

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99105398.2

[51] Int. Cl.

C07D 251/24 (2006.01)

C07D 403/12 (2006.01)

C07D 405/12 (2006.01)

C07D 409/12 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1329380C

[51] Int. Cl. (续)

C09K 15/30 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

G03C 1/815 (2006.01)

G03C 7/392 (2006.01)

[22] 申请日 1999.5.6 [21] 申请号 99105398.2

[30] 优先权

[32] 1998.5.7 [33] CH [31] 1036/98

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 T·谢菲尔 T·波勒 P·哈约兹

[56] 参考文献

US4826978 1989.5.2

CN1183410 1998.6.3

US5300414 1994.4.5

审查员 吴顺华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 钟守期

权利要求书 5 页 说明书 52 页

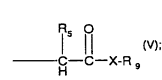
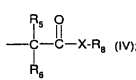
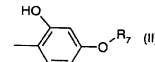
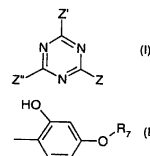
[54] 发明名称

三间苯二酚基三嗪类

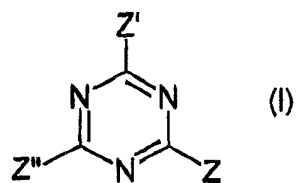
[57] 摘要

式(I)化合物对于有机材料对抗光、氧和/或热的破坏作用是有效的稳定剂,其中Z、Z'和Z''彼此独立地是式II基团,R₇是式III、IV或V基团,其中n是1或2;R₄、R₅和R₆彼此独立地是C₁-C₁₈烷基,C₅-C₁₂环烷基,C₂-C₁₈链烯基,苯基,C₇-C₁₁苯基烷基,C₇-C₁₁烷基苯基,被苯基、OH、C₁-C₁₈烷氧基、C₅-C₁₂环烷氧基、C₃-C₁₈烯氧基、COOH、COOR₁₁、O-COR₁₂、CONH₂、CONHR₁₃、CONR₁₃NR₁₄、CN、NH₂、NHR₁₃、NR₁₃R₁₄、NH-COR₁₂、C₆-C₁₅双环烷基、C₆-C₁₆双环烷基烷氧基、C₆-C₁₆双环烯基烷氧基或C₆-C₁₅三环烷氧基取代的C₁-C₁₈烷基;被OH、C₁-C₄烷基、C₂-C₆链烯基或O-COR₁₂取代的C₅-C₁₂环烷基;或COR₁₅,CO-X-R₁₁;或SO₂-R₁₆;或是被O插入和/或被OH、苯氧基或C₇-C₁₈烷基苯氧基取代的

C₃-C₅₀烷基;或者R₅和R₆一起形成一个环结构;X和Y彼此独立地是O、NH、NR₁₃或S;其它符号与权利要求1中的定义相同。



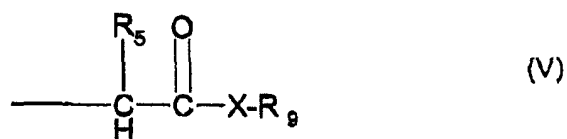
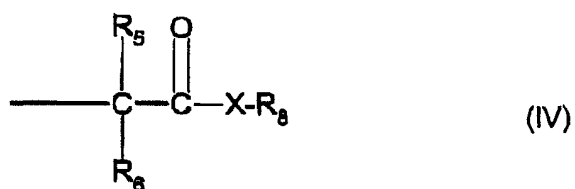
1. 一种式 I 化合物



其中 Z、Z'和 Z''彼此独立地是式 II 基团



R₇ 是式 IV 或 V 基团



其中

R₅ 和 R₆ 彼此独立地是 C₁-C₁₈ 烷基;

R₈ 是 C₁-C₁₈ 烷基, 或插入了 O 和/或被 OH 取代的 C₃-C₃₀ 烷基;

R_9 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基;

R_{13} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基;

X 是 O、NH 或 NR_{13} ;

但化合物 2, 4, 6 - 三 (2 - 羟基 - 4 - [1 - 乙氧羰基 - 1 - 甲基乙氧基] 苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪除外。

2. 一种组合物, 其中含有:

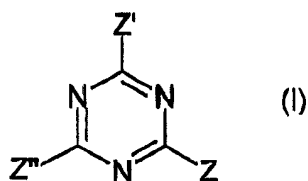
A) 一种对光、氧和/或热的破坏敏感的有机材料, 和

B) 作为稳定剂的至少一种权利要求 1 式 I 的化合物。

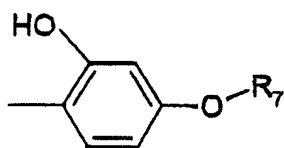
3. 根据权利要求 2 的组合物, 其中每 100 份重量的组分 A 含有 0.01 - 15 份重量的组分 B。

4. 根据权利要求 2 的组合物, 其中组分 A 是热塑性聚合物或表面涂料用的粘合剂或是感光材料。

5. 根据权利要求 2 的组合物, 其中 A 是合成的有机聚合物或预聚物或感光材料, 组分 B 是式 I 化合物:

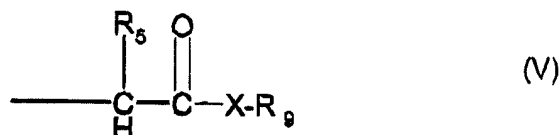
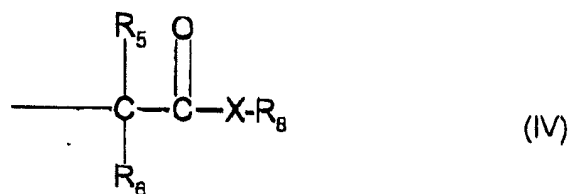


其中 Z、Z' 和 Z'' 彼此独立地是式 II 基团



(II);

R_7 是式 IV 或 V 基团



其中

R_5 和 R_6 彼此独立地是 C_1 - C_{18} 烷基;

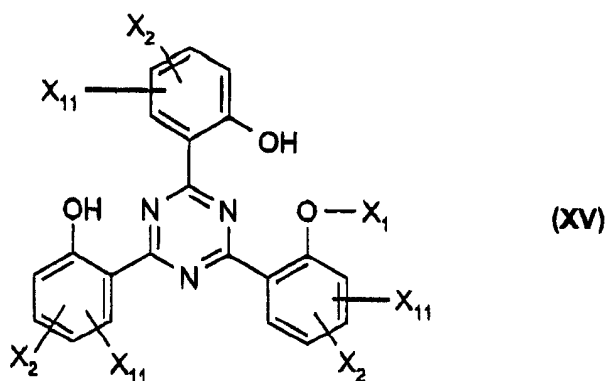
R_8 是 C_1 - C_{18} 烷基, 或插入了 O 和/或被 OH 取代的 C_3 - C_{30} 烷基;

R_9 是 C_1 - C_{18} 烷基;

R_{13} 是 C_1 - C_{18} 烷基;

X 是 O、NH 或 NR_{13} ;

但其中组分 A 是另外还含有式 XV 化合物的感光材料的组合物除外



其中 X_1 是有或没有杂原子的烃基, X_2 和 X_{11} 彼此独立地是氢或是有或没有杂原子的烃基。

6. 根据权利要求 5 的组合物, 其中组分 A 是热塑性聚合物, 或是涂料用的粘合剂, 或是彩色感光材料。

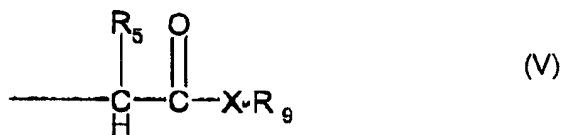
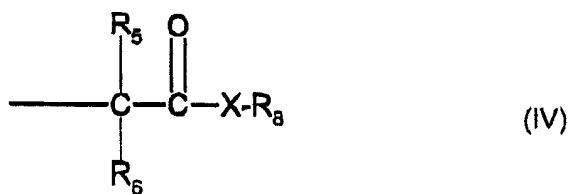
7. 根据权利要求 2 的组合物, 其中组分 A 是木材上的染色剂、浸渍剂或保护涂层, 组分 B 是式 I 化合物



其中 Z、Z' 和 Z'' 彼此独立地是式 II 基团



R₇ 是 IV 或 V 基团



其中

R₅ 和 R₆ 彼此独立地是 C₁-C₁₈ 烷基;

R₈ 是 C₁ - C₁₈ 烷基, 或插入了 O 和/或被 OH 取代的 C₃ - C₃₀ 烷基;

R₉ 是 C₁ - C₁₈ 烷基;

R₁₃ 是 C₁ - C₁₈ 烷基;

X 是 O、NH 或 NR₁₃。

8. 根据权利要求 2 至 7 中任一项的组合物, 其中还含有选自以下的一种或多种化合物作为其它组分: 抗氧化剂, 亚磷酸酯, 亚

磷酸酯，苯并呋喃酮，二氢吡啶酮，以及位阻胺型、2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪类、2-羟苯基-2H-苯并三唑类、2-羟基乙酰苯类和/或N,N'-二苯基乙二酰胺类光稳定剂。

9. 一种稳定有机材料使其免受光、氧和/或热的有害作用的方法，该方法包括将作为稳定剂的权利要求1的式I化合物与所述材料混合或涂覆于其上。

10. 根据权利要求1的式I化合物作为稳定剂用于有机材料对抗光、氧和/或热的破坏的用途。

三间苯二酚基三嗪类

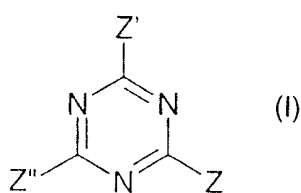
本发明涉及新的 2,4,6-三(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪型化合物借助这些新化合物稳定的有机物,例如有机聚合物或预聚物,尤其是涂料,以及这些化合物作为稳定剂的应用,尤其是用于木材或汽车涂料。

如果希望提高有机物如涂料的光稳定性,一般是加入光稳定剂。一类很常用的光稳定剂是紫外吸收剂,它通过发色团保护材料免于吸收有害的辐射。一类重要的紫外吸收剂是三苯基三嗪;在 EP-A-434608、EP-A-530135、US-A-5364749、GB-A-2312210、US-A-5489503 和 GB-A-2319523 中描述了一些含支链酯基的此类化合物。

对于作为有机稳定剂的化合物,不仅它的光谱及抗氧化剂性质,而且特别是它与要稳定的物质的相容性和其溶解度也极其重要(见 GB-A-2312210)。

现已发现,某些含有特定支链酸或酯侧链的 2-(2'-羟基苯基)-4,6-二芳基-1,3,5-三嗪型化合物出乎意料地具有特别好的稳定剂性质和基质相容性。

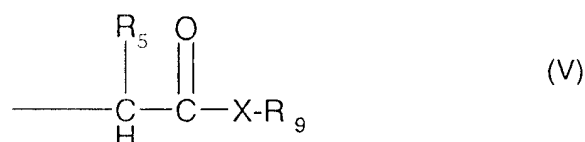
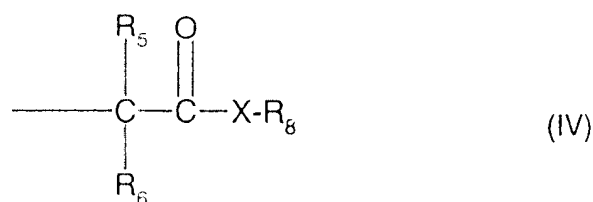
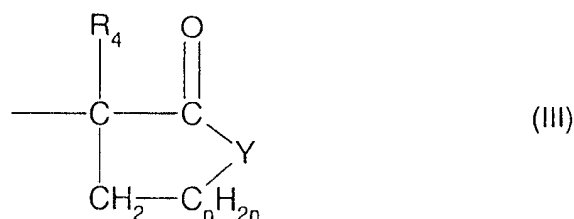
因此,本发明首先提供一种式 I 化合物



其中 Z、Z'和 Z''彼此独立地是式 II 基团



R_7 是式 III、IV 或 V 基团



其中 n 是 1 或 2；

R_4 、 R_5 和 R_6 彼此独立地是 C_1 - C_{18} 烷基， C_5 - C_{12} 环烷基， C_2 - C_{18} 链烯基，苯基， C_7 - C_{11} 苯基烷基， C_7 - C_{11} 烷基苯基，被苯基、OH、卤素、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_5 - C_{12} 环烷氧基、 C_3 - C_{18} 烯氧基、 $COOH$ 、 $COOR_{11}$ 、 $O-COR_{12}$ 、 $CONH_2$ 、 $CONHR_{13}$ 、 $CONR_{13}NR_{14}$ 、 CN 、 NH_2 、 NHR_{13} 、 $NR_{13}R_{14}$ 、 $NHCOR_{12}$ 、 C_6 - C_{15} 双环烷基、 C_6 - C_{15} 双环烷氧基、 C_6 - C_{15} 双环烯基、 C_6 - C_{15} 双环烯氧基、 C_6 - C_{16} 双环烷基烷氧基、 C_6 - C_{16} 双环烯基烷氧基或 C_6 - C_{15} 三环烷氧基取代的

C_1 - C_{18} 烷基；被 OH、 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_6 链烯基或 $O-COR_{12}$ 取代的 C_5 - C_{12} 环烷基；或是 COR_{15} 、 $CO-X-R_8$ ；或 SO_2-R_{16} ；或是插入 O 和/或被 OH、苯氧基或 C_7 - C_{18} 烷基苯氧基取代的 C_3 - C_{50} 烷基；

或者 R_5 和 R_6 与它们所连接的碳原子一起形成一个 C_4 - C_8 环烷基环，该环可以插入或不插入 O、NH、 NR_{13} 或 S，和/或未取代或被 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、OH、苯氧基或 C_7 - C_{18} 烷基苯氧基取代；

R_8 是 H 或同对 R_{11} 的定义；

R_9 是 C_3 - C_{18} 烷基， C_3 - C_{18} 链烯基， C_5 - C_{12} 环烷基， C_1 - C_4 烷基

环己基, C_6-C_{14} 芳基, C_7-C_{11} 苯基烷基, C_7-C_{14} 烷基苯基, C_6-C_{15} 双环烷基, C_6-C_{15} 双环烯基, C_6-C_{16} 三环烷基; 或是被卤素、 $COOH$ 、 $COOR_{11}$ 、 $O-COR_{12}$ 、 $CONH_2$ 、 $CONHR_{13}$ 、 $CONR_{13}NR_{14}$ 、 CN 、 NH_2 、 NHR_{13} 、 $NR_{13}R_{14}$ 、 $NHCOR_{12}$ 、 C_6-C_{15} 双环烷基、 C_6-C_{15} 双环烯基取代的 C_1-C_{18} 烷基; 特别是 C_6-C_{12} 烷基;

R_{11} 是 C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, C_6-C_{14} 芳基, C_2-C_{18} 链烯基, C_7-C_{14} 烷基苯基; 被苯基、苯氧基、萘基、萘氧基、 OH 、卤素、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_5-C_{12} 环烷氧基、 C_3-C_{18} 烯氧基、 $COOH$ 、 $COOR_{11}$ 、 $O-COR_{12}$ 、 $CONH_2$ 、 $CONHR_{13}$ 、 $CONR_{13}NR_{14}$ 、 CN 、 NH_2 、 NHR_{13} 、 $NR_{13}R_{14}$ 、 $NHCOR_{12}$ 、 C_6-C_{15} 双环烷基、 C_6-C_{15} 双环烷氧基、 C_6-C_{15} 双环烯基、 C_6-C_{15} 双环烯氧基、 C_6-C_{16} 双环烷基烷氧基、 C_6-C_{16} 双环烯基烷氧基或 C_6-C_{15} 三环烷氧基取代的

