



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104271655 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201380023471. 8

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

(22) 申请日 2013. 04. 03

代理人 过晓东 谭邦会

(30) 优先权数据

12163097. 4 2012. 04. 04 EP

(51) Int. Cl.

C08K 5/3492 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/3435 (2006. 01)

2014. 11. 04

C08L 23/02 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/035114 2013. 04. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/152100 EN 2013. 10. 10

(71) 申请人 塞特克技术公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 I·武利奇 S-B·塞缪尔斯

T·斯蒂尔

权利要求书7页 说明书18页

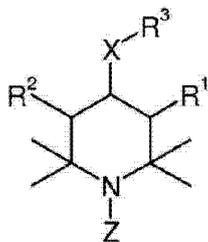
(54) 发明名称

具有增加的农用化学品和紫外耐受性的稳定的聚烯烃和使用方法

(57) 摘要

本发明提供了具有稳定化量的稳定剂组合物的聚烯烃膜,所述稳定剂组合物包括:i)至少一种邻羟基苯基三嗪紫外光吸收剂(I);ii)至少一种选自根据式II的四甲基-4-哌啶基化合物(II)的紫外光稳定剂;以及iii)至少一种选自不同于式II化合物的受阻胺光稳定剂(HALS)的光稳定剂(III),以及用于稳定化和/或使用其的方法,其中所述聚烯烃针对因暴露于农用化学品和/或紫外光而造成的降解作用具有增加的耐受

CN 104271655 A

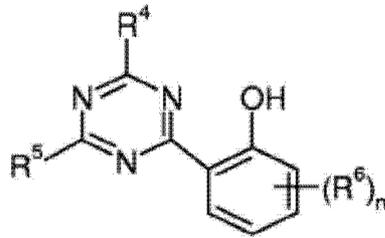


(III)

1. 一种用于针对因热氧化、光或农用化学品的使用而造成的降解对聚烯烃膜进行稳定化的方法,所述方法包括:

向所述聚烯烃膜中加入稳定化量的稳定剂组合物,所述稳定剂组合物包含:

i) 至少一种选自根据式 I 的 2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物的邻羟基苯基三嗪紫外光吸收剂 (I):



I

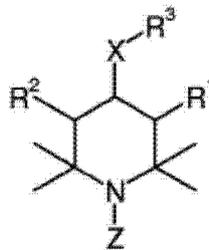
其中

$R^4$  和  $R^5$  各自独立地选自  $C_{6-10}$  芳基;或由以下中的一至三种取代的  $C_{6-10}$  芳基:羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯、 $C_{2-12}$  烷酰基、苯基或由以下中的一至三种取代的苯基:羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯以及  $C_{2-12}$  烷酰基,或其混合物;或单或二  $C_{1-12}$  烷基取代的氨基;或  $C_{2-12}$  烷酰基;或  $C_{1-12}$  烷基;或  $C_{1-12}$  烷氧基;

$n$  是 0 到 4;并且

$R^6$  是位于式 I 的 2-羟基苯基部分的 0 到 4 位的相同或不同的取代基,并且独立地选自羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯、 $C_{2-12}$  烷酰基以及苯基;

ii) 至少一种选自根据式 II 的四甲基-4-哌啶基化合物 (II) 的受阻胺紫外光稳定剂:



II

其中:

X 表示选自以下的桥联基团:  $-O-C(=O)-$ 、 $-CR'_2-C(=O)-$ 、 $-CR'_2-C(=O)-NR'-$ 、 $-NR'-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 、 $-O-$ 、 $-NR'-$  或  $-C(=O)-$ , 其中各  $R'$  独立地表示 H 或  $C_{1-20}$  烷基,

Z 表示 H、 $-R$ 、 $-C(=O)-R$  或  $-OR$ , 其中 R 是  $C_{1-20}$  烷基, 所述烷基任选地经一个或多个羟基、 $C_{1-30}$  烷氧基或  $C_{2-30}$  烷酰基取代,

$R^3$  是  $C_{6-30}$  烷基, 并且

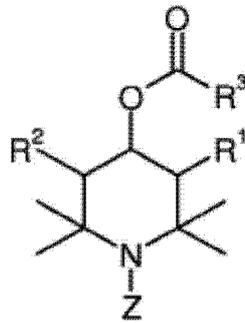
$R^1$  和  $R^2$  各自独立地选自 H 和  $C_1-C_6$  烷基; 以及

iii) 至少一种选自不同于式 II 化合物的受阻胺光稳定剂 (HALS) 的紫外光稳定剂 (III)。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述 2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物 (I)

是 4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-均三嗪。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述四甲基-4-哌啶基化合物(II)选自式 IIa 的化合物:



IIa

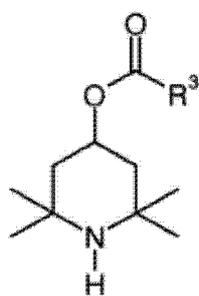
其中

Z 是 H、C<sub>1-6</sub> 烷基或 -OR,其中 R 是任选地经羟基、C<sub>1-22</sub> 烷氧基或 C<sub>2-22</sub> 烷酰基取代的 C<sub>1-10</sub> 烷基;

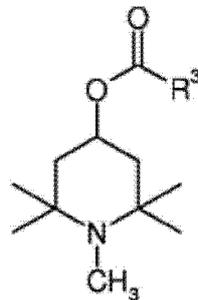
R<sup>3</sup> 是 C<sub>6-30</sub> 烷基或 C<sub>6-30</sub> 烯基;并且

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自独立地选自 H 和 C<sub>1-6</sub> 烷基。

4. 根据权利要求 1 到 3 中任一项所述的方法,其中所述四甲基-4-哌啶基化合物(II)是选自式 II、IIa、IIb 和 / 或 IIc 中的化合物:



IIb

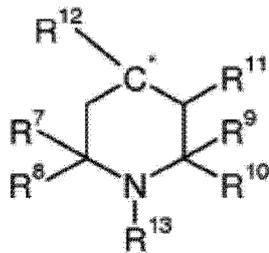


IIc

其中 R<sup>3</sup> 是 C<sub>12-22</sub> 烷基或 C<sub>12-22</sub> 烯基。

5. 根据权利要求 1 到 4 中任一项所述的方法,其中所述四甲基-4-哌啶基化合物(II)选自 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯;及它们的混合物;1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯;1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯;及它们的混合物。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述受阻胺光稳定剂化合物(III)选自包含至少一个分子片段的那些化合物,所述分子片段是根据式 IV:



IV

其中

$R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  以及  $R^{10}$  各自独立地选自  $C_1$ - $C_{20}$  烃基,其前提条件是  $R^7$  和  $R^8$  和 / 或  $R^9$  和  $R^{10}$  与其所连接的碳一起能够形成  $C_5$ - $10$  环烷基;

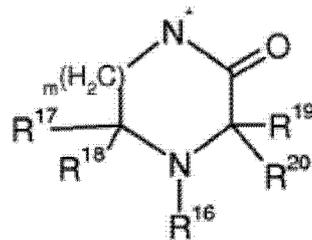
$R^{11}$  选自 H 和  $C_1$ - $C_8$  烃基;

$R^{12}$  选自 H 和  $C_1$ - $C_8$  烃基;

$R^{13}$  表示 H、-OH、- $CH_2CN$ 、 $C_1$ - $20$  烃基、- $C(=O)-R$  或 -OR,其中 R 是  $C_1$ - $20$  烃基,所述烃基任选地经一个或多个羟基、 $C_1$ - $30$  烷氧基或  $C_2$ - $30$  烷酰基取代;并且

所述分子片段经由标记有 \* 的碳原子键结到所述化合物的其余部分,前提条件是所述分子片段能够与所述化合物的其余部分形成螺结构,以使得  $R^{12}$  不存在;

和 / 或所述分子片段是根据式 V:



V

其中

m 是 1 到 2 的整数;

$R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  以及  $R^{20}$  各自独立地选自  $C_1$ - $C_{20}$  烃基,前提条件是  $R^{17}$  和  $R^{18}$  和 / 或  $R^{19}$  和  $R^{20}$  与其所连接的碳一起能够形成  $C_5$ - $10$  环烷基;

$R^{16}$  表示 H、-OH、- $CH_2CN$ 、 $C_1$ - $20$  烃基、- $C(=O)-R$  或 -OR,其中 R 是  $C_1$ - $20$  烃基,所述烃基任选地经一个或多个羟基、 $C_1$ - $30$  烷氧基或  $C_2$ - $30$  烷酰基取代;并且

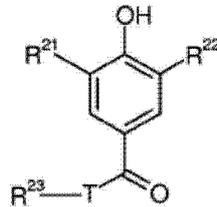
所述分子片段经由标记有 \* 的氮原子键结到所述化合物的其余部分。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述受阻胺光稳定剂 (III) 是 N, N'-双 (2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺与吗啉-2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪的聚合物的甲基化反应产物,或者 N, N'-双 (2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺与 2, 4-二氯-6-(4-吗啶基)-1, 3, 5-三嗪的聚合物同 N, N'-双 (2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺与吗啉-2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪的聚合物的甲基化反应产物的混合物。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中存在于所述聚烯烃中的紫外光稳定剂 (I) 的量是 0.01-0.6 重量%,存在于所述聚烯烃中的紫外光稳定剂 (II) 的量是 0.02-0.9 重量%,并且存在于所述聚烯烃中的光稳定剂 (III) 的量是 0.05-2.0 重量%。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,以所述聚烯烃的重量计以 0.001-1.5 重量%的量加入至少一种选自以下的其它稳定剂:受阻苯甲酸酯、酚类抗氧化剂、亚磷酸酯以及亚膦酸酯及它们的混合物。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述其它稳定剂选自式 VI 的受阻苯甲酸酯 (VI):



