



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96100429.0

[51]Int.Cl⁶

C08K 5/3492

[43]公开日 1996年10月23日

[22]申请日 96.1.17

[30]优先权

[32]95.1.18 [33]CH[31]139/95

[71]申请人 希巴-盖吉股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 A·瓦尔特 G·里兹

P·黑奥兹

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

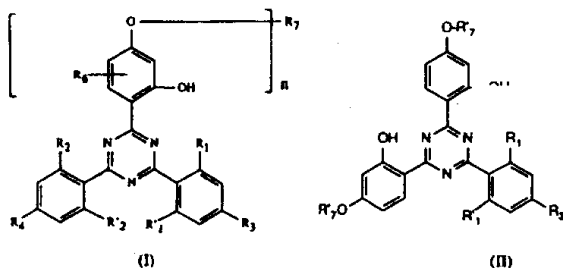
代理人 杜京英

权利要求书 7 页 说明书 58 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 稳定剂组合

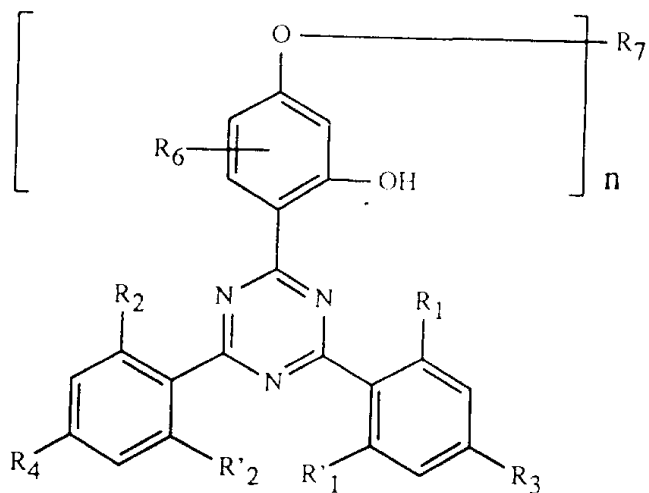
[57]摘要

一种包括式 I 化合物和式 II 化合物的混合物。该混合物非常适用于稳定有机材料，使之不受光、氧和 / 或热的损害，也涉及以此混合物稳定的有机材料及用此混合物以稳定有机材料的方法。式 I 和 II 中各基团的定义见说明书。

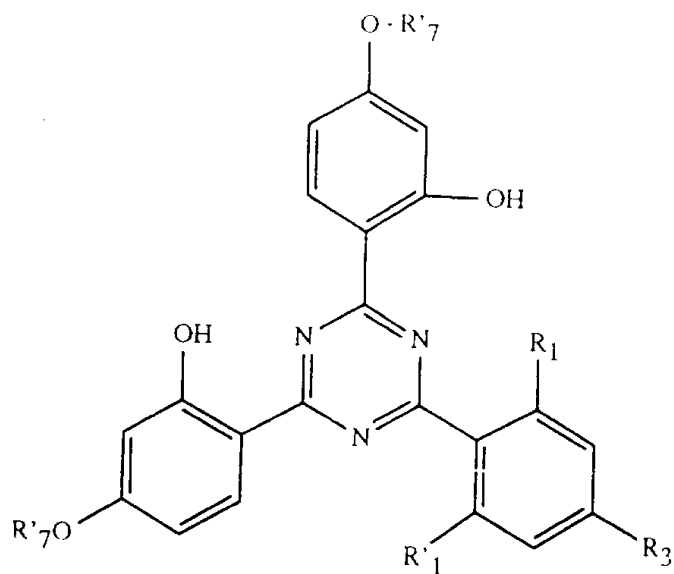


权 利 要 求 书

1. 一种包括式 I 化合物和式 II 化合物的混合物



I



II

式中：n 为 1 或 2；

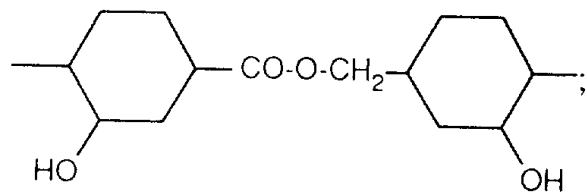
R_1 , R'_1 , R_2 和 R'_2 各自独立地为 H, C_{1-12} 烷基, C_{2-6} 链烯基, C_{1-12} 烷氧基, C_{2-18} 链烯氧基, 卤素, 三氟甲基, C_{7-11} 苯基烷基, 苯基, 被 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯基；苯氧基, 或被 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯氧基；

R_3 和 R_4 各自独立地为 H, C_{1-12} 烷基, C_{2-6} 链烯基, C_{1-12} 烷氧基, C_{5-12} 环烷氧基, C_{2-18} 烯氧基, 卤素, 三氟甲基, C_{7-11} 苯烷基, 苯基, 被 C_{1-18} 烷、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯基, 苯氧基, 或被 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯氧基；

R_6 为氢, C_{1-24} 烷基, C_{5-12} 环烷基, 或 C_{7-15} 苯基烷基；

R_7 (n=1 时) 和 R'_7 各自独立地为氢或 C_{1-18} 烷基；或为被 OH, C_{1-18} 烷氧基, 烯丙氧基, 卤素, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}_8$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}_9$, $-\text{CON}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_9$ 、 $-\text{N}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})$, NHCOR_{11} , $-\text{CN}$, $-\text{OCOR}_{11}$, 苯氧基和/或被 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯氧基取代的 C_{1-12} 烷基；或 R_7 为有 $-\text{O}-$ 隔断的 C_{3-50} 烷基并且可被 OH 取代；或 R_7 为 C_{3-6} 链烯基；缩水甘油基； C_{5-12} 环烷基；被 OH, C_{1-4} 烷基或 $-\text{OCOR}_{11}$ 取代的环己基；被 OH, Cl 或 CH_3 取代或未取代的 C_{7-11} 苯基烷基； $-\text{COR}_{12}$ 或 $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$ ；

R_7 (n=2 时) 为 C_{2-16} 亚烷基, C_{4-12} 亚烯烃基, 亚二甲苯基, 被氧隔断的和/或被 OH 取代的 C_{3-20} 亚烷基, 或为式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$
 $\text{R}_{20}-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-\text{R}_{21}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{22}-$
 $\text{NH}-\text{CO}-$ 或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{COO}-\text{R}_{23}-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_m-$ (式中 m 为 1—3 的数) 的基团, 或为



R₈ 为 C₁₋₁₈ 烷基；C₂₋₁₈ 链烯基，被 O、NH、NR₉ 或 S 隔断和/或被 OH 取代的 C₃₋₅₀ 烷基；被—P(O)(OR₁₄)₂、N(R₉)(R₁₀) 或—OCOR₁₁ 和/或 OH 取代的 C₁₋₄ 烷基；缩水甘油基；环己基；苯基；C₇₋₁₄ 烷基苯基或 C₇₋₁₄ 苯基烷基；

R₉ 和 R₁₀ 各自独立地为 C₁₋₁₂ 烷基；C₃₋₁₂ 烷氧基烷基；C₄₋₁₆ 二烷基氨基烷基或 C₅₋₁₂ 环烷基；或者 R₉ 和 R₁₀ 一起为 C₃₋₉ 亚烷基或氧杂亚烷基或氮杂亚烷基；

R₁₁ 为 C₁₋₁₈ 烷基；C₂₋₁₈ 链烯基或苯基，或为被—O—隔断的并可被 OH 取代的 C₃₋₅₀ 烷基；

R₁₂ 为 C₁₋₁₈ 烷基；C₂₋₁₈ 链烯基；苯基；C₁₋₁₈ 烷氧基；C₃₋₁₈ 链烯氧基；被 O、NH、NR₉ 或 S 隔断和/或被 OH 取代的 C₃₋₅₀ 烷氧基；环己氧基；C₇₋₁₄ 烷基苯氧基；C₇₋₁₄ 苯基烷氧基；苯氧基；C₁₋₁₂ 烷基氨基；苯氨基；甲苯氨基或萘氨基；

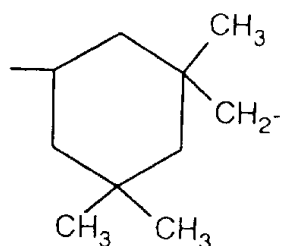
R₁₃ 为 C₁₋₁₂ 烷基；苯基；萘基或 C₇₋₁₄ 烷基苯基；

R₁₄ 为 C₁₋₁₂ 烷基；甲基苯基或苯基；

R₂₀ 为 C₂₋₂₀ 亚烷基；被—O—、亚苯基或亚苯基—X—亚苯基隔断的 C₄₋₅₀ 亚烷基，其中的 X 为 —O—，—S—，—SO₂—，—CH₂—或—C(CH₃)₂—；

R₂₁ 为 C₂₋₁₀ 亚烷基；C₂₋₁₀ 氧杂亚烷基；C₂₋₁₀ 硫杂亚烷基；C₆₋₁₂ 亚芳基或 C₂₋₆ 亚烯炔基；

R₂₂ 为 C₂₋₁₀ 亚烷基；亚苯基；亚甲苯基；二亚苯基甲烷或



R_{23} 为 C_{2-10} 亚烷基或被—O—隔断的 C_{4-20} 亚烷基。

2. 权利要求 1 的混合物, 它包括每重量份式 I 化合物 0.2—5 重量份的式 II 化合物。

3. 权利要求 1 的混合物, 其中式 I 和式 II 中的 R_1 , R'_1 , R_2 和 R'_2 各自独立地为 H, C_{1-4} 烷氧基, 或 C_{1-4} 烷基;

R_3 和 R_4 各自独立地为 H, C_{1-12} 烷基, C_{2-6} 链烯基, C_{1-12} 烷氧基, Cl, F, 苯基和苯氧基;

R_7 ($n=1$ 时) 和 R'_7 为氢, C_{1-18} 烷基, 烯丙基, 缩水甘油基或苄基; 或为被 OH, C_{1-18} 烷氧基, 苯氧基, $-\text{COOR}_8$, $-\text{CONHR}_9$, $-\text{CON}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})$ 和/或 $-\text{OCOR}_{11}$ 取代的 C_{1-12} 烷基; 或 R_7 为 $-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}-\text{O})_i-\text{R}_{18}$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}-\text{O})_i-\text{R}_{18}$, 其中 i 为 1—12 的一数; 或

R_7 ($n=2$ 时) 为 C_{2-16} 亚烷基, C_{4-12} 亚烯基, 亚二甲苯基或被—O—隔断和/或被 OH 取代的 C_{3-20} 亚烷基;

R_8 为 C_{1-12} 烷基, C_{3-18} 链烯基, 被 O 隔断和/或被 OH 取代的 C_{3-20} 烷基, 或被 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_{14})_2$ 取代的 C_{1-4} 烷基;

R_9 和 R_{10} 各自独立地为 C_{1-8} 烷基或环己基, 或 R_9 和 R_{10} 一起为亚戊基或 3-氧杂亚戊基;

R_{11} 为 C_{1-8} 烷基, C_{2-5} 链烯基或苯基; 或为被—O—隔断和可被 OH 取代的 C_{3-20} 烷基;

R_{14} 为 C_{1-4} 烷基;

R_{15} 为 H 或甲基; 及

R_{18} 为 H, C_{1-18} 烷基, 苯基或 C_{7-10} 烷基苯基。

4. 权利要求 1 的混合物, 其中式 I 和 II 中的 n 为 1; R_7 和 R'_7 为 H, C_{1-18} 烷基, 被 OH、 C_{1-18} 烷氧基、 $-\text{COOR}_8$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})$ 、苯氧基和/或 $-\text{OCOR}_{11}$ 取代的 C_{1-12} 烷基; 缩水甘油基或苄基; 或 R_7 为 $-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}-\text{O})_i-\text{R}_{18}$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}\text{O})_i\text{R}_{18}$, 其中 i 为 2—12 的一数;

R_8 为 C_{1-12} 烷基; C_{3-12} 链烯基; 被 $-\text{O}-$ 隔断和/或被 OH 取代的 C_{6-20} 烷基; 或被 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_{14})_2$ 取代的 C_{1-4} 烷基;

R_9 和 R_{10} 为 C_{4-8} 烷基;

R_{11} 为 C_{1-8} 烷基或 C_{2-3} 链烯基; 或被 $-\text{O}-$ 隔断并可被 OH 取代的 C_{3-20} 烷基;

R_{14} 为 C_{1-4} 烷基;

R_{15} 为 H; 及

R_{18} 为 H, C_{1-18} 烷基, 苯基或 C_{7-10} 烷基苯基。

5. 权利要求 1 的混合物, 其中 I 和 II 中的 n 为 1;

R_1 和 R_2 各自独立地为 H, 甲基或甲氧基;

R_2 和 R'_2 各自独立地为 H 或甲基;

R_3 和 R_4 各自独立地为 H, Cl, C_{1-4} 烷基, 烯丙基, C_{1-4} 烷氧基或苯基;

R_6 为 H;

R_7 和 R'_7 为 C_{1-18} 烷基或苄基, 或为被 OH、 C_{1-18} 烷氧基、苯氧基、 $-\text{COOR}_8$ 和/或 OCOR_{11} 取代的 C_{2-6} 烷基;

R_8 为 C_{1-8} 烷基或 C_{3-8} 链烯基；及

R_{11} 为 C_{1-4} 为 C_{1-4} 烷基或 C_{2-3} 链烯基。

6. 权利要求 1 的混合物，其中式 I 和 II 中的 n 为 1；

R_1 和 R_2 各自独立地为 H，甲氧基或甲基；

R'_1 和 R'_2 为 H；

R_3 和 R_4 各自独立地为 H，苯基，甲氧基或甲基；

R_6 为 H，

R_7 和 R'_7 各自独立地为 C_{1-18} 烷基或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-R_{19}$ 基团；

及 R_{19} 为 C_{1-18} 烷基，苯基或 C_{3-5} 烯酰基。

7. 包括下列 A) 和 B) 的组合物：

A) 易于被光、氧和/或热损害的有机材料；

B) 作为稳定剂的包括式 I 化合物和式 II 化合物的混合物。

8. 权利要求 7 的组合物，该组合物包括每 100 重量份组分 A 0.01—15 重量份组分 B。

9. 权利要求 7 的组合物，该组合物除了组分 A 和 B，还包括一种或多种其它稳定剂或其它添加剂。

10. 权利要求 7 的组合物，其中组合物 A 是合成有机聚合物。

11. 权利要求 7 的组合物，其中组合物 A 是热塑性塑料，涂料粘合剂或照相材料。

12. 权利要求 11 的组合物，该组合物包括作为组分 A 的涂料粘合剂和作为又一个组分的一种或多种选自空间位阻胺和/或 2-羟苯基—2H—苯并三唑型光稳定剂的稳定剂。

13. 一种稳定有机材料使之不受光、氧和/或热损害的方法，该

方法包括向其中加入作为稳定剂包括式 I 和式 II 化合物的权利要求 1 的混合物。

14. 包括式 I 和式 II 化合物的权利要求 1 的混合物稳定有机材料以防光、氧和/或热损害的用途。

说 明 书

稳定剂组合

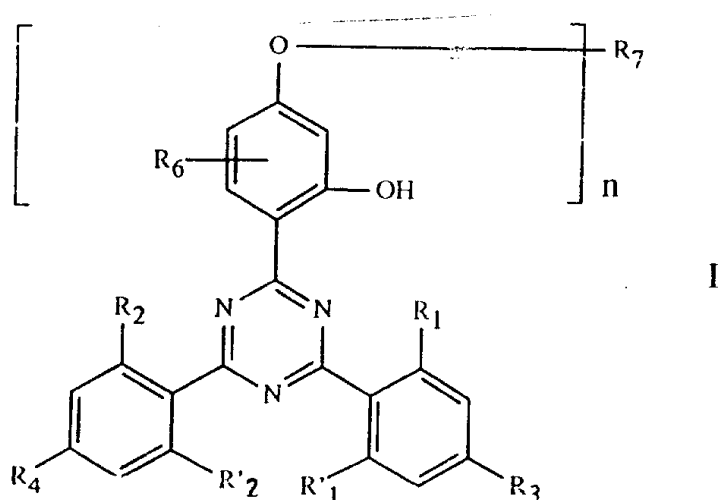
本发明涉及包括单一和双—间苯二酚基三嗪的新型稳定剂混合物，涉及抗光、热和氧损害的借助于此混合物稳定的有机材料以及作为有机材料稳定剂的该混合物的相应应用。

