



(51) МПК

C08G 63/685 (2006.01)*C07D 251/34* (2006.01)*C08K 5/3492* (2006.01)*C08K 5/10* (2006.01)*C09K 15/30* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2005140515/04**, 14.05.2004(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.05.2004(30) Конвенционный приоритет:
26.05.2003 EP 03405374.4
27.10.2003 EP 03103976.1(43) Дата публикации заявки: **10.07.2007**(45) Опубликовано: **20.10.2009** Бюл. № 29(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **WO 03004557 A**, 16.01.2003. **WO 0157124 A**,
09.08.2001. **US 4826978 A**, 02.05.1989. **EP**
1033243 A, 06.09.2000. **RU 2000130235 A**,
27.02.2003. **EP 1310492 A**, 14.05.2003. **WO**
2000/043349 A, 27.07.2000. **DE 10101222 A**,
25.07.2002. **DE 4444258 A**, 23.11.1995.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **26.12.2005**(86) Заявка РСТ:
EP 2004/050804 (14.05.2004)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/104081 (02.12.2004)Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

ЛАЦЦАРИ Дарио (ИТ),
ВИТАЛИ Мануэле (ИТ),
БОНОРА Микела (ИТ),
ЦАНЬОНИ Грациано (ИТ),
МОРВИЙЕ Мари-Рафаель (FR)

(73) Патентообладатель(и):

ЦИБА СПЕШИАЛТИ КЕМИКЭЛЗ
ХОЛДИНГ ИНК. (СН)**(54) ОБЛАДАЮЩИЙ ХОРОШЕЙ СОВМЕСТИМОСТЬЮ И НЕМИГРИРУЮЩИЙ
ПОЛИМЕРНЫЙ ПОГЛОТИТЕЛЬ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к
гидроксифенилтриазиновым поглотителям
УФ-излучения для защиты прозрачного
пластмассового контейнера или пленки и их
содержимого. Описывается сложный
олигоэфир или полиэфир общей формулы $[-A-O-D-O]_x$ - в качестве добавки к
термопластичному полимерному материалу,

где x - число от 1 до 50; A - остаток
гидрокситрифенилтриазина формулы (II) или
обладает одним из значений, указанных для T ;
 D - C_4-C_{12} алкилен, который может быть
замещен OH , и/или включать O ; L -
 C_1-C_{18} алкилен; C_5-C_{12} циклоалкилен;
 C_3-C_{18} алкенилен, которые могут быть
замещены фенилом, C_7-C_{11} алкилфенилом,

C_5-C_{12} циклоалкилом, ОН, галогеном,
 C_1-C_{18} алкоксигруппой,
 C_5-C_{12} циклоалкоксигруппой,
 C_3-C_{18} алкенилоксигруппой, $COOH$; R_1 - H , OR_7
 или OH при условии, что, по меньшей мере,
 один из R_1 или R_{13} обозначает OH ; R_7 -
 водород, C_1-C_{12} алкил или $-L-CO-O-R_9$, где R_9 -
 H , C_1-C_{18} алкил, C_2-C_{12} гидроксиалкил; R_{10} -
 водород, C_1-C_4 алкил, Cl , фенил или $-OR_7$; R_{11} -

водород, метил; R_{13} - водород, метил, OH , OR_7 ;
 и T - двухвалентный ацильный остаток
 алифатической или циклоалифатической $C_{13}-C_6$
 $_0$ дикарбоновой кислоты, и который включает,
 по меньшей мере, один фрагмент формулы (II)
 и, по меньшей мере, один фрагмент T .
 Предложенный полимерный поглотитель
 УФ-излучения обеспечивает эффективную
 защиту продуктов, находящихся в
 тонкостенных контейнерах или пленке. 6 н. и 7
 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 3 7 0 5 0 2 C 2

RU 2 3 7 0 5 0 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08G 63/685 (2006.01)*C07D 251/34* (2006.01)*C08K 5/3492* (2006.01)*C08K 5/10* (2006.01)*C09K 15/30* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005140515/04, 14.05.2004**(24) Effective date for property rights:
14.05.2004(30) Priority:
26.05.2003 EP 03405374.4
27.10.2003 EP 03103976.1(43) Application published: **10.07.2007**(45) Date of publication: **20.10.2009 Bull. 29**(85) Commencement of national phase: **26.12.2005**(86) PCT application:
EP 2004/050804 (14.05.2004)(87) PCT publication:
WO 2004/104081 (02.12.2004)Mail address:
101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15,
"EVROMARKPAT", pat.pov. I.A.Veselitskoj, reg.
№ 11

(72) Inventor(s):

LATsTsARI Dario (IT),
VITALI Manuehle (IT),
BONORA Mikela (IT),
TsAN'ONI Gratsiano (IT),
MORVIJE Mari-Rafael' (FR)

(73) Proprietor(s):

TsIBA SPESHIALTI KEMIKEHLZ KhOLDING
INK. (CH)**(54) NON-MIGRATORY POLYMER UV-RADIATION ABSORBENT WITH GOOD COMPATIBILITY**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to hydroxyphenyltriazine UV-radiation absorbents for protecting transparent plastic containers or films and their contents. Description is given of oligoester or polyester with general formula $-[A-O-D-O]_x-$ as an additive to thermoplastic polymer material, where x - ranges from 1 to 50; A - is a hydroxytriphenyltriazine residue with formula (II) or assumes one of the values, indicated for T ; D - C_4-C_1 alkylene, which can be substituted with OH, and/or include O; L - C_1-C_{18} alkylene; C_5-C_{12} cycloalkylene; C_3-C_{18} alkenylene, which can be substituted with phenyl, C_7-C_{11} alkylphenyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, OH,

halogen, C_1-C_{18} alkoxy group, C_5-C_{12} cycloalkoxy group, C_3-C_{18} alkenyloxy group, COOH; R_1 - H, OR_7 or OH under the condition that, at least one of R_1 or R_{13} represents OH; R_7 - hydrogen, C_1-C_{12} alkyl or $L-CO-O-R_9$, where R_9 - H, C_1-C_{18} alkyl, C_2-C_{12} hydroxyalkyl; R_{10} - hydrogen, C_1-C_4 alkyl, Cl, phenyl or $-OR_7$; R_{11} - hydrogen, methyl; R_{13} - hydrogen, methyl, OH, OR_7 ; and T - is a bivalent acyl residue of aliphatic or cycloaliphatic $C_{13}-C_{60}$ dicarboxylic acid, and which includes at least one fragment with formula (II) and at least one fragment T .

EFFECT: effective protection of products in thin-walled containers or films.

13 cl, 8 ex

Настоящее изобретение относится к обладающим хорошей совместимостью гидроксифенилтриазиновым поглотителям УФ-излучения и к содержащему их полимерному материалу, предпочтительно - пленкам из термопластичного полимера. Полученный таким образом полимерный материал можно применять в качестве

5 упаковочных пленок, защищающих упакованные пищевые продукты, напитки, лекарственные средства, косметику, средства личной гигиены, шампуни и т.п. от вредного воздействия ультрафиолетового излучения. Они также применимы для защиты растений в теплицах. Настоящее изобретение также относится к способу

10 предотвращения фотоокисления упакованного пищевого продукта путем комбинированного применения поглотителя УФ-излучения и поглотителя кислорода. Обнаружено, что некоторые трис-арил-симтриазины являются особенно эффективными при включении в контейнеры или пленки, в которых хранятся такие материалы. Соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, также эффективны

15 при использовании в косметических композициях, предназначенных для защиты кожи или волос человека (или животного) от воздействия УФ-излучения.

Кроме того, многие упакованные продукты, такие как некоторые фруктовые соки, безалкогольные напитки, пиво, вина, пищевые продукты, молочные продукты,

20 косметика, шампуни, витамины и лекарственные средства, подвергаются вредному воздействию, т.е. разлагаются при воздействии ультрафиолетового (УФ) излучения, если они упакованы в пластмассовые емкости, которые пропускают такое излучение.

Применение поглотителей УФ-излучения для защиты содержимого бутылки и пленки является хорошо известным. Однако наблюдается тенденция к использованию

25 прозрачных или слабоокрашенных емкостей. Более привлекательные по внешнему виду емкости можно изготовить из прозрачных пластмасс, которые также позволяют видеть содержимое. К сожалению, бесцветные и слабоокрашенные емкости и пленки пропускают значительные количества ультрафиолетового излучения, т.е. излучения в диапазоне длин волн от примерно 280 до примерно 400 нм. Кроме того, наблюдается тенденция к использованию более легких и поэтому тонкостенных емкостей. Тонкостенные контейнеры пропускают больше УФ-излучения, поскольку короче

30 проходимый им путь. Вследствие этих тенденций в области упаковки для применения в этой области необходимы более эффективные поглотители УФ-излучения.

Многие предназначенные для жарки и салатов масла в настоящее время предлагаются в прозрачной упаковке из ПЭТ (полиэтилентерефталат). Практически все растительные и полученные из семян масла, такие как соевое, оливковое, сафлоровое, хлопковое и кукурузное масла, содержат различные количества

40 ненасыщенных олефиновых кислот или сложных эфиров (например, линоленатов), которые подвержены разложению под действием света. Большинство растительных масел также содержит натуральный хлорофилл или другие пигменты-фотосенсибилизаторы. Pascall et al., J. Food Sci., 60 (5), 1116 (1995) обсудили защиту соевого масла от воздействия УФ-излучения путем применения Tinuvin® 326, включенного в полученные совместной экструзией многослойные емкости на основе

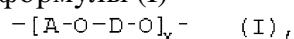
45 полипропилена. Tinuvin® 326 представляет собой бензотриазоловый поглотитель УФ-излучения, 5-хлор-2-(2-гидрокси-3-трет-бутил-5-метилфенил)-2Н-бензотриазол, выпускающийся фирмой Ciba Specialty Chemicals Corp.

В WO 03/004557 описаны некоторые гидроксифенилтриазиновые поглотители

50 УФ-излучения, обладающие хорошей стойкостью в полиолефиновых пленках. Пластмассовые емкости и пленки, содержащие долговечные поглотители УФ-излучения, также отмечены в WO 01/57124.

Предлагаемые в настоящем изобретении гидроксифенилтриазиновые поглотители УФ-излучения обнаруживают превосходную совместимость с различными пластмассами и являются в них стойкими и защищают эти материалы от вредного воздействия УФ-излучения. Одновременно эти поглотители УФ-излучения обеспечивают эффективную и селективную защиту от воздействия УФ-излучения при использовании в пленках для теплиц, листовых материалах для окон и упаковочных материалах. Вследствие наличия чрезвычайно длинных алкильных фрагментов они хорошо совместимы со многими полимерами, что позволяет включать более значительные количества УФА (поглотителя УФ-излучения спектра А). Они термически стабильны и не выделяются из полимера, что важно при соприкосновении с пищевыми продуктами и напитками.

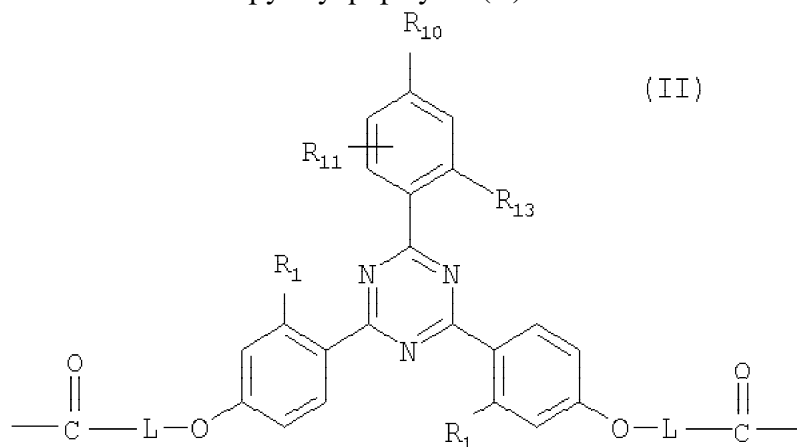
Настоящее изобретение относится к сложному олигоэфиру или полиэфиру формулы (I)



в которой

x обозначает число, равное от 1 до 50;

A обозначает группу формулы (II)



или обладает одним из значений, указанных для T;

D обозначает C₄-C₁₂ алкилен или указанный алкилен, замещенный с помощью OH, или включающий O, или и замещенный с помощью OH, и включающий O;

L обозначает C₁-C₁₈ алкилен; C₅-C₁₂ циклоалкилен; C₃-C₁₈ алкенилен; или один из указанных остатков содержит в качестве заместителей фенил, C₇-C₁₁ алкилфенил, C₅-C₁₂ циклоалкил, OH, галоген, C₁-C₁₈ алкоксигруппу, C₅-C₁₂ циклоалкоксигруппу, C₃-C₁₈ алкенилоксигруппу, COOH;

R₁ независимо друг от друга обозначают H, OR₇ или OH при условии, что по меньшей мере один из R₁ или R₁₃ обозначает OH;

R₇ независимо друг от друга обозначают водород, C₁-C₁₂ алкил или радикал формулы $-L-CO-O-R_9$;

R₉ обозначает H, C₁-C₁₈ алкил, C₂-C₁₂ гидроксиалкил;

R₁₀ обозначает водород, C₁-C₄ алкил, Cl, фенил или группу -OR₇;

R₁₁ обозначает водород или метил;

R₁₃ обозначает водород, метил, OH или OR₇; и

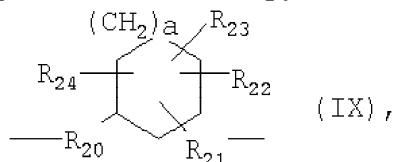
T обозначает двухвалентный ацильный остаток алифатической или циклоалифатической дикарбоновой кислоты, содержащей от 13 до 60 атомов углерода;

и который включает по меньшей мере один фрагмент формулы (II) и по меньшей мере один фрагмент Т.

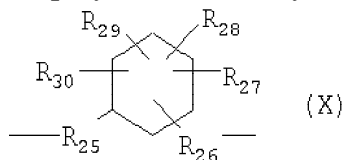
В предпочтительном соединении L обозначает C_1 - C_4 алкилен, предпочтительно - C_2 - C_4 алкилиден или метилен.

D предпочтительно обозначает C_4 - C_{12} алкилен или C_4 - C_{10} алкилен, в который включен O.

Т обозначает двухвалентный ацильный остаток алифатической или циклоалифатической дикарбоновой кислоты, содержащей от 13 до 60 атомов углерода, включая, например, алифатические диацилы, в которых 2 карбонильные группы соединены C_{11} - C_{58} алкиленом или -алкениленом, или алкилен, в который включен циклоалкилен или циклоалкенилен, каждый из которых является незамещенным или замещен алкилом и всего содержит от 11 до 58 атомов углерода, предпочтительно - от 20 до 50 атомов углерода. Алкилен или алкенилен могут быть разветвленными или неразветвленными или, предпочтительно, не соседними с этиленовой двойной связью с включенным кислородом. В предпочтительных соединениях Т обозначает $-CO-T'-CO-$, где Т' обозначает C_{20} - C_{50} алкилен или C_{20} - C_{50} алкилен, в который включен один или большее количество атомов кислорода; особенно предпочтительным является неразветвленный C_{20} - C_{50} алкилен. В более предпочтительных соединениях Т обозначает $-CO-T'-CO-$, где Т' обозначает алкилен, в который включен C_5 - C_{12} циклоалкилен или C_5 - C_{12} циклоалкенилен, или указанный циклоалкилен или циклоалкенилен замещен алкилом и содержит от 11 до 58 атомов углерода, предпочтительно - всего 20-50 атомов углерода; особенно предпочтительным циклоалкиленом является циклогексилен; особенно предпочтительным циклоалкениленом является циклогексенилен. Полезными разделительными группами Т' являются, например, группы формулы IX



