

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 4/00 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814417.4

[45] 授权公告日 2008 年 6 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 100396705C

[22] 申请日 2003.6.12 [21] 申请号 03814417.4
[30] 优先权
[32] 2002.6.20 [33] EP [31] 02405514.7
[86] 国际申请 PCT/EP2003/006165 2003.6.12
[87] 国际公布 WO2004/000890 英 2003.12.31
[85] 进入国家阶段日期 2004.12.20
[73] 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 J·芬克 M·罗特
R·普菲恩德纳
[56] 参考文献
EP0135280 1985.3.27
CN1315971A 2001.10.3
CN1315970A 2001.10.3
DE4328004A 1995.2.23

审查员 顾笑璐

[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 赵苏林

权利要求书 4 页 说明书 45 页

[54] 发明名称

硝酰基链端低聚物或聚合物在热塑性聚合物上的接枝

[57] 摘要

本发明涉及一种制备接枝聚合物的方法，其中，在第一步 A) 中，在稳定硝酰基自由基或硝酰基醚存在下，通过受控自由基聚合制备一种低聚物或聚合物，从而制备一种硝酰基链端低聚物或聚合物；在第二步 B) 中，使硝酰基链端低聚物或聚合物与热塑性或弹性体聚合物或共聚物进行混合和反应，以其熔融态，在硝酰基聚合物/低聚物键发生劈裂的温度下实施，借此硝酰基链端低聚物或聚合物接枝到热塑性或弹性体聚合物上。本发明的另一主题是通过所述方法制备接枝聚合物。

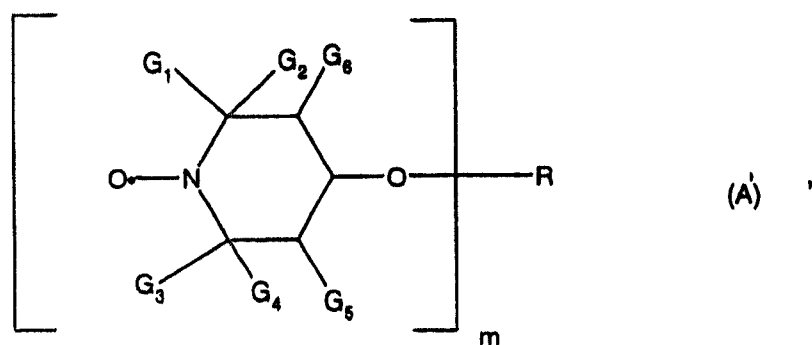
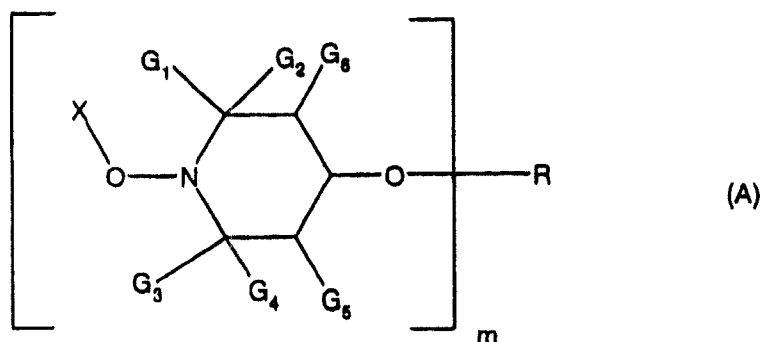
1. 一种制备接枝热塑性或弹体聚合物或共聚物的方法，该方法包括：