C_1-C_{18} 烷基; 或者是被苯基、苯氧基或萘氧基取代的 C_1-C_{18} 烷基, 而这些取代基本身又可被卤素、 OH 、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_8 烷基氨基、环己基氨基、 C_1-C_8 烷基硫基、环己基硫基取代; 或者 R_{11} 是被 OH 、 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $O-COR_{12}$ 取代的 C_5-C_{12} 环烷基; 或是 COR_{15} ; $CO-X-R_8$ 或 SO_2-R_{16} ; 或是一个碳连接的 5-7 元杂环基, 其中含 4-12 个碳和 1-3 个选自 O 、 N 和 S 的杂原子; 或者 R_{11} 是插入 O 、 NH 、 NR_{13} 、 S 和/或 OH 、苯氧基、 C_3-C_{18} 烯氧基、 C_7-C_{18} 烷基苯氧基、 $O-COR_{12}$ 、 $O-P(=O)(OR_{12})_2$ 、 $O-P(=O)(R_{12})_2$ 、 $O-Si(OR_{12})_3$ 取代的 C_3-C_{50} 烷基;

R_{12} 是 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, C_5-C_{12} 环烷基, C_1-C_4 烷基环己基, C_6-C_{14} 芳基, C_7-C_{11} 苯基烷基, C_7-C_{14} 烷基苯基, C_6-C_{15} 双环烷基, C_6-C_{15} 双环烯基, C_6-C_{15} 三环烷基;

R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地是 C_1-C_{18} 烷基; C_2-C_{18} 链烯基; C_5-C_{12} 环烷基; C_1-C_4 烷基环己基; C_6-C_{14} 芳基; C_7-C_{11} 苯基烷基; C_7-C_{14} 烷基苯基; 或是插入 O 、 NH 或 NR_{13} 和/或被 OH 取代的 C_3-C_{30} 烷基; 或是 C_6-C_{15} 双环烷基, C_6-C_{15} 双环烯基, 或 C_6-C_{15} 三环烷基;

R_{15} 是 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, C_5-C_{12} 环烷基, C_6-C_{14} 芳基, C_7-C_{11} 苯基烷基, 或 C_7-C_{14} 烷基苯基;

R_{16} 是 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, C_5-C_{12} 环烷基, C_6-C_{14} 芳基, C_7-C_{11} 苯基烷基, 或 C_7-C_{14} 烷基苯基;

R_{17} 是 $\text{CH}_2 - \text{O} - R_{15}$ 或呋喃基或四氢呋喃基；或是插入 O 、 NH 、 NR_{13} 和/或被 OH 取代的 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 烷基；和

X 和 Y 彼此独立地是 O 、 NH 、 NR_{13} 或 S ；

但化合物 2, 4, 6-三(2-羟基-4-[1-乙氧羰基-1-甲基乙氧基]苯基)-1, 3, 5-三嗪除外。

在单一的式 I 化合物中出现两个或多个具有相同代号的基团时，它们在所指出的可能的定义范围内可以相同或不同。特别重要的是其中相同代号的基团具有相同定义的那些本发明化合物。

卤素取代基是 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 或 $-\text{I}$ ，优选 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{Br}$ ，特别是 $-\text{Cl}$ 。

$\text{C}_6 - \text{C}_{14}$ 芳基一般是苯基、联苯基或是相应稠合的碳环芳族基团；优选苯基和萘基。

烷基苯基是烷基取代的苯基； $\text{C}_7 - \text{C}_{14}$ 烷基苯基的实例包括甲基苯基（甲苯基）、二甲基苯基（二甲苯基）、三甲基苯基（菜基）、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、二丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基和辛基苯基。

苯基烷基是苯基取代的烷基； $\text{C}_7 - \text{C}_{14}$ 苯基烷基的实例包括苄基、 α -甲基苄基、 α -乙基苄基、 α, α -二甲基苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基和苯戊基。

缩水甘油基是 2, 3-环氧丙基。

正烷基或烷基- n 是无支链的烷基。

插入 O 、 NH 、 NR_{13} 等的烷基一般可含一个或多个不相邻的杂原子。优选烷基链的一个碳原子所键合的杂原子不超过一个。

在所述定义的范围内，作为烷基的基团 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 是支链或直链的烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1, 3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1, 1, 3, 3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1, 1, 3-三甲基己基、1, 1, 3, 3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基。

$C_1 - C_4$ 烷基特别是甲基、乙基、异丙基、正丁基、2-丁基、2-甲基丙基或叔丁基。

在所述定义的范围內，作为链烯基的 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 包括烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正戊-2,4-二烯基、3-甲基丁-2-烯基； R_8 还包括正辛-2-烯基，正十二碳-2-烯基，异十二碳烯基，正十八碳-2-烯基和正十八碳-4-烯基。在例如 R_{12} 和 R_{15} 的情形中，乙烯基是另一种可能的定义。

R_4 、 R_5 和 R_6 独立地优选是 $C_1 - C_{18}$ 烷基， $C_5 - C_{12}$ 环烷基， $C_2 - C_{18}$ 链烯基，苯基， $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基， $C_7 - C_{11}$ 烷基苯基，被 OH、 $C_1 - C_{18}$ 烷氧基、 $C_5 - C_{12}$ 环烷氧基、COOH、COOR₁₁、O-COR₁₂、CONH₂、CONHR₁₃、CONR₁₃NR₁₄、CN 取代的 $C_1 - C_{18}$ 烷基；或者 R_5 与 R_6 与它们所连接的碳原子一起形成一个 $C_4 - C_8$ 环烷基，或者是插入 O、NH、NR₁₃、S 和/或被 $C_1 - C_6$ 烷基、OH、苯氧基或 $C_7 - C_{18}$ 烷基苯氧基取代的 $C_4 - C_8$ 环烷基环；

R_4 、 R_5 和 R_6 更优选是 $C_1 - C_8$ 烷基，环己基， $C_2 - C_3$ 链烯基，苯基，苄基；被 OH、 $C_1 - C_8$ 烷氧基、环己氧基、COOH、COOR₁₁ 或 O-COR₁₂ 取代的 $C_1 - C_8$ 烷基；或者 R_5 和 R_6 与它们所连接的碳原子一起是 $C_4 - C_8$ 环烷基或是插入 O 和/或被 $C_1 - C_6$ 烷基取代的 $C_4 - C_8$ 环烷基； R_4 、 R_5 和 R_6 特别是甲基。

R_8 和 R_{11} 优选是 $C_1 - C_{18}$ 烷基， $C_2 - C_{18}$ 链烯基、 $C_5 - C_{12}$ 环烷基， $C_1 - C_4$ 烷基环己基， $C_6 - C_{14}$ 芳基， $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基， $C_7 - C_{14}$ 烷基苯基；或是被 O、NH、NR₁₃ 或 S 插入和/或被 OH、苯氧基、 $C_3 - C_{18}$ 烯氧基、 $C_7 - C_{18}$ 烷基苯氧基、O-COR₁₂、O-P(=O)(OR₁₂)₂、O-P(=O)(R₁₂)₂ 或 O-Si(OR₁₂)₃ 取代的 $C_3 - C_{30}$ 烷基；或是 CH₂-CH(OH)-R₁₇，呋喃基，或四氢呋喃基；更优选的是长链基团，实例是含 5-50 个碳原子的长链基团，尤其是如果 R_4 、 R_5 和 R_6 是短链基团如甲基时；特别重要的是 $C_5 - C_{18}$ 烷基， $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基， $C_7 - C_{14}$ 烷基苯基，或者被 O、NH、NR₁₃ 或 S 插入和/或被 OH、苯氧基、 $C_3 - C_{18}$ 烯氧基、 $C_7 - C_{18}$ 烷基苯氧基、O-COR₁₂、O-P(=O)(OR₁₂)₂、O-P(=O)(R₁₂)₂ 或 O-Si(OR₁₂)₃ 取代的 $C_3 - C_{30}$ 烷基；或是 CH₂-CH(OH)-CH₂-O-R₁₅，其中 R_{15} 是 $C_3 - C_{18}$ 烷基或 $C_5 - C_{12}$ 环烷基； $C_7 - C_{11}$

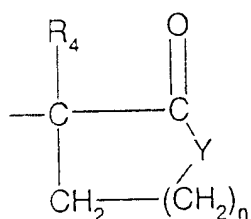
苯基烷基, C_7-C_{14} 烷基苯基; 作为 R_8 和 R_{11} , 特别优选 C_6-C_{18} 烷基, C_7-C_{11} 苯基烷基, 或是 $CH_2-CH(OH)-CH_2-O-R_{15}$, 其中 R_{15} 是 C_3-C_{18} 烷基。

在下面定义的某些组合物中, R_9 也可以是甲基或乙基。 R_9 优选是 C_3-C_{18} 烷基, C_3-C_{18} 链烯基, C_5-C_{12} 环烷基, C_1-C_4 烷基环己基, C_6-C_{14} 芳基, C_7-C_{11} 苯基烷基, C_7-C_{14} 烷基苯基; 更优选是 C_4-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基或苄基; 尤其是 C_6-C_{12} 烷基。 R_9 优选是一个含有例如 4-18 个、尤其是 5-18 个、特别是 6-12 个碳原子的较长链的基团。

X 和 Y 彼此独立地优选是 O、NH 或 NR_{13} ; 特别优选 X 是 O、NH 或 NR_{13} , 和 Y 是氧; 最好是 X 和 Y 为 O。

特别优选 R_{13} 是 C_3-C_{18} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基或苄基, 尤其是丁基或环己基。

R_7 作为式 III 基团特别优选具有以下化学式:



特别重要的式 I 化合物是其中的 R_7 为式 III 或式 IV 基团的化合物, 但化合物 2, 4, 6-三(2-羟基-4-[1-乙氧基羰基-1-甲基乙氧基]苯基)-1, 3, 5-三嗪除外。在式 II 中 R_7 -取代的氧原子的 α 位和式 III 或 IV 中羰基的 α 位上, 这些优选的化合物含有一个不结合氢的季碳原子。

此实施方案的特别优选的形式与后文列出的相似。

式 I 化合物可以按照与前面给出的文献之一 EP-A-434608 中所述方法相似的方式, 或按照 H. Brunetti 和 C. E. Lüthi, 瑞士化学学报 (Helv. Chim. Acta) 55, 1566 (1972) 中所述, 利用卤化三嗪与相应的酚的 Friedel-Crafts 加成反应制备; 也参见 US-3118887 和 EP-A-165608。在这之后可进一步用常规反应得到其中 R_7 不是氢的式 I 化合物; 这类反应和方法在例如 EP-A-434608 第 15 页 11 行至 17 页 1

行中有说明。

为制备式 I 化合物，宜由 1 当量氰脲酰氯出发，使其与 3 当量间苯二酚反应。

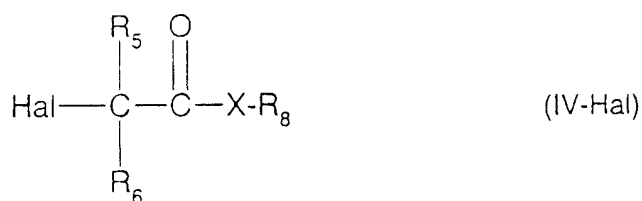
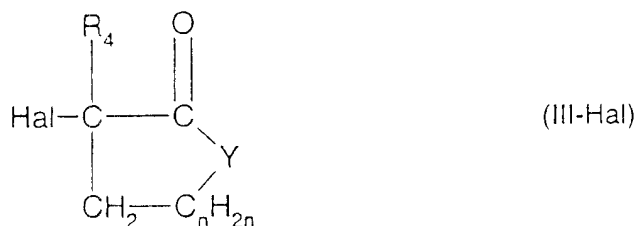
此反应以常规方式进行，起始物在惰性溶剂中于无水 AlCl_3 存在下反应。在此反应中，使用的三氯化铝和间苯二酚宜过量；例如，三氯化铝可使用 5 - 15 % 摩尔过量，酚的摩尔过量为 1 - 30 %，尤其是 5 - 20 %。

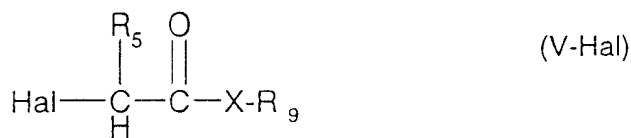
合适的溶剂实例是简单的烃类，氯化烃类，含 SO - 或 SO_2 基团的烃类，或氮化的芳烃类；优选高沸点的烃，例如粗汽油、石油醚、甲苯或二甲苯，或四氢噻吩砜。

温度一般并非关键；通常，反应在 20°C 与溶剂沸点之间的温度下进行，例如 $50 - 150^\circ\text{C}$ 。产物可以用常规方法进行后处理，例如萃取和分离步骤，过滤和干燥；如果需要，可进行进一步的纯化，例如重结晶：

反应产物中位于三嗪环对位上的游离酚式羟基可随后进行常规的醚化反应。

例如，其中 R_7 是式 III 或 IV 或 V 基团的式 I 化合物可以方便地通过所述的酚式中间体与式 III - Hal 或 IV - Hal 或 V - Hal 的 α - 卤化内酯或酯反应制备





其中 Hal 是卤原子, 例如 Cl 或 Br, 优选 Br; 其它符号同上述定义。此反应宜在酸结合剂和合适溶剂存在下进行。使用非质子溶剂如二甘醇二甲醚是有利的。溶剂优选是二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙酮、乙基甲基酮、乙醇、甲醇、异丙醇、二甘醇二甲醚、甲苯、二甲苯或它们的混合物。合适的酸结合剂包括碱, 例如碳酸盐和碳酸氢盐或醇化物, 例如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、乙醇钠、甲醇钠或叔丁醇钾。

在所述反应中, 经常加热至 $80-200^\circ\text{C}$, 最好是有合适的溶剂如非质子溶剂存在。例如, 反应 ii) 可以用溴化三苯基乙基磷在 1, 3, 5-三甲基苯中于 150°C 下进行。

式 I 化合物的制备可以是先形成混合物, 该混合物可以直接作为稳定剂使用而不必纯化式 I 化合物。这些可以有效使用的混合物是特地通过 1 摩尔起始物酚 2, 4, 6-三(2, 4-二羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪与过量的式 III-Hal、IV-Hal 或 V-Hal 的卤化离析物反应得到, 例如, 由 1 摩尔起始物 酚与 3-4 摩尔卤化离析物出发反应。产物的实例是除了本发明式 I 化合物(通过起始物酚 2, 4, 6-三(2, 4-二羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪与 3 当量式 III-Hal、IV-Hal 或 V-Hal 的卤化离析物反应得到)之外还含有 4 倍或 5 倍反应产物的混合物。例如, 此混合物内的 4 倍反应产物是由 1 摩尔起始物酚和 4 摩尔卤化离析物转化得到的化合物, 它相应于 GB-A-2319523 第 1-3 页中的式 I 化合物。

这些混合物可方便地作为紫外吸收剂用于木材涂料、木材的染色剂或浸渍剂, 或用于汽车涂料, 尤其是底漆中。

优选这样的式 I 新化合物, 其中

R_7 是式 III、IV 或 V 基团, 和

R_4 、 R_5 和 R_6 彼此独立地是 C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{18} 链烯基, 苯基, C_7-C_{11} 苯基烷基, C_7-C_{11} 烷基苯基; 被苯基、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_5-C_{12} 环烷氧基、 C_3-C_{18} 烯氧基或 C_6-C_{15} 双环烷基