如果需要增加有机材料、特别是涂料的光稳定性，通常是加入一种光稳定剂。经常采用的一类光稳定剂是紫外 (UV) 吸收剂，它能够通过发色团吸收有害辐射而保护有机材料。一组重要的 UV 吸收剂是三苯基三嗪类特别是在下列专利文献中所述：EP—A—434, 608；EP—A—520, 938；US—A—4, 619, 956；EP—A—483, 488；EP—A—500, 496；EP—A—502, 816 和 EP—A—506, 615。这一组中的一些双—间苯二酚基衍生物在下列专利文献中述及：例如 CH—A—480, 090；CH—A—484, 695；US—A—3, 249, 608；US—A—3, 244, 708；US—A—3, 843, 371；US—A—4, 826, 978；EP—A—434, 608；EP—A—520, 938；GB—A—2, 273, 498 和 WO—A—94/18, 278。

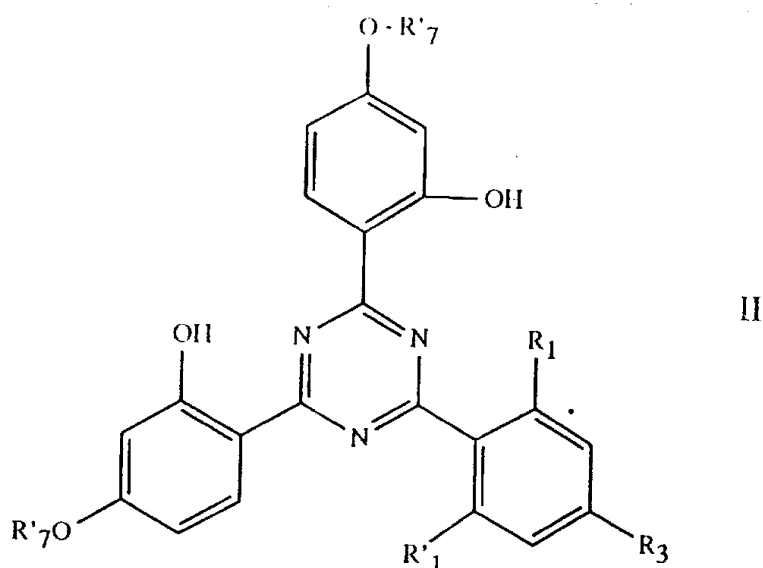
包括三苯基三嗪和邻羟苯基苯并三唑型 UV 吸收剂的稳定剂混合物也已有建议 (EP—A—453, 396)。

现已惊异地发现，包括三苯基三嗪类中两个不同型稳定剂的混合物具有特别好的稳定剂性能。

因此，本发明涉及包括式 I 化合物



和式 II 化合物的混合物，



式中：n 为 1 或 2；

R_1 , R'_1 , R_2 和 R'_2 各自独立地为 H, C_{1-12} 烷基, C_{2-6} 链烯基, C_{1-12} 烷氧基, C_{2-18} 链烯氧基, 卤素, 三氟甲基, C_{7-11} 苯基烷基, 苯基, 被 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯基；苯氧基, 或被 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯氧基；

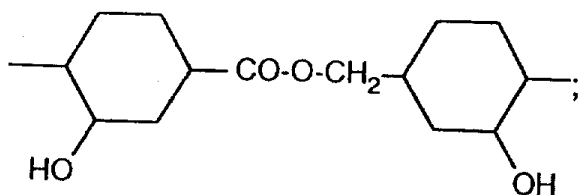
R_3 和 R_4 各自独立地为 H, C_{1-12} 烷基, C_{2-6} 链烯基, C_{1-12} 烷氧基, C_{5-12}

环烷氧基, C₂₋₁₈烯氧基, 卤素, 三氟甲基, C₇₋₁₁苯烷基, 苯基, 被 C₁₋₁₈烷、C₁₋₁₈烷氧基或卤素取代的苯基, 苯氧基, 或被 C₁₋₁₈烷基、C₁₋₁₈烷氧基或卤素取代的苯氧基;

R₆ 为氢, C₁₋₂₄烷基, C₅₋₁₂环烷基, 或 C₇₋₁₅苯基烷基;

R₇ (n=1 时) 和 R'₇ 各自独立地为氢或 C₁₋₁₈烷基; 或为被 OH, C₁₋₁₈烷氧基, 烯丙氧基, 卤素, —COOH, —COOR₈、—CONH₂、—CONHR₉, —CON(R₉)(R₁₀), —NH₂, —NHR₉、—N(R₉)(R₁₀), NHCOR₁₁, —CN, —OCOR₁₁, 苯氧基和/或被 C₁₋₁₈烷基、C₁₋₁₈烷氧基或卤素取代的苯氧基取代的 C₁₋₁₂烷基; 或 R₇ 为有—O—隔断的 C₃₋₅₀烷基并且可被 OH 取代; 或 R₇ 为 C₃₋₆链烯基; 缩水甘油基; C₅₋₁₂环烷基; 被 OH, C₁₋₄烷基或—OCOR₁₁取代的环己基; 被 OH, Cl 或 CH₃ 取代或未取代的 C₇₋₁₁苯基烷基; —COR₁₂或—SO₂R₁₃;

R₇ (n=2 时) 为 C₂₋₁₆亚烷基, C₄₋₁₂亚烯炔基, 亚二甲苯基, 被氧隔断的和/或被 OH 取代的 C₃₋₂₀亚烷基, 或为式—CH₂CH(OH)CH₂O—R₂₀—OCH₂CH(OH)CH₂—, —CO—R₂₁—CO—, —CO—NH—R₂₂—NH—CO—或—(CH₂)_m—COO—R₂₃—OOC—(CH₂)_m—(式中 m 为 1—3 的数) 的基团, 或为



R₈ 为 C₁₋₁₈烷基; C₂₋₁₈链烯基, 被 O、NH、NR₉ 或 S 隔断和/或被 OH 取代的 C₃₋₅₀烷基; 被—P(O)(OR₁₄)₂、N(R₉)(R₁₀) 或—OCOR₁₁ 和/或 OH 取代的 C₁₋₄烷基; 缩水甘油基; 环己基; 苯基; C₇₋₁₄烷基

苯基或 C_{7-14} 苯基烷基；

R_9 和 R_{10} 各自独立地为 C_{1-12} 烷基； C_{3-12} 烷氧基烷基； C_{4-16} 二烷基氨基烷基或 C_{5-12} 环烷基；或者 R_9 和 R_{10} 一起为 C_{3-9} 亚烷基或氧杂亚烷基或氮杂亚烷基；

R_{11} 为 C_{1-18} 烷基； C_{2-18} 链烯基或苯基，或为被—O—隔断的并可被 OH 取代的 C_{3-50} 烷基；

R_{12} 为 C_{1-18} 烷基； C_{2-18} 链烯基；苯基； C_{1-18} 烷氧基； C_{3-18} 链烯氧基；被 O、NH、 NR_9 或 S 隔断和/或被 OH 取代的 C_{3-50} 烷氧基；环己氧基； C_{7-14} 烷基苯氧基； C_{7-14} 苯基烷氧基；苯氧基； C_{1-12} 烷基氨基；苯氨基；甲苯氨基或萘氨基；

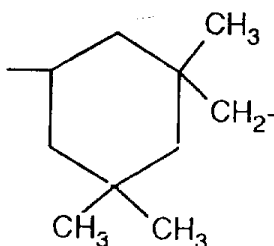
R_{13} 为 C_{1-12} 烷基；苯基；萘基或 C_{7-14} 烷基苯基；

R_{14} 为 C_{1-12} 烷基；甲基苯基或苯基；

R_{20} 为 C_{2-20} 亚烷基；被—O—、亚苯基或亚苯基—X—亚苯基隔断的 C_{4-50} 亚烷基，其中的 X 为 —O—，—S—，— SO_2 —，— CH_2 —或— $C(CH_3)_2$ —；

R_{21} 为 C_{2-10} 亚烷基； C_{2-10} 氧杂亚烷基； C_{2-10} 硫杂亚烷基； C_{6-12} 亚芳基或 C_{2-6} 亚烯烃基；

R_{22} 为 C_{2-10} 亚烷基；亚苯基；亚甲苯基；二亚苯基甲烷或



R_{23} 为 C_{2-10} 亚烷基或被—O—隔断的 C_{4-20} 亚烷基；

特别有工业意义的是处于三嗪环基对位的羟基被醚化或酯化

(即 R_7 不是氢) 了的式 I 和式 II 化合物的混合物。

卤素取代基是 $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$; 优选 $-F$ 或 $-Cl$, 特别是 $-Cl$ 。

烷基苯基是烷基取代的苯基; C_{7-14} 烷基苯基包括, 例如甲苯基, 二甲苯基, 三甲苯基, 乙苯基, 丙苯基, 丁苯基, 二丁苯基, 戊苯基, 己苯基, 庚苯基和辛苯基。

苯基烷基是苯基取代的烷基, C_{7-11} 苯基烷基包括, 例如苄基, α -甲基苄基, α, α -二甲基苄基, 苯乙基, 苯丙基, 苯丁基和苯戊基。

缩水甘油基是 2, 3-环氧丙基。

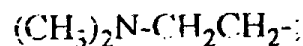
被 O, NH, NR_9 或 S 隔断的并可被 OH 取代的烷基一般可含一个或多个所说的杂原子, 虽然氧、氮和硫不能相邻。在一般情况下, 烷基链中的杂原子和羟基是不相邻的; 烷基链中的碳原子最好是连接到最多一个氧、氮或硫原子上。

烷基 R_1 , R'_2 , R_2 , R'_2 , R_3 , R_4 , R_7 , R'_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} 和 R_{14} 是定义范围内的支化或未支化烷基, 诸如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 2-乙丁基, 正戊基, 异戊基, 1-甲戊基, 1, 3-二甲丁基, 正己基, 1-甲己基, 正庚基, 异庚基, 1, 1, 3, 3-四甲丁基, 1-甲庚基, 3-甲庚基, 正辛基, 2-乙己基, 1, 1, 3-三甲己基, 1, 1, 3, 3-四甲戊基, 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, 十七烷基或十八烷基。烷基 R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 , R_4 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} 和 R_{14} 最好是短链, 例如 C_{1-8} 烷基, 特别是诸如甲基或

丁基之类的 C_{1-4} 烷基。

$R_1, R'_1, R_2, R'_2, R_3$ 和 R_4 是互相独立地, 特别优选氢, 甲基, 甲氧基, 乙基或异丙基, 特别是氢或甲基。

R_9 或 R_{10} 代表的 C_{4-16} 二烷基氨基烷基是被二烷基氨基取代的烷基, 整个基团含有 4—16 个碳原子, 其例为



$(C_2H_5)_2N-CH_2CH_2-$; $(C_3H_7)_2N-CH_2CH_2-$; $(C_4H_9)_2N-CH_2CH_2-$; $(C_5H_{11})_2N-CH_2CH_2-$;
 $(C_6H_{13})_2N-CH_2CH_2-$; $(CH_3)_2N-CH_2CH_2CH_2-$; $(C_2H_5)_2N-CH_2CH_2CH_2-$;
 $(C_3H_7)_2N-CH_2CH_2CH_2-$; $(C_4H_9)_2N-CH_2CH_2CH_2-$; $(C_5H_{11})_2N-CH_2CH_2CH_2-$ 和
 $(C_6H_{13})_2N-CH_2CH_2CH_2-$.

R_9 和 R_{10} 及与它们相连的氮原子一起代表的 C_{3-9} 亚烷基或氧杂亚烷基或氮杂亚烷基一般是含 3—9 个碳原子并可进一步含氮原子或氧原子的 5—9 元环, 虽然不包括直接相邻的氮和/或氧原子(胍、羟胺或过氧化物型结构)。它们的例子包括吡咯烷—1—基、哌啶子基、哌嗪—1—基和吗啉代。

新型混合物常包括式 I 和式 II 化合物, 它们所述定义内的同各基团是不同的, 例如新型混合物能为 R_1, R_2, R_3 和 R_4 为氢的式 I 化合物和 R_1 和 R_3 为甲基的式 II 化合物的混合物。有特别工业意义的是同名基团具有相同含义的式 I 和式 II 化合物的混合物。

用于新型混合物中同样有特别意义的是 R_1 和 R_2 相同, R_3 和 R_4 相同, 及 R'_1 和 R'_2 也相同的式 I 化合物, 特别是那些 $R_1—R_4$ 为甲基, R'_1 和 R'_2 为氢或甲基的式 I 化合物。n 优选 1。

R_7 和 R'_7 代表的取代或未取代 C_{5-12} 环烷基是例如环戊基, 环己

基, 环庚基, 环辛基, 环十二烷基, 甲基环己基或乙酰氧基环己基, 优选环己基或环十二烷基。

如烷基具有进一步的取代基或各基团为亚烷基, 可从相同和不同的碳原子对取代基产生自由价和键。连结杂原子的键最好来自不同的碳原子。

因此, R_7 和 R'_7 代表的取代的 C_{1-12} 烷基包括, 例如羟烷基, 诸如 2-羟乙基、3-羟丙基或 2-羟丙基; 烷氧基羟烷基, 诸如 2-羟基-3-甲氧基丙基、2-羟基-3-乙氧基丙基、2-羟基-3-丁氧基丙基、2-羟基-3-己氧基丙基或 2-羟基-3-(2-乙基己氧基) 丙基; 烷氧基羰基烷基, 诸如甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、丁氧基羰基甲基、辛氧基羰基甲基、1-辛氧基羰基-1-甲基甲基、1-辛氧基羰基-1-乙基甲基或 1-辛氧基羰基-1-己基甲基; 或烷酰氧基烷基或链烯酰氧基烷基, 诸如 2-(乙酰氧基) 乙基、2-丙烯酰氧基或 2-甲基丙烯酰氧基乙基; 或者例如 3-丙烯酰氧基-或 3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基。

R_7 和 R'_7 作为被 OH、烷氧基、苯氧基、 $-\text{COOR}_8$ 和/或 $-\text{O}-\text{COR}_{11}$ 取代的烷基包括例如下述各含义: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{19}$ (式中 R_{19} 为如上所定义的烷基或可为例如苯基、乙酰基, 丙酰基, 丙烯酰基或甲基丙烯酰基) 或烷氧基羰基烷基; 可述及的此类基团的例子是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-n-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_{12-14}-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 和 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 。

R_7 、 R'_7 、 R_8 和 R_{11} 作为被氧隔断并可被 OH 取代的烷基可以被一

个或多个氧隔断和被一个或多个羟基取代。这些基团最好是被一个以上的氧隔断，例如被 2—12 个氧，并且最好是被 1—2 个 OH 取代或未取代。按此定义， R_8 和 R_{11} 最好符合于式 $-(CH_2CHR_{15}-O)_i-R_{18}$ ； R_7 和 R'_7 最好符合于下式之一： $-(CH_2CHR_{15}-O)_i-R_{18}$ 或 $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-(CH_2CHR_{15}-O)_i-R_{18}$ ，式中 i 为 1—16 的一数，特别是 2—12，更特别是 4—10， R_{15} 为 H 或甲基， R_{18} 为 H， C_{1-18} 烷基，苯基或 C_{7-10} 烷基苯基。这种基团的典型例子是聚氧乙烯，例如具有 4—10 个氧化乙烯、链端带有一自由羟基或被烷基饱和的单元。

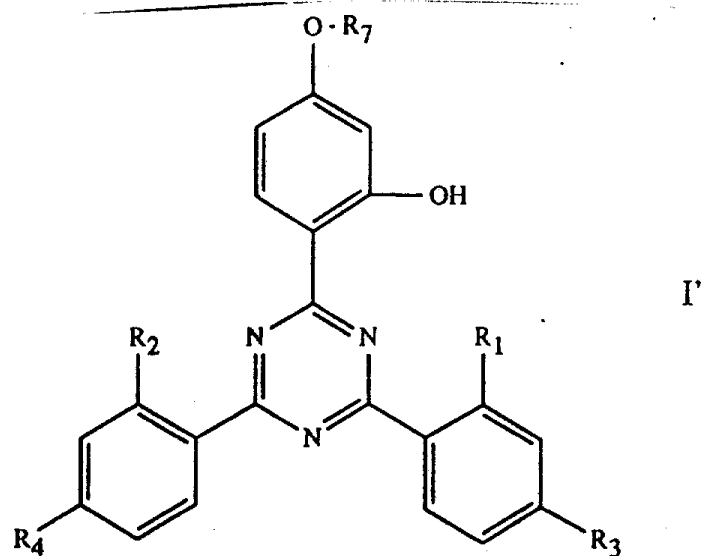
R_6 最好是氢，或者此基团最好是在 5—位（对位于 OH 并邻位于 OR_7 ）。 R_6 为氢， C_{1-10} 烷基或 C_{7-15} 苯基烷基，特别是氢的化合物是特别重要的。

