



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101628990 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 18

(21) 申请号 200810137786. 6

(22) 申请日 2008. 07. 18

(30) 优先权数据

2007-189738 2007. 07. 20 JP

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 相马陵史 木村健治 秋庭真继

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘元金 孙秀武

(51) Int. Cl.

C08K 5/13(2006. 01)

C08K 5/134(2006. 01)

C08L 101/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1446190 A, 2003. 10. 01, 说明书第 2 页第
6 段 - 第 4 页第 6 段, 第 9 页第 7 段.

US 5214193 A, 1993. 05. 25, 第 1 栏第 6 行 -
第 6 栏第 35 行.

US 4365032 A, 1982. 12. 21, 说明书第 11 栏
实施例 3.

CN 1446190 A, 2003. 10. 01, 说明书第 2 页第
6 段 - 第 4 页第 6 段, 第 9 页第 7 段.

EP 0144477 A1, 1985. 06. 19, 说明书摘要.

审查员 韩晓洁

权利要求书2页 说明书12页 附图3页

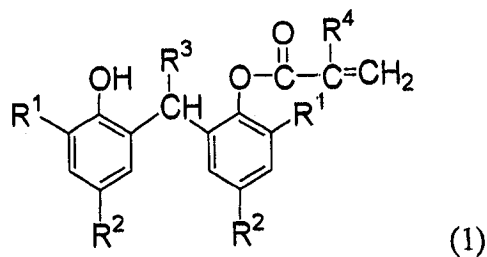
(54) 发明名称

稳定剂、其制造方法、使用其的热塑性聚合物
组合物

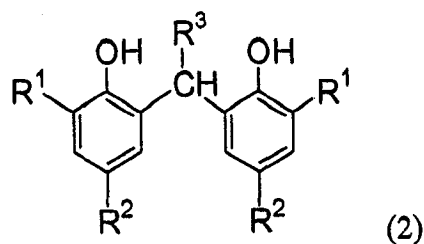
(57) 摘要

本发明涉及稳定剂、其制造方法、使用其的热
塑性聚合物组合物和稳定化热塑性聚合物的方
法。本发明提供稳定剂、其制造方法以及包含该
稳定剂的热塑性聚合物组合物,所述稳定剂包含
双酚单酯和双酚系化合物为主要组分,其中,在由
该稳定剂的色谱分析所获得的色谱图中,当设双
酚单酯的面积为 100 时,双酚系化合物的面积为
0. 15 ~ 70 ;以及下述稳定剂和制造该稳定剂的方
法:与传统稳定剂相比,该稳定剂能通过用该稳
定剂稳定化热塑性聚合物的方法把稳定剂混合进
热塑性聚合物而进一步改进热塑性聚合物的加工
稳定性。

1. 包含由下式 (1) 代表的双酚单酯：



和由下式 (2) 代表的双酚系化合物：



作为主要组分的稳定剂,式 (1) 中各 R^1 和 R^2 独立地代表叔戊基, R^3 代表甲基, 和 R^4 代表氢原子; 式 (2) 中 $R^1 \sim R^3$ 与上述相同, 其中,

在由稳定剂的液相色谱分析所获得的色谱图中, 当由式 (1) 代表的双酚单酯的面积设定为 100 时, 由式 (2) 代表的双酚系化合物的面积为 0.15 ~ 70。

2. 按照权利要求 1 的稳定剂, 其中每 100 重量份稳定剂中, 由式 (1) 代表的双酚单酯和由式 (2) 代表的双酚系化合物的总量是 95 重量份或更多。

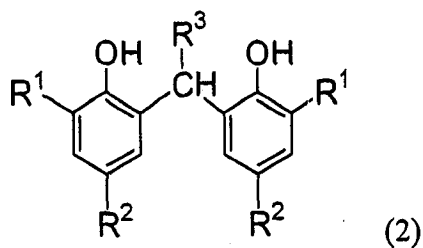
3. 制造按照权利要求 1 的稳定剂的方法, 包含下列步骤：

混合由式 (1) 代表的双酚单酯和由式 (2) 代表的双酚系化合物, 和

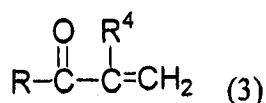
调节要混合的由式 (1) 代表的双酚单酯和由式 (2) 代表的双酚系化合物的量, 使得在由所得混合物的液相色谱分析所获得的色谱图中, 当由式 (1) 代表的双酚单酯的面积设定为 100 时, 由式 (2) 代表的双酚系化合物的面积为 0.15 ~ 70。

4. 按照权利要求 3 的制造稳定剂的方法, 其中, 把 0.1 ~ 45 重量份由式 (2) 代表的双酚系化合物混合进 100 重量份由式 (1) 代表的双酚单酯中。

5. 制造按照权利要求 1 的稳定剂的方法, 包含如下一步：使由下式 (2) 代表的双酚系化合物

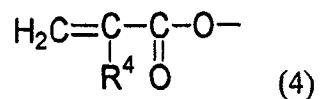


与由下式 (3) 代表的羧酸系化合物



发生酯化反应, 在式 (3) 中, R^4 与前述同, R 代表羟基、卤原子、含 1 ~ 4 个碳原子的烷

氧基或由下式 (4) 代表的基团：



其中 R⁴ 与前述同, 其中, 由式 (3) 代表的羧酸系化合物的用量, 相对于 1mol 由式 (2) 代表的双酚系化合物, 为 0.3 ~ 0.6mol。

6. 包含相对于 100 重量份热塑性聚合物用 0.01 ~ 5 重量份按照权利要求 1 的稳定剂的热塑性聚合物组合物。

7. 使热塑性聚合物稳定化的方法, 包含相对于 100 重量份热塑性聚合物加入 0.01 ~ 5 重量份按照权利要求 1 的稳定剂。

稳定剂、其制造方法、使用其的热塑性聚合物组合物

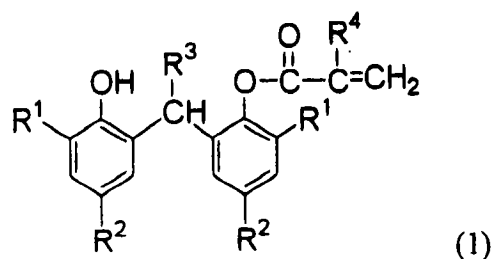
[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及稳定剂，其制造方法、使用该稳定剂的热塑性聚合物组合物和使热塑性聚合物稳定化的方法。

[0003] 背景技术描述

[0004] 为了提高聚丙烯和聚苯乙烯之类的热塑性聚合物的物理学性能，如加工稳定性、弹性、粘结性、抗冲性、耐染性和耐热性，已复合进由下式 (1) 代表的双酚单酯作为稳定剂：

[0005]



