

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 13/02

C08L 23/00 C08L 25/04

C08J 5/18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01140677.1

[43] 公开日 2002年4月17日

[11] 公开号 CN 1344758A

[22] 申请日 2001.9.20 [21] 申请号 01140677.1

[30] 优先权

[32] 2000.9.21 [33] US [31] 60/234,433

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 H·赫尔布斯特

U·L·斯塔德勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 具有抗菌活性的酚类和无机材料的组合物

[57] 摘要

用某些酚类和无机抗菌剂给塑料薄膜、纤维和制品提供长期抗菌活性。具有抗菌活性的塑料薄膜、纤维和制品表现出较高的抗褪色能力,可在高温下加工,和在天候老化下保持物理性质,尤其是在暴露于紫外线辐射时。

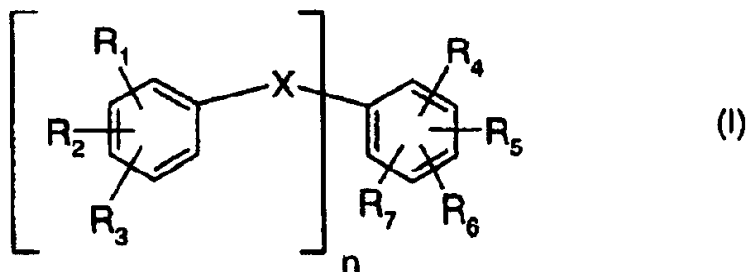
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种用于塑料应用的抗菌剂组合物，其含有：

a) 至少一种式 (I) 的酚类抗菌化合物



5

其中

n 是 0 或 1，

R₁ 和 R₂ 是氢或氯，

R₃ 是氢或羟基，

10

R₄、R₅ 和 R₆ 是氢或氯，

R₇ 是羟基，和

X 是 -O- 或 -CH₂-；和

15

b) 至少一种选自氧化锌，铜和铜化合物，银，胶态银，硝酸银，硫酸银，氯化银，银络合物，含金属沸石和表面改性的含金属沸石的无机抗菌化合物；和其中组分 a) : b) 之比为约 1 : 9 至约 9 : 1。

2. 权利要求 1 的抗菌剂组合物，其中酚类抗菌化合物选自邻苄基苯酚，2-苄基-4-氯苯酚，2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚，4,4'-二氯-2-羟基二苯基醚，5-氯-2-羟基二苯基甲烷，一氯邻苄基苯酚，2,2'-亚甲基双(4-氯苯酚)和 2,4,6-三氯苯酚。

20

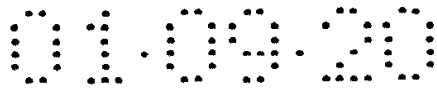
3. 权利要求 2 的抗菌剂组合物，其中酚类抗菌化合物选自 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚和 4,4'-二氯-2-羟基二苯基醚。

4. 权利要求 1 的抗菌剂组合物，其中无机抗菌化合物是含金属沸石或表面改性的含金属沸石。

25

5. 权利要求 4 的抗菌剂组合物，其中金属是银，铜，锌，镉和它们的混合物。

6. 权利要求 4 的抗菌剂组合物，其中金属选自银和银与铜、锌或



锆的组合。

7. 权利要求 1 的抗菌剂组合物，其中无机抗菌化合物是表面改性的含金属沸石，其中金属是选自银和银与铜、锌或锆的组合。

5 8. 权利要求 1 的抗菌剂组合物，其中组分 a) 是 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚和其中组分 b) 是表面改性的含金属沸石。

9. 一种抗菌聚合物组合物，其含有

A) 聚合物底材，和

B) 有效抗菌量的权利要求 1 的抗菌剂组合物。

10 10. 权利要求 9 的组合物，其中组分 (B) 存在的量基于组分 (A) 的重量为 0.005-10%。

11. 权利要求 9 的组合物，其中组分 (A) 是聚乙烯，聚丙烯，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物，苯乙烯-丙烯腈共聚物，聚苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯，聚对苯二甲酸乙二酯，聚酰胺，聚氯乙烯，聚合物胶乳，聚氨基甲酸酯，热塑性聚氨基甲酸酯，脲甲醛树脂和不饱和聚酯。

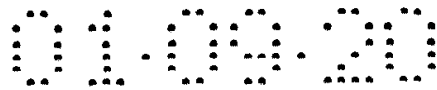
12. 权利要求 9 的组合物，其中附加的添加剂是组分 (A) 和 (B) 之外的。

13. 权利要求 9 的组合物，其中另外的添加剂选自抗氧化剂，紫外线吸收剂，位阻胺，亚磷酸酯或亚膦酸酯，羟基胺，硝酮，苯并咪唑-2-酮，硫代协合剂，聚酰胺稳定剂，金属硬脂酸盐，成核剂，填料，增强剂，润滑剂，乳化剂，染料，颜料，荧光增白剂，阻燃剂，抗静电剂和起泡剂。

14. 一种抗菌塑料薄膜、纤维或制品，在其中混有权利要求 1 的抗菌剂组合物。

25 15. 一种稳定抗菌聚合物抗褪色的方法，它包括将有效抗菌量的权利要求 1 的抗菌剂组合物掺到该聚合物中。

16. 应用权利要求 1 的抗菌剂组合物稳定聚合物底材抗褪色的能力。



说明书

具有抗菌活性的酚类和无机材料的组合物

5 本发明涉及酚类和无机材料的组合物，当它掺到底物树脂中时表现出优良的抗菌活性，该组合物不显示与单独使用任一组分有关的负效应。从这种树脂通过各种方法制成的塑料制品提供长期的抗菌活性和表现出较大的抗褪色和保持物理性质的能力，特别是在暴露于紫外线照射时。

10 Triclosan，或 Irgaguard[®]，Ciba Specialty Chemicals，即 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚是已知的塑料应用的抗菌剂。已知它具有抵抗众多革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌的高活性。它可以作为净材料或通过母炼胶掺入聚合物底物中，例如 LDPE、HDPE、MDPE、PP、ABS、SAN、PS、聚丙烯酸酯、PMMA、聚酰胺、聚酯、PVC、胶乳、PUR、TPU、UP、UF 等。Irgaguard[®]在塑料制品的表面显示出高活性，而且
15 在塑料制品经重复洗涤后仍保持这种活性。此外，Irgaguard[®]具有好的毒物外观 (profile)。

Irgaguard[®]的缺点是，用它配制的塑料制品在风吹雨打的情况下表现出强烈的褪色。例如含有 Irgaguard[®]的聚丙烯样品在氙弧老化机中于 0.35 W/m^2 ， 63°C 暴露，在数小时内褪色。此外，由于 Irgaguard[®]
20 的挥发性，在高于 250°C 的温度进行加工是成问题的。

银基材料，如胶体银，硝酸银，硫酸银，氯化银，银络合物，含银离子的沸石是已知的塑料制品抗菌剂。银化合物表现出抵抗微生物的高活性，而且有充分的毒物外观。对于银化合物来说高加工温度（高于 300°C ）是可允许的。

25 银基抗菌剂的缺点是含有它们的塑料制品在风吹雨打的情况下常表现出褪色，而且在塑料制品表面上的活性在重复洗涤后经常丧失。

已令人惊奇地发现，某些酚类化合物与某些无机化合物的组合物可避免在塑料制品中单独使用 Irgaguard[®]或银基抗菌剂的缺点，同时提供塑料制品的优秀长期抗菌活性。

