(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1810880 B
(45)授权公告日 2011.04.20

(21)申请号 200510138093.5

(22)申请日 2005.12.28

(30)优先权数据
04107051.7 2004.12.29 EP

(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 S·M·陈 C·S·戈 M·朱奈迪

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 刘维升 赵苏林

(51)Int.Cl.
C08L 75/04(2006.01)
C08K 5/3435(2006.01)
C08K 5/1535(2006.01)
C08K 5/24(2006.01)
C08K 5/13(2006.01)

(56)对比文件
EP 0909788 A,1999.04.21, 第10页40-43行,[0042]-[0050],表格1,4,6,9.
US 2002099218 A1,2002.07.25,[0017]/[0132]/[0133]/[0147]/[0158]/[0160].
CN 1505660 A,2004.06.16, 全文.
US 3149998 A,1964.09.22, 第1栏57行-第2栏55行.

审查员 蔡林歆

权利要求书 4 页 说明书 11 页

(54)发明名称

改进链段化聚氨酯聚合物热和气候稳定性的组合物和方法

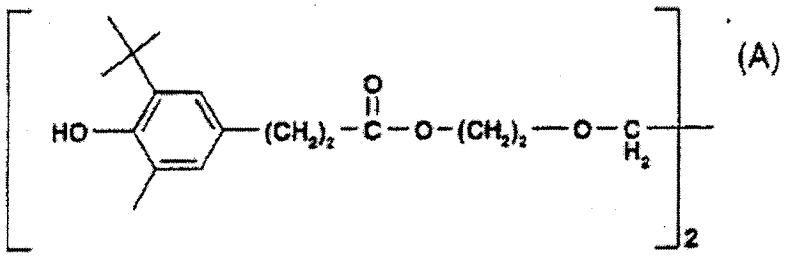
(57)摘要

本发明涉及通过添加抗氧化剂、苯并呋喃酮和/或空间受阻胺和肼或酰肼的混合物来稳定化链段化聚氨酯。

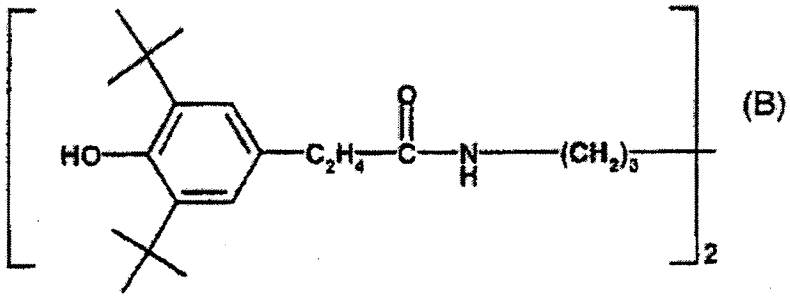
CN 1810880 B

1. 组合物，其包括链段化聚氨酯和以下组分：

a) 酚类抗氧剂，其中酚类抗氧剂是具有通式 (A) 或 (B) 的化合物：



(A)

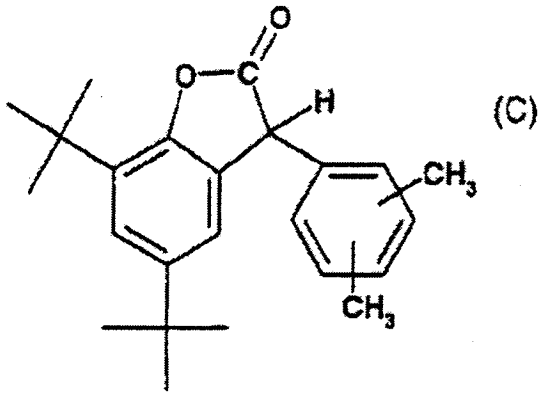


(B)

;

b)

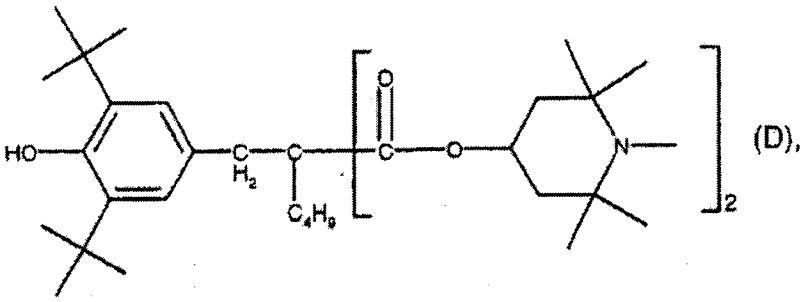
苯并呋喃酮稳定剂，其中苯并呋喃酮稳定剂具有通式 (C)

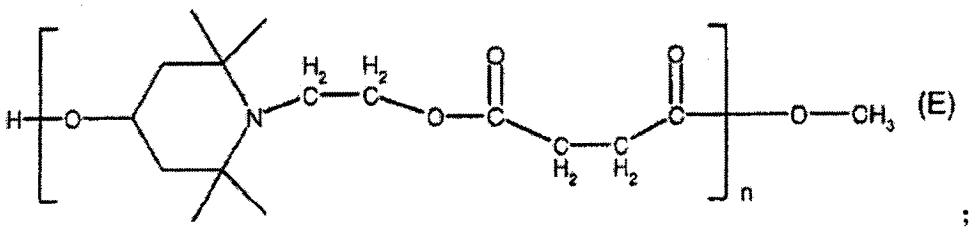


(C)

和 / 或

空间受阻胺稳定剂，其中空间受阻胺具有通式 (D) 或 (E)

