

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03823490.4

[51] Int. Cl.

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08K 5/34 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C07D 263/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1320049C

[51] Int. Cl. (续)

C07D 413/10 (2006.01)

C08K 5/353 (2006.01)

C08K 5/3462 (2006.01)

G03C 7/392 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

G03C 1/815 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

[22] 申请日 2003.9.23 [21] 申请号 03823490.4

[30] 优先权

[32] 2002.10.2 [33] EP [31] 02405852.1

[86] 国际申请 PCT/EP2003/010567 2003.9.23

[87] 国际公布 WO2004/031294 英 2004.4.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.31

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·布雷格 D·G·勒帕
F·温德博恩

[56] 参考文献

US6297300B1 2001.10.2

CN1210120A 1999.3.10

审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 赵苏林

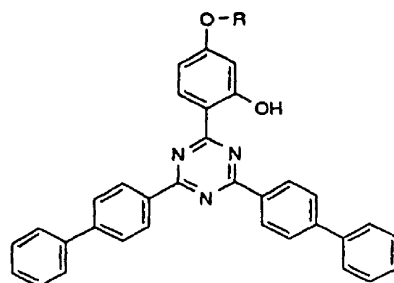
权利要求书 10 页 说明书 108 页

[54] 发明名称

协同紫外线吸收剂组合

[57] 摘要

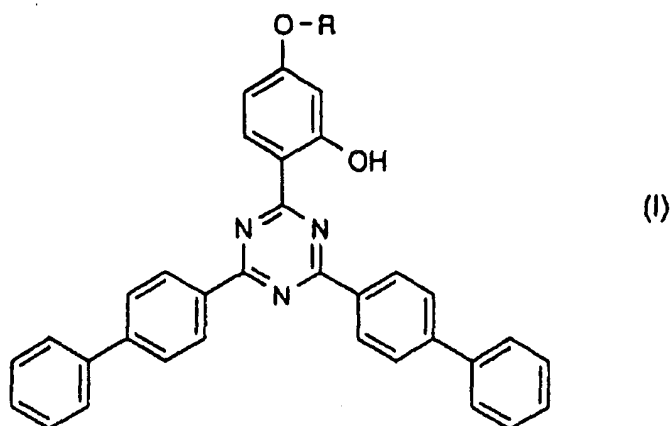
一种稳定剂组合物, 包含(A)一种式(I)化合物, 式中 R 是 $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -)_n - \text{R}_2$; $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}_2$; 或 $-\text{CH}(\text{R}_3) - \text{CO} - \text{O} - \text{R}_4$; n 是 0 或 1; R_2 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{13}$ 烷基或 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ 链烯基或 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ 芳基或 $\text{CO} - \text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 烷基; R_3 是 H 或 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 烷基; R_4 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基或 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ 链烯基或 $\text{C}_5 - \text{C}_6$ 环烷基; 和(B)一种或多种选自如权利要求 1 中所定义的下列的化合物: 式(IIa)的苯并三唑、式(IIb)的 2-羟基二苯甲酮、式(IIc)的 N, N'-二苯基乙二酰胺、式(IId)的 2-羟基苯基三嗪、式(IIe)的肉桂酸酯、和式(IIf)的苯甲酸酯, 对于稳定有机材料以抵御光、热或氧化诱发的降解是特别有效的。



(I)

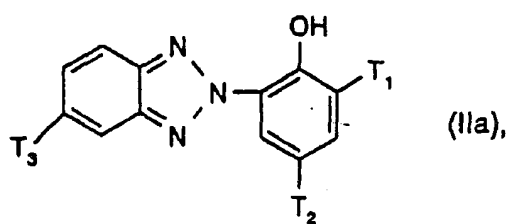
1. 一种组合物, 包含

(A) 一种式 I 化合物

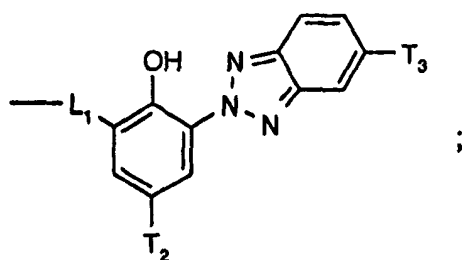


式中 R 是 $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{-R}_2$; $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-R}_2$; 或 $-\text{CH(R}_3\text{)-CO-O-R}_4$; n 是 0 或 1; R_2 是 $\text{C}_1\text{-C}_{13}$ 烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基或 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基或 $\text{CO-C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基; R_3 是 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基; R_4 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基或 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 环烷基; 和

(B) 一种选自下列的化合物: 式 (IIa) 的苯并三唑, 式 (IIb) 的 2-羟基二苯甲酮, 式 (IIc) 的 N, N'-二苯基乙二酰胺, 式 (IId) 的 2-羟基苯基三嗪, 式 (IIe) 的肉桂酸酯, 和式 (IIf) 的苯甲酸酯



式中 T_1 是氢, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, 或有苯基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, 或 T_1 是下式的基团;

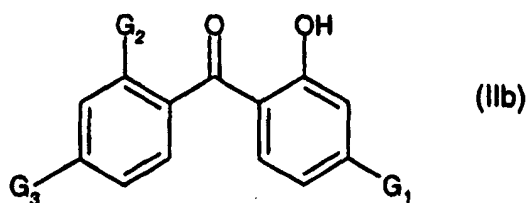
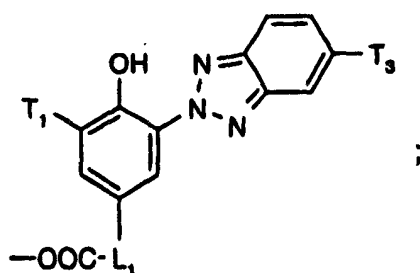


L_1 是一种二价基团；

T_2 是氢， $C_1 - C_{18}$ 烷基，或者有 $COOT_5$ 、 $C_1 - C_{18}$ 烷氧基、羟基、苯基、或 $C_2 - C_{18}$ 酰氧基取代的 $C_1 - C_{18}$ 烷基；

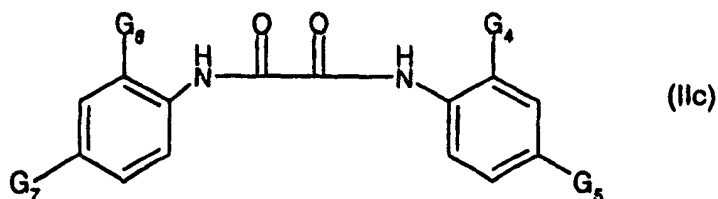
T_3 是氢，卤素， $C_1 - C_{18}$ 烷基， $C_1 - C_{18}$ 烷氧基， $C_2 - C_{18}$ 酰氧基，苯基，或 1~12 个碳原子的全氟烷基；

T_5 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基，或者有一个或多个 O 插入和/或有 OH 取代或以下基团取代的 $C_4 - C_{50}$ 烷基，



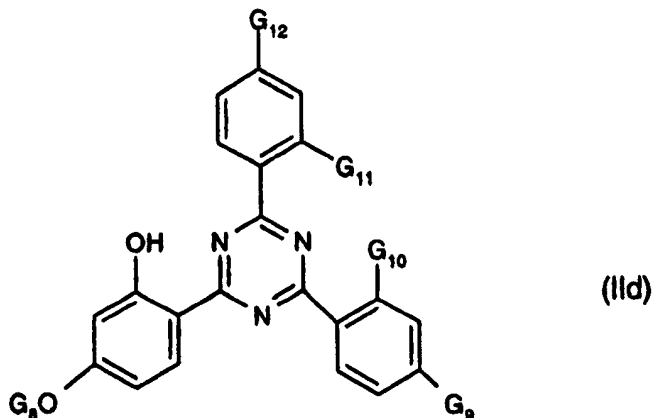
式中

G_1 、 G_2 和 G_3 独立地是氢、羟基或 $C_1 - C_{18}$ 烷氧基；



式中

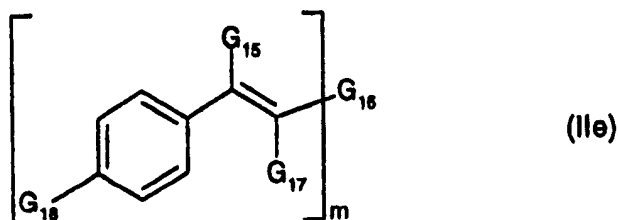
G_4 、 G_5 、 G_6 和 G_7 独立地是氢、 $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_1 - C_{12}$ 烷氧基；



式中

G_8 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基，或者插入了 COO 或 OCO 或 O、或者插入了 O 并有 OH 取代的 $C_1 - C_{18}$ 烷基；

G_9 、 G_{10} 、 G_{11} 和 G_{12} 独立地是氢、甲基、羟基或 OG_8 ；



式中

m 是 1~4 的整数；

G_{15} 是氢或苯基；

当 n 是 1 时， G_{16} 是 $COO - G_{19}$ ；

当 n 是 2 时， G_{16} 是 $C_2 - C_{12}$ 链烷二氧羰基；

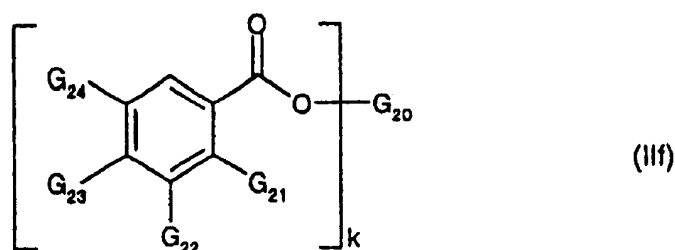
当 n 是 3 时， G_{16} 是 $C_3 - C_{12}$ 链烷三氧羰基；

当 n 是 4 时， G_{16} 是 $C_4 - C_{12}$ 链烷四氧羰基；

G_{17} 是氢、CN，或是 $COO - G_{19}$ ；

G_{18} 是氢或甲氧基；

G_{19} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基;

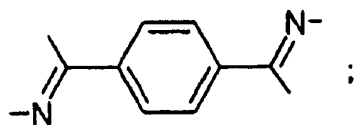


式中

k 是 1 或 2;

当 k 是 1 时, G_{20} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基、苯基、或有 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代的苯基, 且 G_{21} 是氢;

当 k 是 2 时, G_{20} 和 G_{21} 合在一起是四价基团



G_{22} 和 G_{24} 独立地是氢或 $C_1 - C_8$ 烷基;

G_{23} 是氢或羟基,

先决条件是, 当成分 (B) 含有式 (IIId) 的 2-羟基苯基三唑、式中 G_9 、 G_{10} 、 G_{11} 或 G_{12} 是甲基时, 式 (I) 中的 R 是 $(CH_2-CH_2-O-)_n-R_2$ 。

2. 按照权利要求 1 的组合物, 其中成分 (B) 选自化合物 (i) ~ (xlv):

- i. 2-(3', 5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氟苯并三唑,
- ii. 2-(3', 5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑,
- iii. 2-(3', 5'-二(α , α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑,
- iv. 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰基乙基)苯基)苯并三唑,
- v. 2, 2'-亚甲基二[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚],
- vi. 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧羰基乙基)-2'-羟基苯基]

- 2H - 苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物,

vii. 2 - [2' - 羟基 - 3' - (α , α - 二甲基苄基) - 5' - (1, 1, 1, 3 - 四甲基丁基) 苯基] 苯并三唑,

viii. 5 - 三氟甲基 - 2 - (2 - 羟基 - 3 - α - 枯基 - 5 - 叔辛基苯基) - 2H - 苯并三唑,

ix. 2 - (2' - 羟基 - 5' - (2 - 羟基乙基) 苯基) 苯并三唑,

x. 2 - (2' - 羟基 - 5' - (2 - 甲基丙烯酰氧基乙基) 苯基) 苯并三唑,

xi. 2, 4 - 二(2, 4 - 二甲基苯基) - 6 - (2 - 羟基 - 4 - 烷氧基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 其中烷基是 C_8 - 烷基基团的混合物,

xii. 2, 4 - 二(2, 4 - 二甲基苯基) - 6 - (2 - 羟基 - 4 - 辛氧基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪,

xiii. 2, 4 - 二苯基 - 6 - (2 - 羟基 - 4 - [α - 乙基己酰氧基乙基] 苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪,

xiv. 2, 4 - 二(2 - 羟基 - 4 - 丁氧基苯基) - 6 - (2, 4 - 二丁氧基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪,

xv. 2, 4, 6 - 三(2 - 羟基 - 4 - [1 - 乙氧羰基乙氧基] 苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪,

xvi. 三(2, 4 - 二羟基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪与从 C_7 - C_9 醇的异构体混合物制造的 α - 氯丙酸酯混合物的反应产物,

xvii. 2 - [4 - (十二烷氧基/十三烷氧基 - 2 - 羟基丙氧基) - 2 - 羟基苯基] - 4, 6 - 二(2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪,

xviii. 2 - {2 - 羟基 - 4 - [3 - (2 - 乙基己 - 1 - 氧基) - 2 - 羟基丙氧基] 苯基} - 4, 6 - 二(2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪,

xix. 2 - (2 - 羟基 - 4 - 己氧基苯基) - 4, 6 - 二苯基 - 1, 3, 5 - 三嗪,

xx. 2 - (3' - 叔丁基 - 5' - 甲基 - 2' - 羟基苯基) - 5 - 氯苯并三唑,

xxi. 2 - (3' - 仲丁基 - 5' - 叔丁基 - 2' - 羟基苯基) 苯并三唑,

xxii. 2 - (3', 5' - 二叔丁基 - 2' - 羟基苯基) 苯并三唑,

xxiii. 2 - (5' - 叔辛基 - 2' - 羟基苯基) 苯并三唑,

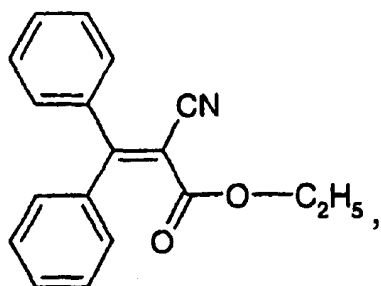
xxiv. 2 - (3' - 十二烷基 - 5' - 甲基 - 2' - 羟基苯基) 苯并三唑,

xxv. 2 - (3' - 叔丁基 - 5' - (2 - 辛氧羰基乙基) - 2' - 羟基苯基) - 5 - 氯苯并三唑,

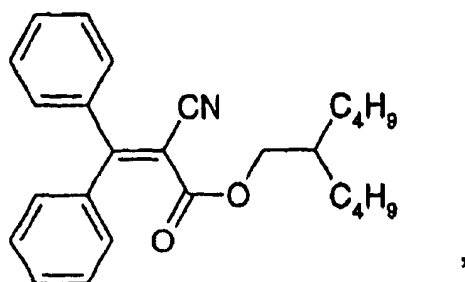
xxvi. 2 - (5' - 甲基 - 2' - 羟基苯基) 苯并三唑,

xxvii. 2 - (5' - 叔丁基 - 2' - 羟基苯基) 苯并三唑,

xxx. 下式的化合物



xxxi. 下式的化合物



xxxii. 对甲氧基肉桂酸 2 - 乙基己酯,

xxxiii. 2, 4 - 二羟基二苯甲酮,

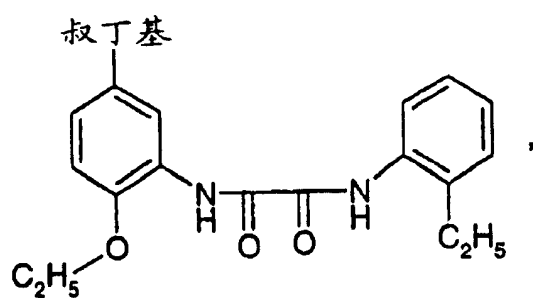
xxxiv. 2 - 羟基 - 4 - 甲氧基二苯甲酮,

xxxv. 2 - 羟基 - 4 - 十二烷氧基二苯甲酮,

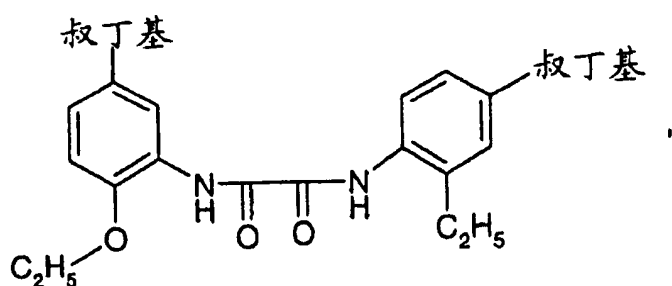
xxxvi. 2 - 羟基 - 4 - 辛氧基二苯甲酮,

xxxvii. 2, 2' - 二羟基 - 4 - 甲氧基二苯甲酮,

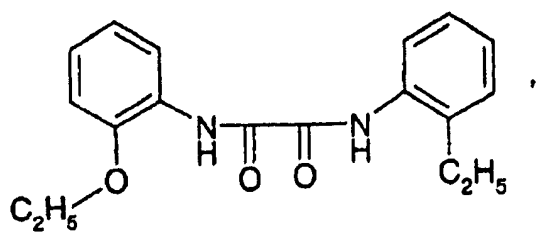
xxxviii. 下式的化合物



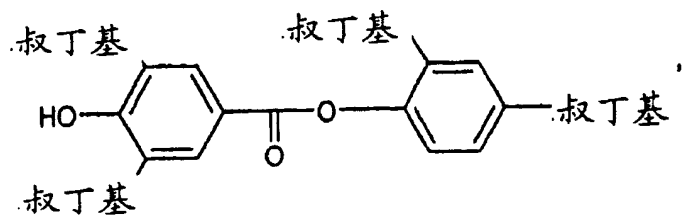
xxxix. 下式的化合物



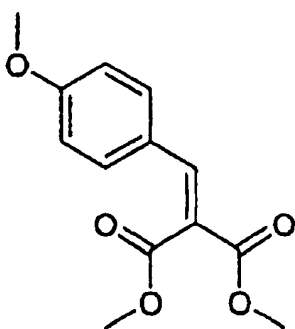
xl. 下式的化合物



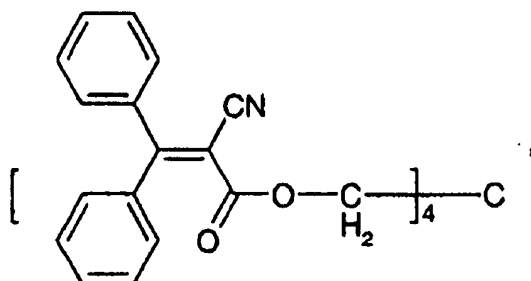
xli. 下式的化合物



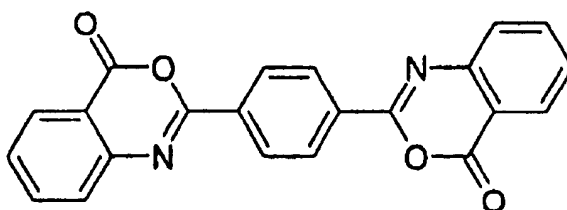
xlii. 下式的化合物



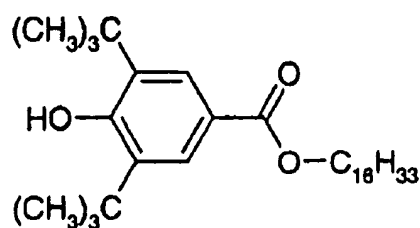
xliii. 下式的化合物



xliv. 下式的化合物



xliv. 下式的化合物



先决条件是，当成分 (B) 含有化合物 xi、xii、xvii 或 xviii 时，式 (I) 中的 R 是 $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -)_n - \text{R}_2$ 。

3. 按照权利要求 1 的组合物，其中成分 (A) 选自式 (I) 化合物，

式中 R 含有一个无插入、支化或无支化 $C_7 \sim C_{13}$ 烷基链, 且其中成分 (B) 选自式 (IIa) 的苯并三唑和式 (IIb) 的 2-羟基二苯甲酮。

4. 按照权利要求 2 的组合物, 其中成分 (A) 选自化合物

(A1) 2-{2-羟基-4-[1-辛氧羰基乙氧基]苯基}-4,6-二(4-苯基苯基)-1,3,5-三嗪和/或

(A2) 2-(2-羟基-4-(2-乙基己基)氧)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪。

5. 按照权利要求 4 的组合物, 其中成分 (A) 是化合物 (A1) 且成分 (B) 选自化合物 i~iv、vi~xi、xiii~xviii、xx、xxiii~xxxix。

6. 按照权利要求 4 的组合物, 其中成分 (A) 是化合物 (A2) 且成分 (B) 选自化合物 i~viii、xii、xiii、xix~xxiii、xxv~xxvii、xxx~xxxvi、xl~xlv。

7. 按照权利要求 1 的组合物, 包含一种选自下列的进一步添加剂: 增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变学添加剂、催化剂、流动控制剂、荧光增白剂、进一步光稳定剂、抗氧化剂、透明剂、防火处理剂、抗静电剂、苯并噁嗪酮紫外线吸收剂、发泡剂和硫代协同剂。

8. 按照权利要求 7 的组合物, 包含一种选自空间受阻胺稳定剂的进一步添加剂。

9. 按照权利要求 1 的组合物, 以 1 份 (A): 20 份 (B) ~ 10 份 (A): 1 份 (B) 范围内的重量比包含成分 (A) 和 (B)。

10. 一种组合物, 包含

(a) 一种有机材料, 和

(b) 一种按照权利要求 1 包含化合物 (A) 和化合物 (B) 的组合物, 作为抵御光、氧和/或热的影响的稳定剂或防护剂, 或者作为紫外线过滤剂。

11. 按照权利要求 10 的组合物, 其中, 该有机材料是一种热塑性聚合物、一种涂料组合物的可交联粘结剂、交联涂料、一种染料或印刷墨或彩色感光材料。

12. 按照权利要求 10 的组合物, 其中, 成分 (a) 的有机材料选自热塑性聚合物, 且成分 (b) 是化合物 (A2) 与选自化合物 i~x、xii、xiii、xix~xxiii、xxv~xxvii、xxx~xxxvi, 和 xl~xlv 的化合物 (B) 的组合。

13. 按照权利要求 10 的组合物, 其中, 成分 (a) 的有机材料选自一种涂料组合物的可交联粘结剂、一种交联涂料、一种染料或印刷墨、或一种彩色感光材料, 且成分 (b) 是化合物 (A1) 与选自化合物 i - iv、vi - xi、xiii - xviii、xx、xxiii - xxvii、xxx - xxxix 的化合物 (B) 的组合。

14. 按照权利要求 10 的组合物, 其中, 成分 (b) 和任选的进一步稳定剂是以相对于成分 (a) 而言 0.01 ~ 10 wt% 的量存在的。

15. 按照权利要求 10 的组合物, 是一种成形体、滚塑物品、注塑物品、吹胀成形物品、薄膜、带材、单丝、纤维、非织造织物、型材、粘合剂或腻子、表面涂料。

16. 一种使有机材料抵御光、氧和/或热的损害的稳定方法, 包含向所述材料中添加或施用一种按照权利要求 1 的组合物。

17. 按照权利要求 1 的组合物用于稳定一种有机材料以抵御光、氧和/或热的损害的用途。

协同紫外线吸收剂组合

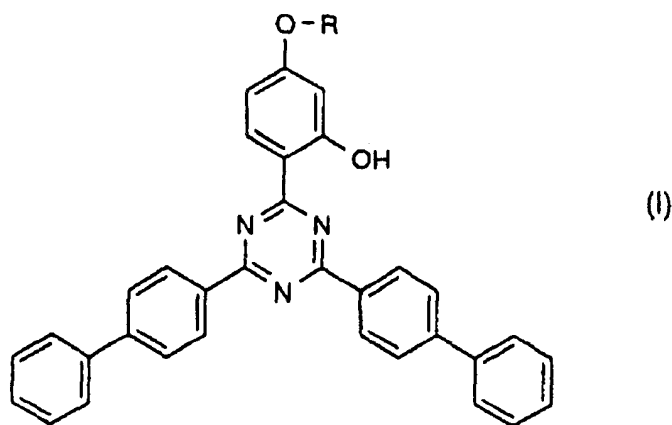
本发明涉及一种包含 2, 4-二(4-苯基苯基)-6-(2-羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪类的特定化合物和所选择的其它紫外线吸收剂的新型稳定剂混合物, 涉及借助于这种混合物稳定的、能抵御光、热和氧的损害的有机材料, 和涉及该混合物作为有机材料的稳定剂的对应用途。

美国专利 No. 5106891、No. 5668200 和 No. 6060543 中描述了一些用于稳定有机聚合物以抵御与热和氧组合的有害辐射的紫外线吸收剂的混合物。

现已发现, 紫外线吸收剂(UVA)的某些组合对于稳定有机材料以抵御紫外线、热和/或氧化诱发的降解是特别有效的。本稳定剂组合可以掺入该材料中以期保护它, 或者用来作为防止紫外辐射到达该材料的紫外线过滤层或用于该紫外线滤光层内。

因此, 本发明的课题是一种组合物, 包含

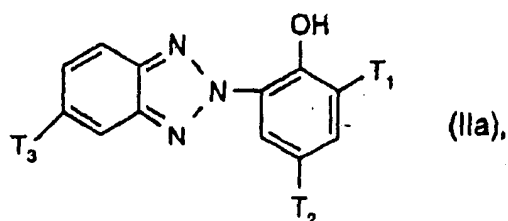
(A) 一种式 I 化合物



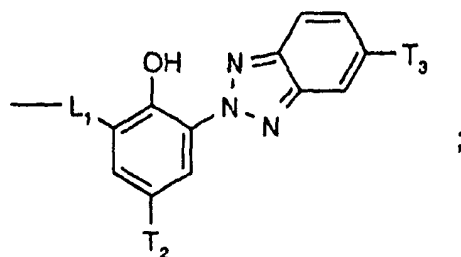
式中 R 是 $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{-R}_2$; $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-R}_2$; 或 $-\text{CH(R}_3\text{)-CO-O-R}_4$; n 是 0 或 1; R_2 是 $\text{C}_1\text{-C}_{13}$ 烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基或 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基或 $\text{CO-C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基; R_3 是 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基; R_4 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基或 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 环烷基; 和

(B) 一种选自下列的化合物: 式 (IIa) 的苯并三唑, 式 (IIb)

的 2-羟基二苯甲酮, 式 (IIc) 的 N, N'-二苯基乙二酰胺, 式 (IId) 的 2-羟基苯基三嗪, 式 (IIe) 的肉桂酸酯, 和式 (IIf) 的苯甲酸酯



式中 T_1 是氢, $C_1 - C_{18}$ 烷基, 或有苯基取代的 $C_1 - C_{18}$ 烷基,
或 T_1 是下式的基团;

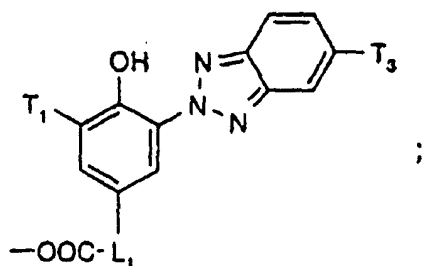


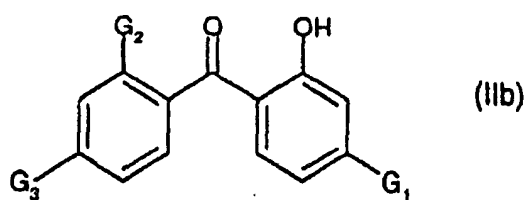
L_1 是一种二价基团例如 $-(CH_2)_n-$, 式中 n 是 1-8;

T_2 是氢, $C_1 - C_{18}$ 烷基, 或者有 $COOT_5$ 、 $C_1 - C_{18}$ 烷氧基、羟基、苯基、或 $C_2 - C_{18}$ 酰氧基取代的 $C_1 - C_{18}$ 烷基;

T_3 是氢, 卤素, $C_1 - C_{18}$ 烷基, $C_1 - C_{18}$ 烷氧基, $C_2 - C_{18}$ 酰氧基, 1-12 个碳原子的全氟烷基例如 $-CF_3$, 或 T_3 是苯基;

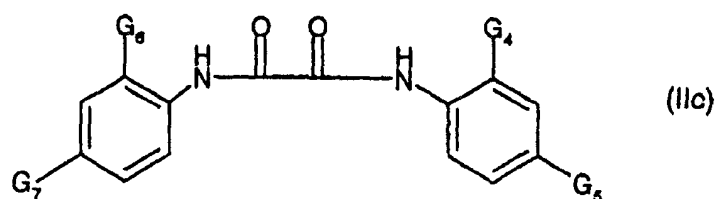
T_5 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基, 或者有一个或多个 O 插入和/或有 OH 取代或以下基团取代的 $C_4 - C_{50}$ 烷基,





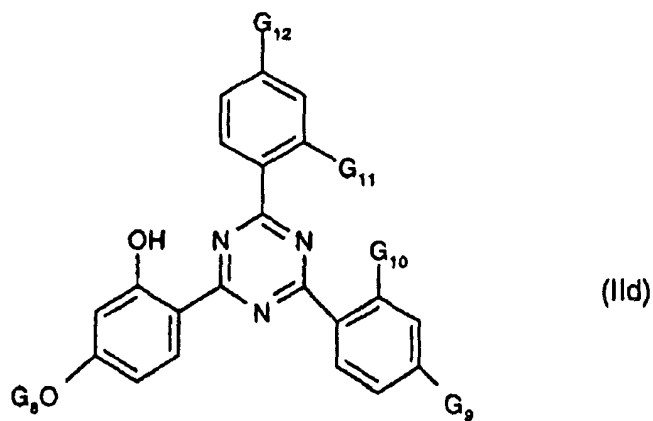
式中

G_1 、 G_2 和 G_3 独立地是氢、羟基或 $C_1 - C_{18}$ 烷氧基；



式中

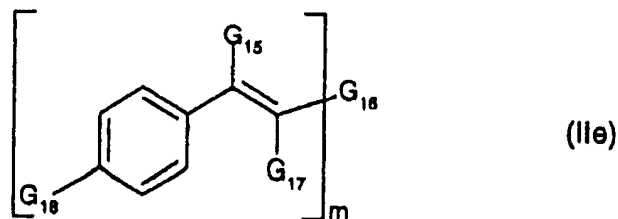
G_4 、 G_5 、 G_6 和 G_7 独立地是氢、 $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_1 - C_{12}$ 烷氧基；



式中

G_8 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基，或者插入了COO或OCO或O、或者插入了O并有OH取代的 $C_4 - C_{18}$ 烷基；

G_9 、 G_{10} 、 G_{11} 和 G_{12} 独立地是氢、甲基、羟基或 OG_8 ；



式中

m 是 1~4 的整数;

G_{15} 是氢或苯基;

当 n 是 1 时, G_{16} 是 $\text{COO} - G_{19}$;

当 n 是 2 时, G_{16} 是 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ 链烷二氧羰基;

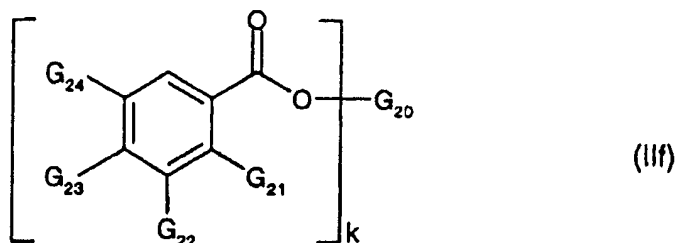
当 n 是 3 时, G_{16} 是 $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 链烷三氧羰基;

当 n 是 4 时, G_{16} 是 $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$ 链烷四氧羰基;

G_{17} 是氢、CN, 或是 $\text{COO} - G_{19}$;

G_{18} 是氢或甲氧基;

G_{19} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 烷基;

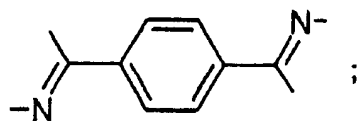


式中

k 是 1 或 2;

当 k 是 1 时, G_{20} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 烷基、苯基、或有 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基取代的苯基, 且 G_{21} 是氢;

当 k 是 2 时, G_{20} 和 G_{21} 合在一起是四价基团



G_{22} 和 G_{24} 独立地是氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基;

G_{23} 是氢或羟基,

先决条件是, 当成分 (B) 含有式 (II d) 的 2-羟基苯基三嗪、式中 G_9 、 G_{10} 、 G_{11} 或 G_{12} 是甲基时, 式 (I) 中的 R 是 $(CH_2-CH_2-O)_n-R_2$ 。

较好, 成分 (B) 包含一种或多种选自 (i) ~ (xlv) 的化合物:

- i. 2-(3', 5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑,
- ii. 2-(3', 5'-二叔戊基-2'-羟基苯基) 苯并三唑,
- iii. 2-(3', 5'-二(α , α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基) 苯并三唑,
- iv. 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰基乙基) 苯基) 苯并三唑,
- v. 2, 2'-亚甲基二[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚],
- vi. 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物,
- vii. 2-[2'-羟基-3'-(α , α -二甲基苄基)-5'-(1, 1, 1, 3-四甲基丁基) 苯基] 苯并三唑,
- viii. 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑,
- ix. 2-(2'-羟基-5'-(2-羟基乙基) 苯基) 苯并三唑,
- x. 2-(2'-羟基-5'-(2-甲基丙烯酰氧基乙基) 苯基) 苯并三唑,
- xi. 2, 4-二(2, 4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-烷氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 其中烷基是 C_8 -烷基基团的混合物 (CAS No. 137759-38-7、No. 85099-51-0、No. 85099-50-9);
- xii. 2, 4-二(2, 4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪 (CAS No. 2725-22-6),
- xiii. 2, 4-二苯基-6-(2-羟基-4-[α -乙基乙酰氧基乙基] 苯基)-1, 3, 5-三嗪,
- xiv. 2, 4-二(2-羟基-4-丁氧基苯基)-6-(2, 4-二丁氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪,
- xv. 2, 4, 6-三(2-羟基-4-[1-乙氧羰基乙氧基] 苯基)-1, 3, 5-三嗪,

xvi. 三(2,4-二羟基苯基)-1,3,5-三嗪与(从C₇-C₉醇的异构体混合物制造的) α -氯丙酸酯混合物的反应产物,

xvii. 2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,

xviii. 2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,

xix. 2-(2-羟基-4-己氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,

xx. 2-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑,

xxi. 2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑,

xxii. 2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑,

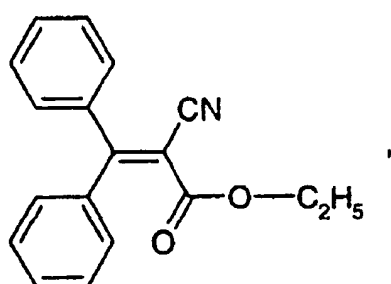
xxiii. 2-(5'-叔辛基-2'-羟基苯基)苯并三唑,

xxiv. 2-(3'-十二烷基-5'-甲基-2'-羟基苯基)苯并三唑,

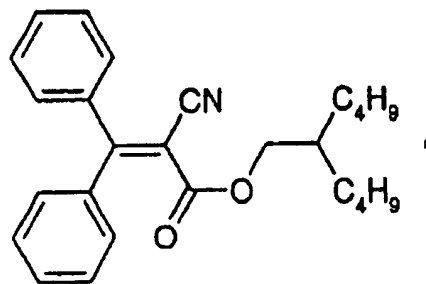
xxv. 2-(3'-叔丁基-5'-(2-辛氧羰基乙基)-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑,

xxvi. 2-(5'-甲基-2'-羟基苯基)苯并三唑,

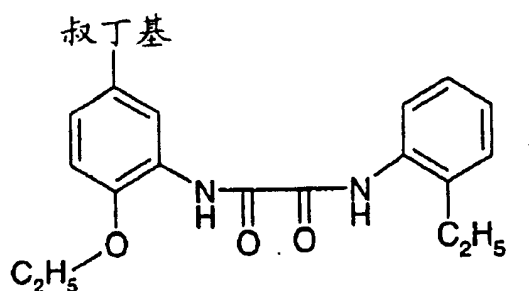
xxvii. 2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑, 即下式的化合物



