



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00103708.0

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1196740C

[22] 申请日 2000.3.1 [21] 申请号 00103708.0

[30] 优先权

[32] 1999. 3. 1 [33] US [31] 09/259724

[32] 1999. 12. 6 [33] US [31] 09/455143

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 U·L·斯塔德勒

审查员 刘立勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 钟守期

权利要求书 14 页 说明书 36 页

[54] 发明名称 滚塑法用稳定剂组合

[57] 摘要

一种生产聚烯烃中空制品的方法，它包括：在聚烯烃中加入一种稳定剂组合，包含(a)至少1种选自有机亚磷酸酯和亚磷酸酯的化合物，(b)选自下列的1种或多种化合物，i)羟胺衍生物和ii)氧化胺衍生物，以及(c)至少1种选自受阻胺稳定剂的化合物；将该混合物填入到模具中，在高于280℃的炉中加热该模具以便使该稳定化的聚烯烃熔融，围绕至少2个轴线旋转该模具，于是塑料材料便分布到整个壁上，在维持旋转的条件下冷却该模具，打开模具并取出成形的中空制品。

1. 一种生产聚烯烃中空制品的方法，它包括：在聚烯烃中加入一种稳定剂组合，包含

5 (a) 0.01 ~ 10 wt%至少 1 种选自有机亚磷酸酯和亚膦酸酯的化合物，

(b) 0.0005 ~ 5 wt%选自下列添加剂中 1 种或多种化合物，

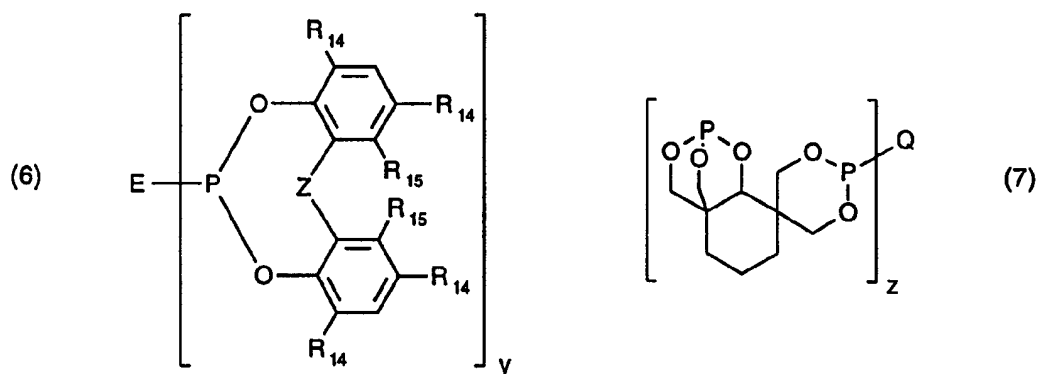
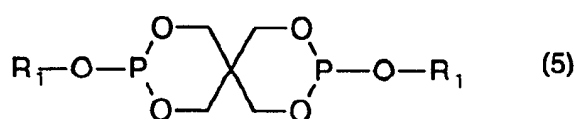
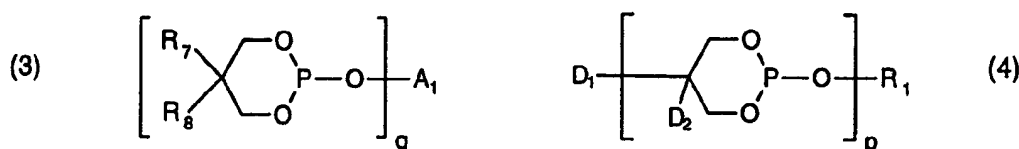
i) 羟胺衍生物和

ii) 氧化胺衍生物，以及

(c) 0.01 ~ 10 wt%至少 1 种选自受阻胺稳定剂的化合物；

10 将该混合物填入到模具中，在 280 ~ 400℃的炉中加热该模具以便使该稳定化的聚烯烃熔融，围绕至少 2 个轴线旋转该模具，于是塑料材料便分布到整个壁上，在维持旋转的条件下冷却该模具，打开模具并取出成形的中空制品。

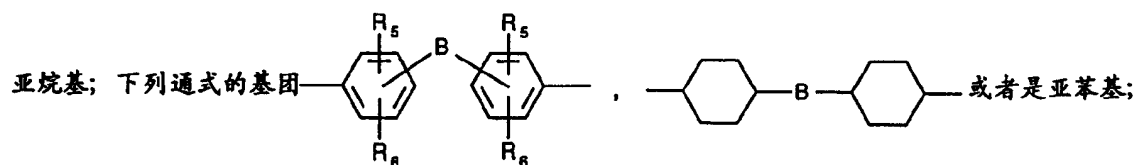
15 2. 权利要求 1 的方法，其中成分(a)的有机亚磷酸酯及亚膦酸酯选自通式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及(7)的化合物



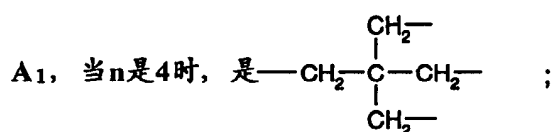
其中各下标是整数, 且

n 是 2、3 或 4; p 是 1 或 2; q 是 2 或 3; r 是 4~12; y 是 1、2 或 3; z 是 1~6;

A₁, 当 n 是 2 时, 是 C₂~C₁₈ 亚烷基; 被氧、硫或-NR₄-间隔的 C₂~C₁₂



A₁, 当 n 是 3 时, 是通式-C_rH_{2r-1}-的基团;



A_2 按照当 n 是 2 时针对 A_1 的规定;

B 是直接键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHR}_4-$ 、 $-\text{CR}_1\text{R}_4-$ 、硫、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ 亚环烷基或者
5 是在 3、4 和/或 5 位取代上 1~4 个 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基基团的亚环己基;

D_1 , 当 p 是 1 时, 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基, 而当 p 是 2 时, 是 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$;

D_2 , 当 p 是 1 时, 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基;

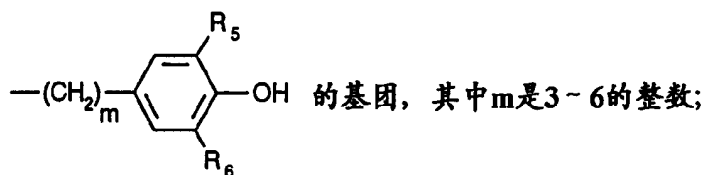
E , 当 y 是 1 时, 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基、 OR_1 或卤素,

E , 当 y 是 2 时, 是 $-\text{O}-A_2-\text{O}-$,

10 E , 当 y 是 3 时, 是通式 $\text{R}_4\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)_3$ 或 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_3$ 的基团;

Q 是至少 z 价的醇或酚的基团, 该基团通过氧原子连接到磷原子上;

R_1 、 R_2 及 R_3 彼此独立地是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基, 它是未取代的或者取代上
卤素、 $-\text{COOR}_4$ 、 $-\text{CN}$ 或 $-\text{CONR}_4\text{R}_4$; 被氧、硫或 $-\text{NR}_4-$ 间隔的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 烷基;
15 $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ 苯基烷基; $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ 环烷基、苯基或萘基; 取代上卤素、1~3 个
总共 1~18 个碳原子的烷基基团或烷氧基基团或者取代上 $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ 苯基
烷基的萘基或苯基; 或者通式



20 R_4 是氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ 环烷基或 $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ 苯基烷基,

R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基或 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 环烷基,

R_7 和 R_8 , 当 q 是 2 时, 彼此独立地是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基或一起组成 2, 3-
脱氢五亚甲基基团; 以及

R_7 和 R_8 , 当 q 是 3 时, 是甲基;

25 R_{14} 是氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ 烷基或环己基,

R_{15} 是氢或甲基, 且当存在 2 个或多个基团 R_{14} 和 R_{15} 时, 这些基团可彼此相同或不同,

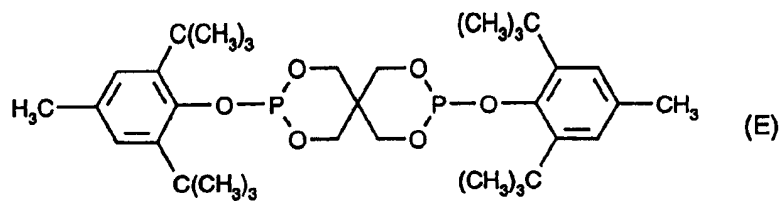
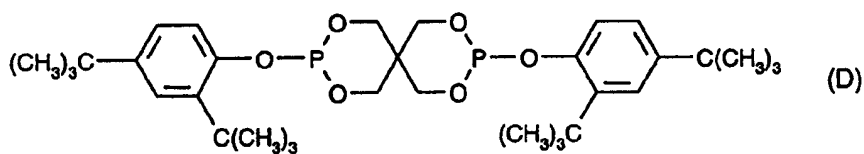
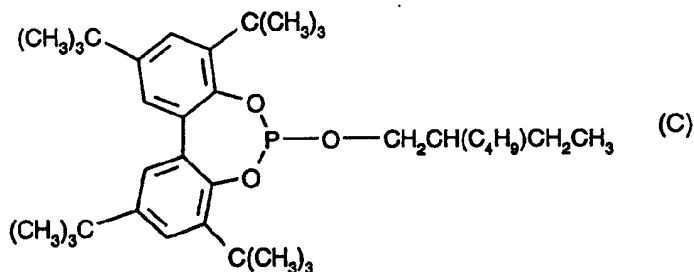
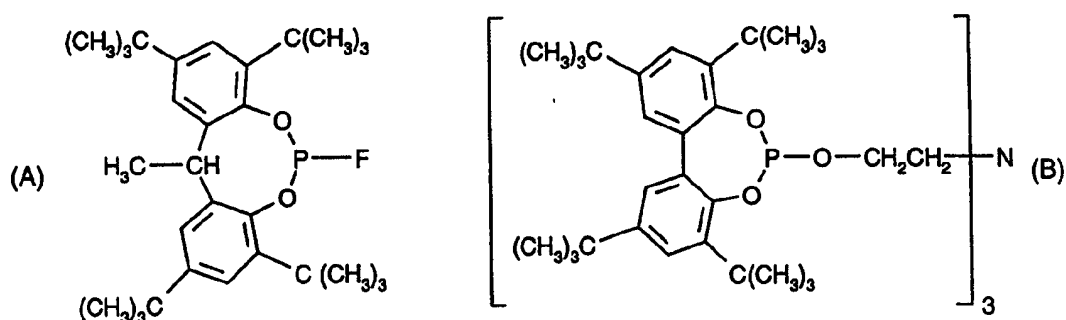
X 和 Y 各自是直接键或氧,

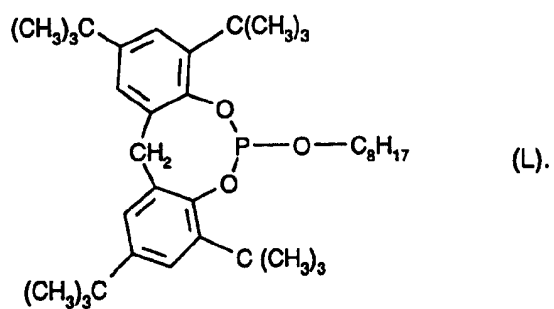
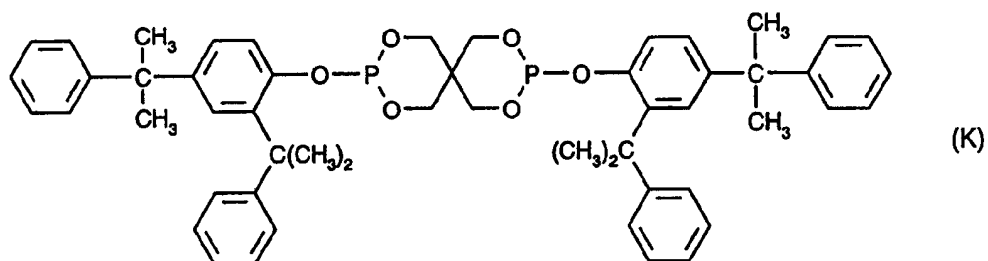
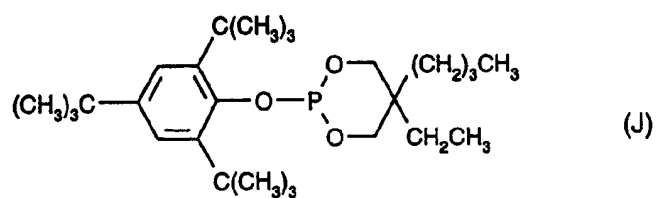
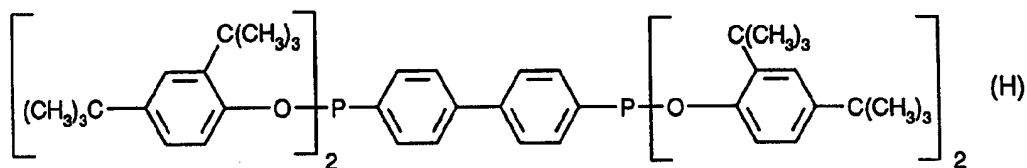
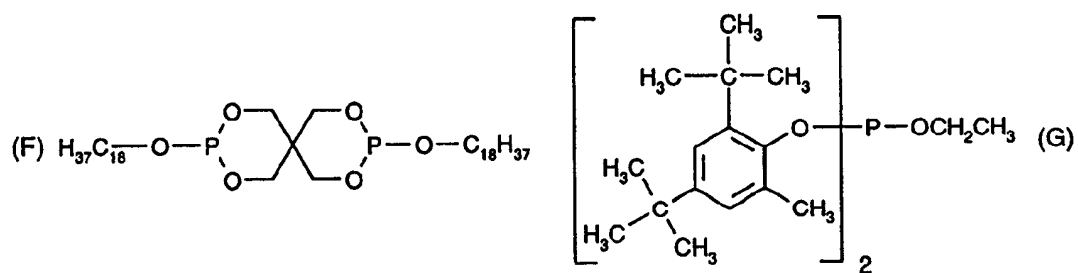
Z 是直接键、亚甲基、 $-C(R_{16})_2-$ 或硫, 以及