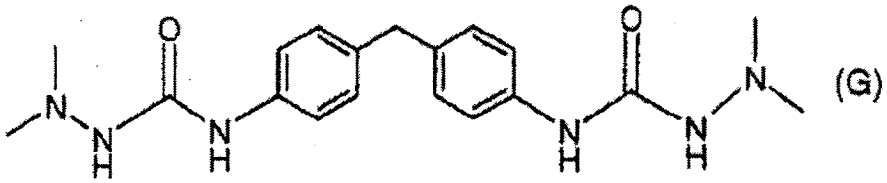




;

以及

c) 酰肼稳定剂，其具有通式 (G)



。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中基于链段化聚氨酯的重量，

酚类抗氧剂的用量为 0.3-1.0wt%、

苯并呋喃酮和 / 或空间受阻胺稳定剂的用量为 0.05-0.5wt%和

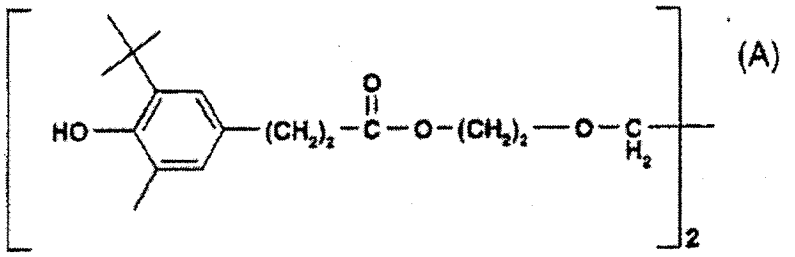
酰肼稳定剂的用量为 0.1-0.5wt%。

3. 根据权利要求 1 的组合物，其中基于链段化聚氨酯的重量，稳定剂的总量为 0.5-3wt%。

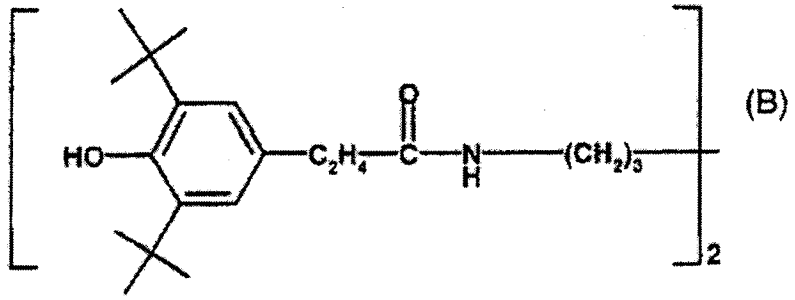
4. 根据权利要求 1 的组合物，其中还存在 UV- 吸收剂。

5. 改进链段化聚氨酯耐热和耐气候性的方法，包括向链段化聚氨酯中引入以下组分：

a) 酚类抗氧剂，其中酚类抗氧剂是具有通式 (A) 或 (B) 的化合物：



(A)

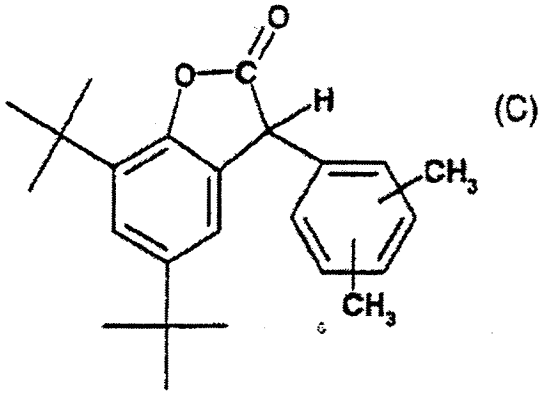


(B)

;

b)

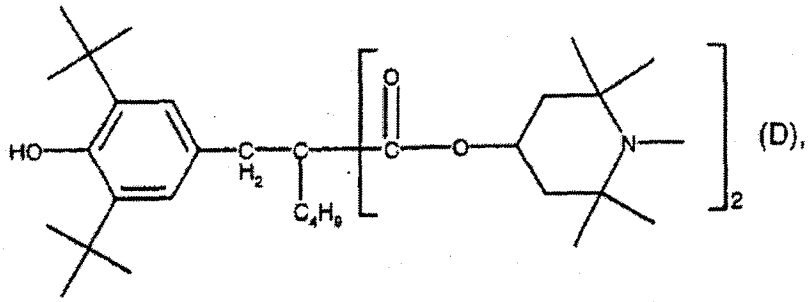
苯并呋喃酮稳定剂，其中苯并呋喃酮稳定剂具有通式 (C)



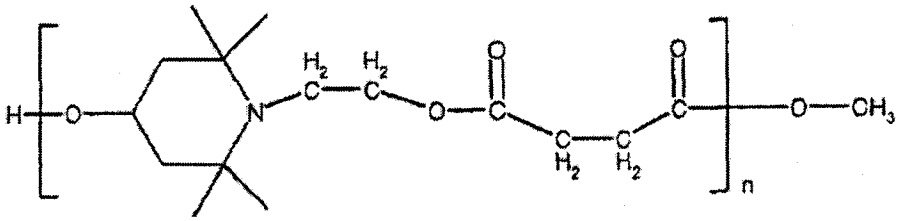
(C)

和 / 或

空间受阻胺稳定剂，其中空间受阻胺具有通式 (D) 或 (E)



(D),

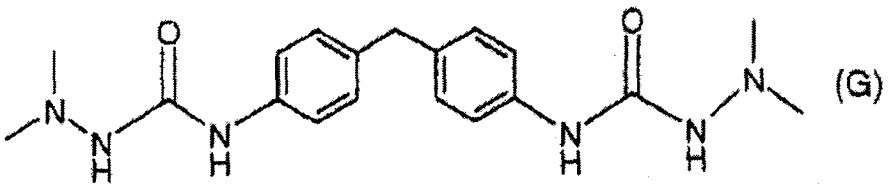


(E)

;

