

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08K 5/533

C08L 67/02

C08J 11/04

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95195625.6

[45]授权公告日 2001年10月31日

[11]授权公告号 CN 1074017C

[22]申请日 1995.10.5

[21]申请号 95195625.6

[30]优先权

[32]1994.10.14 [33]CH [31]3090/94-0

[86]国际申请 PCT/EP95/03937 1995.10.5

[87]国际公布 WO96/11978 英 1996.4.25

[85]进入国家阶段日期 1997.4.14

[73]专利权人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 R·彼法恩德内 K·霍夫曼

H·荷比斯特

[56]参考文献

EP501545A 1992.9.2 C08L67/02

EP559953A 1993.11.15 C08K5/5333

审查员 李茂家

[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 孙 爱

权利要求书3页 说明书46页 附图页数0页

[54]发明名称 提高缩聚物分子量的方法

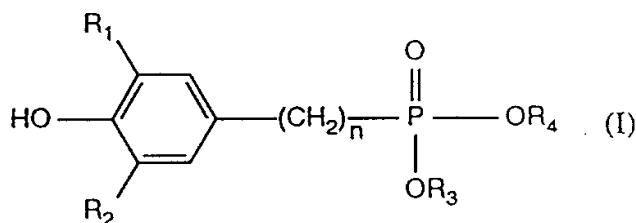
[57]摘要

一种提高缩聚物分子量的方法,它包括在固相将缩聚物加热到低于熔点和高于玻璃转化温度的范围,同时加至少一种位阻羟苯基烷基磷酸酯或单酯。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

1. 一种提高缩聚物分子量的方法，它包括在固相将缩聚物加热到低于熔点和高于玻璃转化温度的范围，同时加至少一种式 I 的位阻羟苯基烷基磷酸酯或单酯，



其中，

$\text{R}_1$  为异丙基、叔丁基、环己基或被 1~3 个  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基取代的环己基；

$\text{R}_2$  为 H、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基，环己基或被 1~3 个  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基取代的环己基；

$\text{R}_3$  为  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  烷基或者未取代的或  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基取代的苯基或萘基；

$\text{R}_4$  为 H、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  烷基或者未取代的或  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基取代的苯基或萘基；或为

$\text{M}^{r+}$  为 r 价金属阳离子；

n 是 1, 2, 3, 4, 5 或 6, 和

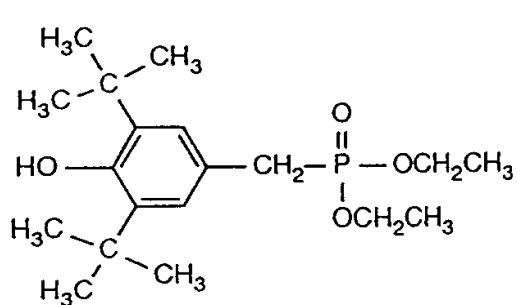
r 是 1, 2 或 3。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中另外还使用至少一种选自环氧化物、焯唑啉、焯唑酮、焯嗪、异氰酸酯、酞、酰基内酰胺、马来酰亚胺、醇、碳化二亚胺和酯的多官能化合物。

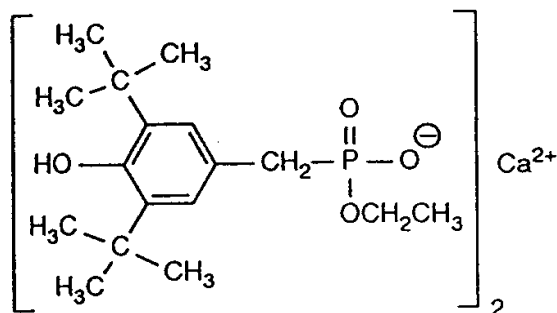
3. 按照权利要求 1 的方法，其中缩聚物是再循环的缩聚物。

4. 按照权利要求 1 的方法，其中缩聚物是式 II 或 IV 的位阻羟

苯基烷基膦酸酯或单酯



(II)



(III)

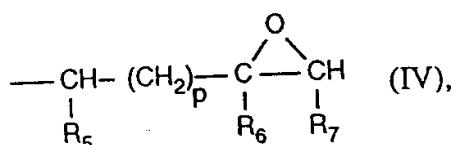
5. 按照权利要求 1 的方法，其中缩聚物是聚酰胺，聚酯，聚碳酸酯或这些聚合物的共聚物。

6. 按照权利要求 1 的方法，其中缩聚物是聚酰胺或相应的回收料或其共聚物。

7. 按照权利要求 1 的方法，其中缩聚物是聚碳酸酯。

8. 按照权利要求 1 的方法，其中缩聚物是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

9. 按照权利要求 2 的方法，其中选自环氧化物类的多官能化合物是含式 IV 环氧化物基团的化合物



其中当  $R_5$  和  $R_7$  是氢时， $R_6$  是氢或甲基和  $p = 0$ ；或当  $R_5$  和  $R_7$  一起是  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ， $R_6$  是氢和  $p = 0$  或 1，其中这些基团直接连到碳、氧、氮或硫原子上。

10. 按照权利要求 2 的方法，其中选自醇类的多官能化合物是季戊四醇或二季戊四醇。

11. 按照权利要求 2 的方法，其中选自酯类的多官能化合物是四 [3 - (3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟苯基) 丙酸] 季戊四醇酯。

12. 按照权利要求 1 的方法，其中每 100 份缩聚物使用 0.01 ~ 5 份位阻羟苯基烷基膦酸酯或单酯。

13. 按照权利要求 2 的方法, 其中每 100 份缩聚物使用 0.01 ~ 5 份多官能化合物。

14. 按照权利要求 1 的方法, 其中缩聚物在固相被加热至低于熔点的 100 ~ 5℃。

# 说 明 书

## 提高缩聚物分子量的方法

本发明涉及提高缩聚物分子量的方法和可由该方法制得的缩聚物。

缩聚物如聚酰胺、聚酯和聚碳酸酯是重要的工程塑料，具有各种潜在的用途，例如以薄膜、瓶子、纤维和注塑件形式使用。这些聚合物的共同特征是用缩聚反应来制备。由于技术或动力学的原因，合成的聚合物通常分子量不高。因此高分子量聚合物是通过固相缩聚来制得的。

也加工和使用时，由于链断裂破坏这类缩聚物成含功能端基的聚合物片断。因为机械和物理性能关键取决于聚合物分子量，用过的聚酰胺、聚酯和聚碳酸酯和它们加工时产生的废料由于分子量的降低，如果不进行后处理则难以进行高质量再循环。

对用过的或热或水解预破坏的缩聚物的材料性能改进原则上是可能的。例如，它们能进行固相后缩聚[S.Fakirov，塑料(Kunststoffe) 74,218(1984)和 R.E.Grutzner 等人，塑料(Kunststoffe) 82, 284 (1992)]。但该已知方法太耗时，且对可能存在于用过的物料中的杂质很敏感。

此外，EP 0410230 建议了用磷酸、亚磷酸或亚膦酸作催化剂进行聚酰胺的固相缩聚。

F.Mitterhofer 描述了在聚合物再循环料中使用二亚磷酸盐(diphosphonite)作为稳定剂的研究结果(化学文摘(C.A.)91, 124534)。

EP - A - 0090915 描述了在亚磷酸酯例如亚磷酸三苯基酯存在下在比聚(对苯二甲酸链烷二醇酯)的熔点低 25 ~ 65 °C 下，同时将惰性气体流过混合物的聚对苯二甲酸链烷二醇酯固相缩聚的方法。

因此，本发明的目的是开发一种固相后缩聚方法，该方法能使缩聚物如聚酯、聚酰胺和聚碳酸酯和相应的共聚物和掺混物在比较短的时间内分子量提高和/或改进缩聚物的性能。

因此，本发明涉及一种提高缩聚物分子量的方法，它包括在固相将缩聚加热到低于熔点和高于玻璃转化温度的范围，同时加至少一种位阻羟苯基烷基磷酸酯或单酯。

这种提高分子量改进了缩聚物的性能，这种改进在例如注塑区、挤出区，特别是回收料中特别明显。借助该方法，可实现分子量的提高，具体地说实现从用过的工业部件例如汽车和电器部件收集的缩聚物回收料的分子量提高，这可以使回收料高质量地再利用，例如作为高性能纤维、注塑件、挤出涂布或泡沫体。这类回收料也源于例如收集的工业和民用有用物料，生产废料，例如纤维生产废料和废边料或废品回收料例如回收的 PET 饮料瓶。

本发明也涉及提高缩聚物分子量的方法，该方法包括将缩聚物固相加热到低于熔点和高于玻璃转化温度的范围，同时加入至少一种位阻羟苯基烷基磷酸酯和单酯且在至少一种多官能化合物存在下，多官能化合物选自环氧化物类、噁唑酮类、噁嗪、异氰酸酯、酞类、酰基内酰胺类、马来酰亚胺类、醇类、碳化二亚胺类和酯类。

本发明还涉及制备支链、交联和部分交联缩聚物的方法。这可通过加入上述多官能化合物来进行。获得的不溶性缩聚物可例如用来生产泡沫体。

缩聚物优选是再循环的缩聚物。

当缩聚物是聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯或其共聚物时该新方法特别有用。

除聚酯、聚酰胺和聚碳酸酯外，本发明也覆盖相应的共聚物和掺混物，例如 PBT/PS、PBT/ASA、PBT/ABS、PBT/PC、PET/ABS、PET/PC、PBT/PET/PC、PBT/PET、PA/PP、PA/PE 和 PA/ABS，但像所有能使掺混组分间进行交换反应的方法一样，本新型方法能导致掺混物改性即生成共聚物结构这一点是必须考虑的。

术语聚酰胺即新鲜的聚酰胺和再循环的聚酰胺表示衍生自二胺和二羧酸和/或衍生自氨基酸或相应的内酰胺的脂肪族和芳族聚酰胺或共聚酰胺。适宜的聚酰胺的例子是 PA6、PA11、PA12、PA46、PA66、PA69、PA610、PA612、PA10、12 和 PA12、12，和 Trogamid PA

6 - 3 - T 和 Grilamide TR 55 型的无定形聚酰胺, 这种类型的聚酰胺通常是已知的且可商购。

聚酰胺优选晶体或部分晶体的聚酰胺且特别是 PA 6 和 PA6.6 或其混合物和以其为基的回收料或共聚物。

聚酯即新鲜聚酯和再循环的聚酯可以是由脂肪族、环脂肪族或芳族二元酸和二元醇或羟基羧酸制备的均聚酯或共聚酯。

脂肪族二元酸可含 2 - 40 个碳原子, 环脂肪二元酸可含 6 - 10 个碳原子, 芳族二元酸可含 8 - 14 个碳原子, 脂肪族羟基羧酸可含 2 - 12 个碳原子, 芳族和环脂肪族羟基羧酸可含 7 - 14 个碳原子。

脂肪族二元醇可含 2 - 12 个碳原子, 环脂肪族二元醇可含 5 - 8 个碳原子, 芳族二元醇可含 6 - 16 个碳原子。

芳族二元醇可理解为其中两个羟基键联在一个或不同的芳烃基团上。

聚酯也可被少量的, 按二元羧酸计例如为 0.1~3% (摩尔) 的官能度大于 2 的单体 (例如季戊四醇、偏苯三酸、1, 3, 5 - 三(羟苯基)苯、2, 4 - 二羟基苯甲酸或 2 - (4 - 羟苯基) - 2 - (2, 4 - 二羟苯基) 丙烷) 支化。

如果聚酯含至少二种单体, 那么所述的单体可无规分布或可为嵌段形式分布。

适合的二元羧酸是直链的和支链的饱和脂族二元羧酸、芳族二元羧酸和环脂族二元羧酸。

适合的脂族二元羧酸含有 2 - 40 个碳原子, 例如草酸、丙二酸、二甲基丙二酸、琥珀酸、庚二酸、己二酸、三甲基己二酸、癸二酸、壬二酸及其二聚酸 (不饱和脂族羧酸如油酸的二聚产物)、烷基化的丙二酸和琥珀酸如十八烷基琥珀酸。

适合的环脂族二元羧酸有: 1, 3 - 环丁烷二羧酸、1, 3 - 环戊烷二羧酸、1, 3 - 和 1, 4 - 环己烷二羧酸、1, 3 - 和 1, 4 - (二羧甲基) 环己烷, 4, 4' - 二环己基二羧酸。

适合的芳族二元羧酸有: 对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸以及 1, 3 - , 1, 4 - , 2, 6 - 和 2, 7 - 萘二羧酸、4, 4' - 联苯

二羧酸、二(4-羧基苯基)砜、4, 4'-二苯酮二羧酸、1, 1, 3-三甲基-5-羧基-3-(对羧苯基)-1, 2-氯化茚、4, 4'-联苯醚二羧酸、二(4-羧苯基)醚、双-(对羧苯基)甲烷和双(对羧苯基)乙烷。

芳族二元羧酸是优选的，特别是对苯二甲酸、间苯二甲酸和2, 6-萘二羧酸。

其他适合的二元羧酸是在DE - A2414349中公开的含有-CO-NH-基的二元羧酸。含有N-杂环的二元羧酸也是适合的，例如由羧烷基化的、羧苯基化的或羧苄基化的单胺-S-三嗪二羧酸得到的二羧酸(参见DE - A2121184和2533675)、单一或双-乙内酰胺、苯并咪唑啉或卤化的苯并咪唑啉或仲胺酸。羧烷基可含3~20个碳原子。

适合的脂族二元醇是直链的和支链的脂族二元醇，优选分子中含有2~12个碳原子，最优选2~6个碳原子，通常包括：乙二醇、1, 2-和1, 3-丙二醇、1, 2-、1, 3-、2, 3-和2, 4-丁二醇、戊二醇、新戊二醇、1, 6-己二醇、1, 12-十二碳二醇。适合的环脂族二元醇是1, 4-二羟基环己烷。其他适合的脂族二元醇通常是1, 4-双(羟甲基)环己烷、芳族-脂族二元醇如对亚二甲苯基二甲醇或2, 5-二氯-对-亚二甲苯基二甲醇、2, 2-( $\beta$ -羟乙氧基苯基)丙烷，以及聚氧亚烷基乙二醇如二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇和聚丙二醇。亚烷基二元醇优选为直链的二元醇，优选含2~4个碳原子。

