



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 126 393** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 07 D 249/20, C 08 K 5/3475, C 09 D 5/00, C 08 F 220/38, C 08 L 33/14**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93057565/04, 11.02.1992

(30) Приоритет: 05.02.1992 US 828.290

(46) Дата публикации: 20.02.1999

(56) Ссылки: SU, 545265, 1977. SU, 732320, 1980. EP, 0323853, 1989. EP, 0322408, 1989. EP, 0283166, 1988. EP, 0363318, 1990. EP, 0189374, 1986. EP, 0323853, 1989. Г.И.Гордон. Стабилизация синтетических полимеров. - 1963, с.189.

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

(86) Заявка РСТ: US 92/01082 (11.02.92)

(87) Публикация РСТ: WO 92/14718 (03.09.92)

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

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

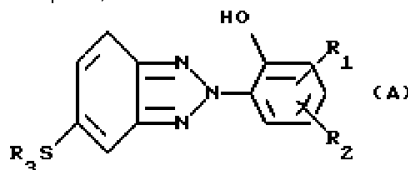
(72) Изобретатель: Роланд А.Е.Винтер (US), Фолкер Х.Фон Ан.(US), Тайлер А.Стивенсон (US), Марк С.Хольт (US), Раманатан Равичандран (US)

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

(54) ЗАМЕШЕННЫЕ БЕНЗОТРИАЗОЛЫ И СТАБИЛИЗИРОВАННАЯ КОМПОЗИЦИЯ И ПОКРЫВНАЯ СИСТЕМА, ИХ СОДЕРЖАНИЯ

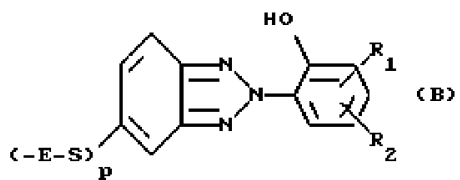
(57) Реферат:
Замещенные бензотриазола общей формулы (А), где R-водород, прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий 1-24 атомов углерода, или фенилалкил, содержащий 7-15 атомов углерода, R₂ прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий 1-24 атомов углерода, фенилалкил, содержащий 7-15 атомов углерода, при этом указанный алкил может быть замещен одной или более гидроксигруппами, или радикал формулы -CH₂CH₂COR₅, где R₅ - NH₂ или OR₆, где OR₆-(OCH₂CH₂)_WOH, где W равно от 1 до 12, или R₂-(CH₂)_m-CO-X(Z)_p-Y-R₁₅, где X и Y-O-, Z - алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 12, замещенный гидроксильной группой, R₁₅ - группа -CO-C(R₁₈)=CH₂, где R₁₈ - водород или метил, m = 0,1 или 2, а p = 1; R₃ - алкил с числом атомов углерода от 8 до 20, фенилалкил, содержащий от 7 до 15 атомов углерода, арил с числом атомов углерода от 6 до 10, или R₃ - радикал формулы (B₁), где E - C₂-C₁₂-алкилен, C₅ - C₁₂-циклоалкилен или E -

C₈-C₁₂-алкилен, прерванный циклогексиленом, г = 0 или 1. Описывается стабилизированная композиция, включающая полимер, подвергаемый разрушению вследствие неблагоприятного воздействия актиничного излучения и замещенный бензотриазол формулы (А), а также покрывная система, содержащая эффективное количество замещенного бензотриазола формулы (А) в качестве стабилизатора. Предложенные соединения и композиции на их основе имеют повышенную УФ-спектральную поглощательную способность при более высоких значениях длины волны, чем известные аналоги. 5 с. и 15 з.п. ф-лы, 7 табл.



RU 2 1 2 6 3 9 3 C 1

RU 2 1 2 6 3 9 3 C 1



RU 2126393 C1

RU 2126393 C1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 126 393** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 D 249/20, C 08 K 5/3475,**
C 09 D 5/00, C 08 F 220/38, C 08 L
33/14

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

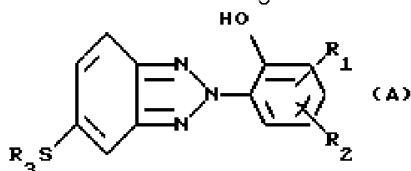
(21), (22) Application: 93057565/04, 11.02.1992
(30) Priority: 05.02.1992 US 828.290
(46) Date of publication: 20.02.1999
(85) Commencement of national phase: 06.07.93
(86) PCT application:
US 92/01082 (11.02.92)
(87) PCT publication:
WO 92/14718 (03.09.92)
(98) Mail address:
101000 Moskva, Malyj Zlatoustinskij
per.10-15, Evromarkpat

(71) Applicant:
Tsiba Speshialti Kemikehls Kholding Ink. (CH)
(72) Inventor: Roland A.E.Vinter (US),
Folker Kh.Fon An.(US), Tajler A.Stevenson
(US), Mark S.Khol't (US), Ramanatan
Ravichandran (US)
(73) Proprietor:
Tsiba Speshialti Kemikehls Kholding Ink. (CH)

(54) **SUBSTITUTED BENZOTRIAZOLES AND STABILIZED COMPOSITION, AND COVERING SYSTEM COMPRISING SAID BENZOTRIAZOLES**

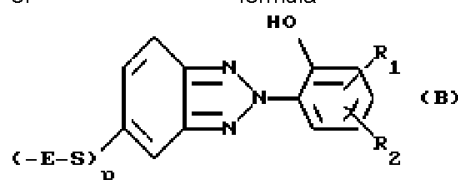
(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: present invention describes substituted benzotriazoles of general formula (A)



wherein R is hydrogen, straight or branched alkyl containing 1-24 carbon atoms, or phenylalkyl containing 7-15 carbon atoms; R_2 is straight or branched alkyl containing 1-24 carbon atoms, and phenylalkyl containing 7-15 carbon atoms, said alkyl being substituted by one or more hydroxy groups, or radical of formula $-CH_2CH_2COR_5$ wherein R_5 is NH_2 or OR_6 wherein OR_6 is $(OCH_2CH_2)_wOH$ wherein W is 1 to 12, or R_2 is $(CH_2)_m-CO-X(Z)_p-Y-R_{15}$ wherein X and Y are -O-; Z is alkylene containing 3-12 carbon atoms substituted by hydroxy group; R_{15} is $CO-C(R_{18}=CH_2$ wherein R_{18} is hydrogen or methyl, m is 0,1 or 2, and p is 1; R_3 is alkyl

containing 8-20 carbon atoms, phenyl-alkyl containing 7-15 carbon atoms, aryl containing 6-10 carbon atoms, or R_3 is radical of formula



wherein E is C_2-C_{12} alkylene, C_5-C_{12} cycloalkylene or E is C_8-C_{12} alkylene interrupted by cyclohexylene, r is 0 or 1. The present invention describes stabilized composition comprising polymer which becomes destructible when exposed to unfavorable effect of actinic radiation, and substituted benzotriazole of formula (A). The present invention also describes covering system comprising effective amount of substituted benzotriazole of formula (A) as stabilizer. The claimed compounds and compositions based on said compounds have higher UV spectral power at higher wave-length values than those of the well known analogs. EFFECT: improved properties of the covering system. 21 cl, 28 ex

RU 2 1 2 6 3 9 3 C 1

RU 2 1 2 6 3 9 3 C 1

Настоящее изобретение относится к замещенным бензотриазолам, в частности, к 2-(2-гидроксифенил)-2Н-бензотриазолам, замещенным в положении 5 тиоэфирной группой, и к стабилизированным композициям и покрывным системам, содержащим такие соединения.

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

Коммерческий и технический интерес в этом классе соединений обусловлен целым рядом публикаций и патентов, описывающих этот общий класс соединений. Несколько из этих ссылок касаются замещенных 2Н-бензотриазолов любой группой, содержащей серу, не говоря уже о тиоэфирной группе.

Заявка на Европатент EP 0323853A (1989), относящаяся к стабилизации цветного фотографического материала, раскрывает в общем виде производные 2Н-бензотриазолов, которые могут быть замещены на бензольном кольце, на фенильном кольце или на обоих кольцах целым рядом возможных заместителей, включая, между прочим, алкилтио- или арилтиогруппы. Конкретно упоминается только 5-метилтио-2-(2-гидрокси-3-втор.-бутил-5-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол. Эта ссылка описывает бензотриазолы очень широко, не приводя примеров соединений, замещенных алкилтио- или арилтиогруппой в положении 5, и она не раскрывает благоприятных стабилизирующих свойств в случае, когда алкилтио- или арилтио- часть расположена в положении 5 бензольного кольца.

Патент США US 3766205A описывает 5-меркапто-2-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-2Н-бензотриазол и сложный эфир, полученный присоединением по Михаэлю указанного меркаптана к этилакрилату. Настоящие соединения структурно отличаются от продуктов присоединения по Михаэлю, описанных в данной ссылке. Известные продукты присоединения по Михаэлю подвержены термическому ретро-расщеплению по Михаэлю с элиминированием акрилатной группы. Такие соединения, можно ожидать, имеют более низкую термостойкость по сравнению с предлагаемыми соединениями.

Предлагаемые соединения и композиции отличаются от соединений, известных в данной области. Ни одна из этих ссылок не раскрывает, что замещение 2Н-бензотриазола в положении 5 бензольного кольца алкилтио-, арилтио- или аралкилтиогруппой приводит к существенному повышению УФ-спектральной поглощательной способности и также смещению максимального значения абсорбции приблизительно на 20 нм в направлении более длинной волны относительно бензотриазола без 5-тиозамещения. Такая повышенная спектральная поглощательная способность в сочетании с красным смещением максимального значения абсорбции в направлении более высоких длин волн увеличивает защиту субстратов, чувствительных к ультрафиолетовому свету с

более высокой длиной волны (почти видимому), как, например, покрывных материалов, пластмасс и волокон.

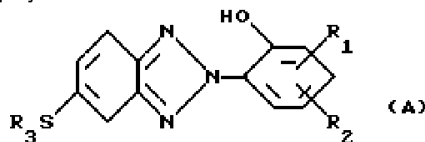
Задачей настоящего изобретения является получение 5-тиозамещенных 2Н-бензотриазолов, имеющих повышенную УФ-спектральную поглощательную способность при более высоких значениях длины волны по сравнению с известными бензотриазолами.

Другой задачей настоящего изобретения является получение стабилизированных композиций, которые содержат эффективное стабилизирующее количество 5-тиозамещенного 2Н-бензотриазола.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение 5-тиозамещенных 2Н-бензотриазолов, которые содержат реакционноспособные части, обеспечивающие их ввод посредством химических связей в целый ряд субстратных материалов, что придает немиграционный характер относительно указанных субстратов.

Еще одной задачей настоящего изобретения является разработка нового способа получения таких 5-тиозамещенных 2Н-бензотриазолов.