VI

其中

$R^{21}$  和  $R^{22}$  各自独立地选自  $C_{1-12}$  烷基,

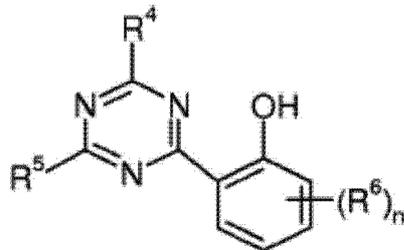
T 表示 O 或  $NR^{24}$ , 其中  $R^{24}$  是 H 或  $C_{1-30}$  烃基,

$R^{23}$  是 H 或  $C_{1-30}$  烃基。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述受阻苯甲酸酯 (VI) 选自 2,4-二叔丁基苯基 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯和十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯及它们的混合物。

12. 一种厚度为 1 到 350 微米的包含稳定化量的稳定剂组合物的聚烯烃膜,所述稳定剂组合物包含:

i) 至少一种选自根据式 I 的 2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物的邻羟基苯基三嗪紫外光吸收剂 (I):



I

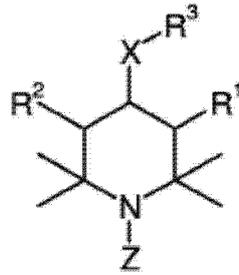
其中:

$R^4$  和  $R^5$  各自独立地选自  $C_{6-10}$  芳基;或由以下中的一至三种取代的  $C_{6-10}$  芳基:羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烃基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯、 $C_{2-12}$  烷酰基、苯基或由以下中的一至三种取代的苯基:羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烃基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯以及  $C_{2-12}$  烷酰基,或其混合物;或单或二  $C_{1-12}$  烃基取代的氨基;或  $C_{2-12}$  烷酰基;或  $C_{1-12}$  烷基;或  $C_{1-12}$  烷氧基;

n 是 0-4;并且

$R^6$  是位于式 I 的 2'-羟基苯基部分的 0 到 4 位的相同或不同的取代基,并且独立地选自羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烃基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯、 $C_{2-12}$  烷酰基以及苯基;

ii) 至少一种选自根据式 II 的四甲基-4-哌啶基化合物 (II) 的紫外光稳定剂:



II

其中：

X 表示选自以下的桥联基团： $-O-C(=O)-$ 、 $-CR'_2-C(=O)-$ 、 $-CR'_2-C(=O)-NR'-$ 、 $-NR'-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 、 $-O-$ 、 $-NR'-$  或  $-C(=O)-$ ，其中各  $R'$  独立地表示 H 或  $C_{1-20}$  烷基，

Z 表示 H、 $-R$ 、 $-C(=O)-R$  或  $-OR$ ，其中 R 是  $C_{1-20}$  烷基，所述烷基任选地经一个或多个羟基、 $C_{1-30}$  烷氧基或  $C_{2-30}$  烷酰基取代，

$R^3$  是  $C_{6-30}$  烷基，并且

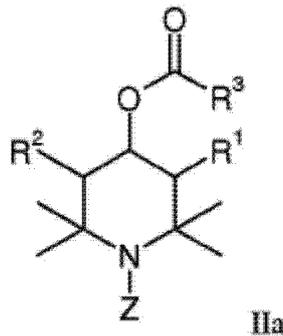
$R^1$  和  $R^2$  各自独立地选自 H 和  $C_1-C_6$  烷基；以及

iii) 至少一种选自不同于式 II 的化合物的受阻胺光稳定剂 (HALS) 的光稳定剂 (III)，

其中所述聚烯烃膜针对因热氧化、光或农用化学品的使用而造成的降解提供增加的耐受性。

13. 根据权利要求 12 所述的膜，其中所述 2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物 (I) 是 4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-均三嗪。

14. 根据权利要求 12 到 13 中任一项所述的膜，其中所述四甲基-4-哌啶基化合物 (II) 选自式 IIa 的化合物：



IIa

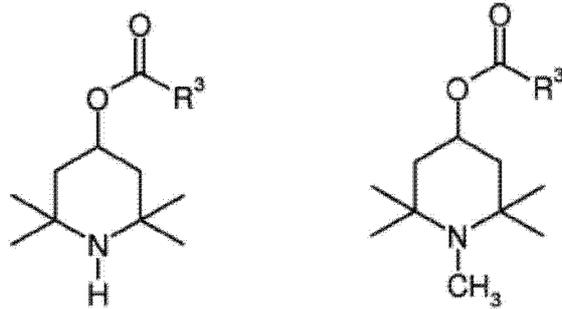
其中

Z 是 H、 $C_{1-6}$  烷基或  $-OR$ ，其中 R 是任选地经羟基、 $C_{1-22}$  烷氧基或  $C_{2-22}$  烷酰基取代的  $C_{1-10}$  烷基；

$R^3$  是  $C_{6-30}$  烷基或  $C_{6-30}$  烯基；并且

$R^1$  和  $R^2$  各自独立地选自 H 和  $C_1-C_6$  烷基。

15. 根据权利要求 12 到 14 中任一项所述的膜，其中所述四甲基-4-哌啶基化合物 (II) 选自式 II、IIa、IIb 和 / 或 IIc 的那些：



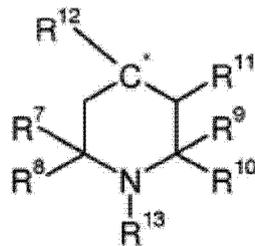
IIb

IIc

其中  $R^3$  是  $C_{12-22}$  烷基或  $C_{12-22}$  烯基。

16. 根据权利要求 12 到 15 中任一项所述的膜, 其中所述四甲基-4-哌啶基化合物 (II) 选自 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯; 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯; 及它们的混合物; 1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯; 1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯; 及它们的混合物。

17. 根据权利要求 12 到 16 中任一项所述的膜, 其中所述受阻胺光稳定剂化合物 (III) 选自包含至少一个分子片段的受阻胺光稳定剂化合物, 所述分子片段是根据式 IV:



IV

其中

$R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  以及  $R^{10}$  各自独立地选自  $C_1-C_{20}$  烃基, 其前提条件是  $R^7$  和  $R^8$  和 / 或  $R^9$  和  $R^{10}$  与其所连接的碳一起能够形成  $C_5-10$  环烷基;

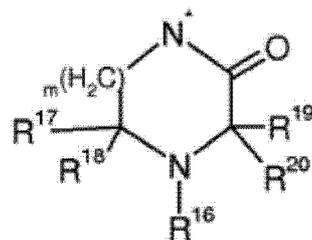
$R^{11}$  选自 H 和  $C_1-C_8$  烃基;

$R^{12}$  选自 H 和  $C_1-C_8$  烃基;

$R^{13}$  表示 H、-OH、-CH<sub>2</sub>CN、 $C_1-20$  烃基、-C(=O)-R 或 -OR, 其中 R 是  $C_1-20$  烃基, 所述烃基任选地经一个或多个羟基、 $C_1-30$  烷氧基或  $C_2-30$  烷酰基取代; 并且

所述分子片段经由标记有 \* 的碳原子键结到所述化合物的其余部分, 前提条件是所述分子片段能够与所述化合物的其余部分形成螺结构, 以使得  $R^{12}$  不存在;

和 / 或所述分子片段是根据式 V:



V

其中

m 是 1 到 2 的整数；

$R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  以及  $R^{20}$  各自独立地选自  $C_1$ - $C_{20}$  烃基，前提条件是  $R^{17}$  和  $R^{18}$  和 / 或  $R^{19}$  和  $R^{20}$  与其所连接的碳一起能够形成  $C_{5-10}$  环烷基；

$R^{16}$  表示 H、-OH、- $CH_2CN$ 、 $C_{1-20}$  烃基、-C(=O)-R 或 -OR，其中 R 是  $C_{1-20}$  烃基，所述烃基任选地经一个或多个羟基、 $C_{1-30}$  烷氧基或  $C_{2-30}$  烷酰基取代；并且

所述分子片段经由标记有 \* 的氮原子键结到所述化合物的其余部分。

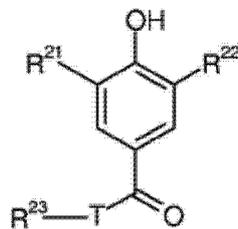
18. 根据权利要求 17 所述的膜，其中所述受阻胺光稳定剂 (III) 是 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物的甲基化反应产物，或者 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与 2,4-二氯-6-(4-吗啶基)-1,3,5-三嗪的聚合物同 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物的甲基化反应产物的混合物。

19. 根据权利要求 12 到 18 中任一项所述的膜，其中存在于所述聚烯烃中的紫外光稳定剂 (I) 的量是 0.01-0.6 重量%，存在于所述聚烯烃中的紫外光稳定剂 (II) 的量是 0.02-0.9 重量%，并且存在于所述聚烯烃中的光稳定剂 (III) 的量是 0.05-2.0 重量%。