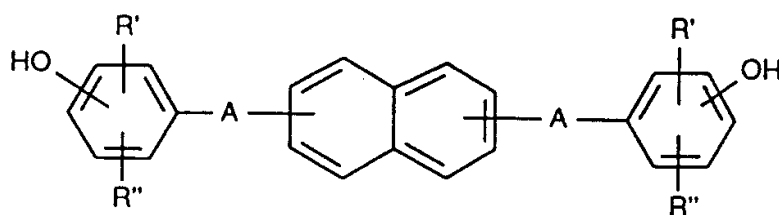
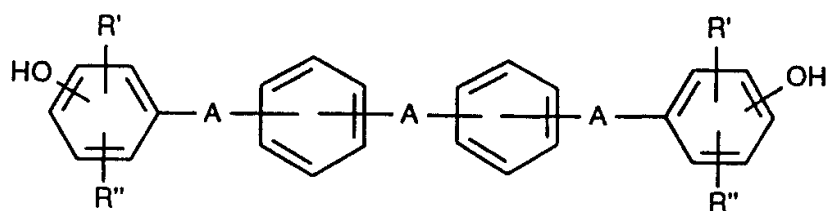
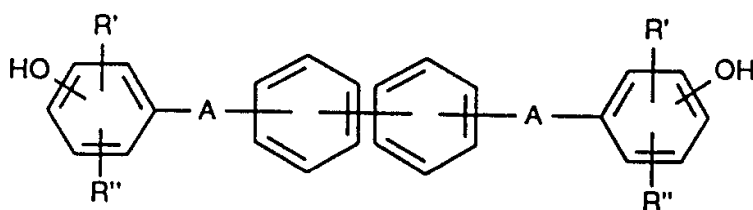
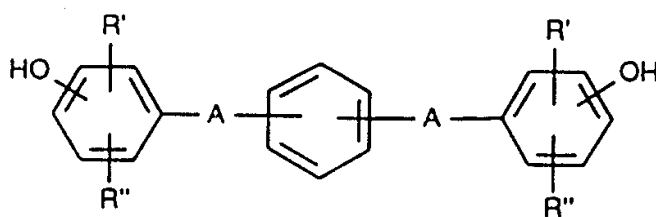
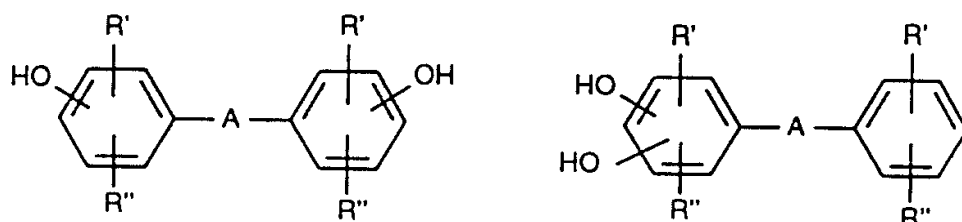
优选的二元醇是亚烷基二元醇，1, 4-二羟基环己烷和1, 4-双(羟甲基)环己烷。乙二醇、1, 4-丁二醇和1, 2-和1, 3-丙二醇是特别优选的。

其他适合的脂族二元醇是 $\beta$ -羟烷基化的，优选 $\beta$ -羟乙基化的双酚，如2, 2-双[4'-( $\beta$ -羟乙氧基)苯基]丙烷。下文将提到其他双酚化合物。

另一类适合的脂族二元醇包括在DE - A 1812003、2342432、2342372和2453326中公开的杂环二元醇。说明性例子是：N, N'-双( $\beta$ -羟乙基)-5, 5-二甲基乙内酰胺、N, N'-双( $\beta$ -羟丙基)-5, 5-二甲基乙内酰胺、亚甲基双[N-( $\beta$ -羟乙基)-5-甲基

- 5 - 乙基乙内酰脲]、亚甲基双[N - (β - 羟乙基) - 5, 5 - 二甲基乙内酰脲]、N, N' - 双(β - 羟乙基)苄基咪唑酮、N, N' - 双(β - 羟乙基)四氯苄咪唑酮或 N, N' - 双(β - 羟乙基)四溴苄咪唑酮。

适合的芳族二元醇是单环的二元酚，优选二环的二元酚，它们在每一芳环上有一个羟基。芳族优选指如亚苯基或亚萘基那样的芳烃基。除了如对苯二酚、间苯二酚和 1, 5 -、2, 6 - 和 2, 7 - 二羟基萘外，用以下化学式说明的那些双酚类化合物值得特别提出：



羟基可在间位，但优选在对位。化学式中的 R' 和 R'' 可为 1 ~ 6 个碳原子的烷基、卤素如氯或溴，特别是氢原子。A 可为直接键联或 - O -，- S -，- ( O ) S ( O ) -，- C ( O ) -，- P ( O ) ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 烷基)、未取代的或取代的次烷基、次环烷基或亚烷基。

未取代的或取代的次烷基的例子是次乙基、1, 1 - 或 2, 2 - 次丙基、2, 2 - 次丁基、1, 1 - 次异丁基、次戊基、次己基、次庚基、次辛基、二氯次乙基、三氯次乙基。

未取代的或取代的亚烷基的例子是亚甲基、亚乙基、苯亚甲基、联苯亚甲基、甲基苯基亚甲基。次环烷基是次环戊基、次环己基、次环庚基和次环辛基。

双酚类化合物的例子是：双(对羟基苯基)醚或硫醚、双(对羟基苯基)砜、双(对羟基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)-2, 2'-联苯、苯基氢酯、1, 2-双(对羟基苯基)乙烷、1-苯基双(对羟基苯基)甲烷、二苯基双(对羟基苯基)甲烷、二苯基双(对-羟基苯基)乙烷、双(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)砜、双(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)-对-二异丙基苯、双(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)-间-二异丙基苯、2, 2-双(3', 5'-二甲基-4'-羟基苯基)丙烷、1, 1-或 2, 2-双(对羟基苯基)丁烷、2, 2-双(对羟基苯基)六氯丙烷、1, 1-二氯-或 1, 1, 1-三氯-2, 2-双(对羟基苯基)乙烷、1, 1-双(对羟基苯基)环戊烷，优选 2, 2-双(对羟基苯基)丙烷(双酚 A) 和 1, 1-双(对羟基苯基)环己烷(双酚 C)。

适合的羧酸聚酯通常包括聚己酸内酯、聚新戊内酯或 4-羟基环己烷羧酸或 4-羟基苯甲酸的聚酯。

主要含酯键的聚合物是适宜的，但它们也可含其它键，例如聚酯酰胺和聚酯亚酰胺。

芳族二元羧酸的聚酯最为重要，特别是聚对苯二甲酸亚烷基酯。所以，本发明的模塑材料优选是按聚酯计含有至少 30% (摩尔) (优选至少 40% (摩尔)) 芳族二元羧酸和至少 30% (摩尔) (优选至少 40% (摩尔)) 含有 2 ~ 12 个碳原子的亚烷基二醇组成的聚酯。

特别是，在这种情况下，亚烷基二醇是直链的含有 2 ~ 6 个碳原子

的亚烷基二醇，如乙二醇、丙二醇、丁二醇或己二醇，而芳族二元羧酸是对苯二甲酸和/或间苯二甲酸。

当缩聚物是聚酯时本新方法同样特别有用。

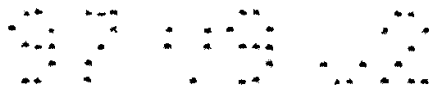
特别适合的聚酯是 PET、PBT 和相应的共聚物，特别优选 PET 和其共聚物。对于 PET 回收料，它们是例如从瓶料回收，例如饮料工业回收料，本方法也特别有用。这些材料优选包括对苯二甲酸、2, 6-萘二甲酸和/或间苯二甲酸与乙二醇和/或 1, 4-双(羟甲基)环己烷组合。

术语聚碳酸酯 (PC) 指新鲜聚碳酸酯和再循环聚碳酸酯。PC 是例如由双酚 A 和光气或光气的类似物如氯甲酸三氯甲酯、三光气或碳酸二苯酯缩聚制备的，在使用光气类似物时，通常加适宜的酯交换催化剂如氢化硼、胺如 2-甲基咪唑或季铵盐；除了双酚 A 外，也可使用其它双酚且在苯环上卤化的单体也可使用。可提及的特别适宜的双酚组分是 2, 2-双(4'-羟苯基)丙烷(双酚 A)，2, 4'-二羟基二苯基甲烷、双(2-羟苯基)甲烷、双(4-羟苯基)甲烷、双(4-羟基-5-丙基苯基)甲烷、1, 1-双(4'-羟苯基)乙烷、双(4-羟苯基)环己基甲烷、2, 2-双(4'-羟苯基)-1-苯基丙烷、2, 2-双(3', 5'-二甲基-4'-羟苯基)丙烷、2, 2-双(3', 5'-二溴-4'-羟苯基)丙烷、2, 2-双(3', 5'-二氯-4'-羟苯基)丙烷、1, 1-双(4'-羟苯基)丙烷、2, 2-双(3', 5'-二氯-4'-羟苯基)丙烷、1, 1-双(4'-羟苯基)环十二烷、1, 1-双(3', 5'-二甲基-4'-羟苯基)环十二烷、1, 1-双(4'-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷、1, 1-双(4'-羟苯基)-3, 3, 5, 5-四甲基环己烷、1, 1-双(4'-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环戊烷和上述双酚。聚碳酸酯还可被少量有大于 2 个官能度的单体(如上面聚酯给出的例子)支化。

当缩聚物是聚碳酸酯时，本新方法也特别有用。

可用于本新方法中的缩聚物共聚物或掺混物可用常规方法由原料聚合物制备。聚酯组分优选 PBT 和 PC 组分优选以双酚 A 为基的 PC。聚酯与 PC 的比优选 95: 5 到 5: 95，其中优选一个组分占至少 75% 的比例。





丁基苯基, 2-乙基苯基, 2,6-二乙基苯基, 1-甲基萘基, 2-甲基萘基, 4-甲基萘基, 1,6-二甲基萘基或4-叔丁基萘基。

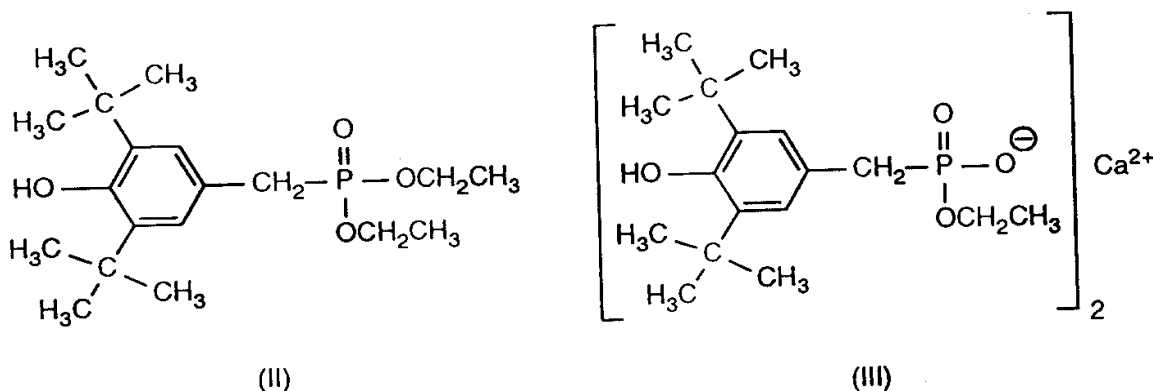
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基取代的环烷基, 优选含1-3, 特别是1或2个支化或未支化的烷基, 是例如环戊烷, 甲基环戊基, 二甲基环戊基, 环己基, 甲基环己基, 二甲基环己基, 三甲基环己基或叔丁基环己基。

单价、二价或三价金属阳离子优选碱金属阳离子, 碱土金属阳离子, 重金属阳离子或铝阳离子, 例如Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>或Al<sup>+++</sup>。优选Ca<sup>++</sup>。

优选式I化合物是R<sub>1</sub>或R<sub>2</sub>至少一个含叔丁基的化合物。特别优选其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>同时为叔丁基的化合物。

n是1或2, 特别优选1。

特别优选的位阻羟苯基烷基膦酸酯和单酯是式II和III的化合物:

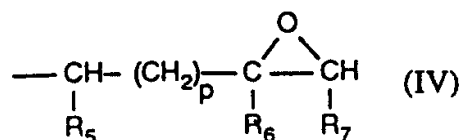


式II化合物可作为Irganox<sup>R</sup> 1222 (Ciba-Geigy)商购和式III的化合物作为Irganox<sup>R</sup> 1425 (Ciba-Geigy)商购。

基于100份缩聚物, 优选使用0.01-5份, 更优选0.02-2份, 特别优选0.05-1份位阻羟苯基烷基膦酸酯或单酯。

按本发明的意思, 来自环氧化物类的多官能, 特别是双官能化合物可有脂族、芳族、环脂族、芳脂族或杂环结构。它们含有环氧基作为侧基或这些基团构成脂环或杂环体系的一部分。环氧基优选通过醚键或酯键作为缩水甘油基连到残余分子上, 或者化合物是杂环胺、酰胺或亚酰胺的N-缩水甘油基衍生物。这类环氧树脂通常是已知的并可商购。

环氧化物含例如两个环氧基如式IV基团



其中当  $\text{R}_5$  和  $\text{R}_7$  是氢时， $\text{R}_6$  是氢或甲基和  $p = 0$ ；或当  $\text{R}_5$  和  $\text{R}_7$  一起是  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ， $\text{R}_6$  是氢和  $p = 0$  或  $1$ ，其中这些基团直接连到碳、氧、氮或硫原子上。