以及

c) 酰肼稳定剂，其具有通式 (G)



。

6. 根据权利要求 1 的组合物作为热和气候稳定剂和作为链段化聚氨酯接触 NO_x 气体时的稳定剂的用途。

改进链段化聚氨酯聚合物热和气候稳定性的组合物和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过添加抗氧化剂、苯并呋喃酮类（benzofuranones）和／或空间受阻胺和肼或酰肼的混合物来稳定化链段化（segmented）聚氨酯。

背景技术

[0002] 链段化聚氨酯广泛用作弹性纤维，如硫化橡胶的替代品。 这类纤维熟知的名称是斯潘德克斯纤维（Spandex fibers）(H.G.Elias Makromoleküle，3rd edition1975， Hüthig and Wepf，Basel and Heidelberg)。 斯潘德克斯纤维的主要问题是它们的热敏性、户外应用的气候性和在气体褪色条件下的变色性。

[0003] 因此，现今用不同的稳定剂来稳定化斯潘德克斯纤维以改进它们的性能。 通用的方法是用酚类抗氧剂来稳定化。 进一步的改进可通过添加酚类抗氧剂和苯并呋喃酮型稳定剂来完成，例如描述于 Research Disclosure1997 12，404；ISSN03744353 中。

[0004] 现已发现，当添加选自肼或酰肼类的进一步的稳定剂时，可完成就热稳定性、气候稳定性和气体褪色稳定性而言的进一步改进。

发明内容

[0005] 本发明的一方面是包括链段化聚氨酯和以下组分的组合物：

[0006] a）一种或多种酚类抗氧剂，

[0007] b）苯并呋喃酮稳定剂和／或空间受阻胺稳定剂和

[0008] c）肼或酰肼稳定剂。

[0009] 优选的链段化聚氨酯是斯潘德克斯纤维。 在斯潘德克斯纤维中，聚合物链是链段化嵌段共聚物，其包括运动成更线性结构（更低熵值）的长的、无规盘绕的、液态的柔性链段结构。 硬链段起“实际上交联”的作用，它们把所有的聚合物链连接在一起形成无限网络。 这一网络阻止聚合物链的相互滑过和呈现永久变形或蠕变。 当卸除拉力时，该线性、低熵值、柔性链段返回优选的无规盘绕，更高熵值的状态，从而使纤维恢复到它原来的形状和长度。 以多步方法形成这一链段化嵌段共聚物。 它被挤出成作为单纤维纱线的纤维或对于多数产品，挤出成形成单纱线后不久就聚结的多重细纤维（American Fiber ManufacturersAssociation Inc.）。

[0010] 根据美国联邦贸易委员会，斯潘德克斯纤维定义为：一种制造的纤维，其中形成纤维的物质是包括至少 85％的链段化聚氨酯的长链合成聚合物。

[0011] 优选的酚类抗氧剂选自：2，6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-4，6-二甲苯酚、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-甲氧基甲基苯酚、线性或侧链支化的壬基苯酚，如 2，6-二壬基-4-甲基苯酚、2，4-二甲基-6-(1′-甲基十一烷基-1′-基）苯酚、2，4-二甲基-6-(1′-甲基十七烷基-1′

基）苯酚、2，4-二甲基-6-(1′-甲基十三烷基-1′-基）苯酚、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、2，6-二-十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚、2，6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2，5-二叔丁基氢醌、2，5-二叔丁基戊基氢醌、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-羟基苯甲醚、3，5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、3，5-二叔丁基-4-羟苯基硬脂酸酯、双(3，5-二叔丁基-4-羟苯基）己二酸酯、α-生育酚、β-生育酚、γ-生育酚、δ-生育酚、2，2′-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2，2′-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2，2′-亚甲基双[4-甲基-6-(α-甲基环己基）苯酚]、2，2′-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2，2′-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2，2′-亚甲基双(4，6-二叔丁基苯酚)、2，2′-亚乙基双(4，6-二叔丁基苯酚)、2，2′-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2，2′-亚甲基双[6(α-甲苄基)-4-壬基苯酚]、2，2′-亚甲基双[6-(α，α-二甲苄基)-4-壬基苯酚]、4，4′-亚甲基双(2，6-二叔丁基苯酚)、4，4’-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1，1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基）丁烷、2，6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟苄基)-4-甲基苯酚、1，1，3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基）丁烷、1，1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正-十二烷基氢硫基丁烷、乙二醇双[3，3-双(3′-叔丁基-4′-羟苯基）丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基）二环戊二烯、双[2-(3′-叔丁基-2′-羟基-5′-甲苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1，1-双(3，5-二甲基-2-羟苯基）丁烷、2，2-双(3，5-二叔丁基-4-羟苯基）丙烷、2，2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正-十二烷基氢硫基丁烷、1，1，5，5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基）戊烷、β-(3，5-二叔丁基-4-羟苯基)-丙酸与单或多元醇的酯类，如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1，6-己二醇、1，9-壬二醇、乙二醇、1，2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三（羟乙基）异氰脲酸酯、N，N′-双（羟乙基）草酰胺、3-硫代十一醇、3-硫代十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2，6，7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷；β-(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基）丙酸与单或多元醇的酯类，如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1，6-己二醇、1，9-壬二醇、乙二醇、1，2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三（羟乙基）异氰脲酸酯、N，N′-双（羟乙基）草酰胺、3-硫代十一醇、3-硫代十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2，6，7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷；3，9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基）丙酰氧基)-1，1-二甲基乙基]-2，4，8，10-四氧杂螺[5.5]十一烷；β-(3，5-二环己基-4-羟苯基）丙酸与单或多元醇的酯类，如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1，6-己二醇、1，9-壬二醇、乙二醇、1，2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三（羟乙基）异氰脲酸酯、N，N′-双（羟乙基）草酰胺、3-硫代十一醇、3-硫代十五醇、三甲基己二醇、三甲羟基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2，6，7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷；3，5-二叔丁基-4-羟苯基乙酸与单或多元醇的酯类，如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1，6-己二醇、1，9-壬二醇、乙二醇、1，2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三（羟乙基）异氰脲酸酯、N，N′-双（羟乙基）草酰胺、3-硫代十一醇、3-硫代十五醇、

