



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89102062.4

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C07D249 / 20

[45]授权公告日 1996 年 3 月 20 日

[24]颁证日 95.12.16

[21]申请号 89102062.4

[22]申请日 89.4.10

[30]优先权

[32]88.4.11 [33]US[31]179737

[73]专利权人 希巴盖吉股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 罗兰德·A·E·温特

罗伯特·E·德特莱弗森

C08K 5 / 3472

沃特·斯台格曼 瑞托·路易索利

戴卫·利帕德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 周中琦

权利要求书 3 页 说明书 82 页 附图页数 0 页

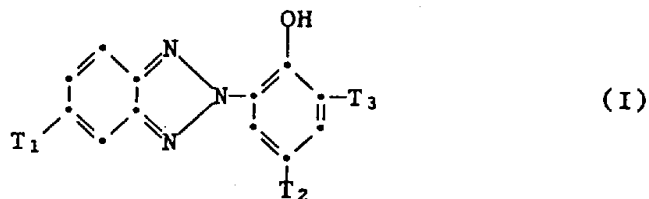
[54]发明名称 取代的2H-苯并三唑液体混合物的制备方法

[57]摘要

取代的液体 2H-苯并三唑混合物是在酸性催化剂存在下, 通过用 8-40 个碳原子的直链或支链烯烃在 100-200℃ 温度下使 2-(2-羟基-5-烷基苯基)-2H-苯并三唑或 2-(2-羟基-3, 5-二烷基苯基)-2H-苯并三唑烷基化, 同时存在去烃、分裂和/或再烷基化反应制得的。此液体混合物能非常有效地防止有机基料光致变质, 此外在较高的温度下处理稳定化的组合物时能有效地防止挥发损失或渗出损失。

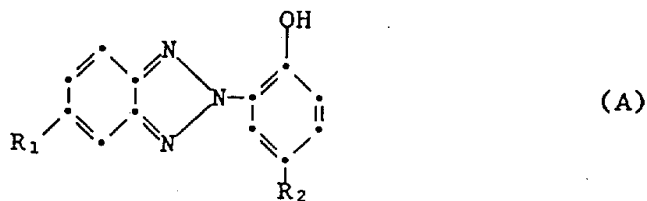
# 权 利 要 求 书

1. 一种制备通常为液体或非晶形苯并三唑类混合物的方法，所说的混合物基本上由式(I)的化合物组成：

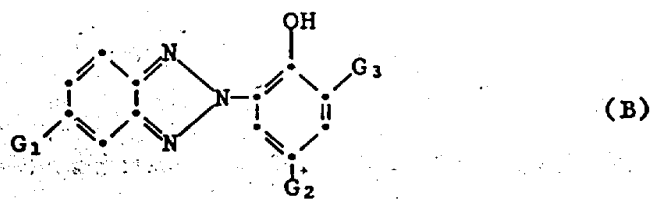


其中： $T_1$  是氢、氯、1—4 个碳原子的烷基或 1—4 个碳原子的烷氧基；而且在大部分化合物中， $T_2$  和  $T_3$  中一个是由至少三种各有 8—40 个碳原子的异构烷基组成的统计上随机的混合基团，而另一个是氢或甲基，或者  $T_2$  和  $T_3$  中一个是上面定义的统计上随机的混合基团，另一个是 2—12 个碳原子的烷基、7—9 个碳原子的芳烷基或氯；在小部分化合物中， $T_2$  和  $T_3$  均是上述定义的统计上随机的混合基团，或者这小部分化合物为苯并三唑(I)的去烃产物或被分裂的烷基取代的产物；

所说的方法包括在酸性催化剂存在下，使 2H—苯并三唑(A) 或(B) 在 100—200℃ 温度下与 8—40 个碳原子的直链或支链烯烃或所说烯烃的混合物反应；



或



其中： $R_1$  是氢、氯、1—4 个碳原子的烷基或 1—4 个碳原子的烷氧基，

$R_2$  是 2—12 个碳原子的烷基、7—9 个碳原子的芳烷基或氯，

$G_1$  与  $R_1$  含意相同，

$G_2$  和  $G_3$  各自独立地为 3—12 个碳原子的支链烷基

或 7—9 个碳原子的芳烷基；或者  $G_2$  和  $G_3$  中一个是甲基、乙基或氯，另一个是上述定义的支链烷基或芳烷基。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其中  $R_1$  或  $G_1$  是氢或氯。

3. 按照权利要求 1 所述的方法，其中  $R_2$  或  $G_2$  和  $G_3$  各自独立地是 3—12 个碳原子的支链烷基或 7—9 个碳原子的芳烷基；或者

$R_2$  是氯或乙基;或者  $G_2$  和  $G_3$  中一个是甲基、乙基或氯,而另一个是 3—12 个碳原子的支链烷基。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其中所说的温度为 140—180℃。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其中所说的烯烃有 8—16 个碳原子。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其中烯烃与 2H—苯并三唑间的当量比为 1:1—6:1。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其中所说的酸性催化剂选自脂族、芳族和取代的芳族磺酸、硫酸、磷酸、酸性粘土和酸性分子筛。

8. 按照权利要求 7 所述的方法,其中所说的酸性催化剂是脂族磺酸。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其中酸性催化剂与苯并三唑的当量比为 0.2—3。

10. 按照权利要求 1 所述的方法,其中  $T_1$  是氢或氯。

11. 按照权利要求 1 所述的方法,其中在统计上随机的混合烷基中的  $T_2$  或  $T_3$  是 8—16 个碳原子的烷基。

12. 按照权利要求 1 所述的方法,其中  $T_2$  或  $T_3$  是氢、4—8 个碳原子的支链烷基或  $\alpha, \alpha$ —二甲基苄基。

## 取代的 2H-苯并三唑液体混合物的制备方法

本发明涉及可以用于防止光敏性有机材料变质的液体2-羟基-苯基-2H-苯并三唑混合物，含有所说苯并三唑类的稳定化的组合物，其制备方法以及包含它们的稳定的材料。

2-羟基苯基-2H-苯并三唑类紫外线吸收剂作为有机材料的有效光稳定剂早已为人们所公知，而且已在商业上取得很大的成功。

在美国专利3,004,896、3,055,896、3,072,585、3,074,910、3,189,615和3,230,194中，对这些有价值的2-芳基-2H-苯并三唑类作了进一步介绍，并且指出了其制备方法和种种用途。

但是，迄今已知的这组2-芳基-2H-苯并三唑有时在一些基料中的相容性不高，而且当必须在较高的温度下进行加工时，在把稳定化的组合物加工成片、膜、纤维或其它软片的过程中渗出、升华和/或挥发的趋势极大。尤其是在使用期间遇到较高的温度时，这些苯并三唑也同样可能由于从所制造的结构（特别是薄膜或涂层）中挥发或升华而损失过多。

人们做了一些试验，试图通过改变这些苯并三唑的结构来提高相容性和减少挥发损失。

在美国专利3,230,194中，用高级烷基代替甲基/制成(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑，与前者相比此后一化合物在聚乙烯中显示出优越的相容性和其它性能。

在美国专利4,283,327、4,278,590和4,383,863中，介绍了

2-(2-羟基-3,5-二叔辛基苯基)-2H-苯并三唑，这种化合物不但与许多聚合物基料具有优良的相容性和/或在其中的良好溶解性，而且在高温加工期间，所说的稳定化组合物涂层或膜甚至于被暴露环境风蚀及曝光下的最终使用时以及照相应用时，还具有极好的抗自稳定化组合物中损失的性质。但是，2-(2-羟基-3,5-二叔辛基苯基)-2H-苯并三唑仍然是固体(熔点105—106℃)，在许多最终用途使用时，需要同时使用溶剂或分散稀释剂，以便使之能实际使用。由于成本和环境上及其它发明的原因，这些溶剂或稀释剂是人们所不希望的。

在美国专利3,983,132、4,096,242和4,129,521中，介绍了一些2-(2-羟基-5-壬基苯基)-2H-苯并三唑类的液体混合物或2-(2-羟基-5-十二烷基苯基)-2H-苯并三唑类的液体混合物以及使用所说混合物的稳定化的组合物，其中的壬基或十二烷基各自代表连接在2H-苯并三唑的2-苯基部分上与羟基对位的仲和叔壬基的异构体混合物或仲和叔十二烷基的异构体混合物。将异构壬基或十二烷基导入所说苯酚上后，按经典的2H-苯并三唑合成方法与2-硝基苯重氮盐进行偶合。

本发明的液体苯并三唑类与这三项专利的苯并三唑类的区别在于其制备方法、羟基邻位上有支链烷基以及部分在于用直链烯烃制备时支链烷基本身的性质。

由美国专利4,129,521的方法制备的液体混合物，在羟基邻位上没有取代基，因此使所说的化合物在树脂固化期间以及在其它最终用途中易于与聚合物基料中的金属离子发生反应，因此有可能对颜色、光稳定性和其它性质产生有害的影响。而本发明的混合物在羟基的邻位上是被取代，因而没有这个问题。

据披露，某些疏水的非扩散性羟苯基苯并三唑很适于用作感光凝胶层内的紫外线吸收剂（美国专利3,253,921）。由于本发明的苯并三唑其液体或其非晶体本质、在紫外区具有合乎需要的吸收特性以及其感光惰性，特别适于用在感光组合物中，尤其是使有色染料图像免受紫外线的有害影响。

美国专利3,253,921一般性地公开了一些苯并三唑，而没有具体列举出在稳定性感光组合物中能极有效地防止紫外线有害影响的本发明苯并三唑类。

美国专利4,042,394介绍了感光染料图像稳定化领域中的其它背景技术，列出了感光组合物中各种成分以及对感光染料图像稳定化方面的要求。

美国专利4,383,863和4,447,511介绍了2-(2-羟基-3,5-二叔辛基苯基)-2H-苯并三唑在感光材料及组合物中的用途。虽然这种个别的苯并三唑在用于感光材料的各种溶剂和稀释剂中具有较高的溶解性，但是由于所说的苯并三唑仍然是一种晶形固体，所以仍然需要使用这种溶剂和稀释剂。

本发明的苯并三唑混合物是液体或非晶形物质，因而不需要或仅需使用较少的溶剂或稀释剂，感光层较薄并由此而带来较高的经济效益。

美国专利4,127,586指出，可以用长链烯烃将苯酚烷基化，得到被作为烷基取代基的各种混合异构基团取代的苯酚。然后利用经典重氮化-偶合-还原法由邻硝基苯胺开始制备相应的2H-苯并三唑。用这种经典方法制备的2H-苯并三唑在异构成分分布和化学性质上不同于用完全不同的方法制成的本发明的产品。

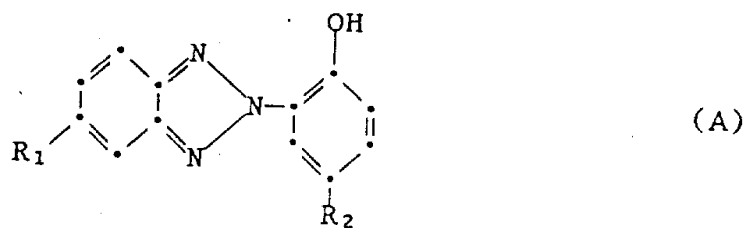
美国专利4,587,346和4,675,352涉及的是在酸催化剂存在下，

在100—200 °C用直链或支链烯烃使预先制成的2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑烷基化。用这种方法制成的是液体混合物，但是在最终产品中总含有5-甲基取代基。

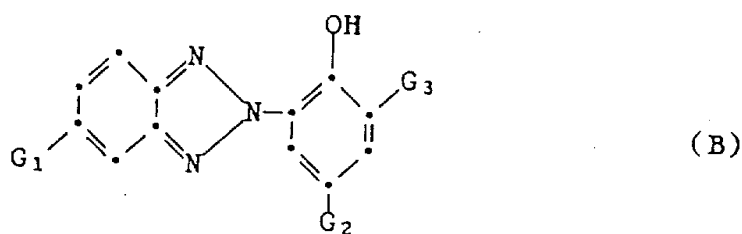
本发明涉及的是液体或非晶形2-芳基-2H-苯并三唑光吸收剂，而且涉及聚合性和非聚合性稳定化的有机材料，此外还涉及含有所说液体材料的感光材料。所说的稳定化的组合物包括塑料、涂料、纤维、膜和照相基料。

本发明的另一目的是制备所说的液体或非晶形苯并三唑混合物的方法。这些液体混合物具有很高的抗挥发性、在选择溶剂中具有良好的溶解度、在紫外区具有合乎需要的吸收特性以及感光惰性。这些综合性能使这些苯并三唑特别适用于感光组合物中，尤其是用来保护有色染料图像免于紫外光的有害影响。

本发明的第一方面提供了制备通常为液体或非晶形的2-羟基苯基-2H-苯并三唑混合物的方法，其中包括在酸性催化剂存在下，使2H-苯并三唑(A)或(B)在100—200 °C温度下与8—40个碳原子的直链或支链烯烃或所说烯烃的混合物反应，



或



其中： $R_1$  是氢、氯、1—4 个碳原子的烷基或1—4 个碳原子的烷氧基，

$R_2$  是2—12个碳原子的烷基、5—8 个碳原子的环烷基、7—9 个碳原子的芳烷基或氯，

$G_1$  与  $R_1$  含意相同，

$G_2$  和  $G_3$  各自独立地为3—12个碳原子的支链烷基、5—8 个碳原子的环烷基或7—9 个碳原子的芳烷基；或者  $G_2$  和  $G_3$  中一个是甲基、乙基或氯，另一个是上述定义的支链烷基、环烷基或芳烷基。