5

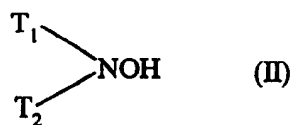
R_{16} 是 $C_1 \sim C_8$ 烷基。

3. 权利要求 1 的方法, 其中成分 (a) 的有机亚磷酸酯及亚膦酸酯选自三(2,4-叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯以及结构式 (A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(J)、(K) 及 (L)





4. 权利要求 1 的方法，其中成分(i)的羟胺衍生物具有通式(II)



其中

其中 T_1 是 1~36 个碳原子的直链或支链烷基、5~12 个碳原子的环烷基、7~9 个碳原子的芳烷基，或者所述芳烷基上取代了 1 个或 2 个 1~12 个碳原子的烷基或 1 个或 2 个卤素原子；

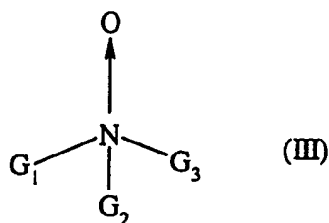
T_2 是氢或独立地具有与 T_1 相同的含义。

5. 权利要求 4 的方法，其中 T_1 和 T_2 独立地是苄基、乙基、辛基、月桂基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基。

10 6. 权利要求 1 的方法，其中成分 (i) 的羟胺衍生物选自：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-双十二烷基羟胺、N,N-双十四烷基羟胺、N,N-双十六烷基羟胺、N,N-双十八烷基羟胺、N-十六烷基-N-十四烷基羟胺、N-十六烷基-N-十七烷基羟胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟胺以及 N,N-二(氢化牛脂)羟胺。

7. 权利要求 1 的方法，其中成分 (i) 是由 N,N-二(氢化牛脂)胺直接氧化生成的 N,N-二(烷基)羟胺。

8. 权利要求 1 的方法，其中成分 (ii) 的氧化胺衍生物具有通式 (III)



其中

G_1 与 G_2 彼此独立地是 6~36 个碳原子的直链或支链烷基、6~12 个碳原子的芳基、7~36 个碳原子的芳烷基、7~36 个碳原子的烷芳

基、5~36个碳原子的环烷基、6~36个碳原子的烷基环烷基或6~36个碳原子的环烷基烷基。

G_3 是 1~36 个碳原子的直链或支链烷基、6~12 个碳原子的芳基、7~36 个碳原子的芳烷基、7~36 个碳原子的烷芳基、5~36 个碳原子的环烷基、6~36 个碳原子的烷基环烷基或 6~36 个碳原子的环烷基烷基；前提是 G_1 、 G_2 和 G_3 中至少 1 个包含 b-碳-氢键；以及

其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基及环烷基烷基基团可由 1~16 个 -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-COO-、-OCO-、-CO-、-NG₄-、-CONG₄- 及 -NG₄CO- 基团间隔开，或者其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基及环烷基烷基基团可取代上 1~16 个选自下列的基团：-OG₄、-SG₄、-COOG₄、-OCOG₄-、-COG₄-、-N(G₄)₂、-CON(G₄)₂、-NG₄COG₄ 及含 -C(CH₃)(CH₂R_x)NL(CH₂R_x)(CH₃)C- 基团的 5-及 6-元环，或者其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基及环烷基烷基基团既被上述基团所间隔又取代上所述基团；以及

其中

G_4 独立地是氢或 1~8 个碳原子的烷基；

R_x 是氢或甲基；

L 是 C₁₋₃₀ 直链或支链烷基部分，-C(O)R 部分，其中 R 是 C₁₋₃₀ 直链或支链烷基基团，或者是 -OR 部分，其中 R 是 C₁₋₃₀ 直链或支链烷基基团；以及

其中所述芳基基团可取代上 1~3 个：卤素、1~8 个碳原子的烷基、1~8 个碳原子的烷氧基或以上的组合。

9. 权利要求 8 的方法，其中 G_1 与 G_2 独立地是 6~22 个碳原子的直链或支链烷基，而 G_3 是 1~22 个碳原子的直链或支链烷基。

10. 权利要求 8 的方法，其中 G_3 是甲基。

11. 权利要求 8 的方法，其中 G_1 与 G_2 独立地是 12~22 个碳原子的直链或支链烷基，且其中 G_3 是甲基。

12. 权利要求 8 的方法，其中 G_1 、 G_2 及 G_3 彼此独立地是 12~22 个碳原子的直链或支链烷基。

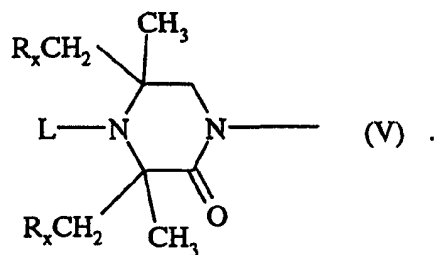
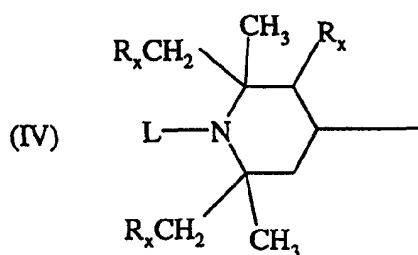
13. 权利要求 8 的方法，其中成分(ii)的氧化胺衍生物选自二癸基甲基氧化胺、三癸基氧化胺、三(十二烷基)氧化胺及三(十六烷基)氧化胺。

14. 权利要求 8 的方法, 其中 G_1 、 G_2 及 G_3 中至少一个包含 -O-、-S-、-SO-、-COO-、-CO- 或 -CONG₄- 中的至少 1 个部分。

15. 权利要求 1 的方法, 其中氧化胺衍生物是聚(氧化胺)。

16. 权利要求 15 的方法, 其中聚(氧化胺)包含 -O-、-S-、-SO-、-COO-、-CO- 或 -CONG₄- 中的至少 1 个部分。

17. 权利要求 8 的方法, 其中 G_1 、 G_2 及 G_3 中 1 个或多个取代上了 1~16 个通式 (IV) 和 (V) 的基团,

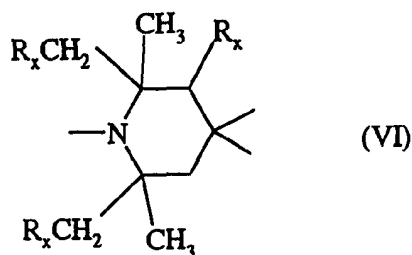


10 其中

R_x 是氢或甲基;

L 是 C_{1-30} 直链或支链烷基部分, -C(O)R 部分, 其中 R 是 C_{1-30} 直链或支链烷基基团, 或者是 -OR 部分, 其中 R 是 C_{1-30} 直链或支链烷基基团。

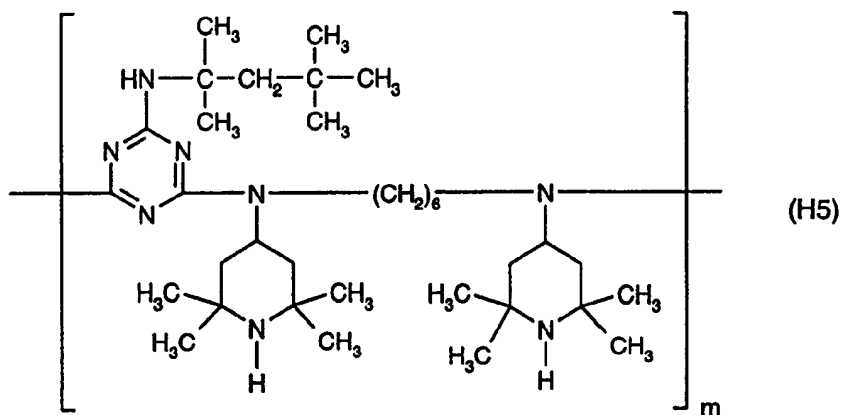
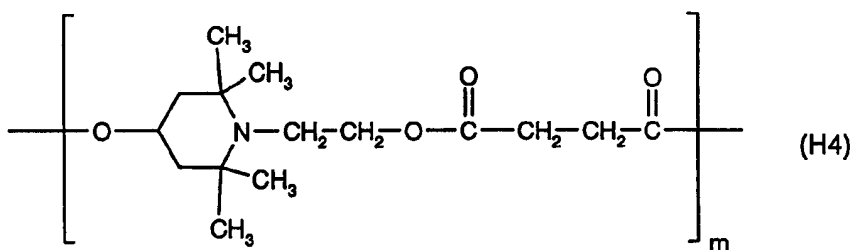
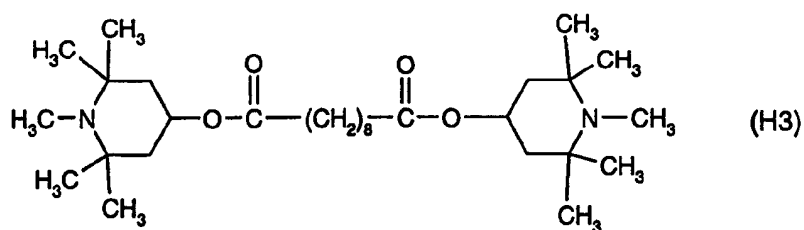
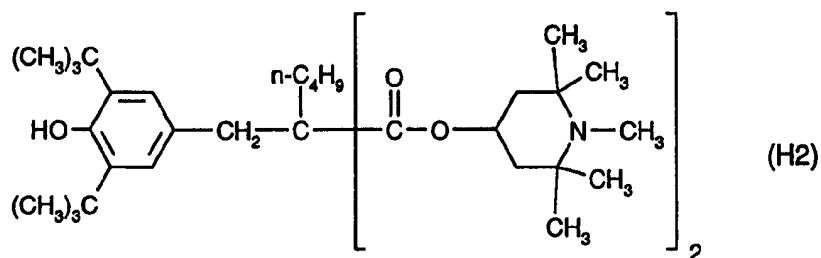
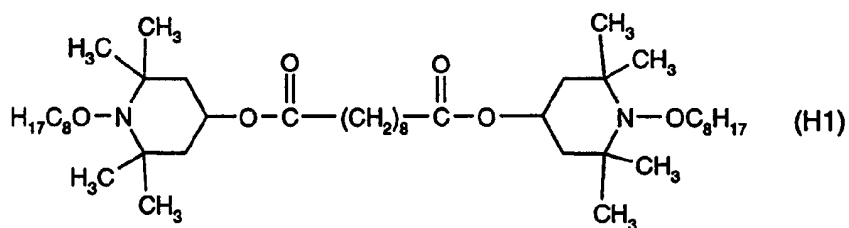
15 18. 权利要求 1 的方法, 其中成分 (c) 的受阻胺稳定剂包含至少 1 个通式 (VI) 的基团

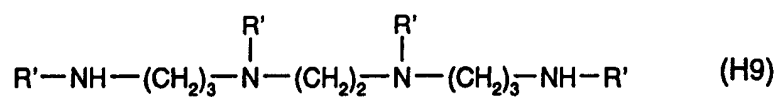
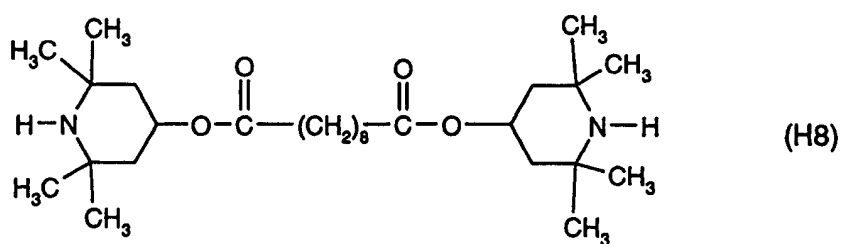
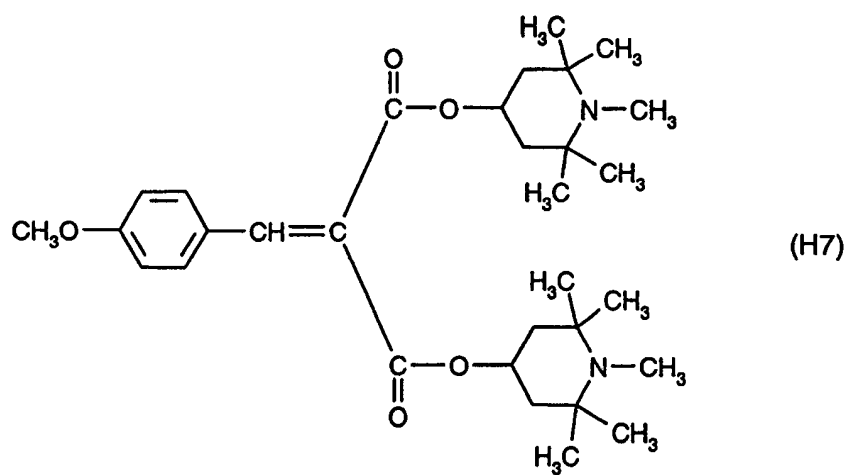
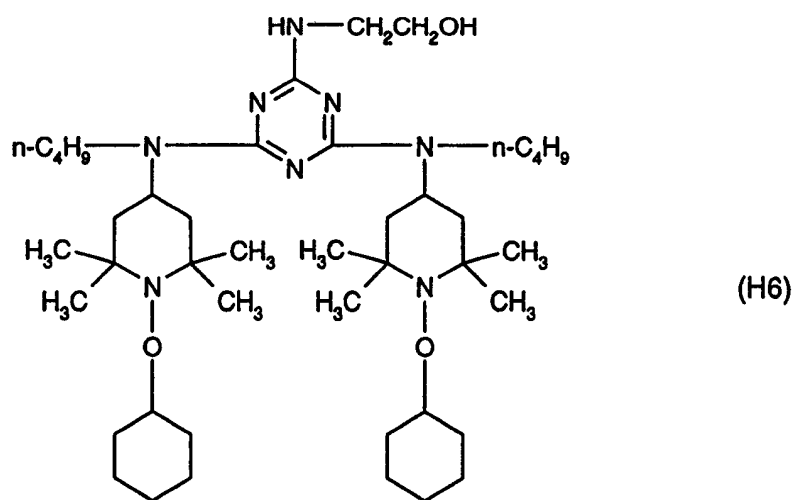


