

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 265/22 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580018227.8

[43] 公开日 2007 年 6 月 6 日

[11] 公开号 CN 1976909A

[22] 申请日 2005.5.23

[21] 申请号 200580018227.8

[30] 优先权

[32] 2004.6.3 [33] EP [31] 04013140.1

[86] 国际申请 PCT/IB2005/001699 2005.5.23

[87] 国际公布 WO2005/118562 英 2005.12.15

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.4

[71] 申请人 克莱里安特财务 (BVI) 有限公司

地址 英国英属维尔京群岛

[72] 发明人 C·克罗恩克

[74] 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司
代理人 刘 冬 李炳爱

权利要求书 3 页 说明书 15 页

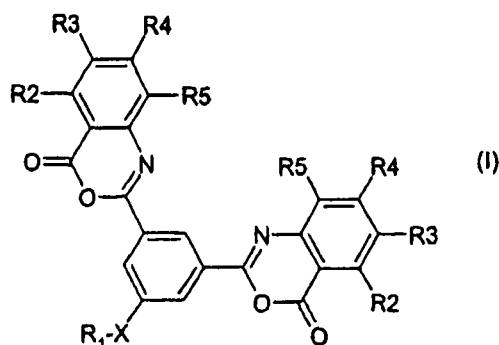
[54] 发明名称

新的异苯并噁嗪酮及其作为紫外光吸收剂的用途

[57] 摘要

本发明涉及新的取代异苯并噁嗪酮, 具体地如权利要求 1 中给出的式 (I) 所示, 以及它们作为紫外光吸收剂的用途, 具体地用于有机聚合物。

1. 式(I)的异苯并噁嗪酮



其中

R_1 代表具有 C_nH_{2n+1} 的长链烷基取代基、环烷基取代基或异烷基取代基, $n=8-30$,

X 代表直接键或 -O-、酯基(-COO-)或 -S-,

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地代表选自氢、卤素(F、Cl、Br、I)或 C_{1-12} 烷基的取代基。

2. 权利要求 1 的异苯并噁嗪酮, 其中

R_1 代表具有 C_nH_{2n+1} 的长链烷基或异烷基取代基, $n=8-18$,

X 代表 -O-, 和

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地代表选自氢、氟、氯或 C_{1-4} 烷基的取代基。

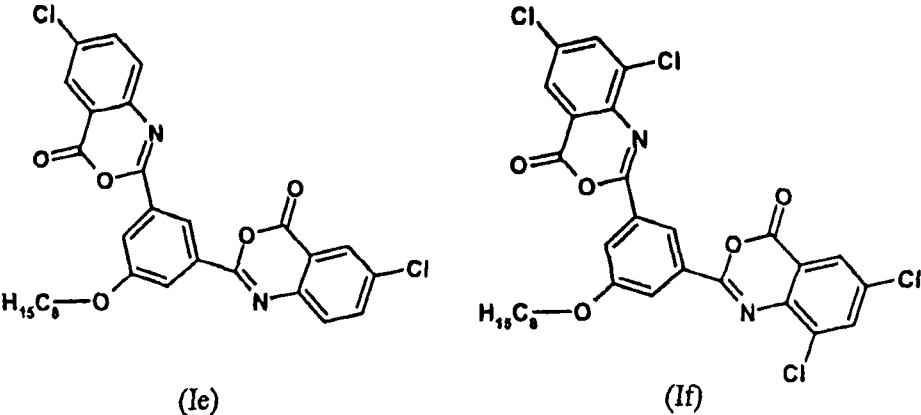
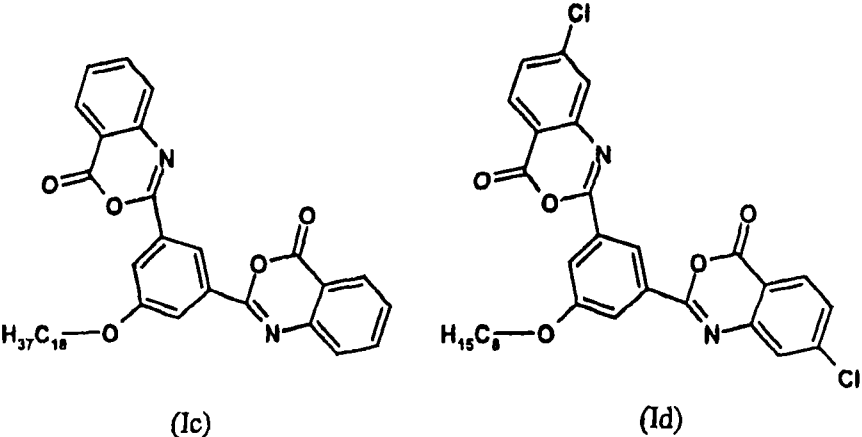
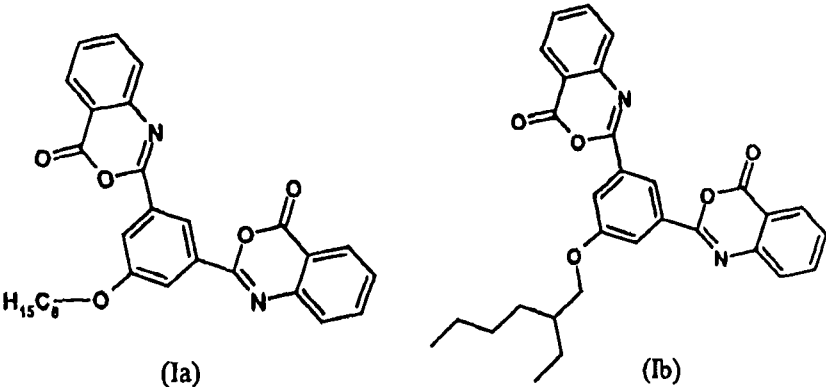
3. 权利要求 1 的异苯并噁嗪酮, 其中

