

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680010712.5

[51] Int. Cl.

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/08 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 3 月 26 日

[11] 公开号 CN 101151315A

[22] 申请日 2006.3.27

[21] 申请号 200680010712.5

[30] 优先权

[32] 2005. 4. 5 [33] EP [31] 05102659.9

[86] 国际申请 PCT/EP2006/061048 2006.3.27

[87] 国际公布 WO2006/106049 英 2006.10.12

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.29

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 S·加迪 P·皮西尼利 M·萨拉

W·旺德利克-威帕特 M·博诺拉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 段家荣

权利要求书 14 页 说明书 58 页

[54] 发明名称

用于农业制品的添加剂混合物

[57] 摘要

一种由含有以下组分的组合物构成的农业制品, (a) 有机聚合物, 和 (b) 添加剂混合物, 包括以下组分 (b-0) 光敏剂, (b-I) 过渡金属的有机盐, 和任选的 (b-II) 无机过氧化物或者无机超氧化物。

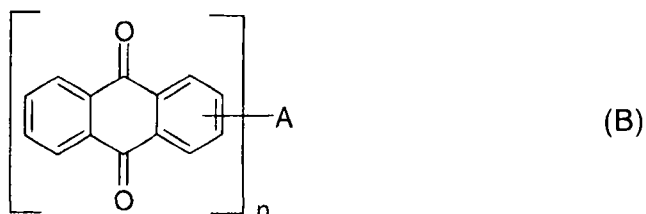
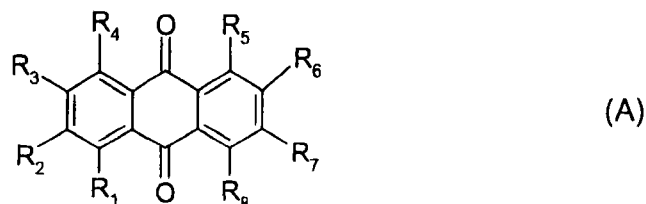
1. 一种由含有以下组分的组合物构成的农业制品
 - (a) 有机聚合物, 和
 - (b) 添加剂混合物, 包括以下组分
 - (b-0) 光敏剂,
 - (b-I) 过渡金属的有机盐, 和任选的
 - (b-II) 无机过氧化物或者无机超氧化物。
2. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中组分 (b-I) 为 Fe、Ce、Co、Mn、Cu 或者 V 的 C₂-C₃₆ 羧酸盐。
3. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中组分 (b-I) 为 Mn 的 C₁₂-C₂₀ 烷酸盐或者 Mn 的 C₁₂-C₂₀ 烯酸盐。
4. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中组分 (b-II) 为碱金属、碱土金属或者过渡金属的无机过氧化物, 或者碱金属、碱土金属或者过渡金属的无机超氧化物。
5. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中组分 (b-II) 为过氧化镁、过氧化钙、过氧化锶、过氧化钡、过氧化锂、过氧化钠、过氧化钾、过氧化锌、过氧化银、过氧化铜、过氧化铁、超氧化锂、超氧化钠、超氧化钾、超氧化铷或者超氧化铯。
6. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中组分 (b-II) 为过氧化钠、过氧化镁、过氧化钙或者过氧化锌。
7. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中组分 (b-0) 为聚萘树脂或者蒽醌衍生物。
8. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中组分 (b-0) 为选自聚 α -蒎烯、聚 β -蒎烯、聚苈烯或者 α -蒎烯共聚物、 β -蒎烯共聚物或者苈烯共聚物的聚萘树脂。

9. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中

组分 (b-0) 为聚 β -蒽烯。

10. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中

组分 (b-0) 为式 (A) 或者 (B) 的蒽醌衍生物,



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 彼此独立地为
氢,

C_1 - C_{20} 烷基,

被 C_1 - C_{10} 烷基氨基、二(C_1 - C_{10} 烷基)氨基、 C_1 - C_{10} 烷氧基或者羟基
取代的 C_1 - C_{20} 烷基;

C_3 - C_{20} 烯基,

C_5 - C_{12} 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基;

C_5 - C_9 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_9 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取
代的苯基;

C_7 - C_9 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的
自由基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团,

聚氧化烯残基; 或者基团

-O-X₁,

-C(O)-X₂,

-O-C(O)-X₃,

-C(O)-O-X₄,

-N(X₅)(X₆),

-S-X₇,

-SO₂-O-X₈, 或者

-SO₂-N(X₉)(X₁₀)

X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇、X₈、X₉和X₁₀彼此独立地为
氢,

C₁-C₂₀烷基,

被 C₁-C₁₀ 烷基氨基、二(C₁-C₁₀ 烷基)氨基、C₁-C₁₀ 烷氧基或者羟基
取代的 C₁-C₂₀ 烷基;

C₃-C₂₀烯基,

C₅-C₁₂环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基;

C₅-C₉环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₉ 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的自由基取
代的苯基;

C₇-C₉苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的
自由基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团, 或者

聚氧化烯残基;

条件是 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇和R₈中的至少一个自由基不
同于氢;

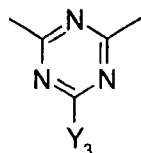
n 为 2 或者 3,

当 n 为 2 时, A 为基团-Y₁-Z₁-Y₂-或者基团-SO₂-N(G₀)-Z₁-N(G₁)-
SO₂-,

Y₁和Y₂彼此独立地为>N-G₂、-O-或者-S-,

Z_1 为 C_2 - C_{12} 亚烷基, 被氧、硫或者 $>N-G_3$ 中断的 C_2 - C_{16} 亚烷基;

C_2 - C_{12} 亚烯基、 C_2 - C_{12} 亚炔基、 C_5 - C_{12} 亚环烷基、 C_5 - C_{12} 亚环烷基- $(C_1$ - C_4 亚烷基)- C_5 - C_{12} 亚环烷基、 C_1 - C_4 亚烷基- $(C_5$ - C_{12} 亚环烷基)- C_1 - C_4 亚烷基、亚苯基、亚苯基- $(C_1$ - C_4 亚烷基)-亚苯基或者 C_1 - C_4 亚烷基-亚苯基- C_1 - C_4 亚烷基或者下式的基团



Y_3 为 $-O-G_4$ 、 $-S-G_5$ 或者 $-N(G_6)(G_7)$,

G_0 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 、 G_5 、 G_6 和 G_7 彼此独立地为氢,

C_1 - C_{20} 烷基,

被 C_1 - C_{10} 烷基氨基、二(C_1 - C_{10} 烷基)氨基、 C_1 - C_{10} 烷氧基或者羟基取代的 C_1 - C_{20} 烷基;

C_3 - C_{20} 烯基,

C_5 - C_{12} 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基;

C_5 - C_9 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_9 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取代的苯基;

C_7 - C_9 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团, 或者聚氧化烯残基;

当 n 为 3 时, A 为基团 $-Y_4-Z_2(Y_5-)(Y_6-)$,

Y_4 、 Y_5 和 Y_6 彼此独立地为 $-N(G_8)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 或者 $-N(G_9)-SO_2-$,

G_8 和 G_9 彼此独立地为

氢,

C_1 - C_{20} 烷基,

被 C₁-C₁₀ 烷基氨基、二(C₁-C₁₀ 烷基)氨基、C₁-C₁₀ 烷氧基或者羟基取代的 C₁-C₂₀ 烷基;

C₃-C₂₀ 烯基,

C₅-C₁₂ 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基;

C₅-C₉ 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₉ 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的自由基取代的苯基;

C₇-C₉ 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的自由基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团, 或者

聚氧化烯残基, 和

Z₂ 为 C₅-C₂₅ 烷三基 (alkantriyl) 或者 2,4,6-三嗪三基 (triazintriyl)。

11. 根据权利要求 10 的农业制品, 其中

组分 (b-0) 为式 (A) 的蒽醌衍生物,

其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 和 R₈ 中 7 个自由基为氢和该组中一个自由基不同于氢。

12. 根据权利要求 10 的农业制品, 其中

组分 (b-0) 为式 (A) 的蒽醌衍生物,

其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 和 R₈ 中 6 个自由基为氢和该组中两个自由基不同于氢。

13. 根据权利要求 10 的农业制品, 其中

组分 (b-0) 为式 (A) 的蒽醌衍生物,

其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₆、R₇ 和 R₈ 为氢和 R₅ 不同于氢, 或者

其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₇ 和 R₈ 为氢和 R₆ 不同于氢, 或者

其中 R₁、R₃、R₄、R₅、R₇ 和 R₈ 为氢和 R₂ 与 R₆ 不同于氢, 或者

其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₇ 和 R₈ 为氢和 R₅ 与 R₆ 不同于氢, 或者

其中 R₂、R₃、R₄、R₆、R₇ 和 R₈ 为氢和 R₁ 与 R₅ 不同于氢。

14. 根据权利要求 10 的农业制品, 其中

组分 (b-0) 为式 (A) 的蒽醌衍生物,

其中 R_3 、 R_4 、 R_7 和 R_8 为氢。

15. 根据权利要求 10 的农业制品, 其中

组分 (b-0) 为式 (A) 的蒽醌衍生物,

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 彼此独立地为
氢,

C_8 - C_{20} 烷基, 或者基团

$-O-X_1$,

$-O-C(O)-X_3$,

$-N(X_5)(X_6)$, 或者

$-SO_2-N(X_9)(X_{10})$,

X_1 为氢、 C_8 - C_{20} 烷基, 或者

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团;

X_3 、 X_5 、 X_6 、 X_9 和 X_{10} 彼此独立地为

氢,

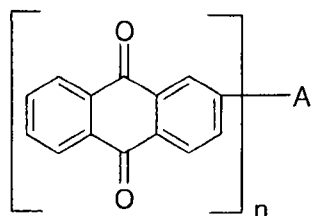
C_1 - C_{20} 烷基, 或者

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团;

条件是, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的一个或者两个自由基不同于氢, 和该组中剩余的自由基为氢。

16. 根据权利要求 10 的农业制品, 其中

组分 (b-0) 为式 (B-1) 的蒽醌衍生物。



(B-1)

17. 根据权利要求 10 的农业制品, 其中

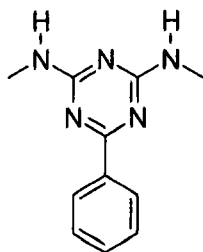
组分 (b-0) 为式 (B) 的蒽醌衍生物,

其中 n 为 2 或者 3,

当 n 为 2 时, A 为基团 $-SO_2-N(H)-Z_1-N(H)-SO_2-$,

Z_1 为 C_2 - C_{20} 亚烷基; 和

当 n 为 3 时, A 为基团



18. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中

组分 (b-0) 为聚 β -蒎烯或者 1,2-二[2-乙基己氧基]蒎醌,

组分 (b-I) 为硬脂酸锰, 和

组分 (b-II) 为过氧化钙。

19. 一种添加剂混合物, 包括组分

(b-0) 多萜烯, 和

(b-I) Fe、Ce、Mn、Cu 或者 V 的 C_2 - C_{36} 羧酸盐。

20. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中另外还含有一种或者多种以下组分

(b-III) 填料或者增强剂,

(b-IV) 颜料,

(b-V) 光稳定剂,

(b-VI) 加工添加剂,

(b-VII) 抗氧化剂,

(b-VIII) Ca、Mg、Zn 或者 Al 的无机或者有机盐, 或者 Ca、Mg、Zn 或者 Al 的氧化物。

21. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中另外还含有一种或者多种以下组分

(b-IV) 颜料,

(b-V) 光稳定剂。

22. 根据权利要求 1 农业制品, 其中组分 (a) 为热塑性天然或者合成聚合物。

23. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中组分 (a) 为聚烯烃均聚物或者共聚物、淀粉改性的聚烯烃或者基于淀粉的聚合物复合材料。

24. 根据权利要求 1 的农业制品, 其中组分 (a) 为聚乙烯、聚丙

烯、聚乙烯共聚物或者聚丙烯共聚物。

25. 根据权利要求 1 的农业制品，其选自覆盖薄膜、小通道薄膜、香蕉袋、直接盖、非纺织品、合股线和罐。

26. 根据权利要求 1 的农业制品，为覆盖薄膜。

27. 一种控制由有机聚合物构成的农业制品的耐气候性和降解作用的方法，所述方法包括向所述有机聚合物中结合如权利要求 1 中所定义的添加剂混合物。

28. 如权利要求 1 中所定义的添加剂混合物用于控制由有机聚合物构成的农业制品的耐气候性和降解作用的用途。

29. 一种添加剂混合物，包括组分

(b-0) 光敏剂，

(b-I) 过渡金属的有机盐，和

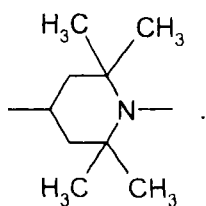
(b-II) 无机过氧化物或者无机超氧化物。

30. 一种添加剂混合物，包括组分

(b-0) 光敏剂，

(b-I) 过渡金属的有机盐，和

(b-V) 含有下式的 2,2,6,6-四甲基哌啶-1,4-二基基团的光稳定剂



31. 一种添加剂混合物，包括组分

(b-0) 光敏剂，

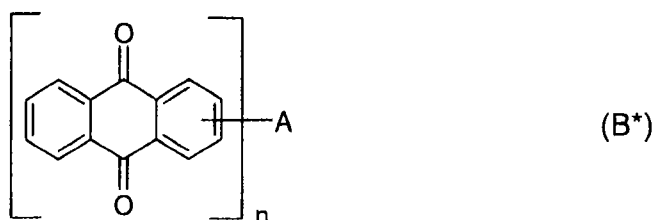
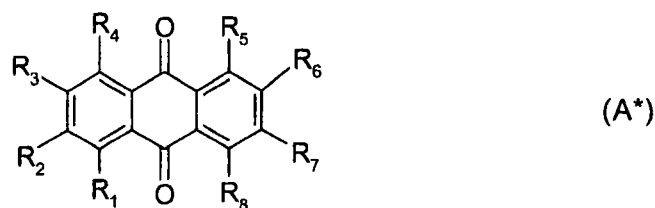
(b-I) 过渡金属的有机盐，和

(b-IV) 炭黑。

32. 一种添加剂混合物，包括组分

(b-0) 式 (A*) 或者 (B*) 的蒽醌衍生物，和

(b-I) 过渡金属的有机盐；



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 彼此独立地为
氢，

C_8 - C_{20} 烷基，

被 C_1 - C_{10} 烷基氨基、二(C_1 - C_{10} 烷基)氨基、 C_1 - C_{10} 烷氧基或者羟基
取代的 C_1 - C_{20} 烷基；

C_3 - C_{20} 烯基，

C_5 - C_{12} 环烷基，

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基；

C_5 - C_9 环烯基，

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_9 环烯基；

苯基，

被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取
代的苯基；

C_7 - C_9 苯基烷基，

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的
自由基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基；

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团，

聚氧化烯残基；或者基团

$-O-X_1$ ，

$-C(O)-X_2$ ，

$-O-C(O)-X_3$ ，

$-C(O)-O-X_4$ ，

$-N(X_5)(X_6)$ ，

-S-X₇,

-SO₂-O-X₈,或者

-SO₂-N(X₉)(X₁₀)

X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇、X₈、X₉和X₁₀彼此独立地为
氢,

被 C₁-C₁₀ 烷基氨基、二(C₁-C₁₀ 烷基)氨基、C₁-C₁₀ 烷氧基或者羟基
取代的 C₁-C₂₀ 烷基;

C₃-C₂₀ 烯基,

C₅-C₁₂ 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基;

C₅-C₉ 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₉ 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的自由基取
代的苯基;

C₇-C₉ 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的
自由基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团, 或者

聚氧化烯残基; 和

X₁ 另外为 C₈-C₂₀ 烷基; 和

X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇、X₈、X₉和X₁₀彼此独立地另外为 C₁-C₂₀
烷基;

条件是 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇和R₈中的至少一个自由基不
同于氢;

n 为 2 或者 3,

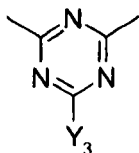
当 n 为 2 时, A 为基团-Y₁-Z₁-Y₂-或者基团-SO₂-N(G₀)-Z₁-N(G₁)-
SO₂-,

Y₁和Y₂彼此独立地为>N-G₂、-O-或者-S-,

Z₁为C₂-C₁₂亚烷基,被氧、硫或者>N-G₃中断的C₂-C₁₆亚烷基;

C₂-C₁₂亚烯基、C₂-C₁₂亚炔基、C₅-C₁₂亚环烷基、C₅-C₁₂亚环烷基-
(C₁-C₄亚烷基)-C₅-C₁₂亚环烷基、C₁-C₄亚烷基-(C₅-C₁₂亚环烷基)-C₁-C₄