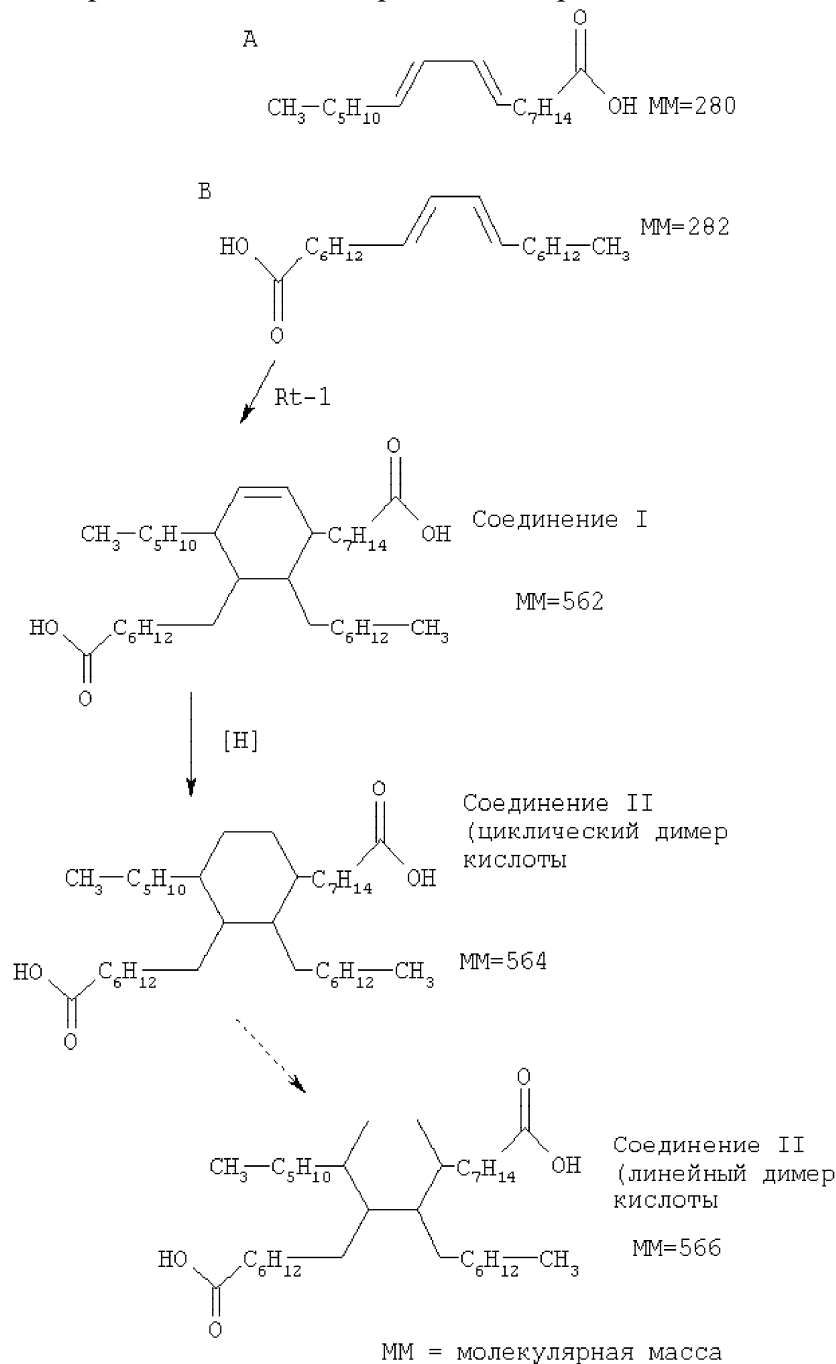
в которой R_{20} обозначает $-(C_bH_{2b})-$ и R_{21} обозначает $-(C_cH_{2c})-$ и R_{22} , R_{23} и R_{24} обозначают $-(C_dH_{2d})-$, $-(C_eH_{2e})-$ и $-(C_fH_{2f})-$ соответственно, где а находится в диапазоне 0-7 и каждый из индексов b-f находится в диапазоне 0-20, при условии, что сумма $a+b+c+d+e+f$ находится в диапазоне 15-45, или формулы X



в которой R_{25} и R_{26} обозначают C_1 - C_{18} алкилен и каждый из R_{27} , R_{28} , R_{29} и R_{30} независимо обозначает H или C_1 - C_{18} алкил, и R_{29} и R_{30} совместно также могут представлять собой химическую связь при условии, что полное количество атомов углерода в формуле X составляет от 20 до 50.

Особо важными являются разделительные группы Т' формулы X, в которой R_{25} и R_{26} независимо обозначают алкилен, содержащий 4-12 атомов углерода, каждый из R_{27} и R_{28} независимо обозначает C_4 - C_{12} алкил, где R_{29} и R_{30} обозначают водород.

Подходящие дикислоты можно получить, например, димеризацией мононенасыщенной жирной кислоты с диненасыщенной; продукт, содержащий циклоалкенильную структуру, можно использовать как таковой или предпочтительно прогидрировать его перед использованием для синтеза соединений, предлагаемых в настоящем изобретении; в последнем случае гидрированная дикислота часто представляет собой смесь обладающих открытой цепью ("алкиленовых") и включающих циклоалкиленовый фрагмент соединений. Пример получения дикислоты из жирных кислот А и В приведен на представленной ниже схеме:



В соединениях предлагаемой в настоящем изобретении формулы I наиболее предпочтительно, если R₁ обозначают OH;

R₇ обозначают водород или метил;

R₁₀ обозначает водород, метил или группу -OR₇;

R₁₁ обозначает водород;

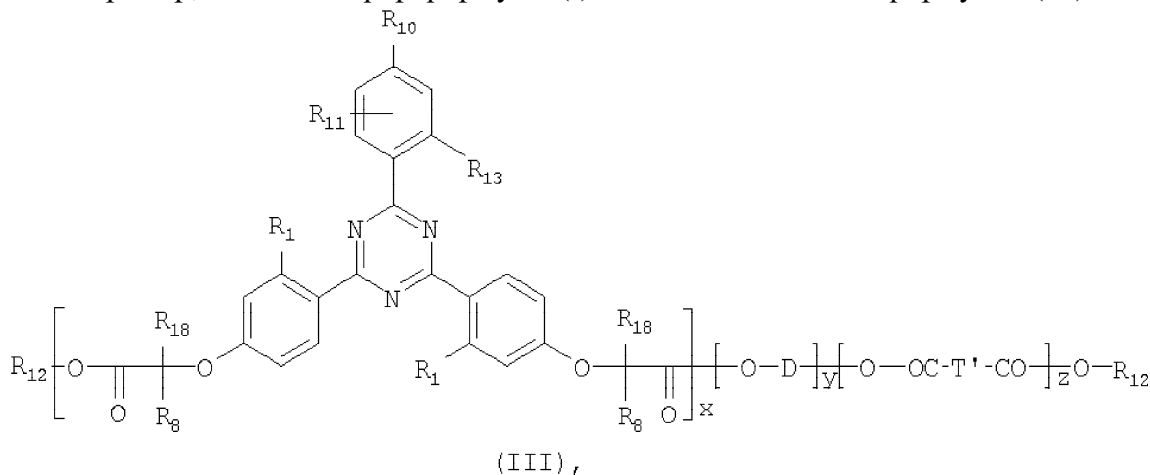
R_{13} обозначает водород, OH или метил.

Концевыми группами олигомера или полимера формулы (I) обычно являются -O-D-OR₁₂, или -OR₁₂ в случае связи с А (левая сторона формулы I),

или -A-OR₁₂, такие как -T'-COOR₁₂ или -[формула II]-OR₁₂, или -R₁₂ в случае связи с О (правая сторона формулы I),

где R₁₂ обозначает H или C₁-C₈алкил.

Например, сложный эфир формулы (I) может описываться формулой (III)



в которой

x обозначает число, равное от 1 до 20;

число y равно не менее 1 и находится в диапазоне от (x+z-1) до (x+z+1);

z обозначает число, равное от 1 до 20; и

R₈ обозначает водород, C₁-C₁₂алкил; C₅-C₁₂циклоалкил; C₂-C₁₂алкенил; фенил; C₇-C₁₁алкилфенил; C₁-C₁₂алкил, замещенный фенилом, OH, галогеном;

C₁-C₁₈алкоксигруппу, C₅-C₁₂циклоалкоксигруппу, C₃-C₁₈алкенилоксигруппу или COOH; предпочтительно - водород или C₁-C₄алкил;

R₁₂ обозначает водород или C₁-C₈алкил;

R₁₈ обозначает водород или C₁-C₄алкил;

D обозначает C₄-C₈алкилен или C₄-C₁₀алкилен, в который включен O; и T' обозначает C₂₀-C₅₀алкилен или C₂₀-C₅₀алкилен, в который включен один или большее количество атомов кислорода;

и все остальные символы являются такими, как определено выше для формулы I.

T' также может обозначать алкилен, в который включен C₅-C₁₂циклоалкилен или указанный циклоалкилен, предпочтительно - циклогексил, замещенный алкилом и содержащий всего 20-50 атомов углерода.

В сложном олиго- или полиэфире формулы (III) каждое из двухвалентных структурных звеньев, заданных индексами x и z, соединяется со структурным звеном -O-D-, заданным индексом y, и/или с концевой группой R₁₂ или OR₁₂.

В соединениях формулы (I) x предпочтительно находится в диапазоне 2-50, более предпочтительно - в диапазоне 2-20, особенно предпочтительно - в диапазоне 4-12; отношение количества триазиновых фрагментов формулы II к количеству дирадикальных остатков T предпочтительно составляет от примерно 1:3 до примерно 10:1, более предпочтительно - от примерно 1:1 до примерно 5:1. В соединениях формулы (III) все x и z предпочтительно находятся в диапазоне 1-16;

более предпочтительно, если x находится в диапазоне 1-10 и z находится в диапазоне 2-12.

Олигомерные или полимерные сложные эфиры, предлагаемые в настоящем изобретении, такие как обладающие формулой I или III, обычно обладают

молекулярной массой, находящейся в диапазоне от 1000 до 50000 г/моль, более предпочтительно - от 1500 до 20000 г/моль, наиболее предпочтительно - от 2000 до 10000 г/моль (среднечисловая M_n , определенная с помощью гелепроникающей хроматографии (ГПХ)).

Алкилфенил обозначает алкилзамещенный фенил; C_7 - C_{14} алкилфенил включает такие примеры, как метилфенил (толил), диметилфенил (ксилил), триметилфенил (мезитил), этилфенил, пропилфенил, бутилфенил, дибутилфенил, пентилфенил, гексилфенил, гептилфенил и октилфенил.

Фенилалкил обозначает фенилзамещенный алкил; C_7 - C_{11} фенилалкил включает такие примеры, как бензил, α -метилбензил, α -этилбензил, α,α -диметилбензил, фенилэтил, фенилпропил, фенилбутил и фенилпентил.

Алкил, в который включен O, обычно может включать один или большее количество несоседних атомов кислорода. Предпочтительно, если атом углерода алкиленовой цепи, такой как D или T', был связан не более чем с 1 гетероатомом.

В объеме приведенных определений алкильные радикалы являются разветвленными или неразветвленными алкилами, такими как метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, 2-этилбутил, н-пентил, изопентил, 1-метилпентил, 1,3-диметилбутил, н-гексил, 1-метилгексил, н-гептил, изогептил, 1,1,3,3-тетраметилбутил, 1-метилгептил, 3-метилгептил, н-октил, 2-этилгексил, 1,1,3-триметилгексил, 1,1,3,3-тетраметилпентил, нонил, децил, ундецил, 1-метилундецил, додецил, 1,1,3,3,5,5-гексаметилгексил, тридецил, тетрадецил, пентадецил, гексадецил, гептадецил и октадецил.

Алкилен, такой как L или D, образуется из таких алкилов путем отщепления атома водорода.

В объеме приведенных определений алкенильные радикалы включают аллил, изопропенил, 2-бутенил, 3-бутенил, изобутенил, н-пента-2,4-диенил, 3-метилбут-2-енил; н-окт-2-енил, н-додец-2-енил, изододеценил, н-октадец-2-енил и н-октадец-4-енил.

Длинные цепи фрагмента T, например, алкиленовые группы фрагмента T', могут характеризоваться некоторым распределением по длинам. Например, диапазоны могут составлять 22-26, 28-32 или 34-38 атомов C. Могут использоваться и более широкие диапазоны, такие как, например, от 20 до 40, от 30 до 50 или от 30 до 40 атомов углерода, причем все значения относятся к T' в целом.

Поскольку эдукты для получения соединения формулы (I) или (III) являются коммерческими продуктами, их характеристики могут меняться в пределах, установленных спецификациями. В особенности это относится к обладающим большой молекулярной массой дикислотам, из которых получают группы T, где T обозначает C_{20} - C_{60} алкилен (в который могут быть включены описанные выше фрагменты).

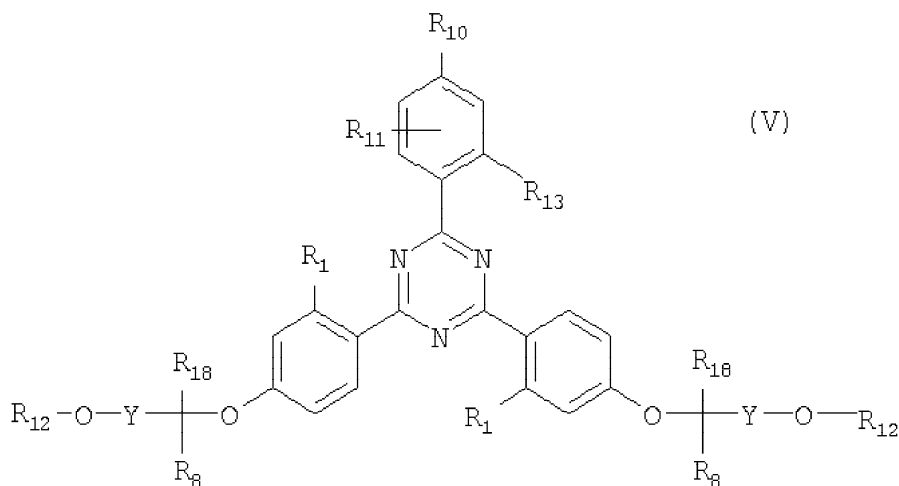
Имеющиеся в продаже кислоты и сложные эфиры дикислот также могут содержать небольшое количество цепей, которые короче, чем C_{20} . Поэтому объектом настоящего изобретения также являются смеси соединений, в которых T обозначает смесь, содержащую до 10% диацильных цепей, включающих менее 20 атомов углерода, и

от 90 до 100% диацильных цепей, включающих от 20 до 60, предпочтительно - от 20 до 40 атомов углерода. Выраженные в процентах количества являются массовыми в пересчете на полную массу смеси.

Соединения формулы (I) и (III) или их предшественники могут быть получены по методикам, аналогичным описанным в WO 03/004557 или в указанных в настоящем изобретении публикациях (например, EP-A-434608, H.Brunetti and C.E.Lüthi, *Helv. Chim. Acta* 55, 1566 (1972), US-3118887, EP-A-165608).

Сложные (поли)эфиры формулы (I) или (III) предпочтительно получать исходя из трис-арилтриазинов, содержащих 2 карбоксильные группы, или из подходящих их производных, таких как хлорангидрид, ангидрид, и в особенности содержащих сложноэфирные группы. Такие эдукты или их гомологи описаны, в частности, в US-4826978, US-5736597 (см., например, столбцы 11-13), US-5686233, US-5959008 (см., например, текст от столбца 30, строка 35 до столбца 31, строка 11) и другой эдукт такого же типа, например, алифатическая, циклоалифатическая или ароматическая дикарбоновая кислота или ее производное, содержащее группу T. Для этерификации дикарбоновые эдукты предпочтительно вводить в реакцию по методикам, известным в данной области техники, например, 0,9-1,1 моль на 1 моль дикарбоксильного соединения или эквимольное количество диола HO-D-OH; предпочтительные диолы включают гликоль, глицерин, различные полиэтиленгликоли и α,ω -дигидроксиалканы, обладающие цепями разной длины, такие как бутандиол, пентандиол, гександиол, гептандиол, октандиол, нонандиол, декандиол, ундекандиол, додекандиол, тридекандиол, пентадекандиол, октадекандиол, эйкозандиол и их смеси. Реакцию можно проводить с прибавлением или без прибавления дополнительных компонентов, таких как растворители (например, алифатические спирты, простые эфиры, ароматические углеводороды или галогенированные углеводороды, такие как хлорбензол, или смеси растворителей) и катализаторы, например, катализаторы трансэтерификации, такие как неорганические или органические (типа Льюиса или Бренстеда) кислоты или основания. В случае, когда дополнительный растворитель не используется, можно применять избыток эдукта, такого как диол или подходящий эфир дикарбоновой кислоты, который одновременно выступает в качестве растворителя. Значения температуры и давления не являются критически важными и поэтому реакцию можно проводить при температурах в диапазоне от -5 до 200°C, например, от 10 до 170°C, и при давлении, близком к 1 атм., например, от 10^4 примерно до 10^6 Pa, в присутствии или без присутствия кислорода, например, в атмосфере азота или аргона.

Настоящее изобретение также относится к сложному олигоэфиру или полиэфиру, который получают по реакции трис-арилтриазина формулы V



и соединения формулы $R_{12}-O-T-O-R_{12}$,
 где Y обозначает CO и все остальные символы являются такими, как определено выше, с диолом HO-D-OH.

Настоящее изобретение также относится к композиции, защищающей от проникновения ультрафиолетового излучения, включающей

(а) органический полимерный материал, например синтетический термопластичный полимер, и

(б) по меньшей мере одно соединение формулы (I) или их смесь.

Еще одним объектом настоящего изобретения является прозрачный пластмассовый контейнер или пленка, которая защищает от вредного воздействия ультрафиолетового излучения, включающая

(а) прозрачную, например, бесцветную или слабоокрашенную пластмассу и

(б) по меньшей мере одно соединение формулы (I) или их смесь.

Определения и предпочтения для соединений формулы (I) являются такими, как приведенные выше.

Примерами контейнеров являются бутылки, коробки, блистеры и банки, которые могут быть герметизированы толстостенными материалами или, например, пленками. Контейнер может быть совершенно прозрачным или частично прозрачным; в таких случаях предлагаемое в настоящем изобретении соединение формулы I обычно содержится в прозрачной части, например, в пленке, герметизирующей пигментированную банку. Примеры товаров, упакованных в такие контейнеры, включают пищевые продукты и напитки, косметические изделия, лекарственные средства и фармацевтические препараты и т.п.

В особенности в случае пленок для теплиц композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, может дополнительно включать стимуляторы роста, такие как компонент (б) композиции, раскрытой в EP-A-1413599, хотя в этих системах предлагаемое в настоящем изобретении соединение формулы I можно использовать в качестве УФА (компонент c1 в EP-A-1413599).

Эти соединения пригодны для получения многих видов пластмасс, из которых можно изготовить контейнеры, листовые материалы, пленки и тканые или нетканые материалы. Примеры приведены ниже.

