



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110669255 B

(45) 授权公告日 2021.09.14

(21) 申请号 201910972269.9

(22) 申请日 2013.06.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110669255 A

(43) 申请公布日 2020.01.10

(30) 优先权数据
13/495,109 2012.06.13 US

(62) 分案原申请数据
201380042863.9 2013.06.12

(73) 专利权人 塞特克技术公司
地址 美国特拉华州

(72) 发明人 R·古普塔 S-B·萨穆埃尔斯
J·M·H·恩格 T·斯蒂尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 谭邦会

(51) Int.Cl.

C08K 5/1545 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1269378 A, 2000.10.11

EP 0860467 A1, 1998.08.26

WO 9749758 A1, 1997.12.31

WO 2004024810 A2, 2004.03.25

CN 1111628 A, 1995.11.15

CN 1529701 A, 2004.09.15

CN 1073459 A, 1993.06.23

EP 0860467 A1, 1998.08.26

审查员 王垚

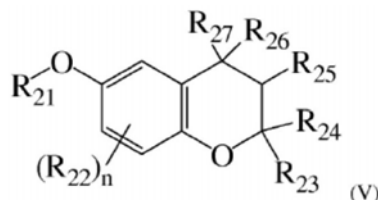
权利要求书13页 说明书40页 附图2页

(54) 发明名称

含有经取代的苯并二氢吡喃化合物的稳定剂组合物及其使用方法

(57) 摘要

本文提供了具有根据式(V)的基于苯并二氢吡喃的化合物的稳定剂组合物,及其在稳定由于来自光、氧气和热的作用而经历降解和/或变色的有机材料的方法中和在由与之共混的有机材料生产物品的方法中的用途。

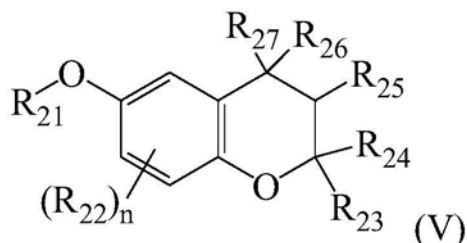


1. 一种生产成型制品的方法,所述方法包括:

向进行工业模塑成型的装置或方法中添加第一聚合有机材料和包含有效量的基于苯并二氢吡喃的化合物的稳定剂组合物;以及

使经稳定的聚合有机材料在整个工业成型方法中循环,

其中所述稳定剂组合物的基于苯并二氢吡喃的化合物具有式(V):



其中

R_{21} 是 COR_{28} , 其中 R_{28} 选自 H 或 C_1-C_6 烷基;

R_{22} 在式 V 芳香部分的 $n=0-3$ 的情况下存在, 并且各种情况下独立地选自 H 或 C_1-C_{12} 烷基;

R_{23} 选自 H 或 C_1-C_{12} 烷基;

R_{24} 选自 H 或 C_1-C_{20} 烷基; 并且

R_{25} 和 R_{26} 的每个独立地选自以下组中: H、 C_1-C_{12} 烷基; 或 OR_{30} , 其中 R_{30} 选自 H 或 C_1-C_{12} 烷基; 并且

R_{27} 是 H, 或是与 R_{26} 一起形成 $-O$ 的键。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述稳定剂组合物是母料组合物, 其进一步包含第二聚合有机材料, 该第二聚合有机材料与所述第一聚合有机材料相同或相容。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述工业模塑成型方法或装置是选自金属注射成型、嵌件注射成型、反应注射成型和双射注射成型的注射成型; 吹塑成型; 卷到卷成型; 压制成型; 传递成型; 浸渍成型; 气体辅助成型; 和微成型。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述第一聚合有机材料选自聚烯烃、聚酯、聚醚、聚酮、聚酰胺、天然和合成橡胶、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚缩醛、聚丙烯腈、纤维素聚合物、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚醚砜、聚氯乙烯、聚碳酸酯。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述第一聚合有机材料选自高抗冲聚苯乙烯、聚丁二烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈、丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈、醋酸丁酸纤维素、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯醚聚砜、脂肪族聚酮、和聚硅氧烷。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述第一聚合有机材料包括热塑性聚烯烃。

7. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中所述第一聚合有机材料是选自以下组中的聚烯烃聚合物: i) 选自聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯的单烯烃聚合物; ii) 选自聚异戊二烯或聚丁二烯的二烯烃聚合物; iii) 选自环戊烯和降冰片烯的环烯烃聚合物; iv) 聚乙烯; v) 它们的共聚物; 及 vi) 它们的混合物。

8. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中所述第一聚合有机材料是选自以下组中的聚烯烃: 高密度聚乙烯 (HDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、极低密度聚乙烯 (VLDPE)、超低密度聚乙烯 (ULDPE), 及它们的混合物。

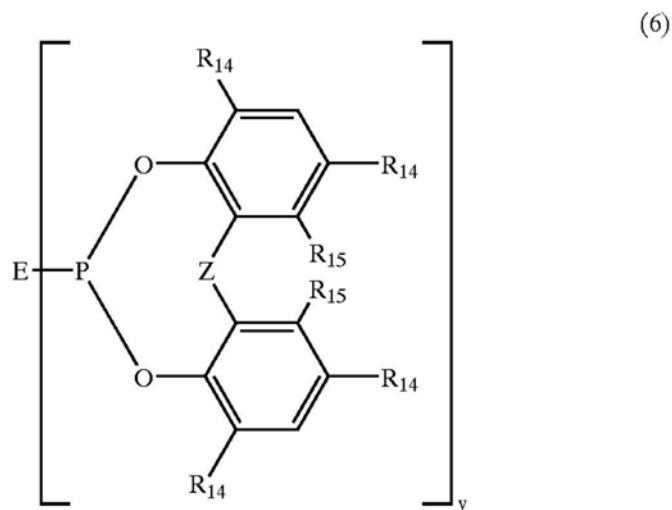
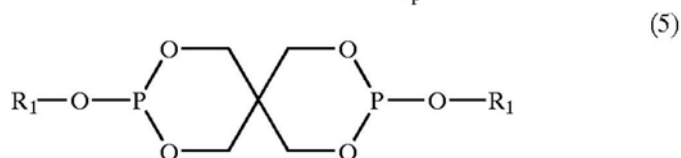
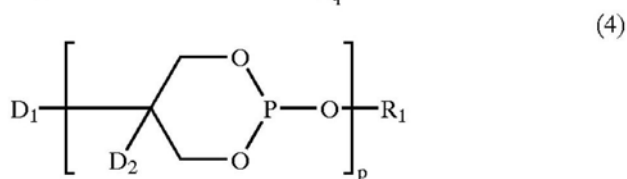
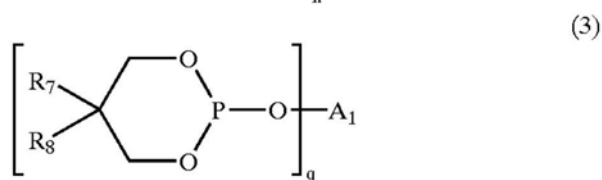
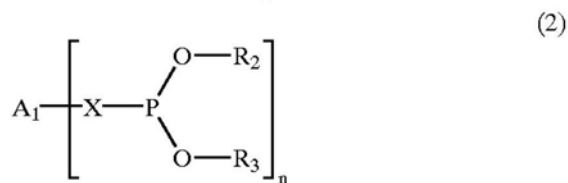
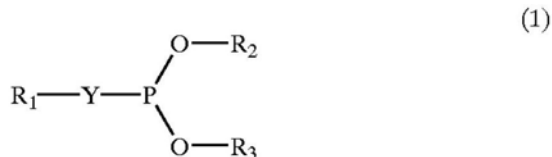
9. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中所述第一聚合有机材料是选自以下组中的聚烯烃:

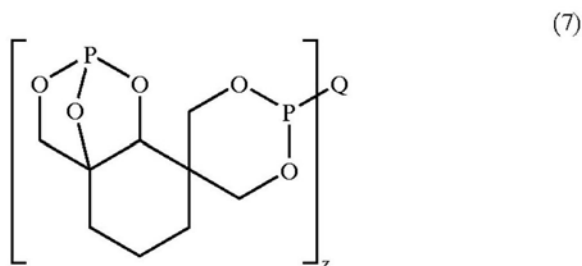
高密度和高分子量聚乙烯 (HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯 (HDPE-UHMW), 及它们的混合物。

10. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述第一聚合有机材料是包括聚丙烯的聚烯烃。

11. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法, 其中所述稳定剂组合物进一步包含至少一种选自以下组中的有机亚磷酸酯或亚膦酸酯:

i) 根据式 (1) - (7) 的化合物:

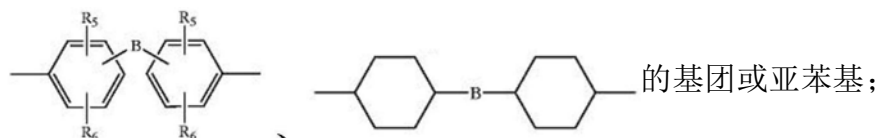




其中下标为整数,并且

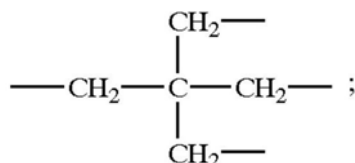
n 为2、3或4; p 为1或2; q 为2或3; y 为1、2或3;并且 z 为1-6;

如果 n 为2,则 A_1 为 C_2-C_{18} 亚烷基;被氧、硫或 $-NR_4-$ 间隔的 C_2-C_{12} 亚烷基;式



如果 n 为3,则 A_1 为式 $-C_rH_{2r-1}-$ 的基团, r 为4-12;

如果 n 为4,则 A_1 为



B 为直接键、 $-CH_2-$ 、 $-CHR_4-$ 、 $-CR_1R_4-$ 、硫、 C_5-C_7 亚环烷基或在3、4和/或5位置经1-4个 C_1-C_4 烷基取代的亚环己基;

如果 p 为1,则 D_1 为 C_1-C_4 烷基,并且如果 p 为2,则 D_1 为 $-CH_2OCH_2-$;

D_2 为 C_1-C_4 烷基;

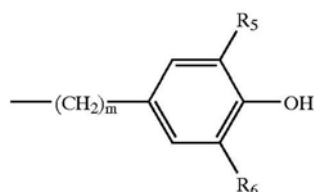
如果 y 为1,则 E 为 C_1-C_{18} 烷基、 $-OR_1$ 或卤素;

如果 y 为2,则 E 为 $-O-A_2-O-$,其中当 n 为2时,则 A_2 与 A_1 一样;

如果 y 为3,则 E 为式 $R_4C(CH_2O-)_3$ 或 $N(CH_2CH_2O-)_3$ 的基团;

Q 为至少 z 价的醇或酚基团,该基团经由氧原子与磷原子连接;

相互独立的 R_1 、 R_2 和 R_3 为未经取代的或经卤素、 $-COOR_4$ 、 $-CN$ 或 $-CONR_4R_4$ 取代的 C_1-C_{18} 烷基;被氧、硫或 $-NR_4-$ 间隔的 C_2-C_{18} 烷基; C_7-C_9 苯基烷基; C_5-C_{12} 环烷基、苯基或萘基;经卤素、总共具有1-18个碳原子的1-3个烷基或烷氧基或经 C_7-C_9 苯基烷基取代的萘基或苯基;或下式的基团



其中 m 为3-6的整数;

R_4 为氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,

相互独立的 R_5 和 R_6 为氢、 C_1-C_8 烷基或 C_5-C_6 环烷基,

如果 q 为2,相互独立的 R_7 和 R_8 为 C_1-C_4 烷基,或一起为2,3-脱氢五亚甲基;并且

如果 q 为3,则 R_7 和 R_8 为甲基;

各种情况下的 R_{14} 独立地选自氢、 C_1 - C_9 烷基或环己基，

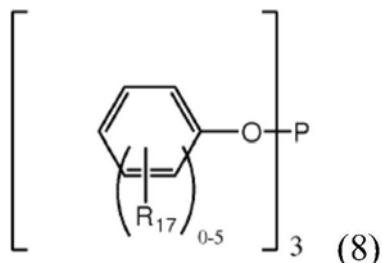
各种情况下的 R_{15} 独立地选自氢或甲基

X和Y各自为直接键或氧，

Z为直接键、亚甲基、 $-C(R_{16})_2-$ 或硫，并且

R_{16} 为 C_1 - C_8 烷基；

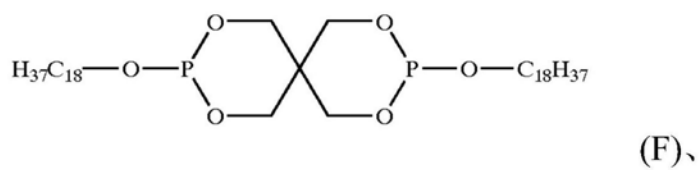
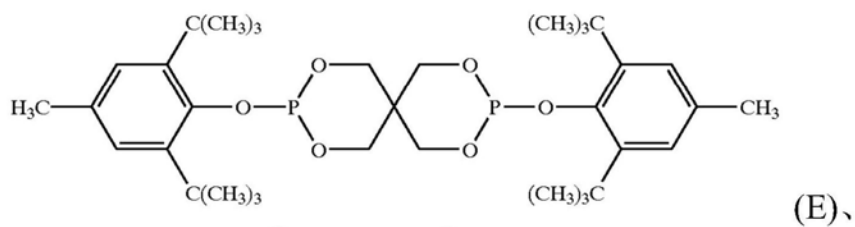
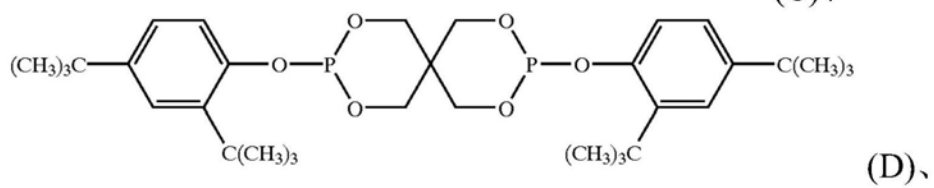
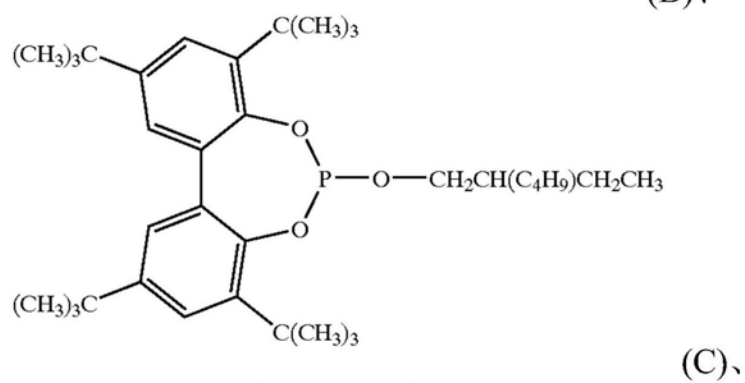
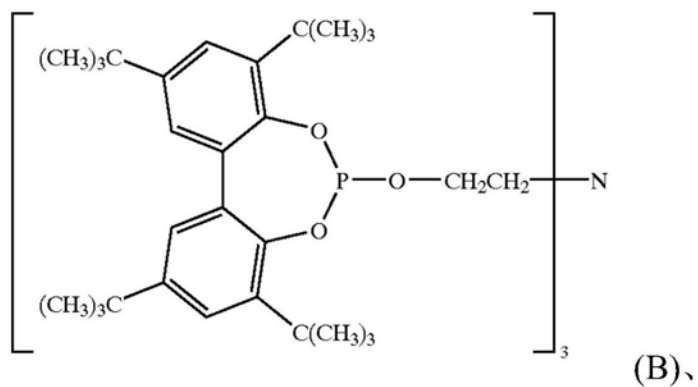
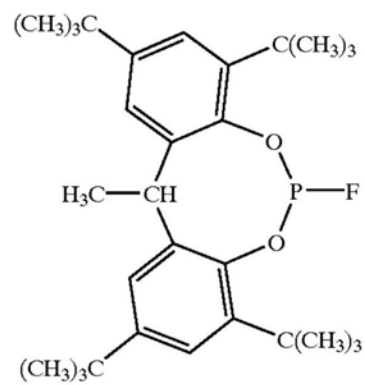
ii) 根据式 (8) 的三芳基亚磷酸酯：

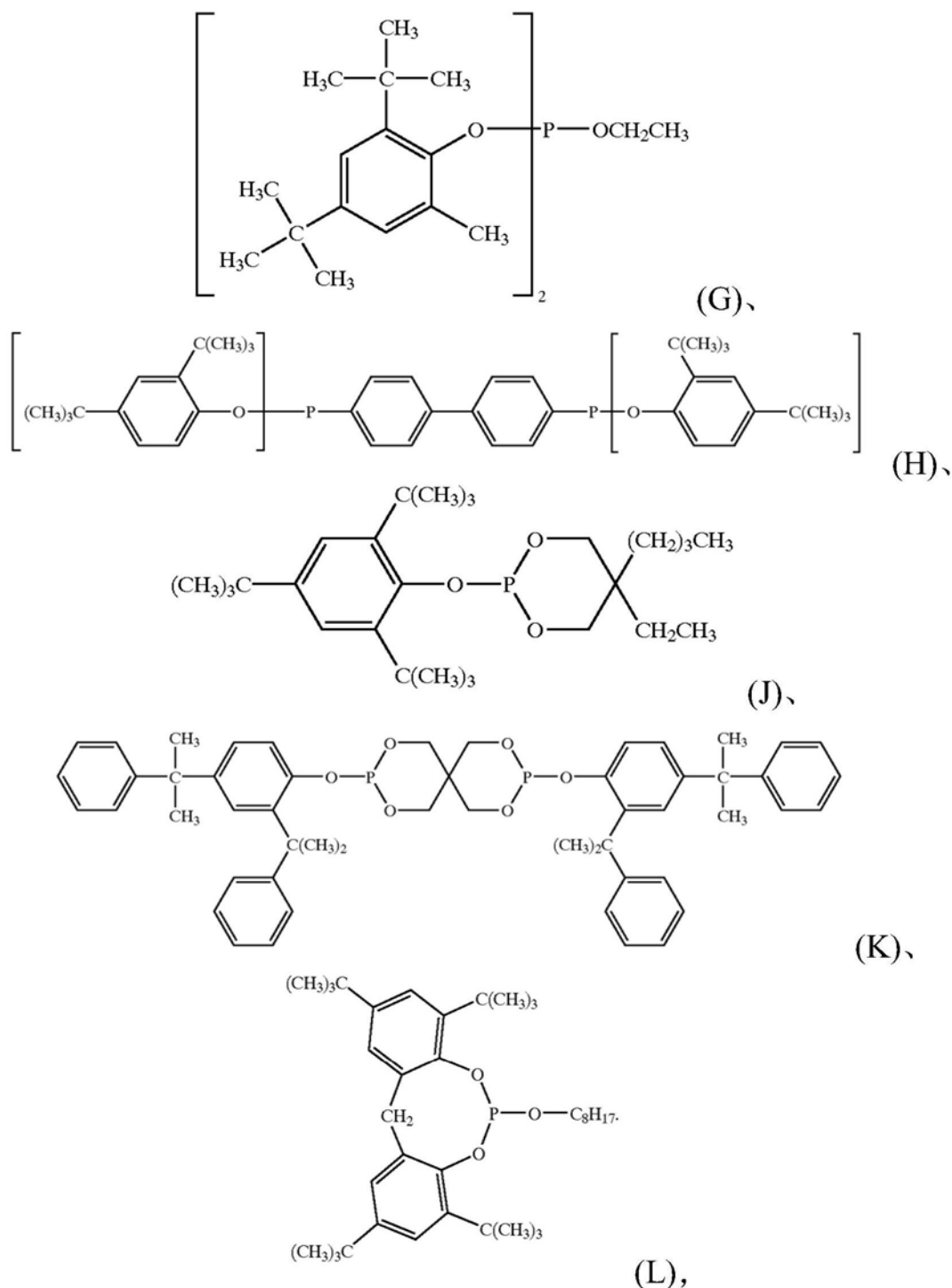


其中 R_{17} 在式 (8) 芳香部分的0-5个位置处存在，并且各种情况下的 R_{17} 独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 烷基环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_7 - C_{20} 烷基芳基；

iii) i) 和ii) 的组合。

12. 根据权利要求11所述的方法，其中所述有机亚磷酸酯或亚膦酸酯选自以下组中：亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、式(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(J)、(K)和(L)的化合物：

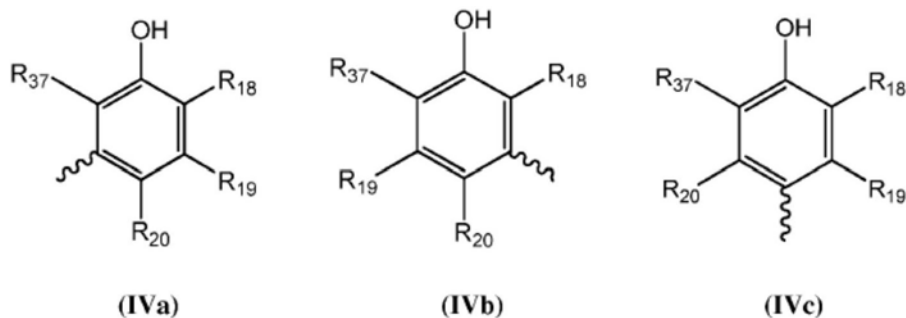




2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇2,4,6-三叔丁基苯酚亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇2,4-二枯基苯酚亚磷酸酯、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚亚磷酸酯和双(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

13. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法, 其中所述稳定剂组合物

进一步包含至少一种具有根据式(IVa)、(IVb)或(IVc)中的一个或多个的分子片段的受阻酚化合物:



其中

R_{18} 选自氢或 C_{1-4} 烷基；

R_{19} 和 R_{20} 的每个独立地选自氢或 C_1-C_{20} 烷基；并且

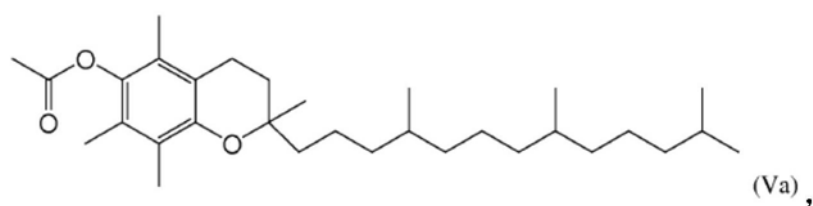
R_{37} 选自 C_1-C_{12} 烷基。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中所述至少一种受阻酚化合物选自以下组中：(1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,1,3-三(2'-甲基-4'-羟基-5'-叔丁基苯基)丁烷、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]、4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、2,2'-硫代二亚乙基双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]、十八烷基3-(3'-叔丁基-4'-羟基-5'-甲基苯基)丙酸酯、四亚甲基(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基氢化肉桂酸酯)甲烷、 N,N' -六亚甲基双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰胺]、二(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)硫代二丙酸酯和十八烷基3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯。

15. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法，其中 R_{22} 在至少一种情况下存在，并且为甲基。

16. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法，其中 R_{24} 为 C_1-C_{18} 烷基。

17. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法，其中所述基于苯并二氢吡喃的化合物为根据式(Va)的维生素E醋酸酯：



其异构体或其混合物。

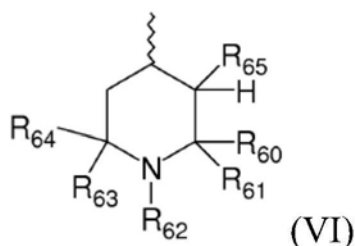
18. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法，其中所述基于苯并二氢吡喃的化合物以所述第一聚合有机材料总重量的0.001-5.0重量%存在。

19. 根据权利要求18所述的方法，其中所述基于苯并二氢吡喃的化合物以所述第一聚合有机材料总重量的0.01-1.0重量%存在。

20. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法，其中所述稳定剂组合物进一步包含有效量的选自以下组中的光稳定剂：受阻胺光稳定剂、受阻羟基苯甲酸酯、苯酚镍、紫外光稳定剂及它们的组合。

21. 根据权利要求20所述的方法，其中所述光稳定剂包含根据下式的分子片段的受阻胺光稳定剂化合物：

(a) 式 (VI) :



其中

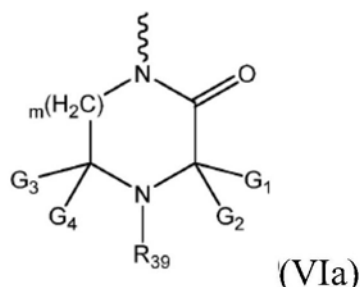
R_{62} 选自氢、OH、 C_1 - C_{20} 烷基、 $-CH_2CN$ 、 C_1 - C_{12} 酰基或 C_1 - C_{18} 烷氧基；

R_{65} 选自氢或 C_1 - C_8 烷基；并且

R_{60} 、 R_{61} 、 R_{63} 和 R_{64} 的每个独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基，或 R_{60} 和 R_{61} 和/或 R_{63} 和 R_{64} 和与之连接的碳一起形成 C_5 - C_{10} 环烷基；

或者

(b) 式 (VIa)



其中

m 为 1-2 的整数；

R_{39} 选自氢、OH、 C_1 - C_{20} 烷基、 $-CH_2CN$ 、 C_1 - C_{12} 酰基或 C_1 - C_{18} 烷氧基；并且

G_1 - G_4 的每个独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其中所述受阻胺光稳定剂选自以下组中：双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯；双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)正丁基3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯；1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物；2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基硬脂酸酯；2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基十二烷酸酯；1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基硬脂酸酯；1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基十二烷酸酯；N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物；三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氨基三乙酸酯；四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯；4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶；4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶；双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯；3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮；双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯；双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯；N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物；2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物；2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲

基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物;8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮;3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物;1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷、2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物;2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷;氧代-哌嗪基-三嗪;7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物;四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯;1,2,3,4-丁烷四羧酸四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯;1,2,3,4-丁烷四羧酸,1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基十三烷基酯;1,2,3,4-丁烷四羧酸,2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基十三烷基酯;1,2,3,4-丁烷四羧酸与2,2,6,6-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]-十一烷-3,9-二乙醇,1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯的聚合物;1,2,3,4-丁烷四羧酸与2,2,6,6-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]-十一烷-3,9-二乙醇2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯的聚合物;双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)碳酸酯;1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇;1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-(4-十八酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)-2-十八酰氧基-2-甲基丙烷;1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇;1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇和二甲基琥珀酸酯的反应产物;2,2,4,4-四甲基-7-氧杂-3,20-二氮杂二螺[5.1.11.2]二十一烷-21-酮;2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇与高级脂肪酸的酯;3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮;1H-吡咯-2,5-二酮、1-十八烷基-与(1-甲基乙烯基)苯和1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1H-吡咯-2,5-二酮的聚合物;1,1',1''-[1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三[(环己基亚氨基)-2,1-乙烷二基]]三[3,3,5,5-四甲基-哌嗪酮;1,1',1''-[1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三[(环己基亚氨基)-2,1-乙烷二基]]三[3,3,4,5,5-五甲基-哌嗪酮;7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物;1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷、2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物;2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物;2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物;2-[(2-羟乙基)氨基]-4,6-双[N-(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基-1,3,5-三嗪;丙二酸[(4-甲氧基苯基)-亚甲基]-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯;四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸的酯;苯丙酸3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-1-[2-[3-[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基]-1-氧代丙氧基]乙基]-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯;N-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N'-十二烷基草酰胺;三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氨基三乙酸酯;1,5-二氧杂螺{5,5}十一烷-3,3-二羧酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基):1,5-二氧杂螺{5,5}十一烷-3,3-二羧酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基);1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶

和琥珀酸的缩合物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物;1,2,3,4-丁烷四羧酸1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基十三烷基酯;四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯;1,2,3,4-丁烷四羧酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基十三烷基酯;四(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯;2,2,4,4-四甲基-21-氧代-7-氧杂-3.20-二氮杂螺(5.1.11.2)-二十一烷-20-丙酸-十二烷基酯和2,2,4,4-四甲基-21-氧代-7-氧杂-3.20-二氮杂螺(5.1.11.2)-二十一烷-20-丙酸-十四烷酯的混合物;六氢-2,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1H,4H,5H,8H-2,3a,4a,6,7a,8a-六氮杂环戊[def]芴-4,8-二酮;聚甲基[丙基-3-氧基(2',2',6',6'-四甲基-4,4'-哌啶基)]硅氧烷;聚甲基[丙基-3-氧基(1',2',2',6',6'-五甲基-4,4'-哌啶基)]硅氧烷;甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯和2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基丙烯酸酯的共聚物;混合的C₂₀-C₂₄α-烯烃和(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酰亚胺的共聚物;1,2,3,4-丁烷四羧酸与β,β,β',β'-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯的聚合物;1,2,3,4-丁烷四羧酸与β,β,β',β'-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇和2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯共聚物的聚合物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,3-苯二羧基酰胺;1,1'-(1,10-二氧代-1,10-癸二基)-双(六氢-2,2,4,4,6-五甲基嘧啶);N-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-N'-十二烷基乙二酰胺;N,N'-1,6-己二基双[N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)甲酰胺];D-葡萄糖醇1,3:2,4-双O-(2,2,6,6-四甲基-4-亚哌啶基)-;2,2,4,4-四甲基-7-氧杂-3,20-二氮杂-21-氧代-二螺[5.1.11.2]二十一烷;2-甲基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-2-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]-丙酰胺;7-氧杂-3,20-二氮杂二螺[5.1.11.2]二十一烷-20-丙酸2,2,4,4-四甲基-21-氧代-十二烷基酯;N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-β-氨基丙酸十二烷基酯;N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N'-氨基草酰胺;N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-3-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]-丙酰胺;4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物;3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1-乙酰基-2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯;双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)正丁基3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯;三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氨基三乙酸酯;1,1'-(1,2-乙烷二基)双(3,3,5,5-四甲基哌啶酮);4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啶;4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯;3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮;双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯;双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯;8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮;3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物;2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷;1,5-二氧杂螺{5,5}十一烷-3,3-二羧酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)和1,5-二氧杂螺{5,5}十一烷-3,3-二羧酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基);N¹-(β-羟乙基)3,3-五亚甲基-5,5-二甲基哌啶-2-酮;N¹-叔辛基-3,3,5,5-四甲基-二氮杂^草-2-酮;N¹-叔辛基-3,3-五亚甲基-5,5-六亚甲基-二氮杂^草-2-酮;N¹-叔辛

基-3,3-五亚甲基-5,5-二甲基哌嗪-2-酮;反式-1,2-环己烷-双(N^1 -5,5-二甲基-3,3-五亚甲基-2-哌嗪酮);反式-1,2-环己烷-双(N^1 -3,3,5,5-二螺五亚甲基-2-哌嗪酮); N^1 -异丙基-1,4-二氮杂二螺-(3,3,5,5)五亚甲基-2-哌嗪酮; N^1 -异丙基-1,4-二氮杂二螺-3,3-五亚甲基-5,5-四亚甲基-2-哌嗪酮; N^1 -异丙基-5,5-二甲基-3,3-五亚甲基-2-哌嗪酮;反式-1,2-环己烷-双 N^1 -(二甲基-3,3-五亚甲基-2-哌嗪酮); N^1 -辛基-5,5-二甲基-3,3-五亚甲基-1,4-二氮杂二螺-2-酮;和 N^1 -辛基-1,4-二氮杂二螺-(3,3,5,5)五亚甲基-1,5-二氮杂二螺-2-酮。

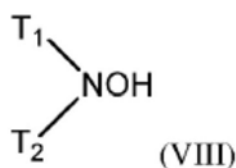
23. 根据权利要求20所述的方法,其中所述光稳定剂包含选自以下组中的紫外光吸收剂:2-羟基二苯甲酮化合物、2-(2'-羟基苯基)苯并三唑化合物、2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物及它们的组合。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述紫外光吸收剂包含选自以下组中的2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物:4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-均三嗪;4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二羟基苯基)-6-(4-氯苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-(2-羟基-乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-(2-羟基-4-(2-羟基-乙氧基)苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(4-溴苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二羟基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-均三嗪;2,4-双(4-联苯基)-6-[2-羟基-4-[(辛氧基羰基)亚乙基氧基]苯基]-均三嗪;2,4-双(4-联苯基)-6-[2-羟基-4-(2-乙基己氧基)苯基]-均三嗪;2-苯基-4-[2-羟基-4-(3-仲丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-6-[2-羟基-4-(3-仲戊氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪;2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-苄氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪;2,4-双(2-羟基-4-正丁氧基苯基)-6-(2,4-二正丁氧基苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-壬氧基-2-羟基丙氧基)-5- α -枯基苯基]-均三嗪;亚甲基双{2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪};按5:4:1的比例在3:5':5:5'和3:3'位置桥接的亚甲基桥接二聚体混合物;2,4,6-三(2-羟基-4-异辛氧基羰基异亚丙氧基-苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-己氧基-5- α -枯基苯基)-均三嗪;2-(2,4,6-三甲基苯基)-4,6-双[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪;2,4,6-三[2-羟基-4-(3-仲丁氧基-2-羟基丙氧基)-苯基]-均三嗪;4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十二烷氧基-2-羟基丙氧基)苯基)-均三嗪和4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十三烷氧基-2-羟基丙氧基)苯基)-均三嗪的混合物;4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-(2-乙基己氧基)-2-羟基丙氧基)-苯基)-均三嗪;4,6-联苯基-2-(4-己氧基-2-羟基苯基)-均三嗪及它们的组合。

25. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法,其中所述稳定剂组合物

进一步包含至少一种选自以下组中的化合物:

i) 根据式(VIII)的羟胺化合物:

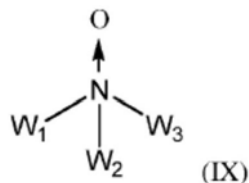


其中

T_1 选自任选取代的 C_1-C_{36} 烃基、任选取代的 C_5-C_{12} 环烷基或任选取代的 C_7-C_9 芳烷基；并且

T_2 选自氢或 T_1 ；和

ii) 根据式 (IX) 的氧化叔胺化合物：



其中

W_1 和 W_2 的每个独立地选自 C_6-C_{36} 烃基和 C_6-C_{36} 环烷基烷基， C_6-C_{36} 烃基选自以下组中：直链或支链的 C_6-C_{36} 烷基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_7-C_{36} 芳烷基、 C_7-C_{36} 烷芳基、 C_5-C_{36} 环烷基、 C_6-C_{36} 烷基环烷基；

W_3 是选自以下的 C_1-C_{36} 烃基直链或支链 C_1-C_{36} 烷基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_7-C_{36} 芳烷基、 C_7-C_{36} 烷芳基、 C_5-C_{36} 环烷基、 C_6-C_{36} 烷基环烷基；或 C_6-C_{36} 环烷基烷基；

条件是 W_1 、 W_2 和 W_3 中至少一个含有 β 碳-氢键；并且

其中 W_1 、 W_2 和 W_3 的所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基和环烷基烷基可以经1-16个基团间隔，所述基团选自以下组中： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-NW_4-$ 、 $-CONW_4-$ 和 $-NW_4CO-$ ，或者其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基和环烷基烷基可经1-16个基团取代，所述基团选自以下组中： $-OW_4$ 、 $-SW_4$ 、 $-COOW_4$ 、 $-OCOW_4$ 、 $-COW_4$ 、 $-N(W_4)_2$ 、 $-CON(W_4)_2$ 、 $-NW_4COW_4$ 和含有基团 $-C(CH_3)(CH_2R_x)NL(CH_2R_x)(CH_3)C-$ 的5元环和6元环，

其中

W_4 选自氢或 C_1-C_8 烷基；

R_x 选自氢或甲基；并且

L 选自 C_1-C_{30} 烷基、 $-C(O)R$ 部分或 $-OR$ 部分，其中 R 为 C_1-C_{30} 直链或支链烷基；或者

其中 W_1 、 W_2 和 W_3 的所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基和环烷基烷基经以上提到的任何一个部分和/或取代基间隔和取代；

并且

其中 W_1 、 W_2 和 W_3 的所述芳基可以经独立地选自卤素、 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基的1-3个取代基取代；以及

iii) 它们的组合。

26. 根据权利要求25所述的方法，其中根据式 (VIII) 的化合物为选自以下组中的N,N-二烷基羟胺：N,N-二苄基羟胺、N,N-二乙基羟胺、N,N-二辛基羟胺、N,N-二月桂基羟胺、N,N-双十二烷基羟胺、N,N-双十四烷基羟胺、N,N-双十六烷基羟胺、N,N-双十八烷基羟胺、N-十六烷基-N-十四烷基羟胺、N-十六烷基-N-十七烷基羟胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟胺和N,N-二(氢化牛油)羟胺。

27. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法，其中所述稳定剂组合物以所述第一聚合有机材料总重量的0.001-65.0重量%存在。

28. 根据权利要求27所述的方法, 其中所述稳定剂组合物以所述第一聚合有机材料总重量的0.01-25重量%存在。

含有经取代的苯并二氢吡喃化合物的稳定剂组合物及其使用方法

[0001] 本申请是2013年06月12日提交的名称为“含有经取代的苯并二氢吡喃化合物的稳定剂组合物及其使用方法”的201380042863.9号申请的分案申请。

[0002] 发明背景

1. 技术领域

[0003] 本文所述的发明涉及用于无生命的有机材料的稳定剂组合物。更特别地，本发明涉及具有某些经取代的苯并二氢吡喃化合物和其它任选存在的添加剂的稳定剂组合物，以用于使无生命的有机材料对光、氧气和/或热的作用稳定，从而改善包括塑料在内的这种材料的颜色、性能和/或加工。

[0004] 2. 相关领域描述

[0005] 已知无生命的有机材料，例如塑料和涂料的机械、化学和/或美学性质会受到光、氧气和热的作用而受损害。对于这种聚合材料而言，这种损害通常表现为材料变黄或其它变色、破裂或脆化和/或失去光泽。另外，这种聚合有机材料在加工成物品期间经受高温和高压，这可给由这种材料制成的成品的物理性能和/或特征以及外观带来不利影响。

[0006] 相应地，这种材料需要向其中添加各种添加剂体系，以便加工和保持长期稳定性，从而保持所需服务属性。本领域已知有各种物质可用作这种添加剂和稳定剂。在许多情况下，采用的是这些添加剂的混合物。已知的稳定剂包括例如空间位阻胺，如受阻胺光稳定剂(HALS)、紫外光(UV)吸收剂和抗氧剂。

[0007] 虽然通过使用这些类别化合物中的一种或多种和各种其它添加实现了有机材料的一些稳定，但是有效保护所需的高浓度常常导致受稳定材料性质的不满意的变化，以及相容性问题，包括渗出、粉化、形成涂层或颜色变化。稳定剂例如抗氧剂传统上包括空间位阻酚类、芳香胺、有机亚磷酸酯/亚磷酸酯和/或硫醚。然而，必须根据最终产品应该具有的所需最终性质，精心挑选稳定剂的适当组合。

[0008] 例如，现有技术充满了单独或与其它添加剂例如酚类和/或有机亚磷酸酯/亚磷酸酯组合、含有包括 α -生育酚在内的6-羟基苯并二氢吡喃化合物、用于有机聚合物的稳定剂组合物的实例。除其固有的安全性(其可食用并且公认为安全(“GRAS”))及其适合的物理性能外， α -生育酚是氧自由基的有效清除剂。其也对低亲电基团如烷基，对过氧化氢、激发态的酮、臭氧、过氧化物、氧化氮和与氧化损伤相关的其它反应性种类极具反应性。然而，尽管其公认为优异的加工稳定剂和颜色稳定剂，但是其固有是粘稠性，且是已知导致有机聚合物变色的深琥珀色油。如Laermer和Zambetti在Alpha-Tocopherol (Vitamin E) - the Natural Antioxidant for Polyolefins, Journal of Plastic Film and Sheeting 1992 8:228-248, 247中所指出那样，如果聚合物颜色不重要，则 α -生育酚是适合的稳定剂。

[0009] 其它现有技术参考文献中详述了在有机聚合物材料中使用 α -生育酚的类似问题。美国专利号US 4,806,580详述了使用 α -生育酚稳定无色塑料(单独或与其它添加剂组合)的不适合性，这是因为它们引起变色。

[0010] 美国专利号US 5,807,504详述了苯并二氢吡喃衍生物和有机亚磷酸酯或亚膦酸酯的稳定剂混合物,但是它们对于储存时和并入受稳定的材料中之后的不稳定而言是不利的。

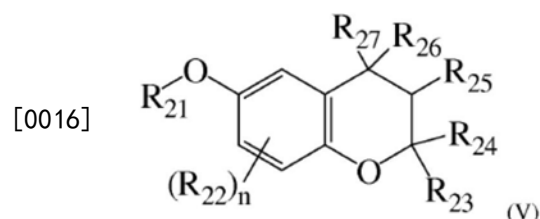
[0011] 美国专利号US 6,465,548详述了6-羟基苯并二氢吡喃化合物尚未广泛作为抗氧剂而用于稳定有机聚合物材料,因为尚未克服这些材料的明显着色。

[0012] 相应地,在用于无生命的有机材料中,对于将光、氧气和/或热的作用减到最低的稳定剂组合物需要进一步的改良。因此,特别增强这种材料的颜色、性能和/或加工,同时允许较高的加工温度和/或较短的冷却时间和对于高速模塑的较快注射速度、或可有效减少模塑周期时间的稳定剂组合物和方法在该领域中将是有益的进展,并且将在化学添加剂和各工业模塑成型行业中得到快速接受。

[0013] 发明概述

[0014] 如下文所详细描述,发明人已经发现了增强无生命的有机材料耐受光、氧气和/或热的有害作用的特征和性能的稳定剂组合物,以及这些组合物用于减少与聚烯烃物品相关的各种成型方法中的周期时间的用途。这些稳定剂组合物惊人地具有导致物品和/或方法改良的多种作用,包括:达到最佳物理和/或机械性能所需的时间减少;改进的粘度,导致改进的树脂流动性和更快的模具填充时间;以及材料颜色的稳定性提高,包括由于黄化所引起的变色降低或没有。

[0015] 相应地,本发明的一方面提供了具有稳定量的根据式(V)的基于苯并二氢吡喃的化合物的稳定剂组合物:



[0017] 其中

[0018] R_{21} 选自 COR_{28} 或 $\text{Si}(\text{R}_{29})_3$,其中 R_{28} 选自H或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基;并且 R_{29} 选自 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或烷氧基;

[0019] R_{22} 是在式V芳香部分的 $n=0\text{-}3$ 个位置处可以相同或不同的取代基,并且独立地选自H或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基;

[0020] R_{23} 选自H或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基;

