(19) **RU** (11) **2 127 264** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 07 D 249/20, C 08 K 5/3475, C 09 D 5/00, C 08 F 220/38, C 08 L 33/14**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93050567/04, 11.02.1992

(30) Приоритет: 05.02.1992 US 828.291

(46) Дата публикации: 10.03.1999

(56) Ссылки: US 3766205 A, 1975. SU 732320 A, 1980. SU 545265 A, 1977. Г.Я.Гордон. **Стабилизация синтетических полимеров**. - М.: ГНТИ, 1963, с.189. US 3218332 A, 1965.

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 06.07.93

(86) Заявка PCT:
US 92/01081

(87) Публикация PCT:
WO 92/14717 (03.09.92)

(98) Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10, кв.15 Евромаркпат

(71) Заявитель:
Циба Спешиалти Кемикэлс Холдинг Инк. (CH)

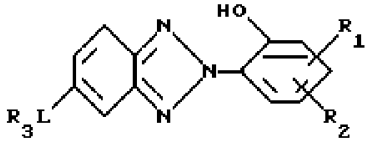
(72) Изобретатель: Роланд А.Е.Винтер (US), Тайлер А.Стивенсон (US), Фолкер Х.Фон Ан. (US), Марк С.Хольт (US), Раманатан Равичандран (US)

(73) Патентообладатель:
Циба Спешиалти Кемикэлс Холдинг Инк. (CH)

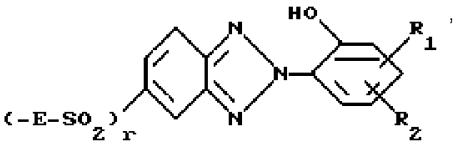
(54) ЗАМЕЩЕННЫЕ БЕНЗОТРИАЗОЛЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ И ПОКРЫВНАЯ СИСТЕМА

(57) Реферат:

Замещенные бензотриазолы общей формулы A



представляют собой важный класс коммерческих УФ-абсорберов, которые нашли широкое применение в качестве стабилизаторов для защиты широкого круга органических субстратов от неблагоприятных воздействий актиничного излучения соединения формулы A, где R_1 - прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода; R_2 - прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, причем указанный алкил может быть замещен одной или более гидроксигруппой, или R_2-$CH_2CH_2COR_5$, где R_5-NH_2 или OR_6, где R_6 - водород, алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, или OR_6-$(OCH_2CH_2)_WOH$, где W - от 1 до 12, или R_2-$(CH_2)_m$-CO-X(Z)$_p$-Y-R_{15}, где X и Y - O, - Z - алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 13, замещенный гидроксильной группой, R_{15} - группа -CO-C(R_{18})=CH_2, где R_{18} - водород или метил, m = 0,1 или 2, а p = 1; R_3 - алкил с C_{8-20}, арил с C_{6-10}, или представляет собой радикал формулы B



где E - C_2-C_{12}-алкилен, C_5-C_{12}-циклоалкилен или C_8-C_{12}-алкилен, прерванный циклогексиленом,

r = 0 или 1;

L = -SO - или -SO_2. На основе соединений A получают стабилизированную композицию, содержащую полимер, подвергаемый разрушению вследствие неблагоприятного воздействия актиничного излучения, а также покрывную систему, состоящую из нижнего и верхнего слоев полимера, содержащих эффективное количество соединения (A). УФ-Абсорберы на основе 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазолов, замещенных в положении 5 бензо-кольца сульфоксидной или сульфоновой группой, проявляют повышенную абсорбцию в околовидимом диапазоне (свыше 350 нм), что позволяет указанным соединениям быть особенно эффективными в защите

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

полимерных систем, которые подвержены разрушению, вызванному актиничным излучением при длине волны свыше 350 нм. 5 с. и 16 з.п.ф-лы, 4 табл.

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

(19) **RU** (11) **2 127 264** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 07 D 249/20, C 08 K 5/3475, C 09 D 5/00, C 08 F 220/38, C 08 L 33/14**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 93050567/04, 11.02.1992

(30) Priority: 05.02.1992 US 828.291

(46) Date of publication: 10.03.1999

(85) Commencement of national phase: 06.07.93

(86) PCT application:
US 92/01081

(87) PCT publication:
WO 92/14717 (03.09.92)

(98) Mail address:
101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15 Evromarkpat

(71) Applicant:
Tsiba Speshialti Kemikehls Kholding Ink. (CH)

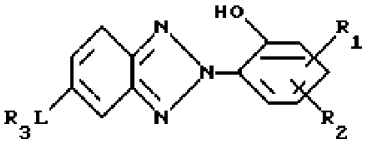
(72) Inventor: Roland A.E.Vinter (US), Tajler A.Stivenson (US), Folker Kh.Fon An. (US), Mark S.Khol't (US), Ramanatan Ravichandran (US)

(73) Proprietor:
Tsiba Speshialti Kemikehls Kholding Ink. (CH)

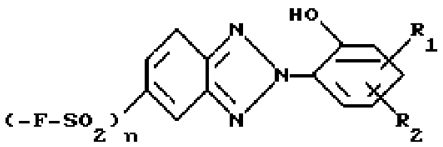
(54) SUBSTITUTED BENZOTRIAZOLES, STABILIZED COMPOSITIONS AND COVERING SYSTEM

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry. SUBSTANCE: invention relates to substituted benzotriazoles of the general formula (A)



where R_1 - a direct-chain or branched alkyl containing 1-24 carbon atoms; R_2 - a direct-chain or branched alkyl containing 1-24 carbon atoms being the indicated alkyl can be substituted with one or more hydroxy-group, or R_2-$CH_2CH_2COR_5$ where R_5 is NH_2 or OR_6 where R_6 - hydrogen, alkyl containing 1-24 carbon atoms, or OR_6-$(OCH_2CH_2)_w$-OH where w = 1-12, or R_2-$(CH_2)_m$-CO-X(Z)$_p$-Y-R_{15} where X and Y are -O-; Z - alkylene containing 3-13 carbon atoms substituted with hydroxyl-group; R_{15} is -CO-C(R_{18})=CH_2 where R_{18} - hydrogen or methyl; m = 0, 1 or 2; p = 1; R_3 is C_{8-20}-alkyl, C_{6-10}-aryl, or means radical of the formula



where E is C_2-C_{12}-alkylene, C_5-C_{12}-cycloalkylene or C_8-C_{12}-alkylene broken off by cyclohexylene; r = 0 or 1 and L is -S)- or SO_2. On the basis of compounds (A) a stabilized composition is obtained that contains polymer that can be decomposed by nonfavorable effect of actinic radiation and covering system consisting of lower and upper polymer layers containing effective amount of compound (A). UV-absorbing agents based on 2-(2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazoles substituted with sulfoxide or sulfonic group at position 5 of benzo-ring show enhanced absorption at near-visible range (above 350 nm) that ensures to use these compounds as effective protective agents of polymeric systems that can be decomposed by actinic radiation at wavelength above 350 nm. EFFECT: improved method of synthesis, enhanced effectiveness of compounds. 21 cl, 36 ex

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

Настоящее изобретение относится к замещенным бензотриазолам, а именно к 2-(2-гидроксифенил)-2Н-бензотриазолам, замещенным в положении 5 бензокольца сульфоксидной или сульфоновой частью, и к стабилизированным композициям, и покрывной системе, содержащим такие соединения.

2-(2-Гидроксифенил)-2Н-бензотриазолы представляют собой очень важный класс коммерческих УФ-абсорберов, которые нашли широкое применение в качестве стабилизаторов для защиты широкого круга органических субстратов от неблагоприятных воздействий актиничного излучения.

При таком длительном периоде существования коммерческого и технического интереса в этом классе соединений имеется целый ряд публикаций и патентов, описывающих этот общий класс соединений. Только несколько из этих ссылок касаются замещенных 2Н-бензотриазолов любой группой, содержащей серу.

Патент US 3218332A, 16.11.65 раскрывает 2Н-бензотриазолы, замещенные в положении 5 бензокольца низшим алкилсульфоном (то есть, алкилсульфонильными частями). Эта ссылка также описывает бензотриазолы, замещенные в том же положении сульфонамидом, низшими алкилсульфонамидами или сложными эфирами арилсульфонатом. Такое сульфонамидное замещение также описывается в патентах US 3766205A, 16.10.73, и 3862087A, 21.01.75.

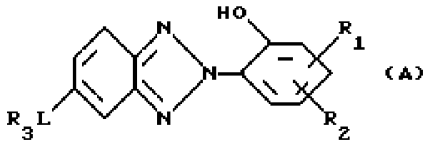
Предлагаемые соединения и композиции отличаются от соединений, известных в данной области. Ни одна из этих ссылок не раскрывает, что замещение производного 2Н-бензотриазола в положении 5 бензокольца сульфоксидом или высшим алкилсульфоновым радикалом приводит к значительному увеличению поглощательной способности в УФ-области, а также к смещению максимального значения абсорбции на примерно 20 нм в направлении более длинной волны по сравнению с бензотриазолами без 5-тиазомещения. Такая повышенная спектральная поглощательная способность в сочетании с красным смещением максимального значения абсорбции в направлении более высоких длин волн увеличивает защиту сусбтратов, чувствительных к ультрафиолетовому излучению с более высокой длиной волны (почти видимому) как, например, покрывных материалов, пластмасс и волокон.

Одна из целей изобретения заключается в создании 2Н-бензотриазолов, замещенных в 5-положении -SO- или $-SO_2$ - радикалом и характеризующихся повышенным УФ-поглощением в длинноволновой области по сравнению с известными бензотриазолами.

Другая цель настоящего изобретения состоит в создании стабилизированных композиций и покрывных систем, содержащих эффективное количество 2Н-бензотриазола, замещенного в 5-положении -SO- или $-SO_2$ - радикалом.

И еще одна цель изобретения заключается в создании 2Н-бензотриазолов, замещенных в 5-положении -SO- или $-SO_2$ - радикалом и содержащих реакционноспособные фрагменты, позволяющие вводить их за счет химических связей в разнообразные субстраты с приданием им неподвижности относительно субстрата.

Для достижения указанных целей согласно изобретению предлагаются замещенные бензотриазолы общей формулы А



(А)

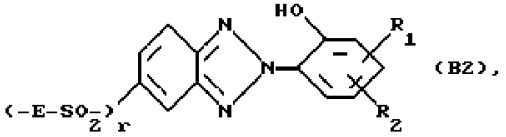
где

R_1 означает прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода;

R_2 означает прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, причем указанный алкил может быть замещен одной или более гидроксигруппой, или R_2 означает $-CH_2CH_2COR_5$, где R_5 равен $-NH_2$ или $-OR_6$, где R_6 означает водород, алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, незамещенный или замещенный одной или более гидроксигруппой, или OR_6 означает группу $-(OCH_2CH_2)_wOH$, где w равно от 1 до 12, или

R_2 означает $-(CH_2)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R_{15}$, где X и Y обозначают -O-, Z - алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 12, замещенный гидроксильной группой, R_{15} - группа $-CO-C(R_{18})=CH_2$, где R_{18}- водород или метил, m = 0, 1 или 2, а p=1;

R_3 означает алкил с числом атомов углерода от 8 до 20, арил с числом атомов углерода от 6 до 10, или R_3 представляет собой радикал формулы B_2



(B2),

где

E означает C_2-C_{12}алкилен, C_5-C_{12}циклоалкилен или C_8-C_{12}алкилен, прерванный циклогексиленом,

r = 0 или 1, а L означает -SO- или $-SO_2$-.