$R_1$  或  $G_1$  优选氢或氯，最优选氢。

$R_2$  或  $G_2$  和  $G_3$  最好各自独立地是3—12个碳原子的支链烷基或7—9 个碳原子的芳烷基；或者  $R_2$  是乙基或氯，或者  $G_2$  和  $G_3$  中一个是甲基、乙基或氯，而另一个是3—12个碳原子的支链烷基。

当  $R_2$ 、 $G_2$  或  $G_3$  为3—12个碳原子的支链烷基时，所说的烷基例如是异丙基、仲丁基、叔丁基、叔戊基、叔辛基或叔十二烷基。当  $R_2$ 、 $G_2$  或  $G_3$  是7—9 个碳原子的芳烷基时，所说的芳烷基例如是苄基、 $\alpha$ -甲基苄基或  $\alpha$ ， $\alpha$ -二甲基苄基。

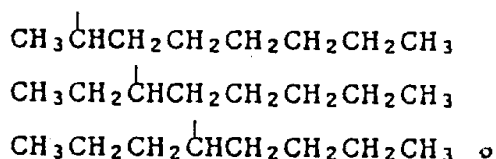
更优选的式(A)或(B)原料物质是这样的一些物质，其中  $R_2$  是4—8 个碳原子的支链烷基，或者  $G_2$  和  $G_3$  中至少一个是4—8 个碳原子的支链烷基(最好  $G_2$  和  $G_3$  均是支链烷基，尤其是叔烷基)，以及式(A)中  $R_2$  是乙基或氯的原料物质。

在这些剧烈的反应条件下，烷基化剂(直链或支链烯烃)本身发生化学变化或异构化。因此，引入苯并三唑中的烷基取代基并不是单一的个别基团，而是一些异构基团的统计上随机的混合基团。

这种统计上随机的混合基团造成了结构上的差异，从而使生成的产物为液体和非晶形物理状态。

在本发明方法条件下，烯烃烷基化剂中的双键沿着碳链异构化，生成随后连接在苯并三唑中苯酚环上的一些统计上随机的混合基团。

以  $\alpha$  烯烃（辛烯-1）为例，被引入所说分子中的一些统计上随机的混合辛基的实例是：



在本发明方法条件下，本发明方法所使用的烯烃的确可能在与 2 H- 苯并三唑原料物质反应之前，以某种方式分裂、二聚合或重组。这些可能性是形成在实施例 1 — 11 中发现的各种分子大范围混合物的部分原因，在这些实施例中质谱分析证明除了别的以外还存在这样一些分子，它们带有碳原子数是所用原料烯烃中存在的碳原子数两倍的烷基。同样，质谱分析还证明，存在一些带有比本发明方法所用烯烃碳原子数少的烷基取代基的分子，甚至还存在一些带有比所用原料（即初始 2 H- 苯并三唑）中烷基碳原子数少的烷基取代基的分子。在某些情况下，由于原始的 2 H- 苯并三唑产生完全脱烃而存在一些根本没有烷基取代基的分子。质谱分析数据研究证明，本段列举的这些可能的各种分子在本发明混合物中基本上是

少数成分。

虽然引入分子中的所说烷基显然主要处于所说苯酚环的3位和5位(邻位和对位)上,但是不能排除间位(4位)取代,甚至于苯并环上的取代也是不容忽略的。

当原料2 H-苯并三唑在苯并环上具有低级烷基取代基作为R<sub>1</sub>或G<sub>1</sub>基团时,所说的烷基取代基也未必参予反应,因为该苯并环很不活泼而且不容易直接烷基化和参予反应。

本发明方法中可以使用的烯烃,无论直链或支链烯烃均可,其中包括 $\alpha$ -烯烃和含有内部双键的烯烃。在本发明的烷基化过程中,双键沿碳链异构化,生成统计上随机的烯烃混合物,这些混合物又生成统计上随机的混合烷基取代基。

烷基取代基的统计上随机性的另一原因是这样的事实,即市场上买到的烯烃常常是烯烃混合物。

本发明方法中可以使用的优选烯烃是8—30个碳原子的烯烃,尤其是8—20个碳原子的烯烃,优选8—16个碳原子的,最好是8—14个碳原子的,例如8—12个碳原子的烯烃。最优选的烯烃是 $\alpha$ -烯烃。

此方法中可以使用的 $\alpha$ -烯烃例如是1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、1-二十二碳烯、1-二十四碳烯、1-三十碳烯。

这些 $\alpha$ -烯烃大部分是商品,或者用已知方法通过乙烯的调节聚合反应制得。

包含内双键的直链烯烃,例如可以是2-辛烯、4-辛烯、5-癸烯或9-二十三碳烯。这些烯烃中大部分也是商品。

本方法中可以使用的支链烯烃例如是二聚丙烯、三聚丙烯、四聚丙烯、五聚丙烯、二聚异丁烯、三聚异丁烯、四聚异丁烯、五聚异丁烯、2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯、二聚异戊烯、三聚异戊烯、四聚异戊烯或五聚异戊烯。

这些高级支链烯烃大部分是商品，或者可以用酸催化剂通过低聚反应由丙烯、异丁烯或异戊烯制备。

这种混合异构基团对于获得液体或非晶形产物很关键，这一点可以由这样的事实看出，即各烷基取代基是一种特定异构体，则制得的是固体晶形产物，例如2-(2-羟基-3,5-二叔辛基苯基)-2 H-苯并三唑在105—106 °C熔化。

这种烷基化法可以在一定的时间、温度、烯烃与苯并三唑之比、催化剂和催化剂浓度等条件下进行。

烷基化时间可以在大范围内变化，例如大约从15分钟到12小时。反应时间超过12小时，烷基化产物的产率并不增加。烷基化反应优选在30分钟至8小时期间内进行。

需要相当剧烈的反应条件，因为2 H-苯并三唑原料的苯酚环是无活性的。反应温度采用100—200 °C，优选在140—180 °C，最好在160—175 °C下进行此反应。

为了使2 H-苯并三唑烷基化，相对于每当量2 H-苯并三唑必须至少使用1当量烯烃。因为在这些反应条件下，就烯烃来说还可能出现一些竞争反应，例如二聚反应、低聚反应或聚合反应，所以最好使用过量的烯烃。

烯烃与2 H-苯并三唑(A)或(B)的当量比以1 : 1—6 : 1范围内为宜，优选2—4.5 : 1，例如2.5—4.5 : 1。

酸性催化剂选自脂族、芳族和取代的芳族磺酸、硫酸、磷酸、

酸性粘土和非均相酸性催化剂(分子筛)。优选脂族磺酸类。

本方法可以使用的催化剂浓度例如相对于每当量苯并三唑为0.2—3当量催化剂,优选0.3—2当量,最优选0.5—1当量酸性催化剂。

可以使用的磺酸实例,有甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸和十二烷基苯磺酸。

市售的酸性活性粘土,例如Filtrol XJ-8303、Filtrol XJ-8405、Filtrol 22、Filtrol 4和Filtrol 13也是本方法的有效烷基化催化剂。

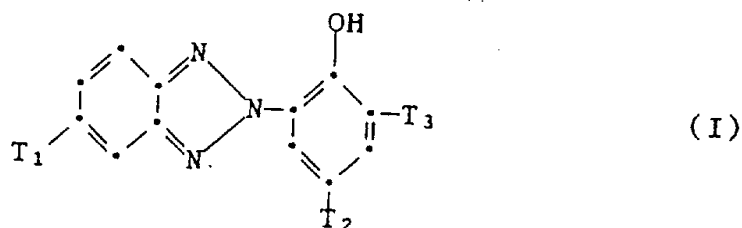
最优选的催化剂是甲磺酸。

烷基化反应后可利用许多方法,其中包括美国专利4,587,346和4,675,352中介绍的萃取法,将烷基化的苯并三唑混合物分离出来。另一种易行的方法如减压下真空蒸馏。一种适宜的方法是用短路蒸馏设备进行蒸馏。

本发明的另一方面是按本发明上述方法可以制得的、通常是液体或非晶形的苯并三唑混合物。

用本发明方法制得的一些混合物的可能成分由下式(I)表示。

另一方面,本发明涉及通常为液体或非晶形的苯并三唑混合物,此混合物基本上由式(I)的化合物组成:



其中： $T_1$  是氢、氯、1—4个碳原子的烷基或1—4个碳原子的烷氧基；而且在大部分化合物中， $T_2$  和  $T_3$  中一个是由至少三种各有8—40个碳原子的异构烷基组成的统计上随机的混合基团，另一个是氢或甲基，或者  $T_2$  和  $T_3$  中一个是上面定义的统计上随机的混合基团，而另一个是2—12个碳原子的烷基、5—8个碳原子的环烷基、7—9个碳原子的芳烷基或氯；在小部分化合物中， $T_2$

和  $T_3$  都是如上定义的统计上随机的混合基团，或者这小部分化合物为苯并三唑（I）的去烃产物或被分裂的烷基取代的产物；苯并三唑（I）混合物可以在酸性催化剂存在下通过使上述定义的2 H-苯并三唑（A）或（B）与8—40个碳原子的直链或支链烯烃或所说烯烃的混合物在100—200 °C 温度下反应制得。

$T_1$  优选氢或氯，最优选氢。

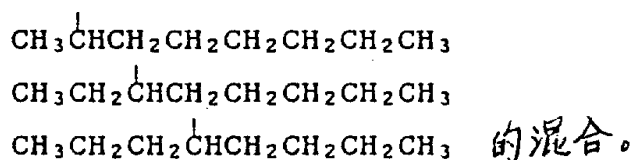
统计上随机的混合烷基中， $T_2$  或  $T_3$  优选8—30个，特别是8—20个，尤其是8—16个碳原子的烷基；最优选8—14个，例如8—12个碳原子的烷基。

当  $T_2$  或  $T_3$  不是统计上随机的混合烷基时， $T_2$  或  $T_3$  为氢、3—12个（最好4—8个）碳原子的支链烷基或7—9个碳原子的芳烷基，优选 $\alpha$ ， $\alpha$ -二甲基苄基，但是  $T_2$  和  $T_3$  不同时为氢。 $T_2$  和  $T_3$  中一个（特别是  $T_2$ ）为乙基或氯的式（I）化合物也是优选的。

优选的原料是上面提到的（A）和（B）式定义的化合物，优选的反应条件记载于本发明的工艺之中。

在本方法条件下，烯烃烷基化剂中的双键沿碳链异构化，形成随后可以连接到苯并三唑中苯酚环上的统计上随机的混合基团。

以  $\alpha$ -烯烃(辛烯-1)为例, 当  $T_2$  或  $T_3$  是辛基时,  $T_2$  或  $T_3$  应包括的统计上随机的混合辛基可以是:



因此, 作为  $T_2$  或  $T_3$  的辛基会导致在所制备的苯并三唑混合物中至少存在三种异构体。

在本发明方法条件下, 本发明方法所使用的烯烃的确可能在与 2 H- 苯并三唑原料物质反应之前, 以某种方式分裂、二聚合或重组。这些可能性是形成在实施例 1—11 中发现的各种分子大范围混合物的部分原因, 在这些实施例中质谱分析证明除了别的以外还存在这样一些分子, 它们带有碳原子数是所用原料烯烃中存在的碳原子数两倍的烷基。同样, 质谱分析还证明, 存在一些带有比本发明方法所用烯烃碳原子数少的烷基取代基的分子, 甚至还存在一些带有比所用原料(即初始 2 H- 苯并三唑)中烷基碳原子数少的烷基取代基的分子。在某些情况下, 由于原始的 2 H- 苯并三唑产生完全脱烃而存在一些根本没有烷基取代基的分子。质谱分析数据研究证明, 本段列举的这些可能的各种分子在本发明混合物中基本上是少数成分。

虽然本发明混合物中存在的烷基显然主要处于2 H- 苯并三唑 ( I ) 中苯酚环的3 位和5 位( 邻位和对位) 上, 但是却不能排除处于间位( 4 位) 取代, 甚至于苯并环上的取代作用也是不容忽视的。

当原料2 H- 苯并三唑在苯并环上具有低级烷基取代基作为 R<sub>1</sub> 或 G<sub>1</sub> 基团时, 所说的烷基取代基也未必参予反应, 因为该苯并环很不活泼而且不容易直接烷基化和参予反应。

本发明方法中可以使用的烯烃, 无论直链或支链烯烃均可, 其中包括  $\alpha$ - 烯烃和含有内部双键的烯烃。在本发明的烷基化过程中, 双键沿碳链异构化, 生成统计上随机的烯烃混合物, 这些混合物又生成统计上随机的混合烷基取代基 T<sub>2</sub> 和 T<sub>3</sub> 。

促成 T<sub>2</sub> 和 T<sub>3</sub> 烷基取代基统计上随机性的另一个因素是这样一个事实, 即商业上的烯烃常常是烯烃的混合物。这种混合异构基团 T<sub>2</sub> 或 T<sub>3</sub> 对于获得液体或非晶形产物很关键, 这一点可以从这样一个事实看出, 即当所说的烷基取代基是某种特定的异构体时, 获得的是固体晶形产物。例如, 2-(2- 羟基-3,5- 二叔辛基苯基)-2 H- 苯并三唑在105 —106 °C 熔化。