可提及的环氧化物是：

1. 二缩水甘油基酯和二(β-甲基缩水甘油基)酯，它们通过分子中含有两个羧基的化合物与表氯醇或甘油二氯醇或β-甲基表氯醇反应制得。该反应通常在碱存在下进行。

分子中含有两个羧基的化合物为脂族二元羧酸。这些二元羧酸的例子是戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸或二聚的或三聚的亚油酸。

也可使用环脂族二元羧酸，例如四氢化邻苯二甲酸、4-甲基四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸或4-甲基六氢化邻苯二甲酸。

也可使用芳族二元羧酸，包括邻苯二甲酸或间苯二甲酸。

2. 二缩水甘油基醚或二(β-甲基缩水甘油基)醚，它们通过分子中含有两个游离醇类羟基和/或酚类羟基的化合物与适当取代的表氯醇在碱性条件下或在酸性催化剂存在下反应随后用碱处理制得。

这类醚通常由无环醇如乙二醇、二乙二醇和更高碳的聚(氧乙烯)乙二醇、1, 2-丙二醇，或聚(氧丙烯)二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、聚(氧丁烯)二醇、1, 5-戊二醇、1, 6-己二醇、山梨醇，以及聚表氯醇制得。

它们也可由环脂醇如1, 3-或1, 4-二羟基环己烷、双(4-羟基环己烷基)甲烷、2, 2-双(4-羟基环己烷基)丙烷或1, 1-双(羟甲基)环己-3-烯制得，或者它们含有芳环，如N, N-双(2-羟乙基)苯胺或对, 对'-双(2-羟乙氧基)二苯基甲烷。

环氧化合物也可由单环苯酚类如由间苯二酚、邻苯二酚或对苯二酚制得，或者它们基于多环苯酚类化合物如4, 4'-二羟基联苯、双(4-羟苯基)甲烷、2, 2-双(4-羟苯基)丙烷、2, 2-双(3, 5

-二溴-4-羟苯基)丙烷, 4, 4'-二羟二苯基砒或9, 9-双(4-羟苯基)芴或者基于酚类与甲醛在酸性条件下得到的缩合物如酚醛清漆。

3.双(N-缩水甘油基)化合物, 它们通常通过表氯醇与含有两个氨基氮原子的胺的反应产物脱氯化氢制得。这些胺通常为苯胺、甲苯胺、正丁胺、双(4-氨基苯基)甲烷、间亚二甲苯基二胺或双(4-甲氧基苯基)甲烷。

但是, 双(N-缩水甘油基)化合物还包括亚环烷基脲如亚乙基脲或1, 3-亚丙基脲的N, N'-二缩水甘油基衍生物, 以及乙内酰脲通常是5, 5-二甲基乙内酰脲的N, N'-二缩水甘油基衍生物。

4.双(S-缩水甘油基)化合物, 通常是双(S-缩水甘油基)衍生物, 它们由二硫醇如1, 2-乙二硫醇或双(4-巯基甲基苯基)醚制得。

5.含有化学式IV基团的环氧化物, 其中R<sub>5</sub>和R<sub>7</sub>一起为-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, n为0, 它通常为双(2, 3-环氧环戊基)醚、2, 3-环氧环戊基缩水甘油基醚或1, 2-双(2, 3-环氧环戊氧基)乙烷。含有化学式IV基团的环氧化物, 其中R<sub>5</sub>和R<sub>7</sub>一起为-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, n为1, 它通常为3, 4-环氧基-6-甲基环己烷羧酸(3', 4'-环氧基-6'-甲基环己基)甲酯。

由于制备方法, 上面提到的双官能环氧化物可含有少量单或三官能基团。

主要使用芳族结构的二缩水甘油基化合物。也可使用不同结构的环氧化物混合物。

另一方面, 除了根据需要进行支化外, 三官能和多官能环氧化物也可加入。这类环氧化物是例如

a)液体双酚A二缩水甘油基醚如Araldit<sup>®</sup> GY 240, Araldit<sup>®</sup> GY 250, Araldit<sup>®</sup> GY 260, Araldit<sup>®</sup> GY 266, Araldit<sup>®</sup> GY 2600, Araldit<sup>®</sup> MY 790, b)固体双酚A二缩水甘油基醚如Araldit<sup>®</sup> GT 6071, Araldit<sup>®</sup> GT 7071, Araldit<sup>®</sup> GT 7072, Araldit<sup>®</sup> GT 6063, Araldit<sup>®</sup> GT 7203, Araldit<sup>®</sup> GT 6064, Araldit<sup>®</sup> GT 7304, Araldit<sup>®</sup> GT 7004, Araldit<sup>®</sup> GT 6084, Araldit<sup>®</sup> GT 1999, Araldit<sup>®</sup> GT 7077, Araldit<sup>®</sup> GT 6097, Araldit



其中  $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  和  $R_{11}$  彼此独立地为氢、卤素、 $C_1 - C_{20}$  烷基、 $C_4 - C_{15}$  环烷基、未取代或  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基、 $C_1 - C_{20}$  烷氧基或  $C_2 - C_{20}$  羧基烷基，

如果  $t=3$  则  $R_{12}$  是有 1 - 18 个碳原子的三价直链、支链或环脂肪基，它可被氧、硫或  $\text{>N} - R_{13}$  间断，或  $R_{12}$  进一步是未取代或  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯三基，

如果  $t=2$ ，则  $R_{12}$  是有 1 - 18 个碳原子的二价直链、支链或环脂肪基，它可被氧、硫或  $\text{>N} - R_{13}$  间断，或  $R_{12}$  进一步是未取代或  $C_1 - C_4$  烷基取代的亚苯基，

$R_{13}$  是  $C_1 - C_8$  烷基，和

$t$  是 2 或 3。

卤素是例如氟、氯、溴或碘，特别优选氯。

$C_1 - C_{20}$  烷基是支化或未支化基团，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2 - 乙基丁基、正戊基、异戊基、1 - 甲基戊基、1, 3 - 二甲基丁基、正己基、1 - 甲基己基、正戊基、异戊基、1, 1, 3, 3 - 四甲基丁基、1 - 甲基庚基、3 - 甲基庚基、正辛基、2 - 乙基己基、1, 1, 3 - 三甲基己基、1, 1, 3, 3 - 四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1 - 甲基十一烷基、十二烷基、1, 1, 3, 3, 5, 5 - 六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基或二十二烷基、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  和  $R_{11}$  优选  $C_1 - C_{12}$  烷基，特别优选  $C_1 - C_8$  烷基例如  $C_1 - C_4$  烷基。

$C_4 - C_{15}$  环烷基，特别是  $C_5 - C_{12}$  环烷基是例如环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基或环十二烷基，优选  $C_5 - C_8$  环烷基，特别是环己基。

优选含 1 - 3，特别是 1 或 2 个烷基的  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基是邻 -、间 - 或对 - 甲基苯基，2, 3 - 二甲基苯基，2, 4 - 二甲基苯基，2, 5 - 二甲基苯基，2, 6 - 二甲基苯基，3, 4 - 二甲基苯基，3, 5 - 二甲基苯基，2 - 甲基 - 6 - 乙基苯基，4 - 叔丁基戊基，2 - 乙基苯基或 2, 6 - 二乙基苯基。

$C_1 - C_{20}$  烷氧基是支化或未支化的基团，例如，甲氧基，乙氧基，丙氧基，异丙氧基，正丁氧基，异丁氧基，戊氧基，异戊氧基，己氧基，庚氧基，辛氧基，癸氧基，十四烷氧基，十六烷氧基或十八烷氧基。优选的  $R_8$ ， $R_9$ ， $R_{10}$  和  $R_{11}$  是  $C_1 - C_{12}$  烷氧基，特别是  $C_1 - C_8$  烷氧基，例如  $C_1 - C_4$  烷氧基。

$C_2 - C_{20}$  羧基烷基是支化或未支化基团，例如羧基甲基，羧基乙基，羧基丙基，羧基丁基，羧基戊基，羧基己基，羧基庚基，羧基辛基，羧基壬基，羧基癸基，羧基十一烷基，羧基十二烷基，2-羧基-1-丙基，2-羧基-1-丁基或2-羧基-1-戊基。优选的  $R_8$ ， $R_9$ ， $R_{10}$  和  $R_{11}$  是  $C_2 - C_{12}$  羧基烷基，特别是  $C_2 - C_8$  羧基烷基，例如  $C_2 - C_4$  羧基烷基。

可被氧、硫或  $>N - R_{13}$  间断的有 1 - 18 个碳原子的三价直链、支链或环脂肪烃基表示三个键可在相同或不同的碳原子上。其例子是甲烷三基，1, 1, 1-乙烷三基，1, 1, 1-丙烷三基，1, 1, 1-丁烷三基，1, 1, 1-戊烷三基，1, 1, 1-己烷三基，1, 1, 1-庚烷三基，1, 1, 1-辛烷三基，1, 1, 1-壬烷三基，1, 1, 1-癸烷三基，1, 1, 1-十一烷三基，1, 1, 1-十二烷三基，1, 2, 3-丙烷三基，1, 2, 3-丁烷三基，1, 2, 3-戊烷三基，1, 2, 3-己烷三基，1, 1, 3-环戊烷三基，1, 3, 5-环己烷三基，3-氧代-1, 1, 5-戊烷三基，3-硫代-1, 1, 5-戊烷三基，或3-甲基氨基-1, 1, 5-戊烷三基。

可被氧、硫或  $>N - R_{13}$  间断的有 1 - 18 个碳原子的二价直链、支链或环脂肪基表示两个键可在相同或不同的原子上。其例子有亚甲基，亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚戊基，亚己基，亚庚基，亚辛基，亚壬基，亚癸基，亚十一烷基或亚十二烷基。

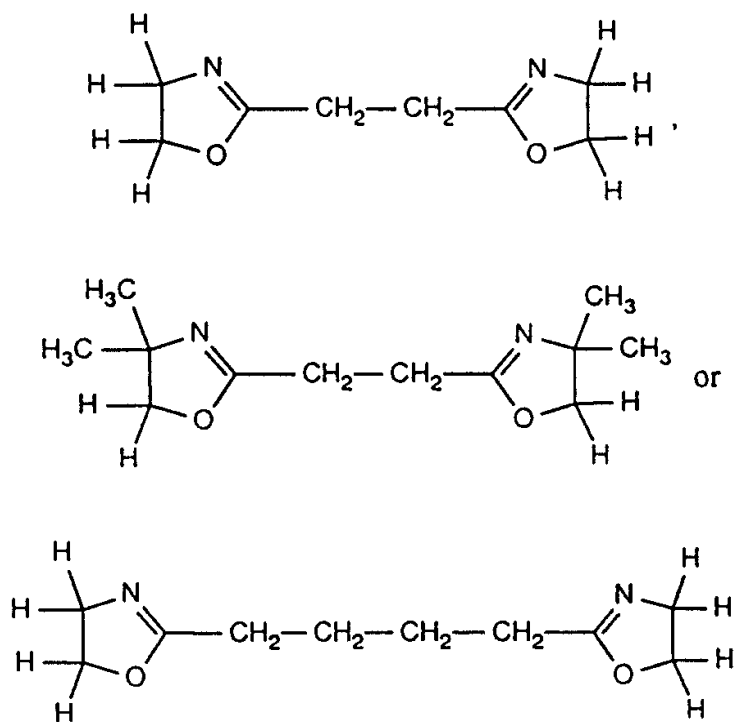
优选含 1 - 3 个，特别是 1 或 2 个烷基的未取代或  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯三基是例如 1, 2, 4-苯三基，1, 3, 5-苯三基，3-甲基-1, 2, 4-苯三基或2-甲基-1, 3, 5-苯三基。特别优选 1, 2, 4-苯三基和 1, 3, 5-苯三基。

特别有用的式 V 化合物是其中  $R_8$ ， $R_9$ ， $R_{10}$  和  $R_{11}$  彼此独立地为

氢或  $C_1 - C_4$  烷基和  $R_{12}$  是 1, 2, 4 - 苯三基或 1, 3, 5 - 苯三基的化合物。

特别重要的式 V 化合物例如是 2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - 苯三基) 三 - 2 - 噁唑啉; 2, 2', 2'' - (1, 2, 4 - 苯三基) 三 - 4, 4 - 二甲基 - 2 - 噁唑啉; 2, 2', 2'' - (1,3,5-苯三基) 三 - 4, 4 - 二甲基 - 2 - 噁唑啉; 2, 2', 2'' - (1, 2, 4 - 苯三基) 三 - 5 - 甲基 - 2 - 噁唑啉; 或 2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - 苯三基) 三 - 5 - 甲基 - 2 - 噁唑啉。

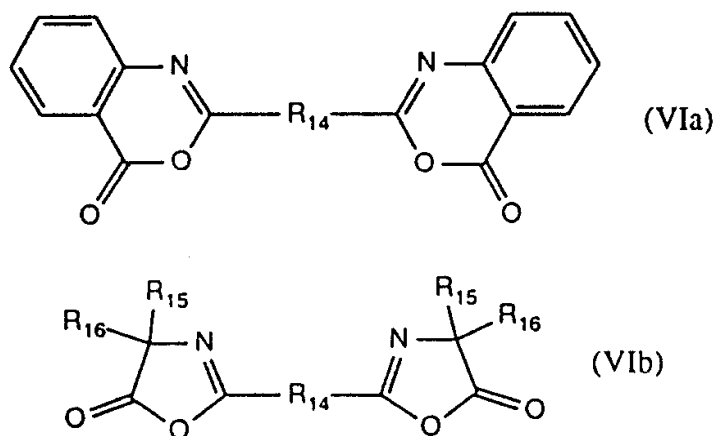
在本发明中选自双噁唑啉类优选的双官能化合物被描述在 T.Loontjens 等人高分子化学文集 ( Makromol. Chem., Macromol. Symp.) 75 211 - 216 ( 1993 ) 中且为例如下式化合物:



基于 100 份缩聚物, 优选使用 0.01~5 份, 特别是 0.02 ~ 2 份, 更优选 0.05 ~ 1 份噁唑啉。

另外优选的双噁唑啉描述在 F.Bohme 等人的应用高分子化学 ( Die Angewandte Makromolekulare Chemie ) 224 167 - 178 ( 1995 ) 和 DE - A - 4140333 中。

