



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106536613 B

(45)授权公告日 2019.06.28

(21)申请号 201580038342.5

(22)申请日 2015.05.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106536613 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(30)优先权数据

14168430.8 2014.05.15 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.01.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/060366 2015.05.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/173190 EN 2015.11.19

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 M·维塔利 E·加尔弗里

D·阿尔维兹

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.

C08L 23/04(2006.01)

C08K 5/00(2006.01)

C08K 5/3492(2006.01)

(56)对比文件

CN 1165138 A,1997.11.19,

CN 102482261 A,2012.05.30,

CN 103153985 A,2013.06.12,

CN 102307940 A,2012.01.04,

EP 1038912 A2,2000.09.27,

A.P. Mar'in 等.《Diffusion of high molecular weight ,sterically,hindered amines in polypropylene》.《Journal of applied polymer science》.2000,第75卷(第7期),第890页至第896页.

审查员 张宇

权利要求书2页 说明书20页

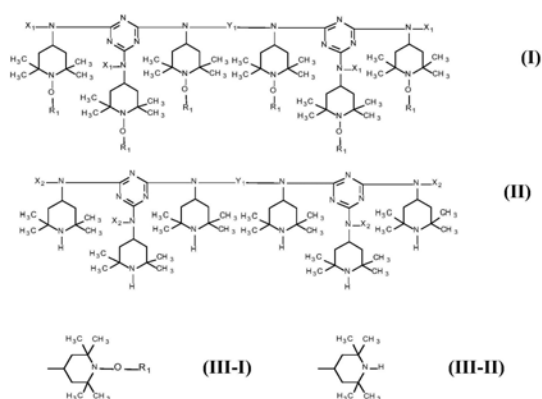
(54)发明名称

高效稳定剂

(57)摘要

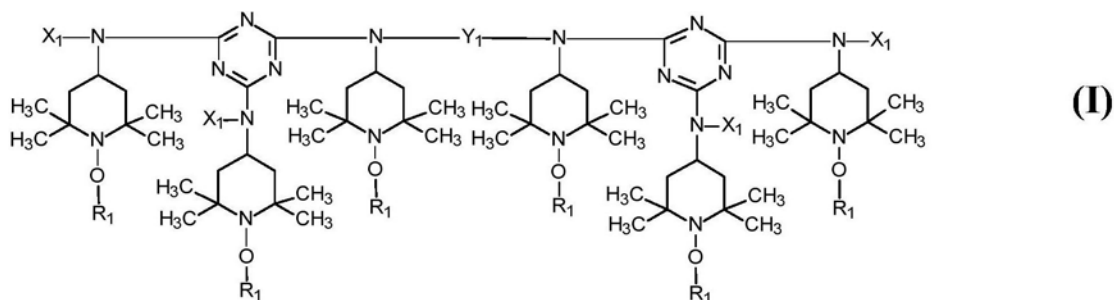
本发明涉及一种稳定剂组合物,其包含:

(I):式(I)化合物和(II):式(II)化合物,其中:基团R₁相互独立地为C₁-C₁₈烷基或C₃-C₁₂环烷基;基团X₁相互独立地为氢、C₁-C₁₈烷基、C₃-C₁₂环烷基或者式(III-I)的基团;基团X₂相互独立地为氢、C₁-C₁₈烷基、C₃-C₁₂环烷基或者式(III-II)的基团;且Y₁为C₂-C₁₂亚烷基。



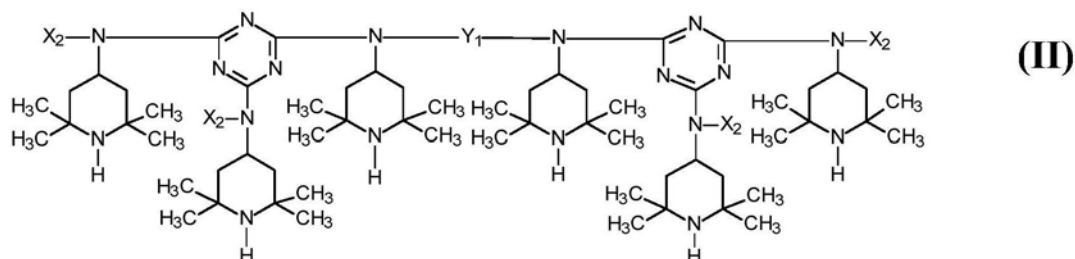
1. 一种稳定剂组合物,其包含:

(I) 式 (I) 化合物:



和

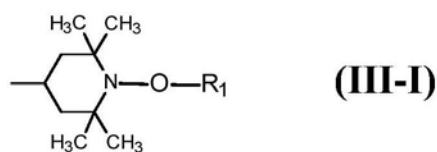
(II) 式 (II) 化合物:



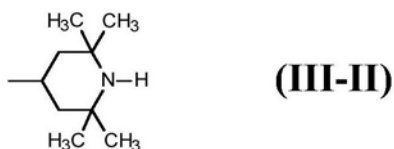
其中:

基团R₁相互独立地为C₁-C₁₈烷基或C₃-C₁₂环烷基;

基团X₁相互独立地为氢、C₁-C₁₈烷基、C₃-C₁₂环烷基或者式 (III-I) 的基团;



基团X₂相互独立地为氢、C₁-C₁₈烷基、C₃-C₁₂环烷基或者式 (III-II) 的基团;



且Y₁为C₂-C₁₂亚烷基。

2. 根据权利要求1的稳定剂组合物,其中:

基团R₁相互独立地为C₁-C₁₂烷基或C₃-C₆环烷基;

基团X₁相互独立地为氢、C₁-C₁₂烷基或C₃-C₆环烷基;基团X₂相互独立地为氢、C₁-C₁₂烷基或C₃-C₆环烷基;且Y₁为C₂-C₆亚烷基。

3. 根据权利要求1的稳定剂组合物,其中基团R₁、X₁和X₂为C₁-C₄烷基,且Y₁为六亚甲基。

4. 根据权利要求1的稳定剂组合物,其中R₁为正丙基,X₁和X₂为正丁基,且Y₁为六亚甲基。

5. 根据权利要求1的稳定剂组合物,其中式 (I) 化合物与式 (II) 化合物的重量比为1:5-5:1。

6. 一种组合物,其包含:

(A) 经受由光、热或氧化引发的降解的有机材料,

和

(B) 如权利要求1中所定义的稳定剂组合物。

7. 根据权利要求6的组合物,其中有机材料选自低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物和聚丙烯均聚物或共聚物。

8. 根据权利要求6的组合物,其还包含:

(C) UV吸收剂,

和任选

(D) 选自抗氧化剂、滑爽剂、防结块剂、热填料、颜料、防雾和防霜剂的其它添加剂。

9. 由根据权利要求6的组合物制成的制品。

10. 根据权利要求9的制品,其为单层膜或者3-7层的多层膜。

11. 根据权利要求10的制品,其为在至少一个层中包含如权利要求1中所定义的式(I)化合物且在另一层中包含如权利要求1中所定义的式(II)化合物的多层膜。

12. 一种稳定有机材料以防由光、热或氧化引发的降解的方法,其包括将如权利要求1中所定义的稳定剂组合物结合至有机材料中。

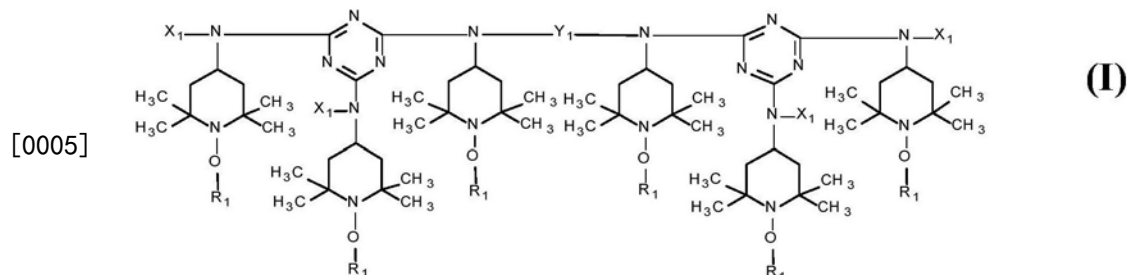
高效稳定剂

[0001] 本发明涉及包含两种特殊位阻胺化合物的稳定剂组合物,包含所述稳定剂组合物的经受由光、热或氧化引发的降解的有机材料,和所述稳定剂组合物的用途以及仅包含所述稳定剂组合物的一种位阻胺化合物的特定聚合物。

[0002] 本发明稳定剂组合物特别作为光稳定剂用于农业中所用且特征是来自土壤消毒和作物生长期间的农艺实践中所用化学品(含硫或含氯化合物)的高污染物水平的的塑料应用,通常聚烯烃应用中,

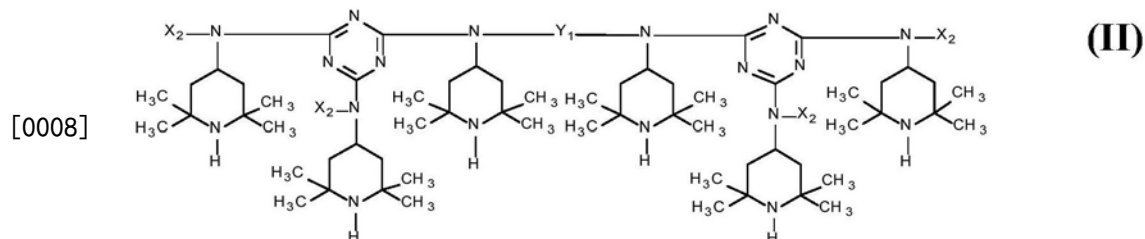
[0003] 更详细地讲,本发明涉及稳定剂组合物,其包含:

[0004] (I) 式(I)化合物:



[0006] 和

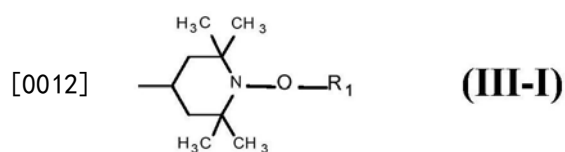
[0007] (II) 式(II)化合物:



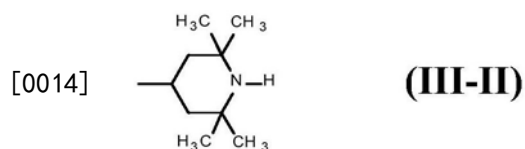
[0009] 其中:

[0010] 基团R₁相互独立地为C₁-C₁₈烷基或C₃-C₁₂环烷基;

[0011] 基团X₁相互独立地为氢、C₁-C₁₈烷基、C₃-C₁₂环烷基或者式(III-I)的基团;



[0013] 基团X₂相互独立地为氢、C₁-C₁₈烷基、C₃-C₁₂环烷基或者式(III-II)的基团;



[0015] 且Y₁为C₂-C₁₂亚烷基。

[0016] C₁-C₁₈烷基的实例为甲基、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。

[0017] C_3 - C_{12} 环烷基的实例为环戊基、环己基、环庚基、环辛基和环十二烷基。

[0018] C_2 - C_{12} 亚烷基的实例为亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、2,2-二甲基三亚甲基和六亚甲基。

[0019] 一个优选实施方案涉及稳定剂组合物,其中:

[0020] 基团 R_1 相互独立地为 C_1 - C_{12} 烷基或 C_3 - C_6 环烷基;

[0021] 基团 X_1 相互独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基或 C_3 - C_6 环烷基;基团 X_2 相互独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基或 C_3 - C_6 环烷基;且 Y_1 为 C_2 - C_6 亚烷基。

[0022] R_1 、 X_1 和 X_2 优选为 C_1 - C_4 烷基,且 Y_1 优选为六亚甲基。

[0023] 根据特别优选的实施方案, R_1 为正丙基, X_1 和 X_2 为正丁基,且 Y_1 为六亚甲基。

[0024] 在本发明稳定剂组合物中,式(I)化合物与式(II)化合物的重量比为例如1:20-20:1,优选1:10-10:1,特别是1:5-5:1。合适重量比的其它实例为3:1-1:3和2:1-1:2。

[0025] 式(I)和(II)化合物是已知的并且可类似于本领域技术人员已知的方法制备。式(I)化合物可例如类似于WO-A-2011/029,744(等同于US-B-8,895,647,通过引用将其结合至本文中)所述方法制备,且式(II)化合物可例如类似于EP-A-292,437(等同于US-A-4,997,938和US-A-5,116,893,通过引用将其结合至本文中)所述方法制备。

[0026] 本发明另一实施方案涉及一种组合物,其包含:

[0027] (A) 经受由光、热或氧化引发的降解的有机材料,优选聚烯烃,和

[0028] (B) 如上文所定义的稳定剂组合物。

[0029] 组分(A)的实例为:

[0030] 1. 单烯烃和二烯烃的聚合物,例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚乙烯环己烷、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(其任选可交联)如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度超高分子量聚乙烯(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)。

[0031] 聚烯烃,即前段中所例示的单烯烃聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯,可通过不同方法,尤其是通过以下方法制备:

[0032] a) 自由基聚合(通常在高压和升高的温度下)。

[0033] b) 使用催化剂的催化聚合,所述催化剂通常包含一种或多种周期表第IVb、Vb、VIb或VIII族的金属。这些金属通常具有一个或多个配体,典型地为氧化物、卤化物、醇盐、酯、醚、胺、烷基、烯基和/或芳基,其可为 π -或 σ -配位的。这些金属配合物可呈游离形式或固定在基质上,通常固定在活化氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或二氧化硅上。这些催化剂可溶于或不溶于聚合介质中。催化剂自身可单独用于聚合中或可使用其它活化剂,通常烷基金属、金属氢化物、烷基金属卤化物、烷基金属氧化物或烷基金属醚烷(metal alkyloxane),所述金属为周期表第Ia、IIa和/或IIIa族的元素。活化剂可便利地用其它酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团改性。这些催化剂体系通常称为Philips、Standard Oil Indiana、Ziegler(-Natta)、TNZ(杜邦)、金属茂或单中心催化剂(SSC)。

[0034] 2. 1) 中提及的聚合物的混合物,例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物、聚丙烯与聚乙

烯的混合物(例如PP/HDPE、PP/LDPE)以及不同类型聚乙烯的混合物(例如LDPE/HDPE)。

[0035] 3. 单烯烃和二烯烃彼此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、乙烯/乙烯基环己烷共聚物、乙烯/环烯烃共聚物(例如乙烯/降冰片烯,例如COC)、乙烯/1-烯烃共聚物,其中1-烯烃原位产生;丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙烯/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;和这类共聚物彼此以及与以上1)中提及的聚合物的混合物,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和交替或无规聚亚烷基/一氧化碳共聚物及其与其它聚合物如聚酰胺的混合物。