2-(2- 羟苯基)-2 H- 苯并三唑光吸收剂便于制得, 即通过使适当取代的苯酚与邻硝基苯基重氮盐偶合制成邻硝基偶氮苯中间体, 然后将其还原和环化成相应的2 H- 苯并三唑。

显然, 苯酚部分上取代基的任何变化, 例如用以改变最终的2 H- 苯并三唑性质的变化都必须于开始按常规方法合成2 H- 苯并三唑之前, 在所说的苯酚分子本身上进行。为了制出新的2 H- 苯并三唑产物, 需要在合成顺序中增加一个或多个附加步骤。而且在这些步骤中, 不可避免地会产生一些副产物, 这就需要至少一个结

晶步骤，以得到相当纯度的产物。

上述方法不适于制备不能用结晶法纯化的非晶形或液体产物。

美国专利4,129,521 中介绍的方法的确公开了这样的内容，即为了获得适当纯度的液体产物，必须进行下列处理：(1) 真空蒸馏2 H- 苯并三唑粗产物，用乙酰处理蒸馏后的产物除去各种有害杂质；对乙酰化的混合物进行第二次真空蒸馏，在较高的温度下用空气吹蒸馏液数小时，最后在分子蒸馏条件下作第三次蒸馏。仅仅在这些麻烦而耗费资金的操作之后才获得可以用作光吸收剂的液体产物。

显然，需要一种更好的方法来制备液体或非晶形2 H- 苯并三唑类，因为制备烷基化的苯酚，然后用所说苯酚制备苯并三唑的这种传统方法 包括一个几乎不可能实现的任务，即以实际可行的方式从苯并三唑中除去不希望存在的杂质。

据认为不允许采用使事先制成的2 H- 苯并三唑烷基化的方法，因为人们知道在2 H- 苯并三唑部分邻位上取代的苯酚类相对于所说苯酚环上的亲电取代（烷基化）是非常惰性的。

因此，令人惊奇的是在事先制成的2 H- 苯并三唑的苯酚环上可以简单易行地直接烷基化生成需要的烷基化的混合产物。

美国专利4,587,346 和4,675,352 中指出，用 $\alpha$ - 烯烃或直链烯烃或支链烯烃直接使2-(2- 羟基-5- 甲基苯基)-2 H- 苯并三唑烷基化时，事先制成的苯并三唑转化为烷基化产物的转化率很高，高于90%。

由于2-(2- 羟基-5- 甲基苯基)-2 H- 苯并三唑在羟基的对位上容易取代，所以取代反应必然指向羟基部分的邻位，生成2-(2- 羟基-3- 高级支链烷基-5- 甲基苯基)-2 H- 苯并三唑类混合物。

引入2 H- 苯并三唑( 式 I ) 中的统计上随机的 $T_2$  或 $T_3$  混合烷基的本质取决于烷基化时所用烯烃的种类。

使用 $\alpha$ - 烯烃或直链烯烃时, 引入的是支链仲烷基; 而使用支链烯烃时, 引入的是沿烷基主链有数个烷基支链的支链烷基。

原料物质( A ) 和( B ) 是已知的, 或者可以用一些已知方法, 例如在前序部分引用的一些文献中记载的方法制得。

防止紫外线引起的损坏在照相技术, 尤其在彩色照相技术上是极为重要的。

为了尽可能有效地保护彩色照相材料中存在的各种成分( 尤其是染料和成色剂) 不受紫外线破坏, 通常在所说材料的一层或数层上层中加入紫外线吸收剂。通常, 利用把紫外线吸收剂溶解在高沸点溶剂中并将此溶液以极细液滴形式分散在适当涂布溶液中的方法做到这一点。由于这些细小的液滴对该层的机械性能有不利影响, 而且当其存在于该材料的上层时能够“渗出”, 所以重要的问题是应当使吸收剂溶液量尽量小。也可以制造更薄的涂层, 这样本身又在冲洗加工上提供了一些好处( 在定影和干燥之间需时少) 。因此, 最好采用在传统高沸点溶剂中有尽可能高溶解度的紫外线吸收剂。

本领域中的已有紫外线吸收剂, 例如特开昭54-95,233 中披露的稳定剂在某种程度上还不能满足这个要求。

现在发现, 本发明的液体或非晶形混合物可以用在彩色照相材料中而不必同时使用高沸点溶剂, 或使用极少量的高沸点溶剂。而且这些混合物基本上不挥发, 也不渗出。

一种典型的照相组合物包括纸基、其上涂布的一层或多层光敏层和一层含有在粘合剂中的紫外光吸收剂的层, 该层可对需要保护的光敏层( 或多层) 提供保护。

人们知道，紫外线辐射对于感光层有有害影响。在照相产品曝光时所用光源中的紫外辐射有时使照相材料中一层或数层产生不需要的曝光。在为彩色照相用途设计的照相材料中尤其是这样，因为乳剂已被增感到更长的波长区域，而且最好仅仅记录可见光范围内的射线。

多层照相材料上的彩色照相，特别是通过彩色显影在感光乳剂层形成染料影像的那些照相，在照相曝露在紫外光下观察时，由于紫外辐射的作用容易褪色和变色。乳剂层中所含有的残余成色剂，在影像形成后可能因紫外线照射而在成品照相上出现所不希望着色。紫外线对成品彩色照相的作用，对于纸基或其它不透明基体上的正片来说特别显著，因为这种照片常常需要在日光下观察，而日光中含有大量紫外线。所说的染料褪色和变色作用，似乎主要是由于波长靠近可见光谱区域的光线（300—400 nm）引起的。

人们知道，卤化银照相材料可以通过在卤化银乳剂层中或者在表层胶体涂料中加入非扩散性紫外线吸收化合物的方法以使之不受紫外辐射的影响。

为此用途已提出了各种紫外线吸收剂。照相用的紫外线吸收剂化合物，一般来说必须无色或接近无色，与掺入其中的介质有优良的相容性，对于照相材料中和冲洗药液中的其它附加物呈惰性，必须具有良好的紫外线吸收能力。而且对于紫外线辐射是稳定的。掺入照相材料中的代表性化合物，例如已载于美国专利3,253,921之中。

紫外线吸收剂、形成染料的成色剂、抗污染剂、滤光染料和其作用类似的物质等芳族有机化合物，在感光含水胶层中必须不扩散而且以高度分散形式适当分布于其中。

利用各种物理或化学的方法，其中包括在所说有机分子中用磺酸或其它增溶基团取代，或者用极性有机溶剂吸液法或溶剂分散法，可以做到这一点。

本发明的液体或非晶形的2 H- 苯并三唑混合物极适于作为照相明胶层中的紫外光吸收剂使用。这些混合物在紫外区显示出所需的吸收特性，也就是说在近紫外线中最大吸收，而且在可见区之外恰好迅速中止吸收，基本上无色且容易用溶剂分散法或吸液法分散或溶解，在感光时呈惰性。

本发明的化合物在感光组合物的明胶层中表现出优良的相容性，这使得组合物基本上无那种伴随着良好地保护染料彩色图像免于紫外辐射有害影响时出现的雾度。这些综合性能是本发明的苯并三唑光吸收剂与美国专利3,253,921 中一般性公开的吸收剂之间的明显区别。当把本发明的苯并三唑直接掺入明胶层中或用溶剂分散法掺入胶层中时，获得这些有益结果。

本发明的一个目的在于提供一些新颖的照相材料，通过掺入一些紫外线吸收剂使之免于紫外辐射的有害影响。本发明的另一目的在于提供含有以高度稳定形式掺入的紫外线吸收剂的彩色照相材料。本发明的又一目的是提供一种非扩散性的紫外线吸收剂。

本发明还涉及稳定化的有机材料，它是照相材料或者是照相材料中的一部分，所说的照相材料含有（最好在上层）本发明的混合物，相对于无稳定剂的所说照相材料，本发明混合物的优选含量为0.05—5 重量%。

当本发明的混合物为液体时，将由含有所说的液体苯并三唑的亲水胶体和适当的分散剂组成的水溶液加热到高于本发明苯并三唑的易流点之上适当温度，搅拌形成的混合物得到苯并三唑在该胶体

中的细分散液，然后冷却此混合物，利用这种方法将本发明的混合物掺入亲水胶体之中。

当本发明的化合物室温下不是液体而是非晶形固体时，为了帮助此化合物流动应使用少量高沸点溶剂，以便通过溶剂分散法将这些化合物掺入亲水胶体水溶液中来作卤化银乳剂层或毗连的亲水胶体涂层。

优选的高沸点溶剂包括邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸苄酯、磷酸三苯酯、磷酸三邻甲苯酯、磷酸二苯基单对叔丁基苯基酯、磷酸一苯基二对叔丁基苯基酯、磷酸二苯基单邻氯苯基酯、磷酸单苯基二邻氯苯基酯、磷酸三对叔丁基苯酯、磷酸三邻苯基苯酯和磷酸二对叔丁基苯基-(5-叔丁基-2-苯基苯基)酯等。

所说的亲水胶体或粘合剂在最好包括明胶、白朮等及纤维素衍生物、聚乙烯基化合物等。聚合的粘合剂包括聚乙烯醇或水解的聚乙酸乙烯酯；深度水解的纤维素酯，如水解到乙酰基含量为19—26%的乙酸纤维素；水溶性羟乙基胺乙酸纤维素，丙烯酰胺含量为30—60%和比粘度为0.25—1.5的聚丙烯酰胺或具有类似丙烯酰胺含量和比粘度的酰亚胺化的聚丙烯酰胺；含有尿烷羧酸基团的乙烯醇聚合物，或含氰基乙酰基的乙烯醇聚合物，例如乙烯醇-氰基乙酸乙烯酯共聚物；或者由蛋白质或饱和的已酰化的蛋白质与含乙烯基的单体聚合成的聚合材料。

将本发明的混合物分散在粘合剂材料中，制得的分散液涂在照相材料的光敏层上。当所说的照相材料是打算用在彩色照相中的材料时，所说的紫外过滤层不必是外层，可以是内层，即在无需保护的层（一层或多层）之下，而在需要保护的层（一层或多层）之上。例如，在包含三种不同增感层的某种多层材料中，感红层靠近基体，

感绿层叠加在感红层之上而感兰层却处于其它光敏层的最外部，紫外过滤层可以置于感兰和感绿层之间或者感绿和感红层之间。同样，在各层位置相反的另一种照相材料中，也就是说，感兰层涂于基体上，而感绿和感红层按顺序叠加在所说的感兰层之上，所说的紫外过滤层既可以处于这三层之上，也可以处于任意两层之间。或者可以将紫外线吸收组合物直接掺入光敏性乳剂之中，而不是以一层形式存在。也可以除以一层形式存在外，再将紫外线吸收组合物直接渗入光敏性乳剂之中。所用的紫外线吸收材料的数量，可以根据所需的效果和该材料的预期用途而改变。

紫外吸收组合物在宽浓度范围内涂复，其涂复量通常为每平方英尺照相材料20—300 mg紫外吸收化合物，优选值为75—160 mg/英尺<sup>2</sup>。最佳涂复浓度依赖于欲加以保护的具体照相材料和所需保护的数量。对某种照相材料的最佳涂复浓度可以用本领域中公知的方法确定。

按照本发明可以方便地保护任何照相材料。这些照相材料可以带有任何传统的基体材料，例如坚硬基体（如乙酸纤维素等）、不透明基体（如涂白颜料的膜、纸）等等作为其基体。

本发明紫外吸收混合物的特征在于它们在涂层中具有非扩散性、在掺混溶剂中的良好稳定性及其优良的紫外吸收性。含有按本发明优选方法掺入的本发明化合物的紫外吸收层，长时间暴露于紫外辐射下具有预期不到的优良稳定性，因而使这些紫外吸收层极适于保护照相材料，特别是彩色材料中的染料图像。

本发明的液体苯并三唑混合物可以方便地与其它液体紫外线吸收剂（UVA）一起用于照相材料之中，例如与5-氯-2-[2-羟基-3-叔丁基-5-(2-辛氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑一起使

用。

本发明的液体苯并三唑也可以用作其它固体UVA材料或卤化银照相材料中其它成分的溶剂，既可以单独使用，也可以与欧洲专利申请84,692和84,694中介绍的普通照相油类结合使用。

上述其它成分包括：

- 黄色、品红或青色成色剂，
- 显影抑制型成色剂、黑色成色剂和无色成色剂，
- 彩色成色剂稳定剂，
- 彩色染料稳定剂，
- 锐度染料、防光晕染料和染料漂白染料，
- 甲醛清除剂，
- 增感染料，
- 荧光增白剂，
- 氧化的显色剂清除剂，
- 显色时释放能扩散染料的化合物，
- 电子转移剂。

可以与本发明化合物并用的其它UVA材料的实例包括：

1. 二苯甲酮类，例如2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-异辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-十二烷氧基二苯甲酮；

2. 苯并三唑类，例如2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-乙基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)苯并三