取代的 $C_1 - C_{18}$ 烷基；或 COR_{15} 、 $CO - X - R_{11}$ 或 $SO_2 - R_{16}$ ；或是被 O 插入和/或被 OH、苯氧基或 $C_7 - C_{18}$ 烷基苯氧基取代的 $C_3 - C_{50}$ 烷基；

或者 R_5 和 R_6 与它们连接的碳原子一起形成一个 $C_5 - C_6$ 环烷基环，该环可插入或不插入 O、NH、 NR_{13} 和/或未取代或被 $C_1 - C_6$ 烷基、OH、苯氧基或 $C_7 - C_{18}$ 烷基苯氧基取代；

R_8 同对 R_{11} 的定义；

R_9 是 $C_6 - C_{12}$ 烷基， $C_6 - C_{12}$ 环烷基或 $C_7 - C_{12}$ 苯基烷基；

R_{11} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基； $C_2 - C_{18}$ 链烯基； $C_5 - C_{12}$ 环烷基；苯基； $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基； $C_7 - C_{14}$ 烷基苯基；或是被 O 插入和/或被 OH、苯氧基、 $O - COR_{12}$ 、 $O - P(=O)(OR_{12})_2$ 、 $O - P(=O)(R_{12})_2$ 、 $O - Si - (OR_{12})_3$ 取代的 $C_3 - C_{30}$ 烷基；或是 $CH_2 - CH(OH) - R_{17}$ ，呋喃基或四氢呋喃基；

R_{12} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基， $C_2 - C_{18}$ 链烯基， $C_5 - C_{12}$ 环烷基， $C_1 - C_4$ 烷基环己基， $C_6 - C_{14}$ 芳基， $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基， $C_7 - C_{14}$ 烷基苯基， $C_6 - C_{15}$ 双环烷基， $C_6 - C_{15}$ 双环烯基， $C_6 - C_{15}$ 三环烷基；

R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地是 $C_1 - C_{18}$ 烷基；烯丙基； $C_5 - C_{12}$ 环烷基；苯基； $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基； $C_7 - C_{14}$ 烷基苯基；或是被 O 插入和/或被 OH 取代的 $C_3 - C_{30}$ 烷基；或是 $C_6 - C_{15}$ 双环烷基， $C_6 - C_{15}$ 双环烯基或 $C_6 - C_{15}$ 三环烯基；

R_{15} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基， $C_2 - C_{18}$ 链烯基， $C_5 - C_{12}$ 环烷基， $C_6 - C_{14}$ 芳基， $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基或 $C_7 - C_{14}$ 烷基苯基；

R_{16} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基， $C_2 - C_{18}$ 链烯基， $C_5 - C_{12}$ 环烷基， $C_6 - C_{14}$ 芳基， $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基或 $C_7 - C_{14}$ 烷基苯基；

R_{17} 是 $CH_2 - O - R_{15}$ ，呋喃基或四氢呋喃基；或是被 O 插入和/或被 OH 取代的 $C_3 - C_{30}$ 烷基；和

X 和 Y 彼此独立地是 O、NH 或 NR_{13} 。

特别优选的是这样的式 I 新化合物，其中

R_7 是式 IV 或 V 基团；和

R_5 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基，苯基或 $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基；

R_6 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基，苯基， $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基， COR_{15} 或 $CO - X - R_{11}$ ；

或者 R_5 和 R_6 与它们所连接的碳原子一起形成一个 $C_5 - C_6$ 环烷基环，该环可插入或不插入 O 和/或未取代或被 $C_1 - C_6$ 烷基取代；

R_8 的定义同 R_{11} ；

R_9 是 $C_6 - C_{12}$ 烷基, $C_6 - C_{12}$ 环烷基或 $C_7 - C_{12}$ 苯基烷基;

R_{11} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基; 烯丙基; $C_5 - C_{12}$ 环烷基; 苯基; $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基; $C_7 - C_{14}$ 烷基苯基; 或是被 O、NH 或 NR_{13} 插入和/或被 OH、苯氧基、 $O-COR_{12}$ 、 $O-P(=O)(OR_{12})_2$ 、 $O-P(=O)(R_{12})_2$ 或 $O-Si(OR_{12})_3$ 取代的 $C_3 - C_{30}$ 烷基;

R_{12} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基, $C_2 - C_{18}$ 链烯基, 环己基, 苯基或 $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基;

R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地是 $C_1 - C_{18}$ 烷基; 烯丙基; $C_5 - C_{12}$ 环烷基; 苯基或 $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基; 和

R_{15} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基, $C_2 - C_3$ 链烯基, 环己基, 苯基, $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基或 $C_7 - C_{14}$ 烷基苯基。

特别重要的是这样的式 I 化合物, 其中

R_7 是式 IV 或 V 基团, 和

R_5 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基, 苯基或 $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基;

R_6 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基, 苯基, $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基, COR_{15} 或 $CO-X-R_{11}$; 或者 R_5 和 R_6 与它们所连接的碳原子一起形成一个 $C_5 - C_6$ 环烷基环;

R_8 的定义同 R_{11} ;

R_9 是 $C_5 - C_{12}$ 烷基, 环己基或环十二烷基;

R_{11} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基; 烯丙基; $C_5 - C_{12}$ 环烷基; 苯基; $C_7 - C_{11}$ 苯基烷基; $C_7 - C_{14}$ 烷基苯基; 或是被 O 插入和/或被 OH、苯氧基、 $O-COR_{12}$ 、 $O-P(=O)(OR_{12})_2$ 、 $O-P(=O)(R_{12})_2$ 或 $O-Si(OR_{12})_3$ 取代的 $C_3 - C_{30}$ 烷基;

R_{12} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基, $C_2 - C_3$ 链烯基, 苯基或苄基; 和

R_{15} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基, $C_2 - C_3$ 链烯基, 环己基, 苯基或苄基; 和

X 是 O 或 NR_{13} 或 NH。

特别是这样的式 I 化合物, 其中

R_7 是式 IV 或 V 基团; 和

R_5 是 $C_1 - C_4$ 烷基;

R_6 是 $C_1 - C_4$ 烷基;

R_8 的定义同 R_{11} ;

R_9 是 $C_6 - C_{12}$ 烷基;

R_{11} 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基, 苄基, 或是被 O 插入和/或被 OH、 $O-COR_{12}$ 、

或 O - Si (OR₁₂)₃ 取代的 C₃ - C₃₀ 烷基;

R₁₂ 是 C₁ - C₈ 烷基; 和

R₁₃ 是 C₁ - C₁₂ 烷基或环己基。

特别优选的化合物是其中 X 为氧的化合物。

本发明还提供了其中含以下成分的组合物:

A) 一种对光、氧和/或热曝露敏感的有机物, 和

B) 作为稳定剂的式 I 化合物,

本发明还提供了一种使暴露于光、氧和/或热的有机材料稳定的方法, 该方法包括将作为稳定剂的式 I 化合物与所述材料混合或涂覆于其上, 本发明还提供了式 I 化合物作为防止受光、氧和/或热影响的稳定剂的应用。

这些根据本发明加入式 I 化合物稳定的材料可以是例如油类、脂肪、蜡、感光材料、化妆品或生物杀伤剂。特别重要的是用在聚合物材料中, 如塑料、橡胶、涂料和粘合剂中的聚合物材料。当要稳定的材料是感光材料时, 其结构优选为美国专利 US - 5538840 第 25 栏 60 行至 106 栏 35 行中所述, 且式 I 新化合物以与 US - 5538840 中所述的式 (I) 化合物或由其制备的聚合物相似地使用; US - 5538840 中所引用的这部分内容被并入本发明的说明中。

可以根据本发明使其稳定的优选物质是合成的有机聚合物, 预聚物和感光材料。所谓预聚物是指某些单体或低聚化合物, 它们在热或辐射 (例如紫外辐射、电子束或 X 射线) 和/或化学成分 (如交联剂、偶联剂或催化剂) 影响下会转化成高分子量的形式 (聚合物)。

本发明还提供了式 I 化合物作为稳定剂在防止合成的有机聚合物或预聚物或感光材料受到光、氧或热的损害中的应用。式 I 化合物特别适合作为光稳定剂 (紫外吸收剂)。特别重要的是它们在例如塑料、橡胶和粘合剂中, 特别是在涂料中存在的合成的有机聚合物或预聚物中的应用。可以用这种方式稳定的聚合物的实例如下:

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、聚异戊二烯或聚丁二烯, 以及环烯烃如环戊烯或降冰片烯的聚合物, 聚乙烯 (可任选地交联) 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, 上段中列举的单烯烃的聚合物, 优选聚乙烯和聚丙烯, 可以用不同的方法制备, 特别是用以下方法制备:

a) 自由基引发聚合 (通常在高压和高温下)。

b) 使用通常含一种或多种周期表中 IVb、Vb、Vlb 或 VIII 族金属的催化剂的催化聚合。这些金属经常有一个或多个配位体, 一般是氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、烯基和/或芳基, 它们可以是 π -或 σ -配位。这些金属络合物可以是游离形式或是固定在载体上, 通常是固定在活化的氯化镁、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溶解或不溶解。催化剂可以是本身用于聚合中, 或是可以另外还使用活化剂, 一般是金属的烷基化物、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或烷基金属环氧乙烷化物, 所述金属是周期表 Ia、IIa 和/或 IIIa 族元素。这些活化剂可以方便地用另外的酯、醚、胺或甲硅烷基醚基改性。这些催化剂体系通常称为 Phillips (Standard Oil Indiana)、Ziegler (Natta)、TNZ (Dupont)、金属茂或单位催化剂 (SSC)。

2. 1) 中所述聚合物的混合物, 例如聚丙烯与聚异丁烯、聚丙烯与聚乙烯 (例如 PP/HPDE、PP/LDPE) 的混合物, 以及为同类型聚乙烯的混合物 (如 LDPE/HDPE)。

3. 单烯烃与二烯烃的彼此共聚物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) 及其与低密度聚乙烯 (LDPE) 的混合物, 丙烯/丁-1-烯共聚物, 丙烯/异丁烯共聚物, 乙烯/丁-1-烯共聚物, 乙烯/己烯共聚物, 乙烯/甲基戊烯共聚物, 乙烯/庚烯共聚物, 乙烯/辛烯共聚物、丙烯/丁二烯共聚物, 异丁烯/异戊二烯共聚物, 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/乙酸乙烯酯共聚物, 及它们与一氧化碳的共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及其盐 (离聚物), 以及乙烯与丙烯和一种二烯如己二烯、二环戊二烯或亚乙基降冰片烯的三元共聚物; 和这些共聚物彼此之间或与上述 1) 中的聚合物的混合物, 例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物, LDPE/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA), LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA), LLDPE/EVA。LLDPE/EAA 和交替或无规的聚烯烃/一氧化

碳共聚物及其与其它聚合物如聚酰胺的混合物。

4. 烃树脂（例如 $C_5 - C_9$ ），包括它的氢化变体（例如增粘剂）和聚烯烃与淀粉的混合物。

5. 聚苯乙烯，聚（对甲基苯乙烯），聚（ α -甲基苯乙烯）。

6. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯或丙烯酸衍生物的共聚物，如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；高抗冲苯乙烯共聚物与另一聚合物（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；以及苯乙烯的嵌段共聚物，例如苯乙烯/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。

7. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的嫁接共聚物，例如苯乙烯在聚丁二烯上，苯乙烯在聚丁二烯-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）在聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯上；苯乙烯和马来酸酐在聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺在聚丁二烯上；苯乙烯和马来酰亚胺在聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯在聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯腈在乙烯/丙烯/二烯三元聚合物上；苯乙烯和丙烯腈在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上，苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上，以及它们与6)中所列共聚物的混合物，例如称作ABS、MBS、ASA或AEC聚合物的共聚物混合物。

8. 含卤素聚合物，例如聚氯丁二烯，氯化橡胶，氯化 and 溴化的异丁烯-异戊二烯共聚物（卤丁橡胶），氯化或氯磺化的聚乙烯，乙烯和氯乙烯的共聚物，环氧氯丙烷的均聚物和共聚物，尤其是含卤的乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯，聚氟乙烯，聚偏氟乙烯，以及它们的共聚物，例如氯乙烯/1,1-二氯乙烯，氯乙烯/乙酸乙烯酯或1,1-二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

9. 由 α,β -不饱和酸及其衍生物衍生形成的聚合物，例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；用丙烯酸丁酯改进抗冲性的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈；

10. 9) 中叙述的单体彼此之间或与其它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/丙烯酸氧基烷基酯或丙烯腈/卤乙烯共聚物，或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

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

12. 环醚的均聚物和共聚物，例如聚亚烷基二醇，聚氧乙烯，聚氧丙烯或它们与双缩水甘油基醚的共聚物。

13. 聚缩醛，例如聚甲醛及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乙酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

14. 聚苯醚和聚苯硫醚，以及聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

15. 一方由以羟基结尾的聚醚、聚酯或聚丁二烯，另一方由脂族或芳族聚异氰酸酯衍生形成的聚氨基甲酸乙酯及其前体。

16. 由二胺和二羧酸及/或由氨基羧酸或相应的内酰胺衍生形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，由间二甲苯二酰胺和己二酸出发形成的芳族聚酰胺；由六亚甲基二胺和间苯二甲酸及/或对苯二甲酸以及有或没有一种弹性体作为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甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺；以及上述聚酰胺与聚烯烃，烯烃共聚物、离聚物或者化学键合或接枝的弹性体的嵌段共聚物；或与聚醚（例如聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇）的共聚物；以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚多酰胺；和在加工期间缩聚的聚酰胺（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。

18. 由二羧酸和二醇以及/或由羟基羧酸或相应的内酯衍生形成的聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚-1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯和聚羟基苯甲酸酯，以及由羟基结尾的聚醚衍生的嵌段共聚醚酯；和用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚砜, 聚醚砜和聚醚酮。

21. 一方由醛类, 一方由酚、脲和蜜胺衍生形成的交联聚合物, 例如酚醛树脂、脲醛树脂和三聚氰胺-甲醛树脂。

22. 干性与非干性的醇酸树脂。

23. 以乙烯基化合物作为交联剂, 由饱和和不饱和的二羧酸与多元醇的共聚多酯衍生形成的不饱和的聚酯树脂, 以及它的含卤素的低可燃性变体。

24. 由取代的丙烯酸酯, 例如环氧丙烯酸酯、氨基甲酸乙酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯, 衍生形成的可交联的丙烯酸树脂。

25. 与蜜胺树脂、脲醛树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、聚异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

26. 由脂族、环脂族、杂环或芳族缩水甘油基化合物, 例如双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油醚产物, 在加或不加促进剂下用常规的固化剂如酸酐或胺交联, 形成的交联的环氧树脂。

27. 天然聚合物, 例如纤维素、橡胶、明胶及其化学改性的同系物衍生物, 例如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素, 或纤维素醚, 如甲基纤维素; 以及松香及其衍生物。

28. 上述聚合物的掺混物(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、POM/热塑性 PUR、PC/热塑性 PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6 和共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

稳定剂的用量取决于要稳定的有机材料以及所稳定的物质的预定用途。一般, 本发明组合物中每 100 份重量的组分 A 含 0.01-15、特别是 0.05-10, 尤其是 0.1-5 份重量的稳定剂(组分 B)。

除了式 I 稳定剂以外, 本发明组合物还可以含有其它的稳定剂或添加剂, 例如抗氧化剂, 另外的稳定剂、金属减活剂、亚磷酸酯和亚膦酸酯。其实例是以下的稳定剂:

1. 抗氧化剂类

1.1. 烷基化一元酚类 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-双十八烷基-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚,侧链的直链或支链的壬基酚,例如2,6-二壬基-4-甲基苯酚,2,4-二甲-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚及它们的混合物。