20. 根据权利要求 12 到 19 中任一项所述的膜，其中所述聚烯烃膜由聚乙烯、聚丙烯或基于乙烯的共聚物或其混合物制成。

21. 根据权利要求 12 到 20 中任一项所述的膜，其以所述聚烯烃的重量计以 0.001-1.5 重量%的量进一步包含至少一种选自以下的其它稳定剂：受阻苯甲酸酯、酚类抗氧化剂、亚磷酸酯以及亚膦酸酯及它们的混合物。

22. 根据权利要求 21 所述的膜，其中所述其它稳定剂选自式 VI 的受阻苯甲酸酯 (VI)：



VI

其中

$R^{21}$  和  $R^{22}$  各自独立地选自  $C_{1-12}$  烷基，

T 表示 O 或  $NR^{24}$ ，其中  $R^{24}$  是 H 或  $C_{1-30}$  烃基，

$R^{23}$  是 H 或  $C_{1-30}$  烃基。

23. 根据权利要求 22 所述的膜，其中所述受阻苯甲酸酯 (VI) 选自 2,4-二叔丁基苯基 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯和十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯及它们的混合物。

## 具有增加的农用化学品和紫外耐受性的稳定的聚烯烃和使用方法

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明一般性地涉及经稳定的聚烯烃。更明确地说,本发明涉及用于塑料栽培的经稳定的聚烯烃,其对因光氧化和热氧化(诸如来自紫外光)的作用和/或因农用化学品的使用而引起的降解具有耐受性。

[0004] 2. 相关领域描述

[0005] 现有技术中充满了各种适合作为针对长期暴露于光和热对聚合物制品进行稳定化的添加剂的稳定剂组合物的实例。举例来说,EP 0 200 190 公开了含有受阻胺光稳定剂(HALS)与三芳基三嗪的组合的稳定剂组合物和其用于稳定化聚合物薄膜的用途。EP 1 500 675(与EP 1 080 147和W099/57189相关)公开了以下物质的协同作用:光稳定化添加剂共混物,其具有邻羟基三芳基三嗪光吸收剂;与低聚、聚合或高分子量HALS,其中HALS的分子量是至少500,并且其中HALS与三嗪的重量比是3:1到20:1;以及包括这些物质的聚合(例如聚烯烃)制品。WO 2005/047384公开了与EP 1 500 675中的稳定剂组合物类似的稳定剂组合物,但其另外含有羟基二苯甲酮。此类稳定剂组合物已用于塑料栽培中并获得一定成功,除非所述材料含有适当的光稳定化添加剂,否则其在户外使用时在几个月内降解。这些稳定剂组合物典型地包括高分子量或低聚HALS而非低分子量HALS,因为低分子量的HALS被认为会析出,并且从此类塑料栽培材料中迁移出来,从而提供较低稳定性。

[0006] 术语“塑料栽培”是指在农业应用中使用塑料材料,所述材料包括温室膜、地膜、苗行覆盖物、青贮拉伸膜、青贮片/袋、土壤熏蒸膜、滴灌带/管、网织品、苗圃盆、无纺布、合股绳、高拱棚和低拱棚(聚乙烯拱棚)以及水培用品。所述材料本身典型地称为“农用塑料”,或在膜的情况下称为“农用膜”。

[0007] 此类材料主要由聚烯烃如聚乙烯或乙烯的共聚物制成,其对如来自紫外光的光氧化和热氧化敏感。此降解使得物理、机械以及光学性质在短期内显著降低。因此,为延长其使用寿命,所有农用塑料典型地均含有光和热稳定剂。

[0008] 农用塑料和膜的稳定化仍然是塑料栽培行业中具挑战性的目标。存在许多可影响农用膜的使用寿命的内在和环境因素。其中包括可使UV稳定化体系去活性且显著降低产品使用寿命的农用化学品。Rull和Marín(2007)已清楚地证实了这些杀虫剂对膜的降解助剂作用。

[0009] 已描述若干尝试使用作温室膜覆盖物的农用膜的稳定性增加,使得它们在使用时可持续更久。举例来说,已报导添加金属氧化物、盐或氢氧化物使暴露于杀虫剂的膜的稳定性增强。然而,添加此类化合物如氧化锌赋予膜乳状或雾样外观和降低的透明度,这对光透射到温室中产生有害影响。

[0010] 举例来说,美国专利公布号2006/0141207描述了用于农业应用如温室膜的透明聚烯烃膜,其含有基于三嗪的紫外吸收剂与空间位阻胺光稳定剂(HALS)的混合物。WO 2007/088114公开了将分子量超过400的叔胺并入温室膜,以中改善此类膜在其暴露于基

于硫的杀虫剂处理（这在温室应用中是惯例）时的稳定性。

[0011] 另外,当前塑料栽培市场的主要趋势包括与紫外吸收剂组合的氨基醚 (NOR)HALS 或与 HALS 和紫外吸收剂组合的镍淬灭剂 (参见 Vitalei 等 (2009), *Plasticulture trends and light stabilization solutions:A comparative study of NOR technology+UVA and nickel quencher+HALS+UVA*, *Plasticulture* 第 8 卷, 第 128 期, 第 46-63 页) 或 HALS NOW (参见 Zäh 等, (2010), *Aminoether HALS technology for agricultural films:The evolution continues*, *Plasticulture* 第 8 卷, 第 129 期, 第 6-21 页)。然而,已公认此类产品对每种栽培条件不是都适合,因为要考虑许多参数 (参见 Galfré 等. (2010), *New cost efficient&agrochemicals resistant light stabilizer class:How to develop a new light stabilizer for agricultural films*, *Plasticulture* 第 8 卷, 第 129 期, 第 46-67 页)。此外,这些产品是昂贵的,并且有时给带来褐色的颜色,这可能是不合需要的。

[0012] 因此,仍需要用于塑料栽培产品中的常规稳定化组合物,诸如用于温室应用的聚烯烃膜,其可以满足各种性能准则,包括较佳的光和热稳定性,尤其在农用化学品如杀虫剂、杀昆虫剂以及熏蒸剂存在下,并且其可以提供更长的使用寿命。此类产品在所述行业中可以被快速接受。

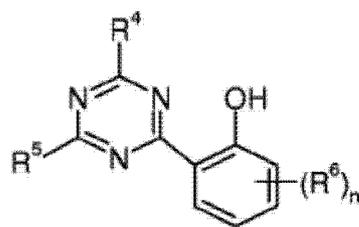
[0013] 发明概述

[0014] 申请人已出人意料地发现,如本文所描述的特定的基于三嗪的紫外吸收剂、HALS 以及特定类型的四甲基-4-哌啶基化合物的组合使暴露于农用化学品如用于农业应用的杀虫剂、杀昆虫剂、熏蒸剂以及土壤消毒剂的聚烯烃膜的稳定性增加,使得这些膜可使用更长的时间,而不会过早地因这些作用而降解。

[0015] 因此,本发明涉及通过向聚烯烃薄膜中并入稳定剂组合物而针对在农用化学品存在下的降解、对聚烯烃膜进行稳定化的方法,所述稳定剂组合物具有:

[0016] i) 至少一种选自根据式 I 的 2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物的邻羟基苯基三嗪紫外光吸收剂 (I):

[0017]



I

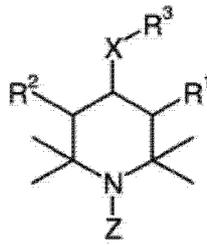
[0018] 其中:

[0019]  $R^4$  和  $R^5$  各自独立地选自  $C_{6-10}$  芳基;或由以下中的一至三种取代的  $C_{6-10}$  芳基:羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯、 $C_{2-12}$  烷酰基、苯基或由以下中的一至三种取代的苯基:羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯以及  $C_{2-12}$  烷酰基,或其混合物;或单或二  $C_{1-12}$  烷基取代的氨基;或  $C_{2-12}$  烷酰基;或  $C_{1-12}$  烷基;或  $C_{1-12}$  烷氧基;

[0020]  $n$  是 0 到 4;并且

[0021]  $R^6$  是位于式 I 的 2-羟基苯基部分的 0 到 4 位的相同或不同的取代基,并且独立地选自羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯、 $C_{2-12}$  烷酰基以及苯基;

[0022] ii) 至少一种选自根据式 II 的四甲基-4-哌啶基化合物 (II) 的紫外光稳定剂；  
[0023]



II

[0024] 其中：

[0025] X 表示选自以下的桥联基团： $-O-C(=O)-$ 、 $-CR'_2-C(=O)-$ 、 $-CR'_2-C(=O)-NR'-$ 、 $-NR'-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 、 $-O-$ 、 $-NR'-$  或  $-C(=O)-$ ，其中各  $R'$  独立地表示 H 或  $C_{1-20}$  烷基，

[0026] Z 表示 H、 $-R$ 、 $-C(=O)-R$  或  $-OR$ ，其中 R 是  $C_{1-20}$  烷基，所述烷基任选地经一个或多个羟基、 $C_{1-30}$  烷氧基或  $C_{2-30}$  烷酰基取代，