1. Полимеры моноолефинов и диолефинов, например, полипропилен, полиизобутилен, полибут-1-ен, поли-4-метилпент-1-ен, поливинилциклогексан, полиизопрен или полибутадиен, а также полимеры циклоолефинов, например, циклопентена или норборнена, полиэтилен (который необязательно может быть сшитым), например, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилен высокой

плотности и высокой молекулярной массы (ПЭВП-ВММ), полиэтилен высокой плотности и сверхвысокой молекулярной массы (ПЭВП-СВММ), полиэтилен средней плотности (ПЭСП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), (ПЭОНП - полиэтилен очень низкой плотности) и (ПЭСНП - полиэтилен сверхнизкой плотности).

Полиолефины, т.е. полимеры моноолефинов, примеры которых приведены в предыдущем абзаце, предпочтительно - полиэтилен и полипропилен, можно получать по разным и предпочтительно по следующим методикам:

а) радикальная полимеризация (обычно при повышенном давлении и повышенной температуре).

б) каталитическая полимеризация с использованием катализатора, который обычно содержит один или больше чем один металл групп IVb, Vb, VIb или VIII периодической системы элементов. Эти металлы обычно содержат один или больше чем один лиганд, обычно оксидные, галогенидные, алкогولاتные, сложноэфирные, простые эфирные, аминные, алкильные, алкенильные и/или арильные, которые могут быть π - или σ -координированными. Эти комплексы металлов могут находиться в свободной форме или быть закрепленными на подложках, обычно на активированном хлориде магния, хлориде титана(III), оксиде алюминия или диоксиде кремния. Эти катализаторы могут быть или не быть растворимыми в полимеризационной среде. Эти катализаторы можно использовать при полимеризации в чистом виде или можно использовать дополнительные активаторы, обычно алкилпроизводные металлов, гидриды металлов, алкилгалогениды металлов, алкилоксиды металлов или алкоксаны металлов, указанные металлы являются элементами групп Ia, IIa и/или IIIa периодической системы. Активаторы с успехом могут быть модифицированы дополнительными сложноэфирными, простыми эфирными, аминными или простыми силилэфирными группами. Эти каталитические системы обычно обладают названиями Phillips, Standard Oil Indiana, Циглера (-Натта), TNZ (DuPont), металлоценовые или одноцентровые катализаторы (ОЦК).

2. Смеси полимеров, указанных в разделе 1), например, смеси полипропилена с полиизобутиленом, полипропилена с полиэтиленом (например, ПП/ПЭВП, ПП/ПЭНП) и смеси различных типов полиэтилена (например, ПЭНП/ПЭВП).

3. Сополимеры моноолефинов и диолефинов друг с другом и с другими виниловыми мономерами, например, сополимеры этилен/пропилен, линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) и его смеси с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), сополимеры пропилен/бут-1-ен, пропилен/изобутилен, сополимеры этилен/бут-1-ен, сополимеры этилен/гексен, сополимеры этилен/метилпентен, сополимеры этилен/гептен, сополимеры этилен/октен, сополимеры этилен/винилциклогексан, сополимеры этилен/циклоолефин (например, этилен/норборнен типа сополимера циклического олефина), сополимеры этилен/1-олефины, в которых 1-олефин образуется in-situ; сополимеры пропилен/бутадиен, сополимеры изобутилен/изопрен, сополимеры этилен/винилциклогексен, сополимеры этилен/алкилакрилат, сополимеры этилен/алкилметакрилат, сополимеры этилен/винилацетат или сополимеры этилен/акриловая кислота и их соли (иономеры), а также тройные сополимеры этилена с пропиленом и диеном, таким как гексадиен, дициклопентадиен или этилиден-норборненом; и смеси таких сополимеров друг с другом и полимерами, указанными выше в разделе 1), например, сополимеры полипропилен/этилен-пропилен, сополимеры ПЭНП/этилен-винилацетат (ЭВА),

сополимеры ПЭНП/этилен-акриловая кислота (ЭАК), ЛПЭНП/ЭВА, ЛПЭНП/ЭАК и чередующиеся или статистические сополимеры алкилен/монооксид углерода и их смеси с другими полимерами, например полиамидами.

4. Углеводородные смолы (например, C_5-C_9), включая их гидрированные модификации (например, реагенты, придающие липкость) и смеси полиалкиленов и крахмала.

Гомополимеры и сополимеры, указанные в разделах 1.)-4.), могут обладать любой стереоструктурой, включая синдиотактическую, изотактическую, полуизотактическую или атактическую; и предпочтительными являются атактические полимеры. Также включены стереоблочные полимеры.

5. Полистирол, поли(п-метилстирол), поли(α-метилстирол).

6. Ароматические гомополимеры и сополимеры, полученные из винилароматических мономеров, включая стирол, α-метилстирол, все изомеры винилтолуола, предпочтительно - п-винилтолуол, все изомеры этилстирола, пропилстирола, винилбифенила, винилнафталина и винилантрацена и их смеси. Гомополимеры и сополимеры могут обладать любой стереоструктурой, включая синдиотактическую, изотактическую, полуизотактическую или атактическую; и предпочтительными являются атактические полимеры. Также включены стереоблочные полимеры.

6а. Соплимеры, включающие указанные выше винилароматические мономеры и сомономеры, выбранные из группы, включающей этилен, пропилен, диены, нитрилы, кислоты, малеиновые ангидриды, малеимиды, винилацетат и винилхлорид, или акриловые производные и их смеси, например, стирол/бутадиен, стирол/акрилонитрил, стирол/этилен (сополимеры), стирол/алкилметакрилат, стирол/бутадиен/алкилакрилат, стирол/бутадиен/алкилметакрилат, стирол/малеиновый ангидрид, стирол/акрилонитрил/метилакрилат; смеси с высокоударопрочными сополимерами стирола и другим полимером, например, полиакрилатом, диеновым полимером или тройным сополимером этилен/пропилен/диен; и блок-сополимеры стирола, такие как стирол/бутадиен/стирол, стирол/изопрен/стирол, стирол/этилен/бутилен/стирол и стирол/этилен/пропилен/стирол.

6б. Гидрированные ароматические полимеры, полученные гидрированием полимеров, указанных в разделе 6.), предпочтительно включая полициклогексилэтилен (ПЦГЭ), полученный гидрированием атактического полистирола, который часто называют поливинилциклогексаном (ПВЦГ).

6с. Гидрированные ароматические полимеры, полученные гидрированием полимеров, указанных в разделе 6а.).

Гомополимеры и сополимеры могут обладать любой стереоструктурой, включая синдиотактическую, изотактическую, полуизотактическую или атактическую; и предпочтительными являются атактические полимеры. Также включены стереоблочные полимеры.

7. Привитые сополимеры винилароматических мономеров, таких как стирол или α-метилстирол, например, стирола на полибутадиене, стирола на сополимерах полибутадиен-стирол или полибутадиен-акрилонитрил; стирола и акрилонитрила (или метакрилонитрила) на полибутадиене; стирола, акрилонитрила и метилметакрилата на полибутадиене; стирола и малеинового ангидрида на полибутадиене; стирола, акрилонитрила и малеинового ангидрида или малеимида на полибутадиене; стирола и малеимида на полибутадиене; стирола и алкилакрилатов или метакрилатов на полибутадиене; стирола и акрилонитрила на тройных сополимерах

этилен/пропилен/диен; стирола и акрилонитрила а полиалкилакрилатах или полиалкилметакрилатах, стирола и акрилонитрила на сополимерах акрилат/бутадиен, а также их смеси с сополимерами, перечисленными в разделе 6), например, смеси сополимеров, известные под названиями полимеры АБС

(акрилонитрил/бутадиен/стирол), МБС (метилметакрилат/бутадиен/стирол), АСА (сополимер акрилонитрил/этилен/пропилен/стирол) и АЭС (сополимер акрилонитрил/стирол/акрилаты).

8. Галогенсодержащие полимеры, такие как полихлоропрен, хлорированные каучуки, хлорированный и бромированный сополимер изобутилен-изопрен (галогенбутильный каучук), хлорированный и сульфохлорированный полиэтилен, сополимеры этилена и хлорированного этилена, гомо- и сополимеры эпихлоргидрина, предпочтительно - полимеры галогенсодержащих винильных соединений, например, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, поливинилфторид, поливинилиденфторид, а также их сополимеры, такие как сополимеры винилхлорид/винилиденхлорид, винилхлорид/винилацетат и винилиденхлорид/винилацетат.

9. Полимеры, полученные из α,β -ненасыщенных кислот, и их производные, такие как полиакрилаты и полиметакрилаты; полиметилметакрилаты (ПММА), полиакриламиды и полиакрилонитрилы, модифицированные бутилакрилатом для придания ударопрочности.

10. Сополимеры мономеров, указанных в разделе 9), друг с другом или с другими ненасыщенными мономерами, например, сополимеры акрилонитрил/бутадиен, сополимеры акрилонитрил/алкилакрилат, сополимеры акрилонитрил/алкоксиалкилакрилат и акрилонитрил/винилгалогенид и тройные сополимеры акрилонитрил/алкилметакрилат/бутадиен.

11. Полимеры, полученные из ненасыщенных спиртов и аминов и их ацилпроизводных и ацеталей, например, поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилстеарат, поливинилбензоат, поливинилмалеат, поливинилбутираль, полиаллилфталат и полиаллилмеламин; сополимеры этилена с виниловым спиртом (ЭВСП); а также их сополимеры с олефинами, указанными выше в разделе 1).

12. Гомополимеры и сополимеры циклических простых эфиров, такие как полиалкиленгликоли, полиэтиленоксид, полипропиленоксид и их сополимеры с бисглицидильными простыми эфирами.

13. Полиацетали, такие как полиоксиметилен, и такие полиоксиметилены, которые в качестве сомономера содержат этиленоксид; полиацетали, модифицированные термопластичными полиуретанами, акрилатами или МБС.

14. Полифениленоксиды и -сульфиды и смеси полифениленоксидов со стирольными полимерами или полиамидами.

15. Полиуретаны, полученные из обладающих гидроксильными концевыми группами простых полиэфиров, сложных полиэфиров или полибутадиенов с одной стороны и алифатических или ароматических полиизоцианатов с другой, а также их предшественники.

16. Полиамиды и сополимеры полиамидов, полученные из диаминов и дикарбоновых кислот и/или из аминокарбоновых кислот или соответствующих лактамов, например, полиамид 4, полиамид 6, полиамид 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, полиамид 11, полиамид 12, ароматические полиамиды, полученные из м-ксилолдиамин и адипиновой кислоты, полиамиды, полученные из гексаметилендиамина и изофталевой и/или терефталевой кислоты с прибавлением или без прибавления эластомера в качестве модификатора, например,

поли-2,4,4-триметилгексаметилентерефталамид и поли-м-фениленизофталамид; а также блок-сополимеры указанных выше полиамидов с полиолефинами, олефиновыми сополимерами, иономерами или химически связанными или привитыми эластомерами; или с простыми полиэфирами, например, с полиэтиленгликолем, полипропиленгликолем или политетраметиленгликолем; а также полиамиды и сополимеры полиамидов, модифицированные с помощью ЭПДМ (этилен/пропилен/диеновый мономер) или АБС; и полиамиды, конденсированные во время обработки (полиамидные системы типа ИФР (полученные инъекционным формованием реакционноспособных жидких композиций)).

17. Полимочевины, полиимиды, полиамиды-имиды, простые полиэфиримиды, сложные полиэфиримиды, полигидантоины и полибензимидазолы.

18. Сложные полиэфиры, полученные из дикарбоновых кислот и диолов и/или из гидроксикарбоновых кислот или соответствующих лактонов, например, полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, поли-1,4-диметилोलциклогексантерефталат, полиалкиленнафталат (ПАН), биологически разлагающиеся полилактоны и полигидроксibenзоаты, а также блок-сополимеры простых и сложных эфиров, полученные из простых полиэфиров, обладающих гидроксильными концевыми группами; а также сложные полиэфиры, модифицированные поликарбонатами или МБС.

19. Поликарбонаты и сложные полиэфиркарбонаты.

20. Поликетоны.

21. Полисульфоны, простые полиэфирсульфоны и простые полиэфиркетоны.

28. Смеси указанных выше полимеров (полимерные многокомпонентные смеси), например, ПП/ЭПДН, полиамид/ЭПДМ или АБС, ПВХ (поливинилхлорид)/ЭВА, ПВХ/АБС, ПВХ/МБС, ПК (поликарбонат)/УАБС, ПБТФ (полибутилентерефталат)/АБС, ПК/АСА, ПК/ПБТ (поли-1-бутен), ПВХ/ХПЭ (хлорированный полиэтилен), ПВХ/акрилаты, ПОМ (полиоксиметилен)/термопластичный ПУР (полиуретан), ПК/термопластичный ПУР, ПОМ/акрилат, ПОМ/МБС, ПФО (полифениленоксид)/УППС (ударопрочный полистирол), ПФО/ПА (полиамид) 6.6 и сополимеры, ПА/ПЭВП, ПА/ПП, ПА/ПФО, ПБТ/ПК/АБС и ПБТ/ПЭТ/ПК.

Соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, пригодны для получения многих видов пластмасс, из которых можно изготовить контейнеры, листовые материалы, пленки и тканые или нетканые материалы. Предпочтительными полимерными материалами, например, для пленок или пластмассовых контейнеров, являются полиолефин, сложный полиэфир, поливиниловый спирт, поливинилацетат или поливинилкарбонат; наиболее предпочтительными, в особенности для пленок и контейнеров, предназначенных для упаковки пищевых продуктов, являются полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полиолефины, в особенности полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), (ПЭОНП) и (ПЭСНП). Более предпочтительными для изготовления листовых материалов являются поликарбонат, полиамид, полиакрил и прозрачный АБС, в особенности поликарбонат.

Наиболее предпочтительно, если композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, представляет собой пластмассовый контейнер или пленку, применяющуюся в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов или лекарственных средств; предпочтительно, чтобы толщина пленки составляла от 10 до 200 мкм, более предпочтительно - от 20 до 80 мкм, и толщина пластмассового

контейнера составляла от 200 до 1000 мкм. Предпочтительно, чтобы соединение формулы (I) содержалось в количестве, составляющем от 0,005 до 10% в пересчете на массу пластмассы.

Предпочтительно, чтобы органический полимерный материал представлял собой пластмассовый контейнер или пленку, или листовой материал, так чтобы пластмасса была прозрачной, например, бесцветной или слабоокрашенной.

В особенности в случае сложных полиэфиров органический полимерный материал предпочтительно может содержать добавку, предназначенную для уменьшения содержания ацетальдегида (см., например, WO 01/02489, WO 01/23475, WO 02/53643, EP-A-1239006, WO 03/16401), и/или оптический отбеливатель (флуоресцентный отбеливатель; по аналогии с известными системами, см., например, US-5985389, US-6166852). Подходящие оптические отбеливатели включают, в частности, соединения класса стильбена, кумарина и бис-бензоксазола, известные в качестве применимых для такой цели и выпускающиеся различными изготовителями, в частности, под торговыми названиями Blankophor®, Eastman®, Fluolite®, Hostalux®, Leukopur®, Uvitex®, Whitefluor®, Eccowhite®; подходящими соединениями являются, например, обладающие CAS №№91-44-1 (4-метил-7-диэтиламинокумарин); 53850-91-2 (3-фенил-7-(4-метил-6-бутоксibenзоксазол)кумарин); 5089-22-5; 5242-49-9; 3333-62-8; 40470-68-6; и, в особенности: 7128-64-5 (2,5-бис(5-трет-бутилбензоксазол-2-ил)тиофен) и/или 1533-45-5 (4,4'-бис(бензоксазол-2-ил)стильбен).

Предлагаемые в настоящем изобретении поглотители УФ-излучения также можно включать в оптические линзы или очки, такие как акриловые очки, или нанесенные на них покрытия. Предпочтительными материалами для оптических линз или очков, например, для солнцезащитных очков, являются акриловые полимеры и поликарбонаты, в особенности полиметилметакрилат (ПММА).

Другим важным случаем использования является применение в пленках, регулирующих поступление света, и в остеклении домов (см., например, US-6166852, US-6191199).

Предпочтительная толщина листового материала может меняться от примерно 0,5 до 8 мм, например, для твердого листового материала, и примерно от 3 до 100 мм, например, для двуслойных или многослойных стеновых панелей.

Наряду со стабилизатором, предлагаемым в настоящем изобретении, пластмасса, предлагаемая в настоящем изобретении, также может включать другие стабилизаторы или другие добавки, такие как фенольный антиоксидант, стерически затрудненный амин и/или фосфит или фосфонит. Примеры дополнительных стабилизаторов и добавок приведены ниже.

1. Антиоксиданты

1.1. Алкилированные монофенолы, например, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, 2-трет-бутил-4,6-диметилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-этилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-н-бутилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-изобутилфенол, 2,6-дициклопентил-4-метилфенол, 2-(α -метилциклогексил)-4,6-диметилфенол, 2,6-диоктадецил-4-метилфенол, 2,4,6-трициклогексилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенол, нонилфенолы, боковые цепи которых являются линейными или разветвленными, например, 2,6-динонил-4-метилфенол, 2,4-диметил-6-(1'-метилундец-1'-ил)фенол, 2,4-диметил-6-(1'-метилгептадец-1'-ил)фенол, 2,4-диметил-6-(1'-метилтридец-1'-ил)фенол и их смеси.

1.2. Алкилтиометилфенолы, например, 2,4-диоктилтиометил-6-трет-бутилфенол,

2,4-диоктилтиометил-6-метилфенол, 2,4-диоктилтиометил-6-этилфенол,
2,6-дидодецилтиометил-4-нонилфенол.