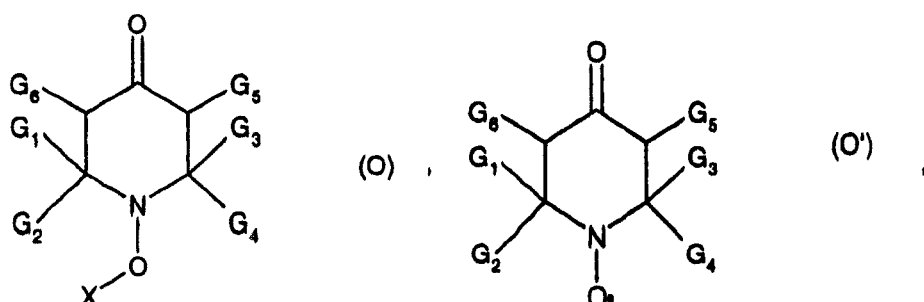
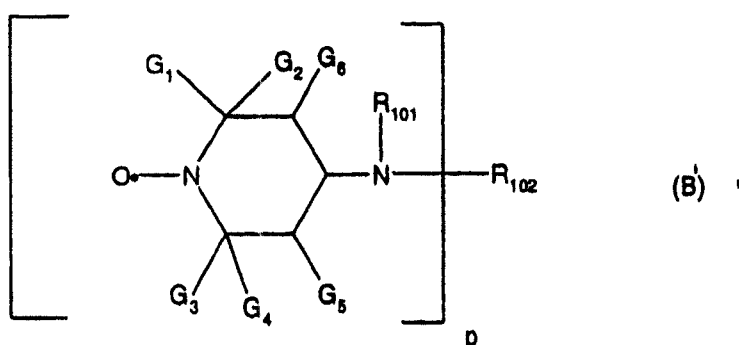
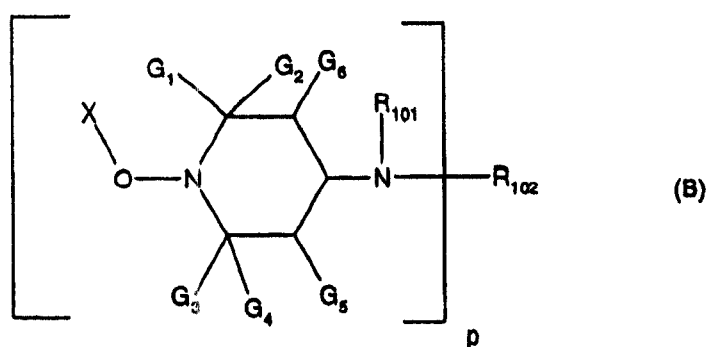
在第1步A)中，通过烯属不饱和单体在a1)或a2)存在下的受控自由基聚合制备硝酰基链端低聚物或聚合物，该硝酰基链端低聚物或聚合物的平均分子量为1000~100000道尔顿

a1) 在硝酰基醚 $R'R''N-O-X$ 存在下，其中选择X，使得O-X键能发生劈裂，形成能够引发聚合的自由基 $X\cdot$ ；或

a2) 在硝酰自由基 $R'R''N-O\cdot$ 和能引发聚合的自由基引发剂存在下；

其中组分a1)和a2)为通式A，A'，B，B'或者O，O'





其中：

m 为 1，

R 为氢，未间断的或被一个或多个氧原子间断的 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基，氧乙基，苯甲酰基，缩水甘油基，含有 2~18 个碳原子的脂族羧酸的、含有 7~15 个碳原子的环脂族羧酸的、或含 3~5 个碳原子的 α, β -不饱和羧酸的、或含 7~15 个碳原子的芳族羧酸的一价基；

p 为 1；

R_{101} 是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基， $C_5 \sim C_7$ 环烷基， $C_7 \sim C_8$ 芳烷基， $C_2 \sim C_{18}$ 链烷酰基， $C_3 \sim C_5$ 链烯酰基或苯甲酰基；

R_{102} 是 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基， $C_5 \sim C_7$ 环烷基，未取代的或被氨基、羰基或脲基团取代的 $C_2 \sim C_8$ 链烯基，或者是缩水甘油基，通式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$

- Z 或通式 - CO - Z 或 - CONH - Z 的基团, 其中 Z 是氢, 甲基或苯基;

G_6 是氢和 G_5 是氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基,

G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 是甲基; 或

G_1 和 G_3 是甲基和 G_2 和 G_4 是乙基或丙基或者 G_1 和 G_2 是甲基和 G_3 和 G_4 是乙基或丙基; 和

X 选自 - CH_2 - 苯基, CH_3CH - 苯基, $(CH_3)_2C$ - 苯基, $(C_5 - C_6$ 环烷基) $_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, - $CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH - CH=CH_2$ ($C_1 - C_4$ 烷基) $CR_{20} - C(O) -$ 苯基, $(C_1 - C_4)$ 烷基 - $CR_{20} - C(O) - (C_1 - C_4)$ 烷氧基, $(C_1 - C_4)$ 烷基 - $CR_{20} - C(O) - (C_1 - C_4)$ 烷基, $(C_1 - C_4)$ 烷基 - $CR_{20} - C(O) - N -$ 二($C_1 - C_4$) 烷基, $(C_1 - C_4)$ 烷基 - $CR_{20} - C(O) - NH(C_1 - C_4)$ 烷基, $(C_1 - C_4)$ 烷基 - $CR_{20} - C(O) - NH_2$, 其中

R_{20} 是氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基,

和在第 2 步 B) 中, 将步骤 A) 的硝酰基链端低聚物或聚合物与热塑性或弹体聚合物或共聚物一起加热, 混合和反应, 实施温度为 $120^\circ C \sim 300^\circ C$, 所述热塑性或弹体聚合物或共聚物选自低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、苯乙烯嵌段共聚物、乙烯 - 丙烯 - 二烯烃改性橡胶和乙烯丙烯橡胶、聚丁烯、聚异丁烯、聚 4 - 甲基戊烯 - 1,