定义范围内的链烯基 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_7, R_8, R_{11}$ 和 R_{12} 包括烯丙基，异丙烯基，2—丁烯基，3—丁烯基，异丁烯基，正戊—2，4—二烯基，3—甲基丁—2—烯基，正辛—2—烯基，正十二—2—烯基，异十二烯基，正十八—2—烯基和正十八—4—烯基。 R_7, R_{11} 和 R_{12} 也可为例如乙烯基。链烯基 R_{11} 和 R_{12} 特别优选 $-CH=CH_2$ 或 $C(CH_3)=CH_2$ 。

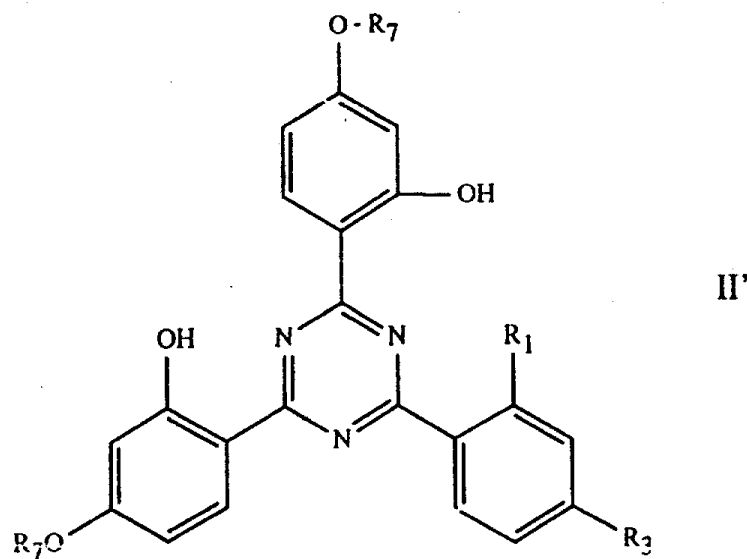
芳基一般是芳香族烃基，例如苯基，联苯基或萘基。芳烷基一般指芳基取代的烷基，例如 C_{7-12} 芳烷基包括，例如苄基，苯乙基，苯丙基，苯丁基，苯戊基和苯己基，优选苄基和 α —甲基苄基。烷芳基是烷基取代的芳基； C_{7-18} 烷芳基包括甲苯基，二甲苯基，三甲苯基，四甲苯基，五甲苯基，乙苯基，丙苯基（例如异丙苯基），丁烯基（例如叔丁苯基），甲丁苯基，二丁苯基，戊苯基，己苯基，二己苯

基，庚苯基，辛苯基，壬苯基，癸苯基，十一烷基苯基，十二烷基苯基，甲基萘基，二甲基萘基，乙基萘基，丙萘基，丁萘基，戊萘基，己萘基，庚萘基和辛萘基。在这些基团中，例如甲苯基，二甲苯基，丙苯基和丁苯基是特别重要的。

本发明涉及（例如）包括式 I' 化合物



和式 II' 化合物的混合物，



式中 R_1 和 R_2 各自独立地为 H, C_{1-12} 烷基, C_{2-6} 链烯基, C_{1-12} 烷氧基, C_{2-18} 链烯氧基, 卤素, 三氟甲基, C_{7-11} 苯基烷基, 苯基, 被 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯基, 苯氧基或被 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯氧基;

R_3 和 R_4 各自独立地为 H, C_{1-12} 烷基, C_{2-6} 链烯基, C_{1-12} 烷氧基, C_{2-18} 链烯氧基, 卤素, 三氟甲基, C_{7-11} 苯基烷基, 苯基, 被 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯基, 苯氧基或被 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯氧基;

R_7 为氢或 C_{1-18} 烷基, 或为被 OH, C_{1-18} 烷氧基, 卤素, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}_8$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}_9$, $-\text{CON}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_9$, $-\text{N}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})$, $-\text{NHCOR}_{11}$, $-\text{CN}$, $-\text{OCOR}_{11}$, 苯氧基和/或被 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基或卤素取代的苯氧基取代的 C_{1-12} 烷基; 或者 R_7 是被 $-\text{O}-$ 隔断并可被 OH 取代的 C_{3-50} 烷基; 或者 R_7 是 C_{3-6} 链烯基; 缩水甘油基; C_{5-12} 环烷基; 被 OH、 C_{1-4} 烷基或 $-\text{OCOR}_{11}$ 取代的环己基, 被 OH、Cl 或 CH_3 取代或未取代的 C_{7-11} 苯基烷基, $-\text{COR}_{12}$ 或 $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$;

R_8 是 C_{1-18} 烷基, C_{2-18} 链烯基, 被 O、NH、 NR_9 或 S 隔断和/或被 OH 取代的 C_{3-50} 烷基, 被 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_{14})_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})$ 或 $-\text{OCOR}_{11}$ 和/或 OH 取代的 C_{1-4} 烷基, 缩水甘油基, 苯基, C_{7-14} 烷基苯基或 C_{7-11} 苯基烷基;

R_9 和 R_{10} 各自独立地为 C_{1-12} 烷基, C_{3-12} 烷氧基烷基, C_{4-16} 二烷基氨基烷基或 C_{5-12} 环烷基, 或者 R_9 和 R_{10} 一起为 C_{3-9} 亚烷基或氧杂环烷基或氮杂亚烷基;

R_{11} 为 C_{1-18} 烷基, C_{2-18} 链烯基或苯基, 或是被—O—隔断并可被 OH 取代的 C_{3-50} 烷基;

R_{12} 为 C_{1-18} 烷基, C_{2-18} 链烯基, 苯基, C_{1-12} 烷氧基, 苯氧基, C_{1-12} 烷基氨基, 苯氨基, 甲苯氨基或萘氨基;

R_{13} 为 C_{1-12} 烷基, 苯基, 萘基或 C_{7-14} 烷氧苯基;

R_{14} 为 C_{1-12} 烷基, 甲苯基或苯基。

新型混合物包括每重量份式 I 化合物 0.2—5 重量份、特别是 0.3—3 重量份式 II 化合物。

优选的式 I 和式 II 化合物的混合物具有下列的各基团:

R_1 、 R'_1 、 R'_2 和 R_2 各自独立地为 H, C_{1-4} 烷氧基或 C_{1-4} 烷基;

R_3 和 R_4 各自独立地为 H, C_{1-12} 烷基, C_{2-6} 链烯基, C_{1-12} 烷氧基, Cl, F, 苯基或苯氧基;

R_7 ($n=1$ 时) 和 R'_7 为氢, C_{1-18} 烷基, 烯丙基, 缩水甘油基或苄基, 或是被 OH、 C_{1-18} 烷氧基、苯氧基、 $-\text{COOR}_8$ 、 $-\text{CONHR}_9$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_9)$ (R_{10}) 和/或 $-\text{OCOR}_{11}$ 取代的 C_{1-12} 烷基, 或 R_7 为 $(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}-\text{O})_i\text{R}_{18}$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}-\text{O})_i\text{R}_{18}$, 其中 i 为 1—12 的数;

R_7 ($n=2$ 时) 为 C_{2-16} 亚烷基, C_{4-12} 亚烯烃基, 亚二甲苯基或被—O—隔断并被 OH 取代的 C_{3-20} 亚烷基;

R_8 为 C_{1-12} 烷基, C_{3-18} 链烯基, 被—O—隔断和/或被 OH 取代的 C_{3-20} 烷基, 或为被 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_{14})_2$ 取代的 C_{1-4} 烷基;

R_9 和 R_{10} 各自独立地为 C_{1-8} 烷基或环己基或, 者 R_9 和 R_{10} 一起为亚戊基或氧杂亚戊基;

R_{11} 为 C_{1-8} 烷基, C_{2-5} 链烯基或苯基, 或为被—O—隔断并可被

OH 取代的 C₃₋₂₀烷基；

R₁₄ 为 C₁₋₄烷基；

R₁₅ 为 H 或甲基；及

R₁₈ 为 H, C₁₋₁₈烷基, 苯基或 C₇₋₁₀烷基苯基。

特别优选的是如下的式 I 和式 II 化合物的混合物, 其中:

n 为 1;

R₇ 和 R'₇ 为氢, C₁₋₁₈烷基, 被 OH、C₁₋₁₈烷氧基、—COOR₈、—CON(R₉)(R₁₀)、苯氧基和/或—OCOR₁₁取代的 C₁₋₁₂烷基, 缩水甘油基或苄基, 或者 R₇ 为—(CH₂CHR₁₅—O)_i—R₁₈或—CH₂CH(OH)—CH₂—O—(CH₂CHR₁₅—O)_iR₁₈ (其中 i 为 2—12 的数);

R₈ 为 C₁₋₁₂烷基, C₃₋₁₂链烯基, 被—O—隔断和/或被 OH 取代的 C₆₋₂₀烷基, 或为被—P(O)(OR₁₄)₂取代的 C₁₋₄烷基;

R₉ 和 R₁₀ 为 C₄₋₈烷基;

R₁₁ 为 C₁₋₈烷基或 C₂₋₃链烯基, 或为被—O—隔断并可将 OH 取代的 C₃₋₂₀烷基;

R₁₄ 为 C₁₋₄烷基;

R₁₅ 为氢; 及

R₁₈ 为 H, C₁₋₁₈烷基, 苯基或 C₇₋₁₀烷基苯基。

其中更特别优选的是如下的化合物混合物:

其中:

n 为 1;

R₁ 和 R₂ 各自为独立地氢, 甲基或甲氧基;

R'₁ 和 R'₂ 各自独立地为氢或甲基;

R₃ 和 R₄ 各自为 H, Cl, C₁₋₄烷基, 烯丙基, C₁₋₄烷氧基或苯基;

R_6 为氢；

R_7 和 R'_7 为 C_{1-18} 烷基或苄基；或为被 OH、 C_{1-18} 烷氧基、苯氧基、 $-\text{COOR}_8$ 和/或 $-\text{OCOR}_{11}$ 取代的 C_{2-6} 烷基；

R_8 为 C_{1-8} 烷基或 C_{3-8} 链烯基；及

R_{11} 为 C_{1-4} 烷基或 C_{2-3} 链烯基。

一个具有特别强调意义的主题是如下的式 I 和式 II 化合物的混合物：

其中：

n 为 1；

R_1 和 R_2 各自独立地为氢，甲氧基或甲基；

R'_1 和 R'_2 为氢；

R_3 和 R_4 各自独立地为氢，苯基，甲氧基或甲基；

R_6 为氢；

R_7 和 R'_7 各自独立地为 C_{1-18} 烷基或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-R_{19}$ ；
 R_{19} 为 C_{1-18} 烷基，苯基或 C_{3-5} 链烯酰基。

大多数的式 I 和式 II 化合物是已知的，已知化合物之例包括 2—(2—羟基—4—辛氧基苯基)—4, 6—双(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三嗪, 2—(2, 4—二羟苯基)—4, 6—双(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三嗪, 2—(2—羟基—4—辛氧基苯基)—4, 6—双(4—甲苯基)—1, 3, 5—三嗪, 2—(2—羟基—4—十二烷氧基苯基)—4, 6—双(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三嗪, 2—[2—羟基—4—(2—羟基—3—丁氧丙氧基)苯基]—4, 6—双(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三嗪, 2—[2—羟基—4—(2—羟基—3—辛氧丙氧基)苯基]—4, 6—双(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三

嗪, 2—[2—羟基—4—(2—羟基—3—十二烷氧丙氧基) 苯基]—4, 6—双(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三嗪, 2—[2—羟基—4—(2—羟基—3—十三烷氧丙氧基) 苯基]—4, 6—双(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三嗪(式 I) 或 2, 4—双(2—羟基—4—丙氧苯基)—6—(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三嗪(式 II)。

式 I 和式 II 化合物可用下述方法制备, 例如用 EP—A—434, 608 中所述方法或类似方法, 或用 H. Brunetti 和 C. E. Luthi, *Helv. Chim. Acta* 55, 1566 (1972) 的方法, 卤代三嗪在适合的苯酚上进行傅氏(Friedel—Craft) 加成, 接着再用已知方法进一步反应, 得到 R₇ 不是氢的式 I 和式 II 化合物。这些反应和方法在文献中已有叙述, 例如 EP—A—434, 608, 第 15 页第 11 行至 17 页第 1 行。

新型混合物可自式 I 和式 II 的单个化合物用本领域中已知方法制得, 例如用预混合、联合研磨或联合结晶。将式 I 和式 II 化合物掺入欲被稳定的基质进行预混合也是可以的, 化合物的掺入可以同时进行或相继接连进行, 例如用联合挤出法。也可以用联合合成法制备式 I 和式 II 化合物混合物。

式 I 和式 II 化合物的新混合物可用作有机材料的稳定剂以阻止光、氧或热产生的损害。该新型混合物特别适于作为光稳定剂(UV 吸收剂)。

新型混合物的特别优点包括被稳定材料对风化和光的作用的极好的稳定性和加入的稳定剂混合物的极好的光稳定性。新型混合物的优良基质相容性也是值得提及的。

欲被稳定的材料可以是例如油、脂、蜡、化妆品或生物杀伤剂。特别有意义的是将其用于聚合物材料, 诸如塑料、橡胶、涂料、照

相材料或粘胶剂。能用此方法稳定的聚合物或其它基质之例如下：

1. 单烯烃和二烯烃聚合物，例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁—1—烯、聚(4—甲基戊—1—烯)、聚异戊二烯或聚丁二烯以及环烯烃聚合物(例如环戊烯或降冰片烯聚合物)、聚乙烯(可交联)，例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯(HDPE—HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯(HDPE—UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线形低密度聚乙烯(LLDPE)、支化低密度聚乙烯(BLDPE)。

聚烯烃(即上段中所列举的单烯烃聚合物)，优选的是聚乙烯和聚丙烯，可用不同方法、特别是下列的方法来制备：

a) 自由基聚合(通常在高压和升温下进行)

b) 催化聚合，催化剂常含一种或多种周期表 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族金属。这些金属通常有一个或多个配位体，典型的是氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、链烯基和/或芳基，它们可以是 π 键配价结合或 δ 键配价结合。这些金属配合物可以是游离形式或附着在基体上，典型的是附着在活化的氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。催化剂可溶于或不溶于聚合介质。这些催化剂在聚合时可以单独使用，或再加入活化剂使用，典型的是烷基金属、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷基恶烷(alkyloxane)。所说的金属是周期表中 Ia、IIa 和/或 IIIa 族中的元素。活化剂可方便地进一步用酯、醚、胺或硅醚基团进行改性。这些催化剂体系通常称为 Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler (—Natta)、JNZ (Du Pont)、金属茂或单位点 (Single site) 催化剂 (SSC)。

2. 1) 中所述聚合物的混合物，例如聚丙烯和聚异丁烯混合物、

聚丙烯和聚乙烯混合物（例如 PP/HDPE、PP/LDPE）和不同类型的聚乙烯混合物（例如 LDPE/HDPE）。

3. 单烯烃与二烯烷或其它乙烯基单体的共聚物，例如乙烯/丙烯共聚物、线形低密度乙烯（LLDPE）和其与低密度乙烯（LDPE）的混合物、聚丙烯/丁烯—1 共聚物、聚丙烯/异丁烯共聚物、乙烯/丁烯—1 共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物和它们与一氧化碳的共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物和它们的盐（离子键聚合物）以及乙烯与丙烯和诸如己二烯、二环戊二烯或亚乙烯—降冰片烯之类的二烯的三元共聚物，以及这类共聚物互相之间或与上述 1) 中的聚合物的混合物，例如聚丙烯/乙烯—丙烯共聚物、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。