[0027]  $R^3$  是  $C_{6-30}$  烷基，并且

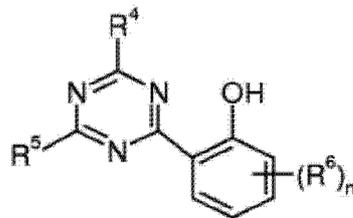
[0028]  $R^1$  和  $R^2$  各自独立地选自 H 和  $C_1-C_6$  烷基；以及

[0029] iii) 至少一种选自不同于式 II 化合物的受阻胺光稳定剂 (HALS) 的光稳定剂 (III)。

[0030] 本发明另外涉及包含稳定剂组合物的聚烯烃膜，所述稳定剂组合物包含：

[0031] i) 至少一种选自根据式 I 的 2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物的邻羟基苯基三嗪紫外光吸收剂 (I)；

[0032]



I

[0033] 其中：

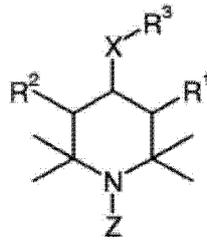
[0034]  $R^4$  和  $R^5$  各自独立地选自  $C_{6-10}$  芳基；或由以下中的一至三种取代的  $C_{6-10}$  芳基：羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯、 $C_{2-12}$  烷酰基、苯基或由以下中的一至三种取代的苯基：羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯以及  $C_{2-12}$  烷酰基，或其混合物；或单或二  $C_{1-12}$  烷基取代的氨基；或  $C_{2-12}$  烷酰基；或  $C_{1-12}$  烷基；或  $C_{1-12}$  烷氧基；

[0035] n 是 0 到 4；并且

[0036]  $R^6$  是位于式 I 的 2'-羟基苯基部分的 0 到 4 位的相同或不同的取代基，并且独立地选自羟基、卤素、 $C_{1-12}$  烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{1-12}$  烷氧基酯、 $C_{2-12}$  烷酰基以及苯基；以及

[0037] ii) 至少一种选自根据式 II 的四甲基-4-哌啶基化合物 (II) 的紫外光稳定剂

[0038]



II

[0039] 其中：

[0040] X 表示选自以下的桥联基团： $-O-C(=O)-$ 、 $-CR'_2-C(=O)-$ 、 $-CR'_2-C(=O)-NR'-$ 、 $-NR'-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 、 $-O-$ 、 $-NR'-$  或  $-C(=O)-$ ，其中各 R' 独立地表示 H 或  $C_{1-20}$  烷基，

[0041] Z 表示 H、-R、 $-C(=O)-R$  或  $-OR$ ，其中 R 是  $C_{1-20}$  烷基，所述烷基任选地经一个或多个羟基、 $C_{1-30}$  烷氧基或  $C_{2-30}$  烷酰基取代，

[0042]  $R^3$  是  $C_{6-30}$  烷基，并且

[0043]  $R^1$  和  $R^2$  各自独立地选自 H 和  $C_1-C_6$  烷基；以及

[0044] iii) 至少一种选自不同于式 II 化合物的受阻胺光稳定剂 (HALS) 的光稳定剂 (III)。

[0045] 本发明的这些和其它目的、特征以及优点由以下结合随附实施例对本发明的各个方面进行的详细描述将变得更明显。

[0046] 本发明的某些实施方案的详细描述

[0047] 如上文所概述，本发明人已出人意料地发现添加某些低分子量 HALS 到含有低聚、聚合或高分子量 HALS 以及邻羟基三芳基三嗪紫外光吸收剂的聚烯烃膜稳定化添加剂中，可使得所述膜的农用化学品和紫外线耐受性增加。将这些低分子量 HALS 添加到此类膜中先前被认为是行不通的，因为人们相信这些化合物会引起析出、会从膜中迁移出来、会具有低的溶解度和 / 或提供低的稳定性。如下文更充分论述，本发明显示情况并非如此，并且此类低分子量紫外光稳定剂与紫外光稳定剂 (I) 和 (III) 组合使用对此类膜的寿命提供了出人意料的协同作用。

[0048] 因此，在一个方面中，本发明提供了具有稳定化量的稳定剂组合物的聚烯烃膜，所述稳定剂组合物包括：

[0049] i) 至少一种如本文所概述的邻羟基苯基三嗪紫外光吸收剂 (I)；

[0050] ii) 至少一种如本文所概述选自四甲基-4-哌啶基化合物 (II) 的紫外光稳定剂；以及

[0051] iii) 至少一种如本文所概述选自不同于式 II 化合物的受阻胺光稳定剂 (HALS) 的光稳定剂 (III)，其中聚烯烃对因暴露于农用化学品和 / 或紫外光而产生的降解作用的耐受性增加。

[0052] 烃基在本说明书中意指衍生自烃的一价基团，所述烃即包含碳和氢的化合物，且包括脂肪族烃，诸如烷基、烯基；以及环状化合物，诸如脂环化合物和芳基化合物；以及其组合。取代在本发明中意在命名一个或多个氢或一个或多个碳原子由另一种原子或基团替代的烃基。任选取代意在命名未取代与取代部分两者。

[0053] 根据本发明的聚烯烃膜由至少一种基于至少一种非环烯烃如乙烯和丙烯的均聚物或共聚物构成。适合的均聚物包括乙烯和丙烯的均聚物。适合的共聚物包括乙烯与其它非环烯烃如丙烯、丁烯（正丁烯和异丁烯）、戊烯（诸如 1-戊烯和异戊烯）、己烯（例如 4-甲基-1-戊烯、1-己烯）、辛烯（例如 1-辛烯）等和/或其它可共聚单体如乙酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯以及丙烯酸甲酯的共聚物。优选聚烯烃不含环烯。可使用不同聚烯烃均聚物和/或共聚物的混合物。可通过使用齐格勒纳塔催化剂、氧化铬催化剂、单位点或茂金属催化剂进行一种或多种非环烯烃的聚合来产生聚烯烃。聚合物可通过浆液法、气相法、流化床气相法、溶液法或通过高压聚合或其组合来制备。

[0054] 优选的聚烯烃膜是由诸如以下的聚乙烯制成的膜：低密度聚乙烯（LDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）、由茂金属催化剂获得的聚乙烯（mPE）以及高密度聚乙烯（HDPE）、基于聚丙烯和乙烯的共聚物（尤其乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯丙烯酸乙酯共聚物（EEA）、乙烯丙烯酸丁酯共聚物（EBA）以及乙烯丙烯酸甲酯共聚物（EMA））以及其共混物。特别优选的是由 LDPE、LLDPE、mPE 以及其共混物；EVA 和其与 LDPE 和/或 LLDPE 的共混物；EBA 以及其共混物制造的膜。

[0055] 聚烯烃膜在本发明中意在命名单层膜与多层膜两者。聚烯烃膜还可以是多层膜的一部分，所述多层膜包含一层或多层根据本发明的聚烯烃膜和一层或多层其它类型的膜，诸如聚酰胺膜。

[0056] 根据本发明的聚烯烃膜的厚度通常为 1 到 350 微米。其厚度优选地为至少 10 微米，更优选地为至少 12 微米。聚烯烃膜的厚度优选地为至多 300 微米，并且最优选地，最大厚度为 250 微米。膜的厚度通常是根据 ISO 4591 和 ISO 4593 测量。

[0057] 在根据本发明的聚烯烃膜用作温室膜或大棚膜或日晒膜的情况下，聚烯烃膜优选地是透明的，具体地说总可见光透射率如根据 EN 2155-5 测试方法所测量为至少 80%。根据本发明的膜的总可见光透射率更优选地为至少 86%。

[0058] 根据式 I 的选自 2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物 (I) 的紫外光吸收剂优选地是一种化合物，其中 R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 各自独立地选自 C<sub>6-10</sub> 芳基或由以下中的一至三种取代的 C<sub>6-10</sub> 芳基：羟基、C<sub>1-12</sub> 烷基或苯基或其混合物；n 是 1；R<sup>6</sup> 是选自 C<sub>1-12</sub> 烷氧基的取代基。

[0059] 适合用于本发明的三嗪型紫外光吸收剂 (I) 包括那些选自以下的三嗪型紫外光吸收剂：4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-均三嗪（可获自 Cytec Industries Inc. 的 **CYASORB**<sup>®</sup> UV-1164 光吸收剂）；4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)-均三嗪；2,4-双(2,4-二羟基苯基)-6-(4-氯苯基)-均三嗪；2,4-双[2-羟基-4-(2-羟基-乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-均三嗪；2,4-双[2-羟基-4-(2-羟基-4-(2-羟基-乙氧基)苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-均三嗪；2,4-双[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(4-溴苯基)-均三嗪；2,4-双[2-羟基-4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-均三嗪；2,4-双(2,4-二羟基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-均三嗪；2,4-双(4-联苯基)-6-[2-羟基-4-[(辛氧基羰基)亚乙氧基]苯基]-均三嗪；2,4-双(4-联苯基)-6-[2-羟基-4-(2-乙基己氧基)苯基]-均三嗪；2-苯基-4-[2-羟基-4-(3-仲丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-6-[2-羟基-4-(3-仲戊氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪；2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-苯甲氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪；2,4-双(2-羟基-4-正丁氧基苯基)-6-(2,4-二