1.2. 烷基硫甲基苯酚类 例如2,4-二辛基硫甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛基硫甲基-6-乙基苯酚、2,6-双十二烷基硫甲基-4-壬基苯酚。

1.3. 氢醌及烷基化氢醌类 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-羟基苯甲醚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、硬脂酸3,5-二叔丁基-4-羟基苯酯、己二酸二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯。

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

1.5. 羟基化硫代二苯醚类 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. 亚烷基双酚类 例如,2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚),2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚],2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚),2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚],2,2'-亚甲基双[6-(α,α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚],4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚),4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,2,6-双(3-叔丁基

- 5 - 甲基 - 2 - 羟基苄基) - 4 - 甲基苯酚, 1,1,3 - 三 (5 - 叔丁基 - 4 - 羟基 - 2 - 甲基苄基) 丁烷, 1,1 - 双 (5 - 叔丁基 - 4 - 羟基 - 2 - 甲基苄基) - 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] 对苯二甲酸酯, 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 - 苄基化合物类 例如, 3,5,3',5' - 四叔丁基 - 4,4' - 二羟基二苄基醚, 4 - 羟基 - 3,5 - 二甲基苄基巯基乙酸十八烷基酯, 4 - 羟基 - 3,5 - 二叔丁基苄基巯基乙酸十三烷基酯, 三 (3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄基) 胺, 二硫代对苯甲酸二 (4 - 叔丁基 - 3 - 羟基 - 2,6 - 二甲基苄基) 酯, 二 (3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄基) 硫醚, 3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄基巯基乙酸异辛酯。

1.8. 羟基苄基化丙二酸酯类 例如 2,2 - 二 (3,5 - 二叔丁基 - 2 - 羟基苄基) 丙二酸二 (十八烷基) 酯, 2 - (3 - 叔丁基 - 4 - 羟基 - 5 - 甲基苄基) 丙二酸二 (十八烷基) 酯, 2,2 - 二 (3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄基) 丙二酸二 (十二烷基巯乙基) 酯, 2,2 - 二 (3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄基) 丙二酸二 [4 - (1,1,3,3 - 四甲基丁基) 苄基] 酯。

1.9. 芳族羟基苄基化合物类 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 - 二 (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. 三嗪化合物类 例如, 2,4 - 二 (辛基巯基) - 6 - (3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄胺基) - 1,3,5 - 三嗪, 2 - 辛基巯基 - 4,6 - 二 (3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄胺基) - 1,3,5 - 三嗪, 2 - 辛基巯基 - 4,6 - 二 (3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄氧基) - 1,3,5 - 三嗪, 2,4,6 - 三 (3,

5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪, 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯, 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-羟基苯基乙基)-1,3,5-三嗪, 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)六氢-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. 苄基膦酸酯类 例如, 2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二(十八烷基)酯, 5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸二(十八烷基)酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯的钙盐。

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

1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酯类 例如, 与一元或多元醇的酯, 如与以下醇的酯: 甲醇, 乙醇, 正辛醇, 异辛醇, 十八烷醇, 1,6-己二醇, 1,9-壬二醇, 乙二醇, 1,2-丙二醇, 新戊二醇, 硫代二乙二醇, 二乙二醇, 三乙二醇, 季戊四醇, 三(羟乙基)异氰脲酸酯, N,N'-二(羟乙基)乙二酰二胺, 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-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸的酯类 与一元或多元醇, 如与以下各醇的酯: 甲醇, 乙醇, 正辛醇, 异辛醇, 十八烷醇, 1,6-己二醇, 1,9-壬二醇, 乙二醇, 1,2-丙二醇, 新戊二醇, 硫代二乙二醇, 二乙二醇, 三乙二醇, 季戊四醇, 三(羟乙基)异氰脲酸酯, N,N'-二(羟乙基)乙二酰二胺, 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-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸的酯类 与一元或多元醇, 例如与以下各醇形成的酯: 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, 硫代二乙二醇, 二乙二醇, 三乙二醇, 季戊四醇, 三(羟乙基)异氰脲酸酯, N,N'-二(羟乙基)乙二酰二胺, 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-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟苯基乙酸的酯类 与一元或多元醇，例如与以下各醇形成的酯：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，硫代乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三（羟乙基）异氰脲酸酯，N,N'-二（羟乙基）乙二酰二胺，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-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸的酰胺类 例如，N,N'-二（3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰）六亚甲基二酰胺，N,N'-二（3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰）三亚甲基二酰胺，N,N'-二（3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰）胍，N,N'-二〔2-（3-〔3,5-二叔丁基-4-羟苯基〕丙酰氧基）乙基〕乙二酰二胺（Uniroyal 以 Naugard XL-1 的名称销售）。

1.18. 抗坏血酸类（维生素 C）

1.19 胺类抗氧化剂类 例如 N,N'-二异丙基对苯二胺，N,N'-二仲丁基对苯二胺，N,N'-二（1,4-二甲基戊基）对苯二胺，N,N'-二（1-乙基-3-甲基戊基）对苯二胺，N,N'-二（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'-二（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，N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基对苯二胺，二苯胺，N-烯丙基二苯胺，4-异丙氧基二苯胺，N-苯基-1-萘胺，N-（4-叔辛基苯基）-1-萘胺，N-苯基-2-萘胺，辛基化的二苯胺如对，对'-二叔辛基二苯胺，4-正丁氨基苯酚，4-丁酰氨基苯酚，4-壬酰氨基苯酚，4-十二烷酰氨基苯酚，4-十八烷酰氨基苯酚，双（4-甲氧基苯基）胺，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'-二氨基苯基甲烷，1,2-二〔（2-甲基苯基）氨基〕乙烷，1,2-二（苯基氨基）丙烷，（邻甲苯基）双胍，二〔4-（1',3'-二甲基丁基）

苯基]胺,叔辛基化的N-苯基-1-萘胺,一和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物,一和二烷基化的壬基二苯胺的混合物,一和二烷基化的十二烷基二苯胺的混合物,一和二烷基化的异丙基/异己基二苯胺的混合物,一和二烷基化的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,一和二烷基化的叔丁基/叔辛基的吩噻嗪的混合物,一和二烷基化的叔辛基吩噻嗪的混合物,N-烯丙基吩噻嗪,N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯,N,N-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺,二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮,2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

2. 紫外吸收剂和光稳定剂

2.1. 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类 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'-二(α,α-二甲基苄基)-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-甲氧基乙基)苯基)苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰基乙基)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'-亚甲基二〔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-甲氧羰基乙基)-2'-羟基苯基〕-2H-苯并三唑与聚乙二醇300的酯基转移反应产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_n$,其中R=3'

-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基; 2-[2'-羟基-3'-(α,α -二甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑; 2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α -二甲基苄基)苯基]苯并三唑。

2.2. 2-羟基二苯酮类 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.取代和未取代的苯甲酸的酯类 例如水杨酸4-叔丁基苯酯, 水杨酸苯酯, 水杨酸辛基苯酯, 二苯甲酰间苯二酚, 二(4-叔丁基苯甲酰)间苯二酚, 苯甲酰间苯二酚, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2-甲基-4,6-二叔丁基苯酯。

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

2.5. 镍化合物类 例如2,2'-硫代二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍络合物, 例如1:1或1:2络合物, 有或没有另外的配位体, 例如正丁胺、三乙醇胺或N-环己基二乙醇胺; 二丁基二硫代氨基甲酸镍; 4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸的单烷基酯(如甲酸或乙酯)的镍盐; 酮肟如2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍盐; 1-苯基-4-月桂酰-5-羟基吡唑的镍络合物, 有或没有另外的配位体。

2.6. 位阻胺类 例如, 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯, 丁二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯, 癸二酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯, 癸二酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯, 正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯, 1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与丁二酸的缩合物, N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5

- 三嗪的直链型或环型缩合产物, 次氨基三乙酸三(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)酯, 1, 2, 3, 4-丁烷四甲酸四(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)酯, 1, 1'-(1, 2-乙二基)二(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, 2-正丁基-2-(2-羟基-3, 5-二叔丁基苄基)丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)酯, 3-正辛基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氮杂螺[4, 5]癸-2, 4-二酮, 癸二酸二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)酯, 丁二酸二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)酯, N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的直链型或环型缩合物, 2-氯-4, 6-二(4-正丁氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和1, 2-二(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物, 2-氯-4, 6-二(4-正丁氨基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和1, 2-二(3-氨基丙氨基)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-2, 4-二酮, 3-十二烷基-1-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮, 3-十二烷基-1-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮, 4-十六烷氧基-和4-十八烷氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的混合物, N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的缩合产物, 1, 2-二(3-氨基丙氨基)乙烷和2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪以及4-丁氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶(CAS登记号[136504-96-6])的缩合产物; N-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)正十二烷基丁二酰亚胺, N-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)正十二烷基丁二酰亚胺, 2-十一烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1-氧杂-3, 8-二氮杂-4-氧-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-氧螺[4, 5]癸烷和表氯醇的反应产物, 1, 1-二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苄基)乙烯, N, N'-二甲酰-N, N'-二(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[甲基丙基-3-氧-4-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷, 马来酸酐/ α -烯烃共聚物与2, 2, 6, 6-四甲基-4-氨基哌啶或1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-氨基哌啶的反应

产物。

2.7. 乙二酰二胺类 例如 4,4'-二辛氧基-N,N'-乙二酰二苯胺, 2,2'-二乙氧基-N,N'-乙二酰二苯胺, 2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基-N,N'-乙二酰二苯胺, 2,2'-双十二烷氧基-5,5'-二叔丁基-N,N'-乙二酰二苯胺, 2-乙氧基-2'-乙基-N,N'-乙二酰二苯胺, N,N'-二(3-二甲基氨基丙基)乙二酰二胺, 2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N,N'-乙二酰二苯胺及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基-N,N'-乙二酰二苯胺的混合物, 邻和对甲氧基双取代的 N,N'-乙二酰二苯胺的混合物和邻与对乙氧基双取代的 N,N'-乙二酰二苯胺的混合物。

2.8. 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪类 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)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 2,4-二(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)-4,6-二(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(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]-4,6-二(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]-4,6-二(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]-4,6-二(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-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪, 2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

3. 金属去活剂

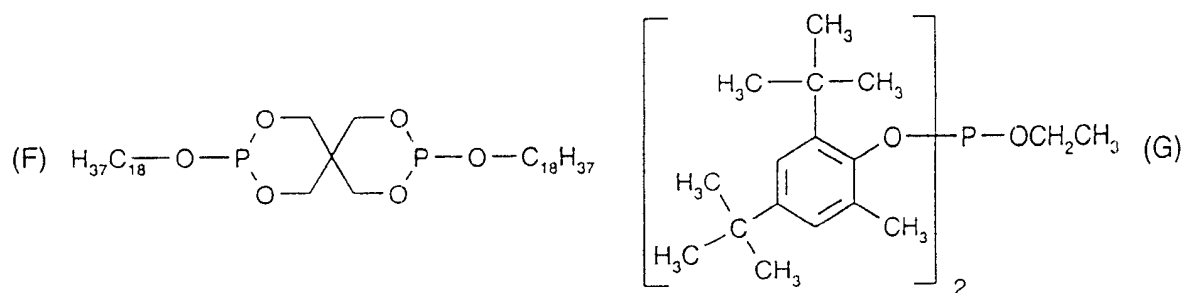
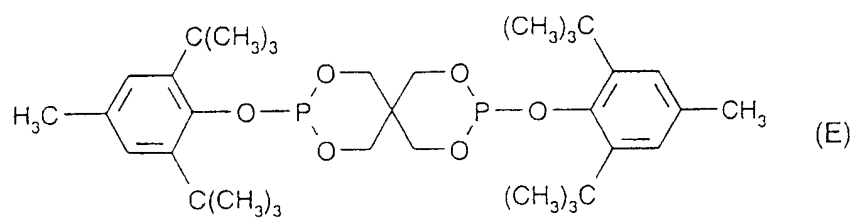
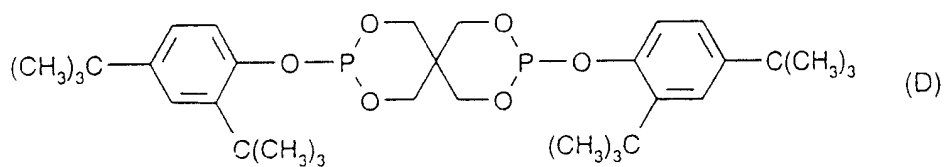
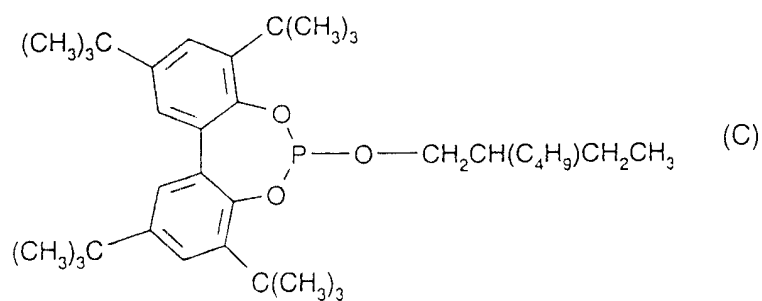
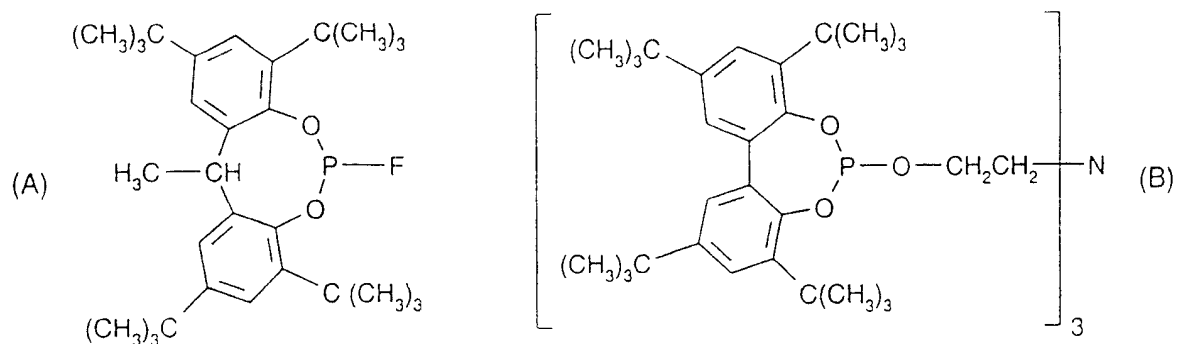
例如 N, N' - 二苯基乙二酰二胺, N - 水杨醛 - N' - 水杨酰肼, N, N' - 二 (水杨酰) 肼, N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基丙酰) 肼, 3 - 水杨酰氨基 - 1, 2, 4 - 三唑, 二 (亚苄基) 乙二酰二肼, 乙二酰二苯胺, 间苯二甲酰二肼, 癸二酰联苯基肼, N, N' - 二乙酰己二酰二肼, N, N' - 二 (水杨酰) 乙二酰二肼, N, N' - 二 (水杨酰) 硫代丙酰二肼。