[0006] 其中，各 R^1 和 R^2 独立地代表含 1 ~ 5 个碳原子的烷基， R^3 代表氢原子或含 1 ~ 3 个碳原子的烷基，和 R^4 代表氢原子或甲基（例如，参考日本专利未决公开号 01-168643（专利文献 1）和日本专利未决公开号 03-88841（专利文献 2））。

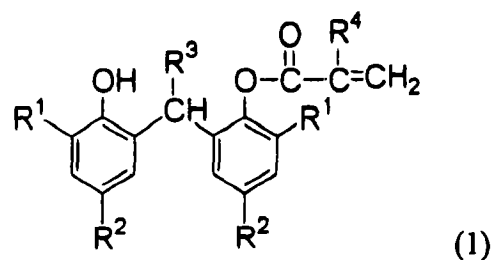
[0007] 一般而言，由于存在下述可能性：在稳定剂内存在少量杂质对稳定化性能，包括加工稳定性在内，有不良影响，所以可购买并使用纯化到高纯度因而不含杂质的稳定剂。例如，可购买并使用以日本专利未决公开号 04-327558（专利文献 3）中所公开的纯化法纯化到几乎完全纯的双酚单酯作为稳定剂。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明的目的是提供稳定剂，与传统稳定剂相比，能通过把该稳定剂混合进热塑性聚合物来进一步提高热塑性聚合物的加工稳定性；以及 制造该稳定剂的方法。

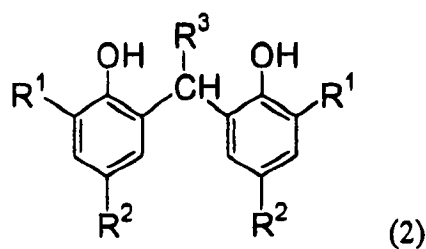
[0010] 本发明的稳定剂含有由下式 (1) 代表的双酚单酯

[0011]



[0012] 和由下式 (2) 代表的双酚系化合物

[0013]



[0014] 作为主要组分,式(1)中各 R^1 和 R^2 独立地代表含1~5个碳原子的烷基, R^3 代表氢原子或含1~3个碳原子的烷基,和 R^4 代表氢原子或甲基;式(2)中 $R^1 \sim R^3$ 与前述同,其特征在于,在由该稳定剂的液相色谱分析所获得的色谱图中,当由式(1)代表的双酚单酯的面积设定为100时,由式(2)代表的双酚系化合物的面积为0.15~70。

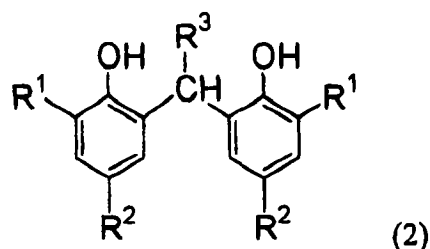
[0015] 在本发明的稳定剂中,由式(1)代表的双酚单酯和由式(2)代表的双酚系化合物的总量,相对于100重量份稳定剂,优选是95重量份或更多。

[0016] 本发明是制造上述本发明稳定剂的方法,包括下列步骤:混合由式(1)代表的双酚单酯和由式(2)代表的双酚系化合物,和调节由式(1)代表的双酚单酯和由式(2)代表的双酚系化合物的量,使得在由所得混合物的液相色谱分析所得到的色谱图中,当由式(1)代表的双酚单酯的面积设定为100时,混合进的由式(2)代表的双酚系化合物的面积为0.15~70。

[0017] 在制造按照本发明稳定剂的方法中,优选把0.1~45重量份由式(2)代表的双酚系化合物混合进100重量份由式(1)代表的双酚单酯中。

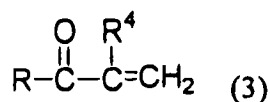
[0018] 本发明也是制造本发明上述稳定剂的方法,包括如下步骤:使由下式(2)代表的双酚系化合物

[0019]



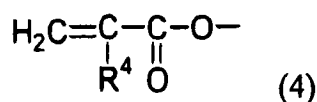
[0020] 和由下式(3)代表的羧酸系化合物

[0021]



[0022] 发生酯化反应,式(3)中 R^4 与前述同, R 代表羟基、卤原子、含1~4个碳原子的烷氧基或由下式(4)代表的基团:

[0023]



[0024] 其中, R^4 与前述同,在其中,由式(3)代表的羧酸系化合物的用量,相对于1mol由式(2)代表的双酚系化合物,为0.3~0.6mol。

[0025] 本发明还提供包含相对于100重量份热塑性聚合物用0.01~5重量份稳定剂的

热塑性聚合物组合物。

[0026] 本发明还提供稳定化包含相对于 100 重量份热塑性聚合物用 0.01 ~ 5 重量份稳定剂的热塑性聚合物组合物的方法。

[0027] 按照本发明,能提供下述稳定剂:与分别用由式(1)代表的双酚单酯和由式(2)代表的双酚系化合物的情况相比,通过在热塑性聚合物内复合进该稳定剂能协同地提高热塑性聚合物的加工稳定性。此外,通过用本发明的这种稳定剂,能提供加工稳定性比用传统稳定剂时更好的热塑性聚合物组合物,以及稳定化热塑性聚合物的方法,该方法能使加工稳定性比传统法时更好。

[0028] 从以下对本发明的详述,结合附图,本发明的上述和其它目的、特点、发明点和优点都将变得更加明显。

[0029] 附图简述

[0030] 图 1 是实施例 4 中所得稳定剂 D 的液相色谱图。

[0031] 图2是对比实施例3中所用的 Sumilizer GS(F) (Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造) 的液相色谱图。

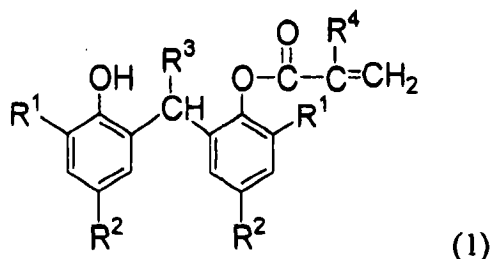
[0032] 图 3 是实施例 14 中所得稳定剂 I 的液相色谱图。

[0033] 图4是对比实施例7中所用的 Sumilizer GM(Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造)的液相色谱图。

[0034] 优选实施方案详述

[0035] 本发明的稳定剂含有由下式(1)代表的双酚单酯。

[0036]



[0037] 在代表本发明稳定剂中所用的双酚单酯的式(1)中, R¹和R²独立地代表含1~5个碳原子的烷基。烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基等。尤其优选R¹是含叔碳的烷基,即叔丁基或叔戊基。

[0038] 在代表本发明稳定剂中所用的双酚单酯的式(1)中, R³ 代表氢原子或含 1 ~ 3 个碳原子的烷基。烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基和异丙基, 其中尤其优选甲基。