正丁氧基苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-壬氧基-2-羟基丙氧基)-5- $\alpha$ -异丙苯基苯基]-均三嗪;2,4,6-三(2-羟基-4-异辛氧基羰基亚异丙氧基-苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-己氧基-5- $\alpha$ -异丙苯基苯基)-均三嗪;2-(2,4,6-三甲基苯基)-4,6-双[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪;2,4,6-三[2-羟基-4-(3-仲丁氧基-2-羟基丙氧基)-苯基]-均三嗪;4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十二烷氧基-2-羟丙氧基)苯基)-均三嗪;4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-三癸氧基-2-羟丙氧基)苯基)-均三嗪;4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-(2-乙基己氧基)-2-羟丙氧基)-苯基)-均三嗪;4,6-二苯基-2-(4-己氧基-2-羟基苯基)-均三嗪;2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[2-(2-乙基己酰氧基)乙氧基]苯酚;2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪;丙酸2,2',2''-[1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三[(3-羟基-4,1-亚苯基)氧基]]三-1,1',1''-三辛酯;丙酸2-[4-[4,6-双([1,1'-联苯基]-4-基)-1,3,5-三嗪-2基]-3-羟基苯氧基]-异辛酯;2,4-双(4-联苯基)-6-[2-羟基-4-(2-乙基己氧基)苯基]-1,3,5-三嗪;以及它们的组合。

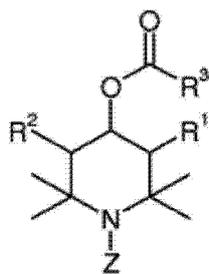
[0060] 优选的三嗪型紫外光吸收剂(I)是4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-均三嗪(以CYASORB<sup>®</sup>UV-1164光吸收剂形式商业化);4,6-二苯基-2-(4-己氧基-2-羟基苯基)-均三嗪(以TINUVIN<sup>®</sup>1577形式商业化);4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十二烷基氧基-2-羟丙氧基)苯基)-均三嗪及4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-三癸氧基-2-羟丙氧基)苯基)-均三嗪及它们的混合物(以TINUVIN<sup>®</sup>400-2形式商业化);丙酸2-[4-[4,6-双([1,1'-联苯基]-4-基)-1,3,5-三嗪-2基]-3-羟基苯氧基]-异辛酯(以TINUVIN<sup>®</sup>479形式商业化);紫外吸收剂TINUVIN<sup>®</sup>1600;以及2,4-双(4-联苯基)-6-[2-羟基-4-(2-乙基己氧基)苯基]-1,3,5-三嗪;及它们的混合物。

[0061] 特别优选的紫外光吸收剂(I)是4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-均三嗪(其由Cytec Industries Inc.以CYASORB<sup>®</sup>UV-1164光吸收剂形式商业化)。

[0062] 存在于聚烯烃膜中的紫外光吸收剂(I)的量通常是0.01-0.6重量%。优选地,紫外光吸收剂(I)的量是至少0.05重量%,更优选地至少0.1重量%。紫外光吸收剂(I)的量优选地不超过0.5重量%,更优选地不超过0.4重量%,最优选地不超过0.35重量%。

[0063] 在根据式II的四甲基-4-哌啶基化合物中,X优选是-O-或-O-C(=O)-。选自四甲基-4-哌啶基化合物(II)的受阻胺紫外光稳定剂更优选地是根据式II的化合物,其中X是根据式IIa的-O-C(=O)-

[0064]



IIa

[0065] 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  以及  $Z$  如上文所定义。

[0066] 在根据式 II 和 IIa 的四甲基-4-哌啶基化合物中：

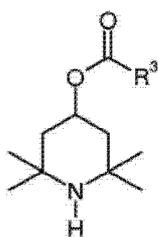
[0067]  $Z$  优选地是 H、 $C_{1-6}$  烷基或  $-OR$ ，其中  $R$  是任选地经羟基、 $C_{1-22}$  烷氧基或  $C_{2-22}$  烷酰基取代的  $C_{1-10}$  烷基； $Z$  更优选地是 H、 $CH_3$  或  $-O-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_3$ ； $Z$  最优选地是 H 或  $CH_3$ 。

[0068] 在根据式 II 和 IIa 的四甲基-4-哌啶基化合物中， $R^3$  优选地是  $C_{6-30}$  烷基或  $C_{6-30}$  烯基，更优选地是  $C_{12-22}$  烷基或  $C_{12-22}$  烯基；

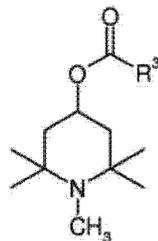
[0069] 在根据式 II 和 IIa 的四甲基-4-哌啶基化合物中， $R^1$  和  $R^2$  优选地是 H。

[0070] 选自四甲基-4-哌啶基化合物 (II) 的紫外光稳定剂最优选地是根据式 IIb 或式 IIc 的化合物：

[0071]



IIb



IIc

[0072] 其中  $R^3$  是  $C_{6-30}$  烷基或  $C_{6-30}$  烯基，更优选地是  $C_{12-22}$  烷基或  $C_{12-22}$  烯基。

[0073] 受阻胺型紫外光稳定剂 (II) 优选地选自式 II、IIa、IIb 和 / 或 IIc，其中  $R^3$  是  $C_{16-18}$  烷基或烯基。

[0074] 紫外光稳定剂 (II) 优选地选自 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇、1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇以及 1-烷氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇的脂肪酸酯，其中所述烷氧基含有 1 到 8 个碳原子，且任选地经羟基、 $C_{1-22}$  烷氧基或  $C_{2-22}$  烷酰基取代，具体地说是 1-(2-羟基-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇。商业脂肪酸通常含有饱和与不饱和脂肪酸的混合物。优选的是  $C_{12-22}$  烷基和 / 或烯基脂肪酸，更具体地说是  $C_{12-22}$  烷基和  $C_{16}$  和 / 或  $C_{18}$  烯基脂肪酸。

[0075] 适合的四甲基-4-哌啶基化合物 (II) 是 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基-二十二烷酸酯；2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基-二十一烷酸酯；2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基-二十烷酸酯；2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯；2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯；2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基-十四烷酸酯；2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基-十二烷酸酯；1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基-二十二烷酸酯；1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基-二十一烷酸酯；1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基-二十烷酸酯；1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯；1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯；1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基-十四烷

酸酯;1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基-十二烷酸酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-二十二烷酸 1-己氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-二十二烷酸 1-丙氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-二十二烷酸 1-环己氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-二十二烷酸 1-辛氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-二十烷酸 1-己氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-二十烷酸 1-丙氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-二十烷酸 1-环己氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-二十烷酸 1-辛氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸 1-己氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸 1-丙氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸 1-环己氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸 1-辛氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸 1-己氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸 1-丙氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸 1-环己氧酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸 1-辛氧酯;1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-二十二烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-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-(4-二十二烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)-2-二十二烷酰氧基-2-甲基丙烷;1-(4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)-2-二十烷酰氧基-2-甲基丙烷;1-(4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)-2-十八烷酰氧基-2-甲基丙烷;1-(4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)-2-十六烷酰氧基-2-甲基丙烷;1-(2-甲氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十二烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-丙氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十二烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-己氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十二烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-环己氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十二烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-辛氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十二烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-十六烷氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十二烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-十八烷氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十二烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-甲氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-丙氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-己氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-环己氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-辛氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-十六烷氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-十八烷氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-甲氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-丙氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-环己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-辛氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-十六烷氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-十八烷氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-甲氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-丙氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-环己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;

1-(2-辛氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-十六烷氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-十八烷氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;4-硬脂基氧基-1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;4-十六烷氧基-1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;及它们的混合物。

[0076] 优选的四甲基-4-哌啶基化合物(II)是2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-二十烷酸酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯;及它们的混合物;1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基-二十烷酸酯;1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯;1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯;及它们的混合物;1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-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;及它们的混合物;1-(4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)-2-二十烷酰氧基-2-甲基丙烷;1-(4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)-2-十八烷酰氧基-2-甲基丙烷;1-(4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)-2-十六烷酰氧基-2-甲基丙烷;及它们的混合物;1-(2-丙氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-己氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-环己氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-辛氧基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-丙氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-环己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-辛氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-丙氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-环己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;及它们的混合物。

[0077] 更优选的四甲基-4-哌啶基化合物(II)是2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯;2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯;及它们的混合物;1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯;1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯;及它们的混合物;1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-二十烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-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-(4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)-2-十八烷酰氧基-2-甲基丙烷;1-(4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)-2-十六烷酰氧基-2-甲基丙烷;1-(2-己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-环己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-辛氧基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-丙氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(2-环己氧基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;及它们的混合物。

[0078] 最优选的四甲基-4-哌啶基化合物(II)是2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十八

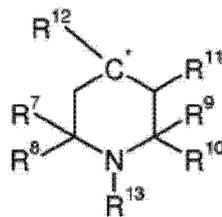
烷酸酯；2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯；及它们的混合物；1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯；1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯；及它们的混合物。特别优选的是由 Cytec Industries Inc. 以 **CYASORB<sup>®</sup> UV-3853** 光稳定剂形式商业化的 UV 稳定剂，其主要含有 2,2,6,6-四甲基哌啶醇的 C<sub>16-18</sub> 脂肪酸酯的混合物。虽然商业化形式典型地称为 **CYASORB<sup>®</sup> UV-3853**，但可如本文所描述根据本发明使用此产品的任何形式（例如 UV-3853S (50%，于 LDPE 载体中)；UV-3853PE5 (50%，于 LDPE 载体中)；UV-3853PP4 (40% 于 PP 载体中)；以及 UV-3853PP5 (50%，于 PP 载体中)）。