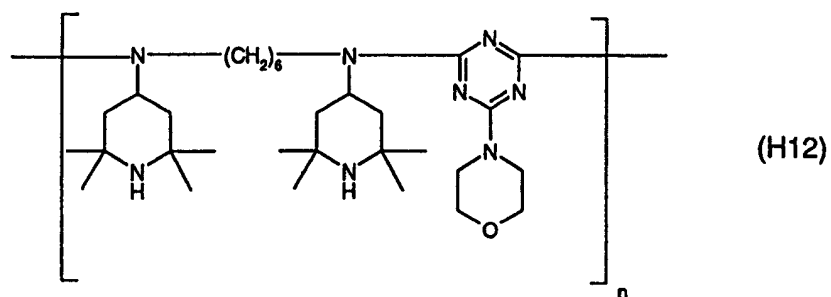
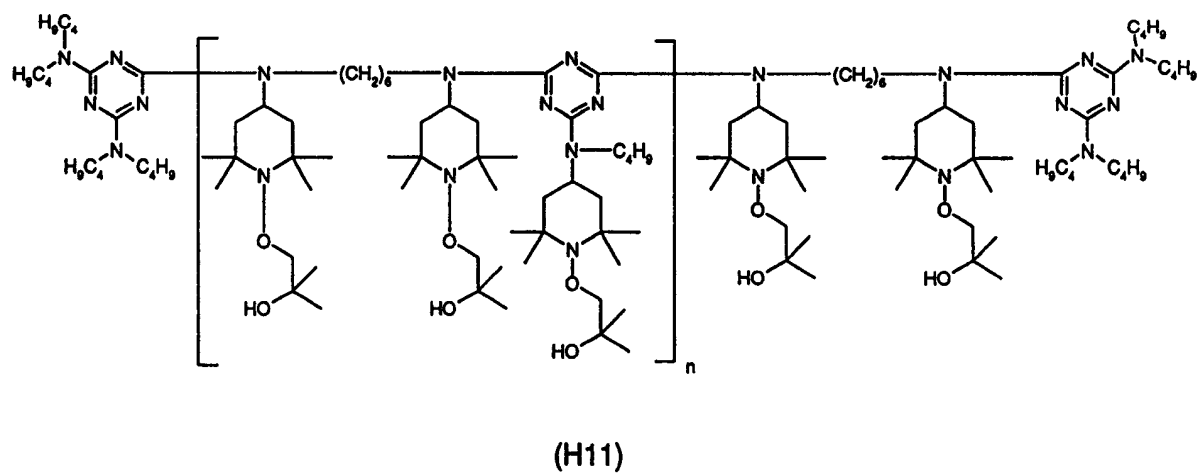
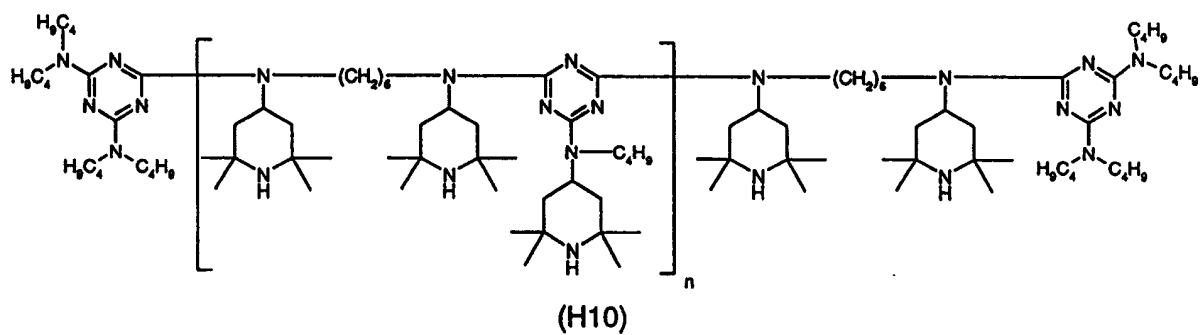
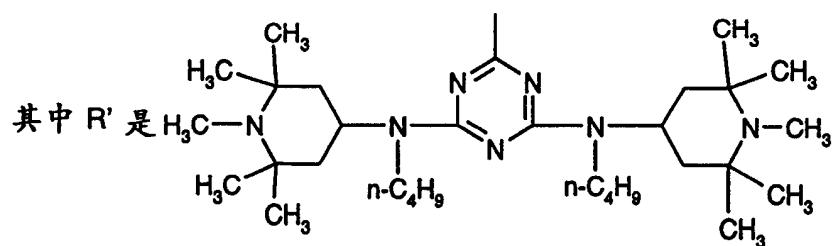
其中 R_x 是氢或甲基。

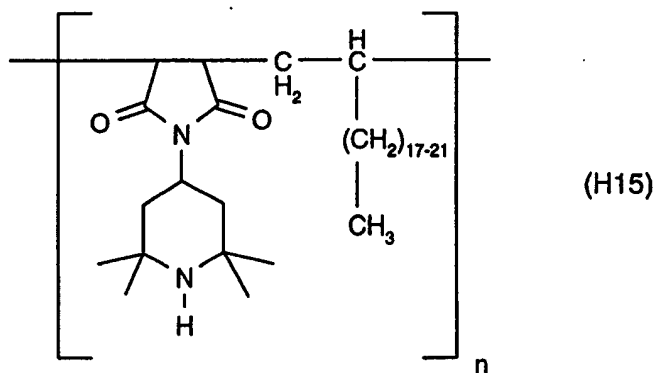
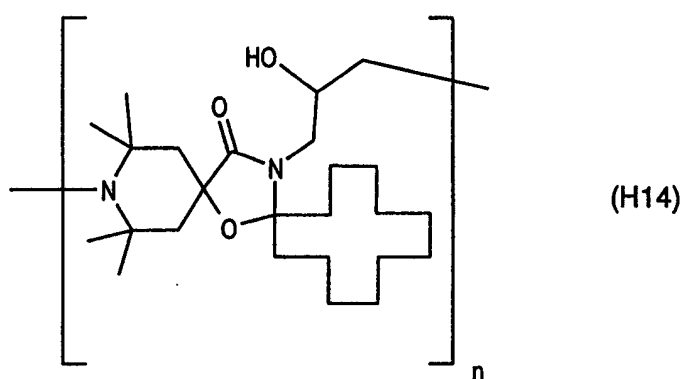
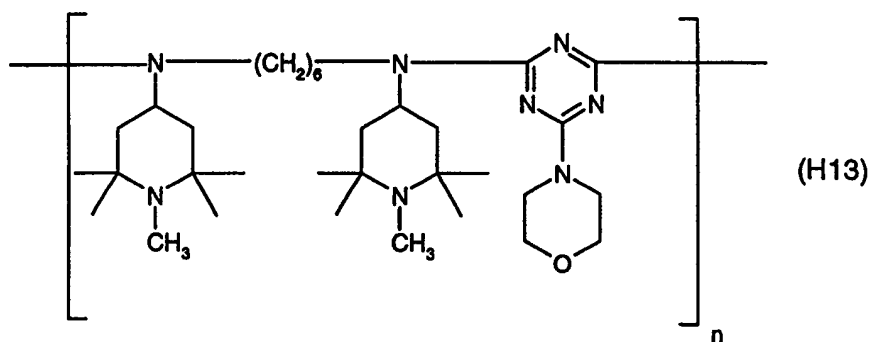
20 19. 权利要求 18 的方法, 其中受阻胺稳定剂选自通式 (H1)、(H2)、(H3)、(H4)、(H5)、(H6)、(H7)、(H8)、(H9)、(H10)、(H11)、

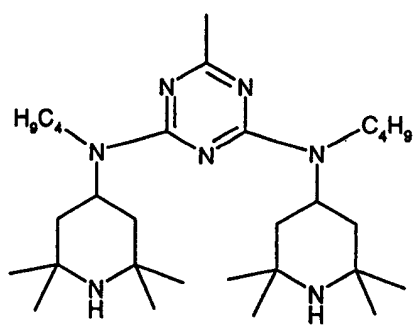
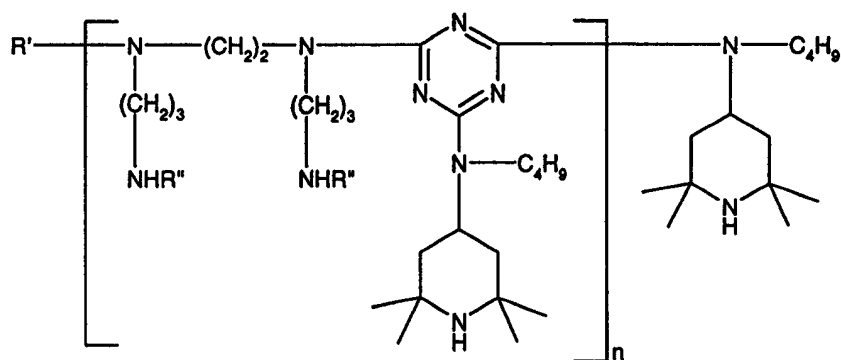
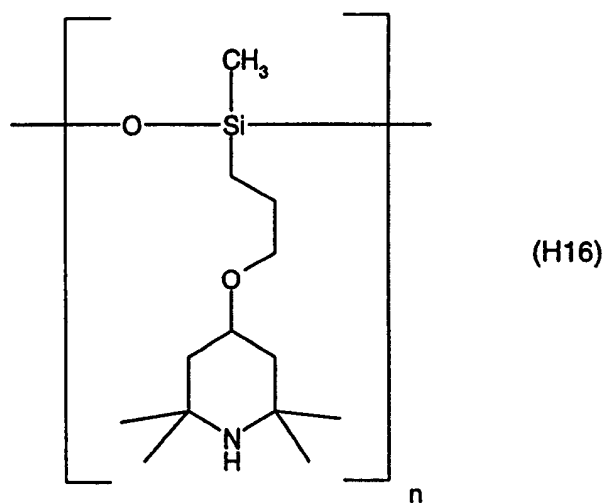
(H12)、(H13)、(H14)、(H15)、(H16)及(H17)











其中

m 和 n 是 2 ~ 200 的数字。

20. 权利要求 1 的方法，其中温度达到 310℃ ~ 400℃ 的范围。

21. 权利要求 1 的成分 (a)、(b) 及 (c) 的混合物在采用滚塑法加工

5 聚烯烃中作为稳定剂的应用。

滚塑法用稳定剂组合

5 本发明涉及用滚塑法生产聚烯烃中空制品，其中使用下面所描述的加工稳定剂组合。

滚塑或滚铸方法用于生产相当大的可用玻璃纤维予以增强的中空塑料制品(《聚合物科学与工程大全》，Wiley 国际科学出版社，1988，卷 14，pp. 659~670)。大致地说，该方法的实施过程如下：将塑料原料注入到一个半模中，然后将另一模半模上，并置于炉中加
10 热，使得熔融塑料材料在模具围绕不同轴线旋转的过程中分布到其壁上。冷却后便获得中空制品。按此法可由高密度聚乙烯制成例如储罐或槽车罐。该方法通常要求高于 300℃，有时甚至高于 400℃ 的温度。因此，对稳定剂的要求就不同于而且比挤塑方法用的更为苛刻，后者的加工温度通常比 280℃ 高不了许多。

15 由含有空间受阻酚和/或空间受阻胺(HALS)的亚磷酸酯或膦酸酯(phosphonite)的稳定剂组合在聚烯烃中的应用是已知的[参见，特别是 R. Gächter, H. Müller, 《塑料添加剂手册》，Hanser 出版社，pp. 40~71(1990)]。

羟胺衍生物，如 N,N-二烷基羟胺和 N,N-二苄基羟胺，是用于各种各样聚合物基质的有用稳定剂，例如描述于美国专利 4,590,231、
20 4,668,721、4,782,105 及 4,876,300 中，其相关部分并入本文作为参考。

美国专利 4,649,221、4,691,015 及 4,703,073 公开了采用聚羟胺化合物、由受阻胺衍生的羟胺及烷基化 N,N-二苄基羟胺衍生物，
25 分别与选自酚类抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、烷基化羟基苯甲酸酯光稳定剂、紫外线吸收剂、有机磷化合物、脂肪酸碱金属盐以及硫增效剂的 1 种或多种组合起来使聚烯烃稳定化。

美国专利 4,782,105 公开了使用长链 N,N-二烷基羟胺来稳定聚(亚芳基硫醚)及不饱和弹性体。举出的例子包括，在苯乙烯/聚丁二
30 烯共聚物中使用长链 N,N-二烷基羟胺与亚磷酸酯稳定剂的组合。

美国专利 4,876,300 公开了长链 N,N-二烷基羟胺作为加工稳定剂用于聚烯烃组合物中。给出的实例包括，长链 N,N-二烷基羟胺与

亚磷酸酯稳定剂的配合使用,以及它们进一步与受阻胺稳定剂的配合使用。

美国专利 4,590,231 及 4,668,721 公开了,使用 N,N-二苄基羟胺或其他羟胺衍生物与脂肪酸金属盐及酚类抗氧化剂配合用于稳定聚
5 烯烃组合物。该组合物还可包含有机磷化合物或受阻胺稳定剂。

美国专利 5,013,510 公开了采用直接氧化制备长链 N,N-二烷基羟胺的方法。文中提到,长链 N,N-二烷基羟胺能有效地稳定聚烯烃组合物。

美国专利 5,596,033 公开了由选择的受阻胺和通过 N,N-二(氢化
10 牛脂)胺直接氧化制备的 N,N-二烷基羟胺组成的二元体系,对聚丙烯纤维的稳定作用。

美国专利 5,149,774 公开了用羟胺衍生物减少已经变色的聚烯烃树脂在回收利用期间的颜色生成。

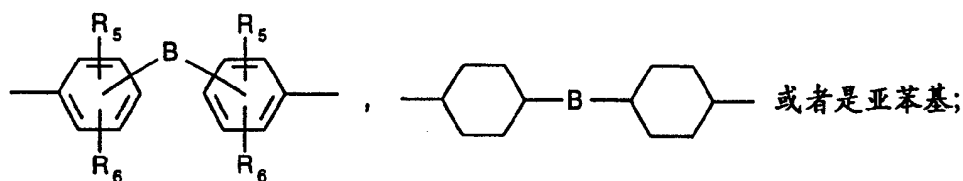
美国专利 5,844,029 及 5,880,191 公开了采用饱和烃氧化胺来稳
15 定热塑性树脂。文中公开道,该热塑性组合物还可进一步含有选自酚类抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、紫外线吸收剂、有机磷化合物、脂肪酸碱金属盐及硫增效剂的稳定剂或稳定剂组合。并未给出氧化胺与其他稳定剂组合的使用以便稳定聚烯烃的实例。

