



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101268144 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200680035005.1

代理人 赵苏林 李炳爱

(22) 申请日 2006.09.13

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08L 51/06 (2006.01)

60/719,358 2005.09.22 US

C08K 5/20 (2006.01)

60/719,357 2005.09.22 US

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

CN 1481392 A, 2004.03.10, 说明书第 31 页第 22 行至第 58 页第 26 行.

2008.03.21

CN 1474862, 2004.02.11, 说明书第 1 页第 1 段至第 52 页第 1 段.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/066315 2006.09.13

CN 1168148 A, 1997.12.17, 说明书第 3 页第 6 段至第 7 页第 2 段.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/039421 EN 2007.04.12

W0 2004/099303 A1, 2004.11.18, 说明书第 3 页第 1 行至第 7 页第 34 行.

(73) 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

审查员 任卫华

(72) 发明人 A·H·沙马 P·S·索尔拉

S·R·卡斯帕斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

权利要求书 1 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

抗划性聚合物和涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及向聚合物基质和涂料组合物提供抗划性的方法,其中向所述聚合物或涂料组合物中引入 b) 羧酸试剂官能化的烯烃聚合物或共聚物和 c) 伯或仲脂肪酸酰胺的添加剂组合,所述聚合物基质是例如 ABS、PBT、PVC、PET、尼龙 6、尼龙 6' 6、ABS/PBT、PC/ABS 或离聚物,所述涂料组合物是例如具有醇酸树脂、丙烯酸树脂、丙烯酸醇酸树脂、聚酯树脂、酚树脂、蜜胺树脂、环氧树脂或聚氨酯树脂的油基或水基涂料。本发明的聚合物和涂料显示良好的耐候性、良好的抗划性、良好的加工性、良好的机械强度、良好的光泽保持性并且不发粘。羧酸试剂官能化的烯烃聚合物是例如马来酸酐接枝的聚丙烯或聚乙烯,或是马来酸酐与 α -烯烃的反应产物,或是所述马来酸酐产物的牛油醇酯。脂肪酸酰胺例如是油基棕榈酸酰胺或硬脂基芥酸酰胺。

CN 101268144 B

1. 一种具有改进的抗划性和光稳定性的聚合物组合物,其包含:

- a) 聚合物基质,
- b) 羧酸试剂官能化的烯烃聚合物或共聚物,和
- c) 伯或仲脂肪酸酰胺;

前提是聚合物基质不仅仅包含聚烯烃或橡胶改性的聚烯烃;

其中聚合物组合物中的羧酸试剂官能化烯烃聚合物或共聚物是长链酯、长链半酯、长链酰胺、长链偏酰胺或长链酰亚胺,其中该酯、半酯、酰胺、偏酰胺或酰亚胺通过式 R_1OH 的长链醇或式 R_1R_2NH 的长链伯或仲胺与被 α, β - 不饱和羧酸试剂接枝的烯烃聚合物或共聚物反应形成,其中 R_1 是 C_{12} - C_{22} 烷基或 C_{12} - C_{22} 链烯基, R_2 是氢、 C_1 - C_{22} 烷基或 C_2 - C_{22} 链烯基;或与 α - 烯烃和 α, β - 不饱和羧酸试剂的反应产物反应形成。

2. 一种具有改进的抗划性和光稳定性的涂料组合物,其包含:

- a) 成膜粘合剂,
- b) 羧酸试剂官能化的烯烃聚合物或共聚物,和
- c) 伯或仲脂肪酸酰胺;

其中涂料组合物中的羧酸试剂官能化烯烃聚合物或共聚物是长链酯、长链半酯、长链酰胺、长链偏酰胺或长链酰亚胺,其中该酯、半酯、酰胺、偏酰胺或酰亚胺通过式 R_1OH 的长链醇或式 R_1R_2NH 的长链伯或仲胺与被 α, β - 不饱和羧酸试剂接枝的烯烃聚合物或共聚物反应形成,其中 R_1 是 C_{12} - C_{22} 烷基或 C_{12} - C_{22} 链烯基, R_2 是氢、 C_1 - C_{22} 烷基或 C_2 - C_{22} 链烯基;或与 α - 烯烃和 α, β - 不饱和羧酸试剂的反应产物反应形成。

3. 根据权利要求 2 的组合物,其中成膜粘合剂选自丙烯酸树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、蜜胺树脂、环氧树脂和聚氨酯树脂。

4. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中官能化烯烃聚合物或共聚物对伯或仲脂肪酸酰胺添加剂的重量比是 20 : 1 至 1 : 20。

5. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中官能化烯烃聚合物或共聚物和伯或仲脂肪酸酰胺添加剂组合的总量是 0.1-15 重量%,基于聚合物基质或成膜粘合剂的重量计。

6. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中该组合物进一步含有一种或多种选自羟基胺稳定剂、有机磷稳定剂、苯并呋喃酮稳定剂、位阻胺光稳定剂和羟基苯基苯并三唑、羟基苯基-s- 三嗪或二苯酮紫外光吸收剂中的添加剂。

7. 一种向聚合物基质和包含成膜粘合剂的涂料组合物提供抗划性的方法,该方法包括向所述聚合物组合物或涂料组合物中引入有效量的包含以下组分的添加剂组合:

- b) 羧酸试剂官能化的烯烃聚合物或共聚物,和
- c) 伯或仲脂肪酸酰胺,

其中聚合物组合物和涂料组合物中的羧酸试剂官能化烯烃聚合物或共聚物是长链酯、长链半酯、长链酰胺、长链偏酰胺或长链酰亚胺,其中该酯、半酯、酰胺、偏酰胺或酰亚胺通过式 R_1OH 的长链醇或式 R_1R_2NH 的长链伯或仲胺与被 α, β - 不饱和羧酸试剂接枝的烯烃聚合物或共聚物反应形成,其中 R_1 是 C_{12} - C_{22} 烷基或 C_{12} - C_{22} 链烯基, R_2 是氢、 C_1 - C_{22} 烷基或 C_2 - C_{22} 链烯基;或与 α - 烯烃和 α, β - 不饱和羧酸试剂的反应产物反应形成,

前提是聚合物基质不仅仅包含聚烯烃或橡胶改性的聚烯烃。

抗划性聚合物和涂料组合物

[0001] 本发明涉及一种抗划性聚合物和涂料组合物。本发明还涉及一种通过引入特定抗划性添加剂向聚合物和涂料组合物赋予抗划性的方法。聚合物组合物是例如尼龙、ABS、聚碳酸酯、聚酯、聚氯乙烯或其共混物。模塑部件用于例如汽车应用中。涂料组合物是例如醇酸树脂、丙烯酸树脂、丙烯酸醇酸树脂、聚酯树脂、交联的环氧树脂或基于聚氨酯的树脂。所述涂料用作例如建筑涂料或用作汽车涂饰。

[0002] 长链醇官能化的马来酸酐接枝聚丙烯公开于 Polyolefins 2003, The International Conference of Polyolefins, 2月24日-2月26日, Houston, Texas, 作为聚烯烃的加工助剂。

[0003] US 6, 048, 942 公开了热塑性烯烃组合物, 其含有抗划添加剂, 选自聚硅氧烷、硬脂酸金属盐、饱和脂肪酸酰胺和不饱和脂肪酸酰胺。

[0004] JP-A-2002338778 教导了含有脂肪酸酰胺的接枝共聚物组合物。

[0005] US 5, 731, 376 公开了聚丙烯嵌段共聚物, 通过包含聚有机硅氧烷而具有改进的抗划性。这些组合物可以进一步包含脂肪酸酰胺。

[0006] US 5, 585, 420 公开了抗划性聚烯烃组合物, 其含有片状无机填料。这些组合物可以进一步含有高橡胶乙烯-丙烯共聚物、脂肪酸酰胺、聚有机硅氧烷或环氧树脂。

[0007] JP-A-2002003692 公开了含有脂肪酸酰胺的聚丙烯树脂。

[0008] JP-A-62072739 涉及用于汽车部件的模塑制品, 通过将特定的聚烯烃与橡胶物质和特定量的具有特定粒径的云母混合制备。这种聚烯烃含有特定的聚丙烯和被不饱和羧酸(酸酐)例如马来酸酐改性的聚烯烃。

[0009] JP-A-63017947 涉及抗划性丙烯聚合物组合物。

[0010] JP-A-20021261902 涉及聚丙烯树脂组合物, 用作用于制备内部装饰的模塑材料。

[0011] US-A-2003/0004245 描述了聚烯烃与聚烯烃和 α , β -不饱和羧酸酯、羧酸或酸酐的反应产物的共混物。

[0012] 聚酸酐树脂描述在 2004 年的 CPChem Specialty Chemicals data sheet 中。

[0013] 所以, 本发明提供具有改进的抗划性和光稳定性的聚合物和涂料组合物, 其包含:

[0014] a) 聚合物基质或成膜粘合剂,

[0015] b) 羧酸试剂官能化的烯烃聚合物或共聚物, 和

[0016] c) 伯或仲脂肪酸酰胺;

[0017] 前提是聚合物基质不仅仅包含聚烯烃或橡胶改性的聚烯烃。

[0018] 本发明还提供一种向聚合物基质和包含成膜添加剂的涂料组合物赋予抗划性的方法, 该方法包括向所述聚合物或涂料组合物中引入有效量的包含以下组分的添加剂组合:

[0019] b) 羧酸试剂官能化的烯烃聚合物或共聚物, 和

[0020] c) 伯或仲脂肪酸酰胺,

[0021] 前提是聚合物基质不仅仅包含聚烯烃或橡胶改性的聚烯烃。

[0022] 橡胶改性的聚烯烃也称为热塑性聚烯烃 (TPO)。TPO 例如公开在 US 6, 048, 942 中。聚烯烃和橡胶改性的聚烯烃可以不仅仅是本发明组合物的聚合物基质。不排除作为聚合物基质的是聚烯烃与其它聚合物形成的共聚物, 或聚烯烃与其它下述聚合物形成的共混物。

[0023] 要赋予抗划性能的聚合物基质是例如:

[0024] 1. 聚苯乙烯、聚对甲基苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯。

[0025] 2. 衍生自乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物, 乙烯基芳族单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯的所有异构体 (特别是对-乙烯基甲苯)、乙基苯乙烯的所有异构体、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘和乙烯基蒽, 以及它们的混合物。

[0026] 均聚物和共聚物可以具有任何立体结构, 包括等同立构、间同立构、半-间同立构或无规立构。立体嵌段聚合物也包括在内。

[0027] 2a. 包含上述乙烯基芳族单体和选自以下的共聚单体的共聚物: 乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、马来酸酐、马来酰亚胺、乙酸乙烯酯和氯乙烯或丙烯酸衍生物以及它们的混合物, 例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯 (共聚体)、苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯; 高冲击强度的苯乙烯共聚物和其它聚合物的混合物, 例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元聚合物; 以及苯乙烯的嵌段共聚物, 例如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

[0028] 2b. 氢化的芳族聚合物, 衍生自在 2.) 中所述聚合物的氢化反应, 特别包括通过氢化无规立构聚苯乙烯制备的聚环己基乙烯 (PCHE), 通常称为聚乙烯基环己烷 (PVCH)。

