



(12)发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90102662.X

[51] Int.Cl⁵

C08L 23/02

[43] 公开日 1990年10月31日

[22]申请日 90.3.29

[30]优先权

[32]89.3.30 [33]US [31]330,810

[71]申请人 联合碳化化学品及塑料有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 乔治·诺里斯·福斯特

赫伯特·尤埃尔·佩蒂

查尔斯·亨利·布莱文斯

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 卢新华

// (C08L23/02,83:04)

说明书页数: 19

附图页数:

[54]发明名称 用含有带某确定侧基空间位阻酚部分的
甲硅烷氧基单元的聚二烷基硅氧烷
稳定的聚合物组合物

[57]摘要

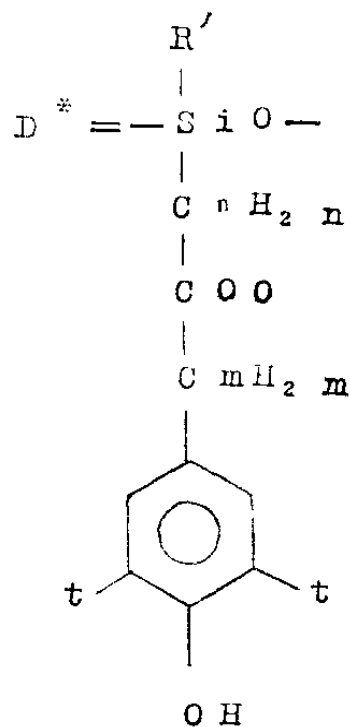
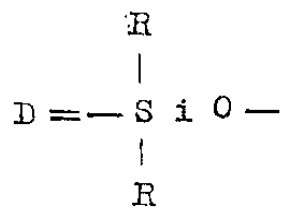
本发明涉及一种用聚二烷基硅氧烷稳定的烯烃
聚合物,此硅氧烷含有侧基空间阻碍酚部分,该化合
物的通式为 MD_xD^*M .

<21>

1. 一种烯烃聚合物组合物, 包括一种烯烃聚合物和一种下列分子式的聚二烷基硅氧烷:



其中 $M = R'' R_2 Si O_{\frac{1}{2}} -$



R = 苯基或低级烷基;

R' = 苯基、苯乙基或有 1 至大约 8 个碳原子的烷基;

R'' = 苯基, 或有 1 至大约 30 个碳原子的烷氧基或烷基;

t = 叔丁基

n 值为 0 至大约 10;

m 值为 2 至大约 10

x 值为 0 至大约 250.

y 值为 2 至大约 250.

2. 一种如权利要求 1 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷的用量要足以对所说的烯烃聚合物起稳定作用。

3. 一种如权利要求 2 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷的 R'' 是具有从 1 至大约 20 个碳原子的烷基。

4. 一种如权利要求 2 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷的 R'' 是具有从 1 至大约 3 个碳原子的烷基。

5. 一种如权利要求 2 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷的所有 R、R' 和 R'' 基都是甲基。

6. 一种如权利要求 2 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷稳定剂的加入浓度从大约 0.005% 至大约 2% (按重量计), 以烯烃聚合物重量为基准。

7. 一种如权利要求 2 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷稳定剂的加入浓度从大约 0.05% 至大约 0.3% (按重量计), 以烯烃聚合物重量为基准。

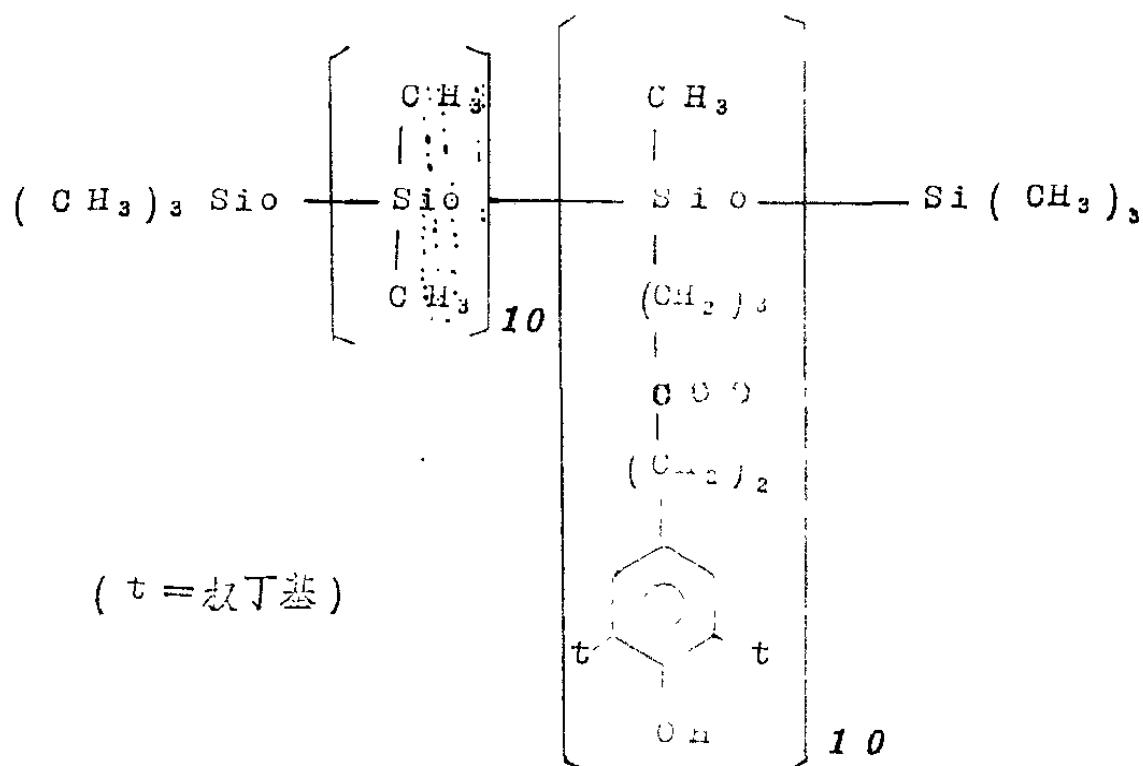
8. 一种如权利要求 2 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷的所有 R 和 R' 基都是甲基。