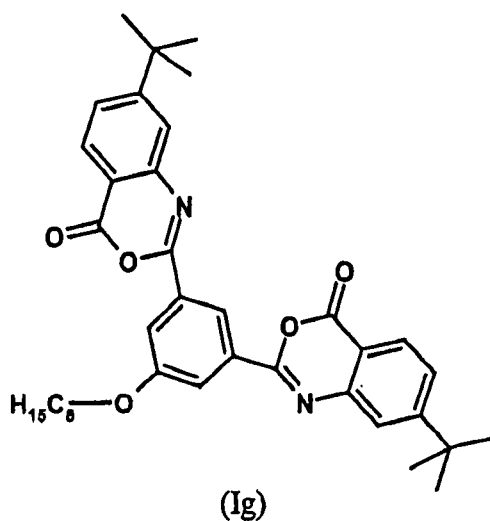
R_1 代表具有 C_nH_{2n+1} 的长链烷基或异烷基取代基, $n=8-18$,

X 代表 -O-, 和

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地代表选自氢、氟、氯、甲基、乙基、正丙基、异丙基或叔丁基的取代基。

4. 权利要求 1 的异苯并噁嗪酮, 其中式(I)化合物选自式(Ia)至(Ig)化合物:





5.一种制备权利要求 1 的异苯并噁嗪酮的方法，其特征在于通过下列步骤

5-羟基间苯二甲酸的二酯化

羟基基团与溴- R_1 反应，

二酯水解为二酸，

二酸转化为二酰氯，

二酰氯与邻氨基苯甲酸或其衍生物反应。

6.权利要求 1 的异苯并噁嗪酮在稳定有机聚合物抵抗光和热的破坏作用的用途。

7.权利要求 1 的异苯并噁嗪酮用于化妆品应用的用途。

8.一种稳定有机聚合物的方法，其特征在于在有机聚合物中结合浓度为基于聚合物重量 0.005 至 0.100% 重量的至少一种权利要求 1 的异苯并噁嗪酮。

9.一种有机聚合物组合物，所述组合物包含浓度为基于聚合物重量 0.005 至 0.100% 重量的权利要求 1 的异苯并噁嗪酮。

10.权利要求 9 的有机聚合物组合物，其中有机聚合物选自聚碳酸酯、聚酯或聚酰胺。

新的异苯并噁嗪酮及其作为紫外光吸收剂的用途

本发明涉及新的异苯并噁嗪酮(isobenzoxazinones), 具体而言, 如式(I)所示, 以及它们作为用于有机材料, 具体地用于有机聚合物的紫外光吸收剂的用途。

塑料物品的实用性及寿命受许多参数的影响, 例如力学性能、密度、聚合物的摩尔质量和质量分布。依照最终用途以及在使用期间的局部条件(温度、应力以及环境影响), 必须要保证高至几十年的寿命, 这只有在存在适当的稳定剂和稳定剂组合的情况下才能达到。它们的作用可以在加速试验条件下确定。测量诸如颜色的光学性质作为重要的技术标准, 例如黄度指数(YI), 并用以评定聚合物物品的稳定性。

聚合物基体中的效应引起降解机理的变化, 例如结晶度、自由体积、形态和扩散系数以及反应动力学的改变。

阻止聚合物物品快速光降解的一个决定性标准是使用 UV 吸收剂, 同时结合适当的光稳定剂。

通过经由发色团的吸收减少紫外线的有害影响以及通过经由对聚合物基体中激发态的失活作用降低引发速率, UV 吸收剂能有助于阻止聚合物降解。一般地, UV 吸收剂能以无害的方式耗散聚合物基体内部吸收光子的能量, 例如作为热。

还存在其它力学效应, 根据氢过氧化物的化学转变进行论述, 采用 UV 吸收剂, 不产生经由光解分裂的过氧自由基(如描述于 “light stabilizers” of F.Gugumus “Plastics additives handbook(塑料添加剂手册)” p.206ff, 编辑 H.Zweifel, Hanser Publishers, Munich (2001))。

目前所有用于聚合物基体保护的吸收剂中, 比较突出的是在 300-400 nm 波长范围提供光稳定性的酚类和非酚类 UV 吸收剂。

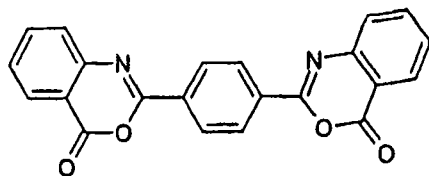
酚类吸收剂通过激发态分子内质子转移机理起作用。对于非酚类 UV 吸收剂而言,认为在光激发后形成电荷分离物质为其作用方式。