[0029] 2c. 氢化的芳族聚合物, 衍生自在 2a.) 中所述聚合物的氢化反应。

[0030] 3. 乙烯基芳族单体的接枝共聚物, 例如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯, 例如苯乙烯在聚丁二烯上的接枝共聚物, 苯乙烯在聚丁二烯/苯乙烯或聚丁二烯/丙烯腈共聚物上的接枝共聚物; 苯乙烯和丙烯腈 (或甲基丙烯腈) 在聚丁二烯上的接枝共聚物; 苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯上的接枝共聚物; 苯乙烯和马来酸酐在聚丁二烯上的接枝共聚物; 苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐在聚丁二烯上的接枝共聚物; 苯乙烯和马来酰亚胺在聚丁二烯上的接枝共聚物; 苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯在聚丁二烯上的接枝共聚物; 苯乙烯和丙烯腈在乙烯/丙烯/二烯三元聚合物上的接枝共聚物; 苯乙烯和丙烯腈在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上的接枝共聚物; 苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上的接枝共聚物, 以及它们的混合物与在 6) 中所述共聚物的混合物, 例如称为 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

[0031] 4. 含卤素的聚合物, 例如聚氯丁二烯, 氯化橡胶, 异丁烯-异戊二烯的氯化物和溴化共聚物 (卤丁基橡胶), 氯化或磺基氯化的聚乙烯, 乙烯和氯化乙烯的共聚物, 表氯醇均聚物和共聚物; 特别是含卤素的乙烯基化合物的聚合物, 例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯, 以及它们的共聚物, 例如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏二氟乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

[0032] 5. 衍生自 α , β -不饱和酸及其衍生物的聚合物, 例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯; 聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈, 用丙烯酸丁酯进行冲击改性。

[0033] 6. 在下述 9) 中所述的单体彼此之间或与其它不饱和单体形成的共聚物, 例如丙

烯腈 / 丁二烯共聚物、丙烯腈 / 丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈 / 丙烯酸烷氧基烷基酯共聚物、或丙烯腈 / 卤代乙烯共聚物，或丙烯腈 / 甲基丙烯酸烷基酯 / 丁二烯三元共聚物。

[0034] 7. 衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物，例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯基缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺；以及它们与上述 1) 中所述烯烃的共聚物。

[0035] 8. 环醚的均聚物和共聚物，例如聚亚烷基二醇、聚环氧乙烷、聚氧化丙烯或其与二缩水甘油醚的共聚物。

[0036] 9. 聚缩醛，例如聚甲醛以及含有环氧乙烷作为共聚单体的聚甲醛；用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

[0037] 10. 聚苯醚和聚苯硫醚，以及聚苯醚和苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0038] 11. 聚氨酯，衍生自羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯以及脂族或芳族多异氰酸酯，以及它们的前体。

[0039] 12. 聚酰胺和共聚酰胺，衍生自二胺和二羧酸和 / 或衍生自氨基羧酸或相应的内酰胺，例如聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚酰胺 11、聚酰胺 12，从间二甲苯二胺和己二酸衍生的芳族聚酰胺；从六亚甲基二胺和间苯二甲酸或对苯二甲酸制备的聚酰胺，有或没有作为改性剂的弹性体，例如聚 2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间苯二甲酰间亚苯基胺；以及上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键接或接枝的弹性体形成的嵌段共聚物，或与聚醚，例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇；以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺；以及在加工期间缩合的聚酰胺 (RIM 聚酰胺体系)。

[0040] 13. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺 - 酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

[0041] 14. 衍生自二羧酸和二醇和 / 或衍生自羟基羧酸或相应内酯的聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚 1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸亚烷基酯 (PAN) 和聚羟基苯甲酸酯，以及从羟基封端的聚醚衍生的嵌段环醚酯；以及用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

[0042] 15. 聚碳酸酯 (PC) 和聚酯碳酸酯。

[0043] 16. 聚酮。

[0044] 17. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

[0045] 18. 一方面衍生自醛和另一方面衍生自酚、脲和蜜胺的交联聚合物，例如苯酚 / 甲醛树脂、脲 / 甲醛树脂和蜜胺 / 甲醛树脂。

[0046] 19. 不饱和聚酯树脂，从饱和和不饱和二羧酸与多元醇和作为交联剂的乙烯基化合物的共聚酯衍生，以及其具有低可燃性的含卤素改性形式。

[0047] 20. 上述聚合物的共混物 (聚共混物)，例如聚酰胺 / EPDM 或 ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/热塑性 PUR、PC/热塑性 PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6 和共聚物，PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

[0048] 21. 乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物，乙烯 / 甲基丙烯酸烷基酯共聚物，乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物，或乙烯 / 丙烯酸共聚物，以及它们的盐 (离聚物) 和这些共聚物与其它共聚物

的混合物,例如 LDPE/ 乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、LDPE/ 乙烯 - 丙烯酸共聚物 (EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA, 和交替或无规聚亚烷基 / 一氧化碳共聚物, 以及它们与其它聚合物例如聚酰胺的混合物。

[0049] 例如, 本发明的聚合物基质是丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (ABS)、苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (SBS)、苯乙烯 / 丙烯腈共聚物 (SAN)、丙烯腈 / 苯乙烯 / 丙烯腈共聚物 (ASA)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、不饱和聚酯 (UPES)、聚酰胺 (PA)、热塑性聚氨酯 (TPU)、聚苯乙烯 (PS)、高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、聚碳酸酯 (PC)、PC/ABS 共混物、ABS/PBT 共混物、聚氯乙烯 (PVC) ;PVC 共混物, 例如 PVC/ABS、PVC/ASA 或 PVC/丙烯酸酯或离聚物。

[0050] 例如, 本发明的聚合物基质是 ABS、PBT、PVC、PET、尼龙 6、尼龙 6,6、ABS/PBT、PC/ABS 或离聚物。

[0051] 成膜粘合剂可以原则上是工业上常用的任何粘合剂, 例如在 Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, A18 卷, 368-426 页, VCH, Weinheim 1991 公开。通常, 这是基于热塑性或热固性树脂的成膜粘合剂, 主要基于热固性树脂。例子是醇酸树脂、丙烯酸树脂、丙烯酸醇酸树脂、酚树脂、蜜胺树脂、环氧树脂和聚氨酯树脂以及它们的混合物。

[0052] 组分 a) 可以是可冷固化或可热固化的粘合剂; 添加固化催化剂可以是有利的。合适的能促进粘合剂固化的催化剂例如描述在 Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, A18 卷, 469 页, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991。

[0053] 本发明的涂料例如用作汽车的面漆或用作木材涂料。

[0054] 优选其中组分 a) 是含有官能丙烯酸树脂和交联剂的粘合剂的涂料组合物。

[0055] 含有特定粘合剂的涂料组合物的例子是:

[0056] 1. 油漆, 基于可冷交联或可热交联的醇酸树脂、丙烯酸酯、聚酯、环氧树脂或蜜胺树脂或这些树脂的混合物, 如果需要的话添加固化催化剂。

[0057] 2. 双组分聚氨酯油漆, 基于含羟基的丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂以及脂族或芳族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯。

[0058] 3. 单组分聚氨酯油漆, 基于封端的异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯, 它们在烘烤期间脱封端, 如果需要的话添加蜜胺树脂。

[0059] 4. 单组分聚氨酯油漆, 基于三烷氧基羰基三嗪交联剂和含羟基的树脂, 例如丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂。

[0060] 5. 单组分聚氨酯油漆, 基于在尿烷结构中具有游离氨基的脂族或芳族尿烷丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯, 以及蜜胺树脂或聚醚树脂, 如果需要话使用固化催化剂。

[0061] 6. 双组分油漆, 基于 (聚) 酮亚胺和脂族或芳族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯,

[0062] 7. 双组分油漆, 基于 (聚) 酮亚胺和不饱和丙烯酸酯树脂或聚乙酰基乙酸酯树脂或甲基丙烯酰氨基甘醇酸甲酯。

[0063] 8. 双组分油漆, 基于含羧基或含氨基的聚丙烯酸酯和聚环氧化物。

[0064] 9. 双组分油漆, 基于含酸酐基团的丙烯酸酯树脂和基于多羟基或多氨基组分。

[0065] 10. 双组分油漆, 基于含丙烯酸酯的酸酐和聚环氧化物。

[0066] 11. 双组分油漆,基于(聚)噁唑啉和含酸酐基团的丙烯酸酯树脂,或不饱和丙烯酸酯树脂,或脂族或芳族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯,

[0067] 12. 双组分油漆,基于不饱和聚丙烯酸酯和聚丙烯二酸酯。

[0068] 13. 热塑性聚丙烯酸酯油漆,基于热塑性丙烯酸酯树脂或外交联的丙烯酸酯树脂以及醚化蜜胺树脂。

[0069] 14. 油漆体系,基于硅氧烷改性或氟改性的丙烯酸酯树脂。

[0070] 受关注的是具有改进抗划性的涂料组合物,其中成膜粘合剂是醇酸树脂、丙烯酸树脂或丙烯酸醇酸树脂,优选丙烯酸树脂。

[0071] 另外,本发明的涂料组合物可以含有位阻胺型、2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪和/或2-羟基苯基-2H-苯并三唑类型的光稳定剂。

[0072] 例如,光稳定剂是:

[0073] 2-(2-羟基苯基)-2H-苯并三唑类化合物,例如公知的商购羟基苯基-2H-苯并三唑类和以下美国专利中公开的苯并三唑类化合物: Nos. 3,004,896; 3,055,896; 3,072,585; 3,074,910; 3,189,615; 3,218,332; 3,230,194; 4,127,586; 4,226,763; 4,275,004; 4,278,589; 4,315,848; 4,347,180; 4,383,863; 4,675,352; 4,681,905; 4,853,471; 5,268,450; 5,278,314; 5,280,124; 5,319,091; 5,410,071; 5,436,349; 5,516,914; 5,554,760; 5,563,242; 5,574,166; 5,607,987; 5,977,219 和 6,166,218, 例如 2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氯-2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氯-2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-仲丁基-5-叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3,5-双- α -枯基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-(ω -羟基-八-(亚乙基氧基)羰基-乙基)-, 苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-十二烷基-2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-辛基氧基羰基)乙基苯基)-2H-苯并三唑, 十二烷基化的 2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-辛基氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-5-(2-(2-乙基己基氧基)-羰基乙基)-2-羟基苯基)-5-氯-2H-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-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-5-(2-(2-乙基己基氧基)羰基乙基)-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-异辛基氧基羰基乙基)苯基)-2H-苯并三唑, 2,2'-亚甲基-双(4-叔辛基-(6-2H-苯并三唑-2-基)苯酚), 2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(2-羟基-3-叔辛基-5- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氟-2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氯-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-异辛基-氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 3-(5-三氟甲基-2H-苯并三唑-2-y1)-5-叔

丁基-4-羟基氢肉桂酸甲基酯,5-丁基磺酰基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑,5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑,5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-2H-苯并三唑,5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑,5-丁基磺酰基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑和5-苯基磺酰基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑;