三甲基己二醇、三甲羟基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2，6，7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷；β-(3，5-二叔丁基-4-羟苯基）丙酸的酰胺，如N，N′-双(3，5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基）六亚甲基二酰胺、N，N′-双(3，5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基）三亚甲基二酰胺、N，N′-双(3，5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰）酰肼、N，N′-双[2(3-[3，5-二叔丁基-4-羟苯基]丙酰氧基）乙基]草酰胺(Naugard® XL-1，由Uniroyal提供）和它们的混合物。

[0012] 优选的苯并呋喃酮稳定剂选自在U.S.4,325,863、U.S.4,338,244、U.S.5,175,312、U.S.5,216,052、U.S.5,252,643、DE-A-4316611、DE-A-4316622、DE-A-4316876、EP-A-0589839、EP-A-0591102、EP-A-1291384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′-双[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、3-(2-乙酰-5-异辛基苯基)-5-异辛基苯并呋喃-2-酮。

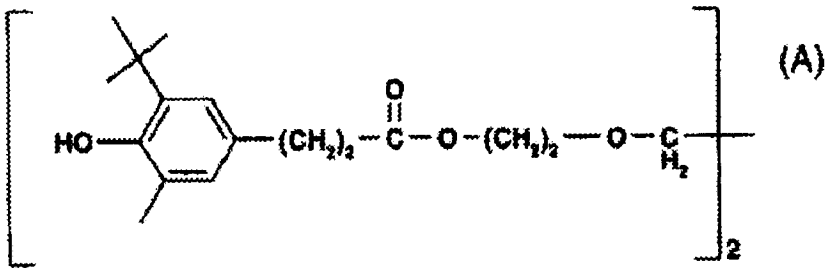
[0013] 优选的空间受阻胺稳定剂选自：双(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基）癸二酸酯、双(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基）琥珀酸酯、双(1，2，2，6，6-五甲基-4-哌啶基）癸二酸酯、双(1-辛氧基-2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基）癸二酸酯、双(1，2，2，6，6-五甲基-4-哌啶基）正丁基-3，5-二叔丁基-4羟苄基丙二酸酯、1-(2-羟乙基)-2，2，6，6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物、N，N′-双(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基）六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2，6-二氯-1，3，5-三嗪的线性或环状缩合物、三(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基）次氮基三乙酸酯、四个(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基)-1，2，3，4-丁烷四羧酸酯、1，1′-(1，2-乙烷二基)-双(3，3，5，5-四甲基哌嗪酮）、4-苯甲酰基-2，2，6，6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2，2，6，6-四甲基哌啶、双(1，2，2，6，6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3，5-二叔丁基苄基）丙二酸酯、3-正辛基-7，7，9，9-四甲基-1，3，8-三氮杂螺[4，5]癸烷-2，4-二酮、双(1-辛氧基-2，2，6，6-四甲基哌啶基）癸二酸酯、双(1-辛氧基-2，2，6，6-四甲基哌啶基）琥珀酸酯、N，N′-双(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基）六亚甲基二胺和4-吗啉代-2，6-二氯-1，3，5-三嗪的线性或环状缩合物、2-氯代-4，6-双(4-正丁基氨基-2，2，6，6-四甲基哌啶基)-1，3，5-三嗪和1，2-双(3-氨基丙基氨基)-乙烷的缩合物、2-氯代-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-双(3-氨基丙基氨基）乙烷的缩合物、8-乙酰-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、4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2，2，6，6-四甲基哌啶的混合物、N，N′-双(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基）六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2，6-二氯-1，3，5-三嗪的缩合物、1，2-双(3-氨基丙基氨基）乙烷和2，4，6-三氯-1，3，5-三嗪以及4-丁基氨基2，2，6，6-四甲基哌啶的缩合物(CAS注

册 No.[136504-96-6]）；1，6- 己烷二胺和 2，4，6- 三氯 -1，3，5- 三嗪以及 N， N- 二丁胺和 4- 丁基氨基 -2，2，6，6- 四甲基哌啶的缩合物（CAS 注册 No.[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、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] 癸烷和表氯醇的反应产物、1，1- 双 (1，2，2，6，6- 五甲基)-4- 哌啶氧基羰基)-2-(4- 甲氧基苯基）乙烯、N，N′ - 双 - 甲酰基 -N，N′ 双 (2，2，6，6- 四甲基 -4- 哌啶基）六亚甲基二胺、4- 甲氧基亚甲基丙二酸与 1，2，2，6，6- 五甲基 -4- 羟基哌啶的二酯、聚 [甲基丙基 -3- 氧 -4-(2，2，6，6- 四甲基 -4- 哌啶基)] 硅氧烷、马来酸酐 - α - 烯烃共聚物与 2，2，6，6- 四甲基 -4- 氨基哌啶或 1，2，2，6，6- 五甲基 -4- 氨基哌啶的反应产物、2，4- 双 [N-(1- 环己氧 -2，2，6，6- 四甲基哌啶 -4 基)-N- 丁基氨基]-6-(2- 羟乙基）氨基 -1，3，5- 三嗪、1-(2- 羟基 -2- 甲基丙氧)-4- 甲基丙氧基)-4- 十八酰氧基 -2，2，6，6- 四甲基哌啶、5-(2- 乙基己酰）氧甲基 -3，3，5- 三甲基 -2- 吗啉酮、 Sanduvor(Clariant ；CAS 注册 No.106917-31-1]、5-(2- 乙基己酰）氧甲基 -3，3，5- 三甲基 -2- 吗啉酮、2，4- 双 [(1- 环己氧基 -2，2，6，6- 哌啶 -4- 基）丁基氨基]-6- 氯 -s- 三嗪与 N， N′ - 双 (3- 氨基丙基）亚乙基二胺的反应产物、1，3，5- 三 (N- 环己基 -N-(2，2，6，6- 四甲基哌嗪 -3- 酮 -4- 基）氨基)-s- 三嗪、1，3，5- 三 (N- 环己基 -N-(1，2，2，6，6- 五甲基哌嗪 -3- 酮 -4- 基）氨基)-s- 三嗪。