1.3. Гидрохиноны и алкилированные гидрохиноны, например,
2,6-ди-трет-бутил-4-метоксифенол, 2,5-ди-трет-бутилгидрохинон,
2,5-ди-трет-амилгидрохинон, 2,6-дифенил-4-октадецилоксифенол,
2,6-ди-трет-бутилгидрохинон, 2,5-ди-трет-бутил-4-гидроксианизол,
3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксианизол, 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилстеарат,
бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)адипат.

1.4. Токоферолы, например, α -токоферол, β -токоферол, γ -токоферол, δ -токоферол
и их смеси (витамин E).

1.5. Гидроксильированные тиодифениловые простые эфиры, например,
2,2'-тиобис(6-трет-бутил-4-метилфенол), 2,2'-тиобис(4-октилфенол),
4,4'-тиобис(6-трет-бутил-3-метилфенол), 4,4'-тиобис(6-трет-бутил-2-метилфенол),
4,4'-тиобис(3,6-ди-втор-амилфенол), 4,4'-бис(2,6-диметил-4-гидроксифенил)дисульфид.

1.6. Алкилиденбисфенолы, например, 2,2'-метиленбис(6-трет-бутил-4-метилфенол),
2,2'-метиленбис(6-трет-бутил-4-этилфенол),
2,2'-метиленбис[4-метил-6-(α -метилциклогексил)фенол],
2,2'-метиленбис(4-метил-6-циклогексилфенол),
2,2'-метиленбис(6-нонил-4-метилфенол), 2,2'-метиленбис(4,6-ди-трет-бутилфенол),
2,2'-этилиденбис(4,6-ди-трет-бутилфенол),
2,2'-этилиденбис(6-трет-бутил-4-изобутилфенол),
2,2'-метиленбис[6-(α -метилбензил)-4-нонилфенол],
2,2'-метиленбис[6-(α,α -диметилбензил)-4-нонилфенол],
4,4'-метиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенол),
4,4'-метиленбис(6-трет-бутил-2-метилфенол),
1,1-бис(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)бутан,
2,6-бис(3-трет-бутил-5-метил-2-гидроксибензил)-4-метилфенол,
1,1,3-трис(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)бутан,
1,1-бис(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)-3-н-додецилмеркаптобутан,
этиленгликольбис[3,3-бис(3'-трет-бутил-4'-гидроксифенил)бутират],
бис(3-трет-бутил-4-гидрокси-5-метилфенил)дициклопентадиен,
бис[2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-метилбензил)-
6-трет-бутил-4-метилфенил]терефталат, 1,1-бис-(3,5-диметил-2-гидроксифенил)бутан,
2,2-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропан,
2,2-бис-(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)-4-н-додецилмеркаптобутан,
1,1,5,5-тетра(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)пентан.

1.7. О-, N- и S-бензильные соединения, например,
3,5,3',5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксидибензиловый эфир,
октадецил-4-гидрокси-3,5-диметилбензилмеркаптоацетат,
тридецил-4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензилмеркаптоацетат,
трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)амин,
бис(4-трет-бутил-3-гидрокси-2,6-диметилбензил)дитиотерефталат,
бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)сульфид,
изооктил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилмеркаптоацетат.

1.8. Гидроксibenзилированные малонаты, например,
диоктадецил-2,2-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксибензил)малонат,
диоктадецил-2-(3-трет-бутил-4-гидрокси-5-метилбензил)малонат,
дидодецилмеркаптоэтил-2,2-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)малонат,

бис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]-
2,2-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)малонат.

1.9. Ароматические гидроксibenзильные соединения, например,
1,3,5-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-2,4,6-триметилбензол,
1,4-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-2,3,5,6-тетраметилбензол,
2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)фенол.

1.10. Триазиновые соединения, например,
2,4-бис(октилмеркапто)-6-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксианилино)-1,3,5-триазин,
2-октилмеркапто-4,6-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксианилино)-1,3,5-триазин,
2-октилмеркапто-4,6-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенокс)-1,3,5-триазин,
2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенокс)-1,2,3-триазин,
1,3,5-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)изоцианурат,
1,3,5-трис(4-трет-бутил-3-гидрокси-2,6-диметилбензил)изоцианурат,
2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилэтил)-1,3,5-триазин,
1,3,5-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)-гексагидро-1,3,5-триазин,
1,3,5-трис(3,5-дициклогексил-4-гидроксibenзил)изоцианурат.

1.11. Бензилфосфонаты, например,
диметил-2,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилфосфонат,
диэтил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилфосфонат,
диоктадецил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилфосфонат,
диоктадецил-5-трет-бутил-4-гидрокси-3-метилбензилфосфонат, кальциевая соль
моноэтилового эфира 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилфосфоновой кислоты.

1.12. Ациламинофенолы, например, 4-гидроксилауранилид, 4-гидроксистеаранилид,
октил-N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)карбамат.

1.13. Сложные эфиры β-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты с
моно- и многоатомными спиртами, например, с метанолом, этанолом, н-октанолом,
изооктанолом, октадеканолом, 1,6-гександиолом, 1,9-нонандиолом, этиленгликолем,
1,2-пропандиолом, неопентилгликолем, тиодиетиленгликолем, диэтиленгликолем,
триэтиленгликолем, пентаэритритом, трис(гидроксиэтил)изоциануратом,
N,N'-бис(гидроксиэтил)оксамидом, 3-тиаундеканолом, 3-тиапентадеканолом,
триметилгександиолом, триметилолпропаном,
4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октаном.

1.14. Сложные эфиры β-(5-трет-бутил-4-гидрокси-3-метилфенил)пропионовой
кислоты с моно- и многоатомными спиртами, например, с метанолом, этанолом,
н-октанолом, изооктанолом, октадеканолом, 1,6-гександиолом, 1,9-нонандиолом,
этиленгликолем, 1,2-пропандиолом, неопентилгликолем, тиодиетиленгликолем,
диэтиленгликолем, триэтиленгликолем, пентаэритритом,
трис(гидроксиэтил)изоциануратом, N,N'-бис(гидроксиэтил)оксамидом,
3-тиаундеканолом, 3-тиапентадеканолом, триметилгександиолом,
триметилолпропаном, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октаном.

1.15. Сложные эфиры β-(3,5-дициклогексил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты
с моно- и многоатомными спиртами, например, с метанолом, этанолом, октанолом,
октадеканолом, 1,6-гександиолом, 1,9-нонандиолом, этиленгликолем,
1,2-пропандиолом, неопентилгликолем, тиодиетиленгликолем, диэтиленгликолем,
триэтиленгликолем, пентаэритритом, трис(гидроксиэтил)изоциануратом,
N,N'-бис(гидроксиэтил)оксамидом, 3-тиаундеканолом, 3-тиапентадеканолом,
триметилгександиолом, триметилолпропаном,
4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октаном.

1.16. Сложные эфиры 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилуксусной кислоты с моно- и многоатомными спиртами, например, с метанолом, этанолом, октанолом, октадеканолом, 1,6-гександиолом, 1,9-нонандиолом, этиленгликолем, неопентилгликолем, тиодиэтиленгликолем, диэтиленгликолем, триэтиленгликолем, пентаэритритом, трис(гидроксиэтил)изоциануратом, N,N'-бис(гидроксиэтил)оксамидом, 3-тиаундеканолом, 3-тиапентадеканолом, триметилгександиолом, триметилолпропаном, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октаном.

1.17. Амиды β-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты, например, N,N'-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гексаметилендиамид, N,N'-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)триметилендиамид, N,N'-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гидразид, N,N'-бис[2-(3-[3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил]пропионилокси)этил]оксамид (Naugard® XL-1, продукт фирмы Uniroyal).

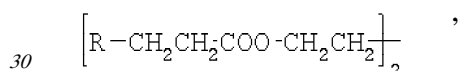
1.18. Аскорбиновая кислота (витамин С).

1.19. Аминные антиоксиданты, например, N,N'-диизопропил-п-фенилендиамин,

N,N'-ди-втор-бутил-п-фенилендиамин, N,N'-бис(1,4-диметилпентил)-п-фенилендиамин, N,N'-бис(1-этил-3-метилпентил)-п-фенилендиамин, N,N'-бис(1-метилгептил)-п-фенилендиамин, N,N'-дициклогексил-п-фенилендиамин, N,N'-дифенил-п-фенилендиамин, N,N'-бис(2-нафтил)-п-фенилендиамин, N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин, N-(1-метилгептил)-N'-фенил-п-фенилендиамин, N-циклогексил-N'-фенил-п-фенилендиамин, 4-(п-толуолсульфамоил)дифениламин, N,N'-диметил-N,N'-ди-втор-бутил-п-фенилендиамин, дифениламин, N-аллилдифениламин, 4-изопропоксидифениламин, N-фенил-1-нафтиламин, N-(4-трет-октилфенил)-1-нафтиламин, N-фенил-2-нафтиламин, октилированный дифениламин, например, п,п'-ди-трет-октилдифениламин, 4-н-бутиламинофенол, 4-бутириламинофенол, 4-нонаноиламинофенол, 4-додеканоиламинофенол, 4-октадеканоиламинофенол, бис(4-метоксифенил)амин, 2,6-ди-трет-бутил-4-диметиламинометилфенол, 2,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-диаминодифенилметан, N,N,N',N'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилметан, 1,2-бис[(2-метилфенил)амино]этан, 1,2-бис(фениламино)пропан, (о-толил)бигуанид, бис[4-(1',3'-диметилбутил)фенил]амин, трет-октилированный N-фенил-1-нафтиламин, смесь моно- и диалкилированных трет-бутил/трет-октилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных нонилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных додецилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных изопропил/изогексилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных трет-бутилдифениламинов, 2,3-дигидро-3,3-диметил-4Н-1,4-бензотиазин, фенотиазин, смесь моно- и диалкилированных трет-бутил/трет-октилфенотиазинов, смесь моно- и диалкилированных трет-октилфенотиазинов, N-аллилфенотиазин, N,N,N',N'-тетрафенил-1,4-диаминобут-2-ен, N,N-бис(2,2,6,6-тетраметилпиперид-4-ил)-гексаметилендиамин, бис(2,2,6,6-тетраметилпиперид-4-ил)себацат, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-он, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ол.

2. Поглотители УФ-излучения и светостабилизаторы

2.1. 2-(2'-Гидроксифенил)бензотриазолы, например,
 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)-бензотриазол,
 2-(3',5'-ди-трет-бутил-2'-гидроксифенил)-бензотриазол,
 2-(5'-трет-бутил-2'-гидроксифенил)-бензотриазол,
 5 2-(2'-гидрокси-5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил)-бензотриазол,
 2-(3',5'-ди-трет-бутил-2'-гидроксифенил)-5-хлорбензотриазол,
 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-метилфенил)-5-хлорбензотриазол,
 2-(3'-втор-бутил-5'-трет-бутил-2'-гидроксифенил)-бензотриазол,
 10 2-(2'-гидрокси-4'-октилоксифенил)-бензотриазол,
 2-(3',5'-ди-трет-амил-2'-гидроксифенил)-бензотриазол, 2-(3',5'-бис(α,α-диметилбензил)-
 2'-гидроксифенил)-бензотриазол,
 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-октилоксикарбонилэтил)фенил)-5-хлорбензотриазол,
 2-(3'-трет-бутил-5'-[2-(2-этилгексилокси)карбонилэтил]-2'-гидроксифенил)-
 15 5-хлорбензотриазол,
 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-метоксикарбонилэтил)фенил)-5-хлорбензотриазол, 2-
 (3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-метоксикарбонилэтил)фенил)-бензотриазол,
 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-октилоксикарбонилэтил)фенил)-бензотриазол,
 20 2-(3'-трет-бутил-5'-[2-(2-этилгексилокси)карбонилэтил]-
 2'-гидроксифенил)-бензотриазол,
 2-(3'-додecil-2'-гидрокси-5'-метилфенил)-бензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-
 (2-изооктилоксикарбонилэтил)-фенилбензотриазол,
 2,2'-метиленбис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-6-бензотриазол-2-илфенол]; продукт
 25 трансэтерификации
 2-[3'-трет-бутил-5'-(2-метоксикарбонилэтил)-2'-гидроксифенил]-2Н-бензотриазола
 полиэтиленгликолем 300;



в котором R=3'-трет-бутил-4'-гидрокси-5'-2Н-бензотриазол-2-илфенил;
 2-[2'-гидрокси-3'-(α,α-диметилбензил)-5'-
 (1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил]-бензотриазол;
 35 2-[2'-гидрокси-3'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-
 5'-(α,α-диметилбензил)-фенил]-бензотриазол.

2.2. 2-Гидроксибензофеноны, например, 4-гидрокси-, 4-метокси-, 4-октилокси-,
 4-децилокси-, 4-додecilлокси-, 4-бензилокси-, 4,2',4'-тригидрокси- и
 2'-гидрокси-4,4'-диметоксипроизводные.

40 2.3. Сложные эфиры замещенных и незамещенных бензойных кислот, такие как,
 например, 4-трет-бутилфенилсалицилат, фенилсалицилат, октилфенилсалицилат,
 дибензоилрезорцин, бис(4-трет-бутилбензоил)резорцин, бензоилрезорцин,
 2,4-ди-трет-бутилфенил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензоат,
 45 гексадecil-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензоат,
 октадecil-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензоат,
 2-метил-4,6-ди-трет-бутилфенил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензоат.

2.4. Акрилаты, например, этил-α-циано-β,β-дифенилакрилат,
 изооктил-α-циано-β,β-дифенилакрилат, метил-α-карбметоксициннамат,
 50 метил-α-циано-β-метил-п-метоксициннамат,
 бутил-α-циано-β-метил-п-метоксициннамат, метил-α-карбметокси-п-метоксициннамат
 и N-(β-карбметокси-β-цианвинил)-2-метилиндолин.

2.5. Соединения никеля, например, никелевые комплексы

2,2'-тиобис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенола], такие как комплексы состава 1:1 и 1:2, с дополнительными лигандами или без них, такими как н-бутиламин, триэтаноламин или N-циклогексильдиэтаноламин, дибутилдитиокарбамат никеля, никелевые соли моноалкильных сложных эфиров, например, метилового или этилового сложного эфира 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензилфосфоновой кислоты, никелевые комплексы кетоксимов, например, 2-гидрокси-4-метилфенилундецилкетоксима, никелевые комплексы 1-фенил-4-лауроил-5-гидроксипиразола, с дополнительными лигандами или без них.

2.6. Стерически затрудненные амины, например, бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат, бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)сукцинат, бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)себацат, бис(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат, бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)-н-бутил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилмалонат, продукт конденсации 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина и янтарной кислоты, линейные или циклические продукты конденсации N,N'-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамина и 4-трет-октиламино-2,6-дихлор-1,3,5-триазины, трис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)нитрилотриацетат, тетраakis(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)-бутан-1,2,3,4-тетракарбоксилат, 1,1'-(1,2-этандин)бис(3,3,5,5-тетраметилпиперазинон), 4-бензоил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, 4-стеарилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, бис(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)-2-н-бутил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензил)малонат, 3-н-октил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-триазаспиро[4.5]декан-2,4-дион, бис(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)себацат, бис(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)сукцинат, линейные или циклические продукты конденсации N,N'-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамина и 4-морфолино-2,6-дихлор-1,3,5-триазины, продукт конденсации 2-хлор-4,6-ди(4-н-бутиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-1,3,5-триазины и 1,2-бис(3-аминопропиламино)этана, продукт конденсации 2-хлор-4,6-ди(4-н-бутиламино-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)-1,3,5-триазины и 1,2-бис(3-аминопропил)аминоэтана, 8-ацетил-3-додецил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-триазаспиро[4.5]декан-2,4-дион, 3-додецил-1-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)пирролидин-2,5-дион, 2,2,4,4-тетраметил-7-окса-3,20-диаза-21-оксодиспиро[5.1.11.2]генэйкозан, 8-ацетил-3-додецил-1,3,8-триаза-7,7,9,9-тетраметилспиро[4.5]декан-2,4-дион, 3-додецил-1-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)пирролидин-2,5-дион, смесь 4-гексадецилокси- и 4-стеарилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидинов, продукт конденсации N,N'-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамина и 4-циклогексиламино-2,6-дихлор-1,3,5-триазины, продукт конденсации 1,2-бис(3-аминопропиламино)этана и 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазины, а также 4-бутиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (регистрационный номер CAS No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-н-додецилсукцинимид, N-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)-н-додецилсукцинимид, 2-ундецил-7,7,9,9-тетраметил-1-окса-3,8-диаза-4-оксоспиро[4.5]декан, продукт реакции 7,7,9,9-тетраметил-2-циклоундецил-1-окса-3,8-диаза-4-оксоспиро-[4.5]декана и

эпихлоргидрина,

1,1-бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидилоксикарбонил)-2-(4-метоксифенил)этен,
N,N'-бисформил-N,N'-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамин,
сложный диэфир 4-метоксиметиленмалоновой кислоты с

1,2,2,6,6-пентаметил-4-гидроксипиперидином,

поли[метилпропил-3-окси-4-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)]силоксан, сополимер
продукта реакции сополимера малеинового ангидрида и α -олефина с

