



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105308130 B

(45)授权公告日 2017.09.29

(21)申请号 201480019136.5

(22)申请日 2014.03.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105308130 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据
61/807,537 2013.04.02 US
61/898,156 2013.10.31 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/032356 2014.03.31

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/165434 EN 2014.10.09

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 W·M·伍德 D·巴伯 S·哈桑
A·布赖格

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 林柏楠 刘金辉

(51)Int.Cl.
C09D 5/03(2006.01)
C09D 7/12(2006.01)

(56)对比文件
CN 101155881 A,2008.04.02,
US 2006/0287416 A1,2006.12.21,
CN 101362868 A,2009.02.11,
CN 101688081 A,2010.03.31,
CN 101795662 A,2010.08.04,
审查员 张鹏

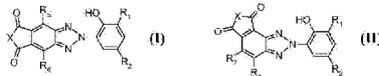
权利要求书10页 说明书56页

(54)发明名称

经涂覆的碳纤维增强塑料部件

(57)摘要

碳纤维增强的塑料部件有利地用含有特定红移羟基苯基苯并三唑紫外光吸收剂(UVA)的粉末涂料配制剂涂覆。苯并三唑(UVA)具有式(I)或(II)。经涂覆的碳纤维增强塑料部件适合用于航空应用、汽车部件和运动用品。

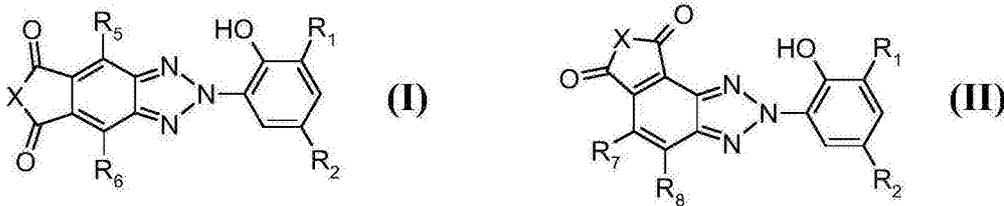


1. 一种组合物,其含有碳纤维增强的塑料部件以及与之粘附的涂层,
其中一个涂层具有2-10密耳的厚度,并且涂层是含有以下组分的经固化的粉末涂料配
制剂:

- a) 粉末涂料树脂,
- b) 红移的羟基苯基苯并三唑紫外光吸收剂,
- c) 位阻胺光稳定剂,和任选地
- d) 选自其它紫外光吸收剂、酚型抗氧化剂和有机或无机颜料的化合物,

其中红移的羟基苯基苯并三唑的存在量是0.05-1.0重量%,并且位阻胺光稳定剂的存在量是0.5-3.0重量%,各自基于粉末涂料树脂固体的重量计;和

其中红移的羟基苯基苯并三唑具有式(I)或(II):



其中

R₁是氢,具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基,具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基,具有5-12个碳原子的环烷基,具有7-15个碳原子的烷基苯基,苯基,或在苯环被1-4个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;或



碳原子的亚烷基,具有2-12个碳原子的烷叉基,亚苄基,对-亚二甲苯基或具有5-7个碳原子的亚环烷基;

R₂是具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基,具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基,具有5-12个碳原子的环烷基,具有7-15个碳原子的烷基苯基,苯基,或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;或

被一个或多个-OH、-OCOR₁₁、-OR₁₄、-NCO或-NH₂基团或其混合物取代的所述烷基,或被一个或多个-O-、-NH-或-NR₁₄-基团或其混合物间隔并且可以是未取代的或被一个或多个-OH、-OR₁₄或-NH₂基团或其混合物取代的所述烷基或所述链烯基;其中

R₁₁是氢,直链或支链的C₁-C₁₈烷基,C₅-C₁₂环烷基,直链或支链的C₃-C₈链烯基,苯基,萘基或C₇-C₁₅苯基烷基;和

R₁₄是氢,具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基;或

R₂是-OR₁₄,基团-C(O)-O-R₁₄,-C(O)-NHR₁₄或-C(O)-NR₁₄R'₁₄,其中R'₁₄具有与R₁₄相同的含义;或

R₂是-SR₁₃,-NHR₁₃或-N(R₁₃)₂;或

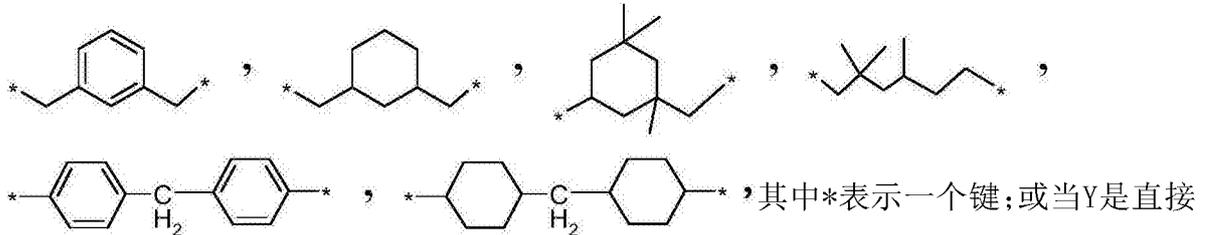
R₂是-(CH₂)_m-CO-X₁-(Z)_p-Y-R₁₅,其中

X₁是-O-或-N(R₁₆)-,

Y是-O-或-N(R₁₇)-或直接键,

Z是C₂-C₁₂亚烷基,被1-3个氮原子、氧原子或其混合物间隔的C₄-C₁₂亚烷基,或是C₃-C₁₂亚烷基,亚丁烯基,亚丁炔基,亚环己基或亚苯基,其各自可以另外被羟基取代;

或是以下基团:

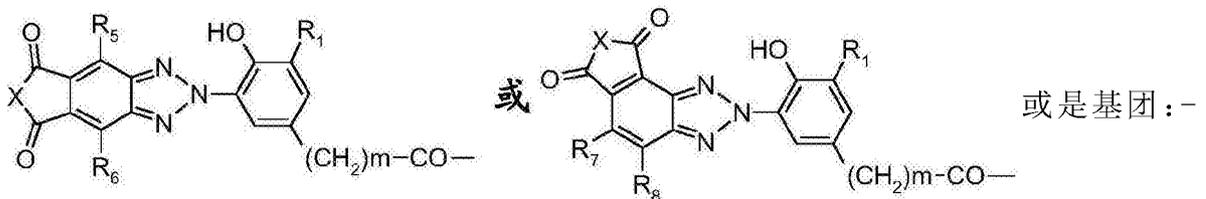


键时,Z也可以另外是直接键;

m是0、1或2,

p是1,或当X和Y分别是-N(R₁₆)-和-N(R₁₇)-时,p也是0;

R₁₅是氢,C₁-C₁₂烷基,以下基团:

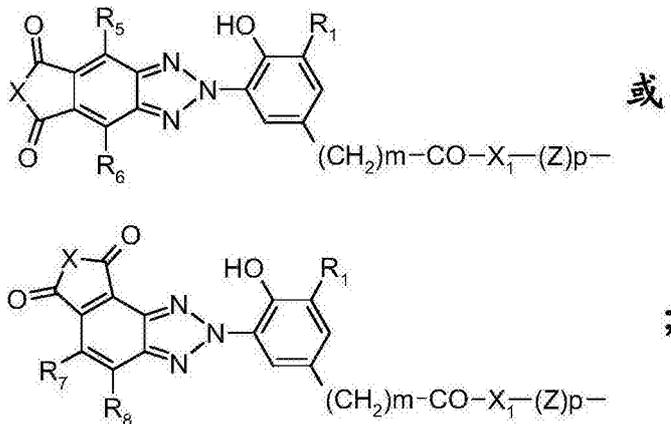


CO-C(R₁₈)=C(H)R₁₉,

或当Y是-N(R₁₇)-时与R₁₇一起形成基团:-CO-CH=CH-CO-,其中

R₁₈是氢或甲基,R₁₉是氢、甲基或-CO-X₁-R₂₀,其中

R₂₀是氢,C₁-C₁₂烷基或下式的基团:



R₅、R₆、R₇和R₈独立地是氢、卤素、CN、NO₂或NH₂;

R₁₃是具有1-20个碳原子的烷基,具有2-20个碳原子的羟基烷基,具有3-18个碳原子的链烯基,具有5-12个碳原子的环烷基,具有7-15个碳原子的烷基苯基,苯基或萘基,后两者都可以被1或2个具有1-4个碳原子的烷基取代;

R₁₆和R₁₇各自独立地是氢,C₁-C₁₂烷基,被1-3个氧原子间隔的C₃-C₁₂烷基,或是环己基或C₇-C₁₅苯基烷基,并且在Z是亚乙基的情况下,R₁₆与R₁₇一起也形成亚乙基;

X是O或NE₁,其中

E₁是氢,直链或支链的C₁-C₂₄烷基,直链或支链的C₂-C₁₈链烯基,C₂-C₆炔基,C₅-C₁₂环烷基,苯基,萘基或C₇-C₁₅苯基烷基;或所述直链或支链的C₁-C₂₄烷基、直链或支链的C₂-C₂₄链烯基、C₅-C₁₂环烷基、C₂-C₆炔基可以被一个或多个-F、-OH、-OR₂₂、-NH₂、-NHR₂₂、-N(R₂₂)₂、-NHCOR₂₃、-NR₂₂COR₂₃、-OCOR₂₄、-COR₂₅、-SO₂R₂₆、-PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}、-Si(R₂₉)_n(R₃₀)_{3-n}、-Si(R₂₂)₃、-N⁺(R₂₂)₃A⁻、-S⁺(R₂₂)₂A⁻、-环氧乙烷基或其混合物取代;所述直链或支链的C₁-C₂₄烷基、直链或支链的未取代或被取代的C₂-C₂₄链烯基、C₅-C₁₂环烷基或C₂-C₆炔基也可以被一个或多个-O-、-S-、-NH-或-NR₂₂-基团或其组合间隔;

所述苯基,萘基或C₇-C₁₅苯基烷基也可以被一个或多个卤素、-CN、-CF₃、-NO₂、-NHR₂₂、-N(R₂₂)₂、-SO₂R₂₆、-PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}、-OH、-OR₂₂、-COR₂₅、-R₂₅取代;其中

n是0、1或2;

R₂₂是直链或支链的C₁-C₁₈烷基,直链或支链的C₂-C₁₈链烯基,C₅-C₁₀环烷基,苯基或萘基,C₇-C₁₅苯基烷基,或当两个R₂₂与N或Si原子连接时它们可以与和它们连接的原子一起形成吡咯烷、哌啶或吗啉环;

R₂₃是氢,OR₂₂,NHR₂₂,N(R₂₂)₂,或具有与R₂₂相同的含义,

R₂₄是OR₂₂,NHR₂₂,N(R₂₂)₂,或具有与R₂₂相同的含义,

R₂₅是氢,OH,OR₂₂,NHR₂₂或N(R₂₂)₂,O-缩水甘油基,或具有与R₂₂相同的含义,

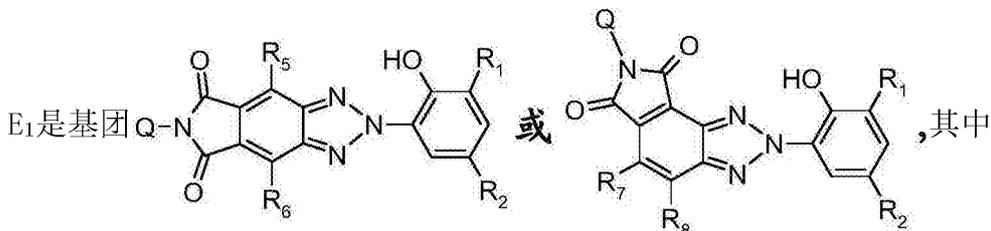
R₂₆是OH,OR₂₂,NHR₂₂或N(R₂₂)₂,

R₂₇是NH₂,NHR₂₂或N(R₂₂)₂,

R₂₈是OH或OR₂₂,

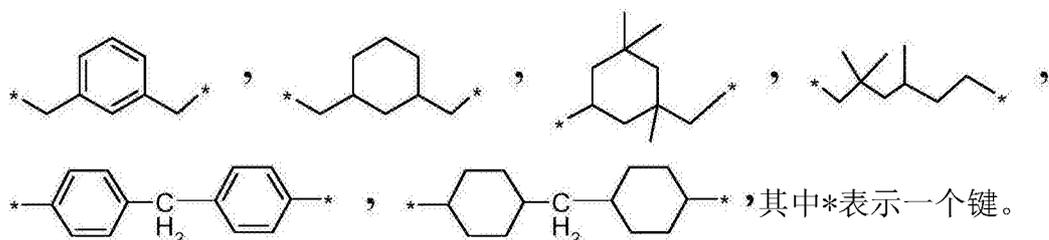
R₂₉是Cl或OR₂₂,

R₃₀是直链或支链的C₁-C₁₈烷基;或



R₁至R₈具有上述含义,和

Q是直链或支链的C₂-C₁₂亚烷基,被一个或多个-O-、NH或NR₁₄原子间隔的C₂-C₁₂亚烷基,C₅-C₁₀亚环烷基,对-亚苯基或以下基团:



2. 根据权利要求1的组合物,其中在式(I)或(II)的化合物中,

R₁是氢,具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基,具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基,具有5-12个碳原子的环烷基,具有7-15个碳原子的烷基苯基,苯基,或在苯环上被1-4个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;或



碳原子的亚烷基,具有2-12个碳原子的烷叉基,亚苄基,对-亚二甲苯基或具有5-7个碳原子的亚环烷基;

R₂是具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基,具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基,具有5-12个碳原子的环烷基,具有7-15个碳原子的烷基苯基,苯基,或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;或

R₂是-(CH₂)_m-CO-X₁-(Z)_p-Y-R₁₅,其中

X₁是-O-

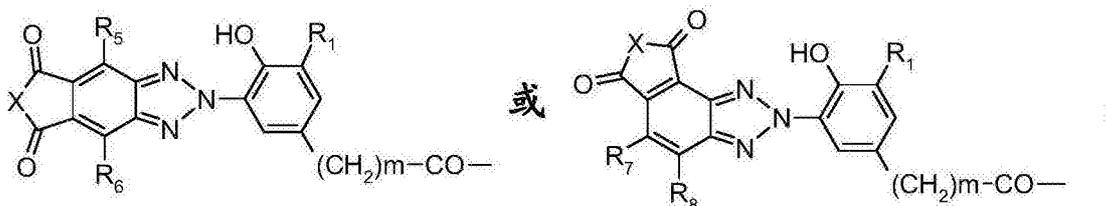
Y是-O-或直接键,

Z是C₂-C₁₂-亚烷基,被1-3个氮原子、氧原子或其混合物间隔的C₄-C₁₂亚烷基,或当Y是直接键时,Z也可以另外是直接键;

m是2,

p是1,

R₁₅是氢,C₁-C₁₂烷基或是以下基团:



R₅、R₆、R₇和R₈独立地是氢,Cl或Br;

X是O或NE₁,其中

E₁是氢,直链或支链的C₁-C₂₄烷基,直链或支链的C₂-C₁₈链烯基,C₂-C₆炔基,C₅-C₁₂环烷基,苯基,萘基或C₇-C₁₅苯基烷基;或所述直链或支链的C₁-C₂₄烷基、直链或支链的C₂-C₂₄链烯基、C₅-C₁₂环烷基、C₂-C₆炔基可以被一个或多个-F、-OH、-OR₂₂、-NH₂、-NHR₂₂、-N(R₂₂)₂、-NHCOR₂₃、-NR₂₂COR₂₃、-OCOR₂₄、-COR₂₅、-SO₂R₂₆、-PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}、-Si(R₂₉)_n(R₃₀)_{3-n}、-Si(R₂₂)₃、-N⁺(R₂₂)₃A⁻、-S⁺(R₂₂)₂A⁻、-环氧乙烷基或其混合物取代;所述直链或支链的C₁-C₂₄烷基、直链或支链的未取代或被取代的C₂-C₂₄链烯基、C₅-C₁₂环烷基或C₂-C₆炔基也可以被一个或多个-O-、-S-、-NH-或-NR₂₂-基团或其组合间隔;

所述苯基、萘基或C₇-C₁₅苯基烷基也可以被一个或多个卤素、-CN、-CF₃、-NO₂、-NHR₂₂、-N(R₂₂)₂、-SO₂R₂₆、-PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}、-OH、-OR₂₂、-COR₂₅、-R₂₅取代;其中:

n是0、1或2;

R₂₂是直链或支链的C₁-C₁₈烷基,直链或支链的C₂-C₁₈链烯基,C₅-C₁₀环烷基,苯基或萘基,C₇-C₁₅苯基烷基,或当两个R₂₂与N或Si原子连接时它们可以与和它们连接的原子一起形成吡咯烷、哌啶或吗啉环;

R₂₃是氢,OR₂₂,NHR₂₂,N(R₂₂)₂,或具有与R₂₂相同的含义,

R₂₄是OR₂₂,NHR₂₂,N(R₂₂)₂,或具有与R₂₂相同的含义,

R₂₅是氢, OH, OR₂₂, NHR₂₂或N(R₂₂)₂, O-缩水甘油基或具有与R₂₂相同的含义,

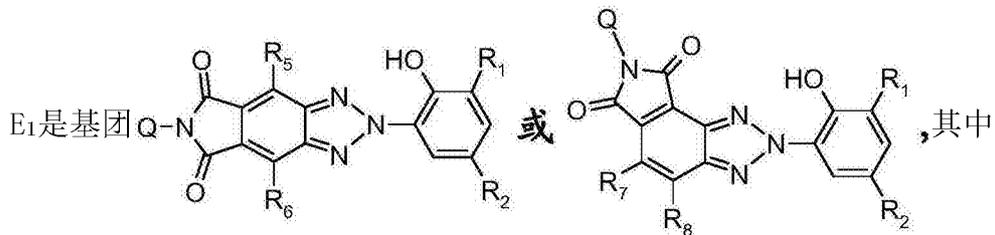
R₂₆是OH, OR₂₂, NHR₂₂或N(R₂₂)₂,

R₂₇是NH₂, NHR₂₂或N(R₂₂)₂,

R₂₈是OH或OR₂₂,

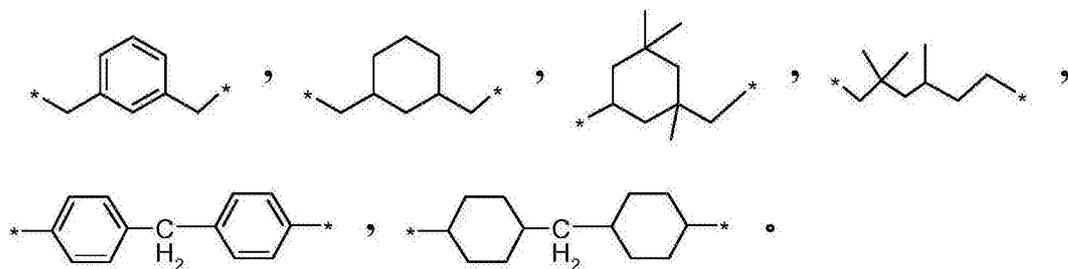
R₂₉是Cl或OR₂₂,

R₃₀是直链或支链的C₁-C₁₈烷基;或



R₁至R₈具有上述含义, 和

Q是直链或支链的C₂-C₁₂亚烷基, C₅-C₁₀亚环烷基或对-亚苯基或以下基团:



3. 根据权利要求1的组合物, 其中在式(I)或(II)的化合物中,

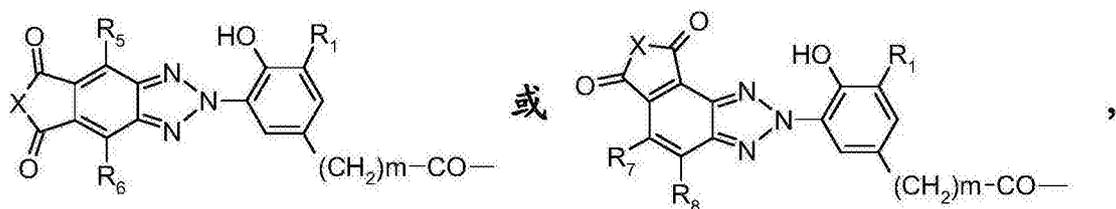
R₁是氢, 具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基, 具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基, 具有5-12个碳原子的环烷基, 具有7-15个碳原子的烷基苯基, 苯基, 或在苯环上被1-4个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;

R₂是具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基, 具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基, 具有5-12个碳原子的环烷基, 具有7-15个碳原子的烷基苯基, 苯基, 或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;或

R₂是-(CH₂)₂-CO-O-(Z)-O-R₁₅, 其中

Z是C₂-C₁₂-亚烷基, 被1-3个氧原子间隔的C₄-C₁₂亚烷基;

R₁₅是氢, C₁-C₁₂烷基或是以下基团:



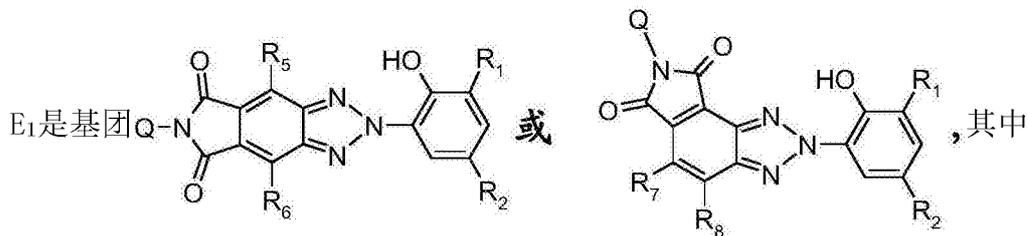
R₅、R₆、R₇和R₈独立地是氢, Cl或Br;

X是O或NE₁, 其中

E₁是氢, 直链或支链的C₁-C₂₄烷基, C₅-C₁₂环烷基, 苯基或C₇-C₁₅苯基烷基;或所述直链或支链的C₁-C₂₄烷基或C₅-C₁₂环烷基可以被一个或多个-F、-OH、-OR₂₂、-NH₂、-NHR₂₂、-N(R₂₂)₂取代;

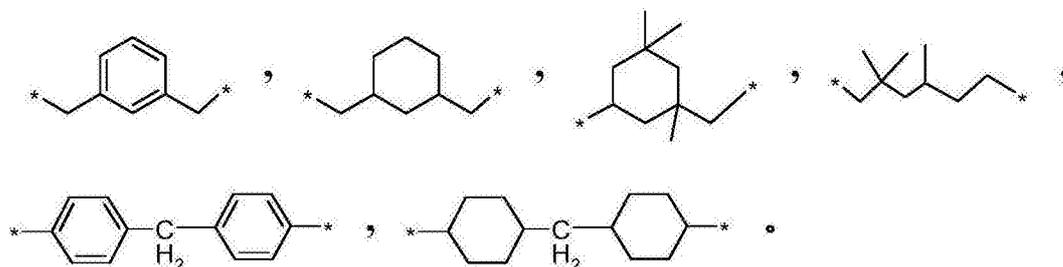
所述苯基或C₇-C₁₅苯基烷基也可以被一个或多个卤素、-CN、-CF₃、-OH、-OR₂₂、-COR₂₂、-R₂₂取代;其中

R₂₂是直链或支链的C₁-C₁₈烷基,直链或支链的C₂-C₁₈链烯基,C₅-C₁₀环烷基,C₆-C₁₆苯基或萘基,C₇-C₁₅苯基烷基;或



R₁至R₈具有上述含义,和

Q是C₂-C₁₂亚烷基,C₅-C₇亚环烷基,对-亚苯基或是基团:



4. 根据权利要求1的组合物,其中在式(I)或(II)的化合物中,

R₁是氢,具有1-12个碳原子的直链或支链烷基或具有7-15个碳原子的烷基苯基;

R₂是具有1-12个碳原子的直链或支链烷基或具有7-15个碳原子的烷基苯基,苯基,或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;

R₅和R₆是氢,或其中之一是Cl或Br;

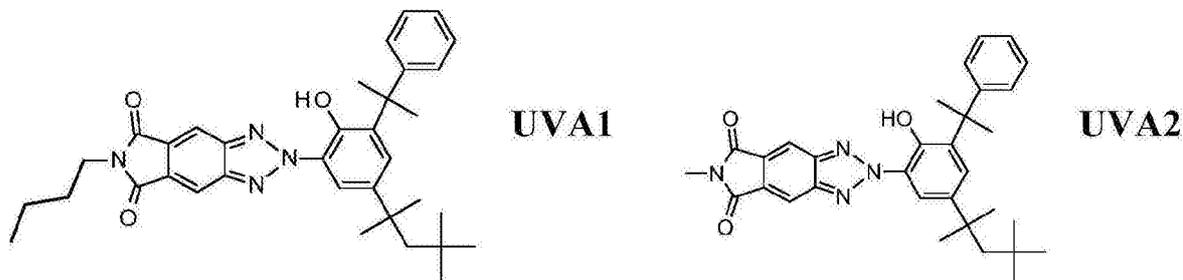
R₇和R₈独立地是氢,Cl或Br;