现已发现,羟胺衍生物的组合,再配之以有机亚磷酸酯或亚膦酸
20 酯及受阻胺稳定剂,可在滚塑方法中产生极佳的稳定化效果。按本发明制备的中空制品表现出优异的初始着色和抗气体褪色。

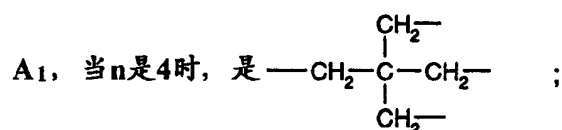
因此,本发明涉及一种生产聚烯烃中空制品的新方法,它包括:在聚烯烃中加入一种稳定剂组合,包含

- (a) 至少 1 种选自有机亚磷酸酯和亚膦酸酯的化合物,
- 25 (b) 选自下列的 1 种或多种化合物
 - i) 羟胺衍生物和
 - ii) 氧化胺衍生物, 以及
- (c) 至少 1 种选自受阻胺稳定剂的化合物;

将该混合物填入到模具中,在高于 280℃ 的炉中加热该模具以便
30 使该稳定化的聚烯烃熔融,围绕至少 2 个轴线旋转该模具,于是塑料材料便分布到整个壁上,在维持旋转的条件下冷却该模具,打开模具并取出成形的中空制品。



A_1 , 当 n 是 3 时, 是通式 $-C_rH_{2r-1}-$ 的基团;



5

A_2 按照当 n 是 2 时针对 A_1 的规定;

B 是直接键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHR}_4-$ 、 $-\text{CR}_1\text{R}_4-$ 、硫、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ 亚环烷基 (cycloalkylidene) 或者是在 3、4 和/或 5 位取代上 1~4 个 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基基团的亚环烷基;

10 D_1 , 当 p 是 1 时, 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基, 而当 p 是 2 时, 是 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$;

D_2 , 当 p 是 1 时, 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基;

E , 当 y 是 1 时, 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基、 OR_1 或卤素;

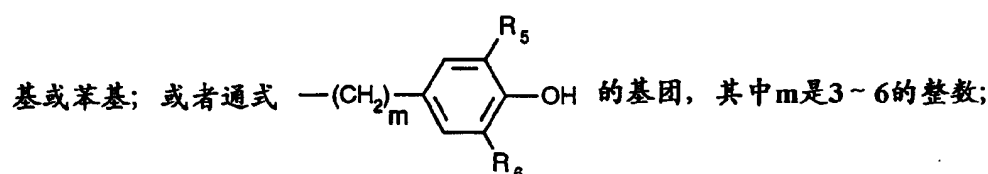
E , 当 y 是 2 时, 是 $-\text{O}-A_2-\text{O}-$,

E , 当 y 是 3 时, 是通式 $\text{R}_4\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)_3$ 或 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_3$ 的基团;

15 Q 是至少 z 价的醇或酚的基团, 该基团通过氧原子连接到磷原子上;

R_1 、 R_2 及 R_3 彼此独立地是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基, 它是未取代的或者取代上卤素、 $-\text{COOR}_4$ 、 $-\text{CN}$ 或 $-\text{CONR}_4\text{R}_4$; 被氧、硫或 $-\text{NR}_4-$ 间隔的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 烷基; $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ 苯基烷基; $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ 环烷基、苯基或萘基; 取代上卤素、1~3 个总共 1~18 个碳原子的烷基基团或烷氧基基团或者取代上 $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ 苯基烷基的萘

20



R_4 是氢、 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基、 $C_5 \sim C_{12}$ 环烷基或 $C_7 \sim C_9$ 苯基烷基,

R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、 $C_1 \sim C_8$ 烷基或 $C_5 \sim C_6$ 环烷基,

R_7 和 R_8 , 当 q 是 2 时, 彼此独立地是 $C_1 \sim C_4$ 烷基或一起组成 2, 3-脱氢五亚甲基基团; 以及

5 R_7 和 R_8 , 当 q 是 3 时, 是甲基;

R_{14} 是氢、 $C_1 \sim C_9$ 烷基或环己基,

R_{15} 是氢或甲基, 且当存在 2 个或多个基团 R_{14} 和 R_{15} 时, 这些基团可彼此相同或不同,

X 和 Y 各自是直接键或氧,

10 Z 是直接键、亚甲基、 $-C(R_{16})_2-$ 或硫, 以及

R_{16} 是 $C_1 \sim C_8$ 烷基.

$C_2 \sim C_{18}$ 亚烷基是支链或直链基团, 例如亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基或十八亚甲基. 优选 $C_2 \sim C_{12}$ 亚烷基, 特别是 $C_2 \sim C_8$

15 亚烷基.

由氧、硫或 $-NR_4-$ 间隔的 $C_2 \sim C_{18}$ 亚烷基, 例如是

$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{CH}_2-$ 或
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

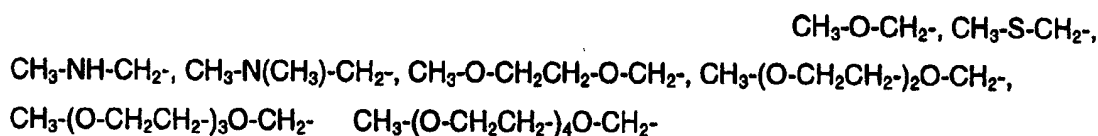
$C_1 \sim C_4$ 烷基取代的 $C_5 \sim C_7$ 亚环烷基环, 它优选包含 1~3, 特别是 1 或 2 个支链或直链烷基基团, 例如是亚环戊基、甲基亚环戊基、二甲基亚环戊基、亚环己基、甲基亚环己基、二甲基亚环己基、三甲基亚环己基、叔丁基亚环己基或亚环庚基. 优选亚环己基和叔丁基亚环己基.

含最高 18 个碳原子的烷基是支链或直链基团, 例如是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、
25 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。

卤素(卤代-)例如是氯、溴或碘。优选氯。

由氧、硫或-NR₄-间隔的 C₂ ~ C₁₈ 烷基, 例如是



- 5 C₇ ~ C₉ 苯基烷基例如是苄基、α-甲基苄基、α, α-二甲基苄基或 2-苯基乙基。苄基和 α, α-二甲基苄基是优选的。

- 未取代的或由 C₁ ~ C₄ 烷基取代的 C₅ ~ C₁₂ 环烷基例如是, 环戊基、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、叔丁基环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、
10 环十一烷基或环十二烷基。优选环己基及叔丁基环己基。

- 含最高 18 个碳原子的烷氧基是支链或直链基团, 例如是甲氧基、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。优选含 1 ~ 12, 特别是 1 ~ 8, 例如 1 ~ 6 个碳原子的
15 的烷氧基。

特别令人感兴趣的是这样的新方法, 其中成分(a)是至少 1 种选自通式(1)、(2)、(5)和(6)的化合物, 其中

n 是数字 2, y 是数字 1、2 或 3;

A₁ 是 C₂ ~ C₁₈ 亚烷基、对亚苯基或对二亚苯基,

- 20 E, 当 y 是 1 时, 是 C₁ ~ C₁₈ 烷基, -OR₁ 或氟;

E, 当 y 是 3 时, 是 N(CH₂CH₂O-)₃,

R₁、R₂ 及 R₃ 彼此独立地是 C₁ ~ C₁₈ 烷基、C₇ ~ C₉ 苯基烷基、环己基、苯基或取代上 1 ~ 3 个总共含 1 ~ 18 个碳原子的烷基基团的苯基;

R₁₄ 是氢或 C₁ ~ C₉ 烷基,

- 25 R₁₅ 是氢或甲基;

X 是直接键,

Y 是氧,

Z 是直接键或 -C(R₁₆)₂-, 以及

R₁₆ 是 C₁ ~ C₄ 烷基。

同样令人感兴趣的是这样的新方法, 其中成分(a)是至少 1 种选自通式(1)、(2)、(5)和(6)的化合物, 其中

n 是数字 2, y 是数字 1 或 3;

A_1 是对二亚苯基,

5 E , 当 y 是 1 时, 是 $C_1 \sim C_{18}$ 烷氧基或氟;

E , 当 y 是 3 时, 是 $N(CH_2CH_2O-)_3$,

R_1 、 R_2 及 R_3 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基或取代上 2~3 个总共含 2~12 个碳原子的烷基基团的苯基;

R_{14} 是甲基或叔丁基;

10 R_{15} 是氢;

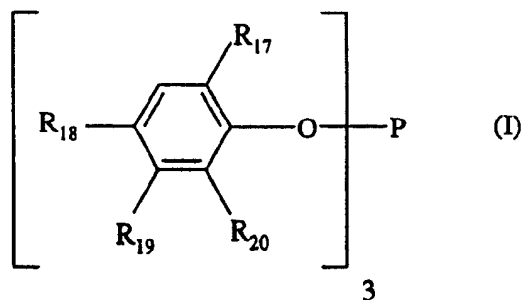
X 是直接键,

Y 是氧; 以及

Z 是直接键、亚甲基或 $-C(CH_3)_2-$.

特别优选这样的方法, 其中成分(a)是至少 1 种选自通式(1)、(2)及(6)的化合物。

尤其优选这样的方法, 其中成分(a)是至少 1 种选自通式(I)的化合物



20 其中

R_{17} 和 R_{18} 彼此独立地是氢、 $C_1 \sim C_8$ 烷基、环己基或苯基, 以及

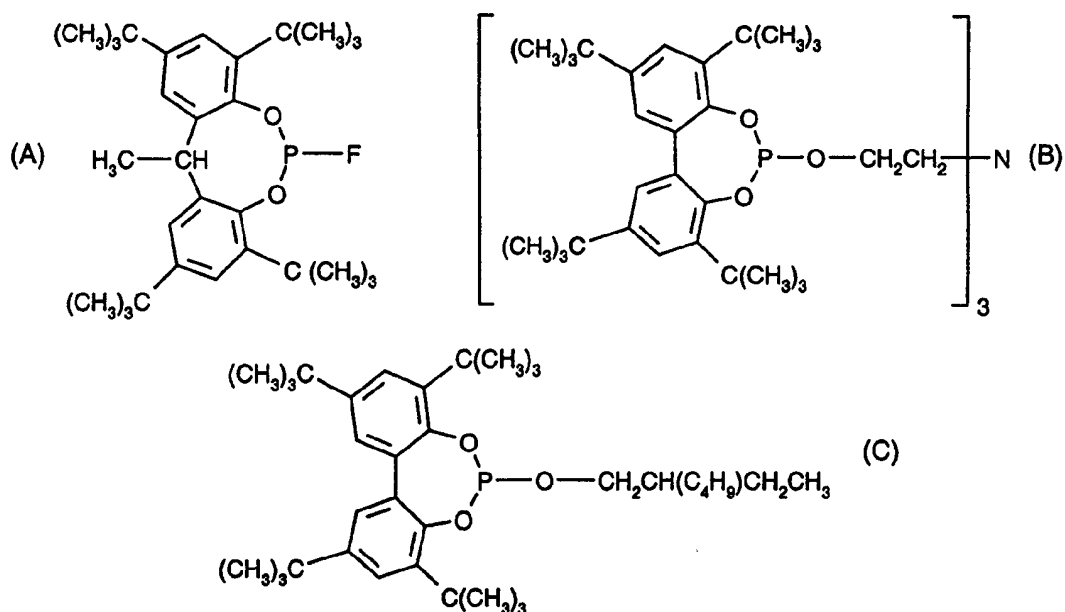
R_{19} 和 R_{20} 彼此独立地是氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基。

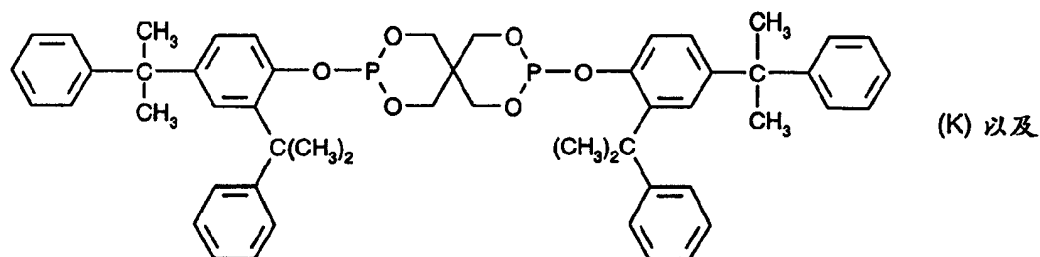
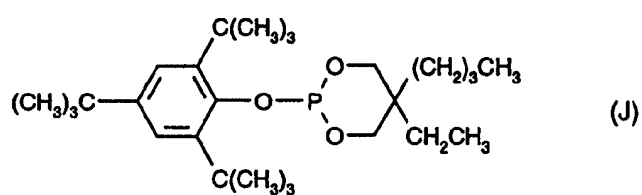
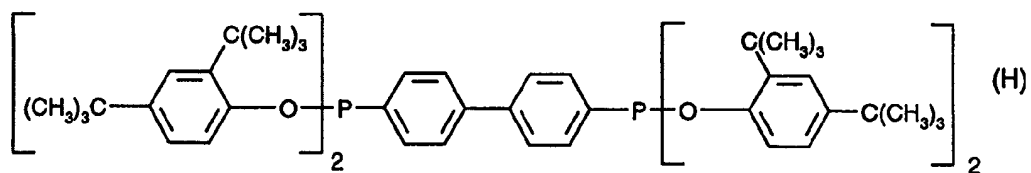
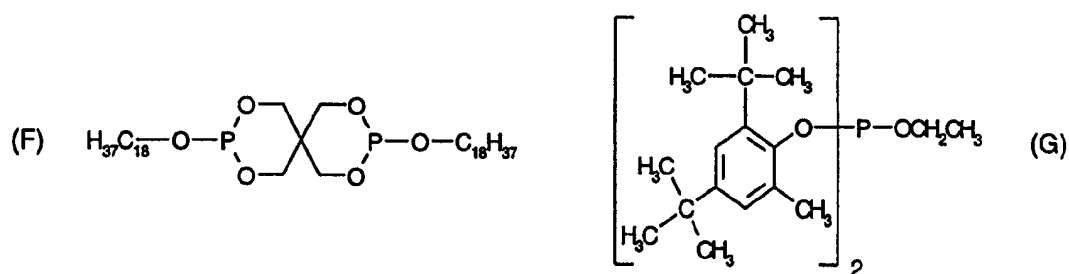
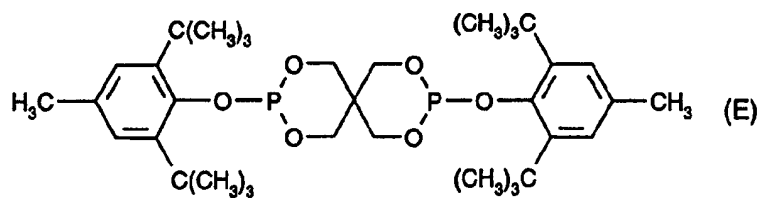
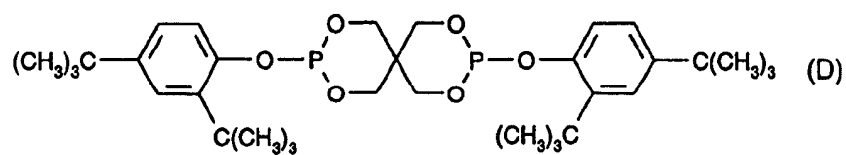
下列化合物是特别适合用于该新方法的成分(a)中的有机亚磷酸酯及亚磷酸酯的实例:

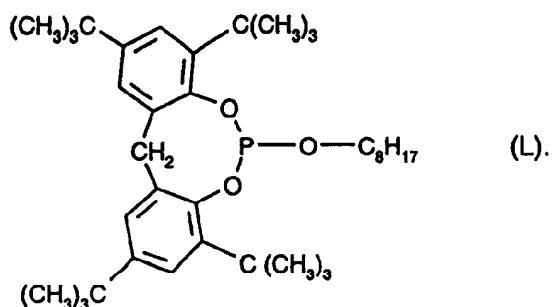
- 亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二亚磷酸双十八烷基季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯 (Irgafos®168, 汽巴嘉基特种化学品公司)、二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯(通式(D))、二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯(通式(E))、二亚磷酸双 sodecyloxy-季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇酯、三
- 10 亚磷酸三(十八烷基)山梨醇酯、4,4'-二亚苯基-二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)酯 (Irgafos®P-EPQ, 汽巴嘉基特种化学品公司, 通式(H))、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂亚磷酸精(phosphopin)(通式(C))、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g][1,3,2]二氧杂亚膦酸精(phosphocin)(通式(A))、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲酯、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯(通式(G))。
- 15

特别优选在该新方法的成分(a)中使用下列亚磷酸酯和亚膦酸酯:

亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(Irgafos®168, 汽巴嘉基特种化学品公司)、亚磷酸三(壬基苯基)酯,





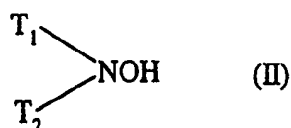


更特别优选在该新方法的成分(a)中使用下列化合物:亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(Irgafos®168, 汽巴嘉基特种化学品公司)、
 5 亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯(Irgafos®38, 汽巴嘉基特种化学品公司, 通式(G))、二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯(Ultranox®626, GE 化学公司, 通式(D))、4,4'-二亚苯基-二亚磷酸四(2,4-二叔丁基苯基)酯(Irgafos®P-EPQ, 汽巴嘉基特种化学品公司, 通式(H))、2,2',2''-次氨基[亚磷酸(3,3',5,5'-四叔丁基-
 10 1,1'-二苯基-2,2'-二基)酯](Irgafos® 12, 汽巴嘉基特种化学品公司, 通式(B))。Ultranox®641(GE 化学公司, 通式(J))、Doverphos® S9228(Dover 化学公司, 通式(K))或者 Mark® HP10(Adeka Argus, 通式(L))。

15 这些有机亚磷酸酯和亚膦酸酯是已知的化合物;它们当中许多有市售供应。

成分(a)的有机亚磷酸酯和亚膦酸酯的用量,以被稳定化的聚烯烃中空制品重量为基准,优选为约0.01~约10%,尤其约0.05%~约5%,典型值为约0.1%~约3 wt%。

新方法所用成分i)的羟胺衍生物具有如下通式(II)



20 其中 T₁ 是 1~36 个碳原子的直链或支链烷基、5~12 个碳原子的环烷基、7~9 个碳原子的芳烷基,或者所述芳烷基上取代了 1 个或 2

个 1~12 个碳原子的烷基或 1 个或 2 个卤素原子;

T_2 是氢或独立地具有与 T_1 相同的含义。

- 含最高 36 个碳原子的烷基是支链或直链基团, 例如是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、
 5 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-己基十一烷基、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
 10 或十八烷基。

$C_5 \sim C_{12}$ 环烷基例如是环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基或环十二烷基。优选环己基。

$C_7 \sim C_9$ 芳烷基例如是苄基、 α -甲基苄基、 α, α -二甲基苄基或 2-苯基乙基。苄基和 α, α -二甲基苄基是优选的。

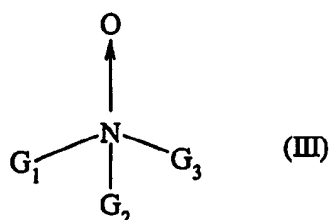
- 15 卤素(卤代-)例如是氯、溴或碘。优选氯。

优选这样的方法, 其中成分 i) 的化合物是这样的通式 (II) 的 N,N-二烷基羟胺, 其中 T_1 和 T_2 独立地是苄基、乙基、辛基、月桂基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基, 或者其中 T_1 和 T_2 各自是存在于氢化牛脂胺中的烷基混合物。

- 20 尤其优选这样的方法, 其中成分 i) 的化合物是选自下列物质的 N,N-二烷基羟胺: 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-双十二烷基羟胺、N,N-双十四烷基羟胺、N,N-双十六烷基羟胺、N,N-双十八烷基羟胺、N-十六烷基-N-十四烷基羟胺、N-十六烷基-N-十七烷基羟胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟胺、N,N-二(氢化牛脂)羟胺。
 25

特别优选使用这样的方法, 其中成分 i) 是由 N,N-二(氢化牛脂)胺 (Irgafos® 042, 汽巴嘉基特种化学品公司) 直接氧化制备的 N,N-二(烷基)羟胺。

成分 ii) 的氧化胺衍生物是饱和氧化叔胺, 可由通式 (III) 代表:



其中

G_1 与 G_2 彼此独立地是 6~36 个碳原子的直链或支链烷基、6~12 个碳原子的芳基、7~36 个碳原子的芳烷基、7~36 个碳原子的烷芳基、5~36 个碳原子的环烷基、6~36 个碳原子的烷基环烷基或 6~36 个碳原子的环烷基烷基。

G_3 是 1~36 个碳原子的直链或支链烷基、6~12 个碳原子的芳基、7~36 个碳原子的芳烷基、7~36 个碳原子的烷芳基、5~36 个碳原子的环烷基、6~36 个碳原子的烷基环烷基或 6~36 个碳原子的环烷基烷基；前提是 G_1 、 G_2 和 G_3 中至少 1 个包含 β -碳-氢键；以及

其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基及环烷基烷基基团可由 1~16 个 -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-COO-、-OCO-、-CO-、-NG₄-、-CONG₄- 及 -NG₄CO- 基团间隔开，或者其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基及环烷基烷基基团可取代上 1~16 个选自下列的基团：-OG₄、-SG₄、-COOG₄、-OCOG₄-、-COG₄-、-N(G₄)₂、-CON(G₄)₂、-NG₄COG₄ 及含 -C(CH₃)(CH₂R_x)NL(CH₂R_x)(CH₃)C- 基团的 5-及 6-元环，或者其中所述烷基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环烷基及环烷基烷基基团既被上述基团所间隔又取代上所述基团；以及

其中

G_4 独立地是氢或 1~8 个碳原子的烷基；

R_x 是氢或甲基，优选是氢；

L 是 C₁₋₃₀ 直链或支链烷基部分，-C(O)R 部分，其中 R 是 C₁₋₃₀ 直链或支链烷基基团，或者是 -OR 部分，其中 R 是 C₁₋₃₀ 直链或支链烷基基团；以及

其中所述芳基基团可取代上 1~3 个：卤素、1~8 个碳原子的烷基、1~8 个碳原子的烷氧基或以上的组合。

6~12个碳原子的芳基例如是苯基、萘基、噻吩基、吡啶基。

优选的通式(III)的结构是, 式中 G_1 和 G_2 独立地是苄基或取代的苄基的那些。每个 G_1 、 G_2 及 G_3 也可是相同的残基。 G_1 和 G_2 还优选是 8~26 个碳原子的烷基基团, 且最优选是 10~26 个碳原子的烷基基团, 同时 G_3 优选是 1~22 个碳原子的烷基基团, 且最优选是甲基或取代的甲基。还有, 优选的氧化胺包括, 式中 G_1 、 G_2 及 G_3 为相同的 6~36 个碳原子的烷基基团的那些。优选的是, 上述残基 G_1 、 G_2 及 G_3 全部是饱和烃残基或含上述的 -O-、-S-、-SO-、-CO₂-、-CO- 或 -CON- 部分中至少之一的饱和烃残基。本领域技术人员将能够想到其他适合作 G_1 、 G_2 及 G_3 中每个的、不偏离本发明的有用残基。

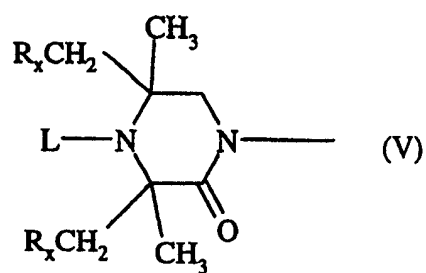
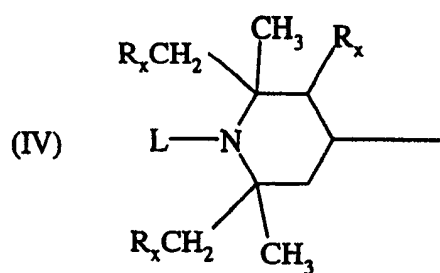
还优选通式(III)的化合物, 式中 G_1 和 G_2 独立地是 6~22 个碳原子的直链或支链烷基基团, 同时 G_3 是 1~22 个碳原子的直链或支链烷基。特别令人感兴趣的是通式(III)的化合物, 式中 G_1 和 G_2 彼此独立地是 12~22 个碳原子的直链或支链烷基, 同时 G_3 是甲基。非常特别令人感兴趣的是通式(III)的化合物, 式中 G_1 、 G_2 和 G_3 彼此独立地是 12~22 个碳原子的直链或支链烷基。尤其优选的成分(ii)选自二癸基甲基氧化胺、三癸基氧化胺、三(十二烷基)氧化胺和三(十六烷基)氧化胺。

成分(ii)的饱和氧化胺还可包括聚(氧化胺)。所谓聚(氧化胺)是指每分子含至少 2 个氧化叔胺的氧化叔胺。范例聚(氧化胺), 亦称“聚(氧化叔胺)”, 包括下列脂族或脂环族二胺的氧化叔胺类似物: 如 1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,10-二氨基癸烷及 1,4-二氨基环己烷; 以及基于芳族的二胺, 如二氨基蒽醌和二氨基茴香醚。

作为成分(ii)的还包括由上述二胺的低聚物和聚合物衍生的氧化叔胺。有用的氧化胺还包括连接在聚合物如聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯等上的氧化胺。当氧化胺连接在聚合物上时, 每个聚合物(分子)的氧化胺平均数目可在宽范围内变化, 因为不需要所有聚合物链都含有氧化胺。所有上述氧化胺均可任选地包含至少 1 个 -O-、-S-、-SO-、-CO₂-、-CO- 或 -CONG₄- 部分。在优选的实施方案中, 聚合氧化叔胺的每个氧化叔胺含有 C₁ 残基。

通式(III)的基团 G_1 、 G_2 和 G_3 可连接在含受阻胺的分子上。受阻胺乃是技术上已知的, 而本发明的氧化胺可按照任何方式连接到受阻

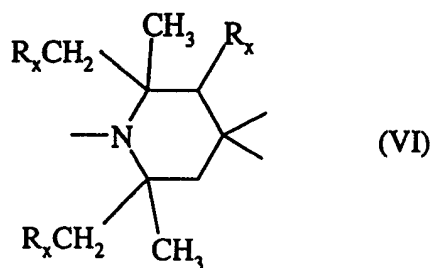
胺上并可连接到受阻胺的任何结构位置上。作为成分ii)的化合物的一部分，有用的受阻胺包括通式(IV)和(V)的那些：



其中 L 和 R_x 如同上面所述, 也包括每分子包含多于 1 个受阻胺及多于 1 个饱和氧化胺的氧化胺。该受阻胺, 如上所述, 可连接到聚(氧化叔胺)或连接到聚合物基质上。

成分 (b) 的化合物的优选用量, 以被稳定化的聚烯烃中空制品重量为基准, 为总共约 0.0005% ~ 约 5%, 特别是约 0.001% ~ 约 2%, 典型值为约 0.01% ~ 约 2 wt%。

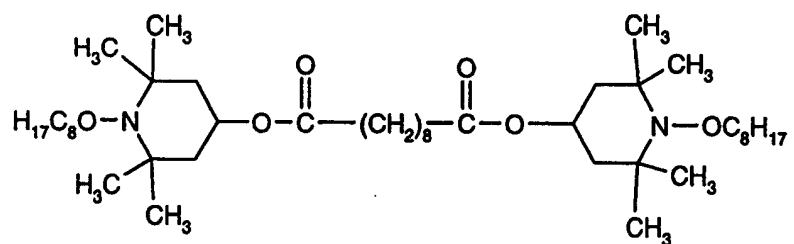
该新方法中使用的成分 (c) 是至少 1 种包含至少 1 个通式 (VI) 基团的化合物