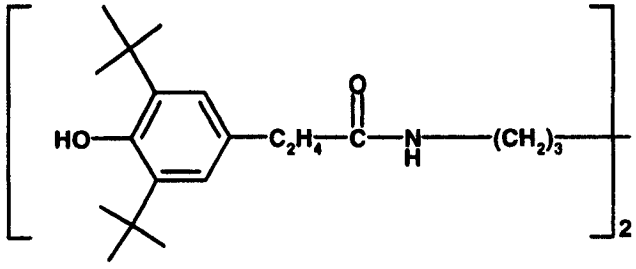
[0014] 优选的肼或酰肼稳定剂选自：N- 水杨醛 -N′ - 水杨酰肼， N， N′ - 双（水杨酰）肼， N， N′ - 双 (3，5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基丙酰）肼，双（亚甲苯基）草酰二酰肼，间苯二酰二酰肼，癸二酰双苯基酰肼， N， N′ - 二乙酰己二酰二酰肼， N，N′ - 双（水杨酰）草酰二酰肼和 N， N′ - 双（水杨酰）硫丙酰二酰肼。

[0015] 例如，酚类抗氧剂为具有通式 (A) 或 (B) 的化合物：

[0016]



(A)

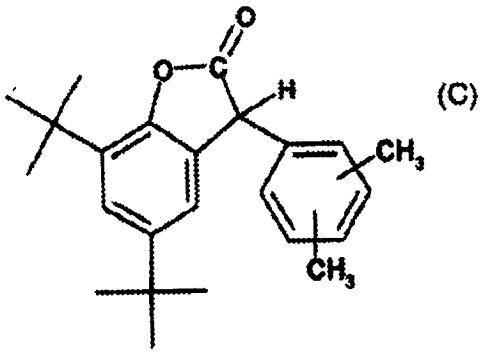


(B)

。

[0017] 例如，苯并呋喃酮稳定剂具有通式 (C)：

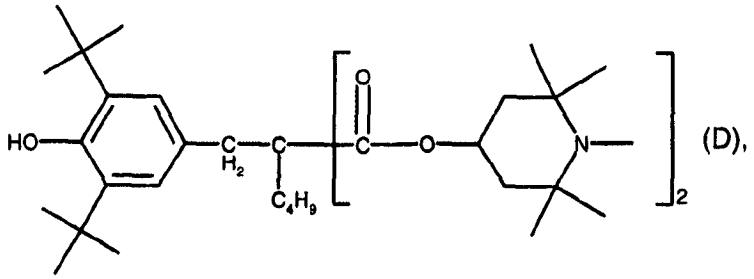
[0018]



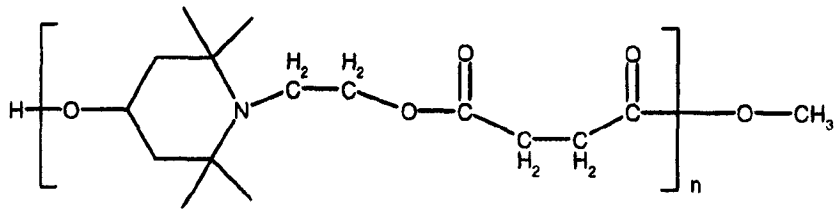
(C)

[0019] 例如，空间受阻胺具有通式 (D) 或 (E)：

[0020]



(D),

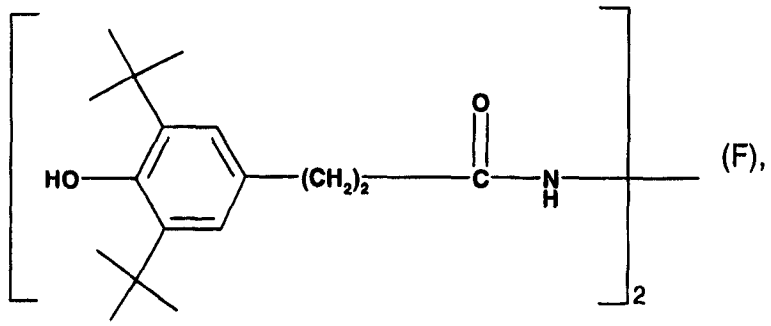


(E). CAS No. 65447-77-0

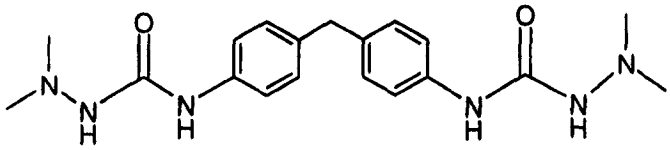
。

[0021] 优选的肼或酰肼具有通式 (F) 或 (G)

[0022]



(F),



(G).