[0036] 4. 烃树脂(例如C₅-C₉),包括其氢化改性(例如增粘剂)和聚亚烷基和淀粉的混合物。

[0037] 1.)-4.)的均聚物及共聚物可具有任何立体结构,包括间规、等规、半等规或无规;其中优选无规聚合物。也包括立体嵌段聚合物。

[0038] 5. 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

[0039] 6. 衍生自乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物,所述单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯的所有异构体,特别是对乙烯基甲苯、乙基苯乙烯的所有异构体、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘和乙烯基蒽及其混合物。均聚物和共聚物可具有任何立体结构,包括间规、等规、半等规或无规;其中优选无规聚合物。也包括立体嵌段聚合物。

[0040] 6a. 包括上述乙烯基芳族单体及选自如下的共聚单体的共聚物:乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、马来酸酐类、马来酰亚胺类、乙酸乙烯酯和氯乙烯或丙烯酸系衍生物及其混合物,例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯(共聚物)、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;苯乙烯共聚物与其它聚合物如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物的高抗冲混合物;以及苯乙烯的嵌段共聚物如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

[0041] 6b. 由6.)中提及的聚合物氢化衍生的氢化芳族聚合物,尤其是包括由无规聚苯乙烯氢化制备的聚环己基乙烯(PCHE),通常称为聚乙烯基环己烷(PVCH)。

[0042] 6c. 由6a.)中提及的聚合物氢化衍生的氢化芳族聚合物。

[0043] 均聚物和共聚物可具有任何立体结构,包括间规、等规、半等规或无规;其中优选无规聚合物。也包括立体嵌段聚合物。

[0044] 7. 乙烯基芳族单体如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物,例如苯乙烯接枝聚丁二烯、苯乙烯接枝聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物;苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝聚丁二烯;苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝聚丁二烯;苯乙烯和马来酸酐接枝聚丁二烯;苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝聚丁二烯;苯乙烯和马来酰亚胺接枝聚丁二烯;苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝聚丁二烯;苯乙烯和丙烯腈接枝乙烯/丙烯/二烯三元共聚物;苯乙烯和丙烯腈接枝聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯

酸烷基酯;苯乙烯和丙烯腈接枝丙烯酸酯/丁二烯共聚物及其与6)中所列共聚物的混合物,例如与称为ABS、MBS、ASA或AES聚合物的共聚物的混合物。

[0045] 8. 含卤素的聚合物,例如聚氯丁二烯、氯化橡胶、异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤丁橡胶)、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯的共聚物、表氯醇均聚物及共聚物,尤其是含卤素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、聚偏二氟乙烯,及其共聚物如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

[0046] 9. 衍生自 α , β -不饱和酸及其衍生物的聚合物,例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯;聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈,其用丙烯酸丁酯抗冲击改性。

[0047] 10. 9.)中所提及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/丙烯酸烷氧基烷基酯或丙烯腈/乙烯基卤共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

[0048] 11. 衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物,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、聚邻苯二甲酸烯丙基酯或聚烯丙基三聚氰胺;及其与上述1.)中所提及的烯烃的共聚物。

[0049] 12. 环醚的均聚物和共聚物,例如聚亚烷基二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或其与二缩水甘油基醚的共聚物。

[0050] 13. 聚缩醛如聚甲醛和含有氧化乙烯作为共聚单体的那些聚甲醛;用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或MBS改性的聚缩醛。

[0051] 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。

[0052] 15. 聚氨酯,其一方面衍生自羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯,另一方面衍生自脂族或芳族多异氰酸酯及其前体。

[0053] 16. 聚酰胺和共聚酰胺,其衍生自二胺和二羧酸和/或衍生自氨基羧酸或相应内酰胺,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、起始于间二甲苯二胺和己二酸的芳族聚酰胺;由六亚甲基二胺与间苯二甲酸或/和对苯二甲酸制备且具有或不具有弹性体作为改性剂的聚酰胺,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、离聚物或化学键合或接枝的弹性体;或者与聚醚,例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物;以及用EPDM或ABS改性的聚酰胺或共聚酰胺;和在加工期间缩合的聚酰胺(RIM聚酰胺体系)。

[0054] 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。

[0055] 18. 聚酯,其衍生自二羧酸和二醇和/或衍生自羟基羧酸或相应的内酯或交酯,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、聚萘二甲酸亚烷基酯和聚羟基苯甲酸酯以及衍生自羟基封端聚醚的共聚醚酯,以及用聚碳酸酯或MBS改性的聚酯。共聚酯可包括但不限于例如聚亚丁基琥珀酸酯/对苯二甲酸酯、聚亚丁基己二酸酯/对苯二甲酸酯、聚四亚甲基己二酸酯/对苯二甲酸酯、聚亚丁基琥珀酸酯/己二酸酯、聚亚丁基琥珀酸酯/碳酸酯、聚-3-羟基丁酸酯/辛酸酯共聚物、聚-3-羟基丁酸酯/己酸酯/癸酸酯三元共聚物。此外,脂族聚酯可包括但不限于例如聚(羟基链烷酸

酯)类,特别是聚(丙内酯)、聚(丁内酯)、聚(新戊内酯)、聚(戊内酯)和聚(己内酯)、聚琥珀酸亚乙酯、聚琥珀酸亚丙酯、聚琥珀酸亚丁酯、聚琥珀酸六亚甲基酯、聚己二酸亚乙酯、聚己二酸亚丙酯、聚己二酸亚丁酯、聚己二酸六亚甲基酯、聚草酸亚乙酯、聚草酸亚丙酯、聚草酸亚丁酯、聚草酸六亚甲基酯、聚癸酸亚乙酯、聚癸酸亚丙酯、聚癸酸亚丁酯和聚乳酸(PLA)以及用碳酸酯或MBS改性的相应聚酯。术语“聚乳酸(PLA)”表示优选聚-L-丙交酯的均聚物及其与其它聚合物的任何混合物或合金;乳酸或交酯与其它单体如羟基羧酸,例如羟基乙酸、3-羟基-丁酸、4-羟基-丁酸、4-羟基-戊酸、5-羟基-戊酸、6-羟基-己酸及其环状形式的共聚物;术语“乳酸”或“交酯”包括L-乳酸、D-乳酸、其混合物和二聚物,即L-丙交酯、D-丙交酯、内消旋丙交酯及其任何混合物。

[0056] 19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

[0057] 20. 聚酮。

[0058] 21. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

[0059] 22. 交联聚合物,其一方面衍生自醛,另一方面衍生自酚类、脲类和三聚氰胺类,例如苯酚/甲醛树脂、脲/甲醛树脂及三聚氰胺/甲醛树脂。

[0060] 23. 干性和非干性醇酸树脂。

[0061] 24. 不饱和聚酯树脂,其衍生自饱和和不饱和二羧酸与多元醇以及作为交联剂的乙烯基化合物的共聚酯,及其低可燃性的含卤改性产物。

[0062] 25. 可交联丙烯酸系树脂,其衍生自取代的丙烯酸酯,例如丙烯酸环氧化物、氨基甲酸酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

[0063] 26. 与三聚氰胺树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、多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。

[0064] 27. 交联环氧树脂,其衍生自脂族、脂环族、杂环族或芳族缩水甘油基化合物,例如双酚A及双酚F的二缩水甘油醚的产物,其在存在或不存在促进剂下用常规硬化剂如酞或胺交联。