Настоящее изобретение относится к замещенным бензотриазолам общей формулы А

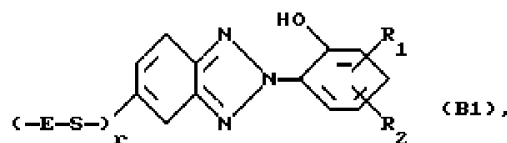


где R₁ означает водород, прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода или фенилалкил с 7-15 атомами углерода;

R₂ означает прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, фенилалкил, содержащий от 7 до 15 атомов углерода, причем указанный алкил может быть замещен одной или более гидроксигруппой, или радикал формулы -CH₂CH₂COR₅, где R₅ означает -NH₂ или -OR₆, где R₆ означает водород, алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, незамещенный или замещенный гидроксигруппой, или OR₆ означает -(OCH₂CH₂)_wOH, где w равно от 1 до 12, или

R₂ означает -(CH₂)_m-CO-X-(Z)-Y-R₁₅, где X и Y обозначают -O-, Z - алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 12, замещенный гидроксильной группой, R₁₅ - группа -CO-C(R₁₈)=CH₂, где R₁₈ - водород или метил, m = 0, 1 или 2, a p = 1;

R₃ означает алкил с числом атомов углерода от 8 до 20, фенилалкил, содержащий от 7 до 15 атомов углерода, арил с числом атомов углерода от 6 до 10, или R₃ представляет собой радикал формулы В1



где E означает C₂-C₁₂алкилен, C₅-C₁₂циклоалкилен или C₈-C₁₂алкилен, прерванный циклогексеном, r = 0 или 1.

Предпочтительная группа соединений включает замещенные бензотриазолы формулы А, где

R₁ означает водород, прямоцепочечный или разветвленный алкил с числом углеродных атомов от 1 до 24 или фенилалкил с числом углеродных атомов от 7 до 15;

R₂ означает прямоцепочечный или разветвленный алкил, с числом углеродных атомов от 1 до 24 или фенилалкил, содержащий от 7 до 15 атомов углерода, причем указанный алкил может быть замещен одной или более гидроксигруппой;

или R₂ означает группу формулы -CH₂CH₂COR₅, где R₅ означает -NH₅ или -OR₆, где R₆ означает водород или алкил с числом атомов углерода от 1 до 24, незамещенный или замещенный одной или более гидроксигруппой, или OR₆ означает -(OCH₂CH₂)_wOH, где w равно от 1 до 12, или

R₂ означает -(CH₂)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R₁₅, где X и Y обозначают -O-, Z - алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 12, замещенный гидроксильной группой, R₁₅ означает группу -CO-C(R₁₈)=CH₂, где R₁₈ - водород или метил, m = 0, 1 или 2, а p = 1;

R₃ означает алкил с числом атомов углерода от 8 до 20, фенилалкил, содержащий от 7 до 15 атомов углерода, арил с числом атомов углерода от 6 до 10.

Наиболее предпочтительными являются замещенные бензотриазолы формулы А, где

R₁ означает водород, разветвленный алкил с числом атомов углерода от 4 до 8, бензил, α- метилбензил, α,α- диметилбензил,

R₂ означает прямоцепочечный или разветвленный алкил с числом атомов углерода от 1 до 8, замещенный одной или более гидроксильной группой; или R₂ означает бензил, α- метилбензил или α,α- диметилбензил; или R₂ означает группу формулы -CH₂CG₂COR₅, где R₅ означает -NH₂ или -OR₆, где R₆ означает водород или алкил с числом атомов углерода от 1 до 24, незамещенный или замещенный одной или более гидроксигруппой, или OR₆ означает -(OCH₂CH₂)_wOH, где w равно от 1 до 12, или

R₂ означает -(CH₂)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R₁₅, где X и Y обозначают -O-, Z - алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 8, замещенный гидроксильной группой, R₁₅ означает группу -CO-C(R₁₈)=CH₂, где R₁₈ - метил, m = 2, а p = 1; и

R₃ означает фенил или алкил с числом атомов углерода от 8 до 12.

Особенно предпочтительными являются замещенные бензотриазолы, представляющие собой соединения, выбранные из группы, включающей:

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

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

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

(г) 5-бензилтио-2-(2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-метилфенил)-2Н- бензотриазол;

(д) 5-фенилтио-2-(2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-метилфенил)-2Н- бензотриазол;

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

(ж) 5-тридецилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол;

(з) 5,5'-(1,8-дитиаоктан-1,8-диил)-бис[2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол];

(и) 5,5'-(дитиадигидролимонендиил)-бис[2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутил-фенил)-2Н-бензотриазол];

(к) 5-фенилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-октилфенил)-2Н-бензотриазол;

(л) 5-фенилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-α-кумилфенил)-2Н-бензотриазол;

(м) 5,5'-тиобис-[2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол];

(н) 5-фенилтио-2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-(β-карбоксиэтил)фенил]-2Н-бензотриазол;

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

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

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

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

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

(у) изомерная смесь 3-[3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси]

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

(ф) ω-гидроксиполи(этиленокси)-3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат.

Когда любой из R₁-R₃ обозначает алкил, такие группы означают, например, метил, этил, изопропил, н-бутил, изобутил, втор.-бутил, трет.-бутил, трет.-амил, 2-этилгексил, трет.-октил, лаурил, трет.-додецил, тридецил, н-гексадецил, н-октадецил и эйкозил. Когда любой из указанных радикалов обозначает

фенилалкил, такие группы включают, например, бензил, фенетил, α- метилбензил и α,α- диметилбензил. Когда любой из

указанных радикалов обозначает арил, такие группы включают, например, фенил, нафтил, который может быть замещен алкилом, например, толил и ксиллил.

Когда R₆ обозначает алкил, замещенный ОН, то такие группы включают, например, 2-гидроксиэтил, 2-гидроксипропил, 4-гидроксibuтил, 6-гидроксиэтил. Когда R₆ обозначает алкил, замещенный одной или

более группами -O- и/или замещенной одной или более группами -OH, часть OR_6 может означать $-(OCH_2-CH_2)_wOH$, где w равно 1-12.

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

Когда E обозначает, например, алкилен, значениями являются, например, этилен, тетраметилен, гексаметилен, 2-метил-1,4-тетраметилен, гексаметилен, октаметилен, декаметилен и додекаметилен; когда E обозначает циклоалкилен, значениями являются, например, циклопентилен, циклогексилен, циклогептилэн, циклооктилэн и циклододецилен; и когда E обозначает алкилен, прерванный или оканчивающийся циклогексиленом, значениями являются, например, насыщенный диалловый радикал, полученный из лимонена, названный здесь дигидролимонендиолом.

Когда предлагаемые соединения содержат свободную карбоксильную часть, R_2 обозначает $-CH_2CH_2COOR_2$, где R_6 означает водород, соли щелочных металлов или аминов указанных кислот также подразумеваются как часть настоящего изобретения, и они позволяют таким УФ-абсорберам быть используемыми в водных системах благодаря повышенной водорастворимости таких соединений.

Настоящее изобретение также относится к стабилизированным композициям, которые включают (а) полимер, подвергаемый разрушению, вызванному неблагоприятными воздействиями актиничного излучения, и (б) эффективное стабилизирующее количество вышеописанного замещенного бензотриазола формулы А.

К таким полимерам, в частности, относятся полимеры, которые содержат ароматические части, например, полистирол, привитые сополимеры стирола, например, сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (ABS), полифениленоксиды, полифениленсульфиды, полиуретаны, полиизоцианаты, ароматические сложные полиэфирсы, ароматические полиамиды, полимочевины, полиимиды, полиамидимиды, полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны, алкидные смолы, аминокласты и эпоксидные смолы.

Наиболее предпочтительным синтетическим полимером является эпоксидная смола.

Предпочтительно, стабилизированная композиция в качестве компонента (б) содержит

5-н-додецилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н- бензотриазол;
5-фенилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н- бензотриазол;
5-фенилтио-2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2Н-бензотриазол;
5-н-октилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол;
5-фенилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди- α -кумилфенил)-2Н-бензотриазол ω -гидроксиполи(этиленокси)
-3-(5-фенилтиобензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат.

Композиции, представляющие особый

интерес, включают те, которые содержат (а) полимер, подвергаемый разрушению, вызванному неблагоприятными воздействиями актиничного излучения, и которые представляют собой покрывную систему, состоящую из нижнего слоя полимера, который содержит неорганические и/или органические пигменты, и верхнего покрывного слоя полимера, и (б) эффективное стабилизирующее количество замещенного бензотриазола формулы А, или в верхнем слое полимера, или в нижнем слое полимера, или в обоих слоях полимера.

В качестве замещенного бензотриазола покрывная система содержит предпочтительно

5-фенилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н- бензотриазол,
5-фенилтио-2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-(β - октил оксикарбонилэтил)фенил]-2Н-бензотриазол, 5-фенилтио-2- {
2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-[2-(ω -гидроксиокта(этиленокси)-карбонилэтил)фенил]-2Н-бензотриазол, ω -гидроксиполи(этиленокси)-3-(5-фенилтиобензотриазол-2-ил)
-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат.

Особенный интерес представляют 5-фенилтио-2-{ 2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-[2-(ω -гидроксиокта(этиленокси)-карбонилэтил)фенил]-2Н- бензотриазол и ω -гидроксиполи(этиленокси)-3-(5-фенилтиобензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат в качестве стабилизатора в указанных покрывных системах.

Другие композиции, представляющие особый интерес, включают те, которые дополнительно содержат УФ-абсорбер, выбранный из группы, состоящей из бензофенонов, бензотриазолов, производных цианакриловой кислоты, гидроксиарил-с-триазинов, органических соединений никеля и оксанилидов, находящихся либо в верхнем, либо в нижнем слое полимера, или в обоих полимерных слоях.

Предпочтительные УФ-абсорберы выбирают из группы, состоящей из 2-[2-гидрокси-3,5-ди-(α,α -диметилбензил)фенил]-2Н-бензотриазола, 2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-амилфенил)-2Н-бензотриазола, 2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-(ω -гидроксиокта(этиленокси)карбонил)этилфенил]-2Н-бензотриазола, 2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-(2-октил оксикарбонилэтил)фенил]-2Н-бензотриазола, 4,4'-диоктил оксидоксанилида, 2,2'-диоктил оксидоксанилида, 2,2'-дидодецилокси-5,5'-ди-трет.-бутил оксанилида, 2-этокси-2'-этил оксанилида, 2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-(2-гидрокси-4-октил оксифенил)-8-триазина, 2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-(2,4-дигидрокси фенил)-s-триазина, 2,4-бис(2,4-дигидрокси фенил)-5-(4-хлорфенил)-s-триазина, 2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-додецилокси пропанокси)фенил]-s-триазина и 2,2'-дигидрокси-4,4'-диметоксибензофенона.

Покрывная система, предпочтительно, дополнительно содержит эффективное стабилизирующее количество фенольного антиокислителя либо в верхнем, либо в нижнем слое полимера, либо в обоих полимерных слоях. Она также может дополнительно содержать производное затрудненного амина, или дополнительно содержать фосфитный или фосфонитный стабилизатор, либо в верхнем, либо в нижнем, либо в обоих слоях в эффективном количестве.

Особый интерес представляют покрывные системы, представляющие собой эмаль с высоким содержанием твердых тел, которая применяется для промышленного покрытия, например, покрытия катушек, в качестве проникающей отделки под дерево или в качестве пленкообразующей отделки под дерево.

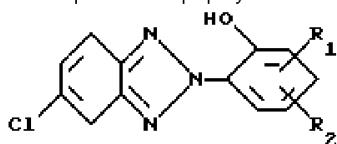
Когда предлагаемые соединения также содержат реакционноспособную функциональную группу, такие соединения могут быть химически связаны либо реакцией конденсации, либо радикальной реакцией присоединения к полимерному субстрату. Это приводит к получению немигрирующего, несублимируемого стабилизатора УФ-абсорбера.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

Различные органические вещества, пригодные в настоящем изобретении, описаны более подробно ниже вместе с различными совместными присадками, сопутствующее использование которых с настоящими соединениями часто является чрезвычайно благоприятным.