[0039] 在代表本发明稳定剂中所用的双酚单酯的式(1)中, R^4 代表氢原子或甲基。

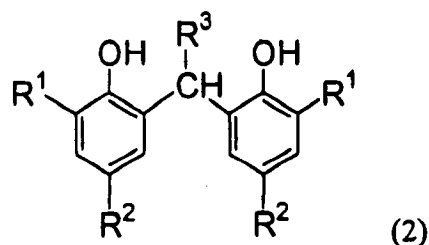
[0040] 本发明稳定剂中所用双酚单酯的具体实例包括：

[0041] 丙烯酸 2,4-二叔戊基 -6-[1-(3,5-二叔戊基 -2-羟基苯基)乙基]苯基酯、丙烯酸 2-叔丁基 -6-[1-(3-叔丁基 -2-羟基 -5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯基酯、甲基丙烯酸 2-[1-(2-羟基 -3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基酯、丙烯酸 2,4-二叔丁基 -6-[1-(3,5-二叔丁基 -2-羟基苯基)乙基]苯基酯、甲基丙烯酸 2,4-二叔丁基 -6-[1-(3,5-二叔丁基 -2-羟基苯基)乙基]苯基酯、丙烯酸 2-叔丁基 -6-[1-(3-叔丁基 -2-羟基 -5-甲基苯基)乙基]-4-甲基苯基酯、丙烯酸 2-叔丁基 -6-[1-(3-叔丁基 -2-羟基 -5-甲基苯基)丙基]-4-甲基苯基酯、丙烯酸 2-叔丁基 -6-[1-(3-叔丁

基-2-羟基-5-丙基苯基)乙基]-4-丙基苯基酯、丙烯酸 2-叔丁基-6-[1-(3-叔丁基-2-羟基-5-异丙基苯基)乙基]-4-异丙基苯基酯等。其中,优选丙烯酸 2,4-二叔戊基-6-[1-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)乙基]苯基酯和丙烯酸 2-叔丁基-6-[1-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯基酯,因为能赋予热塑性聚合物优良的加工稳定化效果。

[0042] 由式(1)代表的双酚单酯可以用由式(2)代表的双酚系化合物

[0043]



[0044] 与羧酸或其衍生物的反应而制成,在式(2)中 $R^1 \sim R^3$ 与前述同。双酚单酯优选在上述反应后用日本专利未决公开号 04-327558(专利文献 3)中公开的纯化法纯化(即在由选自含 6~12 个碳原子的芳烃的第一溶剂和选自含 1~8 个碳原子的醇的第二溶剂和含 2~3 个碳原子的脂肪腈的混合溶剂中结晶)。

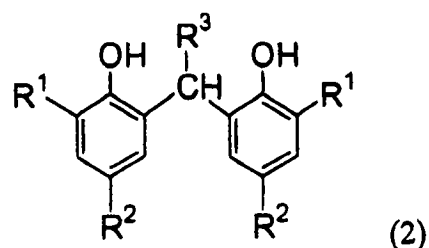
[0045] 纯化中所用的含 6~12 个碳原子的芳烃,即第一溶剂,的实例包括苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯、甲基·异丙基苯、氯苯等。选自上述芳烃的任何这些芳烃都可单独使用或其中两种或多种可组合使用。其中,优选甲苯或二甲苯,特别优选二甲苯。

[0046] 纯化中所用的含 1~8 个碳原子的醇,即第二溶剂,的实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、正辛醇、2-乙基己醇、环己醇等。此外,含 2~3 个碳原子的脂肪腈包括乙腈和丙腈。选自上述醇和脂肪腈的任何这些醇和脂肪腈都可以单独使用或其中的两种或多种可组合使用。

[0047] 商品双酚单酯当然可以用作本发明稳定剂中由式(1)代表的双酚单酯,具体地,能优选 Sumilizer(商品名)GS(F)(Sumitomo Chemical Co.Ltd. 制造)、Sumilizer(商品名)GS(Sumitomo Chemical Co.Ltd. 制造)、Sumilizer(商品名)GM(Sumitomo Chemical Co.Ltd. 制造)、Sumilizer(商品名)GM(F)(Sumitomo Chemical Co.Ltd. 制造)等。

[0048] 本发明的稳定剂除了上述双酚单酯外,还含有由下式(2)代表的双酚系化合物。在制造上述由式(1)代表的双酚单酯时,也用双酚系化合物为原材料。

[0049]



[0050] 在代表本发明稳定剂中所用的双酚系化合物的式(2)中, $R^1 \sim R^3$ 分别与式(1)中的 $R^1 \sim R^3$ 相同。

[0051] 本发明稳定剂中所用双酚系化合物的具体实例包括 2,2'-亚乙基双(4,6-二叔戊基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔戊基苯

酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚丙基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-丙基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丙基苯酚)等,以及在其中,特别优选2,2'-亚乙基双(4,6-二叔戊基苯酚)和2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),因为能赋予热塑性聚合物优良的加工稳定化效果。

[0052] 由式(2)代表的双酚系化合物能通过缩合相应的2,4-二烷基苯酚和醛而制成。上述双酚系化合物优选在上述缩合反应后进行纯化,方法是,例如,在由选自含6~12个碳原子的芳烃的第一溶剂和选自含1~8个碳原子的醇的第二溶剂和含2~3个碳原子的脂肪腈的混合溶剂内结晶。此外,商品双酚系化合物当然可用作双酚系化合物。

[0053] 本发明的稳定剂含有由式(1)代表的双酚单酯和由式(2)代表的双酚系化合物,从而在由液相色谱分析所获得的色谱图中,当设由式(1)代表的双酚单酯的面积为100时,由式(2)代表的双酚系化合物的面积为0.15~70。由于上述双酚系化合物的面积是在上述范围内,所以热塑性聚合物的加工稳定性能得到提高。此外,上述双酚系化合物的含量,相对于上述双酚单酯为100的面积,优选在0.15~50范围内,特别优选在0.18~40范围内。

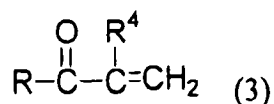
[0054] 传统上已知的和合适的添加剂当然能以不妨碍本发明效果的范围加进本发明的稳定剂。这类添加剂的实例包括紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、金属钝化剂、成核剂、润滑剂、抗静电剂、阻燃剂、填料、颜料、增塑剂、防粘剂、表面活性剂、加工助剂、发泡剂、乳化剂、增白剂、硬脂酸钙和水滑石之类的中和剂、粘合剂等等。

[0055] 在本发明的稳定剂中,由式(1)代表的双酚单酯和由式(2)代表的双酚系化合物的总量,优选每100重量份稳定剂中有90重量份或更多,即使加进了上述添加剂,更优选95重量份或更高。在上述双酚单酯和双酚系化合物的总量小于90重量份的情况下,存在加工稳定化效果变得不足的危险。