30 本发明的一个目的是提供一种新型的塑料应用的抗菌剂组合物。

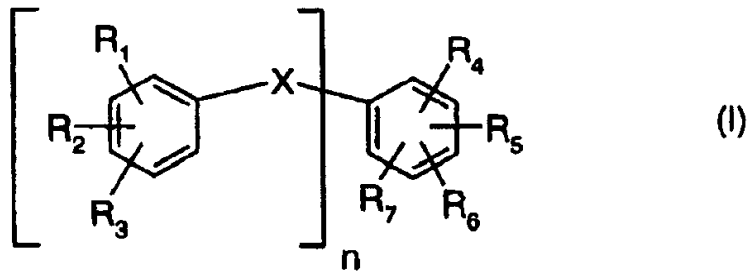
本发明的另一个目的是提供具有抗菌活性的塑料制品或薄膜，它

们也表现出较高的抗褪色能力，可以在高温下加工，而且在气候条件作用下保持物理性质，特别是在暴露于紫外线照射时。

本发明关系到一种新型的塑料应用的抗菌剂组合物，其包含

a) 至少一种式 (I) 的酚类抗菌化合物

5



其中：

n 是 0 或 1，

R₁ 和 R₂ 是氢或氯，

10 R₃ 是氢或羟基，

R₄, R₅ 和 R₆ 是氢或氯，

R₇ 是羟基，和

X 是 -O- 或 -CH₂-；和

15 b) 至少一种无机抗菌化合物，其选自氧化锌，铜和铜化合物，银，胶体银，硝酸银，硫酸银，氯化银，银络合物，含金属的沸石和表面改性的含金属沸石；和

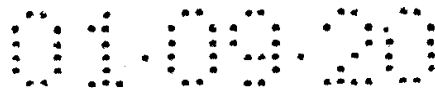
其中组分 a) : b) 之比是约 1 : 9 至约 9 : 1。

20 优选的组分 a) 的酚类抗菌化合物是邻苄基苯酚，2-苄基-4-氯-苯酚，2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚，4,4'-二氯-2-羟基二苯基醚，5-氯-2-羟基-二苯基-甲烷，一氯邻苄基苯酚，2,2'-亚甲基双-(4-氯苯酚) 和 2,4,6-三氯苯酚。

最优选的组分 a) 的酚类抗菌化合物是 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚和 4,4'-二氯-2-羟基二苯基醚。

25 特别有意义的塑料应用的抗菌剂组合物是其中无机抗菌化合物是含金属的沸石或表面改性的含金属的沸石。

组分 b) 的含金属的沸石是如 U. S. Patent Nos. 4775585, 4911898,



4911899 和 6071542 中所述的那些，其公开的内容已收入本文作参考。
沸石一般是具有三维生长骨架结构的硅铝酸盐，和通常用
 $xM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ 表示，以 Al_2O_3 作为基础，其中 M 代表离子
- 可交换的金属离子，它通常为一价或二价的金属离子；n 相当于该
5 金属的化合价；x 是金属氧化物的系数；y 是二氧化硅的系数；而 z 是
结晶水的数目。本发明的这种沸石所具有的比表面积至少为 $150 m^2/g$ 。

用于含金属的沸石的抗菌金属包括银，铜，锌，汞，锡，铅，铋，
镉，铬，钴，镍，锆，或两种或多种这些金属的混合物。优选的是银，
铜，锌和锆，或它们的混合物。特别优选的是单独的银，或银与铜、
10 锌或锆的混合物。

特别优选的组分 b) 的无机抗菌化合物是根据 U. S. Patent No. 6,
071, 542 的表面改性的含金属的沸石。

组分 b) 的无机抗菌化合物中特别有意义的是表面改性的含金属
沸石，其中金属选自银和银与铜、锌或锆的混合物。

15 特别优选的抗菌组合物是其中组分 a) 为 2,4,4'-三氯-2'-羟基
二苯基醚和其中组分 b) 的无机抗菌化合物是表面改性的含银沸石。
术语“含银”包括银与其他金属如锌、铜和锆的混合物。按照 U. S. Patent
No. 6071542, BACTEKILLER BM-102GA 是表面改性的含银沸石的一个
实例。

20 除沸石以外，也可考虑把抗菌金属如银、银化合物和银络合物载
在惰性物料，例如 SiO_2 、 TiO_2 和玻璃上。

组分 a) 和 b) 的新型抗菌组合物可在塑性树脂经受如吹膜、旋转
模塑、纤维纺丝这些加工过程之前掺入其中。组分 a) 和 b) 的组合物
能经受住所要求的加工条件，如高温，例如温度高于 $200^\circ C$ 。

25 含有本发明组分 a) 和 b) 的抗菌组合物的塑料薄膜、纤维和制品
适合于户外暴露；它们能抵抗气候和紫外光降解。

组分 a) 和 b) 的抗菌组合物表现出良好的长期活性和充分的毒物
外观。

30 含 Triclosan 的塑料样品导致在很短的时间内褪色，当它们暴露于
气候条件下时。而含有本发明的组分 a) 和 b) 的组合物塑料样品仅
显示极小的颜色改变。

含 Triclosan 的塑料样品表现出减小的光稳定性。含有本发明的组分 a) 和 b) 的组合物的塑料样品表现出的物理性质与没有抗菌剂的对照配方是类似的。

5 本发明的塑料薄膜、纤维和制品应用于需要在表面上，例如医用装置、扶手、门把手等长期卫生学活性的场合是有利的。本发明的抗菌塑料薄膜、纤维和制品用于例如医院、家庭、公共机构、通风体系、空气净化和空调体系以及废物处理体系。可有本发明的抗菌组合物掺入其中的暴露于户外气候的塑料制品是，例如废物容器，游泳池设备，户外悬吊装置，滑道等；和运动场坐椅。

10 本发明的塑料薄膜、纤维和制品在表面显示出高抗菌活性。这种抗菌活性在重复洗涤后仍能保持。

本发明的组合物，塑料薄膜、纤维和制品，也就是说聚合物底材，也可有一种或多种如下已知的添加剂掺入。

1. 抗氧化剂

15 1.1. 烷基化一元酚，例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚，2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚，2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚，2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚，2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚，2,6-二环戊基-4-甲基苯酚，2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚，2,6-二(十八烷基)-4-甲基苯酚，2,4,6-三环己基苯酚，2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚，壬基苯酚，它们是线型或在侧链分支的，例如 2,6-二壬基-4-甲基苯酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一-1'-基)苯酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七-1'-基)苯酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三-1'-基)苯酚和其混合物。

20

1.2. 烷基硫代甲基苯酚，例如 2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚，2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基苯酚，2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚，2,6-二-十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚。

25

1.3. 氢醌和烷基化氢醌，例如 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚，2,5-二叔丁基氢醌，2,5-二叔戊基氢醌，2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚，2,6-二叔丁基氢醌，2,5-二叔丁基-4-羟基甲氧基苯，3,5-二叔丁基-4-羟基甲氧基苯，3,5-二叔丁基-4-羟基苯基硬脂酸酯，双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)己二酸酯。

30

1.4. 生育酚，例如 α -生育酚， β -生育酚， γ -生育酚， δ -生育酚和它们的混合物（维生素E）。

1.5. 羟基化的硫代二苯基醚，例如 2,2'-硫代双（6-叔丁基-4-甲基苯酚），2,2'-硫代双（4-辛基苯酚），4,4'-硫代双（6-叔丁基-3-甲基苯酚），4,4'-硫代双（6-叔丁基-2-甲基苯酚），4,4'-硫代双（3,6-二仲戊基苯酚），4,4'-双（2,6-二甲基-4-羟基苯基）二硫化物。