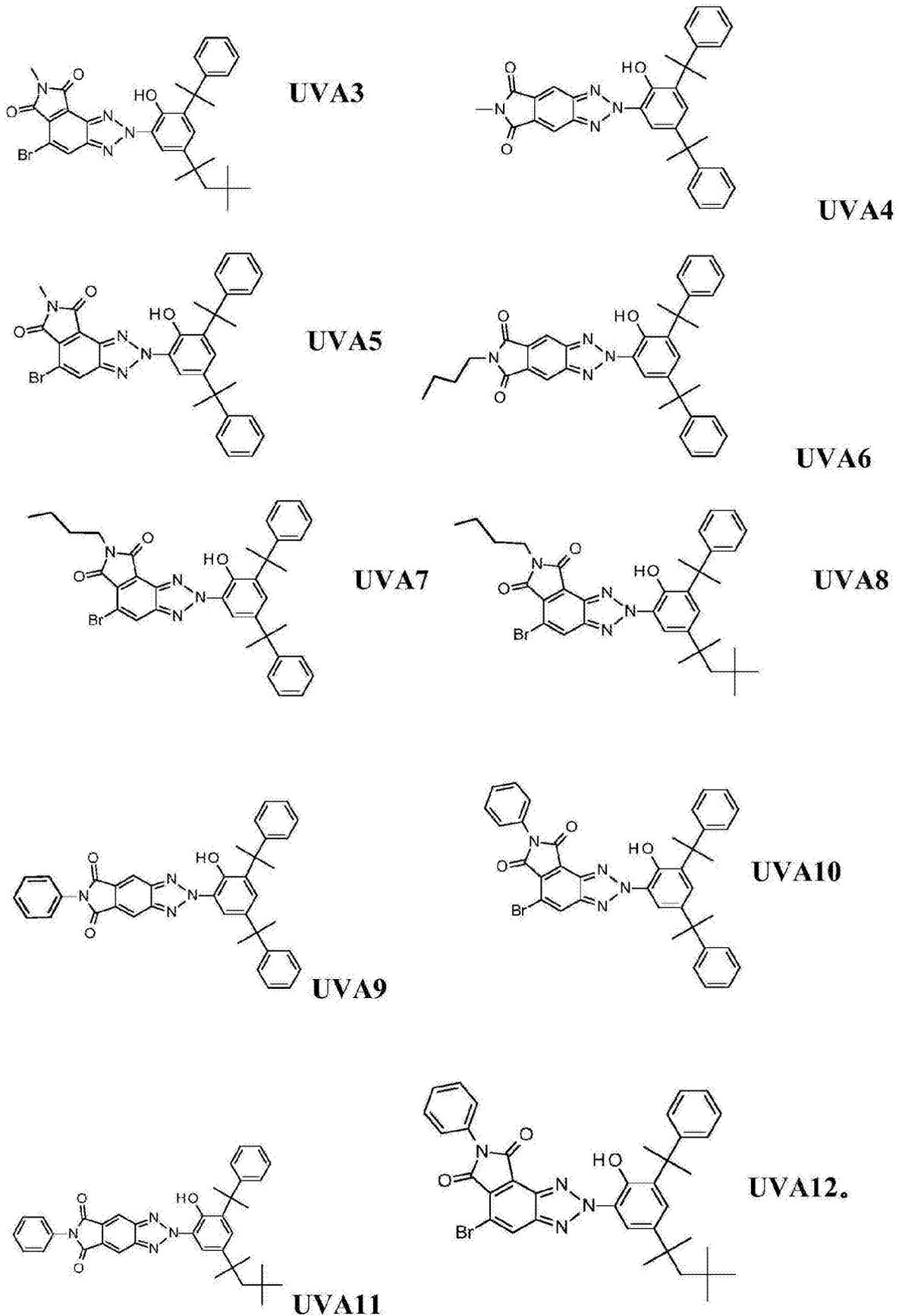
X是O或NE₁,其中

E₁是氢,直链或支链的C₁-C₆烷基,其是未取代的或被1-4个OH取代,未取代的或被F、CF₃、CN或Cl取代的苯基,或C₇-C₉苯基烷基。

5. 根据权利要求4的组合物,其中红移的羟基苯基苯并三唑是式(I)化合物。

6. 根据权利要求1的组合物,其中红移的羟基苯基苯并三唑是选自UVA1至UVA12:





7. 根据权利要求1的组合物,其中粉末涂料树脂是选自环氧树脂,聚酯树脂,聚氨酯树脂,环氧/聚酯混杂树脂,丙烯酸树脂,聚硅氧烷树脂和丙烯酸酯树脂。

8. 根据权利要求1的组合物,其中位阻胺光稳定剂是选自:
- (1) 1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基-4-十八烷基氨基哌啶,
 - (2) 二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,
 - (3) 二(1-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,
 - (4) 二(1,2,2,6,6-五甲基-4-基)癸二酸酯,
 - (5) 二(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,
 - (6) 二(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯;
 - (7) 二(1-酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,
 - (8) 二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯,
 - (9) 2,4-二[(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-6-(2-羟基乙基氨基)-s-三嗪,
 - (10) 二(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯,
 - (11) 2,4-二[(1-环己基氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪,
 - (12) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶,
 - (13) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,
 - (14) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,
 - (15) 二(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,
 - (16) 二(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯,
 - (17) 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-三嗪,
 - (18) 4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶,
 - (19) 二-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-对-甲氧基亚苄基丙二酸酯,
 - (20) 4-硬脂酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,
 - (21) 二(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯,
 - (22) 1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶,
 - (23) 2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧基-螺[4,5]癸烷,
 - (24) 三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯,
 - (25) 三(2-羟基-3-(氨基-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丙基)次氨基三乙酸酯,
 - (26) 四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯,
 - (27) 四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯,
 - (28) 1,1'-(1,2-乙二基)-二(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮),
 - (29) 3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸-2,4-二酮,
 - (30) 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,
 - (31) 3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,
 - (32) 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,
 - (33) 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,
 - (34) 2,4-二[(1-环己基氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪与N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺的反应产物,
 - (35) 1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物,

(36) N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,

(37) N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,

(38) N,N'-二-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,

(39) N,N'-二-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,

(40) 2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,

(41) 2-氯-4,6-二-(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,

(42) 7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧基螺[4,5]癸烷和表氯醇的反应产物,

(43) 聚[甲基,(3-氧基(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丙基)]硅氧烷,CAS#182635-99-0,

(44) 马来酸酐-C₁₈-C₂₂- α -烯烃共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶的反应产物,

(45) 低聚化合物,其是4,4'-六亚甲基二(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合物,

(46) 低聚化合物,其是4,4'-六亚甲基二(氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合物,

(47) 低聚化合物,其是4,4'-六亚甲基二(氨基-1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶)和2,4-二氯-6-[(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合物,

(48) 低聚化合物,其是4,4'-六亚甲基二(氨基-1-酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(1-酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合物,和

(49) 通过使由1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷和氰脲酰氯反应的产物与(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基胺反应得到的产物。

9. 根据权利要求1的组合物,其中粉末涂料配制剂含有选自以下的其它紫外光吸收剂:其它羟基苯基苯并三唑,羟基苯基-s-三嗪,二苯酮,苯甲酸酯,丙烯酸酯,丙二酸酯和草酰胺。

10. 根据权利要求1的组合物,其中粉末涂料配制剂含有选自羟基苯基-s-三嗪的其它紫外光吸收剂。

11. 根据权利要求1的组合物,其中粉末涂料配制剂含有酚型抗氧化剂。

12. 根据权利要求1的组合物,其中涂层显示在290-360nm处的透射率为 $\leq 0.1\%$,在400nm处的透射率为 $\leq 0.5\%$,并且在420nm处的透射率为 $\leq 12\%$ 。

13. 根据权利要求1的组合物,其中涂层是上色的涂层。

14. 根据权利要求1的组合物,其中涂层是着色的涂层。
15. 根据权利要求1的组合物,其中涂层含有效果颜料。
16. 根据权利要求1的组合物,其中涂层是透明的涂层。
17. 一种粉末涂料配制剂,其含有:
 - a) 粉末涂料树脂,
 - b) 根据权利要求1的红移的羟基苯基苯并三唑紫外光吸收剂,
 - a) 位阻胺光稳定剂,和任选地
 - d) 选自其它紫外光吸收剂、酚型抗氧化剂和有机或无机颜料的化合物。

经涂覆的碳纤维增强塑料部件

[0001] 本发明涉及用粉末涂料组合物涂覆的碳纤维增强塑料部件。所述粉末涂料组合物含有红移的羟基苯基苯并三唑紫外光吸收剂(UVA)。

[0002] 惊奇地发现红移的羟基苯基苯并三唑UV吸收剂对于保护碳纤维增强的塑料部件是尤其有效的。

[0003] 因此,本发明公开一种组合物,其含有碳纤维增强的塑料部件以及与之粘附的涂层,

[0004] 其中所述涂层是含有以下组分的经固化的粉末涂料配制剂:

[0005] a) 粉末涂料树脂,

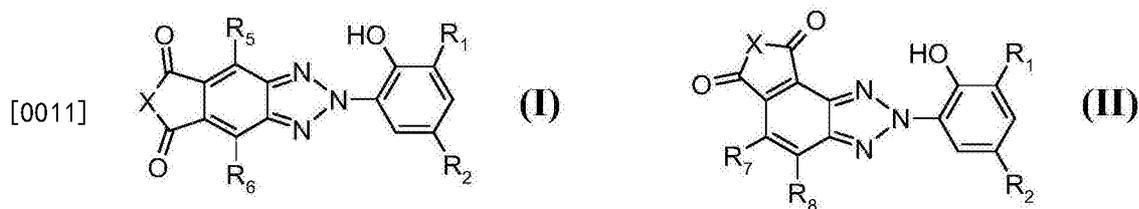
[0006] b) 红移的羟基苯基苯并三唑紫外光吸收剂,

[0007] c) 位阻胺光稳定剂,和任选地

[0008] d) 选自其它紫外光吸收剂、酚型抗氧化剂和有机或无机颜料的化合物。

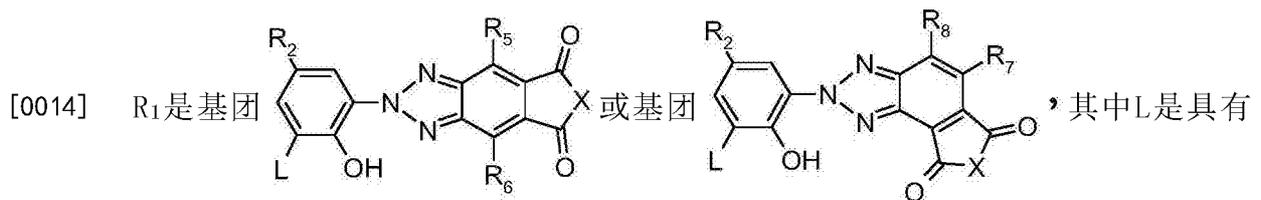
[0009] 在组分a)至d)中的术语“一种”可以表示“一种”或“一种或多种”。

[0010] 红移的羟基苯基苯并三唑具有式(I)或(II):



[0012] 其中

[0013] R₁是氢,具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基,具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基,具有5-12个碳原子的环烷基,具有7-15个碳原子的烷基苯基,苯基,或在苯环被1-4个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;或



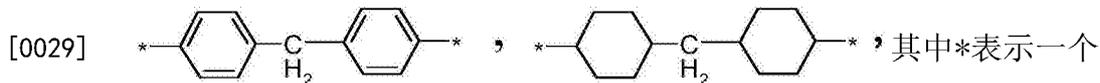
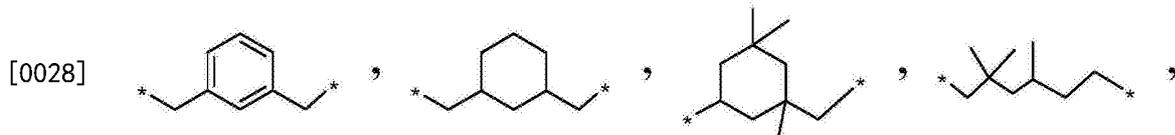
1-12个碳原子的亚烷基,具有2-12个碳原子的烷叉基,亚苄基,对-亚二甲苯基或具有5-7个碳原子的亚环烷基;

[0015] R₂是具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基,具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基,具有5-12个碳原子的环烷基,具有7-15个碳原子的烷基苯基,苯基,或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;或

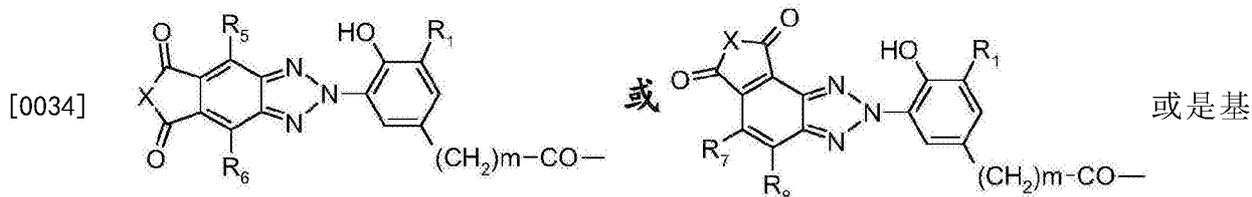
[0016] 被一个或多个-OH、-OCO-R₁₁、-OR₁₄、-NCO或-NH₂基团或其混合物取代的所述烷基,或被一个或多个-O-、-NH-或-NR₁₄-基团或其混合物间隔并且可以是未取代的或被一个或多个-OH、-OR₁₄或-NH₂基团或其混合物取代的所述烷基或所述链烯基;其中

[0017] R₁₁是氢,直链或支链的C₁-C₁₈烷基,C₅-C₁₂环烷基,直链或支链的C₃-C₈链烯基,苯基,萘基或C₇-C₁₅苯基烷基;和

- [0018] R₁₄是氢,具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基;或
- [0019] R₂是-OR₁₄,基团-C(O)-O-R₁₄, -C(O)-NHR₁₄或-C(O)-NR₁₄R'₁₄,其中R'₁₄具有与R₁₄相同的含义;或
- [0020] R₂是-SR₁₃, -NHR₁₃或-N(R₁₃)₂;或
- [0021] R₂是-(CH₂)_m-CO-X₁-(Z)_p-Y-R₁₅,其中
- [0022] X₁是-O-或-N(R₁₆)-,
- [0023] Y是-O-或-N(R₁₇)-或直接键,
- [0024] Z是C₂-C₁₂亚烷基,被1-3个氮原子、氧原子或其混合物间隔的C₄-C₁₂
- [0025] 亚烷基,或是C₃-C₁₂亚烷基,亚丁烯基,亚丁炔基,亚环己基或亚
- [0026] 苯基,其各自可以另外被羟基取代;
- [0027] 或是以下基团:

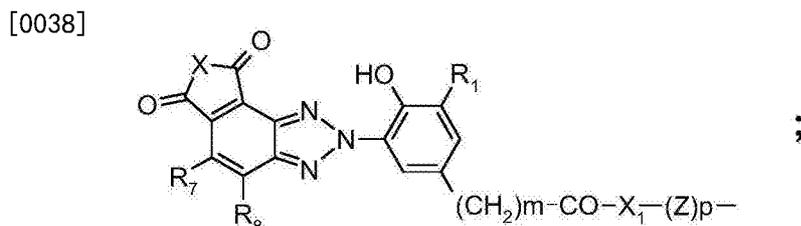
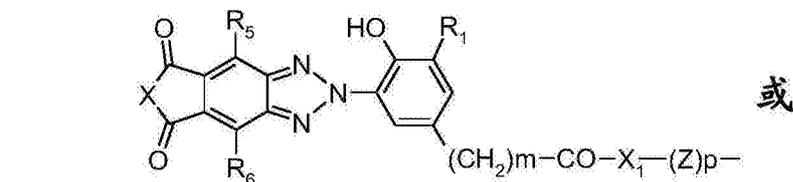


- [0030] 键;或当Y是直接键时,Z也可以另外是直接键;
- [0031] m是0、1或2,
- [0032] p是1,或当X和Y分别是-N(R₁₆)-和-N(R₁₇)-时,p也是0;
- [0033] R₁₅是氢,C₁-C₁₂烷基,以下基团:



团: -CO-C(R₁₈)=C(H)R₁₉,

- [0035] 或当Y是-N(R₁₇)-时与R₁₇一起形成基团: -CO-CH=CH-CO-,其中
- [0036] R₁₈是氢或甲基,R₁₉是氢、甲基或-CO-X₁-R₂₀,其中
- [0037] R₂₀是氢,C₁-C₁₂烷基或下式的基团:



[0039] R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 独立地是氢、卤素、CN、 NO_2 或 NH_2 ；

[0040] R_{13} 是具有1-20个碳原子的烷基，具有2-20个碳原子的羟基烷基，具有3-18个碳原子的链烯基，具有5-12个碳原子的环烷基，具有7-15个碳原子的烷基苯基，苯基或萘基，后两者都可以被1或2个具有1-4个碳原子的烷基取代；

[0041] R_{16} 和 R_{17} 各自独立地是氢， C_1 - C_{12} 烷基，被1-3个氧原子间隔的 C_3 - C_{12} 烷基，或是环己基或 C_7 - C_{15} 苯基烷基，并且在Z是亚乙基的情况下， R_{16} 与 R_{17} 一起也形成亚乙基；

[0042] X是O或 NE_1 ，其中

[0043] E_1 是氢，直链或支链的 C_1 - C_{24} 烷基，直链或支链的 C_2 - C_{18} 链烯基， C_2 - C_6 炔基， C_5 - C_{12} 环烷基，苯基，萘基或 C_7 - C_{15} 苯基烷基；或所述直链或支链的 C_1 - C_{24} 烷基、直链或支链的 C_2 - C_{24} 链烯基、 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_2 - C_6 炔基可以被一个或多个-F、-OH、- OR_{22} 、- NH_2 、- NHR_{22} 、- $N(R_{22})_2$ 、- $NHCOR_{23}$ 、- $NR_{22}COR_{23}$ 、- $OCOR_{24}$ 、- COR_{25} 、- SO_2R_{26} 、- $PO(R_{27})_n(R_{28})_{2-n}$ 、- $Si(R_{29})_n(R_{30})_{3-n}$ 、- $Si(R_{22})_3$ 、- $N^+(R_{22})_3A^-$ 、- $S^+(R_{22})_2A^-$ 、-环氧乙烷基或其混合物取代；所述直链或支链的 C_1 - C_{24} 烷基、直链或支链的未取代或被取代的 C_2 - C_{24} 链烯基、 C_5 - C_{12} 环烷基或 C_2 - C_6 炔基也可以被一个或多个-O-、-S-、-NH-或- NR_{22} -基团或其组合间隔；

[0044] 所述苯基、萘基或 C_7 - C_{15} 苯基烷基也可以被一个或多个卤素、-CN、- CF_3 、- NO_2 、- NHR_{22} 、- $N(R_{22})_2$ 、- SO_2R_{26} 、- $PO(R_{27})_n(R_{28})_{2-n}$ 、-OH、- OR_{22} 、- COR_{25} 、- R_{25} 取代；其中

[0045] n是0、1或2；

[0046] R_{22} 是直链或支链的 C_1 - C_{18} 烷基，直链或支链的 C_2 - C_{18} 链烯基， C_5 - C_{10} 环烷基，苯基或萘基， C_7 - C_{15} 苯基烷基，或当两个 R_{22} 与N或Si原子连接时它们可以与和它们连接的原子一起形成吡咯烷、哌啶或吗啉环；

[0047] R_{23} 是氢， OR_{22} ， NHR_{22} ， $N(R_{22})_2$ ，或具有与 R_{22} 相同的含义，

[0048] R_{24} 是 OR_{22} ， NHR_{22} ， $N(R_{22})_2$ ，或具有与 R_{22} 相同的含义，

[0049] R_{25} 是氢，OH， OR_{22} ， NHR_{22} 或 $N(R_{22})_2$ ，O-缩水甘油基，或具有与 R_{22} 相同的含义，

[0050] R_{26} 是OH、 OR_{22} 、 NHR_{22} 或 $N(R_{22})_2$ ，

[0051] R_{27} 是 NH_2 、 NHR_{22} 或 $N(R_{22})_2$ ，

[0052] R_{28} 是OH或 OR_{22} ，

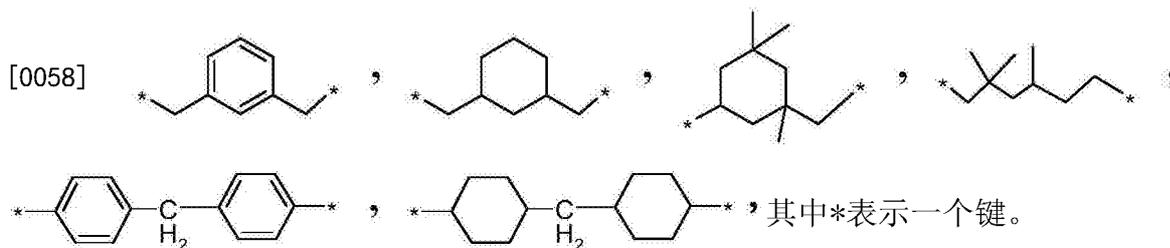
[0053] R_{29} 是Cl或 OR_{22} ，

[0054] R_{30} 是直链或支链的 C_1 - C_{18} 烷基；或



[0056] R_1 至 R_8 具有上述含义，和

[0057] Q是直链或支链的 C_2 - C_{12} 亚烷基，被一个或多个-O-、NH或 NR_{14} 原子间隔的 C_2 - C_{12} 亚烷基， C_5 - C_{10} 亚环烷基，对-亚苯基或以下基团：



[0059] 卤素例如是氟、氯、溴或碘。氯是优选的。

[0060] 当任何取代基是具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基时,这些基团例如是甲基,乙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,叔戊基,2-乙基己基,叔辛基,月桂基,叔十二烷基,十三烷基,正十六烷基,正十八烷基或二十烷基。

[0061] 当任何所述取代基是具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基时,这些基团例如是烯丙基、戊烯基、己烯基、十二碳烯基或油基。优选的是具有3-16个、尤其3-12个、例如2-6个碳原子的链烯基。

[0062] 当任何所述取代基是具有5-12个碳原子的环烷基时,这些基团例如是环戊基、环己基、环庚基、环辛基和环十二烷基。

[0063] 被C₁-C₄烷基取代的C₅-C₈环烷基例如是甲基环戊基,二甲基环戊基,甲基环己基,二甲基环己基,三甲基环己基或叔丁基环己基。

[0064] 当任何所述基团是具有7-15个碳原子的烷基苯基时,这些基团例如是苄基,苯乙基,α-甲基苄基或α,α-二甲基苄基。

[0065] 当苯基被烷基取代时,其例如是甲苯基和二甲苯基。

[0066] 被一个或多个-O-基团取代和/或被一个或多个-OH取代的烷基可以例如是-(OCH₂CH₂)_wOH或-(OCH₂CH₂)_w (C₁-C₂₄烷基),其中w是1-12。

[0067] 被一个或多个-O-间隔的烷基可以衍生自环氧乙烷单元或衍生自环氧丙烷单元或衍生自这两者的混合物。

[0068] 当烷基被-NH-或-NR₁₄-间隔时,此基团是与上述被-O-间隔的基团类似地衍生。优选的是乙二胺的重复单元。

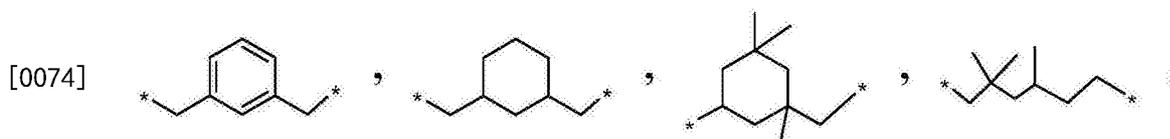
[0069] 例子是CH₃-O-CH₂CH₂-, CH₃-NH-CH₂CH₂-, CH₃-N(CH₃)-CH₂-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂CH₂-, 或CH₃-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CH₂-。

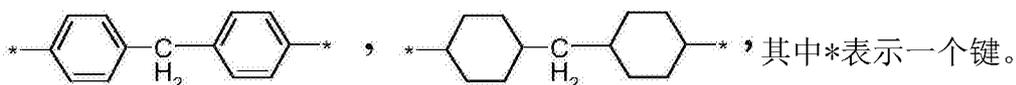
[0070] 亚烷基例如是亚乙基,四亚甲基,六亚甲基,2-甲基-1,4-四亚甲基,六亚甲基,八亚甲基,十亚甲基和十二亚甲基。