各种 UV 吸收剂及作用方式的更详细描述可见于 J. E. Pickett, 标题为“Permanence of UV absorbers in Plastics and Coatings(UV 吸收剂在塑料和涂料中的持久性)”, Technical Report 97CRD170/General Electric, 1997 年 12 月。

多数 UV 吸收剂(特别是二苯甲酮衍生物)在 UV-A(320 至 400nm)和 UV-B(290 至 320nm)范围是有效的。

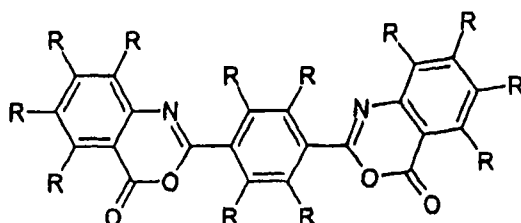
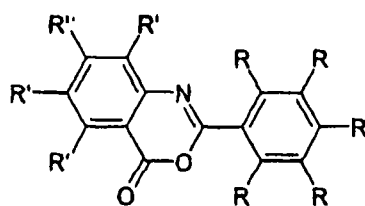
诸如包括外观,特别是颜色、光泽度及透明度的长期维护性能的参数是工程聚合物极为重要的特性。因此,这些参数的任何改进均可视为值得注意的创新举措。与诸如羟基二苯甲酮、羟基苯并三唑、羟基三嗪及未取代的苯并噁嗪酮的已知 UV 吸收剂相比,仍然需要性能的改进。

未取代的苯并噁嗪酮是已知的通用 UV 吸收剂(US 3,989,698 和 US 4,446,262)并且可以从市场上购得,例如如下所示的 2,2'-对-亚苯基-二-(3,1-苯并噁嗪-4-酮)可以 Cyasorb® 3638 得自 Cytec。



WO 03/035735 公开了该化合物的改进制备方法及其在透明聚合物材料中的用途。

WO 03/016292 公开了具有下式的取代苯并噁嗪酮化合物以及它们作为紫外光吸收剂的用途,特别是用于有机聚合物中。

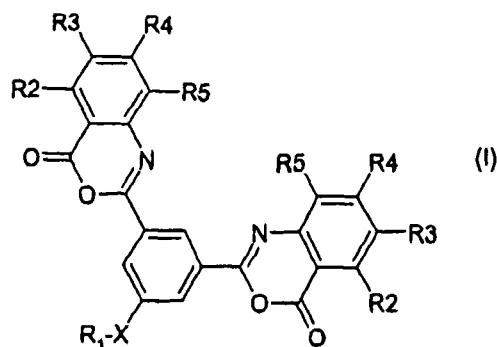


在 EP 1302197 A1 和 EP 1317918 A1 还公开苯并噁嗪酮(特别是 2,2'-对-亚苯基-二-(3,1-苯并噁嗪-4-酮))适合作为化妆品制剂(例如防晒制品)中的 UV 吸收剂。

EP 0674038 A1 公开了用于改进纺织品材料的耐光性能的 4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮化合物。特别是公开了 2,2'-对-亚苯基-二-(3,1-苯并噁嗪-4-酮)。

已经意外地发现, 本发明取代的异苯并噁嗪酮特别适合作为紫外光吸收剂, 其在相关技术参数方面优于现有技术水平。

因此本发明涉及式(I)新取代异苯并噁嗪酮



其中

R_1 代表具有 C_nH_{2n+1} 的长链烷基取代基、环烷基取代基或异烷基取代基, $n=8-30$,

X 代表直接键、-O-、酯基(-COO-)或-S-。

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地代表选自氢、卤素(F、Cl、Br、I)或 C_{1-12} 烷基的取代基。