1.6. 亚烷基双酚，例如 2,2'-亚甲基双（6-叔丁基-4-甲基苯酚），2,2'-亚甲基双（6-叔丁基-4-乙基苯酚），2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-环己基苯酚]，2,2'-亚甲基双（4-甲基-6-环己基苯酚），2,2'-亚甲基双（6-壬基-4-甲基苯酚），2,2'-亚甲基双（4,6-二叔丁基苯酚），2,2'-亚乙基双（4,6-二叔丁基苯酚），2,2'-亚乙基双（6-叔丁基-4-异丁基苯酚），2,2'-亚甲基双[6-（ α -甲苯苄基）-4-壬基苯酚]，2,2'-亚甲基双[6-（ α,α -二甲基苄基）-4-壬基苯酚]，4,4'-亚甲基双（2,6-二叔丁基苯酚），4,4'-亚甲基双（6-叔丁基-2-甲基苯酚），1,1-双（5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基）丁烷，2,6-双（3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基）-4-甲基苯酚，1,1,3-三（5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基）丁烷，1,1-双（5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基）-3-正十二烷基巯基丁烷，乙二醇双[3,3-双（3'-叔丁基-4'-羟基苄基）丁酸酯]，双（3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基）二环戊二烯，双[2-（3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基）-6-叔丁基-4-甲基苄基]对苯二酸酯，1,1-双（3,5-二甲基-2-羟基苄基）丁烷，2,2-双（3,5-二叔丁基-4-羟基苄基）丙烷，2,2-双（5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基）-4-正十二烷基巯基丁烷，1,1,5,5-四（5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基）戊烷。

1.7. O-，N-和S-苄基化合物，例如 3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚，十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯，十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸酯，三（3,5-二叔丁基-4-羟基苄基）胺，双（4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基）二硫代对苯二酸酯，双（3,5-二叔丁基-4-羟基苄基）硫化物，

异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯。

1.8. 羟苄基化丙二酸酯，例如二(十八烷基)-2,2-双(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯，二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸酯，二-十二烷基巯基乙基-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯，双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苄基]-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯。

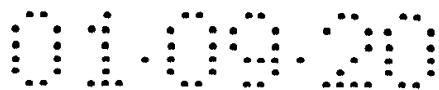
1.9. 芳族羟苄基化合物，例如 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯，1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯，2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

1.10. 三嗪化合物，例如 2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪，2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪，2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪，2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,2,3-三嗪，1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯，1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯，2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪，1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰)-六氢化-1,3,5-三嗪，1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

1.11. 苄基膦酸酯，例如二甲基-2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯，二乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯，二(十八烷基)-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯，二(十八烷基)-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯，3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的一乙基酯的钙盐。

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

1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸与一或多元醇的酯，例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基乙二醇、三羟甲基



丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一或多元醇的酯，例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷；3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]-十一烷。

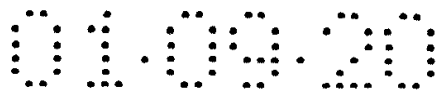
10 1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一或多元醇的酯，例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

15 1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一或多元醇的酯，例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

20 1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺，例如 N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙基)六亚甲基二酰胺，N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙基)三亚甲基二酰胺，N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙基)酰肼，N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺 (Naugard[®] XL-1, 由 Uniroyal 提供)。

1.18. 抗坏血酸 (维生素 C)

30 1.19. 胺类抗氧化剂，例如 N,N'-二异丙基对苯二胺，N,N'-二仲丁基对苯二胺，N,N'-双(1,4-二甲基苯基)对苯二胺，N,N'-双(1-乙基-3-甲基苯基)对苯二胺，N,N'-双(1-甲基庚基)对苯二



胺, N,N'-二环己基对苯二胺, N,N'-二苯基对苯二胺, N,N'-双(2-萘基)对苯二胺, N-异丙基-N'-苯基对苯二胺, N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺, N-(1-甲基庚基)-N'-苯基对苯二胺, N-环己基-N'-苯基对苯二胺, 4-(对甲苯氨磺酰)二苯胺, 5 N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基对苯二胺, 二苯胺, N-烷基二苯胺, 4-异丙氧基二苯胺, N-苯基-1-萘胺, N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺, N-苯基-2-萘胺, 辛基化二苯胺, 例如对,对'-二叔辛基二苯基胺; 4-正丁基氨基苯酚, 4-丁酰基氨基苯酚, 4-壬酰氨基苯酚, 4-十二酰氨基苯酚, 4-十八酰氨基苯酚, 双(4-甲氧基苯基)胺, 10 2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚, 2,4'-二氨基二苯基甲烷, 4,4'-二氨基二苯基甲烷, N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷, 1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷, 1,2-双(苯基氨基)丙烷, (邻甲苯基)双脒, 双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺, 叔辛基化的 N-苯基-1-萘胺, 单-和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物, 单-或二烷基化壬基二苯胺的混合物, 单-和二烷基化十二烷基二苯胺的混合物, 单-和二烷基化异丙基/异己基二苯胺的混合物, 单-和二烷基化叔丁基二苯胺的混合物, 2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪, 吩噻嗪, 单-和二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物, 单-和二烷基化叔辛基吩噻嗪的混合物, N-烷基吩噻嗪, N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯。

2. 紫外线吸收剂和抗光剂

2.1. 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑, 例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑, 2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(2'-羟基-5'-1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑, 2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑, 2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(3',5'-双(α,α -二甲基苯基)-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-5'



-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑, 2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚]; 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]_2$, 其中 R=3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基, 2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α -二甲基苄基)苯基]苯并三唑。

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

2.3. 取代或未取代苯甲酸的酯类, 例如 4-叔丁基苯基水杨酸酯, 苯基水杨酸酯, 辛基苯基水杨酸酯, 二苯甲基苯二酚, 双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚, 苯甲酰基间苯二酚, 2,4-二叔丁基苯基-3,5-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯, 十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯, 十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯, 2-甲基-4,6-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯。

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

2.5. 镍化合物, 例如 2,2'-硫代双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍络合物, 如 1:1 或 1:2 络合物, 有或没有另外的配体如正丁胺, 三乙醇胺, 或 N-环己基二乙醇胺, 二丁基二硫代氨基甲酸镍, 单烷基酯的镍盐, 例如 4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸甲酯或乙酯

的镍盐，酮肟的镍络合物，例如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍络合物，1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡唑的镍络合物，有或没有另外的配体。

- 2.6. 位阻胺，例如双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，
- 5 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯，双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟苄基丙二酸，1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸的缩合物，N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)
- 10 六亚甲基二胺与 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线型或环状缩合物，三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯，四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯，1,1'-(1,2-乙二基)-双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)，4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啶，4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶，双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-亚丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸，3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮，
- 15 双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯，双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯，N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与 4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线型
- 20 或环状缩合物，2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物，2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物，8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮，3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮，
- 25 3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮，4-十六烷氧基-和 4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基吡咯烷的混合物，N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与 4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物，1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及 4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物 (CAS Reg. No. [136504-96-6])；1,6-己二胺
- 30

与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及 N,N-二丁基胺和 4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物 (CAS Reg. No. [192268-64-7]) ; N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) -正十二烷基琥珀酰亚胺, N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 正十二烷基琥珀酰亚胺, 2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷, 7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷与表氯醇的反应产物, 1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基) 乙烯, N,N'-双-甲酰-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 六亚甲基二胺, 4-甲氧基亚甲基丙二酸与 1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯, 聚[甲基丙-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)] 硅氧烷, 马来酸酐- α -烯烃共聚物与 2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或 1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物。

位阻胺也可以是 GB-A-2 301 106 中所述作为组分 1-a), 1-b), 1-c), 1-d), 1-e), 1-f), 1-g), 1-h), 1-i), 1-j), 1-k) 或 1-l) 的化合物中的一种, 尤其是作为抗光剂的 1-a-1, 1-a-2, 1-b-1, 1-c-1, 1-c-2, 1-d-1, 1-d-2, 1-d-3, 1-e-1, 1-f-1, 1-g-1, 1-g-2 或 1-k-1 的化合物的一种, 这些内容列在所述 GB-A-2 301 106 的 68-73 页上。

位阻胺还可以是 EP-A-0 782 994 中所述的化合物, 例如在权利要求 10 或 38 或在实施例 1-12 或 D-1 至 D-5 中所述化合物的一种。