Предпочтительны замещенные бензотриазолы вышеприведенной формулы А, где:

R_1 означает прямоцепочечный или разветвленный алкил с числом углеродных атомов от 1 до 24;

R_2 означает прямоцепочечный или разветвленный алкил с числом углеродных атомов от 1 до 24; или R_2 означает группу формулы $-CH_2CH_2COR_5$, где R_5 означает $-NH_2$ или $-OR_6$, где R_6 означает водород или алкил с числом атомов углерода от 1 до 24, или OR_6 означает $-(OCH_2CH_2)_wOH$, где w равно от 1 до 12, или

R_2 означает $-(CH_2)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R_{15}$, где X и Y обозначают -O-, Z - алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 12, замещенный гидроксильной группой, R_{15} означает группу $-CO-C(R_{18})=CH_2$, где R_{18} - водород или метил, m = 0, 1 или 2, а p=1;

R_3 означает алкил с числом атомов углерода от 8 до 20, арил и числом атомов углерода от 6 до 10;

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

L означает -SO- или $-SO_2-$.

Особенно предпочтительны замещенный бензотриазолы формулы А, в которой:

R_1 означает разветвленный алкил с числом атомов углерода от 4 до 8;

R_2 означает прямоцепочечный или разветвленный алкил с числом атомов углерода от 1 до 8, замещенный одной или более гидроксильной группой; или R_2 означает группу формулы $-CH_2CH_2COR_5$, где R_5 означает $-NH_2$ или $-OR_6$, где R_6 означает водород или алкил с числом атомов углерода от 1 до 24, незамещенный или замещенный одной или более гидроксигруппой, или OR_6 означает $-(OCH_2CH_2)_wOH$, где w равно от 1 до 12, или

R_2 означает $-(CH_2)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R_{15}$, где X и Y обозначают -O-, Z - алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 8, замещенный гидроксильной группой, R_{15} означает группу $-CO-C(R_{18})=CH_2$, где R_{18} - метил, m = 2, а p=1; и

R_3 означает фенил или алкил с числом атомов углерода от 8 до 12, и L обозначает -SO- или $-SO_2-$.

Наиболее предпочтительны замещенные бензотриазолы формулы А, представляющие собой соединения, выбранные из группы, включающей:

(а)
5-н-додецилсуфлнил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил)-2Н-бензотриазол;

(б)
5-н-бензолсуольфинил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил)-2Н-бензотриазол;

(в)
5-н-бензолсуольфинил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил)-2Н-бензотриазол;

(г)
5,5'-сульфонил-бис[2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил)-2Н-бензотриазол];

(д)
5-бензолсульфонил-2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-(-β
-октилоксикарбонил)фенил]-2Н-бензотриазол;

(е)
5-бензолсульфонил-2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-(
3-гидроксипропил)фенил]-2Н-бензотриазол;

(ж)
3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил) -5-трет. -бутил-4- гидроксигидрокоричная кислота;

(з)
3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил) -5-трет. -бутил-4- гидроксигидрокоричная кислоты;

(и) изомерная смесь
3-[3-(5-бензолсульфолнил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-
гидроксигидроциннамоилокси]
-2-гидроксипропилметакрилата и
2-[3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-
гидроксигидроциннамоилокси]-3-гидроксипропилметакрилата;

(к)
5-бензолсульфонил-2-{2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-[2-(ω
-гидроксиокта(этиленокси)карбонилэтил]фенил}-2Н-бензотриазол.

Когда любой из R_1-R_6 обозначает алкил, такие группы означают, например, метил, этил, изопропил, н-бутил, изобутил, втор.-бутил, трет.-бутил, трет. -амил, 2-этилгексил, трет.-октил, лаурил, трет.-додецил, тридецил, н-гексадацил, н-окатдецил и эйкозил.

Когда R_3 обозначает арил C_6-C_{10}, такие группы включают, например, фенил, нафтил или фенил, замещенный алкилом, например, толил и ксилил.

Когда R_6 обозначает алкил, замещенный одной или более группами -OH, часть $-OR_6$ может означать $-(OCH_2CH_2)_wOH$, где w равно 1-12.

В качестве C_3-C_{12}алкилена, замещенного гидроксильной группой, Z обозначает 2-гидрокситетраметилен, 2-гидроксигексаметилен и особенно 2-гидрокситриметилен.

Когда E обозначает, например, алкилен, значениями являются, например, этилен, тетраметилен, гексаметилен, 2-метил-1,4-тетраметилен, гексаметилен, октаметилен, декаметилен и додекаметилен. Когда E обозначает циклоалкилен, значениями являются, например, циклопентилен, циклогексилен, циклогептилен, циклооктилен и циклододецилен. Когда E обозначает алкилен, прерванный или оканчивающийся циклогексиленом, значениями являются, например, насыщенный дииловый радикал, полученный из лимонена, названный здесь дигидролимонендиилом.

Когда предлагаемые соединения содержат свободную карбоксильную часть, в случае, когда R_2 обозначает $-CH_2CH_2COOR_6$, где R_6 означает водород, соли щелочных металлов или аминов указанных кислот, также подразумеваются как часть настоящего изобретения, и они позволяют таким УФ-абсорберам быть используемыми в водных системах благодаря повышенной водорастворимости таких соединений.

Настоящее изобретение также относится к стабилизированным композициям, которые содержат (а) органическое вещество - полимер, подвергаемый разрушению вследствие неблагоприятного воздействия актиничного излучения, и (б) эффективное стабилизирующее количество замещенного бензотриазола общей формулы А в качестве УФ-абсорбера.

Предпочтительно органическим веществом является синтетический полимер. Такие полимеры представляют собой особенно те, которые содержат ароматические части, например полистирол, привитые сополимеры стирола, например сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (ABS), полифениленоксиды, полифениленсульфиды, полиуретаны, полиизоцианаты, ароматические сложные полиэфиры, ароматические полиамиды, полимочевины, полиимиды, полиамидимиды, полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны, алкидные смолы, аминопласты и эпоксидные смолы.

Наиболее предпочтительным синтетическим полимером является эпоксидная смола.

Стабилизированная композиция в качестве замещенного бензотриазола содержит, наиболее предпочтительно,

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

5-бензолсульфонил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол.

Предпочтительны композиции, которые в качестве УФ-абсорбера содержат следующие замещенные бензотриазолы:
5-бензолсульфонил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол,
5-бензолсульфонил-2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5 -(β-октилоксикарбонилэтил)фенил] -2Н-бензотриазол, 5-бензолсульфонил-2-{2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-[2 -(ω-гидроксиокта(этиленокси)-карбонилэтил] фенил} -2Н-бензотриазол, ω-гидроксиполи(этиленокси)-3-(5-бензолсульфонилбензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат или поли(этиленокси)бис[3-(5-бензолсульфонилбензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат].

Композиции, представляющие особый интерес, включают те, которые содержат (а) органическое вещество, подверженное разрушению, вызванному неблагоприятными воздействиями актиничного излучения, которое представляет собой покрывную систему, состоящую из нижнего слоя полимера, который включает неорганический и/или органический пигмент, и верхнего светлого слоя полимера, и (б) эффективное стабилизирующее количество замещенного бензотриазола формулы А, в качестве УФ-абсорбера, находящегося либо в верхнем слое полимера, либо в нижнем слое полимера, или находящегося в обоих слоях полимера.

Слои полимера покрывной систем в качестве замещенного бензотриазола предпочтительно содержат:
5-бензолсульфонил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол,
5-бензолсульфонил-2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5 -(β-октилоксикарбонилэтил)фенил]-2Н-бензотриазол, 5-бензолсульфонил-2-{2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-[2 -(ω-гидроксиокта(этиленокси)-карбонилэтил]фенил} -2Н-бензотриазол, ω-гидроксиполи(этиленокси)-3-(5-бензолсульфонилбензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат или поли(этиленокси)бис[3-(5-бензолсульфонилбензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат].

Наиболее предпочтительно покрывная система содержит
5-бензолсульфонил-2-{2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-[2 -(ω-гидроксиокта(этиленокси)-карбонилэтил] фенил}-2Н-бензотриазол.

Покрывная система предпочтительно может дополнительно содержать УФ-абсорбер, выбранный из группы, состоящей из бензофенонов, бензотриазолов, производных цианакриловой кислоты, гидроксиарил-S-триазинов, органических соединений никеля и оксанилидов, находящихся либо в верхнем, либо в нижнем слое полимера, или в обоих полимерных слоях.

Предпочтительные УФ-абсорберы выбирают из группы, состоящей из 2-[2-гидрокси-3,5-ди -(α,α-диметилбензил)фенил]-2Н-бензотриазола, 2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-амилфенил)-2Н-бензотриазола, 2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5 -(ω- гидроксиокта(этиленокси)карбонил) этилфенил]-2Н-бензотриазола, 2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-(2-октилоксикарбонилэтил)фенил] -2Н-бензотриазола,
4,4'-диоктилоксиоксанилида,
2,2'-диокстил-5,5'-ди-трет.-бутилоксанилида,
2,2'-дидодецилокси-5,5'-ди-трет.-бутилоксанилида,
2-этокси-2'-этилоксанилида,
2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-S-триазина,
2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-(2,4-дигидроксифенил)-S-триазина,
2,4-бис(2,4-дигидроксифенил)-6-(4-хлорфенил)-S-триазина,
2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-додецилоксипропанокси)фенил] -S-триазина и
2,2'-дигидрокси-4,4'-диметоксибензофенона.

Покрывная система, представляющая интерес, предпочтительно дополнительно содержит эффективное стабилизирующее количество фенольного антиокислителя либо в верхнем, либо в нижнем слое полимера, или в обоих полимерных слоях, или дополнительно содержит производное затрудненного амина, или дополнительно содержит фосфитный или фосфонитный стабилизатор либо в верхнем, либо в нижнем, либо в обоих слоях.

Особый интерес представляет покрывная система, в которой органическим веществом является эмаль с высоким содержанием твердых тел, используемая для промышленного покрытия, в качестве покрытия катушек, в качестве проникающей отделки под дерево или используемая в качестве пленкообразующей отделки под дерево.

Когда предлагаемые соединения также содержат реакционноспособную функциональную группу, такие соединения могут быть химически связаны либо реакцией конденсации, либо радикальной реакцией присоединения к полимерному субстрату. Это приводит к получению немигрирующего, несублимируемого стабилизатора УФ-абсорбера. Такие реакционноспособные функциональные группы включают гидрокси, амино, амидо, карбоксильные и этиленовые ненасыщенные части.

Таким образом, изобретение также относится к метакрилатному сополимеру, полученному аддитивной полимеризацией изомерной смеси
3-[3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси]-2-гидроксипропилметакрилата и
2-[3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси] -3-гидроксипропилметакрилата, и стабилизированной композиции, содержащей органическое полимерное вещество, подвергаемое разрушению вследствие неблагоприятного актиничного излучения, и эффективное стабилизирующее количество указанного выше метакрилатного сополимера.

Различные органические вещества, пригодные в настоящем изобретении,

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

описаны более подробно ниже вместе с различными совместимыми присадками, сопутствующее использование которых с настоящими соединениями часто является чрезвычайно благоприятным.

Предлагаемые соединения обычно получают путем взаимодействия 5-галоидзамещенного 2H-бензотриазола с алифатическими или ароматическими меркаптанами в присутствии апротонного растворителя, такого как N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид и т.д., при температурах между 30 и 200°C в присутствии акцептора кислоты, такого как оксид, карбонат или гидроксид щелочного или щелочноземельного металла. При использовании дитиола получают бис-соединение. Реакцию можно осуществлять в неполярных углеводородных растворителях, таких как ксилол или мезитилен, с использованием вышеупомянутых полярных растворителей в качестве совместных растворителей, либо в углеводородных растворителях в условиях фазового переноса.

Альтернативная методика получения предлагаемых соединений состоит в присоединении 5-меркаптозамещенного 2H-бензотриазола посредством одной или более двойных связей ненасыщенной молекулы.

Как показано в примере 12, при использовании 5-галоидзамещенного 2H-бензотриаола с алкоксикарбонилзамещенным меркаптаном не происходит выделение ожидаемого соединения тиоэфира. Вместо этого происходит обратная реакция Михаэля, и выделенным продуктом является бис-сульфидная молекула.

Настоящие сульфоксиды и сульфоны получают из соответствующих тиоэфирных соединений окислением с помощью традиционного окислителя, такого как перекись водорода, м-хлорпероксибензойная кислота и так далее.