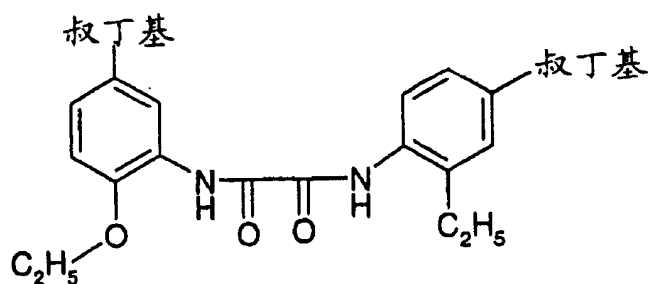
xxxii. 下式的化合物



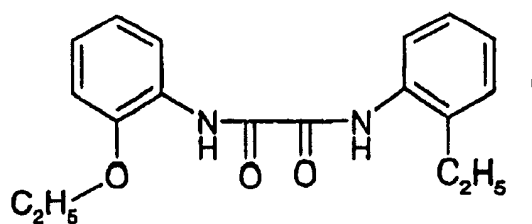
- xxxii. 对甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯 (CAS No. 5466-77-3),
 xxxiii. 2,4-二羟基二苯甲酮,
 xxxiv. 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮,
 xxxv. 2-羟基-4-十二烷氧基二苯甲酮,
 xxxvi. 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮,
 xxxvii. 2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮,
 xxxviii. 下式的化合物



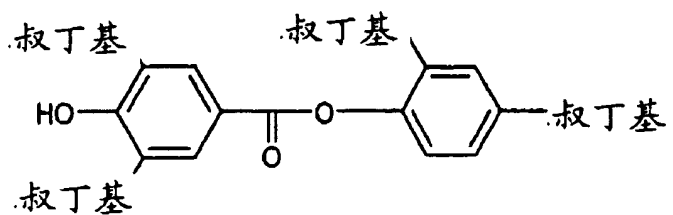
- xxxix. 下式的化合物



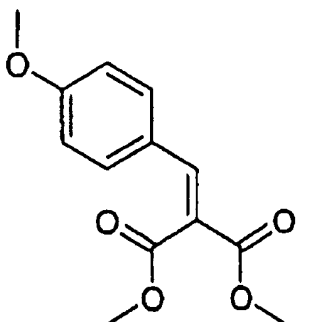
- xl. 下式的化合物



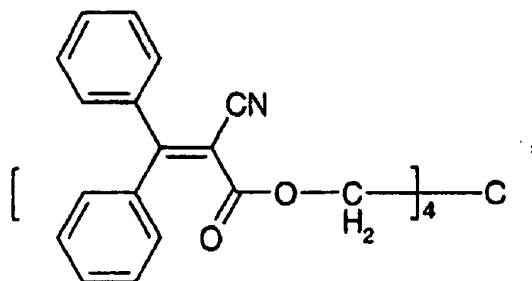
xli. 下式的化合物



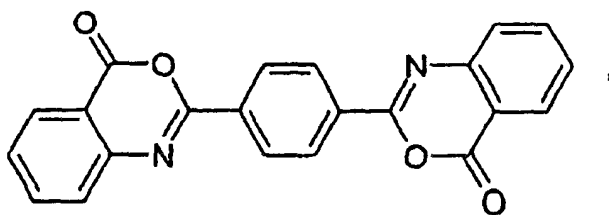
xlii. 下式的化合物



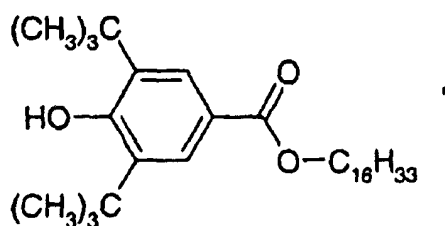
xliii. 下式的化合物



xliv. 下式的化合物



xliv. 下式的化合物



先决条件是，当成分(B)含有化合物 xi、xii、xvii 或 xviii 时，式(I)中的 R 是 $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -)_n - \text{R}_2$ 。

在包括 R_2 、 R_3 或 R_4 在内的所给出定义的范畴内，烷基是诸如支化的或无支化的烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基。

插入了不止一个 O 的烷基是，例如，聚氧化烯如聚乙二醇残基。

芳基一般地是芳香族烃基团，例如苯基、联苯基或萘。

在所指出的定义的范畴内，链烯基除其它外还包含乙烯基、烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正戊-2,4-二烯基、3-甲基丁-2-烯基、正辛-2-烯基、正十二碳-2-烯基、异十二碳烯基、正十二碳-2-烯基、正十八碳-4-烯基。

卤素主要是氟、氯、溴或碘，特别是氯。

$\text{C}_5 - \text{C}_6$ 环烷基主要是环戊基、环己基。

$\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ 酰氧基是，例如，链烷酰氧基，苯甲酰氧基、或链烯酰氧基如丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。

二价 $C_2 - C_{12}$ 链烷二氧羰基的一个实例是 $-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-$ ；三价 $C_3 - C_{12}$ 链烷三氧羰基的一个实例是 $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCO}-)\text{CH}_2-\text{OCO}-$ ；四价 $C_4 - C_{12}$ 链烷四氧羰基的一个实例是 $(-\text{COO}-\text{CH}_2)_4\text{C}$ 。

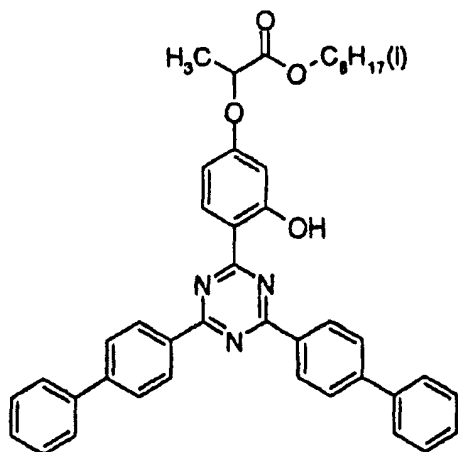
成分 (A) 和 (B) 每一种都可以是一种单一化合物或化合物的混合物。

在成分 (B) 的化合物 xvii 中，十二烷基/十三烷基残基通常是异构体混合物。在成分 (B) 的化合物 xvi 中，辛基残基是主要包含正辛基和 2-乙基己基的混合物。

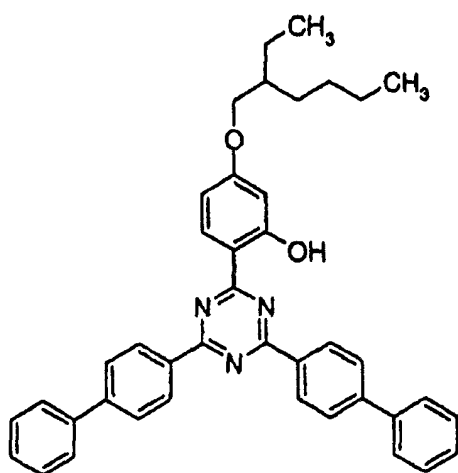
在一种较好的实施方案中，成分 (A) 选自式 (I) 的化合物，式中 R 是 $C_1 - C_{13}$ 烷基或 $-\text{CH}(\text{R}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_4$ ，且 R_3 和 R_4 独立地是 H 或 $C_1 - C_8$ 烷基；

(A1) 2- {2-羟基-4- [1-辛氧羰基乙氧基] 苯基} - 4, 6-二(4-苯基苯基) - 1, 3, 5-三嗪和/或

(A2) 2- (2-羟基-4- (2-乙基己基) 氧) 苯基 - 4, 6-二(4-苯基苯基) - 1, 3, 5-三嗪，其化学式为



(A1)



(A2)

在式 (A1) 中, 片断 $C_8H_{17}(i)$ 通常是支化的和无支化的辛基的异构体混合物 (见 US-6060543 的实施例 A14)。

在另一种较好实施方案中, 成分 (B) 选自化合物 i~xx。

在一种特定实施方案中, 成分 (A) 选自其残基 R 含有无插入的、支化的或无支化的 C_7-C_{13} 烷基链的化合物。

有特定技术兴趣的是一种组合物, 其中, 成分 (A) 是化合物 (A1) 且成分 (B) 选自化合物 i~iv、vi~xi、xiii~xviii、xx、xxiii~xxxix; 尤其 ii、iii、iv、vi、vii、viii、xx、xxv、xxxvii; 特别是苯并三唑类的那些, 或者其中,

成分 (A) 是化合物 (A2) 且成分 (B) 选自化合物 i~x、xii、xiii、xix~xxiii、xxv~xxvii、xxx~xxxvi、和 xl~xlv; 尤其 i、ii、iii、v、vi、viii、xii、xiii、xix、xx、xxii、xxiii、xxvi、xxx、xxxi、xxxiv、xxxvi、xl、xli、xlii、xliii、xliv、xlv。

成分 (A) 和 (B) 每一种都可以是一种单一化合物或化合物的混

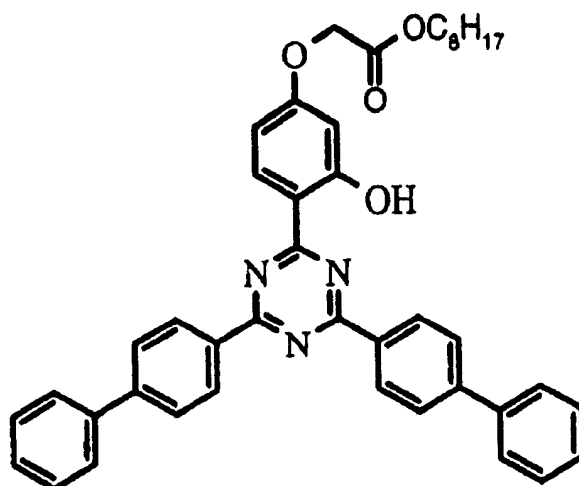
合物；有特别兴趣的是一种其中成分(B)是化合物的混合物的组合。

有作为成分(B)的特别兴趣的是苯并三唑或二苯甲酮类的化合物。

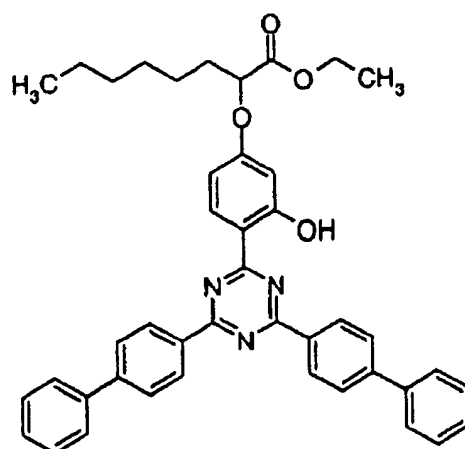
成分(A)的化合物是诸如从 US-5959008 和 US-6255483 已知的。成分(B)的化合物是已知的，例如 WO 01/47900 实施例中公开的化合物 xvi；这些化合物(B)是商业上可得的，除其它公司外，可购自瑞士的 Ciba Specialty Chemicals；瑞士的 Clariant；德国的 BASF；美国的 Cytec Corp.。

成分(A)的进一步较好化合物有下式

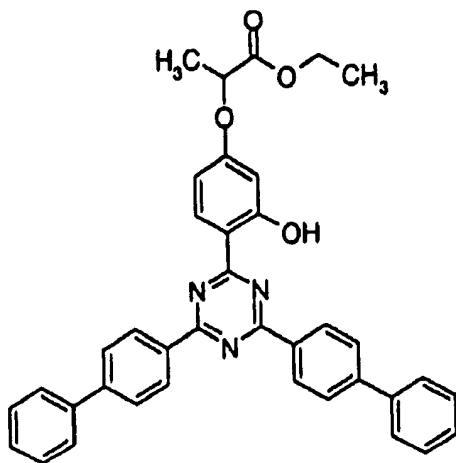
A3)



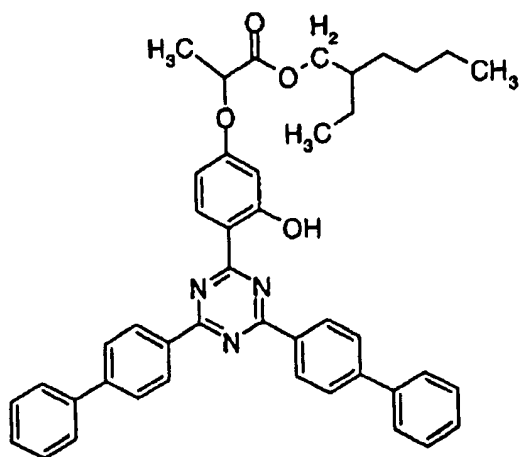
A4)



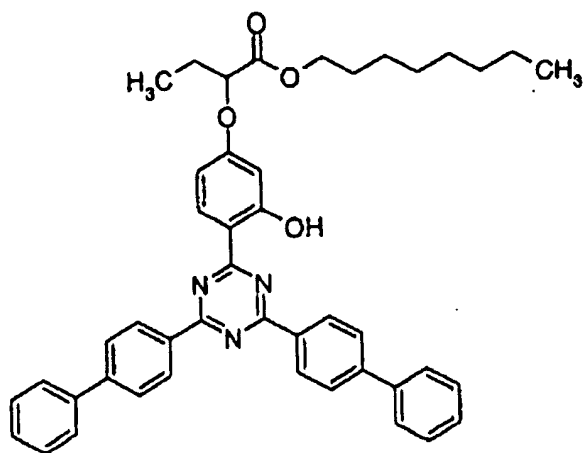
A5)



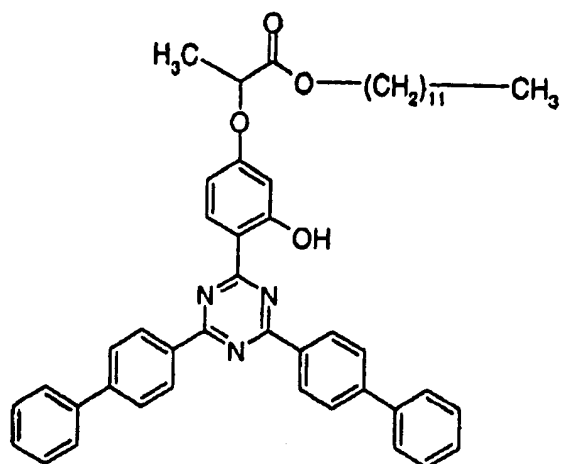
A6)



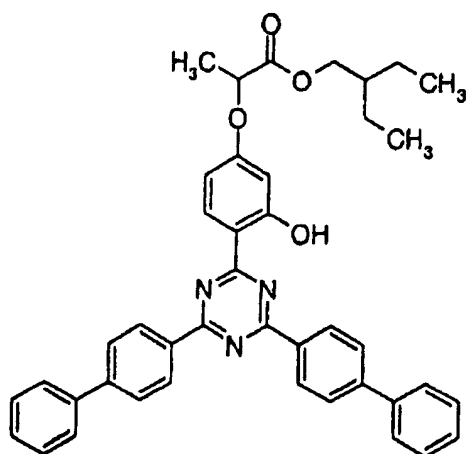
A7)



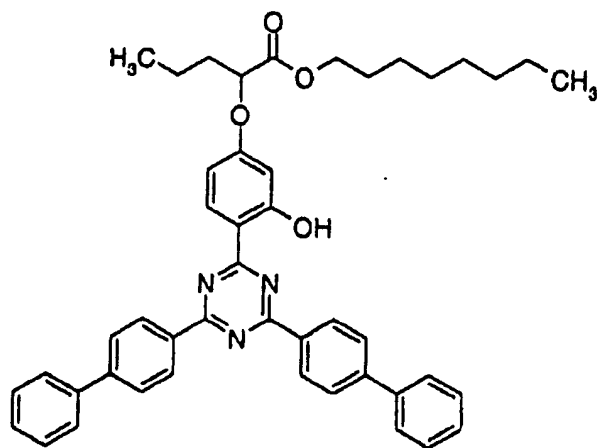
A8)



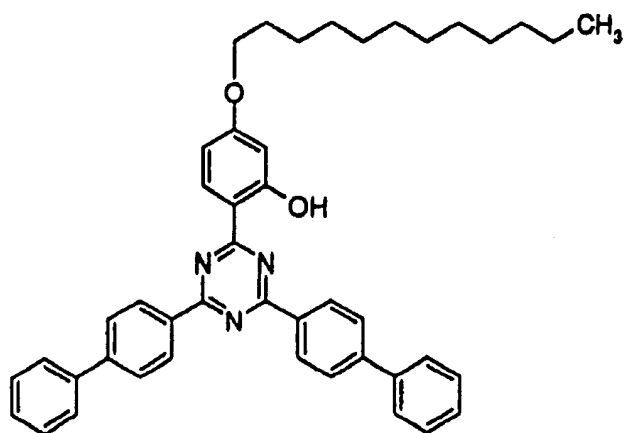
A9)



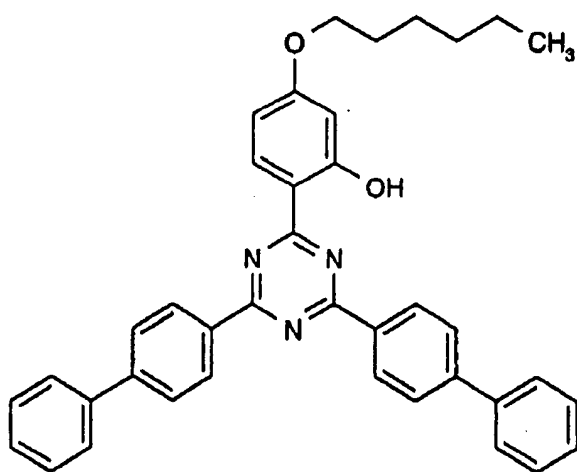
A10)



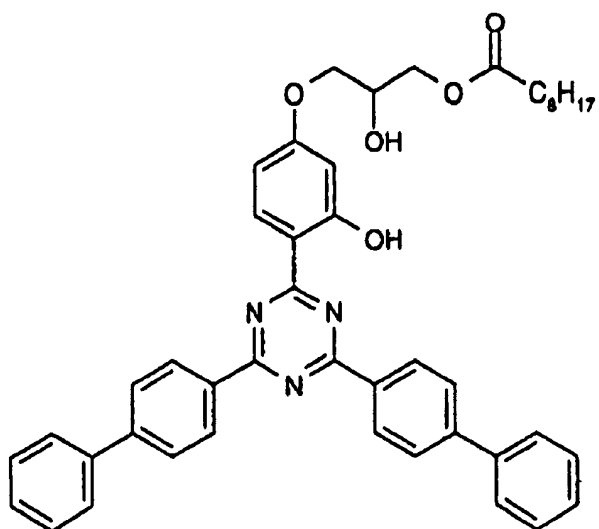
A11)



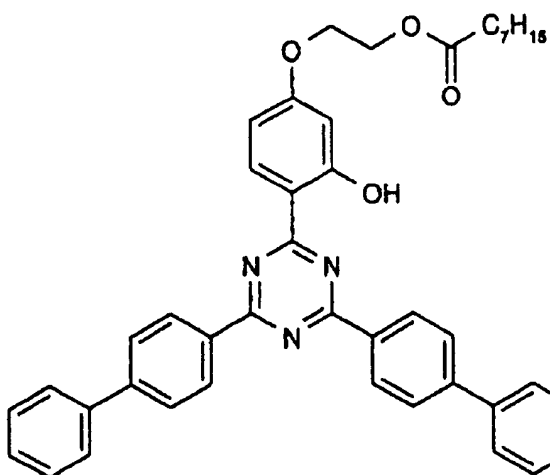
A12)



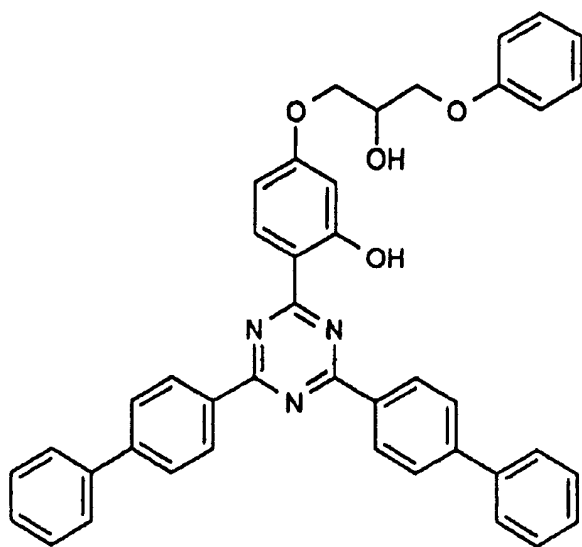
A13)



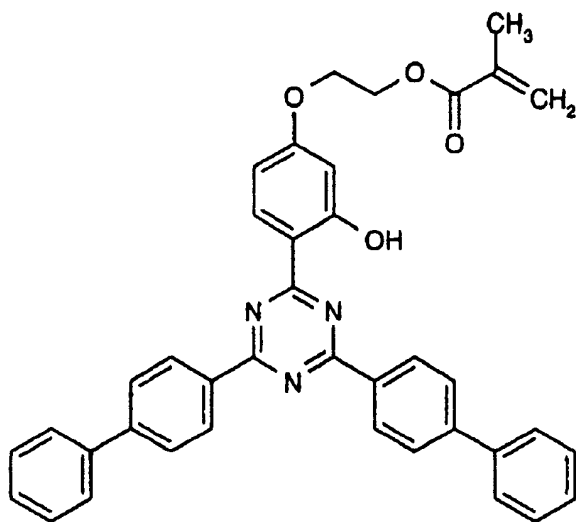
A14)



A15)



A16)



任选地要采用的进一步添加剂

任选地要与本发明紫外线吸收剂组合的其它添加剂包括例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变学添加剂、催化剂、流动控制剂、荧光增白剂、进一步光稳定剂、抗氧化剂、透明剂例如有取代的和无取代的二偏亚苄基山梨糖醇、防火处理剂、抗静电剂、苯并噁嗪酮紫外线吸收剂、发泡剂和硫代协同剂例如硫二丙酸二月桂酯或硫二丙酸二硬脂酯。以下列举实例：

1. 抗氧化剂

1.1. 烷基化单苯酚，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-甲氧基苯酚、侧链上是线型或支化的壬基苯酚例如 2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚及其混合物。

1.2. 烷硫甲基苯酚，例如 2,4-二辛硫甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛硫甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛硫甲基-6-乙基苯酚、2,6-二(十二烷硫甲基)-4-壬基苯酚。

1.3. 氢醌和烷基化氢醌，例如 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基氢醌、2,5-二叔戊基氢醌、2,6-二苯基-4-(十八烷氧基)苯酚、2,6-二叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、硬脂酸 3,5-二叔丁基-4-羟基苯酯、己二酸二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯酯)。

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

1.5. 羟基化硫二苯醚，例如 2,2'-硫二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫二(4-辛基苯酚)、4,4'-硫二(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫二(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫二(3,6-二仲戊基苯酚)、4,4'-二(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物。

1. 6. 偏亚烷基二苯酚, 例如 2, 2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2, 2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2, 2'-亚甲基二[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]、2, 2'-亚甲基二(4-甲基-6-环己基苯酚)、2, 2'-亚甲基二(6-壬基-4-甲基苯酚)、2, 2'-亚甲基二(4, 6-二叔丁基苯酚)、2, 2'-偏亚乙基二(4, 6-二叔丁基苯酚)、2, 2'-偏亚乙基二(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2, 2'-亚甲基二[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2, 2'-亚甲基二[6-(α, α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4, 4'-亚甲基二(2, 6-二叔丁基苯酚)、4, 4'-亚甲基二(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1, 1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷、2, 6-二(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, 1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-3-正十二烷硫基丁烷、二[3, 3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸]乙二醇酯、二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)二聚环戊二烯、对苯二甲酸二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯酯]、1, 1-二(3, 5-二甲基-2-羟基苄基)丁烷、2, 2-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙烷、2, 2-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-4-正十二烷硫基丁烷、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、4-羟基-3, 5-二甲基苄硫基乙酸十八烷酯、4-羟基-3, 5-二叔丁基苄硫基乙酸十三烷酯、三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺、二硫代对苯二甲酸二(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基苄酯)、二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚、3, 5-二叔丁基-4-羟基苄硫基乙酸异辛酯。

1. 8. 羟苄基化丙二酸酯, 例如, 2, 2-二(3, 5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸二(十八烷酯)、2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸二(十八烷酯)、2, 2-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二(十二烷硫基乙酯)、2, 2-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯酯]。

1. 9. 芳香族羟苄基化合物, 例如, 1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2, 4, 6-三甲基苯、1, 4-二(3, 5-二叔丁基-4-羟

基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

1. 10. 三嗪化合物, 例如, 2,4-二(辛硫基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛硫基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛硫基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、异氰脲酸-1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄酯)、异氰脲酸-1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄酯)、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰)六氢-1,3,5-三嗪、异氰脲酸-1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄酯)。

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(十八烷酯)、5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸二(十八烷酯)、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯钙盐。

1. 12. 酰胺基苯酚, 例如, 4-羟基-N-月桂酰苯胺、4-羟基-N-硬脂酰苯胺、N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)氨基甲酸辛酯。

1. 13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸与下列一元或多元醇的酯: 例如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、异氰脲酸三(羟基乙酯)、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三(羟甲基)丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

1. 14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基)丙酸与下列一元或多元醇的酯: 例如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、异氰脲酸三(羟基乙酯)、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三(羟甲基)丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷; 3,9-二[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。

1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与下列一元或多元醇的酯:例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、异氰脲酸三(羟基乙酯)、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三(羟甲基)丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与下列一元或多元醇的酯:例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、异氰脲酸三(羟基乙酯)、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三(羟甲基)丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如, N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)六亚甲基二胺、N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)三亚甲基二胺、N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)胍、N,N'-二[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, Uniroyal 公司供应)。

1.18. 抗坏血酸(维生素C)

1.19. 胺系抗氧剂,例如, N,N'-二异丙基对苯二胺、N,N'-二仲丁基对苯二胺、N,N'-二(1,4-二甲基戊基)对苯二胺、N,N'-二(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺、N,N'-二(1-甲基庚基)对苯二胺、N,N'-二环己基对苯二胺、N,N'-二苯基对苯二胺、N,N'-二(2-萘基)对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基对苯二胺、N-环己基-N'-苯基对苯二胺、4-(对甲苯氨基磺酰)二苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化二苯胺例如 p, p'-二叔辛基二苯胺、4-正丁胺基苯酚、4-丁酰胺基苯酚、4-壬酰胺

基苯酚、4-十二烷酰胺基苯酚、4-十八烷酰胺基苯酚、二(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲胺基甲基苯酚、2,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷、1,2-二[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-二(苯胺基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、二[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化N-苯基-1-萘胺、一烷基化和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、一烷基化和二烷基化壬基二苯胺的混合物、一烷基化和二烷基化十二烷基二苯胺的混合物、一烷基化和二烷基化异丙基/异己基二苯胺的混合物、一烷基化和二烷基化叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、一烷基化和二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、一烷基化和二烷基化叔辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯、N,N-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺、癸二酸二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酯)、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

2. 紫外线吸收剂和光稳定剂

2.1. 进一步的2-(2'-羟基苯基)苯并三唑，例如，2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧羰基乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚]；2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇300的酯交换产物； $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]_2$ ，式中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. 进一步的2-羟基二苯甲酮, 例如, 4-癸氧基、4-苄氧基、4, 2', 4'-三羟基、和2'-羟基-4, 4'-二甲氧基衍生物。

2. 3. 有取代的和无取代的苯甲酸的酯, 例如, 水杨酸 4-叔丁基苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、二(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2, 4-二叔丁基苯酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4, 6-二叔丁基苯酯。

2. 4. 丙烯酸酯, 例如, α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸异辛酯、 α -甲氧羰基肉桂酸甲酯、 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 -甲氧羰基对甲氧基肉桂酸甲酯、和 N-(β -甲氧羰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吲哚。

2. 5. 镍化合物, 例如, 2, 2'-硫二[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯酚]的镍络合物, 例如 1:1 或 1:2 络合物, 且有或无另外的配体例如正丁胺、三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺; 二丁基二硫氨基甲酸镍; 4-羟基-3, 5-二叔丁基苄基膦酸单烷酯例如甲酯或乙酯的镍盐; 酮肟例如 2-羟基-4-甲基苄基·十一烷基酮肟的镍络合物; 1-苯基-4-月桂酰-5-羟基吡唑的镍络合物, 有或无另外的配体。

2. 6. 空间位阻胺, 例如, 癸二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶酯)、琥珀酸二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶酯)、癸二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶酯)、癸二酸二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶酯)、正丁基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶酯)、1-(2-羟基乙基)-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸的缩合物, N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与 4-叔辛胺基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的线型或环状缩合物, 次氨基三乙酸三(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶酯), 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸四(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶酯), 1, 1'-(1, 2-乙二基)二(3, 3, 5, 5-四甲基哌啶酮), 4-苯甲酰-

2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶, 4 - 硬脂酰氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶, 2 - 正丁基 - 2 - (2 - 羟基 - 3, 5 - 二叔丁基苄基) 丙二酸二 (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶酯), 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, 癸二酸二 (1 - 辛氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶酯), 琥珀酸二 (1 - 辛氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶酯), N, N' - 二 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 六亚甲基二胺与 4 - 吗啉代 - 2, 6 - 二氯 - 1, 3, 5 - 三嗪的线型或环状缩合物, 2 - 氯 - 4, 6 - 二 (4 - 正丁胺基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶基) - 1, 3, 5 - 三嗪与 1, 2 - 二 (3 - 氨基丙胺基) 乙烷的缩合物, 2 - 氯 - 4, 6 - 二 (4 - 正丁胺基 - 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶基) - 1, 3, 5 - 三嗪与 1, 2 - 二 (3 - 氨基丙胺基) 乙烷的缩合物, 8 - 乙酰基 - 3 - 十二烷基 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 1, 3, 8 - 三氮杂螺 [4. 5] 癸烷 - 2, 4 - 二酮, 3 - 十二烷基 - 1 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 吡咯烷 - 2, 5 - 二酮, 3 - 十二烷基 - 1 - (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基 - 4 - 哌啶基) 吡咯烷 - 2, 5 - 二酮, 5 - (2 - 乙基己酰) 氧甲基 - 3, 3, 5 - 三甲基 - 2 - 吗啉酮, 1 - (2 - 羟基 - 2 - 甲基丙氧基) - 4 - 十八烷酰氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶, 1, 3, 5 - 三 (N - 环己基 - N - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 3 - 酮 - 4 - 基) 氨基) - S - 三嗪, 1, 3, 5 - 三 (N - 环己基 - N - (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶 - 3 - 酮 - 4 - 基) 氨基) - S - 三嗪, 2, 4 - 二 [(1 - 环己氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 丁胺] - 6 - 氯 - s - 三嗪与 N, N' - 二 (3 - 氨基丙基) 乙二胺的反应产物, 4 - 十六烷氧基 - 和 4 - 硬脂氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶的混合物, N, N' - 二 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 六亚甲基二胺和 4 - 环己胺基 - 2, 6 - 二氯 - 1, 3, 5 - 三嗪的缩合物, 1, 2 - 二 (3 - 氨基丙胺基) 乙烷与 2, 4, 6 - 三氯 - 1, 3, 5 - 三嗪以及 4 - 丁胺基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶的缩合物 (CAS 登录号 [136504 - 96 - 6]); 1, 6 - 六亚甲基二胺与 2, 4, 6 - 三氯 - 1, 3, 5 - 三嗪以及 N, N - 二丁胺和 4 - 丁胺基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶的缩合物 (CAS 登录号 [192268 - 64 - 7]); N - (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 正十二烷基琥珀酰亚胺; N - (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基 - 4 - 哌啶基) 正十二烷基琥珀酰亚胺; 2 - 十一烷基 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 1 - 氧杂 - 3, 8 - 二氮杂 - 4 - 氧代螺 [4. 5] 癸烷; 5 - (2 - 乙基己酰氧甲基) - 3, 3, 5 - 三甲基 - 2 - 吗啉酮; 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 2 - 环十一烷基 - 1 - 氧杂 - 3, 8 - 二氮杂 - 4 - 氧代螺 [4.