2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидином или

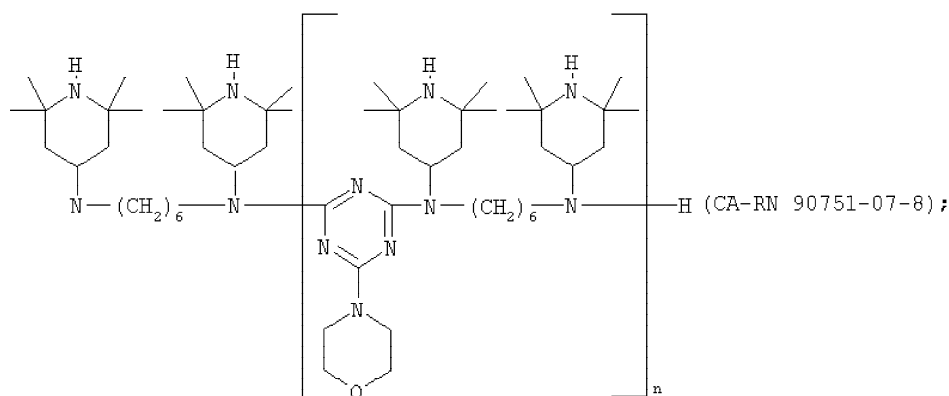
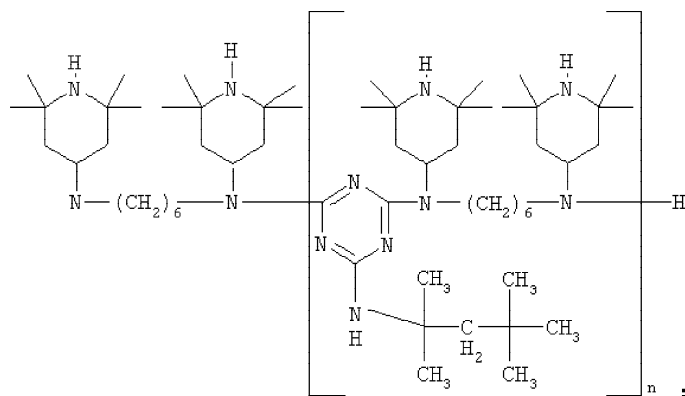
1,2,2,6,6-пентаметил-4-аминопиперидином,

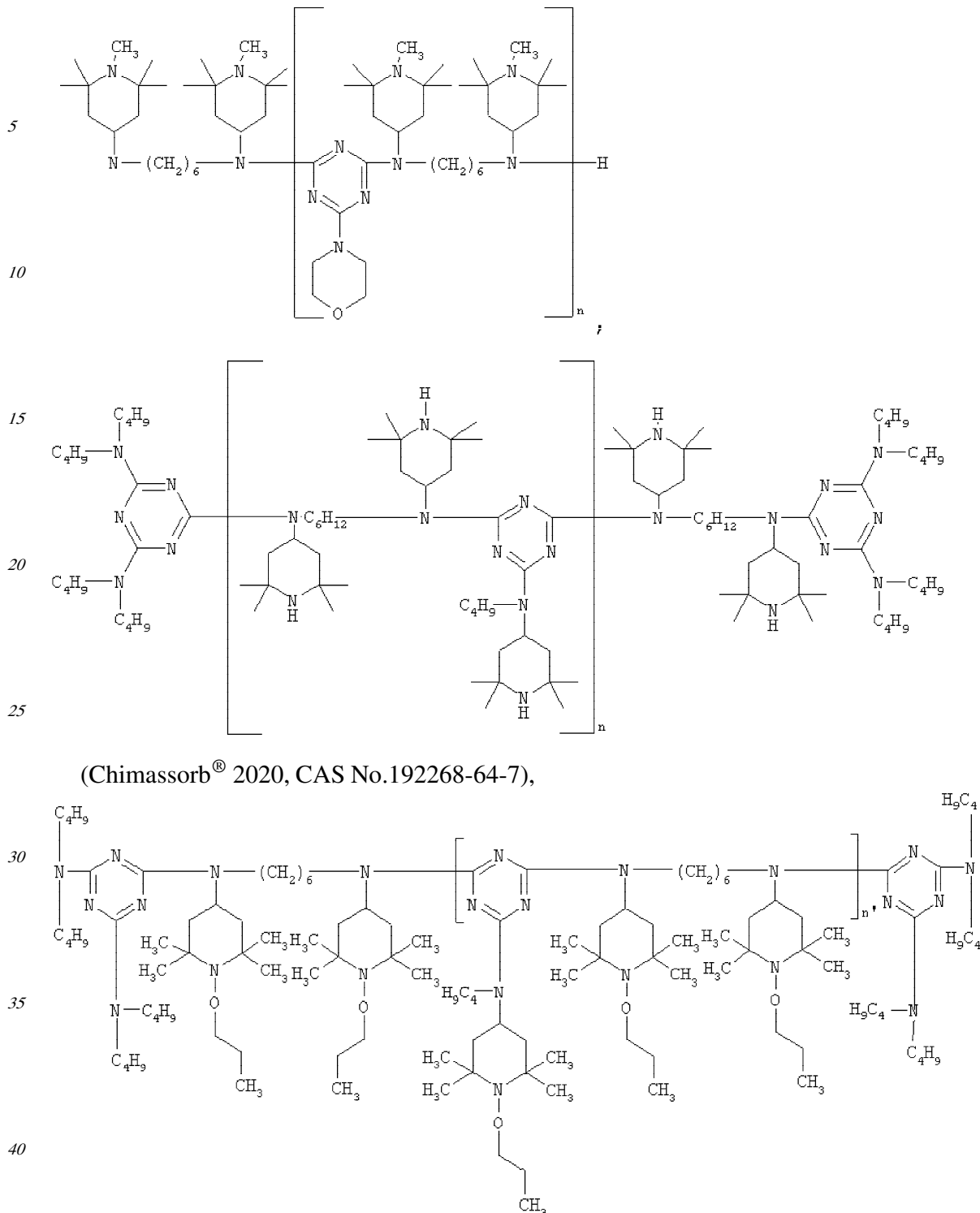
5-(2-этилгексаноил)оксиметил-3,3,5-триметил-2-морфолинон; весьма важными, в
особенности для применения в пленках, таких как пленки для теплиц, являются
бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат;

бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)себацат;

продукт конденсации 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина
и янтарной кислоты (CAS-No.65447-77-0);

N,N',N'',N'''-тетракис(4,6-бис(бутил-(N-метил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)амино)т
риазин-2-ил)-4,7-диазадекан-1,10-диамин (CAS-No.106990-43-6);





где n или n' в основном находятся в диапазоне 3-5; или смеси этих соединений.

2.7. Оксамиды, например, 4,4'-диокилоксиоксанилид, 2,2'-диэтоксиксанилид, 2,2'-диокилокси-5,5'-ди-трет-бутилоксанилид, 2,2'-дидодецилокси-5,5'-ди-трет-бутилоксанилид, 2-этокси-2'-этилоксаниид, N,N'-бис(3-диметиламинопропил)оксамид, 2-этокси-5-трет-бутил-2'-этоксанилид и их смеси с 2-этокси-2'-этил-5,4'-ди-трет-бутоксанилидом, смеси о- и п-метоксидизамещенных оксанилидов и смеси о- и п-этоксидизамещенных оксанилидов.

2.8. Другие 2-(2-гидроксифенил)-1,3,5-триазины, например, 2,4,6-трис(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-1,3,5-триазин,

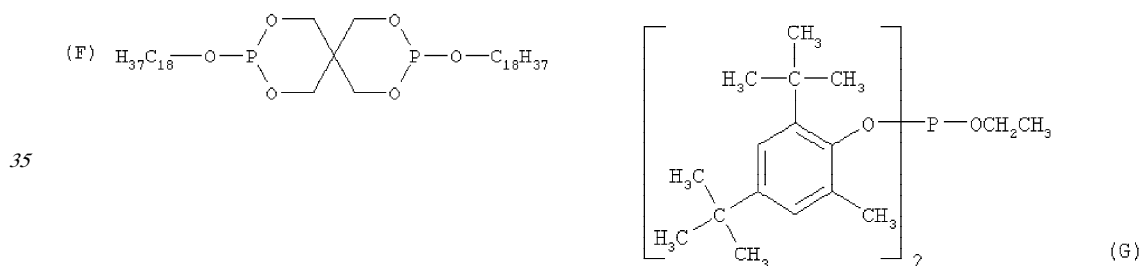
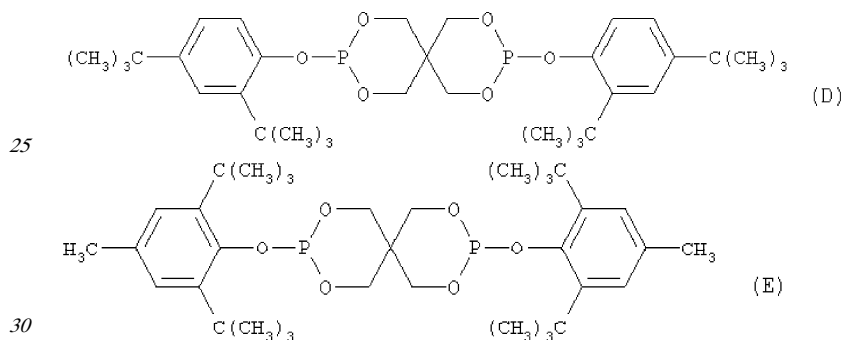
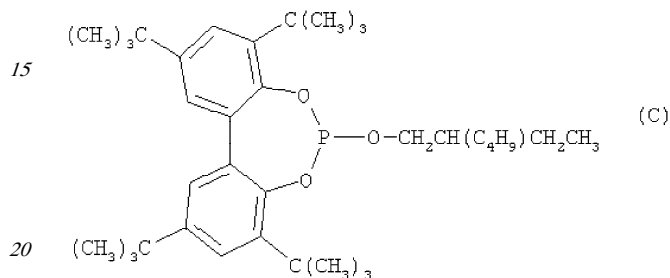
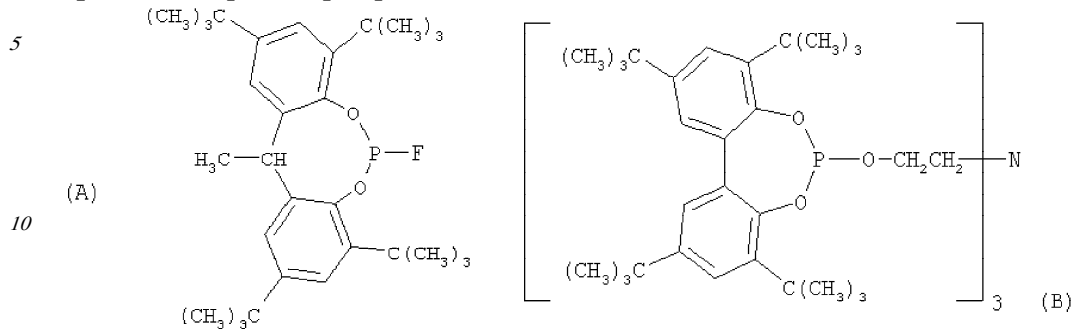
2-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,
 2-(2,4-дигидроксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,
 2,4-бис(2-гидрокси-4-пропилоксифенил)-6-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,
 2-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-бис(4-метилфенил)-1,3,5-триазин,
 5 2-(2-гидрокси-4-додецилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,
 2-(2-гидрокси-4-тридецилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,
 2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-бутилоксипропилокси)фенил]-
 4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,
 10 2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-октилоксипропилокси)фенил]-
 4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,
 2-(2-гидрокси-4-[2-этилгексил]оксифенил)-4,6-ди(4-фенилфенил)-1,3,5-триазин,
 2-(2-гидрокси-4-[2-гептилкарбонилэтокси]фенил)-4,6-дифенил-1,3,5-триазин,
 2-[4-(додецилокси/тридецилокси-2-гидроксипропокси)-2-гидроксифенил]-
 15 4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-
 гидрокси-4-(2-этилгексил)окси)фенил-4,6-ди(4-фенил)фенил-1,3,5-триазин,
 2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-додецилоксипропокси)фенил]-
 4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,
 20 2-(2-гидрокси-4-гексилокси)фенил-4,6-дифенил-1,3,5-триазин,
 2-(2-гидрокси-4-метоксифенил)-4,6-дифенил-1,3,5-триазин,
 2,4,6-трис[2-гидрокси-4-(3-бутокси-2-гидроксипропокси)фенил]-1,3,5-триазин,
 2-(2-гидроксифенил)-4-(4-метоксифенил)-6-фенил-1,3,5-триазин,
 2-{2-гидрокси-4-[3-(2-этилгексил-1-окси)-2-гидроксипропилокси]фенил}-
 25 4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин.

3. Дезактиваторы металлов, например, N,N'-дифенилоксамида,
 N-салицилаль-N'-салицилоилгидразина, N,N'-бис(салицилоил)гидразина,
 N,N'-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гидразина,
 30 3-салицилоиламино-1,2,4-триазол, бис(бензилиден)оксалилдигидразид, оксанилид,
 изофталойлдигидразид, себацойлбисфенилгидразид,
 N,N'-диацетиладипойлдигидразид, N,N'-бис(салицилоил)оксалилдигидразид,
 N,N'-бис(салицилоил)тиопропионилдигидразид.

4. Фосфиты и фосфониты, например, трифенилфосфит, дифенилалкилфосфиты,
 35 фенилдиалкилфосфиты, трис(нонилфенил)фосфит, трилаурилфосфит,
 триоктадецилфосфит, дистеарилпентаэритритдифосфит,
 трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит, диизодецилпентаэритритдифосфит,
 бис(2,4-ди-трет-бутилфенил)пентаэритритдифосфит,
 40 бис(2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенил)пентаэритритдифосфит,
 диизодецилоксипентаэритритдифосфит,
 бис(2,4-ди-трет-бутил-6-метилфенил)пентаэритритдифосфит,
 бис(2,4,6-трис(трет-бутилфенил)-пентаэритритдифосфит,
 тристеарилсорбиттрифосфит, тетракис(2,4-ди-трет-бутилфенил)
 45 4,4'-бифенилендифосфонит,
 6-изооктилокси-2,4,8,10-тетра-трет-бутил-12Н-дибенз[d,g]-1,3,2-диоксафосфоцин,
 бис(2,4-ди-трет-бутил-6-метилфенил)метилфосфит,
 бис(2,4-ди-трет-бутил-6-метилфенил)этилфосфит,
 50 6-фтор-2,4,8,10-тетра-трет-бутил-12-метилдибенз[d,g]-1,3,2-диоксафосфоцин,
 2,2',2''-нитрило[триэтилтрис(3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-1,1'-бифенил-2,2'-диил)фосфит],
 2-этилгексил(3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-1,1'-бифенил-2,2'-диил)фосфит, 5-бутил-5-этил-2-
 (2,4,6-три-трет-бутилфеноксид)-1,3,2-диоксафосфиран.

Особенно предпочтительными являются следующие фосфиты:

Трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит (Irgafos[®] 168, Ciba-Geigy),
трис(нонилфенил)фосфит,



5. Гидроксиламины, например, N,N-дибензилгидроксиламин,
40 N,N-диэтилгидроксиламин, N,N-диоктилгидроксиламин,
N,N-дилаурилгидроксиламин, N,N-дитетрадецилгидроксиламин,
N,N-дигексадецилгидроксиламин, N,N-диоктадецилгидроксиламин,
N-гексадецил-N-октадецилгидроксиламин,
45 N-гептадецил-N-октадецилгидроксиламин, N,N-диалкилгидроксиламин, полученный из
аминов жирных кислот гидрированного сала.

6. Нитроны, например, N-бензил-альфа-фенилнитрон,
N-этил-альфа-метилнитрон, N-октил-альфа-гептилнитрон,
N-лаурил-альфа-ундецилнитрон, N-тетрадецил-альфа-тридецилнитрон,
50 N-гексадецил-альфа-пентадецилнитрон, N-октадецил-альфа-гептадецилнитрон,
N-гексадецил-альфа-гептадецилнитрон, N-октадецил-альфа-пентадецилнитрон,
N-гептадецил-альфа-гептадецилнитрон, N-октадецил-альфа-гексадецилнитрон,
нитрон, полученный из N,N-диалкилгидроксиламина, полученного из аминов жирных

кислот гидрированного сала.

7. Тиосинергетики, например, дилаурил тиодипропионат и дистеарил тиодипропионат.

8. Поглотители пероксидов, например, сложные эфиры β -тиодипропионовой кислоты, например, лауриловые, стеариловые, миристиловые или тридециловые сложные эфиры, меркаптобензимидазол и цинковая соль 2-меркаптобензимидазола, дибутилдитиокарбамат цинка, диоктадецилдисульфид, пентаэритриттетракис(β -додецилмеркапто)пропионат.

9. Стабилизаторы полиамидов, например, соли меди в комбинации с йодидами и/или соединениями фосфора и соли двухвалентного марганца.

10. Основные вспомогательные стабилизаторы, например, меламин, поливинилпирролидон, дициандиамид, триаллилцианурат, производные мочевины, производные гидразина, амины, полиамиды, полиуретаны, соли щелочных металлов и соли щелочоземельных металлов высших жирных кислот, например, стеарат кальция, стеарат цинка, бегенат магния, стеарат магния, рицинолеат натрия и пальмитат калия, перхлорат сурьмы и пирокатехинат цинка.