Вообще стабилизируемые полимеры включают:

1. Полимеры моноолефинов и диолефинов, например полиэтилен (который по выбору может быть структурированным), полипропилен (PP), полиизобутилен, полибутен-1, полиметилпентен-1, полиизопрен или полибутадиен, а также полимеры циклоолефинов, например циклопентена или норборнена.

2. Смеси полимеров, упомянутых в части 1), например смеси полипропилена с полиизобутиленом.

3. Сополимеры моноолефинов и диолефинов друг с другом или с другими виниловыми мономерами, например этилена/пропилена, пропилена/бутена-1, пропилена/изобутена, этилена/бутена-1, пропилена/бутадиена, изобутилена/изопрена, этилена/алкилакрилатов, этилена/алкилметакрилатов, этилена/винилацетата (EVA) или этилена/акриловой кислоты, а также их соли (иономеры) и тройные сополимеры этилена с пропиленом и диеном (EPDM), например гексадиеном, дициклопентадиеном или этилиденнорборненом.

4. Полистиролы, поли -(α- метилстирол).

5. Сополимеры стирола или метилстирола с диенами или акриловыми производными, например стирола/бутадиена, стирола/акрилонитрила, стирола/этилметакрилата, стирола/бутадиена/этилакрилата, стирола/акрилонитрила/метилакрилата, смеси высокопрочных при ударе стирольных сополимеров и другого полимера, например полиакрилата, диенового полимера или тройного сополимера этилена/пропилена/диена, а также блоксополимеры стирола, например стирола/бутадиена/стирола, стирола/изопрена/стирола, стирола/этилена/бутилена/стирола или стирола/этилена/пропилена/стирола.

6. Привитые сополимеры стирола, например стирола на полибутадиене, стирола и акрилонитрила на полибутадиене, стирола и алкилакрилатов или метакрилатов на полибутадиене, стирола и акрилонитрила на тройных сополимерах этилена/пропилена/диена, стирола и акрилонитрила на полиакрилатах или полиметакрилатах, стирола и акрилонитрила на сополимерах акрилата/бутадиена, а также их смеси с сополимерами, приведенными в части 5), например сополимерные смеси, известные как полимеры акрилонитрилбутадиенстирола (ABS), тройной сополимер метилметакрилата, бутадиена и стирола (MBS), термопластичный сополимер акрилонитрила, стирола и акриловых эфиров (ASA) или термопластичный (четверной) сополимер акрилонитрила, этилена, пропилена и стирола (AES).

7. Галогенсодержащие полимеры, такие как полихлоропрен, хлорированные каучуки (PC), хлорированный или сульфохлорированный полиэтилен, эпихлоргидриновые гомо- и сополимеры, полимеры из галогенсодержащих виниловых соединений, например поливинилхлорид (PVC), поливинилденхлорид, поливинилфторид, поливинилиденфторид, а также из сополимеры, например винилхлорида/винилиденхлорида, винилхлорида/винилацетата, вилиденхлорида/винилацетата, либо сополимеры винилфторида/винилового эфира.

8. Полимеры, которые получены из α,β-ненасыщенных кислот и их производных, например полиакрилаты и полиметакрилаты, полиакриламид и полиакрилонитрил.

9. Сополимеры из мономеров, упомянутых в части 8), друг с другом, либо с другими ненасыщенными мономерами, например сополимеры акрилонитрила/бутадиена, акрилонитрила/акрилакрилата, акрилонитрила/алкоксиалкилакрилата или акрилонитрила/винилгалогенида, или тройные сополимеры акрилонитрила/акрилметакрилата/бутадиена.

10. Полимеры, которые получены из ненасыщенных спиртов и аминов, либо их ацильных или их ацеталей, например поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилстеарат, поливинилбензоат, поливинилмалеат, поливинилбутираль, полиаллилфталат или полиаллилмеламин.

11. Гомополимеры и сополимеры циклических эфиров, например полиалкиленгликоли, полиэтиленоксид,

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

полипропиленоксид или их сополимеры с бис-глицидиловыми эфирами.

12. Полиацетил, такие как полиоксиметилен и те полиоксиметилены, которые содержат оксид этилена в качестве сомономера.

13. Оксиды и сульфиды полифенилена, а также смеси оксидов полифенилена с полистиролом.

14. Полиуретаны, которые получены из простых полиэфиров, сложных полиэфиров или полибутадиенов с концевыми гидроксильными группами на одной стороне или алифатическими или ароматическими полиизоцианатами на другой стороне, а также их предшественники (полиизоцианаты, полиолы или форполимеры).

15. Полиамиды и сополиамиды, которые получены из диаминов и дикарбоновых кислот и/или аминокарбоновых кислот или соответствующих лактамов, например полиамил-4, полиамид-6, полиамид-6/6, полиамид-6/10, полиамид-11, полиамид-12, поли-2,4,4-триметилгексаметилентерефталамид, поли-п-фенилентерефталамид или поли-м-фениленизофталамид, а также их сополимеры с полиэфирами, например с полиэтиленгликолем, полипропиленгликолем или политетраметиленгликолями.

16. Полимочевины, полиимиды и полиамидимиды.

17. Сложные полиэфиры, которые получены из дикарбоновых кислот и диолов и/или из гидроксикарбоновых кислот или соответствующих лактонов, например полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, поли-1,4-диметилоциклогексантерефталат, поли[2,2-(4-гидроксифенил)-пропан]терефталат и полигидроксибензоаты, а также блок-сополиэфиры-сложные полиэфиры, полученные из полиэфиров, имеющих гидроксильные концевые группы.

18. Поликарбонаты.

19. Полисульфоны, полиэфирсульфоны и полиэфиркетоны.

20. Сшитые полимеры, которые получены из альдегидов, с одной стороны, и фенолов, мочевин и меламинов, с другой стороны, например, фенол/формальдегидные смолы и меламин/формальдегидные смолы.

21. Высыхающие и невысыхающие алкидные смолы.

22. Ненасыщенные сложные полиэфиры, которые получены из сополиэфиров насыщенных и ненасыщенных дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами и виниловыми соединения в качестве агентов сшивания, а также их галогенсодержащие модификации с низкой воспламеняемостью.

23. Термоотверждаемые полиакрилаты, полученные из замещенных сложных акриловых эфиров, например эпоксиакрилаты, уретанакрилаты или акрилаты сложных полиэфиров.

24. Алкидные смолы, сложные полиэфиры или полиакрилаты в смеси с меламиновыми смолами, мочевинными смолами, полиизоцианатами или эпоксидными смолами в качестве агентов сшивания.

25. Сшитые эпоксидные смолы, которые получены из полиэпоксидов, например из бис-глицидиловых простых эфиров или из циклоалифатических диэпоксидов.

26. Натуральные полимеры, такие как целлюлоза, каучук, желатина и их производные, которые химически модифицированы полимер-гомологичным способом, например, такие как ацетаты целлюлозы, пропионаты целлюлозы и бутираты целлюлозы, либо простые эфиры целлюлозы, такие как метилцеллюлоза.

27. Смеси полимеров, упомянутых выше, например, PP/EPDM, полиамид-6/EPDM, либо ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP(полибутентерефталат)/ABS.

28. Встречающиеся в природе и синтетические органические вещества, которые являются чистыми мономерными соединениями или смесями таких соединений, например, минеральные масла, животные и растительные жиры, масла и воски, либо масла, жиры и воски на основе синтетических сложных эфиров (например, фталатов, адипинатов, фосфатов или тримеллитатов), а также смеси синтетических сложных эфиров с минеральными маслами в любых массовых соотношениях, причем эти вещества могут быть использованы в качестве пластификаторов для полимерных или в качестве текстильных замасливателей, а также водные эмульсии таких веществ.

29. Водные эмульсии натурального или синтетического каучука, например натуральный латекс или латексы карбоксилированных сополимеров стирола/бутадиена.

30. Полисилоксаны, такие как мягкие, гидрофильные полисилоксаны, описанные, например, в патенте US 4259467A, 31.03.81, и твердые полиорганосилоксаны, описанные, например, в патенте US 4355147A, 19.10.82.

31. Поликетимины в сочетании с насыщенными акриловыми полиацетатоацетатными смолами или с ненасыщенными полиакрилатами. Ненасыщенные полиакрилаты включают уретановые акрилаты, полиэфирные акрилаты, виниловые или акриловые с рассматриваемыми ненасыщенными группами и акрилатные меламины. Поликетимины получают из полиаминов и кетонов в присутствии кислотного катализатора.

32. Радиационно-отверждаемые композиции, содержащие этиленовоненасыщенные мономеры или олигомеры и полиненасыщенный алифатический олигомер.

33. Эпоксимеламиновые смолы, такие как устойчивые к воздействию света эпоксидные смолы, сшитые с помощью эпокси-функциональных совместно этерифицированных высокотвердых меламиновых смол, например LSE-4103 (Monsanto).

Вообще соединения настоящего изобретения используются в количестве приблизительно от 0,01 до 5% по массе стабилизированной композиции, хотя оно может варьироваться в зависимости от конкретного субстрата и назначения. Предпочтительным диапазоном является диапазон приблизительно от 0,5 до 2%, и особенно от 0,1 до 1% по массе.

Стабилизаторы настоящего изобретения могут быть легко введены в органические полимеры традиционными методами на любой удобной стадии перед изготовлением формованных изделий из них. Например,

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

стабилизатор может быть смешан с полимером в форме сухого порошка, либо суспензия или эмульсия стабилизатора может быть смешана с раствором, суспензией или эмульсией полимера. Полученные стабилизированные полимерные композиции изобретения могут по выбору содержать приблизительно от 0,01 до 5%, предпочтительно около 0,025-2%, и особенно около 0,1-1% по массе различных традиционных добавок, таких как вещества, приведенные ниже, или их смеси.

1. Антиокислители

1.1 Алкилированные монофенолы, например

2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол,

2-трет.-бутил-4,6-диметилфенол,

2,6-ди-трет.-бутил-4-этилфенол,

2,6-ди-трет.бутил-4-н-бутилфенол,

2,6-ди-трет.-бутил-4-изобутилфенол,

2,6-циклопентил-4-метилфенол,

2-(α-метилциклогексил)-4,6-диметилфенол,

2,6-диоктадиецил-4-метилфенол,

2,4,6-трициклогексилфенол,

2,6-ди-трет.-бутил-4-метоксиметилфенол.

1.2. Алкилированные гидроксихиноны, например

2,6-ди-трет.-бутил-4-метоксифенол,

2,5-ди-трет.-бутил-гидрохинон,

2,5-ди-трет.-амил-гидроксихинон,

2,6-дифенил-4-октадециклоксифенол.

1.3. Гидроксилированные тиодефиниловые простые эфиры, например

2,2'тио-бис(6-трет.-бутил-4-метилфенол),

2,2'тио-бис(4-октифенол),

4,4'тио-бис(6-трет.-бутил-3-метилфенол),

4,4'тио-бис(6-трет.-бутил-2-метилфенол).

1.4. Алкилиденбисфенолы, например

2,2'-метил-бис(6-трет.-бутил-4-метилфенол),

2,2'-метилен-бис(6-трет.-бутил-4-этилфенол),

2,2'-метилен-бис[4-метил-6 -(α-метилциклогексил)-фенол],

2,2'-метилен-бис(4-метил-6-циклогексилфенол),

2,2'-метилен-бис(6-нонил-4-метилфенол),

2,2'-метилен-бис[6 -(α-метилбензил)-4-нонилфенол],

2,2'-метилен-бис[6 -(α,α-диметилбензил)-4-нонилфенол],

2,2'-метилен-бис(4,6-ди-трет.-бутилфенол),

2,2'-этиледен-бис(4,6-ди-трет.-бутилфенол),

2,2'-этиледен-бис(6-трет.-бутил-4-изобутилфенол),

4,4'-метилен бис(2,6-ди-трет.-бутилфенол),

4,4'-метилен-бис(6-трет.бутил-2-метилфенол),

1,1-бис(5-трет.-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)бутан,

2,6-ди(3-трет.-бутил-5-метил-2-гидроксибензил)-4-метилфенол,

1,1,3-трис(5-трет.-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)бутан,

1,1-бис(5-трет.-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)-3-н-додецилмеркаптобутан,

этиленгликоль бис[3,3-бис(3'-трет.-бутил-4'-гидроксифенил)бутират],

ди(3-трет.-бутил-4-гидрокси-5-метилфенил)дициклопентадиен,

ди-[2-(3'-трет.-бутил-2'-гидрокси-5'-метилбензил)-6-трет.-бутил- 4-метилфенил]терефталат.