4. 烃类树脂（例如 C_5-9 烃），包括其氢化改性体（例如增粘剂）和聚亚烷基与淀粉的混合物。

5. 聚苯乙烯、聚（对甲基苯乙烯）、聚（ α -甲基苯乙烯）。

6. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯或丙烯酸类衍生物的共聚物，例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/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/马来酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；苯乙烯共聚物与其它聚合物例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯烃三

元共聚物的高冲击强度混合物；以及苯乙烯的嵌段共聚物，诸如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

7. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯在聚丁二烯上、苯乙烯在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈上的共聚物；苯乙烯和丙烯腈（或甲基丙烯腈）在聚丁二烯上，苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯上，苯乙烯和马来酸在聚丁二烯上，苯乙烯、丙烯腈和马来酐或马来酰亚胺在聚丁二烯上，苯乙烯和马来酰亚胺在聚丁二烯上，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，苯乙烯和丙烯腈在乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚物上，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，苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯/丁二烯上的共聚物；以及它们与6)所列的共聚物的混合物，例如已知名为ABS、MBS、ASA或AES聚合物的共聚物混合物。

8. 含卤素的聚合烯，诸如聚氯丁二烯、氯化橡胶、异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物（卤丁橡胶）、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯共聚物、表氯醇均聚和共聚物；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、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯以及它们的共聚物，诸如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

9. 由 α 、 β -不饱和酸和其衍生物得到的聚合物，诸如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈，用丙烯酸丁酯冲击改性。

10. 9) 中所述单体互相之间或与其它不饱和单体的共聚物，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/丙烯酸烷氧烷基酯共聚物或丙烯腈/卤化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。

11. 自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或醛得到的聚合物，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、聚乙烯缩丁醛、聚邻苯二酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺，以及它们与 1) 中所述烯烃的共聚物。

12. 环醚的均聚物和共聚物，诸如聚亚烷基二醇、聚氧乙烯、聚氧丙烯或它们与二环氧甘油醚的共聚物。

13. 聚醛、诸如聚甲醛和含有氧化乙烯作为共聚单体的那些聚甲醛，用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性如聚甲醛。

14. 聚苯醚和聚苯硫醚以及聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

15. 一方面自羟基终端的聚醚、聚酯或聚丁二烯、另一方面自脂肪族或芳香族聚异氰酸酯得到的聚氨酯，以及它们的前体。

16. 自二胺和二羧酸和/或自氨基羧酸或相应的内酰胺得到的聚酰胺和共聚酰胺，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；始于间二甲苯二胺和己二酸的芳族聚酰胺；由己二胺和间体二酸或/和对苯二酸并在有或无弹性体作为改性剂存在下制备的聚酰胺，例如聚对苯二甲酸 2,4,4-三甲基己二酰胺或聚间苯二甲酸间苯二酰胺；以及上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离子键聚合物或化学键合的或接枝的弹性体或与聚醚（例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇）的嵌段共聚物；和用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺；和在加工时缩

合的聚酰胺 (RIM 聚酰胺体系)。

17. 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。

18. 衍生自二羧酸和二醇和/或自羟基羧酸或相应的内酯的聚酯, 例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸—1, 4—二羟甲基环己烷酯和聚羟基苯甲酸酯, 以及由羟基终端的聚醚衍生的嵌段共聚醚酯和以聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

21. 一方面自醛、另一方面自苯酚、脲和蜜胺衍生的交联聚合物, 例如苯酚/甲醛树脂、脲/甲醛树脂和蜜胺/甲醛树脂。

22. 干性和非干性醇酸树脂。

23. 自饱和和不饱和二羧酸与多羟醇并以乙烯基化合物作为交联剂得到的不饱和聚酯树脂, 以及低可燃性其含卤素的改性体。

24. 自取代丙烯酸酯得到的可交联的丙烯酸类树脂, 例如环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

25. 以蜜胺树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、聚异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

26. 自脂肪族、环脂肪族、杂环或芳香族缩水甘油基化合物得到的交联环氧树脂, 例如二双酚 A 和双酚 F 的二环氧甘油醚产品, 它们是以惯用的诸如酸酐或胺硬化剂在有或无促进剂存在下进行交联的。

27. 天然聚合物, 诸如纤维素、橡胶、明胶和它们的化学改性的同系衍生物, 例如醋酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素, 或纤维

素醚，诸如甲基纤维素；以及松香及其衍生物。

28. 上述聚合物的混合物，例如 PP/EPDM、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、PUM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6 和共聚物、PA/HDPE、PA/PP/PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

因此，本发明也涉及包括 A 和 B 的组合物：

- A) 易受光、氧和/或热损害的有机材料，
- B) 作为稳定剂的包括式 I 化合物和式 II 化合物的混合物。

本发明也涉及稳定有机材料使其不受光、氧和/或热损害的方法，该方法包括向其中加入作为稳定剂的包括式 I 化合物和式 II 化合物的混合物，并涉及使用包括式 I 化合物和式 II 化合物的混合物以稳定有机材料。

欲用的稳定剂的量决定于欲被稳定的有机材料和所稳定材料的用途。一般地说，新型组合物包括每 100 重量份组分 A 0.01—15、特别是 0.05—10、更特别是 0.05—5 重量份的稳定剂（组分 B）。

稳定剂（组分 B）也可以是三个或更多化合物的混合物，但条件是至少要有一个式 I 类型的化合物和一个式 II 类型的化合物。除了本发明新型化合物混合物，新型组合物也可包括其它的稳定剂或其它的添加剂，例如抗氧化剂，另外的光稳定剂，金属减活剂，亚磷酸酯，或磷酸酯。这些稳定剂的例子如下：

1. 抗氧化剂

1.1. 烷基化一元酚，例如 2,6—二叔丁基—4—甲酚，2—叔丁

基—4, 6—二甲酚, 2, 6—二叔丁基—4—乙酚, 2, 6—二叔丁基—4—正丁酚, 2, 6—二叔丁基—4—异丁酚, 2, 6—二环戊基—4—甲酚, 2—(α -甲基环己基)—4, 6—二甲酚, 2, 6—二(十八烷基)—4—甲酚, 2, 4, 6—三环己酚, 2, 6—二叔丁基—4—甲氧基甲酚, 线形的或侧链支化壬酚(例如 2, 6—二壬基—4—甲酚), 2, 4—二甲基—6—(1'—甲基—十一烷—1'—基)酚, 2, 4—二甲基—6—(1'—甲基十七烷—1'—基)酚, 2, 6—二甲基—6—(1'—甲基十三烷—1'—基)酚和它们的混合物。

1.2. 烷硫基甲基酚, 例如 2, 4—二辛硫基甲基—6—叔丁酚, 2, 4—二辛硫基甲基—6—甲酚, 2, 4—二辛硫基甲基—6—乙酚, 2, 6—二(十二烷硫基甲基)—4—壬酚。

1.3. 氢醌和烷基化氢醌, 例如 2, 6—二叔丁基—4—甲氧基酚, 2, 6—二叔丁基氢醌, 2, 5—二叔戊基氢醌, 2, 6—二苯基—4—十八烷氧基酚, 2, 6—二叔丁基氢醌, 2, 5—二叔丁基—4—羟基苯甲醚, 3, 5—二叔丁基—4—羟基苯甲醚, 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)己二酸二酯。

1.4 生育酚(维生素E), 例如 α -生育酚, β -生育酚, γ -生育酚, δ -生育酚和它们的混合物。

1.5. 羟基化二苯硫醚, 例如 2, 2'—二(6—叔丁基—4—甲基苯)硫醚, 2, 2'—二(4—辛基苯)硫醚, 4, 4'—二(6—叔丁基—3—甲基苯)硫醚, 4, 4'—二(6—叔丁基—2—甲基苯)硫醚, 4, 4'—二(3, 6—二仲戊基苯)硫醚, 4, 4'—二(2, 6—二甲基—4—羟基苯基)二硫。

1.6. 亚烷基二酚, 例如 2, 2'—亚甲基二(6—叔丁基—4—甲

酚), 2, 2'—亚甲基二(6—叔丁基—4—乙酚), 2, 2'—亚甲基二[4—甲基—6—(α —甲基环己基)酚], 2, 2'—亚甲基二(4—甲基—6—环己酚), 2, 2—亚甲基二(6—壬基—4—甲酚), 2, 2'—亚甲基二(4, 6—二叔丁基酚), 2, 2'—亚乙基二(4, 6—二叔丁基酚), 2, 2'—亚甲基二(6—叔丁基—4—异丁酚), 2, 2'—亚甲基二[6—(α —甲苄基)—4—壬酚], 2, 2'—亚甲基二[6—(α, α —二甲苄基)—4—壬酚], 4, 4'—亚甲基二(2, 6—二叔丁基酚), 4, 4'—亚甲基二(6—叔丁基— α —甲酚), 1, 1—二(5—叔丁基—4—羟基—2—甲苄基)丁烷, 2, 6—二(3—叔丁基—5—甲基—2—羟苄基)—4—甲酚, 1, 1, 3—三(5—叔丁基—4—羟基—2—甲苄基)丁烷, 1, 1—二(5—叔丁基—4—羟基—2—甲苄基)—3—正十二烷基巯基丁烷, 二[3, 3—二(3'—叔丁基—4'—羟基苄基)丁酸]乙二醇酯, 二(3—叔丁基—4—羟基—5—甲苄基)二环戊二烯, 二[2—(3'—叔丁基—2'—羟基—5'—甲苄基)—6—叔丁基—4—甲苄基]对苯二甲酸二酯, 1, 1—二(3, 5—二甲基—2—羟苄基)丁烷, 2, 2—二(3, 5—二叔丁基—4—羟苄基)丙烷, 2, 2—二(5—叔丁基—4—羟基—2—甲苄基)—4—正十二烷基巯基丁烷, 1, 1, 5, 5—四(5—叔丁基—4—羟基—2—甲苄基)戊烷。

1.7.0—、N—和S—苄基化合物, 例如 3, 5, 3', 5'—四叔丁

基—4, 4' —二羟基二苄醚,

4—羟基—3, 5—二甲苄基巯基乙酸十八烷基酯,

4—羟基—3, 5—二叔丁基苄基巯基乙酸十三烷基酯,

三 (3, 5—二叔丁基—4—羟苄基) 胺,

二硫代对苯二甲酸二 (4—叔丁基—3—羟基—2, 6—二甲苄基) 酯,

二 (3, 5—二叔丁基—4—羟苄基) 硫醚,

3, 5—二叔丁基—4—羟苄基巯基乙酸异辛酯。

1.8. 羟苄基化丙酸酯, 例如 2, 2—二 (3, 5—二叔丁基—2—羟苄基) 丙二酸二 (十八烷基) 酯,

2— (3—叔丁基—4—羟基—5—甲苄基) 丙二酸二 (十八烷基) 酯,

2, 2—二 (3, 5—二叔丁基—4—羟苄基) 丙二酸二 (十二烷基巯基乙基) 酯,

2, 2—二 (3, 5—二叔丁基—4—羟苄基) 丙二酸二 [4— (1, 1, 3, 3—四甲基丁基) 苯基] 酯。

1.9. 芳香族羟苄基化合物, 例如 1, 3, 5—三 (3, 5—二叔丁基—4—羟苄基) —2, 4, 6—三甲苯,

1, 4—二 (3, 5—二叔丁基—4—羟苄基) —2, 3, 5, 6—四甲苯,

2, 4, 6—三 (3, 5—二叔丁基—4—羟苄基) 酚。

1.10. 三嗪化合物, 例如 2, 4—二 (辛巯基) —6— (3, 5—二叔丁基—4—羟苯胺基) —1, 3, 5—三嗪,

2—辛巯基—4, 6—二 (3, 5—二叔丁基—4—羟苯胺基) —1, 3, 5—三嗪,

2—辛巯基—4, 6—二 (3, 5—二叔丁基—4—羟苯氧基) —1, 3, 5—三嗪,

2, 4, 6—三 (3, 5—二叔丁基—4—羟苯氧基) —1, 2, 3—三嗪,
1, 3, 5—三 (3, 5—二叔丁基—4—羟苄基) 异氰脲酸酯,
1, 3, 5—三 (4—叔丁基—3—羟基—2, 6—二甲苄基) 异氰脲酸酯,
2, 4, 6—三 (3, 5—二叔丁基—4—羟苯基乙基) —1, 3, 5—三
嗪,
1, 3, 5—三 (3, 5—二叔丁基—4—羟苯基丙酰基) —六氢—1, 3,
5—三嗪,
1, 3, 5—三 (3, 5—二环己基—4—羟苄基) 异氰脲酸酯。

1. 11. 苄基磷酸酯, 例如 2, 5—二叔丁基—4—羟苄基磷酸二甲
酯,

3, 5—二叔丁基—4—羟苄基磷酸二乙酯,

3, 5—二叔丁基—4—羟苄基磷酸二 (十八烷基) 酯,

5—叔丁基—4—羟基—3—甲苄基磷酸二 (十八烷基) 酯,

3, 5—二叔丁基—4—羟苄基磷酸单乙酯钙盐。

1. 12. 酰基氨基酚, 例如 4—羟基月桂酰苯胺, 4—羟基硬脂酰
苯胺, N— (3, 5—二叔丁基—4—羟苯基) 氨基甲酸辛酯。

1. 13. β — (3, 5—二叔丁基—4—羟苯基) 丙酸与单—或多羟醇
形成的酯, 例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、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、三甘醇、季戊四醇、异氰脲酸三 (羟乙基) 酯、N,
N' —二 (羟乙基) 草酰胺、3—十一烷硫醇、3—硫杂十五烷醇、三
甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4—羟甲基—1—磷杂—2, 6, 7—三氧
杂环 [2, 2, 2] 辛烷的酯。

1. 14. β — (5—叔丁基—4—羟基—3—甲苄基) 丙酸与单—或多

羟醇形成的酯，例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、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、三甘醇、季戊四醇、异氰脲酸三(羟乙基)酯、N, N'—二(羟乙基)草酰胺、3—十一烷硫醇、3—硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4—羟甲基—1—磷杂—2, 6, 7—三氧杂环 [2, 2, 2] 辛烷的酯。

1. 15. β —(3, 5—二环己基—4—羟苯基)丙酸与单一或多羟醇形成的酯，例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、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、三甘醇、季戊四醇、异氰脲酸三(羟乙基)酯、N, N'—二(羟乙基)草酰胺、3—十一烷硫醇、3—硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4—羟甲基—1—磷杂—2, 6, 7—三氧杂环 [2, 2, 2] 辛烷的酯。

1. 16. 3, 5—二叔丁基—4—羟苯基乙酸与单一或多羟醇形成的酯，例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、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、三甘醇、季戊四醇、异氰脲酸三(羟乙基)酯、N, N'—二(羟乙基)草酰胺、3—十一烷硫醇、3—硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4—羟甲基—1—磷杂—2, 6, 7—三氧杂环 [2, 2, 2] 辛烷的酯。

1. 17. β —(3, 5—二叔丁基—4—羟苯基)丙酸的酰胺，例如 N, N'—二(3, 5—二叔丁基—4—羟苯基丙酰基)己二胺，N, N'—二(3, 5—二叔丁基—4—羟苯基丙酰基)丙二胺，N, N'—二(3, 5—二叔丁基—4—羟苯基丙酰基)胍。

1.18. 抗坏血酸 (维生素 C)

1.19. 胺抗氧化剂, 例如 N, N' —二异丙基对苯二胺, N, N' —二仲丁基对苯二胺, N, N' —二 (1, 4—二甲戊基) 对苯二胺, N, N' —二 (1—乙基—3—甲戊基) 对苯二胺, N, N' —二 (1—甲庚基) 对苯二胺, N, N' —二环己基对苯二胺, N, N' —二苯基对苯二胺, N, N' —二 (2—萘基) 对苯二胺, N—异丙基—N' —苯基对苯二胺, N— (1, 3—二甲丁基) —N' —苯基对苯二胺, N— (1—甲庚基) —N' —苯基对苯二胺, N—环己基—N' —苯基对苯二胺, 4— (对甲苯氨磺酰基) 二苯基胺, N, N' —二甲基—N, N' —二仲丁基对苯二胺, 二苯基胺, N—烯丙基二苯胺, 4—异丙氧基二苯胺, N—苯基—1—萘胺, N— (4—叔辛基苯基) —1—萘胺, N—苯基—2—萘胺, 辛基化二苯胺, 例如 p, p' —二叔辛基二苯胺, 4—正丁基氨基酚, 4—丁酰基氨基酚, 4—壬酰基氨基酚, 4—十二烷酰基氨基酚, 4—十八烷酰基氨基酚, 二 (4—甲氧基苯基) 胺, 2, 6—二叔丁基—4—二甲氨基甲基酚,