亚烷基、亚苯基、亚苯基-(C₁-C₄ 亚烷基)-亚苯基或者 C₁-C₄ 亚烷基-亚苯基-C₁-C₄ 亚烷基或者下式的基团



Y₃ 为 -O-G₄、-S-G₅ 或者 -N(G₆)(G₇),

G₀、G₁、G₂、G₃、G₄、G₅、G₆ 和 G₇ 彼此独立地为
氢,

C₁-C₂₀ 烷基,

被 C₁-C₁₀ 烷基氨基、二(C₁-C₁₀ 烷基)氨基、C₁-C₁₀ 烷氧基或者羟基
取代的 C₁-C₂₀ 烷基;

C₃-C₂₀ 烯基,

C₅-C₁₂ 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基;

C₅-C₉ 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₉ 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的自由基取
代的苯基;

C₇-C₉ 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的
自由基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团, 或者
聚氧化烯残基;

当 n 为 3 时, A 为基团 -Y₄-Z₂(Y₅-)(Y₆-),

Y₄、Y₅ 和 Y₆ 彼此独立地为 -N(G₈)-、-O-、-S- 或者 -N(G₉)-SO₂-,

G₈ 和 G₉ 彼此独立地为

氢,

C₁-C₂₀ 烷基,

被 C₁-C₁₀ 烷基氨基、二(C₁-C₁₀ 烷基)氨基、C₁-C₁₀ 烷氧基或者羟基
取代的 C₁-C₂₀ 烷基;

C₃-C₂₀ 烯基,

C₅-C₁₂ 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基;

C₅-C₉ 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₉ 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的自由基取代的苯基;

C₇-C₉ 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的自由基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团, 或者
聚氧化烯残基, 和

Z₂ 为 C₅-C₂₅ 烷三基或者 2,4,6-三嗪三基。

33. 选自以下的蒽醌衍生物

2,6-二[十八烷氧基]蒽醌,

1-(4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氨基)-蒽醌,

2-(4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氨基)-蒽醌,

2,6-二[4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氧基]-蒽醌,

2-(2-乙基-己氧基)-1-十八烷氧基-蒽醌,

1,2-二[十八烷氧基]蒽醌,

1,2-二[2-乙基-己氧基]蒽醌,

1,2-二[辛氧基]蒽醌,

1,5-二[2-乙基-己氧基]蒽醌,

9,10-二氧代-9,10-二氢-蒽-2-磺酸十二烷基酰胺

2,6-二[硬脂酰氧基]蒽醌, 和

二[9,10-二氧代-9,10-二氢-蒽-2-磺酸]-1',12'-十二烷二基二酰胺。

34. 一种组合物, 含有

热塑性天然或者合成聚合物或者石蜡, 和

至少一种如权利要求 33 中所定义的蒽醌衍生物。

35. 一种由含有以下组分的组合物构成的农业制品

(a) 有机聚合物, 和

(b) 如权利要求 10 中所定义的式 (A) 或者 (B) 的蒽醌衍生物。

36. 一种由含有以下组分的组合物构成的聚合物制品

(a) 有机聚合物,

(b-I) 相对于有机聚合物的重量为按重量计 0.005-10% 的过渡金属的有机盐,

(b-II) 相对于有机聚合物的重量为按重量计 1 ~ 10% 的无机过氧化物或者无机超氧化物。

37. 根据权利要求 36 的聚合物制品, 其中

组分 (b-I) 为 Fe、Ce、Co、Mn、Cu 或者 V 的 C₂-C₃₆ 羧酸盐, 和
组分 (b-II) 为 CaO₂。

38. 根据权利要求 36 的聚合物制品, 其为农业制品。

39. 根据权利要求 38 的聚合物制品, 其中所述农业制品选自覆盖薄膜、小通道薄膜、苗行盖、香蕉袋、直接盖、非纺织品、合股线和罐。

40. 根据权利要求 36 的聚合物制品, 为包装材料和/或用于消费品的聚合物制品。

41. 根据权利要求 40 的聚合物制品, 其中所述包装材料用于食品、饮料或者化妆品。

42. 根据权利要求 36 的聚合物制品, 为卫生学或者医药用制品。

43. 根据权利要求 36 的聚合物制品, 选自薄膜、纤维、靠模、瓶子、罐、容器、片材、袋、泡沫聚苯乙烯杯、平板、泡罩包装、箱、包装材料和条带。

44. 根据权利要求 36 的聚合物制品, 其通过注射铸模、鼓泡铸模、压缩铸模、旋转铸模、涂覆铸模、挤压、薄膜铸塑、薄膜吹塑、压延、热成形、自旋或者旋转铸塑法成型。

45. 一种由含有以下组分的组合物构成的聚合物制品

(a) 有机聚合物, 和

(b-II) 相对于有机聚合物的重量为按重量计 1 ~ 10% 的碱金属或者碱土金属的无机过氧化物或者碱金属的无机超氧化物或者过氧化锌。

46. 根据权利要求 45 的聚合物制品, 其中组分 (b-II) 为 Na₂O₂、CaO₂、ZnO₂ 或者 MgO₂。

47. 根据权利要求 45 的聚合物制品, 其中

组分 (a) 为可降解聚合物, 选自聚酯、热塑性脂族或者部分芳香

聚酯尿烷、脂族或者脂族芳香聚酯碳酸酯和脂族或者部分芳香聚酯酰胺、聚乙烯醇或者其混合物；或者

一种或者多种上述提及的聚合物与天然或者改性淀粉、多糖、木质素、木屑、纤维素或者壳质的混合物；或者

接枝聚合物。

用于农业制品的添加剂混合物

本发明特别是涉及农业制品，其由含有以下组分的组合物制成，
(a) 有机聚合物和 (b) 含有某种光敏剂、过渡金属有机盐和任选的无机过氧化物或者无机超氧化物的添加剂混合物；涉及添加剂混合物控制农业制品的耐气候性和降解的用途；以及涉及几种添加剂混合物本身和涉及新颖的蒽醌。

由于它们的使用耐用性和成本有效性，塑料制品在日常生活中得到了广泛应用。同时具有适当的稳定性，这使得大多数市售塑料能够持续数年时间。

然而，近年来，环境问题的关注引起人们开始研制不同起源和性质的所谓的可生物降解材料，这些材料在它们的使用寿命期间将保持它们的功能和完整性，但是在使用之后或者通过化学方法或者通过微生物将崩解成二氧化碳和水。然而，一个难题是在使用期限内要在生物降解性和完整性之间确立一个适宜的平衡。

聚合物的降解描述在，例如 US-A-4,038,227、US-A-5,258,422、US-A-5,854,304、GB-A-1,434,641、EP-A-546,530、EP-A-814,184、WO-A-03/50,178 和 G.L.Y.Woo 等人的 Biomaterials 21 (2000) 1235-1246 中。氧气清除组合物描述在例如 US-5,776,361 中；聚合有机化合物的稳定化描述在例如 US-A-2,507,142 中；具体的烯烃嵌段共聚物描述在例如 EP-A-1,275,670 中；和易于降解和可除去的滤饼描述在例如 US-A-5,783,527 中。

本发明特别是涉及农业制品，其由含有以下组分的组合物制成：

(a) 有机聚合物，和

(b) 添加剂混合物，包括以下组分

(b-0) 光敏剂，

(b-I) 过渡金属的有机盐，和

任选的

(b-II) 无机过氧化物或者无机超氧化物。

组分 (b-I) 优选是碳原子数目为 $C_2 \sim C_{36}$ 特别是 $C_{12} \sim C_{36}$ 的脂肪酸的金属盐，。特别优选的实例为棕榈酸 (C_{16})、硬脂酸 (C_{18})、油酸 (C_{18})、

亚油酸 (C_{18}) 和亚麻酸 (C_{18}) 的金属羧酸盐。组分 (b-I) 的其它实例为芳香酸, 例如苯甲酸。组分 (b-I) 特别有利地为 Fe、Ce、Co、Mn、Cu 或者 V 的 C_2 - C_{36} 羧酸盐。

本发明进一步优选的实施方案涉及为 Mn 的 C_{12} - C_{20} 烷羧酸盐或者 Mn 的 C_{12} - C_{20} 烯羧酸盐的组分 (b-I)。

组分 (b-II) 为无机过氧化物或者无机超氧化物, 优选碱金属或者碱土金属或者是过渡金属的无机过氧化物或者无机超氧化物。为过氧化物的组分 (b-II) 的适宜实例为过氧化镁 (MgO_2)、过氧化钙 (CaO_2)、过氧化锶 (SrO_2)、过氧化钡 (BaO_2)、过氧化锂 (Li_2O_2)、过氧化钠 (Na_2O_2)、过氧化钾 (K_2O_2)、过氧化锌 (ZnO_2)、过氧化银 (Ag_2O_2)、过氧化铜或者过氧化铁。为超氧化物的组分 (b-II) 的适宜实例为超氧化锂 (LiO_2)、超氧化钠 (NaO_2)、超氧化钾 (KO_2)、超氧化铷 (RbO_2) 和超氧化铯 (CsO_2)。优选过氧化锂、过氧化钠、过氧化镁、过氧化钙、过氧化钡、过氧化锌和超氧化钾。特别优选过氧化钠、过氧化镁、过氧化钙和过氧化锌。可以用于本发明的无机过氧化物或者超氧化物的综合概述给出于 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 4. ed. (1994), Vol. 18, 202-229 页中, 其全部内容在此引入作为参考。还可以使用上述过氧化物和/或超氧化物的混合物。

组分 (b-II) 优选为碱金属、碱土金属或者过渡金属的无机过氧化物, 或者碱金属、碱土金属或者过渡金属的无机超氧化物。

组分 (b-II) 的进一步优选的实例为过氧化镁、过氧化钙、过氧化锶、过氧化钡、过氧化锂、过氧化钠、过氧化钾、过氧化锌、过氧化银、过氧化铜、过氧化铁、超氧化锂、超氧化钠、超氧化钾、超氧化铷和超氧化铯; 特别是过氧化钠、过氧化镁、过氧化钙和过氧化锌; 尤其是过氧化钙。

组分 (b-II) 合意地为, 当与湿气接触时为了释放活性辅助降解助剂物质而与水反应、并且可以在 100°C ~ 300°C 的温度范围内进行热加工的化合物。

组分 (b-0) 优选为多萜树脂或者萜醌衍生物。

根据本发明使用的多萜树脂可以是天然或者合成得到的多萜树脂。它们或者可以市场购买到或者可以根据已知的方法进行制备。

多萜树脂为, 例如基于无环萜烯或者环状萜烯的多萜树脂, 例如单

环萜烯或者二环萜烯。优选基于萜烯烃的多萜烯。

无环萜烯的实例为萜烯烃，例如

香叶烯、罗勒烯和 β -金合欢烯；

萜烯醇，例如

二氢香叶烯醇(2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇)、香叶醇(3,7-二甲基-反式-2,6-辛二烯-1-醇)、橙花醇(3,7-二甲基-顺式-2,6-辛二烯-1-醇)、芳樟醇(3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇)、香叶烯醇(2-甲基-6-亚甲基-7-辛烯-2-醇)、熏衣草醇、香茅醇(3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇)、反式-反式-法呢醇(3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇)和反式-橙花叔醇(3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇)；

萜烯醛和缩醛，例如

柠檬醛(3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醛)、柠檬醛二乙缩醛(3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醛二乙基缩醛)、香茅醛(3,7-二甲基-6-辛烯-1-醛)、香茅基氧基乙醛和2,6,10-三甲基-9-十一碳烯醛；

萜烯酮，例如

万寿菊酮、茄酮和香叶基乙酮(6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮)；

萜烯酸和酯，例如

顺式香叶酸、香茅酸、香叶基酯(包括甲酸香叶酯、乙酸香叶酯、丙酸香叶酯、异丁酸香叶酯和异戊酸香叶酯)、橙花基酯(包括乙酸橙花酯)、里哪基酯(包括甲酸里哪酯、乙酸里哪酯、丙酸里哪酯、丁酸里哪酯和异丁酸里哪酯)、熏衣草酯(包括乙酸熏衣草酯)、香茅基酯(包括甲酸香茅酯、乙酸香茅酯、丙酸香茅酯、异丁酸香茅酯、异戊酸香茅酯和惕各酸香茅酯)；和

含氮的不饱和萜烯衍生物，例如

顺式香叶酸腈和香茅酸腈。

环状萜烯的实例为环萜烯烃，例如

苾烯(1,8-p-萜二烯(methadiene))、 α -萜品烯、 γ -萜品烯(1,4-p-孟二烯)、萜品油烯、 α -水芹烯(1,5-p-孟二烯)、 β -水芹烯、 α -蒎烯(2-蒎烯)、 β -蒎烯(2(10)-蒎烯)、苈烯、3-薷烯、石竹烯、(+)-巴伦西亚桔烯、罗汉柏烯、 α -雪松烯、 β -雪松烯和长叶烯；

环萜烯醇和醚，例如

(+)-新-异蒲勒醇、异蒲勒醇(8-p-薄荷烯-3-醇)、 α -萜品醇(1-p-薄荷烯-8-醇)、 β -萜品醇、 γ -萜品醇、 δ -萜品醇和1-萜品烯-4-醇(1-p-薄荷烯-4-醇);

环萜烯醛和酮, 例如

香芹酮(1,8-p-mantadien-6-酮)、 α -芷香酮($C_{13}H_{20}O$)、 β -芷香酮($C_{13}H_{20}O$)、 γ -芷香酮($C_{13}H_{20}O$)、鸢尾酮(α -、 β -、 γ -)($C_{14}H_{22}O$)、n-甲基紫罗兰酮(α -、 β -、 γ -)($C_{14}H_{22}O$)、异甲基紫罗兰酮(α -、 β -、 γ -)($C_{14}H_{22}O$)、烯丙基紫罗兰酮($C_{16}H_{24}O$)、假紫罗兰酮、正甲基假紫罗兰酮、异甲基假紫罗兰酮、突厥酮(1-(2,6,6-三甲基环己烯基)-2-丁烯-1-酮; 包括 β -突厥酮(1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯基)-2-丁烯-1-酮))、诺卡酮(5,6-二甲基-8-异丙烯基二环[4.4.0]-1-癸烯-3-酮)和柏木烷基甲基酮($C_{17}H_{26}O$); 和

环萜烯酯, 例如

α -醋酸萜品酯(1-p-薄荷烯-8-基乙酸酯)、乙酸诺卜酯((-)-2-(6,6-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-2-基)乙基乙酸酯)和乙酸 khusymil 酯。

其它适宜的萜烯衍生物可以发现于 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 4. ed. (1994), Vol. 23, p. 833-882 中。

可以充当多萜烯的基体的萜烯的优选实例为三环烯、 α -蒎烯、 α -葑烯、蒎烯、 β -蒎烯、香叶烯、顺式-蒎烷、顺式/反式-p-8-薄荷烯、反式-2-p-薄荷烯、p-3-薄荷烯、反式-p-薄荷烷、3-萜烯、顺式-p-薄荷烷、1,4-桉树脑、1,8-桉树脑、 α -萜品烯、p-1-薄荷烯、p-4(8)-薄荷烯、苈烯、p-百里香素、 γ -萜品烯、p-3,8-薄荷二烯、p-2,4(8)-薄荷二烯和萜品油烯。

组分(b-0)的光敏剂的其它实例为与萜烯结构相关的环脂族化合物, 比如以下化合物:

醇, 例如

5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-3-甲基戊-2-醇;

醛, 例如

2,4-二甲基-3-环己烯羧甲醛、4-(4-甲基-3-戊烯-1-基)-3-环己烯羧甲醛和4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯羧甲醛;

酮, 例如

香猫酮、二氢茉莉酮(3-甲基-2-戊基-2-环戊烯-1-酮)、顺式-茉莉酮

(3-甲基-2-(2-顺式-戊烯-1-基)-2-环戊烯-1-酮)、5-环十六烯-1-酮、2,3,8,8-四甲基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-2-萘基甲基酮和 3-甲基-2-环戊烯-2-醇-1-酮; 和

酯, 例如

4,7-甲撑-3a,4,5,6,7,7a-六氢-5-(或者6)-茛基乙酸酯、烯丙基 3-环己基丙酸酯、甲基二氢茉莉酮酸酯甲基(3-氧代-2-戊基环戊基)乙酸酯。

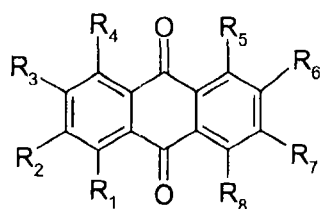
在本发明中使用多萜烯还可以是由上述萜烯与其它不饱和有机化合物的共聚作用衍生得到的多萜烯。组分(b-0)的光敏剂的其它实例是不饱和煤焦油副产品聚合物, 比如香豆酮-茛树脂和松香等等。

当前组分(b-0)优选为选自以下的聚萜树脂: 聚 α -蒎烯、聚 β -蒎烯、聚苈烯或者 α -蒎烯共聚物、 β -蒎烯共聚物或者苈烯共聚物。特别优选聚 β -蒎烯。