[0074] 位阻胺稳定剂,例如4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶,1-烯丙基-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶,1-苄基-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶,双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯,双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯,双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯,双(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯,双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯,1-(2-羟基乙基)-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-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯,四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯,1,1'(1,2-乙二基)-双(3,3,5,5-四甲基哌啶酮),4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶,4-硬脂基氧基-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-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯,双(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯,N,N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,2-氯-4,6-二-(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二-(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮,3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,4-十六烷基氧基-和4-硬脂基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物,N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的混合物,1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷和2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合产物(CAS Reg. No. [136504-96-6]);N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺,N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺,2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧杂-螺[4,5]癸烷,7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧杂螺[4,5]癸烷和表氯醇的反应产物,1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯,N,N'-二甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺,4-甲氧基-亚甲基丙二酸与1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶形成的二酯,聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷,马来酸酐- α -烯烃-共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶的反应产物,1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶或二-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)_p-甲氧基亚苄基丙二酸酯(CAS#147783-69-5);

[0075] 位阻胺也可以是美国专利 5,980,783 中描述的化合物之一,这是组分 I-a)、I-b)、

I-c)、I-d)、I-e)、I-f)、I-g)、I-h)、I-i)、I-j)、I-k) 或 I-l) 的化合物,特别是在美国专利 5,980,783 第 64-72 栏列出的光稳定剂 1-a-1、1-a-2、1-b-1、1-C-1、1-C-2、1-d-1、1-d-2、1-d-3、1-e-1、1-f-1、1-g-1、1-g-2 或 1-k-1;

[0076] 位阻胺也可以是美国专利 6,046,304 和 6,297,299 中描述的化合物之一,例如权利要求 10 或 38 或在实施例 1-12 或 D-1 至 D-5 中描述的化合物;

[0077] 在氮原子上被羟基取代的烷氧基所取代的位阻胺,例如化合物 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十六烷酰基氧基-2,2,6,6-四-甲基哌啶,1-氧基-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶与来自叔戊基醇的碳基团的反应产物,1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶,1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-氧杂-2,2,6,6-四甲基哌啶,双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯,双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯,双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)戊二酸酯,2,4-双{N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-正丁基氨基}-6-(2-羟基乙基氨基)-s-三嗪;或

[0078] 三芳基-邻羟基苯基-s-三嗪,例如公知的商购三-芳基-o-羟基苯基-s-三嗪和以下美国专利中描述的二芳基-邻羟基苯基-s-三嗪:3,843,371;4,619,956;4,740,542;5,096,489;5,106,891;5,298,067;5,300,414;5,354,794;5,461,151;5,476,937;5,489,503;5,543,518;5,556,973;5,597,854;5,681,955;5,726,309;5,736,597;5,942,626;5,959,008;5,998,116;6,013,704;6,060,543;6,242,598 和 6,255,483,例如 4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-s-三嗪, Cyasorb[®] 1164, Cytec Corp, 4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)-s-三嗪, 2,4-二-(2,4-二羟基苯基)-6-(4-氯苯基)-s-三嗪, 2,4-二-[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-s-三嗪, 2,4-二-[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(2,4-二甲基苯基)-s-三嗪, 2,4-二-[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(4-溴苯基)-s-三嗪, 2,4-二-[2-羟基-4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-s-三嗪, 2,4-二-(2,4-二羟基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-s-三嗪, 2,4-二-(4-联苯基)-6-(2-羟基-4-辛基氧基羰基亚乙基氧基苯基)-s-三嗪, 2-苯基-4-[2-羟基-4-(3-仲丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-6-[2-羟基-4-(3-仲-戊基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪, 2,4-二-(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-苄基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪, 2,4-二-(2-羟基-4-正丁基氧基苯基)-6-(2,4-二正丁基氧基苯基)-s-三嗪, 2,4-二-(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-壬氧基*-2-羟基丙基氧基)-5- α -枯基苯基]-s-三嗪(*表示辛基氧基、壬氧基和癸氧基的混合物), 亚甲基二-{2,4-二-(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪}, 亚甲基桥接的二聚体混合物, 其中在 3:5'、5:5' 和 3:3' 的位置按照 5:4:1 的比率桥接, 2,4,6-三-(2-羟基-4-异辛基氧基羰基亚异丙基-氧基苯基)-s-三嗪, 2,4-二-(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-己基氧基-5- α -枯基苯基)-s-三嗪, 2-(2,4,6-三甲基苯基)-4,6-二-[2-羟基-4-(3-丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪, 2,4,6-三-[2-羟基-4-(3-仲丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪, 4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十二

烷基氧基-2-羟基丙氧基)-苯基)-s-三嗪和 4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十三烷基氧基-2-羟基丙氧基)-苯基)-s-三嗪的混合物, Tinuvin® 400, Ciba Specialty Chemicals Corp., 4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-(2-乙基己基氧基)-2-羟基丙氧基)-苯基)-s-三嗪和 4,6-二苯基-2-(4-己基氧基-2-羟基苯基)-s-三嗪。

[0079] 涂料组合物可以还含有其它组分, 例如溶剂、颜料、染料、增塑剂、稳定剂、触变剂、干燥催化剂和 / 或流平剂。可能的组分的例子描述在 Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, Vol. A18, pp. 429-471, VCH, Weinheim 1991。

[0080] 可能的干燥催化剂或固化催化剂是例如有机金属化合物, 胺, 含氨基的树脂, 和 / 或磷。有机金属化合物的例子是金属羧酸盐, 特别是金属 Pb、Mn、Co、Zn、Zr 或 Cu 的羧酸盐; 或金属螯合物, 特别是金属 Al、Ti 或 Zr 的螯合物; 或有机金属化合物, 例如有机锡化合物。

[0081] 金属羧酸盐的例子是 Pb、Mn 或 Zn 的硬脂酸盐, Co、Zn 或 Cu 的辛酸盐, Mn 和 Co 的环烷酸盐, 或相应的亚油酸盐、树脂酸盐或树脂酸盐。

[0082] 金属螯合物的例子是乙酰丙酮的铝、钛或锆螯合物, 乙酰乙酸乙酯、水杨醛、水杨肟、邻-羟基苯乙酮或三氟乙酰基乙酸乙酯, 以及这些金属的醇盐。

[0083] 有机锡化合物的例子是氧化二丁锡、二月桂酸二丁锡或二辛酸二丁锡。

[0084] 胺的例子特别是叔胺, 例如三丁基胺, 三乙醇胺, N-甲基二乙醇胺, N-二甲基乙醇胺, N-乙基吗啉, N-甲基吗啉或二氮杂双环辛烷(三亚乙基二胺)以及它们的盐。其它例子是季铵盐, 例如三甲基苄基氯化铵。

[0085] 含氨基的树脂同时是粘合剂和固化催化剂。其例子是含氨基的丙烯酸酯共聚物。

[0086] 所用的固化催化剂也可以是磷, 例如三苯基磷。

[0087] 涂料组合物也可以是可辐射固化的涂料组合物。在这种情况下, 粘合剂基本含有含烯属不饱和键的单体或低聚化合物, 它们在施用后通过光化辐射固化, 即被转变成交联的高分子量形式。当体系是 UV 固化时, 其通常也含有光引发剂。相应的体系描述在上述文献 Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, Vol. A18, 451-453 页中。

[0088] 本发明的涂料组合物可以施用到任何所需的基质上, 例如金属、木材、塑料或陶瓷材料。它们例如在汽车涂饰中用作面漆。

[0089] 也公开本发明涂料组合物用于保护木材表面的用途, 例如通过将本发明的组分 b) 和 c) 引入木材上的清漆、油漆、染料或浸渍料中。所以, 本发明还涉及一种向木材表面提供抗划痕性的方法, 该方法包括在木材上施用本发明的涂料组合物, 特别是清漆、油漆、染料或浸渍料。组分 b) 和 c) 可以作为染料或浸渍料的一部分或作为面漆的一部分施用。

[0090] 在木材涂料是染料或浸渍料的情况下, 优选所用的溶剂选自例如脂族烃、脂环烃、芳烃、醇、醚、酯、酮、二醇、二醇醚、二醇酯、聚二醇或它们的混合物。在这种情况下, 优选粘合剂选自醇酸树脂、改性的醇酸树脂、自动交联或非自动交联的丙烯酸树脂、聚酯树脂、干燥油、酚树脂、硝基纤维素或它们的混合物。

[0091] 有用的添加剂如杀菌剂或杀虫剂是可以使用的。有用的杀菌剂是例如氧化三丁锡、苯基汞盐、环烷酸铜、1-氯萘或五氯苯酚。有用的杀虫剂是例如 DDT、狄氏剂、林丹(lindane)、azaconazol、氯氰菊酯、苯扎盐酸盐(benzalkoniumhydrochloride)、丙环唑或对硫磷。

[0092] 任何适用于涂覆木材的涂料组合物可以用作面漆。通常含有粘合剂,溶解或分散在有机溶剂中或水中或水和溶剂的混合物中。粘合剂可以通常是在室温能风干或硬化的表面漆树脂。这些粘合剂的例子是硝基纤维素、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、不饱和聚酯树脂、聚丙烯酸酯、聚氨酯、环氧树脂、酚树脂,特别是醇酸树脂。粘合剂也可以是不同表面漆树脂的混合物。如果粘合剂是可固化的粘合剂,则它们通常与硬化剂和 / 或促进剂一起使用。

[0093] 面漆也可以是可光聚合化合物的可辐射固化且不含溶剂的配料。例子是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的混合物,不饱和聚酯 / 苯乙烯混合物,或其它烯属不饱和单体或低聚体的混合物。

[0094] 面漆可以含有可溶性染料和 / 或颜料和 / 或填料。颜料可以是有机、无机或金属颜料。颜料可以是不透明或透明的,例如透明氧化铁。填料通常是高岭土、碳酸钙或硅酸铝。优选面漆是透明清漆,即不含未溶解的组分。

[0095] 本发明特别用于以下应用:家居应用,例如家具、木地板、纸板或木材加工;户外应用,例如栅栏、建筑部件、木制门面、窗框等。

[0096] 本发明的涂料组合物可以通过常规方法施用到基材上,例如通过刷涂、喷涂、倾倒、浸渍或电泳;参见 Ullmann' s Encycopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, Vol. A18, 491-500 页。

[0097] 根据粘合剂体系,涂料可以在室温或通过加热固化。涂料可以例如在 50-150°C 的温度固化,并且在粉末涂料或线圈涂料的情况下在更高的温度固化。

[0098] 涂料组合物可以含有能溶解粘合剂的有机溶剂或溶剂混合物。涂料组合物可以是水溶液或水分散液。介质也可以是有机溶剂和水的混合物。涂料组合物可以是高固含量的油漆,或可以是不含溶剂的(例如粉末涂料材料)。粉末涂料例如描述在 Ullmann' s Encycopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, Vol. A18, 438-444 页。粉末涂料材料也可以具有粉末淤浆的形式(粉末优选在水中的分散液)。

[0099] 颜料可以是无机、有机或金属的颜料。本发明的涂料组合物可以不含颜料并用作透明涂层。

[0100] 作为官能化烯烃的聚合物或共聚物组分 b), 烯烃聚合物或共聚物例如是聚丙烯均聚物和共聚物,以及聚乙烯均聚物和共聚物。例如,聚丙烯、高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯无规和抗冲(多相)共聚物,丙烯 / 乙烯共聚物,或乙烯- α -烯烃共聚物。