在本发明中选自噁嗪或噁唑酮的多官能，特别是双官能化合物是已知的并描述在例如 H.Inata 等人的应用聚合物科学杂志 ( J.Applied Polymer Science ) . 第 32 卷第 4581 - 4594 页 ( 1986 ) 中，且例如是式 VIa 或 VIb 的化合物



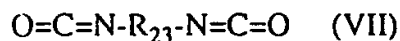
其中

$R_{14}$  是一个直键或未取代或  $C_1 - C_4$  烷基取代的亚苯基，和  $R_{15}$  和  $R_{16}$  彼此独立地为氢或  $C_1 - C_4$  烷基。

特别优选的式 VIa 和 VIb 化合物是其中  $R_{14}$  为直键的化合物即 2, 2'-双 ( 4H - 3, 1 - 苯并噁嗪 - 4 - 酮 ) 。

基于 100 份缩聚物，优选使用 0.01~5 份，特别优选 0.02 ~ 2 份，更优选 0.05 ~ 1 份噁嗪或噁唑酮。

在本发明中选自异氰酸酯类的多官能，特别是双官能化合物是已知的并且例如是式 VII 化合物



其中  $R_{23}$  是  $C_1 - C_{20}$  亚烷基或多亚甲基，亚芳基，亚芳烷基，亚环烷基。

优选的二异氰酸酯为二异氰酸四亚甲基酯，二异氰酸六亚甲基酯，二异氰酸十二亚甲基酯，二十烷 1, 20 - 二异氰酸酯，二异氰酸 4 - 丁基六亚甲基酯，二异氰酸 2, 2, 4 - 和 2, 4, 4 - 三甲基六亚甲基酯， $OCN(CH_2)_2O(CH_2)_2NCO$ ，甲苯 2, 4 - 二异氰酸酯，二异氰酸对 - 亚苯酯，二甲苯二异氰酸酯，异氰酸 3 - 异氰酸根合甲基 -

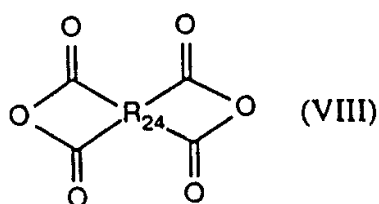
3, 5, 5 - 三甲基环己酯, 萘二异氰酸酯, 二异氰酸磺酰基酯, 二苯基甲烷、2, 2 - 二苯基丙烷和二苯基醚的 3, 3' - , 4, 4' - 和 3, 4' - 二异氰酸酯, 3, 3' - 二甲基 - 4, 4' - 二异氰酸根合联苯, 3, 3' - 二甲氧基 - 4, 4' - 二异氰酸根合联苯和 4, 4' - 二异氰酸根合二苯基甲烷。

这些二异氰酸酯可商购或由可商购的胺制备。

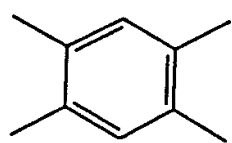
但也可使用能产生二异氰酸酯的物质如聚氨酯, uretdione 二聚物和高级低聚物, 氰脲酸酯聚合物, 氨基甲酸酯和氰脲酸酯聚合物和可热离解的席夫碱加合物的聚氨酯。

基于 100 份缩聚物, 优选使用 0.01 ~ 5 份, 特别优选 0.02 ~ 2 份, 更优选 0.05 ~ 1 份异氰酸酯。

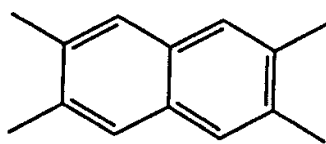
在本发明中选自酐的多官能, 特别是双官能化合物是已知的且是例如式 VIII 化合物



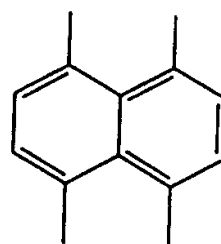
其中 R<sub>24</sub> 是式 (VIIIa) ~ (VIIIj) 的基团



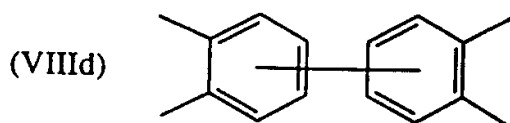
(VIIIa)



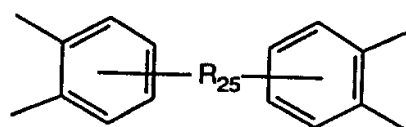
(VIIIb)



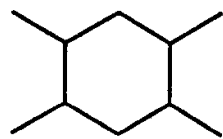
(VIIIc)



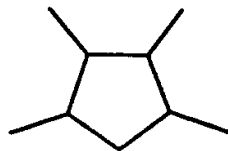
(VIIId)



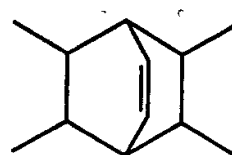
(VIIIe)



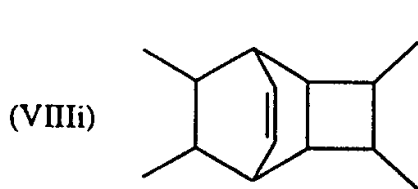
(VIII f)



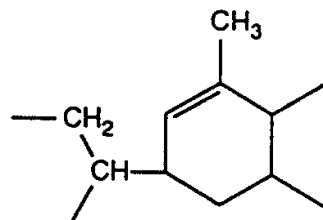
(VIII g)



(VIII h)



(VIII i)



(VIII j)

其中  $R_{25}$  是  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-(\text{O})\text{S}(\text{O})-$ ,  $-\text{NHCO}-$ ,  $-\text{CO}-$  或  $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_1-\text{C}_{20}\text{烷基})-$  和其中式 VIIIa 到 VIIIe 中的芳环是未取代或被一个或多个  $\text{C}_1-\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_6$  烷氧基或卤原子取代的。

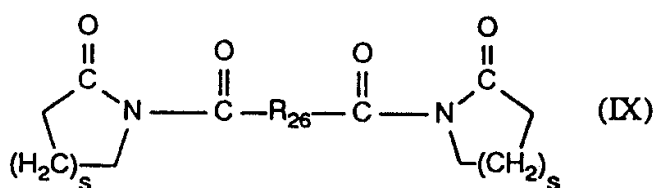
三官能化合物的一个例子是苯六酸酐。

优选含芳环的四酸二酐。这些四酸二酐可商购。

也可使用有各种结构的四酸二酐的混合物。

基于 100 份缩聚物，优选使用 0.01~5 份，特别优选 0.02~2 份，更优选 0.05~1 份酐。

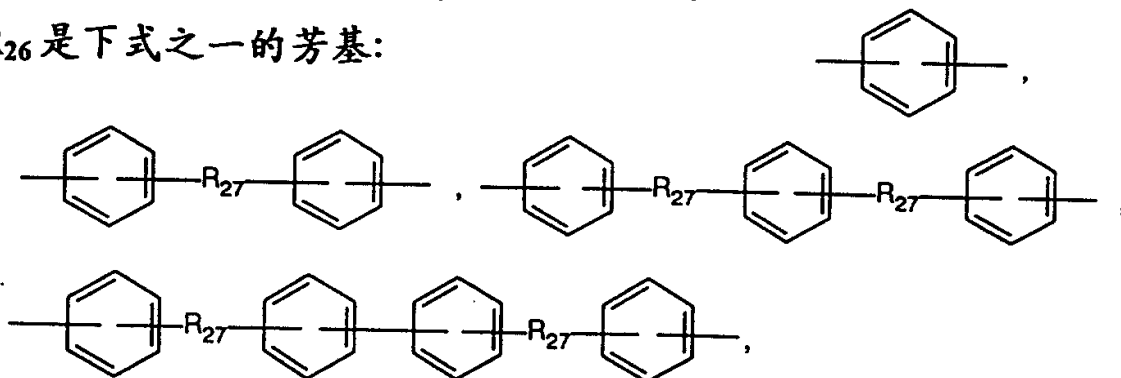
在本发明中选自酰基内酰胺的多官能，特别是双官能化合物是已知的且例如是式 IX 化合物

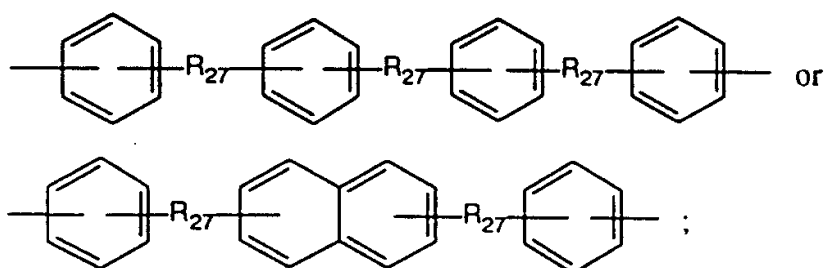


(IX)

其中 S 是 1 - 16 的数，特别是 5 - 10 且

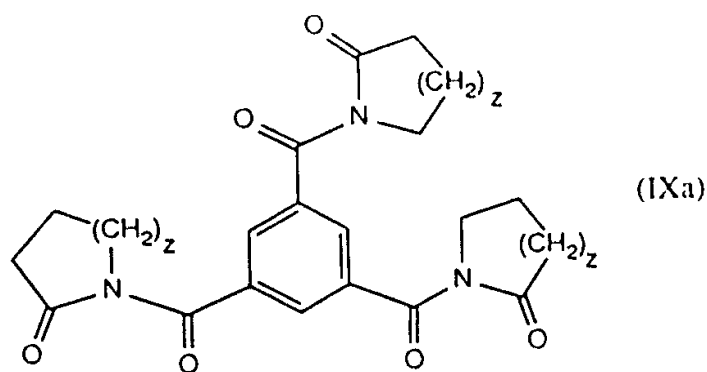
$R_{26}$  是下式之一的芳基：





其中  $\text{R}_{27}$  是  $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---C(O)---}$ 、 $\text{---P(O)(C}_1\text{---C}_{18}\text{烷基)---}$ 、 $\text{---(O)S(O)---}$ 、 $\text{---O---}$  或  $\text{---S---}$ 。

在本发明中选自酰基内酰胺的三官能化合物是已知的且例如是式 IXa 化合物：

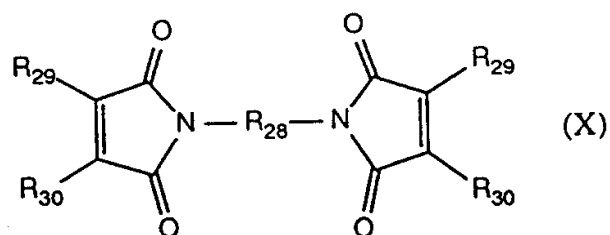


其中  $z$  是 1 - 16，特别是 3 - 9 的数。

优选的式 IXa 的三官能酰基内酰胺是其中内酰胺环为己内酰胺或月桂内酰胺者。

基于 100 份缩聚物，优选使用 0.01~5 份，特别优选 0.02 ~ 2 份，更优选 0.05~1 份酰基己内酰胺。

在本发明中，选自马来酰亚胺的多官能特别是双官能化合物是已知的且是例如式 X 化合物



其中  $R_{28}$  是脂族、芳族、环脂族或杂环基；和  $R_{29}$  和  $R_{30}$  彼此独立地为氢、 $C_1 - C_4$  烷基、 $C_1 - C_6$  烷氧基、苯基或苯氧基。

脂族、芳族、环脂族或杂环基有最多 40 个碳原子，可为未取代或取代的且也可被  $-O-$ ， $-S-$ ， $-(CH_2)_{1-6}-$ ， $-C(O)-$ ，

$-P(O)(C_1 - C_{18} \text{ 烷基})-$  或  $-O(S)(O)-$  (它为  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}-$ )。

可能的取代基例子是  $C_1 - C_{18}$  烷基、 $C_1 - C_{18}$  烷氧基、羟基、苯基和苯氧基。

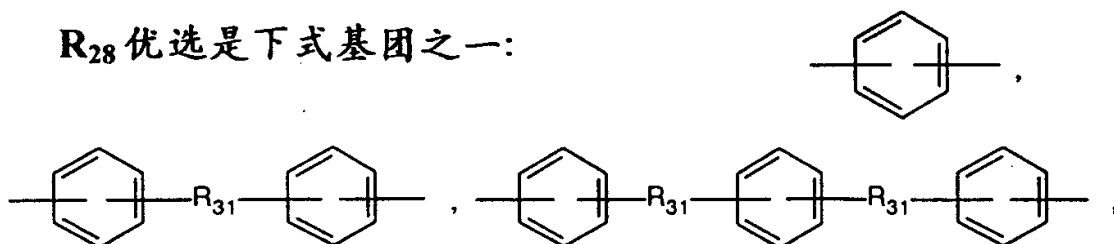
脂族基团  $R_{28}$  例如是  $C_1 - C_{18}$  多亚甲基，它可衍生自烷基如甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基或其它支化异构体。

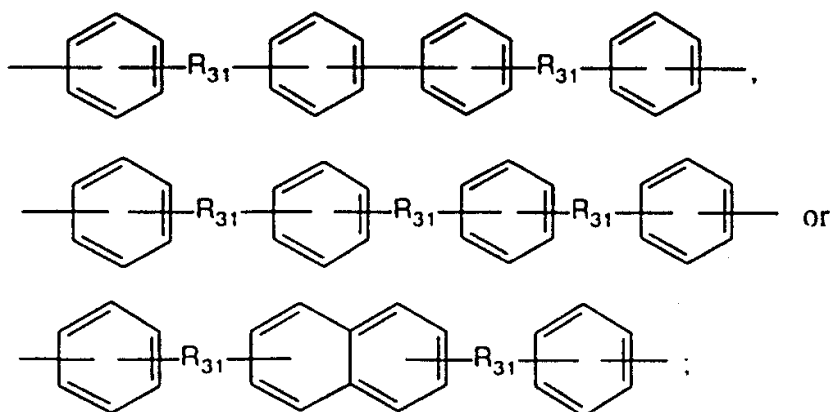
芳基  $R_{28}$  是例如有 6 - 40 碳原子的基团，如亚苯基、亚联苯基或亚萘基或代表被如  $-O-$ ， $-S-$ ， $-(CH_2)_{1-6}-C(O)-P(O)(C_1 - C_{18} \text{ 烷基})-$  或  $-(O)S(O)-$  连接的亚苯基或亚联苯基。