5]癸烷与表氯醇的反应产物, 1, 1-二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶氧羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯, N, N'-二甲酰基-N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺, 4-甲氧亚甲基丙二酸与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, 例如, 4, 4'-二辛氧基-N, N'-二苯基乙二酰胺, 2, 2'-二乙氧基-N, N'-二苯基乙二酰胺, 2, 2'-二辛氧基-5, 5'-二叔丁氧基-N, N'-二苯基乙二酰胺, 2, 2'-二(十二烷氧基)-5, 5'-二叔丁氧基-N, N'-二苯基乙二酰胺, 2-乙氧基-2'-乙基-N, N'-二苯基乙二酰胺, N, N'-二(3-二甲胺基丙基)草酰胺, 2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙氧基-N, N'-二苯基乙二酰胺及其与2-乙氧基-2'-乙基-5, 4'-二叔丁氧基-N, N'-二苯基乙二酰胺的混合物, 有邻位和对位甲氧基二取代的 N, N'-二苯基乙二酰胺的混合物, 以及有邻位和对位乙氧基二取代的 N, N'-二苯基乙二酰胺的混合物。

2.8. 进一步的2-(2-羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 例如, 2, 4, 6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2, 4-二羟基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2, 4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-二(4-甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4, 6-二苯基-1, 3, 5-三嗪, 2, 4, 6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1, 3, 5-三嗪, 2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1

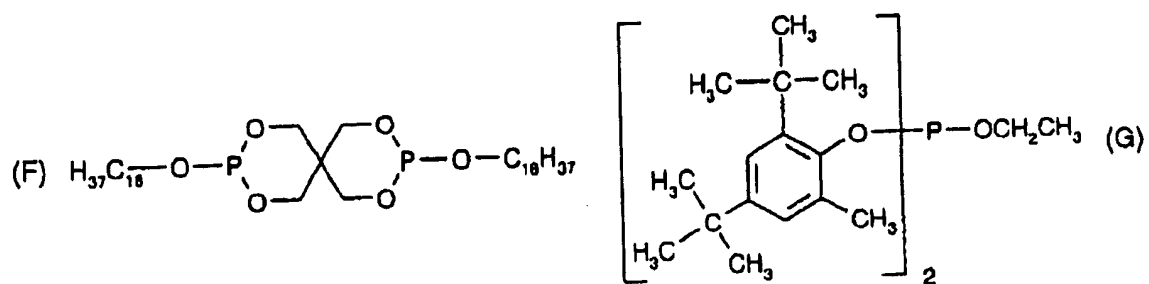
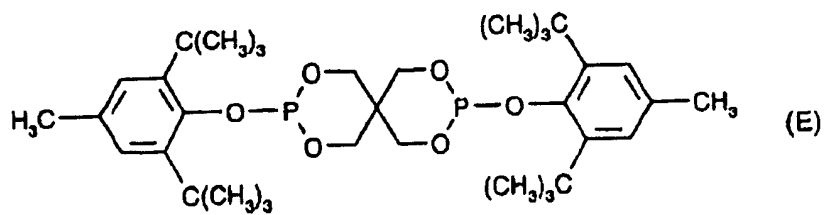
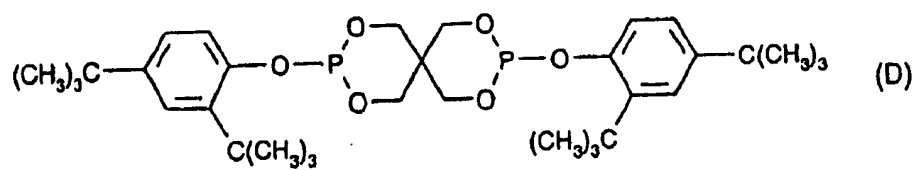
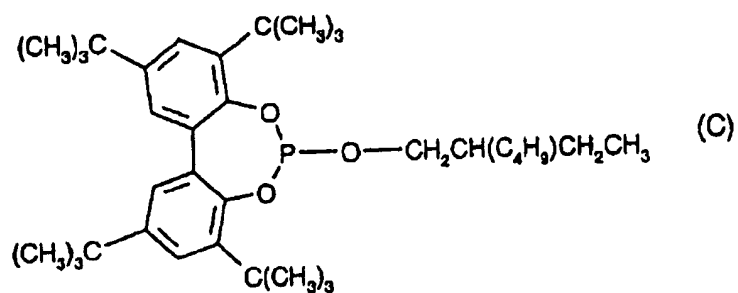
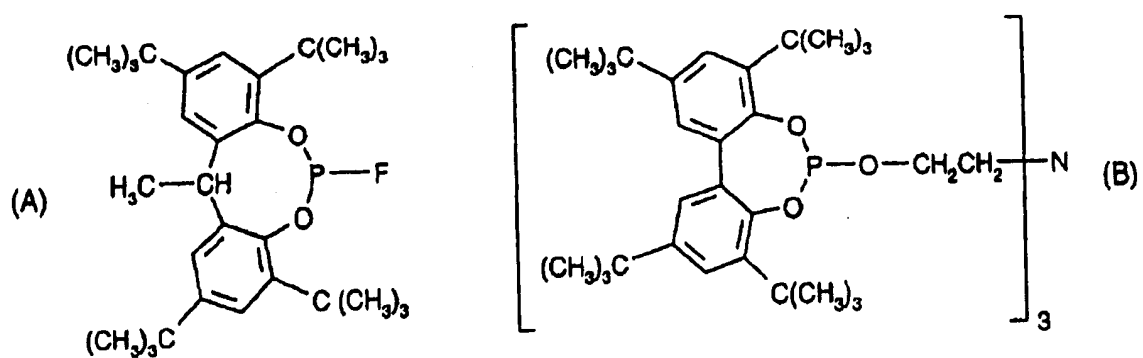
- 氧基) - 2 - 羟基丙氧基] 苯基} - 4, 6 - 二(2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪。

3. 金属失活剂，例如，N, N' - 二苯基草酰胺，N - 水杨醛 - N' - 水杨酰肼，N, N' - 二(水杨酰)肼，N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基丙酰)肼，3 - 水杨酰氨基 - 1, 2, 4 - 三唑，二(偏亚苄基)草酰二肼，N, N' - 二苯基乙二酰胺，间苯二甲酰二肼，癸二酰二苯基肼、N, N' - 二乙酰己二酰二肼，N, N' - 二(水杨酰)草酰二肼，N, N' - 二(水杨酰)硫代丙酰二肼。

4. 亚磷酸酯和亚胂酸酯，例如，亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯酯烷酯，亚磷酸苯酯二烷酯，亚磷酸三(壬基苯酯)，亚磷酸三月桂酯，亚磷酸三(十八烷酯)，二亚磷酸二硬脂酯季戊四醇酯，亚磷酸三(2, 4 - 二叔丁基苯酯)，二亚磷酸二异癸酯季戊四醇酯，二亚磷酸二(2, 4 - 二叔丁基苯酯)季戊四醇酯，二亚磷酸二(2, 4 - 二枯基苯酯)季戊四醇酯，二亚磷酸二(2, 6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯酯)季戊四醇酯，二亚磷酸二异癸氧基季戊四醇酯，二亚磷酸二(2, 4 - 二叔丁基 - 6 - 甲基苯酯)季戊四醇酯，二亚磷酸二(2, 4, 6 - 三叔丁基苯酯)季戊四醇酯，三亚磷酸三硬脂酯山梨糖醇酯，4, 4' - 联苯二亚胂酸四(2, 4 - 二叔丁基苯酯)，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 phosphocin，亚磷酸二(2, 4 - 二叔丁基 - 6 - 甲基苯酯)甲酯，亚磷酸二(2, 4 - 二叔丁基 - 6 - 甲基苯酯)乙酯，6 - 氟 - 2, 4, 8, 10 - 四叔丁基 - 12 - 甲基二苯并[d, g] - 1, 3, 2 - 二氧杂 phosphocin，2, 2', 2'' - 次氨基[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 - 乙基己酯(3, 3', 5, 5' - 四叔丁基 - 1, 1' - 联苯 - 2, 2' - 二)酯，5 - 丁基 - 5 - 乙基 - 2 - (2, 4, 6 - 三叔丁基苯氧基) - 1, 3, 2 - 二氧杂 phosphirane。

特别好的是下列亚磷酸酯：

亚磷酸三(2, 4 - 二叔丁基苯酯)(Irgafos® 168, Ciba - Geigy)，
亚磷酸三(壬基苯酯)，



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，从加氢牛油脂肪胺衍生的N, N-二烷基羟胺。

6. 硝酮，例如，N-苄基- α -苯基硝酮，N-乙基- α -甲基硝酮，N-辛基- α -庚基硝酮，N-月桂基- α -十一烷基硝酮，N-十四烷基- α -十三烷基硝酮，N-十六烷基- α -十五烷基硝酮，N-十八烷基- α -十七烷基硝酮，N-十六烷基- α -十七烷基硝酮，N-十八烷基- α -十五烷基硝酮，N-十七烷基- α -十七烷基硝酮，N-十八烷基- α -十六烷基硝酮，从加氢牛油脂肪胺衍生的N, N-二烷基羟胺衍生的硝酮。

7. 硫协同剂，例如，硫二丙酸二月桂酯或硫二丙酸二硬脂酯。

8. 过氧化物清除剂，例如， β -硫二丙酸的酯例如月桂酯、硬脂酯、肉豆蔻酯或十三烷酯，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，二硫化二(十八烷基)，四(β -十二烷基)丙酸季戊四醇酯。

9. 聚酰胺稳定剂，例如，与碘化物和/或磷化合物组合的铜盐，和二价锰的盐。

10. 碱性助稳定剂，例如，蜜胺，聚乙烯基吡咯烷酮，双氰胺，氰脲酸三烯丙酯，脲衍生物，胍衍生物，胺，聚酰胺，聚氨酯，高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐，例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山萘酸镁、硬脂酸镁、蓖麻酸钠、棕榈酸钾、焦儿茶酚锑或焦儿茶酚锌。

11. 成核剂，例如，无机物质，如滑石，金属氧化物如二氧化钛或氧化镁，较好碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐；有机化合物例如单羧酸或多羧酸及其盐，例如4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、琥珀酸钠或苯甲酸钠；聚合物化合物，例如离子型共聚物(离子键聚合物)。特别好的是1, 3: 2, 4-二(3', 4'-二甲基偏亚苄基)山梨糖醇，1, 3: 2, 4-二(对甲基二偏亚苄基)山梨糖醇，和1, 3: 2, 4-二(偏亚苄基)山梨糖醇。

12. 填料和增强剂，例如，碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃球、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、炭黑、

石墨、木粉、其它合成产品的粉或纤维、合成纤维。

13. 苯并呋喃酮和吡啶满酮，例如，US 4,325,863、US 4,338,244、US 5,175,312、US 5,216,052、US 5,252,643、DE - A - 4316611、DE - A - 4316622、DE - A - 4316876、EP - A - 0589839 或 EP - A - 0591102 中公开的那些，或 3 - [4 - (2 - 乙酰氧基乙氧基) 苯基] - 5, 7 - 二叔丁基苯并呋喃 - 2 - 酮、5, 7 - 二叔丁基 - 3 - [4 - (2 - 硬脂酰氧基乙氧基) 苯基] 苯并呋喃 - 2 - 酮、3, 3' - 二 [5, 7 - 二叔丁基 - 3 - (4 - [2 - 羟基乙氧基] 苯基) 苯并呋喃 - 2 - 酮]、5, 7 - 二叔丁基 - 3 - (4 - 乙氧基苯基) 苯并呋喃 - 2 - 酮、3 - (4 - 乙酰氧基 - 3, 5 - 二甲基苯基) - 5, 7 - 二叔丁基苯并呋喃 - 2 - 酮、3 - (3, 5 - 二甲基 - 4 - 新戊酰氧基苯基) - 5, 7 - 二叔丁基苯并呋喃 - 2 - 酮、3 - (3, 4 - 二甲基苯基) - 5, 7 - 二叔丁基苯并呋喃 - 2 - 酮、3 - (2, 3 - 二甲基苯基) - 5, 7 - 二叔丁基苯并呋喃 - 2 - 酮。

EP - A - 947546 中公开了诸如受阻胺稳定剂的掺合物。本发明的紫外线吸收剂可以以类似于 EP - A - 947546、EP - A - 200190、EP - A - 434608、EP - A - 704560、WO 98/55526、WO 99/57189 的公开文书的方式掺合一种或多种适当的另外受阻胺。

可用于与上述 UVA 组合的较好空间位阻胺稳定剂 (HALS)是例如以下化合物：

- 1) 4 - 羟基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶
- 2) 1 - 烯丙基 - 4 - 羟基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶
- 3) 1 - 苄基 - 4 - 羟基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶
- 4) 1 - (4 - 叔丁基 - 2 - 丁烯基) - 4 - 羟基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶
- 5) 4 - 硬脂酰氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶
- 6) 1 - 乙基 - 4 - 水杨酰氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶
- 7) 4 - 甲基丙烯酰氧基 - 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶
- 8) β - (3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基) 丙酸 - 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶 - 4 - 酯
- 9) 马来酸二 (1 - 苄基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酯)
- 10) 琥珀酸二 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酯)
- 11) 戊二酸二 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酯)

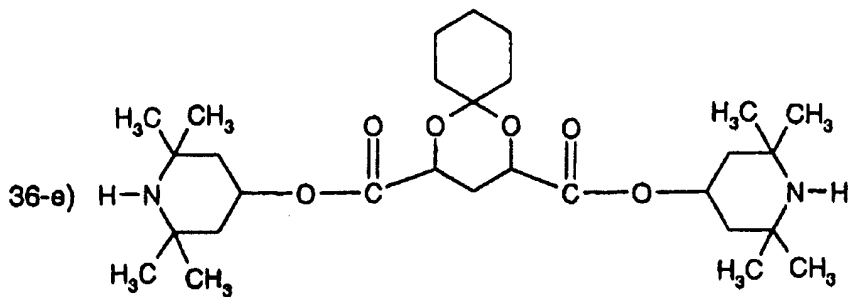
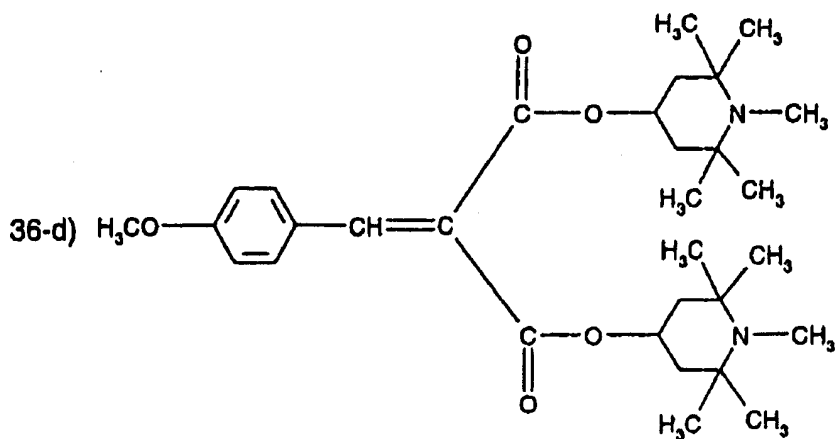
- 12) 己二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯)
- 13) 癸二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯)
- 14) 癸二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-酯)
- 14a) 包含 20 wt% 癸二酸(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-酯)(甲酯)和 80 wt% 癸二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-酯)的混合物
- 15) 癸二酸二(1, 2, 3, 6-四甲基-2, 6-二乙基哌啶-4-酯)
- 16) 邻苯二甲酸二(1-烯丙基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯)
- 17) 1-羟基-4-β-氟基乙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 18) 乙酸 1-乙酰基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯
- 19) 偏苯三酸三(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯)
- 20) 1-丙烯酰基-4-苯甲酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 21) 二乙基丙二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯)
- 22) 二丁基丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-酯)
- 23) 丁基(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-酯)
- 24) 癸二酸二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯)
- 25) 癸二酸二(1-环己烷氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯)
- 26) 己烷-1', 6'-二(4-氨基甲酰氧基-1-正丁基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)
- 27) 甲苯-2', 4'-二(4-氨基甲酰氧基-1-正丙基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)
- 28) 二甲基二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氧基)甲硅烷
- 29) 苯基三(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氧基)甲硅烷
- 30) 亚磷酸三(1-丙基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯)
- 30-a) 亚磷酸三(1-甲基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯)
- 31) 磷酸三(1-丙基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯)
- 32) 二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)膦酸苯酯
- 33) 4-羟基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶
- 34) 4-羟基-N-羟乙基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 35) 4-羟基-N-(2-羟基丙基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 36) 1-环氧丙基-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 36-a-1) 1, 2, 3, 4-四[2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氧羰基]丁烷

36-a-2) 二〔2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氧羰基〕-二〔十三烷氧羰基〕丁烷

36-b-1) 1, 2, 3, 4-四〔1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-氧羰基〕丁烷

36-b-2) 二〔1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-氧羰基〕-二〔十三烷氧羰基〕丁烷

36-c) 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氧羰基 (C_{15} - C_{17} 链烷)



37) N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基-1, 6-二胺

38) N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基-1, 6-二乙酰胺

39) 二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)胺

40) 4-苯甲酰胺基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶

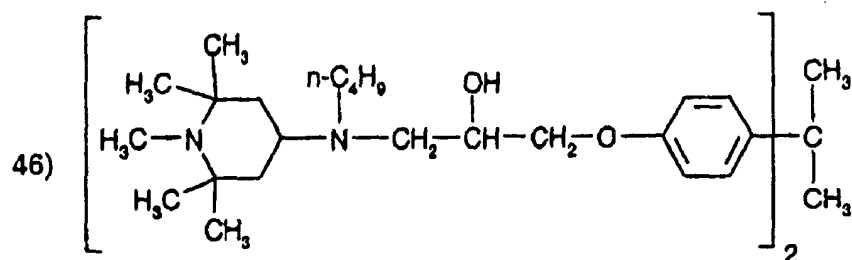
41) N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-N, N'-二丁基己二酰胺

42) N, N' - 二 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) - N, N' - 二环己基 - 2 - 羟基丙 - 1, 3 - 二胺

43) N, N' - 二 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 对苯二甲胺

44) N, N' - 二 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 琥珀酰胺

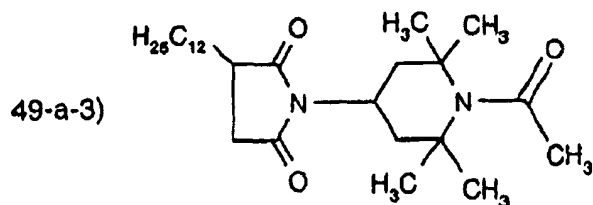
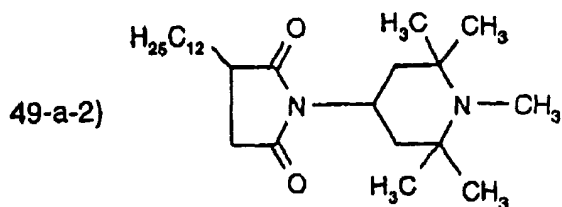
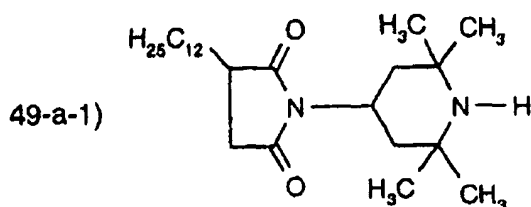
45) N - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) - β - 氨基二丙酸二 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酯)



47) 4 - (二 - 2 - 羟基乙基氨基) - 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶

48) 4 - (3 - 甲基 - 4 - 羟基 - 5 - 叔丁基苯甲酰胺基) - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶

49) 4 - 甲基丙烯酰胺基 - 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶



49-b) N, N', N'' - 三〔2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基氨基 (2 - 羟基亚丙基)〕异氰脲酸酯

49-c) 2 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基氨基) - 2 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基氨基羰基) 丙烷

49-d) 1, 6 - 二〔N - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 甲酰胺基〕己烷

49-e) 1 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基氨基) - 2 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基氨基羰基) 乙烷

50) 9 - 氮杂 - 8, 8, 10, 10 - 四甲基 - 1, 5 - 二氧杂螺[5. 5]十一烷

51) 9 - 氮杂 - 8, 8, 10, 10 - 四甲基 - 3 - 乙基 - 1, 5 - 二氧杂螺[5. 5]十一烷

52) 8 - 氮杂 - 2, 7, 7, 8, 9, 9 - 六甲基 - 1, 4 - 二氧杂螺[4. 5]癸烷

53) 9 - 氮杂 - 3 - 羟甲基 - 3 - 乙基 - 8, 8, 9, 10, 10 - 五甲基 - 1, 5 - 二氧杂螺[5. 5]十一烷

54) 9 - 氮杂 - 3 - 乙基 - 3 - 乙酰氧甲基 - 9 - 乙酰基 - 8, 8, 10, 10 - 四甲基 - 1, 5 - 二氧杂螺[5. 5]十一烷

55) 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 螺 - 2' - (1', 3' - 二噁烷) - 5' - 螺 - 5'' - (1'', 3'' - 二噁烷) - 2'' - 螺 - 4''' - (2''', 2''', 6''', 6''' - 四甲基哌啶)

56) 3 - 苄基 - 1, 3, 8 - 三氮杂 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基螺[4. 5]癸 - 2, 4 - 二酮

57) 3 - 正辛基 - 1, 3, 8 - 三氮杂 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基螺[4. 5]癸 - 2, 4 - 二酮

58) 3 - 烯丙基 - 1, 3, 8 - 三氮杂 - 1, 7, 7, 9, 9 - 五甲基螺[4. 5]癸 - 2, 4 - 二酮

59) 3 - 环氧丙基 - 1, 3, 8 - 三氮杂 - 7, 7, 8, 9, 9 - 五甲基螺[4. 5]癸 - 2, 4 - 二酮

60) 1, 3, 7, 7, 8, 9, 9 - 七甲基 - 1, 3, 8 - 三氮杂螺[4. 5]癸 - 2, 4 - 二酮

61) 2 - 异丙基 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 1 - 氧杂 - 3, 8 - 二氮杂 - 4 - 氧代螺[4. 5]癸烷

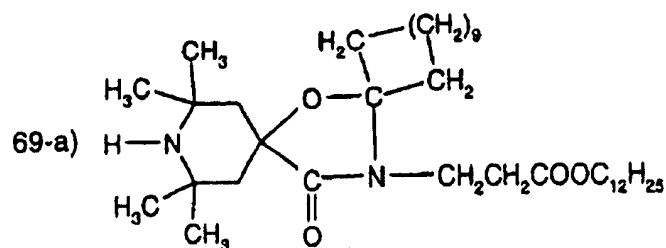
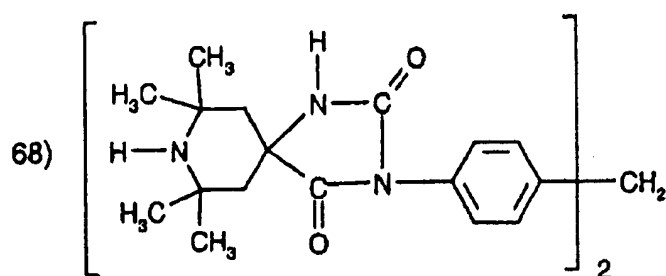
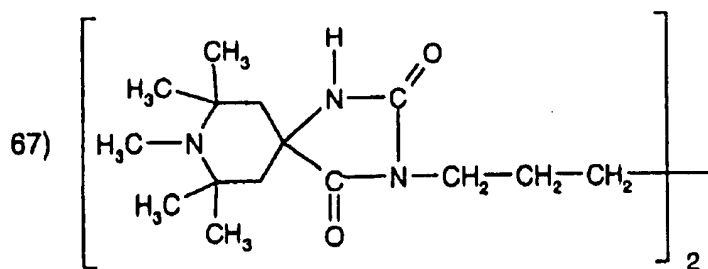
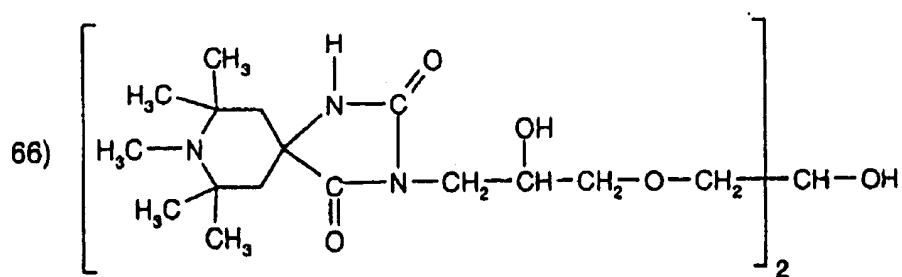
62) 2, 2 - 二丁基 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 1 - 氧杂 - 3, 8 - 二氮杂 - 4

- 氧代螺[4.5]癸烷

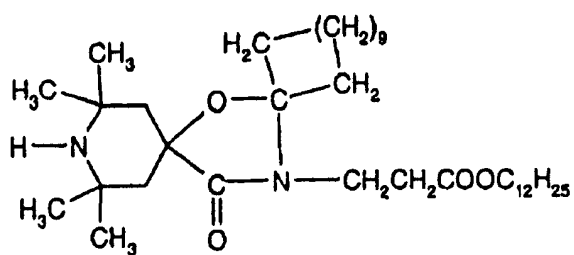
63) 2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 7 - 氧杂 - 3, 20 - 二氮杂 - 21 - 氧代二螺[5.1.11.2]二十一烷

64) 2 - 丁基 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 1 - 氧杂 - 4, 8 - 二氮杂 - 3 - 氧代螺[4.5]癸烷

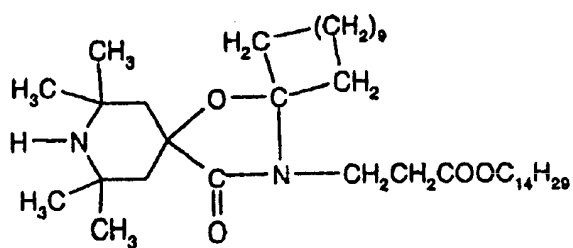
65) 8 - 乙酰基 - 3 - 十二烷基 - 1, 3, 8 - 三氮杂 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基螺[4.5]癸 - 2, 4 - 二酮



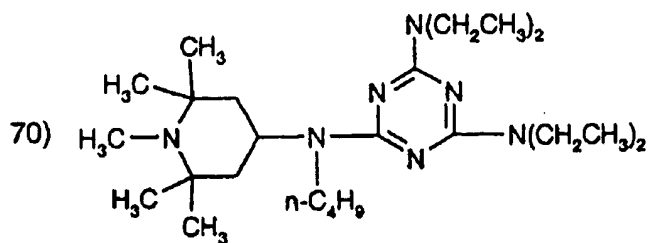
69-b) 60 wt %

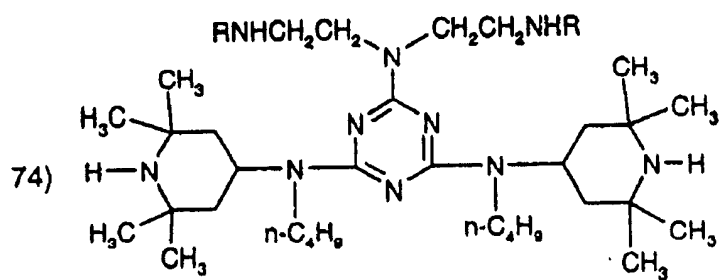
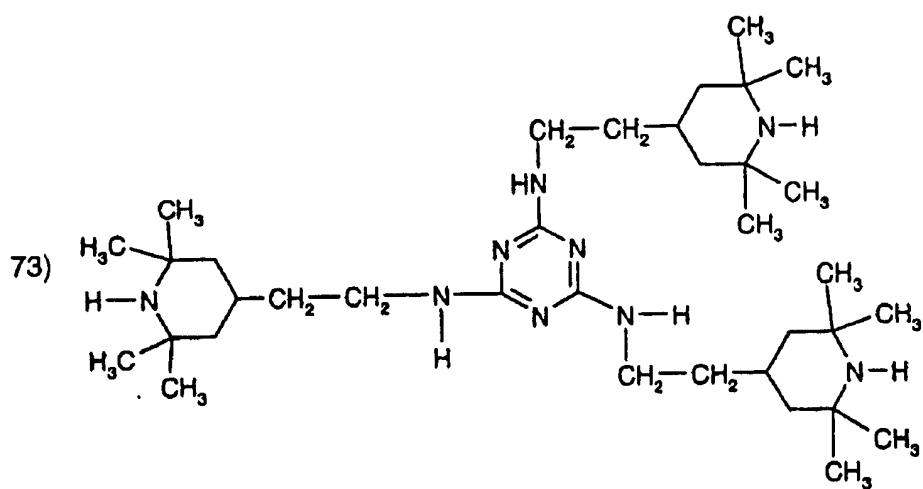
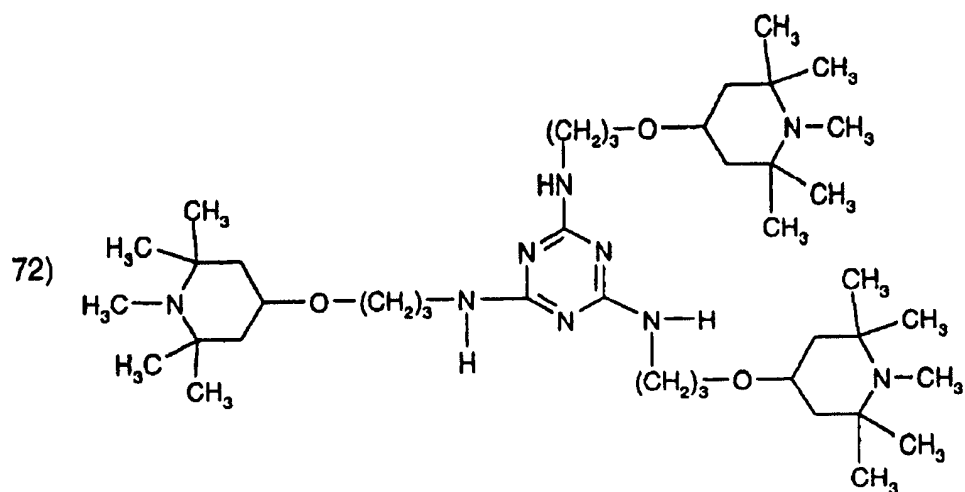
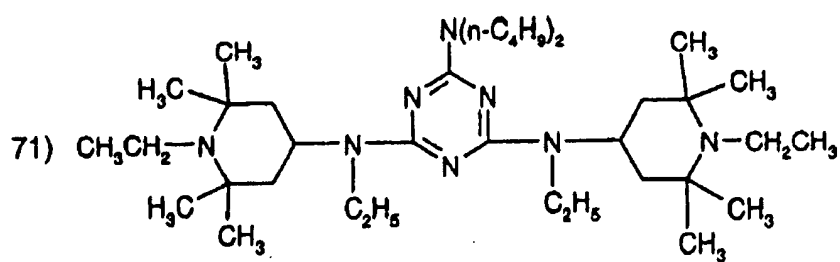


和 40 wt %

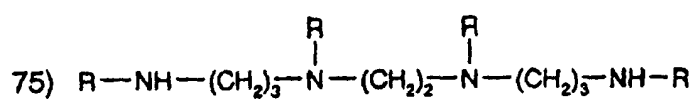
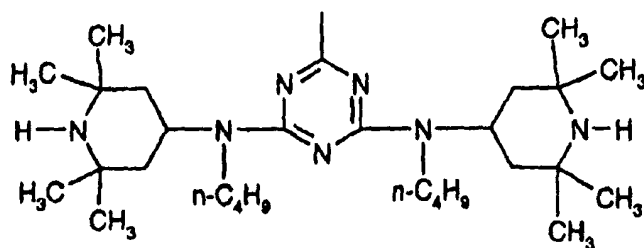


的混合物

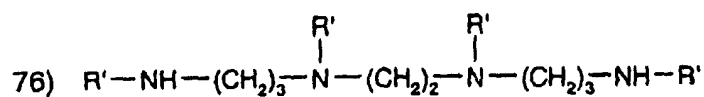




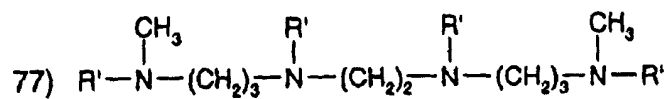
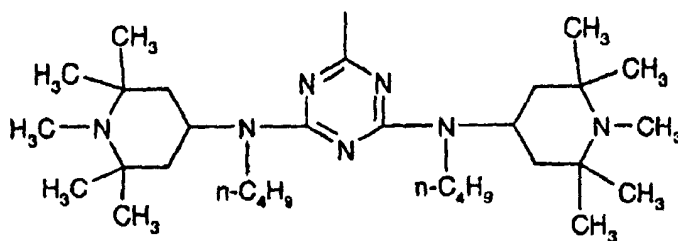
式中 R 是



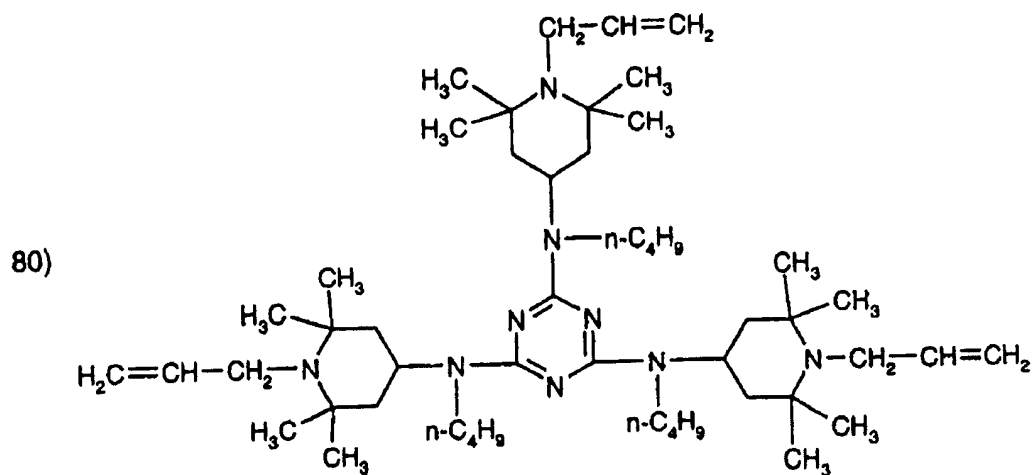
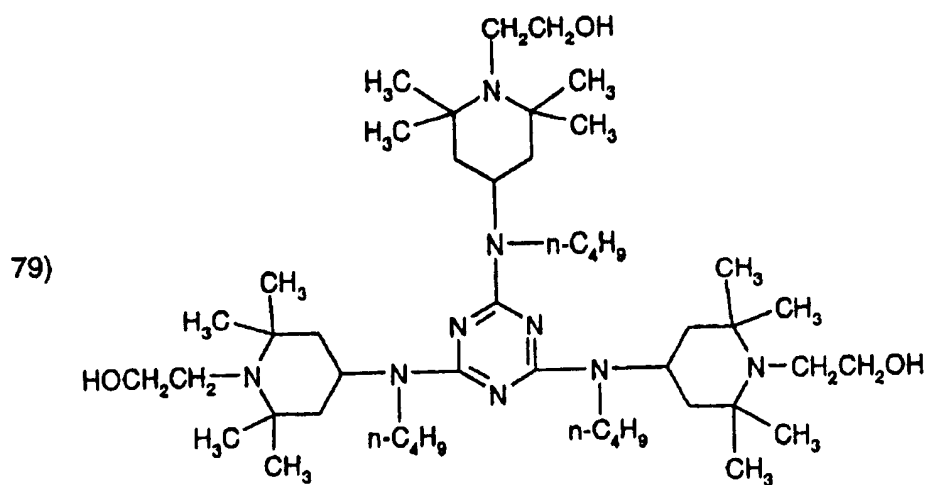
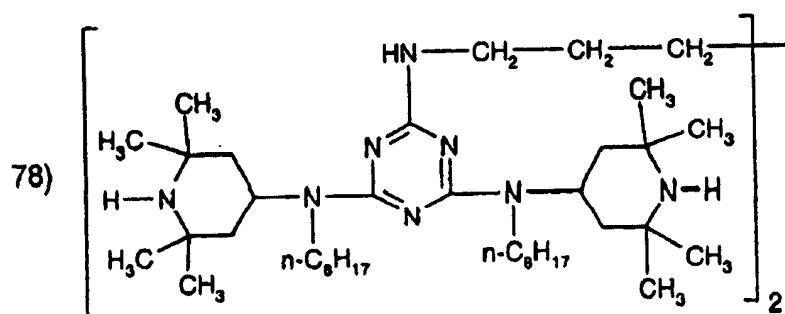
式中 R 有与化合物 74 中相同的含义