[0101] 受关注的是具有改进的抗划性和光稳定性的聚合物和涂料组合物,其中组分(b)是被 α , β -不饱和羧酸试剂接枝的烯烃聚合物或共聚物,优选其中组分(b)是被选自以下的 α , β -不饱和羧酸试剂接枝的烯烃聚合物或共聚物:丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸丁酯和马来酸酐。

[0102] 受关注的是具有改进的抗划性和光稳定性的聚合物和涂料组合物,其中组分(b)是被马来酸酐接枝的聚丙烯或聚乙烯。

[0103] 官能化烯烃聚合物或共聚物是例如公开在美国专利申请 2003/0004245 中(2003 年 1 月 2 日公开)。

[0104] 官能化烯烃聚合物或共聚物是例如至少一种聚烯烃与至少一种 α , β -不饱和羧酸试剂(例如酸、酯或酸酐)的反应产物。

[0105] 受关注的是具有改进的抗划性和光稳定性的聚合物和涂料组合物,其中组分 (b) 是 α -烯烃与 α, β -不饱和羧酸试剂的反应产物,其中 α, β -不饱和羧酸试剂选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸丁酯和马来酸酐;优选是 C_{18} - C_{26} - α -烯烃与马来酸酐的反应产物。

[0106] 在一个实施方案中,在此组分中使用的聚烯烃的数均分子量可以是 2000-10,000。这些聚合物通常具有 8-40 或 10-35 或 15-30g/10min 的熔体流速。与聚烯烃反应的羧酸试剂的量是 0.5-30% 或 1-20% 或 2-15% 或 4-10%,按重量计。

[0107] α, β -不饱和羧酸试剂可以是单羧酸或二羧酸试剂。羧酸试剂包括羧酸、酯和盐。一元的 α, β -不饱和羧酸试剂包括丙烯酸、甲基丙烯酸、annamic 酸、巴豆酸和它们的酯,例如具有 1-20 个碳原子的酯,以及盐,例如钠盐、钙盐或镁盐。二羧酸试剂的例子包括马来酸、马来酸酐、富马酸、中康酸、降冰片烯二酸酐、衣康酸、柠康酸、衣康酸酐、柠康酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单钠等。特别优选的 α, β -不饱和羧酸试剂是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和马来酸酐。

[0108] 羧酸试剂与烯烃聚合物或共聚物之间的反应可以通过本领域技术人员公知的方式进行。例如,反应可以在溶液中通过在自由基引发剂存在下进行熔体工艺进行。自由基引发剂通常是过氧化物或各种有机偶氮化合物。引发剂的用量通常是 0.01-5 重量%,基于聚烯烃和羧酸试剂的总重量计。

[0109] 羧酸试剂与烯烃聚合物或共聚物之间的反应称为“接枝”。例如,本发明的官能化烯烃聚合物或共聚物是被丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸丁酯或马来酸酐接枝的烯烃聚合物或共聚物。在例如用马来酸酐接枝的情况下,称为“马来化”。

[0110] 丙烯酸酯化聚烯烃的例子是 POLYBOND 聚合物,可以从 Uniroyal Chemical Company 获得。特别有用的聚合物是 POLYBOND 1002,其具有 15-25g/10min 的熔体流速和 5.5-7.0 重量%的丙烯酸含量。可商购的马来酸接枝的聚丙烯例如是 Epolene E-43 蜡,来自 Eastman Chemical Products, Inc。Epolene E-43 具有 47 的酸值和大约 4500 的数均分子量。Epolene C-16 和 C-18 蜡是马来酸接枝的聚乙烯,分别具有大约 8000 和 4000 的分子量。马来化乙烯-丙烯弹性体也是有用的,这些弹性体可以从 Exxon Chemical Company 以确认号 99-10、99-14 和 99-26 获得。这些共聚物分别含有 77%、64% 和 43% 的乙烯,并且马来化产物分别含有 0.76%、0.56% 和 0.35% 的马来酸或马来酸酐。

[0111] 其它可商购的马来酸酐接枝聚烯烃的例子包括来自 Shell 的 Kraton FG1901X,通常称为马来化选择性氢化 SEBS 共聚物;三元聚合物,可从 CdF Chimie 以商品名例如 Lotader 3200 (从 88 重量%乙烯、9 重量%丙烯酸丁基酯和 3%马来酸酐的混合物制备)、Lotader 6600 (70%乙烯、27%丙烯酸酯和 3%马来酸酐) 等;被马来酸酐接枝的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物 (EVA-MAH) 可以从 Quantum Chemical Corp 获得。

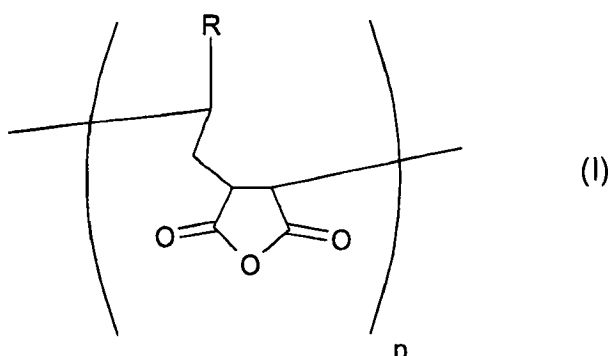
[0112] 或者,作为组分 b) 的官能化烯烃聚合物或共聚物是 α -烯烃与上述 α, β -不饱和羧酸试剂的反应产物。该反应通过本领域公知的方法进行。例如,反应可以通过在自由基引发剂存在下进行熔体工艺进行。自由基引发剂例如是过氧化物或有机偶氮化合物。同样,不饱和羧酸试剂是例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或马来酸酐。

[0113] 例如, α -烯烃是从 C_3 到大约 C_{33} ,例如 α -烯烃是 C_8 - C_{26} α -烯烃,例如 C_{22} - C_{26} α -烯

烃或 C_{18} α -烯烃。

[0114] 例如,官能化烯烃是马来化 α -烯烃,也就是 α -烯烃与马来酸酐的反应产物。例如马来化 α -烯烃具有式 I:

[0115]



[0116] 其中 R 是 C_{16} - C_{24} 烷基, n 是整数以使平均分子量在 20,000-50,000 的范围内。

[0117] 本发明的官能化烯烃聚合物或共聚物可以进一步与长链醇或长链胺反应。

[0118] 也就是说,官能化烯烃聚合物或共聚物可以与长链醇或长链胺反应形成酯或酰胺或酰亚胺产物。

[0119] 这些添加剂称为官能化烯烃聚合物或共聚物的长链酯、酰胺或酰亚胺。长链酯、酰胺或酰亚胺同样也在本发明对于羧酸试剂官能化的烯烃聚合物或共聚物的定义范围内。

[0120] 长链醇或长链胺的碳链是直链或支化的,可以是饱和或不饱和的。胺是伯胺或仲胺。

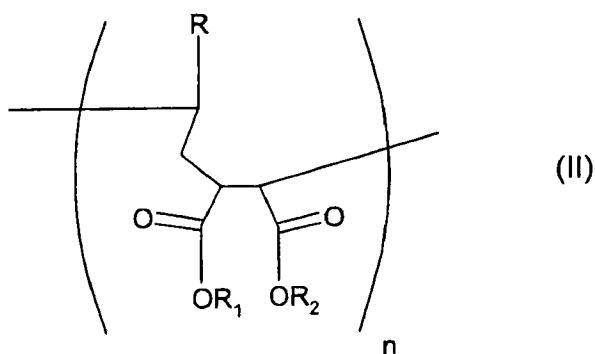
[0121] 例如,本发明的官能化烯烃聚合物或共聚物可以进一步与长链醇反应形成酯、偏酯或半酯产物,与长链伯胺或仲胺反应形成酰胺、偏酰胺或酰亚胺产物。酰亚胺可以通过加热半酰胺制备。本发明的官能化烯烃聚合物或共聚物可以进一步反应形成酯和酰胺的混合物。

[0122] 半酯或偏酯衍生物可以通过将醇滴加入正在搅拌的官能化烯烃聚合物或共聚物在合适溶剂中的酸催化溶液中在使得水不从反应混合物除去的条件下形成。

[0123] 合适的溶剂是例如甲基异丁基酮。合适的酸催化剂包括硫酸、甲磺酸和对甲苯磺酸。二酯使用过量的醇制备并除去水以驱动反应向完全酯化发展。

[0124] 例如,本发明的长链酯是式 II 的马来化 α -烯烃的酯或半酯:

[0125]



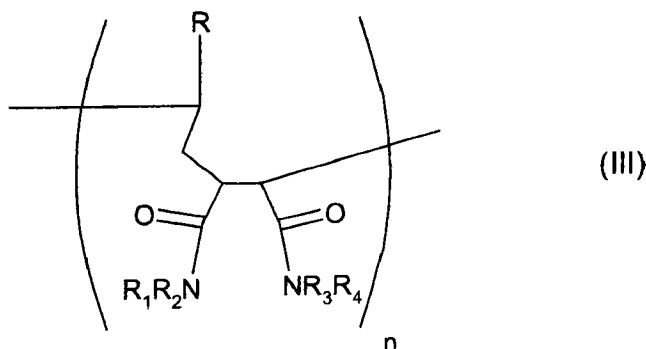
[0126] 其中 R 是 C_{16} - C_{24} 烷基;

[0127] R_1 和 R_2 独立地是氢, C_1 - C_{22} 烷基或 C_2 - C_{22} 链烯基,其中 R_1 和 R_2 中的至少一个是

C_{12} - C_{22} 烷基或 C_{12} - C_{22} 链烯基, n 是整数以使平均分子量在 20,000-50,000 范围内。

[0128] 例如,本发明的长链酰胺是式 III 的马来化 α -烯炔的酰胺:

[0129]

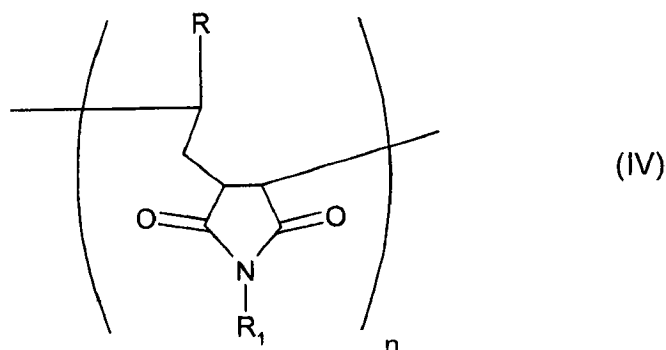


[0130] 其中 R 是 C_{16} - C_{24} 烷基;

[0131] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地是氢或 C_1 - C_{22} 烷基或 C_2 - C_{22} 链烯基,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一个是 C_{12} - C_{22} 烷基或 C_{12} - C_{22} 链烯基, n 是整数以使平均分子量在 20,000-50,000 范围内。

[0132] 例如,本发明的长链酰亚胺是式 IV 的马来化 α -烯炔的酰亚胺:

[0133]



[0134] 其中 R 是 C_{16} - C_{24} 烷基;