本发明优选方面涉及式(I)新异苯并噁嗪酮, 其中

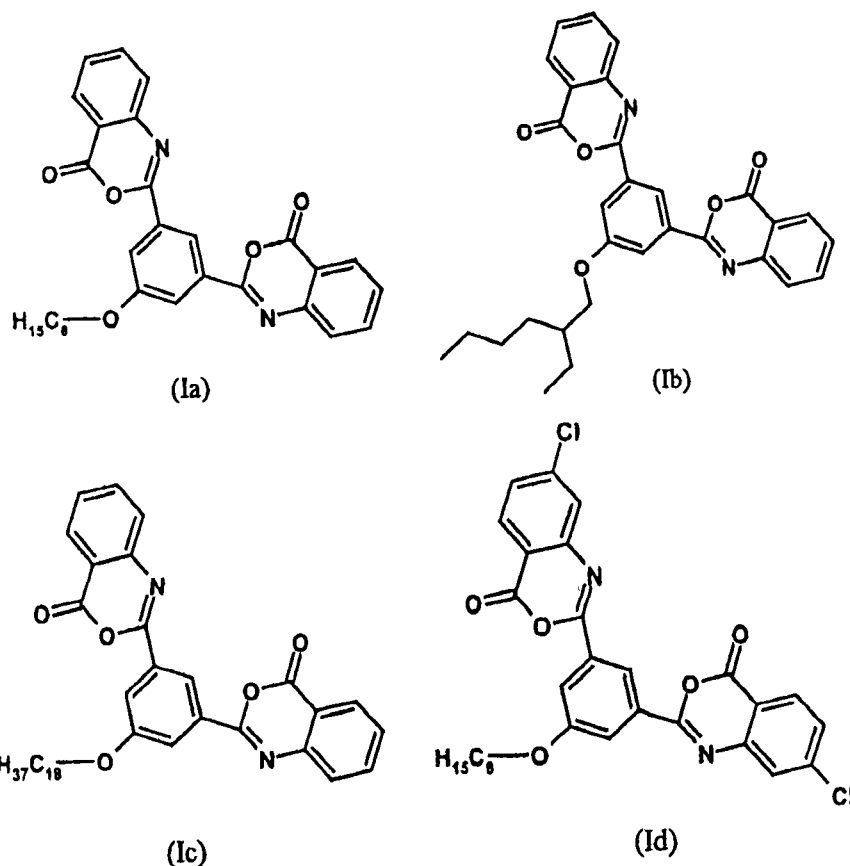
R_1 代表具有 C_nH_{2n+1} 的长链烷基或异烷基取代基, $n=8-18$,

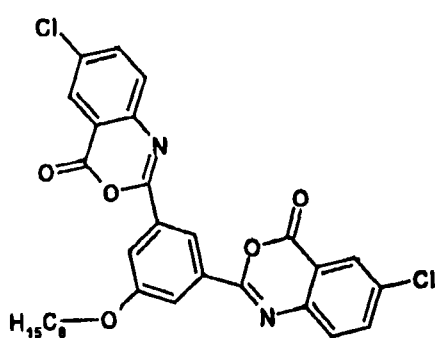
X 代表 -O-, 和

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地代表选自氢、氟、氯、溴或 C_{1-4} 烷基的取代基。

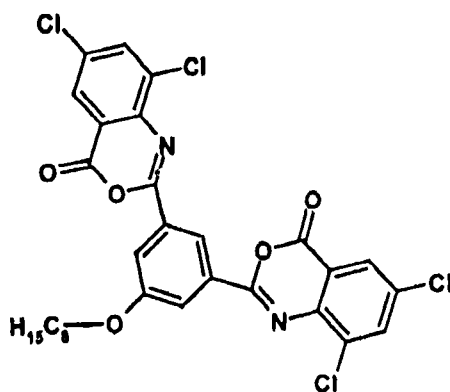
更优选 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地代表选自氢、氟、氯、甲基、乙基、正丙基、异丙基或叔丁基的取代基。

式(Ia)至(Ig)代表最优选的化合物:

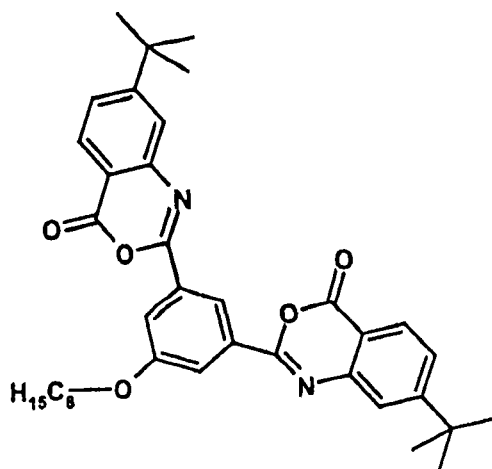




(Ic)



(If)



(Ig)

还意外地发现, 特别优选的式(I)化合物(其中 X 为-O-, R_1 为未支化烷基取代基 C_nH_{2n+1} 且 $n=8-12$)在低于相应熔点显示形态相转变。

本发明的新化合物提供抵抗光和氧化损害的极好的稳定性, 从而能保护聚合物基质不会由于退变的环境影响而导致性能恶化。

本发明的另一目的是新化合物作为高度相容性的 UV 吸收剂在许多种有机基质中的用途。与现有技术中已知的化合物相比, 本发明的新化合物在许多有机基质中具有明显更好的溶解性。

优选本发明的新化合物在有机基质中(最优选在有机聚合物中)使用的浓度为 0.005 至 0.100 %重量。

本发明的新化合物特别适用于选自所谓工程塑料的有机聚合物。所谓工程塑料中优选的有机聚合物有聚碳酸酯、聚酯和聚酰胺, 特别是聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰胺-6(PA6)和聚酰胺-6.6(PA6.6)。

此外，视其取代方式而定，一些新化合物也可用于聚烯烃基热塑性聚合物。

此外，该新化合物可以插入至粘土类纳米复合材料中，这是一类层状硅酸盐，其本身在基础研究及工业开发领域中受到相当程度的重视。纳米粘土在非常低的填充物含量(通常低于 5%重量)已能提供增强的性能，包括插入化合物进一步改进的热及氧化稳定性，其例子描述于 M.Alexandre 和 P.Dubois, Polym.Mater.Sci.Eng, 28, 1-63 (2000)以及 H.Quin、C.Zhao、S.Zhang、G.Chen 和 M.Yang, Polym.Degrad. Stab. 81, 497-500 (2003)中。