1.5 Соединения бензила, например

1,3,5-три(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксиюензил)-2,4,6- триметилбензил,

ди(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензил)сульфид,

сложный изооктиловый эфир 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензилмеркаптоуксусной кислоты,

бис(4-трет.-бутил-3-гидрокси-2,6-диметилбензил)дитиолтерефталат,

1,3,5-трис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензил)изоцианурат,

сложный диоктадециловый эфир 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензилфосфорной кислоты,

кальциевая соль сложного моноэтилового эфира 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензилфосфорной кислоты.

1.6 Ациламинофенолы, например

анилид 4-гидроксилацриновой кислоты,

анилид 4-гидроксистеариновой кислоты,

2,4-бисоктилмеркапто-6-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксианилино)-S-триазин,

октил-(N-3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенил)карбамат.

1.7 Сложные эфиры β-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенил)-пропионовой кислоты с одноатомными или многоатомными спиртами такими как, метанол, октадеканол, 1,6-гександиол, неопентилгликоль, тиодиэтиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пентаэритрит, трис-гидроксиэтилизоцианурат, диамид дигидроксиэтилщавелевой кислоты.

1.8 Сложные эфиры β-(5-трет.-бутил-4-гидрпоксифенил)-пропионовой кислоты с одноатомными или многоатомными спиртами такими как, метанол, октадеканол, 1,6-гександиол, неопентилгликоль, тиодиэтиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пентаэритрит, трис-гидроксиэтилизоцианурат, диамид дигидроксиэтилщавелевой кислоты.

1.9 Амиды β-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенил)-пропионовой кислоты, например

N,N'-ди(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил пропионил) гексаметилендиамин,

N,N'-ди(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил пропионил) триметилендиамин,

N,N'-ди(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил пропионил)гидразин.

1.10 Диариламины, например

дифениламин, N-фенил-1-нафтиламин, N-(4-трет.-октилфенил)-1- нафтиламин, 4,4'-ди-трет.-октил-дифениламин, продукт взаимодействия N-фенилбензиламина и 2,4,4-триметилпентена, продукт взаимодействия дифениламина и 2,4,4-трифенилпентена, продукт взаимодействия N-фенил-1-нафтиламина и 2,4,4-трифенилпентена.

2. УФ-абсорберы и светостабилизаторы

2.1 2-(2'-гидроксифенил)-бензотриазолы, например

5'-метил, 3', 5-ди-трет. -бутил-, 5'-трет.-бутил-,

5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-, 5-хлор-3', 5'-ди-трет.-бутил-,

5-хлор-3'-трет.-бутил-5'-метил-,

3'-втор.-бутил-5'-трет.-бутил-,

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

4'-октокси-3',5'-ди-трет.-амил-, 3',5'-бис-(α,α диметилбензил)-, 3'-трет.-бутил-5'-(2 -ω-гидроксиокта-(этиленокси)-карбонилэтил)-, 3'-додецил-5'-метил-5'-метил-, 3'-трет.-бутил-5'-(2-октилоксикарбонил)этил- и додецилированный 5'-метил-производные.

2.2 2-гидроксибензофеноны, например 4-гидрокси-, 4-метокси-, 4-октокси-, 4-дицилокси-, 4-додецилокси-, 4-бензилокси-, 4,2'-4'-тригидрокси- и 2'-гидрокси-4,4'-диметокси-производные.

2.3 Сложные эфиры необязательно замещенной бензойной кислоты, например фенилсалицилат, 4-трет. -бутилфенилсалицилат, октилфенилсалицилат, дибензоилрезорцин, бис-(4-трет. -бутилбензил)-резорцин, бензоилрезорцин, сложный 2,4-ди-трет.-бутилфениловый эфир 3,5-ди-трет.-бутил-4- гидроксибензойной кислоты и сложный гексадециловый эфир 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензойной кислоты.

2.4 Акрилаты, например сложный этиловый эфир или сложный изооктиловый эфир α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты, сложный метиловый эфир α- карбометоксикоричной кислоты, сложный метиловый эфир или сложный бутиловый эфир α- циано -β-метил-п-метоксикоричной кислоты, сложный метиловый эфир α-карбометокси-п-метоксикоричной кислоты, N -(β-карбометокси-β-цианвинил)-2-метилиндолин.

2.5 Соединения никеля, например никелевые комплексы 2,2'-тио-бис-[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенола], такие как 1:1 или 1:2 комплекс, по выбору с дополнительными лигандами, такими как н-бутиламин, триэтаноламин или N-циклогексилдиэтаноламин, дибутилдитиокарбамат никеля, никелевые соли сложных моноалкиловых эфиров 4-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилбензилфосфоновой кислоты, например сложный метиловый, этиловый или бутиловый эфир, никелевые комплексы кетоксимов, такие как 2-гидрокси-4-метилфенилундецилкетоксим, никелевые комплексы 1-фенил-4-лауроил-5-гидроксипиразола, по выбору с дополнительными лигандами.

2.6 Пространственно затрудненные амины, например бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)себацинат, бис(1,2,2,6,6-пентаметилпиперид-4-ил)себацинат, ди(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензил)-н-бутилмалонат, продукт поликонденсации 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина и янтарной кислоты, продукт поликонденсации N,N'-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-гексаметилендиамина и 4-трет.-октиламино-2,6-дихлор-S-триазина, трис(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)нитролотриацетат, тетракис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилат, 1,1'-(1,2-этандиил)-бис(3,3,5,5-тетраметилпиперазинон).

2.7 Диамиды щавелевой кислоты, например 4,4'-диоктилоксиоксанилид, 2,2'-диоктилокси-5,5'-ди-трет. -бутилоксанилид, 2,2'-дидодецилокси-5,5'-ди-трет. -бутилоксанилид, 2-этокси-2'-этил-оксанилид, N, N'-бис(3-диметиламинопропил)оксанилид, 2-этокси-5-трет.-бутил-2'-этилоксианилид и его смеси с 2'-этокси-2-этил-5,4'-ди-трет.-бутилоксианилидом и смеси с орто- и пара-метокси-, а также с орто- и параэтокси-двухзамещенными оксанилидами.

2.8 Гидроксифенил-S-триазины, например 2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-S-триазин, 2,6-бис(2,4-диметилфенил(-4-(2,4-гидроксифенил)-S-триазин, 2,4-бис(2,4-дигидроксифенил)-6-(4-хлорфенил)-S-триазин, 2,4-бис[2-гидрокси-4-(2-гидроксиэтил)фенил]-6-(4-хлорфенил)-S-триазин, 2,4-бис[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-4-(2-гидроксиэтокси)фенил]-6-(2,4-диметилфенил)-S-триазин, 2,4-бис[2-гидрокси-4-(2-гидроксиэтокси)фенил] -6-(4-бромфенил)- S-триазин, 2,4-бис[2-гидрокси-4-(2-ацетоксиэтокси)фенил] -6-(4-хлорфенил)- S-триазин, 2,4-бис-(2,4-дигидроксифенил)-6-(2,4-диметилфенил)-S-триазин.

3. Дезактиваторы металлов, например N,N'-дифенилоксалилдиамид, N-салицилаль-N'-салицилоилгидразин, N,N'-бис-салицилоилгидразин, N,N'-бис(3,5-ди-трет.-4-гидроксифенилпропионил)гидразин, 3-салицилоиламино-1,2,4-триазол, дигидразид бис-бензилиденщавелевой кислоты.

4. Фосфиты и фосфониты, например трифенилфосфит, дифенилалкилфосфиты, дифенилдиалкилфосфиты, три(нонилфенил)фосфит, трилаурилфосфит, триоктадецилфосфит, дистеарилпентаэритритдифосфит, трис(2,4-ди-трет. -бутилфенил)фосфит, диизодецилпентаэритритдифосфит, ди(2,4-ди-трет.-бутилфенил)-пентаэритритдифосфит, тристеарилсорбиттрифосфит, тетракис(2,4-ди-трет.-бутилфенил)-4,4'-дифенилилендифосфонит.

5. Соединения, которые разрушают пероксид, например сложные эфиры β -тиодипропионовой кислоты, например сложные лауриловые, стеариловые, миристиловые или тридециловые эфиры, меркаптобензимидазол или цинковая соль 2-меркаптобензимидазола, дибутилдитиокарбамат цинка, диоктадецилдисульфид, пентаэритрит тетракис (β - додецилмеркапто)пропионат.

6. Гидроксиламины, например N, N-дибензилгидроксидамин, N,N-диэтилгидроксидамин, N,N-диоктилгидроксиламин, N,N-дилаурилгидроксиламин, N,N-дитетрадецилгидроксиламин, N,N-дигексадецилгидроксиламин, N, N-диоктадецилгидроксиламин, N-гексадецил-N-октадецилгидроксиламин,

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

N-гексадецил-N-октадецилгидроксиламин, N,N-диалкилгидроксиламин, полученный из гидрированного таллового амина.

7. Нитроны, например N-бензил -α- фенилнитрон, N-этил -α- метилнитрон, N-октил -α- гептилнитрон, N-лаурил -α- ундецилнитрон, N-тетрадецил -α- тридецилнитрон, N-гексадецил -α- пентадецилнитрон, N-октадецил -α- гептадецилнитрон, N-гексадецил -α- гептадецилнитрон, N-октадецил -α- пентадецилнитрон, N-гептадецил -α- гептадецилнитрон, N-октадецил -α- гексадецилнитрон, нитрон, полученный из N,N-диалкилгидроксиламина, полученного из гидрированного таллового амина.

8. Полиамидные стабилизаторы, например медные соли в сочетании с иодидами и/или соединениями фосфора и солями двухвалентного марганца.

9. Основные совместные стабилизаторы, например меламин, поливинидпирролидон, дициандиамид, триаллилцианурат, производные мочевины, производные гидразина, амины, полиамиды, полиуретаны, соли щелочных металлов и соли щелочноземельных металлов высших жирных кислот, например Ca-стеарат, Zn-стеарат, Mg-стеарат, Na-рицинолеат и K-пальмитат, пирокатехолят сурьмы или пирокатехолят цинка.

10. Зародышеобразователи, например 4-трет. -бутилбензойная кислота, адипиновая кислота, дифенилуксусная кислота.

11. Наполниели и упрочняющие наполнители, например карбонат кальция, силикаты, стекловолокна, асбесты, тальк, каолин, слюда, сульфат бария, оксиды и гидроксиды металлов, углеродная сажа, графит.

12. Другие добавки, например пластификаторы, смазки, эмульгаторов, пигменты, оптические отбеливатели, агенты, повышающие огнестойкие, антистатики, вспучиватели и тиосинергические вещества, такие как дилаурилтиодипропионат или дистеарилтиодипропионат.