4. 亚磷酸酯和亚膦酸酯类

例如, 亚磷酸三苯酯, 亚磷酸 (二苯基烷基) 酯, 亚磷酸 (苯基二烷基) 酯, 亚磷酸三 (壬基苯基) 酯, 亚磷酸三月桂酯, 亚磷酸三 (十八烷基) 酯, 二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯, 亚磷酸三 (2, 4 - 二叔丁基苯基) 酯, 二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯, 二 (2, 4 - 二叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯, 二 (2, 6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯, 二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯, 二 (2, 4 - 二叔丁基 - 6 - 甲基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯, 二 (2, 4, 6 - 三 (叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯, 三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯, 四 (2, 4 - 二叔丁基苯基) - 4, 4' - 亚联苯基二膦酸酯, 6 - 异辛氧基 - 2, 4, 8, 10 - 四叔丁基 - 12H - 二苯并 [d, g] - 1, 3, 2 - 二氧杂磷杂环辛二烯, 亚磷酸二 (2, 4 - 二叔丁基 - 6 - 甲基苯基) 甲基酯, 亚磷酸二 (2, 4 - 二叔丁基 - 6 - 甲基苯基) 乙基酯, 6 - 氟 - 2, 4, 8, 10 - 四叔丁基 - 12 - 甲基二苯并 [d, g] - 1, 3, 2 - 二氧杂磷杂环辛二烯, 2, 2', 2'' - 次氮基 [三乙基三 (3, 3', 5, 5' - 四叔丁基 - 1, 1' - 联苯 - 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 - 2, 2' - 二基) 亚磷酸酯, 5 - 丁基 - 5 - 乙基 - 2 - (2, 4, 6 - 三叔丁基苯氧基) - 1, 3, 2 - 二氧杂磷杂丙环。

特别优选的是以下亚磷酸酯:

亚膦酸三 (2, 4 - 二叔丁基苯基) 酯 (Irgafos® 168, Ciba - Geigy),
亚磷酸三 (壬基苯基) 酯,



5. 羟胺类

例如, N,N-二苄基羟胺, N,N-二乙基羟胺, N,N-二辛基羟胺, N,N-二月桂基羟胺, N,N-二(十四烷基)羟胺, N,N-二(十六烷基)羟胺, N,N-二(十八烷基)羟胺, N-十六烷基-N-十八烷基羟胺, N-十七烷基-N-十八烷基羟胺, 由氢化的牛油胺衍生物形成的N,N-二烷基羟胺。

6. 硝酮类

例如, N-苄基- α -苯基硝酮, N-乙基- α -甲基硝酮, N-辛基- α -庚基硝酮, N-月桂基- α -十一烷基硝酮, 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, 由氢化牛油胺衍生形成的N,N-二烷基羟胺得到的硝酮。

7. 含硫增效剂

例如, 硫代二丙酸二月桂酯或硫代二丙酸二硬脂酯。

8. 过氧化物清除剂

例如 β -硫代二丙酸的酯, 例如月桂基酯、硬脂基酯、肉豆蔻基酯或十三烷基酯, 巯基苯并咪唑或2-巯基苯并咪唑的锌盐, 二丁基二硫代氨基甲酸锌, 双十八烷基二硫醚, 季戊四醇四(β -十二烷基巯基)丙酸酯。

9. 聚酰胺稳定剂

例如, 铜盐与碘化物和/或磷化合物以及二价锰的盐相组合。

10. 碱性共稳定剂

例如, 蜜胺、聚乙烯吡咯烷酮、双氰胺、氰脲酸三烯丙酯、脲衍生物、胍衍生物、胺类、聚酰胺、聚氨基甲酸酯、高级酯脂酸的碱金属盐和碱土金属盐, 例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山嵛酸镁、硬脂酸镁、蓖麻油酸钠和棕榈酸钾, 邻苯二酚锑或邻苯二酚锌。

11. 成核剂

例如, 无机物如滑石; 金属氧化物如二氧化钛或氧化镁; 磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐(优选碱土金属盐); 有机化合物如单羧酸或多羧酸及其盐, 例如4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸, 丁二酸钠或苯

甲酸钠；聚合物，例如离子共聚物（离聚物）。特别优选 1,3:2,4-双（3',4'-二甲基亚苄基）山梨醇，1,3:2,4-二（对甲基二亚苄基）山梨醇和 1,3:2,4-二（亚苄基）山梨醇。

12. 填料和增强剂

例如，碳酸钙，硅酸盐，玻璃纤维，玻璃球，石棉，滑石，高岭土，云母，硫酸钡，金属氧化物和氢氧化物，碳黑，石墨，木粉和其它天然产物的粉或纤维，合成纤维。

13. 其它添加剂

例如，增塑剂，润滑剂，乳化剂，颜料，流变添加剂，催化剂，流动控制剂，荧光增白剂，阻燃剂，抗静电剂和发泡剂。

14. 苯并呋喃酮和二氢吡啶酮

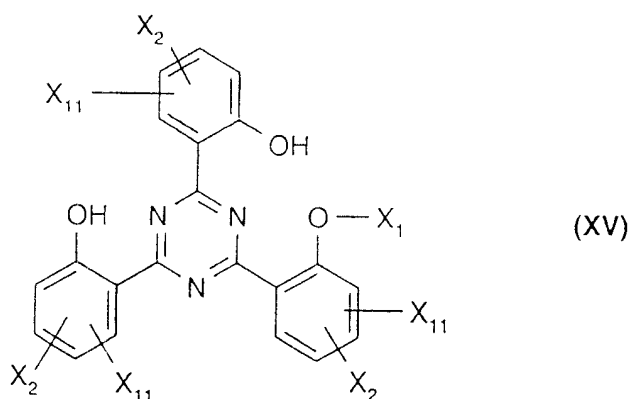
例如在 U. S. 4,325,863、U. S. 4,338,244、U. S. 5,175,312、U. S. 5,216,052、U. S. 5,252,643、DE - A - 4316611、DE - A - 4316622、DE - A - 4316876、EP - A - 0589839 或 EP - A - 0591102 中公开的，或 3-〔4-（2-乙酰氧基乙氧基）苯基〕-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮，5,7-二叔丁基-3-〔4-（2-硬脂酰氧基乙氧基）苯基〕苯并呋喃-2-酮，3,3'-二〔5,7-二叔丁基-3-（4-〔2-羟基乙氧基）苯基〕苯并呋喃-2-酮〕，5,7-二叔丁基-3-（4-乙氧基苯基）苯并呋喃-2-酮，3-（4-乙酰氧基-3,5-二甲基苯基）-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮，3-（3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基）-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮，3-（3,4-二甲基苯基）-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮，3-（2,3-二甲基苯基）-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮。

加入的另外的稳定剂的本质和数量由要稳定的基质的本性及其预定用途决定，在很多情形使用量是要稳定的聚合物的重量的 0.1-5%。

特别有利的是式 I 化合物可以以组合物的形式使用，组合物中含有作为组分 A 的合成有机聚合物，特别是热塑性聚合物，例如涂料（如油漆）或复制材料（尤其是感光材料）用的粘合剂。

如果要稳定的基质是一种合成的有机聚合物或预聚物，尤其是如上所述的有机聚合物或预聚物，则本发明组合物还可以含有前面排除在外的化合物（2,4,6-三（2-羟基-4-〔1-乙氧羰基-1-甲基乙氧基〕苯基）-1,3,5-三嗪）或短链 R₉（甲基或乙基）的化合物。

如果要稳定的基质是感光材料或其组分，例如成色剂，且不含有式 XV 化合物



其中 X_1 是一个有或没有杂原子的烃基， X_2 和 X_{11} 彼此独立地是氢或同样的有或没有杂原子的烃基，则本发明组合物中还可包括先前排除在外的化合物（2,4,6-三（2-羟基-4-〔1-乙氧羰基-1-甲基乙氧基〕苯基）-1,3,5-三嗪）或短链 R_9 （甲基或乙基）化合物。

这些组合物中的优选化合物如上所述。

根据本发明有效地稳定的复制材料，尤其是彩色感光材料，描述于例如研究公开报告（Research Disclosure）1990，31429（474-480页），US-A-5538840 第26-106栏，GB-A-2319523 或 DE-A-19750906，22页15行至105页32行。优选用于彩色感光材料的含卤化银层或保护层中，尤其是彩色胶片或彩色相纸中。

合适的热塑性聚合物的实例是聚烯烃（例如上面所列的1-3项）和在主链中含有杂原子的聚合物，例如主链中含氮、氧和/或硫，尤其是含氮或氧的热塑性聚合物；这类聚合物的实例已在上面列出，尤其是13-20项，其中特别重量的是聚酰胺、聚酯和聚碳酸酯（17-19）。

可以用本领域的常规方法，在加或不加其它添加剂的情形下加入本发明化合物，进行与合成的有机聚合物或预聚物的掺合。掺合宜在成型操作之前或之中进行，例如将磨细的组分混合或将稳定剂加到聚合物的熔体或溶液中，或将溶解或分散的化合物施加聚合物中，随后蒸发或不蒸发掉溶剂。在弹性体的情形，也可以以胶乳形式稳定。将本发明化合物掺入聚合物中的另一可能性是在相应的单体聚合之前或之中以及/或在交联之前加入本发明化合物。

本发明化合物或其混合物也可以以母炼胶的形式加入，其中含有的这些化合物的浓度按重量计为要稳定的塑料的例如 2.5 - 25 %。

本发明化合物宜用以下方法掺入：

- 作为乳状液或分散体（例如对胶乳或乳液聚合物）
- 在混合其它组分或聚合物混合物期间作为干混合物
- 直接加到加工装置（例如挤出机，密炼机等）中
- 作为溶液或熔体

用这种方式得到的被稳定的聚合物组合物可以用常规方法（如热压、纺丝、挤压或注塑）转化成成型制品，例如纤维、薄膜、条带、薄片、夹层板、壳体、管材及其它型式。

因此，本发明还提供了本发明聚合物组合物在制造成型制品中的应用。

在多层体系中的应用也很有意义。在这种情形中，将含有较大量（例如按重量计 1 - 15 %）式 I 稳定剂的本发明聚合物组合物以薄层（10 - 100 μ m）形式施加到由含有很少或不含式 I 稳定剂的聚合物制成的成型制品上。可以在基础制品成型的同时施加，例如利用共挤压法施加。或者是，可以在基础制品成型之后再施加，例如用薄膜进行层压或是用溶液涂覆。最终成品的外层具有紫外过滤层的功能，保护制品内部免受紫外光作用。此外层按重量计优选含 1 - 15 %、特别是 5 - 10 % 至少一种式 I 稳定剂。

因此，本发明还提供了本发明聚合物组合物在制造多层体系中的应用，该体系的外层厚度为 10 - 100 μ m，由本发明聚合物组合物组成，内层含有很少或不含式 I 稳定剂。

以这种方式稳定的聚合物的特点是耐气候稳定性高，特别是高的抗紫外光稳定剂。因此，即使在长期户外使用期间，它们也能保持其机械性能以及颜色和光泽。

特别有意义的是式 I 新化合物作为涂料（如油漆）的稳定剂的应用。因此本发明还提供了这样组合物，其组分 A 是涂料的成膜粘合剂或浸渍剂。

这种新的涂料组合物优选每 100 份重量固体粘合剂（A）含有 0.01 - 10 份重量的（B），特别是 0.05 - 10 份重量的（B），尤其是 0.1 - 5 份重量（B）。

这里同样可以是多层体系，其中外层内的新稳定剂（组分（B））的浓度可以相对较高，例如每 100 份重量固体粘合剂（A）有 1 - 15 份重量（B），特别是 3 - 10 份重量的（B）。

新型稳定剂在涂料中的应用的另一优点是防止层离，即，防止涂料从基底上剥落。这一优点在金属基底的情形，包括金属基底上的多层体系的情形，特别重要。

粘合剂（组分（A））原则上可以是工业上常用的任何粘合剂，例如在 Ullmann 化工大全 第 5 版 A18 卷 368 - 426 页（VCH, Weinheim 1991）中提到的那些。一般，它是一种以热塑性或热固性树脂（主要是热固性树脂）为基础的成膜粘合剂。其实例有醇酸、丙烯酸、聚酯、酚醛、蜜胺、环氧和聚氨基甲酸酯树脂以及它们的混合物。

组分（A）可以是可冷固化或可热固化的粘合剂；加入固化催化剂可能有利。加速粘合剂固化的合适催化剂在例如 Ullmann 化工大全，第 A18 卷 469 页（VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991）中有介绍。

优选的涂料组合物中，组分（A）是含有功能性丙烯酸酯树脂和交联剂的粘合剂。

含有特定粘合剂的涂料组合物的实例是：

1. 以冷或热交联的醇酸、丙烯酸酯、聚酯、环氧或蜜胺树脂或这些树脂的混合物为基础的油漆，如果需要，加入固化催化剂；

2. 以含羟基的丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂以及脂族或芳族异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯为基础的二组分聚氨基甲酸乙酯油漆；

3. 以封闭的异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯为基础的一组分聚氨基甲酸乙酯油漆，它们在烘烤期间解封，如果需要，可加入蜜胺树脂；

4. 以三烷氧基羰基三嗪交联剂和含羟基树脂如丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂为基础的一组分聚氨基甲酸乙酯油漆；

5. 以在氨基甲酸乙酯骨架中含有自由氨基的脂族或芳族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯共聚物及蜜胺树脂或聚醚树脂为基础的一组分聚氨基甲酸乙酯油漆，如果需要，加入固化催化剂；

6. 以（聚）酮亚胺和脂族或芳族异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯为基础的二组分油漆；

7. 以(聚)酮亚胺和不饱和的丙烯酸酯树脂或聚乙酰乙酸酯树脂或甲基丙烯酸氨基乙醇酸酯甲醚为基础的二组分油漆;

8. 以含羧基或氨基的聚丙烯酸酯和聚环氧化物为基础的二组分的油漆;

9. 以含酸酐基的丙烯酸酯和多羟基或多氨基组分为基础的二组分油漆;

10. 以含丙烯酸基的酸酐和聚环氧化物为基础的二组分油漆;

11. 以(聚)噁唑啉和含酸酐基团的丙烯酸酯树脂, 或不饱和的丙烯酸酯树脂, 或脂族或芳族异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯为基础的二组分油漆;

12. 以不饱和的聚丙烯酸酯和聚丙二酸酯为基础的二组分油漆;

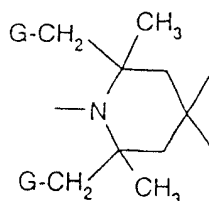
13. 以热塑性丙烯酸酯树脂或外交联的丙烯酸酯树脂以及醚化的蜜胺树脂为基础的热塑性聚丙烯酸酯油漆;

14. 以硅氧烷改性或氟改性的丙烯酸酯树脂为基础的油漆体系。

除了组分(A)和(B)之外, 本发明涂料组合物还优选含有一种如上面所列2.1、2.6和2.8中所述的位阻胺型、2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪和/或2-羟基苯基-2H-苯并三唑型的光稳定剂作为组分(C)。适宜加入的2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪型光稳定剂的其它实例可在US-A-4619956、EP-A-434608、US-A-5198498、US-A-5322868、US-A-5369140、US-A-5298067、WO-94/18278、EP-A-704437、GB-A-2297091、WO-96/28431中找到。在工艺上特别有意义的是加入2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪和/或2-羟基苯基-2H-苯并三唑, 尤其是2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪。

为实现最大的光稳定性, 加入上述名单中2.6中所列的位阻胺特别有利。因此本发明还涉及一种涂料组合物, 其中除组分(A)和(B)外, 还含有一种位阻胺型光稳定剂作为组分(C)。

这种稳定剂优选是2,2,6,6-四烷基哌啶衍生物, 其中含有至少一个下式基团



其中 G 是氢或甲基，尤其是氢。

组分 (C) 的用量优选是每 100 份重量的固体粘合剂用 0.05 - 5 份重量。

在 EP-A-356677 3-17 页的 a) 至 f) 中列出了可以作为组分 (C) 使用的四烷基哌啶衍生物的实例。该 EP-A 的这些部分被认为是本说明书的一部分。使用以下的四烷基哌啶衍生物特别合适：