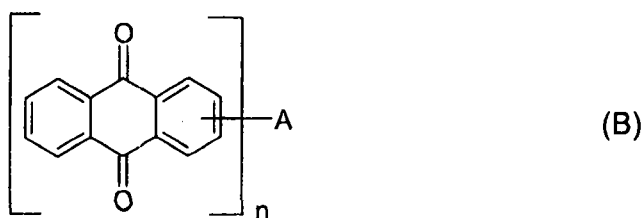
基于萜烯的烃类树脂一般基于以下产品, 比如分别从木材和柑桔加工业中得到的 α -蒎烯、 β -蒎烯和 d-苈烯。自从二十世纪三十年代中期开始, 就已经开始使用基于萜烯的树脂(Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 4. ed. (1994), Vol. 13, p. 717-718)。单萜的聚合作用通常主要通过利用 Friedel-Crafts 型催化剂体系(比如氯化铝)进行的碳阳离子聚合作用实现(Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 4. ed. (1994), Vol.1, P.459)。

通常, 本发明的多萜烯具有多于一个萜烯单元。优选它们的分子量为约 400 g/mol ~ 约 1400 g/mol。

根据本发明使用的蒽醌衍生物优选对应于式(A)或者(B)



(A)



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 彼此独立地为
氢，

C_1 - C_{20} 烷基，优选 C_4 - C_{20} 烷基，特别是 C_8 - C_{20} 烷基；

被 C_1 - C_{10} 烷基氨基、二(C_1 - C_{10} 烷基)氨基、 C_1 - C_{10} 烷氧基或者羟基
取代的 C_1 - C_{20} 烷基；

C_3 - C_{20} 烯基，

C_5 - C_{12} 环烷基，

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基；

C_5 - C_9 环烯基，

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_9 环烯基；

苯基，

被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取
代的苯基；

C_7 - C_9 苯基烷基，

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的
自由基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基；

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团，

聚氧化烯残基；或者基团

$-O-X_1$ ，

$-C(O)-X_2$ ，

$-O-C(O)-X_3$ ，

$-C(O)-O-X_4$ ，

$-N(X_5)(X_6)$ ，

$-S-X_7$ ，

$-SO_2-O-X_8$ ，或者

$-SO_2-N(X_9)(X_{10})$

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 、 X_9 和 X_{10} 彼此独立地为

氢,

C_1 - C_{20} 烷基, 优选 C_4 - C_{20} 烷基, 特别是 C_8 - C_{20} 烷基;

被 C_1 - C_{10} 烷基氨基、二(C_1 - C_{10} 烷基)氨基、 C_1 - C_{10} 烷氧基或者羟基取代的 C_1 - C_{20} 烷基;

C_3 - C_{20} 烯基,

C_5 - C_{12} 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基;

C_5 - C_9 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_9 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取代的苯基;

C_7 - C_9 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团, 或者

聚氧化烯残基;

条件是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的至少一个自由基不同于氢;

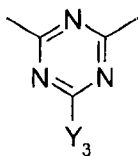
n 为 2 或者 3,

当 n 为 2 时, A 为基团 $-Y_1-Z_1-Y_2$ -或者基团 $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{G}_0)-Z_1-\text{N}(\text{G}_1)-\text{SO}_2-$,

Y_1 和 Y_2 彼此独立地为 $>\text{N}-\text{G}_2$ 、 $-\text{O}-$ 或者 $-\text{S}-$,

Z_1 为 C_2 - C_{12} 亚烷基, 被氧、硫或者 $>\text{N}-\text{G}_3$ 中断的 C_2 - C_{16} 亚烷基;

C_2 - C_{12} 亚烯基、 C_2 - C_{12} 亚炔基、 C_5 - C_{12} 亚环烷基、 C_5 - C_{12} 亚环烷基- $(C_1$ - C_4 亚烷基)- C_5 - C_{12} 亚环烷基、 C_1 - C_4 亚烷基- $(C_5$ - C_{12} 亚环烷基)- C_1 - C_4 亚烷基、亚苯基、亚苯基- $(C_1$ - C_4 亚烷基)-亚苯基或者 C_1 - C_4 亚烷基-亚苯基- C_1 - C_4 亚烷基或者下式的基团



Y_3 为 $-O-G_4$ 、 $-S-G_5$ 或者 $-N(G_6)(G_7)$,

G_0 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 、 G_5 、 G_6 和 G_7 彼此独立地为
氢,

C_1 - C_{20} 烷基,

被 C_1 - C_{10} 烷基氨基、二(C_1 - C_{10} 烷基)氨基、 C_1 - C_{10} 烷氧基或者羟基
取代的 C_1 - C_{20} 烷基;

C_3 - C_{20} 烯基,

C_5 - C_{12} 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基;

C_5 - C_9 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_9 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取
代的苯基;

C_7 - C_9 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的
自由基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团, 或者
聚氧化烯残基;

当 n 为 3 时, A 为基团 $-Y_4-Z_2(Y_5-)(Y_6-)$,

Y_4 、 Y_5 和 Y_6 彼此独立地为 $-N(G_8)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 或者 $-N(G_9)-SO_2-$,

G_8 和 G_9 彼此独立地为

氢,

C_1 - C_{20} 烷基,

被 C_1 - C_{10} 烷基氨基、二(C_1 - C_{10} 烷基)氨基、 C_1 - C_{10} 烷氧基或者羟基
取代的 C_1 - C_{20} 烷基;

C_3 - C_{20} 烯基,

C_5 - C_{12} 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基;

C_5 - C_9 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_9 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取代的苯基；

C_7 - C_9 苯基烷基，

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基；

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团，或者
聚氧化烯残基，和

Z_2 为 C_5 - C_{25} 烷三基或者 2,4,6-三嗪三基。

C_1 - C_{20} 烷基的实例为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基-己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基-十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四基、十五烷基、十六烷基、十七基、十八烷基和二十烷基。优选 C_4 - C_{20} 烷基，特别是 C_8 - C_{20} 烷基。

被 C_1 - C_{10} 烷基氨基、二(C_1 - C_{10} 烷基)氨基、 C_1 - C_{10} 烷氧基或者羟基取代的 C_1 - C_{20} 烷基的实例为 3-甲基氨基丙基、2-二甲基氨基乙基、2-二乙氨基乙基、3-二甲基氨基丙基、3-二乙基氨基丙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-甲氧基丙基、2-乙氧基丙基、3-异丙氧基丙基和羟基乙基。

C_3 - C_{20} 烯基的实例为烯丙基、2-甲代烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基和油烯基。优选 1 位上的碳原子为饱和碳原子。特别优选的实例为烯丙基和油烯基。

C_5 - C_{12} 环烷基的实例为环戊基、环己基、环庚基、环辛基和环十二烷基。

优选被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基的实例为 2-甲基环己基。

C_5 - C_9 环烯基的实例为环己烯基。

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_9 环烯基的实例为甲基环己烯基。

被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取代的苯基的实例为 4-甲基苯基、2-乙基苯基、4-乙基苯基、4-异丙基苯

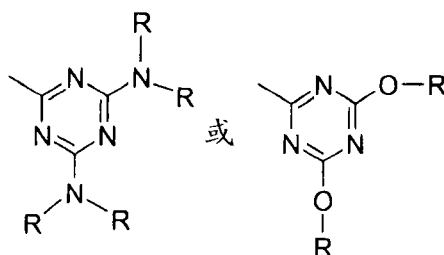
基、4-叔丁基苯基、4-仲丁基苯基、4-异丁基苯基、3,5-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2-乙基-6-甲基苯基、2,6-二异丙基苯基、4-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基和4-羟苯基。

C₇-C₉ 苯基烷基的实例为苄基和2-苯乙基。

在苯基上被1、2或者3个选自C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀烷氧基和羟基的自由基取代的C₇-C₉苯基烷基的实例为甲基苄基、二甲基苄基、三甲基苄基、叔丁基苄基、甲氧基苄基和3,5-二叔丁基-4-羟基苄基。

未被取代的或者被取代的5~6元杂环基团的实例为1-吡咯烷基、哌啶基、吗啉代、1-哌嗪基、4-甲基-1-哌嗪基、

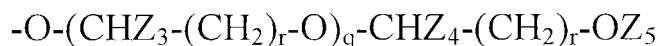
1-六氢氮杂葑基、5,5,7-三甲基-1-高哌嗪基或者4,5,5,7-四甲基-1-高哌嗪基以及基团



其中自由基R彼此独立地为

氢或者C₁-C₂₀烷基，特别是-C₄H₉。

聚氧化烯残基的实例对应于下式



其中Z₃和Z₄彼此独立地为氢或者C₁-C₄烷基，Z₅为C₁-C₂₀烷基，r为1、2、3或者4，和q为1~100的数字。

C₂-C₁₂亚烷基的实例为亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基和十二亚甲基。

被氧、硫或者>N-G₃中断的C₂-C₁₆亚烷基的实例为3-氧杂戊烷-1,5-二基、4-氧杂庚烷-1,7-二基、3,6-二氧杂辛烷-1,8-二基、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二基、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二基、3,6,9-三氧杂十一烷-1,11-二基、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二基、3-硫杂戊烷-1,5-二基、4-硫杂庚烷-1,7-二基、3,6-二硫杂辛烷-1,8-二基、4,7-二硫杂癸烷-1,10-二基、4,9-二硫杂十二烷-1,12-二基、3,6,9-三硫杂十一烷-1,11-二基、4,7,10-三硫杂十三烷-1,13-二基和-CH₂CH₂CH₂-N(G₃)-CH₂CH₂-N(G₃)-CH₂CH₂CH₂-, 特别

是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

C_2-C_{12} 亚烯基的实例为 3-亚己烯基。

C_2-C_{12} 亚炔基的实例为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。优选 C_6-C_{12} 亚炔基。

C_5-C_{12} 亚环烷基的实例为亚环己基。

C_5-C_{12} 亚环烷基- (C_1-C_4) 亚烷基- C_5-C_{12} 亚环烷基的实例为亚甲基二亚环己基和亚异丙基二亚环己基。

C_1-C_4 亚烷基- $(\text{C}_5-\text{C}_{12})$ 亚环烷基- C_1-C_4 亚烷基的实例为亚环己基二亚甲基。

亚苯基- (C_1-C_4) 亚烷基-亚苯基的实例为亚甲基二亚苯基。

C_1-C_4 亚烷基-亚苯基- C_1-C_4 亚烷基的实例为亚苯基二亚甲基。

C_5-C_{25} 烷三基可以为例如基团 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2-)_3$ 。

优选其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的 7 个自由基为氢和该组中一个自由基不同于氢的式 (A) 蒽醌衍生物。

进一步优选其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的 6 个自由基为氢和该组中两个自由基不同于氢的式 (A) 蒽醌衍生物。

特别优选的式 (A) 的蒽醌衍生物

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 和 R_8 为氢和 R_5 不同于氢，或者

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 和 R_8 为氢和 R_6 不同于氢，或者

其中 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 和 R_8 为氢和 R_2 与 R_6 不同于氢，或者

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_7 和 R_8 为氢和 R_5 与 R_6 不同于氢，或者

其中 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 和 R_8 为氢和 R_1 与 R_5 不同于氢。

还特别优选其中 R_3 、 R_4 、 R_7 和 R_8 为氢的式 (A) 蒽醌衍生物。

以下式 (A) 的蒽醌衍生物是有利的

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 彼此独立地为氢，

C_8-C_{20} 烷基，或者基团

$-\text{O}-\text{X}_1$ ，

$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{X}_3$ ，

$-\text{N}(\text{X}_5)(\text{X}_6)$ ，或者

$-\text{SO}_2-\text{N}(\text{X}_9)(\text{X}_{10})$ ，

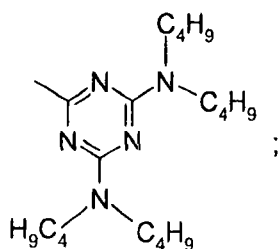
X_1 为氢、 C_8-C_{20} 烷基，或者

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团；

X_1 、 X_3 、 X_5 、 X_6 、 X_9 和 X_{10} 彼此独立地为氢，

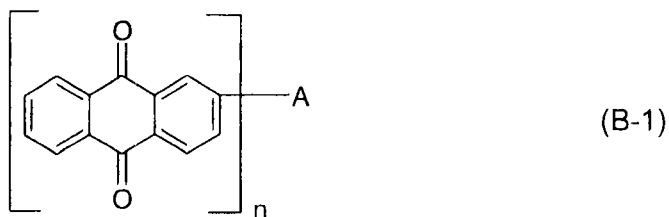
C_1 - C_{20} 烷基，或者

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团，特别是



条件是， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的一个或者两个自由基不同于氢，和该组中剩余的自由基为氢。

式 (B-1) 的蒽醌衍生物是进一步有利的



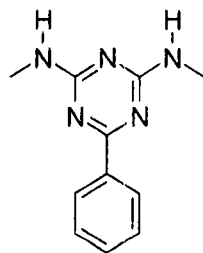
特别有利的是式 (B) 的蒽醌衍生物

其中 n 为 2 或者 3，

当 n 为 2 时， A 为基团 $-SO_2-N(H)-Z_1-N(H)-SO_2-$ ，

Z_1 为 C_2 - C_{20} 亚烷基；和

当 n 为 3 时， A 为基团



式 (A) 和 (B) 化合物可以根据或者类似于操作实施例中所述的方法进行制备。

式(A)化合物的实例为:

- (A-1) 2-十二烷基-蒽醌 (CAS No.71308-01-5)
- (A-2) 2,6-二[2-乙基-己氧基]蒽醌 (CAS No.332083-42-8)
- (A-3) 2,6-二[十八烷氧基]蒽醌
- (A-4) 1-(4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氨基)-蒽醌
- (A-5) 2-(4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氨基)-蒽醌
- (A-6) 2,6-二[4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氧基]-蒽醌
- (A-7) 2-(2-乙基-己氧基)-1-十八烷氧基-蒽醌
- (A-8) 1,2-二[十八烷氧基]蒽醌
- (A-9) 1,2-二[2-乙基-己氧基]蒽醌
- (A-10) 1,2-二[辛氧基]蒽醌
- (A-11) 1,5-二[2-乙基-己氧基]蒽醌
- (A-12) 1,5-二[辛氧基]蒽醌 (CAS No.180084-35-9)
- (A-13) 9,10-二氧代-9,10-二氢-蒽-2-磺酸十二烷酰胺
- (A-14) 2,6-二[硬脂酰氧基]蒽醌

式(B)化合物的实例为:

(B-1-1) 二[9,10-二氧代-9,10-二氢-蒽-2-磺酸]-1',12'-十二烷二基二酰胺

(B-1-2) 2,6-二[9,10-二氧代-9,10-二氢-蒽-2-氨基]-4-苯基-[1,3,5]-三嗪 (CAS No.4118-16-5)

式(A)或者(B)的蒽醌衍生物的主要优点是它们的增强的热稳定性,这将保证在加工操作期间不会存在活性要素的损失,

降低的挥发性,这在加工期间为了避免曝置材料沉积在设备上和危险的发烟是至关重要的,和进一步

它们的熔点,这使得它们易于在混杂温度下与母体聚合物混合,和将导致最终的聚合物基体中产生均匀的光降解分布,这在最终产品期间获得均质降解是至关重要的事实。

特别优选以下添加剂混合物,其中

组分(b-0)为聚- β -蒎烯或者1,2-二[2-乙基己氧基]蒽醌,

组分(b-I)为硬脂酸锰,和

组分(b-II)为过氧化钙。

进一步优选的是包括以下组分的添加剂混合物

组分 (b-0) 多萜烯, 和

组分 (b-I) Fe、Ce、Mn、Cu 或者 V 的 C_2 - C_{36} 羧酸盐。

相对于添加剂混合物的总重量, 优选组分 (b-0) 以按重量计 0.005 ~ 90% 的量存在于添加剂混合物中, 特别是按重量计 0.005 ~ 70%。

相对于添加剂混合物的总重量, 优选组分 (b-I) 以按重量计 0.005 ~ 90% 的量存在于添加剂混合物中, 特别是按重量计 0.005 ~ 70%。

相对于添加剂混合物的总重量, 优选组分 (b-II) 以按重量计 0.005 ~ 90% 的量存在于添加剂混合物中, 特别是按重量计 0.005 ~ 70%。

根据本发明使用的添加剂混合物可以进一步含有一种或者多种常规的添加剂。实例为:

1. 抗氧化剂

1.1 烷基化的单酚, 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、2,6-二环戊基-4-甲基苯酚、2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基-苯酚、2,6-二-十八烷基-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚、侧链是直链或支链的壬基苯酚(例如 2,6-二-壬基-4-甲基苯酚)、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚及其混合物。

1.2 烷硫基甲基苯酚, 例如 2,4-二辛硫基甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-乙基苯酚、2,6-二-十二烷硫基甲基-4-壬基苯酚。

1.3 氢醌和烷基化氢醌, 例如 2,6-二-叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二-叔丁基氢醌、2,5-二-叔戊基氢醌、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二-叔丁基氢醌、2,5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚、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。