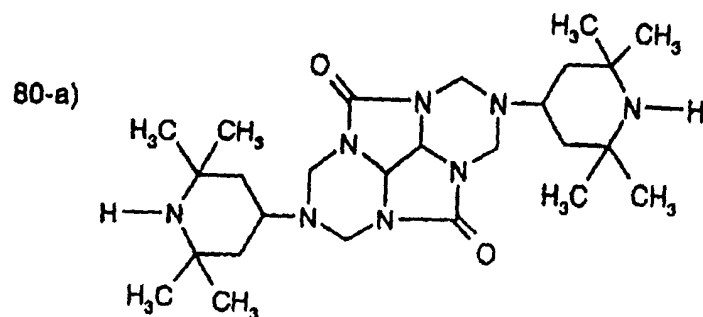
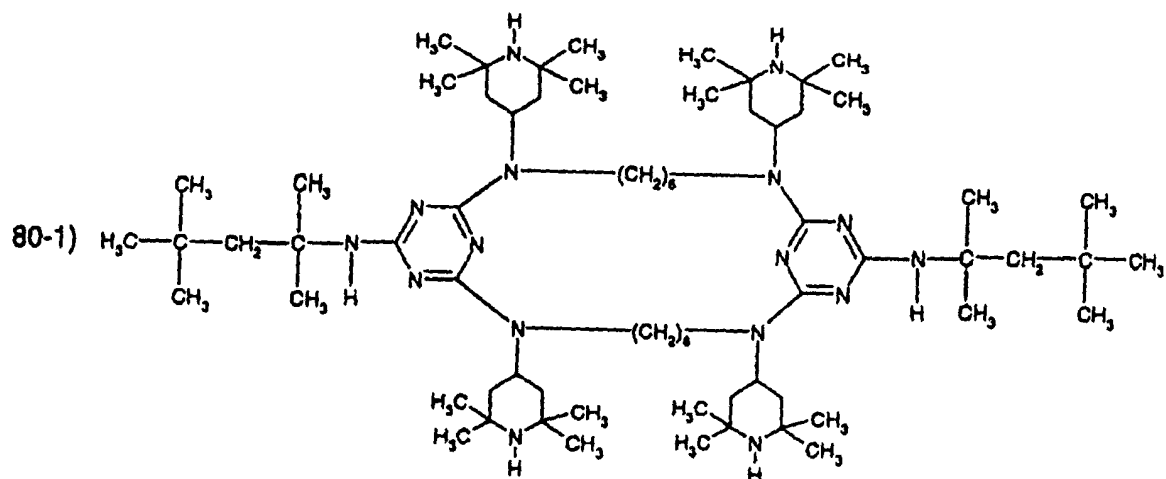


式中 R' 是

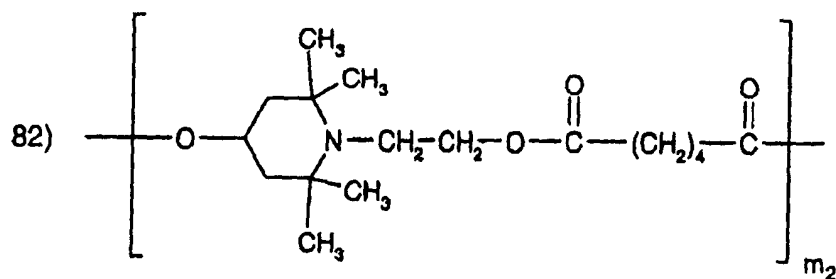
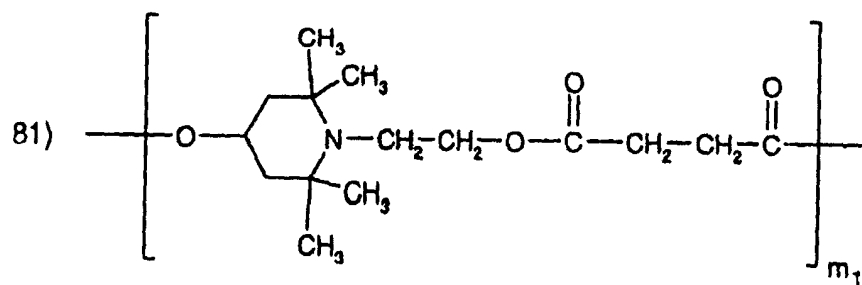


式中 R' 有与化合物 (76) 中相同的含义

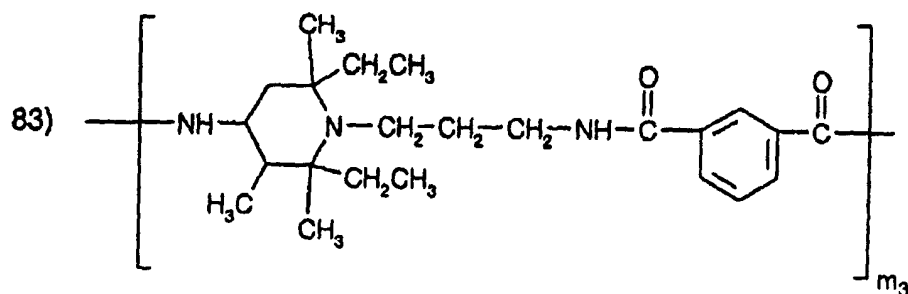
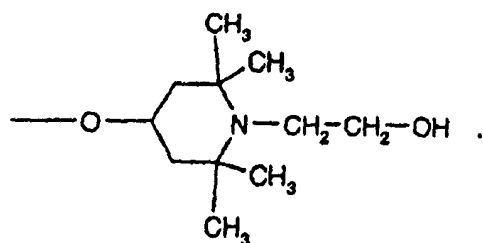




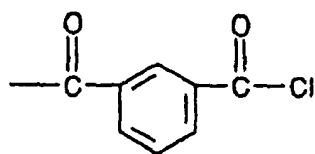
在以下化合物 (81) ~ (83)、(84-1)、(84-2) 和 (85) ~ (91)、(91-1)、(92-1)、(92-2)、(93) 和 (94) 中, $m_1 \sim m_{14}$ 是 2 ~ 约 200、较好 2 ~ 100、例如 2 ~ 50、2 ~ 40 或 3 ~ 40 或 4 ~ 10 的数。



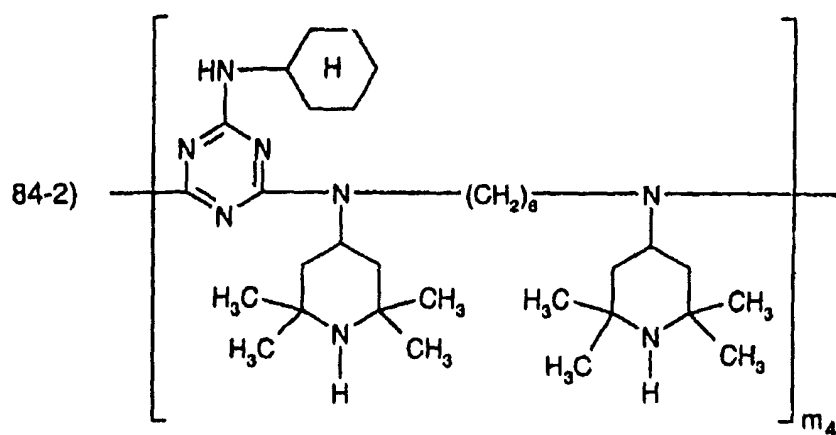
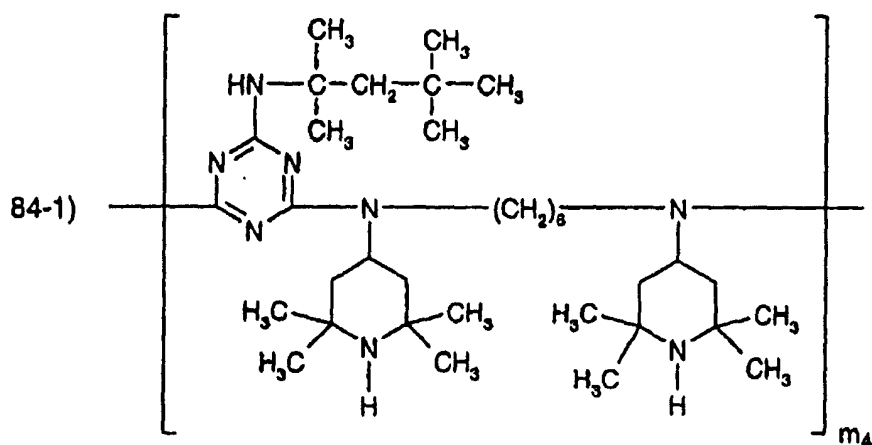
在化合物(81)和(82)中,键合到-O-上的端基可以分别是诸如氢或基团 $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{Y}$ 或 $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-\text{Y}$, Y是氢或 C_1-C_4 烷基,且键合到二酰基上的端基可以是诸如 $-\text{O}-\text{Y}$ 或基团



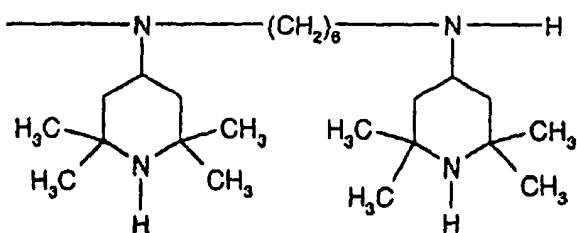
在化合物(83)中,键合到氨基残基上的端基可以是诸如基团



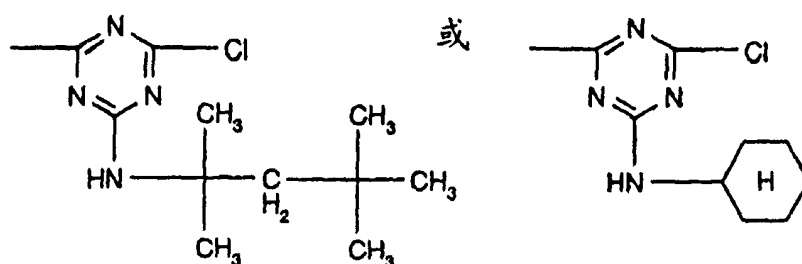
且键合到二酰基残基上的端基可以是诸如 Cl。



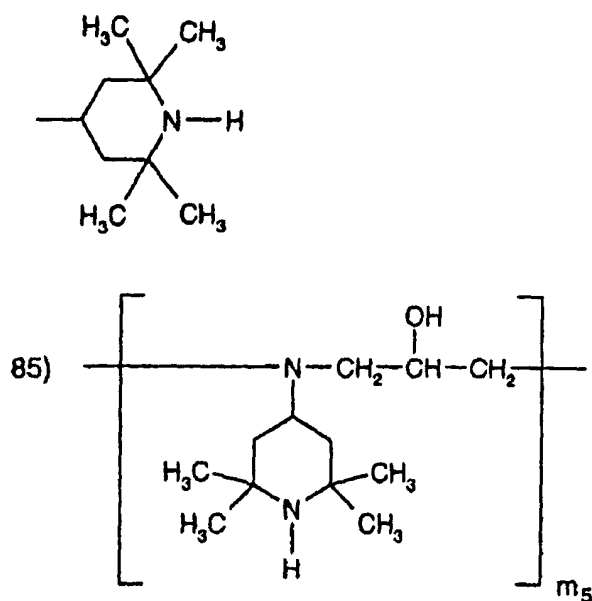
在化合物 (84-1) 和 (84-2) 中, 键合到三嗪残基上的端基可以是诸如氯或基团



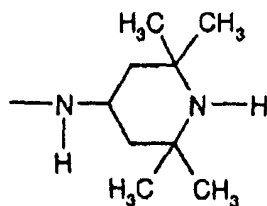
且键合到二氨基上的端基可以是诸如氢或基团

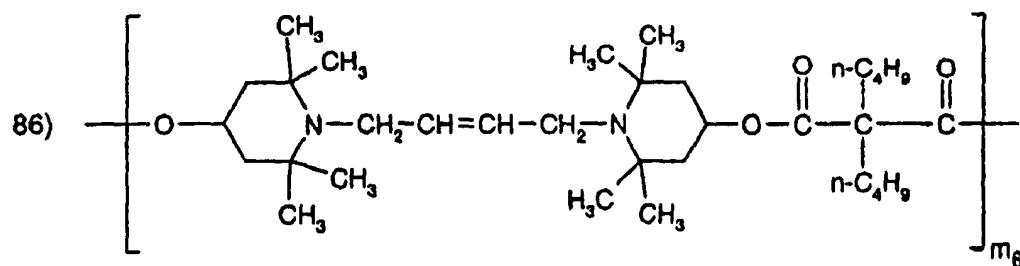


可以方便地用诸如 $-OH$ 或氨基基团置换附着到三嗪上的氯。适用的氨基基团典型地是：吡咯烷-1-基，吗啉代， $-NH_2$ ， $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})_2$ 和 $-NY'(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ ，式中 Y' 是氢或下式的基团

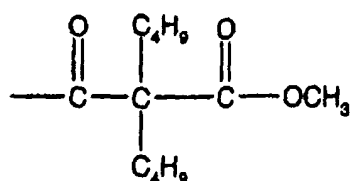


在化合物 (85) 中，与 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-氨基残基键合的端基可以是诸如氢，且与 2-羟基亚丙基残基键合的端基可以是诸如

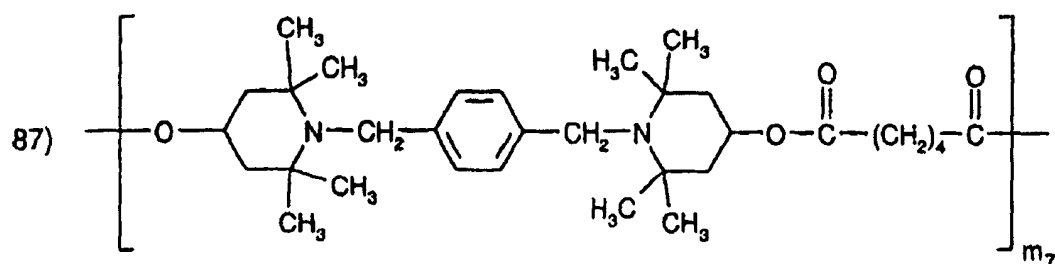




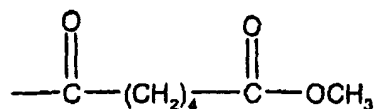
在化合物(86)中, 与-O-键合的端基可以是诸如氢或



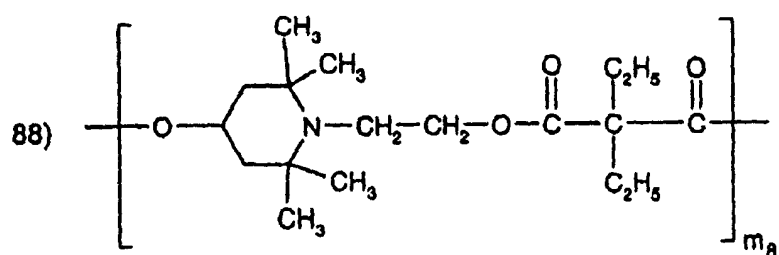
且与二酰基残基键合的端基可以是诸如-OCH₃或Cl。



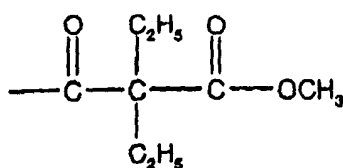
在化合物(87)中, 与-O-键合的端基可以是诸如氢或



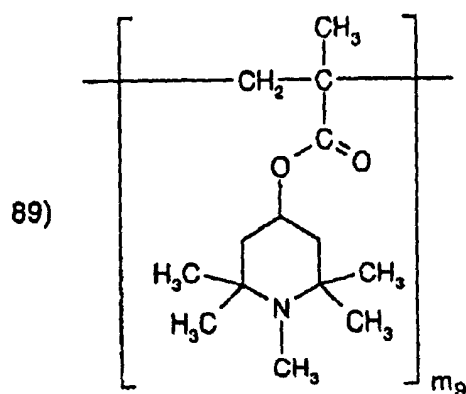
且与二酰基残基键合的端基可以是诸如-OCH₃或Cl。



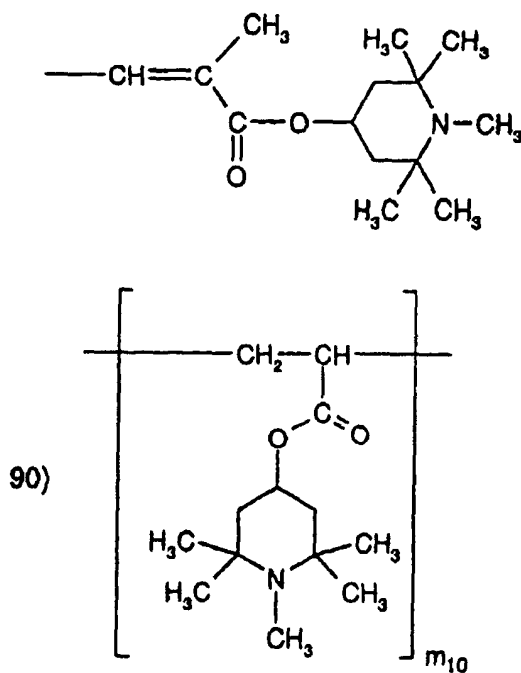
在化合物 (88) 中, 与 -O- 键合的端基可以是诸如氢或



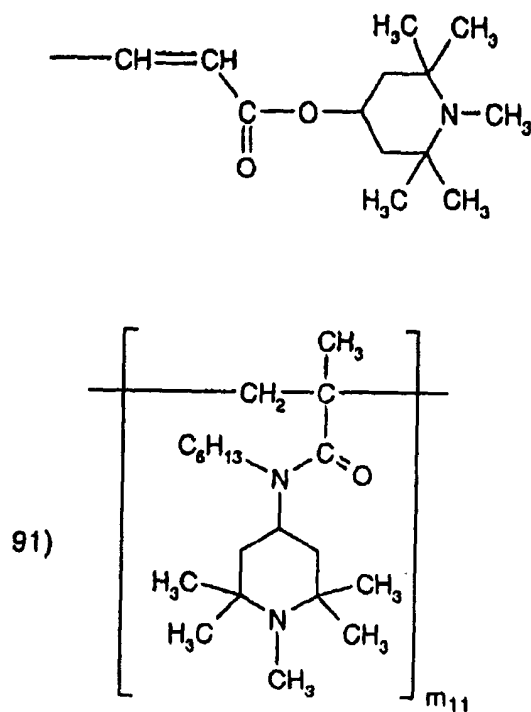
且与二酰基残基键合的端基可以是诸如 -OCH₃ 或 Cl。



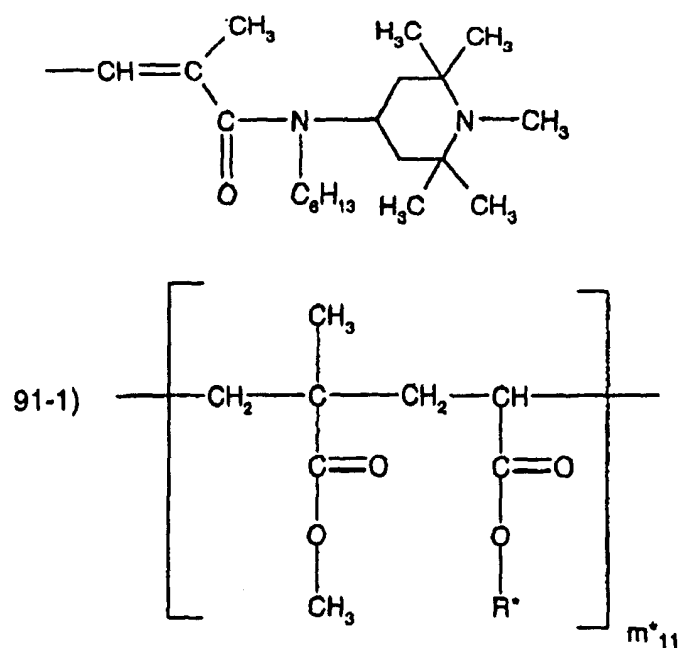
在化合物 (89) 中, 与 -CH₂- 键合的端基可以是诸如氢, 且与酯残基键合的端基可以是诸如



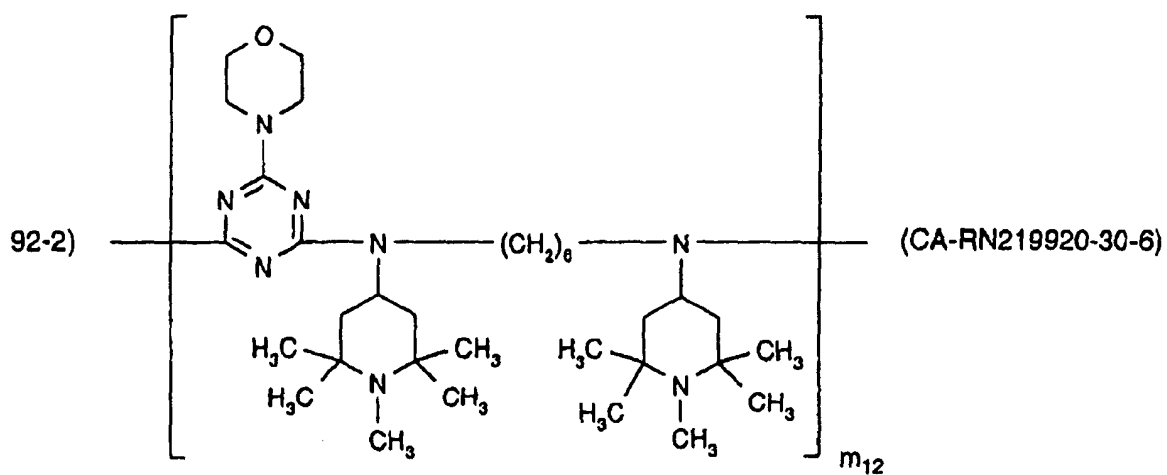
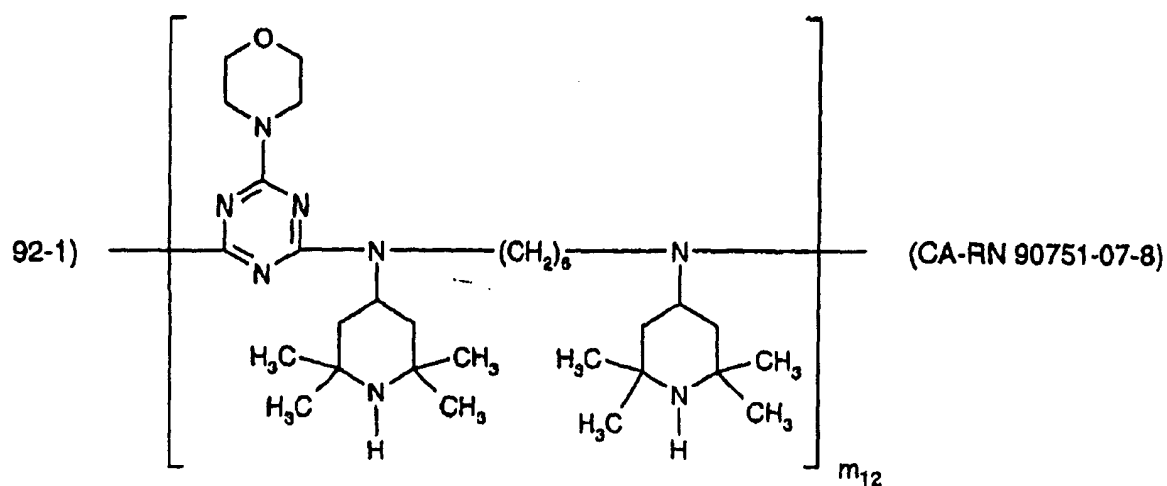
在化合物(90)中,与 $-\text{CH}_2-$ 键合的端基可以是诸如氢,且与酯残基键合的端基可以是诸如



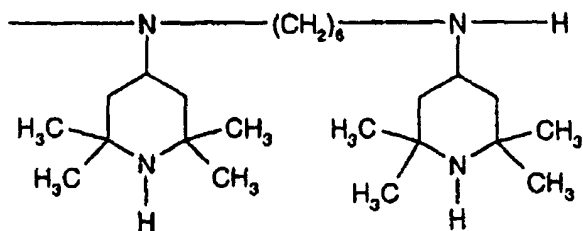
在化合物(91)中,与 $-\text{CH}_2-$ 键合的端基可以是诸如氢,且与酰胺残基键合的端基可以是诸如



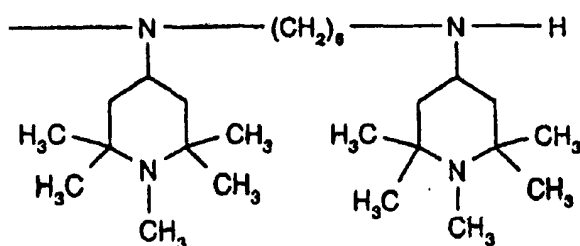
式中 m_{11}^* 同 m_{11} 的定义，基团 R^* 彼此独立地是乙基或 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基，先决条件是基团 R^* 的至少 50% 是 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基而剩余的基团 R^* 是乙基。在化合物 (91-1) 中，末端基团是诸如氢。



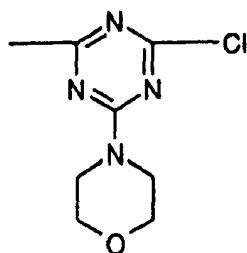
在化合物 (92-1) 和 (92-2) 中, 与三嗪残基键合的端基可以是诸如氟或化合物 (92-1) 中的基团



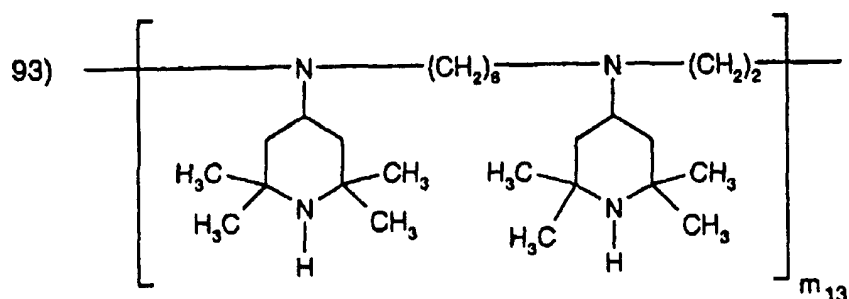
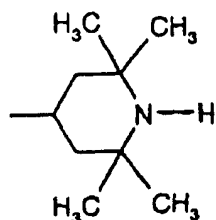
和化合物 (92-2) 中的基团



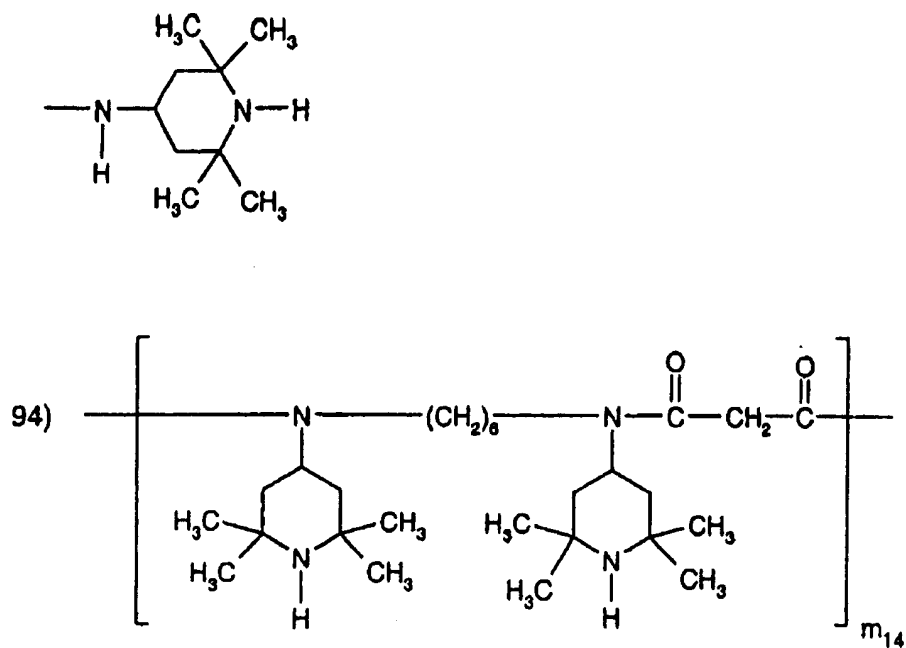
且与二氨基残基键合的端基可以是诸如氢或基团



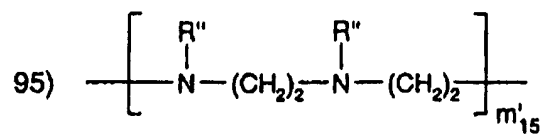
可以方便地用诸如 $-OH$ 或氨基基团置换附着到三嗪上的氯。适用的氨基基团典型地是：吡咯烷-1-基，吗啉代， $-NH_2$ ， $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})_2$ 和 $-NY'(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ ，式中 Y' 是氢或下式的基团



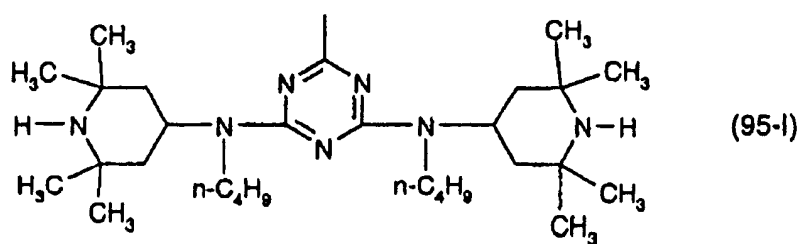
在化合物 (93) 中，与二氨基残基键合的端基可以是诸如氢，而与 $-CH_2CH_2-$ 残基键合的端基可以是诸如



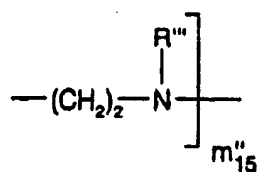
在化合物(94)中,与二氨基残基键合的端基可以是诸如氢,而与二酰基残基键合的端基可以是诸如Cl。



式中R''是下式的基团



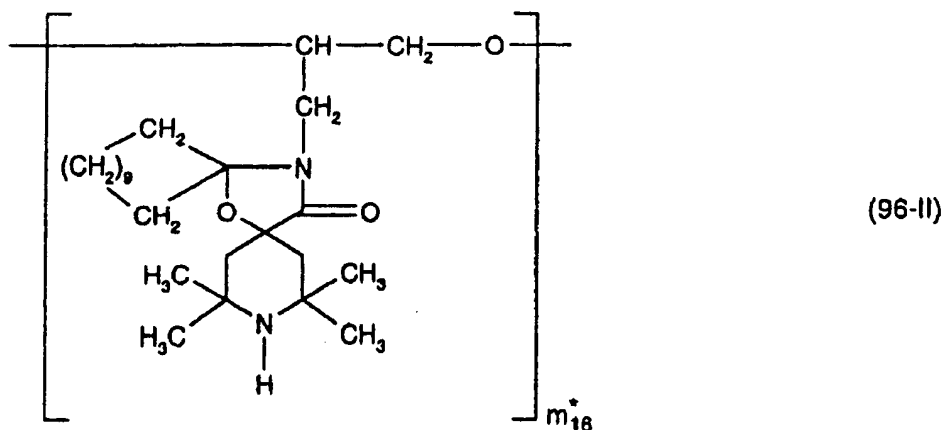
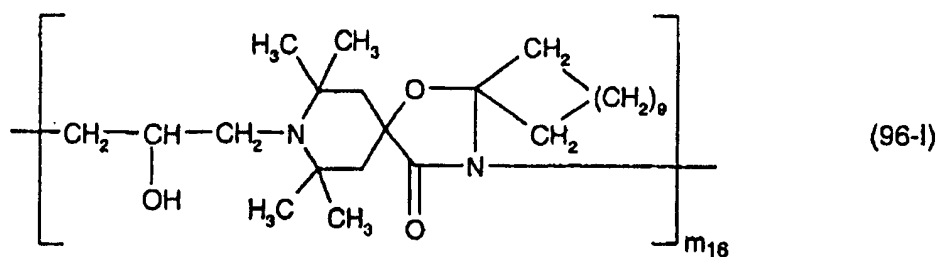
或链支化



R'''是式(95-1)的基团, 且

m'_{15} 和 m''_{15} 每一个都是0~200、较好0~100、尤其0~50的数, 先决条件是 $m'_{15} + m''_{15}$ 是2~200、较好2~100、尤其2~50的数。在化合物95中, 与二氨基残基键合的端基可以是诸如氢, 而与 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 基团键合的端基可以是诸如卤素、尤其Cl或Br。

96) 式(96-1)或(96-11)的化合物

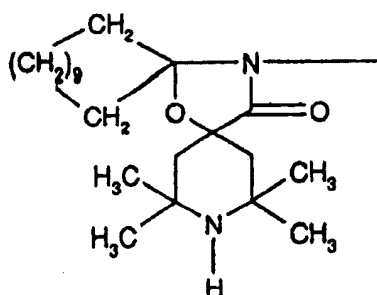


式中 m_{16} 和 m_{16}^* 是2~50的数。

在制备期间, 式(96-1)和(96-11)的化合物可以作为混合物一起得到, 因此, 也可以就这样使用。(96-1)/(96-11)的比值是诸如20:1~1:20或1:10~10:1。