9. 一种如权利要求 2 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷的 n 的值为从 1—3。

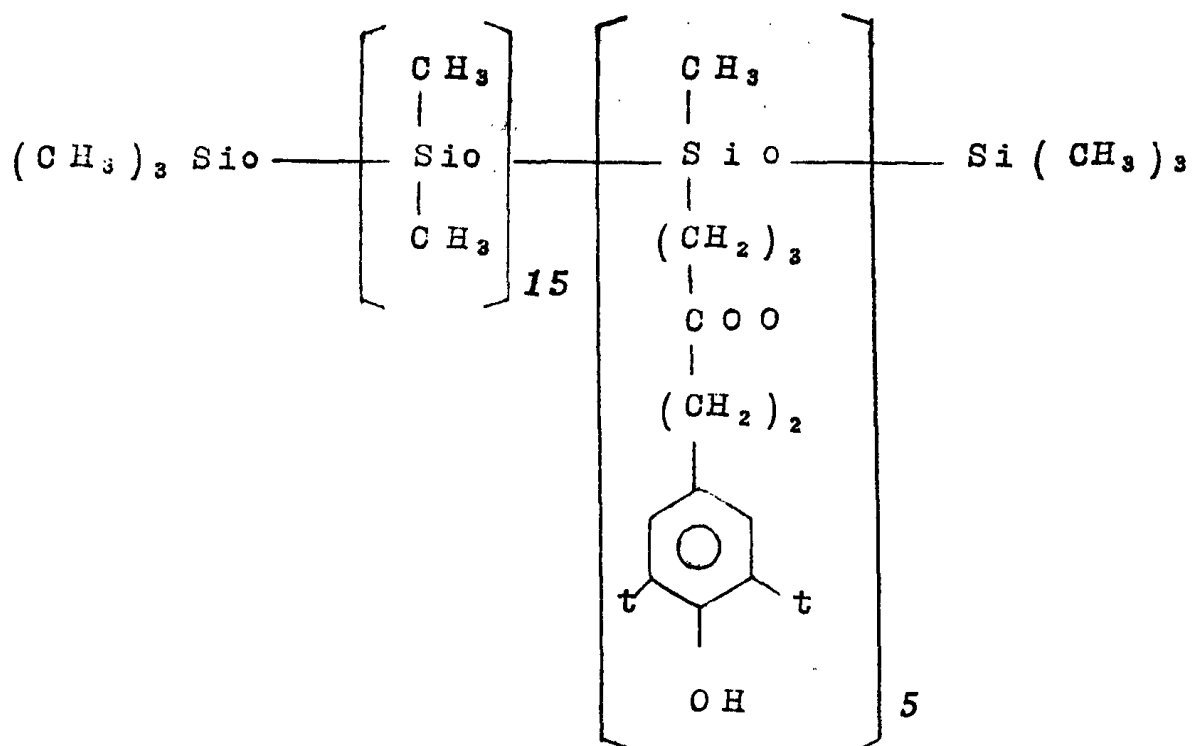
10. 一种如权利要求 2 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷的 m 值为 2 或 3。

1 1. 一种如权利要求 2 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷的 x 与 y 值之和小于 50。

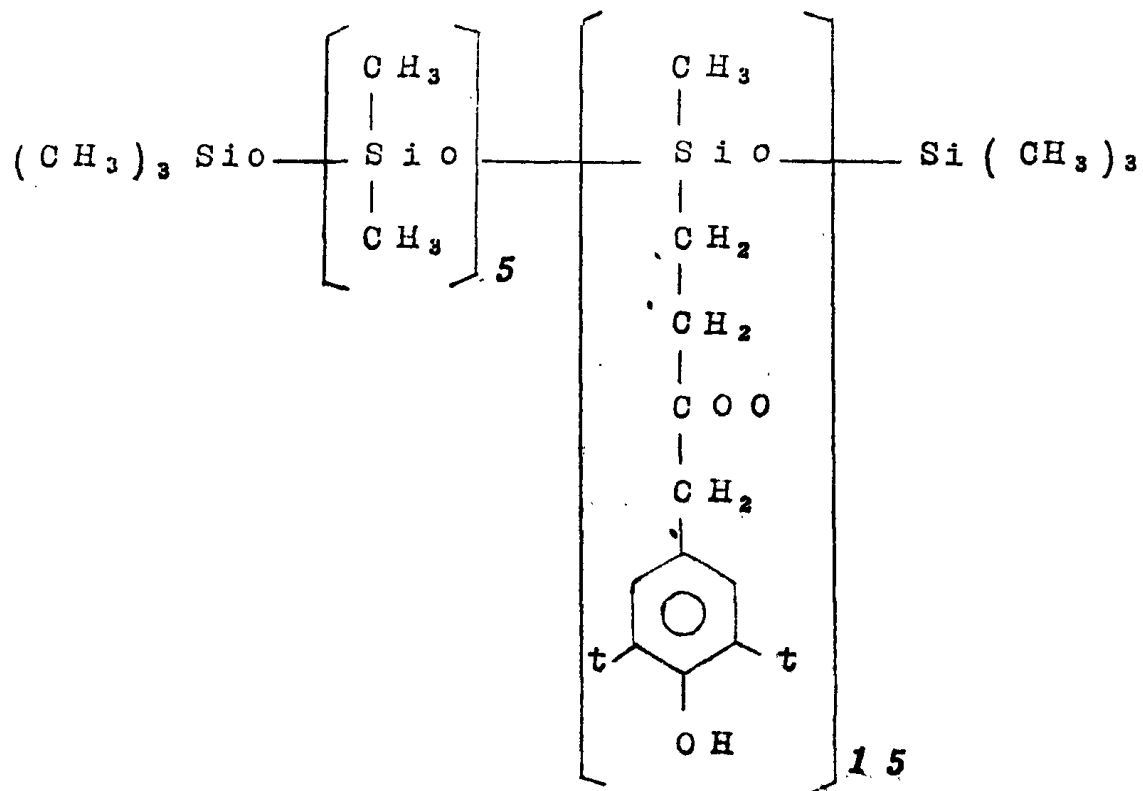
1 2. 一种如权利要求 2 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷的标称结构为:



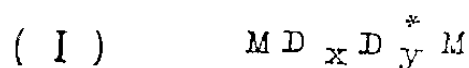
1 3. 一种如权利要求 2 的烯烃聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷的标称结构为:



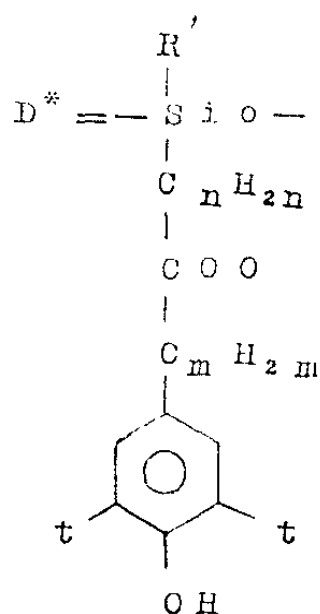
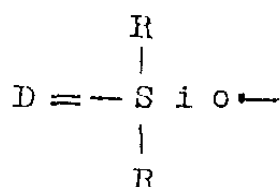
14. 一种如权利要求2的烯烃聚合物组合物，其中所说的聚二烷基硅氧烷的标称结构为：



15. 一种稳定烯烃聚合物的方法，该方法包括对所说的烯烃聚合物施加一定稳定剂量的如以下结构式的化合物：



其中 $M = R' / R_2 \text{ Si O } \frac{1}{2} -$.



R = 苯基或低烷基；

R' = 苯基、苄乙基或含有 1 至大约 8 个碳原子的烷基；

R'' = 苯基或含有从 1 至大约 30 个碳原子的烷基；

t = 叔丁基

n 值为从 0 至大约 10；

m 值为从大约 2 至大约 10；

x 值为从 0 至大约 250；

y 值为从 2 至大约 250。

用含有带基确定侧基空间位阻酚
部分的甲硅烷氧基单元的聚二烷
基硅氧烷稳定的聚合物组合物

本发明涉及稳定的烯烃聚合物组合物，其中稳定剂是含有甲硅烷氧基单元的聚二烷基硅氧烷，而该甲硅烷氧基单元带有确定侧基空间位阻酚部分，并且此部分又是通过一个含羰氧基的键连接到甲硅烷氧基单元的硅原子上。

一个与天然的和合成的材料，尤其是与合成的有机聚合物发生冲突的普遍问题就是当将其暴露于光线、大气条件下以及在升温中产生的不稳定现象，还有，当聚合物中存在少量催化剂时，常常会对聚合物产生不良的影响。这些现象常常导致物理性能的恶化及变色。多年来工业界采取向聚合物中添加各种各样的抗氧化剂、紫外线吸收剂和热稳定剂的方法，但是仍在继续努力去寻找一种新材料，用它可以完成相同的或改进的目的但又不影响其它性能，即以至可能对后来的制造和加工过程有不利的影晌。在工业界也已熟知，有些化合物在相同的材料中是抗热和/或氧降解的，而在抗光降解方面则不起作用，反之亦然。人们还知道，在一种类型的材料中发挥某些形式的稳定作用的化合物而在另一种类型的材料中可能完全无效。因此根据一种特定的化合物对一种特定的材料或特定类型的材料的稳定效果，而把化合物分类为抗氧化剂、光稳定剂、热稳定剂等等。另外，在许多情况下，使用稳定剂的混合物，以便得到所希望的对一种或多种降解形式的防止作用。

人们还知道，来自于 α -烯烃聚合物的聚合中使用的过渡金属催

化剂，例如齐格勒和纳塔型催化剂的残留物，将对稳定性和产品的颜色均有不利的影响。为了抵消催化剂残留物的不利影响，就需要增加稳定剂的用量。增加用量又会产生相反的影响，一部分是由于过渡金属催化剂残留物与所用的普通受阻酚抗氧化剂进行反应，或是在抗氧化剂作为游离基链终止剂时与其分解产物进行反应而造成的。催化剂的卤化物或氯化物残留物可与普通的受阻酚抗氧化剂进行反应，从而催化它的脱烷基化作用并促进了自动氧化作用。另外，酚盐或配位配合物可能形成，并且它们都是发色基团。这尤其对普通的受阻酚抗氧化剂的酸性催化脱烷基化作用更为容易。

一般工业实践中已广泛使用的是添加锌、镁和/或钙的金属硬脂酸盐作为常用受阻酚抗氧化剂的酸性接受体。然而使用金属硬脂酸盐会引起积垢或表面变黄等问题，而且它们也会影响热密封和印墨粘附。在某些情况下，可以使用超细氧化锌或 hydrotalcite（一种碳酸镁/氢氧化铝的水合物）来代替金属硬脂酸盐，然而这些无机材料常常出现分散问题。这种无机材料由于本身或由于少量金属硬脂酸盐弄湿后并不能有效地控制变色，但在降低腐蚀性方面却显示出积极效果。

另一项实践是，通常用于熔融加工过程中进一步改进颜色和稳定性，是添加由壬基酚或 2, 4-二叔丁基苯酚衍生的亚砷酸酯。

现已发现一种新型的聚硅氧烷，它具有侧基空间受阻酚部分，此部分是通过一个含碳氧基的键连接到硅原子上，这种聚硅氧烷可使合成聚合物稳定化，不受因暴露于大气条件下而产生有害的影响。

含有叔丁基取代的苯基聚硅氧烷已被人们熟知多年了。在 1967 年 6 月 27 日授予 G. M. Omietarski 等人的美国专利

3 2 8 3 5 0 中揭示了聚硅氧烷对氧化降解作用的超稳定作用，它由选自取代的苯酚与酸基封端的聚硅氧烷进行反应的产物。但最终产物是在聚合物链上含有苯基，并且它不是一个侧基。

1 9 6 7 年 6 月 2 7 日授予 E. P. Plueddemann 等人的美国专利 3 3 2 8 4 5 0 中揭示了烷基苯酚取代的有机硅化合物以及含有这种化合物的聚硅氧烷。然而所揭示的这些化合物中没有一个是含有通过含羰氧基的键连接到硅原子上的侧基空间受阻酚部分。

1 9 7 1 年 5 月 1 8 日授予 E. D. Brown 的美国专利 3 5 7 9 4 6 7 中披露的内容也揭示了含有苯酚部分的聚硅氧烷。然而该苯酚部分并没有通过一个含羰氧基的键连接到硅原子上。

1 9 8 4 年 2 月 7 日授予 N. S. Chu 等人的美国专利 4 4 3 0 2 3 5 中揭示了聚合物硅氧烷抗氧化剂，它含有一个抗氧化部分，例如一个受阻苯酚基。但是说明书并没有暗示或揭示任何这样一种化合物它的苯酚部分是通过一个含羰氧基的键连接到硅原子上。