[0021] R_{24} 选自H或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基;并且

[0022] $\text{R}_{25}\text{-R}_{27}$ 中的每个独立地选自以下组中:H、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基,和 OR_{30} ,其中 R_{30} 选自H或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基;并且

[0023] R_{27} 为H,或为与 R_{26} 一起形成 -O- 的键。

[0024] 在某些实施方案中,稳定剂组合物可任选包括额外的稳定剂,其选自但不限于有机亚磷酸酯/亚膦酸酯、受阻酚、光稳定剂和其它苯并二氢吡喃类化合物,例如维生素E或其任何异构体或异构体混合物,以及某些改性剂,例如但不限于辅助添加剂(co-additive)、成核剂、填料、增强剂和聚合物添加剂。

[0025] 另一方面,本发明提供了通过添加稳定量的如上文和下文所述、具有根据式(V)的

基于苯并二氢吡喃的化合物的稳定剂组合物用于稳定由于来自光、氧气和/或热的作用而经受降解和/或变色的有机材料的方法。

[0026] 在某些实施方案中,所述有机材料可以是聚烯烃类聚合物或共聚物、有机染料、石蜡或墨。

[0027] 本发明的再一方面提供了通过在加工之前或期间,在其中混合稳定量的如上文和下文所述,具有根据式(V)的基于苯并二氢吡喃的化合物的稳定剂组合物,以用于增强有机材料的加工稳定性的方法。

[0028] 另一方面,本发明提供了通过在加工之前或期间,在其中混合有效量的如上文和下文所述,具有根据式(V)的基于苯并二氢吡喃的化合物的稳定剂组合物,以用于减少或防止有机材料变色的方法。

[0029] 再一方面,本发明提供了母料组合物,其含有如上文和下文所述,具有根据式(V)的基于苯并二氢吡喃的化合物的稳定剂组合物,和与待稳定的有机材料相同或相容的有机材料。

[0030] 本文所述的组合物和方法还可用于例如通过本领域公认的工业成型方法,包括例如旋转成型、注射成型、吹塑成型、卷到卷成型、压制成型、微成型、金属注射成型等来生产聚合物品,以及在生产聚合中空物品的旋转成型方法中用于减少周期时间和/或维持宽阔的方法窗口。

[0031] 相应地,另一方面,本发明提供了通过向成型装置或工业成型方法中添加聚合有机材料和聚合物稳定量的如上文和下文所述,具有根据式(V)的基于苯并二氢吡喃的化合物的稳定剂组合物,并且使经稳定的聚合有机材料在整个装置和/或方法中循环,来生产成型制品的方法。

[0032] 从下面连同附图和实施例、对本发明的各个方面所做的详细描述看,本发明这些和其它目的、特征和优点将变得显而易见。

[0033] 附图简述

[0034] 图1A-B举例说明了配有或未配有各种稳定剂组合物,包括根据本发明所述的稳定剂组合物并且经多次挤出的聚丙烯树脂的熔融指数结果。图1A- (A):无稳定剂添加剂、经多次挤出的聚丙烯树脂;(B):具有0.15%根据本发明所述的稳定剂组合物(维生素E醋酸酯)、经多次挤出的聚丙烯树脂。图1B- (A):无稳定添加剂、经多次挤出的聚丙烯树脂;(B):具有0.15%的维生素E醋酸酯、经多次挤出的聚丙烯树脂;(C):具有0.15%的维生素E、经多次挤出的聚丙烯树脂;(D):具有各0.075%的维生素E和维生素E醋酸酯、经多次挤出的聚丙烯树脂。下面的实施例1提供了关于实验细节和结果的更多信息。

[0035] 图2举例说明了与未加工(即,未挤出)的聚丙烯(A)相比,配有根据本发明所述的(C)或没有(B)的稳定剂组合物并且挤出一次的聚丙烯树脂的机械性能的测量结果(通过断裂时的应变/伸长的保持百分数确定)。更多的实验细节在下面实施例2中提供。

[0036] 图3举例说明了配有或未配有各种稳定剂组合物,包括根据本发明所述的稳定剂组合物、并且经多次挤出的低密度聚乙烯树脂的黄色指数。(A):无稳定添加剂、经多次挤出的聚乙烯树脂;(B):具有IRGANOX® 1010(酚类抗氧剂)、经多次挤出的聚乙烯树脂;(C):具有CYANOX® 1790(酚类抗氧剂)、经多次挤出的聚乙烯树脂;(D):根据本发明的组合物和方法,具有维生素E醋酸酯、经多次挤出的聚乙烯树脂。更多的实验细节将在下面

实施例3中提供。

[0037] 本发明某些实施方案的详细描述

[0038] 如以上和本公开全篇所采用,提供了以下术语来帮助读者。除非另有定义,本文使用的所有技术术语、符号和其它科学术语旨在具有化学领域中技术人员通常所理解的含义。如本文和所附权利要求中所使用,除非上下文另外明确指出,单数形式包括复数形式。

[0039] 本说明书整篇中,术语和取代基保留其定义。有机化学家(即本领域的普通技术人员)用的综合缩写列表出现在Journal of Organic Chemist每一卷的第一期。通常以命名为“Standard List of Abbreviations (标准缩写表)”的表格呈现的列表以引用的方式并入本文。

[0040] 术语“烃基”是涵盖具有全碳骨架并且由碳原子和氢原子组成的脂肪族、脂环族和芳族基团的通用术语。在某些情况下,如本文所定义,构成碳骨架的一个或多个碳原子可经特定原子或原子团,例如经N、O和/或S中的一个或多个杂原子置换或间隔。烃基的实例包括烷基、环烷基、环烯基、碳环芳基、烯基、炔基、烷基环烷基、环烷基烷基、环烯基烷基和碳环芳烷基、烷芳基、芳烯基和芳炔基。这种烃基也可经本文所述的一个或多个取代基任选取代。相应地,应将说明书和权利要求中讨论的化学基团或部分理解为包括经取代或未取代形式。除非上下文另有说明,以下表示的实例和优选选择也适用于在本文所述式中化合物的取代基的各种定义中提到的每个烃基取代基或含烃基的取代基。

[0041] 优选的非芳族烃基为饱和基团,例如烷基和环烷基。通常并且举例而言,除非上下文另外要求,所述烃基可具有多达50个碳原子。优选具有1-30个碳原子的烃基。在具有1-30个碳原子的烃基亚类中,特定实例为 C_{1-20} 烃基,例如 C_{1-12} 烃基(例如 C_{1-6} 烃基或 C_{1-4} 烃基),特定实例为选自 C_1 - C_{30} 烃基的任何单值或值的组合。

[0042] 烷基意指包括直链、支链或环状烃结构及它们的组合。低级烷基指1-6个碳原子的烷基。低级烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲和叔丁基等。优选的烷基为 C_{30} 或以下的烷基。

[0043] 烷氧基或烷氧基烷基指通过氧与母体结构连接的直链、支链、环状构型及它们的组合的1-20个碳原子的基团。实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、环丙氧基、环己氧基等。

[0044] 酰基指甲酰基和通过羰基官能团与母体结构连接的直链、支链、环状构型、饱和、不饱和和芳族及它们的组合的1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11和12个碳原子的基团。实例包括乙酰基、苯甲酰基、丙酰基、异丁酰基、叔丁氧羰基、苄氧羰基等,低级酰基指含有1-6个碳的基团。

[0045] 除非上下文另外指出,如本文所使用的“碳环”或“环烷基”应包括芳族和非芳族环系。因此,例如,所述术语将芳族、非芳族、不饱和、部分饱和和完全饱和的碳环环系包括在其范围内。一般而言,这种基团可以是单环或双环,并且可含有例如3-12个环元,更通常含5-10个环元。单环基团的实例为含有3、4、5、6、7和8个环元,更通常含3-7个,并且优选含5或6个环元的基团。双环基团的实例为含有8、9、10、11和12个环元,并且更通常含9或10个环元的基团。非芳族碳环/环烷基的实例包括c-丙基、c-丁基、c-戊基、c-己基等。 C_7 - C_{10} 多环烃的实例包括环系,例如降冰片基和金刚烷基。

[0046] 芳基(碳环芳基)指含有5-或6-元芳族碳环;双环9-或10-元芳族环系;或三环13-

或14-元芳族环系。芳族6-14元碳环包括例如经取代或未经取代的苯基、苯、萘、茚满、萘满和茚。

[0047] 经取代的烃基、烷基、芳基、环烷基、烷氧基等指特定取代基,其中每个残基中至多3个H原子被以下基团替换:烷基、卤素、卤代烷基、羟基、烷氧基、羧基、羰基烷氧基(也称为烷氧基羰基)、羰酰胺基(也称为烷基氨基羰基)、氰基、羰基、硝基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基、巯基、烷基硫代、亚砷、砷、酰氨基、脒基、苯基、苄基、卤代苄基、杂芳基、苯氧基、苄氧基、杂芳氧基、苯甲酰基、卤代苯甲酰基或低级烷基羟基。

[0048] 术语“卤素”指氟、氯、溴或碘。

[0049] 如本文所使用,术语“苯并二氢吡喃”或“基于苯并二氢吡喃的化合物”指具有作为化合物的一部分的苯并二氢吡喃官能团的那些化合物。在某些实施方案中,基于苯并二氢吡喃的化合物可以经取代。在其它实施方案中,基于苯并二氢吡喃的化合物可包括苯并二氢吡喃酮。香豆素、生育酚和生育三烯酚是基于苯并二氢吡喃的化合物的特定实例。

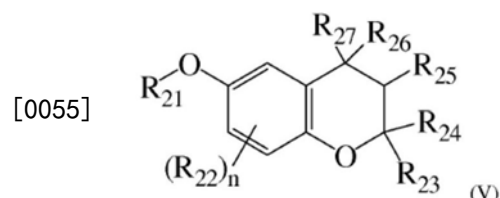
[0050] 如本文所使用的术语“周期时间”或“成型周期”被给予了在工业模塑领域中技术人员通常所理解的普通含义,并且指从成型周期中的一个点到下一重复顺序中的相应点的时间(即,从一个操作点到第一次重复操作的相同点测量的、成型操作中生产一部件所需的时间)。

[0051] 如本文所使用的术语“最佳机械性能”或“最佳物理性能”指成型部件具有最想要的冲击强度、聚合物颗粒的聚结或烧结和一般外观,例如颜色。

[0052] 如本文所使用的术语“有机材料”或“待稳定的材料”指无生命的有机材料,包括例如化妆用配制品例如软膏和洗液、药物制剂例如丸剂和栓剂、照相记录材料、有机染料、油墨和纤维,以及合成和天然有机聚合物和生物聚合物。合成树脂例如热塑性树脂、热固性树脂等是合成有机聚合物的例子。各种此类树脂为本领域的普通技术人员已知,并且适合与本发明一起使用。天然橡胶、蛋白质、纤维素衍生物、矿物油、动物或植物油、石蜡、脂肪和油等是天然有机聚合物的例子。

[0053] 说明书和权利要求中使用的表示成分的量、反应条件等的所有数字在所有情况下应理解为受术语“约”修饰。相应地,除非指出相反,说明书和所附权利要求中提出的数字参数是可根据本发明设法得到的所需性质变化的近似值。至少而非试图将等同原则的应用限于权利要求的范围,应根据有效数位的数字和普通的四舍五入法解释每个数字参数。

[0054] 根据本发明并且适合用于稳定由于来自光、氧气和热的作用而经受降解和/或变色的有机材料、并且用于由与之共混的有机材料来生产物品的方法中的稳定剂组合物包括根据式V的至少一种基于苯并二氢吡喃的化合物:



[0056] 其中

[0057] R_{21} 选自 COR_{28} 或 $Si(R_{29})_3$,其中 R_{28} 选自H或 C_1-C_{20} 烷基;并且 R_{29} 选自 C_1-C_{12} 烷基或烷氧基;

[0058] R_{22} 是在式V芳香部分的 $n=0-3$ 个位置处可以相同或不同的取代基,并且独立地选自H或 C_1-C_{12} 烷基;

[0059] R_{23} 选自H或 C_1-C_{12} 烷基;

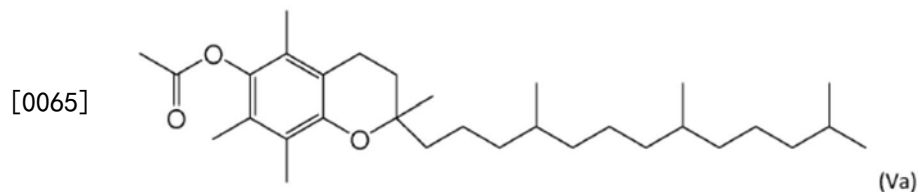
[0060] R_{24} 选自H或 C_1-C_{20} 烷基;并且

[0061] $R_{25}-R_{27}$ 中的每个独立地选自以下组中:H、 C_1-C_{12} 烷基和 OR_{30} ,其中 R_{30} 选自H或 C_1-C_{12} 烷基;并且

[0062] R_{27} 为H或为与 R_{26} 一起形成 $-O-$ 的键。

[0063] 在某些实施方案中, R_{24} 为 C_1-C_{18} 烷基。

[0064] 在一些实施方案中,基于苯并二氢吡喃的化合物为根据式(Va)的维生素E醋酸酯:

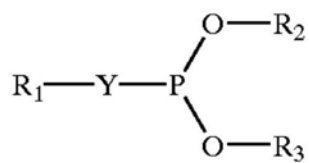


[0066] 或其异构体和/或混合物,包括异构体混合物。

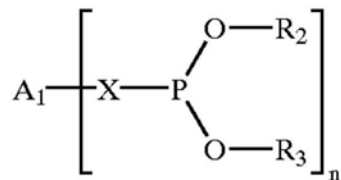
[0067] 在某些实施方案中,稳定剂组合物包括两种或更多种根据式(V)的基于苯并二氢吡喃的化合物,或一种根据式(V)的基于苯并二氢吡喃的化合物和另一种苯并二氢吡喃化合物。在某些实施方案中,另一种苯并二氢吡喃化合物为生育酚或生育三烯酚。

[0068] 基于苯并二氢吡喃的化合物以稳定剂组合物总重量的0.001-5.0重量%,优选以稳定剂组合物总重量的0.01-2.0重量%,并且更优选以稳定剂组合物总重量的0.01-1.0重量%存在。在某些实施方案中,基于苯并二氢吡喃的化合物以稳定剂组合物总重量的0.05重量%存在。

[0069] 在某些实施方案中,稳定剂组合物可进一步包括至少一种选自有机亚磷酸酯或亚磷酸酯的化合物。在一些实施方案中,有机亚磷酸酯或亚磷酸酯化合物包括至少一种选自根据以下式1-7的化合物的有机亚磷酸酯或亚磷酸酯:

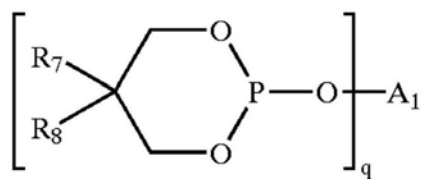


(1)

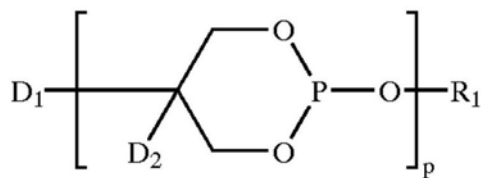


(2)

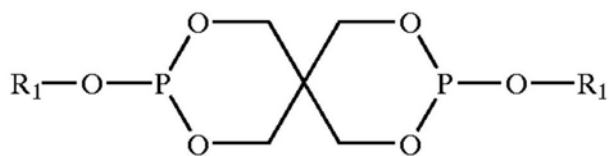
[0070]



(3)



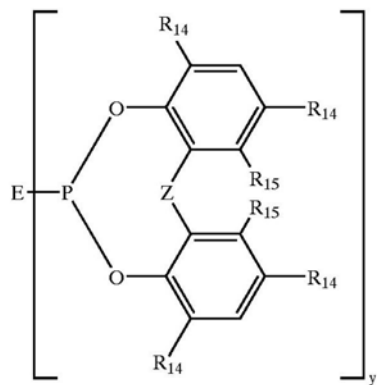
(4)



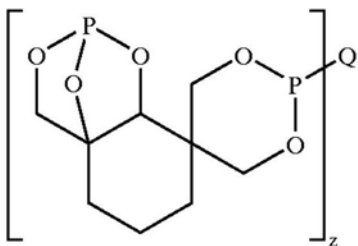
(5)

(6)

[0071]



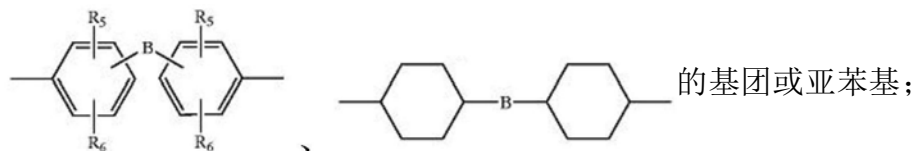
(7)



[0072] 其中下标为整数并且

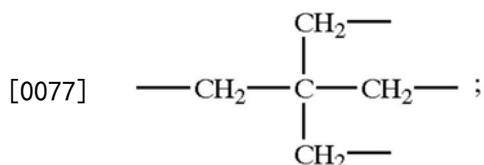
[0073] n为2、3或4;p为1或2;q为2或3;r为4-12;y为1、2或3;并且z为1-6;

[0074] 如果n为2,则A₁为C₂-C₁₈亚烷基;被氧、硫或—NR₄—间隔的C₂-C₁₂亚烷基;式



[0075] 如果n为3,则A₁为式—C_rH_{2r-1}—的基团;

[0076] 如果n为4,则A₁为



[0078] 如果n为2,则A₂与对A₁所定义的一样;

[0079] B为直接键、—CH₂—、—CHR₄—、—CR₁R₄—、硫、C₅-C₇亚环烷基或在3、4和/或5位置经1-4个C₁-C₄烷基取代的亚环己基;

[0080] 如果p为1,则D₁为C₁-C₄烷基,且如果p为2,则D₁为—CH₂OCH₂—;

[0081] 如果p为1,则D₂为C₁-C₄烷基;

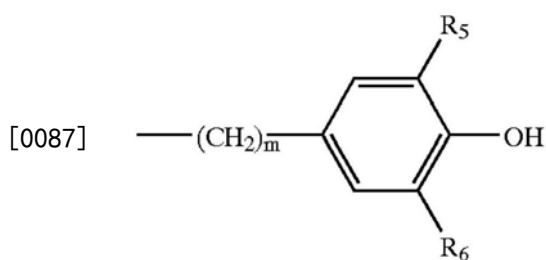
[0082] 如果y为1,则E为C₁-C₁₈烷基、—OR₁或卤素;

[0083] 如果y为2,则E为—O—A₂—O—,

[0084] 如果y为3,则E为式R₄C(CH₂O—)₃或N(CH₂CH₂O—)₃的基团;

[0085] Q为至少z价醇或酚基团,该基团经由氧原子与磷原子连接;

[0086] 相互独立的R₁、R₂和R₃为未取代或经卤素、—COOR₄、—CN或—CONR₄R₄取代的C₁-C₁₈烷基;被氧、硫或—NR₄—间隔的C₂-C₁₈烷基;C₇-C₉苯基烷基;C₅-C₁₂环烷基、苯基或萘基;经卤素、1-3个烷基或总共具有1-18个碳原子的烷氧基或经C₇-C₉苯基烷基取代的萘基或苯基;或下式的基团



[0088] 其中m为3-6的整数;

[0089] R₄为氢、C₁-C₈烷基、C₅-C₁₂环烷基或C₇-C₉苯基烷基,

[0090] 相互独立的R₅和R₆为氢、C₁-C₈烷基或C₅-C₆环烷基,

[0091] 如果q为2,相互独立的R₇和R₈为C₁-C₄烷基,或一起为2,3-脱氢五亚甲基;并且

[0092] 如果q为3,R₇和R₈为甲基;

[0093] R₁₄为氢、C₁-C₉烷基或环己基,

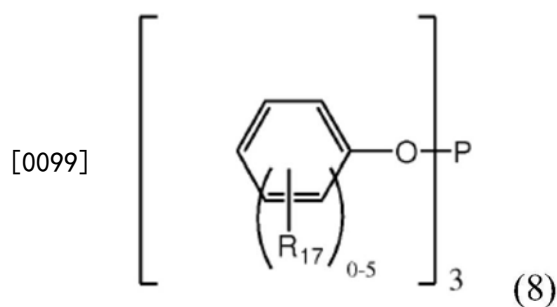
[0094] R₁₅为氢或甲基,并且如果存在两个或更多个基团R₁₄和R₁₅,则这些基团相同或不同,