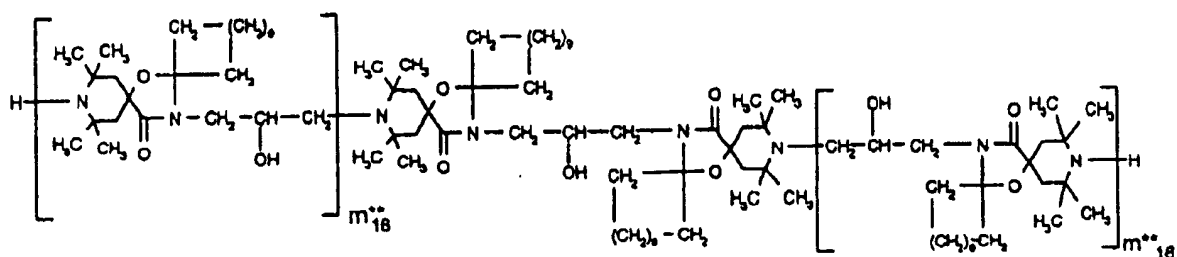
在式(96-1)的化合物中, 与氮键合的端基可以是诸如氢, 而与

2-羟基亚丙基键合的端基可以是诸如基团

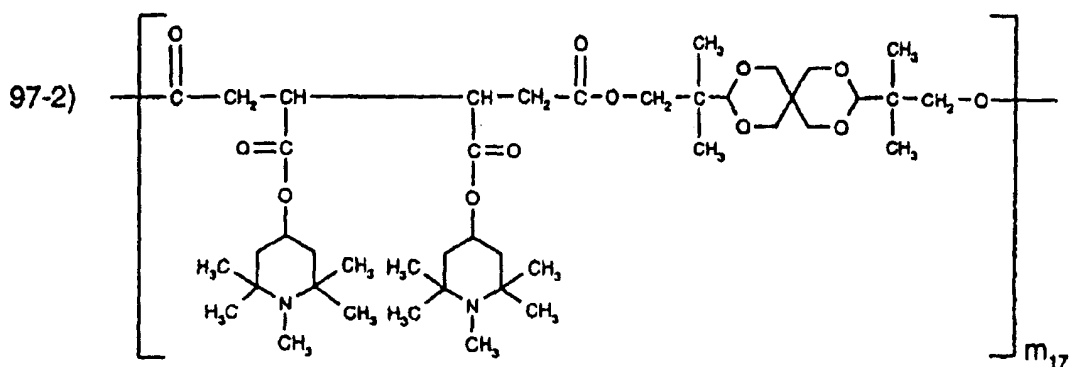
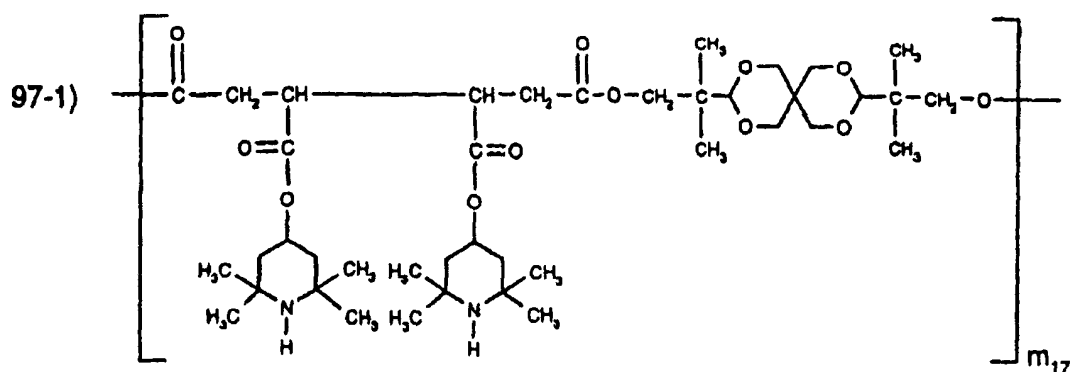


在式(96-11)的化合物中,与二亚甲基基团键合的端基可以是诸如-OH,而与氧键合的端基可以是诸如氢。这些端基也可以是聚醚基团。

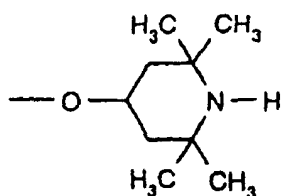
96-a)



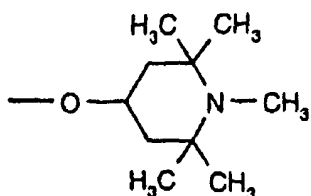
式中变量 m_{16}^{**} 彼此独立地同 m_{16} 的定义。



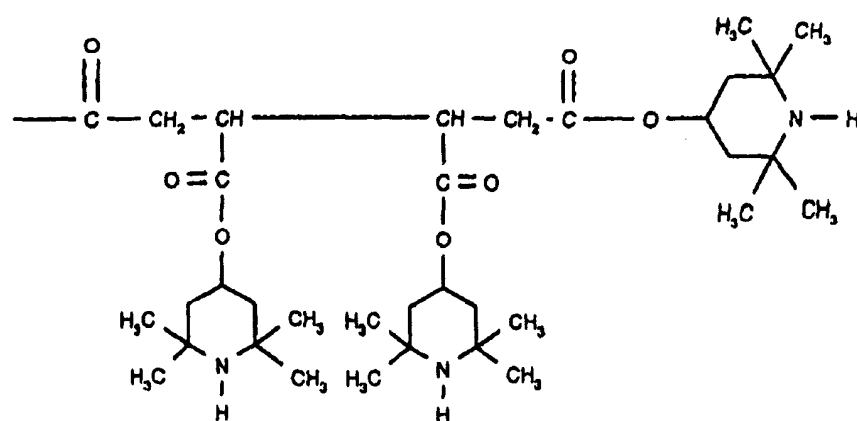
在化合物 (97-1) 和 (97-2) 中, m_{17} 的平均值是 2.5, 且与 $>C=O$ 基团键合的端基在化合物 (97-1) 中可以是诸如



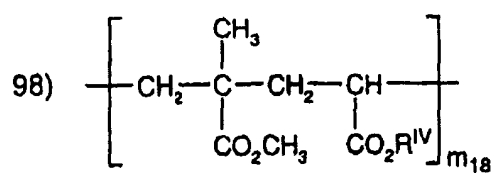
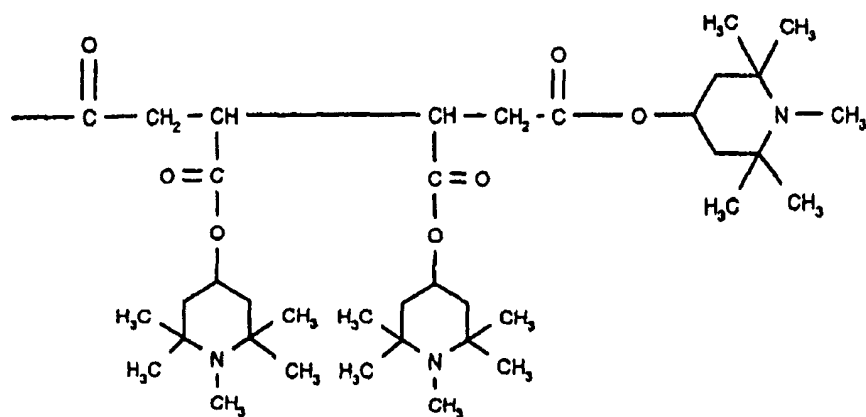
在化合物 (97-2) 中可以是诸如



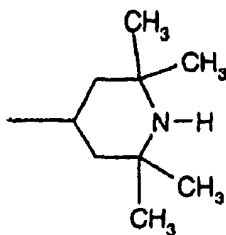
而与氧键合的端基在化合物 (97-1) 中可以是诸如



在化合物 (97-2) 中可以是诸如

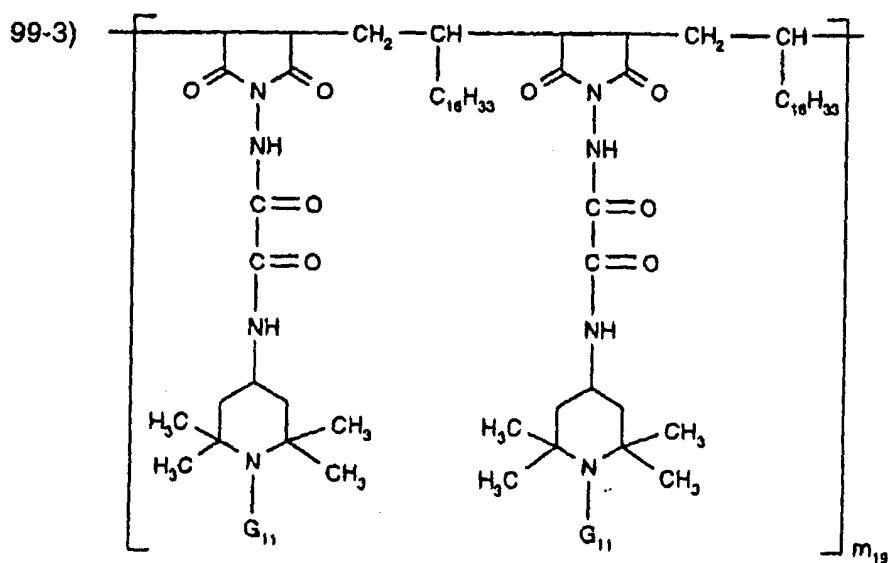
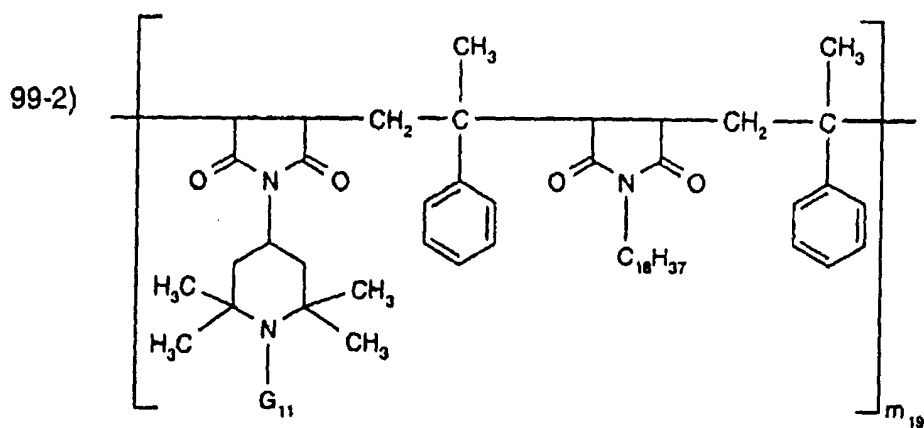
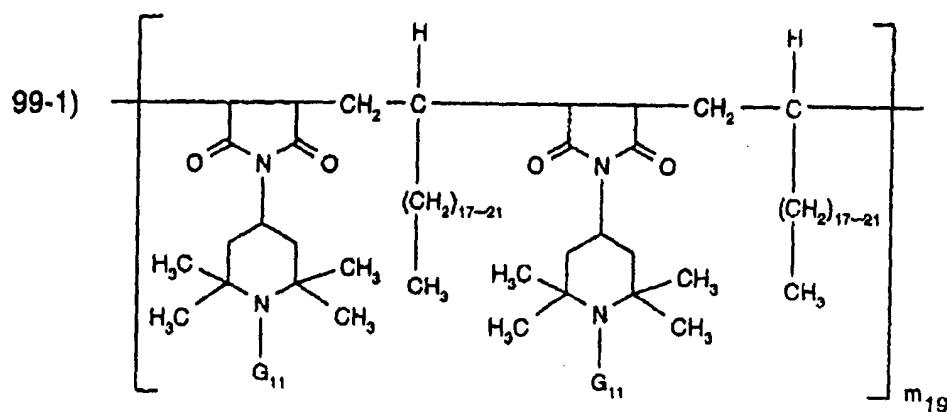


式中，基团 R^{IV} 的大约三分之一是 $-\text{C}_2\text{H}_5$ ，其余是基团



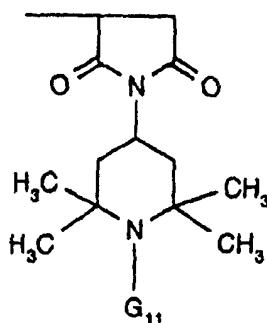
且 m_{18} 是 2~200、较好 2~100、尤其 2~50 范围内的数。

在化合物 (98) 中, 与 $-\text{CH}_2-$ 残基键合的端基可以是诸如氢, 而与 $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}^{\text{IV}})-$ 残基键合的端基可以是诸如 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}^{\text{IV}}$ 。

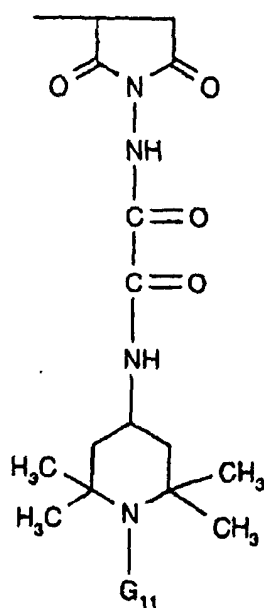


在化合物 (99-1)、(99-2) 和 (99-3) 中, G_{11} 是氢或甲基, 且 m_{19} 是 1~25 的数。

在化合物 (99-1)、(99-2) 和 (99-3) 中, 与 2,5-二氧代吡咯烷环键合的端基可以是诸如氢, 而其余端基在化合物 (99-1) 和 (99-2) 中可以是诸如式

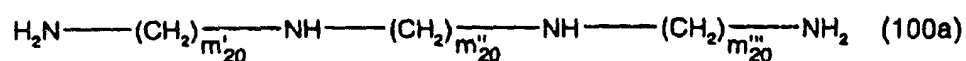


的基团, 在化合物 (99-3) 中可以是式



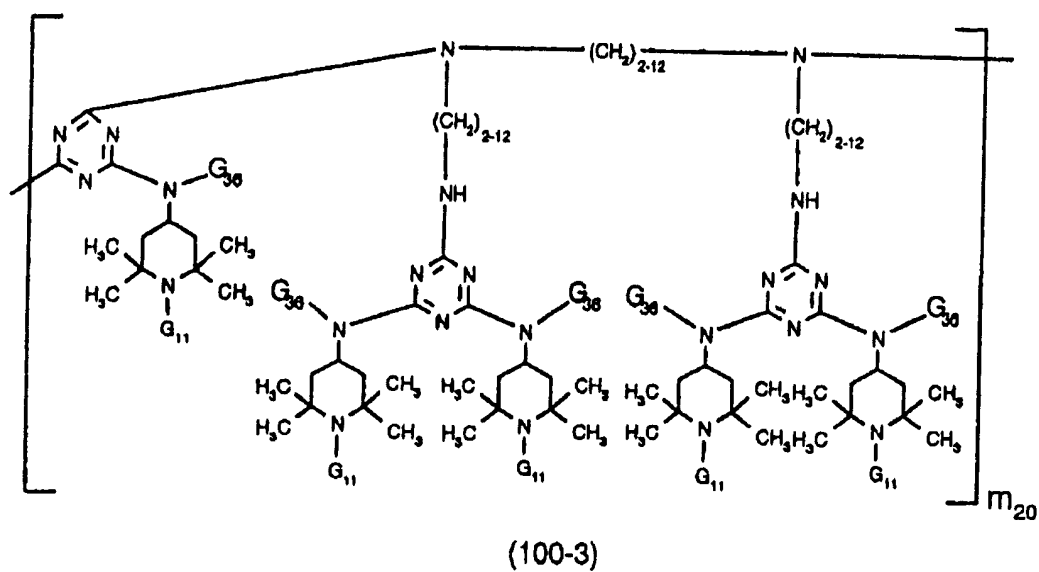
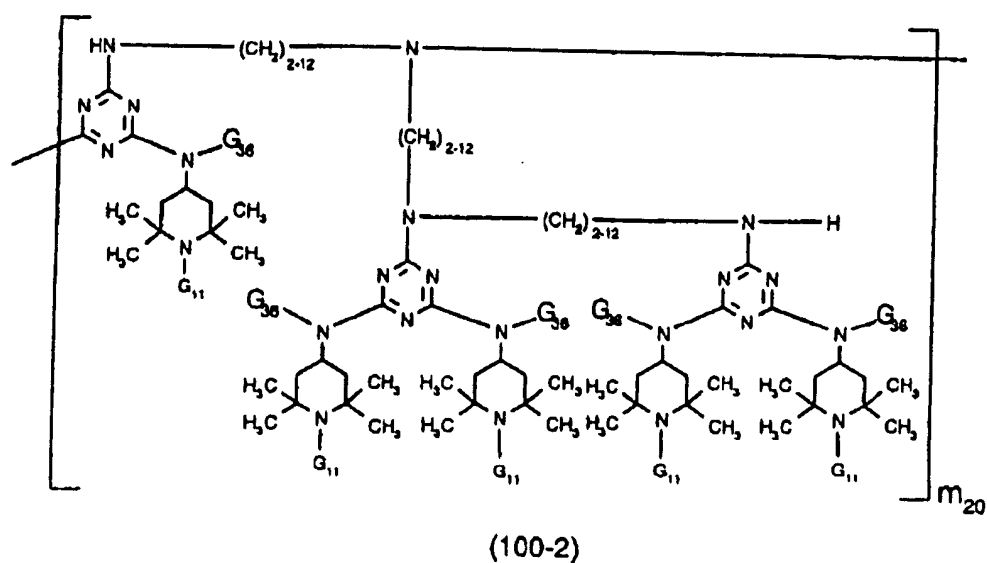
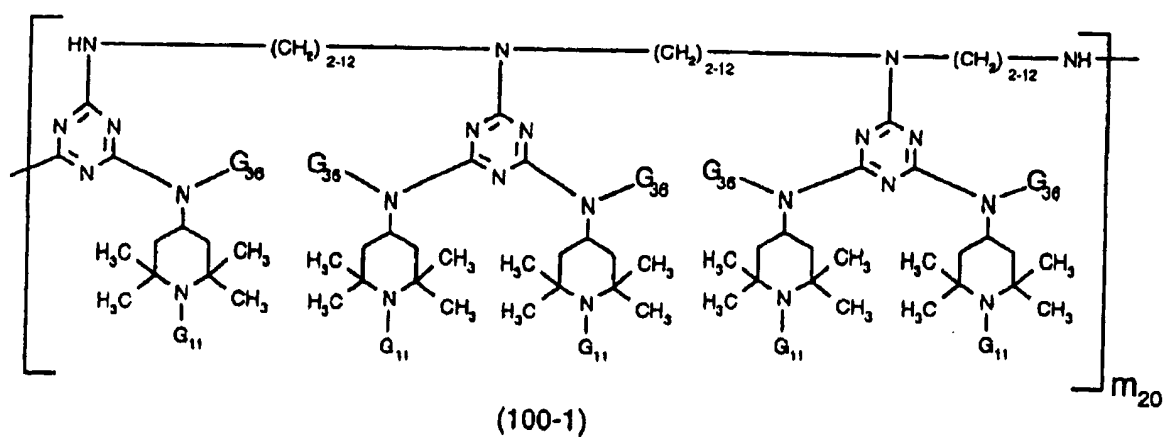
的基团。

100) 式 (100a) 的聚胺与氰脲酰氯反应得到的产物再与式 (100b) 的化合物反应可得到的产物

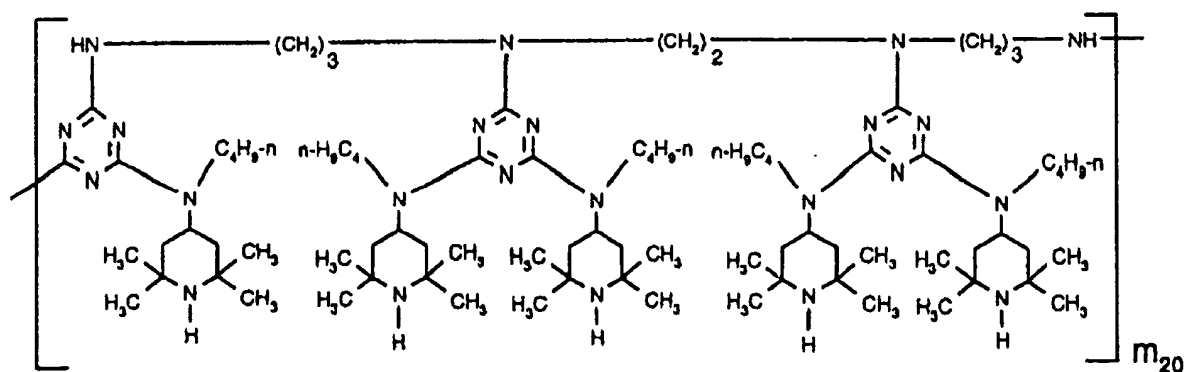


式中, m'_{20} 、 m''_{20} 和 m'''_{20} 彼此独立地是 2~12 的数。 G_{36} 是氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基、苯基或 C_7-C_9 苯烷基, 且 G_{11} 是氢或甲基。以 G_{11} 为氢的产物有《化学文摘》CAS No.136504-96-6。

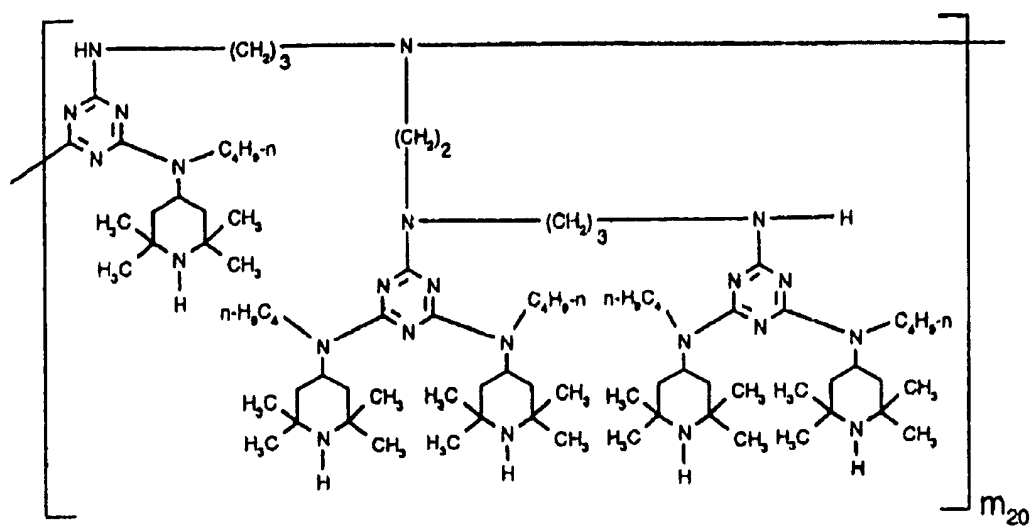
一般来说, 以上反应产物可以诸如用式 (100-1)、(100-2) 或 (100-3) 的化合物表示。它也可以呈这三种化合物的混合物的形式。



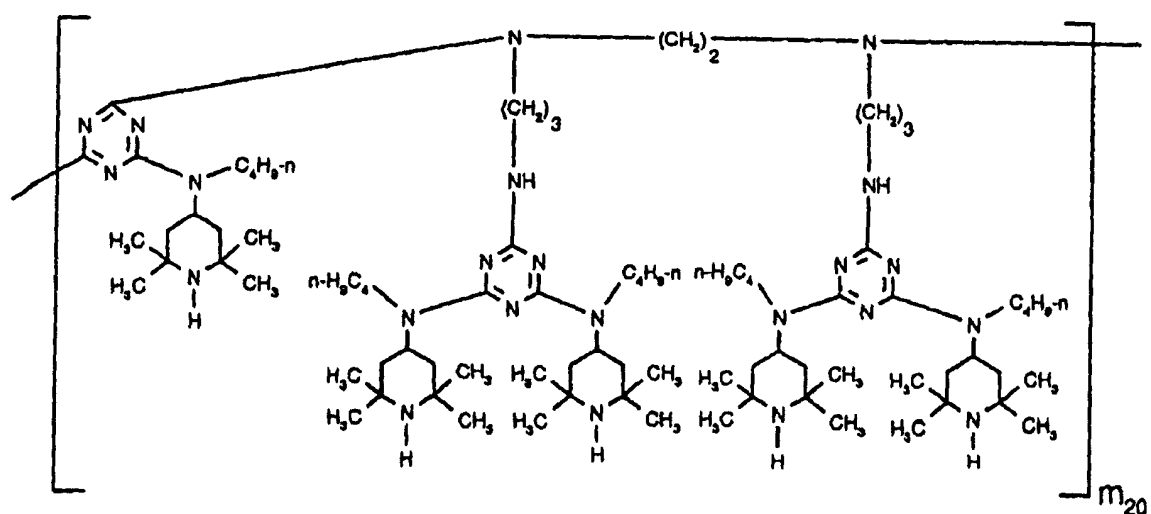
式 (100-1) 的一种较好含义是



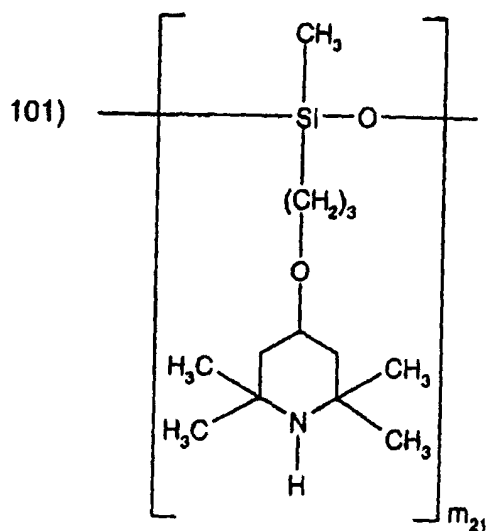
式 (100-2) 的一种较好含义是



式 (100-3) 的一种较好含义是



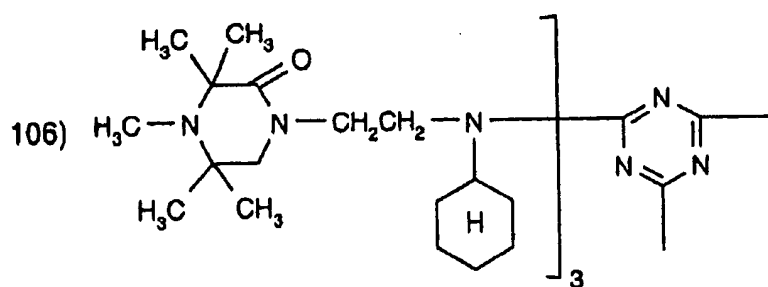
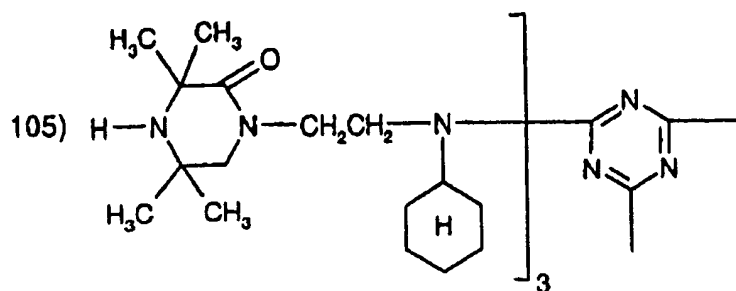
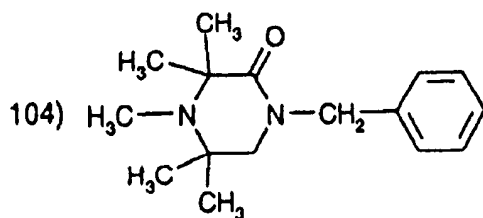
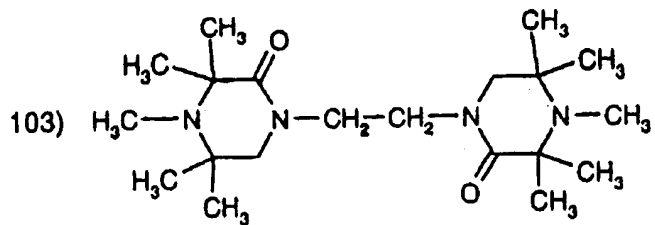
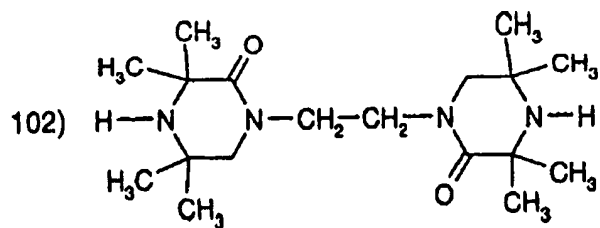
在以上式 (100-1) ~ (100-3) 中, m_{20} 是诸如 1~20、较好 2~20。

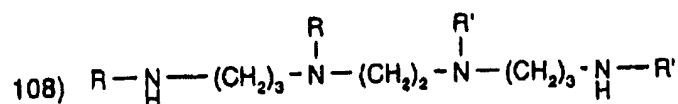
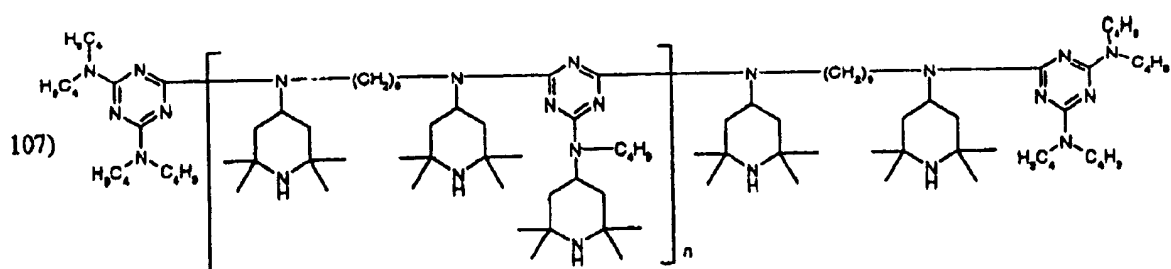


式中 m_{21} 是 1~20 的数。

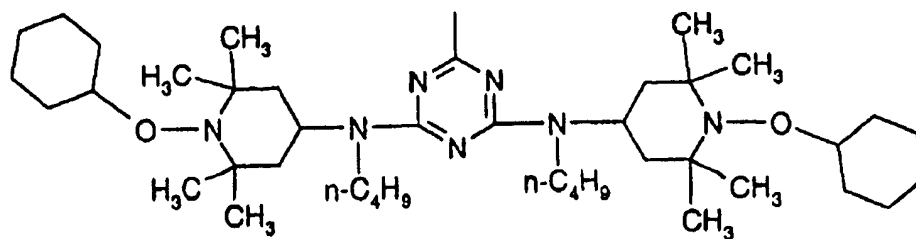
在化合物 (101) 中, 与硅原子键合的端基可以是诸如 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-$, 而与氧键合的端基可以是诸如 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。

当 m_{21} 是 3~10 的数时, 化合物 (101) 也可以呈环状化合物的形式, 即该结构式中所示的自由价形成一个直连键。

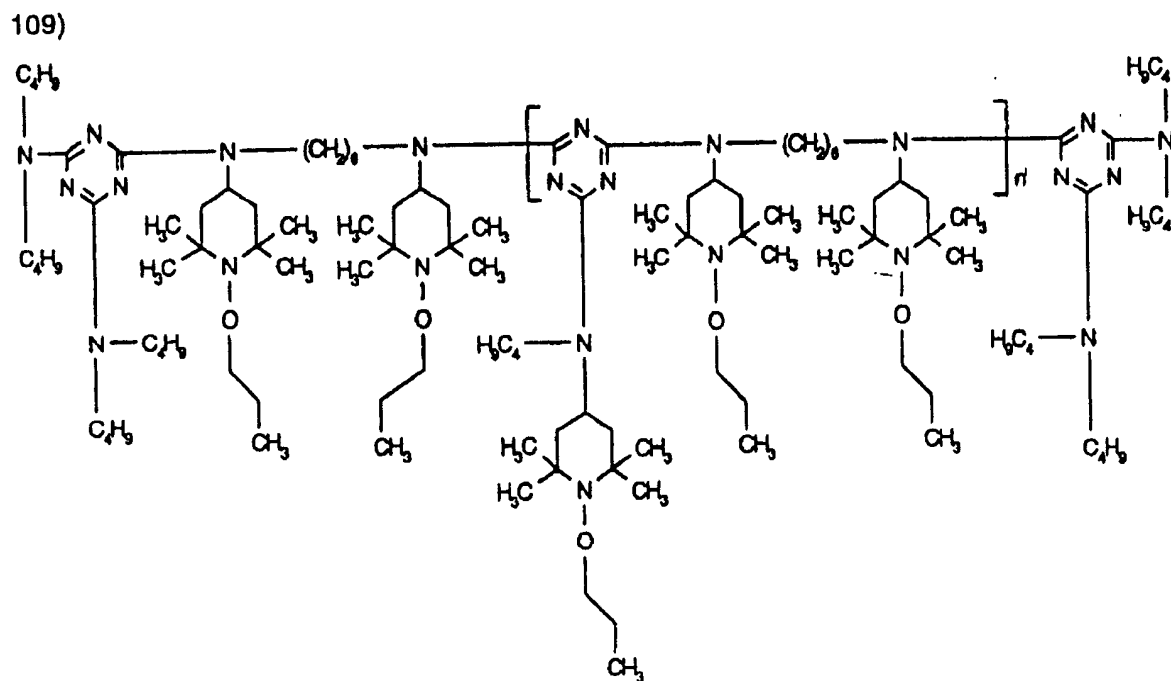




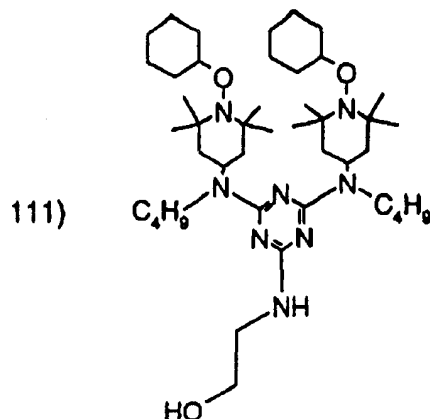
式中 R 是



且残基 R'之一是 R、其余是 H;



110) 5-(2-乙基己酰)氧甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮, 如 US-A-6140326 的实施例 A19 中所公开的;



上一节的空间位阻胺也可以是 GB-A-2,301,106 中作为成分 1-a)、1-b)、1-c)、1-d)、1-e)、1-f)、1-g)、1-h)、1-i)、1-j)、1-k) 或 1-l) 描述的化合物之一, 尤其所述 GB-A-2,301,106 第 68 页~73 页上所列的光稳定剂 1-a-1、1-a-2、1-b-1、1-c-1、1-c-2、1-d-1、1-d-2、1-d-3、1-e-1、1-f-1、1-g-1、1-g-2 或 1-k-1。

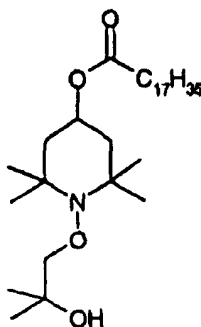
上一节的空间位阻胺也可以是 EP 782994 中所述的化合物之一, 例如其中的权利要求 10 或 38 或实施例 1-12 或 D-1~D-5 中所述的化合物。