Фенольный антиокислитель, представляющий собой интерес, выбирают из группы, состоящей из н-октадецил-3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамата, неопентантетраилтетракис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидрокси- гидроциннамата), ди-н-октадецил-3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксибензилфосфоната, 1,3,5-трис(3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксибензил)изоцианурата, тиодиэтиленбис(3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамата), 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксибензил)бензола, 3,6-диоксаоктаметиленбис(3-метил-5-трет. -бутил-4 -гидроксигидроциннамата), 2,6-ди-трет. бутил-п-крезола, 2,2'-этилиденбис(4,6-ди-трет. -бутилфенола), 1,3,5-трис(2,6-диметил-4-трет. -бутил-3-гидроксибензил)изоцианаурата, 1,1,3-трис(2-метил-4-гидрокси-5-трет. -бутилфенил)бутана, 1,3,5-трис[2-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси)этил] изоцианурата, 3,5-ди(3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксибензил)мезита, гексаметиленбис(3,5-ди-трет. бутил-4-гидроксигидроциннамата), 1-(3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксианилино)-3,5-ди(октилтио)-S -триазина, N, N'-гексаметиленбис(3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамамида), кальцийбис(этил-3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензилфосфоната), этиленбис[3,3-ди(3-трет. -бутил-4-гидроксифенил)бутирата], октил-3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензилмеркаптоацетата, бис(3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамоил)гидразина и N, N'-бис[2-(3,5-ди-трет. бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси)этил]оксамида.

Наиболее предпочтительным фенольным антиокислителем является неопентатетраилтетракис(3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксигидроцианнамат), н-октадецил-3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамат, 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксибензил)бензол, 1,3,5-трис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензил)изоцианурат, 2,6-ди -трет.бутил-п-крезол или 2,2'этилиденбис(4,6-ди-трет.бутилфенол).

Соединение затрудненного амина, представляющее особый интерес, выбирают из группы, состоящей из бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацината, бис(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)себацината, ди(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил) (3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксибензил)-н-бутилмалоната, 4-бензоил-2,2,6,6-тетраметилпиперидина, 4-стеарилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина, 3-н-октил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-триаза-спиро[4.5]декан-2,4-диола, трис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)нитрилотриацетата, 1,2-(бис(2,2,6,6-тетраметил-3-оксопиперазин-4 -ил)-этана, 2,2,4,4-тетраметил-7-окса-3,20-диаза-21-оксодиспиро [5.1.11.2] генэйкозана, продукта поликонденсации 2,4-дихлор-6-трет. -октиламино-S-триазина и 4,4'-гексаметиленбис(амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина), продукта поликонденсации 1-(2-гидроксижтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина и янтарной кислоты, продукта поликонденсации 4,4'-гексаметиленбис(амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина) и 1,2-дибромэтана, тетракис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-1 ,2,3,4-бутантетракарбоксилата, тетракис(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил) -1,2,3,4-бутантетракарбоксилата, продукта поликонденсации 2,4-дихлор-6-морфолино-S-триазина и 4,4'-гексаметиленбис(амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина), N, N', N'',N'''-тетракис[(4,6-бис(бутил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил) амино-S-триазин-2-ил] -1,10-диамино-4,7-диазедекана, смешанного [2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил -β,β,β′,β′-тетраметил-3,9-(2,4,8,10-тетраоксаспиро]5.5]-ундекан)-диэтил]-1,2,3,4-бутантетракарбоксилата, смешанного [1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил - β,β,β′,β′-

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

тетраметил-3,9-(2,4,8,10-тетраоксоспиро] 5.5] -ундекан)-диэтил] -1,2,3,4 -бутантетракорбоксилата,
октаметиленбис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин -4-ил-карбоксилата),
4,4'-этиленбис(2,2,6,6-тетраметилпиперазин-3 -она),
N-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил-н-додеци лсукцинимида,
N-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил-н-доде цилсукцинимида,
N-1-ацетил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил -н-додецилсукцинимида,
1-ацетил-3-додецил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-т риазаспиро[4.5] декан-2,4-диона,
ди-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин а-4-ил-себацината,
ди-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпипе ридин-4-ил)сукцината,
1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина,
поли-{[6-трет.-октиламино-S-триазин-2,4-диил] [2-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметлпипер идин-4-ил)иминогексаметилен-[4(-1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпипе ридн-4-ил)имино] } и
2,4,6-трис[N-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетра метилпиперидин-4-ил)
-н-бутиламино]-S-триазина.

Наиболее предпочтительным соединением затрудненного амина, используемым в покрывной системе, является бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себаци нат,
бис(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)себа цинат,
ди(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил) (3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибенз-н-бутилма лонат, продукт поликонденсации 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-гидро ксипиперидина и янтарной кислоты, продукт поликонденсации 2,4-дихлор-6-трет.
-октиламино-S-триазина и
4,4'-гексаметиленбис(амино-2,2,6,6-тетрамети лпиперидина),
N,N',N",N"'-тетракис[(4,6-бис(бутил-2,2,6,6 -тетраметилпиперидин-4-ил)амино-S-триазин-2-л]-1,10-диамино-4,7- диазадекан,
ди-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацинат,
ди-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпипе ридин-4-ил)сукцинат,
1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипип еридин,
поли-{[6-трет.-октиламино-S-триазин-2,4-диил] [2-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпипе ридин-4-ил)
иминогексаметилен-[4-(1-циклогексилокси-2,2, 6,6-тераметилпиперидин-4-ил)имино] } или
2,4,6-трис[N-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетра метилпиперидин-4-ил)-у-бутиламино]
-S-триазин.

Следующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение. Примеры 1-13, 17, 19, 21, 23 и 25 иллюстрируют получение исходных продуктов для получения соединений настоящего изобретения.

Пример 1

5-н-Додецилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол

В трехлитровую трехгорловую колбу, снабженную смесителем, термометром, отверстием для впуска азота и дистилляционным устройством, загружают 57,8 г (1 моль) 5-хлор-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.
-бутилфенил)-2Н-бензотриазола, поставляемого фирмой CIBA-GEIGY Corp. в виде TINUVIN® 327, 216,8 г (1,05 моль) н-додецилмеркаптана и 600 мл N,N-диметилформамида (ДМФ). Затем добавляют 73,9 г (0,54 моль) карбоната калия и 2 г иодида калия и смесь нагревают в течение 20 часов при температуре 150°С в атмосфере азота. Воду, выделяемую в результате реакции, отгоняют в виде азеотропной смеси до тех пор, пока температура в головной части достигнет 132 °С. Через 20 часов при температуре 150 °С исходный 2Н-бензотриазол полностью потребляется. При частичном вакууме при температуре 80-100°С большинство ДМФ отгоняется. К полученному маслу добавляют при температуре 80°С 1 л толуола и 500 мл воды. Водную фазу отводят. Раствор толуола промывают дважды с использованием более 500 мл воды, содержащей 1 мл уксусной кислоты. Органический раствор освобождают от остаточной воды азеотропной перегонкой до получения светлого раствора. При частичном вакууме весь толуол, за исключением примерно 100 мл, отгоняют при температуре 70°С. Остаток разбавляют при температуре 60°С 2 л изопропанола и добавляют затравочные кристаллы продукта. Продукт постепенно кристаллизуется, после чего смесь медленно охлаждают до температуры 10°С. Продукт отфильтровывают и промывают 300 мл изопропанола с получением 490,4 г (93,6% от теоретического) указанного в заголовке соединения, температура плавления 62-64 °С.

Пример 2

5-Фенилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бути лфенил)-2Н-бензотриазол

В двухлитровую трехгорловую колбу, снабженную смесителем, термометром, дистилляционным устройством и подводом азота, загружают 268,4 г (0,75 моль) 5-хлор-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.
-бутилфенил)-2Н-бензотриазола, 93,7 г (0,825 моль) тиофенола и 400 мл N,N-диметилформамида (ДМФ). Реактор дегазируют и заполняют три раза азотом с тем, чтобы установить инертную атмосферу. К суспензии добавляют 66,0 г(0,825 моль) 50%-ного водного раствора гидроксида натрия и смесь нагревают до температуры перегонки. В этот момент воду отгоняют в виде азеотропной смеси до тех пор, пока температура в головной части достигнет 132 °С, а температура реакции 150°С. Через 18 часов не обнаруживается никакого остаточного исходного соединения бензотриазола (ТСХ). При пониженном давлении большая часть ДМФ отгоняется при температуре 80°С. Затем к остатку добавляют 500 мл толуола и 200 мл воды. После медленного перемешивания в течение нескольких минут при температуре 80°С нижнюю водную фазу отгоняют. Добавление 200 мл воды повторяют еще дважды, второй раз с использованием 1 мл уксусной кислоты. Остаточную воду азеотропно отгоняют до получения светлого раствора. Приблизительно 300 мл толуола удаляют при частичном вакууме при температуре 90°С, и к концентрату добавляют 800 мл

RU 2127264 C1

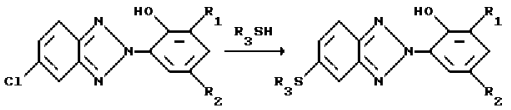
RU 2127264 C1

изопропанола, что приводит к быстрой кристаллизации. Реакционную смесь охлаждают до температуры 20°C и фильтруют. Светло-желтые кристаллы промывают 250 мл изопропанола и сушат с получением 317 г (97,9% от теоретического) указанного в заголовке соединения, температура плавления 132 - 134°C.

Альтернативно указанное в заголовке соединение синтезируют следующим образом.

В 250-мл круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, отверстием для впуска азота и конденсатом, загружают 3,0 г (0,0084 моль) 5-хлор-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил) -2H-бензотриазола, 1,1 г (0,020 моль) измельченного гидроксида калия, 1,6 мл (0,016 моль) тиофенола, 0,135 г (0,49 моль) 18-краун-6-, а также 9 мл мезитилена. Смесь нагревают с обратным холодильником и перемешивают в течение 4 часов, после чего охлаждают до комнатной температуры. Добавляют этилацетат и 2н раствор хлористоводородной кислоты. Слои разделяют и органический слой промывают 1 раз водой и 1 раз солевым раствором, после чего сушат в присутствии безводного сульфата магния. Анализ неочищенной смеси с помощью ЯМР ($CDCl_3$) показывает, что конверсия до целевого соединения, указанного в заголовке, составляет около 15%.

Пример 3-13



По методике примеров 1 и 2 аналогичным образом получают следующие соединения, перечисленные в табл. 1, обычно с выходами, превышающими 90%.

Пример 14

5-Бензолсульфинил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-2H- бензотриазол

Раствор 10,8 г (0,025 ммоль) 5-фенилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2H-бензотриазола, полученного в примере 2, в 80 мл метиленхлорида охлаждают до температуры 3 - 5°C. В течение 30 минут добавляют раствор 5,1 г (0,025 ммоль) м-хлорпероксибензойной кислоты (MCPBA) 85% в 80 мл метиленхлорида при температуре 3 - 5°C. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 часов при температуре 0 - 5°C с осаждением м-хлорбензольной кислоты. Показано, что исходное вещество отсутствует. После удаления растворителя остаток растворяют в 200 мл толуола, м-хлорбензольную кислоту удаляют фильтрацией и последующей промывкой 10%-ным водным раствором карбоната натрия и водой. Толуоловый раствор сушат в присутствии безводного сульфата магния, фильтруют и растворитель удаляют. Полученный аморфный остаток растворяют в 60 мл петролейного эфира и кристаллизуют. Фильтрация и промывка кристаллов холодным петролейным эфиром позволяют получить 9,8 г (87,6% выход) указанного в заголовке соединения в виде твердого вещества, плавящегося при температуре 152 - 154°C.

Пример 15

5-Бензолсульфонил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил)-2H- бензотриазол

10,8 (0,025 моль) 5-фенилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. бутилфенил)-2H-бензотриазола, полученного в примере 2, растворяют в 80 мл метиленхлорида и охлаждают до температуры 10°C. Раствор 11,2 г (0,055 моль) м-хлорпероксибензойной кислоты 85% в 100 мл метиленхлорида добавляют при температуре 10 - 15°C в течение 20 минут. Затем реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 часов и фильтруют с целью удаления м-хлорбензойной кислоты. Затем растворитель удаляют и остаток растворяют в 200 мл толуола. Раствор промывают 10%-ным водным раствором карбоната натрия, затем водой. После сушки в присутствии безводного сульфата магния и фильтрация раствор концентрируют. При первом знаке кристаллизации концентрат разбавляют 150 мл этанола и кристаллизуют. Кристаллы фильтруют, промывают метанолом и сушат с получением 9,9 г (85,4% выход) указанного в заголовке соединения, температура плавления 170 - 172°C.