其中步骤 A) 的硝酰基链端聚合物或低聚物, 向热塑性或弹体聚合物或共聚物中的加入量为 0.1 wt%~50 wt%, 以热塑性或弹体聚合物或共聚物的重量为基准计。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其中热塑性或弹体聚合物或共聚物含有不饱和键。

3. 按照权利要求 1 的方法, 其中苯乙烯嵌段共聚物是聚(丙烯腈 丁二烯 苯乙烯), 聚(丙烯酸 苯乙烯 丙烯腈), 聚(苯乙烯 异戊二烯 苯乙烯), 聚(苯乙烯 丁二烯)或聚(苯乙烯 丁二烯 苯乙烯)。

4. 按照权利要求 1 的方法, 其中 G_2 和 G_4 是乙基, G_1 和 G_3 是甲基, G_6 是氢和 G_5 是甲基。

5. 按照权利要求 1 的方法, 其中组分 a2) 自由基引发剂是双偶氮化合物, 过氧化物, 过酸酯或氢过氧化物。

6. 按照权利要求 1 的方法, 其中组分 a1) 硝酰基醚或组分 a2) 硝酰

自由基的存在量为 0.001 mol% ~ 20 mol%，以单体或单体混合物为基准计。

7. 按照权利要求 1 的方法，其中自由基引发剂的存在量为 0.001 mol% ~ 20 mol%，以单体或单体混合物为基准计。

8. 按照权利要求 1 的方法，其中烯属不饱和单体选自苯乙烯、取代苯乙烯、共轭双烯、醋酸乙烯酯、乙烯基吡啶烷酮、乙烯基咪唑、马来酐、(烷基)丙烯酸酐、(烷基)丙烯酸盐、(烷基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(烷基)丙烯酰胺、卤乙烯或偏二卤乙烯。

9. 按照权利要求 1 的方法，其中烯属不饱和单体是通式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-\text{(C=Z)-R}_6$ 化合物，其中 R_a 是氢或 C_1-C_4 烷基， R_6 是 NH_2 ， $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ ，缩水甘油基，未取代 C_1-C_{18} 烷氧基，插入了至少一个 N 和/或 O 原子的 $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ 烷氧基，或羟基取代的 C_1-C_{18} 烷氧基，未取代的 C_1-C_{18} 烷氨基，二(C_1-C_{18} 烷基)氨基，羟基取代的 C_1-C_{18} 烷氨基或羟基取代的二(C_1-C_{18} 烷基)氨基， $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ ；

An^- 是一价有机或无机酸阴离子；

Me 是一价金属原子或铵离子。

Z 是氧或硫。

10. 按照权利要求 1 的方法，其中步骤 B) 在挤出机、混炼机或捏合装置中进行。

11. 按照权利要求 1 的方法，其中在步骤 B) 中，还加入加工稳定剂和/或抗氧剂。

12. 按照权利要求 11 的方法，其中在步骤 B) 中，还加入自由基发生剂。

13. 按照权利要求 1 的方法，其中步骤 A) 的硝酰基链端聚合物或低聚物的多分散性 PD 为 1.0~2.0。

硝酰基链端低聚物或聚合物在热塑性聚合物上的接枝

本发明涉及一种制备接枝(共)聚合物的方法,其中,在第一步A)中,在稳定硝酰基自由基或硝酰基醚存在下,通过受控自由基聚合制备一种低聚物或聚合物,从而制得一种硝酰基链端低聚物或聚合物;在第二步B)中,使硝酰基链端低聚物或聚合物与热塑性或弹体聚合物或共聚物进行混合和反应,在硝酰基聚合物/低聚物键发生劈裂的温度下实施,借此硝酰基链端低聚物或聚合物化学键合到热塑性或弹体聚合物上。本发明的另一方面是通过所述方法制备的接枝/梳形(共)聚合物。

以现有聚合物的化学改性为目标的活动日益增加,以便制得功能和/或工程新材料。现有聚合物的化学改性之所以重要至少基于如下两个理由:1.化学改性是一种在不研制新单体的条件下制得新聚合物的快速廉价方法;2.化学改性可以说是合成具有意欲新特性的聚合物的唯一方法。

一种重要的化学改性是官能化或活性单体的自由基接枝,其涉及聚合物与含有乙烯基基团的单体或能够在聚合物主链上形成接枝的单体混合物的反应。通过选择单体、接枝长度和接枝个数,能够调节聚合物性能。例如,如果接枝足够长或者接枝数目足够高,那末改性聚合物就会有理想接枝共聚物的性能,所得性能将不同于原聚合物基材的性能,通常是母体聚合物性能的组合。在接枝是短的,例如5个部分以下,或者接枝数目低时,那末改性聚合物基材的大部分物理和/或机械性能将被保持不变。尽管如此,这些变化也能,例如,引起粘合性能和表面性能的改变或者与其它基材的相容性的改善。然而在技术上很难改变单体结构、接枝个数和接枝链分子量等各种参数。