本 UVA 组合与市售受阻胺的掺合物尤其可用来作为有机材料、特别是聚烯烃的稳定剂。例如, 包含成分 (A)、尤其式 (A2) 的化合物以及成分 (B) 的稳定剂组合与下列每一种的掺合物:

TINUVIN® 770	TINUVIN® 123	TINUVIN® 765
TINUVIN® 440	TINUVIN® 144	CHIMASSORB® 966
DASTIB® 845	DIACETAM® 5	GOODRITE® UV 3034
GOODRITE® UV 3150	GOODRITE® UV 3159	CYASORB® UV 3581
CYASORB® UV 3604	HOSTAVIN® N 20	HOSTAVIN® N 24
MARK® LA 52	MARK® LA 57	MARK® LA 62
MARK® LA 67	SUMISORB® TM 61	UVINUL® 4049
UVINUL® 4050 H	SANDUVOR® 3050	SANDUVOR® PR-31
UVASIL® 299 LM	UVASIL® 2000 LM	TINUVIN® 622
CHIMASSORB® 944	CHIMASSORB® 119	CYASORB® UV 3346
CYASORB® UV 3529	DASTIB® 1082	FERRO® AM 806
LUCEM® HA-B18	HOSTAVIN® N 30	MARK® LA 63
MARK® LA 68	UVINUL® 5050 H	UVASIL® 299 HM
UVASIL® 2000 HM	UVASORB® HA 88	CHIMASSORB® 2020
LICHTSCHUTZSTOFF® UV 31		

特别好的是与 TINUVIN® 770, CYASORB® UV 3581, HOSTAVIN® N 20, MARK® LA 57, UVINUL® 4050 H, SANDUVOR® 3050, UVASIL® 299 LM, UVASIL® 2000 LM, TINUVIN® 622, CHIMASSORB® 944, CYASORB® UV 3346, HOSTAVIN® N 30, UVASIL® 299 HM, UVASIL® 2000 HM, UVASORB® HA 88 和 CHIMASSORB® 2020 的混合物。

进一步有用的是 N 原子上有一个有羟基取代的烷氧基取代的空间受阻胺，例如下列化合物：1 - (2 - 羟基 - 2 - 甲基丙氧基) - 4 - 十八烷酰氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶，1 - (2 - 羟基 - 2 - 甲基丙氧基) - 4 - 羟基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶，1 - (2 - 羟基 - 2 - 甲基丙氧基) - 4 - 氧代 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶，癸二酸二(1 - (2 - 羟基 - 2 - 甲基丙氧基) - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酯)，己二酸二(1 - (2 - 羟基 - 2 - 甲基丙氧基) - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酯)，琥珀酸二(1 - (2 - 羟基 - 2 - 甲基丙氧基) - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酯)，戊二酸二(1 - (2 - 羟基 - 2 - 甲基丙氧基) - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酯)和 2, 4 - 二{N - [1 - (2 - 羟基 - 2 - 甲基丙氧基) - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基] - N - 丁基氨基} - 6 - (2 - 羟基乙基氨基) - s - 三唑。较好的是 112) 下式的 1 - (2 - 羟基 - 2 - 甲基丙氧基) - 4 - 十八烷酰氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶：



有机材料的稳定作用

本发明也涉及 (a) 一种有机材料, 该材料包含 (b) 以上所述紫外线吸收成分 (A) 和 (B) 的组合作为抵御光、氧和/或热的有害效应的稳定剂或作为紫外线过滤剂。

较好, 成分 (a) 的有机材料是天然的、半合成的或合成的聚合物, 尤其热塑性聚合物、涂料组合物的可交联粘结剂、交联涂料、染料或印刷墨或彩色感光材料。

最好, 该热塑性聚合物是一种聚烯烃, 例如聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯、聚酰胺、粘合剂、卤代聚合物例如聚氯乙烯, 可用于汽车涂料和应用的热塑性聚烯烃或聚氨酯系汽车涂料。

在有特定兴趣的组合物中, 本发明的成分 (a) 选自热塑性聚合物, 成分 (b) 是化合物 (A2) 与化合物 (B) 的组合, 化合物 (B) 选自化合物 i-x、xii、xiii、xix-xxiii、xxv-xxvii、xxx-xxxvi、和 xl-xlv; 尤其 i、ii、iii、v、vi、viii、xii、xiii、xix、xx、xxii、xxiii、xxvi、xxx、xxxi、xxxiv、xxxvi、xl、xli、xlii、xliii、xliv、xlv。

在有特定兴趣的另一种组合物中, 本发明的成分 (a) 选自涂料组合物的可交联粘结剂、交联涂料、染料或印刷墨或彩色感光材料, 而成分 (b) 是化合物 (A1) 或 (A2)、尤其化合物 (A1) 与化合物 (B) 的组合, 化合物 (B) 选自化合物 i-iv、vi-xi、xiii-xviii、xxiii-xxxix、尤其 ii、iii、iv、vi、vii、viii、xx、xxv、xxxvii; 特别是苯并三唑类的那些。

在一种特定实施方案中, 成分 (a) 是涂料组合物中能在金属基材上成膜的粘结剂, 而成分 (b) 的 (B) 选自化合物 ii、iii、iv、vi、vii、

viii、xx、xxv、xxxvii。

在另一种特定实施方案中，成分(a)是涂料组合物中能在木质基材上成膜的粘结剂，而成分(b)的(B)选自化合物 i、viii、xiv、xx。

在另一种特定实施方案中，成分(a)是一种主链上含有杂原子的合成热塑性有机聚合物、尤其聚碳酸酯、聚酯或聚酰胺，而成分(b)的(B)选自化合物 iii、v、vi、vii、xii、xix、xxii、xxiii、xxvi、xxvii、xxx、xxxi、xl、xlii、xliii、xliv。

在另一种特定实施方案中，成分(a)是一种主链上只含有碳原子的合成热塑性有机聚合物，而成分(b)的(B)选自化合物 i、ii、viii、xii、xiii、xx、xxii、xxiii、xxvi、xxvii、xxx、xxxi、xxxiv、xxxvi、xiv。

在另一种特定实施方案中，成分(a)是一种程序重调材料、尤其一种彩色感光材料或一种印刷墨，而成分(b)的(B)选自化合物 i、vii、xi、xii、xiii、xiv、xv、xx、xxv、xxxvii。

在另一种特定实施方案中，成分(a)是涂料组合物中能在金属基材上成膜的粘结剂，该组合物含有选自化合物 13、14a、24、110 和/或 112 的空间位阻胺作为追加稳定剂。

在另一种特定实施方案中，成分(a)是涂料组合物或着色剂中能在木质基材上成膜的粘结剂，该组合物含有选自化合物 13、14a、24、110、112 和/或 1-氧-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶的空间位阻胺作为追加稳定剂。

在另一种特定实施方案中，成分(a)是一种主链上含有碳原子的合成热塑性有机聚合物、尤其聚乙烯、聚丙烯、或其共混物或共聚物，该组合物含有选自化合物 13、76、81、84-1、92-1、92-2、107、108、109 和/或 112 的空间位阻胺作为追加稳定剂。

本发明的成分(b)化合物显示出优异的水解稳定性、操作与贮存稳定性以及当存在于稳定的组合物中时良好的耐萃取性。

一般来说，可以受稳定的聚合物包括：

1. 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、聚异戊二烯或聚丁二烯，以及环状烯烃例如环戊烯或降冰片烯的聚合物，（任选地可以交联的）聚乙烯例如高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、线型低密度聚乙烯（LLDPE）、支化低密度聚乙烯（BLDPE）。

聚烯烃，即上一段所列举的单烯烃的聚合物、较好聚乙烯和聚丙烯，可以用不同方法、尤其用下列方法制备：

a) 自由基聚合（通常在高压下和在高温进行）。

b) 使用一种通常含有化学元素周期表 IVb 族、Vb 族、VIb 族或 VIII 族的一种或不止一种金属的催化剂的催化聚合。这些金属通常有一个或不止一个配体，典型的配体是氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、烯基和/或芳基，这些可以是要么 p-配位要么 s-配位的。这些金属络合物可以呈游离形式，也可以固定于基材上、典型地固定于活性氯化镁、氯化钛（III）、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可以是可溶于或不可溶于聚合介质中的。该催化剂可以本身用于聚合，也可以进一步使用活化剂，典型的活化剂是金属烷基、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷氧烷，所述金属是化学元素周期表 Ia 族、IIa 族和/或 IIIa 族的元素。该活化剂可以方便地进一步用酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团改性。这些催化剂体系通常称为 Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler(-Natta)、TNZ (DuPont)、金属茂或单一部位催化剂 (SSC)。

2. 1) 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）、和不同类型聚乙烯的混合物（例如 LDPE/HDPE）。

3. 单烯烃和二烯烃彼此的共聚物或与其它乙烯基单体的共聚物，例如乙烯/丙烯共聚物、线型低密度聚乙烯 (LLDPE) 及其与低密度聚乙烯 (LDPE) 的混合物、丙烯/丁-1-烯共聚物、丙烯/异丁烯共聚物、乙烯/丁-1-烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物及其与一氧化碳的共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及其盐（离子交联聚合物）以及乙烯与丙烯和一种双烯例如己二烯、二聚环戊二烯或偏亚乙基降冰片烯的三元共聚物；和这样的共聚物彼此的混合物和与以上 1) 中提到的聚合物的混合物，例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物，LDPE/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)，LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA 和交替或无规聚烯烃/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 $C_5 - C_9$ ），包括其加氢改性物（例如增粘剂）和聚烯烃与淀粉的混合物。

5. 聚苯乙烯、聚（对甲基苯乙烯）、聚（ α -甲基苯乙烯）。

6. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与双烯或丙烯酸衍生物的共聚物，例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯、苯乙烯共聚物与另一种聚合物例如聚丙烯酸酯、双烯聚合物或乙烯/丙烯/双烯三元共聚物的高冲击强度混合物；苯乙烯的嵌段共聚物例如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

7. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯接枝于聚丁二烯上、苯乙烯接枝于聚丁二烯苯乙烯或聚丁二烯丙烯腈共聚物上；苯乙烯和丙烯腈（或甲基丙烯腈）接枝于聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝于聚丁二烯上；苯乙烯和马来酸酐接枝于聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝于聚丁二烯上；苯乙烯和马来酰亚胺接枝于聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯接枝于聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯腈接枝于乙烯/丙烯/二烯三元共聚物上；苯乙烯和丙烯腈接枝于聚丙烯酸烷酯或聚甲基丙烯酸烷酯上；苯乙烯和丙烯腈接枝于丙烯酸酯/丁二烯共聚物上，及其与6)中列举的共聚物的混合物，例如已知为ABS、MBS、ASA或AES聚合物的共聚物混合物。

8. 含卤素聚合物，例如聚氯丁二烯、氯化橡胶、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯乙烯的共聚物、表氯醇均聚物和共聚物，尤其含卤素乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、以及其共聚物例如氯乙烯/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. 从 α , β -不饱和酸及其衍生物衍生的聚合物，例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；用丙烯酸丁酯改性的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。

10. 9)中提到的单体彼此的共聚物或与其它不饱和单体的共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷氧烷酯或丙烯腈/氯乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷酯/丁二烯

三元共聚物。

11. 从不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛衍生的聚合物, 例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺; 以及其与以上 1) 中提到的烯烃的共聚物。

12. 环状醚的均聚物和共聚物, 例如聚(亚烷基)二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或其与二环氧丙醚的共聚物。

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

14. 聚苯醚和聚苯硫醚, 和聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

15. 从一方面为有末端羟基的聚醚、聚酯或聚丁二烯、另一方面为脂肪族或芳香族多异氰酸酯衍生的聚氨酯, 以及其前体物。

16. 从二胺和二羧酸和/或从氨基酸或对应内酰胺衍生的聚酰胺和共聚酰胺, 例如聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚酰胺 11、聚酰胺 12、从间苯二甲胺和己二酸出发的芳香族聚酰胺; 从六亚甲基二胺和间苯二甲酸和/或对苯二甲酸且有无弹性体作为改性剂制备的聚酰胺, 例如聚对苯二甲酰-2, 4, 4-三甲基六亚甲基二胺或聚间苯二甲酰间苯二胺; 以及上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离子交联聚合物或者化学键合或接枝的弹性体、或者与聚醚例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物; 以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺; 和在加工期间缩合的聚酰胺 (RIM 聚酰胺系统)。

17. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺和聚苯并咪唑。

18. 从二羧酸和二醇和/或从羟基羧酸或对应内酯衍生的聚酯, 例如, 聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸 1, 4-二(羟甲基)环己烷酯和聚羟基苯甲酸酯, 以及从有羟基末端的聚醚衍生的嵌段共聚醚酯; 还有, 用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚砒、聚醚砒和聚醚酮。

21. 从一方面为醛、另一方面为苯酚、脲和蜜胺衍生的交联聚合物, 例如苯酚/甲醛树脂、脲/甲醛树脂和蜜胺/甲醛树脂。

22. 干燥和非干燥的醇酸树脂。

23. 从饱和的和不饱和的二羧酸与二元醇的共聚酯和乙烯基化合物作为交联剂衍生的不饱和聚酯树脂，以及其低可燃性的含卤素改性物。

24. 从有取代丙烯酸酯例如环氧基丙烯酸酯、氨基基丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯衍生的可交联丙烯酸树脂。

25. 用蜜胺树脂、脲树脂、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. 从多环氧化物例如从二环氧丙基醚或从环脂族二环氧化物衍生的交联环氧树脂。

27. 天然聚合物例如纤维素、橡胶、明胶及其化学改性同系衍生物，例如乙酸纤维素酯、丙酸纤维素酯、和丁酸纤维素酯，或纤维素醚例如甲基纤维素；以及松香及其衍生物。

28. 以上所述聚合物的共混物（掺混聚合物），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/PA6, 6 和共聚物，PA/HDPE，PA/PP，PA/PPO。

29. 天然存在的和合成的有机材料，即纯单体型化合物或这样的化合物的混合物，例如矿物油、动物脂肪和植物脂肪，油和蜡，或基于合成酯（例如邻苯二甲酸酯、己二酸酯、磷酸酯或偏苯三酸酯）的油、脂肪和蜡，以及合成酯与矿物油以任何重量比的混合物，典型地说，用来作为纺丝组合物的那些，以及此类材料的水性乳状液。

30. 天然橡胶或合成橡胶的水性乳状液，例如天然胶乳或羧基化苯乙烯/丁二烯共聚物的胶乳。

31. 聚硅氧烷，例如美国专利 No. 4, 259, 467 中所述的软质亲水性聚硅氧烷；和例如美国专利 No. 4, 355, 147 中所述的硬质聚有机硅氧烷。

32. 与不饱和丙烯酸聚乙酰乙酸酯树脂或与不饱和丙烯酸树脂组合的聚酮亚胺。不饱和丙烯酸树脂包括聚氨酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、有侧链不饱和基团的乙烯基或丙烯酸共聚物和丙烯酸化蜜胺。该聚酮亚胺是从聚胺和酮在酸催化剂的存在下制备的。

33. 含有烯键不饱和单体或低聚物和多不饱和脂肪族低聚物的可辐射固化组合物。

34. 环氧蜜胺树脂, 例如, 用环氧官能共醚化高固体蜜胺树脂例如 LSE-4103 (Monsanto 公司) 交联的光稳定环氧树脂。

成分 (b) 的稳定剂和任选的进一步稳定剂可以单独地或彼此混合地添加到成分 (a) 的要稳定材料例如聚烯烃中。若希望, 稳定剂混合物的各组分在掺入要稳定的材料中之前可以彼此熔融混合 (熔融共混)。

本发明添加剂 (本发明成分 (b)) 和任选的进一步成分可以单独添加到该聚合物材料中, 也可以彼此混合。若希望, 各组分可以在掺入该聚合物中之前诸如通过干掺合、压实或熔融而彼此混合。

本发明添加剂和任选进一步成分向该聚合物中的掺入是用已知方法进行的, 例如以粉末形式干掺合, 或者以诸如在惰性溶剂、水或油中的溶液、分散液或悬浮液的形式湿混合。本发明添加剂和任选进一步添加剂可以在诸如成形之前或之后掺入, 也可以通过向该聚合物材料中施用溶解或分散的添加剂或添加剂混合物来掺入, 且有或无随后的溶剂或悬浮/分散剂蒸发。它们可以诸如作为干混合物或粉末或者作为溶液或分散液或悬浮液或熔体直接添加到加工装置 (例如挤塑机、密炼机等) 中。

该掺入可以在配备搅拌器的任何可加热容器例如密闭装置如捏合机、混合机或搅拌容器中进行。该掺入较好在挤塑机中或在捏合机中进行。加工是在惰性气氛中还是在氧的存在下进行并不重要。

该添加剂或添加剂掺合物向该聚合物中的添加可以在所有惯常混合机器中进行, 其中使该聚合物熔融并与添加剂混合。适用机器是业内人士已知的。它们主要是混合机、捏合机和挤塑机。

该工艺较好是在一台挤塑机中通过在加工期间导入该添加剂进行的。

特别好的加工机器是单螺杆挤塑机、反向旋转和同向旋转双螺杆挤塑机、行星齿轮挤塑机、环式挤塑机或共捏合机。也可以使用配备至少一个能控真空的脱气室的加工机器。

适用的挤塑机和捏合机详见例如 Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente

1989, pp. 3 - 7, ISBN: 3 - 446 - 14339 - 4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3 - 446 - 14329 - 7) .

例如, 螺杆长度是 1 ~ 60 倍螺杆直径、较好 35 ~ 48 倍螺杆直径。螺杆转速较好是 10 ~ 600 rpm、特别好是 25 ~ 300 rpm。

最大挤出量取决于螺杆直径、转速和驱动力。本发明工艺也可以通过改变所提到的参数或采用输送剂量数量的称量机器而在一个低于最大挤出量的水平上进行。

如果添加多种成分, 则这些成分可以预先混合、也可以单独添加。

本发明添加剂和任选进一步添加剂也可以喷雾到聚合物材料上。它们能稀释其它添加剂 (例如以上指出的惯常添加剂) 或其熔体, 使得它们也可以与这些添加剂一起喷雾到该材料上。在聚合催化剂失活期间用喷雾法添加是特别有利的; 在这种情况下, 可以将释放的水蒸汽用于该催化剂失活。在球状聚合聚烯烃的情况下, 可能有利的是诸如通过喷雾将本发明添加剂任选地与其它添加剂一起施用。

本发明添加剂和任选的进一步添加剂也可以以母料形式添加到该聚合物中, 该母料以诸如约 1 wt % ~ 约 40 wt %、较好 2wt % ~ 约 20wt % 的浓度含有掺入聚合物中的成分。该聚合物不一定具有与最终添加该添加剂的聚合物相同的结构。在这样的操作中, 该聚合物可以以粉末、颗粒、溶液、悬浮液或胶乳的形式使用。

该掺入可以在成形操作之前或期间通过将溶解或分散的化合物施用到该聚合物上且有或无随后的溶剂蒸发来进行。在弹性体的情况下, 这些可以作为胶乳予以稳定。将本发明添加剂掺入聚合物中的一种进一步可能性是在对应单体聚合之前、期间或之后立即、或在交联之前添加它们。在这一范畴内, 本发明添加剂可以原样添加, 也可以以封铸形式 (例如在蜡、油或聚合物中) 添加。

含有本文中所述本发明添加剂的材料可以用于生产成形品、滚塑物品、注塑物品、吹塑物品、薄膜、带材、单丝、纤维、非织造织物、型材、粘合剂或腻子、表面涂料等。

包含本发明紫外线吸收剂组合和任选的进一步添加剂的组合物可用于很多应用, 包括下列:

热塑性烯烃

聚丙烯成形物品

聚乙烯薄膜

聚乙烯农用地膜

有溴化阻燃剂的
成形聚丙烯

有溴化阻燃剂的聚
乙烯薄膜
可涂漆热塑性烯烃

聚丙烯纤维

温室用聚乙烯薄膜

有抗静电剂的聚烯
烃薄膜

聚丙烯带材或纵切膜

聚乙烯非织造织物

耐火聚丙烯纤维

耐火聚乙烯薄膜

汽车涂料

双组分丙烯酸聚氨酯涂料

加颜料的汽车 OEM

涂料

白色聚酯/蜜胺

系无油醇酸树脂卷材

涂料

芳香族聚氨酯清漆

介质油醇酸树脂瓷漆

耐磨蚀涂料组合物

γ -照射聚烯烃

聚碳酸酯共混物，

例如 PC/ABS, PC/PA

聚乙烯气体管材

有防雾剂的聚烯烃
薄膜

有溴化阻燃剂的
聚丙烯纤维

有溴化阻燃剂的成形
热塑性烯烃
有其它共稳定剂的
热塑性弹性体

填充油脂的电线和
电缆绝缘

塑料基材上的涂料
盛放化学品的聚烯
罐或容器

农业用途聚丙烯非

织造织物，如遮阳布

有 IR 热填料如水滑石的聚烯烃薄膜，
例如 DHT4A

聚丙烯非织造织物

耐火成形聚丙烯物品

耐火成形热塑性烯烃

双组分聚酯聚氨酯涂料

水性木材清漆

高固体酸催化热固性

丙烯酸树脂瓷漆

桐油苯酚清漆

丙烯酸醇酸树脂重

涂用瓷漆

电泳漆组合物

色原感光层

与加氯水接触的聚烯烃物品，例如聚
乙烯或聚丙烯压力管材，任选地含有
酸清除剂和/或苯并呋喃酮

聚碳酸酯上的涂料

甲基丙烯酸环氧丙酯

系粉末透明涂料

塑料基材层压用预形成薄膜

含有本文中所述稳定剂混合物的材料可以用于生产成形品、滚塑物品、注塑成形物品、吹塑成形物品、薄膜、带材、单丝、纤维、表面涂料等。

· 同样有特别兴趣的是使用本发明化合物作为涂料例如油漆的稳定剂。因此，本发明也涉及那些其成分(a)是涂料的成膜性粘结剂、成分(b)是本发明的稳定剂的组合物。

这种新型稳定剂在涂料中的使用伴随着额外优点：它防止脱层，即涂层从基材上剥落。这个优点在金属基材、包括金属基材上的多层系统的情况下是特别重要的。要涂布的基材包括木材、陶瓷材料、金属、塑料、或者用有机材料涂布或着色的物品。

粘结剂(成分(a))原则上可以是业内惯常的任何一种粘结剂，例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 368 - 426, VCH, Weinheim 1991 中所述的那些。一般来说，它是一种基于热塑性或热固性树脂、主要基于热固性树脂的成膜性粘结剂。其实例是醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、苯酚树脂、蜜胺树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂及其混合物。

成分(a)可以是一种可冷固化或可热固化的粘结剂；固化催化剂的添加可能是有利的。能加速该粘结剂固化的适用催化剂详见诸如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, p. 469, VCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991。

给予优先的是其中成分(a)是一种包含官能丙烯酸酯树脂和交联剂的粘结剂的涂料组合物。

含有特定粘结剂的涂料组合物的实例是：

1. 基于可冷交联或可热交联的醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、环氧树脂、蜜胺树脂或这样的树脂的混合物、希望时添加一种固化催化剂的漆；

2. 基于含羟基丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂和脂肪族或芳香族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯的双组分聚氨酯漆；

3. 基于含巯基丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂和脂肪族或芳香族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯的双组分聚氨酯漆；

4. 基于能在烘烤时脱保护的受保护异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯、希望时添加一种蜜胺树脂的单组分聚氨酯漆；

5. 基于脂肪族或芳香族氨酯或聚氨酯和含羟基丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂的单组分聚氨酯漆;

6. 基于在氨酯结构内有游离氨基的脂肪族或芳香族氨酯丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯和蜜胺树脂或聚醚树脂、必要时有固化催化剂的单组分聚氨酯漆;

7. 基于(聚)酮亚胺和脂肪族或芳香族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯的双组分漆;

8. 基于(聚)酮亚胺和不饱和丙烯酸酯树脂或聚乙酰乙酸酯树脂或甲基丙烯酰胺基乙醇酸甲酯的双组分漆;

9. 基于含羧基或含氨基聚丙烯酸酯和聚环氧化物的双组分漆;

10. 基于含酞基丙烯酸酯树脂和多羟基或多氨基成分的双组分漆;

11. 基于含酞基丙烯酸酯和多环氧化物的双组分漆;

12. 基于含酞基(聚)噁唑啉和丙烯酸酯树脂、或不饱和丙烯酸酯树脂、或者脂肪族或芳香族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯的双组分漆;

13. 基于不饱和聚丙烯酸酯和聚丙二酸酯的双组分漆;

14. 基于与醚化蜜胺树脂组合的热塑性丙烯酸酯树脂成外交联丙烯酸酯树脂的热塑性聚丙烯酸酯漆;

15. 基于硅氧烷改性或氟改性丙烯酸酯树脂的漆体系;

16. 基于以蜜胺树脂(例如六甲氧甲基蜜胺)作为交联剂(酸催化)的丙二酸酯封端异氰酸酯的漆体系、尤其透明涂层漆体系;

17. 基于希望时与其它低聚物或单体组合的低聚氨酯-丙烯酸酯和/或 acrylatyacrylaten 的可紫外线固化体系;

18. 先用热随后用紫外线或电子束照射或反之亦然进行固化、其成分含有能在光引发剂的存在下用紫外线或用电子束照射时反应的烯类双键的双重固化体系。

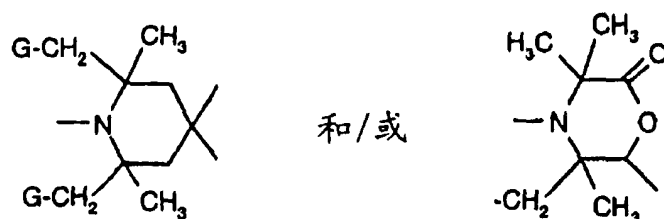
基于硅氧烷的涂料体系也是可能的,例如 WO 98/56852, WO 98/56853, DE-A-2914427 或 DE-A-4338361 中所述的体系。

除成分(a)和(b)外,按照本发明的涂料组合物较好包含,例如,以上清单中提到的、空间受阻胺类型的光稳定剂作为成分(c)。要有利地添加的2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪类型光稳定剂的进一步实例可参阅诸如出版物 US-A-4619956, EP-A-434608, US

- A - 5198498, US - A - 5322868, US - A - 5369140, US - A - 5298067, WO-94/18278, EP - A - 704437, GB - A - 2297091, WO-96/28431.

为了达到最大光稳定性, 特别有益的是添加以上提到的清单中列举的空间受阻胺。因此, 本发明也涉及一种除成分(a)和(b)外还包含空间受阻胺类型的光稳定剂作为成分(c)的涂料组合物。

这种稳定剂较好是含有下式中至少一个基团的 2, 2, 6, 6-四烷基哌啶衍生物或 3, 3, 5, 5-四烷基吗啉-2-酮衍生物



式中 G 是氢或甲基、尤其氢。

成分(C)较好以 0.05~5 重量份/100 重量份固体粘结剂的数量使用。

可以用来作为成分(C)的四烷基哌啶衍生物的实例见 EP - A - 356677 第 3~17 页第 a)~f) 节。此 EP - A 的这些节视为本说明书的一部分。特别合适的是采用下列四烷基哌啶衍生物:

琥珀酸二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯),

癸二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯),

癸二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-酯),

2-丁基-2-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-酯),

癸二酸二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯),

丁烷-1, 2, 3, 4-四羧酸四(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯),

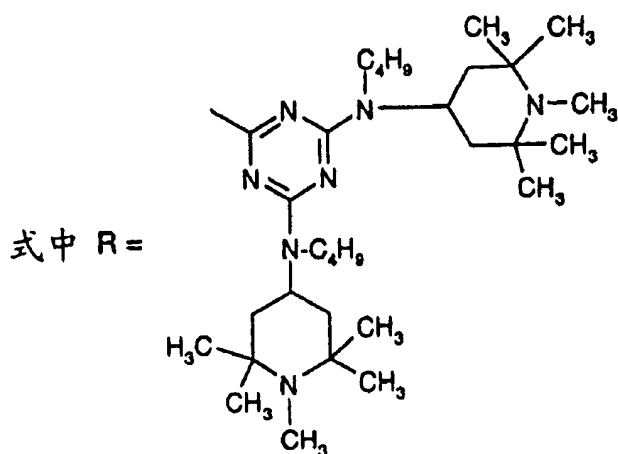
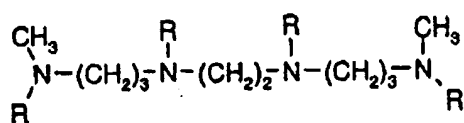
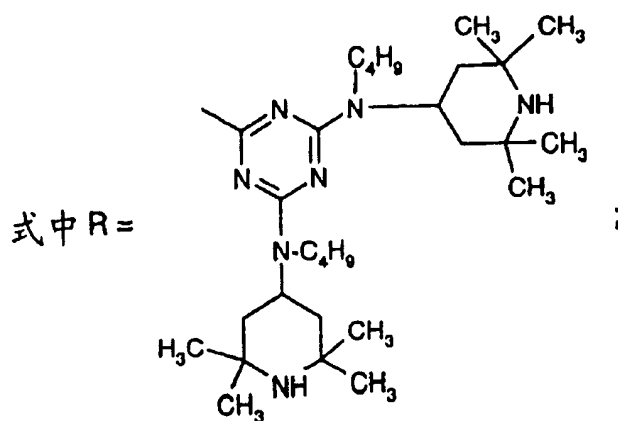
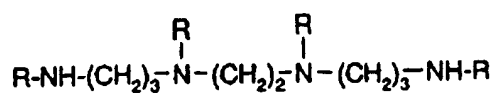
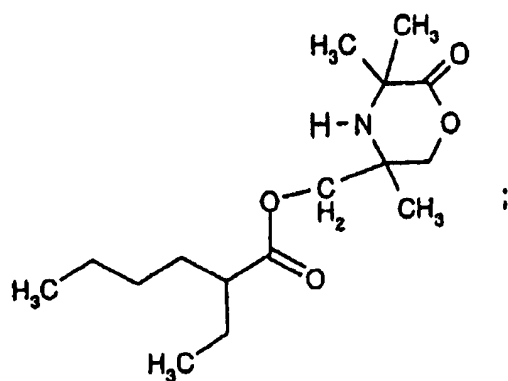
丁烷-1, 2, 3, 4-四羧酸四(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-酯),

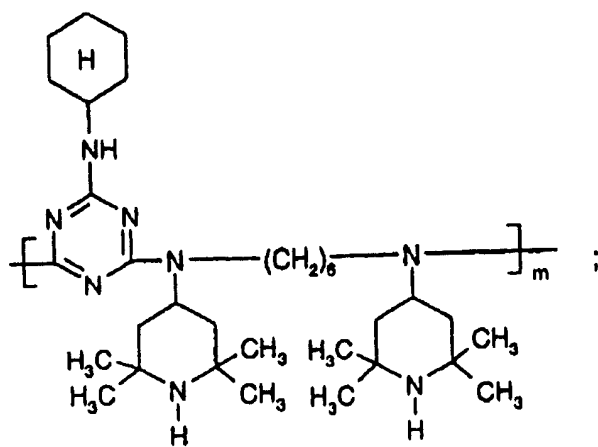
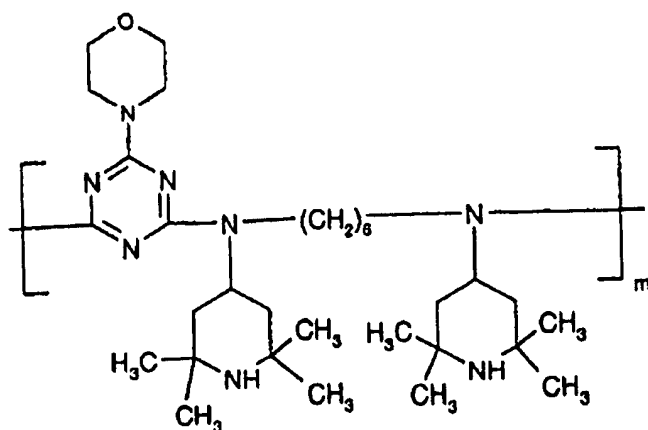
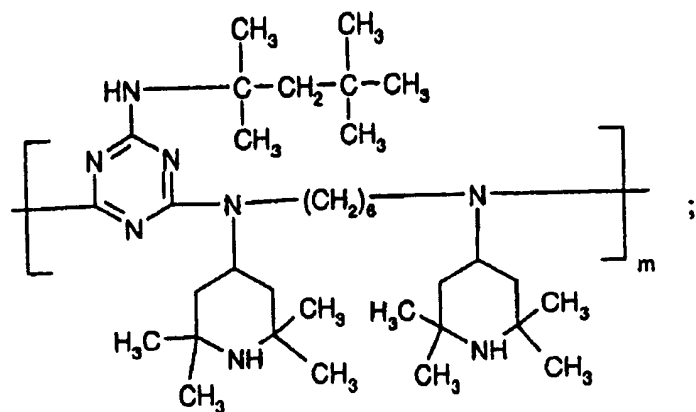
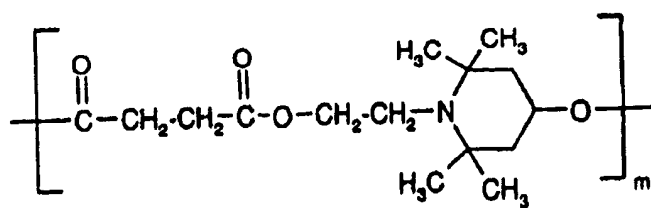
2, 2, 4, 4-四甲基-7-氧杂-3, 20-二氮杂-21-氧代二螺[5. 11. 2]二十一烷

8-乙酰基-3-十二烷基-1, 3, 8-三氮杂-7, 7, 9, 9-四甲基螺[4. 5]癸烷-2, 4-二酮,

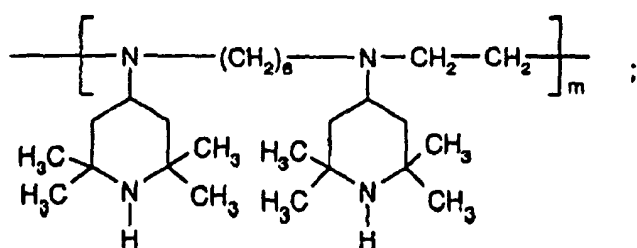
1, 1-二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基氧羰基)-2-(4-甲