[0135] R_1 是 C_{12} - C_{22} 烷基或 C_2 - C_{22} 链烯基,和

[0136] n 是整数以使平均分子量在 20,000-50,000 范围内。

[0137] 例如 R 是 C_{16} 烷基或是 C_{20} - C_{24} 烷基。

[0138] 例如,本发明官能化烯炔聚合物或共聚物的长链酯是与牛油脂肪醇、蓖麻醇 [CAS#540-11-4] 或油基醇形成的半酯或酯。

[0139] 例如,本发明官能化烯炔聚合物或共聚物的长链酯是马来化烯炔聚合物或共聚物与长链醇的半酯或酯反应产物。

[0140] 例如,本发明的长链酯是马来化 α -烯炔与长链醇的半酯或酯反应产物。

[0141] 例如,本发明的长链酰胺是马来化 α -烯炔聚合物或共聚物或马来化 α -烯炔与油酰胺、芥酸酰胺、硬脂酰胺、二十二烷酰胺、油基棕榈酸酰胺、硬脂基芥酸酰胺、乙烯-二硬脂酰胺或乙烯-二油酰胺的酰胺反应产物,或是与油酰胺、芥酸酰胺、硬脂酰胺或二十二烷酰胺的相应酰亚胺反应产物。也就是说,马来化 α -烯炔聚合物或共聚物或马来化 α -烯炔与长链胺的酰胺或酰亚胺反应产物。

[0142] 例如,本发明的官能化烯炔聚合物或共聚物是长链酯、长链半酯、长链酰胺、长链

偏酰胺或长链酰亚胺,其中所述酯、半酯、酰胺、偏酰胺或酰亚胺通过式 R_1OH 的长链醇或式 R_1R_2NH 的长链伯或仲胺与被 α, β -不饱和羧酸试剂接枝的烯烃聚合物或共聚物反应形成,其中 R_1 是 C_{12} - C_{22} 烷基或 C_{12} - C_{22} 链烯基, R_2 是氢、 C_1 - C_{22} 烷基或 C_2 - C_{22} 链烯基;或与 α -烯烃和 α, β -不饱和羧酸试剂的反应产物反应形成。

[0143] 优选,组分 (b) 是马来化聚丙烯、马来化聚乙烯或马来化 C_{18} - C_{26} α -烯烃与牛油脂肪醇、蓖麻醇或油醇形成的半酯或酯。

[0144] 伯或仲脂肪酸酰胺是例如其中脂肪酸的脂肪基团是 C_{11} - C_{21} 烷基或 C_{11} - C_{21} 链烯基。

[0145] 伯或仲脂肪酸酰胺是例如至少一种选自以下的化合物:油酰胺、芥酸酰胺、硬脂酰胺、二十二烷酰胺、油基棕榈酸酰胺、硬脂基芥酸酰胺、乙烯-二硬脂酰胺和乙烯-二油酰胺。

[0146] 特别是,本发明的脂肪酸酰胺是仲脂肪酸酰胺,例如硬脂基芥酸酰胺或油基棕榈酸酰胺。

[0147] 合适的脂肪酸酰胺例如公开在 US 6, 228, 915 中。

[0148] 烷基是直链或支链的,是例如甲基,乙基,丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,异丁基,叔丁基,2-乙基丁基,正戊基,异戊基,1-甲基戊基,1,3-二甲基丁基,正己基,1-甲基己基,正庚基,异庚基,1,1,3,3-四甲基丁基,1-甲基庚基,3-甲基庚基,正辛基,2-乙基己基,1,1,3-三甲基己基,1,1,3,3-四甲基戊基,壬基,癸基,十一烷基,1-甲基十一烷基,十二烷基,1,1,3,3,5,5-六甲基己基,十三烷基,十四烷基,十五烷基,十六烷基,十七烷基,十八烷基,二十烷基或二十二烷基。

[0149] 链烯基是烯属不饱和的烷基,例如烯丙基。

[0150] 官能化烯烃聚合物或共聚物添加剂对伯或仲脂肪酸酰胺的重量比是例如 20 : 1 至 1 : 20, 10 : 1 至 1 : 10, 1 : 1 至 20 : 1, 例如 1 : 1 至 15 : 1, 1 : 1 至 10 : 1, 1 : 1 至 7 : 1, 或 1 : 1 至 5 : 1。例如,官能化马来化 α -烯烃对伯或仲脂肪酸酰胺的重量比是 1.5 : 1、2 : 1、3 : 1 或 4 : 1。

[0151] 要引入聚合物基质中的官能化烯烃聚合物或共聚物 b) 和伯或仲脂肪酸酰胺添加剂 c) 组合的总量是例如 1-15 重量%,基于聚合物基质的重量计。例如,所述添加剂组合的存在量是 1-10 重量%, 3-7 重量%, 或 3-5 重量%,基于聚合物基质的重量计。例如,本发明添加剂组合的存在量是 1-3 重量%, 1-5 重量%, 或 1-7 重量%,基于聚合物基质的重量计。

[0152] 要引入涂料组合物中的官能化烯烃聚合物或共聚物 b) 和伯或仲脂肪酸酰胺添加剂 c) 组合的总量是例如 0.1-15 重量%,基于成膜粘合剂的重量计。例如,所述添加剂组合的存在量是 0.1-10 重量%, 0.3-0.7 重量%, 或 0.3-5 重量%,基于成膜粘合剂的重量计。例如,本发明添加剂组合的存在量是 0.1-3 重量%, 0.1-5 重量%, 或 0.1-7 重量%,基于成膜粘合剂的重量计。

[0153] 本发明的添加剂可以单独或彼此混合加入聚合物基质中。如果需要,各组分可以在引入聚合物中之前彼此混合,例如通过干混、压实或在熔体中进行。

[0154] 本发明添加剂的引入通过公知的方法进行,例如以粉末的形式干混,或以例如在惰性溶剂、水或油中的溶液、分散液或悬浮液的形式湿混。本发明的添加剂可以例如在模塑之前或之后引入,或通过将溶解或分散的添加剂或添加剂混合物涂到聚合物材料上进行,需要或不需要随后蒸发溶剂或悬浮/分散试剂。它们也可以直接加入工艺设备中(例如挤

出机、内部混合器等),例如作为干混合物或粉末,或作为溶液或分散液或悬浮液或熔体加入。

[0155] 引入操作在任何可加热的配备有搅拌器的容器中进行,例如在密闭的设备例如捏合机、混合器或搅拌容器中。引入操作优选在挤出机或捏合机中进行。加工是在惰性气氛中还是在氧气存在下进行不是重要的。

[0156] 向聚合物基质添加添加剂可以在所有常规的混合机器中进行,其中聚合物熔融并与添加剂混合。合适的机器是本领域技术人员熟知的。它们主要是混合器、捏合机和挤出机。

[0157] 加工包括挤出、共捏合、挤拉(pultrusion)、压塑、片材挤出、热成型、注塑或旋转模塑。该工艺优选在挤出机中通过在加工期间引入添加剂进行。

[0158] 特别优选的加工机器是单螺杆挤出机、反向旋转和同向旋转的双螺杆挤出机、旋转模塑设备、行星式齿轮挤出机、环式挤出机或共捏合机。也可以使用具有至少一个除气室的加工机器,其中可以施加真空。

[0159] 合适的挤出机和捏合机描述于例如 Handbuch derKunststoffextrusion,第1卷 Grundlagen,编辑 F. Hensen, W. Knappe, H. Potente,1989,3-7 页,ISBN :3-446-14339-4(第2卷 Extrusionsanlagen1986,ISBN 3-446-14329-7)。

[0160] 例如,螺杆长度是1-60个螺杆直径,优选35-48个螺杆直径。螺杆的旋转速度优选是10-600转/分钟(rpm),非常特别优选25-300rpm。

[0161] 最大产量取决于螺杆直径、旋转速度和驱动力。本发明方法也可以在比最大产量更低的水平进行,通过改变上述参数或使用输送计量的称重机器。

[0162] 如果加入多个组分,这些组分可以预先混合或单独加入。

[0163] 本发明的添加剂也可以喷涂到聚合物材料上。它们能稀释其它添加剂(例如任选的常规添加剂)或它们的熔体,以使它们可以与这些添加剂一起喷涂到聚合物材料上。在聚合物催化剂的钝化期间通过喷涂添加是特别有利的,在这种情况下,所产生的水蒸气可以用于催化剂的钝化。

[0164] 本发明的添加剂和任选其它添加剂也可以以母料(浓缩物)的形式加入聚合物中,其含有浓度例如1-40重量%、优选2-20重量%的引入聚合物中的各组分。聚合物不是必须与其中最终添加添加剂时的聚合物相同。在这些操作中,聚合物可以以粉末、颗粒、溶液、悬浮液的形式或以胶乳的形式使用。

[0165] 引入操作可以在成型操作之前或期间进行,或通过将溶解或分散的化合物施用到聚合物上,有或没有随后蒸发溶剂。另一种将本发明添加剂引入聚合物基质的可能方式是将它们在相应单体的聚合之前、期间或之后直接或在交联之前加入。在这方面,本发明的添加剂可以原样加入或以包封的形式加入(例如在蜡、油或聚合物中)。

[0166] 在这里所述的含本发明添加剂的聚合物可以用于生产模塑品、旋转模塑制品、注塑制品、吹塑制品、型材等。

[0167] 本发明的聚合物可以任选地还含有0.01-5重量%、优选0.025-2重量%、特别是0.1-1重量%的各种常规添加剂,例如下列材料,或它们的混合物。

[0168] 1. 抗氧化剂

[0169] 1.1. 烷基化一元酚,例如2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚,2-叔丁基-4,6-二甲

基苯酚,2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚,2,6-二-叔丁基-4-正丁基苯酚,2,6-二-叔丁基-4-异丁基苯酚,2,6-二环戊基-4-甲基苯酚,2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚,2,6-双十八烷基-4-甲基苯酚,2,4,6-三环己基苯酚,2,6-二-叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚,直链或在侧链中支化的壬基苯酚,例如2,6-二-壬基-4-甲基苯酚,2,4-二甲基-6-(1-甲基十一烷-1-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1-甲基十七烷-1-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1-甲基十三烷-1-基)苯酚以及它们的混合物。

[0170] 1.2. 烷基硫甲基苯酚,例如2,4-二辛基硫甲基-6-叔丁基苯酚,2,4-二辛基硫甲基-6-甲基苯酚,2,4-二辛基硫甲基-6-乙基苯酚,2,6-二-十二烷基硫甲基-4-壬基苯酚。

[0171] 1.3. 氢醌和烷基化氢醌,例如2,6-二-叔丁基-4-甲氧基-苯酚,2,5-二-叔丁基氢醌,2,5-二-叔戊基氢醌,2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚,2,6-二-叔丁基氢醌,2,5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚,3,5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚,3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基硬脂酸酯,双-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)己二酸酯。

[0172] 1.4. 生育酚,例如 α -生育酚, β -生育酚, γ -生育酚, δ -生育酚以及它们的混合物(维生素E)。

[0173] 1.5. 羟基化硫代二苯基醚,例如2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-硫代双(4-辛基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),4,4'-硫代双-(3,6-二-仲-戊基苯酚),4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫醚。

[0174] 1.6. 亚烷基双酚,例如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚),2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)-苯酚],2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(4,6-二-叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(4,6-二-叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚),2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚],2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚],4,4'-亚甲基双-(2,6-二-叔丁基苯酚),4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基-苯酚,1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基-苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷,乙二醇双[3,3-二(3-叔丁基-4-羟基苯基)丁酸酯],双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯,双[2-(3'-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯,1,1-双-(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷,2,2-双-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷,2,2-双-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷,1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