[0095] X和Y各自为直接键或氧,

[0096] Z为直接键、亚甲基、—C(R₁₆)₂—或硫,并且

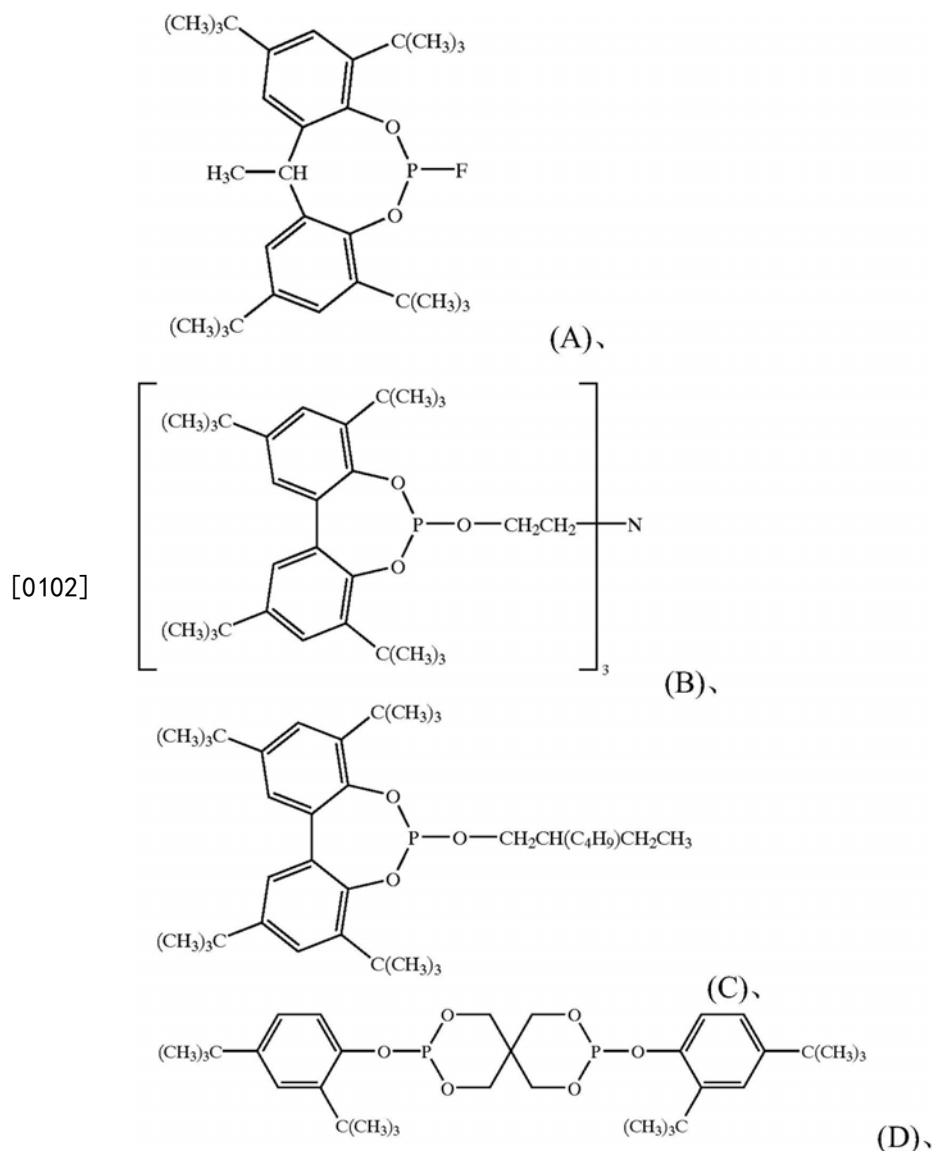
[0097] R_{16} 为 C_1 - C_8 烷基；

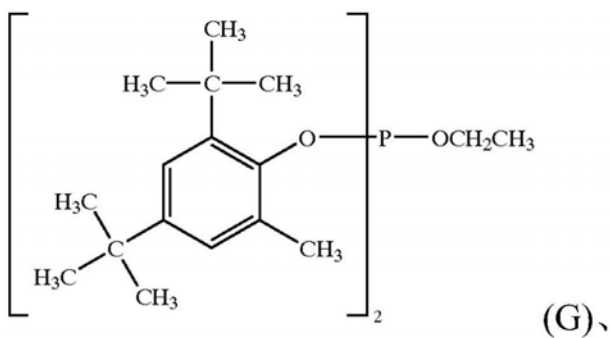
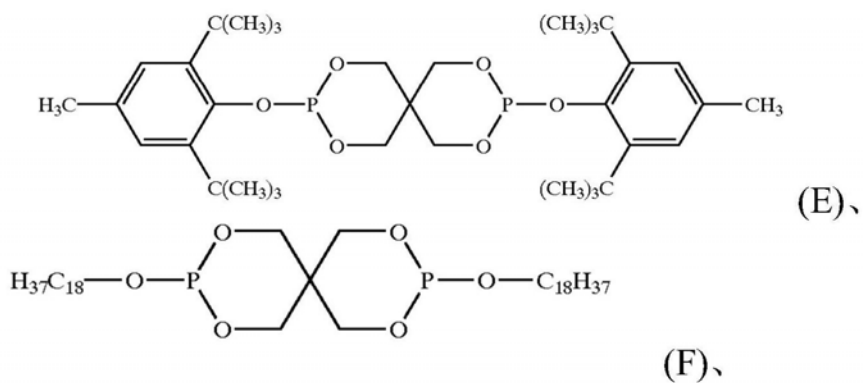
[0098] 根据式8的三芳基亚磷酸酯：



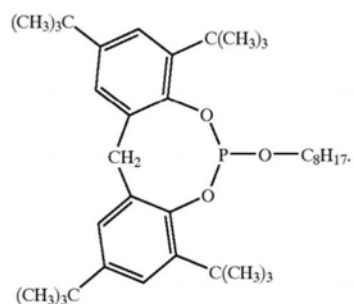
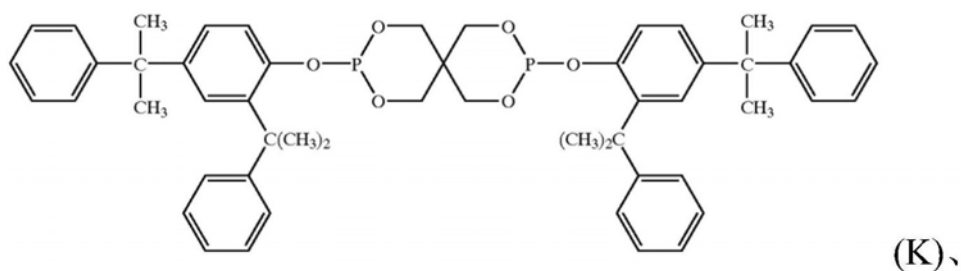
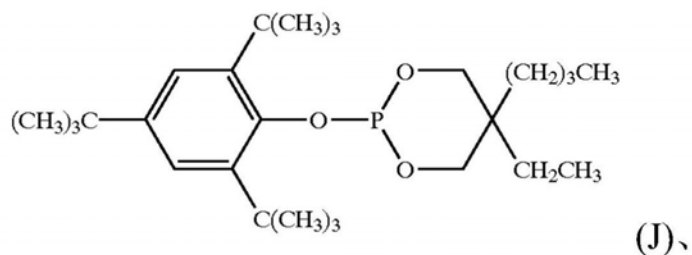
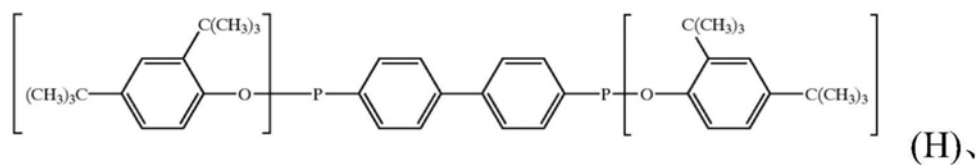
[0100] 其中 R_{17} 为式8芳香部分的0-5个位置处相同或不同的取代基，并且独立地选自由 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 烷基环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_7 - C_{20} 烷基芳基，及它们的组合。

[0101] 在一些实施方案中，优选以下有机亚磷酸酯或亚膦酸酯：亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(壬苯基)亚磷酸酯、以及式(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(J)、(K)和(L)的化合物：





[0103]



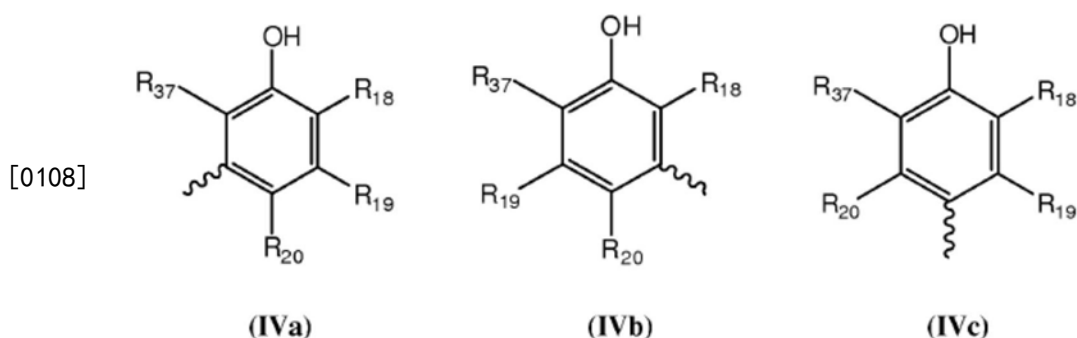
[0104] 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇2,4,6-三叔丁基苯酚亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇2,4-二枯基苯酚亚磷酸酯、2-

丁基-2-乙基-1,3-丙二醇4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚亚磷酸酯和双(2,4,6-三叔丁基-苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0105] 以下有机亚磷酸酯或亚膦酸酯特别适合用于本文所述的旋转成型方法中：三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(IRGAFOS®168)、双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(DOVERPHOS®S9228)和四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基-二亚膦酸酯(IRGAFOS®P-EPQ)。

[0106] 有机亚磷酸酯或亚膦酸酯可基于待稳定的有机材料的总重量,以0.01-10重量%的量存在。优选地,基于待稳定的有机材料的总重量,有机亚磷酸酯或亚膦酸酯的量可以是0.05-5重量%、更优选0.1-3重量%。

[0107] 在某些实施方案中,稳定剂组合物可进一步包括至少一种受阻酚化合物。适合与本文所述旋转成型方法一起使用的受阻酚包括但不限于具有根据式(IVa)、(IVb)或(IVc)中的一个或多个分子片段的受阻酚:



[0109] 其中“”表示分子片段与母体化合物(经由碳键)连接的点,其中R₁₈选自氢或C₁₋₄烷基;R₁₉和R₂₀相同或不同,并且独立地选自氢或C₁-C₂₀烷基;R₃₇选自C₁-C₁₂烷基。在一些实施方案中,R₁₈和R₃₇独立地选自甲基和叔丁基。

[0110] 以下化合物示例了适合用于本发明组合物和方法中的一些受阻酚:(1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮;1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮(IRGANOX®3114);1,1,3-三(2'-甲基-4'-羟基-5'-叔丁基苯基)丁烷;三乙二醇双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯];4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲酚);2,2'-硫代二亚乙基双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯];3-(3'-叔丁基-4'-羟基-5'-甲基苯基)丙酸十八烷酯;四亚甲基(3-叔丁基-4-羟基-5-氢化肉桂酸甲酯)甲烷;N,N'-六亚甲基双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰胺];二(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲苄基)硫代二丙酸酯;和3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷酯。

[0111] 本领域的技术人员已知也适合与本发明的方法和组合物一起使用的其它酚类包括,例如:

[0112] 2,6-二叔丁基-4-甲酚;2-叔丁基-4,6-二甲酚;2,6-二叔丁基-4-乙基酚;2,6-二叔丁基-4-正丁基酚;2,6-二叔丁基-4-异丁基酚;2,6-二环戊基-4-甲酚;2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲酚;2,6-双-十八烷基-4-甲酚;2,4,6-三环己基酚;和2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲酚;

[0113] 2,2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-甲酚)(CYANOX®2246);2,2'-亚甲基-双(6-叔

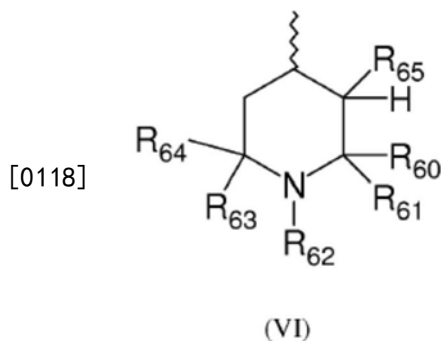
丁基-4-乙基酚)(CYANOX®425);2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚);2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-环己基酚);2,2'-亚甲基-双(6-壬基-4-甲酚);2,2'-亚甲基-双(6-壬基-4-甲酚);2,2'-亚甲基-双(6-(α -甲基苄基)-4-壬基酚);2,2'-亚甲基-双(6-(α , α -二甲苄基)-4-壬基-酚);2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基酚);2,2'-亚乙基-双(6-叔丁基-4-异丁基酚);4,4'-亚甲基-双(2,6-二叔丁基酚);4,4'-亚甲基-双(6-叔丁基-2-甲酚);1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲酚)丁烷2,6-二-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲酚;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)-3-十二烷基-巯基丁烷;乙二醇-双(3,3'-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)-丁酸酯)-二-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)-双环戊二烯;二-(2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苄基-1)对苯二甲酸酯;和其它酚类,例如双酚的单丙烯酸酯,例如双2,4-二叔丁基苯酚单丙烯酸亚乙酯;

[0114] 氢醌,例如2,6-二叔丁基-4-甲氧基酚;2,5-二叔丁基氢醌;2,5-二叔戊基-氢醌;和2,6-联苯基-4-十八烷氧基酚;和

[0115] 硫代二苯醚,例如2,2'-硫代-双(6-叔丁基-4-甲酚);2,2'-硫代-双(4-辛基酚);4,4'-硫代-双(6-叔丁基-3-甲酚);和4,4'-硫代-双(6-叔丁基-2-甲酚)。

[0116] 根据本发明的稳定剂组合物可进一步包括使有机材料耐受可见光和/或紫外光照射的降解作用的有效量的一种或多种辅助稳定剂和/或添加剂,其包括但不限于:受阻胺光稳定剂、受阻羟基苯甲酸酯、苯酚镍(nickel phenolate)、紫外光稳定剂、抗氧剂及它们的组合。

[0117] 适合与根据本发明的方法和稳定剂组合物一起使用的受阻胺光稳定剂包括,例如具有式(VI)或式(VIa)的分子片段的化合物:

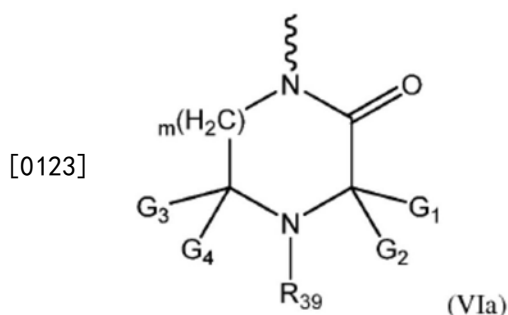


[0119] 其中

[0120] R_{62} 选自以下组中:氢、OH、 C_1 - C_{20} 烷基、 $-CH_2CN$ 、 C_1 - C_{12} 酰基和 C_1 - C_{18} 烷氧基;

[0121] R_{65} 选自氢和 C_1 - C_8 烷基;并且

[0122] R_{60} 、 R_{61} 、 R_{63} 和 R_{64} 的每个独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基,或 R_{60} 和 R_{61} 和/或 R_{63} 和 R_{64} 及与之连接的碳一起形成 C_5 - C_{10} 环烷基;



[0124] 其中

[0125] m 为1-2的整数；

[0126] R_{39} 选自：氢、OH、 C_1-C_{20} 烷基、 $-CH_2CN$ 、 C_1-C_{12} 酰基和 C_1-C_{18} 烷氧基；并且

[0127] G_1-G_4 的每个独立地选自 C_1-C_{20} 烷基。

[0128] 特别适合与本发明一起使用的受阻胺光稳定剂包括但不限于双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯；双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)正丁基3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯；1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物；2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基硬脂酸酯；2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基十二烷酸酯；1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基硬脂酸酯；1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基十二烷酸酯；N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物；三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氨基三乙酸酯；四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯；4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啶；4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶；双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯；3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮；双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯；双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯；N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物；2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物；2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物；8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮；3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮；3-十二烷基-1-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮；3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮；4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物；N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物；1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷、2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物；2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷；氧代-哌嗪基-三嗪；7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物；

[0129] N-烷氧基受阻胺光稳定剂，包括但不限于四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯(MARK®LA-57)；1,2,3,4-丁烷四羧酸四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯(MARK®LA-52)；1,2,3,4-丁烷四羧酸1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基十三烷基酯(MARK®LA-62)；1,2,3,4-丁烷四羧酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基十三烷基酯(MARK®

LA-67); 1,2,3,4-丁烷四羧酸与2,2,6,6-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]-十一烷-3,9-二乙醇,1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯的聚合物(MARK®LA-63); 1,2,3,4-丁烷四羧酸与2,2,6,6-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]-十一烷-3,9-二乙醇2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯的聚合物(MARK®LA-68); 双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)碳酸酯(MARK®LA-81; aka STAB®LA-81,可向Adeka Palmarole, Saint-Louis, France购买); TINUVIN® 123; TINUVIN® NOR 371; TINUVIN® XT-850/XT-855; FLAMESTAB® NOR 116; 和EP 0 889 085中公开的受阻胺光稳定剂;

[0130] 羟基取代的N-烷氧基HALS,包括但不限于美国专利号US 6,271,377中公开的HALS,例如1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇; 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶; 1-(4-十八酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)-2-十八酰氧基-2-甲基丙烷; 1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇; 1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇和琥珀酸二甲酯的反应产物;

[0131] WO 2007/104689中公开的任何四甲基哌啶基,包括但不限于2,2,4,4-四甲基-7-氧杂-3,20-二氮杂二螺[5.1.11.2]二十一烷-21-酮(HOSTAVIN®N20); 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇与高级脂肪酸的酯(CYASORB®3853); 3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮(SANDUVOR®3055); 及其石蜡反应产物,例如HALS NOW (LS X-N-0-W1);

[0132] 美国专利号US 6,843,939、7,109,259、4,240,961、4,480,092、4,629,752、4,639,479、5,013,836、5,310,771和WO 88/08863中公开的哌嗪酮化合物及其衍生物,包括但不限于1H-吡咯-2,5-二酮、1-十八烷基-与(1-甲基乙烯基)苯和1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1H-吡咯-2,5-二酮的聚合物; 1,1',1''-[1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三[(环己基亚氨基)-2,1-乙烷二基]]三[3,3,5,5-四甲基-哌嗪酮; 1,1',1''-[1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三[(环己基亚氨基)-2,1-乙烷二基]]三[3,3,4,5,5-五甲基-哌嗪酮; 7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物; N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物; 1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷、2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物; N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物; 2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物; 2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物; 2-[(2-羟乙基)氨基]-4,6-双[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁氨基-1,3,5-三嗪; 丙二酸[(4-甲氧基苯基)-亚甲基]-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯; 四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯; 苯丙酸3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-1-[2-[3-[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基]-1-氧代丙氧基]乙基]-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯; N-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N'-十二烷基草酰胺; 三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氨基三乙酸酯; 1,5-二氧杂螺{5,5}十一烷-3,3-二羧酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基); 1,5-二氧杂螺{5,5}十一烷-3,3-二羧酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基); 1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物; N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨

基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物;1,2,3,4-丁烷四羧酸1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基十三烷基酯;四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯;1,2,3,4-丁烷四羧酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基十三烷基酯;四(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯;2,2,4,4-四甲基-21-氧代-7-氧杂-3.20-二氮杂螺(5.1.11.2)-二十一烷-20-丙酸-十二烷基酯和2,2,4,4-四甲基-21-氧代-7-氧杂-3.20-二氮杂螺(5.1.11.2)-二十一烷-20-丙酸-十四烷基酯的混合物;六氢-2,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1H,4H,5H,8H-2,3a,4a,6,7a,8a-六氮杂环戊[def]芴-4,8-二酮;聚甲基[丙基-3-氧基(2',2',6',6'-四甲基-4,4'-哌啶基)]硅氧烷;聚甲基[丙基-3-氧基(1',2',2',6',6'-五甲基-4,4'-哌啶基)]硅氧烷;甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯和2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基丙烯酸酯的共聚物;混合的C₂₀-C₂₄α-烯烃和(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酰亚胺的共聚物;1,2,3,4-丁烷四羧酸与β,β,β',β'-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯的聚合物;1,2,3,4-丁烷四羧酸与β,β,β',β'-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇的聚合物、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯共聚物;1,3-苯二羧酰胺N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基);1,1'-(1,10-二氧代-1,10-癸二基)-双(六氢-2,2,4,4,6-五甲基嘧啶);乙二酰胺N-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-N'-十二烷基;甲酰胺N,N'-1,6-己二基双[N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)];D-葡萄糖醇1,3:2,4-双O-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶亚基)-;2,2,4,4-四甲基-7-氧杂-3,20-二氮杂-21-氧代-二螺[5.1.11.2]二十一烷;2-甲基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-2-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]-丙酰胺;7-氧杂-3,20-二氮杂二螺[5.1.11.2]二十一烷-20-丙酸2,2,4,4-四甲基-21-氧代-十二烷基酯;N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-β-氨基丙酸十二烷基酯;N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N'-氨基草酰胺;N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-3-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]-丙酰胺;4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物;3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1-乙酰基-2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯;双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)正丁基3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯;三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氨基三乙酸酯;1,1'-(1,2-乙烷二基)双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮);4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啶;4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯;3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮;双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯;双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯;8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮;3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物;2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷;1,5-二氧杂螺{5,5}十一烷-3,3-二羧酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)和1,5-二氧杂螺{5,5}十一烷-3,3-二羧酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基);N¹-(β-羟乙基)3,3-五亚甲基-5,5-二甲基哌嗪-2-酮;N¹-叔辛基-3,3,5,5-四甲基-二氮杂^草-2-酮;N¹-叔辛基-3,3-五亚甲基-5,5-六亚甲基-二氮杂^草-2-酮;N¹-叔辛基-3,3-五亚甲