[0071] 亚环烷基例如是亚环戊基,亚环己基,亚环庚基,亚环辛基和亚环十二烷基。优选的是亚环己基。

[0072] 被氧、NH或-NR₁₄-间隔的亚烷基例如是:-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CH₂-, 或-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-。

[0073] 基团Q是直链或支链的C₁-C₁₂亚烷基, C₅-C₁₀亚环烷基,对-亚苯基或是以下基团:





[0075] 所述基团可以衍生自可获得的二胺,例如所谓的杰夫胺(Jeffamine)。二胺的例子是乙二胺,丙二胺,2-甲基-1,5-五亚甲基二胺,异佛尔酮二胺或1,2-二氨基环己烷。

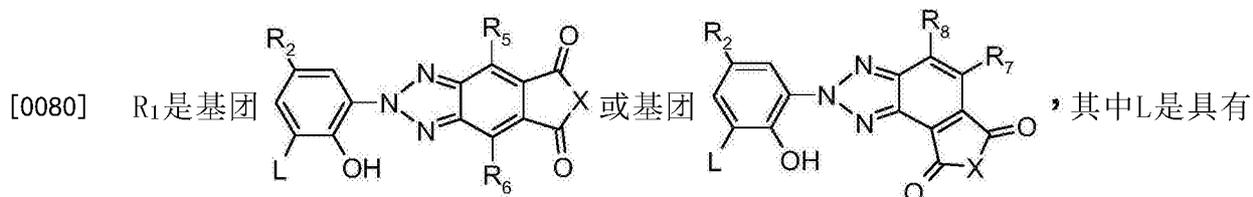
[0076] 相似地,基团Z也可以从相同的可获得的二胺或从相应的二醇衍生。

[0077] 典型的杰夫胺例如是: D-2000 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_x-\text{NH}_2$, 其中x是33.1, 或ED-

2003 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_a-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_c-\text{NH}_2$, 其中a+c是5, 并且b是39.5。

[0078] 优选的是式(I)或(II)的化合物,其中:

[0079] R_1 是氢,具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基,具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基,具有5-12个碳原子的环烷基,具有7-15个碳原子的烷基苯基,苯基,或在苯环上被1-4个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;或



1-12个碳原子的亚烷基,具有2-12个碳原子的烷叉基,亚苄基,对-亚二甲苯基或具有5-7个碳原子的亚环烷基;

[0081] R_2 是具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基,具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基,具有5-12个碳原子的环烷基,具有7-15个碳原子的烷基苯基,苯基,或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;或

[0082] R_2 是 $-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-\text{X}_1-(\text{Z})_p-\text{Y}-\text{R}_{15}$, 其中

[0083] X_1 是 $-\text{O}-$,

[0084] Y是 $-\text{O}-$ 或直接键,

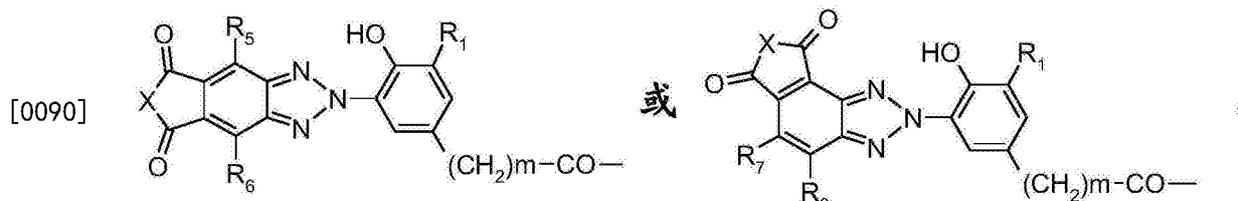
[0085] Z是 C_2-C_{12} -亚烷基,被1-3个氮原子、氧原子或其混合物间隔的

[0086] C_4-C_{12} 亚烷基,或当Y是直接键时,Z也可以另外是直接键;

[0087] m是2,

[0088] p是1,

[0089] R_{15} 是氢, C_1-C_{12} 烷基或是以下基团:



[0091] R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 独立地是氢,Cl或Br;

[0092] X是O或NE₁, 其中

[0093] E₁是氢, 直链或支链的C₁-C₂₄烷基, 直链或支链的C₂-C₁₈链烯基, C₂-C₆炔基, C₅-C₁₂环烷基, 苯基, 萘基或C₇-C₁₅苯基烷基; 或所述直链或支链的C₁-C₂₄烷基、直链或支链的C₂-C₂₄链烯基、C₅-C₁₂环烷基、C₂-C₆炔基可以被一个或多个-F、-OH、-OR₂₂、-NH₂、-NHR₂₂、-N(R₂₂)₂、-NHCOR₂₃、-NR₂₂COR₂₃、-OCOR₂₄、-COR₂₅、-SO₂R₂₆、-PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}、-Si(R₂₉)_n(R₃₀)_{3-n}、-Si(R₂₂)₃、-N⁺(R₂₂)₃A⁻、-S⁺(R₂₂)₂A⁻、-环氧乙烷基或其混合物取代; 所述直链或支链的C₁-C₂₄烷基、直链或支链的未取代或被取代的C₂-C₂₄链烯基、C₅-C₁₂环烷基或C₂-C₆炔基也可以被一个或多个-O-、-S-、-NH-或-NR₂₂-基团或其组合间隔;

[0094] 所述苯基、萘基或C₇-C₁₅苯基烷基也可以被一个或多个卤素、-CN、-CF₃、-NO₂、-NHR₂₂、-N(R₂₂)₂、-SO₂R₂₆、-PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}、-OH、-OR₂₂、-COR₂₅、-R₂₅取代; 其中:

[0095] n是0、1或2;

[0096] R₂₂是直链或支链的C₁-C₁₈烷基, 直链或支链的C₂-C₁₈链烯基, C₅-C₁₀环烷基, 苯基或萘基, C₇-C₁₅苯基烷基, 或当两个R₂₂与N或Si原子连接时它们可以与和它们连接的原子一起形成吡咯烷、哌啶或吗啉环;

[0097] R₂₃是氢, OR₂₂, NHR₂₂, N(R₂₂)₂, 或具有与R₂₂相同的含义,

[0098] R₂₄是OR₂₂, NHR₂₂, N(R₂₂)₂, 或具有与R₂₂相同的含义,

[0099] R₂₅是氢, OH, OR₂₂, NHR₂₂或N(R₂₂)₂, O-缩水甘油基或具有与R₂₂相同的含义,

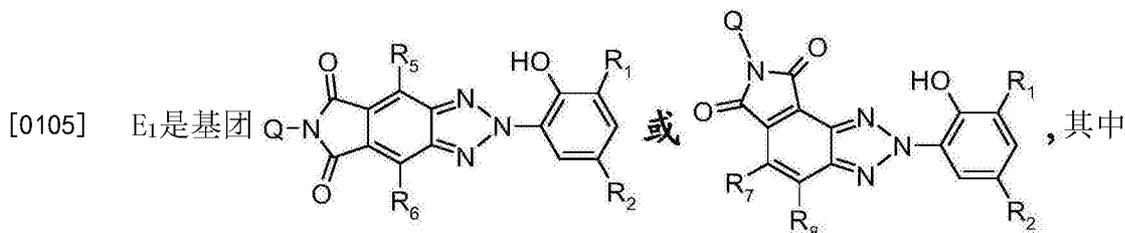
[0100] R₂₆是OH, OR₂₂, NHR₂₂或N(R₂₂)₂,

[0101] R₂₇是NH₂, NHR₂₂或N(R₂₂)₂,

[0102] R₂₈是OH或OR₂₂,

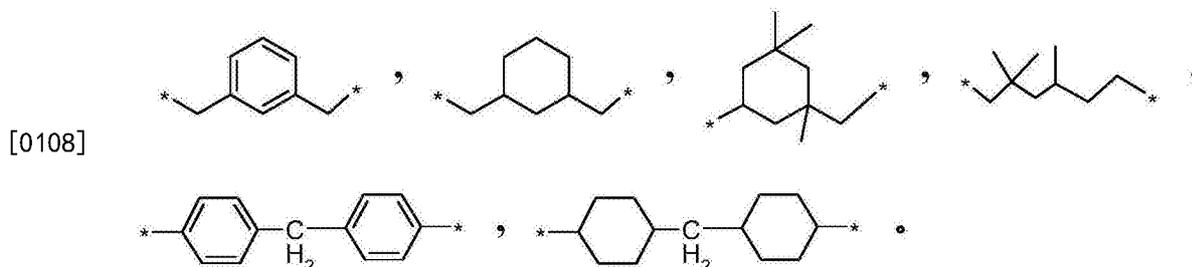
[0103] R₂₉是Cl或OR₂₂,

[0104] R₃₀是直链或支链的C₁-C₁₈烷基; 或



[0106] R₁至R₈具有上述含义, 和

[0107] Q是直链或支链的C₂-C₁₂亚烷基, C₅-C₁₀亚环烷基或对-亚苯基或以下基团:



[0109] 例如, 在式 (I) 或 (II) 的化合物中,

[0110] R₁是氢, 具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基, 具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基, 具有5-12个碳原子的环烷基, 具有7-15个碳原子的烷基苯基, 苯基, 或在苯环

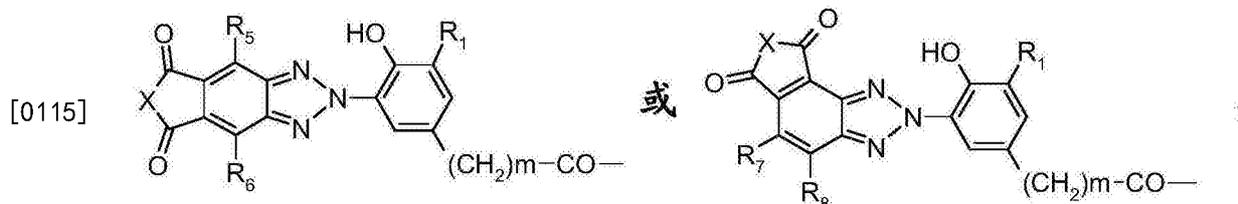
上被1-4个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基；

[0111] R₂是具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基，具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基，具有5-12个碳原子的环烷基，具有7-15个碳原子的烷基苯基，苯基，或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基；或

[0112] R₂是-(CH₂)₂-CO-O-(Z)-O-R₁₅，其中

[0113] Z是C₂-C₁₂亚烷基，被1-3个氧原子间隔的C₄-C₁₂亚烷基；

[0114] R₁₅是氢，C₁-C₁₂烷基或以下基团：



[0116] R₅、R₆、R₇和R₈独立地是氢，Cl或Br；

[0117] X是O或NE₁，其中

[0118] E₁是氢，直链或支链的C₁-C₂₄烷基，C₅-C₁₂环烷基，苯基或C₇-C₁₅苯基烷基；或所述直链或支链的C₁-C₂₄烷基或C₅-C₁₂环烷基可以被一个或多个-F、-OH、-OR₂₂、-NH₂、-NHR₂₂、-N(R₂₂)₂取代；

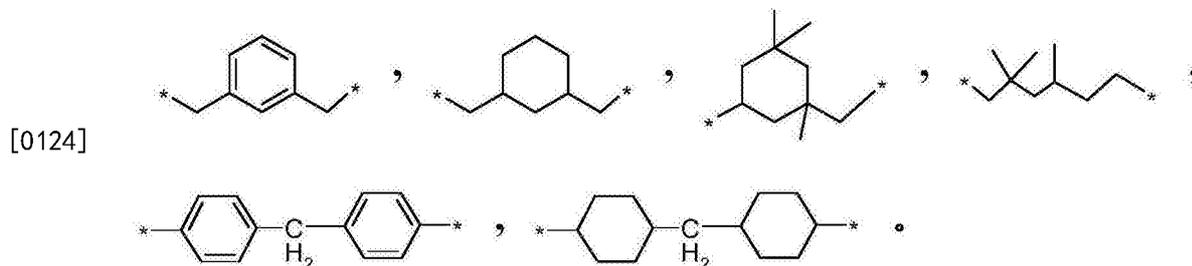
[0119] 所述苯基或C₇-C₁₅苯基烷基也可以被一个或多个卤素、-CN、-CF₃、-OH、-OR₂₂、-COR₂₂、-R₂₂取代；其中

[0120] R₂₂是直链或支链的C₁-C₁₈烷基，直链或支链的C₂-C₁₈链烯基，C₅-C₁₀环烷基，C₆-C₁₆苯基或萘基，C₇-C₁₅苯基烷基；或



[0122] R₁至R₈具有上述含义，和

[0123] Q是C₂-C₁₂亚烷基，C₅-C₇亚环烷基，对-亚苯基或是以下基团：



[0125] 特别优选的是式(I)或(II)的化合物，其中：

[0126] R₁是氢，具有1-12个碳原子的直链或支链烷基或具有7-15个碳原子的烷基苯基；

[0127] R₂是具有1-12个碳原子的直链或支链烷基或具有7-15个碳原子的烷基苯基，苯基，或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基；

[0128] R₅和R₆是氢，或其中之一是Cl或Br；

[0129] R_7 和 R_8 独立地是氢,Cl或Br;

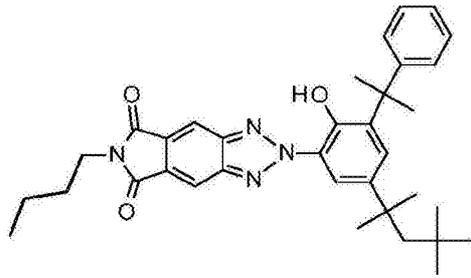
[0130] X是O或 NE_1 ,其中

[0131] E_1 是氢,直链或支链的 C_1 - C_6 烷基,其是未取代的或被1-4个OH取代,未取代的或被F、 CF_3 、CN或Cl取代的苯基,或 C_7 - C_9 苯基烷基。

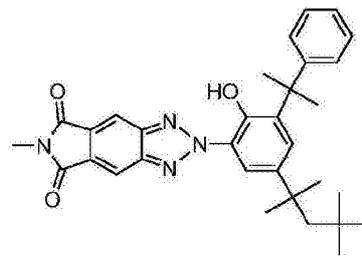
[0132] 通常优选的是式(I)化合物。

[0133] 各种有用的化合物例如是选自UVA1至UVA12:

[0134]

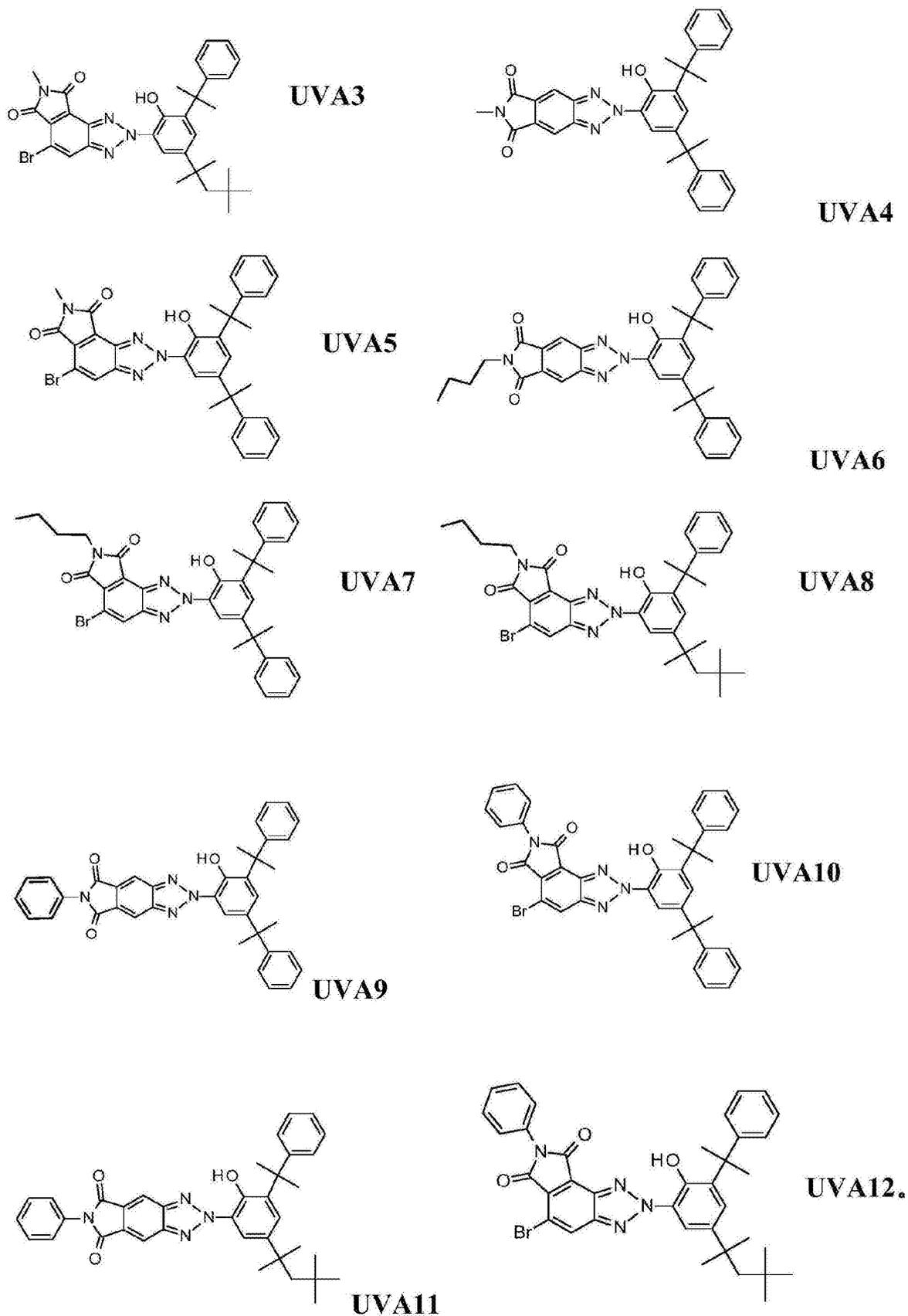


UVA1



UVA2

[0135]



[0136] 美国专利No.7,695,643和美国申请公开No.2009/0317629公开了红移的羟基苯基苯并三唑UV吸收剂,将其内容引入本文供参考。

[0137] 红移的羟基苯基苯并三唑的存在量是约0.1-25重量%，基于粉末涂料树脂固体的重量计，优选约0.25-15重量%，更优选约0.5-10重量%，最优选约0.5-5重量%，基于粉末涂料树脂固体的重量计。非常有利的是，红移的羟基苯基苯并三唑以非常低的约0.05-3重量%的含量存在，更有利的是约0.05-0.5重量%，最有利的是约0.05-0.3重量%，基于粉末涂料树脂固体的重量计。

[0138] 本发明的粉末涂料配制剂是不含溶剂的。

[0139] 粉末涂料树脂例如公开在美国专利Nos.7,468,401、4,608,421和5,302,462以及美国申请公开Nos.2012/0289642和2012/0238668中，将其内容引入本文供参考。

[0140] 粉末涂料树脂通常是与交联剂和/或固化催化剂组合使用的热固性树脂。适合用作聚合物粘合剂的树脂包括环氧树脂，聚酯树脂，聚氨酯树脂，环氧/聚酯混杂树脂，丙烯酸树脂，聚硅氧烷树脂和丙烯酸酯树脂。

[0141] 环氧树脂可以用双氰胺或酸酐进行固化。羟基官能聚酯树脂可以用多官能异氰酸酯固化以形成聚氨酯聚酯。酸官能聚酯树脂可以用异氰脲酸酯进行固化。环氧聚酯混杂物可以通过彼此反应进行固化。羟基官能丙烯酸树脂可以用多官能异氰酸酯固化。交联剂或固化剂的量取决于树脂，可以例如是基于树脂重量计的约3-20重量%。

[0142] 固化例如以热方式进行。

[0143] 丙烯酸酯树脂例如是从丙烯酸缩水甘油基酯或甲基丙烯酸缩水甘油基酯制备的。

[0144] 在粉末涂料配制剂中可以包含其它常规添加剂，例如流化剂、润滑剂等。

[0145] 粉末涂料树脂在粉末涂料配制剂中的存在量是约20-98重量%，优选约30-96重量%，更优选约50-96重量%，基于粉末涂料配制剂的总量计。

[0146] 粉末涂料的制备和施用是公知的。粉末涂料配制剂可以经由流化床方法或静电方法喷涂或施用。

[0147] 涂料可以在一个涂层中施用以达到涂层厚度为约2-15密耳，优选约2-10密耳，最优选约4-9密耳。粉末涂料配制剂通常直接施用于碳纤维增强的塑料部件上。或者，在碳纤维增强的塑料部件和粉末涂层之间可以存在中间底涂层。

[0148] 本发明的涂层获得在290-360nm处的透射率为 $\leq 0.1\%$ ，在400nm处的透射率为 $\leq 0.5\%$ ，并且在420nm处的透射率为 $\leq 12\%$ 。这些透射率是对于厚度为约3密耳、约4密耳、约5密耳、约6密耳、约7密耳、约8密耳或约9密耳的一个经固化的涂层得到的。经固化的涂层的透射率是方便地在与UV透明的熔凝硅石玻璃板粘附的情况下检测的。

[0149] 本发明涂料显示改进的耐久性和优异的外部耐候性能。

[0150] 本发明的主题也是粉末涂料配制剂，其含有：

[0151] a) 粉末涂料树脂，

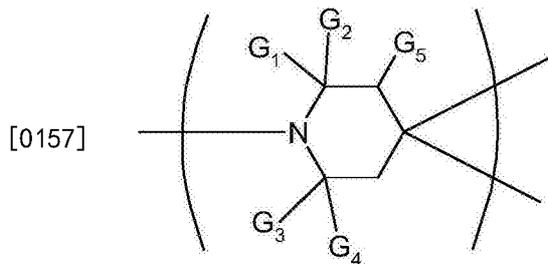
[0152] b) 红移的羟基苯基苯并三唑紫外光吸收剂，

[0153] c) 位阻胺光稳定剂，和任选地

[0154] d) 选自其它紫外光吸收剂、酚型抗氧化剂和有机或无机颜料的化合物。

[0155] 所述粉末涂料配制剂不含溶剂，即不含有机溶剂或水。

[0156] 本发明的立体位阻胺光稳定剂(HALS)含有至少一个下式的结构部分：



[0158] 其中G₁、G₂、G₃、G₄和G₅独立地是具有1-8个碳原子的烷基,或G₁和G₂、或G₃和G₄一起是五亚甲基。

[0159] 位阻胺例如公开在美国专利Nos.5,004,770,5,204,473,5,096,950,5,300,544,5,112,890,5,124,378,5,145,893,5,216,156,5,844,026,5,980,783,6,046,304,6,117,995,6,271,377,6,297,299,6,392,041,6,376,584和6,472,456中。将这些专利的相关内容引入本文供参考。

[0160] 上述引用的美国专利Nos.6,271,377,6,392,041和6,376,584公开了位阻羟基烷氧基胺稳定剂。

[0161] 合适的位阻胺光稳定剂包括例如:

[0162] (1) 1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基-4-十八烷基氨基哌啶,

[0163] (2) 二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,

[0164] (3) 二(1-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,

[0165] (4) 二(1,2,2,6,6-五甲基-4-基)癸二酸酯,

[0166] (5) 二(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,

[0167] (6) 二(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯;

[0168] (7) 二(1-酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,

[0169] (8) 二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯,

[0170] (9) 2,4-二[(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-6-(2-羟基乙基氨基)-s-三嗪,

[0171] (10) 二(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯,

[0172] (11) 2,4-二[(1-环己基氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪,

[0173] (12) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶,

[0174] (13) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,

[0175] (14) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,

[0176] (15) 二(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,

[0177] (16) 二(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯,

[0178] (17) 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-三嗪,

[0179] (18) 4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶,

[0180] (19) 二-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-对-甲氧基亚苄基丙二酸酯,