[0065] 28. 天然聚合物例如纤维素、橡胶、明胶及其化学改性的同系衍生物,例如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素,或纤维素醚,例如甲基纤维素;以及松香及其衍生物。

[0066] 29. 上述聚合物的共混物(聚合物共混物),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。

[0067] 30. 天然存在和合成的有机材料,其为纯单体化合物或这些化合物的混合物,例如矿物油、动物和植物脂肪、油和蜡,或基于合成酯(例如邻苯二甲酸酯、己二酸酯、磷酸酯或偏苯三酸酯)的油、蜡和脂肪,以及合成酯与矿物油的任意重量比的混合物,通常为用作纺丝组合物的那些,以及这些材料的含水乳液。

[0068] 31. 天然或合成橡胶的含水乳液,例如天然胶乳或羧化苯乙烯/丁二烯共聚物的胶乳。

[0069] 有机材料优选选自低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物和聚丙烯均聚物或共聚物。

[0070] 本发明稳定剂组合物可以以相对于有机材料的重量优选0.005-10%或0.005-

5%，特别是0.01-2.5%或0.1-2%的量存在于待稳定化的有机材料中。

[0071] 本发明稳定剂组合物的各个组分可单独或者彼此混合地加入待稳定化的有机材料中。它们可在聚合以前或期间或者在交联以前加入聚合物中。

[0072] 本发明稳定剂组合物或其各个组分可通过已知方法，例如在成型以前或期间或者通过将溶解或分散的稳定剂应用于有机材料上，如果需要的话随后将溶剂蒸发而结合至待稳定化的有机材料中。稳定剂可以以粉末、颗粒或包含例如2.5-25重量%浓度的所述稳定剂的母料的形式加入有机材料中。

[0073] 根据本发明稳定化的材料的加工或转形实例为：

[0074] 注坯吹塑、挤出、吹塑、旋转模塑、模内装饰（反注塑）、搪塑、注射模塑、共注塑、成型、压缩模塑、挤压、膜挤出（铸膜；吹膜）、纤维纺丝（机织物、非机织物）、冲压（单轴、双轴）、退火、深冲压、压延、机械转形、烧结、共挤出、涂覆、层压、交联（辐射、过氧化物、硅烷）、气相沉积、焊接在一起、胶合、硫化、热成型、管道挤出、型材挤出、板材挤出；板材浇铸、旋涂、捆绑、起泡、再循环/再加工、挤出涂覆、减粘裂化（过氧化物、热）、纤维熔喷、纺粘、表面处理（电晕放电、火焰、等离子体）、灭菌（通过 γ 射线、电子束）、注塑聚合（R&M方法、RAM挤出）、凝胶涂覆、带挤出、GMT方法、SMC方法、塑料溶胶和浸渍（PVC，胶乳）。

[0075] 稳定化材料还可另外包含各种常规添加剂，例如：

[0076] 1. 抗氧化剂

[0077] 1.1. 烷基化单酚，例如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二-十八烷基-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚，侧链为线性或支化的壬基酚，例如2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-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)苯酚及其混合物。

[0078] 1.2. 烷硫基甲基苯酚，例如2,4-二辛硫基甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-乙基苯酚、2,6-二-十二烷硫基甲基-4-壬基酚。

[0079] 1.3. 氢醌和烷基化氢醌，例如2,6-二-叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二-叔丁基氢醌、2,5-二-叔戊基氢醌、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二-叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚、硬脂酸3,5-二-叔丁基-4-羟基苯酯、己二酸双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)酯。

[0080] 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）。

[0081] 1.5. 羟基化硫代二苯醚，例如2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(3,6-二-仲戊基苯酚)、4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物。

[0082] 1.6. 亚烷基双酚，例如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(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-壬基酚]、2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基酚]、4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基-苯基)-3-正-十二烷基巯基丁烷、乙二醇双-[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]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-甲基苯基)-4-正-十二烷基巯基丁烷、1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

[0083] 1.7.0-、N-和S-苄基化合物,例如3,5,3',5'-四-叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚、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、双-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代对苯二甲酸酯、双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸异辛基酯。

[0084] 1.8.羟基苄基化丙二酸酯,例如2,2-双(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、巯基乙基-2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二-十二烷基酯、双-[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-双-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯。

[0085] 1.9.芳族羟基苄基化合物,例如1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

[0086] 1.10.三嗪化合物,例如2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯氧基)-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-羟基苄基乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

[0087] 1.11.苄基膦酸酯,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-羟基苄基膦酸的单乙酯的钙盐。

[0088] 1.12.酰氨基苯酚类,例如4-羟基月桂酰替苯胺、4-羟基硬脂酰替苯胺、N-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)氨基甲酸辛酯。

[0089] 1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸与一元醇或多元醇,例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯。

[0090] 1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基)丙酸与一元醇或多元醇,例如与甲醇、乙

醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷;3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷的酯。

[0091] 1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇,例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯。

[0092] 1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元醇或多元醇,例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯。

[0093] 1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺(由Uniroyal提供的Naugard®XL-1)。

[0094] 1.18. 抗坏血酸(维生素C)。

[0095] 1.19. 胺类抗氧化剂,例如N,N'-二-异丙基-对苯二胺、N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二环己基-对苯二胺、N,N'-二苯基-对苯二胺、N,N'-双-(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、N-环己基-N'-苯基-对苯二胺、4-(对甲苯胺磺酰基)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、辛基化二苯胺如p, p'-二叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二烷酰基氨基苯酚、4-十八烷酰基氨基苯酚、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'-二氨基二苯基甲烷、1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-双(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化N-苯基-1-萘胺、单-和二-烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、单-和二-烷基化壬基二苯胺的混合物、单-和二-烷基化十二烷基二苯胺的混合物、单-和二-烷基化异丙基/异己基二苯胺的混合物、单-和二-烷基化叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二-甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单-和二-烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、单-和二-烷基化叔辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯。

[0096] 2. UV吸收剂和光稳定剂

[0097] 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'-双-(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-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚]; 2-[3'-叔丁基5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇300的酯交换产物;

$$\left[\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_2$$

，其中R=3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基、2-[2'-羟基-3'-(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。

[0098] 2.2. 2-羟基二苯甲酮类, 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。

[0099] 2.3. 取代和未取代苯甲酸的酯, 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、双(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。

[0100] 2.4. 丙烯酸酯, 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 -甲酯基肉桂酸甲酯、 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 -甲酯基对甲氧基肉桂酸甲酯、N-(β -甲酯基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶、四(α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸新戊基酯)。

[0101] 2.5. 镍化合物, 例如2,2'-硫代-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍络合物, 例如1:1或1:2络合物, 其具有或不具有其它配体, 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基或乙基酯的镍盐, 酮肟, 例如2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍络合物, 具有或不具有其它配体的1-苯基-4-月桂酰-5-羟基吡啶的镍络合物。

[0102] 2.6. 位阻胺, 例如碳酸双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四-甲基-4-哌啶基)酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸的缩合物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物、三(2,2,6,