基-5,5-二甲基哌嗪-2-酮;反式-1,2-环己烷-双(N^1 -5,5-二甲基-3,3-五亚甲基-2-哌嗪酮);反式-1,2-环己烷-双(N^1 -3,3,5,5-二螺五亚甲基-2-哌嗪酮); N^1 -异丙基-1,4-二氮杂二螺-(3,3,5,5)五亚甲基-2-哌嗪酮; N^1 -异丙基-1,4-二氮杂二螺-3,3-五亚甲基-5,5-四亚甲基-2-哌嗪酮; N^1 -异丙基-5,5-二甲基-3,3-五亚甲基-2-哌嗪酮;反式-1,2-环己烷-双 N^1 -(二甲基-3,3-五亚甲基-2-哌嗪酮); N^1 -辛基-5,5-二甲基-3,3-五亚甲基-1,4-二氮杂~~草~~-2-酮;和 N^1 -辛基-1,4-二氮杂二螺-(3,3,5,5)五亚甲基-1,5-二氮杂~~草~~-2-酮。适合与本发明一起使用的其它空间位阻胺包括,例如EP 1 308 084中公开的任何空间位阻胺。

[0133] 基于待稳定的有机材料的总重量,受阻胺组分可以0.01-10重量%的量存在。优选地,基于待稳定的有机材料的总重量,受阻胺的量可以是0.05-5重量%,并且更优选为0.1-3重量%。

[0134] 适合与本发明一起使用的其它光稳定剂包括以下一种或多种:

[0135] 2-(2'-羟苯基)苯并三唑,例如2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑;2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑;2-(5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑;2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑;2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟苯基)-5-氯-苯并三唑;2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯-苯并三唑;2-(3'-sec-丁基-5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑;2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑;2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟苯基)苯并三唑;2-(3',5'-双(α,α -二甲苄基)-2'-羟苯基)苯并三唑;2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑;2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-羰基乙基]-2'-羟苯基)-5-氯-苯并三唑;2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑;2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑;2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑;2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基]-2'-羟苯基)苯并三唑;2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑;2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑;2,2'-亚甲基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基酚];2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇300的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$,其中 $R=3'$ -叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基;2-[2'-羟基-3'-(α,α -二甲苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基]苯并三唑;2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α -二甲苄基)-苯基]苯并三唑;

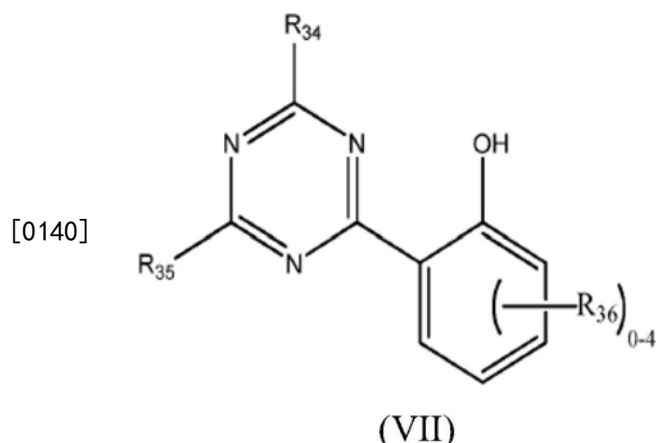
[0136] 2-羟基二苯甲酮,例如4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物;

[0137] 经取代和未经取代的苯甲酸的酯,例如4-叔丁基-苯基水杨酸酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯基酯、二苯甲酰间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰)间苯二酚、苯甲酰间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷酯、2-甲基-4,6-二叔丁基苯基3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯;

[0138] 镍化合物,例如2,2'-硫代-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚]的镍络合物,例如1:1或1:2络合物,含有或不含额外配体,例如正丁基胺、三乙醇胺或N-环己基二乙醇胺;二丁基二硫代氨基甲酸镍;单烷基酯的镍盐,例如4-羟基-3,5-二叔丁基苄基磷酸的甲酯或乙酯;酮肟的镍络合物,例如2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍络合物;含有或不含额外配体

的1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡唑的镍络合物;和

[0139] 根据式(VII)的2-(2'-羟苯基)-1,3,5-三嗪化合物:



[0141] 其中 R_{34} 和 R_{35} 的每个独立地选自任选取代的 C_6-C_{10} 芳基、 C_1-C_{10} 烷基取代的氨基、 C_1-C_{10} 酰基和 C_1-C_{10} 烷氧基;并且其中 R_{36} 是式VII的苯氧基部分的0-4个位置处相同或不同的取代基,并且独立地选自羟基、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷氧基酯和 C_1-C_{12} 酰基。这种2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪包括但不限于4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-均三嗪(CYASORB®1164,可向Cytec Industries Inc.购买);4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2,4-二羟苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二羟苯基)-6-(4-氯苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-(2-羟基-乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-(2-羟基-乙氧基)苯基]-6-(2,4-二甲基苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(4-溴苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二羟苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-均三嗪;2,4-双(4-联苯基)-6-[2-羟基-4-[(辛氧基羰基)亚乙基氧基]苯基]-均三嗪;2,4-双(4-联苯基)-6-[2-羟基-4-(2-乙基己氧基)苯基]-均三嗪;2-苯基-4-[2-羟基-4-(3-仲丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-6-[2-羟基-4-(3-仲戊氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪;2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-苄氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪;2,4-双(2-羟基-4-正丁氧基苯基)-6-(2,4-二正丁氧基苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-壬氧基-2-羟基丙氧基)-5- α -枯基苯基]-均三嗪;亚甲基双[2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪];按5:4:1比例在3:5'、5:5'和3:3'位置桥接的亚甲基桥接二聚体混合物;2,4,6-三(2-羟基-4-异辛氧基羰基异亚丙氧基-苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-己氧基-5- α -枯基苯基)-均三嗪;2-(2,4,6-三甲基苯基)-4,6-双[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪;2,4,6-三[2-羟基-4-(3-仲丁氧基-2-羟基丙氧基)-苯基]-均三嗪;4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十二烷氧基-2-羟基丙氧基)苯基)-均三嗪和4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十三烷氧基-2-羟基丙氧基)苯基)-均三嗪的混合物(TINUVIN®400,可向BASF Corp.购买);4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4(3-(2-乙基己氧基)-2-羟基丙氧基)-苯基)-均三嗪;4,6-二苯基-2-(4-己氧基-2-羟苯基)-均三嗪;2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[2-(2-乙基己酰氧基)乙氧基]酚(ADK STAB®LA-46,可向Adeka Palmarole, Saint-Louis, France购买);2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪;丙酸2,2',2''-

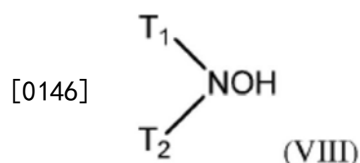
[1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三[(3-羟基-4,1-亚苯基)氧基]]三-1,1',1''-三辛基酯(TINUVIN®477,可向BASF Corp.购买);丙酸2-[4-[4,6-双([1,1'-联苯基]-4-基)-1,3,5-三嗪-2-基]-3-羟基苯氧基]-异辛基酯(TINUVIN®479,可向BASF Corp.购买),及它们的组合。适合与本发明一起使用的其它三嗪化合物包括EP 1 308 084中描述了三嗪化合物(例如式IIId的)和美国专利申请号13/144861(公开号2011/0272648)中描述了三嗪化合物。

[0142] 在某些实施方案中,根据本发明的稳定剂组合物包括至少一种受阻胺光稳定剂和至少一种紫外光吸收剂的共混物。

[0143] 适合与根据本发明的稳定剂组合物一起使用的抗氧剂包括本领域传统上已知的任何抗氧剂。特别适合的抗氧剂包括美国专利号US 6,444,733中列出的任何抗氧剂。在某些实施方案中,根据本发明的稳定剂组合物可进一步包括生育酚化合物(例如, α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚、其异构体、及其混合物)和/或生育三烯酚化合物(例如, α 、 β 、 γ 、 δ -生育三烯酚、其异构体、及其混合物)。

[0144] 根据本发明的稳定剂组合物的其它实施方案包括选自以下的至少一种化合物:

[0145] 根据式VIII的羟胺化合物:

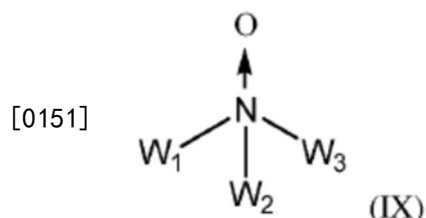


[0147] 其中

[0148] T_1 选自任选取代的 C_1 - C_{36} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基和 C_7 - C_9 芳烷基;并且

[0149] T_2 选自氢或 T_1 ;和

[0150] 根据式IX的氧化叔胺化合物:



[0152] 其中

[0153] W_1 和 W_2 各自独立地选自 C_6 - C_{36} 烷基和 C_6 - C_{36} 环烷基烷基,其中所述 C_6 - C_{36} 烷基选自直链或支链 C_6 - C_{36} 烷基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_7 - C_{36} 芳烷基、 C_7 - C_{36} 烷芳基、 C_5 - C_{36} 环烷基、 C_6 - C_{36} 烷基环烷基;

[0154] W_3 选自 C_1 - C_{36} 烷基和 C_6 - C_{36} 环烷基烷基,其中 C_1 - C_{36} 烷基选自直链或支链 C_1 - C_{36} 烷基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_7 - C_{36} 芳烷基、 C_7 - C_{36} 烷芳基、 C_5 - C_{36} 环烷基、 C_6 - C_{36} 烷基环烷基;条件是 W_1 、 W_2 和 W_3 中的至少一个含有 β 碳-氢键;并且其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基和环烷基烷基可以被1-16个以下基团间断: -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-COO-、-OCO-、-CO-、-NW₄-、-CONW₄-以及-NW₄CO-基团,或其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基和环烷基烯丙基可被1-16个选自以下的基团取代: -OW₄、-SW₄、-COOW₄、-OCOW₄、-COW₄、-N(W₄)₂、-CON(W₄)₂、-NW₄COW₄和含有-C(CH₃)(CH₂R_x)NL(CH₂R_x)

(CH₃)C—基团的5-元环和6-元环,或其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基和环烷基烷基经以上提到的基团间隔和取代;并且

[0155] 其中

[0156] W₄选自氢或C₁-C₈烷基;

[0157] R_x选自氢或甲基;并且

[0158] L选自C₁-C₃₀烷基、其中R为C₁-C₃₀直链或支链烷基的--C(O)R部分,或其中R为C₁-C₃₀直链或支链烷基的--OR部分;并且其中所述芳基可以被选自1-3个卤素、C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基或其组合取代。

[0159] 在特定的实施方案中,优先选择根据式VIII的N,N-二烷基羟胺化合物,其中T₁和T₂的每个独立地选自苄基、乙基、辛基、月桂基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基;或其中T₁和T各自为氢化牛油胺中存在的烷基混合物。

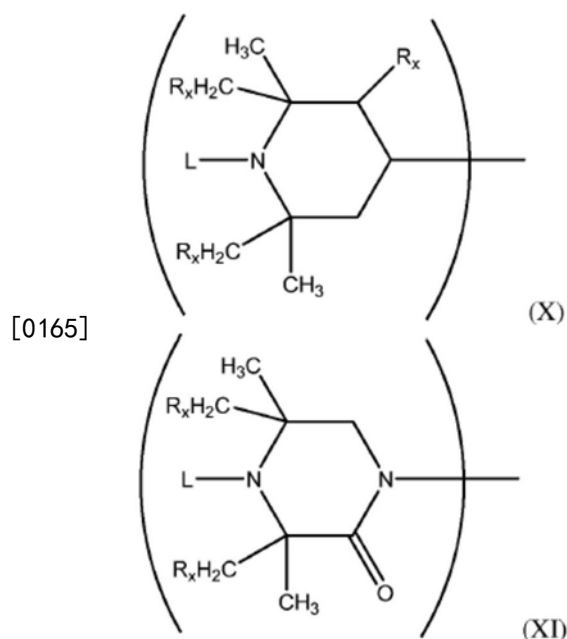
[0160] 在某些实施方案中,根据式VIII的羟胺化合物选自:N,N-二苄基羟胺;N,N-二乙基羟胺;N,N-二辛基羟胺;N,N-二月桂基羟胺;N,N-双十二烷基羟胺;N,N-双十四烷基羟胺;N,N-双十六烷基羟胺;N,N-双十八烷基羟胺;N-十六烷基-N-十四烷基羟胺;N-十六烷基-N-十七烷基羟胺;N-十六烷基-N-十八烷基羟胺;N-十七烷基-N-十八烷基羟胺;N,N-二(氢化牛油)羟胺;和通过直接氧化N,N-二(氢化牛油)胺生成的N,N-二(烷基)羟胺。

[0161] 在某些实施方案中,优先选择式IX的那些结构,其中W₁和W₂独立地为苄基或经取代的苄基。也可以W₁、W₂和W₃的每个均为相同残基。在其它实施方案中,W₁和W₂可以是8-26个碳原子的烷基,更优选为10-26个碳原子的烷基。W₃可以是1-22个碳原子的烷基,更优选为甲基或经取代的甲基。其它优选的氧化胺包括其中W₁、W₂和W₃为6-36个碳原子的相同烷基的氧化胺。优选地,前述W₁、W₂和W₃的所有残基均为饱和烃残基,或含有前述—O—、—S—、—SO—、—CO₂—、—CO—或—CON—部分的至少一个的饱和烃残基。本领域的技术人员可以能够为W₁、W₂和W₃的每个预想其它可用的残基,只要不缩小本发明。

[0162] 饱和氧化胺还可以包括聚(氧化胺)。聚(氧化胺)指每个分子含有至少两个氧化叔胺的氧化叔胺。示例性的聚(氧化胺),也称为“聚(氧化叔胺)”包括但不限于脂肪族和脂环族二胺的氧化叔胺类似物,例如1,4-二氨基丁烷;1,6-二氨基己烷;1,10-二氨基癸烷;和1,4-二氨基环己烷,和芳香基二胺,例如二氨基蒽醌和二氨基茴香醚。

[0163] 与本发明一起使用的合适的氧化胺还包括源自前述二胺低聚物和聚合物的氧化叔胺。有用的氧化胺还包括与聚合物如聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯等连接的氧化胺。氧化胺与聚合物连接时,每个聚合物的氧化胺数量可变化很大,因为并非全部聚合物链都需要含有氧化胺。前述所有氧化胺可任选含有至少一个—O—、—S—、—SO—、—CO₂—、—CO—或—CONW₄—部分。在一个优选实施方案中,聚合氧化叔胺的每个氧化叔胺均含有C₁残基。

[0164] 式IX的基团W₁、W₂和W₃可与含有受阻胺的分子连接。受阻胺在本领域中已知,并且本发明的氧化胺可以以任何方式并且在受阻胺的结构位置中与受阻胺连接。当作为氧化胺化合物的一部分时,有用的受阻胺包括通式X和XI的受阻胺:



[0166] 其中L和 R_x 如以上所定义。

[0167] 还包括每个分子含有一个以上受阻胺和一个以上饱和氧化胺的氧化胺。如以上所讨论,受阻胺可与聚(氧化叔胺)连接或与聚合物基体连接。

[0168] 基于待稳定的有机材料的重量,可按总计约0.0005重量%至约5重量%,尤其约0.001重量%至约2重量%,通常约0.01%重量至约2重量%的量使用羟胺衍生物和/或氧化胺衍生物。

[0169] 在其它实施方案中,稳定剂组合物进一步包括任选添加剂,其可包括选自辅助添加剂、成核剂、填料、增强剂及它们的组合的至少一种化合物。

[0170] 这种添加剂的实例包括但不限于:

[0171] 基本(basic)辅助添加剂,例如三聚氰胺、聚乙烯吡咯烷酮、双氰胺、氰尿酸三烯丙酯、脲衍生物、胍衍生物、胺、聚酰胺、聚氨酯、高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐,例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山嵛酸镁、硬脂酸镁、蓖麻醇酸钠和棕榈酸钾、焦儿茶酚锑或焦儿茶酚锌;

[0172] 成核剂,例如无机物如滑石、金属氧化物如二氧化钛或氧化镁、优选碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐;有机化合物,例如单或聚羧酸及其盐,例如4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、琥珀酸钠或苯甲酸钠;聚合化合物例如离子共聚物(离聚物);

[0173] 填料和增强剂,例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃泡、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物(例如氢氧化铝或氢氧化镁)、炭黑、石墨、木屑和其它天然产物的粉末或纤维、合成纤维;抗冲改性剂;

[0174] 苯并呋喃酮和吡啶酮,例如美国专利号US 4,325,863、4,338,244、5,175,312、5,216,052、5,252,643、5,369,159、5,488,117、5,356,966、5,367,008、5,428,162、5,428,177、5,516,920、DE-A-4316611、DE-A-4316622、DE-A-4316876、EP-A-0589839或EP-A-0591102中公开的那些,或3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、5,7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并呋喃-2-酮、3,3'-双[5,7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并呋喃-2-酮]、5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并

呋喃-2-酮、3-(4-乙酰氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、3-(3,5-二甲基-4-特戊酰氧基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮；

[0175] 金属失活剂,例如N,N'-二苯基草酰胺、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-羟苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(亚苄基)草酰二肼、草酰替苯胺、间苯二酰肼、癸二酰双苯基酰肼、N,N'-二乙酰基己二酸二酰肼、N,N'-双(水杨酰)草酰二酰肼、N,N'-双(水杨酰)硫代丙酰二酰肼；

[0176] 硝酮,例如N-苄基- α -苯基-硝酮、N-乙基- α -甲基-硝酮、N-辛基- α -庚基-硝酮、N-月桂基- α -十一烷基-硝酮、N-十四烷基- α -十三烷基-硝酮、N-十六烷基- α -十五烷基-硝酮、N-十八烷基- α -十七烷基-硝酮、N-十六烷基- α -十七烷基-硝酮、N-十八烷基- α -十五烷基-硝酮、N-十七烷基- α -十七烷基-硝酮、N-十八烷基- α -十六烷基-硝酮、源自N,N-二(氢化牛油)羟胺的硝酮；

[0177] 硫代增效剂,例如硫代二丙酸二月桂酯或硫代二丙酸二硬脂酰酯；和

[0178] 过氧化物清除剂,例如 β -硫代二丙酸的酯,例如月桂基、硬脂基、肉豆蔻基或十三烷基酯、巯基苯并咪唑或2-巯基苯并咪唑的锌盐、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二(十八烷基)二硫化物、季戊四醇四(β -十二烷基巯基)丙酸酯。

[0179] 适合与本发明一起使用、且不会明显削弱待稳定的有机材料性质的其它添加剂为本领域的普通技术人员已知,并且可包括例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、催化剂、流动控制剂、荧光增白剂、阻燃剂、防静电剂、澄清剂和发泡剂。

[0180] 在某些实施方案中,基于待稳定的有机材料组合物的总重量并且基于添加的稳定添加剂的数量和类型和/或待稳定材料的特征,稳定剂组合物以0.001-65.0重量%存在。在一些实施方案中,稳定剂组合物以有机材料总重量的0.01-50重量%,优选以总计的0.05-25重量%,或以总计的0.1-10重量%存在。本领域普通技术人员可以基于已知和/或文献中所描述的制备物,或仅仅通过常规试验容易地确定应该添加的稳定添加剂的量和类型。

[0181] 可通过本领域中技术人员已知的任何适合方法,将根据本发明的稳定剂组合物与待稳定的有机材料共混。在某些实施方案中,通过选自挤出、造粒、研磨和模塑成型的至少一种技术将稳定剂组合物的组分与待稳定的材料混合。在其它实施方案中,可通过熔融、溶于溶剂中、直接混合和干式混合的至少一种进行混合。

[0182] 将稳定剂组合物的组分和任选其它添加剂并入待稳定的有机材料中可通过本领域中技术人员已知的任何适合方法,例如在成型之前或之后,或还通过将溶解或分散的稳定剂混合物涂到待稳定的有机材料上进行,需要或不需后续蒸发溶剂。也可将稳定剂组分和任选其它添加剂呈母料形式添加到待稳定的有机材料中。

[0183] 例如,也可在聚合之前或期间或交联之前添加稳定剂组合物的组分和任选其它添加剂。它们也可呈纯净形式(即,净的并直接添加到树脂中)并入待稳定的有机材料中或封装在石蜡、油或聚合物中。也可预混(即,混合在一起)各种添加剂,以简单地添加到待稳定的有机材料中。也可将稳定剂组合物的组分和任选其它添加剂喷涂到待稳定的有机材料上。它们能够稀释其它添加剂(例如上述传统添加剂)或其熔体,以便也可将它们与这些添加剂一起喷涂到待稳定的材料上。在球形聚合的聚合物情况下,例如,有利的可以是任选与其它添加剂一起通过喷涂而涂覆稳定剂组合物的组分。

[0184] 已经提到了根据本发明的稳定剂组合物用于稳定有机材料的用途。相应地,本发明的另一方面提供了:(i) 稳定由于来自光、氧气和热的作用而经受降解和/或变色的有机材料的方法;(ii) 增强有机材料的加工稳定性的方法;和(iii) 减少或防止有机材料变色的方法。这些方法各自通过在加工之前、期间或之后向待稳定的有机材料添加稳定量的如整篇说明书和权利要求所述的本发明的稳定剂组合物实现。在某些实施方案中,可向待稳定的有机材料添加含根据本发明的稳定剂组合物的母料组合物。