[0181] (20) 4-硬脂酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,

[0182] (21) 二(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯,

- [0183] (22) 1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶,
- [0184] (23) 2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧基-螺[4,5]癸烷,
- [0185] (24) 三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯,
- [0186] (25) 三(2-羟基-3-(氨基-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丙基)次氨基三乙酸酯),
- [0187] (26) 四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯,
- [0188] (27) 四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯,
- [0189] (28) 1,1'-(1,2-乙二基)-二(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮),
- [0190] (29) 3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸-2,4-二酮,
- [0191] (30) 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,
- [0192] (31) 3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,
- [0193] (32) 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,和
- [0194] (33) 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,
- [0195] (34) 2,4-二[(1-环己基氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪与N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺的反应产物,
- [0196] (35) 1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物,
- [0197] (36) N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,
- [0198] (37) N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,
- [0199] (38) N,N'-二-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,
- [0200] (39) N,N'-二-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,
- [0201] (40) 2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,
- [0202] (41) 2-氯-4,6-二-(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二-(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,
- [0203] (42) 7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧基螺[4,5]癸烷和表氯醇的反应产物,
- [0204] (43) 聚[甲基,(3-氧基(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丙基)]硅氧烷,CAS#182635-99-0,
- [0205] (44) 马来酸酐-C₁₈-C₂₂- α -烯烃共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶的反应产物,
- [0206] (45) 低聚化合物,其是4,4'-六亚甲基二(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合产物,
- [0207] (46) 低聚化合物,其是4,4'-六亚甲基二(氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-

s-三嗪封端的缩合产物，

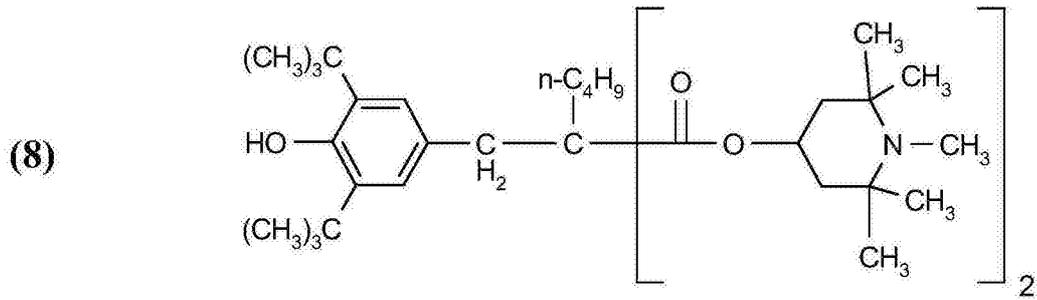
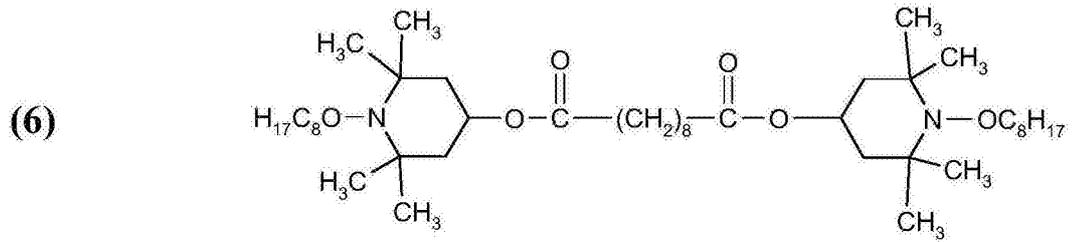
[0208] (47) 低聚化合物，其是4,4'-六亚甲基二(氨基-1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶)和2,4-二氯-6-[(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合产物，

[0209] (48) 低聚化合物，其是4,4'-六亚甲基二(氨基-1-酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(1-酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合产物，和

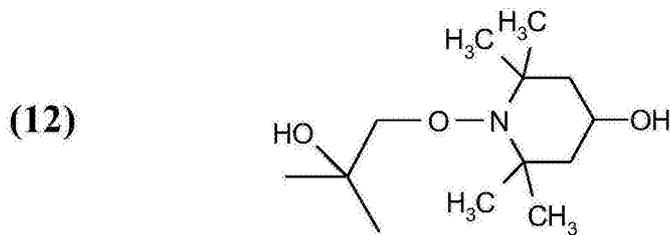
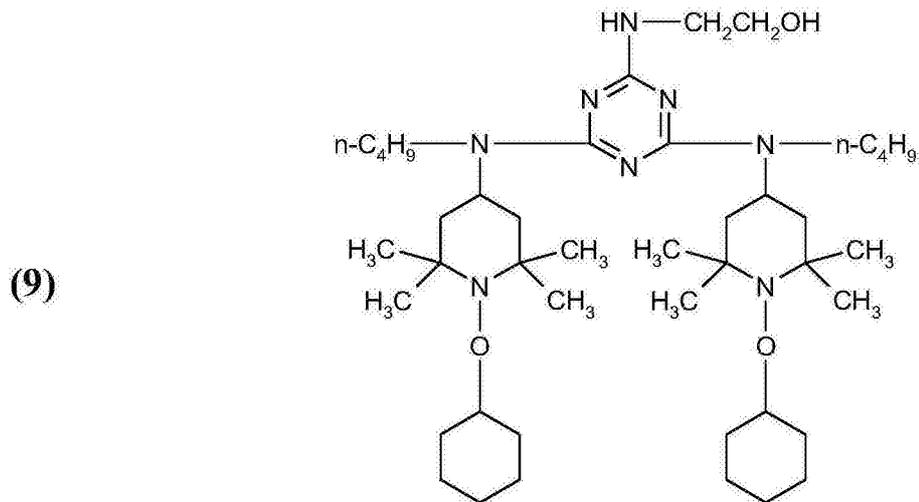
[0210] (49) 通过使由1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷和氰脲酰氯反应的产物与(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基胺反应得到的产物。

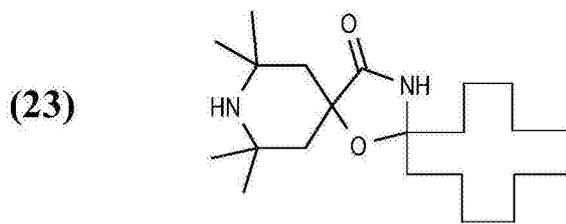
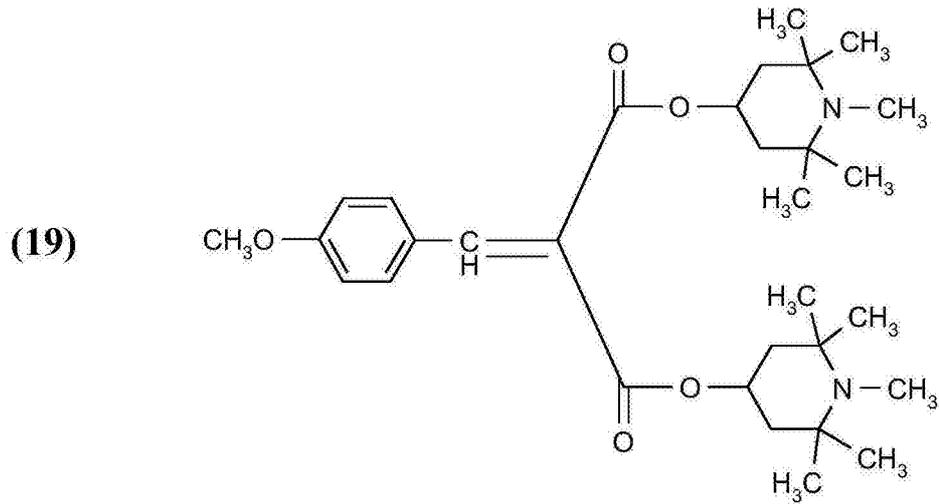
[0211] 也包括任何上述化合物的立体位阻的N-H、N-甲基、N-甲氧基、N-丙氧基、N-辛基氧基、N-环己基氧基、N-酰氧基和N-(2-羟基-2-甲基丙氧基)类似物。例如用N-甲基位阻胺代替N-H位阻胺将使用N-甲基类似物代替N-H。

[0212] 为了说明目的，一些上述化合物的结构如下所示：

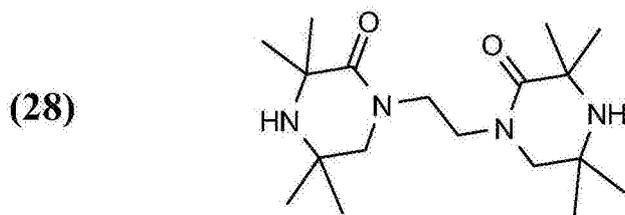
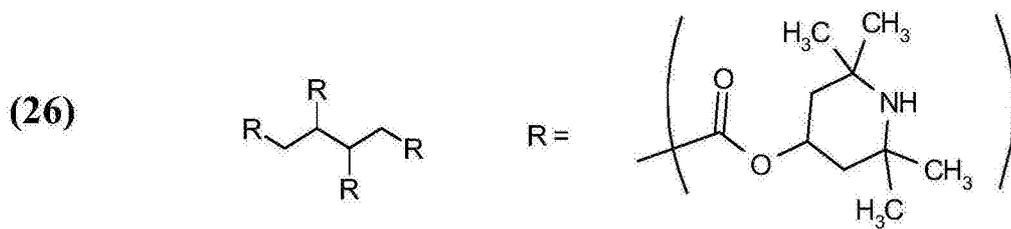
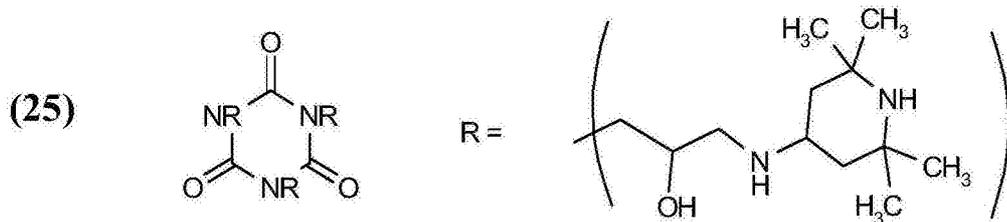


[0213]



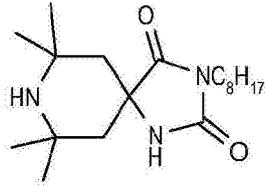


[0214]

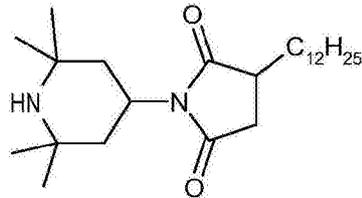


[0215]

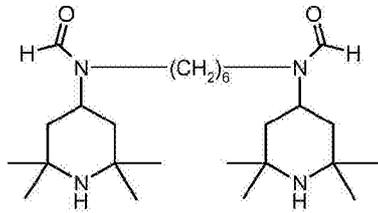
(29)



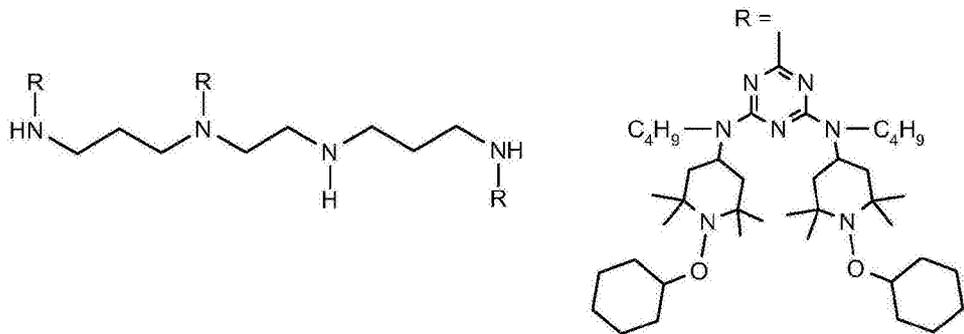
(31)



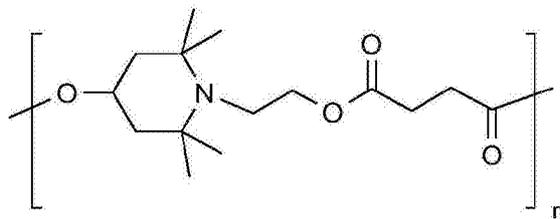
(33)



(34)

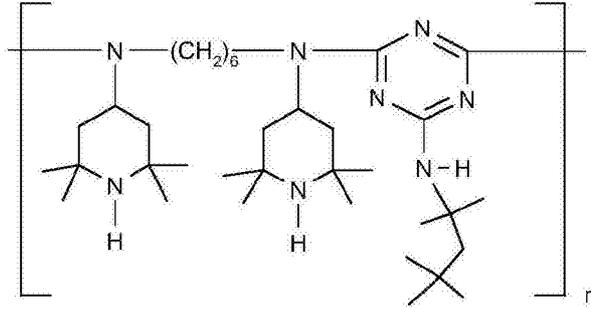


(35)

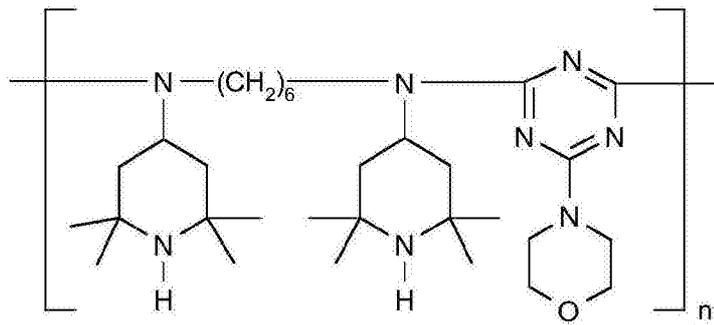


[0216]

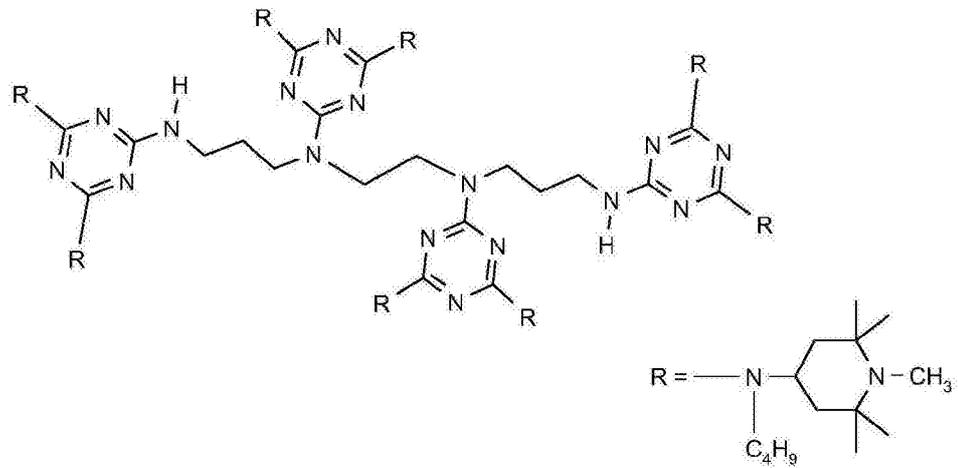
(36)



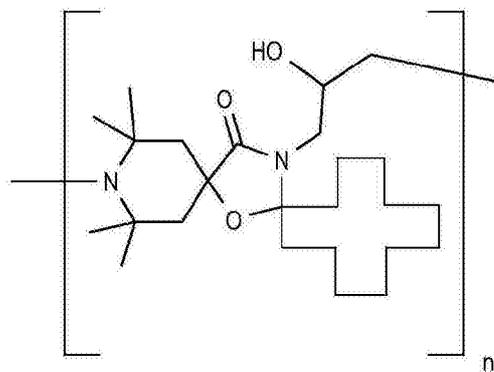
(38)



(41)

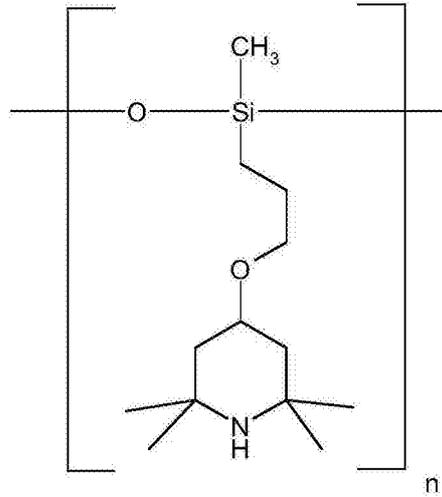


(42)

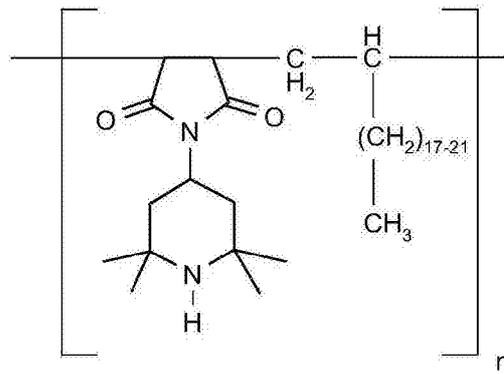


[0217]

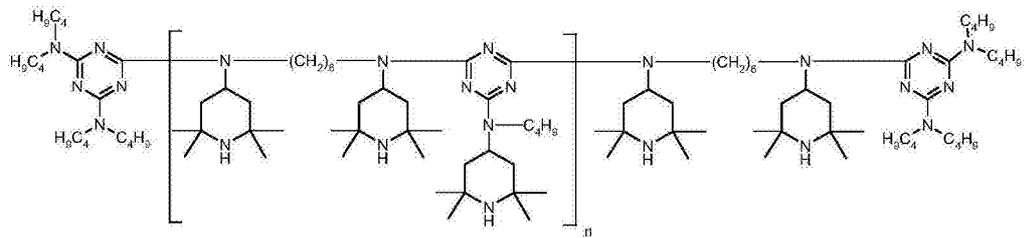
(43)



(44)

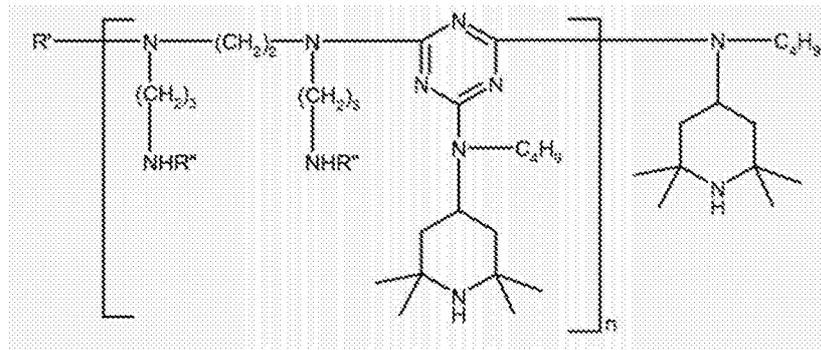


(45)



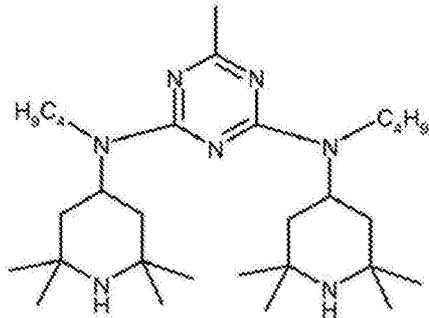
[0218]

(49)



[0219] 其中R' = R'' 或H

[0220] 和其中R'' =



[0221] 在低聚位阻胺化合物中,n是使得分子量大于约1200的整数。

[0222] 位阻胺化合物在粉末涂料配制剂中的含量有利地是约0.05-20重量%,基于粉末涂料树脂固体的重量计;例如约0.1-10重量%;例如约0.2-8重量%;优选约0.5-3重量%,基于粉末涂料树脂固体的重量计。

[0223] 其它紫外光吸收剂选自其它羟基苯基苯并三唑,羟基苯基-s-三嗪,二苯酮,苯甲酸酯,丙烯酸酯,丙二酸酯和草酰胺,例如:

[0224] 公知商购的羟基苯基-2H-苯并三唑描述在美国专利Nos. 3,004,896; 3,055,896; 3,072,585; 3,074,910; 3,189,615; 3,218,332; 3,230,194; 4,127,586; 4,226,763; 4,275,004; 4,278,589; 4,315,848; 4,347,180; 4,383,863; 4,675,352; 4,681,905; 4,853,471; 5,268,450; 5,278,314; 5,280,124; 5,319,091; 5,410,071; 5,436,349; 5,516,914; 5,554,760; 5,563,242; 5,574,166; 5,607,987; 5,977,219和6,166,218中,例如2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑,2-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑,2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑,2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑,5-氯-2-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑,5-氯-2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑,2-(3-仲丁基-5-叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑,2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-2H-苯并三唑,2-(3,5-二-叔戊基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑,2-(3,5-二-α-枯基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑,2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-(ω-羟基-八(亚乙基氧基)羰基-乙基)-,苯基)-2H-苯并三唑,2-(3-十二烷基-2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑,2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-辛基氧基羰基)乙基苯基)-2H-苯并三唑,十二烷基化的2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑,2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-辛基氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-2H-苯并三唑,2-(3-叔丁基-5-(2-(2-乙基己基氧基)-羰基乙基)-2-羟基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑,2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-2H-苯并三唑,2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-

甲氧基羰基乙基) 苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-5-(2-(2-乙基己基氧基) 羰基乙基)-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-异辛基氧基羰基乙基) 苯基)-2H-苯并三唑, 2,2'-亚甲基-二(4-叔辛基-(6-2H-苯并三唑-2-基) 苯酚), 2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(2-羟基-3-叔辛基-5- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氟-2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氯-2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氯-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-异辛基氧基羰基乙基) 苯基)-5-氯-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 3-(5-三氟甲基-2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸甲基酯, 5-丁基磺酰基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑, 5-丁基磺酰基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑和5-苯基磺酰基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑。

[0225] 2-羟基二苯酮, 例如4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄基氧基、4,2',4'-三羟基和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0226] 取代和未取代的苯甲酸的酯, 例如水杨酸4-叔丁基苯基酯, 水杨酸苯基酯, 水杨酸辛基苯基酯, 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2,4-二叔丁基苯基酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2-甲基-4,6-二叔丁基苯基酯。

[0227] 丙烯酸酯和丙二酸酯, 例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙基酯或异辛基酯, α -碳甲氧基肉桂酸甲基酯, α -氰基- β -甲基-对-甲氧基肉桂酸甲基酯或丁基酯, α -碳甲氧基-对-甲氧基肉桂酸甲基酯, N-(α -碳甲氧基- β -氰基乙烯基)-2-甲基-吡啶, SANDUVOR PR25, 对-甲氧基亚苄基丙二酸二甲基酯 (CAS#7443-25-6) 和SANDUVOR PR31, 二-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基) 对-甲氧基亚苄基丙二酸酯 (CAS#147783-69-5)。

[0228] 草酰胺, 例如4,4'-二辛基氧基N,N'-草酰二苯胺, 2,2'-二乙氧基N,N'-草酰二苯胺, 2,2'-二辛基氧基5,5'-二叔丁基二苯胺, 2,2'-双十二烷基氧基5,5'-二叔丁基二苯胺, 2-乙氧基-2'-乙基N,N'-草酰二苯胺, N,N'-二(3-二甲基氨基丙基)N,N'-草酰二苯胺, 2-乙氧基5-叔丁基-2'-N,N'-乙酰二苯胺, 及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-N,N'-二叔丁基二苯胺的混合物, 邻-和对-甲氧基二取代的N,N'-草酰二苯胺的混合物, 以及邻-和对-乙氧基二取代的N,N'-草酰二苯胺的混合物。

[0229] 三芳基-邻-羟基苯基-s-三嗪, 例如公知商购的羟基苯基-s-三嗪和以下美国专利中公开的三嗪: 美国专利Nos. 3,843,371; 4,619,956; 4,740,542; 5,096,489; 5,106,891; 5,298,067; 5,300,414; 5,354,794; 5,461,151; 5,476,937; 5,489,503; 5,543,518; 5,556,973; 5,597,854; 5,681,955; 5,726,309; 5,736,597; 5,942,626; 5,959,008; 5,998,116; 6,013,704; 6,060,543; 6,242,598和6,255,483, 例如4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-s-三嗪, 4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)-s-三嗪, 2,4-二(2,4-二羟基苯基)-6-(4-氯苯基)-s-三嗪, 2,4-二[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基) 苯基]-6-

(4-氯苯基)-s-三嗪,2,4-二[2-羟基-4-(2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-s-三嗪,2,4-二[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(4-溴苯基)-s-三嗪,2,4-二[2-羟基-4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-s-三嗪,2,4-二(2,4-二羟基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-s-三嗪,2,4-二(4-联苯基)-6-(2-羟基-4-辛基氧基羰基亚乙基氧基苯基)-s-三嗪,2-苯基-4-[2-羟基-4-(3-仲丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-6-[2-羟基-4-(3-仲戊基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪,2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-苄基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪,2,4-二(2-羟基-4-正丁基氧基苯基)-6-(2,4-二-正丁基氧基苯基)-s-三嗪,2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-壬基氧基*2-羟基丙基氧基)-5- α -枯基苯基]-s-三嗪(*表示辛氧基、壬氧基和癸氧基的混合物),亚甲基二-{2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪},在3:5',5:5'和3:3'位上按照5:4:1比率由亚甲基桥连的二聚体混合物,2,4,6-三(2-羟基-4-异辛基氧基羰基亚异丙基氧基苯基)-s-三嗪,2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-己基氧基-5- α -枯基-苯基)-s-三嗪,2-(2,4,6-三甲基苯基)-4,6-二[2-羟基-4-(3-丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪,2,4,6-三[2-羟基-4-(3-仲丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪,4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十二烷基氧基-2-羟基丙基氧基)-苯基)-s-三嗪和4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十三烷基氧基-2-羟基丙基氧基)-苯基)-s-三嗪的混合物,4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-(2-乙基己氧基)-2-羟基丙基氧基)-苯基)-s-三嗪和4,6-二苯基-2-(4-己基氧基-2-羟基苯基)-s-三嗪。