[0079] 存在于聚烯烃膜中的选自四甲基-4-哌啶基化合物的紫外光稳定剂 (II) 的量通常是 0.02-0.9 重量%。优选地，紫外光稳定剂 (II) 的量是至少 0.1 重量%，更优选地至少 0.3 重量%。紫外光稳定剂 (II) 的量优选地不超过 0.8 重量%。

[0080] 选自不同于式 (II) 化合物的受阻胺光稳定剂 (HALS) 的紫外光稳定剂 (III) 优选地选自单体的和低聚的 HALS，其数均分子量 (Mn) 是至少 900。在本发明中，低聚 HALS 旨在命名包含至少 2 个重复单元的化合物，因此还包括有时命名为“聚合的”HALS 的 HALS。

[0081] 受阻胺型紫外光稳定剂 (III) 优选地选自包含至少一个分子片段的紫外光稳定剂，所述分子片段是根据式 IV：

[0082]



IV

[0083] 其中

[0084] R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> 以及 R<sup>10</sup> 各自独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基，前提条件是 R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 和 / 或 R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 与其所连接的碳一起可形成 C<sub>5-10</sub> 环烷基；

[0085] R<sup>11</sup> 选自 :H 和 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基；

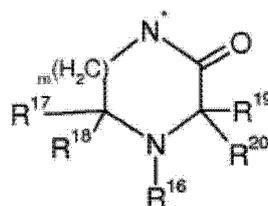
[0086] R<sup>12</sup> 选自 :H 和 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基；

[0087] R<sup>13</sup> 表示 H、-OH、-CH<sub>2</sub>CN、C<sub>1-20</sub> 烷基、-C(=O)-R 或 -OR，其中 R 是 C<sub>1-20</sub> 烷基，所述烷基任选地经一个或多个羟基、C<sub>1-30</sub> 烷氧基或 C<sub>2-30</sub> 烷酰基取代；并且

[0088] 所述分子片段经由标记有 \* 的碳原子键结到所述化合物的其余部分，前提条件是分子片段能够与化合物的其余部分一起形成螺结构，以使得 R<sup>12</sup> 不存在；

[0089] 和 / 或根据式 V：

[0090]



V

[0091] 其中

[0092] m 是 1 到 2 的整数；

[0093]  $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  以及  $R^{20}$  各自独立地选自  $C_1$ - $C_{20}$  烃基，前提条件是  $R^{17}$  和  $R^{18}$  和 / 或  $R^{19}$  和  $R^{20}$  与其所连接的碳一起可形成  $C_{5-10}$  环烷基；

[0094]  $R^{16}$  表示 H、-OH、- $CH_2CN$ 、 $C_{1-20}$  烃基、-C(=O)-R 或 -OR，其中 R 是  $C_{1-20}$  烃基，所述烃基任选地经一个或多个羟基、 $C_{1-30}$  烷氧基或  $C_{2-30}$  烷酰基取代；并且

[0095] 所述分子片段经由标记有 \* 的氮原子键结到化合物的其余部分。

[0096] 适合的受阻胺光稳定剂 (III) 包括聚 [(6-[(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)氨基]-1, 3, 5-三嗪-2, 4-二基][(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-1, 6-己二基[(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]); N,N'-双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺与 2, 4-二氯-6-(4-吗啉基)-1, 3, 5-三嗪的聚合物; N,N'-双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺与吗啉-2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪的聚合物的甲基化反应产物; N,N'-双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺与 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪的聚合物同 3-溴-1-丙烯、N-丁基-1-丁烷胺以及 N-丁基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶胺的氧化、氢化反应产物; N,N',N'',N'''-四(4, 6-双(丁基-(N-甲基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)氨基)三嗪-2-基)-4, 7-二氮杂癸-1, 10-二胺; 丁二酸二甲酯与 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物; N,N'-双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺与 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪的聚合物同 N-丁基-1-丁烷胺和 N-丁基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物; 2, 2, 4, 4-四甲基-7-氧杂-3, 20-二氮杂-20(2, 3-环氧-丙基)-双螺[5. 1. 11. 2]-二十一烷-21-酮的聚合物; 混合的  $C_{20}$  到  $C_{24\alpha}$ -烯烃与 (2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)丁二酰亚胺的共聚物; 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸混合 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基与十三烷基四酯; 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基十三烷基酯; 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶酯与 2, 2-双(羟甲基)-1, 3-丙烷二醇和 3-羟基-2, 2-二甲基丙醛的聚合物; 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶酯与 2, 2-双(羟甲基)-1, 3-丙二醇和 3-羟基-2, 2-二甲基丙醛的聚合物; 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶酯与 2, 2-双(羟甲基)-1, 3-丙-二醇和 3-羟基-2, 2-二甲基丙醛的聚合物; N,N''-1, 2-乙烷二基双-1, 3-丙烷二胺与 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪的聚合物与 N-丁基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物;  $C_{12}$ - $C_{22}$  饱和和  $C_{18}$ -不饱和脂肪酸的 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶酯与氧化聚乙烯的反应产物; 1, 1', 1''-[1, 3, 5-三嗪-2, 4, 6-三基三[(环己亚氨基)-2, 1-乙烷二基]]三[3, 3, 4, 5, 5-五甲基-2-哌嗪酮; 1, 1', 1''-[1, 3, 5-三嗪-2, 4, 6-三基三[(环己亚氨基)-2, 1-乙烷二基]]三[3, 3, 5, 5-四甲基-2-哌嗪酮; 聚[丁二酸 4-羟基-1-(2-羟基乙氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯]; 2-[(2-羟乙基)氨基]-4, 6-双[N-(1-环己氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)丁氨基]-1, 3, 5-三嗪; N,N'-双(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺与 4-环己氨基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的缩合物; 甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯和丙烯酸 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯的共聚物; 聚甲基[丙基-3-氧基(2', 2', 6', 6'-四甲基-4, 4'-哌啶基)]硅氧烷; 聚甲基[丙基-3-氧基(1', 2', 2', 6', 6'-五甲基-4, 4'-哌啶基)]硅氧烷; 1, 2-双(3-氨基丙基氨基)乙-2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪与 4-丁氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的缩合物; 乙烯与 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇和丙烯酸的酯化产物的共聚物; 乙烯与 1, 2, 2, 6, 6-五甲

基-4-哌啶醇和丙烯酸的酯化产物的共聚物;2-氯-4,6-双(4-正丁氨基-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;N,N'''-1,2-乙烷二基双(N-(3-((4,6-双(丁基(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-1,3,5-三嗪-2-基)氨基)丙基)-N,N'''-双)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺;N,N双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺-1,2-二溴乙烷共聚物;及它们的混合物。

[0097] 优选的受阻胺型UV稳定剂(III)选自N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物的甲基化反应产物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与2,4-二氯-6-(4-吗啶基)-1,3,5-三嗪的聚合物的反应产物;聚[(6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基)][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-1,6-己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]];丁二酸二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物同N-丁基-1-丁烷胺和N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物;2-[(2-羟乙基)氨基]-4,6-双[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁氨基]-1,3,5-三嗪;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物同3-溴-1-丙烯、N-丁基-1-丁烷胺以及N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的氧化、氢化的反应产物;N,N'''-[1,2-乙-二基-双[[[4,6-双-[丁基-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]亚氨基]-3,1-丙烷二基]]双[N',N''-二丁基-N',N''-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺];N,N'''-1,2-乙烷二基双(N-(3-((4,6-双(丁基(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-1,3,5-三嗪-2-基)氨基)丙基)-N,N'''-双)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺与4-环己氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物;N,N双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺-1,2-二溴乙烷的共聚物;2,2,4,4-四甲基-7-氧杂-3.20-二氮杂-20(2,3-环氧-丙基)-双螺[5.1.11.2]-二十一烷-21-酮的聚合物;N,N''-1,2-乙烷二基双1,3-丙烷二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物同N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物;混合的C20到C24 $\alpha$ -烯烃与(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁二酰亚胺的共聚物;1,2,3,4-丁烷四羧酸1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酯与2,2-双(羟甲基)-1,3-丙烷二醇和3-羟基-2,2-二甲基丙醛的聚合物;1,2,3,4-丁烷四羧酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯与2,2-双(羟甲基)-1,3-丙-二醇和3-羟基-2,2-二甲基丙醛的聚合物;甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯和丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯的共聚物;聚甲基[丙基-3-氧基(2',2',6',6'-四甲基-4,4'-哌啶基)]硅氧烷;聚甲基[丙基-3-氧基(1',2',2',6',6'-五甲基-4,4'-哌啶基)]硅氧烷;2-氯-4,6-双(4-正丁氨基-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;1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪与4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物;乙烯与2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇和丙烯酸的酯化产物的共聚物;乙烯与1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇和丙烯酸的酯化产物的共聚物;聚[丁二酸4-羟基-1-(2-羟基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯];及它们的混合物。