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

1.5 羟基化的硫代二苯基醚，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-仲戊基苯酚)、4,4'-二(2,6-二甲基-4-羟基苯基)-二硫化物。

1.6 亚烷基双酚，例如 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)-苯酚]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二-叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二-叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-(α,α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基硫基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基硫基丁烷、1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

1.7 O-、N-和 S-苄基化合物，例如 3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚、十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基硫基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二-叔丁基苄基硫基乙酸酯、三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代对苯二甲酸酯、双(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苄基)硫化物、异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基硫基乙酸酯。

1.8 羟苄基化的丙二酸酯，例如二-十八烷基-2,2-双(3,5-二-叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯、二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二

酸酯、二-十二烷硫乙基-2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯、双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯。

1.9 芳香羟基苄基化合物，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-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

1.10 三嗪化合物，例如 2,4-双(辛基硫基)-6-(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苯胺基)1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-4,6-双(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)异氰尿酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰尿酸酯、2,4,6-三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙基)1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯。

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、二-十八烷基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、二-十八烷基-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯的钙盐。

1.12 酰氨基苯酚，例如 4-羟基金酸酰苯胺 (lauranilide)、4-羟基硬脂酰苯胺、N-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

1.13 β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与单-或多元醇的酯，所述醇如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟乙基)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-羟甲基-1-磷-2,6,7-三氧二环[2.2.2]辛烷。

1.14 β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与单-或多元醇的酯，所述醇如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟乙基)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-羟甲基-1-磷-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。

1.15 β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与单-或多元醇的酯，所述的醇如与甲醇、乙醇、正辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟乙基)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-羟甲基-1-磷-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1.16 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与单-或多元醇的酯，所述醇如甲醇、乙醇、正辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟乙基)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-羟甲基-1-磷-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1.17 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺，例如 N,N'-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)三亚甲基酰二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)酰肼、N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺(Naugard®XL-1, Uniroyal 提供)。

1.18 抗坏血酸(维生素 C)

1.19 胺类抗氧剂，例如 N,N'-二-异丙基-对苯二胺、N,N'-二仲丁基-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基

戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二环己基-对苯二胺、N,N'-二苯基-对苯二胺、N,N'-双(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、N-环己基-N'-苯基-对苯二胺、4-(对甲苯磺酰基)二苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛烷化的二苯胺,例如 p,p'-二叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二烷酰基氨基苯酚、4-十八烷酰基氨基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二-叔丁基-4-二甲氨基-甲酚、2,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,2-双(苯基氨基)乙烷、1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]丙烷、(邻甲苯基)双胍、双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化的 N-苯基-1-萘胺,单-和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯基胺的混合物,单-和二烷基化壬基二苯基胺的混合物,单-和二烷基化十二烷基二苯基胺的混合物,单-和二烷基化异丙基/异己基二苯基胺的混合物,单-和二烷基化叔丁基二苯基胺的混合物,2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、酚噻嗪、单-和二烷基化叔丁基/叔辛基酚噻嗪的混合物,单-和二烷基化叔辛基酚噻嗪的混合物,N-烯丙基酚噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯、N,N-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-六亚甲基二胺、双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

2. UV 吸收剂和光稳定剂

2.1. 2-(2'-羟苯基)苯并三唑, 例如 2-(2'-羟基-5'-甲苯基)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-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛基氧基苯基)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-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己基-氧基)羰基乙基]-2'-羟苯基)-5-氯苯并三唑、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-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)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-基苯酚]; 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$, 其中 $R = 3'$ -叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基、2-[2'-羟基-3'-(α,α -二甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-苯并三唑; 2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α -二甲基苄基)苯基]-苯并三唑。

2.2. 2-羟基二苯甲酮 例如 4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基和 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

2.3. 取代的和未取代的苯甲酸酯, 例如 4-叔丁基苯基水杨酸酯、水杨酸苯基酯、水杨酸辛基苯基酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、2,4-二叔丁基苯基 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、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。

2.4. 丙烯酸酯, 例如 α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸异辛酯、 α -甲氧甲酰肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯、 α -甲氧甲酰基-对甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -甲氧甲酰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

2.5 镍化合物, 例如 2,2'-硫代双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍配合物, 例如 1:1 或 1:2 的配合物, 有或无另外配体, 例如正丁胺、三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺; 二丁基二硫代氨基甲酸镍; 单烷基酯如 4-羟基-3,5-二叔丁基苄基磷酸甲酯或乙酯的镍盐; 酮肟如 2-羟基-4-甲基苯基十

一烷基酮肟的镍配合物，有或没有其它另外配体的 1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡唑的镍配合物。

2.6 立体位阻胺，例如双(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-羟基苄基丙二酸酯、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，N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲二胺和 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)次氨基三醋酸酯、四(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)六亚甲二胺和 4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物、2-氯-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-4,6-双(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-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、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-1,3,5-三嗪及 4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(CAS Reg.No.[136504-96-6])的缩合物；1,6-六亚甲基二胺和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪及 N,N-二丁基胺和 4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(CAS Reg.No.[192268-64-7])的缩合物；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-哌啶基氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烷、N,N'-双-甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲二胺、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-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷、马来酸酐- α -烯烃共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物。

2.7.草酰胺，例如4,4'-二辛基氧基草酰二苯胺、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'-乙基草酰苯胺和其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-叔丁基草酰二苯胺的混合物，邻-和对-甲氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物和邻-和对-乙氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物。

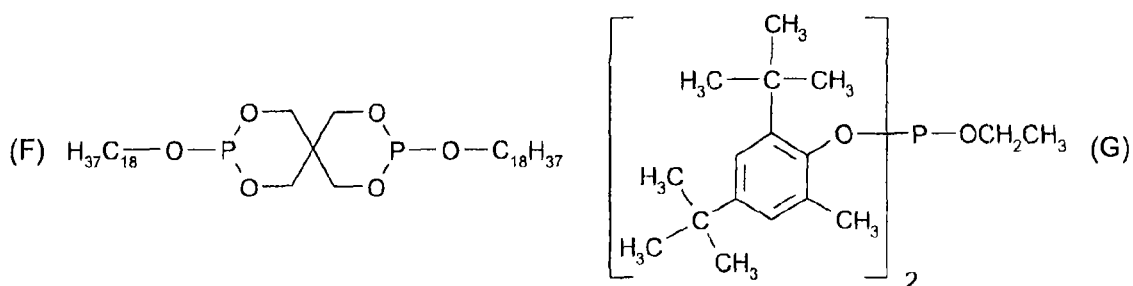
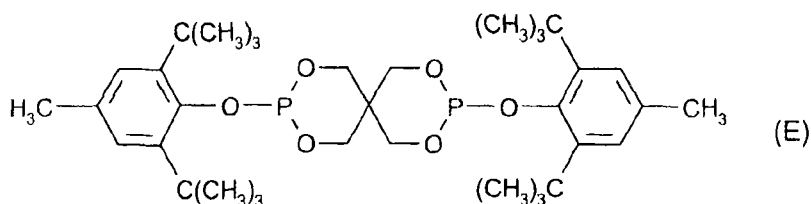
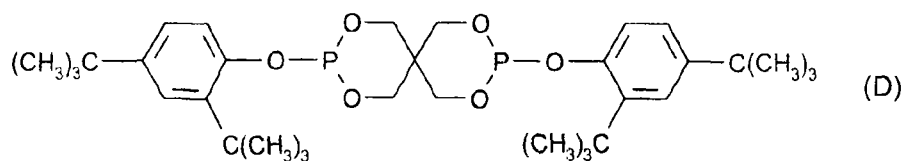
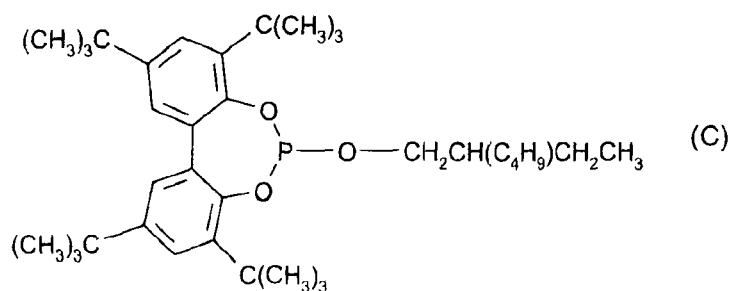
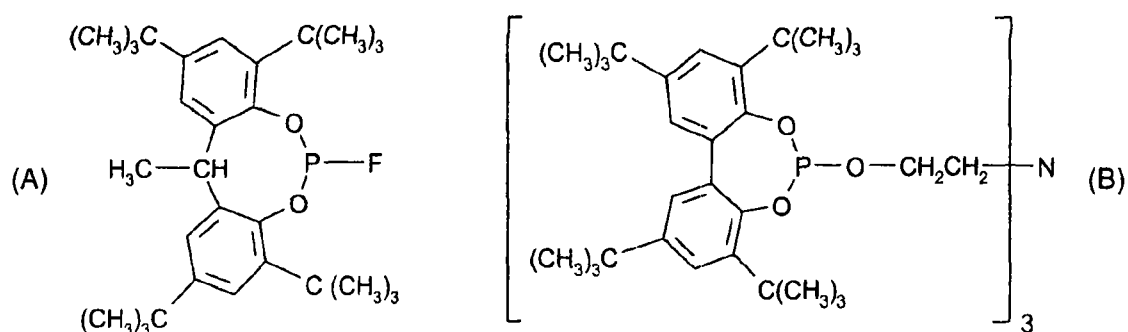
2.8. 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪，例如2,4,6-三(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙基氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁基氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛基氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷基氧基/十三烷基氧基-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-3-十二烷基氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己基氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙基氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

3.金属去活化剂，例如 N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰基肼、N,N'-双(水杨酰基)肼、N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(亚苄基)草酰二酰肼、草酰二苯胺、间苯二甲酰二酰肼、癸二酰二苯酰肼、N,N'-二乙酰己二酰二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)草酰基二酰肼，N,N'-双(水杨酰基)硫代丙酰基二酰肼。

4.亚磷酸酯和亚膦酸酯，例如亚磷酸三苯基酯、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、亚磷酸三-十二烷基酯、亚磷酸三-十八烷基酯、二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、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、二亚磷酸二异癸基氧基季戊四醇酯、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、三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯、6-异辛基氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂 phosphocin、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯、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'-联苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-联苯基-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)-1,3,2-二氧杂环磷己烷(dioxaphosphirane)。

以下亚磷酸酯为特别优选的亚磷酸酯：

三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯(Irgafos®168, Ciba-Geigy)，三(壬基苯基)亚磷酸酯，



5. 羟胺，例如 N,N-二苄基羟胺、N,N-二乙基羟胺、N,N-二辛基羟胺、N,N-二月桂基羟胺、N,N-二-十四烷基羟胺、N,N-二-十六烷基羟胺、N,N-二-十八烷基羟胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟胺、N-十七烷基-N-十八烷

基羟胺、由氢化牛油脂肪胺衍生得到的 N,N-二烷基羟胺。

6.硝酮，例如 N-苄基- α -苯基硝酮、N-乙基- α -甲基硝酮、N-辛基- α -庚基硝酮、N-月桂基- α -十一烷基硝酸灵、N-十四烷基- α -十三烷基硝酮、N-十六烷基- α -十五烷基硝酮、N-十八烷基- α -十七烷基硝酮、N-十六烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十五烷基硝酮、N-十七烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十六烷基硝酮、衍生自氢化的牛油脂肪胺的 N,N-二烷基羟胺的硝酮。

7.硫代增效剂，例如硫代二丙酸二-十二烷基酯或硫代二丙酸二硬脂基酯。

8.过氧化物清除剂，例如 β -硫代二丙酸的酯如月桂基、硬脂基、十四烷基或十三烷基酯，巯基苯并咪唑或 2-巯基苯并咪唑的锌盐、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二-十八烷二硫化物、季戊四醇四(β -十二烷基巯基)丙酸酯。

9.聚酰胺稳定剂，例如与碘化物和/或磷化合物结合的铜盐和二价镁的盐。

10.碱性共稳定剂，例如蜜胺、聚乙烯吡咯烷酮、二氰基二酰胺、三烯丙基氰尿酸酯、脲衍生物、胍衍生物、胺、聚酰胺、聚氨酯、高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐，例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、二十二碳酸镁、硬脂酸镁、蓖麻酸钠和棕榈酸钾、焦儿茶酸锶或焦儿茶酸锌。

11.成核剂，例如无机物，如滑石粉、金属氧化物如二氧化钛或氧化镁、磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐，优选碱土金属的盐；有机化合物，如单-或多羧酸和其盐，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；高分子化合物如离子共聚物(inomers)。特别优选 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(亚苄基)山梨醇。

12.填料和增强剂，例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃球管、石

棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、碳黑、石墨、木屑和其它天然产物的屑或纤维、合成纤维。

13.其它添加剂，例如成塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变学添加剂、催化剂、流动控制剂、荧光增白剂、耐焰剂、抗静电剂和发泡剂。

14.苯并呋喃酮和吡啶满酮，例如公开于 U.S.4325863、U.S.4338244、U.S.5175312、U.S.5216052、U.S.5252643、DE-A-4316611、DE-A-4316622、DE-A-4316876、EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 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-新戊酰基氧基苯基)-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。

还优选此外含有一种或者多种以下组分的组合物：

(b-III) 填料或者增强剂，

(b-IV) 颜料，

(b-V) 光稳定剂，

(b-VI) 加工添加剂，

(b-VII) 抗氧化剂，

(b-VIII) Ca、Mg、Zn 或者 Al 的无机或者有机盐，或者 Ca、Mg、Zn 或者 Al 的氧化物，

特别是

组分 (b-IV)，

组分 (b-V)。

这些组分的实例详细公开于 US-A-2003-0236325 中，其全文在此引入作为参考。

组分 (b-III) 包括，例如碳酸钙、二氧化硅、玻璃纤维、玻璃泡、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、其它自然产品的细屑、合成纤维和用作填料的金属硬脂酸盐，比

如硬脂酸钙或者硬脂酸锌；不饱和有机聚合物，比如聚丁二烯、聚异戊二烯、聚辛烯，或者不饱和酸，比如硬脂酸、油酸、亚油酸或者亚麻酸；和其它聚合物，比如聚氧化乙烯或者聚氧化丙烯。

组分(b-IV)为，例如炭黑、二氧化钛(粒径为例如 $1000\ \mu\text{m} \sim 10\text{nm}$ 并且可以任选进行表面处理的锐钛矿或者金红石)、或者其它通常在农业应用中使用的有机或者无机着色颜料(例如炭黑、褐色、银白、红色、绿色)。

组分(b-V)优选为受阻胺光稳定剂(HALS)或者UV吸收剂。优选的受阻胺光稳定剂的实例还可以是公开于例如 WO-A-01/92,392(其全文在此引入作为参考，等同于 U.S.专利申请 No. 10/257,339)中作为组分(A)、(B)和(C)的那些化合物。

组分(b-VI)为，例如防滑/抗阻断添加剂、增塑剂、荧光增白剂、抗静电剂或者发泡剂。

组分(b-VII)为，例如酚类抗氧化剂。

组分(b-VIII)为，例如金属硬脂酸盐，例如硬脂酸钙或者硬脂酸锌；或者氧化锌(其粒径可以为例如 $1000\ \mu\text{m} \sim 10\text{nm}$ 并且可以任选进行表面处理)。

相对于添加剂混合物的总重量，优选组分(b-III)以按重量计 0.05 ~ 90%的量存在于添加剂混合物中，特别是按重量计 0.05 ~ 70%。

相对于添加剂混合物的总重量，优选组分(b-IV)以按重量计 0.05 ~ 90%的量存在于添加剂混合物中，特别是按重量计 0.5 ~ 70%。

相对于添加剂混合物的总重量，优选组分(b-V)以按重量计 0.01 ~ 90%的量存在于添加剂混合物中，特别是按重量计 0.01 ~ 70%。

相对于添加剂混合物的总重量，优选组分(b-VI)以按重量计 0.05 ~ 90%的量存在于添加剂混合物中。

相对于添加剂混合物的总重量，优选组分(b-VII)以按重量计 0.005 ~ 90%的量存在于添加剂混合物中，特别是按重量计 0.01 ~ 70%。

相对于添加剂混合物的总重量，优选组分(b-VIII)以按重量计 0.005 ~ 90%的量存在于添加剂混合物中，特别是按重量计 0.05 ~ 70%。

组分(a)的实例为：

1. 单烯烃和二烯烃的聚合物，例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚乙烯基环己烷、聚异戊二烯或聚丁二烯，以及环

烯烃聚合物, 例如环戊烯或降冰片烯, 聚乙烯(其任选可以交联), 例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE), 线性低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)和(ULDPE)。