[0230] 酚型抗氧化剂例如是选自1.1至1.17的化合物:

[0231] 1.1.烷基化单酚,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,2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚,2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚,2,6-双-十八烷基-4-甲基苯酚,2,4,6-三环己基苯酚,2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚,在侧链中直链或支化的壬基苯酚,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-甲基十六烷-1-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1-甲基十三烷-1-基)苯酚和其混合物。

[0232] 1.2.烷基硫代甲基苯酚,例如2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚,2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基苯酚,2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚,2,6-双-十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚。

[0233] 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,3,5-二叔丁基-4-羟基苯基硬脂酸酯,二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)己二酸酯。

[0234] 1.4.生育酚,例如 α -生育酚, β -生育酚, γ -生育酚, δ -生育酚和其混合物(维生素E)。

[0235] 1.5.羟基化硫代二苯基醚,例如2,2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-硫代二(4-辛基苯酚),4,4'-硫代二(6-叔丁基-3-甲基苯酚),4,4'-硫代二(6-叔丁基-2-甲基苯酚),4,4'-硫代二(3,6-二-sec-戊基苯酚),4,4'-二(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫醚。

[0236] 1.6. 亚烷基双酚, 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'-亚乙基二(4,6-二叔丁基苯酚), 2,2'-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-正十二烷基巯基丁烷, 乙二醇二[3,3-二(3-叔丁基-4-羟基苄基)丁酸酯], 二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苄基)二环戊二烯, 二[2-(3'-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苄基]对苯二甲酸酯, 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-n-十二烷基巯基丁烷, 1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)戊烷。

[0237] 1.7. 苄基化合物, 例如3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚, 十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯, 十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸酯, 三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺, 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯, 二-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基-巯基-乙酸异辛基酯, 二(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫醇对苯二甲酸酯, 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯, 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基-磷酸双-十八烷基酯和3,5-二叔丁基-4-羟基苄基-磷酸单乙基酯, 钙盐。

[0238] 1.8. 羟基苄基化的丙二酸酯, 例如双-十八烷基-2,2-二-(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)-丙二酸酯, 双-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)-丙二酸酯, 双-十二烷基巯基乙基-2,2-二-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯, 二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苄基]-2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯。

[0239] 1.9. 芳族羟基苄基化合物, 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。

[0240] 1.10. 三嗪化合物, 例如2,4-二(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪, 2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪, 2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪, 2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪, 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯, 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯, 2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基乙基)-1,3,5-三嗪, 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪, 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

[0241] 1.11. 苄基膦酸酯, 例如二甲基-2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯, 二乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯, 双-十八烷基3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯, 双-十八烷基-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙基酯的钙盐。

[0242] 1.12. 酰基氨基苯酚,例如4-羟基-N-月桂酰苯胺,4-羟基-N-硬脂酰苯胺,2,4-二-辛基巯基-6-(3,5-叔丁基-4-羟基苯胺基)-s-三嗪和辛基-N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-氨基甲酸酯。

[0243] 1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,醇例如是甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酰胺,3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0244] 1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,醇例如是甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酰胺,3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0245] 1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,醇例如是甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酰胺,3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0246] 1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元醇或多元醇的酯,醇例如是甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酰胺,3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0247] 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-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺,N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二酰胺,N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-酰肼,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,由Uniroyal提供)。

[0248] 任选的其它UV吸收剂和位阻酚型抗氧化剂的存在量例如是约0.01-5%,优选约0.025-2%和尤其约0.1-1重量%,基于粉末涂料树脂固体的重量计。任选的其它UV吸收剂可以以非常低的含量存在,如对于本发明红移UVA中所述。

[0249] 碳纤维增强的聚合物(CFRP)也称为碳纤维增强材料(CFRM),例如由于其高的强度/重量比率而用于航空应用领域中。碳纤维组合物通常含有包埋在热固性芳族环氧基体中的碳纤维。

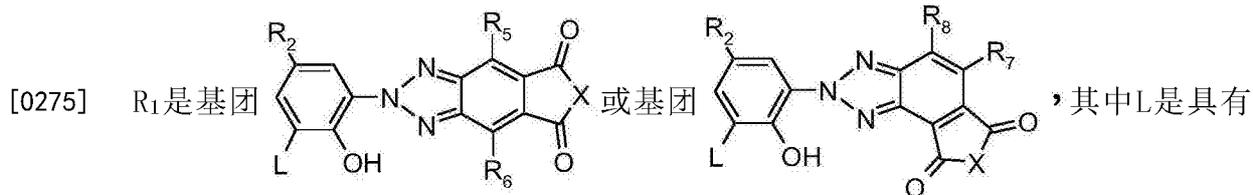
[0250] 这些部件也适合用于汽车部件、运动用品、声学组件、船舶中等。

[0251] 这些复合塑料部件例如描述在美国专利Nos.5,472,653和5,686,521和美国申请公开No.2012/0231202中,将其内容引入本文供参考。

[0252] 其它聚合物可以用作基体,例如酚醛树脂、聚氨酯、异氰酸酯、聚酯、乙烯基酯或聚酰胺。这些复合材料可以含有其它纤维,例如芳族聚酰胺、铝或玻璃纤维。

[0253] 碳纤维增强的聚合物部件可以例如通过公知的模塑、真空袋装或压塑技术制备。

被1-4个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;或



1-12个碳原子的亚烷基,具有2-12个碳原子的烷叉基,亚苄基,对-亚二甲苯基或具有5-7个碳原子的亚环烷基;

[0276] R2是具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基,具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基,具有5-12个碳原子的环烷基,具有7-15个碳原子的烷基苯基,苯基,或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;或

[0277] 被一个或多个-OH、-OC(O)-R11、-OR14、-NCO或-NH2基团或其混合物取代的所述烷基,或被一个或多个-O-、-NH-或-NR14-基团或其混合物间隔并且可以是未取代的或被一个或多个-OH、-OR14或-NH2基团或其混合物取代的所述烷基或所述链烯基;其中

[0278] R11是氢,直链或支链的C1-C18烷基,C5-C12环烷基,直链或支链的C3-C8链烯基,苯基,萘基或C7-C15苯基烷基;和

[0279] R14是氢,具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基;或

[0280] R2是-OR14,基团-C(O)-O-R14,-C(O)-NHR14或-C(O)-NR14R'14,其中R'14具有与R14相同的含义;或

[0281] R2是-SR13,-NHR13或-N(R13)2;或

[0282] R2是-(CH2)m-CO-X1-(Z)p-Y-R15,其中

[0283] X1是-O-或-N(R16)-,

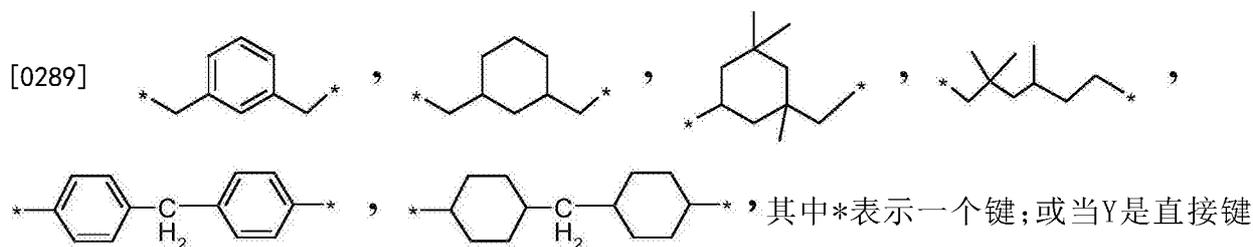
[0284] Y是-O-或-N(R17)-或直接键,

[0285] Z是C2-C12亚烷基,被1-3个氮原子、氧原子或其混合物间隔的C4-C12

[0286] 亚烷基,或是C3-C12亚烷基,亚丁烯基,亚丁炔基,亚环己基或亚

[0287] 苯基,其各自可以另外被羟基取代;

[0288] 或是以下基团:

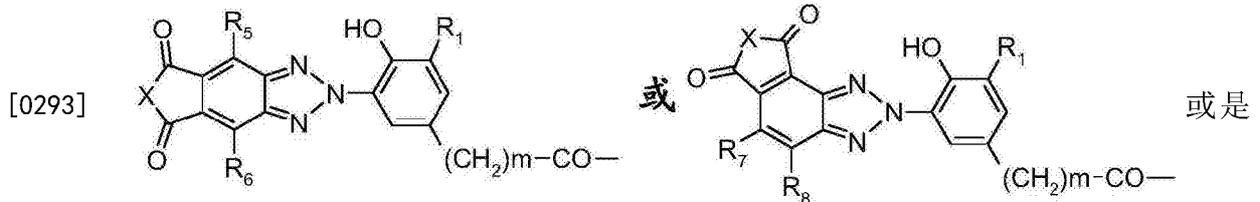


时,Z也可以另外是直接键;

[0290] m是0、1或2,

[0291] p是1,或当X和Y分别是-N(R16)-和-N(R17)-时,p也是0;

[0292] R15是氢,C1-C12烷基,以下基团:

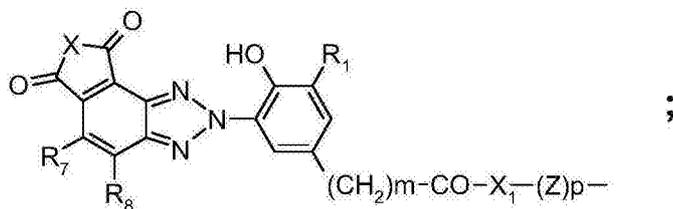
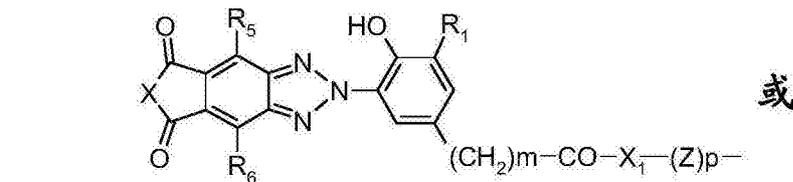


基团： $-\text{CO}-\text{C}(\text{R}_{18})=\text{C}(\text{H})\text{R}_{19}$ ，

[0294] 或当Y是 $-\text{N}(\text{R}_{17})-$ 时与 R_{17} 一起形成基团： $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ ，其中

[0295] R_{18} 是氢或甲基， R_{19} 是氢、甲基或 $-\text{CO}-\text{X}_1-\text{R}_{20}$ ，其中

[0296] R_{20} 是氢， C_1-C_{12} 烷基或下式的基团：



[0298] R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 独立地是氢、卤素、 CN 、 NO_2 或 NH_2 ；

[0299] R_{13} 是具有1-20个碳原子的烷基，具有2-20个碳原子的羟基烷基，具有3-18个碳原子的链烯基，具有5-12个碳原子的环烷基，具有7-15个碳原子的烷基苯基，苯基或萘基，后两者都可以被1或2个具有1-4个碳原子的烷基取代；

[0300] R_{16} 和 R_{17} 各自独立地是氢， C_1-C_{12} 烷基，被1-3个氧原子间隔的 C_3-C_{12} 烷基，或是环己基或 C_7-C_{15} 苯基烷基，并且在Z是亚乙基的情况下， R_{16} 与 R_{17} 一起也形成亚乙基；

[0301] X是O或 NE_1 ，其中

[0302] E_1 是氢，直链或支链的 C_1-C_{24} 烷基，直链或支链的 C_2-C_{18} 链烯基， C_2-C_6 炔基， C_5-C_{12} 环烷基，苯基，萘基或 C_7-C_{15} 苯基烷基；或所述直链或支链的 C_1-C_{24} 烷基、直链或支链的 C_2-C_{24} 链烯基、 C_5-C_{12} 环烷基、 C_2-C_6 炔基可以被一个或多个 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}_{22}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_{22}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{22})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{23}$ 、 $-\text{NR}_{22}\text{COR}_{23}$ 、 $-\text{OCOR}_{24}$ 、 $-\text{COR}_{25}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{26}$ 、 $-\text{PO}(\text{R}_{27})_n(\text{R}_{28})_{2-n}$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{29})_n(\text{R}_{30})_{3-n}$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{22})_3$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}_{22})_3\text{A}^-$ 、 $-\text{S}^+(\text{R}_{22})_2\text{A}^-$ 、-环氧乙烷基或其混合物取代；所述直链或支链的 C_1-C_{24} 烷基、直链或支链的未取代或被取代的 C_2-C_{24} 链烯基、 C_5-C_{12} 环烷基或 C_2-C_6 炔基也可以被一个或多个 $-\text{O}$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{NH}$ 或 $-\text{NR}_{22}$ 基团或其组合间隔；

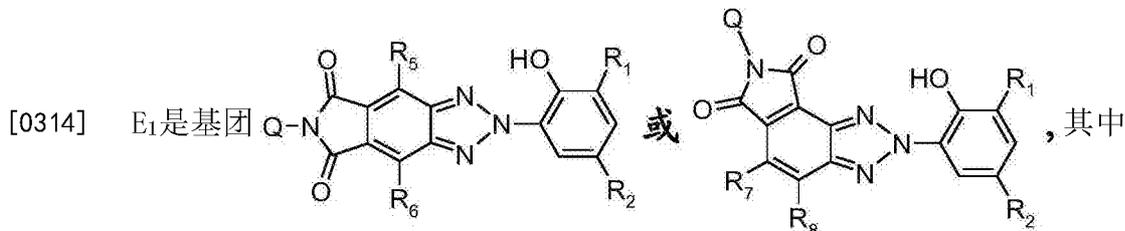
[0303] 所述苯基、萘基或 C_7-C_{15} 苯基烷基也可以被一个或多个卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NHR}_{22}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{22})_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{26}$ 、 $-\text{PO}(\text{R}_{27})_n(\text{R}_{28})_{2-n}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}_{22}$ 、 $-\text{COR}_{25}$ 、 $-\text{R}_{25}$ 取代；其中

[0304] n是0、1或2；

[0305] R_{22} 是直链或支链的 C_1-C_{18} 烷基，直链或支链的 C_2-C_{18} 链烯基， C_5-C_{10} 环烷基，苯基或萘基， C_7-C_{15} 苯基烷基，或当两个 R_{22} 与N或Si原子连接时它们可以与和它们连接的原子一起形成吡咯烷、哌啶或吗啉环；

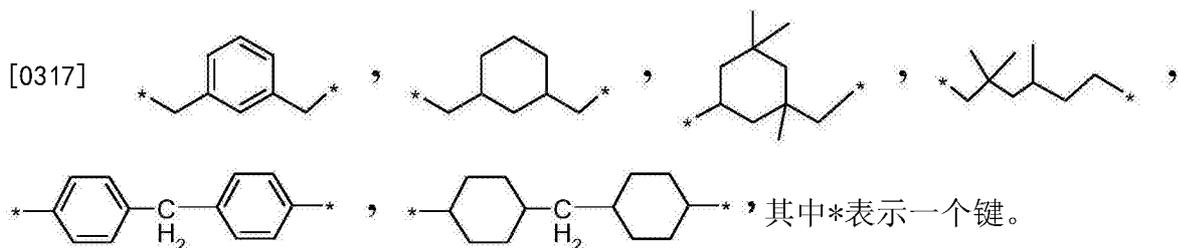
[0306] R_{23} 是氢， OR_{22} ， NHR_{22} ， $\text{N}(\text{R}_{22})_2$ ，或具有与 R_{22} 相同的含义，

- [0307] R_{24} 是 OR_{22} , NHR_{22} , $N(R_{22})_2$, 或具有与 R_{22} 相同的含义,
- [0308] R_{25} 是氢, OH, OR_{22} , NHR_{22} 或 $N(R_{22})_2$, 0-缩水甘油基, 或具有与 R_{22} 相同的含义,
- [0309] R_{26} 是OH, OR_{22} , NHR_{22} 或 $N(R_{22})_2$,
- [0310] R_{27} 是 NH_2 , NHR_{22} 或 $N(R_{22})_2$,
- [0311] R_{28} 是OH或 OR_{22} ,
- [0312] R_{29} 是Cl或 OR_{22} ,
- [0313] R_{30} 是直链或支链的 C_1 - C_{18} 烷基; 或



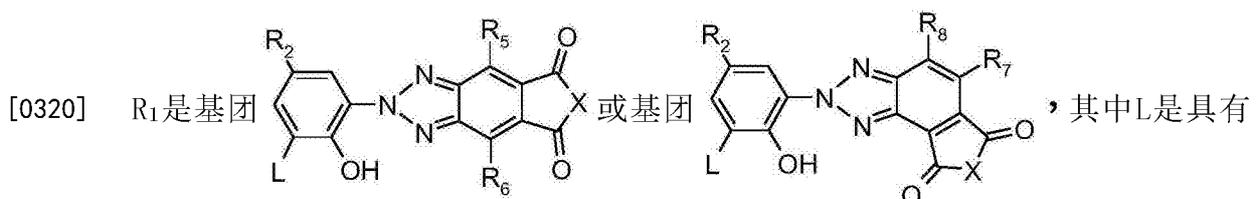
[0315] R_1 至 R_8 具有上述含义, 和

[0316] Q 是直链或支链的 C_2 - C_{12} 亚烷基, 被一个或多个- O -、 NH 或 NR_{14} 原子间隔的 C_2 - C_{12} 亚烷基, C_5 - C_{10} 亚环烷基, 对-亚苯基或以下基团:



[0318] 实施方案2. 根据实施方案1的组合物, 其中在式(I)或(II)的化合物中,

[0319] R_1 是氢, 具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基, 具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基, 具有5-12个碳原子的环烷基, 具有7-15个碳原子的烷基苯基, 苯基, 或在苯环上被1-4个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基; 或



1-12个碳原子的亚烷基, 具有2-12个碳原子的烷叉基, 亚苄基, 对-亚二甲苯基或具有5-7个碳原子的亚环烷基;

[0321] R_2 是具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基, 具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基, 具有5-12个碳原子的环烷基, 具有7-15个碳原子的烷基苯基, 苯基, 或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基; 或

[0322] R_2 是 $-(CH_2)_m-CO-X_1-(Z)_p-Y-R_{15}$, 其中

[0323] X_1 是 $-O-$,

[0324] Y 是 $-O-$ 或直接键,

[0325] Z 是 C_2 - C_{12} -亚烷基, 被1-3个氮原子、氧原子或其混合物间隔的

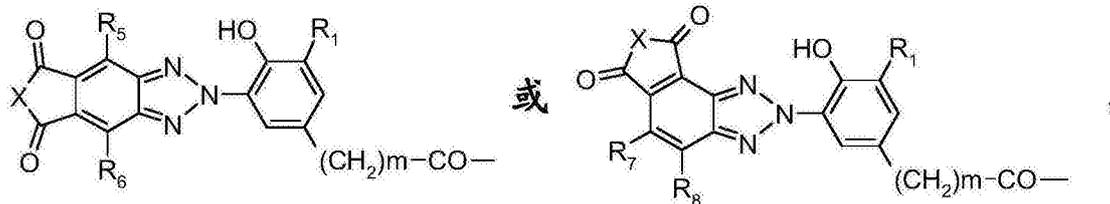
[0326] C₄-C₁₂亚烷基,或当Y是直接键时,Z也可以另外是直接键;

[0327] m是2,

[0328] p是1,

[0329] R₁₅是氢,C₁-C₁₂烷基或是以下基团:

[0330]



[0331] R₅、R₆、R₇和R₈独立地是氢,C1或Br;

[0332] X是O或NE₁,其中

[0333] E₁是氢,直链或支链的C₁-C₂₄烷基,直链或支链的C₂-C₁₈链烯基,C₂-C₆炔基,C₅-C₁₂环烷基,苯基,萘基或C₇-C₁₅苯基烷基;或所述直链或支链的C₁-C₂₄烷基、直链或支链的C₂-C₂₄链烯基、C₅-C₁₂环烷基、C₂-C₆炔基可以被一个或多个-F、-OH、-OR₂₂、-NH₂、-NHR₂₂、-N(R₂₂)₂、-NHCOR₂₃、-NR₂₂COR₂₃、-OCOR₂₄、-COR₂₅、-SO₂R₂₆、-PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}、-Si(R₂₉)_n(R₃₀)_{3-n}、-Si(R₂₂)₃、-N⁺(R₂₂)₃A⁻、-S⁺(R₂₂)₂A⁻、-环氧乙烷基或其混合物取代;所述直链或支链的C₁-C₂₄烷基、直链或支链的未取代或被取代的C₂-C₂₄链烯基、C₅-C₁₂环烷基或C₂-C₆炔基也可以被一个或多个-O-、-S-、-NH-或-NR₂₂-基团或其组合间隔;

[0334] 所述苯基、萘基或C₇-C₁₅苯基烷基也可以被一个或多个卤素、-CN、-CF₃、-NO₂、-NHR₂₂、-N(R₂₂)₂、-SO₂R₂₆、-PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}、-OH、-OR₂₂、-COR₂₅、-R₂₅取代;其中:

[0335] n是0、1或2;

[0336] R₂₂是直链或支链的C₁-C₁₈烷基,直链或支链的C₂-C₁₈链烯基,C₅-C₁₀环烷基,苯基或萘基,C₇-C₁₅苯基烷基,或当两个R₂₂与N或Si原子连接时它们可以与和它们连接的原子一起形成吡咯烷、哌啶或吗啉环;

[0337] R₂₃是氢,OR₂₂,NHR₂₂,N(R₂₂)₂,或具有与R₂₂相同的含义,

[0338] R₂₄是OR₂₂,NHR₂₂,N(R₂₂)₂,或具有与R₂₂相同的含义,

[0339] R₂₅是氢,OH,OR₂₂,NHR₂₂或N(R₂₂)₂,0-缩水甘油基或具有与R₂₂相同的含义,

[0340] R₂₆是OH,OR₂₂,NHR₂₂或N(R₂₂)₂,

[0341] R₂₇是NH₂,NHR₂₂或N(R₂₂)₂,

[0342] R₂₈是OH或OR₂₂,

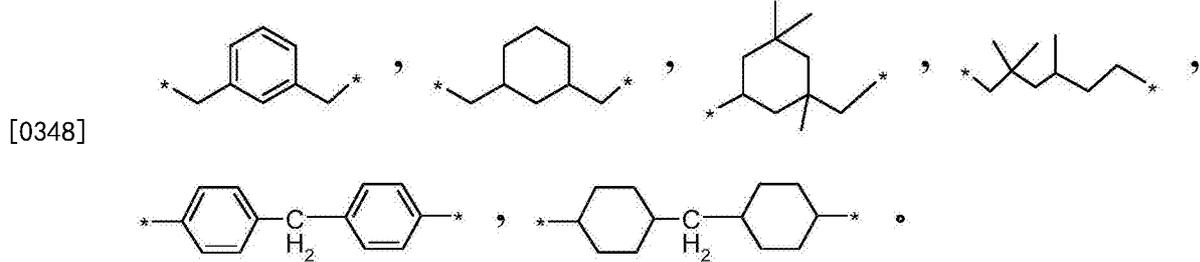
[0343] R₂₉是Cl或OR₂₂,

[0344] R₃₀是直链或支链的C₁-C₁₈烷基;或



[0346] R₁至R₈具有上述含义,和

[0347] Q是直链或支链的C₂-C₁₂亚烷基, C₅-C₁₀亚环烷基或对-亚苯基或以下基团:



[0349] 实施方案3. 根据实施方案1的组合物, 其中在式(I)或(II)的化合物中,

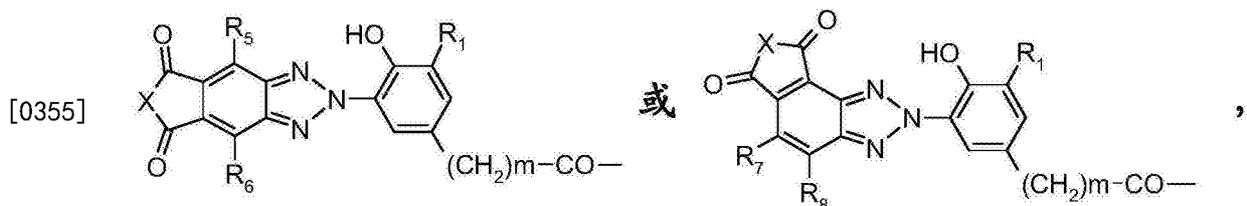
[0350] R₁是氢, 具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基, 具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基, 具有5-12个碳原子的环烷基, 具有7-15个碳原子的烷基苯基, 苯基, 或在苯环上被1-4个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;