二 (2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 丁二酸酯，

二 (2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯，

二 (1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯，

二 (1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基) 丁基 - (3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基) 丙二酸酯，

二 (1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯，

四 (2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 丁烷-1, 2, 3, 4-四羧酸，

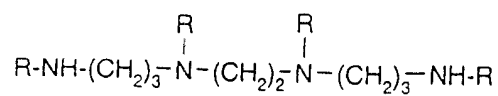
四 (1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基) 丁烷-1, 2, 3, 4-四羧酸酯，

2, 2, 4, 4-四甲基-7-氧杂-3, 20-二氮杂-21-氧代二螺[5.11.2]二十一烷，

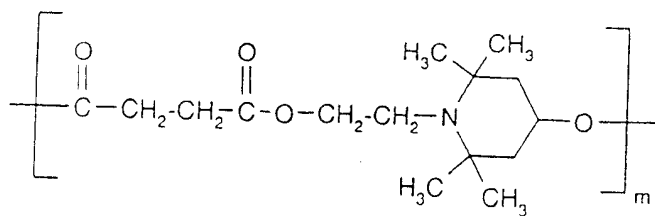
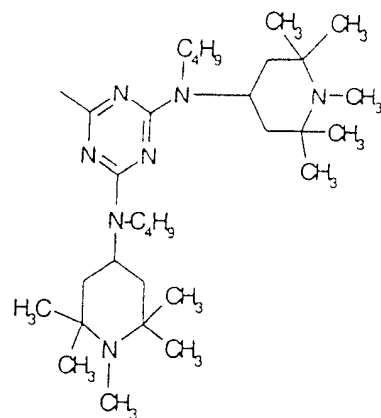
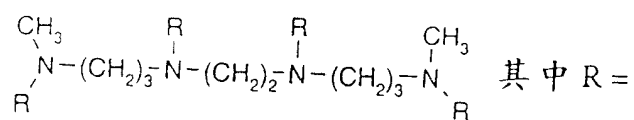
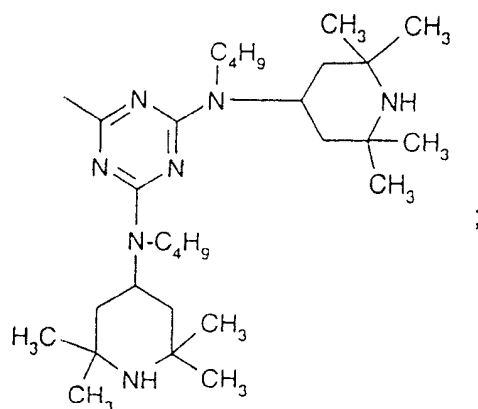
8-乙酰基-3-十二烷基-1, 3, 8-三氮杂-7, 7, 9, 9-四甲基螺[4.5]癸烷-2, 4-二酮，

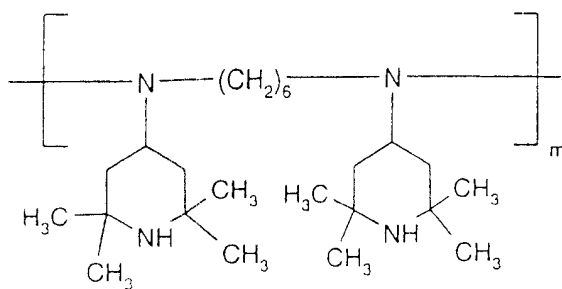
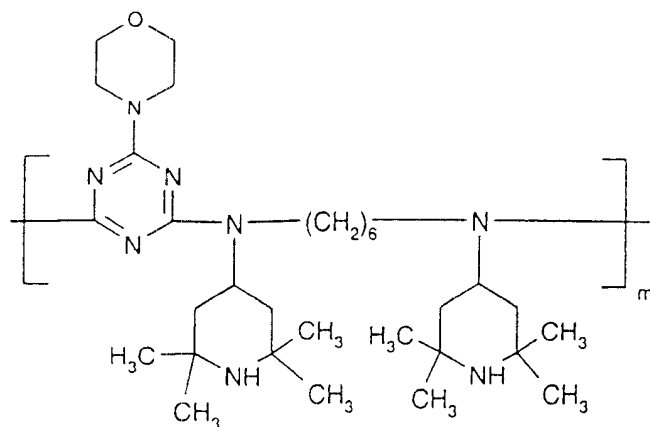
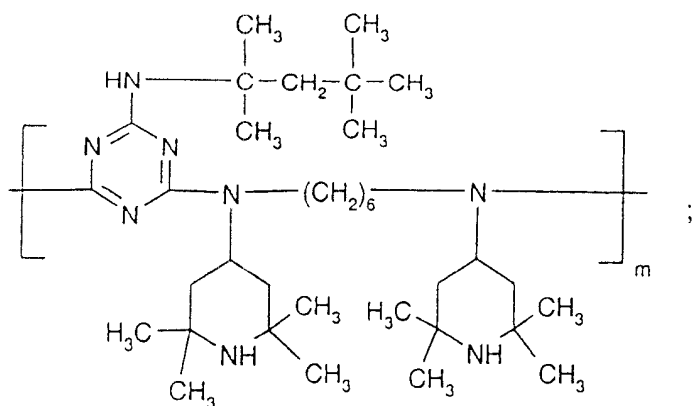
1, 1-二 (1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基氧羰基) -2- (4-甲氧苄基) 乙烯，

或下式化合物



其中 R =





其中 m 是 5 - 50。

除了组分 (A)、(B) 及可能使用的 (C) 之外, 涂料组合物中还可含有其它组分, 例如溶剂。颜料、染料、增塑剂、稳定剂、触变剂, 干燥催化剂和/或流平剂。可能加入的组分实例是在 Ullmann 化工大全 (第五版, VCH, Weinheim, 1991) A18 卷 429 - 471 页中所述的那

些。

可能的干燥催化剂或固化催化剂是例如有机金属化合物，胺，含氨基的树脂和/或膦类。有机金属化合物的实例是金属羧酸盐，尤其是金属 Pb、Mn、Co、Zn、Zr 或 Cu 的羧酸盐，或金属螯合物，尤其是金属 Al、Ti 或 Zr 的螯合物，或例如有机锡化合物等有机金属化合物。

金属羧酸盐的实例是 Pb、Mn 或 Zn 的硬脂酸盐，Co、Zn 或 Cu 的辛酸盐，Mn 和 Co 的环烷酸盐或相应的亚油酸盐、树脂酸盐或妥尔油酸盐。

金属螯合物的实例是铝、钛或锆的乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、水杨醛、水杨醛肟、邻羟基乙酰苯或三氟乙酰乙酸乙酯螯合物，以及这些金属的醇盐。

有机锡化合物的实例是氧化二丁锡、二月桂酸二丁锡或二辛酸二丁锡。

胺的实例特别是叔胺，例如三丁胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-二甲基乙醇胺、N-乙基吗啉、N-甲基吗啉或二氮杂双环辛烷（三亚乙基二胺）及它们的盐。其它的实例是季胺盐，例如氯化三甲基苄基铵。

含氨基的树脂同时又是粘合剂和固化催化剂。其实例是含氨基的丙烯酸酯共聚物。

所用的固化催化剂也可以是膦，例如三苯膦。

这种新的涂料组合物也可以是可辐射固化的涂料组合物。在这种情形中，粘合剂主要含其中有乙烯类不饱和键的单体或低聚化合物，它在施用后经过光化辐射而固化，即，转变成交联的高分子量形式。当体系是紫外光固化时，它一般还含有一种光引发剂。在上述的 Ullmann 化工大全，第 5 版，卷 A18，451-453 页中叙述了相应的体系。在可辐射固化的涂料组合物中，这种新型稳定剂也可以不加位阻胺使用。

本发明的涂料组合物可以施用于任何需要的基底上，例如金属、木材、塑料或陶瓷材料上。它们优选在汽车的涂饰中作为底涂层。如果面漆中含有两层，其中下层是着色的，而上层是不着色的，则这种新涂料组合物可用于上层或下层或者用于两层，但优选用于下层（着色层）。

本发明化合物还优选用于保护木材表面，例如，将式 I 化合物掺

入木材上的清漆、油漆、染剂或浸渍剂中。因此本发明还涉及稳定木材表面，例如木材上的涂层（尤其是清漆、油漆、染剂或浸渍剂）免遭光、氧和/或热的有害作用的方法，其作法是向木材内或木材上掺入或涂覆有效稳定数量的式 I 化合物。本发明式 I 化合物有效地减小了木材基底的变黄。式 I 化合物可以作为染色剂或浸渍剂的一部分或作为面漆的一部分施加。

施加在木材基底上，可以使用其中 R_9 与 R_{11} 定义相同的式 I 化合物，例如化合物 1（2,4,6-三（2-羟基-4-〔1-乙氧羰基-1-甲基乙氧基〕苯基）-1,3,5-三嗪）。优选的化合物同以上定义。

通常，按重量计位阻胺化合物的优选为粘合剂和溶剂总重量的 0.1-10%，更优选为 0.2-5%，最好是 0.2-2%。在用于木材时特别有价值的是位阻羟胺，如 EP-A-309401 中所述，或是相应的 N-氧化物，以及这些化合物的盐。

如果木材涂料是染色剂或浸渍剂，则优选使用一种溶剂，该溶剂可选自例如脂族烃、环脂烃、芳烃、醇、醚、酯、酮、二醇、乙二醇、醚、乙二醇酯、聚二醇或它们的混合物。此种情形下粘合剂优选选自醇酸树脂、改性醇酸树脂、自交联或非自交联的丙烯酸树脂、聚脂树脂、干性油、酚醛树脂、硝化纤维或它们的混合物。

可以加入常用的添加剂如杀真菌剂或杀虫剂。常用的杀真菌剂的实例是氧化三丁基锡，苯基汞盐，环烷酸铜，1-氯萘或五氯苯酚。使用的杀虫剂是 DDT、狄氏剂、林丹，azaconazol，氯氰菊酯、洁而灭、propiconazol 或对硫磷。

任何适合的涂覆木材的涂料组合物均可作为辅助的表面涂料使用。它通常含有一种溶在或分散在有机溶剂或水中或二者混合物中的粘合剂。这种粘合剂一般可以是表面涂料树脂，它在空气中干燥或在室温下硬化。这类粘合剂的实例有硝化纤维、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、不饱和的聚酯树脂、聚丙烯酸酯、聚氨基甲酸乙酯、环氧树脂、酚醛树脂，尤其是醇酸树脂。该粘合剂也可以是不同表面涂料树脂的混合物。倘若粘合剂是可固化的粘合剂，则通常与固化剂和/或促进剂一起使用。

涂料也可以是一种可辐射交联的、无溶剂的可光聚化合物制剂。实例有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的混合物，不饱和的聚酯/苯乙烯混合物

或其它乙烯类不饱和单体或低聚物的混合物。

表面涂料可以含有可溶性染料和/或颜料和/或填料。颜料可以是有机的、无机或金属颜料。这些颜料可以是不透明或是透明的，例如透明的氧化铁。填料通常是高岭土、碳酸钙或硅酸铝、优选表面涂料是透明的清漆，即，它不含不溶解的组分。

本发明特别适用于以下用途：

户内用途，例如家具、拼花地板、刨花板或木工制品；

户外用途，例如篱笆、建筑部件、木质门窗顶饰、窗框等。

如果需要最大程度的稳定，则可以应用一种完整的木材保护体系。这种木材保护体系包含一种本发明的浸渍剂，任选地含中间层和最终的表面涂层，该体系可以是如上所述被稳定的。

这种新的涂料组合物可以用常用方法施加到基底上，例如刷涂、喷涂、浇注、浸涂或电泳涂布；也见 Ullmann 化工大全，第五版，卷 A18, 491 - 500 页。

根据粘合剂体系，涂料可以在室温下或通过加热固化。优选涂料在 50 - 150℃ 下固化，在粉末涂料或卷材涂料的情形中，温度甚至更高。

根据本发明得到的涂料具有优异的耐光、氧和热的损害作用的性能；特别应该指出的是，这样得到的涂料，例如油漆，具有良好的光稳定性和耐气候老化性。

因此本发明还涉及一种涂料，尤其是油漆，它由于含有本发明式 (I) 化合物而被稳定，能对抗光，氧和热的破坏作用。该油漆优选是汽车用的底层涂料或是木材涂料。本发明还涉及一种稳定以有机聚合物为基础的涂料免遭光、氧和/或热破坏的方法，其中包括使涂料组合物与含有式 (I) 化合物的混合物混合，本发明还涉及含有式 (I) 化合物的混合物在涂料组合物中作为对抗光、氧和/或热破坏的稳定剂的应用。

这种涂料组合物可以含有粘合剂于其中可溶的有机溶剂或溶剂混合物。涂料组合物也可以是水溶液或水基分散体。载液也可以是有机的溶剂与水的混合物。涂料组合物可以是高固含量的油漆，或不含溶剂（即，粉末涂布材料）。粉末涂料在例如 Ullmann 化工大全，第五版，A18 卷 438 - 444 中有叙述。粉末涂料也可以是粉末浆的形式（粉末分散体，优选在水中）。

颜料可以是无机、有机或金属颜料。这种新涂料组合物优选不含颜料和作为透明涂层使用。

同样优选的是在汽车工业中使用该涂料组合物作为底漆，尤其是作为油漆涂饰的着色涂层。但它也可以作为面漆使用。

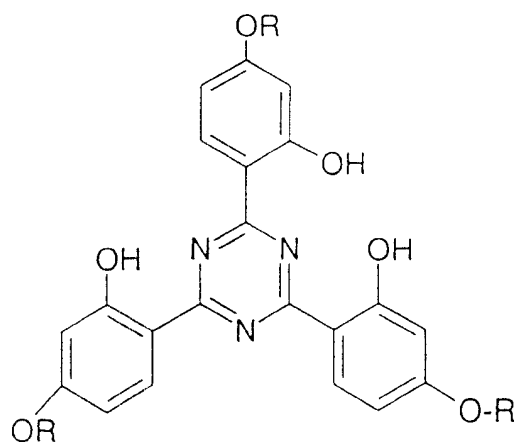
稳定剂（组分 B）也可以是两种或多种式 I 化合物的混合物。

下面的实施例进一步说明了本发明而不构成任何限制。其中的份数和百分数均指重量；实施例中提到的室温是指 20-25℃。在溶剂混合物（例如层析中），所述份数指体积。除非特地指明均使用这些定义。

采用以下缩写：

THF	四氢呋喃
abs.	无水
m.p.	熔点或熔点范围
NMR	核磁共振
torr = 托；mmHg	（1 托约为 133 帕）
Tg	玻璃化转变温度
h	小时

以下化合物是式 I 化合物的实例；后缀 -n 均代表直链基团，后缀 -i 代表不同异构基因的混合物：



编号	R =	m.p./°C
(1)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$	150
(2)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-CH}_3$	131
(3)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$	86-91
(4)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$	48-49
(5)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$	71-73
(6)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$	56-57
(7)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_3$	53-54
(8)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{O-CH}_3$	98-101
(9)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{O)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	47-48
(10)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{O)}_3\text{-C}_2\text{H}_5$	42-44
(11)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}\text{-i}$	55-56
(12)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_{13}\text{-n}$	
(13), (14)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_{13}\text{-n/C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$	
(15)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-N(n-C}_4\text{H}_9)_2$	
(16), (17)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5/\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-N(n-C}_4\text{H}_9)_2$	
(18)	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}\text{-i}$	