[0056] 本发明稳定剂的形式不受特别限制。但通常优选粉末状、粒状、丸状、箔状和类似形式。

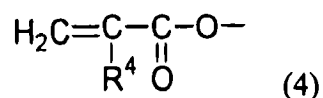
[0057] 本发明稳定剂的制造方法不受特别限制,只要稳定剂是由式(1)代表的双酚单酯和由式(2)代表的双酚系化合物(和上述适当的添加剂,如果需要)的混合物即可。但是,稳定剂优选能通过获得含有由式(2)代表的双酚系化合物的由式(1)代表的双酚单酯的方法制造,包括如下步骤:使由下式(3)代表的羧酸系化合物

[0058]



[0059] 与由式(2)代表的双酚系化合物,以日本专利未决公开号04-264051中所述的方法进行酯化反应,在式(3)中, R^4 与前述同,R代表羟基、卤原子、含1~4个碳原子的烷氧基或由下式(4)代表的基团,

[0060]



[0061] 其中 R^4 与前述同。本发明还提供制造本发明稳定剂的这种方法。在包括上述酯

化反应步骤的制造稳定剂的方法中,由式(3)代表的羧酸化合物的用量,相对于 1mol 由式(2)代表的双酚系化合物,为 0.3 ~ 0.6mol,优选 0.4 ~ 0.6mol。

[0062] 此外,本发明还提供制造稳定剂的方法,在其中混合由式(1)代表的双酚单酯和由式(2)代表的双酚系化合物,以及调节要混合的由式(1)代表的双酚单酯和由式(2)代表的双酚系化合物的量,使得在由所得混合物的液相色谱分析所得到的色谱图中,当设由式(1)代表的双酚单酯的面积为 100 时,由式(2)代表的双酚系化合物的面积为 0.15 ~ 70。在这种情况下,本发明的稳定剂制造如下:用混合器,如 Henschel 混合器、超级混合器和高速混合器,混合已经分离和纯化的由式(2)代表的双酚系化合物和由式(1)代表的双酚单酯。此外,由式(2)代表的双酚系化合物的混入量,相对于 100 重量份由式(1)代表的双酚单酯,优选为 0.1 ~ 45 重量份,更优选 0.5 ~ 25 重量份。

[0063] 把上述适当的添加剂混进本发明稳定剂的方法的实例包括,例如,下列方法:用混合器,如容器旋转混合器和搅拌型混合器,混合由式(1)代表的双酚单酯、由式(2)代表的双酚系化合物和添加剂;把由式(1)代表的双酚单酯、由式(2)代表的双酚系化合物和添加剂溶解或分散进一种或多种选自含 6 ~ 12 个碳原子的芳烃、含 1 ~ 8 个碳原子的醇和含 2 ~ 3 个碳原子的脂肪腈的溶剂中,然后在减压下除去溶剂。

[0064] 本发明的稳定剂可以如上所述进行混合。但是,优选把稳定剂模塑成粒状,因为这种形式难以产生粉尘等。具体实例包括下列方法:通过把由式(1)代表的双酚单酯和由式(2)代表的双酚系化合物与,需要时,上述适当的添加剂混合在一起(下文有时把这种混合物称做“该混合物”)并造粒该混合物,获得粉状稳定剂;通过用压实造粒机,如辊压实机,压实并造粒该混合物,获得箔状稳定剂;通过用单螺杆挤出机或多螺杆挤出机熔体挤出该混合物或用半干挤出机,如盘式制粒机,挤出该混合物,获得丸状稳定剂,等。

[0065] 本发明能提供下述稳定剂:与分别用由式(1)代表的双酚单酯和由式(2)代表的双酚系化合物的情况相比,通过把该稳定剂复合进热塑性聚合物能协同地提高热塑性聚合物的加工稳定性。这里,加工稳定性的改进能评价如下:捏合和混合复合的热塑性组合与本发明的稳定剂,把该混合物模塑成丸粒状,然后用熔体指数仪测定丸粒的熔体流率(MFR)。

[0066] 这里,要在其中复合进本发明稳定剂的热塑性聚合物不受特别限制,其实例包括聚丙烯-基树脂,如聚丙烯均聚物、丙烯-乙烯共聚物和丙烯-乙烯- α 烯烃三元共聚物;聚乙烯-基树脂,如高密度聚乙烯(HD-PE)、低密度聚乙烯(LD-PE)和线形低密度聚乙烯(LLDPE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和乙烯-MMA 共聚物;甲基戊烯聚合物;聚苯乙烯-基树脂,如聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯三元共聚物和高抗冲聚苯乙烯;氯化聚乙烯、聚氯代萘;氯化橡胶;聚氯乙烯;聚偏氯乙烯;甲基丙烯酸树脂;乙烯-乙醇共聚物;氟树脂;聚缩醛;接枝聚苯醚树脂;聚苯硫醚树脂;聚氨酯;聚酰胺;聚酯树脂,如聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯;聚碳酸酯;聚丙烯酸酯;聚砜;聚醚醚酮;聚醚砜;芳族聚酯树脂;邻苯二甲酸二烯丙酯预聚体;硅树脂;1,2-聚丁二烯;聚异戊二烯;丁二烯-丙烯腈共聚物;乙烯-丙烯共聚物;乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等。在其中,因良好的模塑可加工性,优选聚乙烯-基树脂、聚丙烯-基树脂和聚苯乙烯-基树脂,以及特别优选聚丙烯-基树脂和聚苯乙烯树脂。

[0067] 这里,聚丙烯-基树脂是指含源自丙烯的结构单元的聚烯烃,具体实例包括结晶

丙烯均聚物、丙烯-乙烯无规共聚物、丙烯- α -烯烃无规共聚物、丙烯-乙烯- α -烯烃共聚物、含聚丙烯均聚物组分或主要含丙烯的共聚物组分以及丙烯和乙烯和/或 α -烯烃共聚物组分的聚丙烯-基嵌段共聚物等。

[0068] 在用聚丙烯-基树脂作为本发明中热塑性聚合物的情况下,可以用一种聚丙烯-基树脂,或共混并使用两种或多种。

[0069] α -烯烃一般是含4~12个碳原子的 α -烯烃,实例包括1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯等。 α -烯烃更优选是1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。

[0070] 丙烯- α -烯烃无规共聚物的实例包括丙烯-1-丁烯无规共聚物、丙烯-1-己烯无规共聚物、丙烯-1-辛烯无规共聚物等等。

[0071] 丙烯-乙烯- α -烯烃共聚物的实例包括丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物、丙烯-乙烯-1-己烯共聚物、丙烯-乙烯-1-辛烯共聚物。

[0072] 在含聚丙烯均聚物组分或主要含丙烯的共聚物组分以及丙烯和乙烯和/或 α -烯烃共聚物组分的聚丙烯-基嵌段共聚物中,主要含丙烯的共聚物组分的实例包括,例如,丙烯-乙烯共聚物组分、丙烯-1-丁烯共聚物组分、丙烯-1-己烯共聚物组分等。丙烯和乙烯和/或 α -烯烃的共聚物组分的实例包括,例如,丙烯-乙烯共聚物组分、丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物组分、丙烯-乙烯-1-己烯共聚物组分、丙烯-乙烯-1-辛烯共聚物组分、丙烯-1-丁烯共聚物组分、丙烯-1-己烯共聚物组分、丙烯-1-辛烯共聚物组分等。此外,在丙烯和乙烯和/或 α -烯烃共聚物组分中,乙烯和/或含4~12个碳原子的 α -烯烃的含量一般为0.01~20wt%。