环脂基  $R_{28}$  是例如有 5 - 10 个碳原子的基团，如亚环戊基、亚环己基或亚环辛基。

杂环基  $R_{28}$  是例如含氮 5 或 6 元环如亚吡啶基、亚哒嗪基或亚吡唑基。

$R_{28}$  优选是下式基团之一：

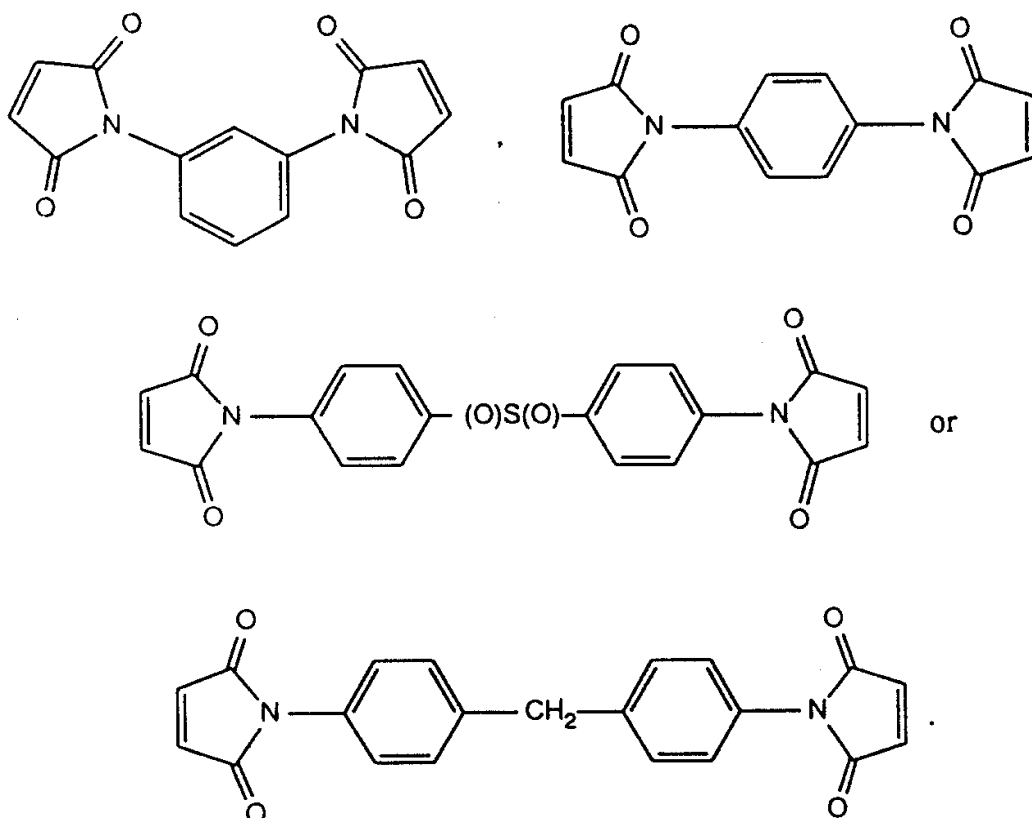




其中  $R_{31}$  是  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_1-\text{C}_{18}\text{烷基})-$ ,  $-\text{O}(\text{S})(\text{O})-$ ,  $-\text{O}-$  或  $-\text{S}-$ 。

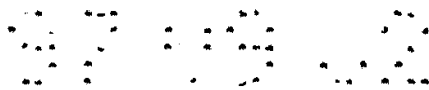
$R_{29}$  和  $R_{30}$  彼此独立地优选氢或  $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷基;  $R_{29}$  特别优选氢和  $R_{30}$  特别优选氢或甲基; 和  $R_{29}$  和  $R_{30}$  最优选氢。

特别优选下式化合物



双马来酰亚胺通过二胺与马来酐反应获得, 且一些可商购、另外适宜的双马来酰亚胺描述在 WO - A - 93/24 488 (T.C.Morton 等人)。

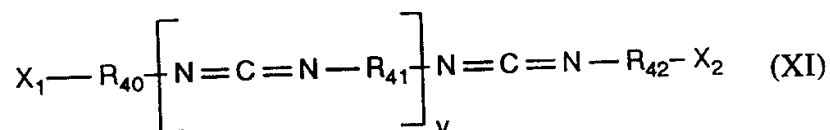
基于 100 份缩聚物, 优选使用 0.01 - 5 份, 特别优选 0.02~2 份, 更优选 0.05 - 1 份马来酰亚胺。



在本发明中选自醇的多官能化合物是已知的且是例如季戊四醇，二季戊四醇，三季戊四醇，双三羟甲基丙烷，双三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，山梨醇，麦芽糖醇，异麦芽糖醇，乳糖醇，lycasine，甘露糖醇，乳糖，三（羟己基）异氰脲酸酯，palatinitol，四羟甲基环己醇，四羟甲基环戊醇，四羟甲基环苈醇，甘油，二缩水甘油，多缩水甘油或 1 - 0 -  $\alpha$  - D - 吡喃葡萄糖甘 - D - 甘露糖醇二水合物。特别优选季戊四醇，二季戊四醇和三（羟乙基）异氰脲酸酯。

基于 100 份缩聚物，优选使用 0.01 ~ 5 份，特别优选 0.02 ~ 2 份，更优选 0.05 ~ 1 份多官能醇。

在本发明中选自碳化二亚胺的多官能，特别是双官能化合物是已知的且是例如式 XI 化合物



其中  $R_{40}$ ， $R_{41}$  和  $R_{42}$  彼此独立地为  $C_1 - C_{12}$  亚烷基， $C_6 - C_{13}$  亚环烷基或未取代或  $C_1 - C_4$  烷基取代的亚苯基或亚萘基，

$X_1$  和  $X_2$  彼此独立地是氢， $-NH - CO - N \begin{matrix} R_{43} \\ R_{44} \end{matrix}$  或  $-NH - CO - OR_{45}$ ，其中  $R_{43}$ ， $R_{44}$ ，和  $R_{45}$  彼此独立地是  $C_1 - C_{12}$  烷基， $C_6 - C_{13}$  环烷基或未取代或  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基和  $V$  是 0 ~ 100 的数。

$C_1 - C_{12}$  亚烷基是支化或未支化的基团例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚癸基、亚十二烷基。优选的  $R_{40}$ ， $R_{41}$  和  $R_{42}$  是例如  $C_2 - C_{10}$  亚烷基，特别是  $C_2 - C_8$  亚烷基。

$C_6 - C_{13}$  亚环烷基是有 2 个空键且含至少一个环单元的饱和烃基且例如是亚环己基、亚环庚基或亚环辛基。优选亚环己基。

未取代或  $C_1 - C_4$  烷基取代的亚苯基或亚萘基是例如，1，2 -，1，3 - 或 1，4 - 亚苯基或 1，2 -，1，3 -，1，4 -，1，6 -，1，7 -，2，6 - 或 2，7 - 亚萘基。优选 1，4 - 亚苯基。

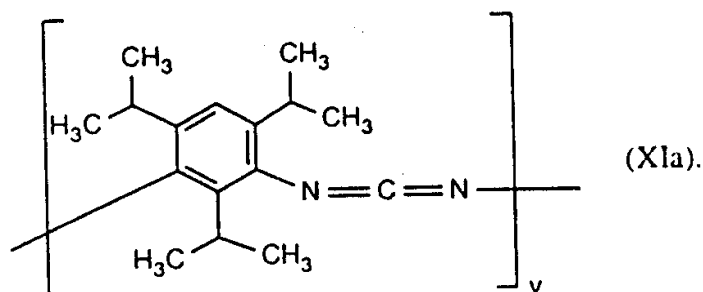
$C_1 - C_{12}$  烷基是支化或未支化的基团，例如甲基，乙基，丙基，异

戊基, 1-甲基戊基, 1, 3-二甲基丁基, 正己基, 1-甲基己基, 正庚基, 异庚基, 1, 1, 3, 3-四甲基丁基, 1-甲基庚基, 3-甲基庚基, 正辛基, 2-乙基己基, 1, 1, 3-三甲基己基或 1, 1, 3, 3-四甲基戊基。

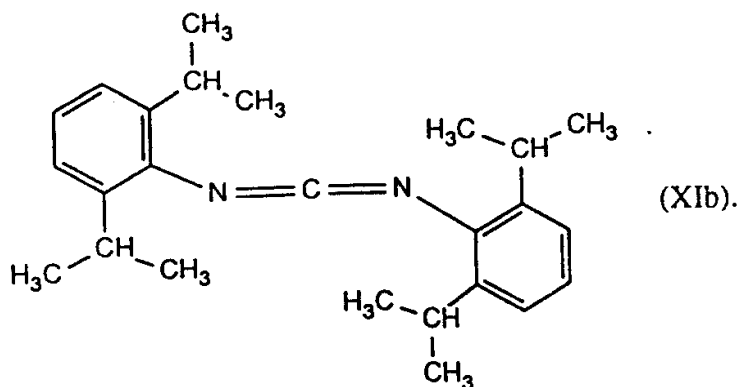
$C_6 \sim C_{13}$  环烷基是例如环己基, 环庚基, 环辛基或环十二烷。优选  $C_6 \sim C_8$  环烷基, 特别是环己基。

优选含 1 ~ 3, 特别是 1 或 2 个烷基的  $C_1 \sim C_4$  烷基取代的苯基或萘基是例如, 邻-, 间-或对-甲苯基, 2, 3-二甲基苯基, 2, 4-二甲基苯基, 2, 5-二甲基苯基, 2, 6-二甲基苯基, 3, 4-二甲基苯基, 3, 5-二甲基苯基, 2-甲基-6-乙基苯基, 4-叔丁基苯基, 2-乙基苯基, 2, 4, 6-三异丙基苯基, 2, 6-二乙基苯基, 2-甲基苯基或 1-甲基萘基。

特别优选的碳化二亚胺是式 XIa 的聚(2, 4, 6-三异丙基-1, 3-亚苯基碳化二亚胺)



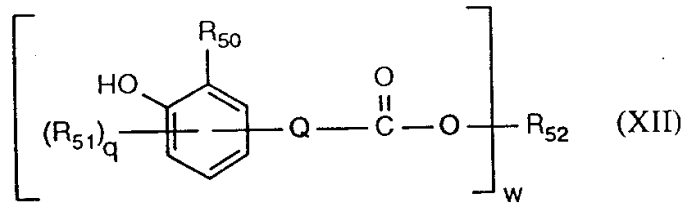
进一步特别优选的碳化二亚胺是可商购的式 XIb 稳定剂 7000<sup>R</sup> (制造者: Raschig, Germany):



另外适宜的碳化二亚胺描述 EP - A - 0623589 和 EP - A - 0628541 中。

基于 100 份缩聚物，优选使用 0.01<sup>-5</sup> 份，特别优选 0.02<sup>-2</sup> 份，更优选 0.05 - 1 份多官能碳化二亚胺。

在本发明中选自酯类的多官能化合物是已知的且描述在例如 EP - A - 0565487 中。优选多官能酯是例如式 XII 化合物：

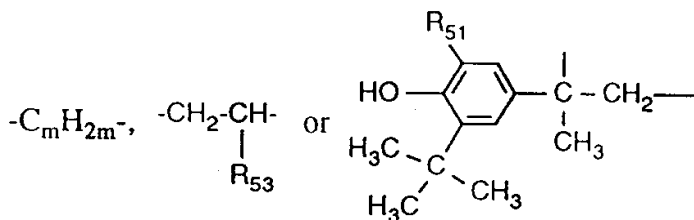


其中 R<sub>50</sub> 是 C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> 烷基，C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> 环烷，苯基或 C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> 苯基烷，

R<sub>51</sub> 是氢，C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> 烷基，C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> 环烷基，苯基或 C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> 苯基烷基，

q 是 0, 1 或 2,

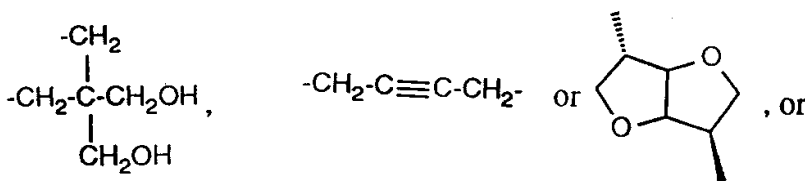
Q 是



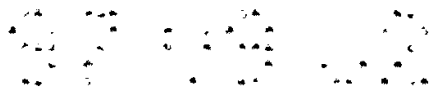
其中 R<sub>51</sub> 定义同上，m 为 0 - 3 的整数，R<sub>53</sub> 是 C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> 烷基，和

w 是 2 - 6 的整数，其中

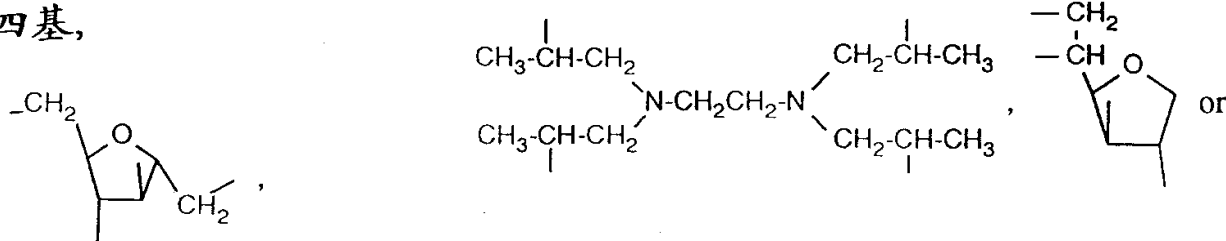
如果 w = 2，则 R<sub>52</sub> 是己糖二价基团，己糖醇的二价基，