[0175] 1.7. 苄基化合物,例如3,5,3',5'-四-叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚,十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯,十三烷基-4-羟基-3,5-二-叔丁基-苄基巯基乙酸酯,三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)胺,1,3,5-三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯,二-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)硫醚,3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基-巯基-乙酸异辛基酯,双-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代1对苯二甲酸酯,1,3,5-三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯,1,3,5-三-(4-叔丁

基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯,3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基-磷酸双十八烷基酯和3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基-磷酸单乙基酯,钙盐。

[0176] 1.8. 羟基苄基化丙二酸酯,例如双十八烷基-2,2-双-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苄基)-丙二酸酯,二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)-丙二酸酯,二-十二烷基巯基乙基-2,2-双-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯,双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯。

[0177] 1.9. 芳族羟基苄基化合物,例如1,3,5-三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苄基)-2,4,6-三甲基苯,1,4-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯,2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

[0178] 1.10. 三嗪化合物,例如2,4-二(辛基巯基)-6-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪,2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪,1,3,5-三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯,1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯,2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基乙基)-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

[0179] 1.11. 苄基膦酸酯,例如二甲基-2,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯,二乙基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯,双十八烷基3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯,双十八烷基-S-叔丁基-羟基-S-甲基苄基膦酸酯,3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙基酯的钙盐。

[0180] 1.12. 酰基氨基苯酚类,例如4-羟基-月桂酸N-酰苯胺,4-羟基-硬脂酸N-酰苯胺,2,4-二-辛基巯基-6-(3,5-叔丁基-4-羟基苯胺基)-s-三嗪和辛基-N-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-氨基甲酸酯。

[0181] 1.13. β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三亚乙基二醇、季戊四醇,三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酰胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0182] 1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三亚乙基二醇、季戊四醇,三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酰胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0183] 1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苄基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三亚乙基二醇、季戊四醇,三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酰胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0184] 1.16. 3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基乙酸与一元醇或多元醇的酯,例如与甲醇、乙

醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三亚乙基二醇、季戊四醇,三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酰胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0185] 1.17. β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺,N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苯基丙酰基)三亚甲基二酰胺,N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-酰肼,N,N'-双[2-(3-[3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基]丙酰基氧基)乙基]草酰胺(Naugard® XL-1,来自Uniroyal)。

[0186] 1.18. 抗坏血酸(维生素C)

[0187] 1.19. 胺类抗氧化剂,例如N,N'-二-异丙基-对-亚苯基二胺,N,N'-二-仲丁基-对-亚苯基二胺,N,N'-二(1,4-二甲基戊基)-对-亚苯基二胺,N,N'-二(1-乙基-3-甲基戊基)-对-亚苯基二胺,N,N'-二(1-甲基庚基)-对-亚苯基二胺,N,N'-二环己基-对-亚苯基二胺,N,N'-二苯基-对-亚苯基二胺,N,N'-二(2-萘基)-对-亚苯基二胺,N-异丙基-N'-苯基-对-亚苯基二胺,N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-亚苯基二胺,N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对-亚苯基二胺,N-环己基-N'-苯基-对-亚苯基二胺,4-(对甲苯磺酰基)二苯基胺,N,N'-二甲基-N,N'-二-仲丁基-对-亚苯基二胺,二苯基胺,N-烯丙基二苯基胺,4-异丙氧基二苯基胺,N-苯基-1-萘基胺,N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺,N-苯基-2-萘基胺,辛基化二苯基胺,例如p,p'-二-叔辛基二苯基胺,4-正丁基氨基苯酚,4-丁酰基氨基苯酚,4-壬酰基氨基苯酚,4-十二烷酰基氨基苯酚,4-十八烷酰基氨基苯酚,二(4-甲氧基苯基)胺,2,6-二-叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚,2,4'-二氨基二苯基甲烷,4,4'-二氨基二苯基甲烷,N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷,1,2-二[(2-甲基苯基)氨基]乙烷,1,2-二(苯基-氨基)丙烷,(邻-甲苯基)双胍,二[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺,叔辛基化N-苯基-1-萘基胺,单和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯基-胺的混合物,单和二烷基化壬基二苯基胺的混合物,单和二烷基化十二烷基二苯基胺的混合物,单和二烷基化异丙基/异己基二-苯基胺的混合物,单和二烷基化叔丁基二苯基胺的混合物,2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪,吩噻嗪,单和二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物,单和二烷基化叔辛基-吩噻嗪的混合物,吩噻嗪,N-烯丙基吩噻嗪,N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯,N,N-二(2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)-六亚甲基二胺,二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮,2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

[0188] 2. UV吸收剂和光稳定剂

[0189] 2.1. 2-(2-羟基苯基)-2H-苯并三唑类,例如公知的商购羟基苯基-2H-苯并三唑和以下美国专利公开的苯并三唑:3,004,896;3,055,896;3,072,585;3,074,910;3,189,615;3,218,332;3,230,194;4,127,586;4,226,763;4,275,004;4,278,589;4,315,848;4,347,180;4,383,863;4,675,352;4,681,905,4,853,471;5,268,450;5,278,314;5,280,124;5,319,091;5,410,071;5,436,349;5,516,914;5,554,760;5,563,242;5,574,166;5,607,987,5,977,219和6,166,218,例如2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑,2-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑,2-(2-羟基-5-叔丁

基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氯-2-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氯-2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-仲丁基-5-叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3,5-二-叔戊基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3,5-双- α -枯基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-(ω -羟基-八(亚乙基氧基)羰基-乙基)-, 苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-十二烷基-2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-辛基氧基羰基)乙基苯基)-2H-苯并三唑, 十二烷基化 2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-辛基氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-5-(2-(2-乙基己基氧基)-羰基乙基)-2-羟基苯基)-5-氯-2H-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-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-5-(2-(2-乙基己基氧基)羰基乙基)-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-异辛基氧基羰基乙基)苯基)-2H-苯并三唑, 2,2'-亚甲基-双(4-叔辛基-(6-2H-苯并三唑-2-y1)苯酚), 2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(2-羟基-3-t-辛基-5- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氟-2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氯-2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑, 5-氯-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 2-(3-叔丁基-2-羟基-5-(2-异辛基氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 甲基 3-(5-三氟甲基-2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基氢肉桂酸酯, 5-丁基磺酰基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑, 5-丁基磺酰基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑和 5-苯基磺酰基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑。

[0190] 2.2. 2-羟基二苯酮, 例如 4-羟基、4-甲氧基、4-辛基氧基、4-癸基-氧基、4-十二烷基氧基、4-苄基氧基、4,2',4'-三羟基和 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0191] 2.3. 取代和未取代的苯甲酸的酯, 例如水杨酸 4-叔丁基苯基酯, 水杨酸苯基酯, 水杨酸辛基苯基酯, 二苯甲酰基间苯二酚, 二(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚, 苯甲酰基间苯二酚, 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二-叔丁基苯基酯, 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯, 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯, 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二-叔丁基苯基酯。

[0192] 2.4. 丙烯酸酯和丙二酸酯, 例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙基酯或异辛基酯, α -碳甲氧基-肉桂酸甲基酯, α -氰基- β -甲基-对甲氧基-肉桂酸甲基酯或丁基酯, α -碳甲氧基-对甲氧基-肉桂酸甲基酯, N-(β -碳甲氧基- β -氰基乙烯基)-2-甲基-吡啶, Sanduvor[®] PR25, 二甲基对-甲氧基亚苄基丙二酸酯 (CAS#7443-25-6), 和 Sanduvor[®] PR31, 二-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)对甲氧基亚苄基丙二酸酯 (CAS#47783-69-5)。

[0193] 2.5. 镍化合物,例如 2,2'-硫代-双-[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍配合物,例如 1:1 或 1:2 配合物,含有或不含额外的配体,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,例如甲基或乙基酯,4-羟基-3,5-二-叔丁基苄基膦酸;酮基肟的镍配合物,例如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮基肟的镍配合物;1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍配合物,含有或不含额外的配体。

[0194] 2.6. 位阻胺稳定剂,例如 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶,1-烯丙基-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶,1-苄基-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶,双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯,双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯,双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯,双(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯,双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯,1-(2-羟基乙基)-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-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯,四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷-四羧酸酯,1,1'-(1,2-乙烷二基)-双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮),4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶,4-硬脂基氧基-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-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯,双(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯,N,N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合物,2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,2-氯-4,6-二-(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-二-(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮,3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,4-十六烷基氧基-和 4-硬脂基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物,N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-环己基氨基-2,6-氯-1,3,5-三嗪的缩合产物,1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的缩合产物以及 4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(CASReg. No. [136504-96-6]);N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺,N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十二烷基-琥珀酰亚胺,2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧杂-螺[4,5]癸烷,7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧杂-螺[4,5]癸烷和表氯醇的反应产物,1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯,N,N'-二-甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺,4-甲氧基-亚甲基-丙二酸与 1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯,聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷,马来酸酐- α -烯烃-共聚物与 2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或 1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物。

[0195] 位阻胺也可以是美国专利 No. 5,980,783 中描述的化合物之一,也就是组分 1-a), 1-b), 1-c), 1-d), 1-e), 1-f), 1-g), 1-h), 1-i), 1-j), 1-k) 或 1-l) 的化合物,特别是在美国专利 No. 5,980,783 第 64-72 栏列出的光稳定剂 1-a-1, 1-a-2, 1-b-1, 1-c-1, 1-c-2, 1-d-1,

1-d-2, 1-d-3, 1-e-1, 1-f-1, 1-g-1, 1-g-2 或 1-k-1。

[0196] 位阻胺也可以是美国专利 6, 046, 304 和 6, 297, 299 中描述的化合物之一, 例如权利要求 10 或 38 或实施例 1-12 或 D-1 至 D-5 描述的化合物。

[0197] 2.7. 在 N 原子上被羟基取代的烷氧基所取代的位阻胺, 例如化合物 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-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十六酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 1-氧基-1-(4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶)与来自叔戊醇的碳基团的反应产物, 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-氧杂-2,2,6,6-四甲基哌啶, 双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯, 双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯, 双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯, 双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)戊二酸酯和 2,4-双{N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-正丁基氨基}-6-(2-羟基乙基氨基)-s-三嗪。

[0198] 2.8. 草酰胺, 例如 4,4'-二辛氧基 N,N'-草酰二苯胺, 2,2'-二乙氧基 N,N'-草酰二苯胺, 2,2'-二辛基氧基-5,5'-二-叔丁基 N,N'-草酰二苯胺, 2,2'-双十二烷基氧基-5,5'-二-叔丁基 N,N'-草酰二苯胺, 2-乙氧基-2'-乙基 N,N'-草酰二苯胺, N,N'-二(3-二甲基氨基丙基)草酰胺, 2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基 N,N'-草酰二苯胺及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-叔丁基 N,N'-草酰二苯胺的混合物, 邻和对甲氧基-二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物, 以及邻和对乙氧基-二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物。