11. Зародышеобразующие агенты, например, неорганические вещества, такие как тальк, оксиды металлов, такие как диоксид титана и оксид магния, фосфаты, карбонаты и сульфаты предпочтительно щелочноземельных металлов; органические соединения, такие как одно- и многоосновные карбоновые кислоты и их соли, например, 4-трет-бутилбензойная кислота, адипиновая кислота, дифенилуксусная кислота, сукцинат натрия и бензоат натрия; полимерные соединения, такие как ионогенные сополимеры (иономеры). Особенно предпочтительными являются 1,3:2,4-бис(3',4'-диметилбензилиден)сорбит, 1,3:2,4-ди(параметилдибензилиден)сорбит и 1,3:2,4-ди(бензилиден)сорбит.

12. Наполнители и упрочняющие вещества, например, карбонат кальция, силикаты, стекловолокна, стеклянные шарики, асбест, тальк, каолин, слюда, сульфат бария, оксиды и гидроксиды металлов, сажа, графит, древесная мука и мука и волокна из других натуральных продуктов, синтетические волокна.

13. Другие добавки, например, поглотители кислорода, поглотители ацетальдегида, пластификаторы, технологические добавки, смазывающие вещества, эмульгаторы, осветлители, пигменты, добавки, изменяющие реологические характеристики, катализаторы, агенты, регулирующие текучесть, оптические отбеливатели, огнезащитные агенты, антистатические агенты и раздувающие агенты.

14. Бензофураноны и индолиноны, например, описанные в 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 и EP-A-0591102 или

3-[4-(2-ацетоксиэтоксифенил)-5,7-ди-трет-бутилбензофуран-2-он, 5,7-ди-трет-бутил-3-[4-(2-стеароилоксиэтоксифенил)бензофуран-2-он,

3,3'-бис[5,7-ди-трет-бутил-3-(4-[2-гидроксиэтоксифенил)бензофуран-2-он],

5,7-ди-трет-бутил-3-(4-этоксифенил)бензофуран-2-он, 3-(4-ацэтоксифенил)-5,7-ди-трет-бутилбензофуран-2-он,

3-(3,5-диметил-4-пивалоилоксифенил)-5,7-ди-трет-бутилбензофуран-2-он,

3-(3,4-диметилфенил)-5,7-ди-трет-бутилбензофуран-2-он,

3-(2,3-диметилфенил)-5,7-ди-трет-бутилбензофуран-2-он.

Природа и количество прибавляемых дополнительных стабилизаторов определяется природой стабилизируемой подложки и ее назначением; во многих случаях применяют от 0,01 до 5 мас.% в пересчете на подлежащий стабилизации

полимер.

С технической точки зрения определенную роль играет прибавление технологических добавок, например, фторидного эластомера, который может предупредить образование осадка во время или после экструзии отлитой из раствора пленки. Эти технологические добавки часто прибавляют в количестве, составляющем от 0,1 до 2%, обычно 0,2-1% в пересчете на массу основного полимера (например, полиэтилена). Так, типичный ЛПЭНП, получаемый согласно настоящему изобретению, кроме соединения формулы I содержит примерно 500 мас.част./млн фторидного эластомера, такого как Dynamar® FX9614 (выпускающийся фирмой 3М).

Пластмассовый контейнер или пленка также могут дополнительно содержать вещество, абсорбирующее кислород (поглотитель кислорода).

Согласно изобретению обнаружено, что свежесть пищевого продукта, герметизованного в прозрачной пищевой упаковке, в случае применения поглотителя кислорода неожиданно может улучшаться, если прозрачный упаковочный материал содержит поглотитель УФ-излучения. После упаковки в обычной атмосфере или измененной атмосфере, обладающей пониженным парциальным давлением кислорода (при использовании вакуума или инертных газов, таких как азот, диоксид углерода, аргон), и герметизации действие поглотителя заключается в осуществляющемся с течением времени снижении парциального давления кислорода до безопасного уровня. В зависимости от таких параметров, как тип применяющегося поглотителя кислорода, температура, размер упаковки, этот индукционный период обычно составляет от нескольких часов до нескольких дней, во время которого процессы окисления могут продолжаться и изменять свойства пищевого продукта, в особенности вследствие быстрых реакций фотоокисления. Вследствие того, что большая часть УФ-излучения задерживается поглотителем УФ-излучения в прозрачной стенке контейнера, фотоокисление можно предотвратить и перерыв в защите во время индукционного периода устраняется. Таким образом фрукты и овощи и, в особенности, свежие пищевые продукты, обладающие большим содержанием белка и/или жира, такие как мясо, рыба, молочные продукты и т.п., могут дольше храниться на складе и сохранять лучшее качество и внешний вид.

Поэтому другим объектом настоящего изобретения является герметичная упаковка или контейнер для пищевых продуктов, включающая прозрачный, предпочтительно бесцветный или слабоокрашенный листовой материал или пленку, изготовленные из пластмассы, характеризующейся тем, что

- а) пластмасса содержит поглотитель УФ-излучения, и
- б) упаковка дополнительно содержит поглотитель кислорода.

Поглотитель УФ-излучения, содержащийся в пластмассе, выбран из группы, включающей гидроксифенил-сим-триазины, 2-(2'-гидроксифенил)бензотриазолы, 2-гидроксibenзофеноны и их смеси, такие как соединения, перечисленные выше в разделах 2.1, 2.2 и 2.8, и соединения предлагаемой в настоящем изобретении формулы (I); особенно предпочтительными являются гидроксифенил-сим-триазины, такие как соединения формулы (I), описанные выше, а также соединения

- 2-(2-гидрокси-3-трет-бутил-5-метилфенил)-5-хлорбензотриазол,
- 2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-5-хлорбензотриазол,
- 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-бензотриазол,
- 2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-бензотриазол,
- 2-гидрокси-4-октилоксибензофенон,
- 2-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,

2-[4-(додецилокси/тридецилокси-2-гидроксипропокси)-2-гидроксифенил]-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,

2-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-ди(4-фенилфенил)-1,3,5-триазин.

Предпочтительно, чтобы количество поглотителя УФ-излучения (а) было достаточным для снижения количества УФ-излучения, содержащегося в дневном свете и воздействующего на упаковку, до уровня, который в основном не приводит к фотоокислению в течение индукционного периода воздействия поглотителя кислорода (б), в особенности путем уменьшения интенсивности света, проходящего через прозрачный полимерный материал и обладающего длинами волн в диапазоне 280-380 нм, до 10% или менее, предпочтительно - до 5% или менее.

В зависимости от конкретного типа используемого поглотителя УФ-излучения и необходимого поглощающего эффекта поглотитель УФ-излучения включается в прозрачную пленку или стенку контейнера в количестве, предпочтительно составляющем от 0,01 до 10 г, например, от примерно 0,05 до примерно 5 г, более предпочтительно - 0,1-1 г поглотителя УФ-излучения на 1 м² пленки или стенки.

Упаковочные пленки или листовые материалы, предлагаемые в настоящем изобретении, часто включают более одного слоя и по меньшей мере один их слой содержит поглотитель УФ-излучения формулы I (многослойный материал, см. ниже).

Предпочтительно, чтобы полимерный материал, как это описано выше для композиций, содержащих соединений формулы (I), например, был выбран из группы, включающей сложный полиэфир, полиолефин и сополимер этилен-винилацетат. Полимерный материал может содержать одну или большее количество других добавок, например, выбранных из группы, включающей осветлители, фенольные антиоксиданты, фосфиты и фосфониты, оксиды металлов и гидротальциты, флуоресцентные отбеливатели, пластификаторы, соли карбоновых кислот, такие как стеараты.

Прозрачный полимерный материал часто представляет собой упаковочную пленку или защищающую от воздействия УФ-излучения пленку толщиной 10-200 мкм или стенку пластмассового контейнера. Поглотитель кислорода (б) можно включать в прозрачный полимерный материал или в другую часть упаковки или держать в упаковке отдельно.

Поэтому настоящее изобретение также относится к способу предотвращения фотоокисления упакованного пищевого продукта, характеризующемуся тем, что пищевой продукт герметизируется в упаковке, представляющей собой прозрачный, предпочтительно - бесцветный или слабоокрашенный контейнер или пленку, изготовленную из пластмассы, причем пластмасса содержит поглотитель УФ-излучения и упаковка дополнительно содержит поглотитель кислорода, и к применению поглотителя кислорода и прозрачного пластмассового контейнера или пленки, содержащей поглотитель УФ-излучения, в качестве упаковочного материала для пищевого продукта, защищающего упакованный пищевой продукт от фотоокисления.

Поглотители кислорода, применяющиеся в контексте настоящего изобретения, могут быть известными компонентами, включая соединения или системы, описанные в патентах США №№5364555; 4536409; 4702966; 5605996; 5866649; 5096724; 5202052; 94/09,084; 6162806; 6083585; 6346308; 6406766; 6506463; 6509436; 5955527; 5639815; 5627239; 5641825; 5660761; 5736616; 5744246; 5776361; 5859145; 6139770; 6323288; 6333087; 5744056; 6369148; 5021515; 5049624; 5239016; 5952066; 5759653; 6210601; 6290871; 5981676; 6133352; 6143197; 6214254; 6254802; 6387461; 6139770; 5958254;

6346200; 6517728; 6410156; 6423776; 6479160; 5176849; 5211875; 5310497; 5346644; 5350622; 5425896; 5492742; 5529833; 5648020; 5798055; 5811027; 6284153; 6391406; 6465065; 5744056; 5885481; 6369148; или в публикациях WO 98/04558; WO 01/29116; WO 01/88023; WO 00/37321; WO 98/12127; WO 99/15432; WO 99/15433; US-A-2001-0023025; WO 95/02616; WO 95/04776; WO 96/08371; WO 96/40799; WO 99/48963; WO 00/011972; WO 01/90202; WO 01/90238; WO 02/28944; WO 02/33024; WO 02/36670; WO 02/57328; US-A-2002-0037377; US-A-2002-0022144; WO 96/18685; WO 96/18686; US-A-2002-0063238; WO 00/64775; WO 01/34479; WO 01/03521; WO 99/10251; WO 02/051825; WO 02/076916; WO 01/89830; US-A-2002-0099125; US-A-2003-0036605; WO 97/32925; WO 98/12250; WO 98/53026; WO 91/17044, включая чисто органические системы (например, основанные на салициловой кислоте, молочной кислоте, аминах и т.п.) или системы на основе способного к окислению металлсодержащего компонента (например, на основе металлов Fe, Zn, Co, Al, Mg, Cu, Sn или их окисляющихся сплавов, солей, комплексов или металлоорганических соединений) и необязательные вспомогательные вещества, такие как электролиты, фосфаты, связующие, подкислители. Применение и включение поглотителя кислорода может осуществляться по соответствующей методике, описанной в литературе.

Предпочтительно, если поглотитель кислорода представляет собой добавку на основе способного к окислению железа или соединения железа, например, как это раскрыто в US-5744056; US-5885481; US-6369148.

Добавки, предлагаемые в настоящем изобретении, и необязательные дополнительные компоненты можно прибавлять к полимерному материалу по отдельности или в смеси друг с другом. При необходимости отдельные компоненты можно смешать друг с другом до включения в полимер, например, путем сухого смешивания, прессования или в расплаве.

Включение в полимер добавок, предлагаемых в настоящем изобретении, и необязательных дополнительных компонентов проводится по известным методикам, таким как сухое смешивание в виде порошков или мокрое смешивание в виде растворов, дисперсий или суспензий, например, в инертном растворителе, воде или масле. Добавки, предлагаемые в настоящем изобретении, и необязательные дополнительные добавки можно включать, например, до или после формования или также путем введения растворенной или диспергированной добавки или смеси добавок в полимерный материал с последующим выпариванием растворителя или суспендирующего/диспергирующего агента или без выпаривания. Их можно прибавлять непосредственно в технологическое оборудование (например, экструдеры, внутренние смесители и т.п.), например, в виде сухой смеси или порошка, или раствора, или дисперсии, или суспензии, или расплава.

Включение можно проводить в любой емкости с подогревом, снабженной устройством для перемешивания, например, в закрытом аппарате, таком как месильная машина, смеситель или сосуд, снабженный устройством для перемешивания. Включение предпочтительно проводить в экструдере или месильной машине. Несущественно, проводится ли обработка в инертной атмосфере или в присутствии кислорода, при условии что поглотитель кислорода, если он присутствует, не дезактивирован.

Прибавление добавки или смеси добавок к полимеру можно проводить во всех обычных перемешивающих машинах, в которых полимер плавится и смешивается с добавками. Подходящие машины известны специалистам в данной области техники. Ими преимущественно являются смесители, месильные машины и экструдеры.

Способ предпочтительно осуществлять в экструдере путем введения добавки во время обработки.

Особенно предпочтительными обрабатывающими машинами являются одношнековые экструдеры, двухшнековые экструдеры с вращением в одном и в противоположных направлениях, экструдеры с планетарной передачей, кольцевые экструдеры и дополнительные месильные машины. Также можно использовать обрабатывающие машины, снабженные не менее чем одной камерой для удаления газа, которую можно подключить к вакуумной линии.

Подходящими экструдерами и месильными машинами являются описанные, например, в работе Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol.1 Grundlagen, Editors F.Hensen, W.Knappe, H.Potente, 1989, pp.3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol.2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7).

Например, длина шнека равна 1-60 диаметрам шнека, предпочтительно - 35-48 диаметрам шнека. Скорость вращения шнека предпочтительно равна 10-600 оборотов в минуту (об/мин), наиболее предпочтительно - 25-300 об/мин.

Максимальная производительность зависит от диаметра шнека, скорости вращения и движущей силы. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, также можно осуществлять на уровне, меньшем максимальной производительности, путем варьирования указанных параметров или использования взвешивающих машин, подающих дозируемые количества.

Если прибавляют несколько компонентов, их можно предварительно смешать или прибавлять по отдельности.

Добавки, предлагаемые в настоящем изобретении, и необязательные дополнительные добавки также можно разбрызгивать на полимерный материал. Они могут разбавлять другие добавки (например, обычные добавки, указанные выше) или они расплавляются, так чтобы их можно было разбрызгивать на вещество и совместно с этими добавками. Особенно предпочтительно прибавление путем разбрызгивания во время дезактивации катализаторов полимеризации; в этом случае выделяющийся пар можно использовать для дезактивации катализатора. В случае полиолефинов, полимеризованных в виде сфер, например, может оказаться благоприятным нанесение добавок, предлагаемых в настоящем изобретении, необязательно совместно с другими добавками, путем разбрызгивания.

Добавки, предлагаемые в настоящем изобретении, и необязательные дополнительные добавки также можно прибавлять в полимер в виде маточной смеси (концентрата), которая содержит компоненты в концентрации, равной, например, от примерно 1% до примерно 40% и предпочтительно - от 2% до примерно 20 мас.%, включенные в полимер. Этот полимер необязательно должен обладать такой же структурой, как и полимер, в который добавки прибавляют в конце. При таких операциях полимер может находиться в виде порошка, гранул, растворов, суспензий или в виде латексов.

Включение можно выполнять до или после операции формования или путем нанесения на полимер растворенного или диспергированного соединения с последующим выпариванием растворителя или без выпаривания. В случае эластомеров их также можно стабилизировать в виде латексов. Другой возможностью включения в полимеры добавок, предлагаемых в настоящем изобретении, является их прибавление до, во время или сразу же после полимеризации соответствующих мономеров или до сшивки. В этом случае добавки, предлагаемые в настоящем изобретении, можно прибавлять в исходном или в капсулированном виде (например, в

восках, маслах или полимерах).

В конкретном варианте осуществления пластмассовый контейнер, или пленка, или листовой материал является многослойной системой, включающей от 2 до 7 слоев полимера, которая по меньшей мере в 1 слое содержит поглотитель УФ-излучения, предлагаемый в настоящем изобретении, или их смесь. В этом случае полимерная композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, может содержать относительно большое количество совместимого гидроксифенилтриазинового стабилизатора, например, 1-15 мас.%, и наносится или включается в виде тонкого слоя (например, 5-100 мкм) на формованное изделие, изготовленное из полимера, содержащего мало или вообще не содержащего стабилизатора, предлагаемого в настоящем изобретении, например, в виде пленки. Нанесение можно выполнить одновременно с формованием основного изделия, например, путем совместной экструзии. Альтернативно, можно выполнить нанесение на основное изделие после его формования, например, путем ламинирования с пленкой или путем нанесения покрытия с помощью раствора. Наружный слой или слои играют (играют) роль УФ-фильтра, который защищает внутреннюю часть изделия и/или внутренний слой (внутренние слои) от воздействия УФ-излучения.

Еще одним объектом настоящего изобретения является применение соединения формулы (I) или (III) или их смеси, которое включается в пластмассовый контейнер, или пленку, или листовой материал, для защиты содержимого - упакованных пищевых продуктов, напитков, лекарственных средств, косметики или продуктов личной гигиены.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют настоящее изобретение. Если не указано иное, то в примерах, а также в остальной части описания и в формуле изобретения все выраженные в частях и процентах значения являются массовыми. Если не указано иное, то комнатная температура означает температуру в диапазоне 20-30°C. Результаты элементного анализа приведены в мас.% и представляют собой рассчитанные или экспериментально измеренные значения для элементов C, H и N. В примерах использованы следующие аббревиатуры:

л	литр;
т.пл	температура или температурный диапазон плавления;
ПП	полипропилен;
ПЭНП	полиэтилен низкой плотности;
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия;
ЯМР	ядерный магнитный резонанс (^1H , если не указано иное);
ϵ при λ_{max}	молярный коэффициент экстинкции (л.моль $^{-1}$ см $^{-1}$) при длине волны максимума поглощения в УФ-области спектра;
M_n	среднечисловая молекулярная масса (г/моль), определенная с помощью гелепроникающей хроматографии ГПХ;
ГПХ	гелепроникающая хроматография;
ППД	показатель полидисперсности (отношение среднечисловой и среднечисловой молекулярных масс).