6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、1,1'-(1,2-亚乙基)-双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苄基)丙二酸酯、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、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸至、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、N,N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物、2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、4-十六烷氧基-和4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物、1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS登记号[136504-96-6]);1,6-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及N,N-二丁胺与4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS登记号[192268-64-7]);N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正十二烷基琥珀酰亚胺、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4,5]癸烷、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4,5]癸烷与表氯醇的反应产物、1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基)-2-(4-甲氧基苄基)乙烯、N,N'-双甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺、4-甲氧基亚甲基丙二酸与1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯、聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷、马来酸酐- α -烯烃共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物、2,4-双[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N-丁基氨基]-6-(2-羟乙基)氨基-1,3,5-三嗪、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、5-(2-乙基己酰基)氧基甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮、Sanduvor (Clariant;CAS登记号[106917-31-1])、5-(2-乙基己酰基)氧基甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮、2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪与N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺的反应产物、1,3,5-三(N-环己基-N-(2,2,6,6-四甲基哌嗪-3-酮-4-基)氨基)-s-三嗪、1,3,5-三(N-环己基-N-(1,2,2,6,6-五甲基哌嗪-3-酮-4-基)氨基)-s-三嗪。

[0103] 2.7. 草酰胺,例如4,4'-二辛氧基草酰替苯胺、2,2'-二乙氧基草酰替苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二-叔丁基草酰替苯胺、2,2'-二-十二烷氧基-5,5'-二-叔丁基草酰替苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰替苯胺、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰替苯胺及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-叔丁基草酰替苯胺的混合物、邻-和对-甲氧基二取代草酰替苯胺的混合物以及邻-和对-乙氧基二取代草酰替苯胺的混合物。

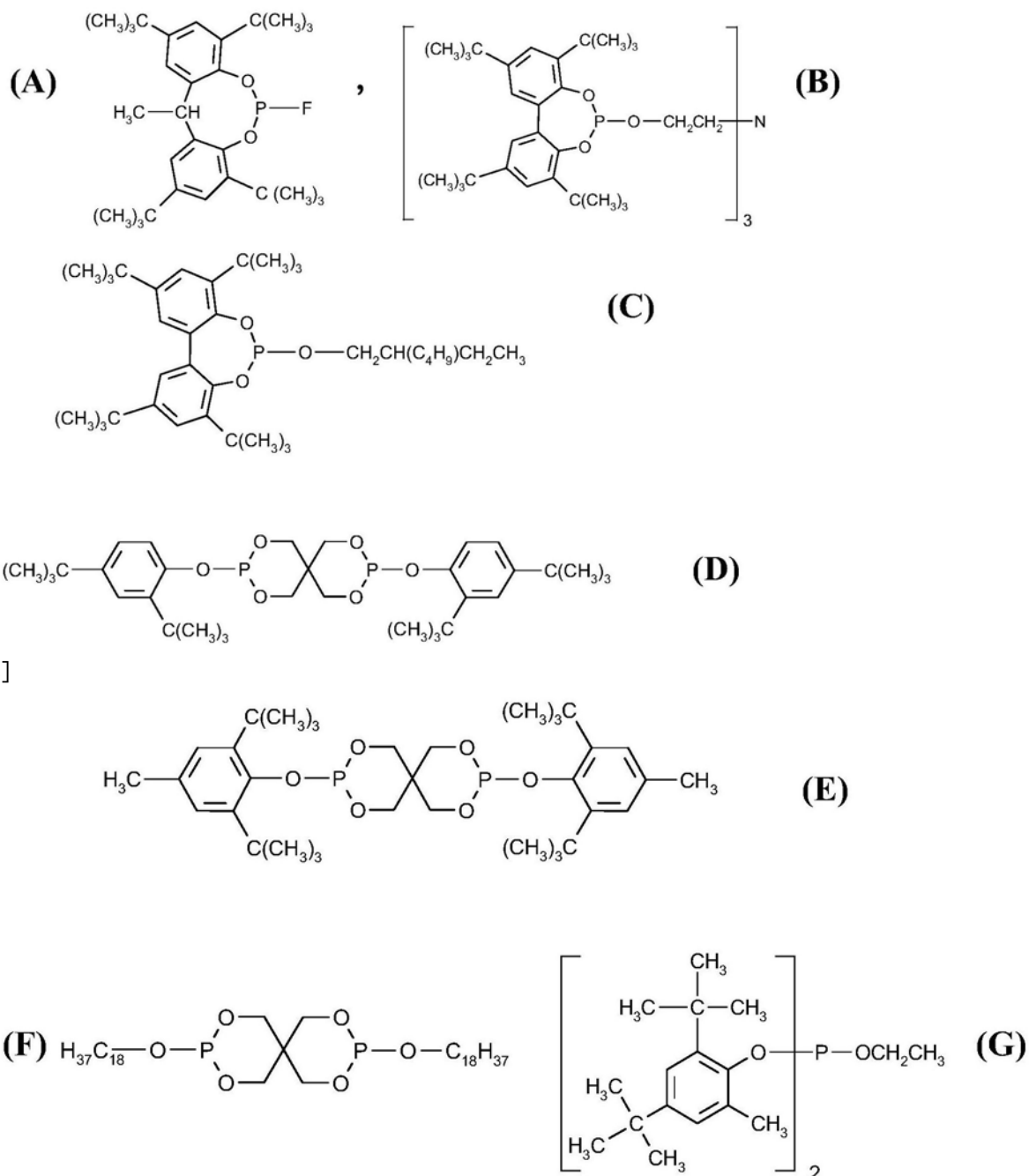
[0104] 2.8. 2-(2-羟基苄基)-1,3,5-三嗪,例如2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苄基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苄基)-4,6-双(2,4-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟

基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基苯基)-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-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-[2-乙基己氧基]-2-羟基苯基)-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、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。

[0105] 3. 金属减活剂,例如N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰基肼、N,N'-双(水杨酰基)肼、N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(苯苄基)草酰基二酰肼、草酰苯胺、异酞酰基二酰肼、癸二酰基双苯基酰肼、N,N'-二乙酰基己二酰基二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)草酰基二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)硫代丙酰基二酰肼。

[0106] 4. 亚磷酸酯和亚膦酸二酯,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、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三-十八烷基酯、二亚磷酸二硬脂基异戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯、二亚磷酸二异癸基异戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二-叔丁基苯基)异戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二异丙苯基苯基)异戊四醇酯、二亚磷酸双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)异戊四醇酯、二亚磷酸二异癸氧基异戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)异戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4,6-三(叔丁基苯基)异戊四醇酯、三亚磷酸三硬脂基山梨糖醇酯、二亚膦酸四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂八环、亚磷酸双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲酯、亚磷酸双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙酯、6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂八环、2,2',2''-次氨基[亚磷酸三乙基三(3,3',5,5',-四-叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)酯]、亚磷酸2-乙基己基(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三-叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂磷杂环丙烷。

[0107] 以下亚磷酸酯是尤其优选的:亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯(**Irgafos[®]168**, Ciba Specialty Chemicals Inc.)、亚磷酸三(壬基苯基)酯,



[0109] 5. 羟胺, 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、衍生自氢化牛脂胺的N,N-二烷基羟胺。

[0110] 6. 硝酮, 例如N-苄基- α -苄基硝酮、N-乙基- α -甲基硝酮、N-辛基- α -庚基硝酮、N-月桂基- α -十一烷基硝酮、N-十四烷基- α -十三烷基硝酮、N-十六烷基- α -十五烷基硝酮、N-十八烷基- α -十七烷基硝酮、N-十六烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十五烷基硝酮、N-十七烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十六烷基硝酮、衍生自由氢化牛脂胺衍生的N,N-二烷基羟胺的硝酮。