Другим объектом настоящего изобретения является способ, с помощью которого получают замещенные бензотриазолы формулы А, который заключается во взаимодействии 5-галогидзамещенных 2Н-бензотриазолов с алифатическими и ароматическими тиолами.

Взаимодействие предпочтительно осуществляют в апротонном растворителе, таком как N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид и подобных, при температуре между 30 и 200°C в присутствии пригодного акцептора галогенида водорода, такого как оксид, карбонат, гидроксид и так далее щелочного или щелочноземельного металла.

Этот способ получения соединения формулы А включает взаимодействие 5-галогидзамещенного производного 2Н-бензотриазола формулы



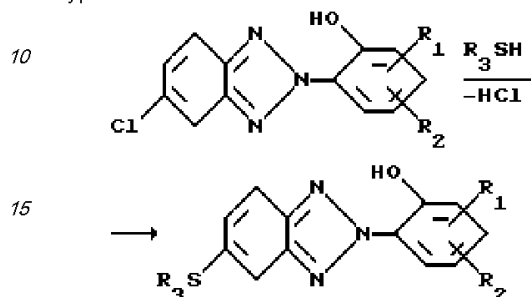
с алифатическим, фенилалкильным или ароматическим меркаптаном формулы R₃SH

где R₁, R₂ и R₃ имеют вышеприведенные значения, в апротонном растворителе при температуре от 30 до 200°C в присутствии оксида, карбоната или гидроксида щелочного или щелочноземельного металла.

Взаимодействие также можно

осуществлять в неполярных углеводородных растворителях, таких как ксилол или мезитилен, или с использованием вышеприведенных полярных растворителей в качестве совместных растворителей или только в углеводородных растворителях при условиях фазового переноса.

Данная реакция схематически приведена в уравнении ниже:



Альтернативная методика получения предлагаемых соединений состоит в присоединении 5-меркаптозамещенного 2Н-бензотриазола посредством одной или более двойных связей ненасыщенной молекулы. При использовании диена или циклодиена получают бис-соединение, присоединенное частью -S-E-S-, где E обозначает алкилен или циклоалкилен.

Как ниже показано в примере 12, при использовании 5-галогидзамещенного 2Н-бензотриазола с алкоксикарбонилзамещенным меркаптаном не происходит выделение ожидаемого соединения тиозфира. Вместо этого происходит обратная реакция Михаэля, и выделенным продуктом является бис-сульфидная молекула, где в формуле В1 r = 0.

Вообще полимеры, которые могут быть стабилизированы, включают:

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

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

3. Сополимеры моноолефинов и диолефинов друг с другом или с другими виниловыми мономерами, например, этилен/пропилен, пропилен/бутен-1, пропилен/изобутилен, этилен/бутен-1, пропилен/бутадиен, изобутилен/изопрен, этилен/алкилакрилаты, этилен/алкилметакрилаты, этилен/винилацетат или этилен/акриловая кислота, а также их соли (иономеры) и тройные сополимеры этилена с пропиленом и диеном, например, гексадиеном, дидиплопентадиеном или этилиденнорборненом.

4. Полистиролы, поли-(α-метилстирол).

5. Сополимеры стирола или метилстирола с диенами или акриловыми производными, например, стирол/бутадиен, стирол/акрилонитрил, стирол/этилметакрилат, стирол/бутадиен/этилакрилат, стирол/акрилонитрил/метилакрилат, смеси высокопрочных при ударе стирольных

сополимеров и другого полимера, например, из полиакрилата, диенового полимера или тройного сополимера этилена/пропилена/диена, а также блоксополимеры стирола, например, стирол/бутадиен/стирол, стирол/изопрен/стирол, стирол/этилен/бутилен/стирол или стирол/этилен/пропилен/стирол.

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

7. Галогенсодержащие полимеры, такие как полихлоропрен, хлорированные каучуки, хлорированный или сульфохлорированный полиэтилен, эпихлорогидриновые гомо- и сополимеры, полимеры из галогенсодержащих виниловых соединений, например, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, поливинилфторид, поливинилиденфторид, а также их сополимеры, например, винилхлорид/винилиденхлорид, винилхлорид/винилацетат, винилиденхлорид/винилацетат, либо сополимеры винилфторида/винилового эфира.

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

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

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

11. Гомополимеры и сополимеры циклических эфиров, например, полиалкиленгликоли, такие как полиэтиленоксид, полипропиленоксид или их сополимеры с бис-глицидиловыми эфирами.

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

13. Полифениленоксиды или полифениленсульфиды, а также смеси полифениленоксидов с полистиролом.

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

15. Полиамиды и сополиамиды, которые получены из диаминов и дикарбоновых кислот и/или из аминокислот или соответствующих лактамов, например, полиамид-4, полиамид-5, полиамид-6/6, полиамид-6/10, полиамид-11, полиамид-12, поли-2,4,4-триметилгексаметилентерефталат ид, поли-п-фенилентерефталамид или поли-м-фениленизофталамид, а также их сополимеры с полиэфирами, например, с полиэтиленгликолем, полипропиленгликолем или политетраметилгликолями.

16. Полимочевины, полиимиды и полиамидимиды.

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

18. Поликарбонаты.

19. Полисульфоны, полиэфирсульфоны и полиэфиркетоны.

20. Сшитые полимеры, которые получены из альдегидов с одной стороны и фенолов, мочевины и меламина с другой стороны, например, фенол/формальдегидные смолы, мочевина/формальдегидные смолы и меламина/формальдегидные смолы.

21. Высыхающие и невысыхающие алкидные смолы.

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

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

24. Алкидные смолы, сложные полиэферы или полиакрилаты в смеси с меламинами смолами, мочевиными смолами, полиизоцианатами или эпоксидными смолами в качестве агентов сшивания.

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

26. Натуральные полимеры, такие как целлюлоза, каучук, желатина и их производные, которые химически модифицированы полимер-гомологичным способом, например, ацетаты целлюлозы,

пропионаты целлюлозы и бутираты целлюлозы, либо простые эфиры целлюлозы, такие как метилцеллюлоза.

27. Смеси полимеров, упомянутых выше, например, полипропилен/тройной сополимер этилена, пропилена и диена (PP/EPDM), полиамид-6/EPDM, либо сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (ABS), поливинилхлорид/сополимер этилена и винилацетата (PVC/EVA), PVC/ABS, PVC/сополимер метилметакрилата, бутадиена и стирола (MBS), хлорированный поливинилхлорид (PC)/ABS, полибутадиентерефталат (PBTP)/ABS.

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

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

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

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

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

33. Эпоксимеламиновые смолы, такие как устойчивые к воздействию света эпоксидные смолы, кросс-сшитые по эпоксидной функции созданными высокотвердыми меламинами смолами, например, LSE-4103 (Monsanto).

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

Предпочтительным диапазоном является диапазон приблизительно от 0,5 до 2%, и особенно от 0,1 до 1% по массе.

Стабилизаторы настоящего изобретения могут быть легко введены в органические полимеры традиционными методами на

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

1. Антиокислители

1.1. Алкилированные монофенолы,

например,
2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол,
2-трет.-бутил-4,6-диметилфенол,
2,6-ди-трет.-бутил-4-этилфенол,
2,6-ди-трет.-бутил-4-н-бутилфенол,
2,6-ди-трет.-бутил-4-изобутилфенол,
2,6-дициклопентил-4-метилфенол,
2- α

метилциклогексил)-4,6-диметилфенол,
2,6-диоктадецил-4-метилфенол,
2,4,6-трициклогексилфенол,
2,6-ди-трет.-бутил-4-метоксиметилфенол.

1.2. Алкилированные гидрохиноны,

например,
2,6-ди-трет.-бутил-4-метоксифенол,
2,5-ди-трет.-бутилгидрохинон,
2,5-ди-трет.-амилгидрохинон,
2,6-дифенил-4-октадецилоксифенол.

1.3. Гидроксилированные

тиодифениловые простые эфиры, например,
2,2'-тио-бис-(6-трет.-бутил-4-метилфенол),
2,2'-тио-бис-(4-октилфенол),
4,4'-тио-бис-(6-трет.-бутил-3-метилфенол),
4,4'-тио-бис-(6-трет.-бутил-2-метилфенол).

1.4. Алкилиденбисфенолы, например,
2,2'-метилден-бис-(6-трет.-бутил-4-метилфенол),
2,2'-метилден-бис-(6-трет.-бутил-4-этилфенол),

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

2,2'-метилден-бис-(6-нонил-4-метилфенол),
2,2'-метилден-бис-[6-(α -метилбензил)-4-нонилфенол],

2,2'-метилден-бис-[6-(α,α -диметилбензил)-4-нонилфенол],
2,2'-метилден-бис-(4,6-ди-трет.-бутилфенол),

2,2'-этилиден-бис-(4,6-ди-трет.-бутилфенол),
2,2'-этилиден-бис-(6-трет.-бутил-4-изобутилфенол),

4,4'-метилден-бис-(2,6-ди-трет.-бутилфенол),
4,4'-метилден-бис-(6-трет.-бутил-2-метилфенол),

1,1-бис-(5-трет.-бутил-4-гидрокси-2-метилфенилбутан),
2,6-ди-(3-трет.-бутил-5-метил-2-гидроксибензил)-4-метилфенол,

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

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

бис-[3,3-бис-(3'-трет.-бутил-4'-гидроксифенил

)-бутират],
 ди-(3-трет.-бутил-4-гидрокси-5-метилфенил)-дициклопентадиен,
 ди-[2-(3'-трет.-бутил-2'-гидрокси-5'-метилбензил)-6-трет.-бутил-4-метилфенил]терефталат.
 1.5. Соединения бензила, например,
 1,3,5-три-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзил)-2,4,6-триметилбензил,
 ди-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзил)сульфид,
 сложный изооктиловый эфир 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзил-меркаптоуксусной кислоты,
 бис-(4-трет.-бутил-3-гидрокси-2,6-диметилбензил)дитиолтерефталат,
 1,3,5-трис-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзил)изоцианурат,
 сложный диоктадециловый эфир 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзилфосфорной кислоты, кальциевая соль сложного моноэтилового эфира 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзилфосфорной кислоты.
 1.6. Ациламинофенолы, например,
 аниlid 4-гидроксилауриновой кислоты,
 аниlid 4-гидроксистеариновой кислоты,
 2,4-бис-октилмеркапто-6-(3,5-трет.-бутил-4-гидроксианилино) -s-триазин,
 октил-N-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенил)-карбамат.
 1.7. Сложные эфиры β -(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенил)-пропионовой кислоты с одноатомными или многоатомными спиртами, например,
 метанол - диэтиленгликоль
 октадеканол - триэтиленгликоль
 1,6-гександиол - пентаэритрит
 неопентилгликоль -
 трис-гидроксиэтилизотиоцианурат
 тиодииэтиленгликоль - диамин
 дигидроксиэтилщавелевой кислоты
 1.8. Сложные эфиры β -(5-трет.-бутил-4-гидрокси-3-метилфенил)-пропионовой кислоты, с одноатомными или многоатомными спиртами, например,
 метанол - диэтиленгликоль
 октадеканол - триэтиленгликоль
 1,6-гександиол - пентаэритрит
 неопентилгликоль -
 трис-гидроксиэтилизотиоцианурат
 тиодииэтиленгликоль - диамин
 дигидроксиэтилщавелевой кислоты
 1.9. Амиды β -(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенил)-пропионой кислоты, например,
 N, N'-ди-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенил)пропионил)-триметилендиамин,
 N, N'-ди-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенил)пропионил)-гидразин.
 1.10. Диариламины, например,
 дифениламин, N-фенил-1-нафтиламин,
 N-(4-трет.-октилфенил)-1-нафтиламин,
 4,4'-ди-трет.-октилдифениламин, продукт взаимодействия N-фенилбензиламина и 2,4,4-триметилпентена, продукт взаимодействия
 дифениламина и 2,4,4-трифенилпентена, продукт взаимодействия
 N-фенил-1-нафтиламина и 2,4,4-трифенилпентена.
 2. УФ-абсорберы и светостабилизаторы