采用间歇混合器或螺杆挤出机作为化学反应器进行自由基接枝,还得到自由基接枝反应能在没有溶剂的条件下进行的优点。例如,G.H.Hu等叙述在“用于聚合物的活性改性剂”(Reactive Modifiers for Polymers)第1版,Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall,伦敦1977,第1章,第1~97页,的那些。

这些自由基接枝反应通常在自由基源如过氧化物和活性单体如丙

烯酸存在下进行。但是，应用自由基源如过氧化物可以引起不希望的副反应，从而在合成和加工期间产生问题（形成凝胶、交联、分子量降低）或者在应用期间产生问题。一般说，长期热稳定性下降，和/或聚合物不能再应用于室外用途或不能在高温下使用。

单体接枝方法的另一个缺点是，在熔融过程中可使用的单体数目有限，其原因在于挥发性、热稳定性和副反应，例如，均聚与接枝反应平行发生，结果生成不相容聚合物混合物，而没有发生化学键合。另外，非常难以或者甚至不能从单体经经典自由基方法制得长链接枝结构，原因在于，因为熔融过程所必须的高温而使自由基生长链的寿命有限。

本发明避免了现有技术的缺点，其方法包括：在第1步中制备硝酰基链端低聚物或聚合物，其分子量能够例如通过硝酰基化合物的浓度、所用的单体、反应时间（与单体转化率有关）和温度进行调节。硝酰基链端低聚物或聚合物在第二步中起大分子引发剂的作用，从大分子引发剂衍生的聚合物自由基被接枝到弹性体或热塑性聚合物或共聚物上。

本发明的另一方面是具有明确限定结构的精确的接枝共聚物的制造，例如，预限定的相似支链。另外，支链数目能够简单地通过加到热塑性或弹性体聚合物中的硝酰基链端低聚物/聚合物的量进行控制。另外，多种单体或单体组合作为接枝结构和也作为嵌段共聚物结构是可行的，而其在经典自由基聚合方法中不可行。

在本领域中已知硝酰基链端低聚物或聚合物的制备方法。

例如，1986年4月8日授予Solomon等的US-A-4581429公开了一种自由基聚合方法，其控制聚合物链增长，以便生产短链或低聚均聚物和共聚物。该方法使用通式（部分地） $R'R''N-O-X$ 的引发剂，其中X是能够使不饱和单体聚合的自由基，自由基 $R'R''N-O\cdot$ 使增长的低聚物/聚合物终止。

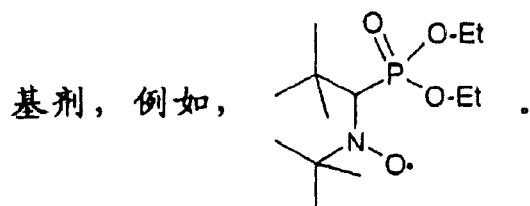
1994年6月21日授予Georges等的US 5322912公开一种聚合方法，使用自由基引发剂、可聚合单体化合物和基本结构为 $R'R''N-O\cdot$ 的稳定自由基剂，以便合成硝酰基链端均聚物和嵌段共聚物。

最近还叙述了另外的硝酰基和硝酰基醚。

WO 98/13392，例如，叙述开链烷氧基胺化合物，其有对称取代结

构，其衍生自 NO 气体或亚硝基化合物。

WO 96/24620 叙述了一种聚合方法，其中使用很特殊的稳定自由



WO 98/30601 公开了基于咪唑啉酮的特殊硝酰基。

WO 98/44008 公开了基于吗啉酮、哌嗪酮和哌嗪二酮的特殊硝酰基。

这些现有硝酰基和硝酰基醚全都适用于本发明。

本发明涉及一种制备接枝热塑性或弹体聚合物或共聚物的方法，该方法包括：

在第 1 步 A) 中，通过烯属不饱和单体在 a1) 或 a2) 存在下的受控自由基聚合制备硝酰基链端低聚物或聚合物

a1) 在硝酰基醚 $R'R''N-O-X$ 存在下，其中选择 X，使得 $O-X$ 键能发生劈裂，形成能够引发聚合的自由基 $X\cdot$ ；或

a2) 在硝酰自由基 $R'R''N-O\cdot$ 和能引发聚合的自由基引发剂存在下；和

在第 2 步 B) 中，将步骤 A) 的硝酰基链端低聚物或聚合物与热塑性或弹体聚合物或共聚物一起加热，混合和反应，实施温度为 $120^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