[0111] 7. 硫代增效剂, 例如硫代二丙酸二月桂基酯、硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、硫代二丙酸二硬脂基酯或二硬脂基二硫醚。

[0112] 8. 过氧化物清除剂, 例如B-硫代二丙酸的酯, 例如月桂基、硬脂基、肉豆蔻基或十

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、二-十八烷基二硫醚、异戊四醇四(β-十二烷基巯基)丙酸酯。

[0113] 9. 聚酰胺稳定剂,例如与碘化物和/或磷化合物组合的铜盐和二价锰盐。

[0114] 10. 碱性助稳定剂,例如三聚氰胺、聚乙烯吡咯啉酮、双氰胺、氰尿酸三烯丙酯、脲衍生物、胍衍生物、胺、聚酰胺、聚氨酯、高碳脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山萘酸镁、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。

[0115] 11. 成核剂,例如无机物质如滑石,金属氧化物如二氧化钛或氧化镁,优选碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐;有机化合物,例如单羧酸或聚羧酸及其盐,例如4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、琥珀酸钠或苯甲酸钠;聚合物,例如离子共聚物(离聚物)。尤其优选1,3:2,4-双(3',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇、1,3:2,4-二(对甲基二亚苄基)山梨糖醇和1,3:2,4-二(亚苄基)山梨糖醇。

[0116] 12. 填料和增强剂,例如碳酸钙、硅酸盐、表面处理的二氧化硅(例如US-A-2007/60,697和US-A-2009/111,918所述)、玻璃纤维、玻璃珠、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、木粉和其它天然产品的粉或纤维、合成纤维。

[0117] 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、抗静电剂和起泡剂。

[0118] 14. 苯并呋喃酮和吡啶酮,例如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;EP-A-0591102;EP-A-1291384所述那些或或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'-双[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、3-(2-乙酰基-5-异辛基苯基)-5-异辛基苯并呋喃-2-酮。

[0119] 本发明稳定剂组合物与常规添加剂总量的重量比可以为例如100:1-1:1000或10:1-1:100或10:1-1:10。

[0120] 本发明另一实施方案为一种组合物,其还包含(C)UV吸收剂,优选上文2.1、2.2或2.8下所列那些中的一种,和任选(D)选自抗氧化剂、滑爽剂、防结块剂、热填料、颜料、防雾和防霜剂的其它添加剂。

[0121] 组分(A)与组分(C)的重量比为例如100:1-1:1或20:1-3:1。

[0122] 组分(A)与组分(D)的重量比为例如10:1-1:10或5:1-1:5。

[0123] 根据本发明稳定化的材料可以多种形式使用,例如膜、纤维、条带、模塑组合物、型材或作为油漆、粘着剂或油灰的粘合剂。

[0124] 更详细地讲,根据本发明稳定化的材料可用于制备以下装置:

[0125] I-1) 汽车应用,特别是保险杠、仪表板、电池组、后部及前部衬里、车盖下的模塑部件、帽架、行李箱衬里、内部衬里、安全气囊盖、配件(灯)的电子模塑件、仪表板嵌板、前灯玻璃、仪表面板、外部衬里、室内装潢、汽车灯、前灯、驻车灯、尾灯、煞车灯、内部及外部装饰;门板;储气罐;釉质正面;后窗;座椅靠背、外板、电线绝缘材料、密封用型面挤出、包层、柱

盖、底盘部分、排气系统、滤油器/填料、燃油泵、燃油箱、车身侧嵌条、可折叠车顶、车外后视镜、外部装饰、扣件/固定件、前端模块、玻璃、铰链、门锁系统、行李/货架、加压/压花部件、密封件、侧面冲击保护、消音器/绝缘体和遮阳篷顶。

[0126] I-2) 用于飞机、铁路、机动车(汽车、摩托车)的装置,包括装饰物。

[0127] I-3) 太空应用装置,特别是火箭及人造卫星,例如重返大气层护罩。

[0128] I-4) 用于建筑和设计、采矿应用、静音系统、街道安全带和掩蔽区的装置。

[0129] II-1) 电器,特别是洗衣机、滚筒、烤箱(微波炉)、器皿洗涤剂、混合器和熨斗。

[0130] II-2) 用于冷凝器、冷冻机、加热装置、空调器、电子器械的封装、半导体、咖啡机和真空吸尘器的箔片。

[0131] III-1) 工业制品,例如嵌齿轮(齿轮)、滑动配件、隔片、螺杆、螺栓、手柄和旋钮。

[0132] III-2) 动叶片、通风机和风车翼片、太阳能装置、游泳池、游泳池顶盖、游泳池内衬、池塘内衬、壁橱、衣柜、隔墙、狭板墙、折迭墙、屋顶、挡板(例如卷帘)、配件、管连接件、套管和传送带。

[0133] III-3) 任何几何(窗玻璃)和板壁的轮廓。

[0134] III-4) 玻璃代用品,特别是挤出板、用于建筑物(单层、双层或多层)、飞行器、学校的釉面、挤出胶片、用于建筑釉面、火车、交通运输、卫生设备制品和温室的窗贴膜。

[0135] III-5) 板(墙、砧板)、挤出涂层(感光纸、四角纸盒和管涂层)、筒仓、木材代用品、塑料制材、木材复合物、墙、表面、家具、装饰箔、地板覆盖物(室内和室外应用)、地板、活动铺板和瓷砖。

[0136] III-6) 水泥、混凝土、复合材料应用和覆盖物、板壁和包层、扶手、栏杆、厨房操作面、屋顶、屋顶薄钢板、瓷砖和防水布。

[0137] IV-1) 板(墙和砧板)、托盘、人工草皮、阿斯特罗草皮(astroturf)、用于露天体育场(竞技)的人工覆盖物、用于露天体育场(竞技)的人工地板和条带。

[0138] V-1) 通常的塑料膜(封装、堆存处、层压物、游泳池覆盖物、垃圾袋、墙纸、伸缩膜、酒椰叶纤维、脱盐膜、电池组和连接件)。

[0139] V-2) 农用膜(温室覆盖物、隧道、覆盖物、青贮、包装),尤其是在农用化学品强烈施用的情况下。

[0140] VI-1) 食品包装和包覆材料(挠性和硬性)、BOPP、BOPET、瓶。

[0141] VI-3) 滤筒、注射器、医疗应用、用于任何交通运输的容器、废物篓和废物箱、废物袋、箱柜、垃圾箱、箱衬里、大型轮式箱、通用容器、水/废水/化学品/气体/油/汽油/柴油用槽、槽衬里、盒、条板箱、电池组箱、槽、医疗装置如活塞、眼科应用、诊断装置和药品发泡包装。

[0142] VII-1) 填充聚合物装置(滑石、白垩、瓷土(高岭土)、硅灰石、颜料、碳黑、TiO₂、云母、纳米复合材料、白云石、二氧化硅、硅酸盐、玻璃、石棉)。

[0143] 因此,本发明的另一实施方案为由如上所述组合物制成的制品。优选用于农业用途的塑料制品,优选通常用挤出吹塑技术得到的薄膜。单层膜或者3、5或7层的多层膜是特别有意义的。塑料薄膜在农业中的最重要应用是作为温室和隧道的覆盖物以使作物在保护环境生长。