Пример 16

5-н-Додецилсульфолнил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил)-2H-бензотриазол

Следуя общей методике, приведенной в примере 15, соединение тиоэфира примера 1 окисляют с получением указанного в заголовке соединения с выходом 87% в виде твердого вещества, которое плавится при температуре 93 - 95°C.

Пример 17

5,5'-Тиобис[2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2H- бензотриазол]

6,4 г (0,06 моль) 3-меркаптопропиновой кислоты растворяют в растворе, содержащем 2,76 г натрия 80 мл этанола. Растворитель упаривают и замещают 110 мл N,N-диметилацетамида с добавлением 17,9 г (0,05 моль) 5-хлор-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил) -2H- бензотриазола. Смесь нагревают в атмосфере азота при температуре 160 - 165 °C в течение 48 часов. ТСХ показывает присутствие некоторого количества непрореагировавшего исходного бензотриазола. Охлажденную смесь выливают в воду, содержащую 150 мл толуола, и нейтрализуют хлористоводородной кислотой. Толуоловый раствор отделяют и промывают водой, сушат в присутствии безводного сульфата магния и фильтруют. Раствор концентрируют и разбавляют этанолом. Полученное твердое вещество выделяют фильтрацией и промывают ацетоном для того, чтобы экстрагировать непрорегировавшее исходное вещество. Фильтровальную лепешку растворяют в 25 мл толуола при температуре 70°C, после чего добавляют 35 мл ацетона с целью осаждения продукта. Полученные кристаллы отфильтровывают и промывают ацетоном с получением 6,6 г указанного в заголовке соединения, температура плавления 245 - 246 °C.

Пример 18

5,5'-Сульфонил-бис[2-(2-гидрокси-3,5-ди-т

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

рет. -бутилфенил)-2Н- бензотриазол

Раствор 6,9 г (0,022 моль) м-хлорбензойной кислоты 55% в 50 мл метиленхлорида добавляют при температуре 25 - 27°С к раствору 6,8 г (0,01 моль) 5,5'-тиобис[2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н- бензотриазола], полученному в примере 17, в 150 мл метиленхлорида в течение 15 минут. Экзотермическую реакцию регулируют охлаждением на льду. Скоро происходит осаждение продукта и м-хлорбензойной кислоты. После перемешивания реакционной смеси в течение 3 часов добавляют 1,2 г (0,03 моль) гидроксида натрия в виде 4%-ного водного раствора с целью растворения м-хлорбензойной кислоты. Метиленхлорид удаляют из реакционной смеси при частичном вакууме и разбавляют 75 мл метанола. Продукт фильтруют и фильтровальную лепешку тщательно промывают водой и метанолом с получением 6,5 г указанного в заголовке соединения, температура плавления свыше 300°С.

Пример 19

5-Фенилтио-2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-(3-гидроксипропил)- фенил] -2Н-бензотриазол

К суспензии алюмогидрида лития (6,0 г, 0,16 моль) в 500 мл безводного диэтилового эфира в 2-литровой колбе Эрленмейера, снабженной магнитной мешалкой, добавляют по каплям при комнатной температуре раствор 30,1 г (0,078 моль) 5-хлор-2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-(2-метоксикарбонилэтил)фенил] -2Н-бензотриазола в 500 мл безводного диэтилового эфира. Смесь перемешивают в течение 1,5 часов при комнатной температуре, и избыточный гидрид охлаждают этилацетатом. Добавляют воду до образования геля, смесь сушат в присутствии безводного сульфата магния, фильтруют и растворитель удаляют в вакууме с получением 28,7 г (100% выход) промежуточного соединения в виде желто-оранжевого твердого вещества, температура плавления 105 - 106°С.

В однолитровую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, конденсатором, в атмосфере азота загружают 27,7 г (0,077 моль) промежуточного соединения, полученного выше, 10,6 г (0,077 моль) карбоната калия 1,2 г иодида калия и 8,48 г (0,077 моль) тиофенола в 240 мл N,N-диметилформамида. Используют предварительно нагретую масляную баню (165°С) и смесь перемешивают при данной температуре в течение 4,5 часов. После охлаждения до комнатной температуры перемешивание продолжают еще в течение 18 часов. Затем реакционную смесь выливают в 500 мл воды. Водный слой нейтрализуют концентрированной хлористоводородной кислотой и затем экстрагируют 3 раза этилацетатом. Объединенные органические слои дважды промывают 1н раствором хлористоводородной кислоты, 1 раз солевым раствором и затем сушат в присутствии сульфата магния. Растворитель удаляют при пониженном давлении с получением 30,1 г желто-оранжевого твердого вещества. Неочищенное вещество перекристаллизовывают из гептана получением 26,3 г (79% выход) указанного в заголовке соединения в виде желтого порошка. Анализ: вычислено для $C_{25}H_{27}N_3O_2S$: C, 69,3; H, 6,3; N, 9,7. Найдено: C 68,9; H, 6,0; N 9,7.

Пример 20

5-Бензолсульфонил-2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-(3-гидроксипропил)фенил]-2Н-бензотриазол

В однолитровую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере азота загружают раствор 13,1 г (0,030 моль) 5-фенилтио-2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-(3-гидроксипропил)фенил] -2Н-бензотриазол в 400 мл метиленхлорида. Раствор охлаждают в ледяной бане и быстро добавляют маленькими порциями 20,7 г (0,060 моль) м-хлорпербензойной кислоты, MCPBA (50 - 60%). Реакционную смесь перемешивают при низкой температуре в течение 2 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывают и растворитель удаляют при пониженном давлении. Остаток растворяют в этилацетате и промывают 1 раз 10%-ным сульфитом натрия, 5 раз насыщенным раствором бикарбоната натрия и 1 раз солевым раствором. После сушки в присутствии безводного сульфата магния растворитель удаляют в вакууме с получением 13,7 г желтого твердого вещества. Неочищенный продукт перекристаллизовывают из смеси 1/1 этилацетат/гептан с получением 10,1 г (72% выход) указанного в заголовке соединения в виде желтого порошка, температура плавления 159 - 161 °С. Анализ: вычислено для $C_{25}H_{27}N_3O_4S$: C, 64,5; H, 5,8; N, 9,0. Найдено: C, 63,5; H 5,2; N 8,8.

Пример 21

3(5-Фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4- гидроксигидрокоричная кислота

В однолитровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, в атмосфере азота загружают 100,0 г (0,258 моль) метил-3-(5-хлор-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4- гидроксигидроциннамата, 350 мл N, N-диметилформамида и 61,9 г (0,773 моль) 50%-ного водного раствора гидроксида натрия. Смесь нагревают при температуре 75-80°С в течение 3 часов, причем в данный момент завершается гидролиз сложного эфира. Добавляют каталитическое количество иодида калия (5,0 г). Затем в течение 20 минут добавляют тиофенол (32,2 г, 0,258 моль), поддерживая температуру при 75-80 °С. Добавляют дополнительное количество N,N-диметилформамида (200 мл) во время добавления тиофенола для лучшего перемешивания. Удаляют 25 мл фракции воды/метанола и раствор нагревают с обратным холодильником в течение 48 часов. Затем реакционную смесь охлаждают, распределяют между 1,0 л 1н раствора хлористоводородной кислоты и 1,0 л этилацетата. Фазы разделяют и органическую фазу сушат в присутствии безводного сульфата магния, после чего растворитель удаляют при пониженном давлении до получения общего объема, равного 500 мл. Добавляют 200 мл гептана и раствор отстаивают в течение ночи. Полученные кристаллы собирают фильтрацией в вакууме, промывают 9:1 гептаном: этилацетатом и сушат с получением 83,5 г (72% выход) указанного в заголовке соединения,

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

температура плавления 154-156 °С.

Пример 22

3-(5-Бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет-бутил-4- гидроксигидрокоричная кислота

По методике примера 15 из соединения, полученного в примере 21 в качестве исходного вещества, получают указанное в заголовке соединение.

Пример 23

3-(5-Фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4- гидроксигидроциннамамид

В сухую 500-мл круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, конденсатором и отверстием для впуска азота, загружают 3,0 г (0,0067 моль) 3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидрокоричной кислоты, 6 мл оксалилхлорида и достаточное количество хлороформа для образования гомогенного раствора (примерно 4 мл). Раствор нагревают с обратным холодильником в течение 1 часа и затем перемешивают в течение ночи при комнатной температуре. Оксалилхлорид отгоняют при пониженном давлении с получением около 3,5 г желтого твердого вещества. ИК-спектр твердого вещества (тонкая пленка из хлороформа) показывает полное образование промежуточного хлорангидрида (1795 $см^{-1}$).

В 500-мл круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружают 250 мл безводного этанола. После охлаждения до температуры -5°С газообразный аммиак барботируют через растворитель до получения примерно 1 г (0,06 моль). К аммиачному раствору быстро маленькими порциями добавляют хлорангидрид, получая раствор красного цвета. Смесь нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение ночи. Этанол удаляют при пониженном давлении и остаток растворяют в этилацетате. Раствор промывают водой (1 раз), насыщенным раствором карбоната натрия (1 раз) и солевым раствором (1 раз). Объединенные водные слои экстрагируют дважды этилацетатом и объединенные органические слои сушат в присутствии безводного сульфата магния. После удаления растворителя получают 3,1 г бурого твердого вещества. Неочищенный продукт перекристаллизовывают из этанола/воды с получением 1,85 г (62% выход) чистого амида в виде бурого твердого вещества, температура плавления 128-130 °С. Анализ: вычислено для $C_{25}H_{26}N_4O_2S$; С, 67,2; Н, 5,9; N, 12,5. Найдено: С, 66,7; Н, 5,7; N, 12,3.

Пример 24

3-(5-Бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамамид

В 100-мл круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружают раствор 0,46 г (1,0 моль) 3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамамида в 10 мл метиленхлорида. При перемешивании раствор охлаждают в ледяной бане, после чего быстро маленькими порциями добавляют около 0,70 г 50-60%-ного раствора м-хлорпербензойной кислоты, MCPBA, (2 эквивалента). Раствор нагревают до комнатной температуры и перемешивают дополнительно 15 минут. Растворитель удаляют при пониженном давлении и остаток повторно растворяют в этилацетате. Раствор промывают 1 раз водой, 5 раз насыщенным бикарбонатом натрия и 1 раз солевым раствором. После сушки в присутствии безводного сульфата магния растворитель удаляют с получением 0,53 г желтого твердого вещества. Неочищенный продукт вводят в колонку среднего давления с силикагелем с 80% этилацетатом/гептаном в качестве элюента. Чистые фракции объединяют с получением 0,30 г (63% выход) указанного в заголовке соединения в виде желтых кристаллов, температура плавления 144-145°С. Анализ: вычислено для $C_{25}H_{26}N_4O_4S$: С, 62,7; Н, 5,5; N, 11,7. Найдено: С, 61,8; Н, 5,4; N, 11,1.

Пример 25

Изомерная смесь 3-[3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4- гидроксигидроциннамоилокси] -2-гидроксипропилметакрилата и 2-[3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-гидрокси-гидроциннамоилокси]-3-гидроксипропилметакрилата

В 250-мл круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружают 20,0 г (0,0447 моль) 3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидрокоричной кислоты, 0,20 г 4-метоксифенола, 1,50 г тетрабутиламмонийбромида, 6,60 г (0,0460 моль) глицидилметакрилата и 150 мл толуола. При перемешивании смесь нагревают с обратным холодильником в течение 6 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь промывают 1 раз водой и растворитель удаляют в вакууме с получением 27,3 г (100% выход) указанного в заголовке соединения в виде палево-желтого вязкого масла. Анализ с помощью ЯМР показывает, что продукт представляет собой изомерную смесь соединений А и В (А: В, 78:22). Анализ: вычислено для $C_{32}H_{35}N_3O_6S$; С, 65,2; Н, 6,0; N, 7,1. Найдено: С, 66,9; Н, 6,6; N, 6,5.