[0185] 适合稳定的各种无生命的有机材料包括但不限于聚烯烃、聚酯、聚醚、聚酮、聚酰胺、天然和合成橡胶、聚氨酯、聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚缩醛、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯丙烯腈、丙烯酸酯苯乙烯丙烯腈、醋酸丁酸纤维素、纤维素聚合物、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯硫醚、聚苯醚聚砜、聚醚砜、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚酮、脂肪族聚酮、热塑性烯烃、氨基树脂交联的聚丙烯酸酯和聚酯、聚异氰酸酯交联的聚酯和聚丙烯酸酯、酚/醛、脲/醛和三聚氰胺/甲醛树脂、干性和不干性醇酸树脂、醇酸树脂、聚酯树脂、用三聚氰胺树脂交联的丙烯酸酯树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、环氧树脂、交联环氧树脂(源自脂肪族、脂环族、杂环和芳族缩水甘油化合物,其与酸酐或胺交联)、聚硅氧烷、迈克尔加成聚合物、胺、具有活化不饱和和亚甲基化合物的封闭型胺、具有活化不饱和和亚甲基化合物的酮亚胺、与不饱和丙烯酸聚乙醚乙酸酯树脂组合的聚酮亚胺、与不饱和丙烯酸树脂组合的聚酮亚胺、可辐射固化组合物、环氧三聚氰胺树脂、有机染料、化妆品、纤维素基纸配制品、照相胶片纸、纤维、石蜡和油墨。

[0186] 在某些实施方案中,待稳定的无生命的有机材料为聚烯烃。适合这样与根据本发明的稳定剂组合物一起使用的聚烯烃的实例至少包括以下:

[0187] (A) 单烯烃聚合物,例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯和聚-4-甲基戊-1-烯;二烯烃聚合物,例如聚异戊二烯或聚丁二烯;以及环烯烃聚合物,例如环戊烯或降冰片烯的聚合物、聚乙烯(其任选可经交联),例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)和(ULDPE);

[0188] (B) 聚烯烃,即(A)中例示的单烯烃聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯,可通过不同方法制备,并且特别通过以下方法制备:

[0189] i) 自由基聚合(通常在高压和升高的温度下);或

[0190] ii) 使用通常含有周期表IVb、Vb、VIb或VIII族的一种或一种以上金属的催化剂进行的催化聚合。这些金属通常具有一个或一个以上可以是p-或s-配位的配体,通常为氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、烯基和/或芳基。这些金属络合物可呈游离形式或固定在基体上,通常固定在活化氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可溶或不可溶于聚合介质。催化剂本身可用于聚合中或可使用其它活化剂,通常为烷基金属、金属氢化物、金属卤代烷、金属烷基氧化物或金属烷基氧烷,所述金属为周期表Ia、IIa和/或IIIa族的元素。可用其它酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团方便地使活化剂改性。这些催化体系通常称为Phillips催化剂、Standard Oil Indiana催化剂、Ziegler-Natta催化剂、TNZ(DuPont)催化剂、金属茂或单位点催化剂(SSC);

[0191] (C) (A)下提到的聚合物的混合物,例如聚丙烯与聚异丁烯、聚丙烯与聚乙烯(例如

PP/HDPE、PP/LDPE)的混合物,和不同类型的聚乙烯(例如LDPE/HDPE)的混合物;和

[0192] (D) 单烯烃和二烯烃相互或与其它乙烯基单体的共聚物,例如乙烯/丙烯共聚物、线性低密度聚乙烯(LLDPE)及其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物、丙烯/丁-1-烯共聚物、丙烯/异丁烯共聚物、乙烯/丁-1-烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/醋酸乙烯共聚物及其与一氧化碳的共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及其盐(离聚物)、以及乙烯与丙烯和二烯例如己二烯、双环戊二烯或亚乙基-降冰片烯的三聚物;和这种共聚物相互和与以上(A)中提到的聚合物的混合物,例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物、LDPE/乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA和交替或无规的聚亚烷基/一氧化碳共聚物及其与其它聚合物如聚酰胺的混合物。

[0193] 也可考虑将本发明的稳定剂组合物用于各种工业成型方法中以生产稳定的模制品。相应地,另一方面,本发明提供了通过向工业成型设备或装置,或在工业成型方法中添加聚合有机材料和聚合物稳定量的如本文描述和要求保护的根据本发明的稳定剂组合物,并使稳定的聚合材料在设备/装置循环并因此在成型方法中循环,从而生产模制品的方法。

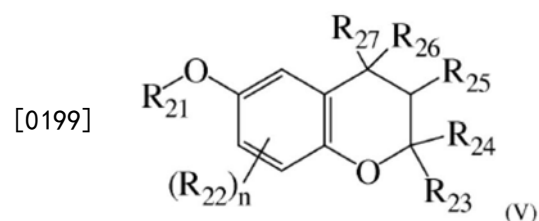
[0194] 本领域的技术人员可以认识到,所述组合物和方法适合与任何工业成型方法一起使用,并且易于适于任何工业成型方法,包括但不限于注射成型、旋转成型、吹塑成型、卷到卷成型、金属注射成型、压制成型、转移成型、浸渍成型、气体辅助成型、嵌件注射成型、微成型、反应注射成型和双射注射成型及其任何变化或组合。

[0195] 在本文所述方法的某些实施方案中,稳定剂组合物按待稳定的有机材料总重量的0.001重量%-65.0重量%,优选0.01%-25重量%,更优选按待稳定的有机材料总重量的0.01重量%-10重量%存在。

[0196] 还预期可将本文所述的稳定剂组合物的组分和/或待稳定的有机材料装在试剂盒中。所述试剂盒可包括各自单独包装或配制的根据本发明的至少一种稳定剂组合物的一种或多种组分、至少一种待稳定的材料(例如,聚合物组合物(例如聚烯烃)) and 至少一种其它任选的添加剂,或组合包装或配制的根据本发明的至少一种稳定剂组合物的一种或多种组分、至少一种待稳定的材料和至少一种其它任选添加剂。因此,稳定剂组合物的一种或多种组分可存在于第一容器中,并且所述试剂盒可在第二或其它容器中任选包括稳定剂组合物的一种或多种组分,和/或待稳定的材料。将所述一个或多个容器置于包装内,并且所述包装可任选包括包装上呈标签或网址形式,或呈包括在试剂盒包装内的插页形式的施用或混合说明书。试剂盒可包括额外的组分,或施用或混合所述组分以及溶剂的其它工具或用于配制的其它工具。

[0197] 其它实施方案

[0198] 1. 一种稳定剂组合物,其包含稳定量的根据式(V)的基于苯并二氢吡喃的化合物:



[0200] 其中

[0201] R_{21} 选自 COR_{28} 或 $Si(R_{29})_3$,其中 R_{28} 选自H或 C_1-C_{20} 烷基;并且 R_{29} 选自 C_1-C_{12} 烷基或烷氧基;

[0202] R_{22} 是在式V芳香部分的 $n=0-3$ 个位置处可以相同或不同的取代基,并且独立地选自H或 C_1-C_{12} 烷基;

[0203] R_{23} 选自H或 C_1-C_{12} 烷基;

[0204] R_{24} 选自H或 C_1-C_{20} 烷基;并且

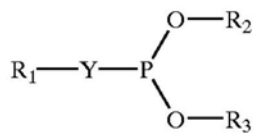
[0205] $R_{25}-R_{27}$ 中的每个独立地选自以下组中:H、 C_1-C_{12} 烷基和 OR_{30} ,其中 R_{30} 选自H或 C_1-C_{12} 烷基;并且

[0206] R_{27} 为H或为与 R_{26} 一起形成 $-O-$ 的键。

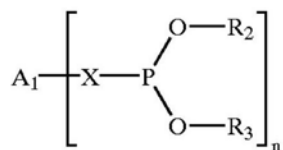
[0207] 2.根据实施方案1所述的稳定剂组合物,其进一步包含选自有机亚磷酸酯类或亚膦酸酯类的至少一种化合物。

[0208] 3.根据实施方案2所述的稳定剂组合物,其中所述至少一种有机亚磷酸酯或亚膦酸酯选自根据式1-7的化合物:

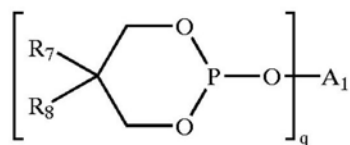
(1)



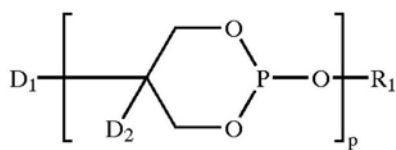
(2)



(3)



(4)

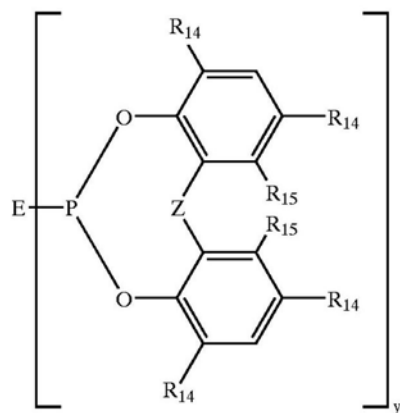


(5)

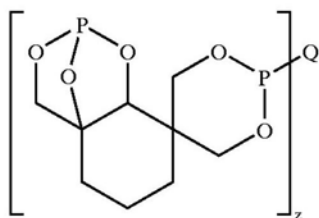


[0209]

(6)



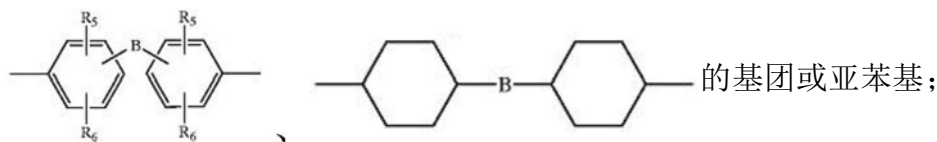
(7)



[0210] 其中下标为整数,并且

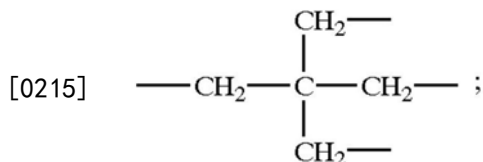
[0211] n为2、3或4;p为1或2;q为2或3;r为4-12;y为1、2或3;并且z为1-6;

[0212] 如果n为2,则A₁为C₂-C₁₈亚烷基;被氧、硫或-NR₄—间隔的C₂-C₁₂亚烷基;式



[0213] 如果 n 为3,则 A_1 为式 $-C_{rH_{2r-1}}-$ 的基团;

[0214] 如果 n 为4,则 A_1 为



[0216] 如果 n 为2,则 A_2 与对 A_1 所定义的一样;

[0217] B 为直接键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHR}_4-$ 、 $-\text{CR}_1\text{R}_4-$ 、硫、 C_5-C_7 亚环烷基或在3、4和/或5位置经1-4个 C_1-C_4 烷基取代的亚环己基;

[0218] 如果 p 为1,则 D_1 为 C_1-C_4 烷基,如果 p 为2,则为 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$;

[0219] 如果 p 为1,则 D_2 为 C_1-C_4 烷基;

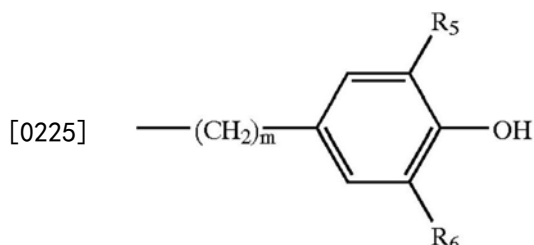
[0220] 如果 y 为1,则 E 为 C_1-C_{18} 烷基、 $-\text{OR}_1$ 或卤素;

[0221] 如果 y 为2,则 E 为 $-\text{O}-\text{A}_2-\text{O}-$,

[0222] 如果 y 为3,则 E 为式 $\text{R}_4\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)_3$ 或 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_3$ 的基团;

[0223] Q 为至少 z 价的醇或酚基团,该基团经由氧原子与磷原子连接;

[0224] 相互独立的 R_1 、 R_2 和 R_3 为未经取代或经卤素、 $-\text{COOR}_4$ 、 $-\text{CN}$ 或 $-\text{CONR}_4\text{R}_4$ 取代的 C_1-C_{18} 烷基;被氧、硫或 $-\text{NR}_4$ 一间隔的 C_2-C_{18} 烷基; C_7-C_9 苯基烷基; C_5-C_{12} 环烷基、苯基或萘基;经卤素、总共具有1-18个碳原子的1-3个烷基或烷氧基或经 C_7-C_9 苯基烷基取代的萘基或苯基;或下式的基团



[0226] 其中 m 为3-6的整数;

[0227] R_4 为氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,

[0228] 相互独立的 R_5 和 R_6 为氢、 C_1-C_8 烷基或 C_5-C_6 环烷基,

[0229] 如果 q 为2,相互独立的 R_7 和 R_8 为 C_1-C_4 烷基,或一起为2,3-脱氢五亚甲基;并且

[0230] 如果 q 为3, R_7 和 R_8 为甲基;

[0231] R_{14} 为氢、 C_1-C_9 烷基或环己基,

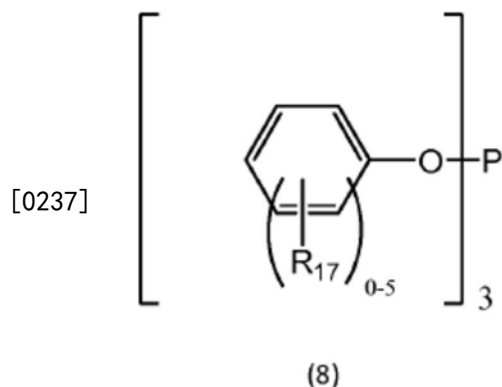
[0232] R_{15} 为氢或甲基,并且如果存在两个或更多个基团 R_{14} 和 R_{15} ,则这些基团相同或不同,

[0233] X 和 Y 各自为直接键或氧,

[0234] Z 为直接键、亚甲基、 $-\text{C}(\text{R}_{16})_2-$ 或硫,并且

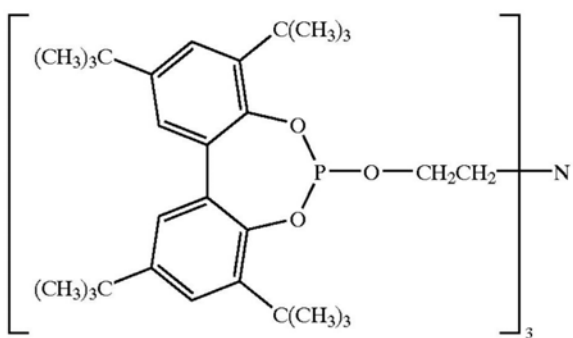
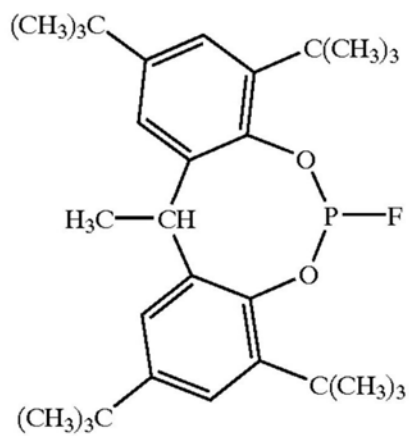
[0235] R_{16} 为 C_1-C_8 烷基;

[0236] 根据式8的三芳基亚磷酸酯：

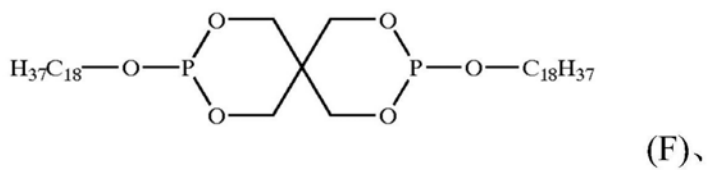
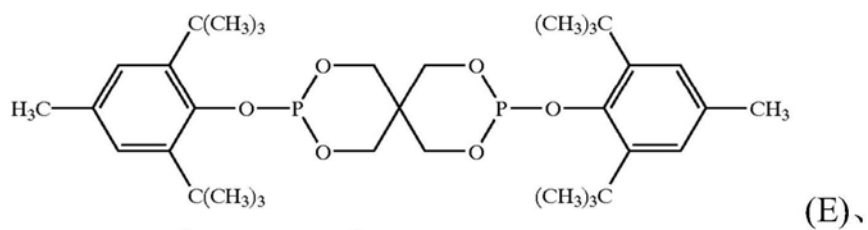
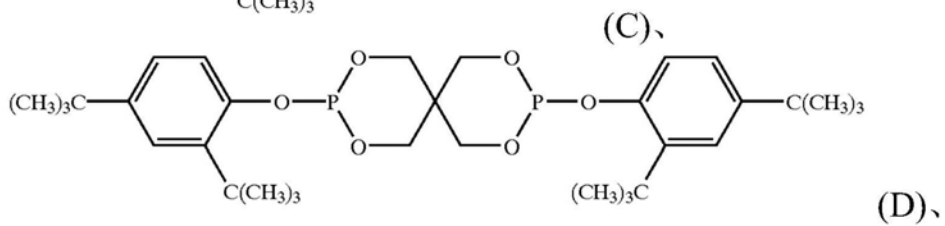
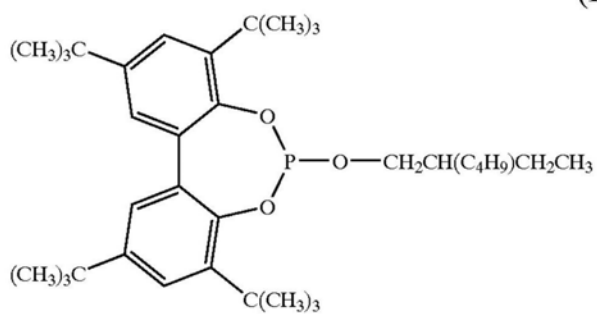


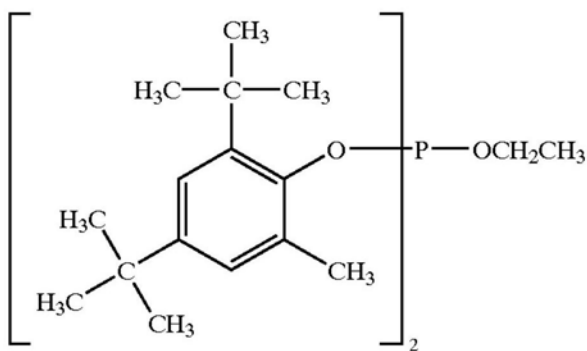
[0238] 其中 R_{17} 为式8的芳香部分的0-5个位置处相同或不同的取代基,并且独立地选自以下组中: C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_4-C_{20} 烷基环烷基、 C_6-C_{10} 芳基和 C_7-C_{20} 烷基芳基及它们的组合。

[0239] 4. 根据实施方案3所述的稳定剂组合物,其中所述有机亚磷酸酯或亚膦酸酯选自:亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(壬苯基)亚磷酸酯、式(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(J)、(K)和(L)的化合物:

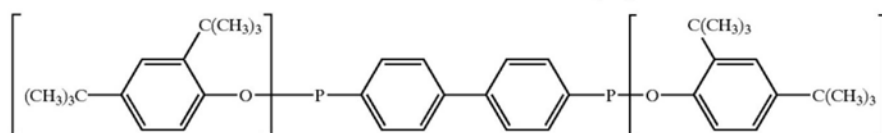


[0240]



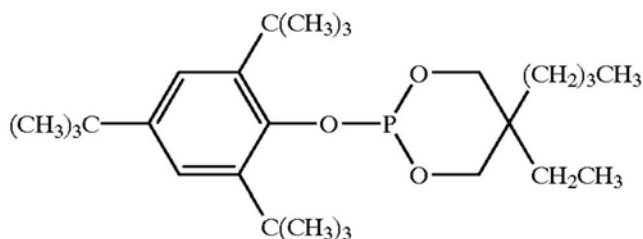


(G)、

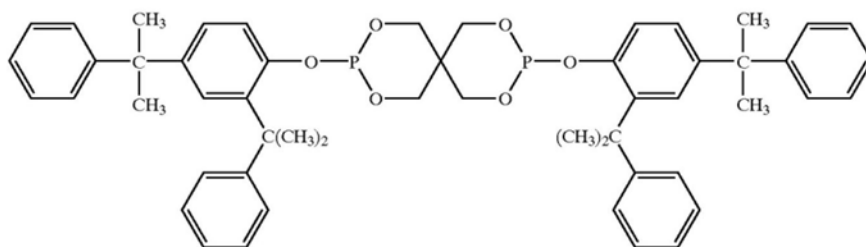


(H)、

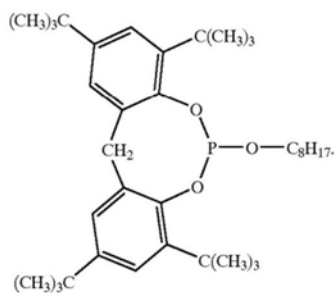
[0241]