2.1. 2-(2'-Гидроксифенил)-бензотриазолы, например,
 5'-метил-, 3', 5'-ди-трет.-бутил-, 5'-трет.-бутил-,
 5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-, 5-хлор-3', 5'-ди-трет.-бутил-,
 5-хлор-3'-трет.-бутил-5'-метил-, 3'-втор.-бутил-5'-трет.-бутил-,
 4'-октоксиди-3',5'-ди-трет.-амил-, 3', 5'-бис-(α,α -диметилбензил)-,
 3'-трет.-бутил-5'-(2-омега-гидрокси-окта-(этиленокси)-карбонилэтил-, децил-5'-метил-, 3'-трет.-бутил-5'-(2-октилоксикарбонил)этил- и додецилированного 5'-метил- соответствующие производные.
 2.2. 2-Гидроксибензофеноны, например,
 4-гидрокси-, 4-метокси-, 4-октоксиди-, 4-децилокси-, 4-додецилокси-, 4-бензилокси-, 4,2'4'-тригидрокси- и 2'-гидрокси-4,4'-диметокси- производные.
 2.3. Сложные эфиры по выбору замещенной бензойной кислоты, например,
 фенилсалицилат, 4-трет.-бутилфенилсалицилат,
 октилфенилсалицилат, дибензоилрезорцин,
 бис-(4-трет.-бутилбензоил) -резорцин,
 бензоилрезорцин, сложный 2,4-ди-трет.-бутилфениловый эфир,
 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензойной кислоты и сложный гексадециловый эфир 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензойной кислоты.
 2.4. Акрилаты, например,
 сложный этиловый эфир или сложный изооктиловый эфир α -циано- β , β '-дифенилакриловой кислоты, сложный метиловый эфир α - карбометоксикоричной кислоты, сложный метиловый эфир или сложный бутиловый эфир α - циано - β -метил-п-метоксикоричной кислоты, сложный метиловый эфир α - карбометокси-п-метоксикоричной кислоты, N-(β -карбометокси- β -циановинил)-2-метилиндолин.
 2.5. Соединения никеля, например,
 никелевые комплексы
 2,2'-тио-бис-[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенола], такие как 1:1 или 1:2 комплекс, по выбору с дополнительными лигандами, такими как n-бутиламин, триэтаноламин или N-циклогексилдиэтаноламин,
 дибутилдитиокарбамат никеля, никелевые соли сложных моноалкиловых эфиров 4-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилбензилфосфоной кислоты, например, сложный метиловый, этиловый или бутиловый эфир, никелевые комплексы кетоксимов, например, 2-гидрокси-4-метилфенилундецилкетоксим, никелевые комплексы
 1-фенил-4-лауроил-5-гидроксипиразола, по выбору с дополнительными лигандами.
 2.6. Пространственно затрудненные амины, например,
 бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин)себацинат,
 бис-(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)себацинат,
 сложный
 бис-(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидиловый) эфир
 n-бутил-3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензилмалоновой кислоты,
 продукт конденсации
 1-гидроксиэтил-2,2,6,6-тетраметил-4-гидрокси-пиперидина и янтарной кислоты,

продукт конденсации
 N,N'-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-гексаметилендиамин и
 4-трет.-октиламино-2,6-дихлор-s-триазина,
 трис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-нитрилотриацетат,
 тетракис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил) - 1,2,3,4-бутантетракарбоксилат,
 1,1'(1,2-этандиол)-бис-(3,3,5,5-тетраметилпиперазинон),
 ди-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацат,
 ди-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)сукцинат,
 1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-гидрокси-пиперидин,
 поли-{ [6-трет.-октиламино-s-триазин-2,4] [2-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)имино]имино},
 2,4,6-трис[N-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-н-бутиламино]-s-триазин.
 2.7. Диамиды щавелевой кислоты, например,
 4,4'-диоктилоксиоксанилид,
 2,2'-диоктилокси-5,5'-ди-трет.-бутилоксанилид,
 2,2'-ди-додецилокси-5,5'-ди-трет.-бутилоксанилид, 2-этокси-2'-этилоксанилид,
 N, N'-бис-(3-диметиламинопропил)-оксанилид,
 2-этокси-5-трет.-бутил-2'-этилоксанилид и его смеси с 2'-этокси-5,4'-ди-трет.-бутилоксанилидом и смеси орто- и пара-метокси-, а также о- и п-этокси-двухзамещенных оксанилидов.
 2.8. Гидроксибензил-s-триазины, например,
 2,6-бис-(2,4-диметилфенил)-4-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-s-триазин;
 2,6-бис-(2,4-диметилфенил)-4-(2,4-гидроксифенил)-s-триазин;
 2,4-бис-(2,4-дигидроксифенил)-6-(4-хлорфенил)-s-триазин;
 2,4-бис-[2-гидрокси-4-(2-гидроксиэтокси)фенил]-6-(4-хлорфенил)-s-триазин;
 2,4-бис-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-4-(2-гидроксиэтокси)фенил)]-s-триазин;
 2,4-бис-(2,4-диметилфенил)-s-триазин;
 2,4-бис-[2-гидрокси-4-(2-гидроксиэтокси)фенил]-6-(4-бромфенил)-s-триазин;
 2,4-бис-[2-гидрокси-4-(2-ацетоксиэтокси)фенил]-6-(4-хлорофенил)-s-триазин;
 2,4-бис-(2,4-дигидроксифенил)-6-(2,4-диметилфенил)-s-триазин.
 3. Дезактиваторы металлов, например,
 N,N'-диаминдифенилщавелевой кислоты,
 N-салицилаль-N'-салицилоилгидразин, N, N'-бис-салицилоилгидразин, N, N'-бис-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенилпропионил)-гидразин,
 3-салицилоиламино-1,2,4-триазол,
 дигидразид бис-бензильденщавелевой кислоты.
 4. Фосфиты и фосфониты, например,
 трифенилфосфит,
 дифенилалкилфосфиты,
 дифенилдиалкилфосфиты,
 три(нонилфенил)фосфит, трилаурилфосфит,
 триоктадецилфосфит,
 дистеарил-пентаэритритдифосфит,
 трис-(2,4-ди-трет.-бутилфенил)фосфит,
 диизо-децилпентаэритритдифосфит,

ди-(2,4-ди-трет.-бутилфенил)пентаэритритди-фосфит, тристеарилсорбиттрифосфит,
 тетракис-(2,4-ди-трет.-бутилфенил)-4,4'-дифениллендифосфонит.
 5. Соединения, которые разрушают пероксид, например,
 сложные эфиры β-тиодипропионовой кислоты, например, сложные лауриловые, стеариловые, миристиловые или тридециловые эфиры, меркаптобензимидазол или цинковая соль 2-меркаптобензимидазола,
 дибутилдитиокарбамат цинка,
 диоктадецилдисульфид,
 пентаэритриттетракис-(β-додецилмеркапто)-пропионат.
 6. Гидроксиламины, например,
 N, N-добензилгидроксиламин,
 N,N-диэтилгидроксиламин,
 N,N-диоктилгидроксиламин,
 N,N-дилаурилгидроксиламин,
 N,N-дитетрадецилгидроксиламин,
 N,N-дигексадецилгидроксиламин, N, N-диоктадецилгидроксиламин,
 N-гексадецил-N-октадецилгидроксиламин,
 N-гептадецил-N-октадецилгидроксиламин,
 N,N-диалкилгидроксиламин, полученный из гидрированного таллового амина.
 7. Нитроны, например, N-бензил-α-фенилнитрон, N-этил-α-метилнитрон, N-октил-α-гептилнитрон, N-лаурил-α-ундецилнитрон, N-тетрадецил-α-гридецилнитрон, N-гексадецил-α-пентадецилнитрон, N-октадецил-α-гептадецилнитрон, N-гексадецил-α-гептадецилнитрон, N-октадецил-α-пентадецилнитрон, N-гептадецил-α-гептадецилнитрон, N-октадецил-α-гексадецилнитрон, нитрон, полученный из N,N-диалкилгидроксиламина, полученного из гидрированного таллового амина.
 8. Полиамидные стабилизаторы, например,
 медные соли в сочетании с иодидами и/или соединениями фосфора и солями двухвалентного марганца.
 9. Основные совместные стабилизаторы, например,
 меламина, поливинилпирролидон,
 дициандиамида, триаллилцианурат,
 производные мочевины, производные гидразина, амины, полиамиды, полиуретаны,
 соли щелочных металлов и соли щелочноземельных металлов высших жирных кислот, например, Ca-стеарат, Zn-стеарат, Mg-стеарат, Na-рицинолеат и K-пальмитат,
 пирокатехолят сурьмы или пирокатехолят цинка.
 10. Зародышеобразователи, например,
 4-трет.-бутил-бензойная кислота,
 адипиновая кислота, дифенилуксусная кислота.
 11. Наполнители и упрочняющие наполнители, например,
 карбонат кальция, силикаты,
 стекловолокна, асбесты, тальк, каолин,
 слюда, сульфат бария, оксиды и гидроксиды металлов, углеродная сажа, графит.
 12. Другие добавки, например,
 пластификаторы, смазки, эмульгаторы,
 пигменты, оптические отбеливатели, агенты, повышающие огнестойкость, антистатик, вспучиватели и тиосинергетические вещества, такие как дилаурилтиодипропионат или дистеарилтиодипропионат.

Фенольный антиокислитель, представляющий особый интерес, выбирают из группы, состоящей из н-октадецил-3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамата, неопентантетраилтетракис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамата), ди-н-4-трет.-бутил-4-гидроксibenзилфосфоната, 1,3,5-трис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзил)изоцианурата, тиодизэтиленбис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамата), 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзил) бензола, 3,6-диоксаоктаметиленбис(3-метил-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамата), 2,6-ди-трет.-бутил-п-крезола, 2,2'-этилиденбис(4,6-ди-трет.-бутилфенола), 1,3,5-трис(2,6-диметил-4-трет.-бутил-3-гидроксibenзил)изоцианурата, 1,1,3-трис(2-метил-4-гидрокси-5-трет.-бутилфенил)бутана, 1,3,5-трис[2-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси)этил]изоцианурата, 3,5-ди-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзил)мезита, гексаметиленбис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамата), 1-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксианилино)-3,5-ди-(октилтио)-s-триазины, N,N'-гексаметиленбис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамамида), кальций бис(этил-3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзилфосфоната), этиленбис[3,3-ди-(3-трет.-бутил-4-гидроксифенил)бутирата], октил-3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзилмеркаптоацетата, бис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамоил)гидразида и N,N'-бис[2-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси)этил]оксамида.