唑、2-(2-羟基-3-仲丁基-5-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑, 50%的2-[ (2-羟基-3-叔丁基-5-((2"-正辛氧基羰基)乙基)苯基] -5-氯苯并三唑和50%的2-[ (2-羟基-3-叔丁基-5-((2"-乙基己氧基)羰基)乙基)苯基] -5-氯苯并三唑的混合物, 2-[ 2-羟基-3,5-二(α, α-二甲基苄基)苯基] 苯并三唑, 2-[ (2-羟基-3-叔丁基-5((2-甲氧羰基)乙基)苯基] 氯代苯并三唑和聚乙二醇类(尤其是与聚乙二醇300)的反应产物;

3.丙二酸亚苄酯类, 例如2-羧甲基-3-(4'-甲氧苯基)丙烯酸甲酯;

4.水杨酸酯类, 例如水杨酸对辛基苯酯、水杨酸苯酯和水杨酸叔丁基苯酯;

5.单苯甲酸酯类, 例如间苯二酚单苯甲酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯;

6.草酰胺类, 例如5-叔丁基-2-乙氧基-2,2'-乙基-N, N'-草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基-N, N'-草酰二苯胺;

7.5-二烷基氨基-2,4-戊二烯酸酯类, 例如5-二乙基氨基-2-苯磺酰基-2,4-戊二酸十一烷基酯;

8.5-二烷基氨基-2-氰基-2,4-戊二烯腈类, 例如5-二己基氨基-2-氰基-2,4-戊二烯腈;

9.3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯酯、3,5-二叔丁基-对羟基苯甲酸、(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)丁酯、癸二酸二(1,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、癸二酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、丁烷四甲酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯。

本发明的化合物也可以与苯酚、萘酚或2,5-二酰基胺基苯酚等成色剂或这些成色剂的混合物一起用在青色层中，以防止图像褪色和变色。

特开昭58-221844 和59-46646中介绍了将已知的苯并三唑类用于这些体系中。

一般来说，本发明的混合物在范围广泛的有机材料，尤其是有机聚合物中是有效的光稳定剂。可以被稳定的聚合物包括：

1.单烯烃和二烯烃的聚合物类，例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁烯-1、聚甲基戊烯-1、聚异戊二烯或聚丁二烯；此外还有环烯烃，例如环戊烯或降冰片烯的聚合物类，聚乙烯（可以任意被交联），例如高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）和线型低密度聚乙烯（LLDPE）；

2.1 中所提到聚合物的混合物，例如聚丙烯和聚异丁烯的混合物、聚丙烯和聚乙烯的混合物（如PP-HDPE、PP-LDPE）以及不同类型聚乙烯的混合物（如LDPE-HDPE）；

3.单烯烃和二烯烃的共聚物或它们与其它乙烯基单体的共聚物，例如乙烯-丙烯共聚物、线型低密度聚乙烯（LLDPE）及其与低密度聚乙烯（LDPE）的混合物、丙烯-丁烯-1、乙烯-己烯、乙烯-乙基戊烯、乙烯-庚烯、乙烯-辛烯、丙烯-异丁烯、乙烯-丁烯-1、丙烯-丁二烯、异丁烯-异戊二烯、乙烯-丙烯酸烷基酯类、乙烯-甲基丙烯酸烷基酯类、乙烯-醋酸乙烯酯或乙烯-丙烯酸等的共聚物及其盐（离子交联聚合物），和乙烯与丙烯和二烯（如己二烯、二环戊二烯或乙烯-降冰片烯）的三元共聚物；以及这些共聚物的混合物及其与上面1中提到的聚合物的混合物，例如聚丙烯/乙烯-丙烯-共聚物、LDPE/EVA、LDPE/E

AA、LDPE/EVA和LLDPE/EAA;

3a. 烃树脂(如 $C_5-C_9$ )及其氢化的变体(如增粘剂);

4. 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)和聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯);

5. 苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯与二烯类或丙烯酸衍生物的共聚物, 例如苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丙烯腈、苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯-顺丁烯二酐、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸乙酯、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸甲酯等的共聚物, 由苯乙烯共聚物和其它聚合物制成的高冲击强度的混合物, 例如由聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯-丙烯-二烯三元聚合物制成的高冲击强度的混合物, 和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-苯乙烯等嵌段共聚物;

6. 苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯的接枝共聚物, 例如, 苯乙烯在聚丁二烯上、苯乙烯在聚丁二烯-苯乙烯上或在聚丁二烯-丙烯腈上的接枝共聚物, 苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)在聚丁二烯上的接枝共聚物, 苯乙烯和顺丁烯二酐或顺丁烯二酰亚胺在聚丁二烯上的接枝共聚物, 苯乙烯、丙烯腈和顺丁烯二酐或顺丁烯二酰亚胺在聚丁二烯上的接枝共聚物, 苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯上的接枝共聚物, 苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸酯在聚丁二烯上、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酯或聚甲基丙烯酸酯上、苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯-丁二烯共聚物上的接枝共聚物, 及其与5中列出的共聚物的混合物, 例如叫作ABS-、MBS-、ASA-或AES聚合物的聚合物混合物。

7.含卤素的聚合物，例如聚氯丁二烯、氯化橡胶、氯化或氯磺化聚乙烯、表氯醇均聚物或共聚物，含卤素的乙烯基化合物形成的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯和聚偏二氟乙烯，以及其共聚物，例如氯乙烯-1,1-二氯乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯酯或1,1-二氯乙烯-醋酸乙烯酯的共聚物；

8.由 $\alpha$ ， $\beta$ -不饱和酸类及其衍生物得到的聚合物，例如聚丙烯酸酯类和聚甲基丙烯酸酯类，聚丙烯酰胺和聚丙烯腈；

9.由8中提到的单体之间或者与其它不饱和单体共聚的共聚物，例如丙烯腈-丁二烯、丙烯腈-丙烯酸烷基酯、丙烯腈-丙烯酸烷氧烷基酯或丙烯腈-卤代乙烯的共聚物或丙烯腈-甲基丙烯酸烷基酯-丁二烯三元共聚物；

10.由不饱和醇类、胺类或其酰基衍生物或其乙缩醛类得到的聚合物，例如聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、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密胺以及它们与上面1中提到的烯烃的共聚物；

11.环醚类的均聚物或共聚物，例如聚亚烷基二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或其与双缩水甘油醚类的共聚物；

12.聚缩醛类，例如聚甲醛和含环氧乙烷共聚用单体的那些聚甲醛类；用热塑性的聚氨酯类、丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)改性的聚缩醛类；

13.聚苯氧类和聚苯硫类以及聚苯氧类与聚苯乙烯或聚酰胺的混合物；

14.由一侧有一些末端羟基，另一侧有脂族或芳族聚异氰酸酯类的聚醚类、聚酯类或聚丁二烯类衍生得到的聚氨酯类以及其前体

(如聚异氰酸酯、多元醇或预聚物)；

15. 由二胺类和二羧酸类衍生得到的和/或由氨基羧酸或相应的内酰胺衍生得到的聚酰胺类和共聚多酰胺类，例如聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺6/6、6/10、6/9、6/12和4/6，聚酰胺11、聚酰胺12，由间二甲苯二胺和己二酸缩合得到的芳族聚酰胺类，用六亚甲基二胺和间苯二甲酸和/或对苯二甲酸及作为改性剂选择性加入的高弹体制备的聚酰胺类，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；上述的聚酰胺类和聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学结合或接枝的高弹性形成的其它共聚物，或者与聚醚类(如聚乙二醇类、聚丙二醇类或聚1,4-丁二醇类)形成的共聚物；用乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPM)或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)改性的聚酰胺类或共聚酰胺类；处理期间缩合的聚酰胺类(反应注塑(RIM)聚酰胺体系)；

16. 聚脲类、聚酰亚胺类和聚酰胺-酰亚胺类；

17. 由二元羧酸类和二醇类和/或由羟基羧酸类或相应的内酯类衍生得到的聚酯类，例如聚对苯二甲酸二乙酯、聚对苯二甲酸二丁酯、聚-1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯、聚-[2,2-(4-羟苯基)丙烷]对苯二甲酸酯和聚羟基苯甲酸酯类以及由具有一些末端羟基的聚醚类衍生得到的嵌段共聚醚酯类；

18. 聚碳酸酯类和聚酯-碳酸酯类；

19. 聚砒类、聚醚-砒类和聚醚-酮类；

20. 一方面由醛类，另一方面由苯酚类、脲类和密胺类衍生得到的交联聚合物类，例如酚醛树脂类、脲醛树脂类和密胺/甲醛树脂类；

21. 干性和不干性醇酸树脂类；

22. 由饱和和不饱和的二羧酸和多元醇及乙烯基化合物（作为交联剂）的共聚酯类衍生得到的不饱和聚酯树脂及其低易燃性的含卤改性物；

23. 由取代的丙烯酸酯类衍生得到的热固性丙烯酸树脂，例如环氧-丙烯酸酯类、尿烷-丙烯酸酯类或聚酯-丙烯酸酯类；

24. 醇酸树脂类、聚酯树脂类或丙烯酸酯类，与作为交联剂的密胺树脂类、尿素树脂类、聚异氰酸酯类或环氧树脂类的混合物；

25. 由聚环氧化合物，例如由双环氧丙醚类或由脂环族双环氧化合物衍生得到的交联的环氧树脂类；

26. 天然聚合物类，例如纤维素、橡胶、明胶以及其以聚合物同源方式化学改性的衍生物（如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素）、或纤维素醚类（如甲基纤维素）；树脂及其衍生物；

27. 上面提到的聚合物的混合物，例如 PP/EPDM、聚酰胺6/EPDM或ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯类、POM/热塑性PUR、PC/热塑性PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPE/HIPS、PPE/PA6.6和共聚物类、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPE；

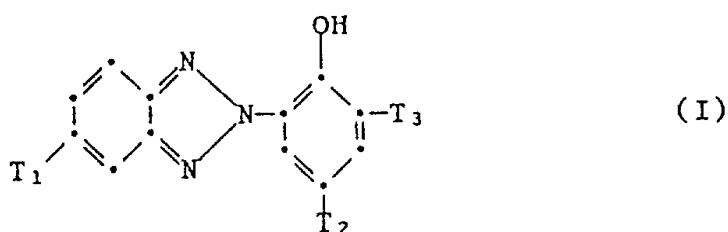
28. 是纯单体的化合物或其混合物的天然存在和合成的有机材料，例如矿物油类、动物和植物油、脂及蜡类，或以合成酯类（如邻苯二甲酸酯类、己二酸酯类、磷酸酯类或1,2,4-苯三酸酯类）为基础的油、脂和蜡类，以及合成酯类和矿物油的任何比例的混合物，这种材料可以用作聚合物的增塑剂和纺织业纺丝油类；以及这种材

材料的水乳液。

因此，本发明还涉及采用本发明的混合物作为有机材料的稳定剂，尤其是光稳定剂的用途。本发明还提供了一些稳定化的组合物，其中包含：

(a) 有机材料，和

(b) 作为稳定剂的主要由式 (I) 的化合物组成的混合物：



其中：

$T_1$  是氢、氯、1—4 个碳原子的烷基或 1—4 个碳原子的烷氧基；而且在大部分化合物中， $T_2$  和  $T_3$  中一个是由至少三种各有 8—40 个碳原子的异构烷基组成的统计上随机的混合基团，而另一个是氢或甲基，或者  $T_2$  和  $T_3$  中一个是上面定义的统计上随机的混合基团，另一个是 2—12 个碳原子的烷基、5—8 个碳原子的环烷基、7—9 个碳原子的芳烷基或氯；在小部分化合物中， $T_2$  和  $T_3$  均是上述定义的统计上随机的混合基团，或者这小部分化合物为苯并三唑 (I) 的去烃产物或被分裂的烷基取代的产物。

所说的有机材料优选有机聚合物，尤其是合成聚合物。

聚烯烃类、苯乙烯聚合物类、聚丙烯酸酯类、聚酰胺类、聚氨酯类、含卤乙烯基聚合物类、醇酸树脂类、热固性丙烯酸树脂类和环氧树脂类等的稳定化及其重要，而且本发明的苯并三唑混合物特别适于此目的。这些聚合物的实例有高密度和低密度的聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物、聚苯乙烯、苯乙烯嵌段共聚物、含卤乙烯基聚合物、线型（热塑性）和交联的（热固性）聚丙烯酸酯类和聚氨酯类，以及醇酸树脂和环氧树脂等，其形式为涂料、清漆、长丝、膜、片、粘合剂、弹性体、泡沫塑料或成型品。

将有效量的本发明稳定剂加入基料中，按欲稳定化的材料重量计，例如加入后使其浓度达0.05—10重量%；优选向欲稳定化的材料中加入相对于该材料0.1—5重量%的所说稳定剂。

在聚合之后，例如可以采用混入所说稳定剂混合物的方法掺入，而且必要时在成形之前和成形期内用本领域中通常方法向熔体中加入其它添加剂，或者利用把已溶解或分散的化合物涂布于聚合物上，然后在必要时进行蒸发。

也可以以含有这些化合物的母料形式，例如浓度为2.5—25重量%的母料形式，将本发明的稳定剂加到基料之中。

虽然本发明的混合物具有优良的光稳定性，但是在制备稳定化的组合物时经常将本发明的化合物与其它稳定剂，甚至与其它光稳定剂一起使用。本发明的稳定剂可以与苯酚类抗氧化剂、染料、着色剂、染料、光稳定剂（如受阻胺类、金属减活剂）等一起使用。