(J)、



(K)、



(L); 和

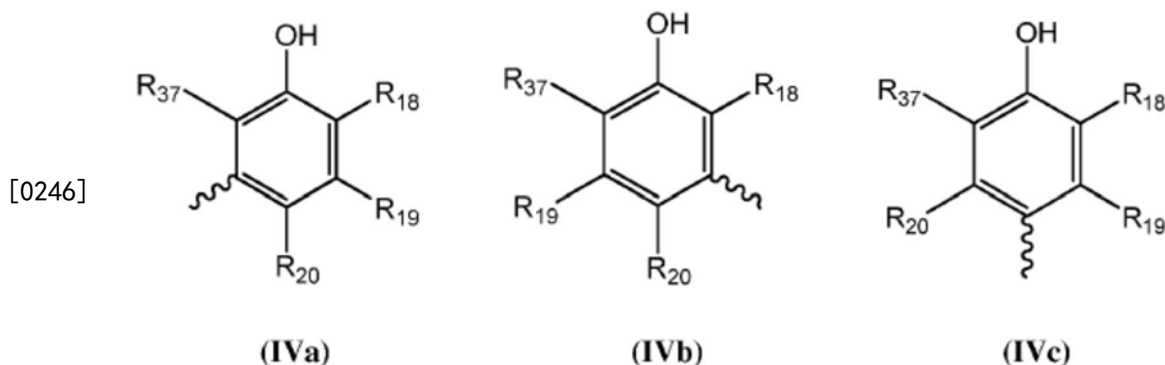
[0242] 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇2,4,6-三叔丁基苯酚亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇2,4-二枯基苯酚亚磷酸酯、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚亚磷酸酯和双(2,4,6-三叔丁基-苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0243] 5. 根据实施方案3-4中任一项所述的稳定剂组合物,其中所述至少一种有机亚磷酸酯或亚膦酸酯选自三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(IRGAFOS®168)、双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(DOVERPHOS®S9228)和四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基-二亚膦酸酯(IRGAFOS®P-EPQ)。

[0244] 6. 根据前述实施方案中任一项所述的稳定剂组合物,其进一步包含至少一种受阻

酚化合物。

[0245] 7. 根据实施方案6所述的稳定剂组合物,其中所述至少一种受阻酚化合物包含根据式(IVa)、(IVb)或(IVc)中的一个或多个的分子片段:



[0247] 其中

[0248] R_{18} 选自氢或 C_{1-4} 烷基;

[0249] R_{19} 和 R_{20} 的每个独立地选自氢或 C_1-C_{20} 烷基;并且

[0250] R_{37} 选自 C_1-C_{12} 烷基。

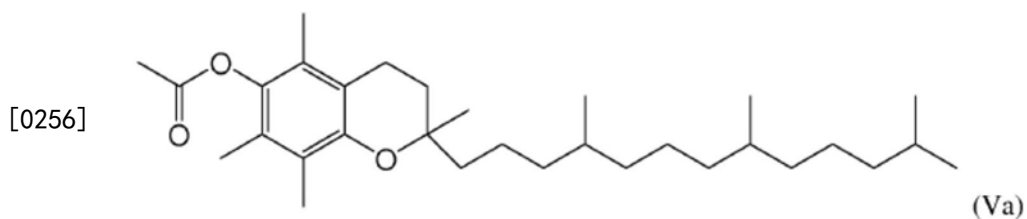
[0251] 8. 根据实施方案7所述的稳定剂组合物,其中 R_{18} 和 R_{37} 的每个独立地选自甲基或叔丁基。

[0252] 9. 根据实施方案6-8中任一项所述的稳定剂组合物,其中所述至少一种受阻酚化合物选自以下组中:(1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,1,3-三(2'-甲基-4'-羟基-5'-叔丁基苯基)丁烷、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]、4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲酚)、2,2'-硫代二亚乙基双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]、3-(3'-叔丁基-4'-羟基-5'-甲基苯基)丙酸十八烷酯、四亚甲基(3-叔丁基-4-羟基-5-氢化肉桂酸甲酯)甲烷、N,N'-六亚甲基双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰胺]、二(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲苄基)硫代二丙酸酯和3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷酯。

[0253] 10. 根据前述实施方案中任一项所述的稳定剂组合物,其中 R_{22} 在至少一种情况下存在,并且为甲基。

[0254] 11. 根据前述实施方案中任一项所述的稳定剂组合物,其中 R_{24} 为 C_1-C_{18} 烷基。

[0255] 12. 根据前述实施方案中任一项所述的稳定剂组合物,其中所述基于苯并二氢吡喃的化合物为根据式(Va)的维生素E醋酸酯



[0257] 或其异构体和/或混合物。

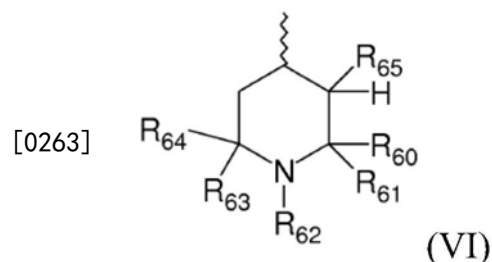
[0258] 13. 根据前述实施方案中任一项所述的稳定剂组合物,其中所述基于苯并二氢吡喃的化合物为包含根据式V的基于苯并二氢吡喃的化合物和另一种基于苯并二氢吡喃的化合物的化合物共混物。

[0259] 14. 根据前述实施方案中任一项所述的稳定剂组合物, 其中所述基于苯并二氢吡喃的化合物以稳定剂组合物总重量的0.001-5.0重量%存在。

[0260] 15. 根据实施方案14所述的稳定剂组合物, 其中所述基于苯并二氢吡喃的化合物以稳定剂组合物总重量的0.01-1.0重量%存在。

[0261] 16. 根据前述实施方案中任一项所述的稳定剂组合物, 其进一步包含有效量的选自以下组中的光稳定剂: 受阻胺光稳定剂、受阻羟基苯甲酸酯、苯酚镍、紫外光稳定剂及它们的组合。

[0262] 17. 根据实施方案16所述的稳定剂组合物, 其中所述光稳定剂为包含根据式 (VI) 或式 (VIa) 的分子片段的受阻胺光稳定剂化合物:

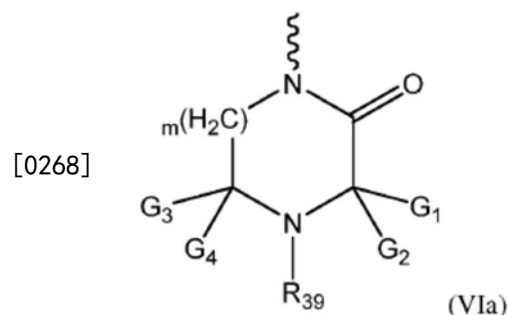


[0264] 其中

[0265] R_{62} 选自以下组中: 氢、OH、 C_1 - C_{20} 烷基、 $-CH_2CN$ 、 C_1 - C_{12} 酰基和 C_1 - C_{18} 烷氧基;

[0266] R_{65} 选自以下组中: 氢和 C_1 - C_8 烷基; 并且

[0267] R_{60} 、 R_{61} 、 R_{63} 和 R_{64} 的每个独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基, 或 R_{60} 和 R_{61} 和/或 R_{63} 和 R_{64} 和与之连接的碳一起形成 C_5 - C_{10} 环烷基;



[0269] 其中

[0270] m 为 1-2 的整数;

[0271] R_{39} 选自以下组中: 氢、OH、 C_1 - C_{20} 烷基、 $-CH_2CN$ 、 C_1 - C_{12} 酰基和 C_1 - C_{18} 烷氧基; 并且

[0272] G_1 - G_4 的每个独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基。

[0273] 18. 根据实施方案16或17所述的稳定剂组合物, 其中所述受阻胺光稳定剂选自由以下组中的成员: 双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯; 双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯; 双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯; 双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯; 双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)正丁基3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯; 1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物; 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基硬脂酸酯; 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基十二烷酸酯; 1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基硬脂酸酯; 1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基十二烷酸酯; N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物; 三(2,2,6,6-四甲基哌

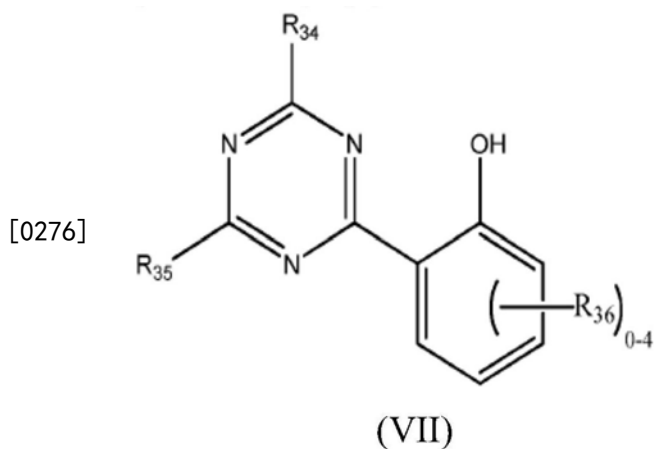
啉-4-基)次氨基三乙酸酯;四(2,2,6,6-四甲基哌啉-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯;4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啉;4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啉;双(1,2,2,6,6-五甲基哌啉基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯;3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮;双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啉基)癸二酸酯;双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啉基)琥珀酸酯;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啉-4-基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物;2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啉基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物;2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啉基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物;8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮;3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基哌啉-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啉-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啉的混合物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啉-4-基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物;1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷、2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啉的缩合物;2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷;氧代-哌嗪基-三嗪;7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物;四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啉基)丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯;1,2,3,4-丁烷四羧酸四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啉基)酯;1,2,3,4-丁烷四羧酸1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啉基十三烷基酯;1,2,3,4-丁烷四羧酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啉基十三烷基酯;1,2,3,4-丁烷四羧酸与2,2,6,6-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]-十一烷-3,9-二乙醇,1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啉基酯的聚合物;1,2,3,4-丁烷四羧酸与2,2,6,6-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]-十一烷-3,9-二乙醇2,2,6,6-四甲基-4-哌啉基酯的聚合物;双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啉-4-基)碳酸酯;1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啉醇;1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啉;1-(4-十八酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啉-1-基氧基)-2-十八酰氧基-2-甲基丙烷;1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啉醇;1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啉醇和琥珀酸二甲酯的反应产物;2,2,4,4-四甲基-7-氧杂-3,20-二氮杂二螺[5.1.11.2]二十一烷-21-酮;2,2,6,6-四甲基-4-哌啉醇与高级脂肪酸的酯;3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啉基)吡咯烷-2,5-二酮;1H-吡咯-2,5-二酮、1-十八烷基-与(1-甲基乙烯基)苯和1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啉基)-1H-吡咯-2,5-二酮的聚合物;1,1',1''-[1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三[(环己基亚氨基)-2,1-乙烷二基]]三[3,3,5,5-四甲基-哌嗪酮;1,1',1''-[1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三[(环己基亚氨基)-2,1-乙烷二基]]三[3,3,4,5,5-五甲基-哌嗪酮;7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啉-4-基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物;1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷、2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啉的缩合物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啉-4-基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物;2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啉基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物;2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啉基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物;2-[(2-羟乙基)氨基]-4,6-双[N-(1-环己氧基-

2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁氨基-1,3,5-三嗪;丙二酸[(4-甲氧基苯基)-亚甲基]-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯;四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯;苯丙酸3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-1-[2-[3-[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基]-1-氧代丙氧基]乙基]-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯;N-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N'-十二烷基草酰胺;三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氨基三乙酸酯;1,5-二氧杂螺{5,5}十一烷-3,3-二羧酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基);1,5-二氧杂螺{5,5}十一烷-3,3-二羧酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基);1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物;N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物;1,2,3,4-丁烷四羧酸1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基十三烷基酯;四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯;1,2,3,4-丁烷四羧酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基十三烷基酯;四(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯;2,2,4,4-四甲基-21-氧代-7-氧杂-3.20-二氮杂螺(5.1.11.2)-二十一烷-20-丙酸-十二烷酯和2,2,4,4-四甲基-21-氧代-7-氧杂-3.20-二氮杂螺(5.1.11.2)-二十一烷-20-丙酸-十四烷酯的混合物;六氢-2,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1H,4H,5H,8H-2,3a,4a,6,7a,8a-六氮杂环戊[def]芴-4,8-二酮;聚甲基[丙基-3-氧基(2',2',6',6'-四甲基-4,4'-哌啶基)]硅氧烷;聚甲基[丙基-3-氧基(1',2',2',6',6'-五甲基-4,4'-哌啶基)]硅氧烷;甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯和2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基丙烯酸酯的共聚物;混合C₂₀-C₂₄α-烯烃和(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酰亚胺的共聚物;1,2,3,4-丁烷四羧酸与β,β,β',β'-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯的聚合物;1,2,3,4-丁烷四羧酸与β,β,β',β'-四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇的聚合物、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯共聚物;1,3-苯二羧酰胺N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基);1,1'-(1,10-二氧代-1,10-癸二基)-双(六氢-2,2,4,4,6-五甲基嘧啶);乙二酰胺N-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-N'-十二烷基;甲酰胺N,N'-1,6-己二基双[N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)];D-葡萄糖醇1,3:2,4-双O-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶亚基)-;2,2,4,4-四甲基-7-氧杂-3,20-二氮杂-21-氧代-二螺[5.1.11.2]二十一烷;2-甲基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-2-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]-丙酰胺;7-氧杂-3,20-二氮杂二螺[5.1.11.2]二十一烷-20-丙酸2,2,4,4-四甲基-21-氧代-十二烷基酯;N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-β-氨基丙酸十二烷基酯;N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N'-氨基草酰胺;N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-3-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]-丙酰胺;4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物;3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1-乙酰基-2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯;双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)正丁基3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯;三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氨基三乙酸酯;1,1'-(1,2-乙烷二基)双(3,3,5,5-四甲基哌啶酮);4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啶;4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯;3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮;双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯;双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯;8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮;3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)

吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮;4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物;2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷;1,5-二氧杂螺[5,5]十一烷-3,3-二羧酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)和1,5-二氧杂螺[5,5]十一烷-3,3-二羧酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基);N¹-(β-羟乙基)3,3-五亚甲基-5,5-二甲基哌嗪-2-酮;N¹-叔辛基-3,3,5,5-四甲基-二氮杂^草-2-酮;N¹-叔辛基-3,3-五亚甲基-5,5-六亚甲基-二氮杂^草-2-酮;N¹-叔辛基-3,3-五亚甲基-5,5-二甲基哌嗪-2-酮;反式-1,2-环己烷-双(N¹-5,5-二甲基-3,3-五亚甲基-2-哌嗪酮);反式-1,2-环己烷-双(N¹-3,3,5,5-二螺五亚甲基-2-哌嗪酮);N¹-异丙基-1,4-二氮杂二螺-(3,3,5,5)五亚甲基-2-哌嗪酮;N¹-异丙基-1,4-二氮杂二螺-3,3-五亚甲基-5,5-四亚甲基-2-哌嗪酮;N¹-异丙基-5,5-二甲基-3,3-五亚甲基-2-哌嗪酮;反式-1,2-环己烷-双N¹-(二甲基-3,3-五亚甲基-2-哌嗪酮);N¹-辛基-5,5-二甲基-3,3-五亚甲基-1,4-二氮杂^草-2-酮;和N¹-辛基-1,4-二氮杂二螺-(3,3,5,5)五亚甲基-1,5-二氮杂^草-2-酮。

[0274] 19. 根据实施方案16所述的稳定剂组合物,其中所述光稳定剂为选自以下组中的紫外光吸收剂:2-羟基二苯甲酮化合物、2-(2'-羟基苯基)苯并三唑化合物、2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物及它们的组合。

[0275] 20. 根据实施方案19所述的稳定剂组合物,其中所述紫外光吸收剂为根据式(VII)的2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物:



[0277] 其中

[0278] R₃₄和R₃₅的每个独立地选自以下组中:任选取代的C₆-C₁₀芳基、C₁-C₁₀烷基-取代的氨基、C₁-C₁₀酰基和C₁-C₁₀烷氧基;并且

[0279] R₃₆是式VII苯氧基部分的0-4个位置处相同或不同的取代基,并且在每种情况下独立地选自以下组中:羟基、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₁-C₁₂烷氧基酯和C₁-C₁₂酰基。

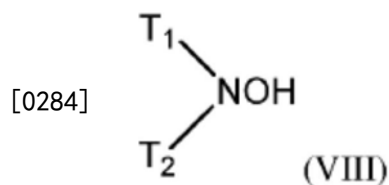
[0280] 21. 根据实施方案19或实施方案20中任一项所述的稳定剂组合物,其中所述2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物选自以下组中:4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-均三嗪(Cyasorb®1164,可向Cytec Industries Inc.购买);4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二羟基苯基)-6-(4-氯苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-(2-羟基-乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-

(2-羟基-4-(2-羟基-乙氧基)苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(4-溴苯基)-均三嗪;2,4-双[2-羟基-4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二羟基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-均三嗪;2,4-双(4-联苯基)-6-[2-羟基-4-[(辛氧基羰基)亚乙基氧基]苯基]-均三嗪;2,4-双(4-联苯基)-6-[2-羟基-4-(2-乙基己氧基)苯基]-均三嗪;2-苯基-4-[2-羟基-4-(3-仲丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-6-[2-羟基-4-(3-仲戊氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪;2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-苄氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪;2,4-双(2-羟基-4-正丁氧基苯基)-6-(2,4-二正丁氧基苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-壬氧基-2-羟基丙氧基)-5- α -枯基苯基]-均三嗪;亚甲基双{2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪};按5:4:1比例在3:5'、5:5'和3:3'位置桥接的亚甲基桥接二聚体混合物;2,4,6-三(2-羟基-4-异辛氧基羰基异亚丙氧基-苯基)-均三嗪;2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-己氧基-5- α -枯基苯基)-均三嗪;2-(2,4,6-三甲基苯基)-4,6-双[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-均三嗪;2,4,6-三[2-羟基-4-(3-仲丁氧基-2-羟基丙氧基)-苯基]-均三嗪;4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十二烷氧基-2-羟基丙氧基)苯基)-均三嗪和4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十三烷氧基-2-羟基丙氧基)苯基)-均三嗪的混合物(Tinuvin®400,可向Ciba Specialty Chemicals Corp.购买);4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4(3-(2-乙基己氧基)-2-羟基丙氧基)-苯基)-均三嗪;4,6-联苯基-2-(4-己氧基-2-羟基苯基)-均三嗪及它们的组合。

[0281] 22.根据实施方案16所述的稳定剂组合物,其中所述光稳定剂为根据实施方案17或实施方案18所述的受阻胺光稳定剂,和根据实施方案20或实施方案21所述的紫外光吸收剂。

[0282] 23.根据前述实施方案中任一项所述的稳定剂组合物,其进一步包含选自以下组中的至少一种化合物:

[0283] 根据式(VIII)的羟胺化合物:

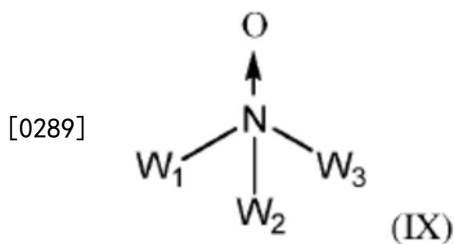


[0285] 其中

[0286] T_1 选自以下组中:任选取代的 C_1 - C_{36} 烷基、任选取代的 C_5 - C_{12} 环烷基和任选取代的 C_7 - C_9 芳烷基;并且

[0287] T_2 选自氢或 T_1 ;和

[0288] 根据式(IX)的氧化叔胺化合物:



[0290] 其中

[0291] W_1 和 W_2 的每个独立地选自 C_6-C_{36} 烃基和 C_6-C_{36} 环烷基烷基,所述 C_6-C_{36} 烃基选自以下组中:直链或支链的 C_6-C_{36} 烷基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_7-C_{36} 芳烷基、 C_7-C_{36} 烷芳基、 C_5-C_{36} 环烷基、 C_6-C_{36} 烷基环烷基;

[0292] W_3 选自 C_1-C_{36} 烃基和 C_6-C_{36} 环烷基烷基, C_1-C_{36} 烃基选自以下组中:直链或支链 C_1-C_{36} 烷基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_7-C_{36} 芳烷基、 C_7-C_{36} 烷芳基、 C_5-C_{36} 环烷基、 C_6-C_{36} 烷基环烷基;

[0293] 条件是 W_1 、 W_2 和 W_3 中的至少一个含有 β 碳-氢键;并且

[0294] 其中烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基和环烷基烷基可以被1-16个基团间隔,所述基团选自以下组中: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-NW_4-$ 、 $-CONW_4-$ 和 $-NW_4CO-$,或其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基和环烷基烯丙基可经1-16个基团取代,所述基团选自以下组中: $-OW_4$ 、 $-SW_4$ 、 $-COOW_4$ 、 $-OCOW_4$ 、 $-COW_4$ 、 $-N(W_4)_2$ 、 $-CON(W_4)_2$ 、 $-NW_4COW_4$ 和含有基团 $-C(CH_3)(CH_2R_x)NL(CH_2R_x)(CH_3)C-$ 的5-元环和6-元环,或其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基和环烷基烷基经以上提到的基团间隔和取代;并且

[0295] 其中

[0296] W_4 选自氢或 C_1-C_8 烷基;

[0297] R_x 选自氢或甲基;并且

[0298] L 选自 C_1-C_{30} 烷基、 $-C(O)R$ 部分或 $-OR$ 部分,其中 R 为 C_1-C_{30} 直链或支链的烷基;并且

[0299] 其中所述芳基可以被选自以下组中的成员取代:1-3个卤素基团、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基及它们的组合。