例如，第 2 步 B) 包括，将步骤 A) 的硝酰基链端低聚物或聚合物与热塑性或弹体聚合物或共聚物一起加热、混合和反应，以熔融态进行，温度为 $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

下文叙述适宜的热塑性或弹体聚合物和共聚物。

1. 单烯烃和二烯烃聚合物，例如，聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚 4-甲基-戊-1-烯、聚乙烯基环己烷、聚异戊二烯或聚丁二烯、以及环烯烃的聚合物，例如环戊烯或降冰片烯，聚乙烯（任选地能交联），例如高密度聚乙烯（HDPE）、高密度和高分子量聚乙烯（HDPE-HMW）、高密度和超高分子量聚乙烯（HDPE-UHMW）、中密度聚乙烯（MDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）、（VLDPE）和（ULDPE）。

聚烯烃，即，前段列举的单烯烃聚合物，优选聚乙烯和聚丙烯，能够通过不同的特别是通过下述方法制造：

a) 自由基聚合（通常在高压高温下）

b) 催化聚合，采用通常含有一种或一种以上周期表 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族的金属的催化剂。这些金属通常有一个或一个以上的配体，一般是氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、链烯基和/或者 π - 或者 σ - 配位芳基。这些金属配合物可以是游离基形式的，或者固定在基质上，一般固定在活性氯化镁、氯化钛（III）、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂在聚合介质中可以是可溶的或者不溶的。催化剂在聚合中能够独立地应用或者可以另外应用活化剂，一般是烷基金属化合物、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷基噁烷，所述金属是周期表 Ia、IIa 和/或 IIIa 的元素。通常活化剂可以用另外的酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团改性。这些催化剂系统通常被称作 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (- Natta), TNZ (杜邦)、金属茂或单位催化剂 (SSC)。

2. 在 1) 中叙述的聚合物混合物，例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物、聚丙烯与聚乙烯的混合物 (PP/HDPE, PP/LDPE) 以及不同类型聚乙烯的混合物 (例如 LDPE/HDPE)。

3. 单烯烃和二烯烃彼此的或与其它乙烯基单体的共聚物，例如，乙烯/丙烯共聚物、线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 及其与低密度聚乙烯 (LDPE) 的混合物、丙烯/丁-1-烯共聚物、丙烯/异丁烯共聚物、乙烯/丁-1-烯共聚物、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、乙烯/乙烯基环己烷共聚物、乙烯/环烯共聚物 (如乙烯/降冰片烯，如 COC)、乙烯/1-烯烃共聚物、其中 1-烯烃是就地产生的；丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烯共聚物、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/醋酸乙烯共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及其盐 (离聚物) 以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、二环戊二烯或亚乙基降冰片烯的三元共聚物；和这些共聚物彼此的和与上文 1) 中叙述的聚合物的混合物，例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物，LDPE/乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)，LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA)，LLDPE/EVA，

LLDPE/EAA 和交替或无规聚亚烷基/一氧化碳共聚物及其与其它聚合物如聚酰胺的混合物。

4. 烃类树脂（例如 $C_5 \sim C_9$ ），包括其氢化改性物（如增粘剂）及聚链烯烃和淀粉的混合物。

自 1) ~ 4) 的均聚物和共聚物可以有任何立体结构，包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构；优选无规立构聚合物。还包括立构嵌段聚合物。

5. 聚苯乙烯，聚对-甲基苯乙烯，聚(α -甲基苯乙烯)。

6. 衍生自包括下述的乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物，即，包括苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯的所有异构体，特别是对乙烯基甲苯，乙基苯乙烯的所有异构体，丙基苯乙烯，乙烯基联苯，乙烯基萘，和乙烯基蒽，和其混合物。均聚物和共聚物可以有任何立构结构，包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构；优选无规立构聚合物。还包括立构嵌段聚合物。

6a. 包含选自下述化合物的上述乙烯基芳族单体和共聚单体的共聚物，即，乙烯，丙烯，二烯烃，腈，酸，马来酐，马来酰亚胺，醋酸乙烯和氯乙烯或丙烯酸系衍生物及其混合物，例如苯乙烯/丁二烯，苯乙烯/丙烯腈，苯乙烯/乙烯（共聚物），苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯，苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯，苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯，苯乙烯/马来酐，苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；苯乙烯共聚物与其它聚合物，如聚丙烯酸酯、二烯烃聚合物或乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚物，的高冲击强度混合物；和苯乙烯的嵌段共聚物，如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯，苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯，苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