2.7. 羟基取代的烷氧基取代在 N 原子上的位阻胺, 例如这样的化合物: 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十二烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 1-炔氧基 (oxyl)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶与来自叔戊醇的碳基 (carbon radical) 的反应产物, 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶, 双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯, 双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 己二酸酯, 双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)

琥珀酸酯，双（1-（2-羟基-2-甲基丙氧基）-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基）戊二酸和 2,4-双{N-[1-（2-羟基-2-甲基丙氧基）-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-N-丁基氨基}-6-（2-羟基乙基氨基）-S-三嗪。

- 5 2.8. 草酰胺，例如 4,4'-二辛氧基-N,N'-草酰二苯胺，2,2'-二乙氧基-N,N'-草酰二苯胺，2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺，2,2'-二-十二烷氧基-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺，2-乙氧基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺，N,N'-双（3-二甲基氨基丙基）草酰胺，2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺和其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺的混合物，邻和对甲氧基-二取代 N,N'-草酰二苯胺的混合物和邻和对乙氧基-二取代 N,N'-草酰二苯胺的混合物。

- 15 2.9. 2-（2-羟苯基）-1,3,5-三嗪，例如 2,4,6-三（2-羟基-4-辛氧基苯基）-1,3,5-三嗪，2-（2-羟基-4-辛氧基苯基）-4,6-双（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三嗪，2-（2,4-二羟苯基）-4,6-双（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三嗪，2,4-双（2-羟基-4-丙氧基苯基）-6-（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三嗪，2（2-羟基-4-辛氧基苯基）-4,6-双（4-甲基苯基）-1,3,5-三嗪，2-（2-羟基-4-十二烷氧基苯基）-4,6-双（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三嗪，2-（2-羟基-4-三癸氧基苯基）-4,6-双（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三嗪，2-[2-羟基-4-（2-羟基-3-丁氧基丙氧基）苯基]-4,6-双（2,4-二甲基）-1,3,5-三嗪，2-[2-羟基-4-（2-羟基-3-辛氧基丙氧基）苯基]-4,6-双（2,4-二甲基）-1,3,5-三嗪，2-[4-（十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基）-2-羟基苯基]-4,6-双（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三嗪，2-[2-羟基-4-（2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基）苯基]-4,6-双（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三嗪，2-（2-羟基-4-己氧基）苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪，2（2-羟基-4-甲氧基苯基）-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪，2,4,6-三[2-羟基-4-（3-丁氧基-2-羟基丙氧基）苯基]-1,3,5-三嗪，2（2-羟苯基）-4-（4-甲氧基苯基）-6-苯基-1,3,5-三嗪，2-（2-羟基-4-[3-（2-乙基己基-1-氧基）-2-
- 20
- 25
- 30

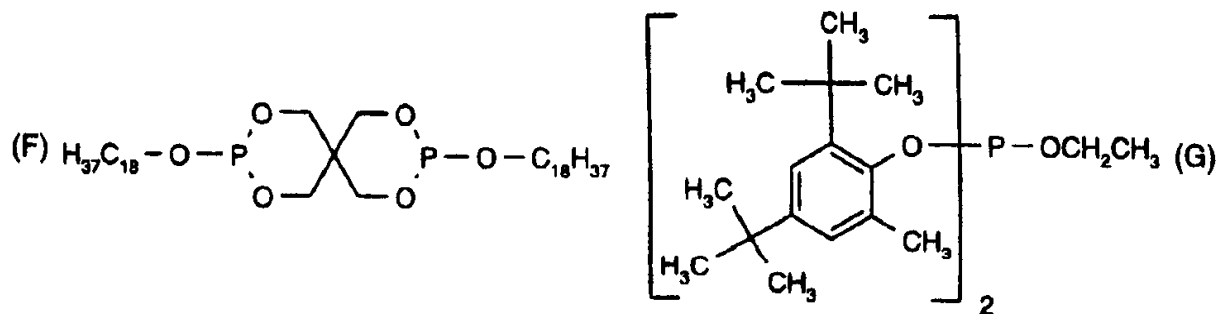
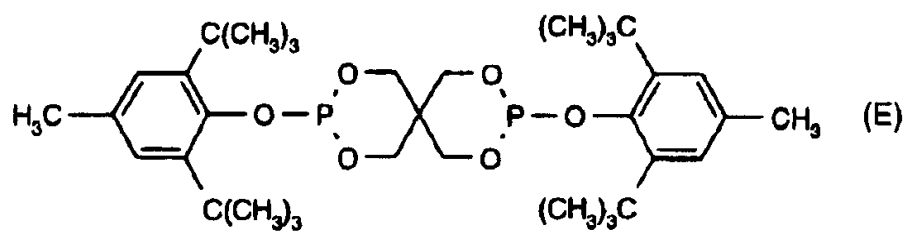
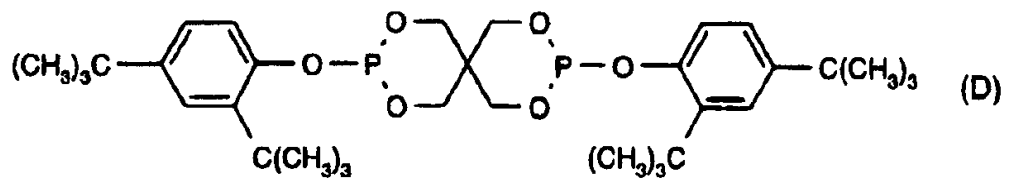
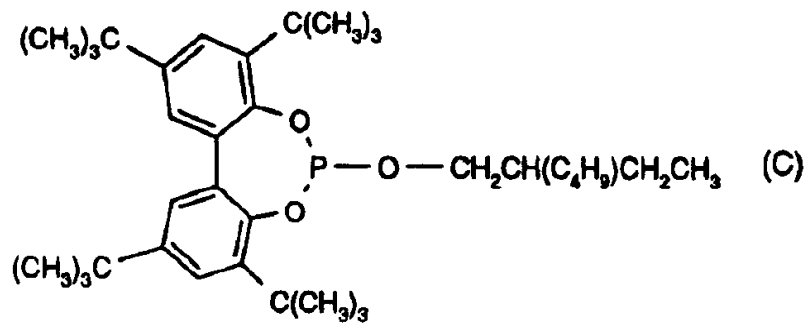
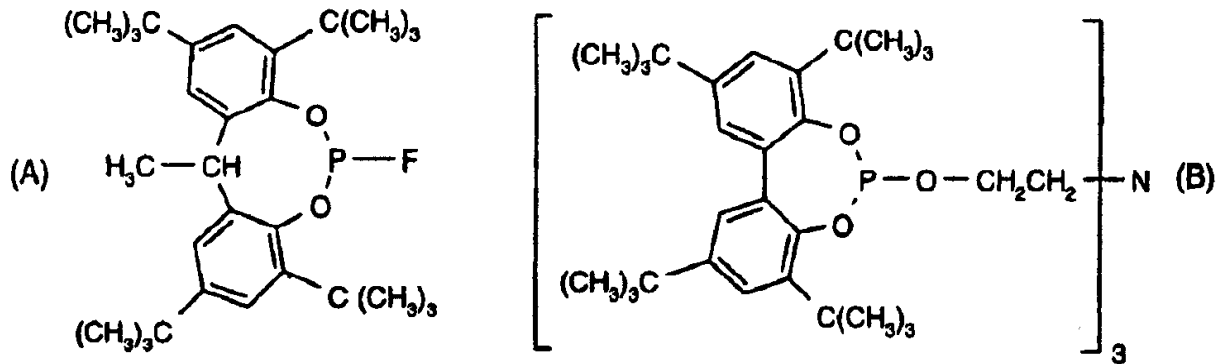
羟基丙氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