[0073] 此外,含聚丙烯均聚物组分或主要含丙烯的共聚物组分以及丙烯和乙烯和/或 α -烯烃的共聚物组分的聚丙烯-基嵌段共聚物的实例包括,例如,丙烯-乙烯嵌段共聚物、(丙烯)-(丙烯-乙烯)嵌段共聚物、(丙烯)-(丙烯-乙烯-1-丁烯)嵌段共聚物、(丙烯)-(丙烯-乙烯-1-己烯)嵌段共聚物、(丙烯)-(丙烯-1-丁烯)嵌段共聚物、(丙烯)-(丙烯-1-己烯)嵌段共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-乙烯-1-丁烯)嵌段共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-乙烯-1-己烯)嵌段共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-1-丁烯)嵌段共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-1-己烯)嵌段共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-乙烯-1-丁烯)嵌段共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-1-丁烯)嵌段共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-1-己烯)嵌段共聚物等。

[0074] 在用聚丙烯-基树脂作为本发明中热塑性聚合物的情况下,优选结晶丙烯均聚物和含聚丙烯均聚物组分或主要含丙烯的共聚物组分以及丙烯和乙烯和/或含4~12个碳原子的 α -烯烃的共聚物组分的聚丙烯系嵌段共聚物。更优选含聚丙烯均聚物或主要含丙烯的共聚物组分以及丙烯和乙烯和/或含4~12个碳原子的 α -烯烃的共聚物组分的聚丙烯系嵌段共聚物。

[0075] 本发明稳定剂的复合量,相对于100重量份上述热塑性聚合物,优选为0.01~5重量份,更优选0.01~2重量份。在相对于100重量份上述热塑性聚合物,本发明稳定剂的复合量少于0.01重量份的情况下,存在加工稳化效果变得不足的危险,而在相对于100重量份上述热塑性聚合物本发明稳定剂的复合量超过5重量份的情况下,倾向于易发生稳定剂出现在聚合物表面上的渗析现象。

[0076] 把本发明的稳定剂复合进热塑性聚合物的方法不受特别限制,只要是已知方法即可。但实例包括下列方法:干混热塑性聚合物和稳定剂,然后用挤出机熔体挤出该混合物的方法;通过把稳定剂已溶解在如环己烷之类的溶剂中的溶液加进已完成溶液聚合的聚合物溶液中来复合稳定剂,除去溶剂,获得热塑性聚合物的方法,等。

[0077] 本发明还提供含有热塑性聚合物和相对于 100 重量份热塑性聚合物为 0.01 ~ 5 重量份本发明稳定剂的热塑性聚合物组合物。在本发明的这种热塑性聚合物组合物中,加工稳定性比用前述传统稳定剂时更好。

[0078] 本发明还提供稳定化热塑性聚合物的方法,在其中以相对于 100 重量份热塑性聚合物为 0.01 ~ 5 重量份的用量复合本发明的稳定剂。按照本发明的这种稳定化热塑性聚合物的方法,热塑性聚合物的加工稳定性能比用上述传统稳定剂时更好。

[0079] 实施例

[0080] 参考下列实施例和对比实施例对本发明作更详细的描述,但本发明不限于这些实施例。

[0081] < 实施例 1 >

[0082] 制备粉状稳定剂 A 如下:混合 99.92g 作为双酚单酯的丙烯酸 2,4-二叔戊基-6-[1-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)乙基]苯基酯(Sumi-lizer GS, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造)和 0.08g 作为双酚系化合物的 2,2'-亚乙基双(4,6-二叔戊基苯酚)与灰泥。当对稳定剂 A 进行液相色谱分析时,双酚系化合物的面积,相对于双酚单酯的面积 100,为 0.17。

[0083] 此外,用 Sumipax A-210EC(ϕ 3mm $\times$ 15cm, 填料直径:5 μ m) 为柱子和水与乙腈的混合溶液为移动相进行液相色谱分析,方法是用 280nmUV 探测器在下列条件下测定保留时间:在移动相内乙腈的比例从 75%以 0.42% /min 增加直到该比值变为 100%然后保持该状态 20 分钟。

[0084] < 实施例 2 >

[0085] 以与实施例 1 中相同的方法制备粉状稳定剂 B,但用 99.9g 双酚单酯和 0.1g 双酚系化合物。当以与实施例 1 中相同的方法对稳定剂 B 进行液相色谱分析时,双酚的面积,相对于双酚单酯的面积 100,为 0.19。

[0086] < 实施例 3 >

[0087] 以与实施例 1 中相同的方法制备粉状稳定剂 C,但用 99.5g 双酚单酯和 0.5g 双酚系化合物。当以与实施例 1 中相同的方法对稳定剂 C 进行液相色谱分析时,双酚的面积,相对于双酚单酯的面积 100,为 0.77。

[0088] < 实施例 4 >

[0089] 以与实施例 1 中相同的方法制备粉状稳定剂 D,但用 98g 双酚单酯和 2g 双酚系化合物。当以与实施例 1 中相同的方法对稳定剂 D 进行液相色谱分析时,双酚的面积,相对于双酚单酯的面积 100,为 3.68。

[0090] 这里,图 1 示意在实施例 4 中所得稳定剂 D 的液相色谱图。如图 1 所示,在稳定剂 D 的液相色谱图中,能在保留时间为 48.642min 和 58.325min 2 处观察到 2 个峰。这 2 个峰的面积、高度和面积%示于表 1。

[0091] 表 1

[0092]

	保留时间	面积	高度	面积%
峰1	48.642	178023	7240	3.553
峰2	58.325	4832900	180754	96.447
总计		5010922	187994	100.000

[0093] < 实施例 5>

[0094] 以与实施例 1 中相同的方法制备粉状稳定剂 E, 但用 80g 双酚单酯和 20g 双酚系化合物。当以与实施例 1 中相同的方法对稳定剂 E 进行液相色谱分析时, 双酚的面积, 相对于双酚单酯的面积 100, 为 36.2。

[0095] < 实施例 6>

[0096] 以与实施例 1 中相同的方法制备粉状稳定剂 F, 但用 70g 双酚单酯和 30g 双酚系化合物。当以与实施例 1 中相同的方法对稳定剂 F 进行液相色谱分析时, 双酚的面积, 相对于双酚单酯的面积 100, 为 60.6。

[0097] < 对比实施例 1>

[0098] 以与实施例 1 中相同的方法制备粉状稳定剂 G, 但用 99.95g 双酚单酯和 0.05g 双酚系化合物。当以与实施例 1 中相同的方法对稳定剂 G 进行液相色谱分析时, 双酚的面积, 相对于双酚单酯的面积 100, 为 0.12。