[0351] R₂是具有1-24个碳原子的直链或支链的烷基, 具有2-18个碳原子的直链或支链的链烯基, 具有5-12个碳原子的环烷基, 具有7-15个碳原子的烷基苯基, 苯基, 或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基; 或

[0352] R₂是-(CH₂)₂-CO-O-(Z)-O-R₁₅, 其中

[0353] Z是C₂-C₁₂-亚烷基, 被1-3个氧原子间隔的C₄-C₁₂亚烷基;

[0354] R₁₅是氢, C₁-C₁₂烷基或是以下基团:



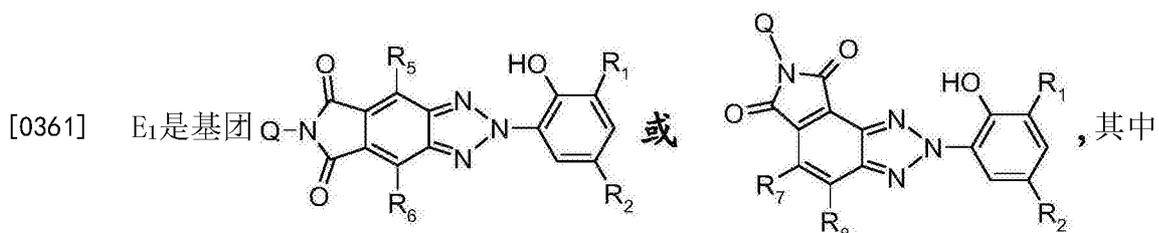
[0356] R₅、R₆、R₇和R₈独立地是氢, Cl或Br;

[0357] X是O或NE₁, 其中

[0358] E₁是氢, 直链或支链的C₁-C₂₄烷基, C₅-C₁₂环烷基, 苯基或C₇-C₁₅苯基烷基; 或所述直链或支链的C₁-C₂₄烷基或C₅-C₁₂环烷基可以被一个或多个-F、-OH、-OR₂₂、-NH₂、-NHR₂₂、-N(R₂₂)₂取代;

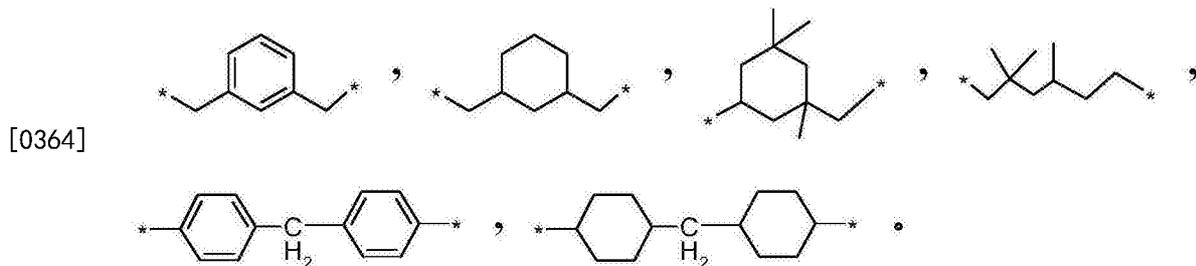
[0359] 所述苯基或C₇-C₁₅苯基烷基也可以被一个或多个卤素、-CN、-CF₃、-OH、-OR₂₂、-COR₂₂、-R₂₂取代; 其中

[0360] R₂₂是直链或支链的C₁-C₁₈烷基, 直链或支链的C₂-C₁₈链烯基, C₅-C₁₀环烷基, C₆-C₁₆苯基或萘基, C₇-C₁₅苯基烷基; 或



[0362] R₁至R₈具有上述含义, 和

[0363] Q是C₂-C₁₂亚烷基, C₅-C₇亚环烷基, 对-亚苯基或是以下基团:



[0365] 实施方案4. 根据实施方案1的组合物, 其中在式(I)或(II)的化合物中,

[0366] R₁是氢, 具有1-12个碳原子的直链或支链烷基或具有7-15个碳原子的烷基苯基;

[0367] R₂是具有1-12个碳原子的直链或支链烷基或具有7-15个碳原子的烷基苯基, 苯基, 或在苯环上被1-3个具有1-4个碳原子的烷基取代的所述苯基或所述苯基烷基;

[0368] R₅和R₆是氢, 或其中之一是Cl或Br;

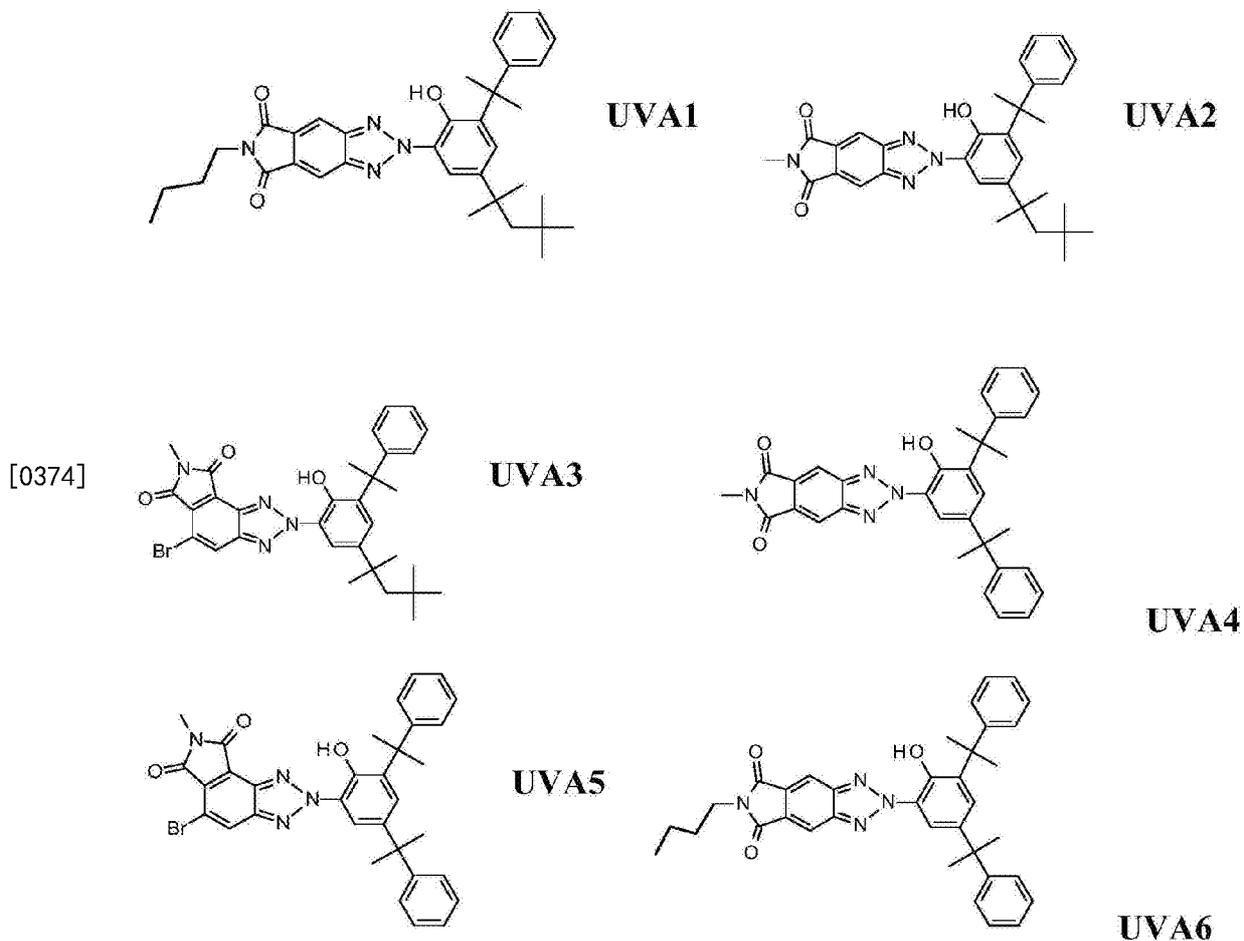
[0369] R₇和R₈独立地是氢, Cl或Br;

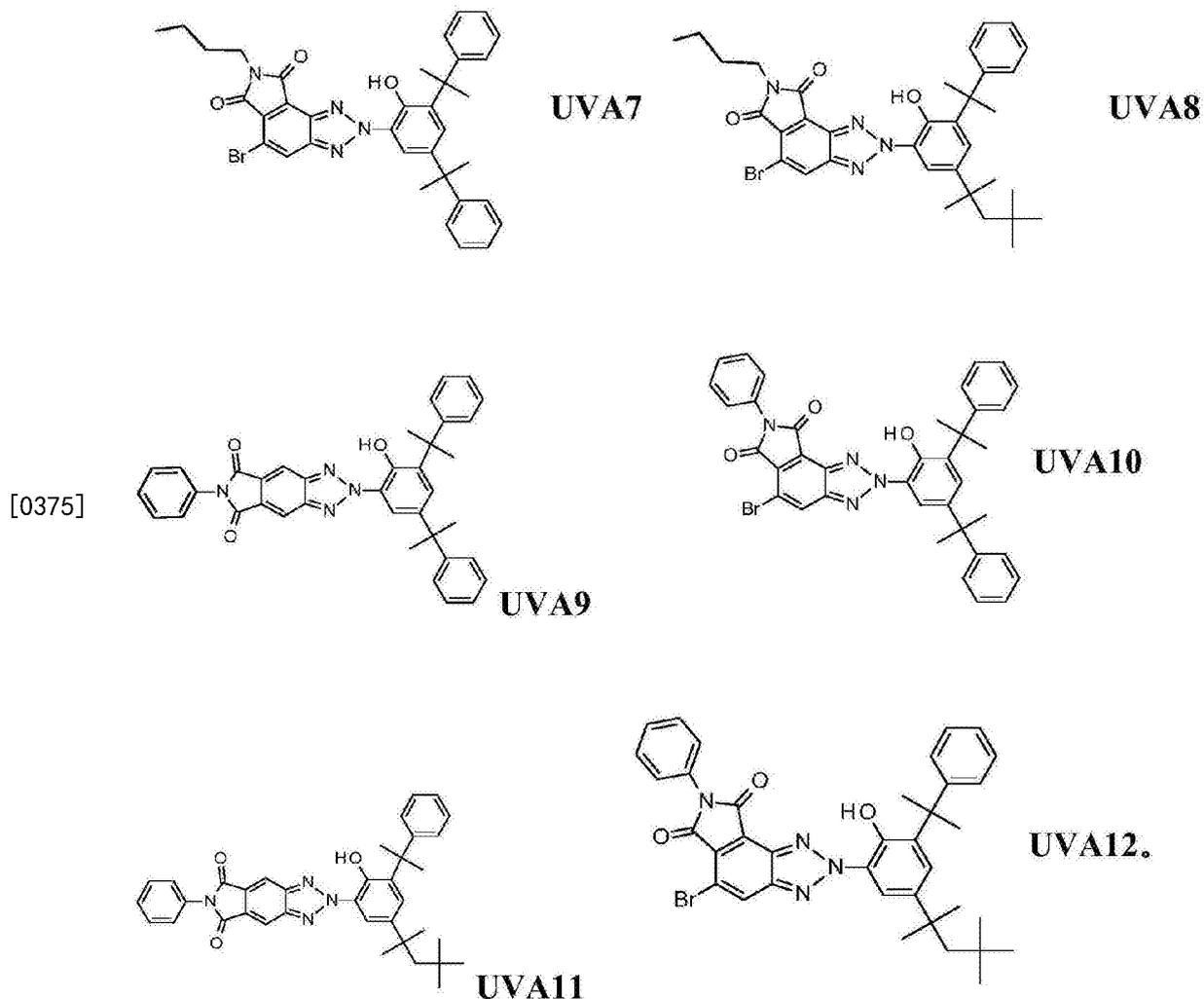
[0370] X是O或NE₁, 其中

[0371] E₁是氢, 直链或支链的C₁-C₆烷基, 其是未取代的或被1-4个OH取代, 未取代的或被F、CF₃、CN或Cl取代的苯基, 或C₇-C₉苯基烷基。

[0372] 实施方案5. 根据实施方案4的组合物, 其中红移的羟基苯基苯并三唑是式(I)化合物。

[0373] 实施方案6. 根据实施方案1的组合物, 其中红移的羟基苯基苯并三唑是选自UVA1至UVA12:





[0376] 实施方案7.根据上述实施方案中任一项的组合物,其中粉末涂料树脂是选自环氧树脂,聚酯树脂,聚氨酯树脂,环氧/聚酯混杂树脂,丙烯酸树脂,聚硅氧烷树脂和丙烯酸酯树脂。

[0377] 实施方案8.根据上述实施方案中任一项的组合物,其中位阻胺光稳定剂是选自:

[0378] (1) 1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基-4-十八烷基氨基哌啶,

[0379] (2) 二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,

[0380] (3) 二(1-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,

[0381] (4) 二(1,2,2,6,6-五甲基-4-基)癸二酸酯,

[0382] (5) 二(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,

[0383] (6) 二(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯;

[0384] (7) 二(1-酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,

[0385] (8) 二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯,

[0386] (9) 2,4-二[(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-6-(2-羟基乙基氨基)-s-三嗪,

[0387] (10) 二(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯,

[0388] (11) 2,4-二[(1-环己基氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪,

- [0389] (12) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶,
- [0390] (13) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,
- [0391] (14) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,
- [0392] (15) 二(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,
- [0393] (16) 二(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯,
- [0394] (17) 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-三嗪,
- [0395] (18) 4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶,
- [0396] (19) 二-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-对-甲氧基亚苄基丙二酸酯,
- [0397] (20) 4-硬脂酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,
- [0398] (21) 二(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯,
- [0399] (22) 1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶,
- [0400] (23) 2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧基-螺[4,5]癸烷,
- [0401] (24) 三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯,
- [0402] (25) 三(2-羟基-3-(氨基-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丙基)次氨基三乙酸酯,
- [0403] (26) 四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯,
- [0404] (27) 四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯,
- [0405] (28) 1,1'-(1,2-乙二基)-二(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮),
- [0406] (29) 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,
- [0407] (30) 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,
- [0408] (31) 3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,
- [0409] (32) 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,和
- [0410] (33) 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,
- [0411] (34) 2,4-二[(1-环己基氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪与N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺的反应产物,
- [0412] (35) 1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物,
- [0413] (36) N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,
- [0414] (37) N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,
- [0415] (38) N,N'-二-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,
- [0416] (39) N,N'-二-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,
- [0417] (40) 2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,
- [0418] (41) 2-氯-4,6-二-(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二-(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,

[0419] (42) 7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧基螺[4,5]癸烷和表氯醇的反应产物,

[0420] (43) 聚[甲基,(3-氧基(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丙基)]硅氧烷,CAS#182635-99-0,

[0421] (44) 马来酸酐-C₁₈-C₂₂- α -烯烃共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶的反应产物,

[0422] (45) 低聚化合物,其是4,4'-六亚甲基二(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合产物,

[0423] (46) 低聚化合物,其是4,4'-六亚甲基二(氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合产物,

[0424] (47) 低聚化合物,其是4,4'-六亚甲基二(氨基-1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合产物,

[0425] (48) 低聚化合物,其是4,4'-六亚甲基二(氨基-1-酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(1-酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合产物,和

[0426] (49) 通过使由1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷和氰脲酰氯反应的产物与(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基胺反应得到的产物。

[0427] 实施方案9.根据上述实施方案中任一项的组合物,其中粉末涂料配制剂含有选自以下的其它紫外光吸收剂:其它羟基苯基苯并三唑,羟基苯基-s-三嗪,二苯酮,苯甲酸酯,丙烯酸酯,丙二酸酯和草酰胺。

[0428] 实施方案10.根据上述实施方案中任一项的组合物,其中粉末涂料配制剂含有选自羟基苯基-s-三嗪的其它紫外光吸收剂。

[0429] 实施方案11.根据上述实施方案中任一项的组合物,其中粉末涂料配制剂含有酚型抗氧化剂。

[0430] 实施方案12.根据上述实施方案中任一项的组合物,其中涂层具有约2-10密耳的厚度。

[0431] 实施方案13.根据上述实施方案中任一项的组合物,其中红移的羟基苯基苯并三唑的存在量是约0.05-1.0重量%,并且位阻胺光稳定剂的存在量是约0.5-3.0重量%,各自基于粉末涂料树脂固体的重量计。

[0432] 实施方案14.根据上述实施方案中任一项的组合物,其中涂层显示在290nm-360nm处的透射率为 $\leq 0.1\%$,在400nm处的透射率为 $\leq 0.5\%$,并且在420nm处的透射率为 $\leq 12\%$ 。

[0433] 实施方案15.根据上述实施方案中任一项的组合物,其中涂层是上色的涂层。

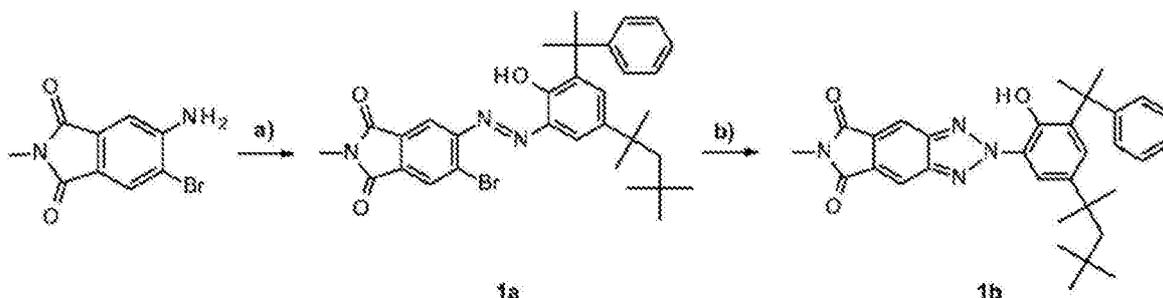
[0434] 实施方案16.根据实施方案1-14中任一项的组合物,其中涂层是着色的涂层。

[0435] 实施方案17.根据上述实施方案中任一项的组合物,其中涂层含有效果颜料。

[0436] 实施方案18.根据实施方案1-14中任一项的组合物,其中涂层是透明的涂层。

[0437] 实施方案19.一种粉末涂料配制剂,其含有:

- [0438] a) 粉末涂料树脂,
 [0439] b) 根据实施方案1的红移的羟基苯基苯并三唑紫外光吸收剂,
 [0440] c) 位阻胺光稳定剂,和任选地
 [0441] d) 选自其它紫外光吸收剂、酚型抗氧化剂和有机或无机颜料的化合物。
 [0442] 以下实施例用于说明本发明。
 [0443] 实施例A1制备羟基苯基苯并三唑1b (UVA2)
 [0444]



[0445] CAS登记号

[0446] 59683-52-2

[0447] a) 将亚硝酰基硫酸(40%在硫酸中;14.0g,44.1mmol)在15℃下缓慢加入4-氨基-5-溴苯邻二甲酰亚胺(95%;10.7g,39.9mmol)在乙酸(200ml)中的搅拌悬浮液中。在添加期间,用冰浴将反应混合物的温度保持在15℃和17℃之间。在添加完成后(0.75小时),继续搅拌2小时。然后,将反应混合物转移到滴液漏斗中,并在-15℃下缓慢加入2-枯基-4-叔辛基苯酚(95%;13.7g,40.1mmol)在含有氢氧化钠微球(1.8g,45.0mmol)和乙酸钠(13.1g,159.7mmol)的甲醇/间二甲苯(按体积计85/15;200ml)中的搅拌溶液中。在添加期间,用异丙醇-干冰浴将反应混合物的温度保持在-15℃和-9℃之间;用电极检测pH,并且通过共同加入氢氧化钠(30%在水中;总量是250ml)使得pH保持在5以上。在添加完成后(2小时;初始pH 13.7,最终pH 5.6),除去冷却浴,并将红色悬浮液搅拌过夜。加入水(150ml)和甲苯(250ml),分离出水相,并用甲苯(1x250ml)洗涤。合并的有机相是用水(2x250ml)洗涤,干燥(MgSO₄),过滤,并蒸发溶剂得到30g的红油。加入甲醇(60g)并将悬浮液加热至回流。在冷却(冰浴)时,化合物1a作为红色固体结晶,将其过滤出来,用甲醇洗涤,并干燥。产率是16.2g(27.4mmol,68.8%)。

[0448] 熔点:178-179℃。

[0449] ¹H-NMR(300MHz,CD₂Cl₂),δ(ppm):13.14(s,1H),8.34(s,1H),8.18(s,1H),7.92(d-状,1H),7.76(d-状,1H),7.28-7.24(m,4H),7.20-7.15(m,1H),3.20(s,3H),1.87(s,2H),1.82(s,6H),1.51(s,6H),0.86(s,9H)。

[0450] b) 将处于搅拌下的化合物1a(17.2g,29.1mmol)、叠氮化钠(99%;2.5g,38.1mmol)和1-甲基-2-吡咯烷酮(60ml)的混合物加热到120℃。保持此温度直到氮气的逸出停止(1.5小时)。将深色溶液冷却到25℃,然后加入水(100ml)和甲苯(150ml)。分离出水相,并用甲苯(1x50ml)洗涤。合并的有机相用水(3x50ml)洗涤,干燥(MgSO₄),过滤,并蒸发溶剂,得到17g的粘性红色油,其在静置时固化。将此粗物质溶解在热甲苯中。加入己烷,并将此溶液冷却,其中化合物1b作为浅黄色固体结晶,将其过滤出来并干燥(8g)。将滤液蒸发至干,并将残余

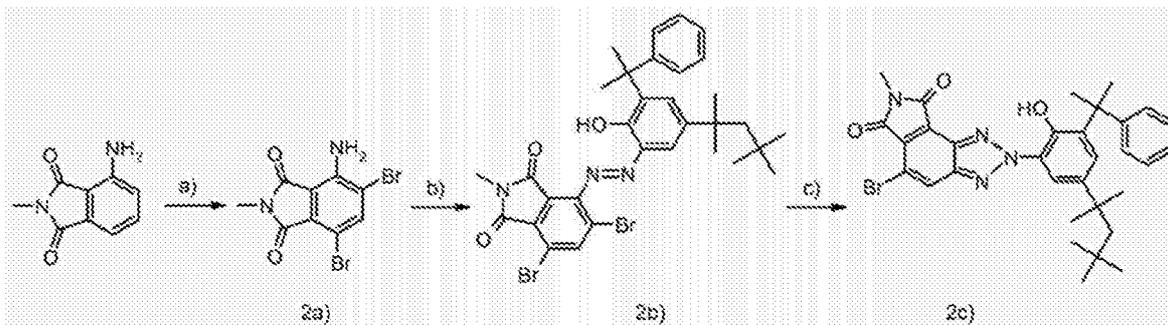
物从己烷结晶得到另外3.5g。产率是11.5g (21.9mmol, 75.3%)。

[0451] 熔点:198-199℃。

[0452] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 10.97 (s, 1H), 8.40-8.39 (m, 3H), 7.76 (d-状, 1H), 7.31-7.24 (m, 4H), 7.20-7.15 (m, 1H), 3.25 (s, 3H), 1.91 (s, 2H), 1.83 (s, 6H), 1.54 (s, 6H), 0.86 (s, 9H)。

[0453] 实施例A2制备羟基苯基苯并三唑2c (UVA3)

[0454]



[0455] CAS登记号

[0456] 2257-85-4

[0457] a) 将4-氨基-N-甲基苯邻二甲酰亚胺 (17.8g, 10.0mmol)、乙酸钠 (1.64g, 20mmol) 和乙酸 (30g) 的混合物一起在室温下搅拌。在良好搅拌下滴加入在乙酸 (10ml) 中的溴 (3.22g, 20mmol)。在加入约一半溴后形成沉淀物。在完全添加溴之后继续搅拌16小时。然后加入水 (40ml), 并通过过滤收集产物, 用水 (10ml) 洗涤并干燥。

[0458] 产率:3.18g (95%)。

[0459] 熔点:216℃-218℃。

[0460] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO-d_6), δ (ppm): 7.92 (s, 1H), 6.46 (s, 宽, 2H), 2.96 (s, 3H)。