[0098] UV稳定剂(III)更优选地选自N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己

二胺与 2,4-二氯-6-(4-吗啉基)-1,3,5-三嗪的聚合物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物的甲基化反应产物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物同 3-溴-1-丙烯、N-丁基-1-丁烷胺以及 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的氧化、氢化反应产物;N,N''-[1,2-乙-二基-双[[[4,6-双[丁基-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]亚氨基]-3,1-丙烷二基]]双[N',N''-二丁基-N',N''-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺];丁二酸二甲酯与 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物同 N-丁基-1-丁烷胺和 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物;1,2,3,4-丁烷四羧酸 1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酯与 1,2,3,4-丁烷四羧酸十三烷基四酯的混合物;1,2,3,4-丁烷四羧酸 1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酯与 2,2-双(羟甲基)-1,3-丙烷二醇和 3-羟基-2,2-二甲基丙醛的聚合物;C12-21、C18-不饱和脂肪酸的 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯与氧化聚乙烯的反应产物;聚[丁二酸 4-羟基-1-(2-羟基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯];及它们的混合物。

[0099] 选自不同于化合物 (II) 的受阻胺光稳定剂 (HALS) 的光稳定剂 (III) 优选地选自单体 HALS, 和数均分子量 (Mn) 为至少 900 的低聚 HALS, 更优选地选自 Mn 高于 1500 但不超过 4500 的低聚 HALS, 更优选数均分子量不超过 3000 的低聚 HALS。

[0100] 最优选的光稳定剂 (III) 是 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物的甲基化反应产物, 其可在市场上以 **CYASORB<sup>®</sup>** UV-3529 光稳定剂形式购自 Cytec Industries Inc.; 或 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与 2,4-二氯-6-(4-吗啉基)-1,3,5-三嗪的聚合物同 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物的甲基化反应产物的混合物。

[0101] 存在于聚烯烃膜中的紫外光稳定剂 (III) 的量通常是 0.05-2.0 重量%。优选地, 紫外光稳定剂 (III) 的量是至少 0.4 重量%, 更优选地至少 0.6 重量%。紫外光稳定剂 (III) 的量优选地不超过 1.9 重量%。

[0102] 在聚烯烃膜中稳定剂组合物的稳定化量可通过常规实验所确定、在广泛范围内变化。典型地, 在聚烯烃膜中根据式 (I) 的紫外光吸收剂、紫外光稳定剂 (II) 以及紫外光稳定剂 (III) 的总量 (以重量计) 通常是至少 0.1 重量%, 优选地至少 0.6 重量%。所述总量通常不超过 2.9 重量%, 优选地其不超过 2.5 重量%。

[0103] 存在于聚烯烃中的紫外光稳定剂 (I) 的量优选地是 0.01-0.6 重量%, 存在于聚烯烃中的紫外光稳定剂 (II) 的量优选地是 0.02-0.9 重量% 并且存在于聚烯烃中的光稳定剂 (III) 的量优选地是 0.05-2.0 重量%。

[0104] 在某些实施方案中, 紫外光稳定剂 (III) 与紫外光稳定剂 (I) 的重量比可在 3:1 到 20:1 范围内。

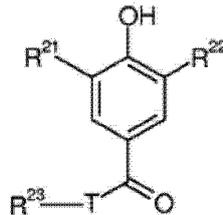
[0105] 根据本发明的聚烯烃膜可进一步含有各种常规添加剂, 诸如抗氧化剂, 尤其受阻酚类抗氧化剂; 亚磷酸酯; 亚膦酸酯; 除酸剂; UV 屏蔽剂或吸收剂, 诸如苯并三唑、二苯甲酮以及丙二酸苯亚甲酯; 加工助剂; 防粘连剂; 防滴落剂; 防雾剂; 防沫剂; 防尘剂; 抗真菌

剂；光选择剂；颜料；热剂 (thermic agent)；光催化剂；可生物降解填料；金属碳酸盐，诸如碳酸钙；等及它们的混合物。此类其它添加剂的量通常不超过 20 重量%。当用作透明膜时，其它添加剂的总量优选地不超过所配制膜的 15 重量%。

[0106] 根据本发明的聚烯烃膜优选地含有至少一种选自以下的其它稳定剂：受阻苯甲酸酯、酚类抗氧化剂、亚磷酸酯以及亚膦酸酯及它们的混合物，更优选地总量为 0.001 到 1.5 重量%。

[0107] 根据本发明的聚烯烃膜更优选地含有至少一种选自受阻苯甲酸酯 (VI)、更具体地说选自式 VI 的受阻苯甲酸酯的其它稳定剂：

[0108]



VI

[0109] 其中

[0110]  $R^{21}$  和  $R^{22}$  各自独立地选自  $C_{1-12}$  烷基，

[0111] T 表示 O 或  $NR^{24}$ ，其中  $R^{24}$  是 H 或  $C_{1-30}$  烷基，

[0112]  $R^{23}$  是 H 或  $C_{1-30}$  烷基。

[0113] 在式 VI 的受阻苯甲酸酯中， $R^{21}$  和  $R^{22}$  各自独立地优选地选自支链烷基，更优选地选自支链的  $C_{3-6}$  烷基。

[0114] 在式 VI 的受阻苯甲酸酯中，T 优选地是 O。

[0115] 在式 VI 的受阻苯甲酸酯中， $R^{23}$  优选地是  $C_{1-30}$  烷基、 $C_{1-30}$  烯基或经一个或多个  $C_{1-6}$  烷基取代的苯基。

[0116] 适合的受阻苯甲酸酯包括 2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯；十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯；十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯；辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯；癸基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯；十二烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯；十四烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯；山萘基-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；丁基-3-[3-叔丁基-4-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酰氧基)苯基]丙酸酯；及它们的混合物。

[0117] 优选的受阻苯甲酸酯是 2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯和十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯及它们的混合物。

[0118] 存在于聚烯烃膜中的受阻苯甲酸酯 (VI) 的量优选地是 0.01-1 重量%。更优选地，受阻苯甲酸酯 (VI) 的量是至少 0.1 重量%。受阻苯甲酸酯 (VI) 的量更优选地不超过 0.6 重量%。

[0119] 根据本发明的聚烯烃膜可通过适合用于制备聚烯烃膜的任何方法，诸如吹塑膜或浇注膜挤出来获得。

[0120] 所述膜通常是通过将紫外吸收剂 (I)、UV 稳定剂 (II)、UV 稳定剂 (III) 以及任选

地其它添加剂与聚烯烃掺合来制备。稳定剂和任选的其它添加剂可以粉末、颗粒或以高于膜中最终浓度的浓度含有这些组分的母料形式添加到聚烯烃中。所述组分可分别与聚烯烃掺合,或者两种或两种以上组分可先彼此混合,然后添加到聚烯烃中。所述组分优选地在单螺杆或双螺杆挤出机、连续混合机或其它用于将添加剂混配到聚合物中的设备中与聚烯烃共混。接着,将经稳定的聚烯烃进一步加工成具有所要厚度的膜。

[0121] 根据本发明的聚烯烃膜即使在农用化学品,如基于硫的杀虫剂、杀昆虫剂、熏蒸剂或土壤消毒剂存在下针对长期暴露于光仍呈现显著较佳的稳定性,同时保持农用膜所需的其它性质,诸如光学性质、不存在可视缺陷、机械性质如拉伸性质、耐冲击性以及伸长率等。因此,根据本发明的聚烯烃膜对于农业应用如温室膜、农用膜、温室覆盖物、温室双顶膜、拱棚膜、高拱棚膜、低拱棚膜、小拱棚膜、聚乙烯拱棚膜、地膜以及日晒膜来说特别受关注。因此,本发明还涉及如在此所描述的聚烯烃膜用于农业应用、尤其用于使用农用化学品如杀虫剂、杀昆虫剂、熏蒸剂以及土壤消毒剂的农业应用的用途。

## 实施例

[0122] 提供以下实施例以帮助本领域技术人员进一步理解本发明的某些实施方案。这些实施例旨在用于说明目的并且不应视为限制本发明的范围。

### [0123] 实施例 1

[0124] 将包括如表 1 中所描述的 UV 稳定剂组合物和 0.09 重量%受阻酚/亚磷酸酯抗氧化剂共混物(以 **CYANOX**<sup>®</sup> 2777 抗氧化剂形式商业化)的聚乙烯(LDPE)膜配制品与低密度聚乙烯 Westlake LDPE 1810E 干混。将所述配制品混配两次以确保适当的分散。首先,在 181°C 下使用设有 60 目筛的 Killion 单螺杆挤出机混炼 LDPE 膜配制品,螺杆速度是 100RPM。其次,使用具有膜模头的 Killion 挤出机将所混炼的 LDPE 膜配制品挤出成 200 微米的 LDPE 膜,条件是 177°C 的熔融温度和 25RPM 的螺杆速度以及 60 目筛的过滤。

[0125] 为测试 LDPE 膜中的 UV 稳定剂组合物的耐紫外性能,在用农用化学品溶液周期性处理之后将膜暴露于紫外光。为模拟在田间暴露于农用化学品,在任何 UV 暴露之前将膜样品用威百亩(Metham Sodium)溶液处理,然后在 UV 暴露每 336 小时(每两周)之后再次进行处理。将膜样品浸入 0.5% (重量/重量)威百亩(甲基二硫代氨基甲酸酯的钠盐)溶液中 2 小时,干燥过夜,接着放置于 Q UV-A(Q-Panel 荧光 UV 暴露单元)。每两周(336 小时的时间间隔)重复暴露于威百亩溶液。在每次处理后,通过 Parr Bomb Prep/IC 分析来分析所配制 LDPE 膜样品的残余硫含量,以确信硫残余物残留在膜上。