在上段中列举的聚烯烃, 即单烯聚合物, 优选聚乙烯和聚丙烯, 可以通过不同的方法制备, 并特别通过以下方法制备:

a) 自由基聚合(一般在高压和升温下进行)。

b) 使用的催化剂一般含一种或多种元素周期表中 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族金属进行的催化聚合。这些金属通常具有一种或多种配体, 一般为氧化物、卤化物、醇盐、酯、醚、胺、烷化物、烯基和/或芳基化物, 可以 π -或 σ -配位。这些金属复合物可以是游离形式或固定于底物上, 一般固定于活化氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可以溶于或者不溶于聚合介质中。催化剂可以在聚合反应中单独使用或可以使用另外的活化剂, 一般为金属烷化物、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷氧基烷化物(alkyloxanes), 所述金属为元素周期表中 Ia、IIa 和/或 IIIa 元素。活化剂通常可以用酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团进行修饰。这些催化剂系统通常称作 Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler(-Natta)、TNZ(DuPont)、金属茂或单点催化剂(SSC)。

2. 在 1 中提及的聚合物的混合物, 例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物、聚丙烯与聚乙烯的混合物(例如 PP/HDPE、PP/LDPE)和不同型聚乙烯的混合物(例如 LDPE/HDPE)。

3. 单烯烃和二烯烃彼此形成或与其他乙烯单体形成的共聚物, 例如乙烯/丙烯共聚物, 线形低密度聚乙烯(LLDPE)和其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物, 丙烯/丁-1-烯共聚物, 丙烯/异丁烯共聚物, 乙烯/丁-1-烯共聚物, 乙烯/己烯共聚物, 乙烯/甲基戊烯共聚物, 乙烯/庚烯共聚物, 乙烯/辛烯共聚物, 乙烯/乙烯基环己烷共聚物, 乙烯/环烯烃共聚物(例如乙烯/降冰片烯如 COC), 乙烯/1-烯烃共聚物, 其中 1-烯烃就地生成; 丙烯/丁二烯共聚物, 异丁烯/异戊二烯共聚物, 乙烯/乙烯基环己烯共聚物, 乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物, 乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物, 乙烯/醋酸乙烯酯共聚物, 乙烯/乙烯酮共聚物(EVOH)或乙烯/丙烯酸共聚物和它们的盐(离子交联聚合物)以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、二环戊

二烯或亚乙基-降冰片烯三聚物；和这种共聚物彼此和与上述 1)中的聚合物的混合物，例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物，LDPE/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)，LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)，LLDPE/EVA，LLDPE/EAA 和交替或无规聚烯烃/一氧化碳共聚物和其与其他聚合物例如聚酰胺的混合物。

4. 烃类树脂(例如 C₅-C₉)，包括其氢化改性物(例如增粘剂)和聚烯烃与淀粉的混合物。

从 1)至 4)的均聚物和共聚物可以具有任何立体结构，包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构；其中优选无规立构聚合物。还包括立体嵌段聚合物。

5. 聚苯乙烯、聚(p-甲基苯乙烯)、聚(α-甲基苯乙烯)。

6. 由乙烯基芳族单体衍生得到的芳族均聚物和共聚物，所述单体包括苯乙烯、α-甲基苯乙烯、所有乙烯基甲苯的异构体（特别是对乙烯基甲苯）、乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘和乙烯基蒽的所有异构体及其混合物。均聚物和共聚物可具有任何立体结构，包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构；其中优选无规立构聚合物。还包括立体嵌段聚合物。

6a. 共聚物，包括上述乙烯基芳族单体和选自乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、马来酸酐、马来酰亚胺、醋酸乙烯基酯和乙烯氯或丙烯酸衍生物和其混合物的共单体，例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯(共聚体)、苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；苯乙烯共聚物和另一聚合物的高冲击强度混合物，另一聚合物是例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三聚物；和苯乙烯的嵌段共聚物，比如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或者苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

6b. 由 6)中所述的聚合物的氢化反应衍生得到的氢化芳族聚合物，特别包括通过氢化无规立构聚苯乙烯制备的聚环己基乙烯(PCHE)，经常称作聚乙烯基环己烷(PVCH)。

6c. 由 6a)所述聚合物氢化反应衍生得到的氢化芳族聚合物。

均聚物和共聚物可以具有任何立体结构，包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构；其中优选无规立构聚合物。还包括立体嵌

段聚合物。

7. 乙烯基芳族单体，例如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如聚丁二烯上接枝苯乙烯，聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-烯丙腈共聚物上接枝苯乙烯；聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝在聚丁二烯上；聚丁二烯上接枝苯乙烯和马来酸酐；在聚丁二烯上接枝苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺；在聚丁二烯上接枝苯乙烯和马来酰亚胺；在聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯；在乙烯/丙烯/二烯三聚物上接枝苯乙烯和丙烯腈；在聚丙烯烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上接枝苯乙烯和丙烯腈，在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上接枝苯乙烯和丙烯腈，以及它们与在 6) 中所列的共聚物的混合物，例如已知的 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

8. 含卤素的聚合物，比如聚氯丁二烯、氯化橡胶、异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤丁橡胶)、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯的共聚物、表氯醇均-或共聚物、特别是含卤素的乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯，以及其共聚物如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/醋酸乙烯酯或偏二氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物。

9. 由 α , β -不饱和酸及其衍生物衍生得到的聚合物，例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；用丙烯酸丁酯改性冲击性的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。

10. 在 9) 中提及的单体彼此形成的或与其他不饱和单体形成的共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物，丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物，丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷基酯或丙烯腈/乙烯基卤化物共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三聚物。

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

12. 环醚的均聚物和共聚物，如聚亚烷基二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或其与二缩水甘油醚的共聚物。

13. 聚缩醛，比如聚甲醛和含环氧乙烷作为共聚单体的聚甲醛；用热

塑聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改良的聚缩醛。

14. 聚苯醚和聚苯硫醚和聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

15. 由一方面为羟基终端的聚醚、聚酯或聚丁二烯和另一方面为脂族或芳族聚异氰酸酯和其前体衍生得到的聚氨酯。

16. 由二胺和二羧酸衍生得到和/或由氨基酸或相应的内酰胺衍生得到的聚酰胺和共聚酰胺, 例如聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚酰胺 11、聚酰胺 12, 源自间二甲苯二胺和己二酸的芳族聚酰胺; 从六亚甲基二胺和间苯二酸或/和对苯二酸与或不与作为改良剂的高弹体制备的聚酰胺, 例如聚-2, 4, 4', -三甲基六亚甲基对苯二酰胺或聚-间亚苯基间苯二酰胺; 和上文提及的聚酰胺与聚烯烃, 烯烃共聚物, 离子或化学键合或接枝的高弹体的嵌段共聚物; 或与聚醚如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇; 和以 EPDM 或 ABS 改良的聚酰胺或共聚酰胺; 和在加工中缩合的聚酰胺(RIM 聚酰胺系统)。

17. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

18. 由二羧酸和二醇衍生得到和/或由羟基羧酸或相应的内酯衍生得到的聚酯, 例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚-1, 4-二甲醇环己烷对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸亚烷基酯(PAN)和聚羟基苯甲酸酯, 以及衍生自羟基终端聚醚的嵌段共聚醚酯; 还有用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚酮。

21. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

22. 一方面由醛和另一方面由酚、脲和蜜胺衍生得到的交联聚合物, 如苯酚/甲醛树脂、脲/甲醛树脂和蜜胺/甲醛树脂。

23. 干燥和未干燥的醇酸树脂。

24. 由饱和和不饱和二羧酸与多元醇的共聚酯和作为交联剂的乙烯基化合物衍生得到的不饱和聚酯树脂, 及其低可燃性的含卤素改性物。

25. 由取代丙烯酸酯例如环氧丙烯酸酯、尿烷丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯衍生得到的可交联的丙烯酸树脂。

26. 与蜜胺树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰尿酸酯、聚异氰酸酯或环

氧树脂交联的醇酸树脂, 聚酯树脂和丙烯酸树脂。

27. 由脂族、环脂族、杂环族或芳族缩水甘油基化合物衍生得到的交联环氧树脂, 如双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油基醚产物, 其使用常规的硬化剂 (如酞或胺)、使用或者不使用促进剂交联。

28. 天然聚合物, 如纤维素、橡胶、明胶和其化学改性的同源衍生物, 例如醋酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素, 或纤维素醚如甲基纤维素; 及松香和它们的衍生物。

29. 上述聚合物的混合物(聚合共混物), 例如 PP/EPDM、聚酰胺/EPDM 或 ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/热塑性 PUR、PC/热塑性 PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6 和共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

组分 (a) 优选为热塑性天然或者合成聚合物。

组分 (a) 的优选实例为:

a) 烯烃单体的均聚和共聚物, 所述烯烃单体例如乙烯和丙烯以及更高的 1-烯烃, 比如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯或者 1-辛烯。特别优选聚乙烯、LDPE 和 LLDPE、HDPE 和聚丙烯。

b) 烯烃单体与二烯烃单体的均聚和共聚物, 所述二烯烃比如丁二烯、异戊二烯和环状烯烃, 例如降冰片烯。

c) 一种或者多种 1-烯烃和/或二烯烃与一氧化碳和/或其它乙烯基单体的共聚物, 后者单体包括但不限于丙烯酸及其相应的丙烯酸酯、甲基丙烯酸及其相应的酯、乙酸乙烯酯、乙烯基酮、苯乙烯、马来酸酐酐和氯乙烯。

d) 聚乙烯醇。

e) 聚苯乙烯。

特别有利地是聚烯烃, 特别是聚乙烯。

根据本发明的优选实施方案, 组分 (a) 为聚烯烃均聚或者共聚物、淀粉改性的聚烯烃或者基于淀粉的聚合物复合材料, 特别是聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯共聚物或者聚丙烯共聚物。

相对于有机聚合物的重量, 组分 (b-0) 例如以按重量计 0.01 ~ 10% 的量存在于有机聚合物 (=组分 (a)) 中, 优选 0.01 ~ 5%。

相对于有机聚合物的重量, 组分 (b-I) 例如以按重量计 0.005 ~ 10%

的量存在于有机聚合物(=组分(a))中, 优选 0.005 ~ 5%。

相对于有机聚合物的重量, 组分(b-II)例如以按重量计 0.005 ~ 20% 或者 0.005 ~ 10%的量存在于有机聚合物(=组分(a))中, 优选 0.1 ~ 15% 或者 1 ~ 10%。

相对于可降解聚合物的总重量, 优选组分(b-III)以按重量计 0.05 ~ 80%的量存在于可降解聚合物中, 特别是按重量计 0.5 ~ 70%。

相对于可降解聚合物的总重量, 优选组分(b-IV)以按重量计 0.05 ~ 40%的量存在于可降解聚合物中, 特别是按重量计 0.5 ~ 30%。

相对于可降解聚合物的总重量, 优选组分(b-V)以按重量计 0.01 ~ 20%的量存在于可降解聚合物中, 特别是按重量计 0.01 ~ 10%。

相对于可降解聚合物的总重量, 优选组分(b-VI)以按重量计 0.05 ~ 10%的量存在于可降解聚合物中。

相对于可降解聚合物的总重量, 优选组分(b-VII)以按重量计 0.005 ~ 1%的量存在于可降解聚合物中, 特别是按重量计 0.01 ~ 0.3%。

相对于可降解聚合物的总重量, 优选组分(b-VIII)以按重量计 0.005 ~ 5%的量存在于可降解聚合物中, 特别是按重量计 0.05 ~ 1%。

上述组分可以通过已知的方法以受控形式结合入热塑性天然或者合成聚合物或者石蜡中, 例如, 在成型之前或者期间或者通过将溶解的或者分散的化合物施加到热塑性天然或者合成聚合物或者石蜡中, 如果需要, 随后蒸发溶剂。可以以粉末、颗粒或者母料的形式将组分加入到热塑性天然或者合成聚合物或者石蜡中, 其中以例如按重量计 2.5 ~ 25% 的浓度含有这些组分。

如果期望, 在合并入热塑性天然或者合成聚合物或者石蜡中之前, 可以将组分(b-0)和(b-I)以及任选的(b-II) ~ (b-VIII)彼此混合。可以在聚合反应之前或者期间或者在交联之前将它们加入到聚合物中。

本发明特别可以用于所有其中期望在潮湿的环境下进行降解的区域。本发明添加剂混合物的使用可以根据由上述所述组分构成的制品最终将贮存以用以进行降解的地方的气候条件进行加工。

根据本发明制备的一些例证性制品的简要说明如下所述。一般地, 所述制品需要具有相对较长的使用寿命, 随后原位或者在填埋场中具有相对较短的脆化和裂解发生时间。所述制品可以是包含聚烯烃或者其它

有机聚合物的薄膜产品。

适宜的农业制品的实例为覆盖薄膜、小通道薄膜、香蕉袋、直接盖、非纺织品、合股线和罐。

在所有上述实例中，根据本发明制备的制品将在使用期间中保持其性能，并且在其使用期限之后将发生降解。

覆盖薄膜表示本发明具体优选的实施方案。

覆盖薄膜用于保护在它们生长的初期阶段的农作物。取决于农作物的类型和目的，覆盖薄膜可以在播种之后或者播种的同时铺设。它们保护农作物，直至所述农作物达到某一生长阶段为止。在收割完成时，该田地准备进行其它耕作。

为了允许进行新的耕作，必须对标准塑料膜进行收集和处理。本发明的添加剂系统（组分（b-0）和（b-I）以及任选的（b-II）~（b-VIII）），当被加入到标准塑料覆盖薄膜中时，使得该薄膜保持其性能，直至农作物达到所需的生长阶段为止，然后开始降解，和当必须开始新的耕作时，该薄膜被完全脆化。

使用期限和降解时间的长度以及完全消失的时间长度取决于农作物的类型和环境条件。可以取决于所需要的时间对添加剂组合物进行设计。

本发明添加剂系统的主要组分是助降解添加剂系统（组分（b-0）和（b-I）以及任选的（b-II））。通过适当地配制助降解系统的量，可以获得所需的使用期限和降解以及消失的时间。覆盖薄膜的一般使用期间的实例为 10~180 天，还可以需要和实现最高达 24 个月的寿命。

由此，本发明进一步优选的实施方案是含有如上所定义的添加剂混合物和使用期间为 10~720 天的覆盖薄膜。

根据农艺学需要，覆盖薄膜可以为单层或者多层（优选三层）、透明或者进行适当着色（白色、黑色、银白色、绿色、褐色）。

覆盖薄膜的厚度可以为，例如，5~100 微米。优选薄膜为 10~60 微米。

本发明的另一实施方案涉及控制由有机聚合物构成的农业制品的耐气候性和降解作用的方法，所述方法包括向所述有机聚合物中结合在此所定义的添加剂混合物。

本发明的另一实施方案是添加剂混合物，包括组分

(b-0) 光敏剂,

(b-I) 过渡金属的有机盐, 和

(b-II) 无机过氧化物或者无机超氧化物。

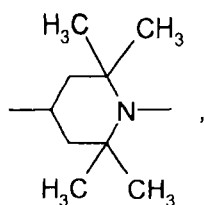
本发明的另一实施方案涉及

-添加剂混合物, 包括组分

(b-0) 光敏剂,

(b-1) 过渡金属的有机盐, 和

(b-V) 含有下式的 2,2,6,6-四甲基哌啶-1,4-二基基团的光稳定剂



例如, 上述条目 2.6 中列举的那些化合物。

- 一种添加剂混合物, 包括组分

(b-0) 光敏剂,

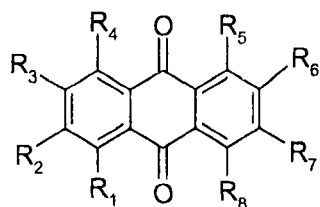
(b-I) 过渡金属的有机盐, 和

(b-IV) 炭黑。

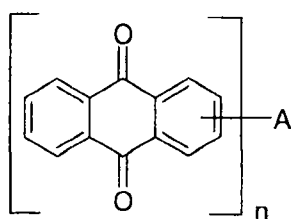
- 一种添加剂混合物, 包括组分

(b-0) 式 (A*) 或者 (B*) 的蒽醌衍生物, 和

(b-I) 过渡金属的有机盐;



(A*)



(B*)

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 彼此独立地为

氢,

C_8 - C_{20} 烷基,

被 C_1 - C_{10} 烷基氨基、二(C_1 - C_{10} 烷基)氨基、 C_1 - C_{10} 烷氧基或者羟基取代的 C_1 - C_{20} 烷基;

C_3 - C_{20} 烯基,

C_5 - C_{12} 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基;

C_5 - C_9 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_9 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取代的苯基;

C_7 - C_9 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团,

聚氧化烯残基; 或者基团

$-O-X_1$,

$-C(O)-X_2$,

$-O-C(O)-X_3$,

$-C(O)-O-X_4$,

$-N(X_5)(X_6)$,

$-S-X_7$,

$-SO_2-O-X_8$, 或者

$-SO_2-N(X_9)(X_{10})$

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 、 X_9 和 X_{10} 彼此独立地为

氢,

被 C_1 - C_{10} 烷基氨基、二(C_1 - C_{10} 烷基)氨基、 C_1 - C_{10} 烷氧基或者羟基取代的 C_1 - C_{20} 烷基;