实施例 1: 2, 4, 6 - 三 (4 - [1 - 乙氧羰基 - 1 - 甲基乙氧基] - 2 - 羟基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪 (化合物 1)

将 203g (0.50mol) 2, 4, 6 - 三 (2, 4 - 二羟基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪、644g (3.30mol) α - 溴异丁酸乙酯 (Fluka, 97%) 和 112g (1.65mol)

乙醇钠 (Fluka, >95%) 在 1.00 L 无水乙醇 (Fluka, >99.8%, 无水) 中的混合物于氮气和搅拌下加热至 78℃。在 1.5h、3.5h 和 4.5h 之后向反应混合物中加入 37.4g (0.55mol) 乙醇钠 (Fluka, >95%)。6 小时后将其冷却到 25℃, 倒入 1.00 L 2% 盐酸中。用乙酸乙酯萃取水相。有机相用硫酸镁干燥。减压除去溶剂, 自异丙醇中结晶后得到标题产物, 为浅黄色粉末 (熔点 150℃)。

实施例 2: 2, 4, 6-三(4-[1-甲氧羰基-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪 (化合物 2)

将 40.5g (0.100mol) 2, 4, 6-三(2, 4-二羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪、119g (0.660mol) α -溴异丁酸甲酯 (Fluka, 97%) 和 17.8g (0.330mol) 甲醇钠 (Fluka, >95%) 在 1.00 L 无水甲醇 (Fluka, >99.8%, 无水) 中的混合物于氮气和搅拌下加热至 78℃。2 小时后向反应混合物中加入 17.8g (0.330mol) 甲醇钠 (Fluka, >95%)。16 小时后将其冷却到 25℃, 倒入 1.00 L 2% 盐酸中。用乙酸乙酯萃取此水相, 有机相用硫酸镁干燥。减压除去溶剂, 在硅胶 (Fluka, 60 号硅胶, 0.040-0.063mm) 上用 20:1 的氯仿/乙酸乙酯层析得到标题产物, 为浅黄色粉末 (熔点 131℃)。

实施例 3: 2, 4, 6-三(4-[1-正丁氧羰基-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪 (化合物 3)

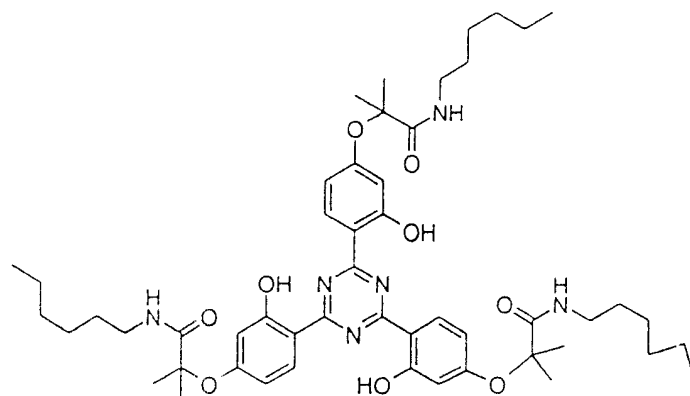
将 3.00g (4.00mmol) 2, 4, 6-三(4-[1-乙氧羰基-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪 (化合物 1)、5.90g (80.0mmol) 正丁醇和 0.60g (2.40mmol) 氧化二丁锡在 20ml 二甲苯中的混合物加热沸腾 16 小时。形成的乙醇在反应期间被蒸走。反应结束后减压除去溶剂。形成的残余物在硅胶 (Fluka, 60 号硅胶, 0.040-0.063mm) 上用 5:1 的己烷/乙醚层析。除去溶剂后得到黄色油状产物, 它在长期放置时结晶; m. p. 86-91℃。

实施例 4-11:

利用实施例 3 中所述方法或与 BG-A-2273498 中所述的酯基转移技术相似的方法, 由化合物 1 和以下起始物得到化合物 4-11:

编号	起始物	产物熔点
4	HO-(CH ₂) ₇ CH ₃	48-49°C
5	HO-(CH ₂) ₅ CH ₃	71-73°C
6	HO-(CH ₂) ₆ CH ₃	56-57°C
7	HO-(CH ₂) ₁₁ CH ₃	53-54°C
8	HO-(CH ₂ CH ₂ O)CH ₃	98-101°C
9	HO-(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅	47-48°C
10	HO-(CH ₂ CH ₂ O) ₃ C ₂ H ₅	42-44°C
11	HO-C ₈ H ₁₇ (异构体混合物)	55-56°C

实施例 12-14: 2,4,6-三(4-[1-(N-己基氨基羰基)-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪(化合物 12)



将 10.5g (0.014mol) 2,4,6-三(4-[1-乙氧羰基-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪(化合物 1)、28.3g (0.28mmol) 己胺和 2.1g (0.0085mol) 氧化二丁锡在 60ml 无水二甲苯中的混合物在 130°C 于氩气下加热 5 天。减压除去溶剂。柱层析得到标题产物:

(化合物 12: ¹H NMR(CDCl₃): 0.82 (m, 9H), 1.25 (m, 18H), 1.49-1.60 (m, 9H), 1.65 (s, 27H), 3.30 (d, t, J= 7.5 Hz, J= 6 Hz, 6H), 6.38 (t, J= 6.0, 3H), 6.57-6.60 (m, 6H), 8.05 (d, J=8.6 Hz, 3H), 13.16 (s, 3H))

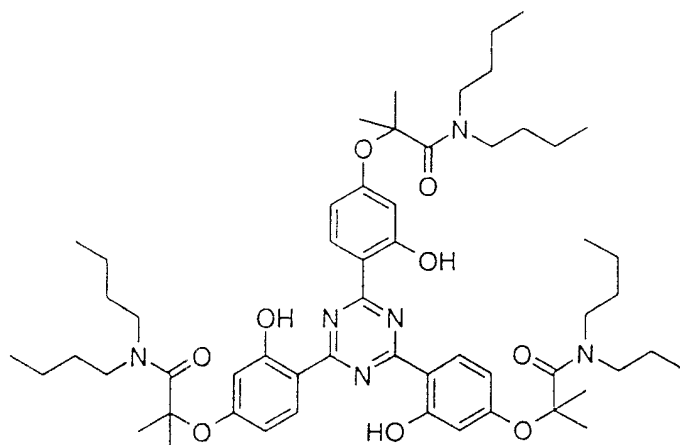
以及 2,4-二(4-[1-乙氧羰基-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-6-一(4-[1-(N-己氨基羰基)-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪

(化合物 13 : ^1H NMR(CDCl_3): 0.82 (m, 3H), 1.24-1.29 (m, 12 H), 1.65 (s, 9H), 1.70 (s, 9H), 3.30 (q, $J=6.7$ Hz, 2H), 4.27 (q, $J=7.1$, 4H), 6.41-6.57 (m, 7H), 8.00 (d, $J=9.6$ Hz, 2H), 8.02 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 13.16 (s, 3H)),

和 2-一(4-[1-乙氧羰基-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-4,6-二(4-[1-(N-己氨基羰基)-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪(化合物 14)。

实施例 15-17:

2,4,6-三(4-[1-(N,N-二丁氨基羰基)-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪(化合物 15)



在氩气下将 21ml 2.0M 的三甲基铝/己烷溶液加到 5.5g (0.042mol) 二丁胺在 35ml 无水二氯甲烷中的溶液里。15 分钟后, 向反应混合物中加入 10.5g (0.014mol) 2,4,6-三(4-[1-乙氧羰基-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪(化合物 1)。1 天后加入 10ml 无水二甲苯, 并蒸馏掉二氯甲烷。随后将反应混合物在 130℃ 下加热 2 天, 然后加入 10ml 20% HCl。该反应混合物用乙酸乙酯萃取, 有机相用硫酸镁干燥。经柱层析后得到标题化合物

(化合物 15 : ^1H NMR (CDCl_3) : 0.80 (t, $J=7.1$

Hz, 9H), 0.90 (t, $J=7.1$ Hz, 9H), 1.12-1.4 (m, 24H), 1.71 (s, 27H), 3.29-3.35 (m, 6H), 3.50-3.55 (m, 6H), 6.39-6.60 (m, 6H), 8.00-8.02 (m, 3H), 13.24 (s, 3H))

以及 2,4-二(4-[1-乙氧羰基-1-甲基乙氧基]-2-羟基苯基)-6-一(4-[1-(N,N-二丁氨基羰基)-1-甲基乙氧基]-2

- 羟基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪

(化合物 16; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 0.80-1.00 (m, 6H), 1.20-1.35 (m, 14H), 1.70 (s, 18H), 1.71 (s, 9H), 3.29-3.35 (m, 2H), 3.49-3.54 (m, 2H), 4.27 (q, $J=7.1\text{ Hz}$, 4H), 6.42-6.55 (m, 6H), 8.00 (d, $J=9.8\text{ Hz}$, 1 H), 8.02 (d, $J=9.00\text{ Hz}$, 2H), 13.26 (s, 3H))

和 2 - (4 - [1 - 乙氧羰基 - 1 - 甲基乙氧基] - 2 - 羟基苯基) - 4, 6 - 二 (4 - [1 - (N, N - 二丁氨基羰基) - 1 - 甲基乙氧基] - 2 - 羟基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪 (化合物 17)。

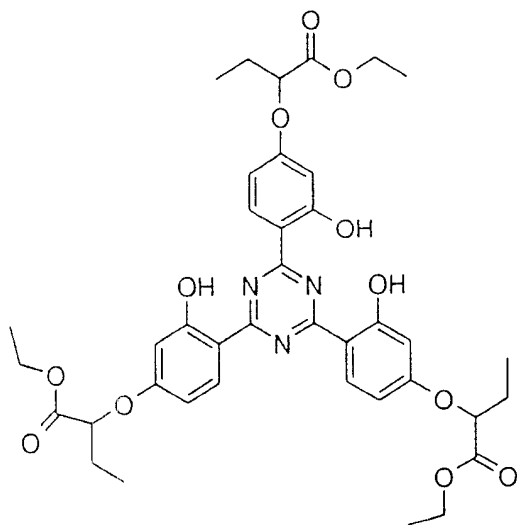
实施例 18: 2, 4, 6 - 三 (4 - [1 - 辛氧羰基乙氧基] - 2 - 羟基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪 (化合物 18)

203g (0.50mol) 2, 4, 6 - 三 (2, 4 - 二羟基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪按照实施例 1 的方法与 3.30mol α - 溴丙酸乙酯 (Fluka, 97%) 反应。形成的三乙酯在氧化二丁锡存在下按实施例 3 的方法用辛醇 (异构体混合物) 进行酯基转移反应。除去溶剂之后得到标题产物 (化合物 18), 为黄色油状物, 长期放置时结晶。

实施例 19: 2, 4, 6 - 三 (2 - 羟基 - 4 - (1 - 乙氧羰基丙氧基) 苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪

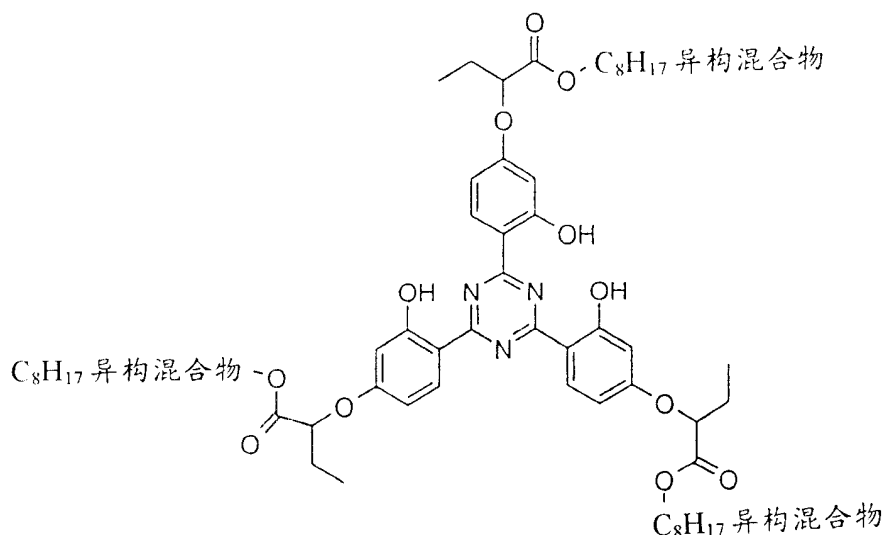
将 10.1g (0.025mol) 2, 4, 6 - 三 (2, 4 - 二羟基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪加到 5.6g (0.0825mol) 乙醇钠在 70ml 无水乙醇中的溶液里, 该混合物变成红色。将该混合物热至回流温度后, 逐滴加入 16.1g

(0.0825mol) 2 - 溴丁酸乙酯。4 小时后将混合物热过滤, 蒸发掉溶剂, 残余物溶在 350ml 乙酸乙酯中。有机相依次用水、盐酸溶液和水洗, 用 MgSO_4 干燥, 蒸除溶剂, 残余物在硅胶上用己烷/乙酸乙酯层析, 得到以下结构的化合物 (m. p. 101 - 105°C)。



实施例 20: 2,4,6-三(2-羟基-4-(1-辛氧羰基丙氧基)苯基)-1,3,5-三嗪

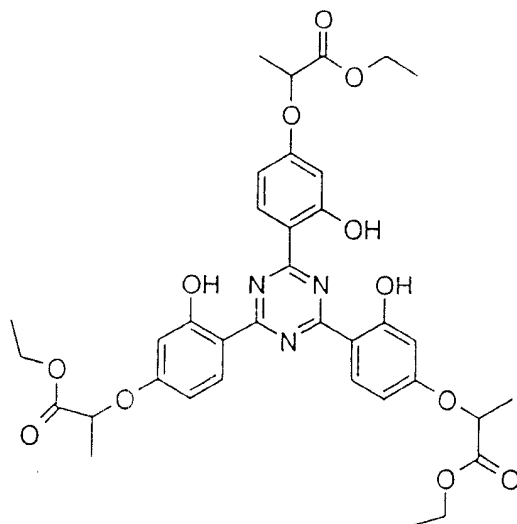
将 10.1g (0.025mol) 2,4,6-三(2-羟基-4-(1-乙氧羰基丙氧基)苯基)-1,3,5-三嗪与 1g (0.004mol) 氧化二丁锡和 15.8ml (0.1mol) 辛醇(异构体混合物)在 50ml 二甲苯中回流 10 小时,直到乙醇不再分裂出来。将反应混合物冷却,用水洗,用 MgSO_4 干燥。将溶剂浓缩,残余物用硅胶层析,得到以下结构的浅黄色树脂状物质:



实施例 21: 2,4,6-三(2-羟基-4-(1-乙氧羰基乙氧基)苯基)-1,3,5-三嗪

将 40.5g (0.100mol) 2,4,6-三(2,4-二羟基苯基)-1,3,5-

三嗪和 42.8g (0.310mol) 无水 K_2CO_3 悬浮在 250ml 50℃ 的二甲基甲酰胺中。30 分钟后，加入 45.1g (0.330mol) 2-氯丙酸乙酯，将混合物再搅拌 14h 后热过滤，减压除去溶剂。将残余物溶在 300ml 二氯甲烷中用水、盐酸和水依次洗涤，用 $MgSO_4$ 干燥，蒸发浓缩。残余物在硅胶上层析，得到以下结构的产物 (m. p. 115 – 120℃)：