。

[0023] 在本发明特定的实施方案中，基于链段化聚氨酯的重量，酚类抗氧剂的用量为 0.3-1.0wt%、苯并呋喃酮和 / 或空间受阻胺稳定剂的用量为 0.05-0.5wt%和肼或酰肼稳定

剂的用量为 0.1-0.5wt%。

[0024] 优选，基于链段化聚氨酯的重量，稳定剂的总量为 0.5-3wt%。

[0025] 在本发明特定实施方案中，还存在 UV- 吸收剂。

[0026] 以下给出 UV- 吸收剂的实例。 在一些情况下，以下给出的各类 UV- 吸收剂的混合物也是适用的。

[0027] 2-(2′ - 羟苯基）苯并三唑类，例如 2-(2′ - 羟基 -5′ - 甲基苯基)- 苯并三唑、2-(3′，5′ - 二叔丁基 -2′ - 羟苯基）苯并三唑、2-(5′ - 叔丁基 -2′ - 羟苯基）苯并三唑、2-(2′ - 羟基 -5′ -(1，1，3，3- 四甲基丁基）苯基）苯并三唑、2-(3′，5′ - 二叔丁基 -2′ - 羟苯基)-5- 氯代苯并三唑、2-(3′ 叔丁基 -2′ - 羟基 -5′ - 甲基苯基)-5- 氯代苯并三唑、2-(3′ - 仲丁基 -5′ - 叔丁基 -2′ - 羟苯基）苯并三唑、2-(2′ - 羟基 4′ - 辛氧基苯基）苯并三唑、2-(3′，5′ - 二叔戊基 -2′ - 羟苯基）苯并三唑、2-(3′，5′ - 双（α，α - 二甲基苄基)-2′ - 羟苯基）苯并三唑、2-(3′ - 叔丁基 -2′ - 羟基 -5′ -(2- 辛氧基羰基乙基）苯基)-5- 氯代苯并三唑、2-(3′ - 叔丁基 -5′ -[2-(2- 乙基己氧基)- 羰基乙基]-2′ - 羟苯基)-5- 氯代苯并三唑、2-(3′ - 叔丁基 -2′ - 羟基 -5′ -(2- 甲氧基羰基乙基）苯基)-5- 氯代苯并三唑、2-(3′ - 叔丁基 -2′ - 羟基 -5′ -(2- 甲氧基羰基乙基）苯基）苯并三唑、2-(3′ - 叔丁基 -2′ - 羟基 -5′ -(2- 辛氧基羰基乙基）苯基）苯并三唑、2-(3- 叔丁基 -5′ -[2-(2- 乙基乙氧基）羰基乙基]-2′ - 羟苯基）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- 异辛氧基羰基乙基）苯基苯并三唑、2，2′ - 亚甲基双 [4-(1，1，3，3- 四甲基丁基)-6- 苯并三唑 -2- 基酚]、2-[3′ - 叔丁基 -5′ -(2- 甲氧基羰基乙基)-2′ - 羟苯基]-2H- 苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换反应产物、$[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]_2$，其中 R ＝ 3′ - 叔丁基 -4′ - 羟基 -5′ -2H- 苯并三唑 -2- 基苯基、2-[2′ - 羟基 -3′ -（α，α - 二甲基苄基)-5′ -(1，1，3，3- 四甲基丁基）苯基] 苯并三唑、2-[2′ - 羟基 -3′ -(1，1，3，3- 四甲基丁基)-5′ -（α，α - 二甲基苄基）苯基] 苯并三唑。

[0028] 2- 羟基苯酮类，例如 4- 羟基、4- 甲氧基、4- 辛氧基、4- 癸氧基、4- 十二烷氧基、4- 苄氧基、4，2′，4′ - 三羟基和 2′ - 羟基 -4，4′ - 二甲氧基的衍生物。

[0029] 取代和未取代的的苯甲酸酯类，例如 4- 叔丁基 - 水杨酸苯酯、水杨酸苯酯、辛基苯基水杨酸酯、二苯甲酰间苯二酚、双 (4- 叔丁基苯甲酰）间苯二酚、苯甲酰间苯二酚、2，4- 二叔丁基苯基 3，5- 二叔丁基 -4- 羟基苯甲酸酯、十六烷基 3，5- 二叔丁基 -4- 羟基苯甲酸酯、十八烷基 3，5- 二叔丁基 -4- 羟基苯甲酸酯、2- 甲基 -4，6- 二叔丁基苯基 3，5- 二叔丁基 -4- 羟基苯甲酸酯。

[0030] 丙烯酸酯类，例如 α - 氰基 - β，β - 二苯基丙烯酸乙酯、α - 氰基 - β，β - 二苯基丙烯酸异辛酯、α - 甲酯基肉桂酸甲酯、α - 氰基 - β - 甲基 - 对 - 甲氧基肉桂酸甲酯、α - 氰基 - β - 甲基 - 对 - 甲氧基肉桂酸丁酯、α - 甲酯基 - 对 - 甲氧基肉桂酸甲酯、N-(β -N-(β - 甲酯基 - β - 氰基乙烯基)-2- 甲基二氢吲哚、四（α - 氰基 - β，β - 二苯基丙烯酸新戊酯。

[0031] 草酰胺类，例如 4，4′ - 二辛氧基草酰二苯胺、2，2′ - 二乙氧基草酰二苯胺、2，2′ - 二辛氧基 -5，5′ - 二叔丁基草酰二苯胺、2，2′ - 二 - 十二烷基氧基 -5，

5′ -二叔丁基草酰二苯胺、2-乙氧基-2′ -乙基草酰二苯胺、N，N′ -双(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2′ -乙基草酰二苯胺和它与2-乙氧基-2′ -乙基-5，4′ -二叔丁基草酰二苯胺的混合物、邻-和对-甲氧基-二基代取的草酰二苯胺的混合物、和邻-和p-乙氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物。