[0099] < 实施例 7>

[0100] 用直径为 30mm 的单螺杆挤出机 (Tanabe Plastic Co., Ltd. 制造的 VS30-28 型挤出机), 在 210℃ 下, 以 50rpm 螺杆旋转频率, 在 100 重量份作为热塑性聚合物的丙烯-乙烯嵌段共聚物 (MI :9 ~ 10g/10min) (230℃, 2.16kg) (Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造) 中, 干混进 0.2 重量份实施例 1 中所得的稳定剂 A 和 0.05 重量份硬脂酸钙, 以得到由丙烯组合物制成的粒料。

[0101] 用熔体指数仪 (TechnolSeven Co., Ltd. 制造的 L217-E14011), 把 5g 所得的粒料在 280℃ 的加热圆柱料筒内保持 15min, 然后在 280℃ 和 2.16kg 的条件下测量 MFR 值。结果示于表 3。

[0102] < 实施例 8 ~ 12 和对比实施例 2>

[0103] 这些实施例以与实施例 7 中相同的方法进行, 但用实施例 2 ~ 5 和对比实施例 1 中所得到的稳定剂 B ~ G 代替实施例 7 中所用的稳定剂 A。测得的 MFR 结果示于表 3。

[0104] < 对比实施例 3>

[0105] 该实施例以与实施例 7 中相同的方法进行, 但用 Sumilizer GS(F) (Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造) 代替实施例 7 中所用的稳定剂 A。此外, 图 2 示意对比实施例 3 中所用的 Sumilizer GS(F) 的液相色谱图。如图 2 所示, 在 Sumilizer GS(F) 的液相色谱图中, 只能在保留时间为 58.260min 处观察到一个峰 (峰 3)。该峰的面积、高度和面积%都示于表 2。此外, 测得的 MFR 结果示于表 3 (在表 3 中, 该稳定剂的名称标为“GS”)。

[0106] 表 2

[0107]

	保留时间	面积	高度	面积%
峰3	58.260	5076943	195389	100.000
总计		5076943	195389	100.000

[0108] <对比实施例 4>

[0109] 该实施例以与实施例 7 中相同的方法进行,但用 2,2'-亚乙基双(4,6-二叔戊基苯酚)代替实施例 7 中所用的稳定剂 A。测得的 MFR 结果示于表 3(在表 3 内,该稳定剂的名称标为“EB”)。

[0110] <对比实施例 5>

[0111] 该实施例以与实施例 7 中相同的方法进行,但未复合进稳定剂。测得的 MFR 结果示于表 3。

[0112] 表 3

[0113]

	稳定剂		加工稳定性	
	所用稳定剂	双酚系化合物的面积	MFR 值	相对值
实施例 7	稳定剂 A	0.17	25.88	99.7
实施例 8	稳定剂 B	0.19	25.64	98.8
实施例 9	稳定剂 C	0.77	25.46	98.1
实施例 10	稳定剂 D	3.68	25.39	97.8
实施例 11	稳定剂 E	36.2	23.39	90.1
实施例 12	稳定剂 F	60.6	24.69	95.1
对比实施例 2	稳定剂 G	0.12	26.79	103.2
对比实施例 3	GS	<0.1	25.96	100.0
对比实施例 4	EB	-	28.34	109.2
对比实施例 5	-	-	52.80	203.4

[0114] 在表 3 内,“双酚系化合物的面积”是指在液相色谱分析中,当设双酚单酯的面积为 100 时,双酚系化合物的面积。此外,在对比实施例 4 中,未给出“双酚系化合物的面积”,因为该稳定剂中不含双酚单酯。此外,在表 3 中,除了 MFR 值以外,还给出了当把对比实施例 3 的 MFR 值定为 100 时的相对值作为加工稳定性。MFR 值越小,则表示加工稳定性越好。

[0115] <实施例 13>

[0116] 以与实施例 1 中相同的方法制备粉状稳定剂 H,但用 99.92g 丙烯酸 2-叔丁基-6-[1-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)甲基-4-甲基苯基酯(Sumilizer GM, Suitomo Co., Ltd. 制造)作为双酚单酯和 0.08g 2,2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)作为双酚系化合物。当以与实施例 1 中相同的方法对稳定剂 H 进行液相色谱分析时,双酚的

面积,相对于双酚单酯的面积 100,为 0.21。

[0117] < 实施例 14>

[0118] 以与实施例 13 中相同的方法制备粉状稳定剂 I,但用 98.0g 双酚单酯和 2.0g 双酚化合物。当以与实施例 1 中相同的方法对稳定剂 I 进行液相色谱分析时,双酚的面积,相对于双酚单酯的面积 100,为 3.56。

[0119] 这里,图 3 示意在实施例 14 中所得稳定剂 I 的液相色谱图。如图 3 所示,在稳定剂 I 的液相色谱图中,能在保留时间为 31.966min 和 42.193min 这 2 处观察到 2 个峰(峰 1 和峰 2)。这 2 个峰的面积、高度和面积%示于表 4。

[0120] 表 4

[0121]

	保留时间	面积	高度	面积%
峰1	31.966	279139	10632	3.442
峰2	42.193	7831155	272346	96.558
总计		8110294	282978	100.000

[0122] < 实施例 15>

[0123] 以与实施例 13 中相同的方法制备粉状稳定剂 J,但用 80.0g 双酚单酯和 20.0g 双酚化合物。当以与实施例 1 中相同的方法对稳定剂 J 进行液相色谱分析时,双酚的面积,相对于双酚单酯的面积 100,为 42.7。

[0124] < 对比实施例 6>

[0125] 以与实施例 13 中相同的方法制备粉状稳定剂 K,但用 99.95g 双酚单酯和 0.05g 双酚化合物。当以与实施例 1 中相同的方法对稳定剂 J 进行液相色谱分析时,双酚的面积,相对于双酚单酯的面积 100,为 0.14。

[0126] < 实施例 16 ~ 18>

[0127] 这些实施例以与实施例 7 中相同的方法进行,但用实施例 13 ~ 15 和对比实施例 6 中所得的稳定剂 H ~ K 代替实施例 7 中所用的稳定剂 A。测得的 MFR 结果示于表 6。

[0128] < 对比实施例 7>

[0129] 该实施例以与实施例 7 中相同的方法进行,但用 Sumilizer GM(Sumitomo Co., Ltd. 制造)代替实施例 7 中所用的稳定剂 A。此外,图 4 示意对比实施例 7 中所用的 Sumilizer GM 的液相色谱图。如图 4 可见,在 Sumilizer GM 的液相色谱图中,只能在保留时间为 41.918min 处观察到一个峰。该峰的面积、高度和面积%示于表 5。此外,测得的 MFR 结果示于表 6(在表 6 中,该稳定剂的名称标为“GM”)。