[0300] 24.根据实施方案23所述的稳定剂组合物,其中根据式(VIII)所述的化合物为N,N-二烷基羟胺,其中 T_1 和 T_2 的每个独立地选自以下组中:苄基、乙基、辛基、月桂基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基;或其中 T_1 和 T_2 的每个为氢化牛油胺中存在的烷基混合物。

[0301] 25.根据实施方案23或实施方案24所述的稳定剂组合物,其中根据式(VIII)所述的化合物为N,N-二烷基羟胺,其选自以下组中:N,N-二苄基羟胺、N,N-二乙基羟胺、N,N-二辛基羟胺、N,N-二月桂基羟胺、N,N-双十二烷基羟胺、N,N-双十四烷基羟胺、N,N-双十六烷基羟胺、N,N-双十八烷基羟胺、N-十六烷基-N-十四烷基羟胺、N-十六烷基-N-十七烷基羟胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟胺和N,N-二(氢化牛油)羟胺。

[0302] 26.根据前述实施方案中任一项所述的稳定剂组合物,其进一步包含选自以下组中的至少一种化合物:辅助添加剂、生育酚化合物、成核剂、填料、增强剂、聚合物添加剂及它们的组合。

[0303] 27.根据实施方案26所述的稳定剂组合物,其中所述生育酚化合物选自以下组中:

α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚、其异构体、相关生育三烯酚及它们的混合物。

[0304] 28. 一种母料组合物, 其包含如实施方案1-27中任一项中定义的稳定剂组合物, 和与待稳定的有机材料相同或相容的有机材料。

[0305] 29. 一种稳定由于来自光、氧气或热的作用而经受降解和/或变色的有机材料的方法, 所述方法包括:

[0306] 添加稳定量的如实施方案1-27中任一项中定义的稳定剂组合物或如实施方案28中定义的母料组合物。

[0307] 30. 一种增强有机材料的加工稳定性的方法, 所述方法包括在加工之前或期间, 添加稳定量的如实施方案1-27中任一项中定义的稳定剂组合物或如实施方案28中定义的母料组合物。

[0308] 30. 一种减少或防止有机材料的变色的方法, 所述方法包括在加工之前或期间, 添加稳定量的如实施方案1-27中任一项中定义的稳定剂组合物或如实施方案28中定义的母料组合物。

[0309] 31. 一种生产成型制品的方法, 所述方法包括向进行工业成型的装置或方法中添加聚合有机材料和聚合物稳定量的如实施方案1-27中任一项中定义的稳定剂组合物, 或如实施方案28中定义的母料组合物; 并且使经稳定的聚合有机材料在整个工业成型方法中循环。

[0310] 32. 根据实施方案31所述的方法, 其中所述工业成型方法或装置选自注射成型、旋转成型、吹塑成型、卷到卷成型、金属注射成型、压制成型、传递成型、浸渍成型、气体辅助成型、嵌件注射成型、微成型、反应注射成型和双射注射成型。

[0311] 33. 根据实施方案29-32中任一项所述的方法, 其中所述稳定剂组合物以待稳定的有机材料总重量的0.001-65.0重量%存在。

[0312] 34. 根据实施方案33所述的方法, 其中所述稳定剂组合物以待稳定的有机材料总重量的0.01-25重量%存在。

[0313] 35. 根据实施方案34中任一项所述的方法, 其中所述稳定剂组合物以待稳定的有机材料总重量的0.01-10重量%存在。

[0314] 36. 根据实施方案29-35中任一项所述的方法, 其中所述待稳定的有机材料选自以下组中: 聚烯烃、聚酯、聚醚、聚酮、聚酰胺、天然和合成橡胶、聚氨酯、聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚缩醛、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯丙烯腈、丙烯酸酯苯乙烯丙烯腈、醋酸丁酸纤维素、纤维素聚合物、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯硫醚、聚苯醚聚砜、聚醚砜、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚酮、脂肪族聚酮、热塑性烯烃、氨基树脂交联的聚丙烯酸酯和聚酯、聚异氰酸酯交联的聚酯和聚丙烯酸酯、酚/醛、脲/醛和三聚氰胺/甲醛树脂、干性和不干性醇酸树脂、醇酸树脂、聚酯树脂、与三聚氰胺树脂交联的丙烯酸酯树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、环氧树脂、交联环氧树脂(源自脂肪族、脂环族、杂环和芳族缩水甘油化合物, 与酸酐或胺交联)、聚硅氧烷、迈克尔加成聚合物、胺、具有活化不饱和和亚甲基化合物的封闭型胺、具有活化不饱和和亚甲基化合物的酮亚胺、与不饱和丙烯酸聚乙酰乙酸酯树脂组合的聚酮亚胺、与不饱和丙烯酸树脂组合的聚酮亚胺、可辐射固化组合物、环氧三聚氰胺树脂、有机染料、化妆品、纤维素基纸配制品、照相胶片纸、纤维、石蜡和油墨。

[0315] 37. 根据实施方案36所述的方法, 其中所述待稳定的有机材料为选自以下组中的聚烯烃聚合物: i) 选自聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯的单烯烃聚合物; ii) 选自聚异戊二烯或聚丁二烯的二烯烃聚合物; iii) 选自环戊烯和降冰片烯的环烯烃聚合物; iv) 选自任选交联的聚乙烯、高密度聚乙烯 (HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯 (HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯 (HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯 (MDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、极低密度聚乙烯 (VLDPE) 和超低密度聚乙烯 (ULDPE) 的聚乙烯; v) 其共聚物; 及vi) 其混合物。

[0316] 38. 一种用于稳定有机材料的试剂盒, 其在一个或多个容器中包含稳定量的如实施方案1-27中任一项中定义的稳定剂组合物。

[0317] 39. 根据事实方案38所述的试剂盒, 其在一同或额外的容器中进一步包含辅助添加剂。

[0318] 40. 一种成型制品:

[0319] a) 包含如实施方案1-27中任一项中定义的稳定剂组合物, 或如实施方案28中定义的母料组合物; 或

[0320] b) 通过根据实施方案31-37中任一项所述的方法生产。

实施例

[0321] 提供以下实施例以帮助本领域的技术人员进一步理解本发明的某些实施方案。这些实施例旨在说明目的而不得解释为限制本发明各实施方案的范围。

[0322] 作为流动性标度, 工业上主要使用熔融指数(下文也称为MI) 预测有机聚合物材料的加工性或指示标准和质量控制。MI显示了通过施加一定负荷, 将在指定温度下熔融的高分子量聚合物从具有标准长度和直径的圆形模头挤出10min时按重量计的流动速率(单位: g), 并且用作熔体粘度的指数。在高分子量聚合物中, MI值越低的聚丙烯在加工期间的稳定性越好, 而MI值越高的则在加工期间稳定性差。重复测量MI后, 数值显示出较小变化的聚合物被视为具有更强的MI保持效果, 并且在加工期间的稳定性较高。

[0323] 将添加剂捏合进有机聚合物材料(例如通过多次挤出)时, 也将黄度指数(下文也称为YI) 广泛用作评价聚合物材料变色的标度。黄度指数(YI) 用比色计测量, 其中数值越大意味着变色或显色越强烈, 数值越小意味着加工期间着色越少, 因此为优等。

[0324] 现通过以下实施例连同附图一起揭示根据本发明的稳定剂组合物和方法提供的优越的优点和出乎意料的性能。

[0325] 实施例1

[0326] 通过多次挤出测试用根据本发明的稳定剂组合物稳定的有机聚合物组合物的流变性质。

[0327] 图1A: 呈维生素E醋酸酯形式的根据本发明的稳定剂组合物(0.15%) 和硬脂酸锌(0.05%) 一起与Profax 6301聚丙烯均聚物(可向LyondellBasell Industries购买) 干混(B), 并且与没有任何稳定剂添加剂组合物的聚丙烯比较(A)。Killion单螺杆挤出机设有60目筛网, 280℃熔融温度和100RPM的螺杆速度。挤出共混物5次(挤出并且再挤出4次)。每次之后收集样品并测定熔融指数。收集每次通过的样品, 根据ASTM D1238-10在Dynisco熔融指数仪上测试熔体流动指数。

[0328] 如相应的图1A所示,结果显示不含稳定剂组合物(A)的聚丙烯样品仅可加工两次,而共混有0.15%维生素E醋酸酯的聚丙烯材料挤出4次。

[0329] 图1B:如上所述制备聚丙烯样品并且多次挤出。(A):无稳定添加剂;(B):0.15%维生素E醋酸酯;(C):0.15%维生素E;(D)0.075%维生素E和0.075%维生素E醋酸酯。含有稳定添加剂的所有样品也与0.05%硬脂酸锌共混。如图1B所示,以比较样品A、B或C为基础,样品D显示出比预期更好的性能。

[0330] 实施例2

[0331] 测量有机材料的机械性能(用断裂伸长率%测定)以了解有机材料如何受加工影响。如实施例1中干混及混炼两种配制品,没有稳定剂添加剂(B)或与0.15%的维生素E醋酸酯和0.05%硬脂酸锌(C)混合。挤出混炼材料,然后收集并压制成型成1/16"厚片材。未加工的聚丙烯样品(A)也压制成型成1/16"厚片材。使用冲床压机将拉伸样品切成5型(ASTM D638)狗骨形试样。在MTS拉力试验机上以2"/min十字头速度下测试样品。将5个样品的中值用于所有分析。使用未加工的聚丙烯作为基线对照,计算含有和不含根据本发明的稳定剂组合物的聚丙烯样品的伸长率保持百分数。

[0332] 如相应的图2所示,与未加工的聚丙烯树脂(A)相比,样品(C)在伸长率保持性方面显示出比样品(B)有明显提高。

[0333] 实施例3

[0334] 测量含有和不含稳定剂组合物的有机聚合物组合物的黄度指数以评价变色。通过干混相同浓度的现有技术的稳定添加剂或根据本发明的稳定添加剂与低密度聚乙烯制备样品。使用设有60目筛网、250℃熔融温度和100RPM螺杆速度的Killion单螺杆挤出机进行混炼。再挤出样品额外4次(总共5次)。每次收集混炼材料的样品。使用Greta Macbeth Color i7分光光度计测定黄度指数(ASTM E313)。(A):无稳定添加剂;(B)0.1%IRGANOX®1010酚类抗氧剂(可向BASF购买);(C):0.1%CYANOX®1790酚类抗氧剂(可向Cytec Industries Inc.购买);(D)0.1%维生素E醋酸酯。含有稳定添加剂的所有样品还含有0.05%硬脂酸锌。

[0335] 如相应图3所示,黄度指数显示样品(B)和(C)比(D)更黄(即,赋予聚乙烯更多颜色),样品(B)和(C)的 δ 在第3次和第5次明显增大。因为没有赋予颜色的稳定添加剂,对照样品(A)(无稳定添加剂)的黄度指数仍较低。本领域的技术人员可进一步认识和预期仅用维生素E稳定的聚乙烯样品的黄度指数比样品(B)和(C)更高,因为本领域中已知维生素E使聚合物基质严重变色,酚类抗氧剂例如IRGANOX®1010和CYANOX®1790减轻了通过使用维生素E作为稳定添加剂所引起的不良变色。

[0336] 相应地,根据本发明的稳定剂组合物和方法为目前已知和使用的稳定剂体系提供了出乎意料且优越的优势。总之,这些实验显示,用根据本发明的稳定剂体系稳定的有机材料的具有改善的机械和流变性能,并且根据本发明的稳定剂组合物不会赋予向其中添加了稳定剂组合物的材料不利的颜色特征。

[0337] 本申请通篇已提到了各种专利和/或科学参考文献。这些出版物的公开内容整体特此以引用的方式并入,就像本文所著述一样。鉴于以上描述和实施例,本领域的普通技术人员将能够实践所要求保护的公开内容,无需过度实验。

[0338] 虽然前面的描述已经显示、描述和指出了本教导的基本新特征,但是应理解在不

背离本教导范围的前提下,本领域的技术人员可在所示设备细节的形式及其用途上做各种省略、替代和变化。因此,本教导的范围不得限于前面的讨论,但是应受所附权利要求书限定。

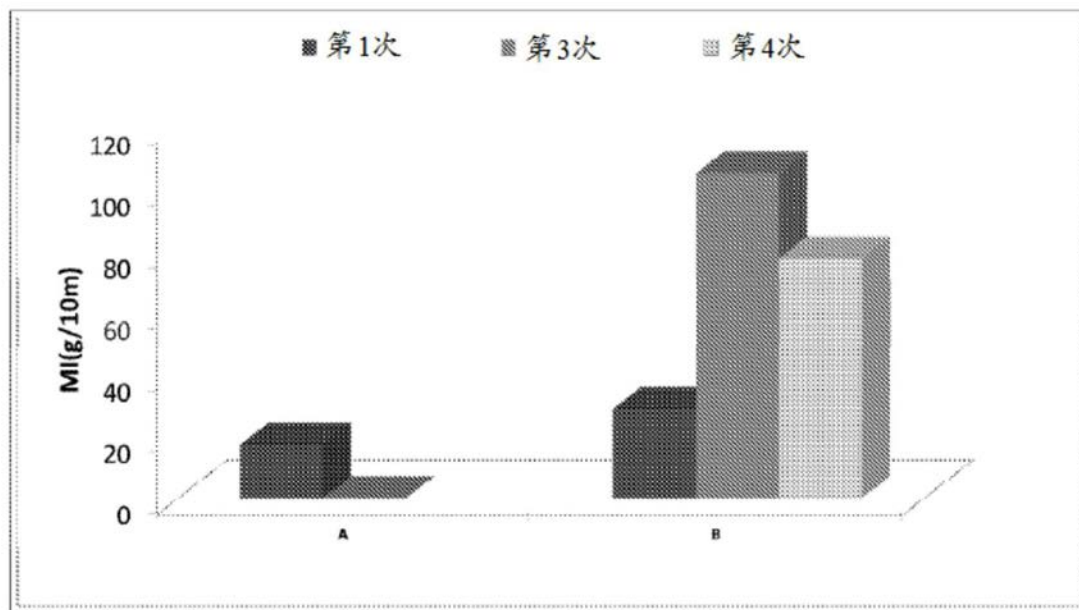


图1A

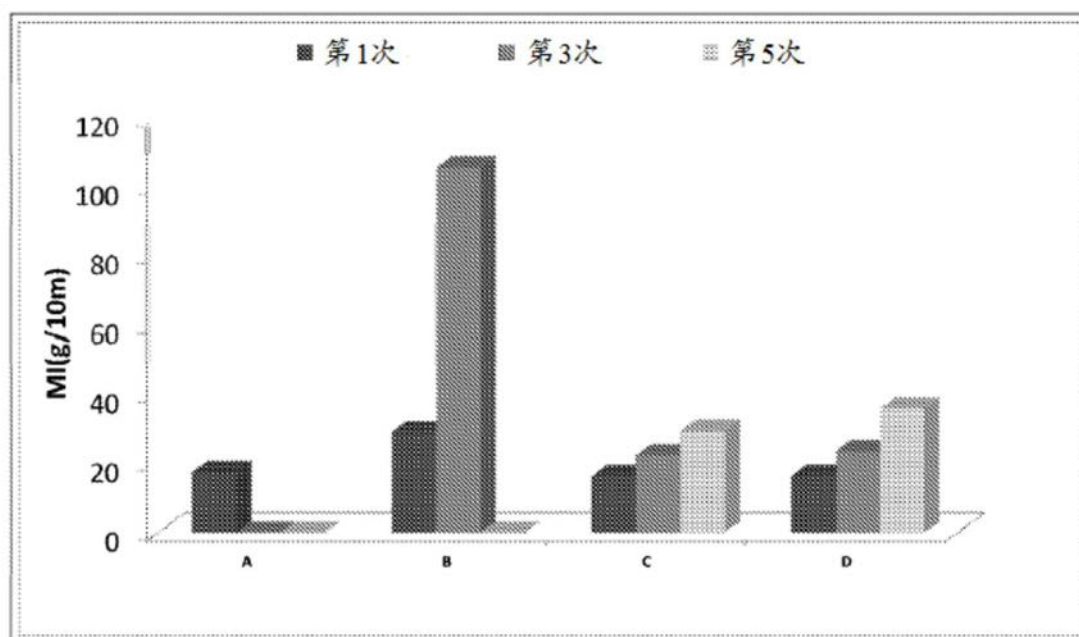


图1B

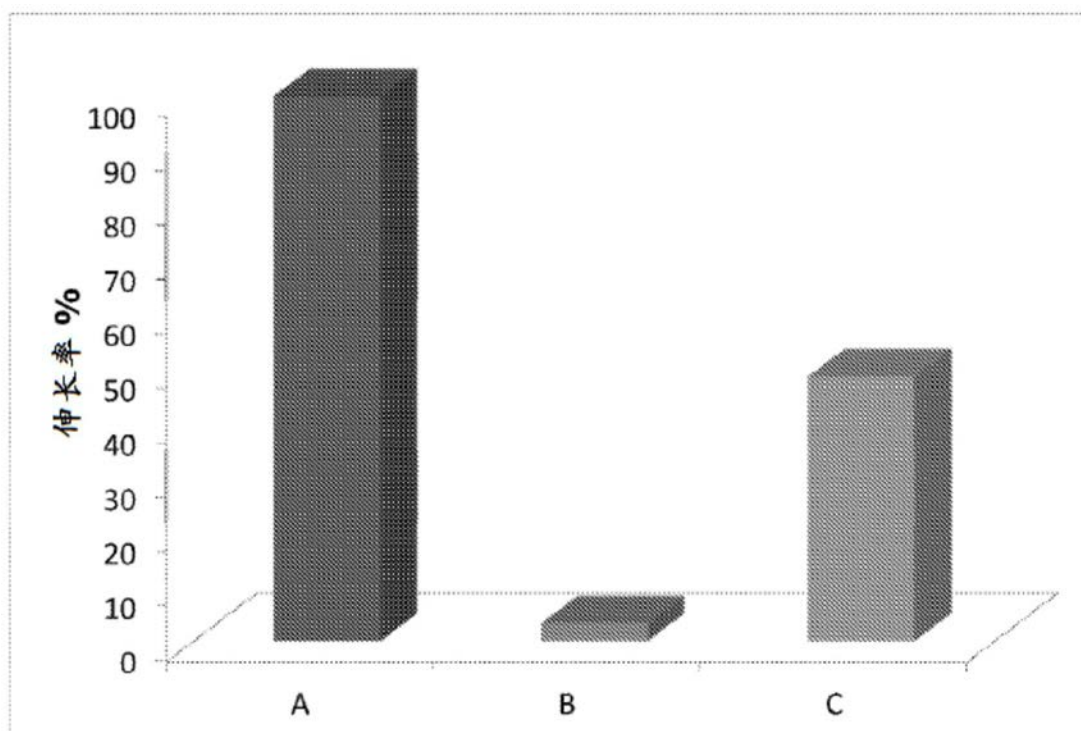


图2

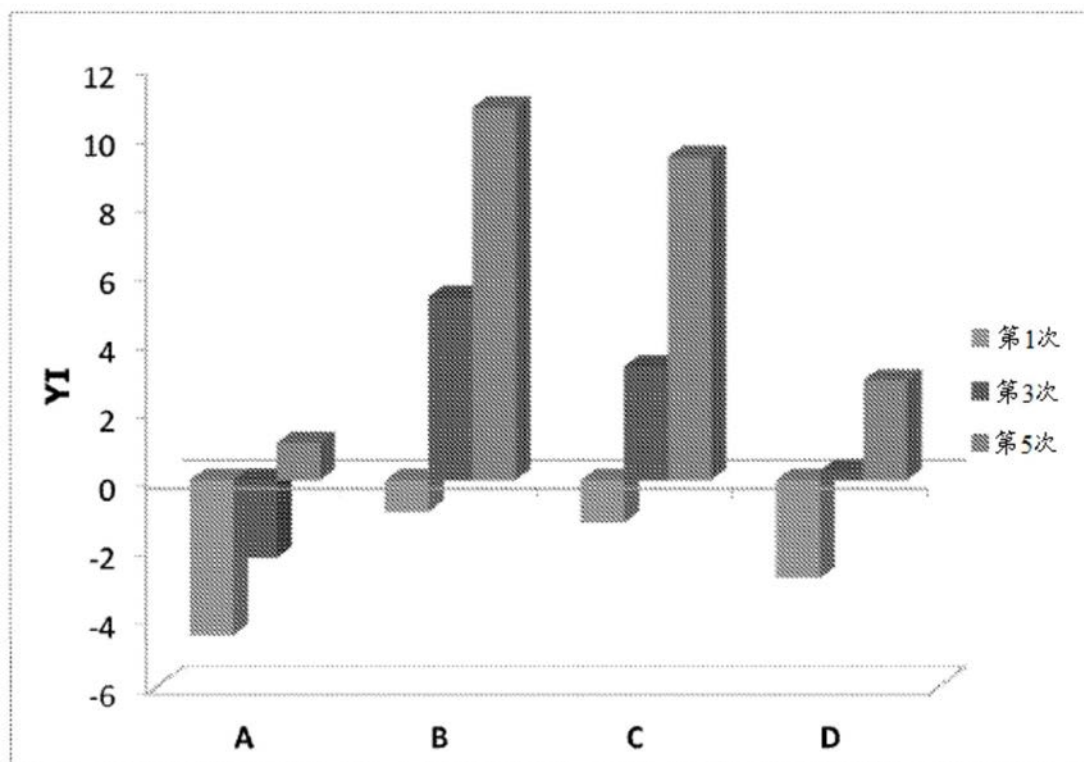


图3