Наиболее предпочтительными фенольными окислителями являются неопентантетраилтетракис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат), н-октадецил-3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат, 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзил) бензол, 1,3,5-трис(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзил)изоцианурат, 2,6-ди-трет.-бутил-п-крезол или 2,2'-этилиденбис(4,6-ди-трет.-бутилфенол).

Соединение затрудненного амина, представляющее особый интерес, выбирают из группы, состоящей из бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацината, бис(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)себацината, ди-(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзил)бутилмалоната, 4-бензоил-2,2,6,6-тетраметилпиперидина, 4-стеарилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина, 3-н-октил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-триаза-спиро[4.5]-декан-2,4-диона, трис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)нитрилотриацетата, 1,2-бис(2,2,6,6-тетраметил-3-оксопиперазин-4-ил)-этана, 2,2,4,4-тетраметил-7-окса-3,20-диаза-21-оксодиспиро [5.1.11.2] генэйкозана, продукта поликонденсации 2,4-дихлоро-6-трет.-октиламино-s-триазины и

4,4'-гексаметиленбис(амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина), продукта поликонденсации 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина и янтарной кислоты, продукта поликонденсации 4,4'-гексаметиленбис(амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина) и 1,2-дибромэтана, тетракис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилата, тетракис(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилата, продукта поликонденсации 2,4-дихлор-6-морфолино-s-триазины и 4,4'-гексаметиленбис(амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина), N,N,N',N''-тетракис[(4,6-бис(бутил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)амино-s-триазин-2-ил)-1,10-диамино-4,7-диазадекана, смешанного [2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил -β,β',β',β'-тетраметил-3,9-(2,4,8,10-тетраоксаспиро[5.5]-ундекан)-диэтил] - 1,2,3,4-бутантетракарбоксилата, смешанного /1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил - β,β',β',β'-тетраметил-3,9-(2,4,8,10-тетраоксаспиро[5.5]-ундекан)-диэтил]-1,2,3,4-бутантетракарбоксилата, октаметиленбис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-карбоксилата), 4,4'-этиленбис(2,2,6,6-тетраметилпиперазин-3-она), N-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил-н-додецилсукцинимид, N-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил-н-додецилсукцинимид, N-1-ацетил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил-н-додецилсукцинимид, 1-ацетил-3-додецил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-триаза-спиро[4.5]-декан-2,4-диона, ди-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацината, ди-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)сукцината, 1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина, поли-[[6-трет.-октиламино-s-триазин-2,4-диил] [2-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил) иминогексаметилен-[4-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)имино] и 2,4,6-трис [N-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-н-бутиламино] -s-триазины.

Наиболее предпочтительными соединениями затрудненного амина являются бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацинат, бис(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)себацинат, ди-(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзил)бутилмалонат, продукт поликонденсации 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина и янтарной кислоты, продукт поликонденсации 2,4-дихлор-6-трет.-октиламино-s-триазины и 4,4'-гексаметиленбис(амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина), N,N',N'',N'''-тетракис [(4,6-бис(бутил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)амино-s-триазин-2-ил)-1,10-диамино-4,7-диазадекан, ди-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-

4-ил)себацинат,
 ди-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)сукцинат,
 1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидин, поли-[[6-трет-
 -октиламино-s-триазин-2,4-диил]
 [2-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)
 иминогексаметилен-[4-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)имино] или
 2,4,6-трис[N-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-н-бутиламино]-s-триазин.

Изобретение иллюстрируют следующие примеры.

Пример 1

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

В трехлитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, отверстием для впуска азота и дистилляционным устройством, загружают 357,8 г (1 моль) 5-хлор-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-

-бутилфенил)-2Н-бензотриазола, поставляемого фирмой CIBA-GEIGY Corp. как TINUVIN®327, 216,8 г (1,05 моль) н-додецилмеркаптана и 600 мл N,N-диметилформамида (ДМФ). Затем добавляют 73,9 г (0,54 моль) карбоната калия и 2 г иодида калия и смесь нагревают в течение 20 часов при 150°C в атмосфере азота. Воду, выделяемую в результате реакции, отгоняют в виде азеотропной смеси до тех пор, пока температура в головной части достигнет 132°C. Через 20 часов при температуре 150°C исходный 2Н-бензотриазол полностью потребляется.

При частичном вакууме при температуре 80-100°C большая часть ДМФ отгоняется. К полученному маслу добавляют при температуре 80°C 1 л толуола и 500 мл воды. Водную фазу отводят. Толуоловый раствор промывают дважды более, чем 500 мл воды, содержащей 1 мл уксусной кислоты. Органический раствор освобождают от остаточной воды азеотропной перегонкой до получения светлого раствора. При парциальном вакууме весь толуол, за исключением примерно 100 мл отгоняют при температуре 70°C. Остаток разбавляют при температуре 60°C 2 л изопропанола и добавляют затравочные кристаллы продукта. Продукт постепенно кристаллизуется, после чего смесь медленно охлаждают до температуры 10°C. Продукт отфильтровывают и промывают 300 мл изопропанола с получением 490,4 г (93,6% от теоретического выхода) указанного в заголовке соединения, температура плавления 62-64°C.

Пример 2

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

В двухлитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, дистилляционным устройством и подводом азота, загружают 268,4 г (0,75 моль) 5-хлор-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-

-бутилфенил)-2Н-бензотриазола, 93,7 г (0,825 моль) тиофенола и 400 мл N,N-диметилформамида (ДМФ). Реактор обезгаживают и заполняют 3 раза азотом с тем, чтобы установить инертную атмосферу. К

суспензии добавляют 66,0 г (0,825 моль) 50%-ного водного раствора гидроксида натрия и смесь нагревают до температуры перегонки. В этот момент воду отгоняют в виде азеотропной смеси до тех пор, пока температура в головной части достигнет 132 °С, а температура реакции 150°C. Через 18 часов не обнаруживается никакого остаточного исходного соединения бензотриазола (ТСХ). При пониженном давлении большая часть ДМФ отгоняется при температуре 80°C. Затем к остатку добавляют 500 мл толуола и 200 мл воды. После медленного перемешивания в течение нескольких минут при температуре 80°C нижнюю водную фазу отводят. Добавление 200 мл воды повторяют еще дважды, второй раз с использованием 1 мл уксусной кислоты. Остаточную воду отгоняют азеотропно до получения светлого раствора. Приблизительно 300 мл толуола удаляют при парциальном вакууме при температуре 90°C, и к концентрату добавляют 800 мл изопропанола, что приводит к быстрой кристаллизации. Реакционную смесь охлаждают до температуры 20°C и фильтруют. Светло-желтые кристаллы промывают 250 мл изопропанола и сушат с получением 317,0 г (97,9% от теоретического) указанного в заголовке соединения, температура плавления 132-134 °С.

Альтернативно, указанное в заголовке соединение синтезируют следующим образом:

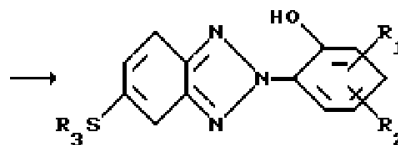
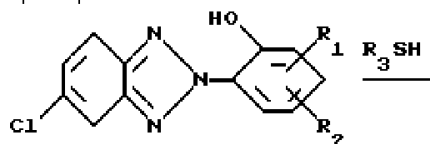
В 250-мл круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, отверстием для впуска азота и конденсатором, загружают 3,0 г (0,0084 моль)

5-хлор-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-

-бутилфенил)-2Н-бензотриазола, 1,1 г (0,020 моль) измельченного гидроксида калия, 1,6 мл (0,016 моль) тиофенола, 0,135 г (0,49 моль) 18-краун-6 и 9 мл мезитилена. Смесь нагревают с обратным холодильником при перемешивании в течение 4 часов и затем охлаждают до комнатной температуры.

Добавляют этилацетат и 2Н. раствор хлористоводородной кислоты. Слои разделяют и органический слой промывают один раз водой и один раз соевым раствором и, наконец, сушат в присутствии безводного сульфата магния. Анализ неочищенной смеси с помощью ЯМР (CDCl₃) показывает, что конверсия в желательное соединение, указанное в заголовке, составляет около 15%.

Примеры 3-13



По методике примеров 1 и 2 получены следующие соединения, указанные в таблице 1, с выходом, превышающим 90%.

Пример 13

5-фенилтио-2-[2-гидрокси-3 трет.-бутил-5

-(β-октил-оксикарбонил-этил)-фенил]-2Н-бензотриазол азол

В литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, отверстием для выпуска азота и конденсатором, загружают 40,77 г (0,084 моль) 5-хлор-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-(β-октил-оксикарбо-нил) фенил]-2Н-бензотриазола, поставляемого фирмой CIBA-GEIGY Corp. в виде TINUVIN®109, 5,8 г (0,042 моль) карбоната калия и 1 г иодида калия. Смесь помещают в атмосферу азота и быстро добавляют 210 мл N,N-диметилформамида. Раствор нагревают до температуры 130-140°C и 10,1 г 92 моль) тиофенола добавляют сразу же через шприц. Реакционную смесь перемешивают при данной температуре в течение 21 часа и затем охлаждают до комнатной температуры. Смесь нейтрализуют малой порцией уксусной кислоты, добавляют этилацетат и солевой раствор и слои разделяют. Водный слой экстрагируют дважды этилацетатом и объединенные органические слои промывают дважды соевым раствором и дважды водой и, наконец, сушат в присутствии безводного сульфата магния. Смесь фильтруют и пропускают через пробку силикагеля. Растворитель десорбируют с получением 53,8 г желтого масла. Масло очищают хроматографией среднего давления на колонке силикагеля с получением 29,7 г (63%) указанного в заголовке соединения в виде светло-желтого масла.

Анализ:

Вычислено для C₃₃H₄₁N₃O₃S: С 70,8; Н 7,4; N 7,5.

Найдено: С 70,6; Н 7,8; N 7,9.

Аналогичным образом в 250-мл круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, отверстием для выпуска азота, конденсатором и ловушкой Дина-Старка, загружают 4,3 г (0,0096 моль) 3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол -2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидрокси-3-гидроксипропил)-фенил]-2Н-бензотриазол, 3,4 г (0,026 моль) Exxel 8, изомерной смеси октанолов, полученных от Exxon Chemicals, 70 мг п-толуолсульфокислоты и 20 мл кислоты. Смесь нагревают с обратным холодильником в течение 3,5 часов, охлаждают до комнатной температуры и добавляют порцию этилацетата. Раствор промывают 1 раз водой, 2 раза насыщенным раствором бикарбоната натрия и 1 раз соевым раствором. После сушки в присутствии безводного сульфата магния растворитель удаляют при пониженном давлении с получением 5,17 г (96% выход) указанного в заголовке соединения в виде вязкого масла желтого цвета. Анализ с помощью ЯМР (CDCl₃) согласуется со структурой указанного в заголовке соединения.