В приведенных ниже примерах параметры молекулярной массы (M_n , M_w , ППД) определяют с помощью ГПХ (гелепроникающая хроматография). Исследования с помощью ГПХ проводят на жидкостном хроматографе Perkin Elmer LC 50, снабженном устройством для определения коэффициента отражения Perkin Elmer LC 30 и обработку данных проводят с помощью программного обеспечения Perkin Elmer (TurboSEC). Все исследования с помощью ГПХ проводят с использованием 0,02М раствора диэтаноламина в тетрагидрофуране (ТГФ) квалификации "для хроматографии" при 45°C. Используют колонку PLGEL (Polymer Laboratories) 300 мм

×7,5 мм, стационарная фаза 3 мм Mixed E, выпускаемая фирмой Polymer Laboratories.

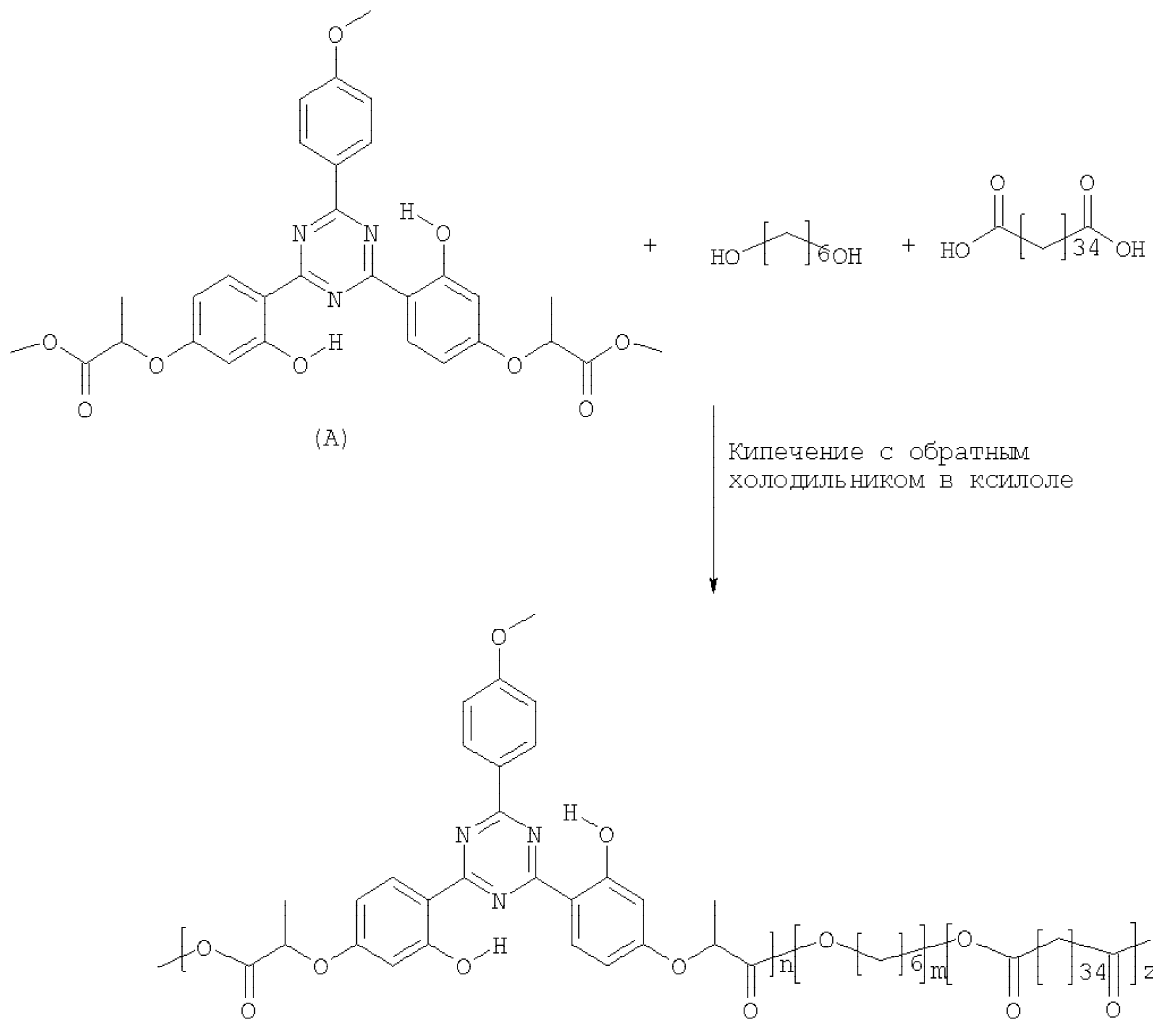
Для построения калибровочного графика в качестве стандарта используют полистирол.

Визуальное определение температур плавления и диапазонов плавления выполняют с помощью аппаратуры Gallenkamp.

Коэффициенты экстинкции (ϵ) рассчитывают на основании записи УФ-спектров растворов продуктов в метилхлориде или толуоле на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 2S.

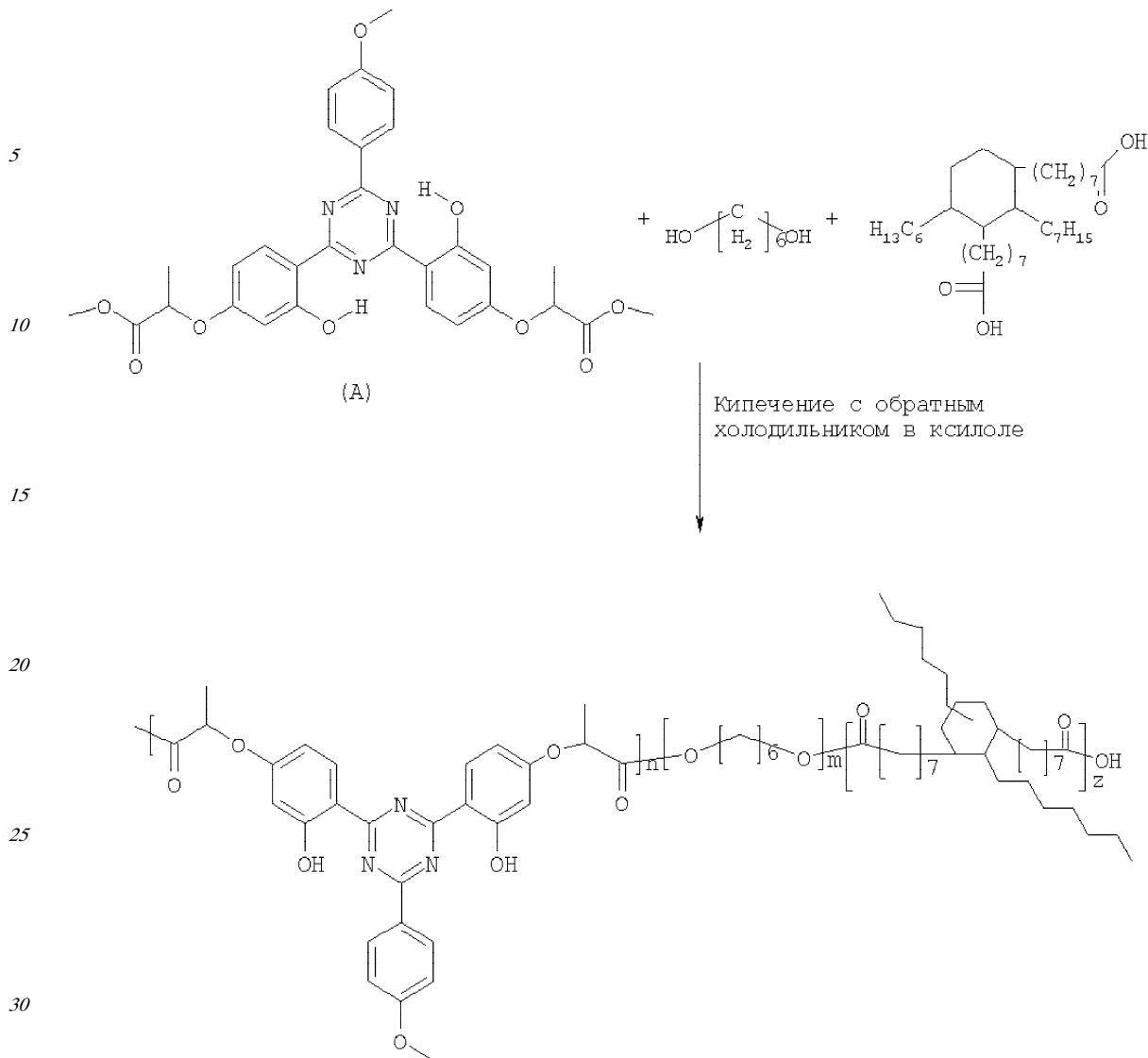
А: Пример получения

Пример А1


$$n:m:z=0.6:1:0.4$$

В колбу для проведения реакции помещают 103,59 г (0,18 моль) мономера (А), 35,4 г (0,3 моль) 1,6-гександиола, 68,4 г (0,12 моль) гидрированного димера кислоты и 2 г п-толуолсульфоновой кислоты в 210 мл ксилола. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 9 ч и ксилол, воду и метанол отгоняют. Реакционную смесь охлаждают до 120°С и прибавляют 750 мл ксилола. Раствор охлаждают до 80°С и четырежды промывают водой. Затем органический слой сушат в вакууме и получают продукт, обладающий температурным диапазоном плавления, составляющим 80-92°С.

Пример А2



n:m:z=0.6:1:0.4

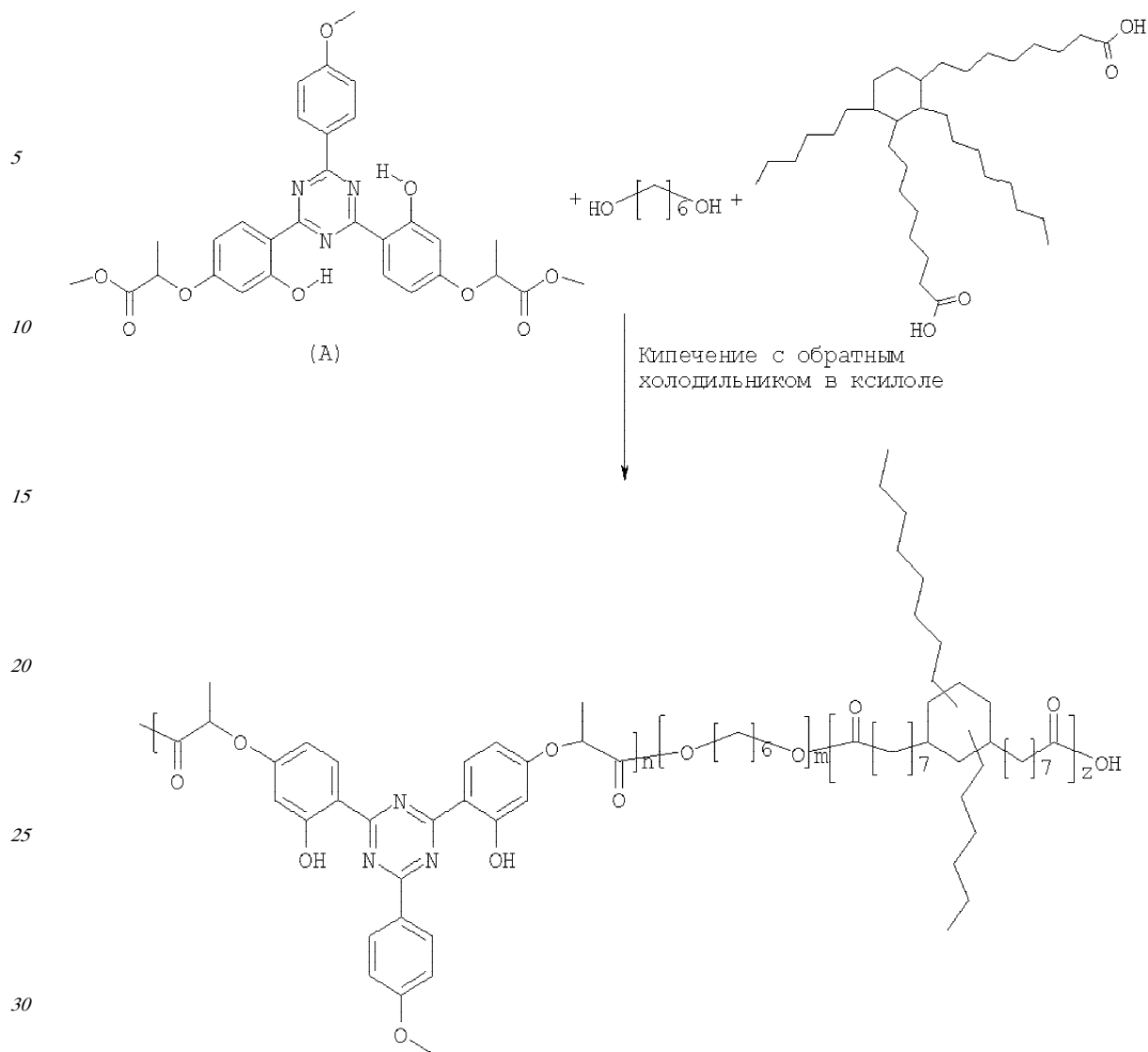
35 В колбу для проведения реакции помещают 103,59 г (0,18 моль) мономера (A), 35,4 г (0,3 моль) 1,6-гександиола, 68,4 г (0,12 моль) указанной выше циклоалкилендикислоты (CAS 68783-41-5; смесь изомеров; выпускающаяся фирмой Cognis или Sigma) и 2 г п-толуолсульфоновой кислоты в 210 мл ксилола. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 9 ч и ксилол, воду и метанол отгоняют.

40 Реакционную смесь охлаждают до 120°C и прибавляют 750 мл ксилола. Раствор охлаждают до 80°C и четырежды промывают водой. Затем органический слой сушат в вакууме и получают продукт, обладающий температурным диапазоном плавления, составляющим 80-92°C.

45 Эдукт CAS No.68783-41-5 представляет собой смесь соединений; кроме основного эдукта, представленного на приведенной выше схеме, она обычно содержит обладающие открытой цепью и/или ненасыщенные соединения, молекулярная масса составляет от примерно 562 до примерно 566 г/моль.

Пример А3

50



n:m:z=0.6:1:0.4

35 В колбу для проведения реакции помещают 57,50 г (0,10 моль) мономера (A), 17,70 г (0,15 моль) 1,6-гександиола, 28,50 г (0,05 моль) указанной выше циклоалкилендикислоты (CAS 68783-41-5; смесь изомеров; выпускающаяся фирмой Cognis или Sigma) и 1,2 г п-толуолсульфоновой кислоты в 100 мл ксилола. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 10 ч и ксилол, воду и метанол отгоняют. Реакционную смесь охлаждают до 120°C и прибавляют 500 мл ксилола. Раствор охлаждают до 80°C и четырежды промывают водой. Затем органический слой сушат в вакууме и получают продукт, обладающий температурным диапазоном плавления, составляющим 90-99°C.

В: Примеры применения

45 Пример В1

17 г Продукта, полученного в примере А2, смешивают с 983 г размолотого ЛПЭНП (Dowlex® NG 5056E, выпускающийся фирмой Dow Chemical, обладающий плотностью, равной 0,919 г/см³ и индексом текучести расплава (190°C/2,16 кг), равным 1,1. Смесь ekstrудируют при 230°C на двухшнековом ekstrудере ОМС®. Полученные гранулы раздувают (с помощью лабораторного ekstrудера с раздувкой Formac®) при 230°C и получают пленку толщиной примерно 50 мкм.

Спектр поглощения пленки в УФ и видимой области, полученный в диапазоне 200-

800 нм (спектрофотометр Perkin-Elmer lambda 20, снабженный фотометрическим шаром RSA-PE-20 Labsphere), обнаруживает широкий максимум поглощения примерно при 336 нм; значения пропускания и интегрального пропускания приведены в представленной ниже таблице.

Длина волны (нм)	315	365	280-370	280-390	400-700
Пропускание (%)	2,0	5,2	3,2	8,1	92

Для сравнения другой образец пленки получают без поглотителя УФ-излучения (чистая пленка) и она обладает пропусканием в области 400-700 нм, равным 93%.

Пленка, предлагаемая в настоящем изобретении, обладает следующими дополнительными характеристиками:

Разность показателей пожелтения этой пленки и чистой пленки (по стандарту ASTN E 313-96):	1,5
Степень помутнения (по стандарту ASTM D 1003-61)	8,6%

Полимерная композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, обладает хорошим поглощением в УФ-области спектра, превосходным пропусканием в видимой области спектра и небольшими пожелтением и степенью помутнения.

Пример В2

20 г Продукта, полученного в примере А3, обрабатывают при тех же условиях, что и в примере В1, и получают пленку ЛПЭНП толщиной примерно 50 мкм.

Спектр поглощения пленки в УФ и видимой области, полученный в диапазоне 200-800 нм, обнаруживает широкий максимум поглощения примерно при 337 нм. Значения пропускания и интегрального пропускания, определенные, как в примере В1, приведены в представленной ниже таблице.