1 9 8 5 年 8 月 1 3 日授予 G. N. Foster 等人的美国专利 4 5 3 5 1 1 3 揭示了含有硅添加剂的烯烃聚合物组合物。然而硅氧烷添加剂并不是本发明中所要求的那些添加剂。

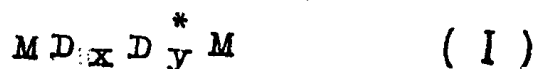
1 9 8 7 年 2 月 2 4 日授予 A. Berger 等人的美国专利 4 6 4 5 8 4 4 揭示了含苯氧基硅烷的化合物，其中苯氧基通过一个亚甲基或亚烷基键连接到硅原子上，但并没有暗示或揭示通过一个含羰氧基的键进行连接的。

在美国化学文摘 (C A) 的许多选用有机硅化学品的文摘中，揭示了各种各样的用作抗氧化剂的苯酚取代的硅烷，然而其中没有一个揭示或暗示了本发明的化合物。(见 1 9 8 6 年第 8 期第 1 4 页，

131201 • 的硅烷摘要; 1986年第9期第21页150606g的二硅氧烷的摘要; 1986年第10期第10页1691.16u的二硅氧烷的摘要; 1986年第14期第11页7394b的硅烷的摘要; 1986年第17期第12页61488y的硅烷的摘要)。

现在已经发现了某种含有甲硅烷氧基单元的聚二烷基硅氧烷, 此甲硅烷氧基单元带有确定的侧基空间阻碍部分, 该部分是通过一个含有羰氧基的键连接到甲硅烷氧基单元的硅原子上, 由这种聚二烷基硅氧烷单独地或者与其它稳定剂结合在一起可对合成烯烃聚合物进行稳定而抵制由于暴露于光和热以及由于金属催化剂残量所引起的不利影响。

本发明涉及一种聚合物组合物, 该组合物是使用足以使所说的组合物进行稳定的稳定剂量的聚二烷基硅氧烷进行稳定的聚合物组合物, 其中所说的聚二烷基硅氧烷的通式为:



其中M、D、D*、x和y在下文中将给以定义, 而所说的聚二烷基硅氧烷含有带确定侧基空间受阻部分的甲硅烷氧基单元, 并且该空间受阻部分是通过一个含羰氧基的键连接到甲硅烷氧基单元的硅原子上。

烯烃聚合物现已成为主要的工业制品之一, 其每年的生产量都有几十亿磅之多, 它们的组成变化范围是, 从由分子中含2个或多个碳原子的碳氢烯烃单体(如乙烯或丙烯)单独聚合而成的聚合物, 到含有两种或多种聚合的烯烃的聚合物以及用一种或多种单不饱和的或多不饱和的可共聚单体改性的这类烯烃的聚合物。直观的讲, 这类共聚单体包括丙烯、异戊二烯、丁烯、丁二烯、戊烯、己烯、庚烯和辛烯、苯

乙烯，以及许多其它可聚合烃单体。该单体还包括含有其它原子的不饱和聚合单体，如丙烯酸和甲基丙烯酸，丙烯腈和甲基丙烯腈；酯类，如醋酸乙烯酯和丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯，2-乙基己基丙烯酸酯等；醚类，如乙烯基乙基醚等；酮类，如乙烯基乙基酮等；以及烯烃均聚合和共聚合领域的内行们所熟知的其它 α -烯属不饱和单体的基质。

业已知道，烯烃聚合物具有各种性质，它们可以是液体的、固体的、橡胶状的、线性的、枝化的、刚性的、柔性的和交联的等等。它们也可以在分子中聚合的碳氢烯烃的含量上进行变化，如可从分子中含100%碳氢烯烃的聚合物（如聚乙烯和聚丙烯）到分子中聚合的碳氢烯烃的含量低至60%（按重量计），其余以一种或多种其它类型的共单体配平的聚合物。不管其组成如何，均已发现本发明的稳定剂对烯烃聚合物有稳定作用。对于本发明来说，“烯烃聚合物”一词表示这样一种聚合物，即在聚合物分子中含有大约60%（重量）或更多的聚合的碳氢烯烃的聚合物，以及烯烃聚合物与另一种烯烃聚合物的混合物或烯烃聚合物与其它的聚合物的混合物。这些聚合物都是现有技术中所熟知的，而且许多都是经多种工艺生产而能买到的，并且在这些工艺中，都是由齐格勒和纳塔最先发现使用过渡金属催化剂的那些工艺。

作为烯烃聚合物的例证，可以提及的有普通的固体聚合物，它包括烯烃的均聚物以及一种或多种烯烃相互间的共聚物和/或直至40%（重量）的一种或多种可共聚的单体与那些烯烃的共聚物。具体的例子有，乙烯、丙烯、丁烯-1、异丁烯、己烯-1、4-甲基戊烯-1、戊烯-1、辛烯-1、壬烯-1、癸烯-1等烯烃类均聚物和

共聚物，以及一种或多种这类烯烃与一种或多种可与这类 α -烯烃共聚的单体（如乙烯基和二烯系化合物等的共聚物）。

典型的共聚物是乙烯共聚物，例如乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯-1共聚物、乙烯-己烯-1共聚物、乙烯-辛烯-1共聚物、乙烯与一种或多种下列化合物的聚合物：丙烯、丁烯-1、己烯-1、4-甲基-戊烯-1、辛烯-1、丁二烯、二聚环戊二烯、己二烯、亚乙基降冰片烯等。

烯烃聚合物这个词也可以包括一种聚合物与一种或多种其它类聚合物的掺混物。作为这种掺混物的例子是乙烯聚合物与一种或多种下列物质的掺混物：聚丙烯、高压聚乙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丁烯-1和一种极性单体、烯烃共聚物例如乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸/丙烯酸乙酯三元共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物、乙烯/丙烯酸/醋酸乙烯酯三元共聚物等，以及它们的盐，如含离子键的聚合物。