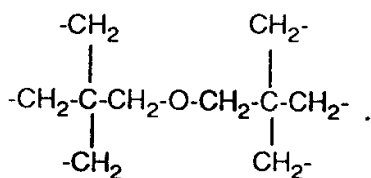
或如果 w = 3 则 R<sub>52</sub> 是己糖的三价基团，己糖醇的三价基团，



或如果  $w = 4$  则  $R_{52}$  是己糖的三价基团, 己糖醇的三价基团,  $C_4 \sim C_{10}$  链烷四基,



或如果  $w = 5$  则  $R_{52}$  是己糖的五价基团, 或己糖醇的五价基团, 或如果  $w = 6$  则  $R_{52}$  是己糖的六价基团或



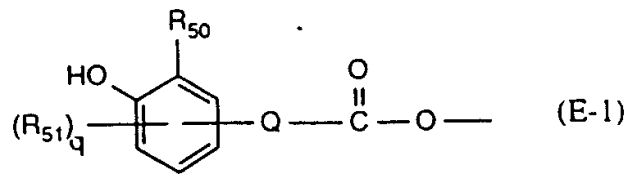
$C_1 - C_{18}$  烷基是支化或未支化的基团, 例如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 2-乙基丁基, 正戊基, 异戊基, 1-甲基戊基, 1, 3-二甲基丁基, 正己基, 1-甲基己基, 正庚基, 异庚基, 1, 1, 3, 3-四甲基丁基, 1-甲基庚基, 3-甲基庚基, 正辛基, 2-乙基己基, 1, 1, 3-三甲基己基, 1, 1, 3, 3-四甲基戊基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 1-甲基十一烷基, 十二烷基, 1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基己基, 十三烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基或十八烷基。  $R_{50}$  和  $R_{51}$  优选的定义之一是  $C_1 - C_8$  烷基, 特别  $C_1 - C_4$  烷基, 例如叔丁基。

$C_5 - C_{12}$  环烷基是例如环戊烷基, 环己烷基, 环庚烷基, 环辛烷基, 环癸烷基或环十二烷基。  $R_{50}$  和  $R_{51}$  优选的定义之一是  $C_5 - C_7$  环烷基。特别优选环己基。

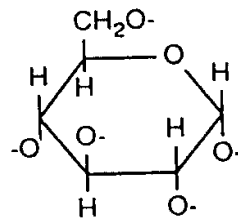
$C_7 - C_9$  苯基烷基是例如苄基,  $\alpha$ -甲基苄基,  $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基或 2-苯基乙基。优选苄基。

如果  $w = 2 \sim 6$  则  $R_{52}$  是己糖的  $w$  价基, 它可衍生自阿洛糖, 阿卓糖, 葡萄糖, 甘露糖, 古洛糖, 艾杜糖, 半乳糖或塔罗糖即为获得式 XII 化合物, 1 个, 2 个, 3 个, 4 个, 5 个或 6 个 OH 必须被酯基 E - 1

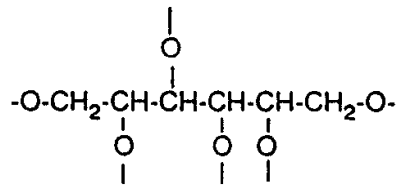
代替:



其中  $\text{R}_{50}$ ,  $\text{R}_{51}$ ,  $q$  和  $\text{Q}$  定义同上. 例如, 当  $w = 5$ ,  $\text{R}_{52}$  可为

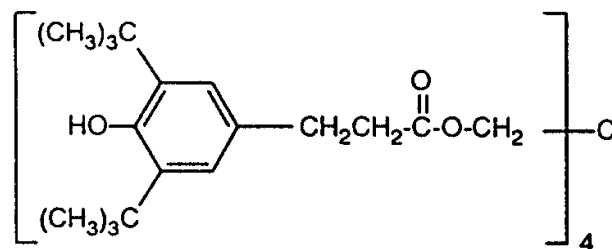


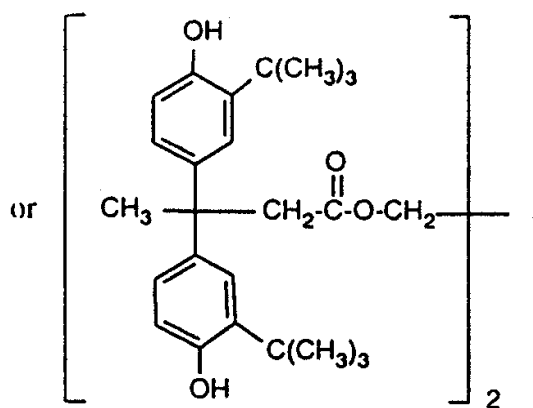
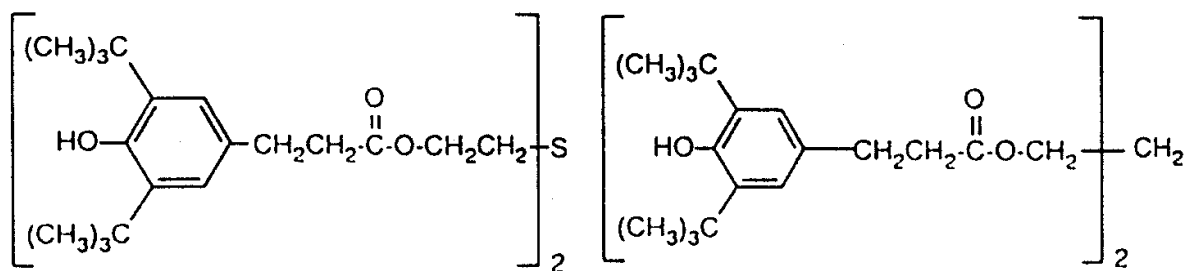
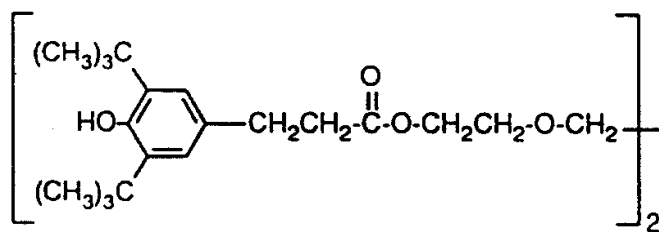
如果  $\text{R}_{52}$  是己糖醇的  $w$  价基, 则相应的式 XII 是用上述酯基 E - 1 代替  $w$  个 OH 基获得.  $\text{R}_{52}$  作为己糖醇的六价基可为例如



该基团衍生自山梨醇.

优选的式 XII 基团也例如是





特别优选的式 XII 化合物是四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸]季戊四醇酯[Irganox<sup>R</sup> 1010(Ciba-Geigy AG)].

基于 100 份缩聚物, 优选使用 0.01~5 份, 特别优选 0.02~2 份, 更优选 0.05~1 份多官能酯。

也可以使用各种多官能化合物的混合物。

基于 100 份缩聚物优选使用 0.01-5 份多官能化合物。

除了位阻羟苯基烷基磷酸酯和单酯和多官能化合物外, 其它稳定剂也可加到缩聚物中。这些其它稳定剂通常对本领域技术人员是已知的且能够根据最终产品的具体要求选择。具体地说, 光稳定剂或抗氧化剂或其它的抗氧化剂可加入(塑料添加剂手册, R.Gachter 和 H.Muller 编辑, Haser Verlag 3rd Edn., 1990, 特别见 PP88/89, 92/94, 251/252 和 258/259)。同样也可加其它添加剂, 如润滑剂, 脱模剂, 填料或增强材料, 例如玻璃纤维, 耐火剂, 防静电剂和对 PBT/PC 回收料, 加入防止加工间期发生酯交换反应的添加剂。

下面提到的特别适合。

### 1. 抗氧化剂

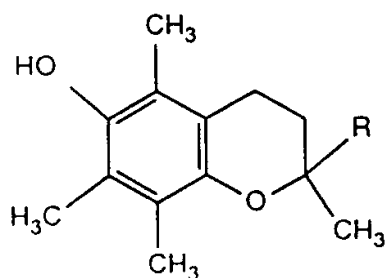
1. 1. 烷基化的一元酚, 例如 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚, 2-叔丁基-4, 6-二甲基苯酚, 2, 6-二叔丁基-4-乙基苯酚, 2, 6-二叔丁基-4-正丁基苯酚, 2, 6-二叔丁基-4-异丁基苯酚, 2, 6-二环戊基-4-甲基苯酚, 2-( $\alpha$ -甲基环己基)-4, 6-二甲基苯酚, 2, 6-二(十八烷基)-4-甲基苯酚, 2, 4, 6-三环己基苯酚, 2, 6-二叔丁基-4-甲氧甲基苯酚, 侧链为直链或支链的壬基苯酚如 2, 6-二壬基-4-甲基苯酚、2, 4-二甲基-6-(1'-甲基-十一烷-1'-基)苯酚、2, 4-二甲基-6-(1'-甲基-十七烷-1'-基)苯酚、2, 4-二甲基-6-(1'-甲基-十三烷-1'-基)苯酚, 以及它们的混合物。

1. 2. 烷硫甲基苯酚, 如 2, 4-二辛硫甲基-6-叔丁基苯酚, 2, 4-二辛硫甲基-6-甲基苯酚, 2, 4-二辛硫甲基-6-乙基苯酚, 2, 6-二(十二烷硫甲基)-4-壬基苯酚。

1. 3. 氢醌及烷基化氢醌, 如 2, 6-二叔丁基-4-甲氧

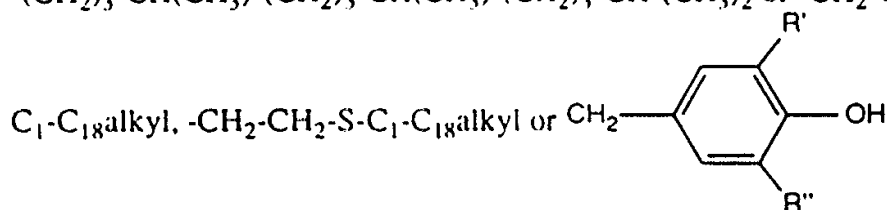
基苯酚, 2, 5-二叔丁基氢醌, 2, 5-二叔戊基氢醌, 2, 6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚, 2, 6-二叔丁基氢醌, 2, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚, 3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚, 3, 5-二叔丁基-4-羟基苯酚硬脂酸酯, 己二酸二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯酯)。

1.4. 下式的苯并二氢吡喃衍生物:



其中 R 是

$-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH-(CH_3)_2$  or  $-CH_2-CH_2-O-C(O)-Z$ , and Z is



和 R' 和 R'' 是氢气、甲基或叔丁基, 例如  $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚、 $\delta$ -生育酚及其混合物(维生素 E)。

1. 5. 羟基化的二苯硫醚, 如 2, 2'-硫连二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2, 2'-硫连二(4-辛基苯酚)、4, 4'-硫连二(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4, 4'-硫连二(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4, 4'-硫连二(3, 6-二仲戊基苯酚)、4, 4'-二(2, 6-二甲基-4-羟基苯基)二硫。

1. 6. 烷叉双酚, 如 2, 2'-甲叉二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2, 2'-甲叉二(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2, 2'-甲叉二[4-甲基-6-( $\alpha$ -甲基环己基)苯酚]、2, 2'-甲叉二(4-甲基-6-环己基苯酚)、2, 2'-甲叉二(6-壬基-4-甲基苯酚)、2, 2'-甲叉二(4, 6-二叔丁基苯酚)、2, 2'-乙叉二(4, 6-二叔丁基苯酚)、2, 2'-乙叉二(6-叔丁

基-4-异丁基苯酚), 2, 2'-甲叉二[6-( $\alpha$ -甲基苯甲基)-4-壬基苯酚], 2, 2'-甲叉二[6-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苯甲基)-4-壬基苯酚], 4, 4'-甲叉二(2, 6-二叔丁基苯酚), 4, 4'-甲叉二(6-叔丁基-2-甲基苯酚), 1, 1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷, 2, 6-二(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯甲基)-4-甲基苯酚, 1, 1, 3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷, 1, 1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷硫基丁烷, 乙二醇二[3, 3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯], 二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯, 对苯二甲酸二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯甲基)-6-叔丁基-4-甲基苯基酯], 1, 1-二(3, 5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷, 2, 2-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷, 2, 2-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷硫基丁烷, 1, 1, 5, 5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

1. 7. O-、N-和S-苯甲基化合物, 如 3, 5, 3', 5'-四叔丁基-4, 4'-二羟基-二苯甲醚, 4-羟基-3, 5-二甲基苯甲硫基乙酸十八烷酯, 4-羟基-3, 5-二叔丁基苯甲硫基乙酸十三烷酯, 三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)胺, 对苯二甲酸二(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基苯甲硫基酯), 二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)硫, 3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲硫基乙酸异辛酯。

1. 8. 羧苯甲基化的丙二酸酯, 如 2, 2-二(3, 5-二叔丁基-2-羟基苯甲基)丙二酸二(十八烷基酯), 2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯甲基)丙二酸二(十八烷基酯), 2, 2-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)丙二酸二(十八烷硫基乙酯), 2, 2-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)丙二酸二[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯基酯]。

1. 9. 芳香羧苯甲基化合物, 如 1, 3, 5-三(3, 5-二

叔丁基-4-羟基苯甲基)-2, 4, 6-三甲基苯, 1, 4-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)-2, 3, 5, 6-四甲基苯, 2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)苯酚。

1. 10. 三嗪化合物, 如 2, 4-二辛硫基-6-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1, 3, 5-三嗪, 2-辛硫基-4, 6-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1, 3, 5-三嗪, 2-辛硫基-4, 6-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1, 3, 5-三嗪, 2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1, 2, 3-三嗪, 1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)异氰脲酸酯, 1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基苯甲基)异氰脲酸酯, 2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯乙基)-1, 3, 5-三嗪, 1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰基)-六氢化-1, 3, 5-三嗪, 1, 3, 5-三(3, 5-二环己基-4-羟基苯甲基)异氰脲酸酯。