[0461] b) 将亚硝酰基硫酸 (40%在硫酸中; 14.0g, 44.1mmol) 在15℃下缓慢加入3-氨基-4,6-二溴苯邻二甲酰亚胺 (13.4g, 40.0mmol) 在乙酸 (200ml) 中的搅拌悬浮液中。在添加期间, 用冰浴将反应混合物的温度保持在15℃和17℃之间。在添加完成后 (0.75小时), 继续搅拌1小时。然后, 将反应混合物转移到滴液漏斗中, 并在-15℃下缓慢加入2-枯基-4-叔辛基苯酚 (95%; 13.7g, 40.1mmol) 在含有氢氧化钠微球 (1.8g, 45.0mmol) 和乙酸钠 (13.1g, 159.7mmol) 的甲醇/间二甲苯 (按体积计85/15; 200ml) 中的搅拌溶液中。在添加期间, 用异丙醇-干冰浴将反应混合物的温度保持在-15℃和-9℃之间; 用电极检测pH, 并且通过共同加入氢氧化钠 (30%在水中; 总量是250ml) 使得pH保持在5以上。在添加完成后 (2小时; 初始pH 13.7, 最终pH 5.6), 除去冷却浴, 并将红色悬浮液搅拌过夜。化合物2b作为红色固体结晶, 将其过滤出来, 用异丙醇洗涤, 并干燥。

[0462] 产率是16.6g (62.0%)。

[0463] 熔点:180℃ (摄氏度)。

[0464] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), δ (ppm): 11.70 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 7.78 (d-状, 1H), 7.70 (d-状, 1H), 7.30-7.28 (m, 4H), 7.21-7.17 (m, 1H), 3.16 (s, 3H), 1.82 (s, 6H), 1.81 (s, 2H), 1.46 (s, 6H), 0.83 (s, 9H)。

[0465] c) 将化合物2b (6.70g, 10mmol)、叠氮化钠 (99%; 0.85g, 13mmol) 和1-甲基-2-吡咯

烷酮 (25ml) 处于搅拌下的混合物加热到50℃。此温度保持直到氮气的逸出停止 (2小时)。将深色溶液冷却到25℃, 然后加入水 (25ml) 和乙酸乙酯 (50ml)。分离出水相, 并且将在乙酸乙酯中沉淀的产物通过过滤收集。将此粗物质从热甲苯 (20ml) 中重结晶, 过滤出来并干燥。

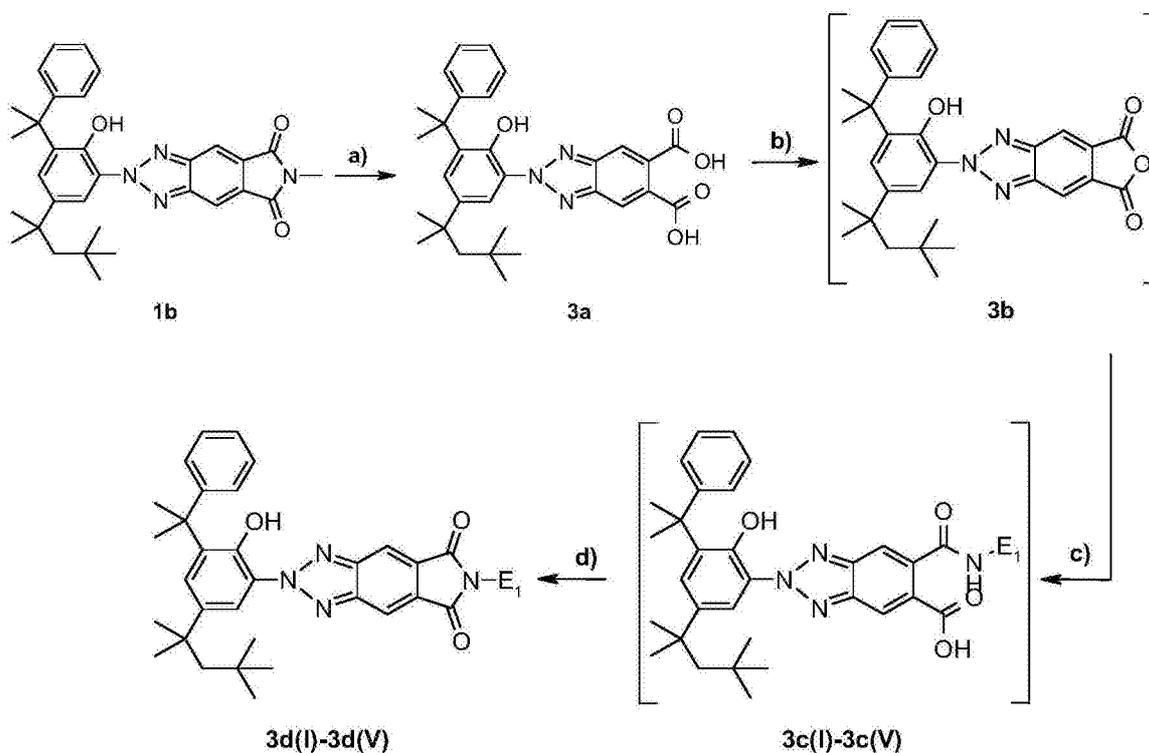
[0466] 产率是1.05g (17.4%)。

[0467] 熔点: 221℃-225℃ (摄氏度)。

[0468] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), δ (ppm): 10.89 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.39 (d-状, 1H), 7.74 (d-状, 1H), 7.29-7.26 (m, 4H), 7.22-7.17 (m, 1H), 3.26 (s, 3H), 1.87 (s, 2H), 1.84 (s, 6H), 1.53 (s, 6H), 0.84 (s, 9H)。

[0469] 实施例A3从酰亚胺1b经由二羧酸3a和酸酐3b制备羟基苯基苯并三唑3d (I) -3d (V), 且分离中间体酰胺酸3c (I) -3c (V)。

[0470]



化合物 #	E ₁
3d(I)	C ₆ H ₅
3d(II)	C ₆ H ₄ -4-CN
3d(III)	C ₆ H ₄ -2-Cl
3d(IV)	C ₆ H ₃ -2,6-(<i>i</i> Pr) ₂
3d(V)	CH ₂ CH ₂ OH

[0471]

[0472] 式3a的中间体化合物以及它们的类似化合物也用作UV-吸收剂。

[0473] a) 将KOH (53.3g, 950mmol) 于25℃缓慢加入化合物1b (49.8g, 94.9mmol) 和乙醇/水 (按体积计1/1; 总量为200g加上40ml) 的搅拌混合物中。在用乙醇 (50ml) 进一步稀释之后,

使此混合物达到80℃,在此温度下保持19.75小时。加入其它KOH(2.65g,47.2mmol)并在80℃下继续搅拌29小时。然后在旋转蒸发器上蒸馏出乙醇,并将所得的橙色悬浮液用水(500ml)稀释。将此混合物通过缓慢添加HCl(水溶液32%w/w)进行酸化(pH 2),并过滤出黄色沉淀物。将滤饼用水(3x100ml)洗涤并在真空烘箱中于40℃干燥,得到作为黄色固体的3a(53.3g)。

[0474] 熔点:150-175℃(摄氏度)。

[0475] HPLC-UV/APCI-MS(负):529.3(M);对于C₃₁H₃₅N₃O₅的计算值是:529.3。

[0476] ¹H-NMR(300MHz,DMSO-d₆),δ(ppm):10.38(s,1H),8.57(br s,2H),7.98(d,J=1.9Hz,1H),7.64(d,J=1.9Hz,1H),7.26-7.18(m,4H),7.14-7.08(m,1H),1.80(s,2H),1.75(s,6H),1.43(s,6H),0.78(s,9H)。

[0477] b)-d);3d(I):将3a(4.2g,7.9mmol)和甲苯(40g)的搅拌混合物达到回流并保持回流直到水的形成停止(3.75小时;t₁),其中用Dean-Stark阱分离除去水。然后加入苯胺(98%;0.83g,8.7mmol),并将此混合物再回流1.25小时(t₂)。将甲苯在旋转蒸发器蒸馏除去,并通过色谱法(硅胶,己烷/甲苯/乙酸乙酯9/0.5/1)提纯残余物,得到作为黄色固体的3d(I)(2.4g,51.6%)。

[0478] 熔点:220-221℃。

[0479] 对于C₃₇H₃₈N₄O₃的分析计算值(586.74):C,75.74;H,6.53;N,9.55。实测值:C,75.52;H,6.53;N,9.28。

[0480] ¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆),δ(ppm):10.26(br s,1H),8.68(s,2H),7.96(d,J=1.8Hz,1H),7.69(d,J=1.8Hz,1H),7.56-7.45(m,5H),7.26-7.20(m,4H),7.14-7.10(m,1H),1.82(s,2H),1.76(s,6H),1.45(s,6H),0.79(s,9H)。

[0481] b)-d);3d(II):按照与3d(I)相似的方式制备,其中使用3a(6.35g,12.0mmol)、甲苯(70g)和4-氨基苯甲腈(97%;1.6g,13.1mmol),回流分别持续1.1小时(t₁)和2.25小时(t₂)。通过色谱法(硅胶,甲苯)提纯残余物,得到作为黄色固体的3d(II)(4.2g,57.3%)。

[0482] 熔点:252-253℃

[0483] 对于C₃₈H₃₇N₅O₃(611.75)的分析计算值:C,74.61;H,6.10;N,11.45。实测值:C,74.04;H,5.83;N,11.37。

[0484] ¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆),δ(ppm):10.24(br s,1H),8.72(s,2H),8.05(d,J=8.5Hz,2H),7.95(d,J=1.8Hz,1H),7.76(d,J=8.5Hz,2H),7.69(d,J=1.8Hz,1H),7.26-7.18(m,4H),7.16-7.10(m,1H),1.82(s,2H),1.76(s,6H),1.44(s,6H),0.79(s,9H)。

[0485] b)-d);3d(III):按照与3d(I)相似的方式制备,其中使用3a(6.35g,12.0mmol)、甲苯(70g)和2-氯苯胺(98%;1.7g,13.1mmol),回流分别持续1.0小时(t₁)和3.25小时(t₂)。通过色谱法(硅胶,甲苯/乙酸乙酯9/1)提纯残余物,得到作为黄色固体的3d(III)(2.2g,29.5%)。

[0486] 熔点:179-180℃

[0487] 对于C₃₇H₃₇ClN₄O₃(621.19)的分析计算值:C,71.54;H,6.00;Cl,5.71;N,9.02。实测值:C,71.04;H,5.90;Cl,5.93;N,8.89。

[0488] ¹H-NMR(300MHz,DMSO-d₆),δ(ppm):10.22(s,1H),8.76(s,2H),7.95(d,J=2.1Hz,1H),7.75-7.67(m,3H),7.62-7.53(m,2H),7.27-7.19(m,4H),7.15-7.09(m,1H),1.82(s,

2H), 1.76 (s, 6H), 1.45 (s, 6H), 0.79 (s, 9H)。

[0489] b)-d); 3d (IV): 按照与3d (I) 相似的方式制备, 其中使用3a (6.35g, 12.0mmol)、甲苯 (70g) 和2,6-二异丙基苯胺 (90%; 2.6g, 13.2mmol), 回流分别持续1.0小时 (t_1) 和3.0小时 (t_2)。通过色谱法(硅胶, 甲苯) 提纯残余物, 得到作为黄色固体的3d (IV) (3.3g, 41.0%)。

[0490] 熔点: 210-211°C。

[0491] 对于 $C_{43}H_{50}N_4O_3$ (670.90) 的分析计算值: C, 76.98; H, 7.51; N, 8.35。实测值: C, 76.70; H, 7.47; N, 8.29。

[0492] 1H -NMR (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 11.03 (s, 1H), 8.53 (s, 2H), 8.45 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 7.58-7.53 (m, 1H), 7.39-7.36 (m, 2H), 7.33-7.26 (m, 4H), 7.22-7.16 (m, 1H), 2.78 (七重峰, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.93 (s, 2H), 1.85 (s, 6H), 1.56 (s, 6H), 1.19 (d, $J=6.8$ Hz, 12H), 0.88 (s, 9H)。

[0493] b)-d); 3d (V): 按照与3d (I) 相似的方式制备, 其中使用3a (6.35g, 12.0mmol)、甲苯 (70g) 和乙醇胺 (99%; 0.81g, 13.1mmol), 回流分别持续1.25小时 (t_1) 和1.5小时 (t_2)。通过色谱法(硅胶, 甲苯) 提纯残余物, 得到作为黄色固体的3d (V) (2.8g, 42.1%)。

[0494] 熔点: 161-162°C

[0495] 对于 $C_{33}H_{38}N_4O_4$ (554.70) 的分析计算值: C, 71.46; H, 6.90; N, 10.10。实测值: C, 71.07; H, 6.92; N, 10.03。

[0496] 1H -NMR (300MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 10.23 (s, 1H), 8.57 (s, 2H), 7.94 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 7.26-7.18 (m, 4H), 7.14-7.08 (m, 1H), 4.88 (t, $J=5.9$ Hz, 1H), 3.72-3.59 (m, 4H), 1.81 (s, 2H), 1.75 (s, 6H), 1.44 (s, 6H), 0.78 (s, 9H)。

[0497] b) 将N,N'-二环己基碳二酰亚胺 (99%; 2.7g, 13.0mmol)、3a (6.35g, 12.0mmol) 和二氯甲烷 (40ml) 的混合物于25°C 搅拌1小时。将N,N'-二环己基脲过滤出去, 并将二氯甲烷在旋转蒸发器上蒸馏出去, 得到作为黄色固体的3b (5.5g, 89.6%)。

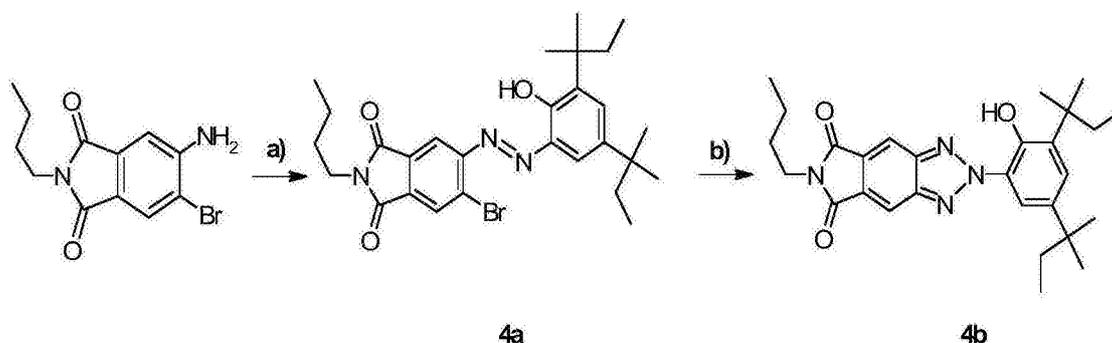
[0498] 熔点: 145-160°C (摄氏度)

[0499] HPLC-UV/APCI-MS (负): 511.2 (M); 对于 $C_{31}H_{33}N_3O_4$ 的计算值: 511.2

[0500] 1H -NMR (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 10.89 (s, 1H), 8.63 (s, 2H), 8.44 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 7.31-7.24 (m, 4H), 7.22-7.15 (m, 1H), 1.91 (s, 2H), 1.84 (s, 6H), 1.55 (s, 6H), 0.86 (s, 9H)。

[0501] 实施例A4制备羟基苯基苯并三唑4b

[0502]



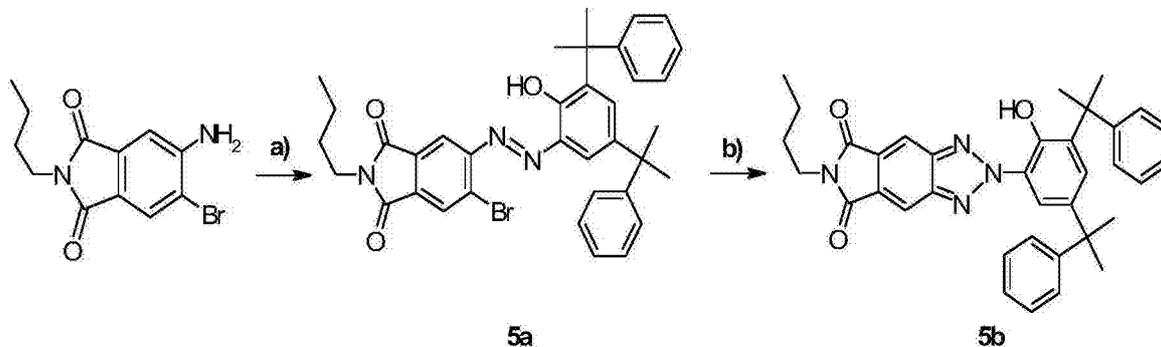
[0503] 羟基苯基苯并三唑4b是按照与化合物1b相似的方式经由步骤a) 和b) 制备, 但是其中使用4-氨基-5-溴-N-丁基苯邻二甲酰亚胺。

[0504] 化合物4b.熔点:138-140℃。

[0505] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), δ (ppm): 11.32 (s, 1H), 8.43 (s, 2H), 8.25 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 3.78 (t, 2H), 1.99 (m, 2H), 1.75-1.67 (m, 4H), 1.47 (s, 6H), 1.43-1.41 (m, 2H), 1.37 (s, 6H), 0.98 (t, 3H), 0.72-0.67 (dt, 6H)。

[0506] 实施例A5制备羟基苯基苯并三唑5b (UVA6)

[0507]



[0508] 羟基苯基苯并三唑5b是按照与化合物1b相似的方式经由步骤a)和b)制备,但是其中使用4-氨基-5-溴-N-丁基苯邻二甲酰亚胺。

[0509] 化合物5b熔点:104-106℃。

[0510] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), δ (ppm): 10.96 (s, 1H), 8.33 (d, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.34-7.13 (m, 10H), 3.75 (t, 2H), 1.83 (s, 6H), 1.70 (s, 6H), 1.75-1.63 (m, 2H), 1.46-1.33 (m, 2H), 0.96 (t, 3H)。

[0511] 以下是应用实施例。除非另有说明,在本公开、实施例和权利要求中的所有份数和百分比是按重量计。

[0512] 以下树脂用于应用实施例中。

[0513] 树脂1:商购的羧基官能丙烯酸树脂,其具有分子量为5000-7200道尔顿,透明薄片,酸值为195-215,当量重量为275,并且Tg为86℃。

[0514] 树脂2:商购的羧基官能丙烯酸树脂,其具有分子量为4000-5000道尔顿,透明薄片,酸值为210-225,当量重量为261,并且Tg为67℃。

[0515] 树脂3:商购的羧基官能丙烯酸树脂,其具有分子量为10,000-11,500道尔顿,浅黄色透明薄片,酸值为67-73,当量重量为800,并且Tg为62℃。

[0516] 树脂4:商购的羧基官能丙烯酸树脂,其具有分子量为13,000-15,500道尔顿,浅黄色透明薄片,酸值为70-80,当量重量为748,并且Tg为57℃。

[0517] 树脂5:商购的羧基官能丙烯酸树脂,其具有分子量为13,100-15,500道尔顿,透明薄片,酸值为70-80,当量重量为748,并且Tg为57℃。

[0518] 树脂6:商购的羧基官能丙烯酸树脂,透明薄片,酸值为48-62,当量重量为1020,并且Tg为68℃。

[0519] 树脂7:商购的羟基官能丙烯酸多元醇树脂,透明薄片,羟值为40-50,当量重量为1250,基于固体提供,并且Tg为70℃。

[0520] 树脂8:商购的丙烯酸多元醇树脂,透明薄片,羟值为88-96,当量重量为610,基于固体提供,并且Tg为57℃。

- [0521] 树脂9:商购的甲基丙烯酸缩水甘油基酯 (GMA) 丙烯酸树脂,环氧当量300-330,在125℃下的熔融指数是>110g/10分钟,并且T_g为40-43℃。
- [0522] 树脂10:商购的甲基丙烯酸缩水甘油基酯 (GMA) 丙烯酸树脂,环氧当量300-330,在125℃下的熔融指数是>110g/10分钟,并且T_g为41-45℃。
- [0523] 树脂11:商购的甲基丙烯酸缩水甘油基酯 (GMA) 丙烯酸树脂,环氧当量=350-380,在125℃下的熔融指数是60-80g/10分钟,并且T_g为42-46℃。
- [0524] 树脂12:商购的甲基丙烯酸缩水甘油基酯 (GMA) 丙烯酸树脂,环氧当量360-400,在125℃下的熔融指数是50-70g/10分钟,并且T_g为45-50℃。
- [0525] 树脂13:商购的甲基丙烯酸缩水甘油基酯 (GMA) 丙烯酸树脂,T_g为44℃,根据美国专利No.4,042,645所述合成。
- [0526] UV吸收剂和位阻胺光稳定剂如在本说明书的上文中所述。
- [0527] 具有UV透明性的长方形熔凝硅石玻璃板是从Specialty Glass Products购买。
- [0528] MODAFLOW III是流动剂,Cytec。
- [0529] ARALDITE GT,环氧树脂,Huntsman。
- [0530] ACTIRON NXJ 60是催化剂,Protex International。
- [0531] RAVEN 5000,炭黑,Columbian Chemicals。
- [0532] LANCOL 362D,Lubrizol。
- [0533] TI-PURE,二氧化钛,DuPont。
- [0534] VESTAGON B-1530,ε-己内酰胺封端的多异氰酸酯,NC0含量为14.8-15.7%,Evonik Degussa。
- [0535] VESTAGON BF-1540,脲二酮多异氰酸酯,NC0含量为11.5-13.0%,Evonik Degussa。
- [0536] URAFLOW B,流动助剂,GCA Chemicals。
- [0537] SPECIAL BLACK 4A,炭黑,Evonik Degussa。
- [0538] RESIFLOW PL200,Estron,基于液体丙烯酸聚合物的流动和流平助剂,其通过吸附在二氧化硅型填料上已经转化成自由流动粉末形式。
- [0539] LUMINA ROYAL EXTERIOR BLUE,BASF,一种干涉效果颜料。
- [0540] GLACIER FROST WHITE,BASF,经TiO₂涂覆的云母白色效果颜料。
- [0541] 检测对比实施例和本发明实施例的UV透射率。本发明涂料显示在290nm-360nm处的透射率为≤0.1%,在400nm处的透射率为≤0.5%,和在420nm处的透射率为≤12% (本发明涂料的UV透射率水平)。

[0542] 对比例1透明粉末涂料配制剂

	<u>材料</u>	<u>重量份</u>
[0543]	树脂 9	71.41
	十二烷二甲酸	26.08
	MODAFLOW III	1.00

	氢氧化三苯基锡	1.01
[0544]	苯偶姻	0.50
	总量	100

[0545] 将这些组分在亨舍尔混合机中混合30-60秒。然后将此混合物经由APV MP19PC双螺杆挤出机在100℃-130℃的温度下挤出。挤出的材料然后用Strand Lab Grinder S-101研磨成粒径为17-27微米。最终的粉末使用来自Onoda的粉末喷枪GX 3600M静电喷涂到熔凝硅石玻璃板上达到特定的涂层厚度,所述玻璃板用铝箔做衬底以具有导电性。具有紫外光透明性的玻璃板是从Specialty Glass Products得到的。经涂覆的熔凝硅石玻璃板在烘箱中于285°F烘烤30分钟。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0546]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
1.85 密耳	87.76	90.05	89.87
3.25 密耳	90.12	90.65	90.85
5.20 密耳	91.80	92.30	92.54
7.05 密耳	87.11	87.97	87.99

[0547] 此配制剂在四个涂层之后不能达到本发明的UV透射率水平。

[0548] 对比例2透明粉末涂料配制剂

[0549] 按照对比例1的工序,将作为商购UV吸收剂的2-[2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙基氧基]苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪按照基于树脂固体计3重量%的浓度加入配制剂中。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0550]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
1.85 密耳	3.03	88.76	90.00
3.25 密耳	0.19	82.83	85.36
5.20 密耳	0.08	80.34	84.84
7.05 密耳	0.06	79.57	88.26

[0551] 此配制剂在四个涂层之后不能达到本发明的UV透射率水平。

[0552] 对比例3透明粉末涂料配制剂

[0553] 按照对比例1的工序,将作为商购UV吸收剂的2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚按照基于树脂固体计3重量%的浓度加入配制剂中。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0554]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
1.85 密耳	0.21	78.13	88.11
3.25 密耳	0.05	68.20	89.48
5.20 密耳	0.03	52.55	89.62
7.05 密耳	0.03	37.56	87.44

[0555] 此配制剂在四个涂层之后不能达到本发明的UV透射率水平。

[0556] 对比例4透明粉末涂料配制剂

[0557] 按照对比例1的工序,将作为商购红移UV吸收剂的2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚按照基于树脂固体计3重量%的浓度加入配制剂中。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0558]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
1.85 密耳	0.03	35.84	86.43
3.25 密耳	0.02	14.00	84.54
5.20 密耳	0.01	2.88	77.55
7.05 密耳	0.00	0.47	73.40