该新化合物尤其适合于化妆品应用。

化合物的制备

例如，根据 Williamson 方法用卤代烷醚化 3-羟基间苯二甲酸并相继制备最终化合物就可以得到本发明的化合物。

最后的步骤是相应的二酰氯与邻氨基苯甲酸及邻氨基苯甲酸衍生物反应形成异苯并噁嗪酮部分。可以基本上根据相同的方法实现从羟基苯二甲酸出发制备相应的异苯并噁嗪酮。

合适的卤代烷烃为例如 1-溴辛烷、1-溴壬烷、1-溴癸烷、1-溴十一烷及高级同系物，还有相应的带有支链或环结构的卤代烷，如 1-溴-2-乙基己烷或溴代环辛烷、3-溴环辛烯、2-(6-溴己基氧基)-四氢-2H-吡喃等。卤代烷还可以包含饱和的杂环，优选含氧杂环，例如化合物诸如 2-(2-溴乙氧基)四氢-2H-吡喃、2-(2-溴乙基)-1,3-二噁烷、2-(2-溴乙基)-2,5,5-三甲基-1,3-二噁烷等所代表的那些。

此外合适的原料为卤代烷基取代的芳烃及芳杂环，例如 3-(2-溴乙基)吡啶，此外二溴取代的未支化、支化和环状烷烃最后导致二聚结构。在卤代烷中，可用氯取代代替溴取代。

最后的步骤中可以使用邻氨基苯甲酸(或 2-氨基苯甲酸)及其衍生物, 如邻氨基苯甲酸在 3-6 位上连接的烷基、二烷基、三烷基及四烷基衍生物。

烷基、二烷基、三烷基及四烷基取代基可具有 C_{1-20} 链长, 具有线形、支化和环状结构, 还有 2-氨基-3-氯苯甲酸、2-氨基-4-氯苯甲酸、2-氨基-5-氯-苯甲酸、2-氨基-6-氯-苯甲酸、2-氨基-3,4-二氯-苯甲酸、2-氨基-3,5-二氯-苯甲酸、2-氨基-3,6-二氯-苯甲酸及其他同系物。卤素取代可以不用氯而用氟或溴, 以及硝基或氰基取代。

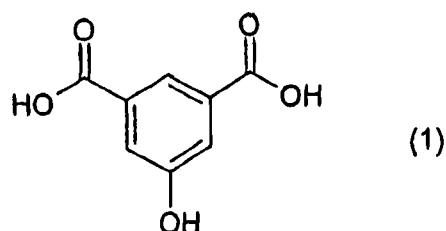
实施例

通过下面所描述的方法制备下列化合物:

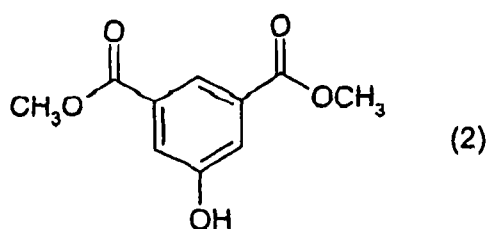
表 1 通式(I)的相关化合物

化合物编号	经验式	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	λ_{max}	$\epsilon / \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (溶剂 DMSO)
(Ia)	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$	174	288	34500
(Ib)	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$	157	302	26600
(Ic)	$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_5$	151-153	283	17600
(Id)	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$	218	307	25500
(Ie)	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$	195	308	27600
(If)	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_5$	198	314	27400
(Ig)	$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5$	192-193	304	24700

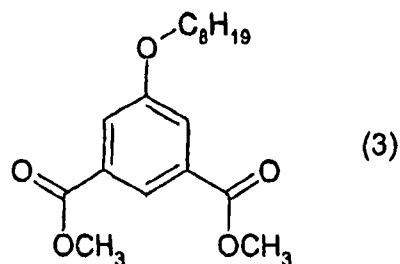
例如可从 5-羟基间苯二甲酸(1)开始通过多步合成方法得到所述化合物。(参考例如 G.J.Bodwell, J.N.Bridson, M.K.Cyranski, J.W.J.Kennedy, T.M.Krygowski, M.R.Mannion 和 D.O.Miller, J.Org.Chem, 68 (6), 2089-2098 (2003))