在制造成形品之前的任何适宜阶段，均可以用传统方法将本发明的混合物方便地掺入有机基料之中。例如，本发明的稳定剂可以与干燥聚合物混合，或者将此稳定剂的悬浮液、溶液或乳液与聚合

物的溶液、悬浮液或乳液混合。本发明的稳定化的组合物，尤其是聚合物组合物，还可以含一定<sup>量</sup>各种传统添加剂，例如大约0.05—10重量%（优选0.1—5重量%左右）的下列添加剂，尤其是苯酚类抗氧化剂或光稳定剂或其混合物。

## 1. 抗氧化剂

---

### 1.1 烷基化的一元苯酚类

---

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-( $\alpha$ -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-甲氧甲基苯酚、2,6-二壬基-4-甲基苯酚。

### 1.2 烷基化的对苯二酚

---

例如2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔戊基对苯二酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚。

### 1.3 羟基化的硫代二苯醚

---

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)。

## 1.4 亚烷基双苯酚

---

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-( $\alpha$ -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-( $\alpha$ -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -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-甲基苄基)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。

## 1.5 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、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸异辛酯、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫醇对苯二甲酸酯、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、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二(十八辛基)酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸单乙酯的钙盐、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

### 1.6 酰胺基苯酚类

---

例如N-月桂酰-4-羟基苯胺、N-硬脂酰-4-羟基苯胺、2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-均三嗪、N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

### 1.7 $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酯类

---

所说酸与一元醇或与多元醇类的酯，如和甲醇、二甘醇、十八醇、二缩三乙二醇、1,6-己二醇、季戊四醇、新戊二醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、硫代二甘醇、N, N-双(羟乙基)草酸二酰胺生成的酯。

### 1.8 $\beta$ -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸的酯类

---

上述酸与一元醇或与多元醇类形成的酯，如和甲醇、二甘醇、十八醇、二缩三乙二醇、1,6-己二醇、季戊四醇、新戊二醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、硫代二甘醇、N, N'-双(羟乙基)草酸二酰胺生成的酯。

## 1.9 $\beta$ -(3,5-二环己基-4- 羟苯基) 丙酸的酯类

---

上述酸与一元醇或与多元醇的酯，如和甲醇、二甘醇、十八醇、二缩三乙二醇、1,6-己二醇、季戊四醇、新戊二醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、硫代二甘醇、N, N'-双(羟乙基)草酸二酰胺生成的酯。

## 1.10 $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4- 羟基苯基) 丙酸的酰胺类

---

例如N, N'-双(3,5-二叔丁基-4- 羟基苯基丙酰) 亚己基二胺、N, N'-双(3,5-二叔丁基-4- 羟基苯基丙酰) 三亚丙基二胺和N, N'-双(3,5-二叔丁基-4- 羟基苯基丙酰) 肼。

## 2. 紫外线吸收剂和光稳定剂

---

### 2.1 2-(2'-羟苯基) 苯并三唑类

---

例如5'- 甲基、3',5'-二叔丁基、5'- 叔丁基、5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)、5-氯-3',5'- 二叔丁基、5-氯-3'-叔丁基-5'-甲基、3'- 仲丁基-5'-叔丁基、4'- 辛氧基、3',5'-二叔戊基和3',5'-双( $\alpha$ ,  $\alpha$ - 二甲基苄基) 的衍生物。

## 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'-二甲氧基的衍生物。

## 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、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2,4-二叔丁基苯酯和3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯。

## 2.4 丙烯酸酯类

---

例如 $\alpha$ -氰基- $\beta$ ,  $\beta$ -二苯基丙烯酸乙酯、 $\alpha$ -氰基- $\beta$ ,  $\beta$ -二苯基丙烯酸异辛酯、 $\alpha$ -羧甲氧基肉桂酸甲酯、 $\alpha$ -氰基- $\beta$ -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯、 $\alpha$ -氰基- $\beta$ -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯、 $\alpha$ -羧甲氧基-对甲氧基肉桂酸甲酯和N-( $\beta$ -羧甲氧基- $\beta$ -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

## 2.5 镍化合物类

---

例如2,2'-硫代双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍配合物(例如1:1或1:2的配合物),其中包含或不包含其它配

位体(如正丁胺、三乙醇胺或N-环己基二乙醇胺);二丁基二硫代氨基甲酸镍,4-羟基-3,5-二叔丁基苄基磷酸单烷基(如甲基或乙基)酯的镍盐,酮肟类(如2-羟基-4-甲基-苯基十一烷基酮肟)的镍配合物,1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡唑的镍配合物(含或不含其它配位体)。

## 2.6 空间位阻胺类

-----

例如癸二酸双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯、正-丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和丁二酸的缩合产物,N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-叔辛基胺基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物,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-丁烷四甲酸酯和1,1'-(1,2-联二甲基)双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)。

## 2.7 草酸二酰胺类

-----

例如4,4'-二辛氧基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二叔丁基-N,N'-甲酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺、N,N'-双(3-二甲胺基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺的混合物、与邻和对

甲氧基二取代的N, N'-草酰二苯胺类的混合物以及与邻及对乙氧基二取代的N, N'-草酰二苯胺的混合物。

## 2.8 2-(2- 羟基)-1,3,5-三嗪类

---

例如2,4,6-三(2- 羟基-4- 辛氧苯基)-1,3,5- 三嗪、2-(2-羟基-4- 辛氧苯基)-4,6-双( 2,4-二甲基苯基)-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。

## 3.金属减活剂类

---

例如N, N'-二苯基草酸二酰胺、N- 水杨醛- N'-水杨酰肼、N, N'-双( 水杨酰) 肼、N, N'-双( 3,5-二叔丁基-4- 羟基苯基丙酰) 肼、3-水杨酰胺基-1,2,4- 三唑和双( 亚苄基) 草二酰肼。

## 4.亚磷酸酯类和膦酸酯类

---

例如亚磷酸三苯酯、二苯基烷基亚磷酸酯类、苯基二烷基亚磷酸酯类、亚磷酸三( 壬基苯) 酯、亚磷酸三月桂基酯、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) 酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双( 2,4-二叔丁基苯基) 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'- 亚联苯基二亚磷酸酯、3,9-双( 2,4-二叔丁基苯氧基)-2,4,8,10- 四氧杂-3,9- 二磷杂螺[ 5.5 ] 十一烷。

### 5. 过氧化物净化剂

-----

例如  $\beta$ - 硫代二丙酸的酯类, 如月桂酯、硬脂基酯、十四烷基酯或十三烷基酯类, 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、季戊四醇四(  $\beta$ - 十二烷基巯基) 丙酸酯。

### 6. 聚酰胺稳定剂类

-----

例如铜盐与碘化物和/ 或磷化合物及二价锰盐的混合物。

### 7. 碱性助稳定剂类

-----

例如密胺、聚乙烯基吡咯烷酮、双氰胺、氰脲酸三烯丙酯、脲衍生物、胍衍生物、胺类、聚酰胺类、聚氨酯类、高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐( 如硬脂酸的钙、锌或镁盐、蓖麻醇酸钠和软脂酸钾、焦儿茶酸锶或锌) 。

## 8. 成核试剂

---

例如4-叔丁基苯甲酸、己二酸和二苯基乙酸。

## 9. 填充剂和增强剂

---

例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属的氧化物和氢氧化物、炭黑和石墨。

## 10. 其它添加剂

---

例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、光学增亮剂、阻燃剂、抗静电剂和发泡剂。

可以掺入本发明之稳定化组合物中的其它添加剂是硫代二丙酸二月桂基酯之类的硫代增效剂( thiosynergist )，十八烷醇之类润滑剂、填充剂、石棉、高岭土、滑石、玻璃纤维、颜料、光学增亮剂、阻燃剂和抗静电剂。

下列实施例仅为进一步说明本发明而提供，而不应将其看成以任何方式对本发明实质和范围的限制。另有说明除外，本说明书中所说的份数和百分数均是按重量计的。

## 实施例1 — 11

---

在备有氮气管、搅拌器、回流冷凝器和加料漏斗的烧瓶之中，将0.5 摩尔烯烃、0.5 摩尔2 H- 苯并三唑和0.5 摩尔98%的甲磺

酸加热到160 °C，在此温度下保持4 小时，在此期间内向反应混合物中加入1.5 摩尔烯烃。

然后将混合物冷却到20°C，分出下层的甲磺酸，上层产品用1000ml 2%的碳酸钠溶液洗涤一次，最后用无水硫酸镁干燥。

在170 °C和0.5 mmHg 柱压力下，真空蒸发经过干燥的有机溶液，除去未反应的烯烃。然后用Kugelrohr柱真空蒸馏残余物，得到约在170 —180 °C( 0.1 mmHg 柱) 下沸腾的馏分，其中包含一些烃类物质和约在180 —210 °C( 0.05mmHg ) 下沸腾的所需产物。此所需产物均是粘稠的黄色液体。

按照化学电离质谱法，使用直接探针入口( Direct probe inlet ) 分析用上述方法制备的产品。各种原料的对照试样证明，所观察到的产品分布是真实的，而不是因在质谱仪内分裂后出现的。

| 实施例 | R <sub>2</sub>                         | G <sub>2</sub> | G <sub>3</sub> |           |
|-----|----------------------------------------|----------------|----------------|-----------|
| 1   | 叔丁基                                    | H              | H              | 正十二碳烯     |
| 2   | 叔戊基                                    | H              | H              | 正十二碳烯     |
| 3   | 叔辛基                                    | H              | H              | 正十二碳烯     |
| 4*  | 叔辛基                                    | H              | H              | 正十二碳烯     |
| 5   | $\alpha$ , $\alpha$ - 二甲基苄基<br>( 二枯基 ) |                |                |           |
| 6   | H                                      | 叔丁基            | 叔丁基            | 正十二碳烯     |
| 7   | H                                      | 叔戊基            | 叔戊基            | 正十二碳烯     |
| 8   | H                                      | 叔辛基            | 叔辛基            | 正十二碳烯     |
| 9   | H                                      | 枯 基            | 枯 基            | 正十二碳烯     |
| 10  | 叔辛基                                    | H              | H              | 丙烯<br>四聚物 |
| 11  | 乙 基                                    | H              | H              | 正十二碳烯     |

\* 反应用1 摩尔烯烃、1 摩尔2 H- 苯并三唑和0.5 摩尔甲磺酸进行。

对实施例1—11中制得的反应产物进行质谱分析，结果列在下面的表1—11之中。

表1—5及10—11中列出的是烯烃与2-(2-羟基-5-烷基(或枯基)苯基)-2H-苯并三唑之间反应的结果；而表6—9中列出的是烯烃与2-(2-羟基-3,5-二叔烷基(或枯基)苯基)-2H-苯并三唑之间反应的结果。

在表1—5和10—11之中通过烯烃和所说的2H-苯并三唑加成而无取代、分裂或其它反应时得到的“正常”产物标有星号。这种产物的数量比产品混合物的50%少得多。

在表6—9通过烷基交换反应(其中一个烷基或枯基被一个十二烷基部分所取代)得到的产物标有星号。这种产物在最终产品混合物中占10—36%。

表 1

2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑与正十二碳烯的烷基化反应

## 成份分析

| 分子量 | 烷基取代基中的总碳原子数    | 沸点在 170°C/0.1 mmHg 馏分中的比例 (%) | 沸点在 180-210°C/0.05 mmHg 馏分中的比例 (%) | 注                                   |
|-----|-----------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 267 | C <sub>4</sub>  | 6                             | 1                                  |                                     |
| 323 | C <sub>8</sub>  | 3                             | 1                                  |                                     |
| 337 | C <sub>9</sub>  | 4                             |                                    |                                     |
| 379 | C <sub>12</sub> | 32                            | 40                                 | 只有 C <sub>12</sub>                  |
| 435 | C <sub>16</sub> | 40*                           | 50*                                | C <sub>4</sub> + C <sub>12</sub>    |
| 491 | C <sub>20</sub> | 5                             | 4                                  |                                     |
| 547 | C <sub>24</sub> | 2                             | 1                                  | 2xC <sub>12</sub> 或 C <sub>24</sub> |

\*\* 此馏分包含烃类。

表 2

2-(2-羟基-5-叔戊基苯基)-2H-苯并三唑和正十二碳烯的烷基化反应

成份分析

| 分子量 | 在烷基取代基中的总碳原子数   | 沸点在180-210°C/0.06 mm Hg<br>馏分中的比例(%) | 注                               |
|-----|-----------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 281 | C <sub>5</sub>  | 6                                    | 只有C <sub>12</sub>               |
| 337 | C <sub>9</sub>  | 2                                    |                                 |
| 351 | C <sub>10</sub> | 2                                    |                                 |
| 379 | C <sub>12</sub> | 36                                   |                                 |
| 421 | C <sub>15</sub> | 3                                    |                                 |
| 435 | C <sub>16</sub> | 4                                    | C <sub>12</sub> +C <sub>5</sub> |
| 449 | C <sub>17</sub> | 38*                                  |                                 |
| 491 | C <sub>20</sub> | 2                                    |                                 |
| 505 | C <sub>21</sub> | 2                                    |                                 |