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' —二甲丁基) 苯基] 胺,
叔辛基化 N—苯基—1—萘胺,
一烷基化和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺混合物,
一烷基化和二烷基化壬基二苯胺混合物,
一烷基化和二烷基化十二烷基二苯胺混合物,
一烷基化和二烷基化异丙基/异己基二苯胺混合物,
一烷基化和二烷基化叔丁基二苯胺混合物,
2, 3—二氢—3, 3—二甲基—4H—1, 4—苯并噻嗪,
吩噻嗪,
一烷基化和二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪混合物,
一烷基化和二烷基化叔辛基吩噻嗪混合物,
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) 己二胺,
二 (2, 2, 6, 6—四甲基哌啶—4—基) 癸二酸二酯
2, 2, 6, 6—四甲基哌啶—4—酮,
2, 2, 6, 6—四甲基哌啶—4—醇。

2. UV 吸收剂和光稳定剂

2.1. 2—(2'—羟苯基)苯并三唑, 例如 2—(2'—羟基—5'—甲苯基)苯并三唑,
 2—(3', 5'—二叔丁基—2'—羟苯基)苯并三唑,
 2—(5'—叔丁基—2'—羟苯基)苯并三唑,
 2—(2'—羟基—5'—(1, 1, 3, 3—四甲丁基)苯基)苯并三唑,
 2—(3', 5'—二叔丁基—2'—羟苯基)—5—氟—苯并三唑,
 2—(3'—叔丁基—2'—羟基—5'—甲苯基)—5—氟—苯并三唑,
 2—(3'—仲丁基—5'—叔丁基—2'—羟苯基)苯并三唑,
 2—(2'—羟基—4'—辛氧苯基)苯并三唑,
 2—(3', 5'—二叔戊基—2'—羟苯基)苯并三唑,
 2—(3', 5'—二(α , α —二甲苄基)—2'—羟苯基)苯并三唑,
 2—(3'—叔丁基—2'—羟基—5'—(2—辛氧基羰乙基)苯基)—5—氟—苯并三唑、2—(3'—叔丁基—5'—[2—(2—乙基己氧基)羰乙基]—2'—羟苯基)—5—氟—苯并三唑、2—(3'—叔丁基—2'—羟基—5'—(2—甲氧基羰乙基)苯基)苯并三唑、2—(3'—叔丁基—2'—羟基—5'—(2—辛氧基羰乙基)苯基)苯并三唑、2—(3'—叔丁基—5'—[2—(2—乙基己氧基)羰乙基]—2'—羟苯基)苯并三唑、2—(3'—十二烷基—2'—羟基—5'—甲苯基)苯并三唑和 2—(3'—叔丁基—2'—羟基—5'—(2—异辛氧基羰乙基)苯基)苯并三唑混合物, 2, 2' 亚甲基—二[4—(1, 1, 3, 3—四甲丁基)—6—苯并三唑—2—基酚], 2—[3'—叔丁基—5'—(2—甲氧基羰乙基)—2'—羟苯基]—2H—苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯基转移产物, [R—CH₂CH₂—COO (CH₂)₃]₂—(式中 R=3'—叔丁基—4'—羟基—

5' —2H—苯并三唑—2—基苯基)。

2.2. 2—羟基二苯酮，如4—羟基、4—甲氧基、4—辛氧基、4—癸氧基、4—十二烷氧基、4—苄氧基、4, 2', 4' —三羟基和2' —羟基—4, 4' —二甲氧基衍生物。

2.3. 取代和未取代苯甲酸的酯，例如水杨酸(4—叔丁基苯基)酯，水杨酸苯酯，水杨酸辛苯酯、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—羟苯甲酸(2, 4—二叔丁基苯基)酯，3, 5—二叔丁基—4—羟苯甲酸十六烷酯，3, 5—二叔丁基—4—羟苯甲酸十八烷酯，3, 5—二叔丁基—4—羟苯甲酸(2—甲基—4, 6—二叔丁基苯基)酯。

2.4. 丙烯酸酯，例如 α —氟基— β , β —二苯基丙烯酸乙酯， α —氟基— β , β —二苯基丙烯酸异辛酯， α —甲氧甲酰肉桂酸甲酯， α —氟基— β —甲基—对甲氧基肉桂酸甲酯， α —氟基— β —甲基—对甲氧基肉桂酸丁酯， α —甲氧甲酰基—对甲氧基肉桂酸甲酯和N—(β —甲氧甲酰基— β —氟乙烯基)—2—甲基二氢吲哚。

2.5. 镍化合物，例如2, 2' —硫代二[4—(1, 1, 3, 3—四甲丁基)苯酚]的镍配合物，诸如1:1或1:2配合物，有或没有附加配位体诸如正丁胺、三乙醇胺或N—环己基二乙醇胺，二丁基二硫代氨基甲酸镍，4—羟基—3, 5—二叔丁基苄基磷酸单烷酯镍盐，例如甲酯或乙酯镍盐，酮肟的镍配合物，例如2—羟基—4—甲苯基十一烷基酮肟，1—苯基—4—月桂酰基—5—羟吡唑的镍配合物(有或没有配位体)。

2.6. 空间位阻胺，例如癸二酸二(2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基)酯，

琥珀酸二(2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基)酯,
癸二酸二(1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基)酯,
癸二酸二(1—辛氧基—2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基)酯,
正丁基—3, 5—二叔丁基—4—羟苄基丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6—
五甲基—4—哌啶基)酯,
1—(2—羟乙基)—2, 2, 6, 6—四甲基—4—羟哌啶与琥珀酸的缩
合物,
N, N'—二(2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基)己二胺与4—叔辛
基氨基—2, 6—二氯—1, 3, 5—三嗪的缩合物,
次氨基三乙酸三(2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基)酯,
1, 2, 3, 4—丁烷四羧酸四(2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基)酯,
1, 1'—(1, 2—乙烷二基)二(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—硬脂氧基—2, 2, 6, 6—四甲基哌啶,
2—正丁基—2—(2—羟基—3, 5—二叔丁基苄基)丙二酸二(1, 2,
2, 6, 6—五甲基哌啶基)酯,
3—正辛基—7, 7, 9, 9—四甲基—1, 3, 8—三氮杂螺[4.5]癸—
2, 4—二酮,
癸二酸二(1—辛氧基—2, 2, 6, 6—四甲基哌啶基)酯,
琥珀酸二(1—辛氧基—2, 2, 6, 6—四甲基哌啶基)酯,
N, N'—二(2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基)己二胺与4—吗啉
代—2, 6—二氯—1, 3, 5—三嗪的缩合物,
2—氯—4, 6—二(4—正丁氨基—2, 2, 6, 6—四甲基哌啶基)—
1, 3, 5—三嗪和1, 2—二(3—氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,

2—氯—4, 6—二 (4—正丁氨基—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—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—十六烷氧基—和硬脂氧基—2, 2, 6, 6—四甲基哌啶的混合物, N, N'—二 (2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基) 己二胺与 4—环己基氨基—2, 6—二氯—1, 3, 5—三嗪的缩合产物,

1, 2—二 (3—氨基丙基氨基) 乙烷与 2, 4, 6—三氯—1, 3, 5—三嗪以及 4—丁氨基—2, 2, 6, 6—四甲基哌啶的缩合产物 (CAS 登记号 [236504—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—氧代—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—氧代螺 [4.5] 癸烷和表氯醇的反应产物,

丙二酸 (4—甲氧苄基)—亚甲基—二 (1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基) 酯,

N, N'—二甲酰基—N, N'—二 (2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶

基) 己二胺,

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 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。

2.7. 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'—二辛氧基—5,
5'—二叔丁基—N, N'—草酰二苯胺, 2, 2'—二(十二烷氧
基)—5, 5'—二叔丁基—N, N'—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
苯胺的混合物和邻、对位甲氧基二取代草酰二苯胺混合物和邻、对
位乙氧基二取代草酰二苯胺混合物。

2.8. 2—(2—羟基)—1, 3, 5—三嗪, 例如

2, 4, 6—三(2—羟基—4—辛氧基苯基)—1, 3, 5—三嗪,

2—(2—羟基—4—辛氧基苯基)—4, 6—二(2, 4—二甲苯基)—
1, 3, 5—三嗪,

2—(2, 4—二羟基苯基)—4, 6—二(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—
三嗪,

2, 4—二(2—羟基—4—丙氧基苯基)—6—(2, 4—二甲苯基)—1,
3, 5—三嗪,

2—(2—羟基—4—辛氧基苯基)—4, 6—二(4—甲苯基)—1, 3, 5—
三嗪,

2—(2—羟基—4—十二烷氧基苯基)—4, 6—二(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三嗪,

2—(2—羟基—4—十三烷氧基苯基)—4, 6—二(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三嗪,

2—[2—羟基—4—(2—羟基—3—丁氧基丙氧基)苯基]—4, 6—二(2, 4—二甲基)—1, 3, 5—三嗪,

2—[2—羟基—4—(2—羟基—3—辛氧基丙氧基)苯基]—4, 6—二(2, 4—二甲基)—1, 3, 5—三嗪,

2—[4—(十二烷氧基/十三烷氧基—2—羟丙氧基)—2—羟苯基]—4, 6—二(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三嗪,

2—[2—羟基—4—(2—羟基—3—十二烷氧基丙氧基)苯基]—4, 6—二(2, 4—二甲苯基)—1, 3, 5—三嗪,

2—(2—羟基—4—己氧基)苯基—4, 6—二苯基—1, 3, 5—三嗪,

2—(2—羟基—4—甲氧基)苯基—4, 6—二苯基—1, 3, 5—三嗪,

2, 4, 6—三[2—羟基—4—(3—丁氧基—2—羟丙氧基)苯基]—1, 3, 5—三嗪,

2—(2—羟苯基)—4—(4—甲氧基苯基)—6—苯基—1, 3, 5—三嗪。

3. 金属减活剂, 例如 N, N'—二苯基草酰胺,

N—水杨醛—N'—水杨酰肼, N, N'—二(水杨酰)肼, N, N'—二(3, 5—二叔丁基—4—羟苯基丙酰基)肼,

3—水杨酰基氨基—1, 2, 4—三唑,

二(亚苄基)草酰基二肼,

草酰苯胺,

间苯二酰二肼，

癸酰基联苯基肼，

N, N' —二乙酰基己二酰二肼，

N, N' —二(水杨酰基)草酰基二肼，

N, N' —二(水杨酰基)硫代丙酰基二肼。

4. 亚磷酸酯和膦酸酯 (Phosphonite)，例如亚磷酸三苯酯，亚磷酸二苯酯烷基酯，亚磷酸苯酯二烷基酯，亚磷酸三壬苯酯，亚磷酸三月桂酯，亚磷酸三辛酯，二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯，亚磷酸三(2, 4—二叔丁基苯基)酯，二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯，二(2, 4—二叔丁基)季戊四醇二亚磷酸酯，二(2, 6—二叔丁基—4—甲基)季戊四醇二亚磷酸酯，二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯，二(2, 4—二叔丁基—6—甲基)季戊四醇二亚磷酸酯，二(2, 4, 6—三叔丁基)酯季戊四醇二亚磷酸酯，三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯，4, 4' —亚联苯基膦酸四(2, 4—二叔丁基)酯，6—异辛氧基—2, 4, 8, 10—四叔丁基—12H—二苯并[d, g]—1, 3, 2—二氧杂磷杂辛英(dioxaphosphocin)，6—氟—2, 4, 8, 10—四叔丁基—12—甲基—二苯并[d, g]—1, 3, 2—二氧杂磷杂辛英，亚磷酸二(2, 4—二叔丁基—6—甲基)酯甲酯，亚磷酸二(2, 4—二叔丁基—6—甲基)酯乙酯。

5. 羟胺，例如N, N—二苄基羟胺，

N, N—二乙基羟胺，N, N—二辛基羟胺，

N, N—二月桂基羟胺, N, N—二(十四烷基)羟胺,
N, N—二(十六烷基)羟胺, N, N—二(十八烷基)羟胺,
N—十六烷基—N—十八烷基羟胺,
N—十七烷基—N—十八烷基羟胺,
衍生自氢化半脂胺的 N, N—二烷基羟胺。

6. 硝酮, 例如 N—苜基— α —苜基硝酮, 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,
由氢化半脂胺衍生的 N, N—二烷基羟胺衍生的硝酮。

7. 硫代增效剂, 例如硫代二丙酸二月桂酯或硫代二丙酸二硬脂
酯。

8. 过氧化物清除剂, 例如 β —硫代二丙酸酯 (例如月桂、硬脂、
十四烷或十三烷酯), 巯基苯并咪唑或 2—巯基苯并咪唑锌盐, 二丁
基二硫代氨基甲酸锌, 二(十八烷基)二硫, 四(β —十二烷基巯
基)丙酸季戊四醇酯。

9. 多酰胺稳定剂, 例如铜盐与碘化物和/或磷化合物的结合以
及二价锰的盐。

10. 碱性助稳定性, 例如蜜胺, 聚乙烯吡咯烷酮, 二氟二胺, 氟

脲酸三烯丙酯，脲衍生物，胍衍生物，胺，多酰胺，聚氨酯，高级脂肪酸碱金属和碱土金属盐，例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山^苜蓿酸镁、硬脂酸镁、蓖麻酸钠、和棕榈酸钾、焦儿茶酸铋或焦儿茶酸锡。

11. 成核剂，例如，诸如滑石，金属氧化物（诸如二氧化钛或氧化镁），最好是碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐之类的无机物质；诸如一元或多元羧酸及它们的盐的有机化合物，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；诸如离子共聚物（“离子键共聚物”）之类的聚合化合物。

12. 填充剂和增强剂，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、碳墨、石墨、木粉和面粉或其它天然产品的纤维、合成纤维。

13. 其它添加剂，例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、变流添加剂、催化剂、流动控制剂、光学增亮剂、防火剂、抗静电剂和发泡剂。

14. 苯并咪唑酮和二氢吲哚酮，例如公开于 US—A—4325863，US—A—4338244，US—A—5175312，US—A—5216052，US—A—52502643，DE—A—4316611，DE—A—4316622，DE—A—4316876，EP—A—0589839 或 EP—A—0591102 中的化合物或 3— [4— (2—乙酰氧乙氧基) 苯基] —5, 7—二叔丁基苯并咪唑—2—酮，
5, 7—二叔丁基—3— [4— (2—硬脂酰氧乙氧基) 苯基] 苯并咪唑—2—酮，
3, 3' —二 [5, 7—二叔丁基—3— (4— [2—羟基乙氧基] 苯基) 苯并咪唑—2—酮]，
5, 7—二叔丁基—3— (4—乙氧苯基) 苯并咪唑—2—酮，

3—(4—乙酰氧基—3, 5—二甲苯基)—5, 7—二叔丁基苯并咪唑—2—酮,

3—(3, 5—二甲基—4—新戊酰氧基苯基)—5, 7—二叔丁基苯并咪唑—2—酮。

进一步使用的稳定剂类型和量决定于欲稳定的基质类型和其希望的用途, 通常使用欲稳定的聚合物的 0.1—5% (重量)。

新型稳定剂混合物特别有利于使用于组分 A 是合成有机聚合物 (特别是热塑性聚合物)、表面涂料 (例如油漆) 的粘合剂和照相材料的组合物中。热塑性聚合物之例是聚烯烃和主链含杂原子的聚合物。优选的组合物是其中组分 A 为主链含氮、氧和/或硫、特别是氮或氧的组合物。这类聚合物的例子是以下类别的热塑性聚合物:

1. 聚缩醛, 诸如聚甲醛和含共聚单体 (例如氧化乙烯) 的聚甲醛, 用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