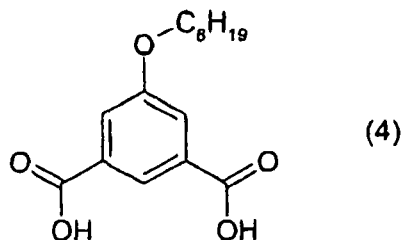
其首先在标准条件下进行转化并几乎定量地生成其二甲基酯(2)。



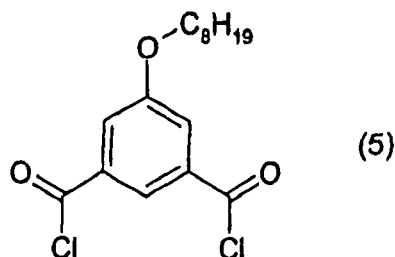
继续进行朝着最终化合物(Ia)的合成, 例如根据下列方法用 1-溴辛烷进行化合物(2)的转化: 将 84.1g(0.40mol)的化合物(2)和 81.1g(0.42g)1-溴辛烷溶解于 250ml 的二甲基甲酰胺(DMF)中。然后加入 61g(0.44mol)碳酸钾。将略黄的分散体在 $T=120^{\circ}\text{C}$ 下加热 4 小时。冷却后过滤移去固体沉淀物并用冷的 DMF 洗涤。在搅拌下将总量为 500ml 的软化水加入到滤液中, 沉淀物逐渐形成。过滤该沉淀物并用软化水彻底洗涤, 直到达到中性 pH, 且使用检测用硝酸银不能进一步检测到溴离子。在五氧化二磷的存在下将产物在干燥器中真空干燥之后得到 127.0g(得率 98.6%)固体产物(3)。



通过将 96.6g(0.3mol)化合物(3)加入到 500ml 乙醇中将其水解。在 $T=65^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热之后, 在 90 分钟内缓慢加入氢氧化钠水溶液(30%重量)。碱性溶液在搅拌状态下通过盐酸水溶液(35%重量)进行中和。在如此条件下沉淀出二酸(4)。通过过滤分离该产物, 用软化水洗涤并于 $T=95^{\circ}\text{C}$ 在真空烘箱内干燥。在经过干燥器中五氧化二磷的进一步干燥之后, 保留 82.9g(理论值的 94%)略黄的产物。



二酸(4)通过以下方法进一步转化为二酰氯(5): 在氮条件下将 150ml 亚硫酰氯和 82.0g(0.279mol)产物(4)及 1.5ml 二甲基甲酰胺加入到容器中。先将该反应混合物在回流及气体形成增加条件下加热高至 $T=50^{\circ}\text{C}$ 。然后将混合物进一步加热高至 75°C 。3 小时后去掉加热介质, 过量的亚硫酰氯通过蒸馏去掉。保留的产物(5)部分地沉淀出来。通过过滤分离固体产物并用冷干乙醇洗涤; 产量 73g(理论值的 79.7%)。



通过在反应容器中加入 540 ml 水连同 61.5g(0.44mol)的邻氨基苯甲酸(含量 98wg-%)发生向产物(Ia)的最终转化。然后在搅拌及缓慢形成溶液(溶液 I)的情况下加入 23.85g(0.225mol)碳酸钠。

将 73g(0.22mol)产物(5)溶解于 460ml 丙酮中(溶液 II)。在强烈搅拌下在 2.5h 内将该溶液(II)加入到具有邻氨基苯甲酸的水溶液(I)中。发生略微放热的反应。然后在回流条件下将反应混合物加热 2 小时。冷却形成淡米色沉淀物, 在环境温度下将其过滤出来, 用水洗涤并真空干燥; 残余 117.3g 米色粉末。将该产物悬浮于 350ml 醋酸酐中加热 3 小时以回流形成逐渐沉淀的最终产物。加入 20ml 丙酮, 过滤反应混合物并用丙酮彻底洗涤。真空干燥后生成 82.3g(理论值的 75.5%)几乎无色的最终产物(Ia)。

在乙烯/甲基丙烯酸阴离子共聚物中的应用测试

已将 Surlyn® 9910 型(得自 Du Pont)的乙烯/甲基丙烯酸阴离子共聚物(“离聚物”, 包含 Zn 阳离子)用于处理及长期曝露。将 100 份该聚合物与 0.1 份相应的 UV 吸收剂混合。表 2 中给出实施例 1 至 6 制剂的组成。

表 2: 用于乙烯/甲基丙烯酸共聚物处理的 UV 吸收剂

实施例	含量[%]	名称	UV 吸收剂说明
1	0.10	Tinuvin® 327	市售苯并三唑型
2	0.10	Tinuvin® 328	市售苯并三唑型
3	0.10	Cyasorb® 1164	市售三嗪型
4	0.10	Cyasorb® 3638	市售苯并噁嗪酮型
5	0.10	化合物(I), R ₁ -X=H	异苯并噁嗪酮型
6	0.10	化合物(Ia)	异苯并噁嗪酮型

实施例 1-5 为比较实施例。

在 T30 型(Collin 制造)单螺杆挤出机(螺杆类型 NS, 螺杆组成(screw composition)1:3, 模头直径=4mm)上进行预挤压, T=210℃, 螺杆速度为 80 rpm。然后采用注射模塑机 T 18(Arburg 制造)在 T=210℃的温度、最大 100 巴的压力及 24.6 秒周期时间处理离聚物板(100x100x1mm), 螺杆速度为 400 rpm。

通过将离聚物的注射模塑板置于 T=60℃的空气循环烘箱中进行加速热处理。

根据 DIN 6167 使用 Minolta 3500d 光谱色度计模式 CRIELL 测定黄度指数(YI)。通过使用相同的仪器在波长 $\lambda=700\text{nm}$ 处测量透明度。最后使用光泽计(Byk 型)在 60°角确定光泽度。