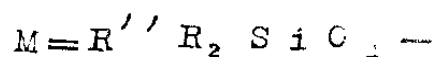
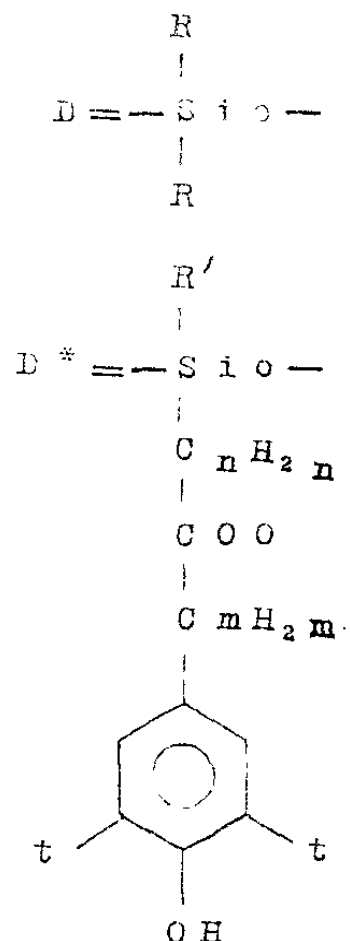
本发明特别优选的乙烯聚合物是低压的，基本上是线型的乙烯均聚物和乙烯与 C_3 - C_8 的 α -烯烃的共聚物，其密度为大约0.85至大约0.97，最好是大约0.875至大约0.93。这些共聚物的制备是将含有大约50—99.9摩尔%，最好是大约75—96摩尔%的乙烯与从大约0.1至5.0摩尔%，最好大约4—2.5摩尔%的一种或多种 C_3 至 C_8 的 α -烯烃（如丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、庚烯-1、辛烯-1等）或一种二烯烃的混合物，用氯化镁/氯化钛催化剂，使用美国专利4302565中所揭示的15—300磅/吋²（psi）的低压

进行反应而成的。其它的方法也是已知的，其中催化剂可以是过渡金属化合物，如氧化铬，以及任何已知的齐格勒和纳塔型催化的方法。

通式 (I) 的液体或固体聚二烷基硅氧烷，当单独使用或与其它稳定剂一起使用时，均可对烯烃聚合物起稳定作用，这一发现是完全意外的和料想不到的。用作稳定剂的式 (I) 的聚二烷基硅氧烷的通式为：



式中：



式中的R是苯基或是含有1至大约3个碳原子

最好是甲基的低级烷基;

R' 是含1至大约8个碳原子, 最好是1至3个碳原子的烷基,
苯基或苯乙基;

R''是苯基或是一个含1至大约30个碳原子最好是1至大约
20个碳原子, 极优的是1至大约3个碳原子的烷基、或是
含1至大约30个碳原子, 最好是从大约12至大约20个
碳原子的烷氧基;

n的数值范围是从0至大约10, 最好是1—3;

m的数值范围是从3至大约12, 最好2—3;

t是叔丁基;

X是从0至大约250或更大的值, 最好小于大约100;

Y是从大约2至大约250或更大的值, 最好是从大约4至大约
25。

x : y 之比值从大约1 : 1变化至大约9 : 1, 而 x + y 之和从4至
大约500或更大的范围内进行变化。

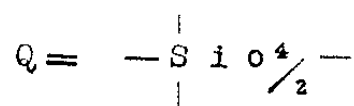
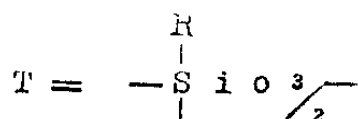
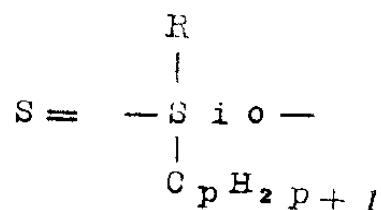
COO基可以是一个 $\begin{array}{c} | \\ O \\ | \\ C=O \\ | \end{array}$ 基和/或一个 $\begin{array}{c} | \\ C=O \\ | \\ C \\ | \end{array}$ 基。

正如已知那样, 单个硅原子上的取代基不必都相同。因此, 它们
可以都是甲基或者它们可以是两个或多个烷基或以前所定义的其它基
的混合基。

聚硅氧烷链也可以含有本技术领域内行们所熟知的任何其它硅氧

烷单元。

本发明的聚二烷基硅氧烷包括线型或枝化的或星形的聚合物，在其聚硅氧烷链上含有一个或多个 S 单元或 T 单元或 Q 单元，在该聚硅氧烷链中这些单元用下列通式表示：



其中 P 的值为 3 至大约 50

优选的通式 (I) 的聚二烷基硅氧烷是聚二甲基硅氧烷，最优选的是那些所有 R 基均为甲基的聚二烷基硅氧烷。

用于本发明的具有代表性的聚二烷基硅氧烷列于表 I 中，表中题名所标记的硅氧烷单元下面的数字表示每种这样的单元在聚合物链中的平均数，应当记住，正如本技术领域所熟知的那样，所有这种特定单元不必要都限定在聚合物分子中的单个链段上。

表 I

M	D	D *	M
1	1 0	1	1
1	5	4	1
1	1 5	5	1
1	1 0	5	1
1	5	5	1
1	1 0	4	1
1	4	4	1
1	5	9	1
1	3	1 0	1
1	1 0	1 0	1
1	5	1 0	1
1	5	1 5	1
1	1 5	1 5	=
1	2 0	2 0	=

举例来说, 含有 D * 基的聚二烷基硅氧烷通常是通过具有末端乙烯基的化合物, 如 [4 — (2 — 丙烯基) — 2, 6 — 二 — 叔 — 丁基苯酚或烯丙基 — 3 — (3, 5 — 二 — (叔 — 丁基) — 4 — 羟基苯基) 丙酸酯] 与聚硅氧烷的一个硅烷氧基单元上的游离羟基的直接催化硅氢化作用而制备的。另一种方法是先进行聚二烷基硅氧烷与烯丙醇的催化硅氢化反应, 接着与 3, 5 — 二 — (叔 — 丁基) — 4 — 羧基丙基苯酚的甲酯或乙酯进行酯基转移反应而制备。还有另外一种方法则包括使改性甲硅烷氧基的酯与阻碍酚, 例如 2, 6 — 二 — (叔 — 丁基) — 4

一羟基乙基苯酚，通过一个可利用的羟基进行酯基转移作用。这些通用的方法对于该技术领域的一般技术人员来说都是已知的。另外也可以使用任何其它已知的方法。

在反应中使用一种惰性溶剂，如甲苯、二甲苯、1, 3, 5-三甲苯或较高级的链烷烃，其后再用蒸馏技术或去溶剂作用的技术将这些溶剂除去。该反应一般在有催化剂存在下的迴流温度下进行。