[0199] 2.9. 三-芳基-邻羟基苯基-s-三嗪, 例如公知的工业三-芳基-o-羟基-苯基-s-三嗪和以下美国专利中描述的二-芳基-s-三嗪: 3,843,371; 4,619,956; 4,740,542; 5,096,489; 5,106,891; 5,298,067; 5,300,414; 5,354,794; 5,461,151; 5,476,937; 5,489,503; 5,543,518; 5,556,973; 5,597,854; 5,681,955; 5,726,309; 5,736,597; 5,942,626; 5,959,008; 5,998,116; 6,013,704; 6,060,543; 6,242,598 和 6,255,483, 例如 4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-s-三嗪, Cyasorb[®] 1164, Cytec Corp, 4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)-s-三嗪, 2,4-二(2,4-二羟基苯基)-6-(4-氯苯基)-s-三嗪, 2,4-二[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-s-三嗪, 2,4-二[2-羟基-4-(2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-s-三嗪, 2,4-二[2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]-6-(4-溴苯基)-s-三嗪, 2,4-二[2-羟基-4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-6-(4-氯苯基)-s-三嗪, 2,4-二(2,4-二羟基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-s-三嗪, 2,4-二(4-联苯基)-6-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)亚乙基氧基苯基)-s-三嗪, 2-苯基-4-[2-羟基-4-(3-仲丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-6-[2-羟基-4-(3-仲戊基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪, 2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-苄基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪, 2,4-二(2-羟基-4-正丁基氧基苯基)-6-(2,4-二-正丁基氧基苯基)-s-三嗪, 2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-壬基氧基*-2-羟基丙基氧基)-5- α -枯基苯基]-s-三嗪(*表示辛基氧基、壬基氧基和癸基氧基的混合物), 亚甲基二-{2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-[2-羟基-4-(3-丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪}, 亚甲基桥接的二聚体混合物(在

3 : 5' , 5 : 5' 和 3 : 3' 位置按照 5 : 4 : 1 的比率桥接), 2,4,6-三(2-羟基-4-异辛基氧基羰基亚异丙氧基苯基)-s-三嗪, 2,4-二(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-己基氧基-5- α -枯基苯基)-s-三嗪, 2-(2,4,6-三甲基苯基)-4,6-二[2-羟基-4-(3-丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪, 2,4,6-三[2-羟基-4-(3-仲丁基氧基-2-羟基丙基氧基)苯基]-s-三嗪, 4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十二烷基氧基-2-羟基丙基氧基)-苯基)-s-三嗪和 4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-十三烷基氧基-2-羟基丙基氧基)-苯基)-s-三嗪的混合物, Tinuvin[®] 400, Ciba Specialty Chemicals Corp., 4,6-二-(2,4-二甲基苯基)-2-(2-羟基-4-(3-(2-乙基己基氧基)-2-羟基丙基氧基)-苯基)-s-三嗪和 4,6-二苯基-2-(4-己基氧基-2-羟基苯基)-s-三嗪。

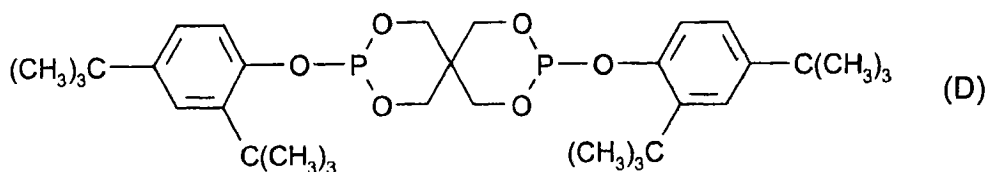
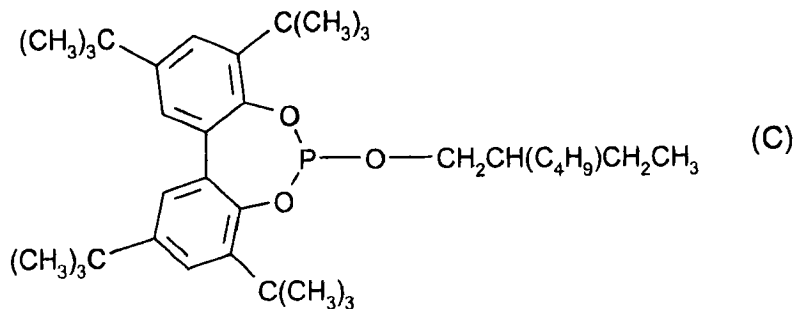
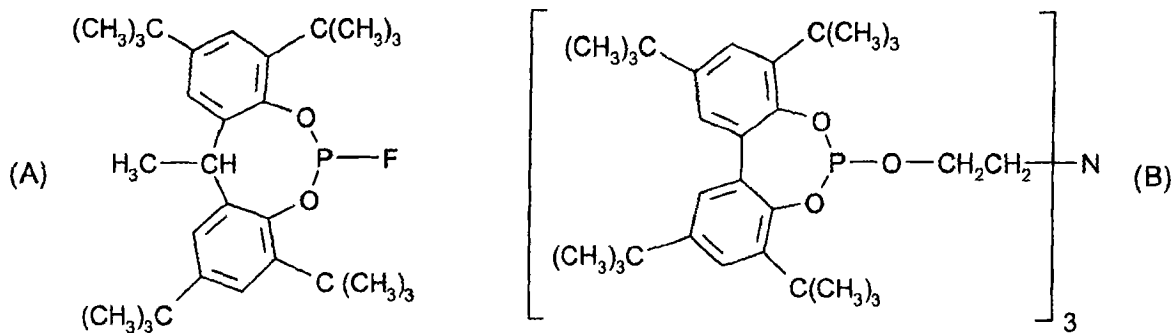
[0200] 3. 金属钝化剂, 例如 N, N' -二苯基草酰胺, N-水杨基-N' -水杨酰基肼, N, N' -二(水杨酰基)肼, N, N' -二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼, 3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑, 二(亚苄基)草酰二肼, N, N' -草酰二苯胺, 甲苯二甲酰二酰肼, 水杨酰基二苯基酰肼, N, N' -二乙酰基己二酰基二酰肼, N, N' -二(水杨酰基)草酰基二酰肼, N, N' -二(水杨酰基)硫代丙酰基二酰肼。

[0201] 4. 亚磷酸酯和亚膦酸酯, 例如亚磷酸三苯基酯, 亚磷酸二苯基烷基酯, 亚磷酸苯基二烷基酯, 亚磷酸三(壬基苯基)酯, 亚磷酸三月桂基酯, 亚磷酸三十八烷基酯, 二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯, 三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯, 二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯, 二(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯, 二(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯, 二异癸基氧基季戊四醇二亚磷酸酯, 二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯, 二(2,4,6-三(叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯, 三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯, 四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-二亚苯基二亚膦酸酯, 6-异辛基氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂 phosphopin, 6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g][1,3,2]二氧杂 phosphocin, 二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯, 二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯, 2,2',2''-次氨基[三乙基三(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯], 2-乙基己基(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯。

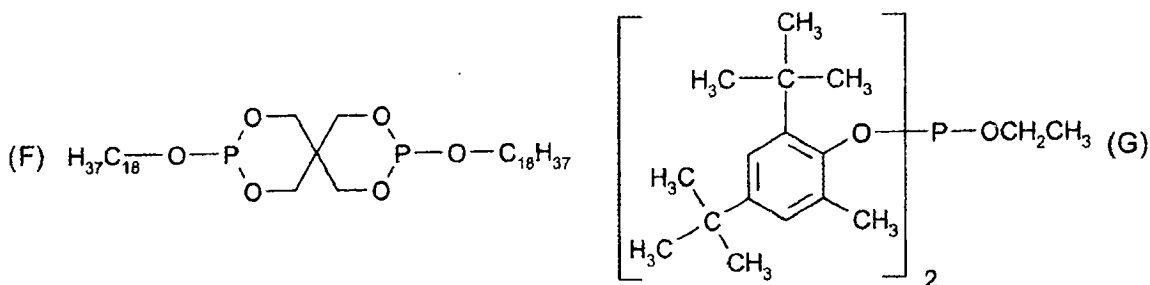
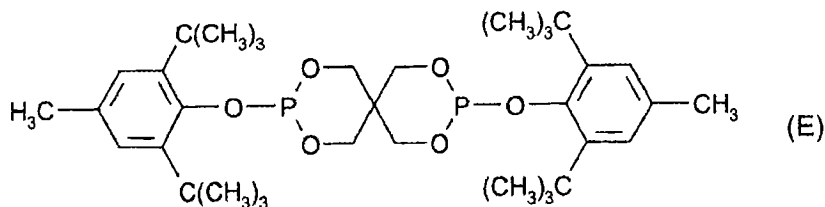
[0202] 特别优选以下的亚磷酸酯:

[0203] 亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯 (Irgafos[®] 168, Ciba Specialty Chemicals Corp.), 亚磷酸三(壬基苯基)酯,

[0204]



[0205]



[0206] 5. 羟基胺, 例如 N,N-二苄基羟基胺, N,N-二乙基羟基胺, N,N-二辛基羟基胺, N,N-二月桂基羟基胺, N,N-二-十四烷基羟基胺, N,N-二-十六烷基羟基胺, N,N-二-十八烷基羟基胺, N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺, N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺, N-甲基-N-十八烷基羟基胺和从氢化牛油胺衍生的 N,N-二烷基羟基胺。

[0207] 6. 硝酮, 例如 N-苄基- α -苄基硝酮, N-乙基- α -甲基硝酮, N-辛基- α -庚基硝

酮, N-月桂基- α -十一烷基硝酮, N-十四烷基- α -十三烷基硝酮, N-十六烷基- α -十五烷基硝酮, N-十八烷基- α -十七烷基硝酮, N-十六烷基- α -十七烷基硝酮, N-十八烷基- α -十五烷基硝酮, N-十七烷基- α -十七烷基硝酮, N-十八烷基- α -十六烷基硝酮, N-甲基- α -十七烷基硝酮和从氢化牛油胺衍生的 N, N-二烷基羟基胺衍生的硝酮。

[0208] 7. 氧化胺, 例如美国专利 5, 844, 029 和 5, 880, 191 公开的氧化胺衍生物, 二癸基甲基氧化胺, 三癸基氧化胺, 三(十二烷基)氧化胺和三(十六烷基)氧化胺。

[0209] 8. 苯并咪喃酮和吡啶酮, 例如美国专利 4, 325, 863、4, 338, 244、5, 175, 312、5, 216, 052、5, 252, 643、5, 369, 159、5, 356, 966、5, 367, 0085, 428, 177 或 5, 428, 162 公开的那些, 或 3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-5, 7-二-叔丁基-苯并咪喃-2-酮, 5, 7-二-叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并咪喃-2-酮, 3, 3'-二[5, 7-二-叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并咪喃-2-酮], 5, 7-二-叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并咪喃-2-酮, 3-(4-乙酰氧基-3, 5-二甲基苯基)-5, 7-二-叔丁基-苯并咪喃-2-酮, 3-(3, 5-二-甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5, 7-二-叔丁基-苯并咪喃-2-酮, 3-(3, 4-二甲基苯基)-5, 7-二-叔丁基-苯并咪喃-2-酮, 3-(2-乙酰基-5-异辛基苯基)-5-异辛基苯并咪喃-2-酮和 3-(2, 3-二甲基苯基)-5, 7-二-叔丁基-苯并咪喃-2-酮。