[0144] 还优选至少一个层中包含式(I)化合物,且另一层中包含式(II)化合物的多层膜,

优选多层聚烯烃膜,特别是多层聚乙烯膜。

[0145] 本发明另一实施方案为稳定有机材料以防由光、热或氧化引发的降解的方法,其包括将如上文所定义的稳定剂组合物结合至有机材料中。

[0146] 本发明的另一优选实施方案为本发明稳定剂组合物在稳定农业中使用且特征是在土壤消毒和作物生长期间来自农艺实践中所用化学品的高污染水平的塑料膜,特别是聚烯烃膜中的用途。

[0147] 本发明的其它实施方案为:

[0148] ●一种组合物,其包含:

[0149] (1) 选自低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和乙烯-丙烯酸丁酯共聚物的聚合物,和

[0150] (2) 相对于组分(1)的聚合物重量优选为0.005-5%,特别是0.01-2.5%或0.1-2%的浓度的如上文所定义的式(II)化合物。

[0151] ●由包含以上组分(1)和(2)的组合物制成,优选具有小于120 μm ,通常60-100 μm 的厚度的膜,特别是单层膜或者3-7层的多层膜。

[0152] ●稳定选自低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和乙烯

[0153] -丙烯酸丁酯共聚物的聚合物的方法,其包括将如上文所定义的式(II)化合物结合至所述聚合物中。

[0154] 以下实施例更详细地阐述本发明。除非另外说明,所有百分数和份为重量计。

[0155] 实施例1:LDPE(低密度聚乙烯)多层膜的稳定化

[0156] 将适量的各配制剂称重,其包含总计10重量%的下表中所述的光稳定剂,0.4重量%亚磷酸三{2,4-二-叔丁基苯基}酯和0.1重量%3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯作为工艺稳定剂,以及其余聚乙烯粉末(Polimeri Europa **Riblene**[®] FC 30,特征是0.922g/cm³的密度和0.27g/10min的熔体流动指数(190°C/2.16Kg))。将配制剂在叶轮式混合器中混合。将各个母料配制剂在实验室规模OMC双螺杆挤出机($\varnothing$ 19mm, L/D=25)中在200°C的最大温度下挤出。对于各个母料配制剂,将360g所得颗粒与30g的包含0.4重量%亚磷酸三{2,4-二-叔丁基苯基}酯和0.1重量%3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯作为工艺稳定剂的聚乙烯母料,与5610g上述原始聚乙烯团粒在 **Rhonrad**[®] 缓慢混合器中混合10分钟,产生包含总计0.6%下表所述光稳定剂的最终配制剂。然后,将各最终配制剂在实验室规模 **Collin**[®] 5层挤出吹塑机($\varnothing$ 20-25-30mm, L/D 25)中在210°C的最大温度下吹塑,以得到总计150 μm 厚度(45-5-50-5-45 μm)且所有层中具有相同配制剂的5层膜。制备以下配制剂:

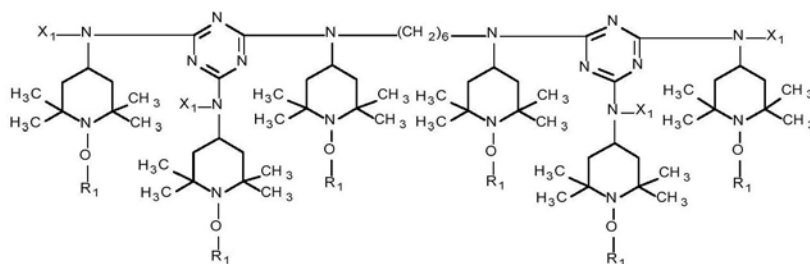
[0157] 表:

配制剂	光稳定剂
1	0.3 重量%稳定剂(I-1) 加 0.3 重量%稳定剂(II-1)
2	0.6%稳定剂(II-1)

[0159] 稳定剂(I-1):

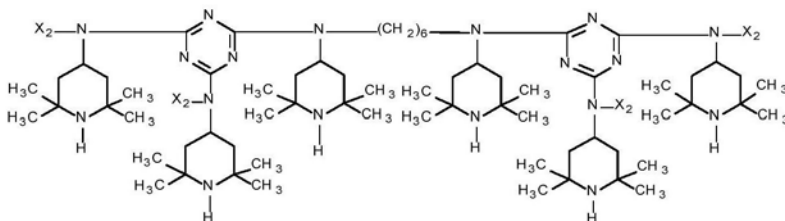
(I-1)

[0160]

[0161] 其中R₁为正丙基,且X₁为正丁基。

[0162] 稳定剂(II-1):

[0163]

[0164] 其中X₂为正丁基。

[0165] 该试验旨在将光辐射和使用已知对它们中所含光稳定剂的光稳定性性能具有有害影响的农用化学品结合。为实现该目的,农用化学品处理在人造风化以前在制备的膜上进行。将各配制剂的膜试样安装在小实验温室(地理坐标:Lat.44°25'40"N Long.11°16'39"E)上,在其内部放置两个通常农业实践中所用类型的燃烧器以容许将广泛使用的杀真菌剂元素硫升华。所谓的“硫燃烧”进行连续13天,每天6小时,同时将膜安装在小实验温室上。将膜试样用另一单片不透明膜覆盖以使试样对日光的直接暴露最小化,以便又使太阳辐射的影响以及因此在随后试验系列中暴露的试样上的可能差别最小化。调整燃烧的硫的量并密切监控风化条件,以得到膜试样中来自硫的所需污染水平,其通过感应耦合等离子体测量。

[0166] 在农用化学品处理以后,将各配制剂的膜试样在Q-Panel QUV/se设备件(QUV,根据ASTM G154,在340nm下1.55W/m²,循环6)中,或者在Atlas Weather-O-Meter(WOM,根据ASTM G155,在340nm下0.35W/m²,干循环)中暴露以加速光风化。在暴露以后的指定时间间隔取出所需配制剂的试样,并进行羰基增量评估或拉伸试验。羰基增量作为聚合物氧化度的度量通过Perkin-Elmer® Spectrum 100FT-IR分光光度计测量;残余拉伸强度通过Zwick® Z1.0恒定速度拉伸计测量(根据改良ISO 527),以评估塑料膜的机械性能衰减,作为在其氧化以后的聚合物降解结果。

[0167] 实验1:

[0168] 将膜试样污染至1300ppm的平均硫含量,然后将膜在QUV中暴露并定期评估羰基增量。结果列于表1中。

[0169] 表1:

[0170]

配制剂	光稳定剂	在 687 小时暴露以后的羰基增量 ^{*)}
1	0.3 重量%稳定剂(I-1) 加 0.3 重量%稳定剂(II-1)	0.136
2	0.6 重量%稳定剂(II-1)	0.197

[0171] ^{*)}低值是所需的。

[0172] 实验2:

[0173] 将膜试样污染至多于3000ppm的硫含量。然后将膜在WOM中暴露,并定期评估羰基增量。结果列于表2中。

[0174] 表2:

配制剂	光稳定剂	1402 小时保留以后的羰基增量 ^{*)}
1	0.3 重量%稳定剂(I-1) 加 0.3 重量%稳定剂(II-1)	0.072
2	0.6 重量%稳定剂(II-1)	0.164

[0176] ^{*)}低值是所需的。

[0177] 实验3:

[0178] 将膜试样污染至多于3000ppm的硫含量。然后将膜在WOM中暴露,并定期评估羰基增量。在该实验中,使试样暴露于拉伸试验并定期评估。结果列于表3中。

[0179] 表3:

[0180]