[0032] 2-(2-羟苯基)-1，3，5-三嗪类，例如2，4，6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1，3，5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4，6-双(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪、2-(2，4-二羟苯基)-4，6-双(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪、2，4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4，6-双(4-甲基苯基)-1，3，5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4，6-双(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪、2-(2-羟基-4-三-癸烷氧基苯基)-4，6-双(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4，6-双(2，4-二甲基)-1，3，5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4，6-双(2，4-二甲基)-1，3，5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4，6-双(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4，6-双(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4，6-二苯基-1，3，5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4，6-二苯基-1，3，5-三嗪、2，4，6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1，3，5-三嗪、2-(2-羟苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1，3，5-三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧)-2-羟基丙氧基]苯基}-4，6-双(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪、2，4-双(4-[2-乙基己氧基]-2-羟苯基)-6-(4-甲氧基苯基)-1，3，5-三嗪。

[0033] 基于链段化聚氨酯的重量，通常UV-吸收剂的用量为0.05到5wt%。

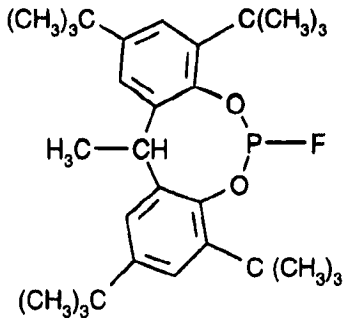
[0034] 还可以向组合物添加另外的添加剂。 如下给出实例。 基于链段化聚氨酯的重量，通常的用量为0.1到1wt%。

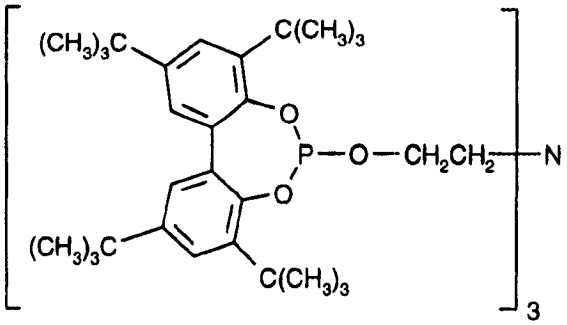
[0035] 亚磷酸酯类和亚膦酸酯类，例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、亚磷酸三(2，4-二叔丁基苯基)酯、二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯、二亚磷酸双(2，4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2，4-二枯基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2，6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸二异癸氧基季戊四醇酯、二亚磷酸双(2，4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2，4，6-三(叔丁基苯基))季戊四醇酯、三亚磷酸三硬脂基山梨醇酯、二亚膦酸四(2，4-二叔丁基苯基)4，4′ -亚联苯基酯、6-异辛氧基-2，4，8，10-四叔丁基-12H-二苯并[d，g]-1，3，2-dioxaphosphocin、亚磷酸双(2，4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯、亚磷酸双(2，4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯、6-氟-2，4，8，10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d，g]-1，3，2-dioxaphosphocin、2，2′ ，2”-次氮基-[三乙基三(3，3′ ，5，5′ -四叔丁基-1，1′ -联苯-2，2′ -二基)亚磷酸酯]、2-乙基己基(3，3′ ，5，5′ -四叔丁基-1，1′ -联苯-2，2′ -二基)亚磷酸酯、5-丁基-5-乙基-2-(2，4，6-三叔丁基苯氧基)-1，3，2-dioxaphosphirane。

[0036] 尤其优选以下亚磷酸酯类：

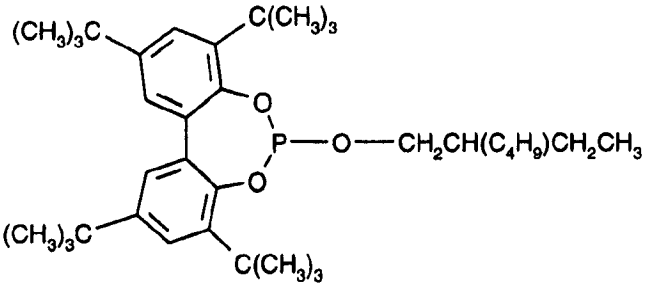
[0037] 亚磷酸三(2，4-二叔丁基苯基)酯(Irgafos® 168，Ciba Specialty ChemicalsInc.)、亚磷酸三(壬基苯基)酯，

[0038]

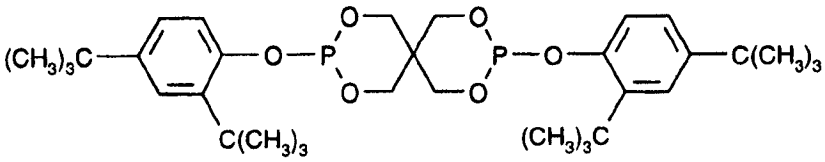
(A) 



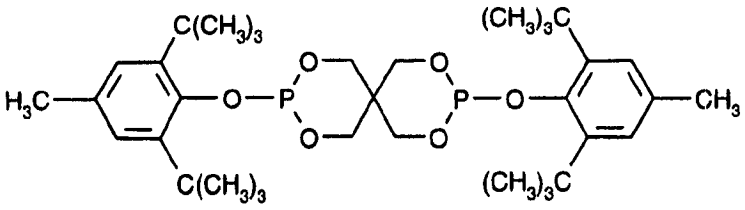
(B)



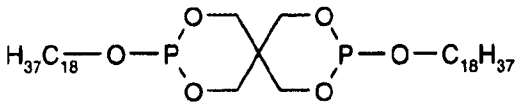
(C)

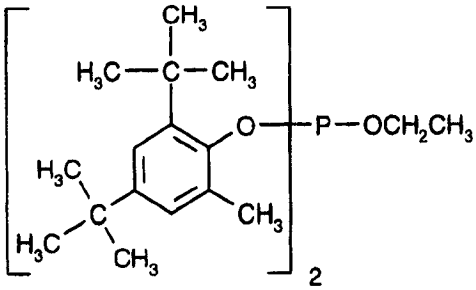


(D)



(E)

(F) 



(G)