Длина волны (нм)	315	365	280-370	280-390	400-700
Пропускание (%)	1,0	2,2	1,5	5,1	91

Пленка, предлагаемая в настоящем изобретении, обладает следующими дополнительными характеристиками:

Разность показателей пожелтения этой пленки и чистой пленки (по стандарту ASTN E 313-96):	1,8
Степень помутнения (по стандарту ASTM D 1003-61)	14,3%

Полимерная композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, обладает превосходным поглощением в УФ-области спектра, превосходным хорошим в видимой области спектра и небольшими пожелтением и степенью помутнения.

Пример В3

13 г Продукта, полученного в примере А2, смешивают с 6 г микронизированного оксида цинка или с 2 г микронизированного диоксида титана соответственно и с 981 г или 985 г соответственно размолотого ЛПЭНП и затем обрабатывают при тех же условиях, что и в предыдущих примерах, и получают пленки толщиной примерно 50 мкм.

Значения интегрального пропускания и степени помутнения, определенные, как в предыдущих примерах, приведены в представленной ниже таблице.

Длина волны (нм)	T, %, 280-390	T, %, 400-700	Степень помутнения, %
1,3% продукта примера А2 + 0,6% ZnO	9,9	91	13,8

Полимерная композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, обладает хорошим поглощением в УФ-области спектра, хорошим пропусканием в видимой области спектра и небольшой степенью помутнения.

Пример В4

Продукта, полученный в примере A2, применяют для получения многослойной промышленной экструдированной и отлитой из раствора пленки. Такая пленка содержит 5 слоев, обладающих описанным ниже строением и составом при переходе от одной поверхности к другой (примерная толщина каждого слоя указана в скобках):

- ЛПЭНП (Dowlex® NG 5056E, Dow Chemical) содержащий 1,7 мас.% продукта, полученного в примере A2 (20 мкм)

- Клеевой слой (Admer® NF518E, Mitsui Chemicals, 3 мкм)

- ЭВСП (тип F171B, Eval Europe) защитный слой (10 мкм)

- Клеевой слой (Admer® NF518E, Mitsui Chemicals, 3 мкм)

- ЛПЭНП (Dowlex® NG 5056E, Dow Chemical) containing 1,7 мас.% продукта, полученного в примере A2 (20 мкм).

Для сравнения другой образец пленки получают без поглотителя УФ-излучения (чистая пленка).

Значения интегрального пропускания, определенные, как в предыдущих примерах, приведены в представленной ниже таблице.

Длина волны (нм)	280-370	280-390	400-700
Пропускание (%)	8,8	14,6	92

Пленка, предлагаемая в настоящем изобретении, обладает следующими дополнительными характеристиками:

Разность показателей пожелтения этой пленки и чистой пленки (по стандарту ASTM E 313-96):	0,5
Степень помутнения (по стандарту ASTM D 1003-61)	3,6%

Полимерная композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, обладает хорошим поглощением в УФ-области спектра, превосходным пропусканием в видимой области спектра и очень небольшим пожелтением и минимальной степенью помутнения.

Пример В5

Для оценки положительного влияния защиты от воздействия УФ-излучения, обеспечиваемой полимерными композициями, предлагаемыми в настоящем изобретении, на хранение пищевых продуктов, полимерную композицию, полученную в примере В1, используют в описанном ниже эксперименте, в котором кусок вареного окорока помещают в упаковку, образованную следующим образом: упаковка представляет собой стеклянный контейнер с впускным и выпускным клапанами для продувки газом и кварцевой крышкой, которую можно герметично закрыть. Контейнер заполняют атмосферой, содержащей 2% кислорода, сверху на кварцевую крышку помещают пленку, изготовленную из полимерной композиции, полученной в примере В1. При температуре 5°C контейнер устанавливают под четырем флуоресцентными лампами белого света. Через 4 дня с помощью колориметра измеряют показатель цвета а* (по стандарту ASTM E 313-96) окорока и сопоставляют его с данными, полученными при упаковке в пленку и хранении при тех же условиях,

но без защиты от воздействия УФ-излучения. Результаты приведены в представленной ниже таблице.

	Образец	Показатель а*
5	1,7% продукта примера А2	5,2
	Чистая пленка	9,3

Окорок, упакованный в пленку, предлагаемую в настоящем изобретении, сохраняет красный оттенок мяса явно лучше, чем окорок, упакованный в обычную пленку (чистую пленку).

Пример В6

Защитную 5-слойную пленку, полученную в примере В4, используют в качестве пленки для упаковки пищевых продуктов в описанном ниже эксперименте. Куски вареного окорока хранят в стеклянных контейнерах, открытых сверху (диаметр 105 мм, высота 60 мм, обозначены, как А, В и С соответственно) и снабженных впускным и выпускным клапанами для продувки газом.

Контейнер А закрыт защитной пленкой, описанной в примере in example В4 (пленка, предлагаемая в настоящем изобретении, содержащая УФА, полученный в примере А2). Пленку помещают на контейнер сверху и герметизируют силиконом. Упаковку заполняют атмосферой, содержащей 5% кислорода. Для дополнительного снижения содержания кислорода в упаковке примерно 200 см² внутренних боковых стенок покрывают отлитой путем экструзии пленкой ПЭНП толщиной 125 мкм (6401, Dow Chemicals), содержащей 50% поглотителя кислорода Shelfplus[®] O₂.

Shelfplus[®] O₂ представляет собой поглотитель кислорода на основе железа, выпускающийся фирмой Ciba Specialty Chemicals.

Контейнер В (сравнительный образец) герметизируют чистой защитной пленкой, обладающей такими же строением и составом, что и пленка, использованная для контейнера А, но не включающей продукт УФА. Внутренние боковые стенки контейнера В покрывают такой же пленкой, что и пленка, использованная для контейнера А. Атмосфера внутри упаковки является такой же, что и в контейнере А.

Контейнер С (сравнительный образец) герметизируют чистой защитной пленкой, использованной для контейнера В, но пленку закрывают куском черного картона, так чтобы в упаковку не проникал свет. Внутренние боковые стенки контейнера С покрывают такой же пленкой, что и пленка, использованная для контейнера А. Атмосфера внутри упаковки является такой же, что и в контейнере А.

Контейнеры хранят при 5°C под четырьмя флуоресцентными лампами белого света; внешний вид упакованного окорока оценивают с точки зрения визуальных изменений и цвета.

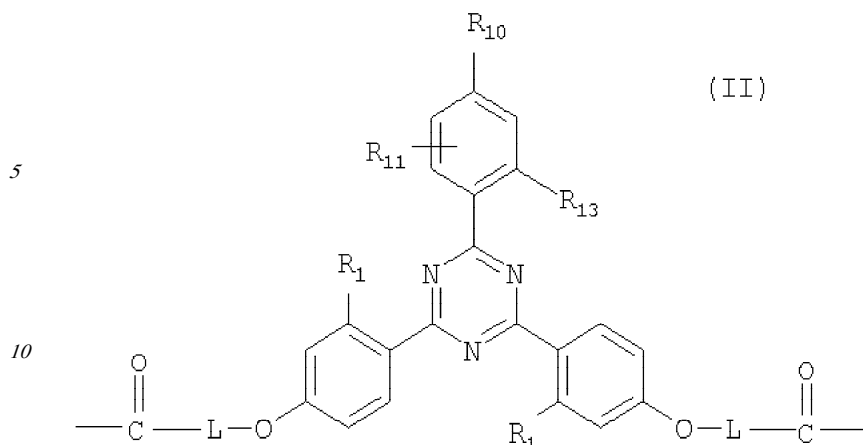
Окорок, упакованный в пленку, предлагаемую в настоящем изобретении, сохраняет красный оттенок мяса явно лучше, чем окорок, упакованный в обычную пленку (чистую пленку В).

Формула изобретения

1. Сложный олигоэфир или полиэфир формулы (I)



в которой x обозначает число от 1 до 50; А обозначает группу формулы (II)



или обладает одним из значений, указанных для Т;

15 D обозначает C₄-C₁₂алкилен или указанный алкилен, замещенный с помощью ОН, или включающий О, или/и замещенный с помощью ОН и включающий О;

L обозначает C₁-C₁₈алкилен; C₅-C₁₂циклоалкилен; C₃-C₁₈алкенилен; или один из указанных остатков содержит в качестве заместителей фенил, C₇-C₁₁алкилфенил,

20 C₅-C₁₂циклоалкил, ОН, галоген, C₁-C₁₈алкоксигруппу, C₅-C₁₂циклоалкоксигруппу, C₃-C₁₈алкенилоксигруппу, COOH;

R₁ независимо друг от друга обозначают Н, OR₇ или ОН при условии, что, по меньшей мере, один из R₁ или R₁₃ обозначает ОН;

25 R₇ независимо друг от друга обозначают водород, C₁-C₁₂алкил или радикал формулы -L-CO-O-R₉;

R₉ обозначает Н, C₁-C₁₈алкил, C₂-C₁₂гидроксиалкил;

R₁₀ обозначает водород, C₁-C₄алкил, Cl, фенил или группу -OR₇;

30 R₁₁ обозначает водород или метил;

R₁₃ обозначает водород, метил, ОН или OR₇ и

Т обозначает двухвалентный ацильный остаток алифатической или циклоалифатической дикарбоновой кислоты, содержащей от 13 до 60 атомов углерода; и который включает, по меньшей мере, один фрагмент формулы (II) и, по меньшей мере, один фрагмент Т.

2. Сложный олигоэфир или полиэфир по п.1, в котором D обозначает C₄-C₁₂алкилен или C₄-C₁₀алкилен, в который включен О;

40 L обозначает C₁-C₄алкилен;

Т обозначает двухвалентный ацильный остаток CO-T'-CO, где Т' обозначает C₂₀-C₅₀алкилен или C₂₀-C₅₀алкилен, в который включен один или большее количество атомов кислорода; или алкилен, в который включен C₅-C₁₂циклоалкилен или C₅-C₁₂циклоалкенилен, каждый из которых является незамещенным или замещен алкилом, и Т' содержит всего 20-50 атомов углерода;

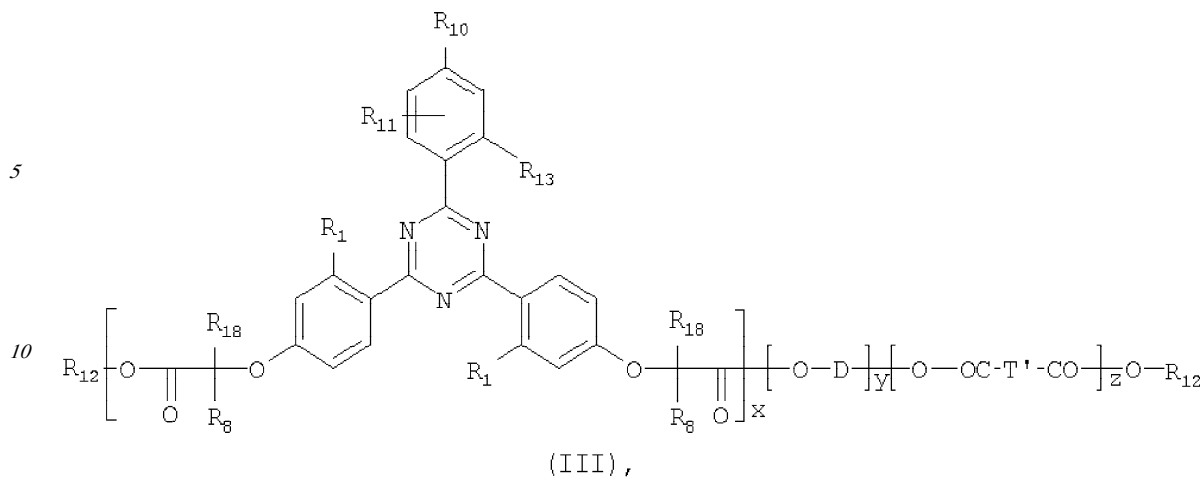
R₇ обозначают водород или метил;

R₁₀ обозначает водород, метил или группу -OR₇;

50 R₁₁ обозначает водород;

R₁₃ обозначает водород, ОН или метил.

3. Сложный олигоэфир или полиэфир по п.1, описываемый формулой (III)



15 в которой x обозначает число от 1 до 20; число y равно не менее 1 и находится в диапазоне от (x+z-1) до (x+z+1); z обозначает число от 1 до 20; и

R₈ обозначает водород, C₁-C₁₂ алкил; C₅-C₁₂ циклоалкил; C₂-C₁₂ алкенил; фенил;

C₇-C₁₁ алкилфенил; C₁-C₁₂ алкил, замещенный фенилом, ОН, галогеном;

20 C₁-C₁₈ алкоксигруппу, C₅-C₁₂ циклоалкоксигруппу, C₃-C₁₈ алкенилоксигруппу или COOH; предпочтительно водород или C₁-C₄ алкил;

R₁₂ обозначает водород или C₁-C₈ алкил;

R₁₈ обозначает водород или C₁-C₄ алкил;

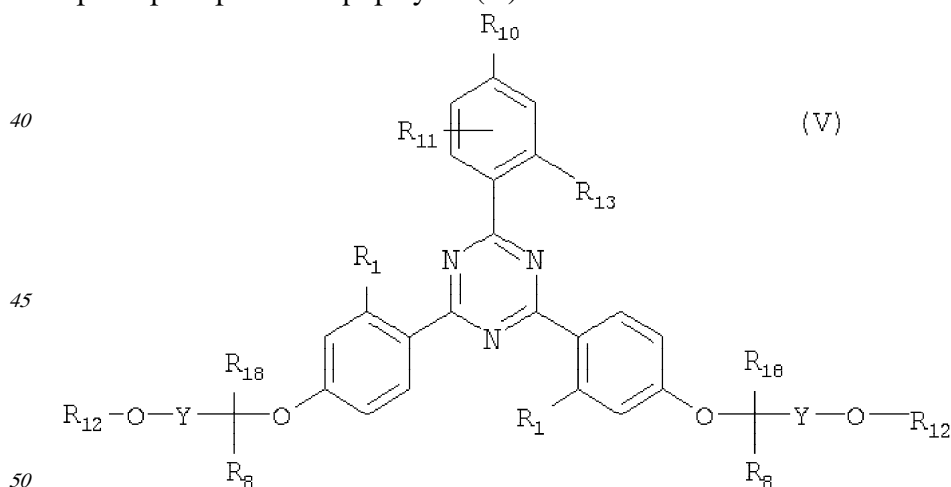
25 D обозначает C₄-C₈ алкилен или C₄-C₁₀ алклен, в который включен О; и Т' обозначает C₂₀-C₅₀ алкилен или C₂₀-C₅₀ алкилен, в который включен один или большее количество атомов кислорода; или алкилен, в который включен C₅-C₁₂ циклоалкилен или C₅-C₁₂ циклоалкенилен, каждый из которых является незамещенным или замещен

30 алкилом, причем Т' содержит всего 20-50 атомов углерода;

и все остальные символы являются такими, как определено для формулы I п.1.

4. Сложный олигоэфир или полиэфир по п.1, в котором x находится в диапазоне 2-50 и отношение количества триазиновых фрагментов формулы II к количеству двухвалентных кислотных остатков Т находится в диапазоне от 1:3 до 10:1.

35 5. Сложный олигоэфир или полиэфир, который получают по реакции трис-арилтриазина формулы (V)



и соединения формулы R₁₂-O-OC-T'-CO-O-R₁₂ с диолом формулы HO-D-OH, где Y обозначает CO, и все остальные символы являются такими, как определено для формулы (III) п.2.

6. Композиция, защищающая от проникновения ультрафиолетового излучения, включающая

(а) органический полимерный материал и

(б) по меньшей мере, один сложный олигоэфир или полиэфир формулы (I) по п.1 или их смесь.

7. Композиция по п.6, для получения прозрачного пластмассового контейнера, или пленки, или многослойной пленки.

8. Композиция по п.6, в которой органическим полимерным материалом является термопластичный полимер, предпочтительно полиолефин, сложный полиэфир, поливиниловый спирт, поливинилацетат, полилактон или поликарбонат.

9. Композиция по п.6, в которой органическим полимерным материалом является пленка толщиной от 10 до 200 мкм или пластмассовый контейнер, обладающий толщиной стенок от 200 до 1000 мкм и содержащий соединение формулы (I) в количестве от 0,005 до 10% в пересчете на массу органического полимерного материала.

10. Композиция по п.6, содержащая дополнительный компонент, выбранный из группы, включающей фенольные антиоксиданты, стерически затрудненные амины, дополнительные поглотители УФ-излучения, фосфиты и фосфониты, соли щелочных металлов и соли щелочноземельных металлов высших жирных кислот, наполнители, оксиды металлов, гидротальциты, поглотители кислорода, поглотители ацетальдегида, пластификаторы, осветлители, смазывающие вещества, эмульгаторы, пигменты, добавки, изменяющие реологические характеристики, катализаторы, агенты, регулирующие текучесть, технологические добавки, оптические отбеливатели, огнезащитные агенты, анистатические агенты и раздувающие агенты.

11. Способ защиты прозрачного пластмассового контейнера или пленки и их содержимого от вредного воздействия ультрафиолетового излучения, который включает введение сложного олигоэфира или полиэфира по п.1 в указанный пластмассовый контейнер или пленку.

12. Применение сложного олигоэфира или полиэфира по п.1 для защиты прозрачного пластмассового контейнера или пленки и их содержимого от вредного воздействия ультрафиолетового излучения.

13. Способ предотвращения фотоокисления упакованного пищевого продукта, характеризующийся тем, что пищевой продукт герметизируют в прозрачном пластмассовом контейнере, или пленке, или многослойной пленке по п.7, в особенности в упаковке или контейнере, включающем прозрачный листовой материал или пленку, и упаковка дополнительно содержит поглотитель кислорода.