[0559] 此配制剂在四个涂层之后不能达到本发明的UV透射率水平。

[0560] 对比例5透明粉末涂料配制剂

[0561] 按照对比例1的工序,将作为商购红移UV吸收剂的2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚按照基于树脂固体计3重量%的浓度加入配制剂中,并将位阻胺光稳定剂(8)按照基于树脂固体计1.5%的浓度加入配制剂中。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0562]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
1.85 密耳	0.03	36.93	86.48
3.25 密耳	0.04	14.91	84.53
5.20 密耳	0.01	2.96	76.40
7.05 密耳	0.02	1.20	74.62

[0563] 此配制剂在四个涂层之后不能达到本发明的UV透射率水平。

[0564] 实施例1透明粉末涂料配制剂

[0565] 按照对比例1的工序,将作为红移UV吸收剂的UVA1按照基于树脂固体计3重量%的浓度加入配制剂中。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0566]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
3.25 密耳	0.02	0.06	11.25

[0567] 此配制剂在一个涂层之后达到了本发明的UV透射率水平。

[0568] 实施例2透明粉末涂料配制剂

[0569] 按照实施例1的工序,将作为红移UV吸收剂的UVA1按照基于树脂固体计3重量%的浓度加入配制剂中,并将位阻胺光稳定剂(8)按照基于树脂固体计1.5%的浓度加入配制剂中。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0570]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
3.25 密耳	0.02	0.04	9.61

[0571] 此配制剂在一个涂层之后达到了本发明的UV透射率水平。

[0572] 实施例3透明粉末涂料配制剂

[0573] 按照实施例1的工序,将作为红移UV吸收剂的UVA1按照基于树脂固体计2重量%的浓度加入配制剂中,将作为商购UV吸收剂的2-[2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙基氧基]苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪按照基于树脂固体计1重量%的浓度加入配制剂中,并将位阻胺光稳定剂(8)按照基于树脂固体计1.5%的浓度加入配制剂中。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0574]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
5.20 密耳	0.01	0.04	8.67

[0575] 此配制剂在一个涂层之后达到了本发明的UV透射率水平。

[0576] 实施例4透明粉末涂料配制剂

[0577] 按照实施例1的工序,将作为红移UV吸收剂的UVA1按照基于树脂固体计2重量%的浓度加入配制剂中,将作为商购UV吸收剂的2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚按照基于树脂固体计1重量%的浓度加入配制剂中,并将位阻胺光稳定剂(8)按照基于树脂固体计1.5%的浓度加入配制剂中。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0578]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
5.20 密耳	0.00	0.06	7.36

[0579] 此配制剂在一个涂层之后达到了本发明的UV透射率水平。

[0580] 实施例5透明粉末涂料配制剂

[0581] 按照实施例1的工序,将作为红移UV吸收剂的UVA1按照基于树脂固体计2重量%的浓度加入配制剂中,将作为商购红移UV吸收剂的2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚按照基于树脂固体计1重量%的浓度加入配制剂中,并将位阻胺光

稳定剂(8)按照基于树脂固体计1.5%的浓度加入配制剂中。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0582]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
5.20 密耳	0.02	0.07	7.08

[0583] 此配制剂在一个涂层之后达到了本发明的UV透射率水平。

[0584] 实施例6透明粉末涂料配制剂

[0585] 按照实施例1的工序,将作为红移UV吸收剂的UVA1按照基于树脂固体计2重量%的浓度加入配制剂中,将作为商购UV吸收剂的2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚按照基于树脂固体计1重量%的浓度加入配制剂中,并将位阻胺光稳定剂(8)按照基于树脂固体计1.5%的浓度加入配制剂中。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0586]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
5.20 密耳	0.01	0.05	7.78

[0587] 此配制剂在一个涂层之后达到了本发明的UV透射率水平。

[0588] 实施例7透明粉末涂料配制剂

[0589] 按照实施例1的工序,将作为红移UV吸收剂的UVA1按照基于树脂固体计2重量%的浓度加入配制剂中,将作为商购UV吸收剂的2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚按照基于树脂固体计1重量%的浓度加入配制剂中,并将位阻胺光稳定剂(35)按照基于树脂固体计1.5%的浓度加入配制剂中。检测透明的经涂覆的熔凝硅石玻璃板的UV吸收,并转化成透射率百分比。

[0590]

涂层厚度	360 nm 处的%T	400 nm 处的%T	420 nm 处的%T
5.20 密耳	0.01	0.05	8.18

[0591] 此配制剂在一个涂层之后达到了本发明的UV透射率水平。

[0592] 实施例8稳定化的丙烯酸混杂黑色粉末涂料配制剂

[0593] 按照实施例1的工序,将UVA2按照基于树脂固体计的3重量%和将作为位阻胺光稳定剂的低聚化合物按照基于树脂固体计的2%加入下述粉末配制剂中,其中所述低聚化合物是4,4'-六亚甲基二(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的被2-氯-4,6-二(二丁基氨基)-s-三嗪封端的缩合产物。

<u>材料</u>	<u>重量份</u>
树脂 1	16.65
ARALDITE GT 7013	39.90
MODAFLOW III	1.00
苯偶姻	0.50
[0594] ACTIRON NXJ 60	0.25
RAVEN 5000	0.70
LANCOL 362D	1.00
重晶石	40.00
总量	100.00

[0595] 挤出参数 (BUSS PLK46)

[0596] 区域1 (捏合螺杆温度) 65℃

[0597] 区域2 (夹套温度) 115-120℃

[0598] RPM 200

[0599] 实施例9稳定化的丙烯酸混杂着色低光泽度的粉末涂料配制剂

[0600] 按照实施例1的工序,将UVA3按照基于树脂固体计的3重量%和将作为位阻胺光稳定剂的3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮按照基于树脂固体计的2重量%加入下述粉末配制剂中。

<u>材料</u>	<u>白色</u>	<u>黑色</u>
树脂 5	23.51	0
树脂 2	4.59	15.99
ARALDITE GT 6063	33.57	41.84
MODAFLOW III	0.50	1.00
[0601] 苯偶姻	0.30	0.50
ACTIRON NXJ 60	0.25	0
TI-PURE R-960	37.28	0
重晶石	0	40.00
RAVEN 5000	0	0.67
总量	100 份	100 份

[0602] 挤出参数 (BUSS PLK46)

[0603]	区域1 (捏合螺杆温度)	65℃
[0604]	区域2 (夹套温度)	105℃
[0605]	RPM	200

[0606] 实施例10稳定化的丙烯酸混杂着色高光泽度的粉末涂料配制剂

[0607] 按照实施例1的工序,将UVA4按照基于树脂固体计的4重量%和将作为位阻胺光稳定剂的3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸-2,4-二酮按照基于树脂固体计的2重量%的浓度加入下述粉末配制剂中。

	<u>材料</u>	<u>重量份</u>
	树脂 3	33.25
	ARALDITE GT 6063	24.85
[0608]	MODAFLOW III	0.70
	苯偶姻	0.30
	TI-PURE R-960	37.07
	ACTIRON NXJ 60	0.23
	总量	100.00

[0609] 配制剂特性

[0610] 颜料:粘合剂比率 0.60

[0611] 丙烯酰:环氧基比率 54:46

[0612] 挤出参数

[0613] BUSS PLK46 APV 19MM双螺杆

[0614] 区域1,2=60℃,105℃ 区域1,2,3,4=25℃,60℃,105℃,105℃

[0615] RPM 200 RPM 300

[0616] 实施例11稳定化的丙烯酸混杂着色高&低光泽度的粉末涂料配制剂

[0617] 按照实施例1的工序,将UVA2按照基于树脂固体计的3重量%和将作为位阻胺光稳定剂的1,1'-(1,2-乙烷二基)-二(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)按照基于树脂固体计的1%的浓度加入下述粉末配制剂中。

	高光泽度	低光泽度
<u>材料</u>	<u>重量份</u>	<u>重量份</u>
树脂 4	33.30	23.47
树脂 2	0.00	4.59
[0618] ARALDITE GT 6063	30.40	33.48
MODAFLOW III	1.00	1.00
苯偶姻	0.30	0.30
TI-PURE R-960	35.00	37.16
总量	100.00	100.00
<u>配制剂特性</u>	<u>高光泽度</u>	<u>低光泽度</u>
[0619] 颜料:粘合剂比率	0.60	0.60
丙烯酰:环氧基比率	52: 48	46: 54
基于 TRS 计的催化剂含量	0.23%	0.23%
[0620] TRS=树脂固体总量		
[0621] 挤出参数		
[0622] BUSS PLK46	APV 19MM双螺杆	
[0623] 区域1,2=60℃,105℃	区域1,2,3,4=25℃,60℃,105℃,105℃	
[0624] RPM 200	RPM 300	
[0625] 实施例12稳定化的丙烯酸混杂着色高&低光泽度的粉末涂料配制剂		
[0626] 按照实施例1的工序,将UVA5按照基于树脂固体计的4重量%和将作为位阻胺光稳定剂的三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯按照基于树脂固体计的2%的浓度加入下述粉末配制剂中。		

	高光泽度	低光泽度
<u>材料</u>	<u>重量份</u>	<u>重量份</u>
树脂 5	32.09	24.65
树脂 2	0.00	3.69
[0627] ARALDITE GT 6063	29.39	33.15
MODAFLOW III	1.00	1.00
苯偶姻	0.30	0.30
TI-PURE R-960	36.99	36.99
ACTIRON NXJ 60	0.23	0.23
总量	100.00	100.00
<u>配制剂特性</u>	<u>高光泽度</u>	<u>低光泽度</u>
[0628] 颜料: 粘合剂比率	0.60	0.60
丙烯酰: 环氧比率	52: 48	40: 6: 54
基于 TRS 计的催化剂含量	0.24%	0.24%
[0629] TRS=树脂固体总量		
[0630] 挤出参数		
[0631] BUSS PLK46	APV 19MM双螺杆	
[0632] 区域1,2=60℃,105℃	区域1,2,3,4=25℃,60℃,105℃,105℃	
[0633] RPM 200	RPM 300	
[0634] 实施例13稳定化的丙烯酸混杂着色的粉末涂料配制剂		
[0635] 按照实施例1的工序,将UVA6按照基于树脂固体计的5重量%和将作为位阻胺光稳定剂的二(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯按照基于树脂固体计的2%的浓度加入下述粉末配制剂中。		

	<u>材料</u>	<u>重量份</u>
	树脂 6	36.67
	ARALDITE GT 6063	24.80
	MODAFLOW III	1.00
[0636]	苯偶姻	0.30
	TI-PURE R-960	37.00
	ACTIRON NXJ 60	0.23
	总量	100.00
[0637]	<u>配制剂特性</u>	
[0638]	颜料:粘合剂比率	0.60
[0639]	丙烯酰:环氧基比率	60:40
[0640]	基于TRS计的催化剂含量	0.23%
[0641]	TRS=树脂固体总量	
[0642]	<u>挤出参数</u>	
[0643]	BUSS PLK46	APV 19MM双螺杆
[0644]	区域1,2=60°C,105°C	区域1,2,3,4=25°C,60°C,105°C,105°C
[0645]	RPM 200	RPM 300
[0646]	实施例14稳定化的聚氨酯着色高光泽度的粉末涂料配制剂	
[0647]	按照实施例1的工序,将UVA6按照基于树脂固体计的4重量%和将作为位阻胺光稳定剂的二-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)对-甲氧基亚苄基-丙二酸酯按照基于树脂固体计的2%的浓度加入下述粉末配制剂中。	

	<u>材料</u>	<u>高光泽度白色</u>	<u>高光泽度黑色</u>
	树脂 7	50.40	79.14
	VESTAGON B-1530	11.00	17.36
	MODAFLOW 粉末 III	1.20	1.20
[0648]	URAFLOW B	0.60	0.80
	TI-PURE R-960	36.80	0
	SPECIAL BLACK 4A	0	1.50
	总量	100.00	100.00

- [0649] 实施例15稳定化的聚氨酯透明高光泽度的粉末涂料配制剂
- [0650] 按照实施例1的工序,将UVA7按照基于树脂固体计的4重量%和将作为位阻胺光稳定剂的1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶按照基于树脂

固体计的2%的浓度加入下述粉末配制剂中。

<u>材料</u>	<u>高光泽度透明</u>
树脂 7	80.30
[0651] VESTAGON BF-1540	17.70
MODAFLOW 粉末 III	1.20
URAFLOW B	0.80
总量	100.00

[0652] 实施例16稳定化的聚氨酯上色的高光泽度的粉末涂料配制剂

[0653] 按照实施例1的工序,将UVA8按照基于树脂固体计的4重量%和将作为位阻胺光稳定剂的1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶按照基于树脂固体计的2%的浓度加入下述粉末配制剂中。

<u>材料</u>	<u>重量</u>
树脂 8	65.30
VESTAGON B-1530	30.70
[0654] MODAFLOW 粉末 III	2.00
URAFLOW B	0.67
SPECIAL BLACK 4A	1.33
总量	100.00

[0655] 配制剂常数

[0656] PVC 1.0%

[0657] 于200℃的胶凝时间 45秒

[0658] NCO:OH比率 1:1

[0659] 挤出参数 (Buss PLK 46)

[0660] 区域1 (捏合螺杆温度) 50℃

[0661] 区域2 (夹套温度) 90℃

[0662] RPM 200

[0663] 实施例17稳定化的聚氨酯上色的透明高光泽度的粉末涂料配制剂

[0664] 按照实施例1的工序,将UVA1按照基于树脂固体计的4重量%和将作为位阻胺光稳定剂的1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶按照基于树脂固体计的2%的浓度加入下述粉末配制剂中。

<u>材料</u>	<u>重量</u>
[0665] 树脂 8	65.30

	VESTAGON BF-1540	30.70
	MODAFLOW 粉末 III	2.00
[0666]	URAFLOW B	0.67
	SPECIAL BLACK 4A	1.33
	总量	100.00

[0667] 配制剂常数

[0668] PVC 1.0%

[0669] 于200℃的胶凝时间 45秒

[0670] NCO:OH比率 1:1

[0671] 挤出参数 (Buss PLK 46)

[0672] 区域1 (捏合螺杆温度) 50℃

[0673] 区域2 (夹套温度) 90℃

[0674] RPM 200

[0675] 实施例18稳定化的上色的透明粉末涂料配制剂

<u>材料</u>	<u>重量份</u>
-----------	------------

聚酯树脂 ¹	350.5
-------------------	-------

固化剂 ²	66.85
------------------	-------

RESIFLOW PL200	5.3
----------------	-----

钡白	53.35
----	-------

[0676] 苯偶姻 2.45

UVA1	7.35
------	------

其它 UVA ³	3.7
---------------------	-----

HALS (8)	5.5
----------	-----

颜料 ⁴	5.0
-----------------	-----

总量	500
----	-----

[0677] ¹可用封端多异氰酸酯固化的羟基官能聚酯, T_g为约56℃, OH值为约40mg KOH/g, 200℃下的锥板粘度为3700-4900mPa*s, 酸值为约15mg KOH/g (最大值)

[0678] ²基于异佛尔酮二异氰酸酯的被ε-己内酰胺封端的聚合脂族异氰酸酯

[0679] ³2-(2-羟基-3-α-枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑

[0680] ⁴LUMINA ROYAL EXTERIOR BLUE 6803H

[0681] 将这些组分在亨舍尔混合机中混合10分钟。然后将此混合物经由APV MP19PC双螺杆挤出机在225°F下挤出, 其中驱动螺杆设定为200rpm。挤出的材料然后用Strand Lab Grinder S-101研磨成粒径为17-27微米。最终的粉末使用来自Onoda的粉末喷枪GX 3600M

静电喷涂到从Carbon Fiber Gear得到的碳纤维增强塑料板上达到5密耳的涂层厚度,所述塑料板用铝箔做衬底以具有导电性。经涂覆的碳纤维增强的塑料部件在烘箱中于204℃烘烤10分钟。使用BYK色度计检测以下膜性能。CIE Lab颜色是L=39.09,a=-3.0,b=-7.19。二十(20)度的光泽度是86.1,并且60度的光泽度是92.8。

[0682] 实施例19稳定化的上色的透明粉末涂料配制剂

<u>材料</u>	<u>重量份</u>
聚酯树脂 ¹	350.5
固化剂 ²	66.85
RESIFLOW PL200	5.3
钡白	53.35
[0683] 苯偶姻	2.45
UVA1	7.35
其它 UVA ³	3.7
HALS (8)	5.5
颜料 ⁴	5.0
总量	500

[0684] ¹可用封端多异氰酸酯固化的羟基官能聚酯,Tg为约56℃,OH值为约40mg KOH/g,200℃下的锥板粘度为3700-4900mPa*s,酸值为约15mg KOH/g(最大值)

[0685] ²基于异佛尔酮二异氰酸酯的被ε-己内酰胺封端的聚合脂族异氰酸酯

[0686] ³2-(2-羟基-3-α-枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑

[0687] ⁴GLACIER FROST WHITE S1303D

[0688] 将这些组分在亨舍尔混合机中混合10分钟。然后将此混合物经由APV MP19PC双螺杆挤出机在225°F下挤出,其中驱动螺杆设定为200rpm。挤出的材料然后用Strand Lab Grinder S-101研磨成粒径为17-27微米。最终的粉末使用来自Onoda的粉末喷枪GX 3600M静电喷涂到从Carbon Fiber Gear得到的碳纤维增强塑料板上达到5密耳的涂层厚度,所述塑料板用铝箔做衬底以具有导电性。经涂覆的碳纤维增强的塑料部件在烘箱中于204℃烘烤10分钟。使用BYK色度计检测以下膜性能。CIE Lab颜色是L=48.5,a=-5.93,b是3.09。二十(20)度的光泽度是68.0,并且60度的光泽度是84.8。

[0689] 实施例20稳定化的上色的透明粉末涂料配制剂

	<u>材料</u>	<u>重量份</u>
	聚酯树脂 ¹	346.5
	固化剂 ²	65.85
	RESIFLOW PL200	5.3
	钡白	53.35
[0690]	苯偶姻	2.45
	UVA1	7.35
	其它 UVA ³	3.7
	HALS (9)	5.5
	颜料 ⁴	10.0
	总量	500

[0691] ¹可用封端多异氰酸酯固化的羟基官能聚酯, T_g为约56℃, OH值为约40mg KOH/g, 200℃下的锥板粘度为3700-4900mPa*s, 酸值为约15mg KOH/g (最大值)

[0692] ²基于异佛尔酮二异氰酸酯的被ε-己内酰胺封端的聚合脂族异氰酸酯

[0693] ³2-(2-羟基-3-α-枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑

[0694] ⁴LUMINA ROYAL EXTERIOR BLUE 6803H

[0695] 将这些组分在亨舍尔混合机中混合10分钟。然后将此混合物经由APV MP19PC双螺杆挤出机在225°F下挤出, 其中驱动螺杆设定为200rpm。挤出的材料然后用Strand Lab Grinder S-101研磨成粒径为17-27微米。最终的粉末使用来自Onoda的粉末喷枪GX 3600M静电喷涂到从Carbon Fiber Gear得到的碳纤维增强塑料板上达到5密耳的涂层厚度, 所述塑料板用铝箔做衬底以具有导电性。经涂覆的碳纤维增强的塑料部件在烘箱中于204℃烘烤10分钟。使用BYK色度计检测以下膜性能。CIE Lab颜色是L=37.33, a=-2.88, b是-4.68。二十(20)度的光泽度是78.0, 并且60度的光泽度是88.4。

[0696] 实施例21稳定化的上色的透明粉末涂料配制剂

	<u>材料</u>	<u>重量份</u>
	聚酯树脂 ¹	350.5
	固化剂 ²	66.85
	RESIFLOW PL200	5.3
	钡白	53.35
[0697]	苯偶姻	2.45
	UVA1	7.35
	其它 UVA ³	3.7
	HALS (9)	5.5
	颜料 ⁴	5.0
	总量	500

[0698] ¹可用封端多异氰酸酯固化的羟基官能聚酯, T_g为约56℃, OH值为约40mg KOH/g, 200℃下的锥板粘度为3700-4900mPa*s, 酸值为约15mg KOH/g (最大值)

[0699] ²基于异佛尔酮二异氰酸酯的被ε-己内酰胺封端的聚合脂族异氰酸酯

[0700] ³2-(2-羟基-3-α-枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑

[0701] ⁴GLACIER FROST WHITE S1303D

[0702] 将这些组分在亨舍尔混合机中混合10分钟。然后将此混合物经由APV MP19PC双螺杆挤出机在225°F下挤出, 其中驱动螺杆设定为200rpm。挤出的材料然后用Strand Lab Grinder S-101研磨成粒径为17-27微米。最终的粉末使用来自Onoda的粉末喷枪GX 3600M静电喷涂到从Carbon Fiber Gear得到的碳纤维增强塑料板上达到5密耳的涂层厚度, 所述塑料板用铝箔做衬底以具有导电性。经涂覆的碳纤维增强的塑料部件在烘箱中于204℃烘烤10分钟。使用BYK色度计检测以下膜性能。CIE Lab颜色是L=40.88, a=-3.28, b是1.53。二十(20)度的光泽度是82.1, 并且60度的光泽度是91.6。

[0703] 实施例22稳定化的上色的透明粉末涂料配制剂

	<u>材料</u>	<u>重量份</u>
	聚酯树脂 ¹	346.5
	固化剂 ²	65.85
	RESIFLOW PL200	5.3
	钡白	53.35
[0704]	苯偶姻	2.45
	UVA1	7.35
	其它 UVA ³	3.7
	HALS (35)	5.5
	颜料 ⁴	10.0
	总量	500

[0705] ¹可用封端多异氰酸酯固化的羟基官能聚酯, T_g为约56℃, OH值为约40mg KOH/g, 200℃下的锥板粘度为3700-4900mPa*s, 酸值为约15mg KOH/g (最大值)

[0706] ²基于异佛尔酮二异氰酸酯的被ε-己内酰胺封端的聚合脂族异氰酸酯

[0707] ³2-(2-羟基-3-α-枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑

[0708] ⁴LUMINA ROYAL EXTERIOR BLUE 6803H

[0709] 将这些组分在亨舍尔混合机中混合10分钟。然后将此混合物经由APV MP19PC双螺杆挤出机在225°F下挤出, 其中驱动螺杆设定为200rpm。挤出的材料然后用Strand Lab Grinder S-101研磨成粒径为17-27微米。最终的粉末使用来自Onoda的粉末喷枪GX 3600M静电喷涂到从Carbon Fiber Gear得到的碳纤维增强塑料板上达到5密耳的涂层厚度, 所述塑料板用铝箔做衬底以具有导电性。经涂覆的碳纤维增强的塑料部件在烘箱中于204℃烘烤10分钟。使用BYK色度计检测以下膜性能。CIE Lab颜色是L=36.53, a=-1.81, b是-7.89。二十(20)度的光泽度是83.6, 并且60度的光泽度是91.8。

[0710] 实施例23稳定化的上色的透明粉末涂料配制剂

	<u>材料</u>	<u>重量份</u>
	聚酯树脂 ¹	350.5
	固化剂 ²	66.85
	RESIFLOW PL200	5.3
	钡白	53.35
[0711]	苯偶姻	2.45
	UVA1	7.35
	其它 UVA ³	3.7
	HALS (35)	5.5
	颜料 ⁴	5.0
	总量	500

[0712] ¹可用封端多异氰酸酯固化的羟基官能聚酯, T_g为约56℃, OH值为约40mg KOH/g, 200℃下的锥板粘度为3700-4900mPa*s, 酸值为约15mg KOH/g (最大值)

[0713] ²基于异佛尔酮二异氰酸酯的被ε-己内酰胺封端的聚合脂族异氰酸酯

[0714] ³2-(2-羟基-3-α-枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑

[0715] ⁴GLACIER FROST WHITE S1303D

[0716] 将这些组分在亨舍尔混合机中混合10分钟。然后将此混合物经由APV MP19PC双螺杆挤出机在225°F下挤出, 其中驱动螺杆设定为200rpm。挤出的材料然后用Strand Lab Grinder S-101研磨成粒径为17-27微米。最终的粉末使用来自Onoda的粉末喷枪GX 3600M静电喷涂到从Carbon Fiber Gear得到的碳纤维增强塑料板上达到5密耳的涂层厚度, 所述塑料板用铝箔做衬底以具有导电性。经涂覆的碳纤维增强的塑料部件在烘箱中于204℃烘烤10分钟。使用BYK色度计检测以下膜性能。CIE Lab颜色是L=41.89, a=-4.09, b是1.79。二十(20)度的光泽度是77.1, 并且60度的光泽度是88.1。