3. 金属减活剂，例如 N,N'-二苯基草酰胺，N-水杨酸-N'-水杨酰肼，N,N'-双(水杨酰)肼，N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)肼，3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑，双(亚苄基)草酰二酰肼，N,N'-草酰二苯胺，间苯二酰二酰肼，癸二酰双苯基酰肼，N,N'-二乙酰基己二酰二酰肼，N,N'-双(水杨酰)草酰二酰肼，N,N'-双(水杨酰)硫代丙酰二酰肼。

4. 亚磷酸盐和亚膦酸盐，例如三苯基亚磷酸盐，二苯基烷基亚磷酸盐，苯基二烷基亚磷酸盐，三(壬基苯基)亚磷酸盐，三月桂基亚磷酸盐，三(十八烷基)亚磷酸盐，二硬脂酰二亚磷酸季戊四醇酯，三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸盐，二异癸基二亚磷酸季戊四醇酯，双(2,4-二叔丁基苯基)二亚磷酸季戊四醇酯，双(2,4-二枯基苯基)二亚磷酸季戊四醇酯，双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)二亚磷酸季戊四醇酯，二异癸氧基二亚磷酸季戊四醇酯，双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)二亚磷酸季戊四醇酯，双(2,4,6-三(叔丁基苯基)二亚磷酸季戊四醇酯，三硬脂酰三亚磷酸山梨醇酯，四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯，6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin，双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯，双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)亚磷酸乙酯，6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin，2,2',2''-次氨基-[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯]，2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯，5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-dioxaphosphirane。

25 下列的亚磷酸酯是特别优选的：

三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(Irgafos® 168, Ciba Specialty Chemicals Inc.)，三(壬基苯基)亚磷酸酯。



5. 羟基胺，例如 N,N-二苄基羟基胺，N,N-二乙基羟基胺，N,N-二辛基羟基胺，N,N-二月桂基羟基胺，N,N-二(十四烷基)羟基胺，N,N-二(十六烷基)羟基胺，N,N-二(十八烷基)羟基胺，N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺，N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺，得自氢化牛油脂肪胺的 N,N-二烷基羟基胺。

6. 硝酮，例如 N-苄基- α -苄基硝酮，N-乙基- α -甲基硝酮，N-辛基- α -庚基硝酮，N-月桂基- α -十一烷基硝酮，N-十四烷基- α -十三烷基硝酮，N-十六烷基- α -十五烷基硝酮，N-十八烷基- α -十七烷基硝酮，N-十六烷基- α -十七烷基硝酮，N-十八烷基- α -十五烷基硝酮，N-十七烷基- α -十七烷基硝酮，N-十八烷基- α -十六烷基硝酮，衍生自由氢化牛油脂肪胺生成的 N,N-二烷基羟基胺的硝酮。

7. 氧化胺，例如像 U. S. Patent Nos. 5 844 029 和 5 880 191 中公开的氧化胺衍生物，二癸基甲基氧化胺，三癸基氧化胺，三(十二烷基)氧化胺和三(十六烷基)氧化胺。

8. 苯并咪唑酮和吡啶满酮，例如在 U. S. 4325863; U. S. 4338244; U. S. 5175312; U. S. 5216052; U. S. 5252643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 中公开的那些，或 3-[4-(2-乙酸盐乙氧基)-苄基]-5,7-二叔丁基苯并咪唑-2-酮，5,7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苄基]-苯并咪唑-2-酮，3,3'-双[5,7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苄基)苯并咪唑-2-酮]，5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苄基)苯并咪唑-2-酮，3-(4-乙酰基-3,5-二甲基苄基)-5,7-二叔丁基苯并咪唑-2-酮，3-(3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苄基)-5,7-二叔丁基苯并咪唑-2-酮，3-(3,4-二甲基苄基)-5,7-二叔丁基苯并咪唑-2-酮，3-(2,3-二甲基苄基)-5,7-二叔丁基苯并咪唑-2-酮。

9. 硫代协合剂，例如二月桂基硫代二丙酸盐或二硬脂基硫二丙酸酯。

10. 过氧化物清除剂，例如 β -硫代二丙酸的酯类，例如月桂基、硬脂基、肉豆蔻基或三癸基酯，巯基苯并咪唑或 2-巯基苯并咪唑的锌

盐，二丁基二硫代氨基甲酸锌，二（十八烷基）二硫化物，季戊四醇四个（ β -十二烷基巯基）丙酸酯。

11. 聚酰胺稳定剂，例如与碘化物和/或磷化合物结合的铜盐和二价锰盐。

5 12. 碱性共稳定剂，例如蜜胺，聚乙烯基吡咯烷酮，双氰胺，氰脲酸三烯丙酯，脲衍生物，胍衍生物，胺，聚酰胺，聚氨基甲酸酯，高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐，例如硬脂酸钙，硬脂酸锌，山萘酸镁，硬脂酸镁，蓖麻醇酸钠和棕榈酸钾，焦儿茶酚锑或焦儿茶酚锌。

10 13. 成核剂，例如无机物质，如滑石，金属氧化物，如二氧化钛或氧化镁，磷酸盐，碳酸盐或硫酸盐，优选碱土金属的；有机化合物，如单-或多羧酸和其盐，例如4-叔丁基苯甲酸，己二酸，二苯基乙酸，琥珀酸钠或苯甲酸钠；聚合物，如离子交联聚合物。特别优选的是1,3:2,4-双（3',4'-二甲基亚苄基）山梨醇，和1,3:2,4-二（亚苄基）山梨醇。

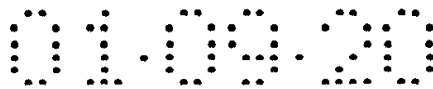
15 14. 填料和增强剂，例如碳酸钙，硅酸盐，玻璃纤维，玻璃球，石棉，滑石，高岭土，云母，硫酸钡，金属氧化物和氢氧化物，炭黑，石墨，木粉和面粉或其他天然产物的纤维，合成纤维。

20 15. 其他添加剂，例如增塑剂，滑润剂，乳化剂，颜料，染料，流变添加剂，催化剂，流动控制剂，荧光增白剂，增滑剂，交联剂，交联助促进剂，卤素清除剂，烟雾抑制剂，耐火剂，抗静电剂，澄清剂如取代和未取代的双亚苄基山梨醇，苯并噁嗪酮UV吸收剂如2,2'-对亚苄基-双（3,1-苯并噁嗪-4-酮），Cyasorb® 3638（CAS# 18600-59-4），和发泡剂。

25 16. 其他抗微生物剂，例如杀真菌剂3,5-二甲基-四氢-1,3,5-2H-硫代二嗪-2-硫酮，氧化双-三丁基锡，4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮，N-丁基-苯并异噻唑啉，10,10'-氧双苯氧基胍，锌-2-吡啶硫醇-1-氧化物等，和杀藻剂如2-甲硫基-4-环丙基氨基-6-（ α,β -二甲基丙基氨基）-S-三嗪，2-甲硫基-4-环丙基氨基-6-叔丁基氨基-S-三嗪，2-甲硫基-4-乙基氨基-6-（ α,α -二甲基丙基氨基）-S-三嗪等。

30

优选的附加的添加剂是选自抗氧化剂，紫外线吸收剂，位阻胺类，



亚磷酸酯或亚膦酸酯，羟基胺，硝酮，苯并呋喃-2-酮，硫代协合剂，聚酰胺稳定剂，金属硬脂酸盐，成核剂，填料，增强剂，润滑剂，乳化剂，染料，颜料，荧光增白剂，阻燃剂，抗静电剂和发泡剂。

一般来说，本发明的塑性树脂聚合物底材可选自：

- 5 1. 单烯烃和二烯烃的聚合物，例如聚丙烯，聚异丁烯，聚丁-1-烯，聚-4-甲基戊-1-烯，聚乙烯基环己烷，聚异戊二烯，或聚丁二烯，以及环烯烃的聚合物，例如环戊烯或降冰片烯，聚乙烯（它可任选为交联的），例如高密度聚乙烯（HDPE），高密度和高分子量聚乙烯（HDPE-HMW），高密度和超高分子量聚乙烯（HDPE-UHMW），中密度聚乙烯（MDPE），低密度聚乙烯（LDPE），线性低密度聚乙烯（LLDPE），（VLDPE）和（ULDPE）。