Пример 14

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

6,4 г (0,06 моль) 3-меркаптопропионовой кислоты растворяют в растворе 2,76 г натрия и 80 мл этанола. Растворитель отгоняют и замещают 110 мл N, N-диметилформамида с добавлением 17,9 г (0,05 моль) 5-хлор-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазола. Смесь нагревают в атмосфере азота при температуре 160-165°C

в течение 48 часов. ТСХ показывает присутствие некоторого количества непрореагировавшего исходного бензотриазола. Охлажденную смесь выливают в воду, содержащую 150 мл толуола, и нейтрализуют хлористоводородной кислотой. Толуоловый раствор отделяют и промывают водой, сушат в присутствии безводного сульфата магния и фильтруют. Раствор концентрируют и разбавляют этанолом. Полученное твердое вещество выделяют фильтрацией и промывают ацетоном для того, чтобы экстрагировать непрореагировавшее исходное вещество. Фильтровальную лепешку растворяют в 25 мл толуола при температуре 70°C и добавляют 5 мл ацетона для осаждения продукта. Полученные кристаллы отфильтровывают и промывают ацетоном с получением 6,6 г указанного в заголовке соединения, температура плавления 245-246°C.

Тот же продукт получают при использовании меркаптоуксусной кислоты вместо 3-меркаптопропионовой кислоты.

Пример 15

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

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

В литровую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, конденсатором и атмосферой азота, загружают 27,7 г (0,077 моль) промежуточного соединения, полученного выше, 10,6 г (0,077 моль) карбоната калия, 1,2 г иодида калия и 8,48 г (0,077 моль) тиофенола в 240 мл N,N-диметилформамида. Используют предварительно нагретую масляную баню (165°C) и смесь перемешивают при данной температуре в течение 4,5 часов. После охлаждения до комнатной температуры перемешивание продолжают в течение 18 часов. Затем реакционную смесь вливают в 500 мл воды. Водный слой нейтрализуют концентрированной хлористоводородной кислотой и затем экстрагируют 3 раза этилацетатом. Объединенные органические слои промывают 2 раза 1н. раствором хлористоводородной кислоты, 1 раз соевым раствором и затем сушат в присутствии безводного сульфата магния. Растворитель удаляют при пониженном давлении с получением 30,1 г желто-оранжевого твердого тела. Неочищенное вещество перекристаллизовывают из гептана с получением 26,3 г (79% выход) указанного в заголовке соединения в виде желтого

порошка.

Анализ:

Вычислено для $C_{25}H_{27}N_3O_2S$: С 69,3; Н 6,3; N 9,7.

Найдено: С 68,9; Н 6,0; N 9,7.

Пример 16

3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-

трет.-бутил-4-гидроксигидрокориновая кислота

В литровую 4-гордую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и атмосферой азота, загружают 100,0 г (0,258 моль)

метил-3-(5-хлор-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.

-бутил-4-гидроксигидроциннамата, 350 мл

N,N-диметилформамида и 61,9 г (0,773 моль)

50%-ного водного раствора гидроксида

натрия. Смесь нагревают при температуре

75-80°C в течение 3 часов, и в это время

завершается гидролиз сложного эфира.

Добавляют каталитическое количество

иодида калия (5,0 г). Затем добавляют

тиофенол (32,2 г, 0,258 моль) в течение 20

минут, сохраняя температуру на уровне 75- 80

°С. Добавляют дополнительную порцию N,

N-диметилформамида (200 мл) с

одновременным добавлением тиофенола с

целью содействия перемешиванию. 25

мл-фракции воды/метанола извлекают и

раствор нагревают с обратным

холодильником в течение 48 часов.

Реакционную смесь охлаждают, затем

распределяют между 1,0 л 1н. раствора

хлористоводородной кислоты и 1,0 л

этилацетата. Фазы разделяют и органическую

фазу сушат в присутствии безводного

сульфата магния, после чего растворитель

удаляют при пониженном давлении до

полного объема 500 мл. Добавляют 200 мл

гептана и раствор отстаивают в течение ночи.

Полученные кристаллы собирают

фильтрацией под вакуумом, промывают 9:1

гептаном:этилацетатом и сушат с получением

83,5 г (72% выход) указанного в заголовке

соединения, температура плавления 154-

156 °С.

Пример 17

3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.

бутил-4-гидроксигидроциннамамид

В сухую, 500-мл круглодонную колбу,

снабженную магнитной мешалкой,

конденсатором и отверстием для впуска

азота, загружают 3,0 г (0,0067 моль)

3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.

-бутил-4-гидроксигидрокориновой кислоты, 6

мл оксалилхлорида и достаточное количество

хлороформа для образования гомогенного

раствора (приблизительно 4 мл). Раствор

нагревают с обратным холодильником в

течение 1 часа и затем перемешивают в

течение ночи при комнатной температуре.

Оксалилхлорид отгоняют при пониженном

давлении с получением около 3,5 г желтого

твердого тела. ИК-спектр твердого тела

(пленка из хлороформа) выявляет полное

образование промежуточного хлорангидрида

кислоты (1795 см^{-1}).

В 500-мл круглодонную колбу, снабженную

магнитной мешалкой, загружают 250 мл

безводного этанола. После охлаждения до

температуры - 5°C газообразный аммиак

барботируют через растворитель вплоть до

получения приблизительно 1 г (0,06 моль).

Хлорангидрид кислоты добавляют в

аммиачный раствор быстро маленькими

порциями, получая красный раствор. Смесь

нагревают до комнатной температуры и

перемешивают в течение ночи. Этанол

удаляют при пониженном давлении и остаток

растворяют в этилацетате. Раствор

промывают водой (1 раз), насыщенным

раствором карбоната натрия (1 раз) и

солевым раствором (1 раз). Объединенные

водные слои экстрагируют 2 раза

этилацетатом и объединенные органические

слои сушат в присутствии безводного

сульфата магния. Удаление растворителя

приводит к получению 3,1 г бурого твердого

тела. Неочищенный продукт

перекристаллизовывают из этанола/воды с

получением 1,85 г (62% выход) чистого амида

в виде бурого твердого тела, температура

плавления 128-130°C.

Анализ:

Вычислено для $C_{25}H_{26}N_4O_2S$: С 67,2; Н

5,9; N 12,5.

Найдено: С 66,7; Н 5,7; N 12,3.

Пример 18

Изомерная смесь

3-[3-(5-(фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.

бутил-4-гидроксигидроциннамоилокси]-2-гидр

оксипропилметакрилата и

2-[3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-

трет.-бутил-

4-гидроксигидроциннамоилокси]-3-гидроксипр

опилметакрилата

В 250-мл круглодонную колбу, снабженную

магнитной мешалкой, загружают 20,0 г (0,0447

моль)

3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.-

бутил-4-гидроксигидрокориновой кислоты, 0,20

г 4-метоксифенола, 1,50 г

тетрабутиламмонийбромиды, 6,60 г (0,0460

моль) глицидилметакрилата и 150 мл

толуола. Перемешанную смесь нагревают с

обратным холодильником в течение 6 часов.

После охлаждения до комнатной температуры

смесь промывают 1 раз водой и растворитель

удаляют в вакууме с получением 27,3 г (100%

выход) указанных в заголовке соединений в

виде палево-желтого вязкого масла. Анализ с

помощью ЯМР выявляет, что продукт

представляет собой изомерную смесь А и В

(А:В, 78:22).

Анализ:

Вычислено для $C_{32}H_{35}N_3O_5S$: С 65,2; Н

6,0; N 7,1.

Найдено: С 66,9; Н 6,6; N 6,5.

Изомерную смесь данного примера

аддитивно полимеризуют в присутствии

азосвободного радикального катализатора с

получением метакрилатного сополимера,

содержащего рассматриваемые замещенные

части 5-фенилтио-бензотриазол-2-ила.

Стабилизированную композицию

получают, когда эффективное

стабилизирующее количество этого

сополимера вводят в органическое вещество,

подверженное разрушению под воздействием

неблагоприятных эффектов актиничного

излучения.

Пример 19

5-фенилтио-2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-]

2-(ω-гидроксиокта

(этиленокси)карбонилэтил)фенил]

-2Н-бензотриазол и

3.6.9.12.15.18.21-гептаоксатрикозилметилени

с[3-(5-фенилтио-2Н-

бензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидрокси

дроциннамат

В 250-мл круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, отверстием для впуска азота, конденсатором и ловушкой Дина-Старка, загружают 4,43 г (0,01 моль) 3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидрокориичной кислоты, 8,0 г (0,027 моль) полиэтиленгликоля формулы $H(OCH_2CH_2)_wOH$ (поставляемого фирмой Shell Chemical Co. в виде ПЭГ 300 со средней молекулярной массой 300, где w равно 4-11 и в среднем составляет около 7 или 8), 70 мг п-толуолсульфокислоты и 20 мл ксилола. Смесь нагревают с обратным холодильником в течение 23 часов и затем охлаждают до комнатной температуры. Добавляют этилацетат и раствор промывают трижды насыщенным раствором карбоната натрия и 1 раз соевым раствором. Органический слой отделяют и сушат в присутствии безводного сульфата магния. Растворитель удаляют при пониженном давлении с получением 50:50 смеси указанных в заголовке соединений с выходом 6,36 г (100%) в виде вязкого желтого масла. Анализ с помощью ЯМР ($CDCl_3$) согласуется с искомыми соединениями.

Другие продукты, у которых w означает смесь целых чисел от 4 до 11, родственны указанным в заголовке соединениям и получаются с использованием методики данного примера. Указанные соединения наилучшим образом обозначать как ω-гидрокси-поли(этиленокси)-3-(5-фенилтиобензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат и поли(этиленокси)-бис[3-(5-фенилтиобензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат].

Пример 20

Спектральные свойства Уф-абсорберов на основе замещенных 5-тиобензотриазолов

Следующая таблица показывает максимальные значения абсорбции, молярные и удельные коэффициенты экстинкции ряда Уф-абсорберов на основе 2Н-бензотриазолов. Изучают известный коммерческий Уф-абсорбер на основе бензотриазолов, 2-[2-гидрокси-3,5-ди-(α,α-диметилбензил)фенил]-2Н-бензотриазола, и ряда предлагаемых 5-тиозамещенных соединений. Концентрации каждого образца одинаковые, а именно 20 мг/л. Максимальные значения абсорбции тиосоединений при 363-369 нм красно-смещены, то есть, смещены в направлении видимого, по меньшей мере, на 20 нм относительно коммерческого контрольного образца, который имеет максимум абсорбции при 342 нм (ϵ 15500). Молярные коэффициенты экстинкции тиозамещенных предлагаемых соединений намного превышают эти значения контрольного соединения при максимальных значениях абсорбции. (Таблица 2).

Пример 21

Новые Уф-абсорберы настоящего изобретения особенно эффективны для защиты субстратов, восприимчивых к Уф-свету с относительно большой длиной волны. Они включают многие ароматические системы. Важным примером являются эпоксидные смолы, которые представляют собой важные праймеры в автомобильной и других промышленных применениях. Свет может проникать в автомобильный грунт и разрушить праймер на границе раздела

праймер/грунт. Это явление сопровождается потерей адгезии к верхнему слою, даже хотя сам верхний слой может иметь превосходное состояние. Воздействие высокой влажности способствует этому явлению расслаивания.