配制剂	光稳定剂	在 1320 小时暴露以后保持的断裂伸长率(作为初始的%) ^{*)}
1	0.3 重量%稳定剂(I-1) 加 0.3 重量%稳定剂(II-1)	100
2	0.6 重量%稳定剂(II-1)	63

[0181] ^{*)}高值是所需的。

[0182] 实施例2:LDPE(低密度聚乙烯)多层膜的稳定化

[0183] 将适量的各配制剂称重,其包含总计10重量%的下表中所述的光稳定剂,0.4重量%亚磷酸三{2,4-二-叔丁基苯基}酯和0.1重量%3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯作为工艺稳定剂,以及其余聚乙烯粉末(Polimeri Europa **Riblene**[®] FC 30,特征是0.922g/cm³的密度和0.27g/10min的熔体流动指数(190°C/2.16Kg))。将配制剂在叶轮式混合器中混合。将各个母料配制剂在实验室规模OMC双螺杆挤出机(Ø 19mm,L/D=25)中在200°C的最大温度下挤出。对于各个母料配制剂,将360g所得颗粒与30g的包含0.4重量%亚磷酸三{2,4-二-叔丁基苯基}酯和0.1重量%3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯作为工艺稳定剂的聚乙烯母料,与5610g上述原始聚乙烯团粒在 **Rhonrad**[®] 缓慢混合器中混合10分钟,产生包含总计0.6%下表所述光稳定剂的最终配制剂。然后,将

各最终配制剂在实验室规模Collin®5层挤出吹塑机(Ø 20-25-30mm, L/D 25)中在210℃的最大温度下吹塑,以得到总计150μm厚度(各个层分别45-5-50-5-45μm)的5层膜(层A-B-C-D-E)。制备以下配制剂:

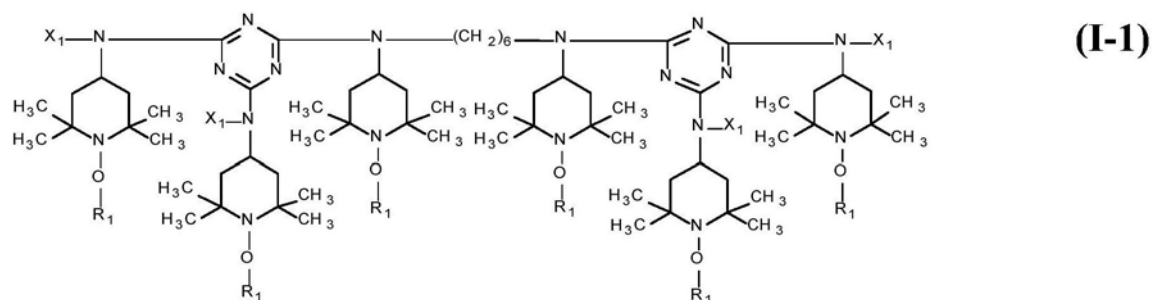
[0184] 表:

[0185]

配制剂	光稳定剂
2-1	0.3 重量%稳定剂(I-1) 加 0.3 重量%稳定剂(II-1) 在所有层中
2-2	0.6%稳定剂(II-1) 在所有层中
2-3	0.6 重量%稳定剂(I-1), 在层 A-B-D-E 中 加 0.6 重量%稳定剂(II-1), 在层 C 中

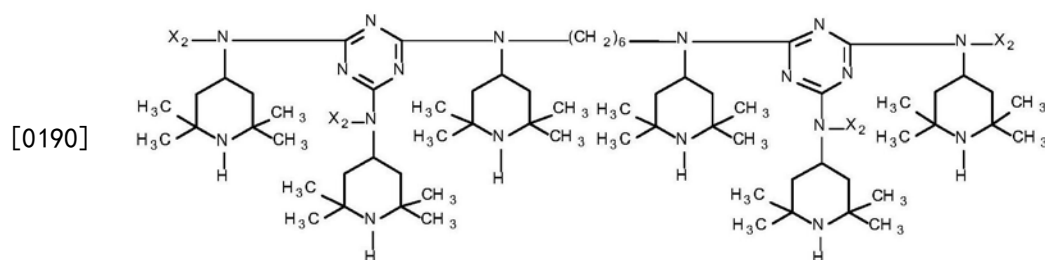
[0186] 稳定剂(I-1):

[0187]



[0188] 其中R₁为正丙基,且X₁为正丁基。

[0189] 稳定剂(II-1):



[0191] 其中X₂为正丁基。

[0192] 该试验旨在将光辐射和使用已知对它们中所含光稳定剂的光稳定性性能具有有害影响的农用化学品结合。为实现该目的,农用化学品处理在人造风化以前在制备的膜上进行。将各配制剂的膜试样安装在小实验温室(地理坐标:Lat.44°25'40"N Long.11°16'39"E)上,在其内部放置两个通常农业实践中所用类型的燃烧器以容许将广泛使用的杀真菌剂元素硫升华。所谓的“硫燃烧”进行连续13天,每天6小时,同时将膜安装在小实验温室上。将膜试样用另一单片不透明膜覆盖以使试样对日光的直接暴露最小化,以便又使太阳辐射的影响以及因此在随后试验系列中暴露的试样上的可能差别最小化。调整燃烧的硫的

量并密切监控风化条件,以得到膜试样中来自硫的所需污染水平,其通过感应耦合等离子体测量。

[0193] 在农用化学品处理以后,将各配制剂的膜试样在Q-Panel QUV/se设备件(QUV,根据ASTM G154,在340nm下1.55W/m²,循环6)中,或者在Atlas Weather-O-Meter(WOM,根据ASTM G155,在340nm下0.35W/m²,干循环)中暴露以加速光风化。在暴露以后的指定时间间隔取出所需配制剂的试样,并进行羰基增量评估或拉伸试验。羰基增量作为聚合物氧化度的度量通过Perkin-Elmer[®]Spectrum 100FT-IR分光光度计测量;残余拉伸强度通过Zwick[®]Z1.0恒定速度拉伸计测量(根据改良ISO 527),以评估塑料膜的机械性能衰减,作为在其氧化以后的聚合物降解结果。

[0194] 实验5:

[0195] 将膜试样污染至1300ppm的平均硫含量,然后将膜在QUV中暴露并定期评估羰基增量。结果列于表4中。

[0196] 表4:

[0197]

配制剂	光稳定剂	羰基增量达到 0.4 时的时间, 以小时表示*)
2-1	0.3 重量%稳定剂(I-1) 加 0.3 重量%稳定剂(II-1) 在所有层中	1152
2-2	0.6 重量%稳定剂(II-1) 在所有层中	833
2-3	0.6 重量%稳定剂(I-1), 在层 A-B-D-E 中 加 0.6 重量%稳定剂(II-1), 在层 C 中,	931

[0198] *)高值是所需的。

[0199] 实验5:

[0200] 将膜试样污染至多于3000ppm的硫含量。然后将膜在WOM中暴露用于拉伸试验并定期评估。结果列于表5中。

[0201] 表5:

[0202]

配制剂	光稳定剂	达到初始断裂伸长率的 50% 时的时间, 以小时表示 ^{*)}
2-1	0.3 重量%稳定剂(I-1) 加 0.3 重量%稳定剂(II-1) 在所有层中	2365
2-2	0.6 重量%稳定剂(II-1) 在所有层中	1636
2-3	0.6 重量%稳定剂(I-1), 在层 A-B-D-E 中 加 0.6 重量%稳定剂(II-1), 在层 C 中,	4112

[0203] ^{*)} 高值是所需的。