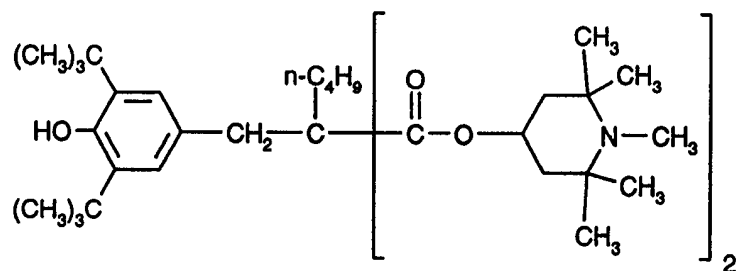
10

其中 R_x 是氢或甲基。优选 R_x 是氢。优选的是, 成分 (c) 的化合物为高分子量的并可以是离散的化合物或低聚的混合物。

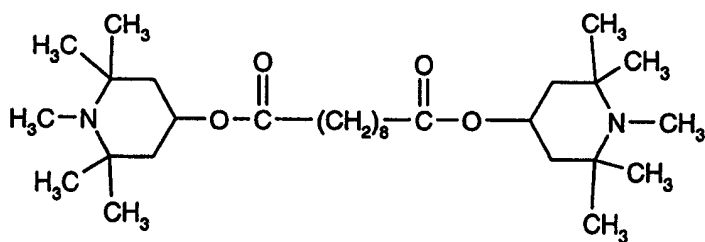
特别优选的成分 (c) 的受阻胺是:



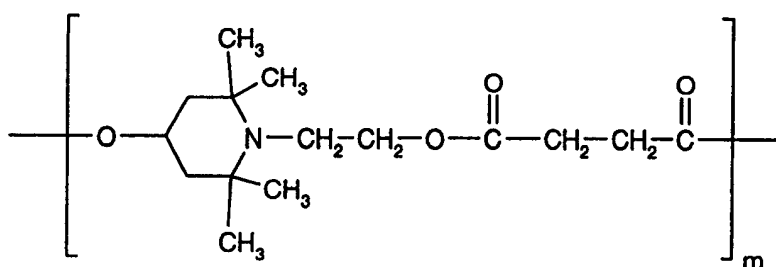
(H1) Tinuvin® 123



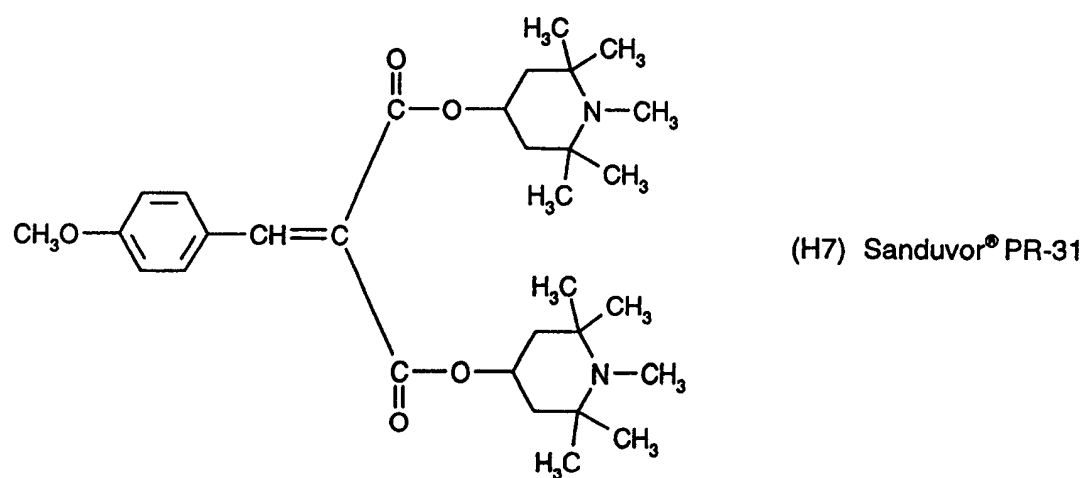
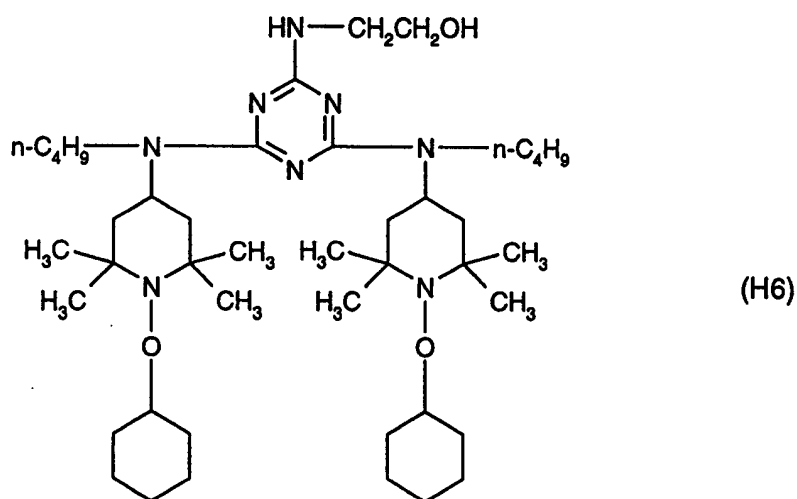
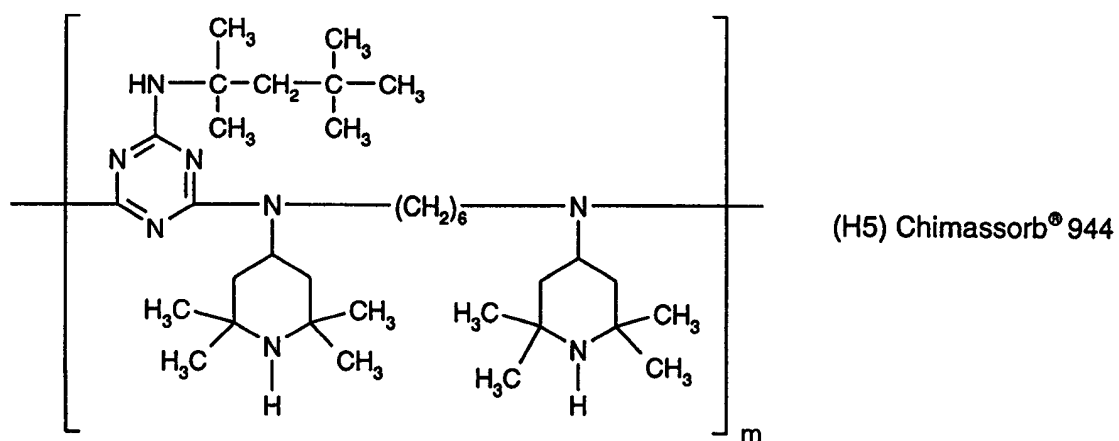
(H2) Tinuvin® 144

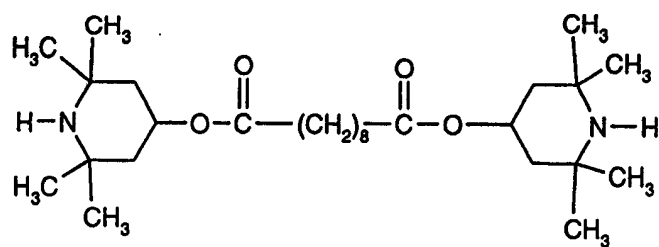


(H3) Tinuvin® 765

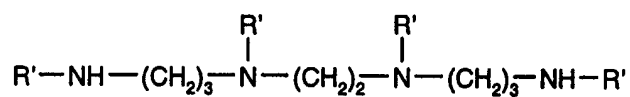


(H4) Tinuvin® 622

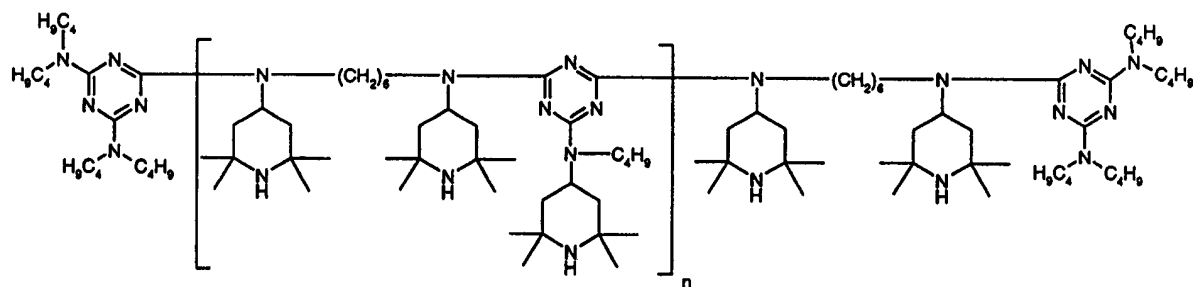
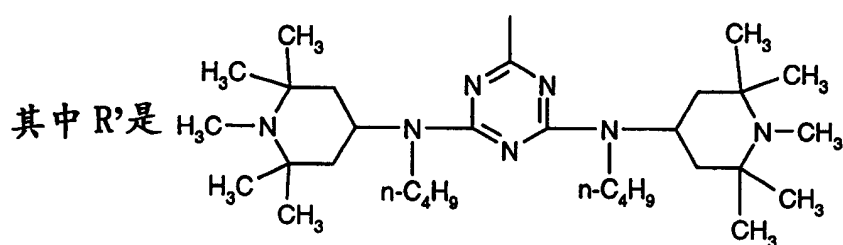




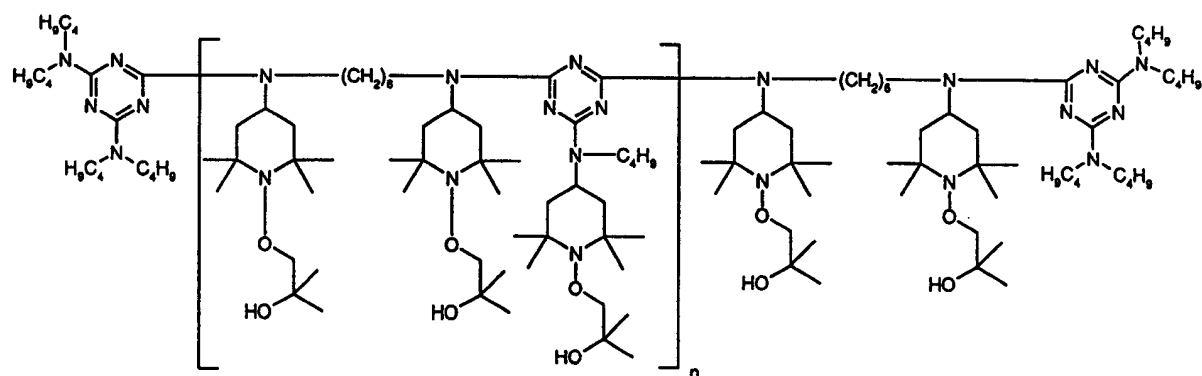
(H8) Tinuvin® 770



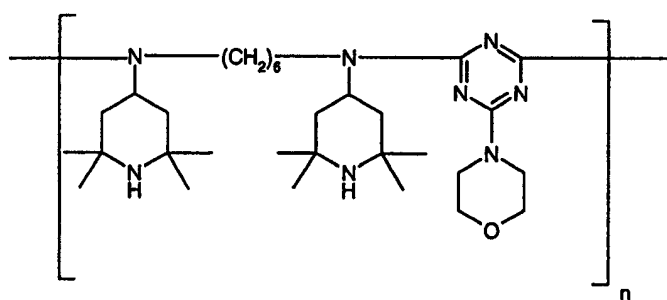
(H9) Chimassorb® 119



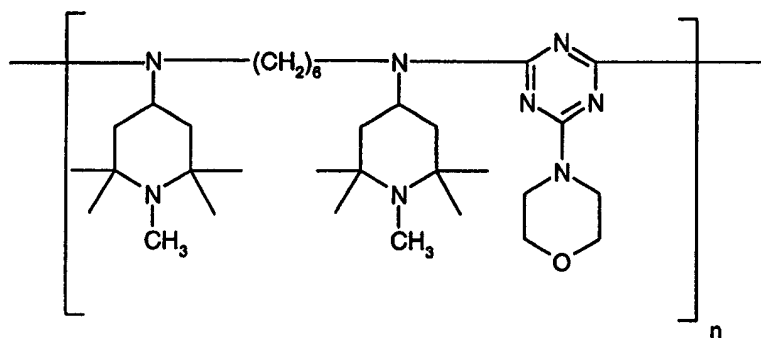
Chimassorb® 200 (H10)



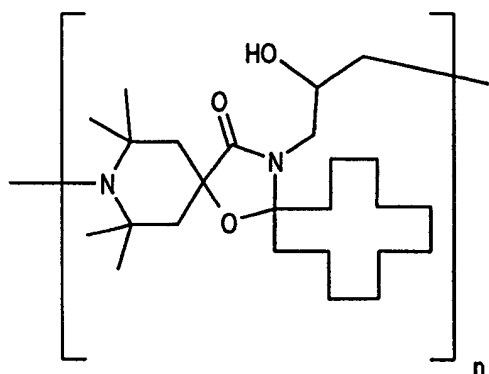
(H11)