1.11. 苯甲基磷酸酯, 如 2, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二甲酯, 3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二乙酯, 3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二(十八烷基酯), 5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯甲基磷酸二(十八烷基酯), 3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸单乙酯的钙盐。

1.12. 酰氨基苯酚, 如 N-(4-羟基苯基)月桂酰胺, N-(4-羟基苯基)硬脂酰胺, N-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

1.13.  $\beta$ -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯, 醇例如为甲醇、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、硫连二乙醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N, N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、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, 7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1.14.  $\beta$  - (5 - 叔丁基 - 4 - 羟基 - 3 - 甲基苯基) 丙酸与一元醇或多元醇的酯, 醇例如为甲醇、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、新戊醇、硫连二乙醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N, N' - 二(羟乙基)草酰胺、3 - 硫杂十一烷醇、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 - 三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1.15.  $\beta$  - (3, 5 - 二环己基 - 4 - 羟基苯基) 丙酸与一元醇或多元醇的酯, 醇例如为甲醇、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、硫连二乙醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N, N' - 二(羟乙基)草酰胺、3 - 硫杂十一烷醇、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 - 三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1.16. 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基乙酸与一元醇或多元醇的酯, 醇例如为甲醇、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、硫连二乙醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N, N' - 二(羟乙基)草酰胺、3 - 硫杂十一烷醇、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 - 三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1.17.  $\beta$  - (3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基) 丙酸的酰胺, 如 N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯丙酰基) - 1, 6 - 己二胺, N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯丙酰基) - 1, 3 - 丙二胺, N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯丙酰基) 胍。

1.18. 抗坏血酸(维生素 C)

1.19. 胺类抗氧化剂, 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 - 二甲基戊基)对苯二胺, N, N' - 二(1 - 乙基 - 3 - 甲基戊基)对苯二胺, N,

N'-二(1-甲基庚基)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-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺, N-(1-甲基庚基)-N'-苯基对苯二胺, N-环己基-N'-苯基对苯二胺, 4-(对甲苯氧磺酰基)二苯胺, N', N'-二甲基-N, N'-二仲丁基对苯二胺, 二苯胺, 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, 辛基化的二苯胺如 p, p'-二叔辛基二苯胺, 4-正丁氧基苯酚, 4-丁酰氧基苯酚, 4-壬酰氧基苯酚, 4-十二碳酰氧基苯酚, 4-十八碳酰氧基苯酚, 二(4-甲氧基苯基)胺, 2,6-二叔丁基-4-二甲氧甲基苯酚, 2,4'-二氧基二苯甲烷, 4,4'-二氧基二苯甲烷, N, N, N', N'-四甲基-4,4'-二氧基二苯甲烷, 1,2-二[(2-甲基苯基)氨基]乙烷, 1,2-二(苯氨基)丙烷, 邻甲苯基双脒, 二[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺, 叔辛基化的 N-苯基-1-萘胺, 单和双烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物, 单和双烷基化的壬基二苯胺的混合物, 单和双烷基化的十二烷基二苯胺的混合物, 单和双烷基化的异丙基/异己基二苯胺的混合物, 单和双烷基化的叔丁基二苯胺的混合物, 2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪, 吩噻嗪, 单和双烷基化的叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物, 单和双烷基化的叔辛基吩噻嗪的混合物, N-烯丙基吩噻嗪, N, N, N', N'-四苯基-1,4-二氧基-2-丁烯, N, N-二(2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)-1,6-己二胺, 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯), 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮, 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

## 2. 紫外线吸收剂和光稳定剂

2.1. 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类化合物, 如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑, 2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑, 2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并

三唑，2 - (2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑，2 - (3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑，2 - (3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯-苯并三唑，2 - (3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑，2 - (2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑，2 - (3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑，2 - (3',5'-二(α,α-二甲基苯甲基)-2'-羟基苯基)苯并三唑，2 - (3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑，2 - (3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑，2 - (3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑，2 - (3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基)苯并三唑，2 - (3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰基乙基)苯基)苯并三唑，2 - (3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑，2 - (3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑，和2 - (3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧羰基乙基)苯基)苯并三唑，2,2'-甲叉二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚]；2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇300的酯交换产物；其中的R为3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基的[R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>。

2.2. 2-羟基二苯酮类化合物，例如它的4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苯甲氧基、4,2',4'-三羟基和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

2.3 取代和未取代的苯甲酸酯，如水杨酸4-叔丁基苯酯，水杨酸苯酯，水杨酸辛基苯酯，间苯二酚二苯甲酸酯，间苯二酚二(4-叔丁基苯甲酸酯)，间苯二酚苯甲酸酯，3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯酯，3,5-二叔丁基-4-羟

基苯甲酸十六烷酯, 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯甲酸十八烷酯, 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯甲酸 2 - 甲基 - 4, 6 - 二叔丁基苯酯。

2.4. 丙烯酸酯类化合物, 如  $\alpha$  - 氟 -  $\beta$ ,  $\beta$  - 二苯基丙烯酸乙酯,  $\alpha$  - 氟基 -  $\beta$ ,  $\beta$  - 二苯基丙烯酸异辛酯,  $\alpha$  - 甲酯基肉桂酸甲酯,  $\alpha$  - 氟基 -  $\beta$  - 甲基对甲氧基肉桂酸甲酯,  $\alpha$  - 氟基 -  $\beta$  - 甲基对甲氧基肉桂酸丁酯,  $\alpha$  - 甲酯基对甲氧基肉桂酸甲酯, 和 N - ( $\beta$  - 甲酯基 -  $\beta$  - 氟乙烯基) - 2 - 甲基二氢吡啶。

2.5. 镍化合物, 例如: 2, 2' - 硫连二[4 - (1, 1, 3, 3 - 四甲基丁基) 苯酚]与镍的配合物, 如 1: 1 或 1: 2 配合物, 如需要还可以有如正丁胺、三乙醇胺或 N - 环己基二乙醇胺的其他配位体; 二丁基二硫代氨基甲酸镍; 4 - 羟基 - 3, 5 - 二叔丁基苯甲基膦酸单烷基酯如甲酯或乙酯的镍盐; 酮肟的镍配合物, 如 2 - 羟基 - 4 甲基苯基 - 十一烷基酮肟的镍配合物; 1 - 苯基 - 4 - 月桂酰基 - 5 - 羟基吡啶的镍配合物, 如需要, 还可以有其它配位体。

2.6. 位阻胺, 例如癸二酸二(2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基酯), 丁二酸二(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 - 羟基苯甲基丙二酸二(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 - 羟基哌啶与丁二酸的缩合物, N, N' - 二(2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) - 1, 6 - 己二胺与 4 - 叔辛氧基 - 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 - 丁四酸四(2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基酯), 1, 1' - (1, 2 - 亚乙基)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 - 硬脂酰氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶, 2 - 正丁基 - 2 - (2 - 羟基 - 3, 5 - 二叔丁基苯甲基) 丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌

啉基酯), 3-正辛基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2, 4-二酮, 癸二酸二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啉基酯), 丁二酸二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啉基酯), N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啉基)-1, 6-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-正丁氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啉基)-1, 3, 5-三嗪与1, 2-二(3-氧丙基氨基)乙烷的缩合物, 2-氯-4, 6-二(4-正丁氧基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啉基)-1, 3, 5-三嗪与1, 2-二(3-氧丙基氨基)乙烷的缩合物, 8-乙酰基-3-十二烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2, 4-二酮, 3-十二烷基-1-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啉基)吡咯烷-2, 5-二酮, 3-十二烷基-1-(1, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啉基)吡咯烷-2, 5-二酮, 4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啉的混合物, N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啉基)-1, 6-己二胺与4-环己氧基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的缩合产物, 1, 2-二(3-氧丙基氨基)乙烷与2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪以及4-丁氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啉的缩合产物(CA登录号136504-96-6); N-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啉基)正十二烷基丁二酰亚胺, N-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啉基)正十二烷基丁二酰亚胺, 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-氮杂-3, 8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物。

2.7. 草酰胺, 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)-N, N'-草酰二苯胺, 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, 以及邻-和对-甲氧基二取代的N, N'-草酰二苯胺的混合物和邻-和对-乙氧基二取代的N, N'-草酰二苯胺的混合物。

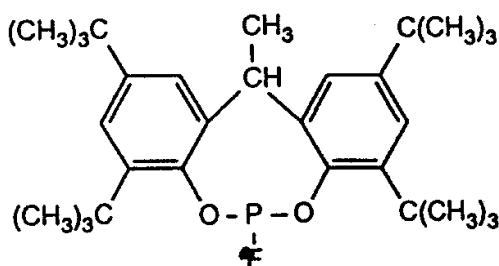
2.8.2 - (2-羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪类化合物, 如2, 4, 6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2, 4-二羟基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2, 4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-二(4-甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-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, 4-二甲基苯基)-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, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-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, 4-二甲基苯基)-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-羟基丙氧基)苯基]-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1, 3, 5-三嗪。

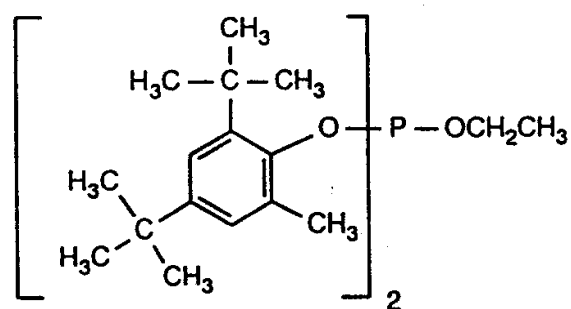
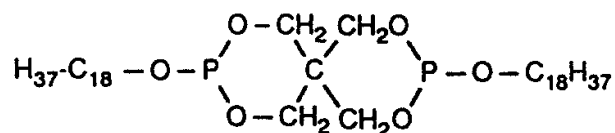
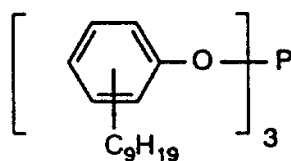
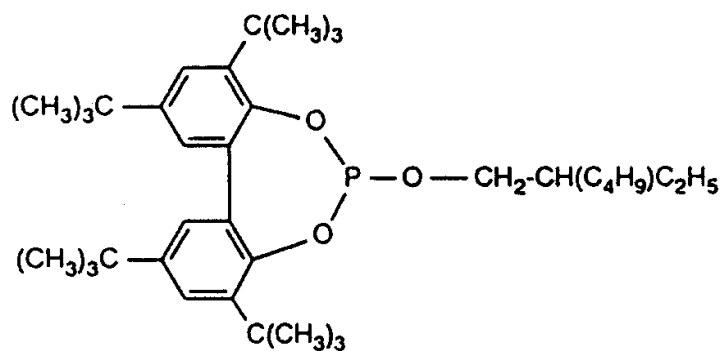
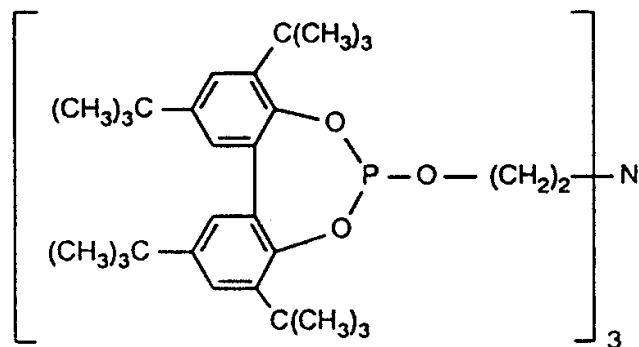
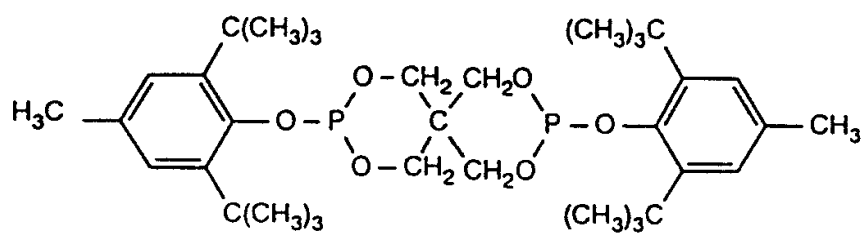
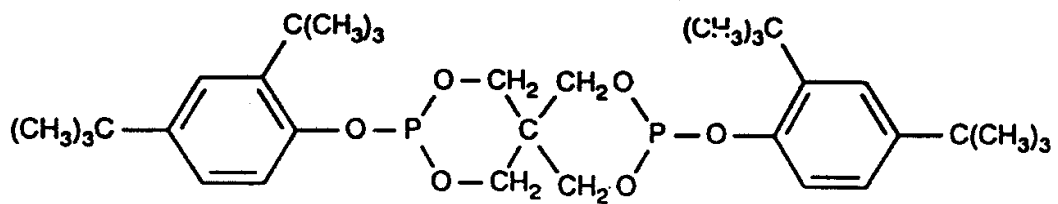
3. 金属减活化剂, 例如 N, N'-二苯基草酰胺, N-水杨醛-N'-水杨酰基肼, N, N'-二(水杨酰基)肼, N, N'-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰基)肼, 3-水杨酰氨基-1, 2, 4-三唑, 二(苯甲叉基)草酰肼, N, N'-草酰二苯胺, 间苯二甲酰肼, 癸二酰二苯基酰肼, N, N'-二乙酰基己二酰肼, N, N'-二(水杨酰基)草酰肼, N, N'-二(水杨酰基)硫代丙酰基肼。