Пример 26

Изомерная смесь 3-[3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси] -2-гидроксипропилметакрилата и 2-[3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси]-3-гидроксипропилметакрилата

При добавлении глицидилметакрилата в соответствии с методикой примера 25 к замещенной гидрокоричной кислоте, полученной в примере 22, получают указанную в заголовке изомерную смесь.

Пример 27

5-Бензолсульфонил-2-{ 2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-[2-(ω -гидроксиокта(этиленокси)карбонилэтил]фенил}-2Н-бензотриазол.

В 250-мл круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружают раствор 3,63 г (0,0057 моль) 5-фенилтио-2-{2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-[2 -(ω- гидроксиокта(этиленокси)карбонилэтил] фенил} -2Н-бензотриазола в 40 мл метиленхлорида. К перемешанному раствору быстро добавляют маленькими порциями 3,9

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

г (0,012 моль) м-хлорпербензойной кислоты (50-60%). Смесь перемешивают в течение 30 минут и затем фильтруют с последующим удалением растворителя. Остаток растворяют в этилацетате. Раствор промывают дважды насыщенным водным раствором карбоната натрия, трижды насыщенным водным раствором бикарбоната натрия и один раз солевым раствором. После сушки в присутствии безводного сульфата магния растворитель удаляют при пониженном давлении с получением 2,43 г (64% выход) указанного в заголовке соединения в виде вязкого желтого масла. Анализ с помощью ЯМР ($CDCl_3$) согласуется с желаемой структурой.

Пример 28

5-Бензолсульфонил-2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5 -(β- октилокси-карбонилэтил)фенил]-2Н-бензотриазол

В 500-мл круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и атмосферой азота, загружают раствор 14,3 г (0,026 моль) 5-тиофенил-2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5 -(β-октилоксикарбонилэтил)фенил]-2Н-бензотриазола в 250 мл метиленхлорида. Раствор охлаждают в ледяной бане, после чего быстро маленькими порциями добавляют 14,7 г (0,052 моль) м-хлорпербензойной кислоты (50-60%). Реакционную смесь доводят до комнатной температуры и фильтруют. Растворитель удаляют при пониженном давлении и остаток растворяют в этилацетате. Этот раствор промывают насыщенным бикарбонатом натрия (5 раз), 1 раз солевым раствором и наконец сушат в присутствии безводного сульфата магния. Удаление растворителя с последующей очисткой хроматографией среднего давления (этилацетат/гептан) позволяет получить 11,5 г (75% выход) чистого соединения, указанного в заголовке, в виде твердого вещества желтого цвета, температура плавления 62-63 °С. Анализ: вычислено для $C_{33}H_{41}N_3O_5S$; C, 67,0; H, 7,0; N, 7,1. Найдено: C, 66,8; H, 6,9; N, 7,1.

Пример 29

Спектральные свойства УФ-абсорберов на основе замещенного 5-сульфонилбензотриазола

Следующая табл. 2 показывает максимальные значения абсорбции, молярные и удельные коэффициенты экстинкции ряда УФ-абсорберов на основе 2Н-бензотриаозола. Исследуют известный коммерческий бензотриазоловый УФ-абсорбер: 2-[2-гидрокси-3,5-ди -(α,α-диметилбензил)фенил]-2Н-бензотриазол, и ряд предлагаемых 5-сульфоксид- и 5-сульфонзамещенных соединений. Концентрации каждого из образцов являются идентичными, а именно 20 мг/л. Максимальные значения абсорбции сульфоксидных и сульфоновых соединений при 356-365 нм являются красносмещенными, то есть смещены в направлении видимого по меньшей мере на 12 нм относительно коммерческого контрольного образца, который имеет максимум абсорбции при 342 нм (∈ 15500).

Новые УФ-абсорберы настоящего изобретения особенно эффективны для защиты субстратов, чувствительных к УФ-свету с относительно большими значениями длины волны. Они включают многие ароматические системы. Важным примером являются эпоксидные смолы, являющиеся основными грунтовками в автомобильной и других областях применения. Свет может проникать в автомобильный грунт и разрушать праймер на границе раздела праймер/грунт. Это явление сопровождается потерей адгезии к верхнему слою, даже если сам верхний слой может иметь превосходное состояние. Воздействие высокой влажности способствует этому явлению расслаивания.

Стальные испытательные панели, содержащие коммерческий эпоксидный праймер, нанесенный катодным электроосаждением, получают распылением пленки толщиной 1,8-2,0 мил (0,046-0,051 мм) коммерчески поставленного термоотверждаемого высокотвердого акрилового меламина, который используется в качестве слоя на панели UNIPRIME размером 4x12 дюймов (10,16 см x 30,48 см), полученный по Advance Coating Technology, Inc. Панели с покрытием затем обжигают при температуре 250 F (121°C) в течение 30 минут. По истечении хранения в течение 1 недели в комнате с кондиционируемым воздухом покрытые панели экспонируют в течение 55 суток во Флориде в "черном ящике" (5 ° южнее) в соответствии с SAEJ 1976. Панели подвергают ультрафиолетовому облучению 56 МДж/м^2. Нестабилизированная контрольная панель расслаивается во время экспонирования на открытом воздухе и не подлежит дальнейшему испытанию. Остальные панели затем помещают в камеру для увлажнения QCT (Q-Panel Co.) при 100%-ной относительной влажности и температуре 100°C и проверяют ежедневно на вспучивание и расслоение. Результаты приведены ниже в табл. 3.

Через 4 суток экспонирования во влажности панель, стабилизированную соединением примера 15, исследуют на адгезию в соответствии с методом D-3359 Американского общества по испытанию материалов (ASTM) и оценивают по шкале 3-4B, где 5B показывает отсутствие потери адгезии и 0B показывает наличие свыше 65% потери адгезии.

Эти результаты показывают, что предлагаемые бензотриазолы, имеющие повышенную абсорбцию в околовидимой области, являются особенно эффективными в защите автомобильных покрытий от расслаивания после продолжительного воздействия солнечного света и условий высокой влажности.

Пример 31

Стойкость к расслаиванию высокотвердых термоотверждаемых покрытий, включающий УФ-абсорберы, которые нанесены непосредственно на электроосажденный праймер

Стальные испытательные панели, содержащие коммерческий эпоксидный праймер, нанесенный катодным электроосаждением, получают распылением пленки толщиной 1,8-2,0 мил (0,036-0,051 мм) коммерчески поставляемого высокотвердого термоотверждаемого акрилового меламина, который используют в качестве слоя на панели UNIPRIME® размером 4x12 дюймов

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

(10,16 см x 30,48 см), полученных по Advance Coating Technology, Inc. Панели с покрытием затем обжигают при температуре 250 F (121 °C) в течение 30 минут. По истечении хранения в течение 1 недели в комнате с кондиционируемым воздухом покрытые панели экспонируют в течение определенного периода времени во Флориде в "черном ящике" (5 ° южнее) в соответствии с SAE J-1976. Панели оценивают каждые 7 суток на расслаивание и полагают, что панели испорчены в том случае, если расслаивание очевидно по меньшей мере на 10% от общего количества панелей. Результаты данного испытания приведены ниже в табл. 4.

Пример 32

Сополимер изомерной смеси 3-[3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси]-2-гидроксипропилметакрилата и 2-[3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси]-3-гидроксипропилметакрилата

При растворении изомерной смеси мономеров метакрилата, полученной в примере 26, в толуоле в присутствии 2,2'-азобис (изобутиронитрила) и нагревании до температуры 80°C получают соответствующий метакрилатный сополимер, указанный выше.

Стабилизированную композицию получают при введении эффективного стабилизирующего количества данного сополимера в органическое вещество, подвергаемое разрушению при воздействии неблагоприятнрых эффектов актиничного излучения.

Пример 33

Мономерную композицию, содержащую 23,5% бутилакрилата, 27% бутилметакрилата, 30% 2-гидроксиэтилакрилата, 15% стирола, 3% акриловой кислоты и 1,5% изомерной смеси метакрилата, полученной в примере 26 (все значения даны по массе), и 0,4 на 100 частей смолы инициатора на основе трет.-амилперокси-О-(2-этилгексил)монопероксикарбоната полимеризуют в ксилоле при дефлегмации с образованием стабилизированного акрилового полиол сополимера с умеренной молекулярной массой.

Пример 34

Когда акриловый полиолсополимер, полученный в примере 33, добавляют в стандартный акрилово-меламиновый состав, получают стабилизированную термоотверждаемую полиакриловую эмаль, имеющую превосходное сопротивление разрушению, вызванному актиничным излучением, и имеющую превосходную сохранность величины блеска с отражением света под углом 20°.

Пример 35

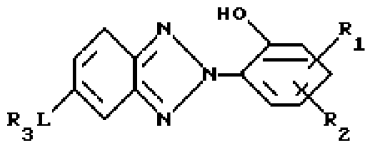
Когда акриловый полиолсополимер, полученный в примере 33, добавляют к стандартной двухкомпонентной акрилово-уретановой покрывной композиции для повторной отделки, получают покрытие, имеющее превосходную сохранность величины блеска с отражением света под углом 20°.

Пример 36

Когда акриловый полиолсополимер, полученный в примере 33, добавляют в серебряную металлическую полиакриловую алкидную эмаль, получают эмаль, имеющую превосходную сохранность величины блеска с отражением света под углом 60°.

Формула изобретения:

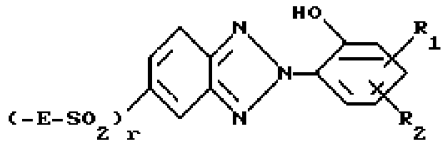
1. Замещенные бензотриазолы общей формулы А



где R_1 означает прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода;

R_2 означает прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, причем указанный алкил может быть замещен одной или более гидроксигруппой, или R_2 означает $-CH_2CH_2COR_5$, где R_5 равен $-NH_2$ или $-OR_6$, где R_6 означает водород, алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, незамещенный или замещенный одной или более гидроксигруппой, или OR_6 означает $-(OCH_2CH_2)_wOH$, где W равно от 1 до 12, или R_2 означает $-(CH_2)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R_{15}$, где X и Y обозначает -O-, Z - алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 12, замещенный гидроксильной группой, R_{15} - группа $-CO-C(R_{18}) = CH_2$, где R_{18} - водород или метил, m = 0, 1 или 2, а p = 1;

R_3 означает алкил с числом атомов углерода от 8 до 20, арил с числом атомов углерода от 6 до 10, или R_3 представляет собой радикал формулы B_2



где E означает C_2 - C_{12}-алкилен, C_5 - C_{12} - циклоалкилен или C_8 - C_{12}- алкилен, прерванный циклогексиленом;

r = 0 или 1, а L = -SO- или $-SO_2-$.

2. Замещенные бензотриазолы формулы А по п.1, где R_1 прямоцепочечный или разветвленный алкил с числом углеродных атомов от 1 до 24; R_2 означает прямоцепочечный или разветвленный алкил с числом углеродных атомов от 1 до 24; или R_2 означает группу формулы $-CH_2CH_2COR_5$, где R_5 означает $-NH_2$ или $-OR_6$, где R_6 означает водород или алкил с числом атомов углерода от 1 до 24, или OR_6 означает - $(OCH_2CH_2)_wOH$, где w равно от 1 до 12, или R_2 означает $-(CH_2)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R_{15}$, где X и Y обозначают -O-, Z - алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 12, замещенный гидроксильной группой, R_{15} означает группу $-CO-C(R_{18})=CH_2$, где R_{18} - водород или метил, m = 0, 1 или 2, а p = 1; R_3 означает алкил с числом атомов углерода от 8 до 20, арил с числом атомов углерода от 6 до 10; L означает -SO- или $-SO_2-$.