氧基苯基) 乙烯,
或以下各式的化合物





或



式中 m 是 5 - 50。

除成分 (a)、(b) 和当使用时的 (C) 外, 该涂料组合物也可以包含进一步的成分, 其实例是溶剂、颜料、染料、增塑剂、稳定剂、流变剂或触变剂、干燥催化剂和/或流平剂。可能成分的实例详见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 429 - 471, VCH, Weinheim 1991。

可能的干燥催化剂或固化催化剂是例如游离 (有机) 酸或碱, 或者可以通过热处理或照射脱保护的 (有机) 受保护酸或碱, 有机金属化合物, 胺, 含氨基树脂和/或脲。有机金属化合物的实例是金属羧酸盐, 尤其金属 Pb、Mn、Co、Zn、Zr 或 Cu 的羧酸盐, 或金属螯合物, 尤其金属 Al、Ti、Zr 或 Hf 的螯合物, 或有机金属化合物例如有机锡化合物。

金属羧酸盐的实例是 Pb、Mn 或 Zn 的硬脂酸盐, Co、Zn 或 Cu 的辛酸盐, Mn 和 Co 的环烷酸盐, 或对应的亚油酸盐、树脂酸盐或松浆油酸盐。

金属螯合物的实例是乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、水杨醛、水杨醛肟、邻羟基乙酰苯或三氟乙酰乙酸乙酯的铝、钛或锆螯合物, 以及这些金属的醇盐。

有机锡化合物的实例是氧化二丁基锡、二月桂酸二丁基锡或二辛酸二丁基锡。

胺的实例具体地是叔胺, 例如三丁胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-二甲基乙醇胺、N-乙基吗啉、N-甲基吗啉或二氮杂双环辛烷 (三亚乙基二胺)、二氮杂双环十一碳烯 (DBN) (= 1, 5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯)、及其盐。进一步的实例是季铵盐, 例如氯化三甲基苄铵。

含氨基树脂同时是粘结剂和固化催化剂。其实例是含氨基丙烯酸

酯共聚物。

所使用的固化催化剂也可以是一种磷，例如三苯磷。

这种新型涂料组合物也可以是可辐射固化涂料组合物。在这种情况下，该粘结剂基本上包含含有烯键不饱和键的单体或低聚化合物（预聚物），该化合物在施用后由光化辐射固化，即转化成交联的高分子量形式。在该体系用紫外线固化的情况下，它一般也含有至少一种光引发剂。对应的体系详见以上提到的出版物 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pages 451 - 453 在可辐射固化涂料组合物中，也可以采用这些新型稳定剂而不添加空间受阻胺。

按照本发明的涂料组合物可以施用到任何所希望的基材例如金属、木材、塑料或陶瓷材料上。它们较好用来作为汽车涂装中的面漆。如果该面漆包含两层，其中下层是加颜料的而上层是不加颜料的，则新型涂料组合物可以用于要么上层要么下层要么两层，但较好用于上层。

该新型涂料组合物可以用惯常方法例如刷涂、喷涂、浇涂、浸涂或电泳法施用到基材上，也可参阅 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 491 - 500。

因粘合剂体系而异，该涂料可以在室温、也可以通过加热固化。该涂料较好在 50 ~ 150 °C 固化，且在粉末涂料或卷材涂料的情况下甚至在更高的温度固化。

按照本发明得到的涂料对光、氧和热的损害效应有优异的抗性；应当特别提到这样得到的涂料例如漆的良好光稳定性和耐候性。

该涂料组合物可以包含该粘结剂可溶于其中的有机溶剂或溶剂混合物。否则，该涂料组合物可以是一种水溶液。其载体也可以是有机溶剂与水的混合物。该涂料组合物可以是一种高固体漆，也可以是无溶剂的（例如粉末涂料）。粉末涂料是诸如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., A18, pages. 438 - 444 中所述的那些。该粉末涂料也可以有粉末浆状物（该粉末较好在水中的分散液）的形式。

颜料可以是无机颜料、有机颜料或金属颜料。该新型涂料组合物较好不含颜料且用来作为透明涂层。

同样较好的是该涂料组合物作为汽车工业中应用的面漆、尤其作为末道漆的加颜料或不加颜料面漆的用途。然而，其底涂层用途也是可以的。

本发明稳定剂向加颜料涂料中的添加也可以保护颜料免受紫外辐射的损害效应，在液晶颜料的情况下尤其如此。

为了制备薄的紫外线吸收层，也可以使用等离子沉积法将本发明稳定剂施用到基材上。在真空条件下得到等离子体的方法在文献上有广泛描述，有电能的电感耦合方式或电容耦合方式。可以使用直流（DC）或交流（AC），其频率范围为低 KHz ~ MHz、甚至微波（GHz）范围，

较好的基材选自金属、半导体、玻璃、石英或热塑性、交联或结构性交联的塑料。

较好的半导体是硅，例如呈硅片形式。

金属较好是用于制造高精度反射器例如望远镜镜片或束反射器的铝、铬、铜、钼。特别好的是铝。

主等离子体气体可以是例如 He、Ar、Xe、N₂、O₂ 或空气，较好的是惰性气体例如 He、Ar 或 Xe。当蒸气化时，该稳定剂与等离子体气体混合且同样发生离子化。

一般来说，就所添加的气体或能量耦合类型而言，该沉积过程并不敏感。

相对低的压力是重要的。较好，压力范围为 10^{-6} mbar ~ 10^{-2} mbar、尤其 10^{-3} ~ 10^{-4} mbar。

该材料可以沉积在等离子体电极上并蒸发掉。较好，要蒸发的材料位于该等离子体放电范围以外、可以单独加热的板上或坩埚中。坩埚或板可以在与该等离子体相关的正电位或负电位上。

等离子体发生和沉积的一些实施方案可以参阅诸如 A. T. Bell, "Fundamentals of Plasma Chemistry" in "Technology and Application of Plasma Chemistry", ed. by J. R. Holahan and A. T. Bell, Wiley, New York (1974); 或 H. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process 3(1), 1, (1983)。

该稳定剂的蒸发温度较好是 20℃ ~ 350℃、尤其 100℃ ~ 250℃。

此工艺尤其适用于薄层的沉积。较好，用等离子体沉积得到的层

厚是 10nm ~ 1000nm、更好 50nm ~ 500nm、特别好 100nm ~ 300nm。

本紫外线吸收剂组合也可以用于程序重调材料或记录材料例如薄膜、纸、纸涂料或印刷墨。在程序重调纸或印刷基材上的施用，见诸如 EP - A - 1308308，尤其〔0010〕、〔0017〕节及其中的实例，或 US - 5073448，尤其第 6 栏第 53 行 ~ 第 10 栏第 54 行，或使用本紫外线吸收剂组合代替式 I 的 UVA 的实例。

在感光材料及其它记录材料中的施用，以及其中要与本紫外线吸收剂组合一起使用的进一步成分，详见诸如 GB - A - 2343007 第 22 页最后一段至第 134 页最后一段。该新型紫外线吸收剂组合也可以有利地用于光学记录层和材料，其中激光束 - 例如借助于蓝色激光二极管的短波长照射（波长为诸如 405nm） - 引起光学性能变化，使得能储存可以从储存层或储存介质中再次检索出来的数字信息。这样的用途和材料的实例，除其它外，还可以参阅 JP - A - 2001 - 277720、JP - A - 2002 - 160452。

该新型紫外线吸收剂组合可以用于保护其基材（例如热塑性聚合物或涂料）以及其它光敏成分例如颜料或染料。

按照本发明的紫外线吸收剂组合也可以有利地用于液晶显示器中的保护性涂层、薄膜和箔中以防护紫外辐射，和保护该液晶显示器中的聚合物材料及其它成分免受紫外线损害。这样的应用领域和材料的实例，除其它外，还可以参阅：JP-A-10-152568 (9.6.1998); JP-A-2000-227509 (8.2.1999); JP-A-2000-227508 (2.8.1999); JP-A-11-258425 (30.11.1998); JP-A-11-258421 (13.3.1998); JP-A-11-242119 (30.11.1998); JP-A-11-119003 (13.10.1997); JP-A-09-288213 (19.4.1996); JP-A-09-288212 (19.4.1996); JP-A-08-216316 (14.2.1995); JP-A-08-216324 (14.2.1995); 和 Chem. Abstr. 131: 45869。这种应用类型中聚合物薄膜的较好类型是基于环戊烯或降冰片烯等环烯烃的，如以上在可以稳定的聚合物清单中在第 1 点第 3 行下进一步列出的。

本发明的紫外线吸收剂组合在人类（或动物）皮肤或头发防护紫外辐射用化妆品配方中是进一步有效的。

剂量和比例

本发明成分（b）的稳定剂和任选的进一步稳定剂较好以相对于要稳定的材料而言 0.01 ~ 10 wt% 的数量存在于要稳定的材料中。特别好

的是 0.01 ~ 5wt%、或 0.05 ~ 2wt%、尤其 0.05 ~ 0.5wt%。

成分 (b) 的稳定剂和任选的进一步添加剂也可以以母料形式添加到要稳定的材料中, 该母料以诸如约 2.5wt% ~ 约 25wt% 的浓度含有这些成分; 在这样的操作中, 该聚合物可以以粉末、颗粒、溶液、悬浮液或胶乳的形式使用。

该新型涂料组合物较好包含 0.01 ~ 10 重量份、更好 0.05 ~ 10 重量份、最好 0.1 ~ 5 重量份 (b) / 100 重量份固体粘结剂 (a)。

一般来说, 本发明紫外线吸收剂组合可以有利地用于多层体系, 其中, 该新型稳定剂 (成分 (b)) 在外层中的浓度可以是相对高的, 例如 1 ~ 15 重量份、尤其 3 ~ 10 重量份 (b) / 100 重量份聚合物基材 (a)。

以类似方式, 将本发明紫外线吸收剂组合用于共挤塑物品例如共挤塑聚碳酸酯片材、聚酯包装薄膜、聚烯烃覆盖薄膜的顶层或顶层之一、或涂料顶层中, 就可以得到紫外线滤光层。因具体应用而异, 在这些层中掺入的本发明紫外线吸收剂组合的数量可以从相对高负荷 (例如, 3 ~ 15 份 / 100 份聚碳酸酯, 层厚约 10 ~ 100 μm) 到相对低负荷 (例如 0.1 ~ 0.8 份 / 100 份聚烯烃、尤其聚乙烯, 在一种农用薄膜中) 不等。

本紫外线吸收剂组合较好以 1 : 20 ~ 10 : 1、更好 1 : 10 ~ 2 : 1、尤其 1 : 9 ~ 1 : 1 的重量比含有成分 (A) : (B)。

在空间受阻胺 (HALS) 存在的情况下, 较好以 HALS : UVA 在 1 : 10 ~ 20 : 1、尤其 1 : 3 ~ 10 : 1 范围内的比例含有这些。

以下实施例进一步说明这里所公开的稳定组合物。给出的百分率是按重量计的, 除非另有指出。

实施例 1 热塑性烯烃的稳定

通过使含有下列成分的热塑性烯烃 (TPO) 粒料注塑成形, 制备成形试样: 颜料、亚磷酸酯、苯酚类抗氧剂或羟胺、金属硬脂酸盐、紫外线吸收剂或受阻胺稳定剂、或紫外线吸收剂与受阻胺稳定剂的混合物。

加颜料的 TPO 粒料是从纯颜料或颜料母料、共添加剂和市售 TPO 通过将这些成分在一台 Superior/MPM 1" 单螺杆挤塑机以一般通用螺杆 (24 : 1 L/D) 在 400°F (200°C) 混合、水浴冷却、和切粒制备的。将所得到的粒料在一台 BOY 30M 注塑成形机上于 375°F (190°C) 成形为 60 密耳 (0.006 英寸) $\times$ 2" $\times$ 2" 板。

由与橡胶改性剂共混的聚丙烯组成的加颜料 TPO 配方, 其中该橡胶改性剂是一种含有丙烯/乙烯共聚物的原位反应共聚物或共混产物且有或无一种三元成分例如偏亚乙基降冰片烯, 是用一种基础稳定体系稳定的, 该体系由一种 N, N-二烷基羟胺或受阻苯酚抗氧剂且有或无有机磷化合物组成。

最终配方中所有添加剂和颜料浓度均表示为以树脂为基准的重量百分率。

各配方含有热塑性烯烃粒料和下列成分中一种或多种:

0.0 ~ 2.0 % 颜料,

0.0 ~ 50.0 % 滑石,

0.0 ~ 0.1 % 亚磷酸酯,

0.0 ~ 1.25 % 苯酚抗氧剂,

0.0 ~ 0.1 % 羟胺,

0.05 ~ 0.10 % 硬脂酸钙,

0.1 ~ 1.25 %、尤其 0.1 ~ 0.3 % 紫外线吸收剂,

0.0 ~ 1.25 % 受阻胺稳定剂。

在挤出和模塑之前将各成分置于转鼓干燥机中进行干掺混。

将试验板安装在金属框上, 用一台 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather - Ometer 在 70℃ 黑板温度、0.55 W/m²、340nm、50 % 相对湿度、间歇光/暗循环和水喷雾 (汽车工程师学会 - SAE J 1960 Test Procedure) 条件下曝光。试样按照 ASTM D 2244 - 79 以大约 625 kJ 间隔、在一台 Applied Color Systems 分光光度计上以反射方式进行颜色测定来试验。收集的数据包括 ΔE 、L*、a* 和 b* 值。光泽测定是在一台 BYK - Gardner Haze/Gloss Meter 上按照 ASTM D 523 在 60℃ 进行的。

紫外线曝光试验

暴露于紫外辐射的试样, 当用一种光稳定剂体系稳定时显示出格外的耐光降解性能, 该光稳定剂体系包含下列的组合: 2 - (2 - 羟基 - 3, 5 - 二叔戊基苯基) - 2H - 苯并三唑 (TINUVIN® 328, Ciba) 和化合物 (A2) 和任选地另一种受阻胺例如 N, N', N'', N''' - 四 [4, 6 - 二 (丁基 (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶 - 4 - 基) 氨基) - s - 三嗪 - 2 - 基] - 1, 10 - 二氨基 - 4, 7 - 二氮杂癸烷 (CHIMASSORB® 119, Ciba) 或癸二酸二 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶酯) (Tinuvin® 770)。对照样品

由业内常用来赋予紫外线稳定性的稳定剂配方组成。样品全都含有一种颜料即颜料红 177 和滑石。

以上所述试验板含有下列成分（所有浓度都是以树脂为基准的重量百分率）：

聚合物基材是市售聚烯烃共混物 POLYTROPE[®] TPP 518-01（A. Schulman Inc., 俄亥俄州阿克伦）；

色包是 0.025 % 红色 3B - 颜料红 177, C. I. #65300。

每枚试验板都含有：

0.2 % TINUVIN[®] 328（本发明成分 B 的 ii）；

0.1 % 硬脂酸钙；

15 % 滑石；

0.1 % Irganox[®] B225（Ciba 公司的 Irganox[®] 1010（四（4-羟基-3,5-二叔丁基氢化肉桂酸）新戊烷四酯）和 Ciba 公司的 Irgafos[®] 168〔亚磷酸三（2,4-二叔丁基苯酯）〕的 50:50 掺合物）；

0.2 % TINUVIN[®] 770（Ciba 公司，癸二酸二（2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酯））；

0.2 % CHIMASSORB[®] 944（Ciba 公司，4,4'-六亚甲基二（氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶）和 2,4-二氯-6-叔辛胺基-s-三嗪的缩聚产物）。

五枚试验板，每枚都含有 0.1 % 化合物（A2）。

样品 1 还含有

0.2 % TINUVIN[®] 123（Ciba 公司，癸二酸二（1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酯）（HALS 24））。

样品 2 还含有

0.2 % 化合物 HALS（109）和

0.2 % 化合物（ii）。

样品 3 还含有

0.2 % CHIMASSORB[®] 119；和

0.2 % 化合物 HALS（108）；和

0.2 % 化合物（vi）。

样品 4 还含有

0.4 % 化合物 HALS（36-d）；和

0.2% 化合物 (xlv)。

样品 5 还含有

0.4% 化合物 HALS (108)；和

0.2% 化合物 (xli)。

含有本 UVA 组合以及受阻胺的试验板 2~5，与只含有 UVA (ii) 的、效果较差的对照系统的试验板比较，显示出改善的保光性。也提高了对紫外线曝光时色变的抗性。

含有不饱和第三成分的聚合物共混物例如 EPDM 共混物尤其受益于以上所述的更高效的本光稳定剂体系。

在所有情况下，光稳定的配方，与在以上所述紫外线曝光条件下迅速降解的未稳定样品相比，显示出大得多的耐光降解性能。

实施例 2 可涂漆 TPO

如实施例 1 中所述那样，通过使含有本发明化合物、颜料及其它共添加剂的热塑性烯烃 (TPO) 粒料注塑成形，制备了成形试样。

将光稳定配方涂以单组分漆体系，并进行 TPO/漆相互作用试验。在涂漆前，试样先按照 GM998-4801 洗涤、在 200°F (94°C) 干燥 15 分钟。将粘合促进剂施用到 0.2~0.4 密耳的干膜厚。将样品干燥 5 分钟，然后施用 1 K 底涂层，达到 1.2~1.4 密耳的膜厚。涂了漆试片干燥 3 分钟，然后施用透明涂层达到 1.2~1.5 密耳的干膜厚，随后进行 10 分钟闪急干燥和 30 分钟 250°F (121°C) 烘箱烘烤。

用侵蚀性粘合试验 (在 Technical Finishing 公司进行的专利试验程序) 和泰氏磨损，测定了漆粘合力。将保留 80% 以上漆涂层的涂漆试片视为是可接受的。在侵蚀性粘合试验之后，有 5% 以下漆损失的样品就认为是可接受的。

对照配方含有 0.2% 癸二酸二 (2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酯) (TINUVIN® 770)、0.2% CHIMASSORB® 944、0.2% TINUVIN® 328、500 ppm 硬脂酸钙和 750 ppm N, N-二烷基羟胺在反应器级 TPO 中。

配方 A 和 B 各含有 0.2% CHIMASSORB® 119、0.2% TINUVIN® 328 (ii)、500 ppm 硬脂酸钙和 750 ppm N, N-二烷基羟胺在反应器级 TPO 中。

配方 A 和 B 也分别含有 0.2% 化合物 (A1) 或 (A2) 之一。

配方 C 和 D 各含有 0.2% TINUVIN® 328 (ii)、500 ppm 硬脂酸钙

和 750 ppm N,N-二烷基羟胺在反应器级 TPO 中。

配方 C 和 D 也分别含有 0.4% 化合物 (A1) 或 (A2) 之一。

当用泰氏磨损和侵蚀性粘合试验测定时, 配方 A~D 优于对照配方。

· 实施例 3 涂布应用的稳定剂混合物

3A: 化合物混合物的制备

按照以下表 3A 的混合物是通过将所指出的化合物溶解于二甲苯或 Solvesso® 100 (芳香族烃类混合物, 沸点范围 161~178℃; 制造商: Exxon) 中制备的:

表 3A 成分 (A) 和 (B) 的混合物, 以重量份 (pbw) 计

成分A	成分B	No.
1 pbw A1	1 pbw II	B1
1 pbw A1	1 pbw III	B2
1 pbw A1	1 pbw IV	B3
1 pbw A1	1 pbw VI	B4
1 pbw A1	1 pbw VII	B5
1 pbw A1	1 pbw. VIII	B6
1 pbw A1	1 pbw XVI	B7
1 pbw A1	1 pbw XX	B8
1 pbw A1	1 pbw XXV	B9
1 pbw A1	1 pbw XXXVII	B10
1 pbw A1	2 pbw II	B11
1 pbw A1	2 pbw III	B12
1 pbw A1	2 pbw IV	B13
1 pbw A1	2 pbw VI	B14
1 pbw A1	2 pbw VII	B15
1 pbw A1	2 pbw VIII	B16
1 pbw A1	2 pbw XVI	B17
1 pbw A1	2 pbw XX	B18
1 pbw A1	2 pbw XXV	B19
1 pbw A1	2 pbw XXXVII	B20
1 pbw A1	3 pbw II	B21
1 pbw A1	3 pbw III	B22
1 pbw A1	3 pbw IV	B23
1 pbw A1	3 pbw VI	B24
1 pbw A1	3 pbw VII	B25
1 pbw A1	3 pbw VIII	B26
1 pbw A1	3 pbw XVI	B27
1 pbw A1	3 pbw XX	B28
1 pbw A1	3 pbw XXV	B29

1 pbw A1	3 pbw xxvii	B30
1 pbw A1	3 pbw 1:1 XVI与VIII的混合物	B31
1 pbw A1	3 pbw 1:1 II与VIII的化合物	B32
3 pbw A1	1 pbw II	B33
2 pbw A1	1 pbw XI	B34
2 pbw A1	1 pbw XVI	B35
1 pbw A2	2 pbw II	B36
1 pbw A2	2 pbw III	B37
1 pbw A2	2 pbw IV	B38
1 pbw A2	2 pbw VI	B39
1 pbw A2	2 pbw xxvii	B40
1 pbw A2	2 pbw xxv	B41
1 pbw 1:1 A1与A2的混合物	3 pbw XX	B42
1 pbw 1:1 A1与A2的混合物	3 pbw VIII	B43
1 pbw 1:1 A1与A2的混合物	3 pbw VII	B44
1 pbw 1:1 A1与A2的混合物	1 pbw XVI	B45
1 pbw 1:1 A1与A2的混合物	2 pbw XI	B46
1 pbw 1:1 A1与A2的混合物	2 pbw xvii	B47
1 pbw A1	5 pbw II	B48
1 pbw A1	4 pbw III	B49
1 pbw A1	5 pbw IV	B50
1 pbw A1	4 pbw VI	B51
1 pbw A1	4 pbw VII	B52
1 pbw A1	4 pbw VIII	B53
1 pbw A1	5 pbw XVI	B54
1 pbw A1	5 pbw XX	B55
1 pbw A1	5 pbw xxv	B56
1 pbw A1	5 pbw xxvii	B57
2 pbw A1	1 pbw II	B58
2 pbw A1	1 pbw III	B59
2 pbw A1	1 pbw IV	B60
2 pbw A1	1 pbw VI	B61
2 pbw A1	1 pbw VII	B62
2 pbw A1	1 pbw VIII	B63
2 pbw A1	1 pbw XX	B64
2 pbw A1	1 pbw xxv	B65
2 pbw A1	1 pbw xxxvii	B66

3B: 双组分聚氨酯涂料的稳定

用一种有以下组成的透明涂层试验该新型稳定剂混合物:

I. 多醇成分

· Macrynal SM 510 n (65 %) ^{a)}	75.0g
· 乙酸丁二醇酯	15.0g
· Solvesso 100 ^{b)}	6.0g
· 甲基·异丁基酮	3.6g
· 辛酸锌 (8% 金属)	0.1g
· BYK 300 ^{c)}	0.2g
小计	100.0g

II. 异氰酸酯成分

· Desmodur N 75 ^{d)} (75 %)	40.0g
合计	140.0g
树脂固体 (合计)	56.2 %

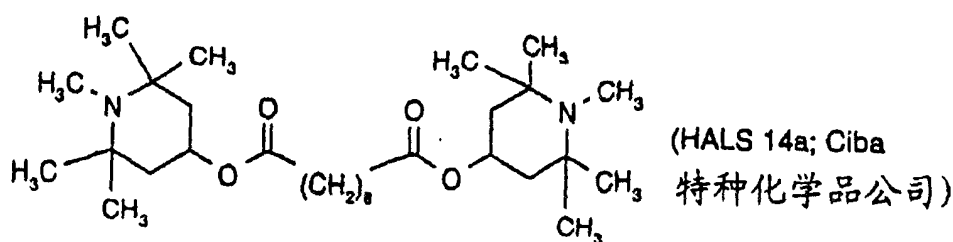
a) OH 官能聚 (甲基) 丙烯酸酯 (前 Vianova Resins GmbH, 德国)。

b) 芳香族烃类混合物, 沸点范围 182 - 203 °C (Solvesso 150) 或 161 - 178 °C (Solvesso 100); 制造商: ESSO。

c) 基于二甲基聚硅氧烷的流平剂 (Byk Chemie, 德国韦瑟尔)。

d) 异氰酸酯硬化剂 (75wt%, 在 1:1 乙酸甲氧基丙酯/二甲苯中, 拜耳公司)。

以漆的固体含量为基准, 将 1.5% 要测试的混合物在约 5 ~ 10g Solvesso[®] 100 中的溶液添加到该透明涂料中。这种涂料配方还混合了以该漆的固体含量为基准 1.0 wt% 共稳定剂 (化合物 C), 其主要成分为下式:



所使用的比较是不含光稳定剂的透明涂料和使用 1.5% 化合物 A 或 B 代替本发明 UVA 组合稳定的透明涂层；对应的结果在以下表中用星号 (**) 标记。

该透明涂料用 Solvesso® 100 稀释到喷雾粘度、施用到所制备的铝板（卷材涂料、填料、银金属底涂层）上、涂漆板在 130℃ 烘烤 30 分钟。还给出了 40~50μm 的透明涂层干膜厚。

随后，检测泛黄，并与不含有本发明紫外线吸收剂混合物的相同涂料比较（颜色测定在一台 Applied Color Systems 分光光度计上按照 ASTM D 2244-79 用反射方式进行，所收集的数据包括 ΔE 、 L^* 、 a^* 和 b^* 值）。

然后，这些样品在一台 Atlas Corp 的 UVCON® 气候老化装置 (UVB-313 灯泡) 中以 70℃ 8h 紫外线照射和 50℃ 4h 凝聚的循环进行气候老化。进而，对样品进行自然气候老化（佛罗里达，5°南，SAE J-1976）。

按有规律间隔测定这些样品的表面光泽（按照 DIN 67530 的 20° 光泽）和色度（ASTM D 2244-79）。结果汇总于以下表 3B 中。所有数量均以该透明涂料的固体含量为基准。

表 3B 初始泛黄 (b^* ，相对于未稳定的透明涂料而言) 的降低和气候老化后的 20° 保光性

		下列时间后的 20° 光泽				
UVA	b^*	1200h	2400h	3600h	4800h	5200h
None	-	32				
1.5% xvii**	0.2	93	93	91	68	19
1.5% vii**	0.22	93	90	91	70	14
1.5% A1**	0.44	93	92	90	81	77
1.0% A1/0.5% vii (=B62)	0.28	91	92	90	89	81
0.5% A1/1% vii (=B15)	0.15	91	93	91	88	82
0.3% A1/1.2% vii (=B53)	0.12	91	93	90	88	81

**比较试验

用相同数量的 HALS 24、49-a-3、110、111 或 112 置换化合物 C (HALS 14a) 也得到良好的结果。

实施例 3C 稳定一种二道金属漆

该新型稳定剂混合物是用有以下组成的透明涂料试验的:

Synthacryl® SC 303 ¹⁾	27.51
Synthacryl® SC 370 ²⁾	23.34
Maprenal® 650 ³⁾	27.29
乙酸丁酯/丁醇 (37/8)	4.33
异丁醇	4.87
Solvesso® 150 ⁴⁾	2.72
Kristallöl® K-30 ⁵⁾	8.74
流平助剂 Baysilon® MA ⁶⁾	1.20
	100.00g

1) 丙烯酸酯树脂, Hoechst 公司, 二甲苯/丁醇 26 : 9 中的 65% 溶液;

2) 丙烯酸酯树脂, Hoechst 公司, Solvesso 100⁴⁾ 中的 75% 溶液;

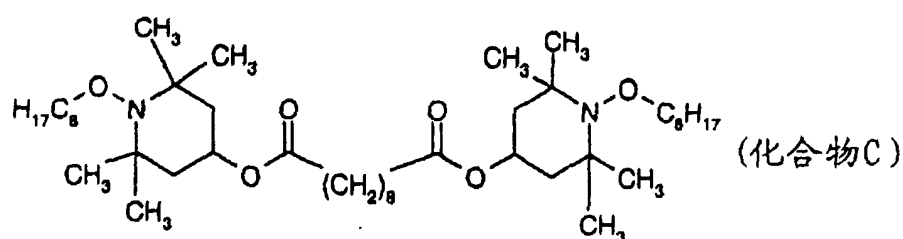
3) 蜜胺树脂, Hoechst 公司, 异丁醇中的 55% 溶液;

4) 芳香族烃类混合物, 沸点范围 182 - 203°C (Solvesso 150) 或 161 - 178°C (Solvesso 100); 制造商: ESSO;

5) 脂肪族烃类混合物, 沸点范围 145 - 200°C; 制造商: 壳牌公司;

6) Solvesso 150⁴⁾ 中的 1%; 制造商: 拜耳公司。

以漆的固体含量为基准, 将 1.5% 待测试混合物在约 5 ~ 10g Solvesso® 100 中的溶液添加到该透明涂料中。该涂料配方还混合了以漆的固体含量为基准 0.7wt% 下式共稳定剂 (化合物 C = HALS 24)



所使用的比较是不含光稳定剂的透明涂料和使用各单一成分稳定的透明涂料；对应的结果在以下表中用星号（*）标记。

该透明涂料用 Solvesso® 100 稀释到喷雾粘度并施用到所制备的铝板（卷材涂料、填料、银金属或蓝色金属底涂料）、涂漆的板在 130℃ 烘烤 30 分钟。这给出 40~50μm 的透明涂料干膜厚。

然后，这些样品在一台 Atlas 公司的 UVCON®气候老化装置（UVB-313 灯泡）中以 70℃ 8h 紫外线照射和 50℃ 4h 凝聚的循环进行气候老化。进而，样品还进行自然气候老化（佛罗里达，5°南，SAE J-1976）。

按有规律的间隔测定样品的表面光泽（按照 DIN 67530 的 20°光泽）和色度（按照 DIN 6174 的 ΔE ）。

结果汇总在以下表 C1 和 C2 中。所有数量均以该透明涂料的固体含量为基准。

色变值越小，稳定作用就越好。按照本发明稳定的样品显示出比较样品更好的气候老化稳定性（光泽和保色性）。

实施例 4 塑料基材上的涂层

受阻胺的主要应用是塑料基材上施用的汽车面漆的保护。然而，在干燥和固化期间，很多低分子量不可反应光稳定剂会渗移到塑料基材中。因此，该光稳定剂的一个显著部分可能从该面漆中流失到该基材中，因而不能有效地保护所述面漆。

该涂层施用和固化期间受阻胺稳定剂的渗移程度是通过比较在塑料基材上施用的固化透明涂层与在不可渗透基材例如玻璃或钢材上施用的相同透明涂层中受阻胺的浓度确定的。

将所试验的 UVA 组合掺入适用于汽车塑料基材的可挠曲热固性丙烯酸/蜜胺透明涂料中。该 UVA 组合是以以总树脂固体为基准 1.5wt% 的水平掺入的。在所有组合中，所使用的成分（A）都是化合物 A1，其掺入水平以总树脂固体为基准均为 0.5wt%。在使用 2 种化合物作为成分（B）的情况下，以总树脂固体为基准，每种化合物的添加量均为 0.5wt%。

一些配方还含有以总树脂固体为基准 1.5wt% 水平的空间受阻胺。所添加的稳定剂可以在下表中看到：

样品号	UVA 成分 (B)	HALS
1	ii	14-a
2	iii	24
3	iv	111
4	vi	112
5	vii	49-a-3
6	viii	110
7	xx	14-a
8	xvi	49-a-3
9	xxv	24
10	xxxvii	111
11	ii+xii	无
13	iii+xvi	无
14	iv+xvii	无
15	vi+xviii	无
16	vii+xii	无
17	xiii+xvii	无

每种涂料配方都用一台自动喷雾装置施用到汽车级 RIM（反应性注塑成形）基材和 TPO（热塑性聚烯烃）上。两种基材都呈 4"×12"板的形式。每种涂料都施用得能达到约 2.0 密耳（50 μ m）的干膜厚。这些涂层是通过在 250°F（121℃）烘烤 20 分钟固化的。

从每种基材上取下每种固化涂料配方的三个重复样品并低温研磨成微细粉末。已知量的每个样品都用回流甲苯萃取过夜。所存在的 UVA 通过稀释成已知体积和分光光度法定量分析。

用本 UVA 组合，发现从塑料基材上透明涂层中紫外线吸收剂的高百分回收率，表明本发明 UVA 向塑料基材中的渗移少得多，从而能更好地稳定这样的塑料基材上的透明面漆。

实施例 5 聚丙烯成形物品的稳定

成形试样是通过使含有颜料、亚磷酸酯、苯酚抗氧剂或羟胺、金属硬脂酸盐、紫外线吸收剂或紫外线吸收剂混合物和受阻胺稳定剂的聚丙烯粒料注塑成形制备的。

加颜料的聚丙烯粒料是从纯颜料或颜料母料、稳定剂、共添加剂和市售聚丙烯，通过使这些成分在一台有一般通用螺杆（ $L/D = 24 : 1$ ）的 Superior/MPM 1" 单螺杆挤塑机中混合、水浴中冷却、和切粒制备的。所得到的粒料在一台 BOY 30M 注塑成形机上在约 475°F (250°C) 成形为 60 蜜耳（0.06 英寸厚） $2" \times 2"$ 板。

由聚丙烯均聚物或聚丙烯共聚物组成的加颜料聚丙烯配方是用一种由 N, N - 二烷基羟胺或受阻苯酚抗氧化剂且有或无有机磷化合物组成的碱稳定体系稳定的。

最终配方中所有添加剂和颜料浓度均表示为以树脂为基准的 wt%。

各配方含有聚丙烯粒料和下列成分中的一种或多种：

0.0 % ~ 2.0 % 颜料，

0.0 % ~ 50.0 % 滑石，

0.0 % ~ 50.0 % 碳酸钙，

0.0 % ~ 0.1 % 亚磷酸酯，

0.0 % ~ 1.25 % 苯酚类抗氧化剂，

0.0 % ~ 0.1 % 羟胺，

0.05 % ~ 0.10 % 硬脂酸钙，

0.05 % ~ 0.25 % 紫外线吸收剂，

0.0 % ~ 1.25 % 受阻胺稳定剂。

这些成分在挤塑和成形之前用一台转鼓式干燥机进行干混。

将试验板安装在金属框上，在一台 Allas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer 上，在 70°C 黑板温度、 0.55 W/m^2 、340 nm、50 % 相对湿度、间歇光/暗循环和水喷雾的条件下曝光（汽车工程师学会 - SAE J 1960 Test Procedure）。样品是以大约 625kJ 间隔、在一台 Applied Color Systems 分光光度计上按照 ASTM D 2244 - 79 以反射方式进行颜色测定来试验的。收集的数据包括 ΔE 、 L^* 、 a^* 和 b^* 值。光泽测定是在一台 BYK - GARDNER Haze/Gloss Meter 上按照 ASTM D 523 以 60° 进行的。