5 Стальные испытательные панели, содержащие коммерческий эпоксидный праймер, нанесенный катодным электроосаждением, получают распылением пленки толщиной 1,8-2,0 мил (0,046-0,051 мм)

10 коммерчески поставляемого термоотверждающегося высокотвердого акрилового меламина, который используется в качестве слоя на панели UNIPRIME размером 4x12 дюймов (10,16 см x 30,48 см), полученные из Advance Coating Technology, Inc. Панели с покрытием затем обжигают при

15 температуре 250°F (121°C) в течение 30 минут. По истечении хранения в течение 1 недели в комнате с кондиционируемым воздухом покрытые панели экспонируют в течение 55 суток во Флориде в "черном ящике" (5 ° южнее) в соответствии с SAE J1976.

20 Панели подвергают ультрафиолетовому облучению в 56 Мдж/м. Нестабилизированная контрольная панель расслаивается во время экспонирования на открытом воздухе и не подлежит дальнейшему испытанию. Остальные панели помещают в камеру для увлажнения QCT (Q-Panel Co.) при 100% относительной влажности и температуре 100 °C и проверяют ежедневно на

25 вспучивание и расслоение.

Влагостойкость термоотверждающегося акрилового покрытия с высоким содержанием твердых тел, нанесенного на электроосажденный праймер, через 55 суток экспозиции во Флориде приведена в таблице

30 3.

Через 4 суток экспонирования влажности панели, содержащие покрытия, стабилизированные 3% по массе настоящего соединения примера 1, 2, 3, 6 или 11, испытывают на адгезию в соответствии с методом D-3359 Американского общества по испытанию материалов. Все панели оценивают по шкале 3-4В, где 5В показывает на отсутствие адгезии и 0В показывает на

35 наличие свыше 65% потери адгезии.

40 Эти результаты показывают, что предлагаемые 2Н-бензотриазолы, имеющие повышенную абсорбцию в околорезонансной области, являются особенно эффективными в защите автомобильных покрытий от расслаивания после продолжительного воздействия солнечного света и условий повышенной влажности.

Пример 22

55 Стойкость к расслаиванию термоотверждаемых покрытий с высоким содержанием твердых тел, включающих Уф-абсорберы, которые нанесены непосредственно на электроосажденный праймер

60 Стальные испытательные панели, содержащие коммерческий эпоксидный праймер, нанесенный катодным электроосаждением, получают распылением пленки толщиной 1,8-2,0 мил (0,036-0,051 мм) коммерчески поставляемого термоотверждающегося высокотвердого акрилового меламина, который используется в качестве слоя на панелях UNIPRIME® размером 4x12 дюймов (10,16 см

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

Пример 23

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

Стальные испытательные панели, содержащие коммерческий эпоксидный праймер, нанесенный катодным электроосаждением, получают распылением пленки толщиной 1,8-2,0 мил (0,036-0,051 мм) коммерчески поставляемого термоотверждающегося высокотвердого акрилового меламина, который используется в качестве слоя пленки на панелях UNIPRIME® размером 4x12 дюймов (10,16 см x 30,48 см), полученных из Advance Coating Technology, Inc. Панели с покрытием затем обжигают при температуре 250°F (121°C) в течение 30 минут. По истечении хранения в течение 1 недели в комнате с кондиционируемым воздухом панели экспонируют в течение определенного периода времени во Флориде в черном ящике (5° южнее) в соответствии с SAE J-1976. Панели оценивают каждые 7 суток на расслоение и полагают, что панели испорчены в том случае, если расслаивание очевидно по меньшей мере, на 10% общего количества панелей. Результаты данного испытания приведены в следующей таблице 5.

Пример 24

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

При растворении изомерной смеси метакрилатных мономеров, полученных в примере 18, в толуоле в присутствии 2,2'-азобис(изобутиронитрила) и нагревании до температуры 80°C получают соответствующий метакрилатный сополимер, названный выше.

Пример 25

Мономерную композицию, содержащую 23,5% бутилакрилата, 27% бутилметакрилата, 30% 2-гидроксиэтилакрилата, 15% стирола, 3% акриловой кислоты и 1,5% изомерного метакрилатного мономера, полученного в примере 18 (все значения даны по массе), и 0,4 части на 100 частей инициатора на основе трет.-амилперокси-О-(2-этилгексил)монопероксикарбоната

полимеризуют в дефлегмирующем ксилоле с образованием стабилизированного акрилового полиол-сополимера с умеренной молекулярной массой.

Пример 26

При добавлении акрилового полиол-сополимера, полученного в примере 25, в стандартный акрилово-меламиновый состав получают стабилизированную термоотверждаемую акриловую эмаль, имеющую превосходную устойчивость к разрушению под действием актиничного излучения и имеющую превосходную сохранность величины блеска с отражением света под углом 20°.

Пример 27

При добавлении акрилового полиол-сополимера, полученного в примере 25, в стандартную двухкомпонентную акрилово-уретановую покрывную композицию для повторной отделки получают покрытие, имеющее превосходную сохранность величины блеска с отражением света под углом 20°.

Пример 28

При добавлении акрилового полиол-сополимера, полученного в примере 25, в серебряную металлическую полиакриловую алкидную эмаль получают эмаль, имеющую превосходную сохранность величины блеска с отражением света под углом 60°.

Сравнительные данные, полученные при испытаниях новых соединений В и С и известного А

Соединение А - 5-этилтио-2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2Н-бензотриазол, соответствующий соединению III-25 EP 0323853A.

Соединение В - 5-октилтио-2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2Н-бензотриазол, полученный по методу примера 1, и

Соединение С - 5-додецилтио-2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2Н-бензотриазол, полученный по методике примера 1.

Испытания

Тест I: Испытуемые панели были получены распылительным нанесением на них пленки толщиной 0,9-1,0 мил (0,023-0,0251 мм) коммерчески поставляемого термоотверждающегося акрилово-меламинового покрытия, содержащего 2,0% по весу испытуемого соединения; панели UNIPRIME® размером 4x12 дюймов (10,16x30,48 см), полученные из Advance Coatings Technology, Inc. Панели с покрытием затем обжигают при 250°F (121 °C) в течение 30 минут. После хранения в течение 1 недели в проветриваемой комнате панели экспонируют в устройстве QUV® (Q-Panel Co.). Панели ежедневно оценивают для установления на какой день происходит отслоение верхнего покрытия от праймера. Результаты наблюдения с указанием количества часов до наступления расслоения приведены ниже в таблице 6.

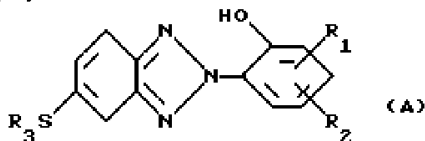
Из приведенных данных видно, что известное соединение А по сравнению с нестабилизированным покрытием в 2 раза удлиняет срок сохранения нерасплаиваемого покрытия, а заявленные соединения В и С увеличивают устойчивость по сравнению с

соединением А в 1,5 раза. Тест II: Испытуемые панели были получены распылительным нанесением на них пленки толщиной 0,8-2,0 мил (0,046-0,051 мм) используемого в промышленности термоотверждающегося акрилово-полиамидного покрытия, содержащего 2,0% вес. испытуемого соединения; панели UNIPRIME® размером 4x12 дюймов (10,16x30,48 см), полученные из Advance Coatings Technology, Inc. Панели с покрытием затем обжигают при 250°F (121 °C) в течение 30 минут с последующим дополнительным обжигом при 350°F (177°C) в течение 30 минут. После хранения в течение 1 недели в проветриваемой комнате панели экспонировались в устройстве QUV® (Q-Panel Co.). Панели ежедневно оценивают для установления на какой день происходит отслоение верхнего покрытия от праймера. Результаты наблюдения с указанием количества часов до наступления расслоения приведены ниже в таблице 7.

Из приведенных данных видно, что известное соединение А практически не изменяет устойчивость в сравнении с нестабилизированным покрытием, в то время как соединения В и С в 2,8 раза улучшают показатели, связанные со стабилизацией, по сравнению с известным соединением А, даже в случае, когда был применен дополнительный обжиг1

Формула изобретения:

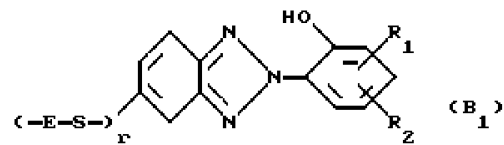
1. Замещенные бензотриазолы общей формулы А



где R₁ означает водород, прямоцепочный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, или фенилалкил с 7-15 атомами углерода;

R₂ означает прямоцепочный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, фенилалкил, содержащий от 7 до 15 атомов углерода, причем указанный алкил может быть замещен одной или более гидроксигруппой, или радикал формулы -CH₂CH₂COR₅ где R₅ означает -NH₂ или -OR₆, где R₆ означает водород, алкил, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, незамещенный или замещенный гидроксигруппой, или OR₆ означает -(OCH₂CH₂)_wOH, где w равно от 1 до 12, или R₂ означает -(CH₂)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R₁₅, где X и Y обозначают -O-, Z-алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 12, замещенный гидроксильной группой, R₁₅-группа-CO-C(R₁₈)=CH₂, где R₁₈ - водород или метил, m = 0, 1 или 2, а p = 1;

R₃ означает алкил с числом атомов углерода от 8 до 20, фенилалкил, содержащий от 7 до 15 атомов углерода, арил с числом атомов углерода от 6 до 10, или R₃ представляет собой радикал формулы В₁



где E означает C₂-C₁₂-алкилен, C₅-C₁₂-циклоалкилен или C₈-C₁₂-алкилен, прерванный циклогексеном; r = 0 или 1.

2. Замещенные бензотриазолы формулы А по п.1, где R₁ означает водород, прямоцепочный или разветвленный алкил с числом углеродных атомов от 1 до 24, или фенилалкил с числом углеродных атомов от 7 до 15;

R₂ означает прямоцепочный или разветвленный алкил с числом углеродных атомов от 1 до 24 или фенилалкил, содержащий от 7 до 15 атомов углерода, причем указанный алкил может быть замещен одной или более гидроксигруппой, или R₂ означает группу формулы -CH₂CH₂COR₅ где R₅ означает -NH₂ или -OR₆, где R₆ означает водород или алкил с числом атомов углерода от 1 до 24, незамещенный или замещенный одной или более гидроксигруппой, или OR₆ означает -(OCH₂CH₂)_wOH, где w равно от 1 до 12, или R₂ означает -(CH₂)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R₁₅, где X и Y обозначают -O-, Z-алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 12, замещенный гидроксильной группой, R₁₅ означает группу -CO-C(R₁₈)=CH₂, где R₁₈ - водород или метил, m = 0, 1 или 2, p = 1;

R₃ означает алкил с числом атомов углерода от 8 до 20, фенилалкил, содержащий от 7 до 15 атомов углерода, арил с числом атомов углерода от 6 до 10.

3. Замещенные бензотриазолы формулы А по п.1, в которой R₁ означает водород, разветвленный алкил с числом атомов углерода от 4 до 8,

бензил, α-метилбензил, α, α-диметилбензил, R₂ означает прямоцепочный или разветвленный алкил с числом атомов углерода от 1 до 8, замещенный одной или более гидроксильной группой; или R₂ означает бензил, α-метилбензил или α, α-диметилбензил; R₂ означает группу формулы -CH₂CH₂COR₅ где R₅ означает -NH₂ или -OR₆, где R₆ означает водород или алкил с числом атомов углерода от 1 до 24,

незамещенный или замещенный одной или более гидроксигруппой, или OR₆ означает -(OCH₂CH₂)_wOH, где w равно от 1 до 12, или R₂ означает -(CH₂)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R₁₅, где X и Y обозначают -O-, Z-алкилен с числом углеродных атомов от 3 до 8, замещенный гидроксильной группой, R₁₅ означает группу -CO-C(R₁₈)=CH₂, где R₁₈ - метил, m = 2, p = 1; и R₃ означает фенил или алкил с числом атомов углерода от 8 до 12.