2. 聚苯醚和聚苯硫醚以及它们与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

3. 聚酰胺和共聚酰胺, 例如自二胺和二羧酸衍生的和/或自氨基羧酸或相应的内酰胺衍生的聚酰胺和共聚酰胺, 诸如尼龙 4, 尼龙 6, 尼龙 6/6, 尼龙 6/10, 尼龙 6/9, 尼龙 6/12, 尼龙 4/6, 尼龙 11, 尼龙 12, 自间二甲苯、二胺和己二酸衍生的芳香族聚酰胺, 自己二胺和间一和/或对苯二甲酸制备的聚酰胺, 并且在需要时以弹性体 (例如聚对苯二甲酰 2, 4, 4—三甲基己胺, 聚间苯二甲酰间苯胺) 作为改性剂; 上述聚酰胺与聚烯烃, 烯烃共聚物, 离子键聚合物或化学键合的或接枝的弹性体的嵌段共聚物, 或与聚醚 (例如聚乙二醇醚 (例如与聚乙二醇, 聚丙二醇或聚丁二醇) 的嵌段聚合物; 其它

用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺；以及加工时缩合的聚酰胺（“RIM 聚酰胺系列”）。

4. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺—酰亚胺和聚苯并咪唑。

5. 聚酯，例如衍生自二羧酸二醇和/或自羟基羧酸或相应的内酯的聚酯，诸如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸（1, 4—二羟甲基环己烷）二酯、聚羟基苯甲酸酯和由含羟端基的聚醚衍生的嵌段聚醚—聚酯、其它用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

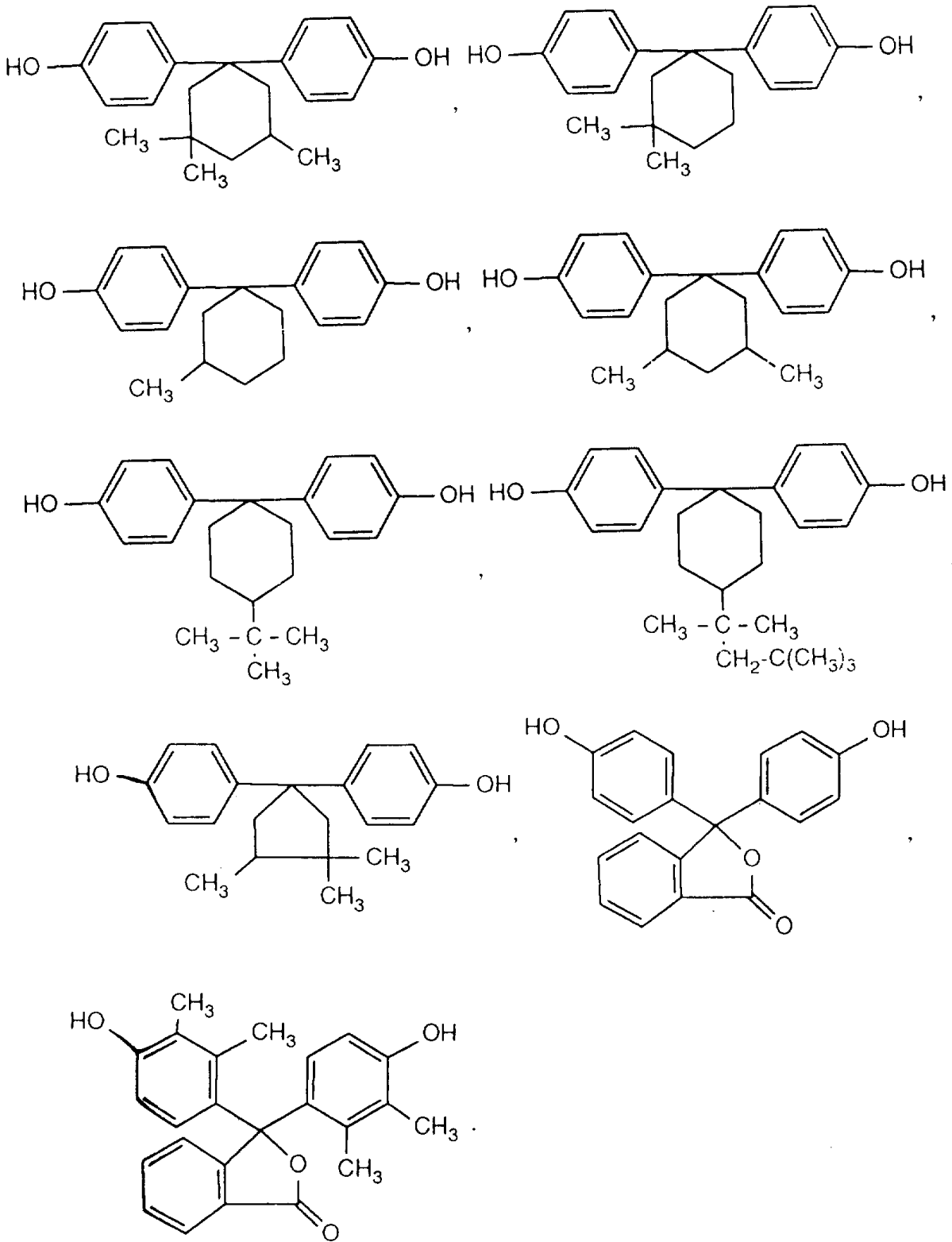
6. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯、特别是芳族聚碳酸酯，例如基于 2, 2—二（4—羟苯基）丙烷或 1, 1—双（4—羟苯基）环己烷的芳族聚碳酸酯。

7. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮、特别是这一类的芳族聚醚。

8. 此类聚合物与另外的或其它聚合物的混合物，例如与聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚二烯或其它弹性体作为冲击改性剂的混合物。

这些聚合物中，优先选择的是聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺、聚缩醛、聚苯醚、聚苯硫醚，但特别优先选择的是聚碳酸酯。这特别意味着那些结构重复单元符合式 $\left[-O-A-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C} \right] -$ 的聚合物（其中 A 是一二价酚基团）。A 之例特别叙述于 US—A—4960663 和 DE—A—3922496 中。A 可衍生自例如氢醌、间苯二酚、广义上的二羟联苯或联苯酚，诸如二（羟苯基）烷烃、环烷烃、硫化物、醚、酮、砜、亚砜， α, α' —二（羟苯基）二异丙苯，例如衍生自化合物 2, 2—二（4—羟苯基）丙烷、2, 2—二（3, 5—二甲基—4—羟苯基）丙烷、2, 2—二（3, 5—二氯—4—羟苯基）丙烷、2, 2—二（3, 5—二溴—4—羟苯基）丙烷、1, 1—二（4—羟苯基）环己烷，或衍生

自下列各式的化合物：



组分(A)的聚合物可以是线形的或支化的。这些聚合物的成型是在相对高的温度下进行的，例如聚碳酸酯是在220—330℃注塑的，在此温度下，大多数的常用光稳定剂和抗氧化剂都不稳定并开始分解，但上述的新型三嗪衍生物对热是非常稳定的，因此特别适于稳定所说的聚合物。

其中组分(A)是聚烯烃(例如聚乙烯或聚丙烯)的组合物也有意义。

可以用工业上常用的方法将新型混合物和任何另外的添加剂掺合于有机聚合物例如合成有机聚合物、特别是热塑性聚合物中。掺合可以在成型前或成型中随意进行，例如将粉状的组分混合或将稳定剂加入聚合物熔体或溶液中，或将溶解的或分散的化合物应用于聚合物，必要时将溶剂蒸发掉。在弹性体的情况下，它们也可作为乳胶被稳定。另一将新型混合物掺合入聚合物的方法是在相应的单体聚合前或聚合中加入或在交联前加入。

新型混合物也可以加入包括这些化合物的被稳定的塑料母料中，例如以2.5—25% (重量) 的浓度。

新型混合物可随意用下列方法进行掺合：

- 以乳液体系或分散体系(例如乳胶或乳液聚合物)。
- 在混合附加组分或聚合物混合物时作为干混合物。
- 直接加入加工设备(例如挤塑机、密封式混合机等)。
- 作为溶液或熔融体。

用这些方法得到的稳定聚合物组合物可转变成为成型制品，例如纤维、薄膜、带、片、三维治板、容器、管和其他形状的制品，使

用的方法是常规方法，例如热压、旋转、挤塑或者注射模塑。

因此本发明也涉及用新型聚合物组合物生产成型制品。

新型聚合物组合物在多层体系中的使用也是有意义的。在此情况下，具有相对高含量的新型稳定剂（例如5—15%重量）的新型聚合物组合物是以薄膜（10—100 μm ）形式用于由含少量或不含式I稳定剂的聚合物的制得的成型制品中。应用可以在基础结构成型时同时进行，例如通过共挤塑。但应用也可在已成型的结构上进行，例如用薄膜迭层或用溶液涂覆。外层或成品层具有过滤紫外线的功能，它能保护制品内部不受紫外光伤害。外层最好包括5—15%（重量）、特别是5—10%（重量）的至少一种式I化合物和至少一种式II化合物。

用此方法稳定的聚合物是以高抗风化性能见长，特别是其高抗紫外光的性能。这就使聚合物保持其机械性能和其颜色和光泽，甚至是在室外长时期使用。

同样有特别意义的是包括式I和式II化合物的新型混合物作为涂料稳定剂的用途，例如作为油漆稳定剂。因此本发明也涉及组分A是涂料的薄膜形成粘合剂的那些组合物。

新型涂料组合物最好每100重量份固体粘合剂A包括0.01—10重量份、特别是0.05—10重量份、更特别是0.1—5重量份B。

多层体系也是可能的，其外层的新稳定剂混合物（组分B）的浓度可以高些，例如每100重量份固体粘合剂A 1—15重量份、特别是3—10重量份B。

在涂料中使用新型混合物作为稳定剂有一附加优点，即阻止了涂料从基体上剥离。此优点在金属基体的情况下，包括金属基体上

的多层体系是特别重要的。

粘合剂(组分 A)在原则上可以是任何工业上通常的粘合剂,例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th Ed. Vol. A 18, pp. 368—426, VCH, Weinheim, 1991 中所述的粘合剂。一般说来,此为基于热塑性或热固性树脂的薄膜形成粘合剂,大多是基于热固性树脂。它们的例子是醇酸、丙烯酸、聚酯、酚类、密胺、环氧和聚氨酯树脂和其混合物。

组分 A 可以是冷固或热固粘合剂,加入固化催化剂是有利的。加速粘合剂固化的适合催化剂叙述于例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 18, p. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991。

优选的涂料组合物是组分 A 为包括一功能性丙烯酸树脂和一交联剂的粘合剂的涂料组合物。

含特定粘合剂的涂料组合物之例有:

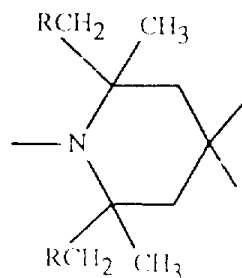
1. 基于冷—或热交联醇酸、丙烯酸酯、聚酯、环氧或蜜胺树脂或这种树脂的混合物的油漆,需要时加固化催化剂;
2. 基于含羟基的丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂和脂肪族或芳香族异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯的两组分聚氨酯油漆;
3. 基于烘烤时解封的嵌段异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯的单组分聚氨酯油漆;
4. 基于(聚)酮亚胺和脂族或芳族异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯的二组分油漆;
5. 基于(聚)酮亚胺和不饱和丙烯酸树脂或聚乙酰乙酸酯树脂或甲基丙烯酰胺甘醇酸甲酯的二组分油漆;

6. 基于含羧基或氨基的聚丙烯酸酯和聚环氧化合物的二组分油漆。
7. 基于含酸酐的丙烯酸酯树脂和多羟或多氨基组分的二组分油漆。
8. 基于含丙烯酸酯的酸酐和聚环氧化合物的二组分油漆。
9. 基于(聚)恶唑啉和含酸酐的丙烯酸树脂或不饱和丙烯酸树脂或脂族或芳族异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰脲酸酯的二组分油漆。
10. 基于不饱和聚丙烯酸酯和聚丙二酸酯的二组分油漆。
11. 基于热塑性丙烯酸酯树脂或外部交联的丙烯酸树脂与醚化的蜜胺树脂相结合的热塑性聚丙烯酸酯油漆。
12. 基于硅氧烷改性或氟改性的丙烯酸树脂的油漆体系。

除了组分 A 和 B 外, 新型涂料组合物最好包括作为组分 C 的空间位阻胺光稳定剂和/或 2-羟苯基-2H-苯并三唑型光稳定剂, 例如以上 2.1. 和 2.6. 所列的光稳定剂。

为了达到最大的光稳定性, 加入空间位阻胺 (如上 2.6. 所列) 是特别有意义。因此本发明也涉及涂料组合物, 它除了组分 A 和 B 外, 还包括作为组分 C 的空间位阻胺型光稳定剂。

此光稳定剂最好是含至少一个式



的基团 (其中 R 是氢或甲基, 特别是氢) 的 2, 2, 6, 6-四烷基哌啶衍生物。

组分 C 的用量最好是每 100 重量份固体粘合剂 0.05—5 重量

份。

可以用作组分 C 的四烷基哌啶衍生物之例见于 EP—A—356, 677, PP. 3—17, 第 a) —f) 节, 这几节可视为本说明书的一部分。采用下列四烷基哌啶衍生物是特别适宜的。

琥珀酸二 (2, 2, 6, 6—四甲基哌啶—4—基) 酯,

癸二酸二 (2, 2, 6, 6—四甲基哌啶—4—基) 酯,

癸二酸二 (1, 2, 2, 6, 6—五甲基哌啶—4—基) 酯,

丁基 (3, 5—二叔丁基—4—羟苄基) 丙二酸二 (1, 2, 2, 6, 6—五甲基哌啶—4—基) 酯,

癸二酸二 (1—辛氧基—2, 2, 6, 6—四甲基哌啶—4—基) 酯,

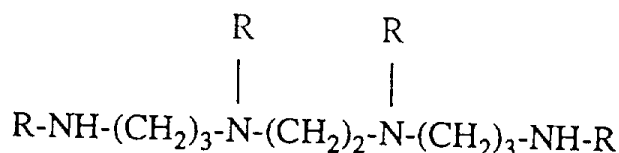
丁烷—1, 2, 3, 4—四甲酸四 (2, 2, 6, 6—四甲基哌啶—4—基) 酯,

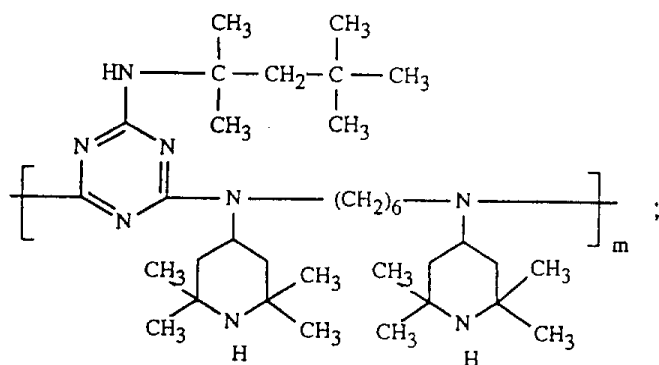
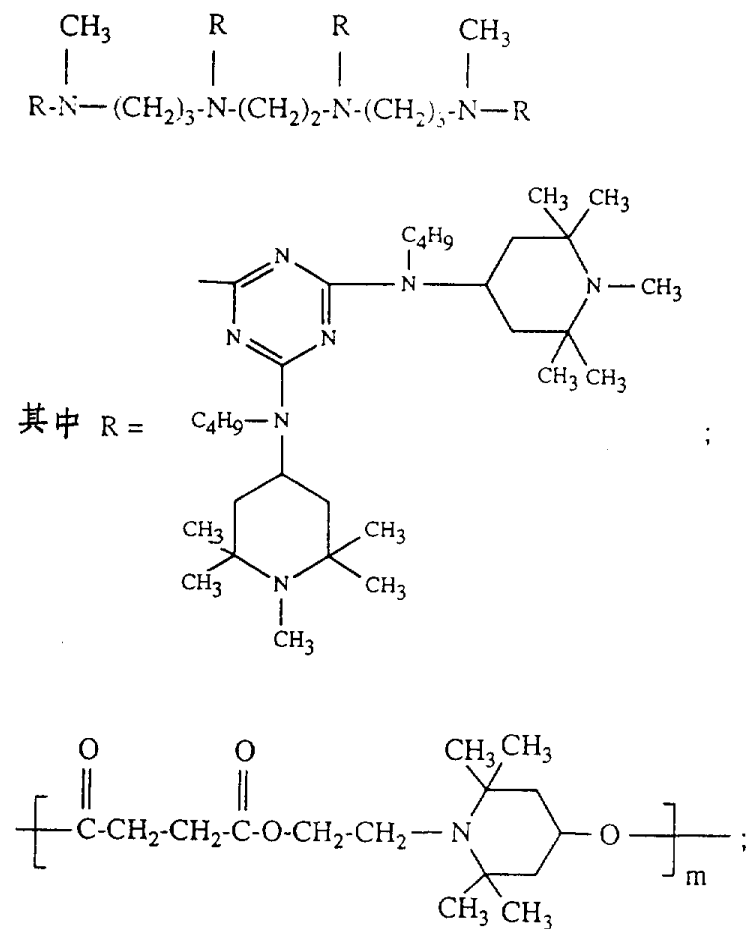
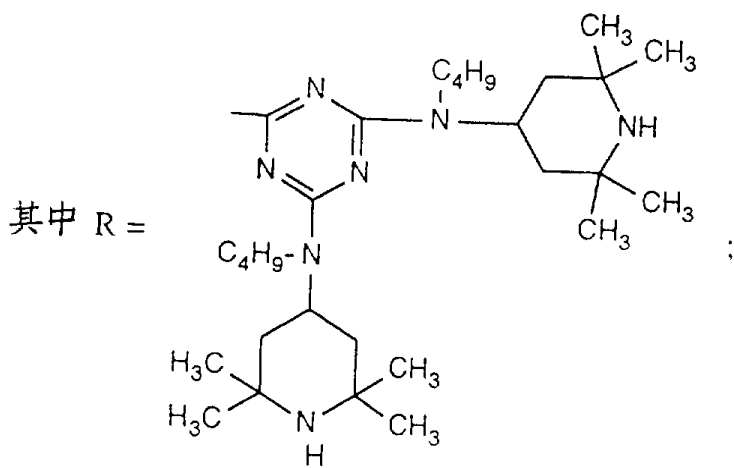
丁烷—1, 2, 3, 4—四甲酸四 (1, 2, 2, 6, 6—五甲基哌啶—4—基) 酯,