C_3 - C_{20} 烯基,

C_5 - C_{12} 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基;

C_5 - C_9 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_5 - C_9 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取代的苯基;

C_7 - C_9 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和羟基的自由基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团, 或者

聚氧化烯残基; 和

X_1 另外为 C_8 - C_{20} 烷基; 和

X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 、 X_9 和 X_{10} 彼此独立地另外为 C_1 - C_{20} 烷基;

条件是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的至少一个自由基不同于氢;

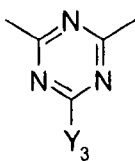
n 为 2 或者 3,

当 n 为 2 时, A 为基团 $-Y_1-Z_1-Y_2$ -或者基团 $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{G}_0)-Z_1-\text{N}(\text{G}_1)-\text{SO}_2-$,

Y_1 和 Y_2 彼此独立地为 $>\text{N}-\text{G}_2$ 、 $-\text{O}-$ 或者 $-\text{S}-$,

Z_1 为 C_2 - C_{12} 亚烷基, 被氧、硫或者 $>\text{N}-\text{G}_3$ 中断的 C_2 - C_{16} 亚烷基; C_2 - C_{12} 亚烯基、 C_2 - C_{12} 亚炔基、 C_5 - C_{12} 亚环烷基、 C_5 - C_{12} 亚环烷基- $(C_1$ - C_4 亚烷基)- C_5 - C_{12} 亚环烷基、 C_1 - C_4 亚烷基- $(C_5$ - C_{12} 亚环烷基)- C_1 - C_4 亚烷基、亚苯基、亚苯基- $(C_1$ - C_4 亚烷基)-亚苯基或者 C_1 - C_4 亚烷基-亚苯基- C_1 - C_4 亚烷基

或者下式的基团



Y_3 为 $-\text{O}-\text{G}_4$ 、 $-\text{S}-\text{G}_5$ 或者 $-\text{N}(\text{G}_6)(\text{G}_7)$,

G_0 、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 、 G_5 、 G_6 和 G_7 彼此独立地为

氢,

C₁-C₂₀ 烷基,

被 C₁-C₁₀ 烷基氨基、二(C₁-C₁₀ 烷基)氨基、C₁-C₁₀ 烷氧基或者羟基取代的 C₁-C₂₀ 烷基;

C₃-C₂₀ 烯基,

C₅-C₁₂ 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基;

C₅-C₉ 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₉ 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的自由基取代的苯基;

C₇-C₉ 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的自由基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团, 或者

聚氧化烯残基;

当 n 为 3 时, A 为基团-Y₄-Z₂(Y₅-)(Y₆-),

Y₄、Y₅ 和 Y₆ 彼此独立地为 -N(G₈)-、-O-、-S-或者 -N(G₉)-SO₂-,

G₈ 和 G₉ 彼此独立地为

氢,

C₁-C₂₀ 烷基,

被 C₁-C₁₀ 烷基氨基、二(C₁-C₁₀ 烷基)氨基、C₁-C₁₀ 烷氧基或者羟基取代的 C₁-C₂₀ 烷基;

C₃-C₂₀ 烯基,

C₅-C₁₂ 环烷基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基;

C₅-C₉ 环烯基,

被 1、2 或者 3 个 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₅-C₉ 环烯基;

苯基,

被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的自由基取代的苯基;

C₇-C₉ 苯基烷基,

在苯基上被 1、2 或者 3 个选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基和羟基的
自由基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基;

未被取代的或者被取代的 5~6 元杂环基团, 或者
聚氧化烯残基, 和

Z₂ 为 C₅-C₂₅ 烷三基或者 2,4,6-三嗪三基。

一些蒽醌衍生物是新颖的。由此, 本发明的另一实施方案涉及

2,6-二[十八烷氧基]蒽醌,

1-(4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氨基)-蒽醌,

2-(4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氨基)-蒽醌

2,6-二[4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氧基]-蒽醌,

2-(2-乙基-己氧基)-1-十八烷氧基-蒽醌

1,2-二[十八烷氧基]蒽醌,

1,2-二[2-乙基-己氧基]蒽醌,

1,2-二[辛氧基]蒽醌,

1,5-二[2-乙基-己氧基]蒽醌,

9,10-二氧代-9,10-二氢-蒽-2-磺酸十二烷基酰胺,

2,6-二[硬脂酰氧基]蒽醌,

或者[9,10-二氧代-9,10-二氢-蒽-2-磺酸]-1',12'-十二烷二基二酰胺。

本发明的另一实施方案为

一种组合物, 含有

热塑性天然或者合成聚合物或者石蜡, 和

至少一种如上所定义的新颖蒽醌衍生物或者一种如上所定义的新
颖添加剂混合物; 以及

由所述组合物制备的聚合物制品。适宜的聚合物制品的实例给出于
本文中。

本发明还涉及

一种控制天然或者合成聚合物或者石蜡的耐气候性和降解作用的
方法, 包括向天然或者合成聚合物或者石蜡中结合至少一种如上所定义
的新颖蒽醌衍生物。

本发明的另一实施方案是

由含有以下组分的组合物制备的农业制品

(a) 有机聚合物, 和

(b) 如上所定义的式(A)或者(B)的蒽醌衍生物。

本发明的更进一步实施方案涉及以下物品:

一种由含有以下组分的组合物制备的聚合物制品

(a) 有机聚合物,

(b-I) 相对于有机聚合物的重量为按重量计 0.005-10%的过渡金属的有机盐,

(b-II) 相对于有机聚合物的重量为按重量计 1~10%的无机过氧化物或者无机超氧化物。

如上所定义的聚合物制品, 其中

组分(b-I)为Fe、Ce、Co、Mn、Cu或者V的C₂-C₃₆羧酸盐, 和组分(b-II)为CaO₂。

如上所定义的聚合物制品, 为农业制品。

如上所定义的聚合物制品, 其中所述农业制品选自覆盖薄膜、小通道薄膜、苗行盖、香蕉袋、直接盖、非纺织品、合股线和罐。

如上所定义的聚合物制品, 为包装材料和/或用于消费品的聚合物制品。

如上所定义的聚合物制品, 其中所述包装材料用于食品、饮料或者化妆品。

如上所定义的聚合物制品, 为卫生学或者医药用制品。

如上所定义的聚合物制品, 选自薄膜、纤维、靠模、瓶子、罐、容器、片材、袋、泡沫聚苯乙烯杯、平板、泡罩包装、箱、包装材料或者条带。

如上所定义的聚合物制品, 其通过注射铸模、鼓泡铸模、压缩铸模、旋转铸模、涂覆铸模、挤压、薄膜铸塑、薄膜吹塑、压延、热成形、自旋或者旋转铸塑法成型。

一种由含有以下组分的组合物制备的聚合物制品

(a) 有机聚合物, 和

(b-II) 相对于有机聚合物的重量为按重量计 1~10%的碱金属或者碱土金属的无机过氧化物或者碱金属的无机超氧化物或者过氧化锌。

如上所定义的聚合物制品, 其中

组分(b-II)为Na₂O₂、CaO₂、ZnO₂或者MgO₂。

如上所定义的聚合物制品，其中

组分(a)为可降解聚合物，选自聚酯、热塑性脂族或者部分芳香聚酯尿烷、脂族或者脂族芳香聚酯碳酸酯和脂族或者部分芳香聚酯酰胺、聚乙烯醇或者其混合物；或者

一种或者多种上述提及的聚合物与天然或者改性淀粉、多糖、木质素、木屑、纤维素或者壳质的混合物；或者

接枝聚合物。

组分(a)的其它实例为

聚丁二酸亚乙酯、聚丁二酸亚丁酯、聚丁二酸/己二酸亚丁酯(Palybutylensuccinate/adipate)、聚丁二酸/碳酸亚丁酯、聚丁二酸/对苯二甲酸亚丁酯、聚己二酸/对苯二甲酸亚丁酯、聚己二酸/对苯二甲酸四亚甲基酯、聚己二酸/对苯二甲酸亚丁酯、聚己酸内酯、聚(羟基己酸内酯)(例如聚-3-羟基丁酸酯、聚-3-羟基丁酸酯/辛酸酯共聚物、聚-3-羟基丁酸酯/己酸酯/癸酸酯三元共聚物)和聚乳酸。

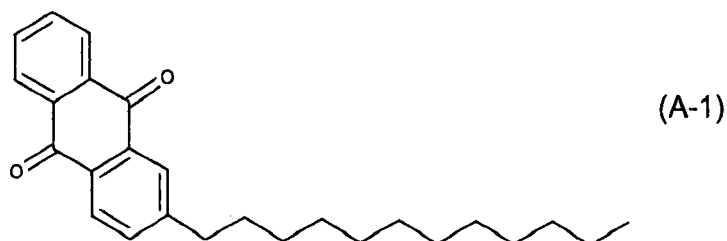
可降解聚合物的实例引证在数种文献中，例如 G. Hinrichsen 等人，Macromol. Mater. Eng., 276/277, 1-24 (2000) 和 M. Flieger 等人，Folia Microbiol. 48 (1), 27-44 (2003)。关于可降解聚酯的综述给出于 Biopolymers, Volumes 3a, 3b and 4, of A. Steinbuechel, Y. Doi (8. eds.), Wiley VCH, Weinheim (2001) 中。

热塑性脂族或者部分芳香聚酯尿烷、脂族或者脂族芳香聚酯碳酸酯和脂族或者部分芳香聚酯酰胺的实例给出于，例如美国专利 No. 6,307,003 中。可降解聚氨酯的其它实例给出于美国专利 Nos. 5,961,906 和 5,898,049 中。可降解聚酯酰胺的实例给出于美国专利 No.5,512,339 中。这些指出的美国专利在此引入作为参考。

可降解聚合物可以或者通过化学试剂获得、通过发酵或者通过在基因修饰的植物中生产得到。

以下实施例更为详细地说明了本发明。除非另有说明，所有百分比和份数都以重量表示。

实施例(A-1): 2-十二烷基-蒽醌的制备。



2-十二烷基-蒽醌以两步合成获得。

a) 2-(4-十二烷基-苯甲酰基)-苯甲酸的合成通过以下方式进行：在 500 ml 氯仿存在下，使 45.0 g 十二烷基苯和 29.8 g 邻苯二甲酸酐进行 Friedel-Crafts 反应。通过将 58.5 g AlCl_3 加入到析出物的混合物中，观察到轻微的放热，随后产生 HCl 气体 1.5 小时。在气体形成终止之后，使反应混合物沸腾，直至再次观察到气体形成为止，并且再将其回流 5 小时，直至没有 HCl 气体再形成为止。使其冷却至室温之后，将所得反应物质倾倒入 300 ml 水中，用 HCl 进行酸化并且进行过滤。所得粗产品用水洗涤，直至 pH 为 7 为止。由此获得为白色结晶固体的 2-(4-十二烷基-苯甲酰基)-苯甲酸。

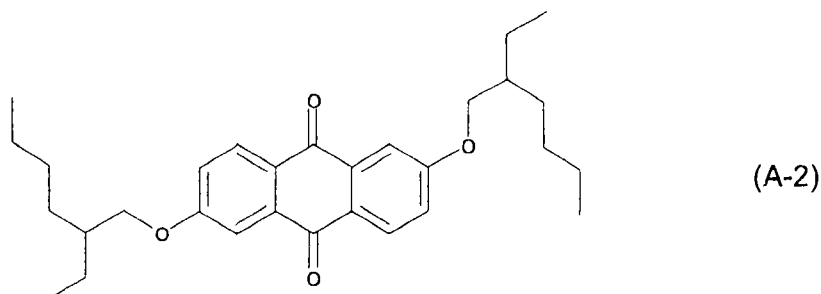
熔点：85℃（产率：48%）

NMR 分析确定其通用结构（证明存在异构体）。

b) 2-(4-十二烷基-苯甲酰基)-苯甲酸衍生物的环闭合作用通过将此化合物在浓硫酸中在 90℃ 下加热 6 小时得到进行。2-十二烷基-蒽醌获得为黄色固体。

熔点：99-105℃（产率：20%）

实施例（A-2）：2,6-二[2-乙基-己氧基]蒽醌的制备。

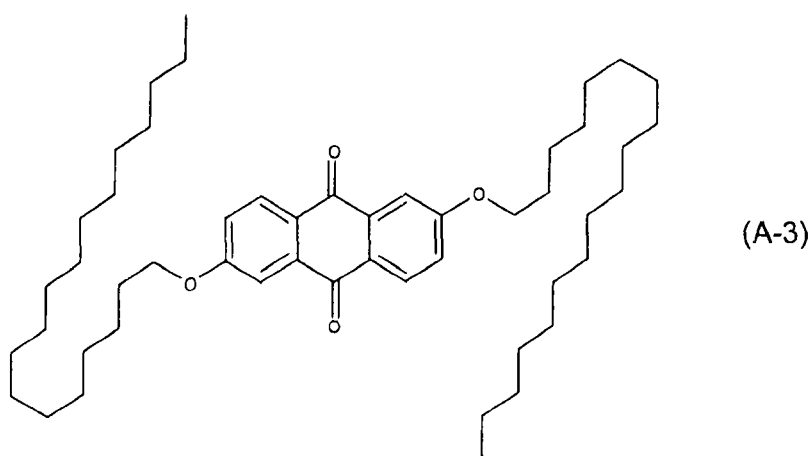


将 85 g 2,6-二羟基-蒽醌加入到装配有机械搅拌器、温度计和回流冷凝器并且含有 1000 ml N,N'-二甲基乙酰胺的 2 升圆底烧瓶中。将上述混合物加热至 80℃，直至 2,6-二羟基-蒽醌溶解为止。将 122 g K_2CO_3 加入其中，并且将所得混合物搅拌一小时。然后，在 30 分钟时间内将 205.4

g 2-乙基己基溴滴加加入其中。随后，在 80℃ 下将反应放置 8 小时。然后，对上述反应进行过滤并且通过旋转蒸发器将溶剂蒸发。将所得残余物吸收在甲苯中，用水洗涤三次，用活性炭和扁桃土 (tonsil earth) 顺序进行处理并且进行过滤。通过蒸发除去溶剂之后，通过在 400 ml 异丙醇中重结晶进行纯化，得到为黄色固体的期望产品。

熔点: 70.9-74.7℃ (产率: 62%)

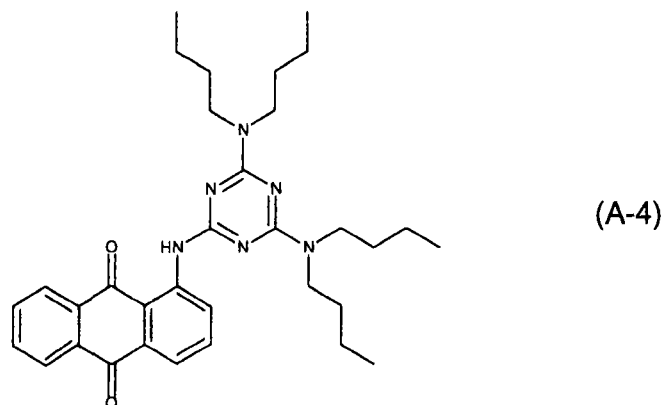
实施例 (A-3): 2,6-二[十八烷氧基]蒽醌的制备。



在装配有机械搅拌器、温度计、滴液漏斗和冷凝器的 500 ml 圆底烧瓶中，将 10 g 2,6-二羟基-蒽醌和 16.2 g K_2CO_3 悬浮在 100 ml N,N' -二甲基乙酰胺中，并且将其加热至 120℃。1 小时之后，将 39.1 g 1-溴-十八烷滴加加入其中。加入完成之后，将所得混合物进一步加热 5 小时。冷却至室温之后，将所得反应混合物放置过夜，在此期间形成黄色沉淀。TLC (薄层色谱法) 分析表明存在原料 2,6-二羟基蒽醌，因此将另外 5 g K_2CO_3 加入其中，并且将反应再加热另外两小时。重复进行 TLC 分析表明 2,6-二羟基-蒽醌得到了完全转化。冷却至室温之后，对混合物进行过滤，获得褐色固体。在 70℃ 下将所得粗产品再溶解于甲苯中，并且用 100 ml 水洗涤三次。在将有机溶剂蒸发之后，通过在甲苯中进行重结晶获得为黄色粉末的期望产品。

熔点: 112-122℃ (产率: 71%)