紫外线曝光试验

对紫外辐射曝光的试样，当用包含化合物 B（见以下）和 0.1 % 化合物（A2）的组合的光稳定剂体系稳定时，显示出格外的耐光降解性。

试样也显示出格外的耐光降解性。对照样品由业内常用来赋予紫外线稳定性的稳定剂配方即 0.2% Tinuvin® 328 和一种受阻胺稳定剂的混合物组成。给出的所有数量均以树脂的重量为基准。样品全都含有颜料红 177。

每个试样都含有化合物 (A) 和 (B)，和数量为 1.5wt% 的任选受阻胺稳定剂，例如 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、癸二酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酯) (Tinuvin® 123) 或琥珀酸二(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酯)。

所有配方都是以最终树脂配方中 0.05% 二烷基羟胺进行碱稳定的。

聚合物基材是一种市售聚丙烯均聚物 - Profax 6501 (供应商 Montell Polyolefins)。

色包是最终树脂配方中 0.25% 红 3B - 颜料红 177、C. I. #65300。每种配方都含有 0.1% 硬脂酸钙。样品是 60 密耳厚 × 2" × 2" 注塑成形板。紫外线曝光是在 SAE J 1960 - Exterior Automotive 条件下进行的。最终配方中所有添加剂和颜料浓度均表示为以树脂为基准的 wt%。

测试的配方含有 0.05% 亚磷酸三[2,4-二叔丁基苯酯]、0.05% 四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、0.05% 硬脂酸钙、和下列成分：

0.1% 化合物 A2;

0.3% 化合物 B，选自 i、v、x、xi、xii、xiii、xvii;

1.5% HALS，选自 No. 13 (Tinuvin 770)、84-1 (Chimassorb 944)、76 (Chimassorb 119)、81 (Tinuvin 622)、92-1、和 109;

所给出的数量均以所使用的聚合物重量计。

含有本发明成分 (A) 和 (B) 的组合的配方，当与对照配方比较时，显示出改善的保光性和耐色变性。

在所有情况下，该光稳定配方，与在以上所述紫外线曝光条件下迅速降解的未稳定样品相比，显示出大得多的耐光降解性。

实施例 6 聚丙烯纤维

纤维样品是通过挤塑含有本发明成分 (A) 和 (B) 的组合、共添加剂和颜料的纤维级聚丙烯制备的。典型的配方含有 0.05~2.0% 水平

的受阻胺、0.05%~0.5%水平的金属硬脂酸盐例如硬脂酸钙、0~5%水平的颜料、0.05~2.0%水平的紫外线吸收剂、0~0.1%水平的亚磷酸酯、0~1.25%水平的苯酚抗氧剂、0~0.1%水平的N,N-二烷基羟胺、和任选地0~2.0%水平的其它受阻胺。最终配方中所有添加剂和颜料浓度均作为以树脂为基准的wt%给出。

所采用的新型稳定剂组合是

(6a) 1重量份(pbw)化合物A2和2pbw化合物vii;

(6b) 1重量份(pbw)化合物A2和2pbw化合物viii;

(6c) 1重量份(pbw)化合物A2和2pbw化合物xix;

(6d) 1重量份(pbw)化合物A2和1pbw化合物xii。

在一台有1000g聚丙烯粉末(在230℃/2.16kg测定的熔体指数12g/10min)的叶轮搅拌机中,使2.5g上述新型稳定剂组合之一与1g亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)、1g3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯钙、1g硬脂酸钙和2.5gTiO₂(Kronos RN 57)混合在一起。该混合物在200~230℃挤塑成颗粒;这些颗粒随后使用一台中试装置(Leonard; Sumirago/VA, 意大利)在以下条件下加工成纤维:

挤塑机温度: 190~230℃

喷丝头温度: 255~260℃

拉伸比: 1:3.5

拉伸温度: 100℃

纤维: 10旦

这样制备的纤维按照ASTM D 2565-85在一台Weather-O-Meter® Type 65 WR(Atlas公司)中在63℃的黑色标准温度对白色背景曝光。在不同曝光时间之后,测定样品的残留拉伸强度。从这些测定值计算该样品的拉伸强度降低到其原始水平的一半之后的曝光时间T₅₀。

为比较起见,在其它相同的条件下生产和试验了没有新型稳定剂的纤维。

按照本发明的稳定剂组合稳定的纤维显示出优异的强保持率。

实施例7 加灰色颜料的聚碳酸酯/ABS的稳定

以1wt%灰色9779加颜料的商品PC/ABS共混物(Cycloy™ MC 8002; PC与ABS的50/50wt/wt共混物)是通过添加0.5wt%HALS(102)、0.3wt%2-(2'-羟基-3',5'-二(1,1-二甲基苄基)苯基)

苯并三唑 (iii) 和 0.1 wt% 下表中指出的化合物稳定的。含有 0.3wt% 苯并三唑稳定剂 (B) 或本发明成分 (A) 代替本发明组合的样品和未稳定的样品用来作为比较。通过在一台 BOY 30 机器上以机筒温度 475 - 515°F、模头温度 515°F 注塑成形, 制备伊佐德试条 (2.5''L × 0.5''W × 0.125''W)。加速气候老化是使用一台以任意一种 “Dry XAW” 方式运行 (ASTM G 26 - 90 方法 C) 的 Atlas Ci65 A Weather-O-meter (XAW) 进行的。在规律性间隔之后, 按照 DIN 6174 测定色变 ΔE 。结果汇总于表 7 中。

表 7 在所指出的照射时间之后加灰色颜料的 PC 的色变 (ΔE)

照射时间	100h	500h	1000h	1250h
紫外线吸收剂	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE
无				
0.3 % iii				
0.1 % A1				
0.3 % iii + 0.1 % A1				
0.3 % iii + 0.1 % A2				

实施例 8 聚乙烯薄膜

将薄膜级聚乙烯与大约 10 wt% 试验添加剂组合 (A) 和 (B) 干混, 然后在 200°C 熔融混炼成 “母料” 粒料。将该全配方 “母料” 粒料与聚乙烯树脂干混, 达到所希望的最终稳定剂浓度。典型的配方含有 0.05% ~ 2.0% 水平的本发明化合物 (A) 和 (B) (合计)、0.05% ~ 0.5% 水平的金属硬脂酸盐例如硬脂酸钙、0% ~ 0.1% 水平的亚磷酸酯、0% ~ 1.25% 水平的苯酚抗氧剂、0% ~ 0.1% 水平的 N, N-二烷基羟胺、和任选地 0.1% ~ 2.0% 水平的空间受阻胺。

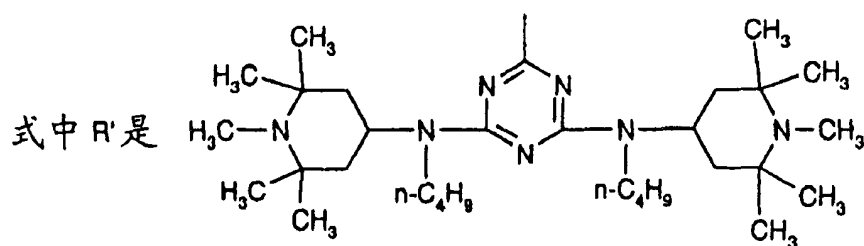
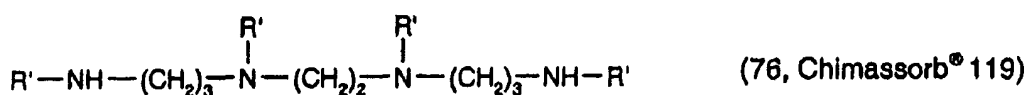
以下表中报告的添加剂在一台涡轮混合机中经由母料与 LDPE 粒料 (Riblene™ FF 29; $d = 0.921 \text{ g/cm}^3$; MFI (190°C/2.16 kg) = 0.60 g/10min) 混合。混合物在 200°C 挤塑, 得到粒料, 后者用压塑成形法 (170°C/3min) 转化成厚度 150 μm 的薄膜。

吹胀薄膜在一台 Atlas Xenon - Arc Weather-O-Meter 中按照 ASTM G 26 在 63°C bpt、0.35W/m²、340 nm 曝光, 无喷雾循环。薄膜用一台 Instron 112 拉伸试验机定期测试伸长率的任何变化。这一测

试合格与否是通过观察薄膜的 % 伸长率损失确定的。这一损失发生所需要的时间越长, 该稳定剂体系就越有效。

含有本发明化合物 (A) 和 (B) 的混合物的薄膜显示出良好光稳定效果, 如下表中所示。

<u>化合物</u>	<u>达到 50 % 残留伸长率的时间</u>
0.1 % A2 + 0.4 % v	
0.1 % A2 + 0.4 % xiii	
0.5 % xvii	
使用另外 1.5 % 以下 HALS 也达到良好效果:	



实施例 9 温室聚乙烯薄膜

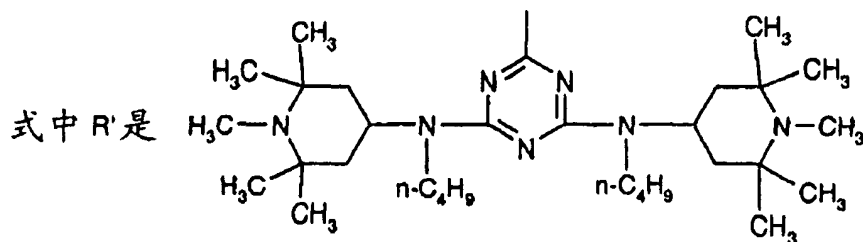
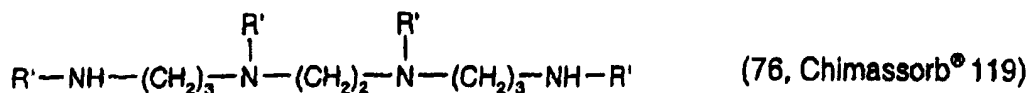
按照实施例 8 制备的薄膜在一座镀锌铁背衬的温室上曝光。处理包括按常规施用农药 (即每 6 个月施用一次 N-甲基二硫代氨基甲酸钠 VAPAM[®] 和每 1 个月施用一次 SESMETRIN[®])。性能是通过监测百分残留伸长率量度的。不合格定义为达到 50 % 原始伸长率损失的时间。

含有本发明化合物 (A) 和 (B) 的组合的薄膜显示出良好的耐农药性。

该薄膜还可以含有市售防雾剂例如 Atmer[®] 103 即一种脱水山梨糖醇酯, 或 Atmer[®] 502 即一种乙氧基化醚。这样的薄膜显示出良好的紫外线稳定性和良好的防雾抗性。

该薄膜可以进一步含有抗静电剂例如单硬脂酸甘油酯 (GMS) 或乙氧基化脂肪胺。这样的薄膜显示出良好的紫外线稳定性和良好的抗静电性能。

用还含有 1.5% HALS (109)、与 2% 水滑石 (DHT4A) 组合的 HALS (109)、或以下 HALS



或 HALS No. 92-1 或 92-2, 每一种都与 2% ZnO 和 1% 水滑石 (DHT4A) 组合的薄膜, 也得到良好的结果。

实施例 10 温室聚乙烯薄膜

为了制备薄的 LDPE 膜和评估该添加剂所赋予的光谱特色及其持久性, 均呈 A:B=1:1 重量比的化合物 (A2) 和 (iv) 或 (A2) 和 (xii) 在一台涡轮混合机中与以密度为 0.921 g/cm³ 且熔体流动指数 (190℃/2.16kg) 为 0.60 g/10 min 为特征的 LDPE 粒料 (Riblene FF 29, 由 Polimeri Enropa 供应, 意大利米兰) 混合, 以期给出含有 0.25 wt% 添加剂组合的配方。该混合物在一台 OMC 双螺杆挤塑机中以 200℃ 的最高温度挤塑。这样得到的颗粒用一台实验室规模 Formac 吹胀挤出机在 210℃ 的最高温度吹胀, 给出 150μm 厚的薄膜。借助于一台配备 RSA-PE-20 Labsphere 积分球的 Perkin-Elmer Lambda 20 分光光度计, 记录 200~800 nm 范围内的紫外-可见光谱。

结果: 该薄膜显示出在 280~360 nm 范围内的一个强烈吸收带。为了测试该添加剂组合在曝光时的光稳定性, 让该薄膜的一部分在一台 (Atlas Weather-O-Meter (WOM) model Ci 65A (按照 ASTM G 26-96, 照射度 0.35 W/m²。黑板温度 63±3℃) 中曝光。曝光后, 该薄膜在 360 nm 以下范围内仍显示出充分的吸收。

实施例 11 聚乙烯地膜

将如实施例 9 中所述那样制备的母料粒料干混到聚乙烯树脂中,

达到最终稳定剂浓度。然后，全配方树脂用 DOLCI 薄膜生产线在 200 °C 吹胀成 25 μ m 厚薄膜。

所得到的薄膜在土壤上曝光，以模拟农用地膜条件。处理包括对 60 g/m³ 的甲基溴熏蒸剂暴露 3 天。其性能是通过监测达到物理性发脆的时间来测定的。

含有 0.2% 本发明化合物 (A1) 或 (A2) 和 0.4% 如以上所列的 (B) 的薄膜显示出对熏蒸剂的良好抗性。

实施例 12 温室聚乙烯薄膜

温室薄膜样品是像实施例 10 中所述那样制备的，而且除本发明化合物 (A) 和 (B) 外也含有金属硬脂酸盐、金属氧化物和空间受阻胺。典型的配方含有 0.05 ~ 2 wt% 本发明稳定剂组合、0.05 ~ 2 wt% 高分子量空间受阻胺、0.05 ~ 0.5 wt% 金属硬脂酸盐例如硬脂酸盐、和 0.05 ~ 0.5 wt% 金属氧化物例如氧化锌、氧化镁或氧化钙。

其有效性是像实施例 10 中所述那样监测的。该薄膜含有本发明组合 (A) 和 (B) 以及 0.1% 硬脂酸钙、0.5% ZnO 和 1.0% HALS 化合物。该薄膜显示出良好的光稳定性和耐农药性能。

比例 A : B	B	HALS
1 : 2	xxxv	109
1 : 2	xxxvi	76
1 : 3	xii	92-1
1 : 3	xii	92-2
1 : 4	xiii	109

实施例 13 热塑性弹性体

作为热塑性弹性体已知的、其实例包括苯乙烯与丁二烯或异戊二烯和/或乙烯共丁烯的共聚物例如 SBS、SEBS 和 SIS 的一般类别树脂材料与式 (A) 或 (B) 的本发明化合物干混，并熔融混炼成粒料。典型的配方含有 0.05% ~ 2.0% 水平的本发明化合物、0.05% ~ 0.5% 的金属硬脂酸盐例如硬脂酸钙、0% ~ 5% 的颜料、0.0% ~ 0.1% 的亚磷酸酯、0.0% ~ 1.25% 的苯酚抗氧化剂、0.0% ~ 0.1% 的 N, N-二烷基胺、和 0.05% 的受阻胺稳定剂。

然后，将切粒的全配方树脂加工成有用物品例如吹胀或流延挤塑成薄膜；注塑成形为成形物品；热成形为成形物品；挤塑成电线和电缆护套；或滚塑成形为中空物品。

以下添加剂与 0.5% 化合物 A2 组合使用（数量是以聚合物为基准的 wt%）：

样品号	UVA 成分 (B)	HALS
1	1% i	13
2	1% ii	13
3	1% iii	13
4	1% iv	14-a
5	1% v	49-a-3
6	0.5% xvii	76
7	1% vii	76
8	0.5% viii	36-d
9	0.5% ix	84-1
10	0.5% x	112
11	0.5% xi	111
13	0.5% xii	92-2
14	0.5% xiii	109
15	0.5% xvi	13

含有本发明化合物 (A) 和 (B) 的材料显示出对紫外线和热暴露的有害影响的稳定性。

实施例 14 聚碳酸酯

将 10g 聚碳酸酯粉末 (Lexan 115) 搅拌溶解于室温下的 50g 二氯甲烷中，这一过程需要若干小时。也添加了总量为 0.35g 的下表中所指出的式 (A2)、(v) 和/或 (xix) 的紫外线吸收剂，这对应于添加剂混合物的 3.5% 浓度。这些溶液用来按照 EP-A-500496 浇铸厚度 20 μ m 的薄膜。

这些薄膜在一台 Atlas Weather - O - Meter Ci 65 中在黑板温度为 63 $^{\circ}$ C (0.35 W/m², 340 nm, 干燥, 无暗期) 曝光。通过测定泛黄指数

(YI, 方法 DIN 6167), 在规律性间隔上核对样品的色变。结果列于表 14 中。

表 14

UV 吸收剂	曝光后的 YI			
	0 h	4000 h	8000 h	10000 h
3.5 % UVA 化合物 A2	-0.1	5.1	7.3	破坏
2.333 % A2 和 1.167 % xix	-0.4	3.6	4.5	5.2
1.167 % A2 和 2.333 % xix	0.0	4.0	6.3	4.6
2.333 % A2 和 1.167 % v				

含有本发明稳定剂混合物的组合物显示出显著改善的颜色和稳定性性能。

在聚碳酸酯在高温下加工的情况下, 选自亚磷酸酯、膦酸酯和苯酚抗氧剂的工艺稳定剂是伴随使用的。

使用以聚碳酸酯重量为基准 0.05 或 0.1 % 亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯酯)达到了良好结果; 含有这种亚磷酸酯和上述 UVA 混合物的单层片材或多层片材显示出喷霜减少、透明度良好和气候老化结果优异。

像 EP-A-825226 的实施例 1 和 6 (样品 A) 中所述那样, 使用本发明 UVA 组合代替纯粹 Tinuvin 1577 并使得本发明 UVA 组合在厚度 40 μ m 的罩面层中的总存在量为 5 %、本发明 UVA 组合在厚度 7mm 的本体层中的存在量为 0.1 %, 制备了共挤塑聚碳酸酯片材。所使用的 UVA 组合是比例为 1:3 的化合物 (A2) 和 (v) 或比例为 1:2 的 (A2) 和 (xix)。所生产的片材显示出基本上无发烟。

实施例 15 化妆品用途

化合物 (A2) 和化合物 (xiv) 的混合物的悬浮液

紫外线吸收剂 (A2)	1 g
紫外线吸收剂 (xiv)	2 g
C ₈ -C ₁₂ 脂肪醇聚葡萄糖苷	2.4 g
氯化钠	1 g
磺原酸胶	0.5 g
Bronopol	0.1 g
去离子水	93g

制剂的制备

将 40g 紫外线吸收剂悬浮液、20g 脂肪醇聚葡萄糖苷和 40g 水混合在一起、用球磨机 (Drais) 研磨, 使得所研磨微粒的直径达到 $1\ \mu\text{m}$ 以下。从这种糊状物出发, 再混合以上所列的其它成分。

所测定的防晒因子 (SPF; Differ 和 Robson) 和所检测的光稳定性显示, 该有效物质有高的光稳定性, 而且用低浓度的本发明 UVA 组合就可以得到高防晒因子。

实施例 16 木材清漆

a) 浸渍: 相对于总配方的重量而言, 0.5% 以下表 16 中所指出的添加剂添加到一种市售浸渍剂 (Xylamon IncoloreTM; 制造商: Sepam) 中。

将该浸渍剂刷涂到云杉板上 (一次施用)、在室温干燥 24 小时。

b) 面漆: 从下列成分制备一种面漆:

53.48 重量份醇酸树脂 (Jägalyd AntihydroTM, E. Jäger KG, 石油溶剂中的 60% 溶液);

10.69 重量份触变助剂 (Jägalyd Antihydro - ThixTM, E. Jäger KG, 50% 溶液);

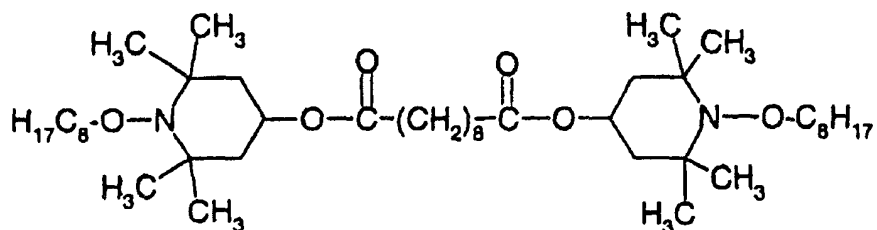
1.92g 重量份促进剂 (Jäger Antihydro - TrocknerTM);

33.44g 重量份溶剂 (TerlitolTM 30);

0.32 重量份防结皮剂 (AscininTM P, 拜耳公司);

0.15 重量份防结皮剂 (LuactinTM M, BASF 公司)。

该面漆通过添加 1.0% 新型紫外线吸收剂组合和 1.0% 下式化合物进行稳定



(受阻胺光稳定剂, 见以上 No. 24, Ciba Specialty Chemicals 公司), 这些数量在每一种情况下均以粘结剂固体含量为基准。比较样品制备

时不添加这些稳定剂。

将面漆涂刷（3次施用）到浸渍的云杉板上，每次施用后都在室温干燥24小时。

该样品随后进行加速气候老化：最大光强度在340 nm的UV-A灯泡；气候老化循环：58℃ 5h光照，22℃ 1h喷雾。

在所述气候老化期之后，按照DIN 6174测定色变 ΔE ；所使用的比较是有未稳定浸渍剂和未稳定面漆的未老化样品。结果汇总于表16中，比例用重量份（pbw）表示。

表16：在云杉上1000 h气候老化后按照DIN 6174的色变 ΔE

稳定剂组合	色变 ΔE
无	
1 pbw (A2) + 2 pbw (xvi)	
1 pbw (A2) + 2 pbw (viii)	

本发明稳定剂提供良好的颜色稳定作用。

实施例17 掺入感光材料中

按惯常方式将一个有下列组成（每 m^2 ）的明胶层施用到聚酯片基上：

成分	数量
明胶	1200 mg
磷酸三甲酚酯	510 mg
固化剂	40 mg
润湿剂	100 mg
成分(A)和(B)	225 mg

固化剂是2-羟基-4,6-二氯-1,3,5-三嗪的钾盐。润湿剂是4,8-二异丁基萘-2-磺酸钠。作为成分(A)，使用的是75mg化合物(A1)，而作为成分(B)，使用的是化合物(xiv)和(xv)各75mg或化合物(viii)150mg。

明胶层在20℃干燥7天。

用新型UVA组合，得到了清澈的透明层，这些层适用于感光记录材料，例如作为紫外线过滤层。

实施例 18 与水池化学品（氯）接触的聚烯烃物品

薄膜级聚乙烯，像实施例 8 中所述那样，与 10% 负荷的式（A）或（B）试验添加剂干混，然后在 200℃ 熔融混炼成全配方母料粒料。该母料粒料与聚乙烯树脂干混，以达到最终稳定剂浓度。然后，全配方的树脂用一条 DOLCI 薄膜生产线在 200℃ 吹胀成 150 μm 薄膜。

所得到的薄膜对含有 22.5 ppm 氯的水溶液 20 升暴露 4 小时。该氯可由 OLIN Pool Products 公司（美国康涅狄格州诺瓦克）的 Leslies Fast Dissolving Super Shock - Super Chlorinator（冲击与藻类控制）得到。因此，这种有 78% 次氯酸钙的 Super Shock 用来得到 22.5 ppm Cl。氯暴露 4 小时后，样品用蒸馏水漂洗 3 次、风干以准备进行加速气候老化。让一个备份样品暴露于无氯的蒸馏水。让所有浸过的样品都在一台黑板温度为 63℃ 的 Weather - O - Meter 65 WR（ASTM D 2565 - 85 - dry）中暴露 250 小时间隔。每 250 小时加速气候老化间隔之后，样品再次像以上那样暴露于水暴露。失败定义为达到原始伸长率的 50% 损失的时间。这个试验旨在模拟水池盖会经历的对水池化学品的暴露。

含有本发明式（A2，0.5%）化合物和 0.5%（i）或（viii）或（xiv）的薄膜显示出对含氯水池化学品的良好抗性。

含有本发明化合物（A）和（B）的、暴露于水池化学品的其它聚烯烃物品例如水池软管显示出对含氯水池化学品的良好抗性。

实施例 19 填充油脂电缆构造中聚烯烃的稳定

100 份高密度聚乙烯与 0.4 份 Irganox® MD 1024（1, 2 - 二（3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基氢化肉桂酰）肼）和以下表 15 中所列稳定剂干混。混合物在一台使用 L/D = 24 : 1 螺杆和 Maddock 混合头以 60 rpm 运行的 Superior/MPM 挤塑机中，在 230℃ 熔融混炼成粒料。

含有该稳定剂混合物的切粒聚乙烯在 400°F 压塑成形为 Mylar 背衬的 10 密耳（0.01 英寸）厚薄膜。测定这些试验薄膜的“初始氧化诱导时间”（OIT）。

然后将样品薄膜浸没于可购自 Witco 公司的 Witcogel®即电信电缆中使用的典型烃类电缆填充剂油脂中。该 Witco 填充化合物含有 0.6% Irganox® 1035，即二〔3 - （3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基）丙酸〕硫二甘醇酯。浸没于该填充化合物中的样品薄膜在 70℃ 的空气烘箱中暴

露 14 天。然后，擦拭干净这些样品上的电缆填充剂油脂。测定这些样品的“老化氧化诱导时间”。

OIT 试验是按照 ASTM 标准试验方法 D 3895 使用差示扫描量热计进行的。试验条件是：未卷曲铝盘；无筛网；在氮气下加热到高达 200 °C，随后切换到 100 ml/min 氧气流。氧化诱导时间（OIT）是氧气流开始与试样放热分解之间的时间间隔。OIT 是以分钟报告的；在本试验的条件下，OIT 越长，稳定剂混合物就越能有效地延迟氧化降解的发生。在油脂填充电缆应用上稳定剂混合物的相对性能可以通过比较初始 OIT 值、老化 OIT 值、和初始 OIT 与老化 OIT 数值之差来预测。

表 19

<u>受阻胺</u>	<u>UVA</u>
0.2 % HALS 81	0.1 % A2 + 0.2 % i
0.2 % HALS 107	0.1 % A2 + 0.2 % xxvi

实施例 20 γ 射线照射聚丙烯的物理性能保留率和颜色控制

Unipol®（联合碳化物公司），即初始熔体流动速率为约 0.2 dg/min 的气相聚丙烯无规共聚物，通过添加一种过氧化二烷基进行受控流变学改性，以具有约 25 dg/min 的目标熔体流动速率，即适合于注塑成形的熔体流动速率。添加约 2200 ppm 的透明剂，以提高成形物品的透明度。

该配方含有要么式（A）或（B）的受阻烃氧基胺和有机磷化合物的二元稳定剂体系，式（A）或（B）的受阻烃氧基胺和选自羟胺稳定剂、苯并呋喃酮稳定剂、胺氧化物稳定剂这一组的一种或多种化合物的二元体系，要么式（A）或（B）的受阻烃氧基胺、选自羟胺稳定剂、苯并呋喃酮稳定剂和胺氧化物稳定剂这一组的一种或多种化合物以及一种有机磷化合物的三元体系。

以总配方为基准，式（A）和（B）的受阻烃氧基胺典型地以约 0.1 wt % ~ 约 1 wt % 存在，羟胺、苯并呋喃酮和/或胺氧化物典型地以约 0.01 wt % ~ 约 0.5 wt % 存在，有机磷化合物典型地以 0.05 wt % ~ 约 0.5 wt % 存在。

这些配方是通过将适当添加剂与该聚合物在一台 Turbula® 掺混机

中干混 20 分钟、随后在一台使用一种配备 Maddock 混合段的聚烯烃螺杆的单螺杆挤塑机上在 500°F (260°C) 熔融混炼制备的。每一种配方也含有 750 ppm 硬脂酸钙、250 ppm 过氧化二烷基即 2,5-二(叔丁过氧基)-2,5-二甲基己烷(90%技术级)和 2200 ppm Clarifier-1 (Millad® 3988)。每 2 kg 物料又分成各 1 kg 一批,其中 1 kg 进行多次挤塑,而另 1 kg 注塑成形为 Type IV 拉伸试条。该 Type IV 拉伸试条和一组 125 密耳试验板再分成 3 组,用来自 ^{60}Co 辐射源的 γ 辐射以 0、30 和 60 千戈瑞(或 0、3 和 6 兆拉德)暴露处理。评估这些拉伸试条的拉伸强度和%伸长(屈服、断裂)的保留率与辐射剂量的函数关系。评估这些试验板的透明度或色变的变化与辐射剂量的函数关系。辐射的拉伸试条以及 125 密耳试验板随后在 60°C 的烘箱中老化。在可长达 4 周内每周 1 次测定 125 密耳试验板的颜色和光雾发展。

所采用的典型有机磷稳定剂是 Irgafos® 168 即亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)、Ultranox® 626 即二亚磷酸二(2,4-二叔丁基苯酯)季戊四醇酯、Irgafos® P-EPQ 即 4,4'-联苯二亚磷酸四(2,4-二叔丁基苯酯)、或 Ultranox® 641 即亚磷酸 2,4,6-三叔丁基苯酯(2-乙基-2-丙基偏亚丙二酯)。胺氧化物可以是 Genox™ EP, 即二(C_{16} - C_{18})烷基甲基胺氧化物, CAS # 204933-93-7。羟胺稳定剂是诸如 Irgastab® FS-042, 即由 N,N-二(加氢牛油油脂肪)胺直接氧化生产的一种 N,N-二(烷基)羟胺。苯并呋喃酮稳定剂可以是 Irganox® HP-136 即 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮。Irgafos®、Irgastab® 和 Irganox® 是 Ciba Specialty Chemicals 公司的商标。Genox™ 和 Ultranox® 是 GE Chemicals 公司的商标。

包括本发明成分(A2)和(i)、(xii)或(xvi)(1:1)的配方显示出优异的物理性能和保色性。

实施例 21 γ 射线照射 HDPE 的物理性能保留率和颜色控制

标称熔体流动速率为约 17 dg/min(2.16 kg, 190°C)的溶液相 Ziegler/Natta 高密度聚乙烯共聚物($d = 0.945 \text{ g/cm}^3$)样品,是通过向一台 Turbula® 掺混机中的“无添加剂”基础树脂粒料中添加一种 5% 添加剂母料并混合 20 分钟、随后用装配 Maddock 混合段的聚烯烃螺杆在一台单螺杆挤塑机上在 450°F (232°C) 熔融混炼而用添加剂制备的。这些配方含有与实施例 16 中所述水平的相同添加剂。每种配方都含有 500

ppm 硬脂酸钙作为酸清除剂。每 2 kg 物料分成各 1 kg 一批，其中 1 kg 进行多次挤塑，另 1 kg 注塑成形为 Type IV 拉伸试条或压塑成形为 125 密耳试验板。

将 Type IV 拉伸试条、125 密耳试验板和第 1 过挤塑粒料分成 3 组，用 ^{60}Co 辐射源的 γ 辐射以 0、30 和 60 千戈瑞（或 0、3 和 6 兆拉德）暴露进行处理。评估拉伸试条的拉伸强度和 % 伸长（屈服、断裂）的保留率，评估试验板的色变，并测试粒料的熔体流动速率保留率，这些全都作为辐射剂量的函数。辐射的拉伸试条以及 125 密耳试验板在 60 °C 烘箱中老化。在 60 °C 烘箱老化期间，测定颜色发展、拉伸强度和 % 伸长。

含有实施例 20 中所述的本发明 UVA 组合而且还含有 1% 受阻胺（109、107 或 108）的配方显示出优异的物理性能和保色性。

实施例 22 γ 射线照射的纤维用聚丙烯均聚物的物理性能保留和颜色控制

标称熔体流动指数为约 15 dg/min (2.16 kg/230 °C) 的聚丙烯均聚物 (Ti/Al 催化剂，凝集相工艺) 在 525 °F、3.5 : 1 的拉伸比挤塑成 15 旦/单丝的纤维。这些纤维针织成短袜。样品也压塑成形为试验板。各配方都含有总水平为 500 ppm 的硬脂酸钙/二水滑石 (1 : 1) 掺合物作为酸清除剂。还按照实施例 20，进一步使用 HALS No. 107 或 76，制备了另外的配方。

这些纤维、短袜和试验板用 ^{60}Co 辐射源的 γ 辐射以 0、30 和 60 千戈瑞（或 0、3 和 6 兆拉德）暴露处理。

含有本发明稳定剂组合的配方显示出优异的颜色和/或物理性能保留。

实施例 23 γ 射线照射的薄膜用线型低密度聚乙烯的物理性能保留和颜色控制

Unipol® (联合碳化物公司，气相 E/H LLDPE 共聚物，Ti/Al 催化剂，2.16 kg/190 °C 的熔体流动指数约 1 dg/min) 在 450 °F 挤塑成吹胀薄膜，产生 1.5 密耳薄膜。各配方均含有总水平为 500 ppm 的硬脂酸锌作为一种酸清除剂。还按照实施例 20 制备了另外的配方。这些薄膜用 ^{60}Co 辐射源的 γ 辐射以 0、30 和 60 千戈瑞（或 0、3 和 6 兆拉德）暴露处理。

含有本发明配方的薄膜显示出优异的物理性能和颜色保留。

实施例 24 非织造聚丙烯纤维农用薄膜

纺粘织物成形是业内众所周知的一种惯常工艺。将纤维级聚丙烯与 10% 负荷的试验添加剂干混、然后在 220℃ 熔融混炼成母料粒料。该母料粒料以能得到 1.0% 添加剂的比例与聚丙烯树脂 (MFR = 35 ~ 50) 干混。纺粘纤维是通过熔融聚丙烯树脂 (模头温度 = 230℃) 从喷丝板的多个微细圆形毛细管挤出而成为长丝制备的。使冷却空气进料到骤冷室 (2,400 rpm) 中使这些长丝冷却。然后, 使该冷却空气经由喷嘴吸入, 从而加速空气流动, 产生一个能拉伸该长丝的力。然后, 让拉伸长丝通过一个扩散器沉积在传送带 (33m/min) 上, 形成一种非织造织物。

熔喷织物成形是业内众所周知的一种惯常工艺。将聚丙烯与 10% 负荷的试验添加剂组合 (A2) 和 (B) 干混, 然后在 220℃ 熔融混炼成母料粒料。该母料粒料以能得到 1.0% 添加剂浓度的比例与聚丙烯树脂 (MFR 1200) 干混。熔喷纤维是熔融聚丙烯树脂从喷丝板的多个微细圆形毛细管作为长丝挤出制备的。一股高速加热空气流使熔融聚丙烯长丝变细以减少其直径。然后, 该熔喷纤维由高速加热空气流携带并沉积在收集表面上, 形成一种无规分散熔喷纤维网。该纤维网热粘以达到完整性和强度是作为一个单独的下游操作进行的。

含有本发明式 A2 化合物和 (i) 或 (iv) 或 (xii) 的非织造织物显示出在直接覆盖、小通道覆盖、和遮阳布等农业应用上的良好紫外线稳定性, 也显示出对农业化学品例如农药和除草剂暴露之后的良好稳定剂。