表 3

2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑和正十二碳烯的烷基化反应

## 成份分析

| 分子量 | 在烷基取代基中的总碳原子数   | 沸点在170°C/0.1 mmHg 馏分中的比例 (%) | 沸点在180°C/0.03 mmHg 馏分中的比例 (%) | 注                                                                  |
|-----|-----------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 267 | C <sub>4</sub>  | 8                            |                               | 原料或异构体                                                             |
| 281 | C <sub>5</sub>  | 3                            |                               |                                                                    |
| 323 | C <sub>8</sub>  | 11                           | 4                             |                                                                    |
| 337 | C <sub>9</sub>  | 5                            | 2                             |                                                                    |
| 351 | C <sub>10</sub> | 3                            | 2                             |                                                                    |
| 365 | C <sub>11</sub> | 4                            | 4                             |                                                                    |
| 379 | C <sub>12</sub> | 30                           | 37                            |                                                                    |
| 393 | C <sub>13</sub> | 3                            | 3                             |                                                                    |
| 421 | C <sub>15</sub> |                              | 5                             |                                                                    |
| 435 | C <sub>16</sub> | 9                            | 13                            |                                                                    |
| 491 | C <sub>20</sub> | 18*                          | 23*                           | C <sub>4</sub> +C <sub>12</sub><br>C <sub>8</sub> +C <sub>12</sub> |
| 547 | C <sub>24</sub> | 3                            | 3                             | 2xC <sub>12</sub>                                                  |

只有C<sub>12</sub>

表 4

2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑和正十二碳烯的烷基化反应

成份分析

| 分子量 | 在烷基取代基中的总碳原子数   | 沸点在140-70°C/<br>2-10mmHg 馏分中的比例(%) | 沸点在170-180°C/<br>0.05mmHg 馏分中的比例(%) | 算出的总比例(%) | 注                                         |
|-----|-----------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------------|
| 211 | 0               | 10.6                               | -                                   | 8.1       | 全部去烃的产物                                   |
| 267 | C <sub>4</sub>  | 23.5                               | 0.5                                 | 18.1      | 原料和/或异构体                                  |
| 323 | C <sub>8</sub>  | 41                                 | 24.6                                | 37.2      |                                           |
| 365 | C <sub>11</sub> | 3.7                                | 3.1                                 | 3.5       | C <sub>8</sub> 的损失和C <sub>12</sub> 的加成    |
| 379 | C <sub>12</sub> | 14.7                               | 27.4                                | 17.6      |                                           |
| 421 | C <sub>15</sub> | 1.0                                | 2.5                                 | 3.5       | C <sub>8</sub> +C <sub>12</sub><br>“正常产物” |
| 435 | C <sub>16</sub> | 2.0                                | 8.7                                 |           |                                           |
| 491 | C <sub>20</sub> | 1.5*                               | 20.6*                               | 5.9*      |                                           |
| 547 | C <sub>24</sub> | 0.1                                | 2.3                                 | 0.6       | "2xC <sub>12</sub> "                      |

表 5

2-(2-羟基-5-枯基苯基)-2H-苯并三唑和正十二碳烯的烷基化反应

## 成份分析

| 分子量 | 烷基取代基中的总碳原子数    | 沸点在 180-210°C/0.04 mmHg 馏分中的比例 (%) | 注                                              |
|-----|-----------------|------------------------------------|------------------------------------------------|
| 379 | C <sub>12</sub> | 73                                 | 只有 C <sub>12</sub><br><br>C <sub>12</sub> + 枯基 |
| 421 | C <sub>15</sub> | 6                                  |                                                |
| 435 | C <sub>16</sub> | 4                                  |                                                |
| 497 | C <sub>21</sub> | 12*                                |                                                |
| 547 | C <sub>24</sub> | 5                                  |                                                |

表 6

2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-2H-苯并三唑和正十二碳烯的烷基化反应

## 成份分析

| 分子量 | 烷基取代基中的总碳原子数 (s) | 沸点在 160°C/1.0 mmHg 馏分中的比例 (%) | 沸点在 190-202°C / 0.01 mmHg 馏分中的比例 (%) | 注                  |
|-----|------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| 221 | 0                | 2                             | -                                    | 只有 C <sub>12</sub> |
| 267 | C <sub>4</sub>   | 5                             | 1                                    |                    |
| 323 | C <sub>8</sub>   | 5                             | 2                                    |                    |
| 337 | C <sub>9</sub>   | 4                             | 1                                    |                    |
| 351 | C <sub>10</sub>  | 2                             | 1                                    |                    |
| 365 | C <sub>11</sub>  | 3                             | 3                                    |                    |
| 379 | C <sub>12</sub>  | 35                            | 44                                   |                    |
| 393 | C <sub>13</sub>  | 3                             | 2                                    |                    |
| 435 | C <sub>16</sub>  | 28*                           | 36*                                  |                    |
| 491 | C <sub>20</sub>  | 6                             | 7                                    |                    |
| 547 | C <sub>24</sub>  | 3                             | 2                                    |                    |

表 7

2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)-2H-苯并三唑与正十二碳烯的烷基化反应

## 成份分析

| 分子量 | 在烷基取代基中的总碳原子数   | 沸点在 180—205 °C / 0.05 mmHg<br>馏分中的比例 (%) |
|-----|-----------------|------------------------------------------|
| 337 | C <sub>9</sub>  | 1                                        |
| 351 | C <sub>10</sub> | 2                                        |
| 379 | C <sub>12</sub> | 42                                       |
| 393 | C <sub>13</sub> | 3                                        |
| 435 | C <sub>16</sub> | 11                                       |
| 449 | C <sub>17</sub> | 35*                                      |
| 491 | C <sub>20</sub> | 3                                        |
| 547 | C <sub>24</sub> | 2.5                                      |

表 8

2-(2-羟基-3,5-二叔辛基苯基)-2H-苯并三唑和正十二碳烯的烷基化反应

## 成份分析

| 分子量 | 烷基取代基中的总碳原子数    | 沸点在 185-202°C/0.06 mmHg<br>馏分中的比例 (%) | 注                                                                       |
|-----|-----------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 267 | C <sub>4</sub>  | 2                                     | 只有 C <sub>12</sub>                                                      |
| 281 | C <sub>5</sub>  | 1                                     |                                                                         |
| 309 | C <sub>7</sub>  | 2                                     |                                                                         |
| 323 | C <sub>8</sub>  | 12                                    |                                                                         |
| 337 | C <sub>9</sub>  | 2                                     | C <sub>12</sub> + C <sub>5</sub>                                        |
| 351 | C <sub>10</sub> | 1                                     |                                                                         |
| 365 | C <sub>11</sub> | 3                                     |                                                                         |
| 379 | C <sub>12</sub> | 17                                    | C <sub>12</sub> +C <sub>4</sub> 和 / 或<br>C <sub>8</sub> +C <sub>8</sub> |
| 435 | C <sub>16</sub> | 46                                    |                                                                         |

表 8 (续)

| 分子量 | 烷基取代基中的总碳原子数 (s) | 沸点在 185-202°C/0.06 mm Hg 馏分中的比例 (%) | 注                                |
|-----|------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 491 | C <sub>20</sub>  | 10*                                 | C <sub>8</sub> + C <sub>12</sub> |
| 547 | C <sub>24</sub>  | 1                                   |                                  |

表 9

2-(2-羟基-3,5-二枯基苯基)-2H-苯并三唑和正十二碳烯的烷基化反应

## 成份分析

| 分子量 | 在烷基取代基中的总碳原子数   | 沸点在 180-210°C/0.05 mm<br>H <sub>2</sub> 馏分中的比例 (%) | 注                                                             |
|-----|-----------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 211 | 0               | 1                                                  | 充分去烃的产物<br><br>只有 C <sub>12</sub><br><br>C <sub>12</sub> + 枯基 |
| 323 | C <sub>8</sub>  | 1                                                  |                                                               |
| 365 | C <sub>11</sub> | 1                                                  |                                                               |
| 379 | C <sub>12</sub> | 72                                                 |                                                               |
| 435 | C <sub>16</sub> | 3                                                  |                                                               |
| 497 | C <sub>21</sub> | 20*                                                |                                                               |

表 10  
2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑和丙烯四聚物的烷基化反应  
成份分析

| 分子量 | 烷基取代基中的总碳原子数    | 沸点在 200-210°C / 0.05 mmHg<br>馏分中的比例 (%) | 注                                |
|-----|-----------------|-----------------------------------------|----------------------------------|
| 365 | C <sub>11</sub> | 4                                       | 只有 C <sub>12</sub>               |
| 379 | C <sub>12</sub> | 14                                      |                                  |
| 393 | C <sub>13</sub> | 5.5                                     |                                  |
| 407 | C <sub>14</sub> | 5                                       |                                  |
| 421 | C <sub>15</sub> | 7.5                                     |                                  |
| 435 | C <sub>16</sub> | 13                                      | C <sub>12</sub> + C <sub>4</sub> |
| 449 | C <sub>17</sub> | 8                                       | C <sub>12</sub> + C <sub>8</sub> |
| 463 | C <sub>18</sub> | 7                                       |                                  |
| 477 | C <sub>19</sub> | 8                                       |                                  |
| 491 | C <sub>20</sub> | 13*                                     |                                  |

表 10 (续)

| 分子量 | 烷基取代基中的总碳原子数    | 沸点在 200—210°C / 0.05 mmHg<br>馏分中的比例 (%) | 注 |
|-----|-----------------|-----------------------------------------|---|
| 505 | C <sub>21</sub> | 5.5                                     |   |
| 519 | C <sub>22</sub> | 3.5                                     |   |
| 547 | C <sub>24</sub> | 4.5                                     |   |

表 11

2-(2-羟基-5-乙基苯基)-2H-苯并三唑和正十二碳烯的烷基化反应

成份分析

| 分子量 | 烷基取代基中的总碳原子数    | 沸点在 180-210°C / 0.06 mmHg 馏分中的比例(%) | 注                                                      |
|-----|-----------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 239 | C <sub>2</sub>  | 8.0                                 | 只有 C <sub>12</sub><br>C <sub>12</sub> + C <sub>2</sub> |
| 267 | C <sub>4</sub>  | 1.5                                 |                                                        |
| 281 | C <sub>5</sub>  | 1.5                                 |                                                        |
| 295 | C <sub>6</sub>  | 2.6                                 |                                                        |
| 309 | C <sub>7</sub>  | 1.9                                 |                                                        |
| 323 | C <sub>8</sub>  | 1.6                                 |                                                        |
| 351 | C <sub>10</sub> | 2.1                                 |                                                        |
| 379 | C <sub>12</sub> | 6.2                                 |                                                        |
| 407 | C <sub>14</sub> | 62.7*                               |                                                        |
| 433 | C <sub>16</sub> | 4.0                                 |                                                        |
| 449 | C <sub>17</sub> | 4.1                                 |                                                        |

表 11 (续)

| 分子量 | 烷基取代基中的总碳原子数    | 沸点在 180—210°C/0.06 mmHg<br>馏分中的比例(%) | 注 |
|-----|-----------------|--------------------------------------|---|
| 463 | C <sub>18</sub> | 3.8                                  |   |
| 547 | C <sub>24</sub> | 0.2                                  |   |
| 575 | C <sub>26</sub> | 0.9                                  |   |

## 实施例12

-----

向装有氮气管、搅拌器、带比例泵的加料装置和联有冷凝阱的蒸馏柱和喷水真空泵的1升反应烧瓶中加入323克(1摩尔) 2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-2 H-苯并三唑和96.1克(1摩尔) 甲磺酸。反应烧瓶中通入氮吹扫,然后在不搅拌下将混合物加热到150 °C使之熔化。搅拌下继续加热至175 °C。在此温度下,将234克(1.02摩尔)正十六碳烯通过加料装置在6小时内加到混合物的液面之下。然后将反应混合物于175 °C下再加热30分钟,冷却至约95°C,用100 ml水萃取,然后用100 ml 4 %碳酸氢钠溶液萃取,再用100 ml水萃取。然后加入100克漂白土(Prolish Rapid),在100 °C/20毫巴下蒸除水分。过滤除去漂白土后得到532克(相当于理论产率的95%)黄至棕黄色液体。用薄膜蒸发器在285 °C/1—3毫巴下蒸馏进一步纯化此液体。此黄色液体产物的折光率 $n_D^{20}$ 为1.5362。

## 实施例13—17

-----

按照实施例12的通用操作步骤,用其它1-烯烃使2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-2 H-苯并三唑烷基化,得到下列液体产物。

| 实施例<br>号 | 1-烯烃  | 产 率<br>(理论值的%) | 产品的 $n_D^{20}$ |
|----------|-------|----------------|----------------|
| 13       | 正辛烯   | 84             | 1.5800         |
| 14       | 正癸烯   | 90             | 1.5778         |
| 15       | 正十二碳烯 | 82.9           | 1.5662         |
| 16       | 正十四碳烯 | 95             | 1.5550         |
| 17       | 正十八碳烯 | 94             | 1.5229         |

#### 实施例18

按照实施例12的通用操作步骤，在96.1克(1摩尔)甲磺酸存在下，使286.3克(0.8摩尔)5-氯-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-2 H-苯并三唑和165克(0.84摩尔)正十四碳烯反应，生成产率为理论值86%的、 $n_D^{20}$ 为1.5450的液体产物。

#### 实施例19

按照实施例12的操作步骤，使5-氯-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-2 H-苯并三唑和正十八碳烯反应，生成 $n_D^{20}$ 为1.5378的液体产物。