24 小时曝露期后的结果见于表 3。

表 3: 包含不同 UV 吸收剂的乙烯/甲基丙烯酸共聚物板的烘箱内老化

实施例	YI	%透明度	光泽度/60°
1	3.77	90.26	132.6
2	3.31	90.09	132.4
3	3.32	90.19	132.5
4	4.91	87.87	84.5
5	3.73	89.71	119.2
6	3.19	90.04	133.4

烘箱内测试结果表明:

•包含新化合物(Ia)的离聚物板用黄度指数(YI)表示的颜色优于实施例 1 至 3 市售现有技术的 UV 吸收剂，尤其是实施例 4 的苯并噁嗪酮。

•诸如透明度及光泽度的参数类似于包含基于苯并三唑或三嗪的 UV-吸收剂的离聚物板。

•相比于常规的苯并噁嗪酮类 UV 吸收剂及相应未取代异苯并噁嗪酮而言，本发明取代的异苯并噁嗪酮明显显示出优异的性能。

在聚碳酸酯中的应用测试

已将 Lexan® 141 型聚碳酸酯(得自 GE Plastics)用于处理及长期暴露。在使用前将聚合物在 T=80℃真空干燥 4 小时。将 100 份该聚合物与 0.1 份相应的 UV 吸收剂混合。表 4 中给出实施例 7 至 9 制剂的组成。

表 4: 用于聚碳酸酯处理及长期暴露的 UV 吸收剂

实施例	含量[%]	名称	UV 吸收剂说明
7	0.10	Tinuvin® 234	市售苯并三唑型
8	0.10	Hostavin® B-CAP®	市售亚苄基-二-丙二酸酯
9	0.10	化合物(Ic)	异苯并噁嗪酮型
10	0.10	化合物(Ig)	异苯并噁嗪酮型

实施例 7 和 8 为比较实施例。

通过在聚乙烯袋中干混进行粒状聚合物和粒状添加剂的混合。在 T30 型(Collin 制造)单螺杆挤出机(螺杆类型 NS, L/D=20, 螺杆组成 1:3, 模头直径 4mm)上进行预挤压, T=260℃(区域 1)高至 280℃(区域 4), 螺杆速度为 80 rpm。然后采用注射模塑机 T 18(Arburg 制造)在 T=265℃至 T=275℃的温度、最大 100 巴的压力及 20 秒周期时间处理聚碳酸酯板(厚度 1mm), 螺杆速度为 400 rpm。

通过将注射模塑板置于 T=120℃的空气循环烘箱中进行加速热处理(烘箱内老化)。

通过使用 Minolta CM 3500d 型光谱色度计在波长 λ=700nm 处测量透明度。

高至 10 天的曝露期后的结果见于表 5。

表 5: T=120℃时包含不同 UV-吸收剂的聚碳酸酯(PC)板的烘箱内老化, 数值为%透明度

实施例	曝露时间/天		
	2	5	10
无 UVA(原始)	90.11	90.06	90.07
7	90.16	90.07	90.03
8	90.03	89.89	90.00
9	90.25	90.13	90.12
10	90.22	90.11	90.11

对于聚碳酸酯的该烘箱内测试结果表明:

•与含有基于苯并三唑或亚苄基-二-丙二酸酯 UV-吸收剂的样品相比, 含有异苯并噁嗪酮的聚碳酸酯板透明度略微优异。

在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中的应用测试

已将 Arnite® D04 300 Natural 型聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)(得自 DSM)用于处理及长期曝露。在使用前将聚合物在 T=120℃真空干燥 8 小时。将 100 份该聚合物与 0.2 份亚磷酸盐类稳定剂 Hostanox® PAR 24 和 0.05 份酚类稳定剂 Hostanox® O 16(后面两种稳定剂用于基础稳定, 市售得自 Clariant)并另外与 0.25 份 UV 吸收剂混合。

表 6 中给出实施例 10 至 16 制剂的组成。

表 6: 用于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)处理及长期曝露的 UV 吸收剂

实施例	含量[%]	名称	UV 吸收剂说明
11 ¹⁾	-	-	
12	0.25	Hostavin® B-CAP®	市售亚苄基-二-丙二酸酯
13	0.25	Sanduvor® VSU®	市售 N,N'-草酰二苯胺型
14	0.25	Nylostab® S-EED®	市售多官能二-HA(L)S 封端间-亚苄基-二-酰胺型
15	0.25	Cyasorb® 3638	市售苯并噁嗪酮型
16	0.25	化合物(Ib)	异苯并噁嗪酮型
17	0.25	化合物(Ig)	异苯并噁嗪酮型

¹⁾仅基础稳定: 0.2 份 Hostanox® PAR24、0.05 份 Hostanox® O 16(见上)。

实施例 11-14 和 16 为比较实施例。

通过在聚乙烯袋中干混进行粒状聚合物和粒状添加剂的混合。在 T30 型(Collin 制造)单螺杆挤出机(螺杆组成 1:3, 模头直径=2mm)上进行预挤压, T=275℃(区域 1)高至 285℃(区域 5), 螺杆速度为 80 rpm。

然后采用注射模塑机 T 18(Arburg 制造)在 T=270-275℃的温度、最大 85 巴的压力(保压压力 30 巴)及 28 秒周期时间处理聚对苯二甲酸乙二醇酯板(厚度 1mm), 螺杆速度为 300 rpm。