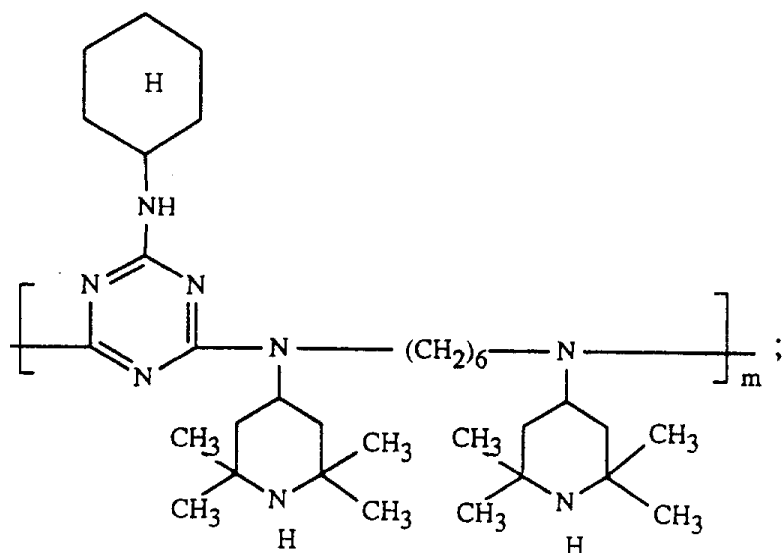
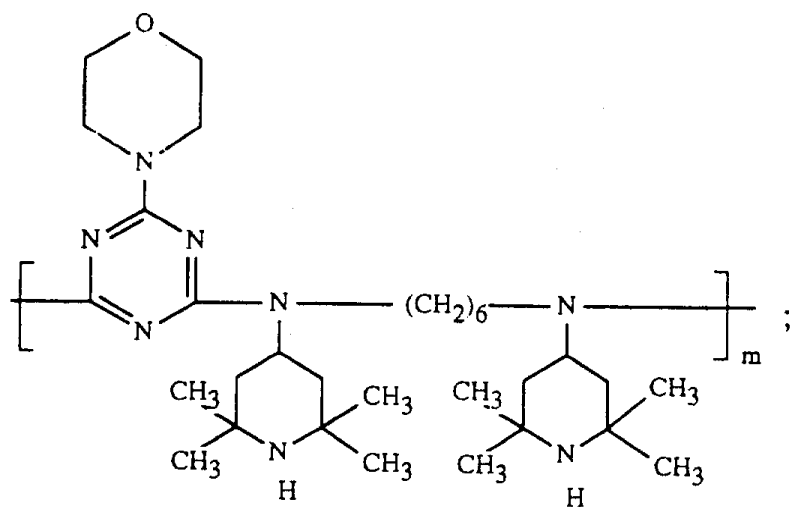
2, 2, 4, 4—四甲基—7—氧杂—3, 20—二氮杂—21—氧代二螺 [5.1.11.2] 正二十一碳烷,

8—乙酰基—3—十二烷基—1, 3, 8—三氮杂—7, 7, 9, 9—四甲基螺 [4.5] 癸烷—2, 4—二酮, 或

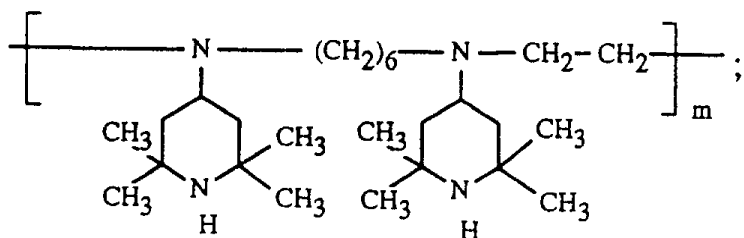
下列各式的一化合物:







或



其中 m 为 5 - 50 的值

除组分 A 和 B 和 C (如使用) 外, 涂料组合物可包括其它组分, 例如溶剂、颜料、染料增塑剂、稳定剂、触变剂、干燥催化剂和/或流动控制剂。可能组分的例子叙述于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vo. A 18, pp. 429—471, VCH, Weinheim, 1991。

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/或磷类。有机金属化合物之例是羧酸金属盐, 特别是金属铅、锰、钴、锌、镉和铜盐, 或者金属螯合物, 特别是金属铝、钛和镉的螯合物, 或有机金属化合物, 例如有机锡化合物。

羧酸金属盐之例是 Pb、Mn 和 Zn 的硬脂酸盐, Co、Zn 和 Cu 的辛酸盐, Mn 和 Co 的萘酸盐和相应的亚油酸盐、树脂酸盐和妥尔酸盐。

金属螯合物之例是乙酰基丙酮、乙酰乙酸乙酯、水杨醛、水杨醛肟、邻羟基苯乙酮和三氟乙酰乙酸乙酯的铝、钛和镉螯合物, 以及这些金属的烷氧化物。

有机锡之例有氧化二丁锡、二月桂酸二丁锡和二辛酸二丁锡。

胺之例特别是叔胺, 例如三丁胺、三乙醇胺、N—甲基二乙醇胺、N,N—二甲基乙醇胺、N—乙基吗啉、N—甲基吗啉和二氮杂二环辛烷 (三乙二胺) 和它们的盐。进一步的例子是季铵盐, 例如氯化 (三甲基) (苄基) 铵。

含氨基的树脂同时是粘合剂和固化催化剂, 其例是各种含氨基的丙烯酸酯共聚物。

固化催化剂也可以是磷类化合物, 例如三苯磷。

新型涂料组合物也可以是辐射固化的。在此情况下, 粘合剂主

要包括能在施用后被光化辐射固化的含烯属不饱和键的单体或低聚化合物，也即它们能转变成为交联的高分子量的形式。紫外线固化体系一般还含有一光引发剂。相应的体系叙述于上述 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A 18, pp. 451—453。在辐射固化涂料组合物中，也可采用新型稳定剂混合物，而不加空间位阻胺。

新型涂料组合物可以施于任何欲涂基体，例如施用于金属、木材、塑料或陶瓷材料。在油漆汽车时最好用作面漆。如果面漆有两层，下层是加颜料的，上层是不加颜料的，新型涂料组合物可以用于上层或下层，或上下层同时使用，但最好是用于上层。

新型涂料组合物可用常规方法施于基体，例如用刷、喷、倾、浸或电泳法，可参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A 18, pp. 941—500。

涂料的固化可在室温下进行或者加温，决定于粘合剂体系。最好是在 50—150°C 下固化，粉状涂料也是在较高的温度下固化。

按本发明方法得到的涂料具有极好的抗光、氧和热的损害作用。应特别提及的是涂料的抗光和抗风化性，例如用此方法得到的油漆。

因此，本发明也涉及一种涂料，特别是油漆，这种油漆由于含有包括式 I 和 II 化合物的新型混合物而被稳定的抗光、氧和热的损害。此油漆最好是用作汽车面漆。本发明还涉及稳定基于有机聚合物的涂料以抗光、氧和/或热损害的方法，该方法包括将包括式 I 化合物和式 II 化合物的混合物与涂料组合物相混合，也涉及在涂料组合物中用包括式 I 化合物和式 II 化合物的混合物作为稳定剂以抗光、氧和/或热的损害。

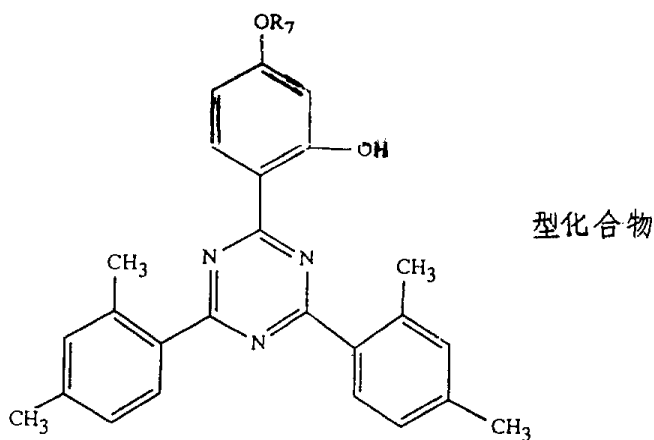
涂料组合物可包括粘合剂能在其中溶解的有机溶剂或溶剂混合物。但涂料组合物也可以是水溶液或分散体系。赋形剂也可以是有有机溶剂和水的混合物。涂料组合物也可以是高固体含量漆或无溶剂漆（粉漆）。

所用的颜料可以是有机、无机或金属颜料。新型涂料组合物最好不含颜料，用作清涂层。

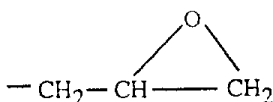
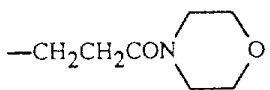
同样优先选择的是在汽车工业上用此涂料组合物作为面漆，特别是作为有颜料的或无颜色的成品面漆。但也可以用于底涂层。

下列实例更详细地对本发明加以描述，但不是限制本发明。在这些实例中，份和百分数以重量计；室温是指20—25℃的温度范围，除非另外指明。

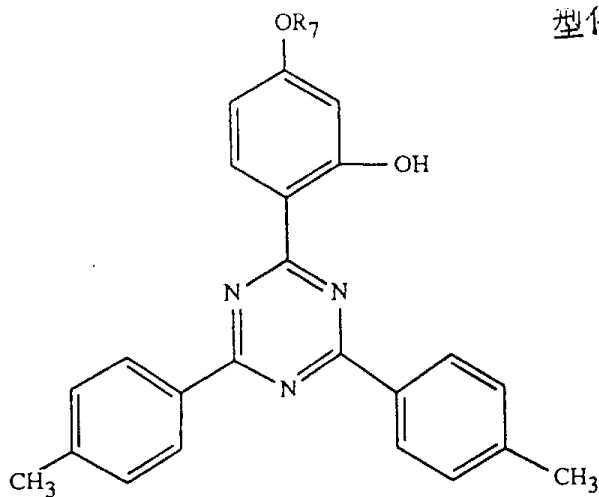
下列化合物是式 I 化合物的实例（前缀 n 代表直链基团）：



| 化合物号 | R ₇ |
|------|---|
| I/1 | -CH ₂ -苯基 |
| I/2 | -CH ₂ CH ₂ OH |
| I/2a | -n-C ₈ H ₁₇ |
| I/3 | -CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃ |
| I/4 | -CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂ |
| I/5 | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-n-C ₈ H ₁₇ |
| I/5a | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-(CH ₂) ₃ -CH ₃ |
| I/6 | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂) ₁₁₋₁₂ CH ₃ |
| I/7 | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ O 苯基 |
| I/8 | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOC(CH ₃)=CH ₂ |
| I/8a | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOCH=CH ₂ |

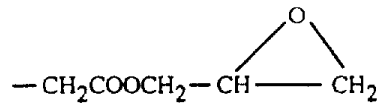
| | |
|------|---|
| I/9 |  |
| I/10 | -CH ₂ COOH |
| I/11 | -CH ₂ CH ₂ COOC ₄ H ₉ |
| I/12 | -CH ₂ COOC ₈ H ₁₇ |
| I/13 | -CH ₂ COO(CH ₂ CH ₂ O) ₇ H |
| I/14 | -CH ₂ COOCH ₂ CH(CH ₃)OCH ₂ CH(CH ₃)OCH(CH ₃)CH ₃ |
| I/15 | -CH ₂ COOCH ₂ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂ |
| I/16 | -CH ₂ COOCH ₂ CH(OH)CH ₂ P(O)(OC ₄ H ₉) ₂ |
| I/17 | -CH ₂ COO(CH ₂) ₇ CH=CHC ₈ H ₁₇ |
| I/18 | -CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₁₃ |
| I/19 | -CH ₂ CON(C ₂ H ₅) ₂ |
| I/20 |  |
| I/21 | -CH ₂ CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ |
| I/22 | -CH ₂ CONHC ₈ H ₁₇ |
| I/23 | -CH ₂ CON(C ₈ H ₁₇) ₂ |
| I/24 | -(CH ₂) ₇ CH ₃ |
| I/25 | -(CH ₂) ₅ CH ₃ |

型化合物

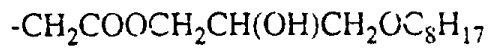


| | |
|-------|---|
| I/25 | R ₇ = -CH ₂ COOC ₂ H ₅ |
| I/26 | -CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ |
| I/27 | -CH ₂ COOCH ₂ CH=CH-phenyl |
| I/28 | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂) ₁₁₋₁₂ CH ₃ (混合物) |
| I/28a | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₈ H ₁₇ |