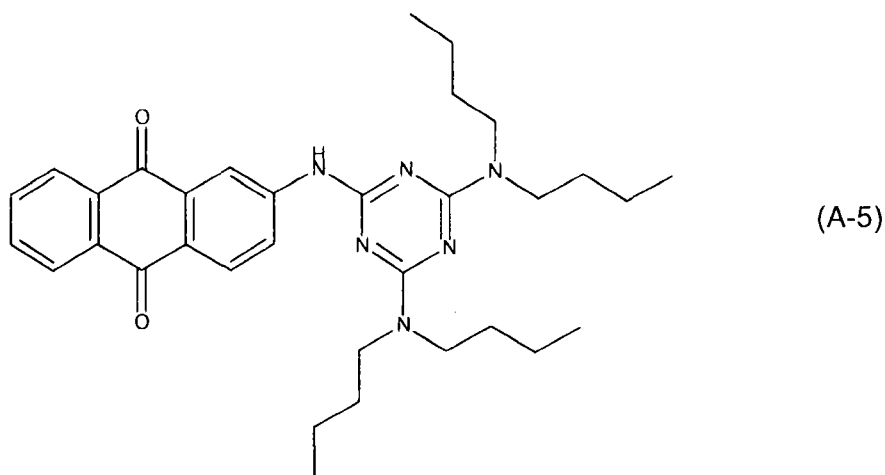
实施例 (A-4): 1-(4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氨基)-蒽醌的制备



在装配有机械搅拌器、温度计和冷凝器的 500 ml 圆底烧瓶中，在 60℃ 下将 50 g 苯酚熔化。将 15 g 1-氨基-蒽醌和 49.6 g N,N,N',N'-四丁基-6-氯-[1,3,5]-三嗪-2,4-二胺加入其中。将反应加热至 140℃ 并且使其反应 4 小时。用 100 ml 二氯甲烷对上述混合物进行稀释并且将其倾倒入含有 26 g NaOH 的 500 ml 水中，从而除去苯酚。对所得沉淀进行过滤、用 100 ml 水和 150 ml 丙酮洗涤。由此获得为橙色粉末的期望产品，其不需要进一步纯化。

熔点：128-133℃（产率：94%）

实施例（A-5）：2-(4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氨基)-蒽醌的制备。

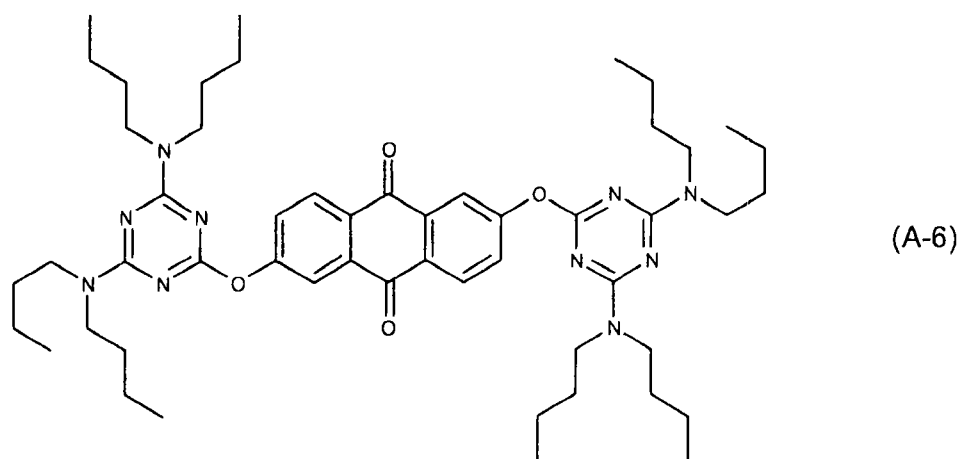


在装配有机械搅拌器、温度计和冷凝器的 500 ml 圆底烧瓶中，在 60℃ 下将 50 g 苯酚熔化。将 12 g 2-氨基-蒽醌和 38 g N,N,N',N'-四丁基-6-氯-[1,3,5]-三嗪-2,4-二胺加入其中，形成褐色溶液。将反应加热至 140℃ 并且使其反应 4 小时。然后，将混合物倾倒入 50 ml 二氯甲烷中。在 40℃ 下，将该溶液滴加加入到含有 26.5 g NaOH 的 500 ml 水中。在 90

℃下通过蒸馏将有机挥发物除去，并且对所得悬浮液进行过滤和用水洗涤，从而得到褐色粉末。在环己烷中进行重结晶，得到为黄色粉末的期望产品。

熔点：140-145℃（产率：73%）

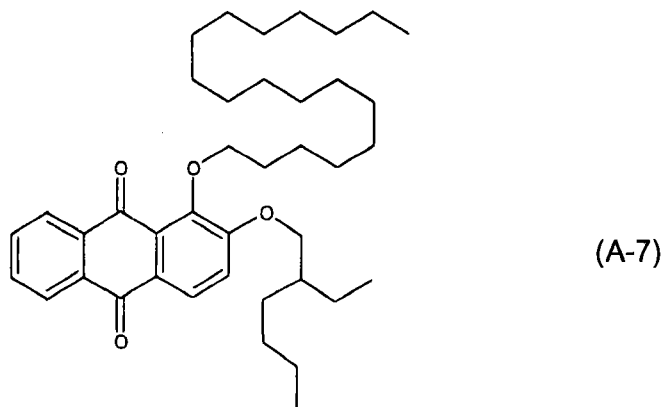
实施例（A-6）：2,6-二[4,6-二[二丁基氨基]-[1,3,5]-三嗪-2-基氧基]-蒽醌的制备。



在装配有机械搅拌器、温度计、滴液漏斗和冷凝器的 500 ml 圆底烧瓶中，将 300 ml THF（四氢呋喃）、20 ml 水和 15 g 2,6-二羟基-蒽醌加入其中。将所得溶液冷却至 0℃ 并且将其搅拌一小时。然后，将 2.75 g NaOH 加入其中并且将其搅拌一小时。随后，在 30 分钟时间内将溶于 50 ml THF 的 12.65 g 氰尿酸氯滴加加入其中，由此形成沉淀。在加入完成之后，在 0℃ 下将反应另外搅拌一小时，然后使其升温至 25℃ 并且在此温度下将其搅拌 12 小时。然后，对反应混合物进行过滤并且用水洗涤，从而除去盐。将所得沉淀悬浮在甲苯中，使其回流，并且在 30 分钟时间内将 57 g 二丁胺滴加加入其中。在 110℃ 下使反应继续八小时。冷却至室温之后，用含有 31.7 g K₂CO₃ 的 200 ml 水提取甲苯相，随后用 100 ml 水进行两次洗涤。除去甲苯之后，得到红色粉末，通过在异丙醇中进行重结晶纯化。

熔点：100-105℃（产率：42%）

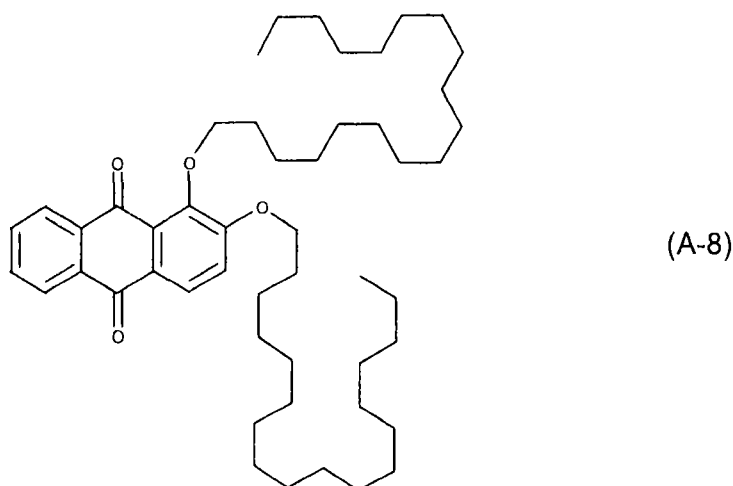
实施例（A-7）：2-(2-乙基-己氧基)-1-十八烷氧基-蒽醌的制备。



合成在装配有机械搅拌器、温度计和回流冷凝器的 500 ml 圆底烧瓶中进行。在 200 ml N,N' -二甲基乙酰胺中，对 9.14 g $KHCO_3$ 和 20 g 1,2-二羟基-蒽醌（茜素）进行混合，并且在 80°C 下将其加热一小时。在 30 分钟时间内将 27.6 g 2-乙基己基溴滴加加入其中。6 小时之后反应完成。随后，将 0.9 当量 $KHCO_3$ 加入其中，将所得混合物加热至 100°C 并且保持在该温度下。4 小时之后，在 30 分钟时间内将 27.6 g 1-溴-十八烷加入到该混合物中，同时另外将一当量的 $KHCO_3$ 加入其中。两小时之后，将温度升高至 125°C 保持两小时，随后将 0.5 当量 1-溴-十八烷加入其中。使该反应继续进行两小时。反应完成之后，将反应混合物冷却至室温，对沉淀的产品进行过滤并且用 500 ml 水洗涤。在异丙醇中对获得的 45 g 粗产品进行重结晶，并且用热丙酮进行洗涤，从而得到为黄色晶体的 32 g 期望化合物（95% HPLC（高压液相色谱））。

熔点： $61-68^\circ\text{C}$ （产率：64%）

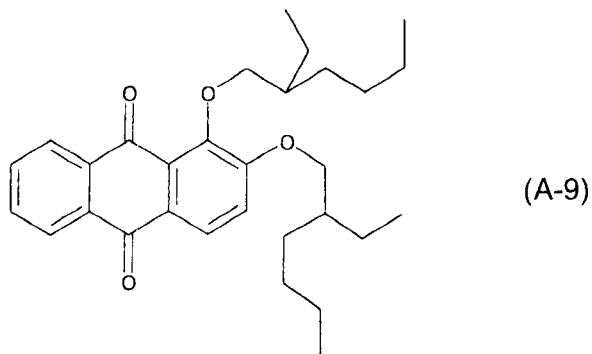
实施例（A-8）：1,2-二[十八烷氧基]蒽醌的制备。



将 20 g 1,2-二羟基-蒽醌和 34.4 g K_2CO_3 加入到装配有机械搅拌器、温度计和回流冷凝器的含有 250 ml N,N-二甲基乙酰胺的 500 ml 圆底烧瓶中。将上述混合物加热至 80℃ 并且随后将其搅拌 60 分钟。然后，在一小时时间内将 82.9 g 1-溴-十八烷分份加入其中。使该反应继续进行 6 小时。冷却至环境温度之后，形成致密沉淀。将 100 ml 另外的溶剂加入其中，使得混合物可以进行过滤。然后，用 50 ml N,N-二甲基乙酰胺和 200 ml 水对所得滤饼进行洗涤。将所得残余物再次吸收在 N,N-二甲基乙酰胺中、进行过滤并且用 200 ml 水洗涤。获得为黄色粉末的期望产品。

熔点：100-107℃（产率：93%）

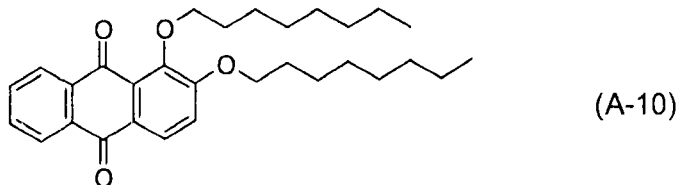
实施例（A-9）：1,2-二[2-乙基-己氧基]蒽醌的制备。



将 100 g 1,2-二羟基-蒽醌加入到装配有机械搅拌器、温度计和回流冷凝器并且含有 500 ml N,N'-二甲基乙酰胺的 2 升圆底烧瓶中。将混合物加热至 80℃ 保持 30 分钟。将 172.6 g K_2CO_3 加入其中，并且在 80℃ 下将所得混合物放置一小时。随后，在一小时时间内将 241.8 g 2-乙基己基溴滴加加入其中。将该反应放置反应总共八小时。然后，另外将 0.5 当量 K_2CO_3 加入其中，并且在 80℃ 下将其继续加热一小时，从而完成反应。过滤除去盐之后，将溶剂蒸发。将所得棕色油溶于 500 ml 甲苯中，用活性炭和扁桃土处理，用 200 ml 水洗涤三次并且最后用硫酸钠对其进行干燥。获得 146 g 为橙色油的期望产品。

无熔点（液体）（产率：75%）

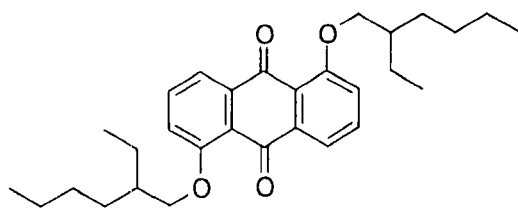
实施例（A-10）：1,2-二[辛氧基]蒽醌的制备。



向装配有机械搅拌器、热电偶、滴液漏斗和冷凝器的四口圆底烧瓶中顺序加入 250 ml N,N-二甲基乙酰胺、50 g 1,2-二羟基-蒽醌和 86.3 g K_2CO_3 。将上述混合物加热至 80℃ 并且在此温度下将其搅拌一小时。在 30 分钟时间内将 100.9 g 1-辛基溴滴加加入其中。在 80℃ 下，使反应进行 4 小时。通过冷却至室温，产品从溶液中沉淀析出，从而形成浓稠的浆料。将 50 ml N,N-二甲基乙酰胺加入其中以改善对混合物的处理。然后对反应物质进行过滤，用 50 ml N,N-二甲基乙酰胺洗涤和最后用水洗涤，从而除去形成的盐。将剩余的固体溶于 500 ml CH_2Cl_2 中，用 200 ml 水洗涤三次，用无水 Na_2SO_4 干燥并且用扁桃土和活性炭进行处理。过滤扁桃土之后，通过旋转蒸发器对所得黄色溶液进行浓缩，从而得到 70 g 为黄色固体的期望产品。

熔点：91-94℃（产率：72%）

实施例（A-11）：1,5-二[2-乙基-己氧基]蒽醌的制备。

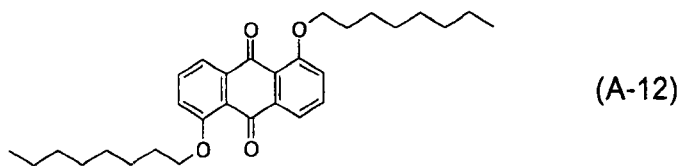


(A-11)

向 2 升反应釜中充入 750 ml 水和 41 g KOH。然后，在缓慢搅拌下将 50 g 1,5-二羟基蒽醌加入其中，随后将 120 g 2-乙基己基溴和 0.5 g 苄基-二甲基-辛基-氯化铵（相转移催化剂）加入其中。将搅拌频率增加至 250 rpm，并且在一小时过程中将反应物质加热至 170℃。达到该温度之后，使反应继续 8 小时。然后，将混合物冷却至 80℃ 并且将反应物质倾倒入烧杯中，并且使其冷却至室温。在搅拌下，将 800 ml CH_2Cl_2 加入其中并且将所得混合物搅拌 30 分钟。通过分离漏斗将所得的两相分离。所得有机相用水洗涤三次，并且用扁桃土和活性炭顺序进行处理。然后，用旋转蒸发器将溶剂蒸发。在异丙醇中将获得的黑色残余物重结晶两次（溶剂与固体的比例为 2:1 体积/重量）。GLC（气-液色谱）分析表明二取代产品为 84% 和单取代产品为 14%。在异丙醇中进行第三次结晶步骤之后，获得 21.2 g 黄色固体。HPLC（高压液相色谱）和 1H -NMR 分析确定除去了单取代衍生物。

熔点：105℃（产率：22%）

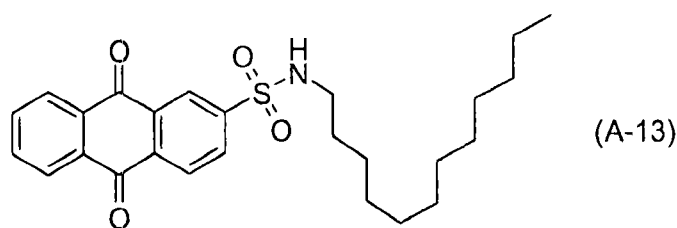
实施例 (A-12): 1,5-二[辛氧基]蒽醌的制备。



应用如实施例 (I-b-1-13) 所述的一般合成方法。在 8 小时之后终止反应。将水相吸收在 2×500 ml CH_2Cl_2 中并且对其进行分离。然后, 所得有机相用 200 ml 水洗涤三次。在用扁桃土、活性炭和无水 Na_2SO_4 处理之后, 通过旋转蒸发器对所得橙色溶液进行浓缩。在异丙醇中将所得褐色固体重结晶两次 (2:1), 从而得到橙色固体。HPLC 分析确定存在 22% 的单取代产品。因此, 将固体再溶解于 250 ml CH_2Cl_2 中, 并且用 100 ml 25 wt% KOH 水溶液对所得溶液进行处理。将形成的沉淀滤出并且对所得溶液进行浓缩, 从而得到橙黄色固体, 在异丙醇中对其进行重结晶。获得 34.2 g 黄色固体。HPLC 和 ^1H -NMR 分析确定除去了单取代衍生物。

熔点: $90-94^\circ\text{C}$ (产率: 35%)