聚烯烃，即前面例举的单烯烃的聚合物，优选聚乙烯和聚丙烯，可用不同的，和特别是下列的方法制备：

a) 游离基聚合（正规的是在高压下和高温进行）。

- 15 b) 使用催化剂的催化聚合，催化剂正规地含有一种或多种元素周期表中 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族的金属。这些金属通常有一个或多个的配体，一般为氧化物，卤化物，醇化物，酯醚，胺，烷基，链烯基和/或芳基，它可以是 π -或 σ -配位的。这些金属络合物可以是游离的形式，或固定在底物上，一般是在活化的氯化镁，氯化钛（III），氧化铝或氧化硅上。这些催化剂在聚合介质中可以是溶解的或不溶解的。这些催化剂本身可以应用于聚合作用，或可进一步利用活化剂，一般为烷基金属，金属卤化物，烷基金属卤化物，烷基金属氧化物或金属烷基噁烷，所说的金属是元素周期表中 Ia、IIa 和/或 IIIa 族元素。这些活化剂可方便地用酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团进一步改进。这些催化剂体系通常被称为 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), 金属茂或单一部位催化剂 (SSC)。

2. 1) 项下所指聚合物的混合物，例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物，聚丙烯与聚乙烯的混合物（例如 PP/HDPE, PP/LDPE）和不同类的聚乙烯的混合物（例如 LDPE/HDPE）。

- 30 3. 单烯烃和二烯烃相互间或与其它乙烯基单体的共聚物，例如乙烯/丙烯共聚物，线性低密度聚乙烯（LLDPE）和其混合物与低密度聚

5 乙烯 (LDPE), 丙烯/丁-1-烯共聚物, 丙烯/异丁烯共聚物, 乙烯/
 丁-1-烯共聚物, 乙烯/己烯共聚物, 乙烯/甲基戊烯共聚物, 乙烯/庚
 烯共聚物, 乙烯/辛烯共聚物, 乙烯/乙烯基环己烷共聚物, 乙烯/环烯
 烃共聚物 (例如乙烯/降冰片烯像 COC), 乙烯/1-烯烃共聚物, 其中
 1-烯烃是就地产生; 丙烯/丁二烯共聚物, 异丁烯/异戊二烯共聚物,
 乙烯/乙烯基环己烯共聚物, 乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物, 乙烯/甲基丙
 烯酸烷基酯共聚物, 乙烯/乙烯基乙酸酯共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物和
 它们的盐 (离子交换聚合物) 以及乙烯与丙烯和一种二烯如己二烯、
 10 二环戊二烯或亚乙基-降冰片烯的三元共聚物; 和这些共聚物彼此的
 混合物和与上面 1.) 中指出的聚合物的混合物, 例如聚丙烯/乙烯-丙
 烯共聚物, LDPE/乙烯-乙烯基乙酸酯共聚物 (EVA), LDPE/乙烯
 -丙烯酸共聚物 (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 和交换或无规
 聚烯/一氧化碳共聚物和它们与其他聚合物例如聚酰胺的混合物。

15 4. 烃类树脂 (例如 C_5-C_9), 包括其氢化的变体 (例如粘合剂)
 和聚烯烃和淀粉的混合物。

1.) - 4.) 中的均聚物和共聚物可具有任何立体结构, 包括间同、
 全同、半全同或无规立构; 其中无规立构聚合物是优选的。也包括立
 构嵌段聚合物。

5. 聚苯乙烯, 聚 (对甲基苯乙烯), 聚 (α -甲基苯乙烯)。

20 6. 衍生自乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物, 所说的单体包
 括苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 所有乙烯基甲苯、特别是对乙烯基甲苯的
 异构体, 所有乙基苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘和乙
 烯基蒽的异构体, 和它们的混合物。均聚物和共聚物可具有任何立体
 结构, 包括间同、全同、半全同或无规立构; 其中无规立构聚合物是
 25 优选的。也包括立构嵌段聚合物。

6a. 包括前面提到的乙烯基芳族单体和选自乙烯、丙烯、二烯、
 腈、酸、马来酐、顺丁烯二酰亚胺、乙烯基乙酸酯和氯乙烯或丙烯酸
 衍生物和其混合物的共聚单体的共聚物, 例如苯乙烯/丁二烯, 苯乙烯/
 丙烯腈, 苯乙烯/乙烯 (共聚体), 苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯, 苯乙烯
 30 /丁二烯/丙烯酸烷基酯, 苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯, 苯乙烯/马
 来酐, 苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯; 高抗冲强度的苯乙烯共聚物和另外

聚合物，例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物的混合物；和苯乙烯的嵌段共聚物，如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯，苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯，苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

5 6b. 由 6.) 中指出的聚合物的氢化而得到的氢化芳族聚合物，特别包括通过无规立构聚苯乙烯的氢化而制得的聚环己基乙烯 (PCHE)，经常被称为聚乙烯基环己烷 (PVCH)。

6c. 由 6a.) 项下指出的聚合物的氢化而得到的氢化芳族共聚物。

10 均聚物和共聚物可具有任何立体结构，包括间同、全同、半全同或无规立构；其中无规立构聚合物是优选的。立构嵌段共聚物也包括在内。

7. 乙烯基芳族单体如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯接在聚丁二烯上，苯乙烯接在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上；苯乙烯和丙烯腈（或甲基丙烯腈）接在聚丁二烯上；苯乙烯，丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接在聚丁二烯上；苯乙烯和马来酐接在聚丁二烯上；苯乙烯，丙烯腈和马来酐或顺丁烯二酰亚胺接在聚丁二烯上；苯乙烯和顺丁烯二酰亚胺接在聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸酯接在聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯腈接在乙烯/丙烯/二烯三元聚合物上；苯乙烯和丙烯腈接在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上，苯乙烯和丙烯腈接在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上，以及它们与 6.) 项下所列共聚物，例如通称为 ABS, MBS, ASA 或 AES 聚合的共聚物混合物的混合物。

15

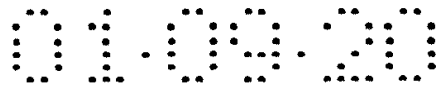
20

8. 含卤素的聚合物，如聚氯丁二烯，氯化橡胶，异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物（卤丁橡胶），氯化或氯磺化聚乙烯，乙烯和氯化乙烯的共聚物，表氯醇均一和共聚物，特别是含卤素的乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯，聚偏 1,2-二氯乙烯，聚氟乙烯，聚偏 1,2-二氯乙烯，以及它们的共聚物，如氯乙烯/偏 1,2-二氯乙烯，氯乙烯/乙烯基乙酸酯或偏 1,2-二氯乙烯/乙烯基乙酸酯共聚物。

25

9. 得自 α, β -不饱和酸和其衍生物的聚合物，如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；聚甲基丙烯酸甲酯，聚丙烯酰胺和聚丙烯腈，用丙烯酸丁酯抗冲击改性的。

30



10. 9) 项下指出的单体相互间或与其他不饱和单体的共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物，丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物，丙烯腈/烷氧基烷基丙烯酸酯或丙烯腈/乙烯基卤共聚物或丙烯腈甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三聚物。

5 11. 得自不饱和醇和胺或酰基衍生物或其缩醛的聚合物，例如聚乙烯醇，聚乙烯基乙酸酯，聚乙烯基硬脂酸酯，聚乙烯基苯甲酸酯，聚乙烯基马来酸酯，聚乙烯基缩丁醛，聚邻苯二甲酸烯丙酯，或聚烯丙基蜜胺；以及它们与上面1)中指出的烯烃的共聚物。