加到烯烃聚合物中的通式 (I) 表示的聚二烷基硅氧烷稳定剂的用量是要足以对该聚合物产生稳定的作用。此量的变化范围为从大约 0.005% 到大约 2%，优选的是从大约 0.01% ~ 大约 0.5%，最优选的是从大约 0.05% 到大约 0.3% (以烯烃聚合物的重量为基准)。

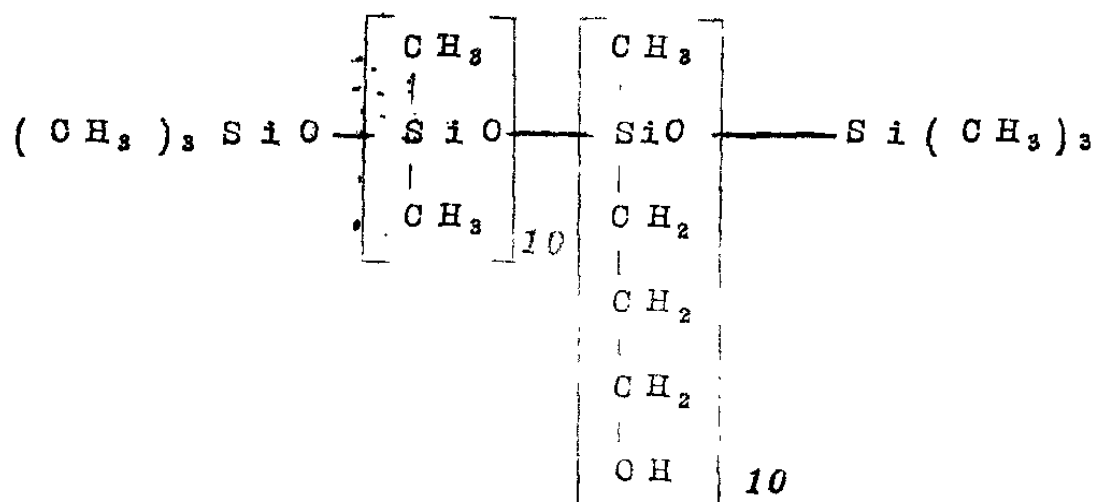
另外还可以加入任何其它已知的光、热和化学稳定剂，抗氧剂，填料，颜料，润滑剂，泥釉，防粘剂，以及任何其它已知的烯烃聚合物的添加剂。其中硅石、碳酸钙、碳黑、滑石、云母和氢氧化镁是几个有代表性的例子，这些材料以及它们的使用浓度对于本技术领域的内行们都是熟知的。

稳定的烯烃聚合物组合物的制备，可用任何适宜的方法进行，例如将稳定剂加到固体烯烃聚合物 (片状、颗粒状、粉状等) 中，然后进行混合或辗转，或者将烯烃聚合物与稳定剂在加热辊上熔融，或者使用班伯里密炼机或加热挤出机和相似物或其组合体使其混合，这些设备及工艺方法都是现有技术中早已确定的。

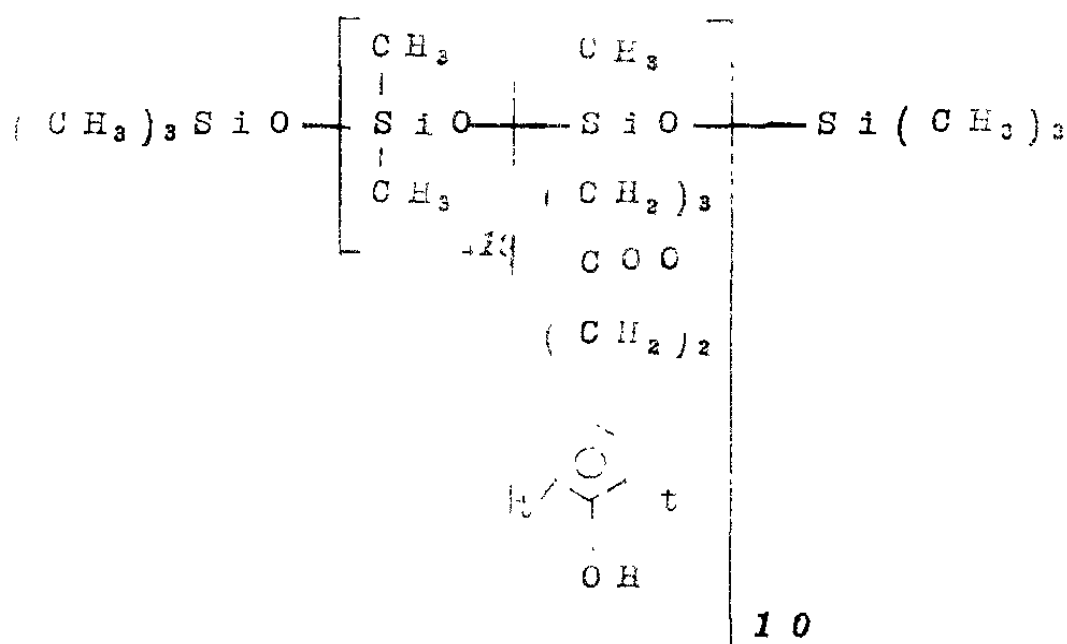
试验 1 至 3 展示了制备通式 I 表示的聚二烷基硅氧烷的方法，此物质用于稳定本发明的烯烃聚合物。

试验 1

用一只三口烧瓶，上面装配有温度计、机械搅拌器和蒸馏头/回收器组件，并向烧瓶中加入 70 克甲苯，140 克 2—[3, 5—二—(叔—丁基)—4—羟基苯基]丙酸甲酯和 100 克下列分子式的 MD_{10} D_{10}^{M} ：