[0130] 表 5

[0131]

	保留时间	面积	高度	面积%
峰	41.918	824044	28838	100.000
总计		824044	28838	100.000

[0132] < 对比实施例 8>

[0133] 该实施例以与实施例 7 中相同的方法进行,但用 2,2'-亚甲基-双-(6-叔丁基-4-甲基苯酚)代替实施例 7 中所用的稳定剂 A。测得的 MFR 结果示于表 6(在表 6 中,

该稳定剂的名称标为“MDP”)。

[0134] 表 6

[0135]

	稳定剂		加工稳定性	
	所用稳定剂	双酚系化合物的面积	MFR值	相对值
实施例16	稳定剂H	0.21	24.64	99.3
实施例17	稳定剂I	3.56	24.48	98.6
实施例18	稳定剂J	42.7	24.19	97.4
对比实施例6	稳定剂K	0.14	26.24	105.7
对比实施例7	GM	<0.1	24.83	100.0
对比实施例8	MDP	-	26.63	107.3

[0136] 虽然已详述和解释了本发明,但显然应理解,这些仅作为说明和举例而非限制,本发明的范围由所附权利要求各项规定。

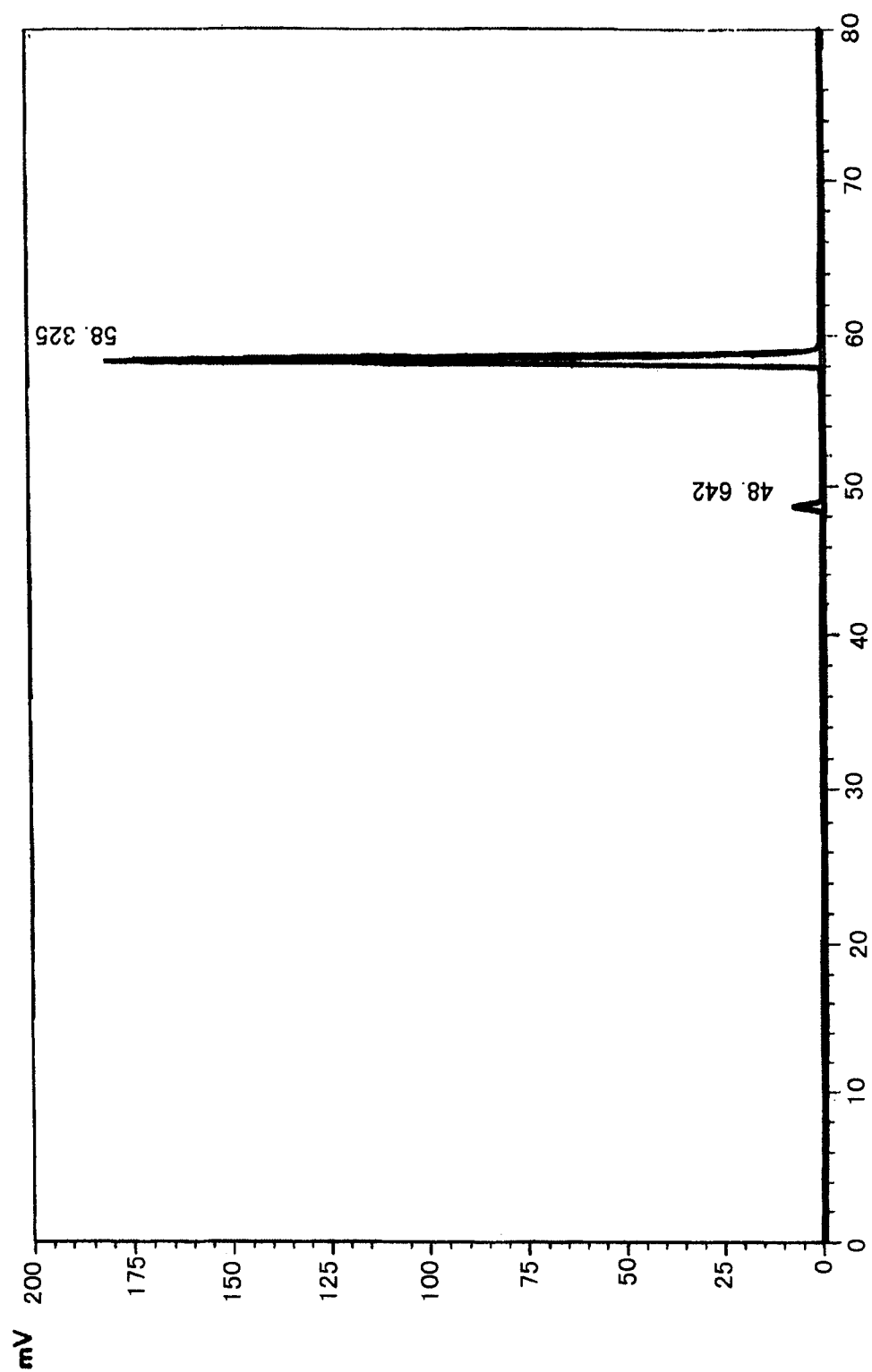


图 1

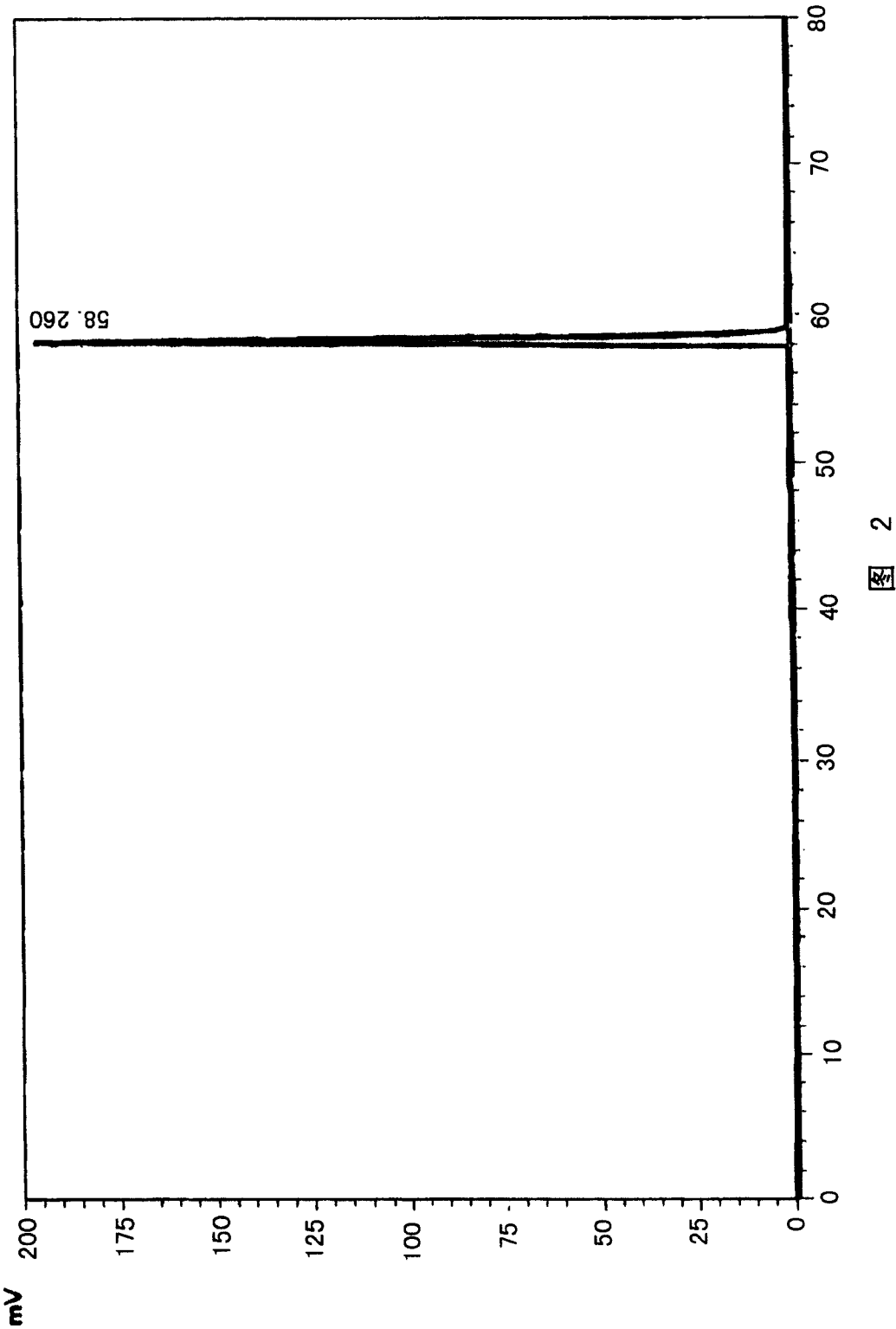


图 2

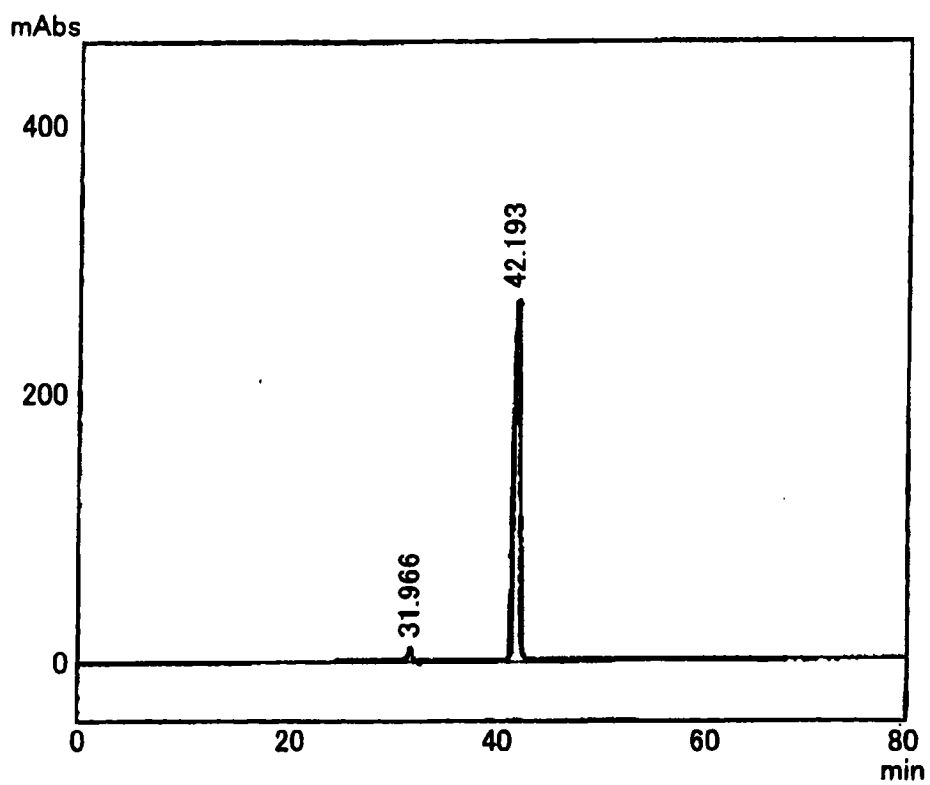


图 3

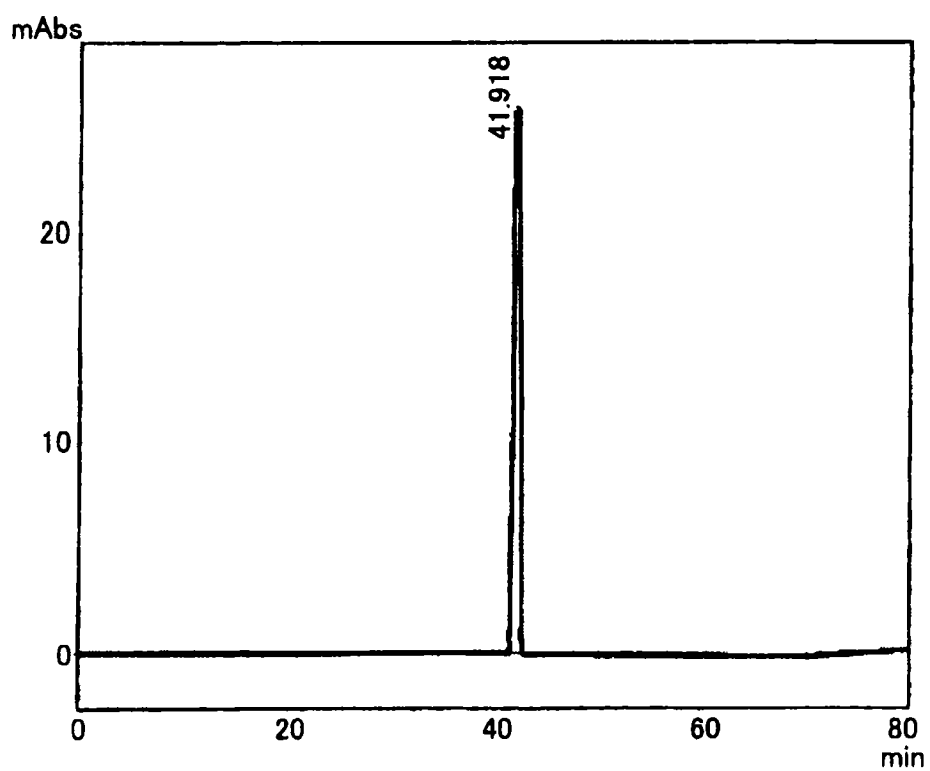


图 4