6b. 得自氢化在 b) 中叙述的聚合物的氢化芳族聚合物，尤其是包括通过氢化无规立构的聚苯乙烯制备的聚环己基乙烯 (PCHE)，经常称作聚乙烯基环己烷 (PVCH)。

6c. 得自氢化在 6a) 中叙述的聚合物的氢化芳族聚合物。

均聚物和共聚物可以具有任何立体结构，包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构；优选无规立构聚合物。还包括立构嵌段聚合物。

7. 诸如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的乙烯基芳族单体的接枝共聚

物,例如,苯乙烯在聚丁二烯上,苯乙烯在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上;苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)在聚丁二烯上;苯乙烯,丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯上;苯乙烯和马来酐在聚丁二烯上;苯乙烯、丙烯腈和马来酐或马来酰亚胺在聚丁二烯上;苯乙烯和马来酰亚胺在聚丁二烯上;苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯在聚丁二烯上;苯乙烯和丙烯腈在乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚物上;苯乙烯和丙烯腈在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上,苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上,以及其与在6)中所列的共聚物的混合物,例如称为ABS、MBS、ASA或AES聚合物的共聚物混合物。

8. 含卤素的聚合物例如聚氯丁二烯,氯化橡胶,异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤丁基橡胶),氯化或磺基氯化聚乙烯、乙烯和氯乙烯的共聚物,表氯醇均聚物和共聚物,特别是含卤素的乙烯基化合物的聚合物,例如,聚氯乙烯,聚偏二氯乙烯,聚氟乙烯,聚偏二氟乙烯,以及其共聚物如氯乙烯/偏二氯乙烯,氯乙烯/醋酸乙烯或偏二氯乙烯/醋酸乙烯共聚物。

9. 衍生自 α,β -不饱和酸及其衍生物的聚合物如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯;聚甲基丙烯酸甲酯,聚丙烯酰胺和聚丙烯腈,采用丙烯酸丁酯进行抗冲击性改性的。

10. 在a)中叙述的单体彼此的或与其它不饱和单体的共聚物,例如丙烯腈/丁二烯共聚物,丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物,丙烯腈/丙烯酸烷基酯或丙烯腈/氯乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

11. 衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物,例如聚乙烯醇、聚醋酸乙烯、聚硬脂酸乙烯酯,聚苯甲酸乙烯酯,聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛,聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺;以及其与上文1)中叙述的烯烃的共聚物。

12. 环醚的均聚物和共聚物如聚亚烷基二醇,聚环氧乙烷,聚环氧丙烷或其与双缩水甘油醚的共聚物。

13. 聚缩醛例如聚甲醛和含有作为共聚单体的环氧乙烷的那些聚甲醛;采用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或MBS改性的聚缩醛。

14. 聚苯醚和聚苯硫醚,及聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混

合物。

15. 衍生自一方面羟基链端聚醚、聚酯或聚丁二烯和另一方面脂族或芳族多异氰酸酯的聚氨酯，以及其母体。

16. 衍生自二胺和二羧酸的和/或自氨基酸或相应内酰胺的聚酰胺和共聚酰胺，例如聚酰胺 4，聚酰胺 6，聚酰胺 6/6，6/10，6/9，6/12，4/6，12/12，聚酰胺 11，聚酰胺 12，起始自间苯二甲胺和己二酸的芳族聚酰胺；制备自六亚甲基二胺和间苯二甲酸或/和对苯二甲酸的、采用或不采用弹体改性剂，例如聚对苯二甲酰 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺或聚间苯二甲酰间苯二胺，的聚酰胺；和还有采用聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键合或接枝的弹体的上述聚酰胺的嵌段共聚物；或者采用聚醚，例如，采用聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇；以及采用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺；和在加工期间缩合的聚酰胺（RIM 聚酰胺系统）。

17. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

18. 衍生自二羧酸和二醇和/或自羟基羧酸或相应内酯的聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二酯，聚对苯二甲酸丁二酯，聚对苯二甲酸 1,4-二羟甲基环己烷酯，聚萘二甲酸亚烷基二醇酯（PAN）和聚羟基苯甲酸酯，以及衍生自羟基链端聚醚的嵌段共聚醚酯；和还有采用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚酮。

21. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

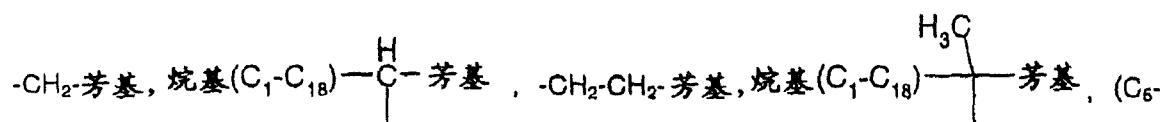
22. 上述聚合物的共混物（高分子共混物），例如 PP/EPDM，聚酰胺/EPDM 或 ABS，PVC/EVA，PVC/ABS，PVC/MBS，PC/ABS，PBTP/ABS，PC/ASA，PC/PBT，PVC/CPE，PVC/丙烯酸酯，POM/热塑性 PUR，PC/热塑性 PUR，POM/丙烯酸酯，POM/MBS，PPO/HIPS，PPO/PA6.6 和共聚物，PA/HDPE，PA/PP，PA/PPO，PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