3. Замещенные бензотриазолы формулы А по п.1, в которой R_1 означает

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

разветвленный алкил с числом атомов углерода от 4 до 8; R_2 означает прямоцепочечный или разветвленный алкил с числом атомов углерода от 1 до 8, замещенный одной или более гидроксильной группой; или R_2 означает группу формулы $CH_2CH_2COR_5$, где R_5 означает $-NH_2$ или $-OR_6$, где R_6 означает водород или алкил с числом атомов углерода от 1 до 24, не замещенный или замещенный одной или более гидроксигруппой, или OR_6 означает $-(OCH_2-CH_2)_wOH$, где w равно от 1 до 12, или R_2 означает $-(CH_2)_m-CO-X-(Z)_P-Y-R_{15}$, где X и Y обозначают -O-, Z - алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 8, замещенный гидроксильной группой, R_{15} означает группу $-CO-C(R_{18})=CH_2$, где R_{18}-метил, m = 2, а p = 1, и R_3 означает фенил или алкил с числом атомов углерода от 8 до 12 и L обозначает -SO- или $-SO_2-$.

4. Замещенные бензотриазолы формулы А по п.1, представляющие собой соединения, выбранные из группы, включающей:

(а)
5-н-додецилсульфонил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил)-2Н-бензотриазол;

(б)
5-бензолсульфинил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил)-2Н-бензотриазол;

(в)
5-бензолсульфонил-2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2Н-бензотриазол;

(г)
5,5'-сульфонил-бис[2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил)-2Н-бензотриазол];

(д)
5-бензолсульфонил-2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-(β-октилоксикарбонилэтил)фенил]-2Н-бензотриазол;

(е)
5-бензолсульфонил-2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-(3-гидроксипропил)фенил]-2Н-бензотриазол;

(ж)
3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил) -5-трет. -бутил-4-гидроксигидрокоричная кислота;

(з) амид
3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил) -5-трет.-бутил-4-гидроксигидрокоричной кислоты);

(и) изомерная смесь
3-[3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси]-2-гидроксипропилметакрилата и
2-[3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси]-3-гидроксипропилметакрилата;

(к)
5-бензолсульфонил-2-{2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-[2-(ω- гидроксиокта (этиленокси)карбонилэтил]фенил}-2Н-бензотриазол.

5. Стабилизированная композиция, содержащая полимер, подвергаемый разрушению вследствие неблагоприятного воздействия актиничного излучения, и замещенный бензотриазол в качестве УФ-абсорбера, отличающаяся тем, что в качестве УФ-абсорбера она содержит эффективное стабилизирующее количество замещенного бензотриазола общей формулы А по п.1.

6. Стабилизированная композиция по п.5, отличающаяся тем, что полимер выбирают из группы, состоящей из полистиролов, привитых сополимеров стирола, полифениленоксидов, полифениленсульфидов, полиуретанов, полиизоцианатов, ароматических сложных полиэфиров, ароматических полиамидов, полимочевин, полиимидов, полиамидимидов, полисульфонов, полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов, алкидных смол, аминопластов и эпоксидных смол.

7. Стабилизированная композиция по п.5, отличающаяся тем, что полимер представляет собой эпоксидную смолу.

8. Стабилизированная композиция по п.5, отличающаяся тем, что в качестве замещенного бензотриазола она содержит 5-бензолсульфонил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил) - 2Н-бензотриазол.

9. Стабилизированная композиция по п.5, отличающаяся тем, что в качестве замещенного бензотриазола она содержит 5-бензолсульфонил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил)-2Н-бензотриазол, 5-бензолсульфонил-2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-(β-октилоксикарбонилэтил)фенил] -2Н-бензотриазол, 5-бензолсульфонил-2-{ 2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-[2-(ω-гидроксиокта-(этиленокси)-карбонилэтил] фенил}-2Н-бензотриазол, ω-гидроксиполи(этиленокси)-3-(5-бензолсульфонилбензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамет или поли(этиленокси) бис[3-(5-бензолсульфонилбензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат).

10. Покрывная система, выполненная из нижнего и верхнего слоев полимера, отличающаяся тем, что нижний слой полимера, включающий органический или неорганический пигмент или их смесь, и верхний светлый слой полимера или оба слоя вместе содержат эффективное количество замещенного бензотриазола общей формулы (А) по п.1 в качестве УФ-абсорбера.

11. Покрывная система по п.10, отличающаяся тем, что слои полимера в качестве замещенного бензотриазола содержат 5-бензолсульфонил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет. -бутилфенил)-2Н-бензотриазол, 5-бензолсульфонил-2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-(β-октилоксикарбонилэтил)фенил] -2Н-бензотриазол, 5-бензолсульфонил-2-{2-гидрокси-3-трет.-бутил-3-[2-(ω -гидроксиокта(этиленокси)-карбонилэтил] фенил}-2Н-бензотриазол, ω-гидрокси-поли(этиленокси)-3-(5-бензолсульфонилбензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамат или поли-(этиленокси)-бис[3-(5-бензолсульфонилбензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат].

12. Покрывная система по п.11, отличающаяся тем, что слои полимера в качестве замещенного бензотриазола содержат 5-бензолсульфонил-2-{2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-[2-(ω

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

-гидроксиокта(этиленокси)-карбонилэтил] фенил}-2Н-бензотриазол.

13. Покрывная система по п.10, отличающаяся тем, что полимерные слои дополнительно содержат УФ-абсорбер, выбранный из группы, состоящей из бензофенонов, бензотриазолов, производных цианоакриловой кислоты, гидроксиарил-S-триазинов, органических никелевых соединений и оксанилидов, присутствующих в любом верхнем или нижнем слое, либо в обоих слоях.

14. Покрывная система по п.10, отличающаяся тем, что полимерные слои дополнительно содержат эффективное стабилизирующее количество фенольного антиоксиданта либо в верхнем, либо в нижнем, либо в обоих слоях.

15. Покрывная система по п.10, отличающаяся тем, что полимерные слои дополнительно содержат эффективное стабилизирующее количество затрудненного амина либо в верхнем, либо в нижнем, либо в обоих слоях.

16. Покрывная система по п.10, отличающаяся тем, что полимерные слои дополнительно содержат эффективное стабилизирующее количество фосфита или фосфонита либо в верхнем, либо в нижнем, либо в обоих слоях.

17. Покрывная система по п.10, отличающаяся тем, что она применяется для покрытия катушек, проникающей или пленкообразующей отделки под дерево.

18. Покрывная система по п.13, отличающаяся тем, что полимерные слои дополнительно содержат УФ-абсорбер, выбранный из группы, состоящей из 2-[2-гидрокси-3,5-ди-α,α -диметилбензил)фенил] -2Н-бензотриазола, 2-(2-гидрокси-3,5-дитрет. -амилфенил)-2Н-бензотриазола, 2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-(ω -гидроксиокта(этиленокси)карбонил)этилфенил] -2Н-бензотриазола, 2-[2-гидрокси-3-трет. -бутил-5-(2-октилоксикарбонилэтил)фенил] -2Н-бензотриазола, 4,4'-диоктилоксиоксанилида, 2,2'-диоктил-5,5' -ди-трет. -бутилоксанилида, 2,2'-дидодецилокси-5,5'-ди-трет. -бутилоксанилида, 2-этокси-2'-этилоксанилида, 2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-(2-гидрокси-4-октилоксифенил-S-триазина, 2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-(2,4-дигидроксифенил)-S-триазина, 2,4-бис(2,4-дигидроксифенил)-6-(4-хлорфенил)-S-триазина, 2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-додецилоксипропанокси)фенил] -S-триазина и 2,2'-дигидрокси-4,4'-диметоксибензофенона.

19. Покрывная система по п.15, отличающаяся тем, что полимерные слои дополнительно содержат затрудненный амин, выбранный из группы, включающей бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацинат, бис-(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)себацинат, ди(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил) (3,5-ди-трет. -бутил-4-гидроксибензил)бутилмалонат, продукт поликонденсации 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина и янтарной кислоты, продукт поликонденсации 2,4-дихлоро-6-трет. -октиламино-S-триазина 4,4'-гексаметиленбис(амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина) -N,N',N'',N'''-тетракис [4,6-бис(бутил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)амино-S-триазин-2-ил] -1,10-диамино-4,7-диазадекан, ди-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацинат, ди-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)сукцинат, 1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидин, поли-[(6-трет. -октиламино-S-триазин-2,4-диил] [2-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)имино-гексаметилен-[4-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)имино] или 2,4,6-трис[N-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-Н-бутиламино]-S-триазин.

20. Метакриловый сополимер, полученный аддитивной полимеризацией изомерной смеси 3-[3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси] -2-гидроксипропил метакрилата и 2-[3-(5-бензолсульфонил-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет. -бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси]-3-гидроксипропилметакрилата.

21. Стабилизированная композиция, содержащая полимер, подвергаемый разрушению вследствие неблагоприятного воздействия актиничного излучения, и эффективное стабилизирующее количество сополимера по п.20.

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

Таблица 1

Пример	R_1	R_2	R_3*	Темп.пл. (°C)
3	H	метил	фенил	109-111
4	трет.-бутил	метил	бензил	139-141
5	трет.-бутил	метил	фенил	131-133
6	трет.-бутил	трет.-бутил	н-октил	79-81
7	трет.-бутил	трет.-бутил	тридецил	смолистый
8	трет.-бутил	трет.-бутил	гексаметилен(бис)	127-130
9	трет.-бутил	трет.-бутил	лимоненди-ил(бис)	смолистый
10	трет.-октил	трет.-октил	фенил	84-86
11	α-кумил	α-кумил	фенил	118-120
12	трет.-бутил	$-CH_2CH_2COOH$	фенил	156-157
13	трет.-бутил	$-CH_2CH_2COOR_6$ R_6 - октил	фенил	масло

* для примеров 8 и 9 это является E в формуле (B2).

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

Таблица 2

Максимальные значения абсорбции, молярные и удельные коэффициенты экстинкции бензотриазоловых УФ-абсорберов

Соединение	нм	Молярн. ϵ	Удельн. ϵ	нм	Молярн. ϵ	Удельн. ϵ
Контрольное*	302	(15200)	34,0	342	(15500)	34,8
Пример 1	307	(8700)	16,6	365	(23300)	44,4
Пример 2	310	(8400)	19,5	365	(22300)	51,8
Пример 12	319	(16300)	36,4	356	(17700)	39,5
Пример 13	318	(16700)	35,9	363	(15700)	33,9
Пример 14	314	(16600)	29,9	360	(15100)	27,2
Пример 15	310	(19800)	29,3	369	(41700)	61,7

* Контрольным соединением является 2-[2-гидрокси-3,5-ди-(α,α-диметилбензил)фенил]-2Н-бензотриазол.

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1

Таблица 3

Влагостойкость термоотверждаемого акрилового покрытия с высоким содержанием твердых тел, нанесенного на электроосажденный праймер, через 55 суток экспонирования во Флориде

3% по массе соединения примера	1 день	2 день	3 день	4 день
нестабилизированное	расслоенное во Флориде			
UVA 1*	8, плотное	расслоенное	-	-
UVA 2*	8, плотное	расслоенное	-	-
UVA 3*	расслоенное	-	-	-
Пример 15	нет	нет	нет	нет

*UVA 1 представляет собой 2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-амилфенил)-2Н-бензотриазол.

UVA 2 представляет собой 2-[2-гидрокси-3,5-ди-(α,α-диметилбензил)фенил]-2Н-бензотриазол.

UVA3 представляет собой 2-{2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-[2-(ω-гидроксиокта(этиленокси)карбонил]этилфенил}-2Н-бензотриазол.

Таблица 4

УФ-абсорбер	Масс.% УФ-абсорбера	Сутки до расслаивания
нет	-	7
UVA-4*	1,0	38
UVA-4*	3,0	56
Пример 28	1,0	47
Пример 28	3,0	127

* UVA-4 представляет собой 2-{2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-[2-(октилоксикарбонил)этил]фенил}-2Н-бензотриазол.

RU 2127264 C1

RU 2127264 C1