10 12. 环醚如聚亚烷基二醇，聚环氧乙烷，聚环氧丙烷的均聚物和共聚物或其与二缩水甘油基醚的共聚物。

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

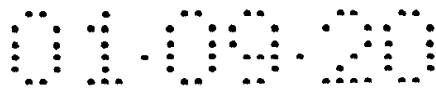
14. 聚苯醚和聚苯硫醚，和聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

15 15. 由一方面是羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯，另一方面是脂族或芳族聚异氰酸酯生成的聚氨基甲酸酯，以及其母体。

20 16. 由二胺和二羧酸和/或由氨基羧酸或相应的内酰胺生成的聚酰胺和共聚多酰胺，例如聚酰胺4，聚酰胺6，聚酰胺6/6，6/10，6/9，6/12，4/6，12/12，聚酰胺11，聚酰胺12，从间二甲苯二胺和己二酸起始的芳族聚酰胺；由六亚甲基二胺和间苯二酸和/或对苯二酸和有或没有高弹体作改性剂制备的聚酰胺，例如聚-2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二酰胺或聚间亚苯基间苯二酰胺；还有前述聚酰胺与聚烯烃，烯烃共聚物，离子交联聚合物或化学键合或接枝的高弹体的嵌段共聚物；或与聚醚，例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇的嵌段共聚物；以及用
25 EPDM或ABS改性的聚酰胺或共聚多酰胺；和在加工过程中缩合的聚酰胺（RIM聚酰胺体系）。

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

30 18. 由二羧酯和二醇和/或由羟基羧酸或相应的内酯得到的聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二酯，聚对苯二甲酸亚丁酯，聚对苯二甲酸-1,4-二羟甲基环己烷酯，聚亚烷基（萘二甲酸酯）（naphthalate）（PNA）



和聚羟基苯甲酸酯，以及由羟基封端的聚醚得到的嵌段共聚醚酯；和
还有用聚碳酸酯和 MBS 改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚酮。

5 21. 聚砜，聚醚砜和聚醚酮。

22. 一方面由醛和苯酚，另一方面由脲和蜜胺生成的交联聚合物，
如酚/甲醛树脂，脲/甲醛树脂和蜜胺/甲醛树脂。

23. 干性和非干性醇酸树脂。

10 24. 由饱和和不饱和二羧酸与多元醇和作为交联剂的乙烯基化合
物的共聚酯得到的不饱和聚酯树脂，还有其低可燃性的含卤素的变体。

25. 由取代的丙烯酸酯得到的可交联丙烯酸树脂，例如环氧丙烯
酸酯、脲烷丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

26. 醇酸树脂，聚酯树脂和用蜜胺树脂交联的丙烯酸酯树脂，尿
素树脂，异氰酸酯，异氰脲酸酯，聚异氰酸酯或环氧树脂。

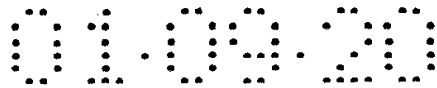
15 27. 由脂族、环脂族、杂环或芳族缩水甘油基化合物得到的交联
环氧树脂，例如双酚 A 和双酚 F 的二环氧甘油醚的产物，它们是用通
常的硬化剂如酞或胺，在有或没有促进剂的情况下交联的。

20 28. 天然聚合物如纤维素，橡胶，明胶和它们的化学改性的同系
衍生物，例如乙酸纤维素，丙酸纤维素，丁酸纤维素，或纤维素醚如
甲基纤维素；以及松香和其衍生物。

25 29. 前面提到的聚合物的掺合物（高分子共混物），例如 PP/EPDM，
聚酰胺/EPDM 或 ABS，PVC/EVA，PVC/ABS，PVC/MBS，PC/ABS，
PBTP/ABS，PC/ASA，PC/PBT，PVC/CPE，PVC/丙烯酸酯，PPO/PA
6.6 和共聚物，PA/HDPE，PA/PP，PA/PPO，PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/
PC。

30 30. 天然存在的或合成的纯的单体化合物或这些化合物的混合物的
有机材料，例如矿物油，动物和植物脂肪，油和蜡，或基于合成酯
（例如邻苯二甲酸酯，己二酸酯，磷酸酯或苯三酸酯）的油、脂肪和
蜡，还有合成酯与矿物油以任何重量比的混合物，通常它们用作纺丝
组合物，以及这些材料的水乳浊液。

31. 天然或合成橡胶的水乳浊液，例如羧基化苯乙烯/丁二烯共聚



物的天然胶乳。

32. 聚硅氧烷，例如在 U. S. Patent No. 4259467 中所述的软的亲水聚硅氧烷；和例如在 U. S. Patent No. 4355147 中所述的硬聚有机硅氧烷。

5 33. 与不饱和丙烯酸聚乙酰乙酸树脂或与不饱和丙烯酸树脂结合的聚酮亚胺。不饱和丙烯酸树脂包括尿烷丙烯酸酯，聚醚丙烯酸酯，乙烯基或丙烯酰基共聚物（带有不饱和侧基和丙烯酸化的蜜胺）。这类聚酮亚胺是由多胺和酮在酸催化剂存在下制备的。

10 34. 含有烯键式不饱和单体或低聚物和多不饱和脂族低聚物的辐射固化组合物。

35. 环氧蜜胺树脂，如被环氧官能助醚化的高固体分蜜胺树脂如 LSE-4103 (Monsanto) 交联的光稳定性环氧树脂。

15 优选，塑性树脂选自聚乙烯（例如 LDPE, HDPE 或 MDPE），聚丙烯，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)，苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN)，聚苯乙烯 (PS)，聚甲基丙烯酸酯 (PMMA)，聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)，聚酰胺，聚氯乙烯 (PVC)，聚合胶乳，聚氨酯甲酸酯 (PUR)，热塑性聚氨酯甲酸酯 (TPU)，脲-甲醛树脂 (UF) 和不饱和聚酯 (UP)。

本发明还涉及一种抗菌聚合物组合物，其含有

20 A) 一种聚合物底材，和

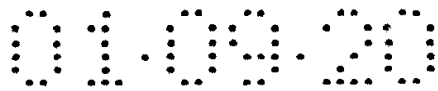
B) 如上所述的有效抗菌量的抗菌剂的混合物。

有效抗菌量的组分 (B) 是例如基于组分 (A) 重量的 0.005-10%。

本发明也涉及含有组分 a) 和 b) 的新组合物的塑料薄膜、纤维或制品。

25 在抗菌塑料薄膜、纤维或制品中组分 a) 和 b) 的组合物存在的量，相对于塑料材料而言，优选约 0.005-约 10% 重量。相对于塑料材料而言，约 0.01-约 5% 重量或约 0.05-约 3% 重量的组分 a) 和 b) 的组合物是特别优选的。

30 组分 a) 和 b) 的组合物和任选的其他添加剂可以单独或彼此混合加到塑性树脂，例如聚烯烃中。如果需要，添加剂组合物的各别组分可在掺入塑性材料之前在熔化下混合（熔融混合）。



组分 a) 和 b) 的组合物和任选的其他添加剂向塑料中的掺入是通过已知的方法进行的，如以粉末形式干混，或以溶液或悬浮体的形式湿混。组分 a) 和 b) 和任选的其他添加剂例如可在模塑之前或之后，或还可利用溶解或分散稳定剂加到塑料中，有或没有随后的溶剂蒸发。

5 组分 a) 和 b) 的组合物和任选的其他添加剂也可以以母炼胶的形式加到塑料中，母炼胶含有这些组分的浓度，例如约 2.5% 至约 70% 重量；在这种操作中，聚合物可采用粉末、颗粒、溶液、悬浮液或胶乳的形式。