4. 亚磷酸酯和亚膦酸酯, 例如亚磷酸三苯酯, 亚磷酸二苯基·烷基酯, 亚磷酸苯基·二烷基酯, 亚磷酸三(壬苯基), 亚磷酸三月桂酯, 亚磷酸三(十八烷酯), 二(十八烷醇)·季戊四醇二亚磷酸酯, 亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯酯), 二异癸醇·季戊四醇二亚磷酸酯, 二(2, 4-二叔丁基苯酯)·季戊四醇二亚磷酸酯, 二(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚)·季戊四醇二亚磷酸酯, 二(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯酚)·季戊四醇二亚磷酸酯, 二(2, 4, 6-三叔丁基苯酚)·季戊四醇二亚磷酸酯, 三(十八烷醇)·山梨醇三亚磷酸酯, 4, 4'-联苯基二亚膦酸四(2, 4-二叔丁基苯酯), 6-异辛氧基-2, 4, 8, 10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1, 3, 2-二氧杂磷杂环辛烷(dioxaphosphocin), 6-氟-2, 4, 8, 10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1, 3, 2-二氧杂磷杂环辛烯, 亚磷酸二(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)·甲基酯, 亚磷酸二(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)·乙基酯。

特别优选下列亚磷酸酯:

亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯基)酯;





更优选亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯。

5. 羟胺类化合物, 例如, N, N-二苯甲基羟胺, 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, 衍生于氯化动物脂胺的 N, N-二烷基羟胺。

6. 硝酮, 例如 N-苯甲基- $\alpha$ -苯基硝酮, N-乙基- $\alpha$ -甲基硝酮, N-辛基- $\alpha$ -庚基硝酮, N-月桂基- $\alpha$ -十一烷基硝酮, N-十四烷基- $\alpha$ -十三烷基硝酮, N-十六烷基- $\alpha$ -十五烷基硝酮, N-十八烷基- $\alpha$ -十七烷基硝酮, N-十六烷基- $\alpha$ -十七烷基硝酮, N-十八烷基- $\alpha$ -十五烷基硝酮, N-十七烷基- $\alpha$ -十七烷基硝酮, N-十八烷基- $\alpha$ -十六烷基硝酮, 衍生于由氯化动物脂胺制得的 N, N-二烷基羟胺的硝酮。

7. 硫增效剂, 如硫连二丙酸二月桂酯或硫连二丙酸二(十八烷基酯)。

8. 过氧化物清除剂, 例如  $\beta$ -硫连二丙酸的酯如月桂酯、十八烷基酯、十四烷基酯或十三烷基酯, 巯基苯并咪唑或 2-巯基苯并咪唑的锌盐, 二丁基二硫代氨基甲酸锌, 二(十八烷基)二硫, 季戊四醇四( $\beta$ -十二烷基硫基丙酸酯)。

9. 聚酰胺稳定剂, 例如铜盐与碘化物的组合物和/或磷化合物与二价锰盐。

10. 碱性共稳定剂, 例如密胺, 聚乙烯基吡咯烷酮, 二氰胺, 氰尿酸三烯丙酯, 脲衍生物, 胍衍生物, 胺, 聚酰胺, 聚氨酯, 高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐, 如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山嵛酸镁、硬脂酸镁、蓖麻酸钠和棕榈酸钾, 邻苯二酚锑, 或邻苯二酚锡。

11. 成核剂, 例如: 无机物如滑石, 金属氧化物如二氧化钛或氧化镁、磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐(优选碱土金属的盐); 有机化

合物如一元或多元羧酸及其盐，如 4 - 叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、丁二酸钠或苯甲酸钠；聚合物，如离子共聚物（“离聚物”）。

12. 填料和增强剂，例如碳酸钙，硅酸盐，玻璃纤维，玻璃球，石棉，滑石，高岭土，云母，硫酸钡，金属氧化物和氢氧化物，碳黑，石墨，木粉和其它自然物的粉或纤维，合成纤维。

13. 其它添加剂，例如增塑剂，润滑剂，乳化剂，颜料，流变学添加剂，催化剂，流动控制剂，光学增白剂，阻燃剂，抗静电剂以及发泡剂。

14. 苯并咪唑酮类和二氢咪唑酮类化合物，例如公开于 US - A - 4 325 863、US - A - 4 338 244、US - A - 5 175 312、US - A - 5 216 052、US - A - 5 252 643、DE - A - 4 316 611、DE - A - 4 316 622、DE - A - 4 316 876、EP - S - 0 589 839 或 EP - A - 0 591 102 中的上述化合物，或 3 - [4 - (2 - 乙酰氧基乙氧基)苯基] - 5, 7 - 二叔丁基 - 苯并咪唑 - 2 - 酮，5, 7 - 二叔丁基 - 3 - [4 - (2 - 硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并咪唑 - 2 - 酮，3, 3' - 二[5,7 - 二叔丁基 - 3 - (4 - [2 - 羟乙氧基]苯基)苯并咪唑 - 2 - 酮]，5, 7 - 二叔丁基 - 3 - (4 - 乙氧基苯基)苯并咪唑 - 2 - 酮，3 - (4 - 乙酰氧基 - 3, 5 - 二甲基苯基) - 5, 7 - 二叔丁基 - 苯并咪唑 - 2 - 酮，3 - (3, 5 - 二甲基 - 4 - 戊酰氧基苯基) - 5, 7 - 二叔丁基 - 苯并咪唑 - 2 - 酮。

优选的光稳定剂选自 2.1, 2.6 和 2.7, 例如 Chimassorb 944, Chimassorb 119, Tinuvin 234, Tinuvin 312, Tinuvin 622 和 Tinuvin 700 型光稳定剂。进一步优选芳族亚磷酸酯和亚膦酸酯。

按已知方式进行固相后缩聚。可参见文献 EP - A - 0090915 或 S.A.Jabarin 等人在应用聚合物科学杂志 (Journal of Applied Polymer Science), 32 卷 5315 - 5335 (1986) 中的文章。在该新方法中，将缩聚物加热到低于熔点约 100 - 5 °C。在特别优选的新方法中，把缩聚物加热到低于熔点约 60 - 5 °C，特别是低于

约 40 ~ 50 °C。在该温度范围，缩聚物用惰性气体流或在真空下处理直到获得所希望的高粘度或如需要缩聚物的支化、交联或部分交联度。

位阻羟苯基烷基膦酸酯或单酯和选自环氧化物、噁唑啉、噁唑酮、噁嗪、异氰酸酯、酞、酰基内酰胺、马来酰亚胺、醇、碳化二亚胺和酯的多官能化合物可彼此独立地以液态、粉末、颗粒形式或以致密形式或另外在载体材料如硅胶上或与聚合物粉末或蜡如聚乙烯蜡一起加入。

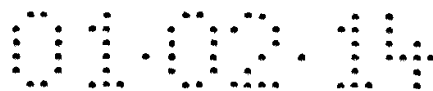
每 100 份缩聚物优选加入 0.01~5 份位阻羟苯基烷基膦酸酯或单酯或 0.01~5 份位阻羟苯基烷基膦酸酯或单酯或 0.01~5 份选自环氧化物、噁唑啉、噁唑酮、噁嗪、异氰酸酯、酞、酰基内酰胺、马来酰亚胺、醇、碳化二亚胺和酯的多官能化合物。特别优选使用 0.02 ~ 2 份，特别是 0.05 ~ 1 份位阻羟苯基烷基膦酸酯或单酯或 0.02~2 份，特别是 0.05 ~ 1 份选自环氧化物、噁唑啉、噁唑酮、噁嗪、异氰酸酯、酞、酰基内酰胺、马来酰亚胺、醇、碳化二亚胺和酯的多官能化合物。

位阻羟苯基烷基膦酸酯或单酯和选自环氧化物、噁唑啉、噁唑酮、噁嗪、异氰酸酯、酞、酰基内酰胺、马来酰亚胺、醇、碳化二亚胺和酯的多官能化合物的量取决于聚合物最初的分子量和所需的最终分子量。例如对于严重破坏的缩聚物即低分子量缩聚物，优选位阻羟苯基烷基膦酸酯或单酯或位阻羟苯基烷基膦酸酯或单酯和选自环氧化物、噁唑啉、噁唑酮、噁嗪、异氰酸酯、酞、酰基内酰胺、马来酰亚胺、醇、碳化二亚胺和酯的多官能化合物在较高分子量范围。相反如果仅需略提高分子量则使用低浓度添加剂。

如果需要交联或部分交联的即不溶性缩聚物，则含分子中 2 个以上反应性基团的多官能化合物优选以较高浓度使用。

另外也可通过反应时间和温度控制最终分子量和交联度。

如果缩聚物是回收料，它也可与新鲜材料混合或与新鲜材料一起使用于例如共挤出工艺中。在这种情况下，稳定和提高分子量可彼此独立地进行。



本发明还涉及位阻羧苯基烷基膦酸酯或单酯在提高缩聚物的分子量中的用途。关于该用途的优选同该方法的优选。

本发明还涉及一种混合物在提高缩聚物分子量中的用途，该混合物包括至少一种位阻羧苯基烷基膦酸酯或单酯和选自环氧化物、磷唑啉、磷唑酮、磷嗪、异氰酸酯、酞、酰基内酰胺、马来酰亚胺、醇、碳化二亚胺和酯的多官能化合物有关该用途的优选同方法和优选。

本发明还涉及一种组合物，包括 a) 缩聚物回收料和 b) 至少一种位阻羧苯基烷基膦酸酯或单酯。本发明还涉及一种组合物，包括 a) 缩聚物回收料，b) 至少一种位阻羧苯基烷基膦酸酯或单酯和 c) 至少一种选自环氧化物、磷唑啉、磷唑酮、磷嗪、异氰酸酯、酞、酰基内酰胺、马来酰亚胺、醇、碳化二亚胺和酯的多官能化合物。

有关该组合物的优选同方法的优选。

下列实施例更详细地说明本发明而不限制其范围。在说明书的余下部分，除非另有说明，份和百分比皆用重量表示。

#### 实施例 1-6 用固相缩聚提高用过的 PET 的分子量

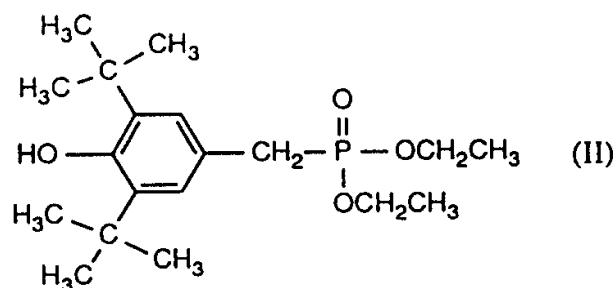
来自瓶子收集站（产地：瑞士）的用过的 PET 材料在 260℃ 的双螺杆挤出机中加入表 1 所示的添加剂挤出，将挤出物造粒，并将颗粒随后在转鼓干燥器中于 230℃ 和约 100 Pa 下进行缩聚 23 小时。在 30℃ 下使用 1g 聚合物在 100g 1: 1 的邻-二氯苯和苯酚的混合物中的溶液测定聚合物的特性粘度 ( $\eta$ )。结果给出在表 1 中。特性粘度越高，分子量的提高越多。在“特性粘度”栏中的“不可溶”表示不能测出特性粘度，因为在 30℃ 下 1g 聚合物在 100g 1: 1 的邻-二氯苯和苯酚的混合物中不能溶解。

表 1

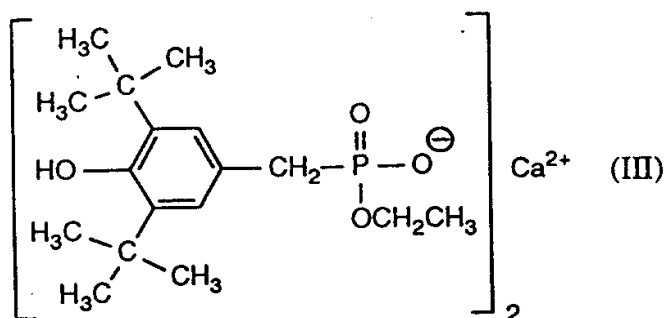
实施例	添加剂	特性粘度 [ $\eta$ ] [dl/g]	
		挤出后	固相缩聚后
1	-	0.44	0.89
2	0.25% 的 Irganox 1425	0.47	1.08
3	0.25% 的 Irganox 1222	0.51	1.18
4	0.25% 的 Irganox 1425 0.25% 的 Irganox 1010	0.47	1.18
5	0.25% 的 Irganox 1425 0.25% 的 pentaerythritol	0.48	不可溶
6	0.25% 的 Irganox 1425 0.25% 的 Araldit GT 6071	0.46	不可溶

表 1 表明按照本发明的实施例 2 - 6 的特性粘度的明显提高, 意味着分子量的提高。

Irganox<sup>R</sup> 1222(Ciba-Geigy) 是式 II 化合物



Irganox<sup>R</sup> 1425 是式 III 化合物



Irganox<sup>R</sup> 1010(Ciba-Geigy)是四[3 - ( 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟苯基 ) 丙酸]季戊四醇酯。

Araldit<sup>R</sup> GT6071(Ciba-Geigy)是环氧化物数为 2.15~2.22eq/kg 和软化度为 70 - 75 ℃ 的双酚 A 二缩水甘油醚。

实施例 7 和 8 用固相缩聚提高用过的 PET 的分子量

来自瓶子收集站 (产地: 瑞士) 的用过的 PET 材料在 280 ℃ 的双螺杆挤出机中加入表 2 所示的添加剂挤出, 将挤出物造粒, 并将颗粒随后在转鼓干燥器中于 230 ℃ 和约 1mbar 下进行缩聚 23 小时。在 30 ℃ 下使用 1g 聚合物在 100g 1: 1 的邻 - 二氯苯和苯酚的混合物中的溶液类似实施例 1 测定聚合物的特性粘度 ( $\eta$ )。结果给出在表 2 中。特性粘度越高, 分子量的提高越多。在“特性粘度”栏中的“不可溶”表示不能测出特性粘度, 因为在 30 ℃ 下 1g 聚合物在 100g 1: 1 的邻 - 二氯苯和苯酚的混合物中不能溶解。

表 2

实 施 · 例	添 加 剂	特 性 粘 度 $[\eta]$ (dl/g)					
		挤 出 后	在 230 °C 下 固 相 缩 聚 后				
			1 小 时	3 小 时	5 小 时	10 小 时	23 小 时
7	-	0.70	0.71	0.76	0.81	0.91	1.10
8	0.20% 的 Irganox 1425 0.50% 的 Araldit GT 6071	0.66	0.73	0.83	交联的	交联的	交联的