[0039] 羟胺类，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- 十七基 -N- 十八烷基羟胺、衍生自氢化牛油胺的 N，N- 二烷基羟胺。

[0040] 硝酮类，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、从氢化牛油胺衍生的 N，N- 二烷基羟胺衍生的硝酮。

[0041] 硫代协同剂，例如硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸 dimistryl 酯、硫代二丙酸二硬脂酯或二硬脂基二硫化物。

[0042] 过氧化物清除剂，例如 β - 硫代二丙酸的酯类，例如月桂基、硬脂酰、肉豆蔻基或十三烷基的酯、巯基苯并咪唑或 2- 巯基苯并咪唑的锌盐、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二 - 十八烷基二硫化物、季戊四醇四个（β - 十二烷基巯基）丙酸酯。

[0043] 聚酰胺稳定剂，例如碘化物和 / 或磷化合物结合的铜盐和二价锰盐。

[0044] 碱性助稳定剂，例如蜜胺、聚乙烯吡咯烷酮、双氰胺、氰脲酸三烯丙酯、尿素衍生物、肼衍生物、胺类、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、山酸镁、硬脂酸镁、蓖麻醇酸钠和棕榈酸钾、焦儿茶酚锑 (antimony pyrocatecholate) 或焦儿茶酚锌 (zincpyrocatecholate)。

[0045] 成核剂，例如无机物，例如滑石，金属氧化物，例如二氧化钛或氧化镁，优选碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐；有机化合物，例如单或多元羧酸和它们的盐，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，例如离子共聚物（离子聚合物）。 尤其优选 1，3 ： 2，4- 双 (3′ ，4′ - 二甲基亚苄基）山梨醇、1，3 ： 2，4- 二（对甲基 - 二亚苄基）山梨醇和 1，3 ： 2，4- 二（苯亚甲基）山梨醇。

[0046] 填料和增强剂，例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃珠、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、木屑和粉末或其它天然产物的纤维、合成纤维。

[0047] 其它添加剂，例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、催化剂、流动控制剂、荧光增白剂、耐火剂、抗静电剂和起泡剂。

[0048] 本发明另一方面是改进链段化聚氨酯耐热和耐气候性的方法，包括向链段化聚氨酯中引入以下组分：

[0049] a) 一种或多种酚类抗氧剂，

[0050] b) 苯并呋喃酮稳定剂和 / 或空间受阻胺稳定剂和

[0051] c) 肼或酰肼稳定剂。

[0052] 另一方面是使用如上所述的组合物作为热和气候稳定剂和作为嵌段聚氨酯接触 NO_x 气体时的稳定剂。

[0053] 给出的定义和优选方式对于本发明的其它方面仍然适用。

具体实施方式

[0054] 以下实施例将说明本发明。

[0055] 实验条件

[0056] 原材料和简称：

[0057] PTMEG 为聚（四亚甲基醚）乙二醇醇

[0058] MDI 为 4，4- 亚甲基 - 双（苯基异氰酸酯）

[0059] DMAC 为 N，N- 二甲基乙酰胺，

[0060] 乙二胺，二乙胺。

[0061] 斯潘德克斯的制备

[0062] 以 1.58 摩尔 MDI/ 摩尔聚醚多元醇的比例混合 PTMEG 和 MDI，在大约 60℃保持 120 分钟以产生异氰酸酯 - 终端的聚醚。 冷却预聚物并溶于 DMAC 得到包含 40％固体的混合物。 在室温下，将 DMAC 中的乙二胺和二乙胺的混合物慢慢地倒入上述混合物中，在水浴下冷却并强烈搅拌。

[0063] 在 100℃将生成的链段化聚氨酯溶液搅拌 5 分钟，它具有 29％的固体。

[0064] 从整体聚氨酯溶液中取出部分溶液，并向该部分溶液中以基于固体含量的要求浓度添加添加剂。

[0065] 在玻璃板上浇铸厚度为 250μm 的膜，干燥后为 50μm。

[0066] 老化测试

[0067] 氙 - 电弧气候，

[0068] 测试方法：ASTM G151/G155

[0069] 干燥循环，硅酸硼内部和外部过滤器

[0070] 辐照 @0.35W/m^2

[0071] 黑板温度：63±3℃，相对湿度：60±5％。

[0072] 气体褪色

[0073] 测试方法：AATCC 方法 164

[0074] 温度：40℃，相对湿度：65％

[0075] NO_x 浓度 5±1ppm。

[0076] 烘箱老化

[0077] 将样品悬挂在 @200℃的强制空气烘箱中 30 分钟。

[0078] 结果在表 1 中给出。

[0079] 表 1

稳定剂	老化测试之后的Δ YI 指数		
	30 分钟烘箱老化	250 小时 WOM 气候	72 小时气体褪色
(C1) 0.8% Irganox 245®	7	30	49
(1) 0.3% Irganox 245® 0.2% Irganox 1098® 0.1% Irganox HP136® 0.2% HN 150	4	30	38
(2) 0.5% Irganox 245® 0.1% Irganox HP 136® 0.2% HN 150	4	30	36
(C2) 1% Irganox 245®	6	30	50
(3) 0.6% Irganox 245® 0.2% Tinuvin 622® 0.2% HN 150	7	27	30
(4) 1% Irganox 245® 0.4% Tinuvin 622® 0.1% Tinuvin 144® 0.8% HN 150	0.5	11	16

[0080] 在所有的老化测试中，与对比实施例 C1 和 C2 比较，实施例 1-4 清楚地表明褪色较少。

[0081] Irganox 245 ®、Irganox 1098 ®、Tinuvin 622 ®、Tinuvin 144 ® 和 Irganox HP136 ® 是商购于 Ciba Specialty Chemicals inc. 的稳定剂。

[0082] HN 150 商购于 Hydrazine Comp.，Japan 的产品。