2	2
14b ^{b)}	104	4	6
14c ^{b)}	106	2	3
14d ^{b)}	110	3	3
14e ^{b)}	113	7	6
14f ^{b)}	114	4	5
14g ^{b)}	116	7	9
14h ^{b)}	120	5	4

a) 对比实施例。

b) 根据本发明的实施例。

在类似于 AATCC 试验方法 118-1997/ISO 14419 的斥油性试验中评价处理过的非织造织物样品。该试验遵循与针对斥水性试验方法已经描述的共同原理，但是使用一系列烃作为试验溶剂。润湿特性的观察结果以 0（没有排斥性）到 8（最佳排斥性）来分等。结果概括在表 2 中。

表 2:

实施例	化合物	干燥后的斥油性	退火后的斥油性
14i ^{a)}	-	0	0
14k ^{b)}	104	0	1
14l ^{b)}	113	4	5
14m ^{b)}	116	2	2
14n ^{b)}	120	2	1

a) 对比实施例。

b) 根据本发明的实施例。