通过将注射模塑板置于 T=80℃的空气循环烘箱中进行加速热处理(烘箱内老化)。

人工曝光 UV-A 在 Atlas UV-CON 型曝光装置中进行, 其备有 8 个发射波长 $\lambda=340\text{nm}$ 光的荧光管(根据 ASTN D5208 cycle A), 交替于 T=50℃下 20 小时与 40℃温度下黑暗中(4 小时)(凝聚相)。

根据 DIN 6167 使用 Minolta CM 3500d 型光谱色度计测定黄度指数(YI)。使用 BYK 型光泽计测定光泽度。

在 T=80℃烘箱内高至 15 天曝露期后的结果见于表 7, 而表 8 给出了人工曝光 UV-A 的结果。

表 7: 在 T=80℃时包含不同 UV-吸收剂的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)板的烘箱内老化; 对黄度指数(YI)的影响

实施例	YI
11	2.41
12	2.32
13	3.90
14	4.32
15	2.35
16	2.10
17	2.21

表 8: 包含不同 UV-吸收剂的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)板的人工曝光 UV-A; 1500 小时曝光时间后对光泽度(85°)的影响

实施例	光泽度(85°)
11	92.8
12	88.8
13	91.8
14	87.1
15	86.4
16	94.8
17	95.5

对于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)板的该烘箱内测试结果表明:

•通过热处理, 包含新化合物(Ia)和(Ig)用黄度指数(YI)表示的颜色优于市售现有技术的亚苄基-二-丙二酸酯和 N,N'-草酰二苯胺型 UV 吸收剂。

•对于新的异苯并噁嗪酮(Ia)和(Ig), 诸如光泽度的参数优于包含基于亚苄基-二-丙二酸酯或 N,N'-草酰二苯胺或常规的苯并噁嗪酮的 UV-吸收剂的聚对苯二甲酸乙二醇酯板。

在聚酰胺-6.6(PA6.6)中的应用测试

已将 PA6.6 Frianyl® A63E 型聚酰胺-6.6(PA6.6)(得自 Frisetta)用于处理及长期曝露。在使用前将聚合物在 T=80℃ 真空干燥 8 小时。

将 100 份该聚合物(除了制剂 18 外)与 0.1 份亚磷酸盐型稳定剂 Sandostab® P-EPQ(用作基础稳定剂)并另外与 0.05-0.25 份不同的光稳定剂(混合物或单一组分)混合。表 9 给出实施例 18 至 21 制剂的组成。

表 9: 用于聚酰胺-6.6(PA-6.6)处理及长期曝露的稳定剂

实施例	含量[%]	名称	UV 吸收剂说明
18 ²⁾	-	-	
19 ³⁾	0.20	Sanduvor® VSU®	市售 N,N'-草酰二苯胺型
20 ³⁾	0.20	Sanduvor® VSU®	市售 N,N'-草酰二苯胺型
	0.05	Nylostab® S-EED®	市售多官能二-HA(L)S 封端间-亚苄基-二-酰胺型
21 ³⁾	0.10	Sanduvor® VSU®	市售 N,N'-草酰二苯胺型
	0.05	Nylostab® S-EED®	市售多官能二-HA(L)S 封端间-亚苄基-二-酰胺型
	0.05	化合物 I(a)	异苯并噁嗪酮型

²⁾无稳定剂加入(原始制剂); ³⁾另外包含 0.1 份 Sandostab® P-EPQ;

实施例 18-20 为比较实施例。

通过在聚乙烯袋中干混进行粒状聚合物和粒状添加剂的混合。
在 T30 型(Collin 制造)单螺杆挤出机(螺杆组成 1:3, 模头直径=2mm)上进行预挤压, T=265℃(区域 1)高至 275℃(区域 5), 螺杆速度为 60 rpm。

然后采用注射模塑机 T 18(Arburg 制造)在 T=285℃的温度、最大 80 巴的压力(保压压力 50 巴)及 19 秒周期时间处理聚酰胺-6.6 板(厚度 1mm), 螺杆速度为 300 rpm。

通过 Weather-O-Meter 对板进行曝光(根据 D 4892 或 ISO 11341-C): 氙光源, 连续光, 干燥条件, 光强度 0.47 W/m² (340 nm), 黑板温度 63℃, 相对湿度 50%, 硼硅酸盐 S 滤光器。根据 ISO 11341 使用 Minolta CM 3500d 型光谱色度计测定黄度指数(YI)。使用 BYK 型光泽计测定光泽度。

1250 小时曝光期之后的光泽度结果及 4500 小时曝光之后黄度指数(YI)和 ΔE 结果示于表 10 中。

表 10: 人工气候老化(CAM-7)对各种不同聚酰胺-6.6 板(厚度 1mm)的颜色及光泽度/85°的影响

实施例	ΔE(4500 小时后)	YI(4500 小时后)	光泽度(85°)(1250 小时后)
18	22.85	2.62	21.80
19	9.68	-0.40	70.10
20	17.69	-15.30	82.00
21	8.77	-16.27	89.90

对于聚酰胺-6.6 板的该测试结果表明:

- 包含异苯并噁嗪酮的制剂能改进有关颜色及光泽度的性能。