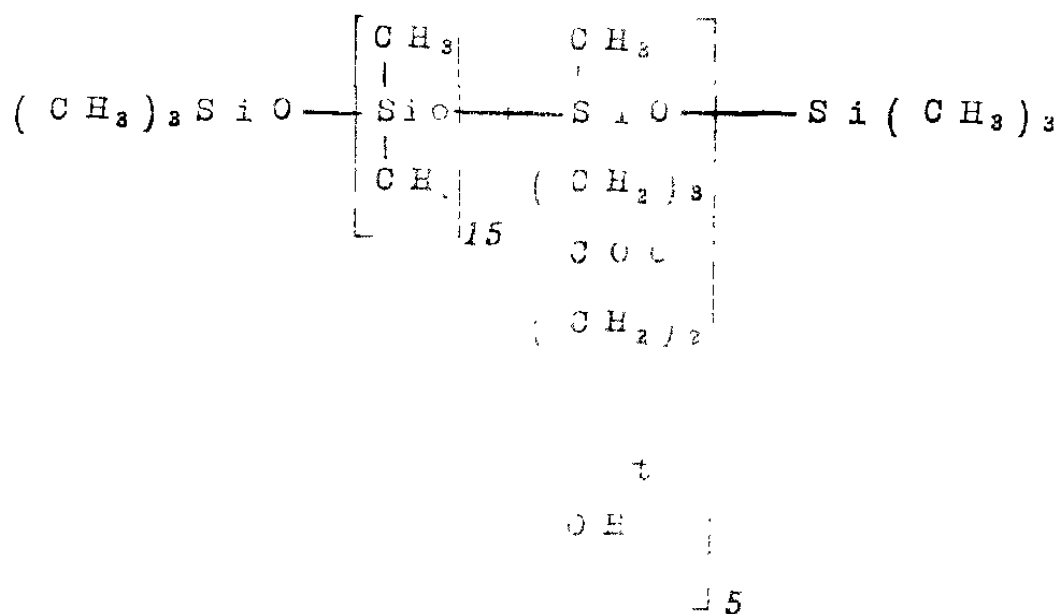
在氮气条件下搅拌并加热混合物，在大约 45 °C 时形成一种清澈溶液。在这一点时，加入 1.5 克四异丙基钛酸酯催化剂。在搅拌迴流情况下(烧瓶温度为 120 °C)，反应进行大约 4 小时。进行蒸馏，回收 42.3 克(头温为 90 ~ 97 °C)，经分析得知其为 35 % (重量) 的甲醇和 65 % (重量) 的甲苯。继续蒸馏除去另一个 41.2 克的甲苯。将烧瓶里的内容物用甲苯稀释、用水洗涤，在无水硫酸钠上干燥，再经浓缩生成 210 克下列标称结构的粘性流体：



其结构已由NMR分析所得。

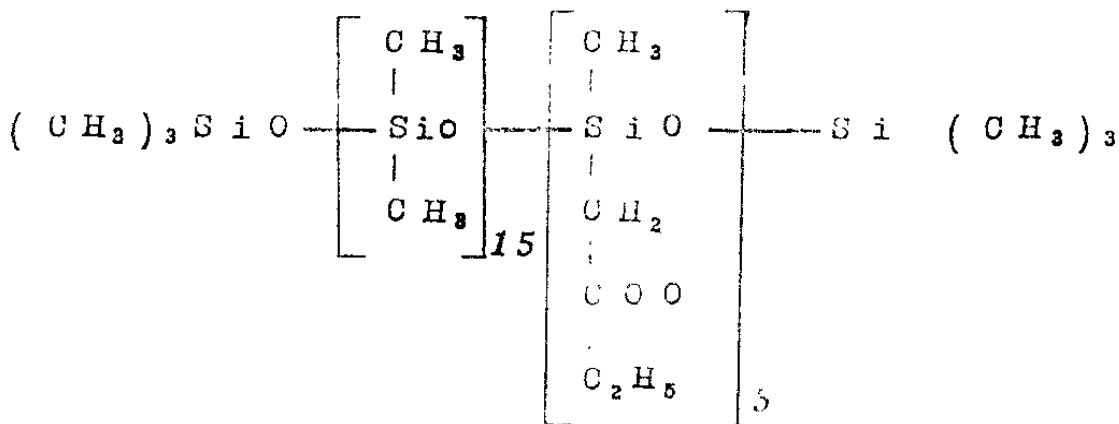
试验2

采用与试验1所述的相似方法和反应装置，将740克的聚硅氧烷H115 D5' M与623.4克的2-[3,5-二-(叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯和便110克甲苯的6.8克催化剂进行反应，结果回收得到1.2克粘性流体。

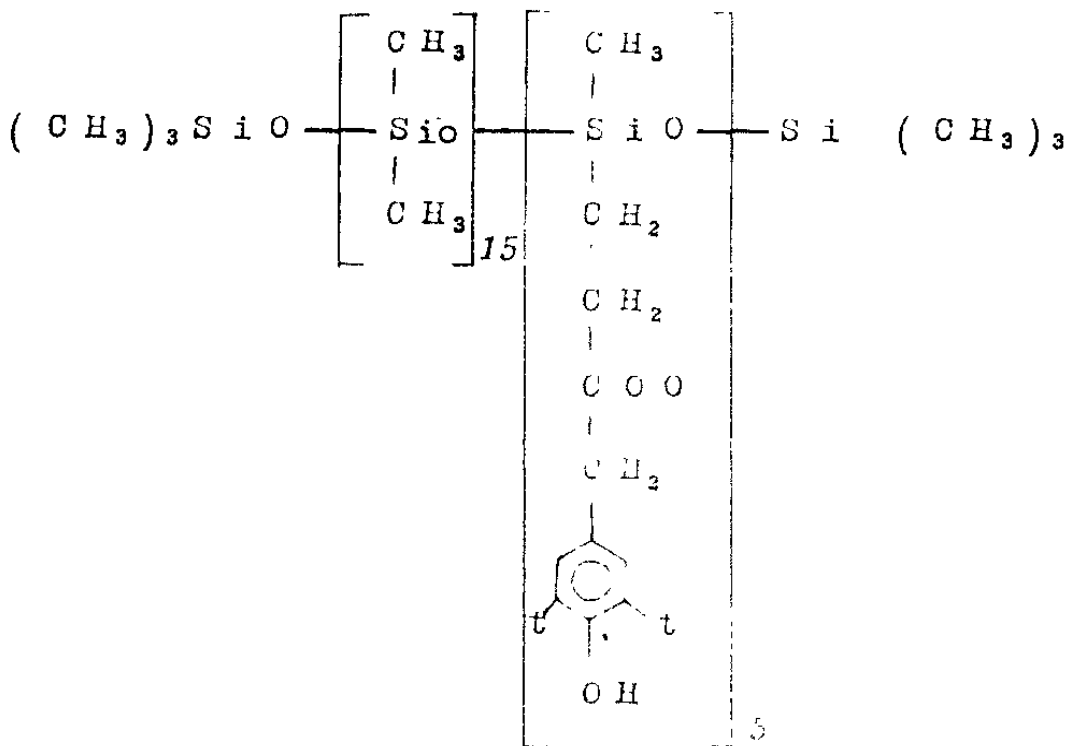


试验3

使用与试验 1 所述的相似反应装置，将标称结构为：



的聚硅氧烷与 2, 6-二-(叔-丁基)-4-羟基乙基苯酚进行酯基转移, 形成下列标称结构的聚硅氧烷:



将准确称重的聚硅氧烷稳定剂加到 400 克的烯烃聚合物中，使得聚硅氧烷稳定剂在混合物中的总浓度为 500 ppm。将每批混合物都放入韦林氏掺合器中混合 5 分钟确保充分混合和分散。然后用 Brabender Plasticorder 挤出机进行挤出，该挤出机装配有 1 吋直径的螺杆，该机长径比为 25 : 1，以及一个 2 吋 × 0.125 吋的口模，挤出机的所有区域，包括机头，在实施本方法之前都加热至 250 °C。

挤出机在 50 rpm 的转速下先加入一些额外量的未经稳定化的纯烯烃聚合物进行净化 10 分钟，然后再放入上面所制备的稳定化的烯烃聚合物组合物，将该组合物挤压 5 分钟，然后收集 0.125 吋厚的带状物。然后挤出机再用一定量的未经稳定化的纯烯烃聚合物进行净化，然后加入下一批稳定化的共聚物组合物。重复这种交替进行的方法，以便制备每种稳定的烯烃聚合物组合物的带状物。

带状挤出物在 160 °C 下压成 0.1 吋厚的板用于作 DSC 测量，并且在 175 °C 下压成 0.125 吋厚的板用于黄色指数的测定。为了进行比较，对相同的烯烃聚合物进行试验时不加添加剂和加入普通的可买到的添加剂。

在实例中使用下述名称以便确定所用的组份：

聚烯烃 A，由美国专利 4508842 制备的乙烯/1-丁烯烯烃聚合物，使用三氯化钒/三烷基铝催化剂，该聚合物的熔融指数为 0.99 分克/分钟 (dg/min)。

聚烯烃 B，用三氯化钛/氯化镁/三烷基铝催化剂制备的乙烯/1-丁烯烯烃聚合物，其熔融指数为 0.92 dg/min。

PS-A，一种试验 2 结构的聚二烷基硅氧烷。

PS-B, 一种标称结构为 $MD_{1.5}D'_5M$ 的聚二烷基硅氧烷, 其中所有的R基都是甲基, D' 是:

$SiO(CH_3)(CH_2CH_2CH_2OH)$ 的基,

添加剂1—硬脂酸锌

添加剂2—氧化锌

添加剂3—3—[3, 5—二—(叔—丁基)—4—羟基苯基]
硬脂十八烷基酯

添加剂4—三(2, 4—叔—丁基苯基)亚磷酸酯

添加剂5—苯乙烯化的, 丁基化的间甲酚

黄色指数, 根据ASTM D—1925—70的方法进行测定, 即在60℃下老化4星期之前和之后分别测定之。在确定颜色时使用 Pacific Solvolytic Colorgard 系统/05仪器。

熔融指数和熔融流动速率, 表示根据ASTM D—1238的条件E和F, 在规定的温度和不同的压力下聚烯烃的熔融粘度。在 *Tinius — Olsen Plastograph*^{*} 的帮助下收集的数据。

DSC—OIT, 是聚合物热稳定性的一个指标, 它表示在特定的温度下用差示扫描量热法测量出的氧化诱导时间(分钟), 这是依据——般承认并公知的方法进行测定的。

下述实例用于更进一步说明本发明, 除非另有说明, 份数都是指重量份数。

例1

将本发明的聚二烷基硅氧烷稳定剂和树脂用上述的韦林氏掺合器制备掺合物并进行挤出, 并与相同方式挤出的纯树脂进行比较。结果列于表II。从数据中可明显看出本发明的聚二烷基硅氧烷稳定剂的存

在对于热氧化稳定性具有意想不到的效果。

表 II

	1	2
添加剂 A	99.91	100
添加剂 A	0.05	—
添加剂 B	0.05	—
添加剂 2	0.02	—
黄色指数 (初始态)	9.5	13
热氧化值 (DSC-OIT, 在 180°C, 分钟)	3.9	< 0.3
熔融流动性能		
熔融指数, d g / m i n	1.21	0.92
熔融流动速率	57	68

例 2

将本发明的聚二烷基硅氧烷稳定剂和树脂按与例 1 相似的方法制备掺合物, 并与普通稳定剂和纯烯烃聚合物的掺合物进行比较, 结果列于表 III。

表 III

试验	1	2	3	4
聚烯烃B	99.95	100	99.95	99.95
PS—A	0.5	—	—	—
添加剂3	—	—	0.05	—
添加剂5	—	—	—	0.05
热氧化值 (DSC —OIT, 分钟)				
在190℃	3.09	0.25	19.63	4.42
在180℃	10.63	0.27	>30	11.36

例3

将本发明的聚二烷基硅氧烷稳定剂和树脂按与例1相似的方式制备掺合物与普通稳定剂和普通中和剂以及纯烯烃聚合物的混合物进行比较, 结果列于表IV。

表 IV

试验	1	2	3	4
聚烯烃B	99.9	100	99.9	99.9
PS—A	0.5	—	—	—
添加剂3	—	—	0.05	—
添加剂5	—	—	—	0.05
添加剂1	0.25	0.25	0.25	0.25
添加剂2	0.25	0.25	0.25	0.25
热氧化值 (DSC —OIT, 分钟)				
在190℃	3.88	0.25	15.82	5.73
在180℃	8.32	0.27	>30	13.49

例 4

将本发明的聚二烷基硅氧烷稳定剂和普通的抗氧化剂按表 I 相似的方式制备混合物与普通抗氧化稳定剂和普通中和剂的混合物进行比较，结果列入表 V。

表 V

试验	1	2	3
聚烯烃 A	99.85	100	99.85
P S—A	0.05	—	—
添加剂 3	—	—	0.05
添加剂 5	—	—	—
添加剂 4	0.05	—	0.05
添加剂 1	0.25	—	0.25
添加剂 2	0.25	—	0.25
在 190°C (100 分钟)			
在 190°C	6.46	0.25	22.36
在 180°C	7.77	0.27	>30