如果是母炼胶或提浓物的形式加到塑性树脂中，则组分 a) 和 b) 10 的新型抗菌组合物是通过载体加入，所说载体如 LDPE, HDPE, MDPE, PP, ABS, SAN, PS, 丙烯酸酯, PMMA, 聚酰胺, 聚酯, PVC, 胶乳, 苯乙烯, 多元醇, TPU, 不饱和酯, 脲, 低聚甲醛, 水乳胶等。载体中 a) + b) 的总浓度为约 2.5% - 约 70% 重量，基于载体重量。

15 组分 a) 和 b) 和任选的其他添加剂也可以在聚合成交联之前、期间或之后加入。

组分 a) 和 b) 和任选的其他添加剂可以以纯形式或蜡、油或聚合物囊包的形式加入塑料中。

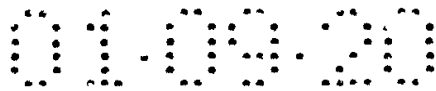
20 组分 a) 和 b) 和任选的其他添加剂也可喷洒到塑料上。它们能够稀释其他添加剂（例如上面指出的习用添加剂）或单体或它们的熔体，以致它们还可以与这些添加剂一起喷洒到塑料上。在催化剂失活期间喷洒加入是特别有利的，它能够应用，例如失活用的蒸汽喷洒。

在球形聚合的聚烯烃的情况下，用喷洒的方法应用组分 a) 和 b) 和任选的其他添加剂一起是有利的。

25 本发明也涉及一种稳定抗菌聚合物抵抗褪色的方法，它包括将上述有效抗菌量的抗菌剂组合物加到所述聚合物中。

本发明的一个优选实施方案是应用上述抗菌剂组合物来稳定聚合物底材的抗褪色能力。

30 下面的实施例更详细地说明本发明。它们不应被认为是以任何方式限制本发明。本发明声明覆盖这些特定实施例的不违背本发明精神和范围的所有变化和变体。实施例中的部分和百分数均按重量计。



实施例 1: 聚乙烯的稳定

高密度聚乙烯, Borealis MS 6591, 与表 1 中列出的抗菌剂干混。其含量为基于 HDPE 的重量百分数。该组合物用双螺杆在极限温度 220 °C 下混合。将样品在极限温度 220 °C 注压到 2 mm 瓷花金属板内。该瓷花金属板在 Ci65 氙弧老化机中于 63 °C, 0.35 W/m² 用一个喷射循环进行加速天候老化。按照 ASTM D-1925-77 测量泛黄指数。低泛黄指数值表示很少褪色, 高泛黄指数值表示样品严重褪色。所得结果归纳在表 1 中。

10 表 1

实施例	抗菌剂	若干小时(h)后的泛黄指数(YI)				
		0 h	24 h	48 h	96 h	500 h
1a ^{a)}	0.2 % Irgaguard [®] B100 ^{c)}	4.0	57.1	60.8	62.5	66.9
1b ^{b)}	0.2 % Irgaguard [®] B100 ^{c)} 0.1 % BM-102GA ^{d)}	1.1	38.9	42.5	45.4	49.9
1c ^{b)}	0.5 % Irgaguard [®] B100 ^{c)} 0.1 % BM-102GA ^{d)}	2.2	21.2	27.9	33.1	33.4

a) 对照实施例。

b) 本发明实施例。

c) Irgaguard[®] B100 是 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚, Ciba Specialty Chemicals。

15 d) BM-102GA (Kanebo) 是表面改性的含银沸石。

可以看到本发明的配方采用组分 a) 和 b) 的抗菌剂组合, 提供了在加速天候老化下的较高的抵抗泛黄能力。

20 实施例 2: 聚丙烯的稳定

聚丙烯均聚物, Montell Profax 6301, 与表 2 中列出的抗菌剂干混。其含量是基于聚丙烯的重量百分数。将该组合物再用 0.06 % Irgastab[®] FS-301, 0.06 % Tinuvin[®] 783 和 0.05 % 硬脂酸钙调配。将该聚丙烯样品在 260 °C 纺成纤维, 将该纤维在 Ci65 氙弧老化机中于 63 °C,

0.35 W/m² 用一个喷洒循环进行加速天候老化。按照 ASTM D-1925-77 测量泛黄指数。低泛黄指数表示很少褪色，高泛黄指数值表示样品严重褪色。所得结果归纳于表 2 中。

5 表 2

实施例	抗菌剂	若干小时(h)后的泛黄指数(YI)				
		0 h	12 h	68 h	157 h	392 h
2a ^{a)}	0.50 % Irgaguard [®] B100 ^{c)}	2.0	24.1	16.9	9.5	缺乏
2b ^{b)}	0.25 % Irgaguard [®] B100 ^{c)} 0.25 % BM-102GA ^{d)}	1.9	9.3	7.3	4.9	2.8

a) 对照实施例。

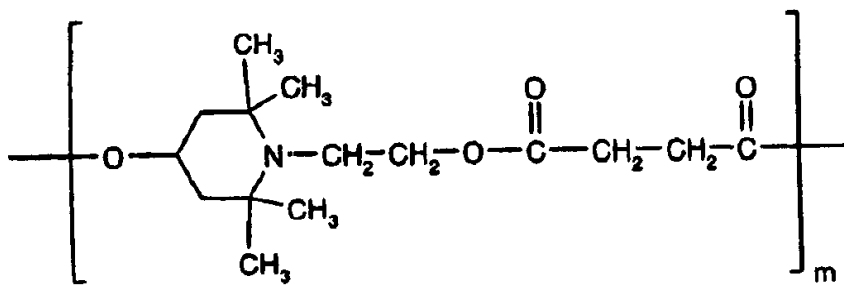
b) 本发明实施例。

c) Irgaguard[®] B100 是 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚，Ciba Specialty Chemicals。

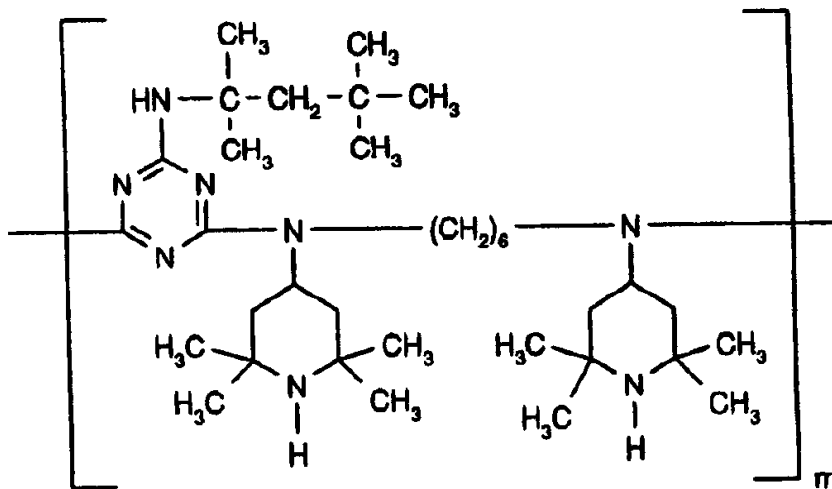
10 d) BM-102GA (Kanebo) 是表面改性的含银沸石。

可以看到，本发明的配方采用组分 a) 和 b) 的抗菌剂组合，提供了在加速天候老化下的较高抵抗泛黄的能力。

15 Tinuvin[®] 783 是位阻胺光稳定剂的组合物，可购自 Ciba Specialty Chemicals，Tinuvin[®] 622 和 Chimassorb[®] 944：



Tinuvin® 622



Chimassorb® 944

其中 m 是 2 - 200 的数。

Irgastab® FS - 301, Ciba Specialty Chemicals, 是 Irgafos® 168 和 Irgastab® FS - 042 的混合物。Irgafos® 168 是三 - (2,4 - 叔丁基苯基) 亚磷酸酯。Irgastab® FS - 042 是 N,N - 二 (烷基) 羟基胺, 是由 N,N - 二 (氢化牛油脂肪) 胺的直接氧化产生的。