优选，热塑性或弹体聚合物或共聚物选自聚烯烃及其共聚物，聚苯乙烯及其嵌段或接枝共聚物以及衍生自 1,3-二烯烃的聚合物或共聚物。

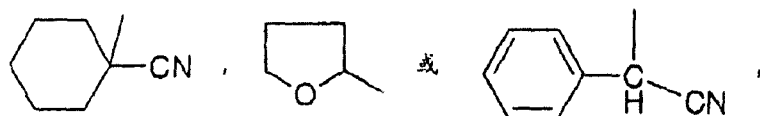
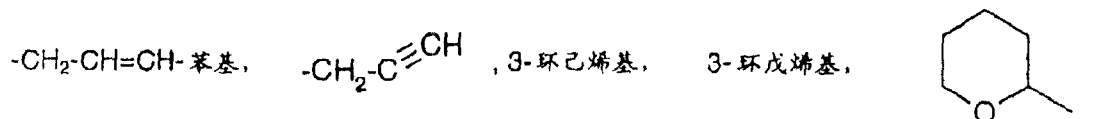
更优选，热塑性或弹体聚合物或共聚物选自低密度聚乙烯 (LDPE, LLDPE)，高密度聚乙烯 (HDPE)，聚丙烯 (PP)，聚苯乙烯 (PS)，苯乙烯-嵌段共聚物 (SI(S), SI, SB(S), ABS, ASA)，乙烯-丙烯-二烯烃改性的橡胶 (EPDM, EPM) 和乙烯丙烯橡胶 (EPR)，聚丁烯 (PB)，聚异丁烯 (PIB)，聚4-甲基戊烯-1 (PMP)。

在本发明的特定实施方案中，热塑性或弹体聚合物或共聚物含有不饱和键。

一般说，X选自



C_6 环烷基) $_2\text{CCN}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{烷基})_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6-\text{C}_{10})\text{芳基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷氧基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{苯氧基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N-di}(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{CO}-\text{NH}(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,



其中，

R_{20} 是氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基；

所述烷基基团是未取代的或由一个或多个 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_{20}$ 基团取代的；和

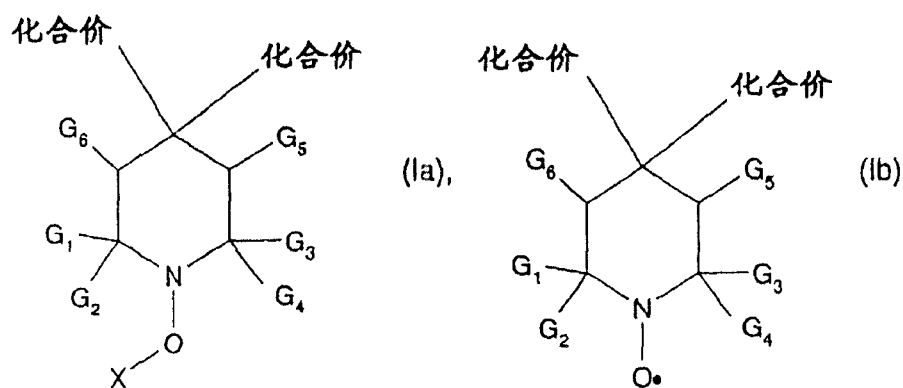
所述芳基基团是苯基或萘基，它们是未取代的或由 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基、卤素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷氧基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基羰基、缩水甘油氧基、 OH 、 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COO}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{12})\text{烷基}$ 取代的。

适用于本发明的硝酰基醚和硝酰基主要了解自 US-A-4 581 429 或 EP-A-621 878。特别有用的是叙述在 WO 98/13392、WO 99/03894

和 WO 00/07981 的开链化合物、叙述在 WO 99/67298、GB 2335190 和 GB 2361235 的吡啶衍生物或叙述在 GB 2342649 和 WO 96/24620 的杂环化合物。最近还有另外的硝酰基和硝酰基醚叙述在 WO 02/48205、WO 02/48109 和 WO 02/100831 中。由 Hawker 等叙述在“化学通讯”(Chem.Comm.), 2001, 823 ~ 824 的化合物也是适用的。