## 实施例20

按照实施例12的通用操作步骤，在96.1克(1摩尔)甲磺酸存在下，使323克(1摩尔) 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2 H-苯并三唑和171.5克(1.02摩尔)正十二碳烯反应，生成产率为理论值92%的液体产物， $n_D^{20}$  为1.5678。

## 实施例21—25

按照类似于实施例20的方式，用其它1-烯烃使 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2 H-苯并三唑烷基化，得到下列产品。

| 实施例<br>号 | 1-烯烃  | 产 率<br>(理论值的%) | 产品的 $n_D^{20}$ |
|----------|-------|----------------|----------------|
| 21       | 正辛烯   | 88             | 1.5757         |
| 22       | 正癸烯   | 100            | 1.5663         |
| 23       | 正十四碳烯 | 90             | 1.5465         |
| 24       | 正十六碳烯 | 91             | 1.5436         |
| 25       | 正十八碳烯 | 91.3           | 1.5360         |

## 实施例26

---

按照实施例12的通用操作步骤，在96.1克(1摩尔)甲磺酸存在下，使351克(1摩尔) 2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)-2 H-苯并三唑和200.3克(1.02摩尔)正十四碳烯反应，得到产率为理论值88%的液体产物， $n_D^{20}$  为1.5293。

## 实施例27—30

---

按照类似于实施例26的方式，使 2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)-2 H-苯并三唑和其它1-烯烃进行烷基化反应，得到下列液体产物。

| 实施例<br>号 | 1-烯烃  | 产 率<br>(理论值的%) | 产品的 $n_D^{20}$ |
|----------|-------|----------------|----------------|
| 27       | 正辛烯   | 86             |                |
| 28       | 正癸烯   | 87.5           | 1.5913         |
| 29       | 正十二碳烯 | 82             | 1.5418         |
| 30       | 正十八碳烯 | 87             | 1.5158         |

### 实施例31

-----

按照实施例12的操作，在96.1克(1 摩尔)甲磺酸存在下，使351.8 克(1 摩尔) 5-氯-2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-2 H-苯并三唑和176.5 克(1.05摩尔)正十二碳烯进行烷基化反应，得到产率为理论值57%的液体产物， $n_D^{20}$  为1.5852。

### 实施例32

-----

向装有氮气管、搅拌器、带比例泵的加料装置和连有喷水真空泵的蒸馏柱的1.5 升反应烧瓶中加入253.3 克(1 摩尔) 2-(2-羟基-5-异丙基苯基)-2 H-苯并三唑和96.1克(1 摩尔)甲磺酸。反应烧瓶中通入氮气吹扫，然后边慢慢搅拌，边将混合物加热到175 °C。在此温度下加入420.8 克(2.5 摩尔)正十二碳烯，即在剧烈搅拌下于6 小时内通过加料装置加到混合物表面之下。175 °C下再将反应混合物搅拌30分钟。然后用薄层色谱法(TLC)测定2-(2-羟基-5-异丙基苯基)-2 H-苯并三唑原料的浓度，此原料含量不应超过5 %，否则可以进一步加入十二烯烃。

将物料冷却到90°C左右之后，慢慢加入96ml水，搅拌10分钟。然后分出甲磺酸相(下部相)。上部相含有粗最终产物，用4 %碳酸氢钠溶液中和。分出水相之后，有机相用100 ml水萃取。然后加入10克漂白土(Prolith Rapid)，在120 °C/ 5 毫巴下蒸除水分。滤出漂白土后，从清澈的产品液体中，用0.02m<sup>2</sup>薄膜蒸发器在240 °C/ 1 —3 毫巴下蒸除低聚物。残留的产物进一步用分子蒸馏

法在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}/1.10^{-2}$  毫巴下纯化后，得到313 克(产率为理论值的75%)所需混合物。此黄色液体产物的 $n_D^{20}$  为1.5677。

此薄层蒸馏的馏出液在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下结晶后，回收得到19克2-(2-羟基-5-异丙基苯基)-2 H-苯并三唑原料，按初始量计相当8 %。

用100 ml正己烷对甲磺酸相进一步萃取，回收原料之后，蒸馏除去己烷，又得到40克2-(2-羟基-5-异丙基苯基)-2 H-苯并三唑。将被萃取过的甲磺酸溶液(约185 克)放在蒸馏装置中真空蒸馏。在100 毫巴和塔头温度 $55^{\circ}\text{C}$ 下除去水(约85ml)，然后在2 毫巴真空下蒸出约7.5 克甲磺酸水液(10—20%)，蒸出的这些甲磺酸加到下次蒸馏操作下。接着，在 $125-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 塔头温度和2 毫巴下蒸馏纯甲磺酸，得到87克纯甲磺酸，可以将此纯甲磺酸加到下一批料的烷基化反应中使用。

### 实施例 33

-----

按照实施例 32的通用操作，使239.3 克(1 摩尔) 2-(2-羟基-5-乙基苯基)-2 H-苯并三唑与420.8 克(2.5 摩尔)正十二碳烯反应，得到295 克(理论值的73%)淡黄色液体产物( $n_D^{20} = 1.5700$ )。

### 实施例 34

-----

按照实施例 32的通用操作方法，使267.3 克(1 摩尔) 2-(2-羟基-5-仲丁基苯基)-2 H-苯并三唑和420.8 克(2.5 摩尔)正十二碳烯反应，得到232 克(理论值的53%)淡黄色液体产物( $n_D^{20}$

= 1.5612) 。

### 实施例 35

-----

按照实施例 32 中的通用操作方法，使 247.7 克( 1 摩尔) 2-(2-羟基-5- 氯苯基)-2 H- 苯并三唑和 505 克正十二碳烯反应，得到 186 克( 理论值的 45%) 有机液体产品(  $n_D^{20} = 1.5632$ ) 。

### 实施例 36

-----

按照实施例 32 中的通用操作方法，使 301.4 克( 1 摩尔) 2-(2-羟基-5- 苄苯基)-2 H- 苯并三唑与 420.8 克( 2.5 摩尔) 正十二碳烯反应，得到 292 克( 理论值的 63%) 橙黄色有机液体产物(  $n_D^{20} = 1.5762$ ) 。

### 实施例 37

-----

按照实施例 32 的通用操作方法，使 253.3 克( 1 摩尔) 2-(2-羟基-5- 异丙基)-2 H- 苯并三唑和 350.6 克( 2.5 摩尔) 正癸烯反应，得到液体烷基化产物，产率为理论值的 75%， $n_D^{20} = 1.5700$ 。

### 实施例 38

-----

除了用 491 克( 2.5 摩尔) 正十四碳烯代替其中的正癸烯之外，重复实施例 37 的操作，得到液体烷基化产物，产率为理论值的 70%，

$n_D^{20}$  为 1.5560。

#### 实施例 39

-----

按照实施例 32 的通用操作方法，使 239.3 克（1 摩尔）2-(2-羟基-5-乙基苯基)-2 H-苯并三唑和 350.6 克（2.5 摩尔）正癸烯反应，得到烷基化的液体产物，产率为理论值的 85%， $n_D^{20}$  为 1.5771。

#### 实施例 40

-----

除了用 491 克（2.5 摩尔）正十四碳烯代替其中的正癸烯之外，重复实施例 39 的操作，在理论值的 85% 产率下得到  $n_D^{20}$  为 1.5358 的烷基化液体产物。

#### 实施例 41

-----

按照实施例 32 的通用操作方法，使 267.3 克（1 摩尔）2-(2-羟基-5-仲丁基苯基)-2 H-苯并三唑与 350.6 克（2.5 摩尔）正癸烯反应，生成烷基化的液体产物，产率为理论值的 47%， $n_D^{20}$  为 1.5663。

#### 实施例 42

-----

除了用 491 克（2.5 摩尔）正十四碳烯代替其中的正癸烯之外

重复实施例41的操作，在相当理论值的60%产率下得到 $n_D^{20}$  为1.5554的烷基化液体产物。

#### 实施例43

-----

使用按实施例2 制备的2 重量%光稳定剂配制一种通常适于汽车面漆的热固性丙烯酸树脂涂复组合物。将此涂复组合物涂在金属板上，于130 °C下烘烤使树脂固化。然后使此涂布板暴于加速（快速）天候老化试验（QUV）条件下，此试验涉及数个循环，每个循环在70°C下在紫外辐射中暴露8 小时和在50°C下冷凝（雨中）4 小时交替进行。

测量QUV试验中天候老化前后涂层的20°光泽度值（ASTM D523 和D2457）和图像清晰度值（ASTM E430），计算图像20°光泽度和清晰度的保留值（D/I）%。对照试样是不含稳定剂的相同热固性丙烯酸树脂涂层。

与未经稳定化的对照试样相比，稳定化的涂层显示出优良的光泽度和D/I保留值。稳定化的试样未出现表面裂纹或细裂纹的征兆，再次证明本发明化合物是有效的光稳定剂。

#### 实施例44

-----

将含有实施例7 中制备的2 重量%稳定剂的油改性聚氨酯清漆涂复在一块铝板上，于纽约州南部户外朝南90°角下暴露10.5月。

用ASTM D1925法测量暴露前后试样的黄度指数（YI）。YI值的变化量，是试验结束后聚氨酯涂层色变多少的一种度量。

Y I 变化愈小，试样色变就愈少。

含有实施例7 的苯并三唑的聚氨酯清漆不变黄，而对照试样（无稳定剂）却可以看出出现色变（变黄）。

#### 实施例45

-----

##### 照相组合物的雾度改善

-----

直接评价苯并三唑光稳定剂在照相组合物中的相容性很难。在照相油中含这种稳定剂的组合物常常使分离期延长或观察到雾度。

雾度是与这些相容性参数有直接关系的照相组合物之重要性质。为了获得清晰而精细的摄影图像，必须把雾度明显降至最低，最好基本上消除。

按照美国专利4384863 实施例5 中所述的操作方法，不用溶剂制备在含有阳离子型润湿剂、坚膜剂和实施例10本发明稳定剂的明胶中的紫外线防护层。

采用超声波混合法制备本发明的稳定剂在这种明胶组合物中的极细分散液，得到清沏、透明无雾度的UV- 防护层。

#### 实施例46

-----

将本发明的一些液体苯并三唑混合物制成可固化的涂复组合物。以二甲苯溶液形式，把相应的混合物按一定方式掺入丙烯酸酯/ 密胺透明涂料中，即相对于所说透明涂料中固体含量讲，混合物含量

达2 %。所用的透明涂料具有下列组成：

|                                                             | 重量份数  |
|-------------------------------------------------------------|-------|
| ⑧ Uracron 2263× B (50 %), 丙烯酸酯树脂<br>( 荷兰 D S M Resins R V ) | 59.2  |
| ⑧ Cymel 327 (90 %), 密胺树脂<br>( 美国氨基氰公司 )                     | 11.6  |
| 丁基乙二醇乙酸酯                                                    | 5.5   |
| 二甲苯                                                         | 19.4  |
| 丁醇                                                          | 3.3   |
| ⑧ Baysilon A (1%二甲苯溶液), 流动助剂<br>( 德国拜尔公司 )                  | 1.0   |
|                                                             | <hr/> |
|                                                             | 100.0 |

用二甲苯/ 丁醇/ 丁基乙二醇乙酯的13:6 : 1 混合物, 将得到的涂料组合物( 按固体含量计含2 重量%的相应苯并三唑混合物) 稀释到可喷涂浓度下, 喷在准备好的铝片上( 以聚酯/ 乙酸丁酸纤维/ 密胺粘合剂为基的卷材涂料、填充剂、金属银基涂料), 在130℃下烘烤30分钟, 得到厚度达40—45 $\mu\text{m}$  的透明涂料干膜。

用Atlas公司制<sup>®</sup>Uvcon 天候老化设备对试样样品进行加速天候老化处理, 使用下面的天候老化循环: 60℃下UV- 辐射4 小时, 50℃下冷凝( 雨) 4 小时。按照德国工业标准D I N 67530 测量20° 光泽度保留值( %), 结果列于表12之中。

表 12

| 制备苯并三唑混合<br>物的实施例号 | 20° 光 泽 度 ( % ) |      |             |
|--------------------|-----------------|------|-------------|
|                    | 0               | 1200 | 2400( 小时后 ) |
| 无                  | 84              | 23*  | 裂开          |
| 39                 | 85              | 58   | 49          |
| 33                 | 85              | 75   | 69          |
| 40                 | 85              | 74   | 64          |
| 41                 | 85              | 68   | 64          |
| 42                 | 85              | 80   | 62          |
| 35                 | 86              | 64   | 51          |
| 36                 | 85              | 74   | 48          |
| 37                 | 84              | 74   | 60          |
| 32                 | 85              | 74   | 46          |
| 38                 | 86              | 46   | 43          |
| 34                 | 85              | 48   | 39          |

\* 形成显著污斑

## 实施例47

-----

将本发明的一些液体苯并三唑混合物制成可固化的涂复组合物。以二甲苯溶液形式将相应的混合物以一定方式掺入丙烯酸酯/ 密胺透明涂料之中，相对于透明涂料中固体含量而言，混合物含量达到2 %。所用的透明涂料有下列组成：

|                                                 | 重量份数  |
|-------------------------------------------------|-------|
| ⑧ Viacryl VC 373 , 丙烯酸酯树脂<br>( 维也纳 Vianova 公司 ) | 58.3  |
| ⑧ Maprenal MF 590 , 密胺树脂<br>( 法兰克福 Hoechst 公司 ) | 27.6  |
| 硅油 , 1 %二甲苯溶液                                   | 1.0   |
| ⑧ Solvesso 150 ( 芳族溶剂的混合物 )                     | 4.0   |
| 二甲苯                                             | 5.4   |
| 丁基乙二醇乙酸酯                                        | 4.0   |
|                                                 | <hr/> |
|                                                 | 100.0 |