[0126] 将膜样品安装在固定器上,并且根据 ASTM G154 的以下条件暴露在 Q-Panel 荧光 UV 暴露单元中:UVA-340nm 灯,在 340nm 下辐照度是 0.77W/m<sup>2</sup>/nm,暴露循环是在 70°C 黑板温度下暴露于 UV 8 小时,随后在 50°C 黑板温度下冷凝 4 小时。

[0127] 为测定经处理和 UV 暴露的 LDPE 膜的机械性质(例如断裂伸长率%),在每次 336h 时间间隔(威百亩处理继之以紫外光暴露)后使用冲床将样品切割成 5B 型哑铃形试件(ISO 527-2)。切割样品,使得拉伸棒的测量部分垂直于膜的纵向(即拉伸棒横跨纵向切割)行进。每个样品切割出五个试件。在 MTS 拉伸测试机上以 50mm/min 十字头速度测试样品。使用五个样品的中值进行所有分析。为比较 LDPE 膜样品的最终耐紫外性能,测定四种所配制 200 微米 LDPE 膜样品各自达到 50% 残留伸长率%的时间(以小时计)(T50)。所

得的结果呈现于表 1 中。如果膜所展现的伸长率是膜在暴露之前的原始伸长率的 50% 或更小, 那么将其归类为不合格。

[0128] 表 1

[0129]

	配方	T50 (小时)
1.1R	0.2 重量%三嗪(1) + 1 重量%低聚 HALS(2)	2350
1.2	0.17 重量%三嗪(1) + 0.83 重量%低聚 HALS(2) + 0.3 重量% UV-3853 (3)	2825
1.3	0.17 重量%三嗪(1) + 0.83 重量%低聚 HALS(2) + 0.7 重量% UV-3853 (3)	3275

[0130] (1) 4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-均三嗪(可购自 Cytec Industries Inc. 的 **CYASORB**<sup>®</sup> UV-1164 光吸收剂)

[0131] (2) N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物的甲基化反应产物(可购自 Cytec Industries Inc. 的 **CYASORB**<sup>®</sup> UV-3529 光稳定剂)

[0132] (3) UV-3853 = 由 Cytec Industries Inc. 以 **CYASORB**<sup>®</sup> UV-3853 光稳定剂形式商业化的 UV 稳定剂, 其主要含有 2,2,6,6-四甲基哌啶醇的 C16-18 脂肪酸酯的混合物。

[0133] 如由表 1 中的数据可见, 根据本发明的 LDPE 膜远优于现有技术的 LDPE 膜, 其可在威百亩环境中对紫外光提供保护。

[0134] 实施例 2

[0135] 如实施例 1 中所描述, 制备包含如表 2 中所描述的 UV 稳定剂组合物和 0.09 重量%的受阻酚/亚磷酸酯抗氧化剂共混物(以 **CYANOX**<sup>®</sup> 2777 抗氧化剂形式商业化)的 LDPE 膜。

[0136] 为测试在 LDPE 膜中 UV 稳定剂组合物的耐紫外性能, 在用通过元素硫的升华所产生的硫蒸气周期性处理之后将膜暴露于紫外光。在任何 UV 暴露之前均将 LDPE 膜样品暴露于来自升华硫的硫蒸气, 接着在每 336 小时(第二周)的 UV 暴露之后再次处理。使 LDPE 膜样品在专门设计的封闭室中暴露于来自升华硫的硫蒸气 1/2 小时, 接着将其置于 Q UV-A(Q-Panel 荧光 UV 暴露单元)中。在每次处理之后, 通过 Parr Bomb Prep/IC 分析来分析所配制 LDPE 膜样品的残余硫含量, 以确信硫残余物残留在膜上。

[0137] 将膜样品安装在固定器上, 并根据 ASTM G154 的以下条件暴露在 Q-Panel 荧光 UV 暴露单元中: UVA-340nm 灯, 在 340nm 下辐照度是 0.77W/m<sup>2</sup>/nm, 暴露循环是在 60°C 黑板温度下暴露于 UV 8 小时, 随后在 50°C 黑板温度下冷凝 4 小时。

[0138] 为测定经处理和 UV 暴露的 LDPE 膜的机械性质(例如断裂伸长率%), 在每次 336h 时间间隔(硫蒸气处理继之以紫外光暴露)之后使用冲床将样品切割成 5B 型哑铃形试件(ISO 527-2)。切割样品, 使得拉伸棒的测量部分垂直于膜的纵向行进(即拉伸棒横跨纵向切割)。每个样品切割出五个试件。在 MTS 拉伸测试机上以 50mm/min 十字头速度测试样

品。使用五个样品的中值进行所有分析。为比较 LDPE 膜样品的最终耐紫外性能,测定各 200 微米 LDPE 膜样品达到 50%残留伸长率%的时间(以小时计)(T50)。如果膜所展现的伸长率是膜在暴露之前的原始伸长率的 50%或更小,那么将其归类为不合格。结果呈现于表 2 中。

[0139] 表 2

[0140]

	配方	T50 (小时)
2.1R	0.28 重量%三嗪(1) + 1.42 重量%低聚 HALS(2)	2950
2.2	0.2 重量%三嗪(1) + 1 重量%低聚 HALS(2) + 0.5 重量% UV-3853 (3)	3800
2.3R	0.2 重量%三嗪(1) + 1 重量%低聚 HALS(2) + 0.5 重量% TINUVIN <sup>®</sup> 770	3150
2.4R	0.2 重量%三嗪(1) + 1 重量%低聚 HALS(2) + 0.5 重量% TINUVIN <sup>®</sup> 765	2400
2.5R	0.2 重量%三嗪(1) + 1 重量%低聚 HALS(2) + 0.5 重量% TINUVIN <sup>®</sup> 123	2050
2.6R	0.2 重量%三嗪(1) + 1.5 重量%低聚 HALS(2)	3650
2.7R	0.2 重量%三嗪(1) + 1 重量%低聚 HALS(2) + 0.5 重量% CYASORB <sup>®</sup> UV-3346 光稳定剂	2350
2.8R	0.2 重量%三嗪(1) + 1 重量%低聚 HALS(2) + 0.5 重量% DAMA-10	2450

[0141] (1) 4,6-双(2,4-二甲苯基)-2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-均三嗪(可购自 Cytec Industries Inc. 的 CYASORB<sup>®</sup> UV-1164 光吸收剂)

[0142] (2) N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物的甲基化反应产物(可购自 Cytec Industries Inc. 的 CYASORB<sup>®</sup> UV-3529 光稳定剂)

[0143] (3) UV-3853 = 由 Cytec Industries Inc. 以 CYASORB<sup>®</sup> UV-3853 光稳定剂形式商业化的 UV 稳定剂,其主要含有 2,2,6,6-四甲基哌啶醇的 C16-18 脂肪酸酯的混合物。

[0144] TINUVIN<sup>®</sup> 770 = 双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯

[0145] TINUVIN<sup>®</sup> 765 = 双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯

[0146] TINUVIN<sup>®</sup> 123 = 双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯

[0147] CYASORB<sup>®</sup> UV-3346 光稳定剂 = N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶

基)-1,6-己二胺与 2,4-二氯-6-(4-吗啉基)-1,3,5-三嗪的聚合物

[0148] DAMA-10 = 二癸基甲胺

[0149] 如由表 2 中的数据清楚可见,根据本发明的 LDPE 膜在暴露于硫蒸气之后在提供对紫外光的保护方面远优于现有技术的膜,现有技术的膜不含式 (II) 四甲基-4-哌啶化合物,或其中式 (II) 的四甲基-4-哌啶化合物由其它已知的 HALS 或由叔胺替代。

[0150] 如上文和本公开通篇中所使用,提供各种术语以帮助读者。除非另外定义,否则本文所使用的本领域的所有术语、注释和其它科学术语旨在具有化学领域技术人员通常所理解的含义。除非上下文另外明确指示,否则如本文和随附权利要求书中所用,单数形式包括复数指示物。本说明书和权利要求书中所用的所有表示成分的量、反应条件等等的数字应被理解为在所有情况下由术语“约”修饰。类似地,所有在如通过词语“在……之间”所指示的范围内表达的数字包括范围内的上限和下限。因此,除非指示为相反,否则本说明书和随附权利要求书中所阐述的数字参数是近似值,其可视设法通过本发明想要获得的所需性质而变化。

[0151] 在本申请通篇中已提到各种专利和/或科学文献参考文献。这些出版物的公开内容因其涉及本发明的主题特此以引用的方式并入,如同本文中所写的一般。在与术语冲突的情况下,将以该文件的术语为主。鉴于以上的说明书以及附图和实施例,本领域技术人员将能够在不进行不当实验的情况下如所要求实践本发明。

[0152] 尽管前述说明书已显示、描述并且指出本发明的基础新颖特征,应了解本领域技术人员可对组合物形式以及其用途作出各种省略、取代以及改变,而不脱离本教导内容的范围。相应地,本发明范围不应限于前述论述,但应由随附权利要求书界定。