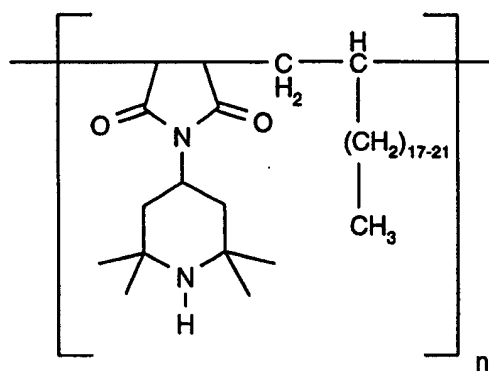
(H12) Cyasorb® UV-3346



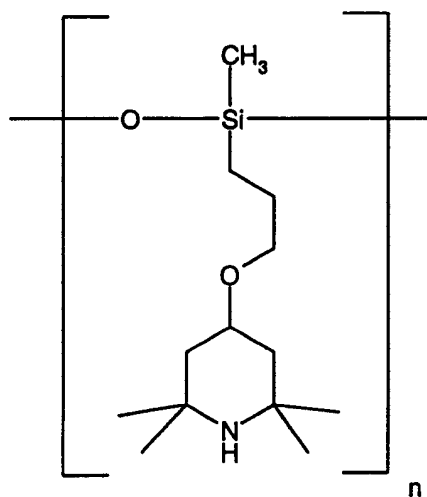
(H13) Cyasorb® UV-3529



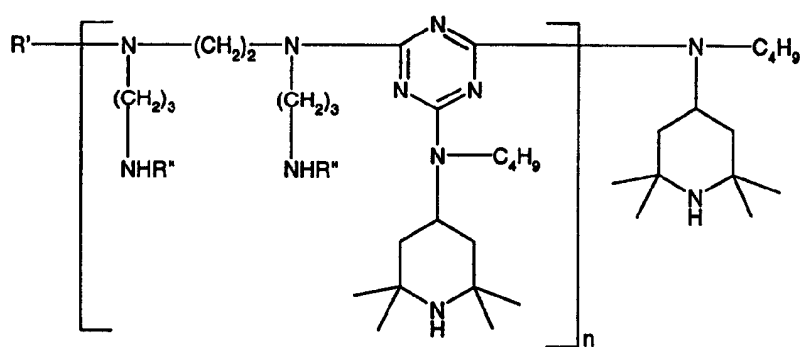
(H14) Hostavin® N30



(H15) Uvinul® 5050H

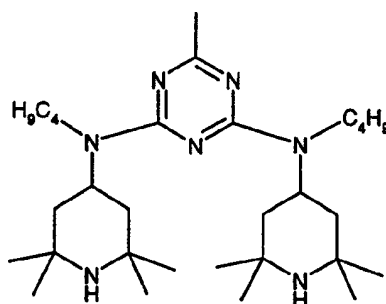


(H16) Uvasil® 299 以及



其中 $R' = R''$ 或 H

且其中 $R' =$



(H17) Uvasorb® HA88

其中

m 和 n 是 2~200 的数字。

5 该空间受阻胺型的化合物是已知的且某些是有市售供应的。

Tinuvin®和 Chimassorb®是汽巴特种化学品公司的受保护商品名。Sanduvor®和 Hostavin®是 Clariant 公司的受保护商品名。Cyasorb®是 Cytec 公司的受保护商品名。Uvinul®是 BASF 的受保护商品名。Uvasil®是 Enichem 的受保护商品名。Uvasorb®是 3V Sigma

10 公司的受保护商品名。

成分(c)的受阻胺的优选用量，以被稳定化的聚烯烃中空制品重量为基准，为约 0.01%~约 10%，尤其约 0.05%~约 5%，典型值为约 0.1%~约 3 wt%。

15 包含成分(a)、(b)及(c)的稳定剂组合适合用来稳定由滚塑法制备的聚烯烃中空制品。

聚烯烃的例子是：

1. 单烯烃及二烯烃的聚合物，例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚异戊二烯或聚丁二烯；以及环状烯烃的聚合

物, 例如环戊烯或降冰片烯的聚合物; 聚乙烯(任选地可以是交联的), 例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE) 5 及(ULDPE)。

聚烯烃, 即上一段中所列举的单烯烃聚合物, 优选聚乙烯和聚丙烯, 可采用不同的, 特别是下列的方法制备:

i) 自由基聚合(一般在高压和高温下)。

ii) 催化聚合, 采用的催化剂通常包含元素周期表的族IVb、Vb、
10 VIb 或VIII中的1种或多种金属。这些金属通常具有1个或多个配位体, 典型的配位体是氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、链烯基和/或芳基, 它们可以是p-或s-配位的。这些金属配合物可以是游离形式的或者固定在基质上, 一般固定在活化的氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可以溶解于或者不溶于聚合
15 介质。这些催化剂可本身单独用于聚合反应, 或者可另外再使用活化剂, 典型的活化剂是烷基金属、金属氢化物、烷基金属卤化物、烷基金属氧化物或氧烷基金属盐, 所述金属是元素周期表的族Ia、IIa和/或IIIa的元素。活化剂为方便起见可进一步以酯、醚、胺或甲硅烷基醚等基团改性。这类催化剂体系通常被称之为Phillips(菲利浦)
20 浦)、Standard Oil Indiana(印地安那标准石油)、齐格勒(-纳塔)、TNZ(杜邦)、茂金属或单部位催化剂(SSC)。

2. 在1.)项中提到的聚合物的混合物, 例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物、聚丙烯与聚乙烯(如PP/HDPE、PP/LDPE)以及不同类型聚乙烯的混合物(例如, LDPE/HDPE)。

25 3. 单烯烃及二烯烃彼此的或者与其他乙烯基单体的共聚物, 例如乙烯/丙烯共聚物、线型低密度聚乙烯(LLDPE)及其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物、丙烯/丁烯-1共聚物、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
30 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/醋酸乙烯酯共聚物及其与一氧化碳的共聚物, 或者乙烯/丙烯酸共聚物及其盐(离聚物), 乃至乙烯与丙烯和诸如己二烯、二环

- 戊二烯或亚乙基降冰片烯之类二烯的三元共聚物;以及此类共聚物彼此及与上面 1)中所提到的聚合物的混合物,例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物、LDPE/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA及交替或无规聚链烯/一氧化碳共聚物及其与其他聚合物如聚酰胺的混合物。

优选的聚烯烃是聚乙烯或聚丙烯以及它们与单-及二烯的共聚物。

除了成分(a)、(b)及(c)之外,该新方法还可包含进一步的辅助稳定剂(添加剂),例如下列物质:

10 1. 抗氧化剂

- 1.1. 烷基化单酚,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-(a-甲基环己基)-4,6-二甲酚、2,6-双十八烷基-4-甲酚、2,4,6-三环己基酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲酚、壬基酚,后者的侧链可以是线性或支链的,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、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)酚以及上述的混合物。

- 1.2. 烷基硫代甲酚,例如 2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-甲酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-乙酚、2,6-双十二烷基硫代甲基-4-壬基酚。

- 1.3. 氢醌及烷基化氢醌,例如 2,6-二叔丁基-4-甲氧基酚,2,5-二叔丁基氢醌、2,5-二叔戊基氢醌、2,6-二苯基-4-十八烷氧基酚、2,6-二叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二叔丁基-4-羟苯基的硬脂酸酯、双-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)的己二酸酯。

1.4. 生育酚,例如 a-生育酚、b-生育酚、g-生育酚、d-生育酚及其混合物(维生素E)。

- 1.5. 羟基化(硫代)二苯醚(thiodiphenyl ether),例如 2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲酚)、2,2'-硫代双(4-辛基酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲酚)、4,4'-硫代双-(3,6-二仲戊基酚)、4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟苯基)二硫化物。

1.6. 亚烷基双酚, 例如 2, 2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲酚)、2, 2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙酚)、2, 2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)-酚]、2, 2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基酚)、2, 2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲酚)、2, 2'-亚甲基双(4, 6-二叔丁基酚)、2, 2'-亚乙基双(4, 6-二叔丁基酚)、2, 2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基酚)、2, 2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基酚]、2, 2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基酚]、4, 4'-亚甲基双(2, 6-二叔丁基酚)、4, 4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲酚)、1, 1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷、2, 6-双(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-甲基苄基)丁烷、1, 1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇双[3, 3-双(3'-叔丁基-4'-羟苄基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苄基)二环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苄基]对苯二甲酸酯、1, 1-双(3, 5-二甲基-2-羟苄基)丁烷、2, 2-双(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)丙烷、2, 2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-4-正十二烷基巯基丁烷、1, 1, 5, 5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)戊烷。

1.7. O-、N-及 S-苄基化合物, 例如 3, 5, 3', 5'-四叔丁基-4, 4'-二羟基-二苄基醚、十八烷基-4-羟基-3, 5-二甲基苄基硫醇的乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3, 5-二叔丁基苄基硫醇的乙酸酯、三(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基苄基)二硫醇的对苯二甲酸酯、双(3, 5-二叔丁基-4-羟基-苄基)硫醚、异辛基-3, 5-二叔丁基-4-羟苄基硫醇的乙酸酯。

1.8. 羟苄基化的丙二酸酯, 例如双十八烷基-2, 2-双(3, 5-二叔丁基-2-羟苄基)丙二酸酯、双十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸酯、双十八烷基巯基乙基-2, 2-双(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)丙二酸酯、双[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苄基]-2, 2-双(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)丙二酸酯。

1.9. 芳族羟苄基化合物, 例如 1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)-2, 4, 6-三甲苯、1, 4-双(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-双(辛基巯基)-6-(3, 5-二叔丁基-

- 4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、
- 5 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)-异氰脲酸酯。

- 1.11. 膦酸苄酯，例如，二甲基-2,5-二叔丁基-4-羟基苄基的膦酸酯、二乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基的膦酸酯、双十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基的膦酸酯、双十八烷基-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基的膦酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙酯的钙盐。
- 10

1.12. 酰氨基酚，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-羟基苄基)氨基甲酸辛酯。

- 1.13. b-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸与单-或多元醇的酯，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、硫二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、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。
- 15
- 20

- 1.14. b-(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基)丙酸与单-或多元醇的酯，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、硫二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、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。
- 25

- 1.15. b-(3,5-二环己基-4-羟基苄基)丙酸与单-或多元醇的酯，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、硫二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、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。
- 30

1. 16. 3,5-二叔丁基-4-羟苯基乙酸与单-或多元醇的酯,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、硫二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四
 醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一
 5 烷醇、3-硫代十五烷醇、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. b(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸的酰胺,例如 N,N'-双
 (3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰)六亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁
 基-4-羟苯基丙酰)-三亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基
 10 丙酰)-酰肼、N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟苯基]丙酰氧基)乙
 基]草酰胺(Naugard®XL-1, 由 Uniroyal 供应)。

1. 18. 抗坏血酸(维生素 C)

1. 19. Aminic(胺型)抗氧剂,例如 N,N'-二异丙基-对苯二胺、
 N,N'-二仲丁基-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、
 15 N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-甲基戊基)-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'-
 双(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)二苯胺、N,N'-二甲
 20 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、4-十二烷酰氧基苯酚、4-十八烷酰
 氧基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲基氧甲基苯
 25 酚、2,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、N,N,N',N'-四甲
 基-4,4'-二氨基二苯甲烷、1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-双
 (苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]
 胺、叔辛基化 N-苯基-1-萘胺、单-与二烷基化的叔丁基/叔辛基-二
 苯胺的混合物、单-及二烷基化的壬基二苯胺的混合物、单-及二烷基
 30 化的十二烷基二苯胺的混合物、单-及二烷基化的异丙基/异己基二苯
 胺的混合物、单-及二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-及二烷基化的叔丁基/

叔辛基吩噻嗪的混合物、单-及二烷基化的叔辛基-吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁烯-2、N,N-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-六亚甲基二胺、双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

2. 紫外线吸收剂及光稳定剂

2.1. 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑，例如 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'-双(a,a-二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)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-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)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、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双[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-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物；[R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]-₂，其中 R=3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基、2-[2'-羟基-3'-(a,a-二甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基]苯并三唑；2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α-二甲基苄基)-苯基]苯并三唑。

2.2. 2-羟基二苯酮类，例如 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'-三羟基及 2'-羟基-4,4'-二甲氧基的衍生物。

2.3. 取代及未取代的苯甲酸酯，例如 4-叔丁基-苯基的水杨酸

酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰)间苯二酚、苯甲酰间苯二酚、2,4-二叔丁基苯基的3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯、2-甲基-4,6-二叔丁基苯基的3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯。

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-对甲氧基肉桂酸甲酯及 N-(β -甲氧甲酰- β -氟基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

2.5. 镍化合物, 例如 2,2'-硫代-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍配合物, 例如 1:1 或 1:2 的配合物, 其中可带有或不带附加配位体如正丁基胺、三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺; 二丁基二硫代氨基甲酸镍; 4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸的单烷基酯, 如甲酯或乙酯的镍盐; 酮肟如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷酮肟的镍配合物、1-苯基-4-月桂酰-5-羟基吡啶的镍配合物, 其中可带有或不带附加的配位体。

2.6. 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 (butoxanilide)、2,2'-双十二烷氧基-5,5'-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'-双(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 (ethoxanilide) 及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-叔丁基 N,N'-草酰二苯胺的混合物、邻-与对-甲氧基-二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物以及邻-与对-乙氧基-二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物。

2.7. 2-(2-羟基苯基)-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-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(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-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲

- 基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基-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-辛氧基-丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲苯基)-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-双(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基-丙氧基)苯基]-4,6-双(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、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪。

3. 金属去活化剂, 例如 N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰肼、N,N'-双(水杨酰)肼、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(亚苯甲基)草酰的二酰肼、N,N'-草酰二苯胺、间苯二甲酰的二酰肼、癸二酰二苯基酰肼、N,N'-二乙酰己二酰二酰肼、N,N'-双(水杨酰)草酰二酰肼、N,N'-双(水杨酰)硫代丙酰二酰肼。

4. 硝酮类, 例如 N-苄基- α -苯基硝酮、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 N,N-二(氢化牛脂)羟胺衍生的硝酮。

5. 硫增效剂, 例如硫代二丙酸二月桂酯或硫代二丙酸双十八烷基酯。

6. 过氧化物清除剂, 例如 b-硫代二丙酸的酯, 如其月桂基酯、十八烷基酯、十四烷基酯或十三烷基酯; 巯基苯并咪唑, 或者 2-巯基苯并咪唑的锌盐、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二十八烷基二硫化物、四(β -十二烷基巯基)丙酸季戊四醇酯。

7. 碱助稳定剂, 例如 噻胺、聚乙烯吡咯烷酮、双氰胺(dicyandiamide)、三聚氰胺三烯丙基酯、尿素衍生物、肼衍生

物、胺、聚酰胺、聚氨酯、高级脂肪酸的碱金属盐或碱土金属盐，例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、二十二烷酸镁、硬脂酸镁、蓖麻醇酸钠及棕榈酸钾、焦儿茶酚酸（pyrocatecholate）铋或焦儿茶酚酸（pyrocatecholate）锌。