用二甲苯/ 丁醇/ 丁基乙二醇乙酸酯的13:6 : 1 混合物将得到的涂复组合物( 按固体含量计, 含2 重量%的相应苯并三唑混合物) 稀释到可喷涂浓度下, 喷在准备好的铝片上( 以聚酯/ 乙酸丁酸纤维/ 密胺粘合剂为基的卷材涂料、填充剂、金属银基涂料), 在130 °C下烘烤30分钟, 得到厚度达40—45  $\mu\text{m}$  的透明涂料干膜。

用联邦德国Heraeus, Hanau, F R G制的Xenotest 1200型天候老化设备对试样样品进行加速天候老化处理, 试验中采用下列天候老化循环: 70 $\pm$ 2 °C下干UV辐射10分钟, 70 $\pm$ 2 °C下边冷凝( 雨) 边紫外辐射5 分钟。按照D I N 67530 测量20°光泽度保留值( %), 结果列于表13中。

表 13

| 制备苯并三唑混合<br>物的实施例号 | 20° 光 泽 度 ( % ) |      |      |             |
|--------------------|-----------------|------|------|-------------|
|                    | 0               | 1200 | 2400 | 4000( 小时后 ) |
| 无                  | 89              | 42   | 25*  | 裂开          |
| 20                 | 88              | 66   | 69   | 32          |
| 18                 | 89              | 70   | 68   | 35          |
| 22                 | 88              | 74   | 667  | 46          |
| 23                 | 88              | 71   | 69   | 49          |
| 24                 | 89              | 76   | 73   | 52          |
| 25                 | 88              | 68   | 72   | 55          |
| 13                 | 89              | 72   | 66   | 57          |
| 14                 | 89              | 74   | 69   | 50          |
| 15                 | 89              | 72   | 71   | 52          |
| 16                 | 89              | 74   | 70   | 53          |
| 12                 | 88              | 74   | 70   | 54          |
| 17                 | 88              | 72   | 65   | 40          |

\* 裂纹

## 实施例48

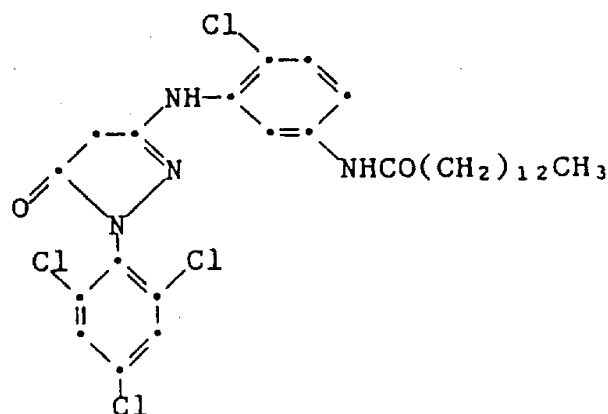
### 品红层的稳定化

a)将含有溴化银和品红成色剂的明胶层首先涂布在涂过聚乙烯的纸基材料上(溴化银层)。在透明聚酯片上涂布含有本发明UV吸收剂混合物的另一明胶层(遮盖层)。将含品红成色剂的层盖以含有所说UV吸收剂混合物的所说的片。

所说的明胶层由下列成分组成(分别是每平米基体材料或片的):

| 成分        | 溴化银层   | 遮盖层     |
|-----------|--------|---------|
| 明胶        | 5.15克  | 1.3 克   |
| 坚膜剂       | 300 毫克 | 40毫克    |
| 润湿剂       | 85 毫克  | 100 毫克  |
| 溴化银       | 520 毫克 | —       |
| 磷酸三甲酚酯    | 164 毫克 | 510 毫克  |
| 品红成色剂     | 329 毫克 | —       |
| UV吸收混合物   | —      | 1.1 毫摩尔 |
| (表14中列出的) |        |         |

所说的品红成色剂有下式结构：



使用2,4-二氯-6-羟基三嗪作为坚膜剂，使用二异丁基萘磺酸钠盐作为润湿剂。

b) 将一个每级光密度差为 $0.15 \log E$ 的梯级光楔暴露在按上述a)制得的每个试样上方的光线中，然后按照制造厂家提供的彩色负片相纸用EP2柯达洗印说明中规定的操作方法操作。

然后测量兰色漫反射光密度，以便确定泛黄程度。接着把光楔暴露在阿特拉斯曝光仪中（ $15 \text{ 千焦/厘米}^2$  总能量下）。再次测量兰色的漫反射光密度，以计算黄色染料的增量（ $\Delta D_{\min}^b$ ）。使用各种UV吸收剂混合物的结果列于表14之中。

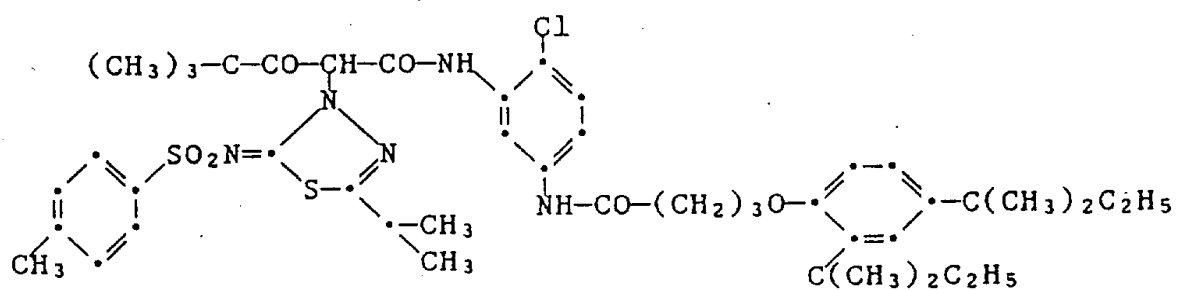
表 14

| 制备紫外线吸收剂混合物<br>的实施例号 | 黄色增量<br>( $\Delta D_{\min}^b$ ) |
|----------------------|---------------------------------|
| 无                    | 0.32                            |
| 36                   | 0.16                            |
| 32                   | 0.18                            |
| 34                   | 0.14                            |
| 35                   | 0.16                            |
| 41                   | 0.18                            |
| 20                   | 0.17                            |
| 13                   | 0.16                            |
| 17                   | 0.16                            |
| 18                   | 0.17                            |
| 21                   | 0.17                            |
| 33                   | 0.16                            |
| 29                   | 0.15                            |

## 实施例49

### 黄色层的稳定化

重复实施例48的操作，但是使用下式的黄色成色剂A代替品红成色剂。



明胶层具有下列组成( 每米<sup>2</sup> ) :

| 成分                   | Ag Br 层 | 遮盖层     |
|----------------------|---------|---------|
| 明胶                   | 5.15克   | 1.3 克   |
| 坚膜剂                  | 300 毫克  | 40毫克    |
| 润湿剂                  | 340 毫克  | 100 毫克  |
| 溴化银                  | 520 毫克  | —       |
| 磷酸三甲苯酚酯              | 309 毫克  | 510 毫克  |
| 黄色成色剂 A              | 927 毫克  | —       |
| 表15中所示的紫外线<br>吸收剂混合物 | —       | 1.1 毫摩尔 |

按实施例48中所述的方法曝光和冲洗加工后, 在光楔光密度0.9 —1.1 条件下对于黄色级测定兰色的慢反射光密度。然后使此光楔暴露在阿特拉斯曝光仪中( 15千焦/ cm<sup>2</sup> 总能量下), 再次测定漫反射光密度。

表15中列出的光密度损失率( %) 可以根据这样获得的数值算出。

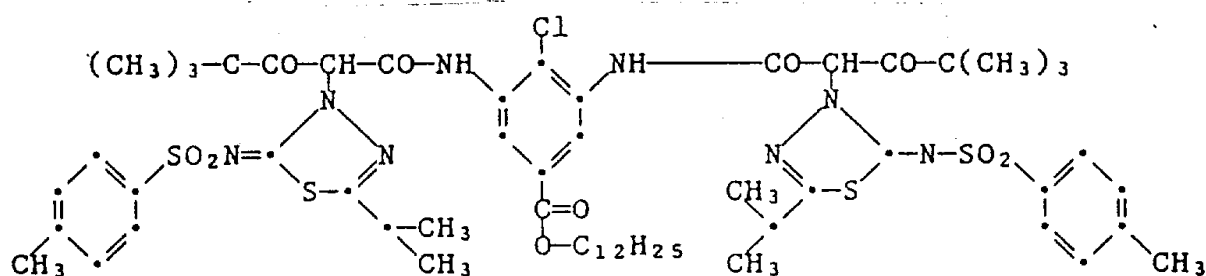
表 15

| 制备紫外线吸收剂<br>混合物的实施例号 | 光密度损失率<br>(%) |
|----------------------|---------------|
| 无                    | 34            |
| 36                   | 19            |
| 32                   | 19            |
| 34                   | 18            |
| 35                   | 20            |
| 41                   | 18            |
| 20                   | 20            |
| 13                   | 19            |
| 17                   | 20            |
| 18                   | 17            |
| 21                   | 20            |
| 33                   | 18            |
| 29                   | 19            |

## 实施例 50

### 黄色层的稳定化

重复实施例 48 的操作，但是使用下式的黄色成色剂 B 代替品红成色剂。



明胶层具有下列组成(每米<sup>2</sup>)。

按实施例 48 所述的方法曝光和冲洗加工后，在 0.9 — 1.1 光楔光密度下，对于黄色级测定兰色的漫反射光密度。然后将所说光楔暴露在阿特拉斯曝光仪中(15 千焦/ cm<sup>2</sup> 总能量下)，并且再次测定漫反射光密度。

| 成分                   | Ag Br  | 遮盖层     |
|----------------------|--------|---------|
| 明胶                   | 5.15克  | 1.2 克   |
| 固化剂                  | 300 毫克 | 40毫克    |
| 润湿剂                  | 340 毫克 | 100 毫克  |
| Ag Br                | 520 毫克 | —       |
| 磷酸三甲苯酚酯              | 213 毫克 | 510 毫克  |
| 黄色成色剂 B              | 640 毫克 | —       |
| 表16中所示的紫外线<br>吸收剂混合物 | —      | 1.1 毫摩尔 |

根据这样得到的数值可以计算出表16中列出的光密度损失率(%)。

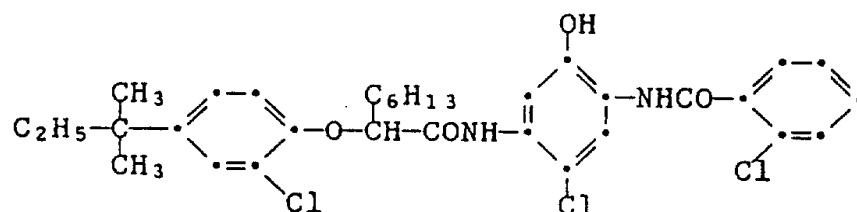
表 16

| 制备紫外线吸收剂<br>混合物的实施例号 | 光密度损失率<br>(%) |
|----------------------|---------------|
| 无                    | 61            |
| 36                   | 32            |
| 32                   | 34            |
| 34                   | 33            |
| 35                   | 36            |
| 41                   | 34            |
| 20                   | 37            |
| 13                   | 37            |
| 17                   | 36            |
| 18                   | 33            |
| 21                   | 35            |
| 33                   | 35            |
| 29                   | 37            |

## 实施例 51

### 青色层的稳定化

重复实施例 48 的操作，但是使用下式的青色成色剂代替品红成色剂。



明胶层具有下列组成（每平方米）：

| 成分                   | Ag Br  | 遮盖层     |
|----------------------|--------|---------|
| 明胶                   | 5.15克  | 1.3 克   |
| 坚膜剂                  | 300 毫克 | 40毫克    |
| 润湿剂                  | 170 毫克 | 100 毫克  |
| 溴化银                  | 260 毫克 | —       |
| 磷酸三甲酚酯               | 220 毫克 | 510 毫克  |
| 青色成色剂                | 331 毫克 | —       |
| 表17中所示的紫外线<br>吸收剂混合物 | —      | 1.1 毫摩尔 |

---

按实施例48所述的方法曝光和冲洗加工后，在0.9 —1.1 光楔光密度下，对于青色级测定红色的漫反射光密度。然后将所说光楔暴露在阿特拉斯曝光仪中（15千焦/  $\text{cm}^2$  总能量下），并且再次测定漫反射光密度。

在表17中列出的光密度损失率（%）可以基于这样得到的数值计算出。

表 17

| 制备紫外线吸收剂<br>混合物的实施例号 | 光密度损失率<br>(%) |
|----------------------|---------------|
| 无                    | 23            |
| 36                   | 16            |
| 32                   | 16            |
| 34                   | 16            |
| 35                   | 17            |
| 41                   | 15            |
| 20                   | 17            |
| 13                   | 17            |
| 17                   | 16            |
| 18                   | 15            |
| 21                   | 17            |
| 33                   | 16            |
| 29                   | 16            |