[0210] 9. 硫代协同剂, 例如二月桂基硫代二丙酸酯或二硬脂基硫代二丙酸酯。

[0211] 10. 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, 二-十八烷基二硫醚, 季戊四醇四(β -十二烷基巯基)丙酸酯。

[0212] 11. 聚酰胺稳定剂, 例如铜盐与碘化物和/或磷化合物的组合, 和二价锰盐。

[0213] 12. 碱性助稳定剂, 例如蜜胺, 聚乙烯吡咯烷酮, 双氰胺、三烯丙基氰脲酸酯, 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、山俞酸镁、硬脂酸镁、蓖麻酸钠和棕榈酸钾, 邻苯二酚锶或邻苯二酚锌。

[0214] 13. 成核剂, 例如无机物质, 例如滑石; 金属氧化物, 例如二氧化钛或氧化镁; 优选碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐; 有机化合物, 例如单羧酸或多羧酸以及它们的盐, 例如 4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、琥珀酸钠或苯甲酸钠; 聚合物, 例如离子性共聚物(离聚物)。

[0215] 14. 填料和增强剂, 例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃球、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、炭黑、石墨、木粉以及其它天然产物的粉或纤维, 合成纤维。

[0216] 15. 分散剂, 例如聚氧乙烯蜡或矿物油。

[0217] 16. 其它添加剂, 例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、染料、增白剂、流变添加剂、催化剂、流动控制剂、滑动剂、交联剂、交联促进剂、卤素清除剂、烟雾抑制剂、阻燃剂、抗静电剂、透明剂例如取代和未取代的二亚苄基山梨醇, 苯并噁嗪酮 UV 吸收剂, 例如 2, 2'-对亚苄基-双(3, 1-苯并噁嗪-4-酮), Cyasorb [®] 3638 (CAS#18600-59-4), 和发泡剂。

[0218] 受关注的是具有改进的抗划性和光稳定性的聚合物和涂料组合物, 除了组分 (a)、(b) 和 (c) 之外, 它们含有其它一种或多种选自羟基胺稳定剂、有机磷稳定剂、苯并咪喃酮稳定剂、位阻胺光稳定剂和羟基苯基苯并三唑、羟基苯基-s-三嗪或二苯酮紫外光吸收剂中的添加剂。

[0219] 纳米级的填料或纳米复合材料也可以用于本发明的组合物中。包括“纳米粘土”，例如描述于美国专利 5,853,886 和 6,020,419。

[0220] 纳米级填料是例如叶硅酸盐或近晶粘土，例如有机亲和性叶硅酸盐、天然存在的叶硅酸盐、合成叶硅酸盐或这些叶硅酸盐的混合物。本发明的纳米级填料是例如蒙脱土、膨润土、贝得石、锂蒙脱石、滑石粉或 stevensite。

[0221] 例如，纳米级蒙脱土具有“片状”或小片状结构。这些小片通常具有小于约 2nm 的厚度。小片或颗粒通常具有约 20- 约 30,000nm 的平均直径和约 30,000 : 1 至 20 : 1 的长宽比。可商购的具有这种结构的纳米级蒙脱土是从 Nanocor 获得的 Nanomer[®] I.42E 和从 Southern Clay 获得的 Cloisite[®] 30B。

[0222] 纳米级填料具有极大的表面积和高表面能。所以，表面能的钝化和纳米级填料与聚合物之间的相容比常规微米级填料更重要，以避免聚集，并达到纳米级填充在聚合物中的优异分散。纳米级填料与叶硅酸盐相似，是通过离子交换而变成有机亲和性的，例如与烷基铵盐进行离子交换。这些纳米级有机亲和性叶硅酸盐能更好地溶胀并更易于分散在聚合物基质中。

[0223] 处理后的纳米级填料也称为“处理后的层状粘土材料”或“有机粘土”。

[0224] 纳米级填料在本发明组合物中的浓度是 0.5-10 重量%，基于聚合物或成膜粘合剂的重量计，例如是 1-9 重量%，例如 3-7 重量%，例如 5 重量%，基于聚合物或成膜粘合剂的重量计。

[0225] 本发明的聚合物组合物显示良好的耐候性（对热、氧气和光的稳定性）、抗划性、良好的加工性、良好的机械强度、良好的光泽保持性，并且是不发粘的。聚合物模塑部件适用于例如汽车应用，即缓冲器镶条（fascia）等。

[0226] 本发明的聚合物组合物也可以是例如片材、多层结构的一部分、电线或电缆绝缘、膜或天然产品复合材料的形式。

[0227] 以下实施例更详细地说明本发明。除非另有说明，所有百分比都以重量份为单位。

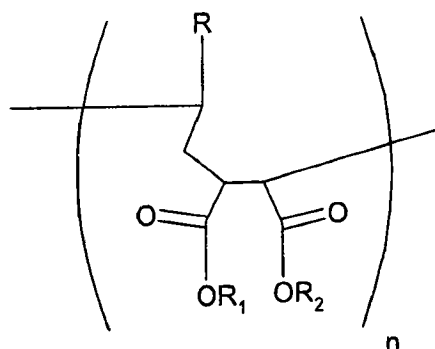
[0228] 实施例 1：聚合物和涂料的抗划性

[0229] 本发明的官能化烯烃聚合物 b) 是：

[0230] b1) $C_{22}-C_{26}$ α - 烯烃与马来酸酐的聚合物，

[0231] b2) $C_{22}-C_{26}$ α - 烯烃与马来酸酐的聚合物的牛油脂肪醇酯：

[0232]



[0233] 其中 R_1 和 R_2 是牛油， R 是 $C_{20}-C_{24}$ 烷基， n 是约 45 的平均值，

[0234] b3) 马来酸接枝的聚丙烯，或

[0235] b4) 马来酸接枝的聚丙烯的牛油脂肪醇酯。

[0236] 本发明的组分 c) 脂肪酸酰胺是：

[0237] c1) 硬脂基芥酸酰胺，或

[0238] c2) 油基棕榈酸酰胺。

[0239] 制备羧酸试剂官能化的烯烃聚合物 b) 与伯或仲脂肪酸酰胺 c) 的 2 : 1 (重量 : 重量) 共混物。同样，制备 1 : 1 (重量 : 重量) 共混物和 1 : 2 (重量 : 重量) 共混物。

[0240] 组分 b) 和 c) 的重量百分比总和是 3 重量%，基于聚合物基质或成膜粘合剂计。

[0241] 实验的聚合物基质是 PC/ABS、尼龙 6、尼龙 6,6、PC、PVC、PET、ABS、PBT、ABS/PBT 和 ABS/PC。

[0242] 其它用于对比性能评价的添加剂是油酰胺、硬脂基芥酸酰胺和 DowCorning MB 50-321 聚硅氧烷添加剂。重量百分比是基于成膜粘合剂的聚合物。添加剂在聚合物基质中混合。所有混合是使用 25mm 双螺杆挤出机在工业标准条件下进行的。注塑板是从混合样品使用 BOY 50-M 注塑机在标准条件下生产的。

[0243] 进行数个实验以评价在风化之前和之后的抗划性以及抗冲击性能。

[0244] 标准五指划擦实验指南 (Daimler Chrysler Corporation Test Number LP-463DD-18-1, 2002-07-24)

[0245] 评价	划痕宽度	白化
[0246] 1 (最好) < 0.2mm 宽		无
[0247] 几乎看不见		
[0248] 2 0.2-0.3mm 宽		无
[0249] 稍微变形, 在近距离范围可见		
[0250] 3 0.3-0.4mm 宽, 清晰可见		
[0251] 4 0.4-0.5mm 宽能看见在整个划痕上发白		
[0252] 5 (最差) > 0.5mm 宽在整个划痕上发白, 并可		
[0253] 能伴随有缺陷		
[0254] 本发明的共混物提供了例如优异的抗划性并且不发粘。		
[0255] 在风化之后的结果: 在单独的详细研究中, 在风化后显示结果。Xenon arc WeatherOmeter 在 0.55W/m ² 辐射 (340nm), SAE J 1885-NAFTA 内部汽车原型, 89°C 黑板温度, 干燥条件。希望达到 600kJ/m ² 的抗划性。检测标准五指实验评级。在 600KJS 风化之后, 本发明的共混物显示突出的抗划性。		
[0256] 仅含硬脂基芥酸酰胺的板在暴露于 600KJS 后发粘。本发明的共混物得到惊人的协同效果, 且没有对风化有任何不利影响。也就是说, 本发明的共混物提供了优异的抗划性和耐候稳定性, 并且不发粘。		
[0257] 仅含硬脂基芥酸酰胺的涂料在暴露于 600KJS 后发粘。本发明的共混物得到惊人的协同效果, 且没有对风化有任何不利影响。也就是说, 本发明的共混物提供了优异的抗划性和耐候稳定性, 并且不发粘。		
[0258] 检测抗划性的本发明涂料是：		
[0259] 施加到柏木板上的桐油酚醛清漆；施加到柏木板上的芳族聚氨酯清漆；喷到钢板上的白色双组分聚酯聚氨酯光泽瓷漆, 其用环氧聚酰胺底漆作底涂料；丙烯酸醇酸树脂再		

修饰瓷漆,用铝颜料着色并喷到用醇酸树脂底漆作底涂料的钢板上;中级油醇酸树脂瓷漆,用铝颜料着色并喷到用醇酸树脂底漆作底涂料的钢板上;用脂族异氰酸酯交联再修饰瓷漆交联的丙烯酸醇酸树脂,并喷到用醇酸树脂底漆的钢板上;喷到用环氧底漆做底漆的钢板上的醇酸漆;喷到用醇酸树脂作底漆的钢板上的热塑性丙烯酸清漆。

[0260] 本发明的涂料还含有位阻胺光稳定剂和苯并三唑或 s-三嗪 UV 吸收剂。

[0261] 改性泰氏磨损实验目测指南

[0262]	评价	划痕宽度	相对性能
[0263]	1(最好)	< 50mm	优异
[0264]	2	200-300mm	良好
[0265]	3	300-400mm	一般
[0266]	4	400-500mm	差
[0267]	5(最差)	> 500mm	非常差

[0268] 根据泰氏磨损实验,本发明的共混物提供了优异的耐磨性。

[0269] 根据缺口悬臂梁冲击实验,本发明的添加剂共混物提供了优异的冲击强度。

[0270] 实施例 2:多层聚合物结构的抗划性

[0271] 本发明的组分 b) 和 c) 能在多层聚合物结构中的聚合物层中用作抗划添加剂。这些聚合物结构的例子包括但不限于:

[0272] 1.) 片材和标记参见例如 U. S. 6, 150, 440 or U. S. 5, 387, 458;

[0273] 2.) 各种结构的太阳能控制膜,参见例如 U. S. 3, 290, 203、3, 681, 179、3, 776, 805 或 4, 095, 013;和

[0274] 3.) 用于共挤出结构的底料或顶料,共挤出结构是例如窗户型材、在汽车缓冲器上的层压材料或汽车外板。

[0275] 多层聚合物复合材料通过各种方式制备,例如一种或多种聚合物组合物共挤出形成多层复合材料。或者,聚合物组合物进行压塑或热成型生产所需的聚合物复合材料。特别是,这些技术用于生产信号牌,通常包含在基底材料(金属片材、塑料等)上的一层或多层聚合物材料。