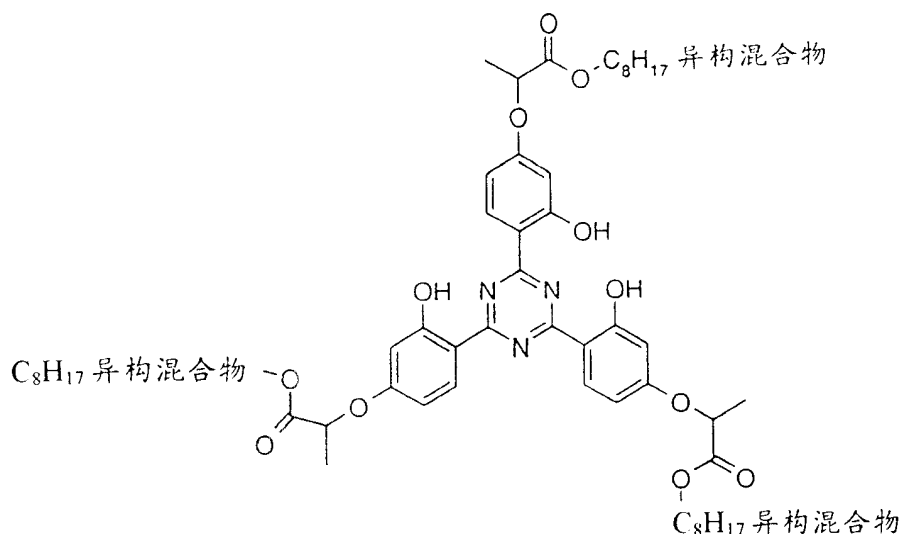


实施例 22：2,4,6-三(2-羟基-4-(1-甲氧羰基乙氧基)苯基)-1,3,5-三嗪

此甲酯按照与实施例 21 相似的方法制备 (熔点 145 – 147℃)。

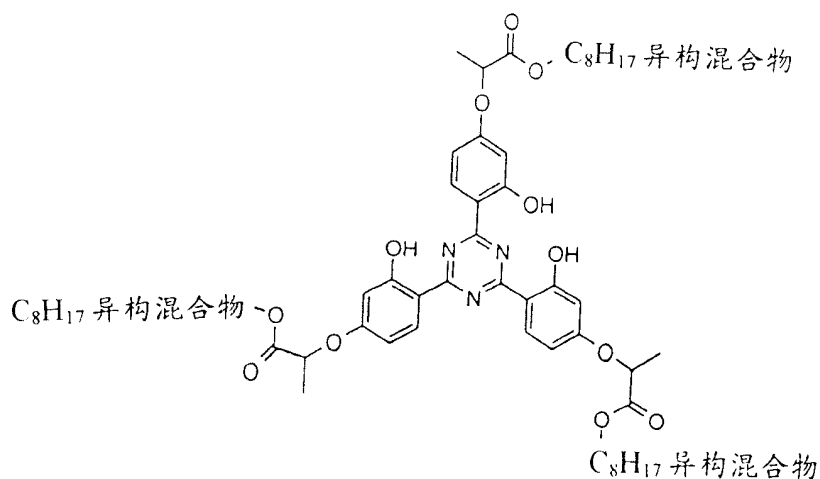
实施例 23：2,4,6-三(2-羟基-4-(1-辛氧羰基乙氧基)苯基)-1,3,5-三嗪

将 15.60g (0.0235mol) 2,4,6-三(2-羟基-4-(1-甲氧羰基乙氧基)苯基)-1,3,5-三嗪与 0.45g (0.00235mol) 对甲苯磺酸一水合物和 14.85ml (0.094mol) 辛醇 (异构体混合物) 一起在 50ml 二甲苯中回流 10 小时，直到不再分出甲醇。然后将反应混合物冷却，用水洗，用 $MgSO_4$ 干燥。将溶剂蒸发，残余物在硅胶上层析，得到以下结构的浅黄色树脂状物质：

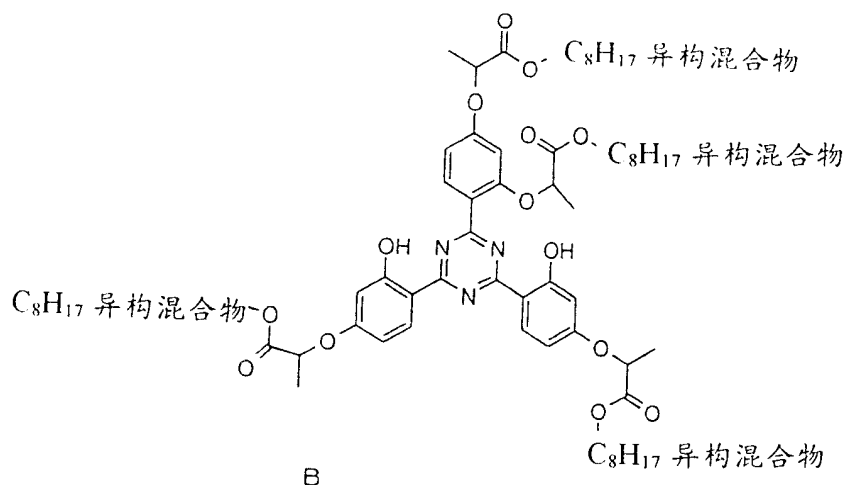


实施例 24： 含比例为 100 : 1 至 1 : 100 的 A (2, 4, 6 - 三 (2 - 羟基 - 4 - (1 - 辛氧羰基乙氧基) 苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪) 和 B (2 - (2, 4 - 二 (1 - 辛氧羰基乙氧基) 苯基) - 4, 6 - 二 (2 - 羟基 - 4 - (1 - 辛氧羰基乙氧基) 苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪) 的混合物

将 40.5g (0.100mol) 2, 4, 6 - 三 (2, 4 - 二羟基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪和 48.37g (0.350mol) 无水 K₂CO₃ 悬浮在 250ml 50℃ 的二甲基甲酰胺中。30 分钟后加入 88.61g (0.350mol) 2 - 溴丙酸辛酯 (辛基异构体混合物)，将混合物再搅拌 14 小时。将反应混合物热过滤，减压除去溶剂。残余物溶在 300ml 甲苯中，用水、HCl 水溶液和水依次洗，用 MgSO₄ 干燥，蒸发浓缩。得到含有 A (同实施例 23) 和 B 的树脂状产物。



A



B) 应用实施例

实施例 B1

a) 浸渍剂：向市售的浸渍剂 (Xylamon Incolore, 制造商: Sepam) 中加入占制剂总重量 0.5 % 的下表表 1 中列出的添加剂。

此浸渍剂用刷子涂在云杉板上 (涂一次)，在室温下干燥 24 小时。

b) 表面涂层：由以下材料制备表面涂层

53.48 份重量的醇酸树脂 (Jägalyd Antihydre™, E. Jäger KG, 60 % 的石油溶剂溶液)；

10.69 份重量的触变辅助剂 (Jägalyd Antihydro - Thix™, E. Jäger KG, 50 % 溶液)；

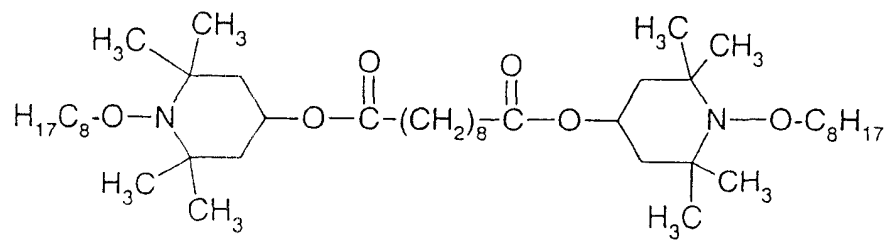
1.92 份重量的加速剂 (Jäger Antihydro - Tockner™)；

33.44 份重量的溶剂 (Terlitol 30™)；

0.32 份重量的防结皮剂 (Ascinin™ P, BAYER)；

0.15 份重量的防结皮剂 (Luactin™ M, BASF)。

此表面涂料用加入 1.0 % 的新型式 I 紫外吸收剂和 1.0 % 以下化合物 (位阻胺型光稳定剂, Ciba Specialty Chemicals) 来稳定。



所述数量均以粘合剂的固体含量为基础。制备一个不加这些稳定剂的对照样品。

将此表面涂料用刷子涂到已浸渍的云杉板上（涂 3 次），每次涂完后在室温下干燥 24 小时。

样品随后进行加速的老化试验：最大光强在 340nm 的紫外灯；气候老化周期：58℃下光照 5 小时，22℃下 1 小时喷雾。

在所述的老化期之后，根据 DIN 6174 测定颜色变化ΔE；所用的对照样是用未经稳定的浸渍剂和未经稳定的表面涂料制备的未经老化的样品。结果整理在表 1 中。

表 1：按照 DIN 6174 对 1000 h

老化的云杉板测得的颜色变化ΔE

稳定剂	颜色变化ΔE
无	28.3
化合物 4	22.1
化合物 1	18.3

实施例 B2：

象实施例 B1 一样制备另外的样品，但是用松木和不同的浸渍剂（Xylophene MultiusagesTM, Xylochimie），刷浸渍剂两次，每次之后在室温下干燥 24 小时。

加速老化试验用一台 Xenon Weather - O-meterTM（CAM 周期：60℃下曝光 102 分钟，40℃下曝光/冲洗 18 分钟）。

在老化 200 小时后按照 DIN 6174 得到的颜色变化列在表 2 中。

表 2：按照 DIN 6174 对老化

200 小时的松木测得的颜色变化 ΔE

稳定剂

颜色变化 ΔE

无	8.0
化合物 11	4.3

实施例 B3：2 涂层金属漆的稳定

将试验化合物掺加到 30g Solvesso[®] 100⁴⁾中并在以下成分（重量份数）的透明涂料中试验

Synthacryl [®] SC 303 ¹⁾	27.51
Synthacryl [®] SC 370 ²⁾	23.34
Maprenal [®] 650 ³⁾	27.29
乙酸丁酯/丁醇 (37/8)	4.33
异丁醇	4.87
Solvesso [®] 150 ⁴⁾	2.72
Kristallöl K-30 ⁵⁾	8.74
流平助剂 Baysilon [®] MA ⁶⁾	1.2
	100.0

1) Hoechst AG 的丙烯酸酯树脂，二甲苯/丁醇 (26/9) 中的 65 % 溶液

2) Hoechst AG 的丙烯酸酯树脂，Solvesso[®] 100⁴⁾中的 75 % 溶液

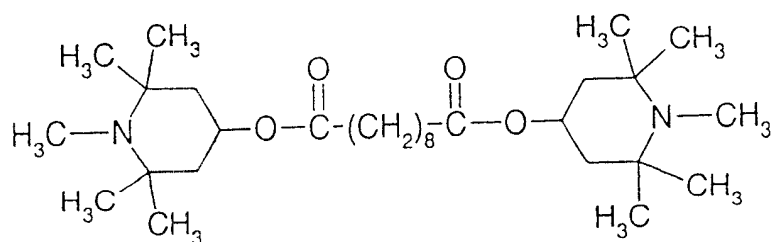
3) Hoechst AG 的蜜胺树脂，55 % 异丙醇溶液

4) 芳烃混合物（制造商：Esso）；沸程 182 - 203 °C（Solvesso[®] 150）或 161 - 178 °C（Solvesso[®] 100）

5) 脂肪烃混合物（制造商：Shell）；沸程 145 - 200 °C

6) 在 Solvesso[®] 150⁴⁾中的 1 % 溶液（制造商：Bayer AG）

向此透明涂料加入 1.5 % 重量的化合物 11，在某些样品中，再加入 0.7 % 的以下化合物 A



加入量均以涂料中的固体含量为基础。采用的对照样是无光稳定剂的透明涂料。

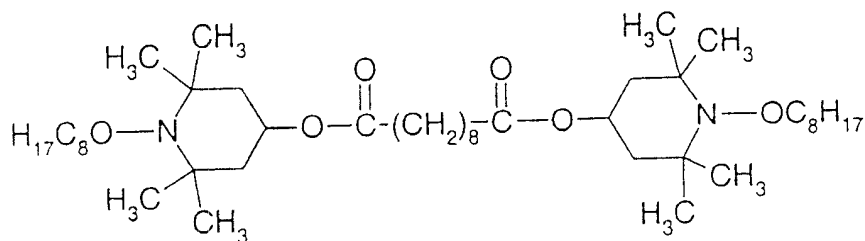
将透明涂料用 Solvesso[®] 100 稀释至喷涂粘度，喷涂到制备好的铝板（Uniprime[®] Epoxy，金属银底涂层），将涂过的板在 130℃ 下烘烤 30 分钟，结果形成厚度为 40–50μm 的透明的涂料干膜。

然后将样品在 UVCON[®] 气候老化装置（Altas Corp., UVB-313 灯）中作老化试验，采用 70℃ 下紫外辐照 4 小时和在 50℃ 下冷凝 4 小时的循环周期。

样品按常规间隔检验光泽度（按照 DIN 67530 20° 光泽度）和无龟裂性。

按照本发明稳定的样品比未被稳定的对照样品显示也好得多的耐气候稳定性（光泽保留度，无龟裂性）。

实施例 B4：重复实施例 B3 的步骤，但是使用的透明涂料按重量计含有 1.0% 的下式化合物 B 而不是 0.7% 的化合物 A，而且该涂料是涂覆到红色的金属底涂层上。使用的式 I 新型稳定剂的数量列在下面的表 4 中（标有化合物编号，数量均以涂料的固体含量为基础）。



按常规时间间隔检验光泽度（按照 DIN 67530 20° 光泽度）和无龟裂性；测得老化开始前的光泽度值为 94。结果列在下面的表 4 中。

表 4：2400 小时气候老化后 DIN 67530 的 ° 光泽度

稳定剂化合物 B	式 I 化合物	20° 光泽度
无	无	1600 小时后出现龟裂
1 % B	无	44
1 % B	1 % 化合物 1	87
1 % B	1 % 化合物 4	86

按照本发明稳定的样品显示出优异的光泽保持性和无龟裂性。

实施例 B5：木材清漆

由以下物质制备表层涂料：

73.80 份重量的醇酸树脂（Jagol PS 21TM，E. JÄGER KG，100%）；

4.16 份重量的固化促进剂（Jäger Antihydro-TrocknerTM）；

20.80 份重量溶剂（ExxolTM D40，EXXON）；

0.52 份重量抗结皮剂（Exkin 2TM，EXXON）

0.72 份重量抗结皮剂（Lanco Gidd AHTM；Lubrizol Coatings Additiver, Germany）。

如实施例 B2 中所述进行涂覆。本发明稳定剂的用量为清漆固体含量的 1 %、化合物 11 作为 85 % 重量的甲氧基丙醇溶液加入。

用 Xenon Weather - o -meterTM 进行加速气候老化试验（CAM 7 循环）。

800 小时气候老化后按 DIN 6174 测得的颜色变化ΔE 示于表 5 中。

表 5：800 小时气候老化后松木
按 DIN 6174 测得的颜色变化ΔE

稳定剂	颜色变化ΔE
-----	--------

无	22.3
化合物 11	11.7
化合物 18	11.6

实施例 B6：掺入感光材料中

将成分（每 m²）如下的明胶层按常规方式涂覆到聚酯基底上：

<u>组 分</u>	<u>数 量</u>
明胶	1200mg
磷酸三甲苯酯	510mg
固化剂	40mg
润湿剂	100mg
式 I 化合物	225mg

固化剂是 2-羟基-4,6-二氯-1,3,5-三嗪的钾盐。润湿剂是 4,8-二异丁基萘-2-磺酸钠。

明胶层在 20℃下干燥 7 天。

当使用新化合物 11 时，得到了适合感光记录材料的清澈的透明层，例如作为紫外过滤层。