- 5 8. 成核剂，例如无机物质，如滑石粉，金属氧化物，如二氧化钛或氧化镁，磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐，优选其碱土金属盐；有机化合物如单-或多元酸及其盐，例如 4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、琥珀酸钠或苯甲酸钠；聚合化合物如离子共聚物（离聚物）。

- 10 9. 填料及增强剂，如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃珠、石棉、滑石粉、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物及氢氧化物、碳黑、石墨、木粉，以及其他天然产物的粉末或纤维、合成纤维。

- 15 10. 苯并呋喃酮及二氢吡喃酮，例如公开在美国专利 4,325,863；美国专利 4,338,244；美国专利 5,175,312；美国专利 5,216,052；美国专利 5,252,643；DE-A-4316611；DE-A-4316622；
20 DE-A-4316876；EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 中的那些，或者 3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、5,7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并呋喃-2-酮、3,3'-双[5,7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并呋喃-2-酮]、5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并呋喃-2-酮、3-(4-乙酰氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、3-(3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮。

- 25 11. 其他添加剂，例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、催化剂、流动控制剂、荧光增白剂、防火剂、抗静电剂、澄清剂及发泡剂。

助稳定剂的加入浓度，以被稳定化的聚烯烃总重量为基准，例如为约 0.01%~约 10 wt%。

- 30 填料和增强剂（第 9 项中列出的）例如，滑石粉、碳酸钙、云母或高岭土，在聚烯烃中的加入浓度，以被稳定化的聚烯烃总重量为基准，为约 0.01%~约 40 wt%。

填料和增强剂（第 9 项中列出的）例如，金属氢氧化物，特别是氢

氧化铝或氢氧化镁，在聚烯烃中的加入浓度，以被稳定化的聚烯烃总重量为基准，为约 0.01%~ 约 60 wt%。

碳黑作为填料在聚烯烃中的加入浓度，以被稳定化的聚烯烃总重量为基准，适于约 0.01%~ 约 5 wt%。

- 5 玻璃纤维作为增强剂在聚烯烃中的加入浓度，以被稳定化的聚烯烃总重量为基准，适于约 0.01%~ 约 20 wt%。

优选这样一种方法，它除了包含成分(a)、(b)及(c)之外，还包含进一步的添加剂，特别是酚类抗氧剂、光稳定剂或加工稳定剂。

- 特别优选的附加添加剂是酚类抗氧剂(清单中的 1.1~ 1.17 项)
10 及过氧化物清除剂(清单中第 6 项)。

- 成分(a)、(b)及(c)以及任选的进一步添加剂向聚烯烃中的加入采用已知方式实施，例如可在模塑之前或之后，或者也可将溶解的或分散的稳定剂混合物施涂到聚烯烃上，随后可以，也可以不蒸发掉溶剂。成分(a)、(b)及(c)以及任选的进一步添加剂的稳定剂混合物还
15 可以母料形式加入到待稳定化的聚烯烃中，这些成分在母料中的浓度例如为约 2.5%~ 约 25 wt%。

成分(a)、(b)及(c)以及任选的进一步添加剂还可在聚合之前或聚合期间或者在交联之前加入。

- 成分(a)、(b)及(c)以及任选的进一步添加剂还可以纯净的形式，或以囊封在蜡、油或聚合物中的形式加入到被稳定化聚烯烃中。
20

- 成分(a)、(b)及(c)以及任选的进一步添加剂还可喷涂到被稳定化聚烯烃上。它们能够稀释其他添加剂(例如，上面所指出的传统添加剂)或者其熔体，因此它们也可与这些添加剂一起喷涂到待被稳定化聚烯烃上。在聚合催化剂减活期间通过喷涂的加入方式是特别有利的，因为这样可利用，比如，减活所使用的蒸汽实施喷涂。
25

在球形聚合聚烯烃的情况下，有利的是例如采用喷涂方法将成分(a)、(b)及(c)，任选地连同其他添加剂一起施涂。

在滚塑方法期间，温度宜于达到约 200℃~ 400℃的范围，优选约 280℃~ 400℃，例如约 310℃~ 400℃。

- 30 本发明的优选实施方案涉及将包含成分(a)、(b)及(c)的稳定剂组合用于采用滚塑法加工的聚烯烃中。

下面的实施例更详细地说明本发明。它们从任何意义上均不构成

对本发明的限制。本发明要求涵盖全部对这些实施例所做的修改和改变，只要不偏离本发明的精神和范围。份数和百分数均指重量而言。

实例 1: 滚塑法制备聚烯烃中空制品

100 份与己烯共聚的中密度聚乙烯 (Novapol[®] TR-0735, 标称熔
5 融指数 6.8 g/10 min, 密度 0.935 g/cm³), 与 0.050 份硬脂酸钙及
附加的稳定剂组合(见下表)进行干掺混。混合物在 Superior/MPM 挤
塑机中采用 24:1 L/D 的螺杆, 螺杆带有 Maddock 混合头, 在 232℃
时, 在 100rpm 下熔融混炼为粒料。混炼的粒料在滚塑加工之前磨碎
到均匀的粒度(150~500 μm)。该研磨步骤可增加颗粒的表面面积,
10 从而提高吸热速度, 并进而降低总能量消耗。滚塑法是在实验室规模
的设备 FSP M20 “Clamshell” 中进行的。研磨的树脂被倒入到铸铝
模具中, 模具在燃气炉中沿 2 个轴线旋转。热空气由鼓风机驱动在炉
膛内循环, 此间温度在 4 min 内升高到 288℃。在该温度下维持规定
的时间(见下表)。然后, 敞开炉子, 接着在继续旋转的同时, 模具在
15 强制空气循环条件下冷却 7 min, 继而喷水雾 7 min, 再实施空气冷
却步骤 2 min。在整个加热及冷却周期中, 主轴线速度维持在 6 rpm,
旋转比为 4.5:1。冷却周期之后, 打开模具并取出中空物品。

配方 A(对比例)另外还掺入了 0.10 份亚磷酸酯加工稳定剂
Irgafos[®] 168、0.05 份主抗氧剂 Irganox[®] 1076 及 0.200 份光-热稳
20 定剂 Tinuvin[®] 783 的组合。

配方 B 另外还掺入了 0.100 份亚磷酸酯加工稳定剂 Irgafos[®]
168、0.050 份羟胺加工稳定剂 Irgastab[®] 042 及 0.200 份光-热稳定
剂 Tinuvin[®] 783 的组合。

配方 C 另外还掺入了 0.100 份亚磷酸酯加工稳定剂 Irgafos[®]
25 P-EPQ、0.05 份羟胺加工稳定剂 Irgastab[®] 042 及 0.200 份光-热稳
定剂 Tinuvin[®] 783 的组合。

配方 D 另外还掺入了 0.100 份亚磷酸酯加工稳定剂 Ultrinox[®]
626、0.050 份羟胺加工稳定剂 Irgastab[®] 042 及 0.200 份光-热稳定
剂 Tinuvin[®] 783 的组合。

30 Irgafos[®] 168 是三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。Ultrinox[®]
626 是双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇的二亚磷酸酯。Irgafos[®] P-
EPQ 是四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-二亚苯基-二亚磷酸酯。

Irgastab[®] 042 是 N,N-二(烷基)羟胺, 由 N,N-二(氢化牛脂)胺的直接氧化制备。Tinuvin[®] 783 是通式 (H4) 与 (H5) 的受阻胺的组合。Irganox[®] 1076 是 3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷基酯。Tinuvin[®]、Irgafos[®]、Irgastab[®]及 Irganox[®]乃是汽巴特种化学品公司 5 的注册商标。Ultranox[®]是 GE 化学公司的注册商标。

配方物 A~D 按照一般程序滚塑为中空物品, 其中停留时间为 6~14 min.

外表面的黄色指数按照 ASTM D 1925 在 DCI SF600 分光光度计上做了测定。黄色的加重对应于黄色指数正的增加。配方 B~D 与对比 10 标准配方 A 相比, 在上述加工条件下的颜色稳定性方面优越得多。结果载于表 1 中。

表1:

288℃下保持 时间 (min.)	配方的黄色指数			
	A	B	C	D
6	-2.13	-3.80	-3.49	-3.00
8	-1.72	-4.08	-3.86	-3.30
10	-0.10	-1.86	-2.63	-2.70
12	9.58	0.96	-0.15	-0.46
14	8.00	3.14	5.28	1.40

低温冲击强度试验是采用仪器落锤(11.34 kg/50.8 cm)冲击设备 15 Dynatup[®] 8250 进行的。试样在试验前被置于-40℃的空气循环冰箱中平衡不少于 12 h.

冲击强度结果, 按脆性百分数表示, 载于表 2 中。配方 B, 在实施条件下的基于低温冲击强度试验的破坏模式方面已证明优于对比标准配方 A.

表2:

288℃下保持 时间 (min.)	冲击强度 (% 脆性)	
	配方A	配方B
6	0	0
8	20	0
10	20	0
12	100	100

本发明的稳定剂混合物(配方 B~D)在防止用滚塑法生产聚烯烃中空制品的颜色形成及提供稳定性方面优于当前最新技术稳定剂混合物(配方 A)。

实例 2: 滚塑法制备聚烯烃中空制品

按照实例 1 制备中空制品, 不同的是, 以下列受阻胺稳定剂中每一种替代配方 B 的 Tinuvin®783:

配方 E: Irgafos®168、Irgastab®042 及 Tinuvin®622(通式((H4)的化合物)。

配方 F: Irgafos®168、Irgastab®042 及 Chimassorb® 944(通式((H5)的化合物)。

配方 G: Irgafos®168、Irgastab®042 及 Chimassorb® 119(通式((H9)的化合物)。

配方 H: Irgafos®168、Irgastab®042 及 Tinuvin®111(通式(H4)与(H9)的化合物的混合物)。

配方 I: Irgafos®168、Irgastab®042 及 Chimassorb® 2020(通式(H10)的化合物)。

配方 J: Irgafos®168、Irgastab®042 及 Cyasorb® UV-3346(通式(H12)的化合物)。

配方 K: Irgafos®168、Irgastab®042 及 Cyasorb® UV-3529(通式(H13)的化合物)。

配方 L: Irgafos®168、Irgastab®042 及 Uvasorb®HA88(通式(H17)的化合物)。

配方 M:Irgafos[®]168、Irgastab[®]042 及 Tinuvin[®]123(通式(H1)的化合物)。

配方 N:Irgafos[®]168、Irgastab[®]042 及通式(H11)的受阻胺化合物。

- 5 配方 O:Irgafos[®]168、Irgastab[®]042 及 Hostavin[®]N30(通式(H14)的化合物)。

配方 P:Irgafos[®]168、Irgastab[®]042 及 Uvinul[®]5050H(通式(H15)的化合物)。

- 10 配方 Q:Irgafos[®]168、Irgastab[®]042 及 Uvasil[®]299(通式(H16)的化合物)。

配方 R:Irgafos[®]168、Irgastab[®]042 及 Uvasorb[®]HA88(通式(H17)的化合物)。

Irgafos[®]168是三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。Irgastab[®]042是二(烷基)羟胺,由N,N-二(氢化牛脂)胺的直接氧化制备。

- 15 Irgafos[®]、Irgastab[®]、Tinuvin[®]及 Chimassorb[®]乃是汽巴特种化学品公司的受保护商品名。Cyasorb[®]是 Cytec 公司的受保护商品名。Hostavin[®]是 Clariant 公司的受保护商品名。Uvinul[®]是 BASF 的受保护商品名。Uvasil[®]是 Enichem 公司的受保护商品名。Uvasorb[®]是 3V Sigma 的受保护商品名。

- 20 本发明的稳定剂混合物(配方 E~R)在防止用滚塑法生产聚烯烃中空制品的颜色生成及提供稳定性方面优于当前最新技术稳定剂混合物(配方 A)。

实例 3:滚塑法制备聚烯烃中空制品

- 25 按照实例 1 制备中空制品,不同的是,以 N,N-二苄基羟胺代替配方 B~D 中的 Irgastab[®]042。包含有机亚磷酸酯或亚膦酸酯、N,N-二苄基羟胺及 Tinuvin[®]783 的本发明稳定剂混合物,在防止用滚塑法生产聚烯烃中空制品的颜色生成及提供稳定性方面优于当前最新技术稳定剂混合物(配方 A)。

实例 4:滚塑法制备聚烯烃中空制品

- 30 按照实例 1 制备中空制品,不同的是,以亚磷酸酯加工稳定剂 Irgafos[®]38 代替 Irgafos[®]168。

Irgafos[®]38 由汽巴特种化学品公司供应,是双(2,4-二叔丁基

-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯。

包含 Irgafos[®] 38 的本发明配方物在防止用滚塑法生产聚烯烃中空制品的颜色生成及提供稳定性方面优于当前最新技术稳定剂混合物(配方 A)。

5 实例 5: 滚塑法制备聚烯烃中空制品

按照实例 1 制备中空制品, 不同的是, 以氧化胺 Genox[®] EP 代替配方 B~D 的 Irgastab[®] 042. 包含有机亚磷酸酯或亚膦酸酯、Genox[®] EP 及 Tinuvin[®] 783 的本发明稳定剂混合物, 在防止用滚塑法生产聚烯烃中空制品的颜色生成及提供稳定性方面优于当前最新技术稳定剂混合物(配方 A)。

10 Genox[®] EP 是二(C₁₆ ~ C₁₈)烷基甲基氧化胺, CAS#(目录号)204933-93-7, 由 GE 特种化学品公司供应。

实例 6: 滚塑法制备聚烯烃中空制品

按照实例 1 制备中空制品, 不同的是, 分别以亚磷酸酯加工稳定剂 Irgafos[®]38 和氧化胺 Genox[®] EP 代替配方 B 的 Irgafos[®] 168 和 Irgastab[®] 042。

Irgafos[®] 38 由汽巴特种化学品公司供应, 是双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯。Genox[®] 是二(C₁₆ ~ C₁₈)烷基甲基氧化胺, CAS#(目录号)204933-93-7, 由 GE 特种化学品公司供应。

20 包含 Irgafos[®] 38、Genox[®] EP 及 Tinuvin[®] 783 的本发明配方物在防止用滚塑法生产聚烯烃中空制品的颜色生成及提供稳定性方面优于当前最新技术稳定剂混合物(配方 A)。