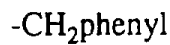
I/29



I/30



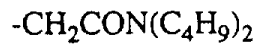
I/31



I/32



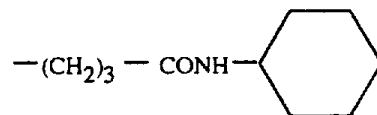
I/33



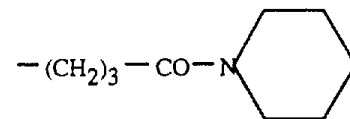
I/34



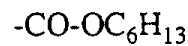
I/35



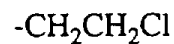
I/36



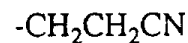
I/37



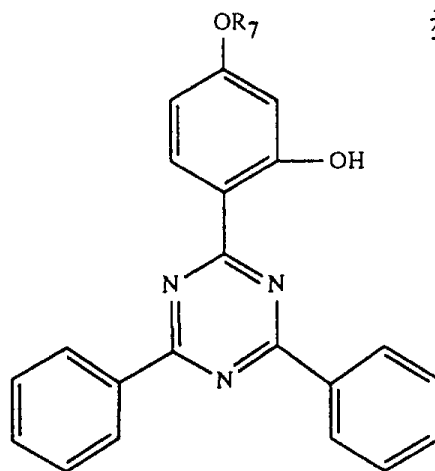
I/38



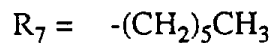
I/39



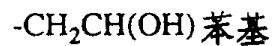
型化合物



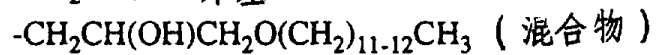
I/40



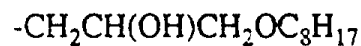
I/41



I/42



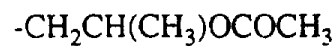
I/42a



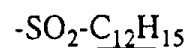
I/43



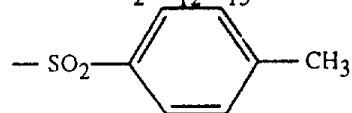
I/44



I/45



I/46



I/47



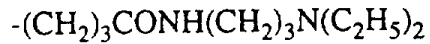
I/48



I/49



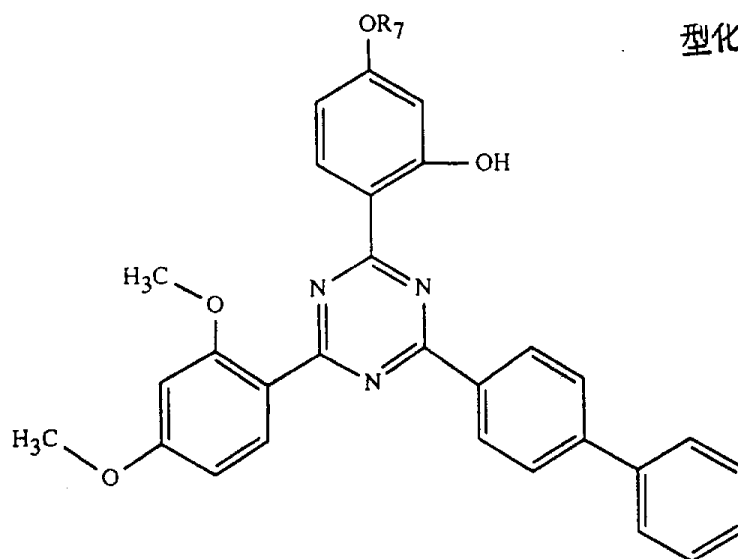
I/50



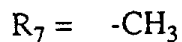
I/51



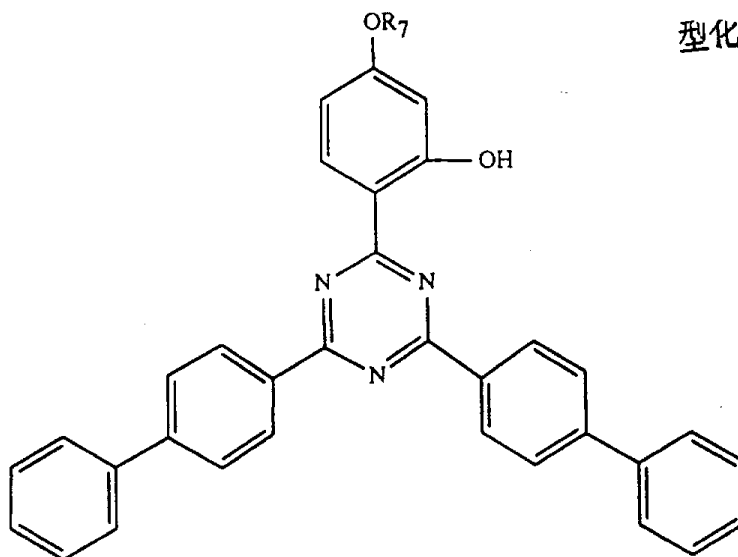
型化合物



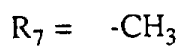
I/52



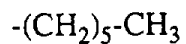
型化合物



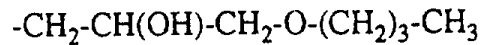
I/53



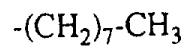
I/54



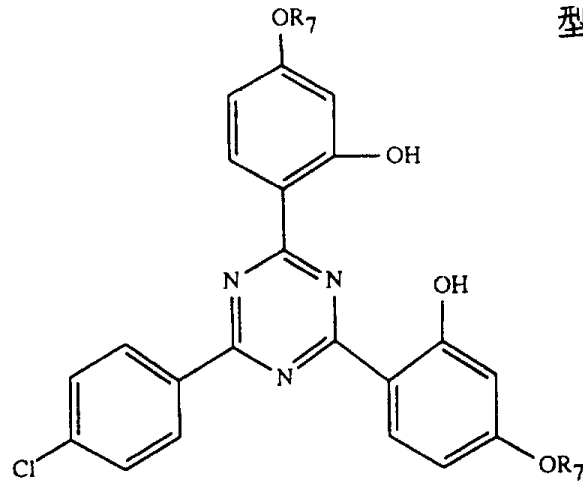
I/55



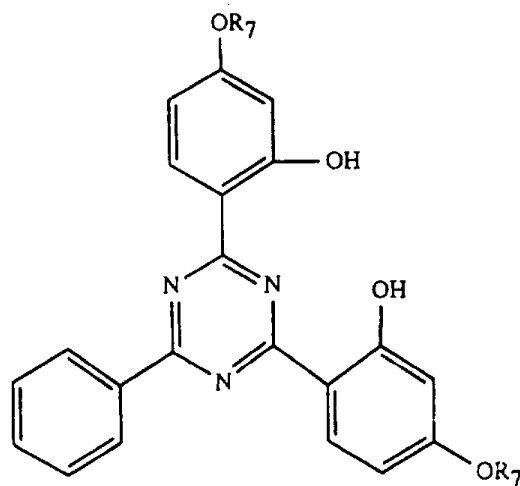
I/56



下列化合物是式 II 化合物的实例:

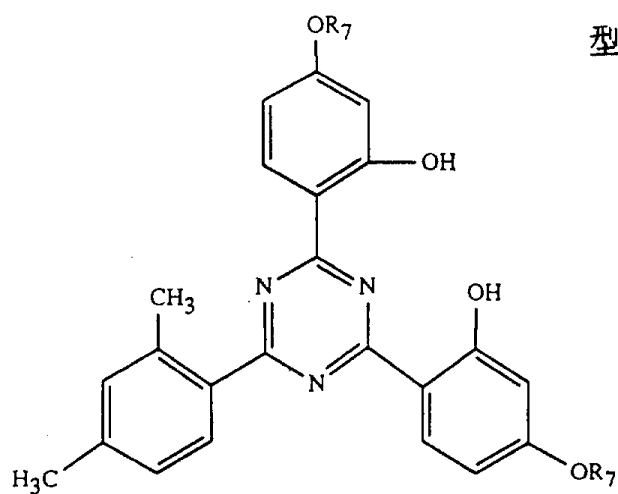


| | |
|------|---|
| II/1 | R ₇ = -CH ₂ CH(OH)CH ₃ |
| II/2 | -CH ₂ CH ₂ OC ₄ H ₉ |
| II/3 | -CH ₂ CH ₂ COC ₂ H ₅ |
| II/4 | -CH ₂ COOC ₈ H ₁₇ |
| II/5 | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉ |
| II/6 | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ O 苯基 |
| II/7 | -(CH ₂) ₅ CH ₃ |
| II/8 | -(CH ₂) ₇ CH ₃ |

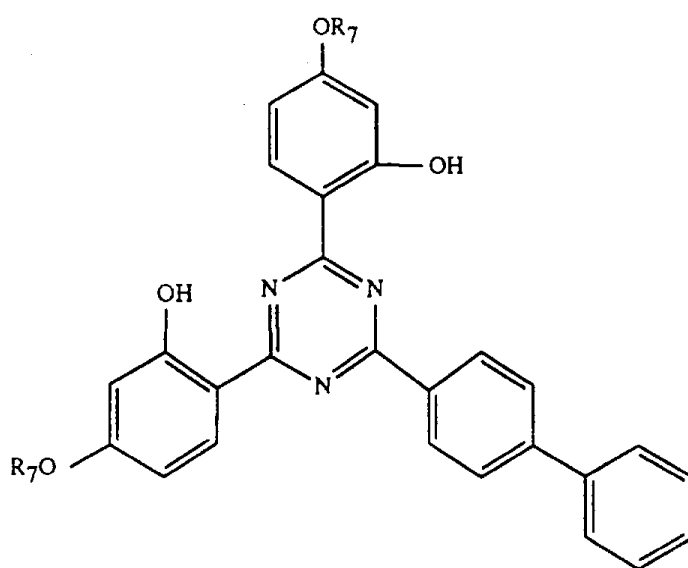


| | |
|-------|---|
| II/11 | R ₇ = -CH ₂ CH(OH)CH ₃ |
| II/12 | -CH ₂ CH ₂ OC ₄ H ₉ |

| | |
|--------|--|
| II/13 | -CH ₂ CH ₂ COC ₂ H ₅ |
| II/14 | -CH ₂ COOC ₈ H ₁₇ |
| II/15 | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉ |
| II/15a | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₈ H ₁₇ |
| II/16 | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ Ophenyl |
| II/17 | -(CH ₂) ₅ CH ₃ |
| II/18 | -(CH ₂) ₇ CH ₃ |



| | |
|-------|---|
| II/19 | R ₇ = -n-C ₈ H ₁₇ |
| II/20 | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉ |
| II/21 | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-n-C ₁₂ H ₂₅ /n-C ₁₃ H ₂₇ (混合物) |



| | |
|-------|---------------------|
| II/22 | R ₇ = H. |
|-------|---------------------|

将所述化合物溶于二甲苯制备表 A 中所示的混合物：

表 A：式 I 化合物与式 II 化合物在二甲苯中的混合物；以重量份

| (pbw) 计 | 式 I 化合物 | 式 II 化合物 |
|---------|------------|-------------|
| | 1 pbw I/5a | 1 pbw II/17 |
| | 1 pbw I/6 | 1 pbw II/17 |
| | 1 pbw I/24 | 1 pbw II/17 |
| | 1 pbw I/40 | 1 pbw II/17 |
| | 3 pbw I/5a | 1 pbw II/17 |
| | 3 pbw I/6 | 1 pbw II/17 |
| | 3 pbw I/24 | 1 pbw II/17 |
| | 3 pbw I/40 | 1 pbw II/17 |
| | 1 pbw I/6 | 1 pbw II/21 |
| | 1 pbw I/24 | 1 pbw II/19 |
| | 1 pbw I/6 | 1 pbw II/19 |
| | 2 pbw I/24 | 1 pbw II/21 |
| | 3 pbw I/5a | 1 pbw II/15 |
| | 1 pbw I/5a | 3 pbw II/15 |

应用实例

1. 双涂层金属成品光泽保持

在有下列组成的清涂层中测定了新型稳定剂混合物：

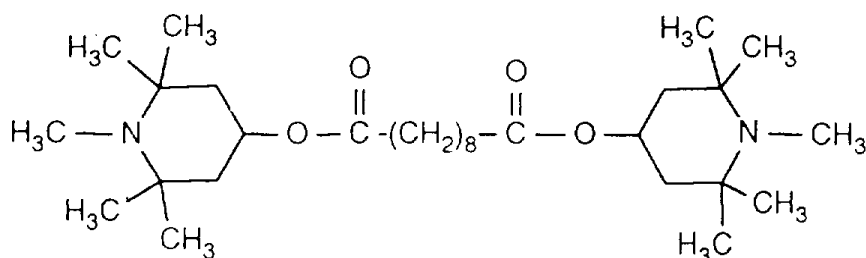
| | |
|--|-------|
| Snthacryl [®] SC 303 ¹⁾ | 27.51 |
| Snthacryl [®] SC 370 ²⁾ | 23.34 |
| Maprenal [®] MF 650 ³⁾ | 27.29 |
| 乙酸丁酯/丁醇 (37/8) | 4.33 |
| 异丁醇 | 4.87 |
| Solvesso [®] 150 ⁴⁾ | 2.72 |
| Crystal Oil K—30 ⁵⁾ | 8.74 |
| Baysilon [®] MA 流动控制剂 ⁶⁾ | 1.20 |

100.00 克

- 1) 丙烯酸酯树脂, Hoechst AG; 65%二甲苯/丁醇 (26:9) 溶液
- 2) 丙烯酸酯树脂, Hoechst AG; 75% Solvesso[®] 100⁴⁾ 溶液
- 3) 蜜胺树脂, Hoechst AG; 55%异丁醇溶液
- 4) 芳烃混合物, 沸程 182—203°C (Solvesso[®] 150)
或 161—178°C (Solvesso[®] 100); 制造商 ESSO
- 5) 脂烃混合物, 沸程 145—200°C; 制造商 Shell
- 6) 1% Solvesso[®] 150⁴⁾; 制造商 Bayer AG

加入清漆固体含量的 1.5% 的被试混合物于涂料组合物成为在约 5—10 克二甲苯中的溶液。

另外一些清漆样品, 除加入新型混合物外, 还含 0.5% 的以涂料组合物含量为基础计算的下式化合物 (化合物 A)。对比试验中的清漆不含光稳定剂。



用 Solvesso[®] 100 将清漆稀释至喷雾用稠度并喷在准备好的铝片 (旋管层, 填料, 灰—蓝色金属基层) 上, 然后在 130°C 下烘烤 30 分钟, 得到厚度为 40—50 μ m 的清漆干膜。

然后将样品在 Atlas UVCON[®] 风化装置中 (UVB—313 灯) 经受风化试验, 作 70°C 紫外线照射 8 小时和 50°C 冷凝 4 小时的周期循环。另一些样品在户外进行风化。

在规定的的时间间隔测定样品的表面光泽（按 DIN 67530 定义的 20°C 光泽）。结果示于表 1。

表 1

UVCON 风化后 DIN67530 定义的 20° 光泽

| 稳定剂量 | | 风化后的 20° 光泽 | | | | | |
|--------------|---------------|-------------|----|-----|-----|------|--------|
| I 型 | II 型 | A | 0 | 400 | 800 | 1200 | 1600 h |
| 无 | 无 | 无 | 87 | 74 | 62 | 24 | |
| 0.75 % I/6 | 0.75 % II/21 | 无 | 87 | 82 | 78 | 62 | |
| 0.75 % I/24 | 0.75 % II/19 | 无 | 87 | 79 | 74 | 63 | |
| 0.75 % I/6 | 0.75 % II/19 | 无 | 87 | 77 | 68 | 68 | |
| 1.00 % I/24 | 0.5 % II/21 | 无 | 87 | 80 | 71 | 71 | |
| 1.125 % I/5a | 0.375 % II/15 | 无 | 87 | 79 | 79 | 69 | |
| 0.375 % I/5a | 1.125 % II/15 | 无 | 87 | 88 | 81 | 60 | |
| 无 | 无 | 0.5 % A | 89 | 83 | 68 | 54 | 2* |
| 0.75 % I/6 | 0.75 % II/21 | 0.5 % A | 89 | 90 | 87 | 89 | 89 |
| 0.75 % I/24 | 0.75 % II/19 | 0.5 % A | 89 | 90 | 87 | 91 | |
| 0.75 % I/6 | 0.75 % II/19 | 0.5 % A | 89 | 90 | 87 | 90 | 89 |
| 1.00 % I/24 | 0.5 % II/21 | 0.5 % A | 89 | 90 | 87 | 91 | 89 |
| 1.125 % I/5a | 0.375 % II/15 | 0.5 % A | 89 | 89 | 87 | 90 | 88 |
| 0.375 % I/5a | 1.125 % II/15 | 0.5 % A | 89 | 90 | 88 | 91 | 89 |

* 龟裂

按本发明方法稳定的样品具有比未被稳定的样品更好的风化稳定性（光泽保持性、抗裂性）。

2. 风化中紫外吸收剂的损失

将 1. 下所述的清涂料喷于准备好的玻璃板上，于 130°C 烘烤 30

分钟，得到干膜厚为 20 μ m 的涂层。

此样品在 UVCON[®] 风化装置 (UVB—313 灯) 中以 70 $^{\circ}$ C 紫外照射 8 小时和 50 $^{\circ}$ C 冷凝 4 小时作周期风化试验。用 UV/VIS 光度计 (Perkin—Elmer, Lamda 5; 在最大波长处的吸收度变化) 测定试验前和试验 2000 小时后的紫外吸收剂损失。其结果示于表 2。

表 2

在 UVCON 中风化 2000 小时后的紫外吸收剂损失

| 稳定剂的量 | | 测定波长 | 损失 |
|------------|--------------|------|------|
| I 型 | II 型 | [nm] | [%] |
| 1.5 % I/6 | 无 | 339 | 36.1 |
| 无 | 1.5 % II/21 | 355 | 43.1 |
| 0.75 % I/6 | 0.75 % II/21 | 345 | 29.1 |

从表 2 的结果明显看出，当采用本发明的新型混合物时，紫外吸收剂损失能显著降低。