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

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

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

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

(г) 5-бензилтио-2-(2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-метилфенил)-2Н-бензотриазол;

(д) 5-фенилтио-2-(2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-метилфенил)-2Н-бензотриазол;

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

(ж) 5-тридецилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол;

(з) 5,5'-(1,8-дитаоктан-1,8-диил)-бис[2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол];

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

(к) 5-фенилтио-2-[(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-октилфенил)-2Н-бензотриазол];

(л) 5-фенилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди- α -кумилфенил)-2Н-бензотриазол;

(м) 5,5'-тиобис[2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-2Н-бензотриазол];

(н) 5-фенилтио-2-[2-гидрокси-3-трет.бутил-5-(β -карбокситил)фенил]-2Н-бензотриазол;

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

(п) 5-фенилтио-2-[2-гидрокси-3-трет.бутил-5-[2-(ω -гидроксиокта(этиленокси)карбонилэтил)фенил]-2Н-бензотриазол];

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

(с) 3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.бутил-4-гидроксигидрокориновая кислота;

(т) амид 3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.бутил-4-гидроксигидрокориновой кислоты;

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

(ф) β -гидроксиполи(этиленокси)-3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет.бутил-4-гидроксигидроциннамат.

5. Стабилизированная композиция, включающая полимер, подвергаемый разрушению вследствие неблагоприятного воздействия актиничного излучения, и замещенный бензотриазол в качестве стабилизатора, отличающаяся тем, что в качестве замещенного бензотриазола она содержит эффективное стабилизирующее количество замещенного бензотриазола по п.1.

6. Стабилизированная композиция по п.5, отличающаяся тем, что полимер выбирают из группы, состоящей из полистиролов, привитых сополимеров стирола,

полифениленоксидов, полифениленсульфидов, полиуретанов, полиизоцианатов, ароматических сложных полиэфиров, ароматических полиамидов, полимочевин, полиимидов, полиамидимидов, полисульфонов, полиэфирсульфонов, полиэфиркетонатов, алкидных смол, аминопластов и эпоксидных смол.

7. Стабилизированная композиция по п.6 отличающаяся тем, что полимер представляет собой эпоксидную смолу.

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

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

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

5-фенилтио-2-(2-гидрокси-3,5-ди- α -кумилфенил)-2Н-бензотриазол, ω -гидроксиполи(этиленокси)-3-(5-фенилтиобензотриазол-2-ил)-5-трет.

бутил-4-гидроксигидроциннамат.

9. Покрывная система, выполненная из нижнего и верхнего слоев полимера, отличающаяся тем, что нижний слой полимера, включающий органический или неорганический пигмент, или верхний слой полимера, или оба слоя содержат эффективное количество замещенного бензотриазола по п.1 в качестве стабилизатора.

10. Покрывная система по п.9, отличающаяся тем, что слои полимера в качестве замещенного бензотриазола содержат

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

5-фенилтио-2-[2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-(β -октилоксикарбонилэтил)фенил]-2Н-бензотриазол, 5-фенилтио-2-{

2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-[2-(ω -гидроксиокта(этиленокси)-карбонилэтил)фенил]-2Н-бензотриазол, ω -гидроксиполи(этиленокси)-3-(5-фенилтиобензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат.

11. Покрывная система по п.9, отличающаяся тем, что слои полимера в качестве замещенного бензотриазола содержат 5-фенилтио-2-{2-гидрокси-3-трет.-бутил-5-[2-(ω -гидроксиокта(этиленокси)-карбонилэтил)фенил]-2Н-бензотриазол, ω -гидроксиполи(этиленокси)-3-(5-фенилтиобензотриазол-2-ил)-5-трет.-бутил-4-гидроксигидроциннамат.

12. Покрывная система по п.9, отличающаяся тем, что полимерные слои дополнительно содержат УФ-абсорбер, выбранный из группы, состоящей из бензофенонов, бензотриазолов, производных цианакриловой кислоты,

гидроксиарил-S-триазинов, органических соединений никеля и оксанилидов, находящихся либо в верхнем, либо в нижнем, либо в обоих слоях.

13. Покрывная система по п.12, отличающаяся тем, что полимерные слои дополнительно содержат УФ-абсорбер,

выбранный из группы, состоящей из 2-[2-гидрокси-3,5-ди-(α , α -диметилбензил)фенил]-2Н-бензотриазола, 2-[2-гидрокси-3,5-ди-третамилфенил]-2Н-бензотриазола, 2-[2-гидрокси-3-трет-бутил-5-(ω -гидроксиокта(этиленокси)карбонил)этилфенил]-2Н-бензотриазола, 2-[2-гидрокси-3-трет-бутил-5-(2-октилоксикарбонил-этил)фенил]-2Н-бензотриазола, 4,4'-диоктилоксиоксанилида, 2,2'-диоктилокси-5,5'-ди-трет-бутил-оксанилида, 2,5'-дидодецилокси-5,5'-ди-трет-бутил-оксанилида, 2-этокси-2'-этилоксанилида, 2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-s-триазина, 2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-(2,4-дигидроксифенил)-s-триазина, 2,4-бис(2,4-дигидроксифенил)-6-(4-хлорофенил)-s-триазина, 2,6-бис(2,4-диметилфенил)-4-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-додецилоксипропанокси)фенил]-s-триазина и 2,2'-дигидрокси-4,4'-диметоксибензофенона.

14. Покрывная система по п. 9, отличающаяся тем, что полимерные слои дополнительно содержат эффективное стабилизирующее количество фенольного антиоксиданта либо в верхнем, либо в нижнем, либо в обоих слоях.

15. Покрывная система по п. 9, отличающаяся тем, что полимерные слои дополнительно содержат эффективное стабилизирующее количество затрудненного амина либо в верхнем, либо в нижнем, либо в обоих слоях.

16. Покрывная система по п.15, отличающаяся тем, что затрудненный амин выбран из группы, включающей бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацинат, бис-(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)себацинат, ди(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)бутилмалонат, продукт

5 поликонденсации 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина и янтарной кислоты, продукт поликонденсации 2,4-дихлор-6-трет-октиламино-s-триазина и 4,4'-гексаметиленбис(амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина), N, N', N'', N'''-татракис[(4,6-бис(бутил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)амино)-S-триазин-2-ил-1,10-диамино-4,7-диазадекан, ди-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацинат, ди-(1-циклогенсилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)сукцинат, 1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидин, поли[6-трет-октиламино-s-триазин-2,4-диил] [2-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)иминогексаметилен-[4-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)имино] или 2,4,6-трис[N-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-N-бутиламино]-s-триазин.

17. Покрывная система по п. 9, отличающаяся тем, что полимерные слои дополнительно содержат эффективное стабилизирующее количество фосфита или фосфонита либо в верхнем, либо в нижнем, либо в обоих слоях.

18. Покрывная система по п.9, отличающаяся тем, что она применяется для покрытия катушек, проникающей или пленкообразующей отделки под дерево.

19. Метакриловый сополимер, полученный аддитивной полимеризацией изомерной смеси

3-[3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет-бутил-4-гидрокси-пропилметакрилат] и 2-[3-(5-фенилтио-2Н-бензотриазол-2-ил)-5-трет-бутил-4-гидрокси-пропилметакрилат].

20. Стабилизированная композиция, содержащая полимер, подвергаемый разрушению вследствие неблагоприятного воздействия актиничного излучения, и эффективное стабилизирующее количество сополимера по п.19.

45

50

55

60

Таблица 1

Пример	R	R ₂	R ₂ '	Темп. плавления (°C)
3	H	метил	фенил	109-111
4	трет-бутил	метил	бензил	139-141
5	трет-бутил	метил	фенил	131-133
6	трет-бутил	трет-бутил	n-октил	79-81
7	трет-бутил	трет-бутил	трисазил	смолистый
8	трет-бутил	трет-бутил	гексаметилен (бис)	127-130
9	трет-бутил	трет-бутил	лимонендиол (бис)	смолистый
10	трет-октил	трет-октил	фенил	84-88
11	α-кумил	α-кумил	фенил	118-120
12	трет-бутил	СН:СН:СООН (Карбоксизтил) СН ₂ СН ₂ СООНR ₆ R ₂ -октил	фенил	158-157
13	трет-бутил		фенил	масло

* - для примеров 8 и 9 это является E в формуле В1.

Таблица 2

Максимальные значения абсорбции и молярные коэффициенты экстинкции УФ-абсорберов на основе бензотриазолов.

Соединение	nm	Молярн. с	nm	Молярн. с
Контрольное *	302	(15200)	342	(15500)
Пример 1	307	(8700)	365	(23300)
Пример 2	310	(8400)	365	(23300)
Пример 3	294	(8900)	363	(23700)
Пример 4	311	(8900)	365	(22800)
Пример 5	309	(8200)	368	(22800)
Пример 6	310	(8900)	366	(22400)
Пример 8	310	(16800)	365	(43200)
Пример 9	318	(16700)	363	(15700)
Пример 10	312	(10000)	367	(22800)
Пример 11	309	(8700)	366	(24000)
Пример 14	310	(19800)	369	(41700)

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

Таблица 3

3% по массе соединения Примера	1 день	2 день	3 день	4 день
нестабилизованное	расслоение	во Флориде	-	-
UVA 1*	в. плотное	расслоенное	-	-
UVA 2*	в. плотное	расслоенное	-	-
UVA 3*	расслоенное	-	-	-
Пример 1	нет	нет	нет	нет
Пример 2	нет	нет	нет	нет
Пример 3	нет	нет	нет	нет
Пример 6	нет	нет	нет	нет
Пример 11	нет	нет	нет	нет

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

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

* UVA 3 представляет собой 2-[2-гидрокси-3-трет-бутил-5-(2-ω-гидроксиокси(стиленокси)карбонил)этилфенил]-2Н-бензотриазол.

Таблица 4

УФ-абсорбер	Мас. % УФ-абсорбера	Сутки до расслоения
нет	-	7
UVA-4*	1,0	38
UVA-4*	3,0	56
Пример 13	1,0	34
Пример 13	3,0	97

* UVA-4 - 2-(2-гидрокси-3-трет-бутил-5-[2-(октилсикарбонил)этил]фенил)-2Н-бензотриазол.

Таблица 5

УФ-абсорбер	Мас. % УФ-абсорбера	Сутки до расслоения
нет	-	18
UVA-4*	2,0	101
Пример 2	2,0	свыше 226

* UVA-4 - 2-(2-гидрокси-3-трет-бутил-5-[2-(октилсикарбонил)этил]фенил)-2Н-бензотриазол.

Таблица 6

Испытуемое соединение (2 мас. %)	Часы до расслоения
Нестабилизованное	401
Соединение А	993
Соединение В	1420
Соединение С	1420

Таблица 7

Испытуемое соединение (2 мас. %)	Часы до расслоения
Нестабилизованное	370
Соединение А	370
Соединение В	1010
Соединение С	1010