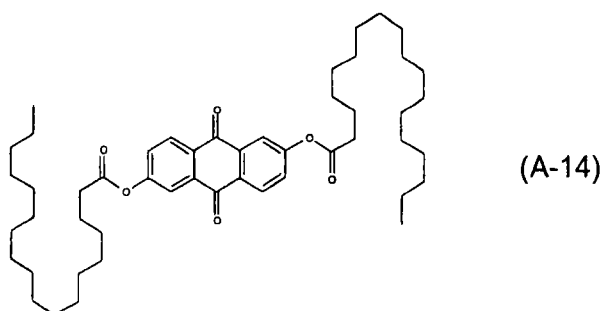
实施例 (A-13): 9,10-二氧化-9,10-二氢-蒽-2-磺酸十二烷基酰胺的制备



向装配有机械搅拌器、热电偶、滴液漏斗和冷凝器的 1 升圆底烧瓶中充入悬浮在 300 ml THF 中的 30 g 9,10-二氧化-9,10-二氢-蒽-2-磺酰氯。然后, 将 37.17 g 1-十二烷胺溶于 150 ml THF 中并且在室温下在 15 分钟时间内将其滴加加入其中。在加入胺时, 观察到温度升高了 20°C 。使所得溶液回流 4 小时, 然后将其再冷却至室温, 随之从溶液中产生部分最终产品的沉淀。将 300 ml 水加入其中, 导致期望产品的沉淀。过滤之后, 所得沉淀用 300 ml 水洗涤 4 次, 获得 42.5 g 白色粉末。

熔点: $157-165^\circ\text{C}$ (产率: 95%)

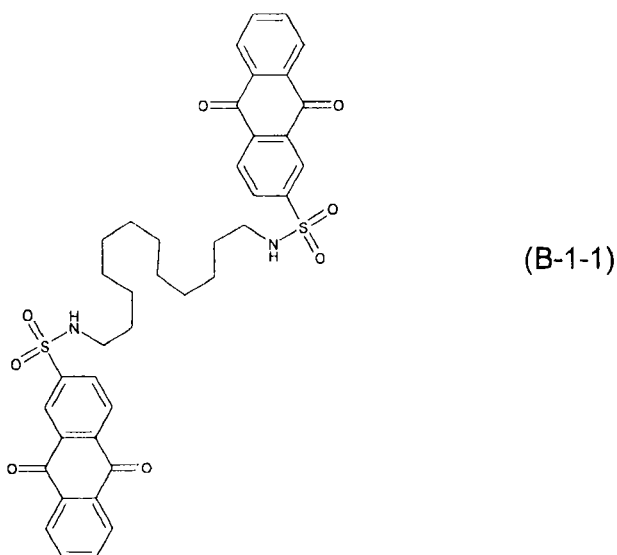
实施例 (A-14): 2,6-二硬脂酰氧基-蒽醌的制备。



在室温下, 向装配有磁体作为搅拌器、热电偶、滴液漏斗和回流冷凝器的氮气填充的 4 口 100 ml 圆底烧瓶中充入 30 ml THF、2.4 g 2,6-二羟基蒽醌和 15 ml 三乙胺。然后, 在室温下将 18.1 g 硬脂酰氯加入其中。将所得溶液保持 30℃ 24 小时并且在真空中用旋转蒸发器对其进行浓缩。所得残余物用 THF 和水洗涤并且对其进行干燥。获得 3.1 g 为苍白色 (grew) 固体的期望产品。

熔点: 129-132℃ (产率: 40%)

实施例 (B-1-1): 二[9,10-二氧代-9,10-二氢-蒽-2-磺酸]-1',12'-十二烷二基二酰胺的制备



通过使用 2 当量的 9,10-二氧代-9,10-二氢-蒽-2-磺酰氯和使其与 1 当量的 1,12-十二烷二基二胺反应, 获得该二聚结构。在装配有机械搅拌器、热电偶和冷凝器的 4 口 100 ml 圆底烧瓶中, 将 1.5 g 9,10-二氧代-9,10-二氢-蒽-2-磺酰氯溶于 30 ml THF 中并且搅拌 10 分钟。然后, 将 0.49 g

二胺分成小份加入其中。15 分钟之后, 将 10 ml 含有 0.74 g K_2CO_3 的水溶液滴加加入其中。溶液迅速稠化, 将其加热至 60-65℃保持 2 小时。冷却之后, 将形成的沉淀过滤、用水洗涤并且进行干燥。获得 1.7 g 为白色固体的期望产品。

熔点: 238℃ (产率: 95%)

实施例 A:

1) 50 μm 厚薄膜的制备:

在涡轮式混合器 (Caccia, Labo 10) 中, 将 1% 的表中所示添加剂与线型低密度聚乙烯 (LLDPE; Dowlex NG 5056-E (RTM); 熔体指数: 在 190℃下为 1.1 g/10 分钟, 和 2.16 Kg) 混合。LLDPE 含有 0.12% 的 (2,4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯, 0.02% 的季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基) 丙酸酯和 0.03% 的十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基) 丙酸酯。使用 O.M.C. 双螺杆挤压机 (型号 ebv 19/25), 在最高温度 200℃下, 将混合物挤压成颗粒。随后, 使用在 210℃的最高温度下工作的鼓泡挤出机 (Formac), 将上述颗粒转化为 50 μm 厚的薄膜。

2) 25 μm 厚的薄膜的制备:

重复 1) 中所述的方法, 但是使用 10% 的添加剂, 和随后将获得的聚合物颗粒用相同的 LLDPE 稀释为 1~10 w/w, 并且使用在 210℃的最高温度下工作的鼓泡挤出机 (Dolci (RTM)), 将其转化为 25 μm 厚的薄膜。

(“%”是指相对于 LLDPE 的“按重量计%”)

3) 曝置:

a) 将薄膜样品暴露于装配有 6500W 氙气灯 (连续光照周期, 黑板温度=63℃) 的 ATLAS 老化测试机 (WOM; 型号 Ci65A) 中。

b) 如同一般的覆盖薄膜设置一样, 将薄膜部分暴露于室外和部分暴露于耕土中。在平均照射为约 110 KLys/年的 Pontecchio Marconi (Bologna-Italy) 中, 在六月至九月期间进行曝置。

评价参数:

羰基增量 (CO): 作为曝置时间中的函数, 用 FT-IR Perkin-Elmer Spectrum One 对羰基能带增加 (1710 cm^{-1}) 进行监控, 进行评价。(高位值表示聚合物进行了降解)

破裂时间: 根据“时间对表面破裂的第一证据”对薄膜样品的视觉

断裂进行评价。在户外曝晒中，对耕土顶部暴露的部分进行“破裂时间”评定。

下表说明了在 WOM 曝置中，经 IR 测定的聚乙烯薄膜羰基增量的上升：参比材料为不含有添加剂的薄膜。

表 A-1:
含有 1%所示添加剂的 50 μ m LLDPE 薄膜的 WOM 曝置（小时）

小时	羰基增量				
	(无)	化合物 (A-4)	化合物 (A-8)	化合物 (A-6)	化合物 (A-9)
187	0.013	0.380	0.170	0.185	0.200
416	0.048	0.562	0.330	0.318	0.340
585	0.091	0.643	0.440	0.395	0.452
812	0.185	0.775	0.630	0.560	0.628
1040	0.329	0.959	0.849		

表 A-2: 含有 1%所示添加剂的 50 μ m LLDPE 薄膜的 WOM 曝置(小时)

小时	羰基增量		
	(无)	化合物 (A-3)	化合物 (A-5)
213	0.028	0.338	0.514
428	0.106	0.537	0.672
623	0.195	0.665	
890	0.423	0.950	
1095	0.649	1.180	

表 A-3:

含有 1%所示添加剂的 50 μm LLDPE 薄膜的 WOM 曝置 (小时)

	(无)	化合物 (A-3)	化合物 (A-5)
产生破裂的小时数	2647	1190	890

表 A-4:

含有 1%所示添加剂的 50 μm LLDPE 薄膜的 WOM 曝置 (小时)

小时	羰基增量	
	(无)	化合物 (A-13)
236	0.035	0.329
412	0.101	0.491
655	0.236	0.699
884	0.400	0.891

表 A-5:

含有 1%所示添加剂的 25 μm LLDPE 薄膜的 WOM 曝置 (小时)

小时	羰基增量			
	(无)	化合物 (A-2)	化合物 (A-4)	化合物 (A-9)
481	0.050	0.307	0.260	0.236
663	0.086	0.387	0.313	0.306
900	0.157	0.517	0.408	0.418

表 A-6:

含有 1%所示添加剂的 25 μm LLDPE 薄膜的 WOM 曝置 (小时)

	(无)	化合物 (A-2)	化合物 (A-4)	化合物 (A-9)
产生破裂的小时数	1025	622	596	717

表 A-7:
含有 1%所示添加剂的 25 μ m PE 薄膜的户外曝晒

	(无)	化合物 (A-2)	化合物 (A-9)	化合物 (A-4)
产生破裂的 Klys	50	25	25	20

表 A-8:
含有 1%所示添加剂的 50 μ m LLDPE 薄膜的 WOM 曝置 (小时)

小时	羰基增量	
	(无)	化合物 (A-7)
215	0.012	0.179
402	0.045	0.299
611	0.095	0.438
823	0.178	0.581
1078	0.305	0.770
1281	0.433	

表 A-9:
含有 1%所示添加剂的 50 μ m LLDPE 薄膜的 WOM 曝置

	(无)	化合物 (A-7)
产生破裂的小时数	1634	941

表 A-10:
含有 1%所示添加剂的 25 μ m LLDPE 薄膜的 WOM 曝置 (小时)

小时	羰基增量	
	(无)	化合物 (A-10)
221	0.011	0.148
478	0.067	0.258
653	0.119	0.348
843	0.200	0.431
1075	0.321	

表 A-11:

含有 1%所示添加剂的 25 μm LLDPE 薄膜的 WOM 曝置

	(无)	化合物 (A-10)
产生破裂的小时数	913	603

表 A-12:

含有 1%所示添加剂的 50 μm LLDPE 薄膜的 WOM 曝置 (小时)

小时	羰基增量		
	(无)	化合物 (A-11)	化合物 (A-12)
212	0.024	0.284	0.314
400	0.089	0.489	0.528
637	0.217	0.698	0.733
894	0.396	0.937	1.006
1112	0.570		

表 A-13:

含有 1%所示添加剂的 50 μm LLDPE 薄膜的 WOM 曝置

	(无)	化合物 (A-11)	化合物 (A-12)
产生破裂的小时数	989	754	894

实施例 B:

(1) 薄膜的制备:

添加剂母料根据以下方法获得: 使添加剂与线型低密度聚乙烯 (LLDPE; Dowlex NG 5056-E (RTM); 熔体指数: 在 190 $^{\circ}\text{C}$ 下为 1.1 g/10 min., 2.16 Kg) 混合。LLDPE 含有 0.12%的三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯, 0.02%的季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯和 0.03%的十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯。

如下表中所示的其它添加剂为:

硬脂酸锰 (得自于 Shepherd Chemical Company)

过氧化钙 (Ixper 75C (RTM), 得自于 Solvay-Interox)

聚- β -蒎烯 (Dercolyte S115 (RTM), 得自于 DRT)

在桶索环混合器 (Rhönrad) 或者涡轮式混合器 (Caccia, Labo 10)

中，对 LLDPE 的粉末和添加剂进行均质化。使用 O. M. C.双螺杆挤压机（型号 ebv 19/25）或者 Comac 双螺杆挤压机，在 200℃的最高温度下，将混合物挤出成颗粒。

随后将颗粒用相同的 LLDPE 稀释为具体载荷，并且使用鼓泡挤出机（在 210℃的最高温度下工作的（Dolci (RTM)）将其转化为 25 μm 厚的薄膜。

参数	薄膜厚度（ μ m）	其它添加剂
薄膜 1	25	无
薄膜 2	25	0.14%硬脂酸锰
		5%过氧化钙
		1%聚- β -蒎烯（Dercolyte S115 (RTM) - DRT）

（“%”是指相对于 LLDPE 的“按重量计%”）

（2）曝置：

如同一般的覆盖薄膜设置一样，将薄膜部分暴露于室外和部分暴露于耕土中。在平均照射为约 110 KLys/年的 Pontecchio Marconi（Bologna-Italy）中，从夏初开始进行曝置。

（3）评价参数：

a）羰基增量（CO）：作为曝置时间的函数，用 FT-IR Perkin-Elmer Spectrum One 对羰基吸光能带增加（1710 cm⁻¹）进行监控，进行评价。（高位值表示聚合物进行了降解）

b）薄膜的外观：根据“时间对表面破裂的第一证据”对薄膜样品的视觉断裂（破裂）进行评价。对暴露于耕土上部和在耕土内的部分都进行暴露于室外的薄膜样品的视觉断裂或者消失评价。

结果示于下表中。

表 B-1:

表层土 25 μm LLDPE 薄膜的户外曝晒

KLYs	薄膜 1	薄膜 2
产生破裂	>29.4	12.5
消失	>29.4	37.7

实施例 C:

在涡轮式混合器 (Caccia (RTM), Labo 10) 中, 将含有硬脂酸钴和 1.35 重量%碳酸钙和 CaO_2 (可以得自于 Aldrich (RTM)) 的添加剂母料与熔体指数为 1.1 g/10 min (190°C/2.16 Kg) 的 LLDPE (Dowlex (RTM) 5056NG) 混合。使用 O. M. C. 挤压机 (型号 ebv 19/25), 在 200°C 的最高温度下, 将混合物挤出成颗粒, 随后使用在 210°C 的最高温度下工作的鼓泡挤出机 (Formac (RTM)), 将其转化为 50 μm 厚的薄膜。

获得的薄膜样品列于表 C-1 中。

表 C-1:

薄膜样品	组分 (I) (金属组分)	组分 (II) (氧化剂)
A	-	-
B	0.13 重量%的硬脂酸钴	-
C	0.13 重量%的硬脂酸钴	2.5 重量%的 CaO_2
D	0.13 重量%的硬脂酸钴	5.0 重量%的 CaO_2

评价参数:

破裂时间: 根据“时间对表面破裂的第一证据”对薄膜样品的视觉损坏进行评价。

羰基增量 (CO): 作为曝置时间的函数, 用 FT-IR Perkin-Elmer Spectrum One 对羰基能带增加 (1710 cm^{-1}) 进行监控, 进行评价。羰基增加是分析和评价聚烯烃降解的普遍指标。

试验方法:

1) 在 50°C 下进行炉内老化, 将薄膜浸入水中:

将装入充满水的石英池 (Carlo Erba, 等级, 用于 HPLC 的 Water plus) 的薄膜样品 B~D 暴露于循环空气烘箱 (Heraeus (RTM), model UT 6120) 中。取决于暴露时间的羰基增加的发展示于表 C-2 中。破裂时间列于表 C-3 中。

表 C-2:

样品	曝置时间 (小时)	羰基增量
B	980	0.0
C	980	0.2
D	980	0.6

结果清楚地表明, 在 CaO_2 (样品 C 和 D) 存在下, 存在加速降解。

表 C-3:

薄膜样品	B	D
产生破裂的小时数	>3300	1385

不仅羰基增加而且破裂时间都确定在 CaO_2 存在下存在加速的降解。薄膜 B 表明没有任何破裂的迹象, 而含有 5 重量% CaO_2 的薄膜 D 在不到一半暴露时间时就产生了破裂。

2) 在 70°C 和 100%湿度下烘箱内的曝置时间:

在这种情况下, 薄膜没有完全浸入水中, 而是将石英瓶仅仅在底部填充水和曝置在烘箱 (Horo (RTM), 型号 080V) 中。取决于暴露时间的羰基增加的发展示于表 C-4 中。破裂时间列于表 C-5 中。

表 C-4:

薄膜样品	曝置时间 (小时)	羰基增量
A	215	0.0
B	215	0.0
C	215	0.6
D	215	0.6

表 C-5:

薄膜样品	A	B	C	D
产生破裂的小时数	>381	>381	215	215

为了使得氧气具有升高的利用度以促进薄膜的氧化作用，改变反应设定，证实了示于表 C-2 和 C-3 中的结果，不过时间标度更短。

3) 在耕土中在 80℃ 下进行曝置：

将常规的潮湿花园土壤（得自于花园中心）填充入具有盖的塑胶箱中。将材料 A、B、C 和 D 的薄膜固定在透明正片的框架中并将其插入土壤中。将盖闭合并将样品置入 80℃ 的实验室烘箱中。对于它们的外观，每周对薄膜进行对照。5 周之后，薄膜 D 变为褐色并且消失了。检查土壤，不能视觉检测到塑料碎片。薄膜 C 表现出深黄色，并且存在严重的结构破坏（孔和部分薄膜消失）。5 周之后，薄膜 B 表现出轻微的变黄，但是没有破裂。薄膜 A 仍然完整，并且既没有变黄的迹象也没有产生结构破坏。