一些化合物是市售的, 或者能按照上述文献制备。

在本发明的专门实施方案中, 硝酰基醚或硝酰基含有通式 (Ia) 或 (Ib) 结构元素

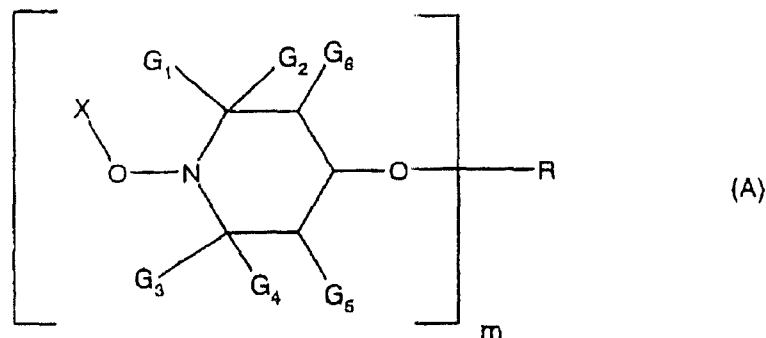


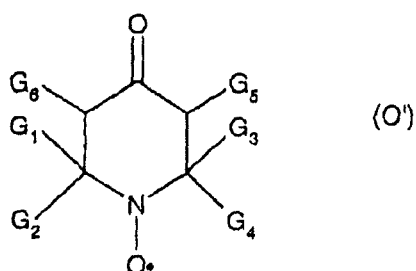
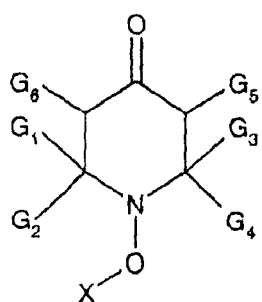
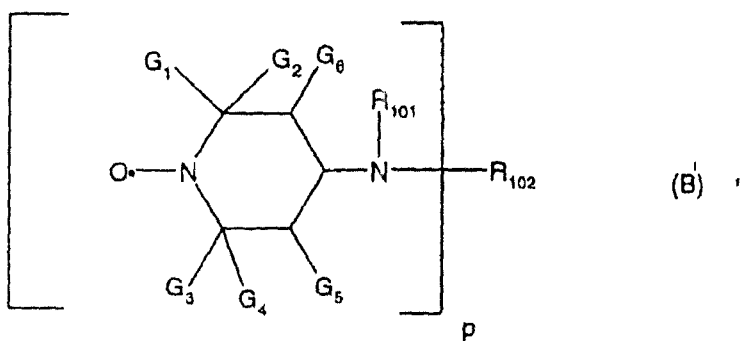
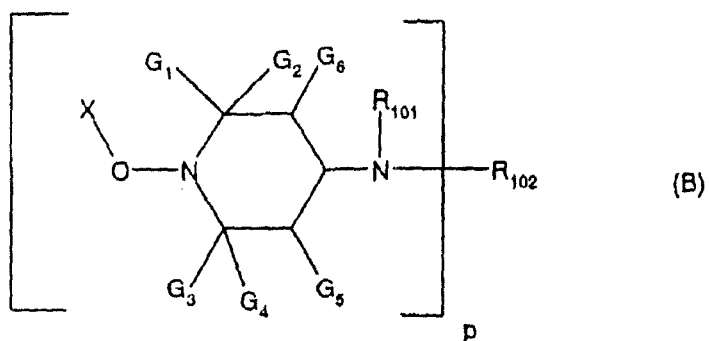
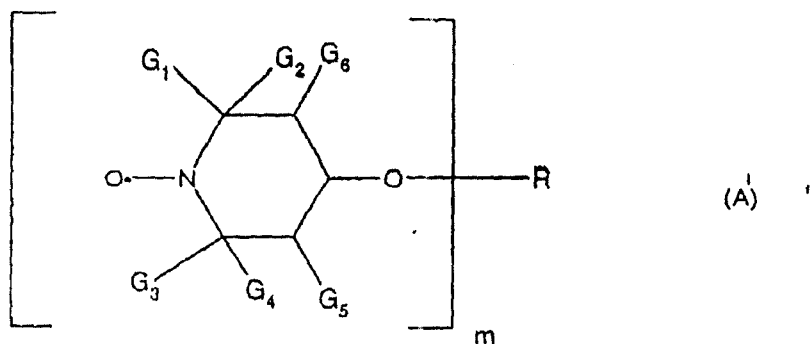
其中:

G₁、G₂、G₃、G₄ 独立地是 C₁ ~ C₆ 烷基, 或 G₁ 和 G₂, 或 G₃ 和 G₄, 或 G₁ 和 G₂ 和 G₃ 和 G₄ 一起形成 C₅ ~ C₁₂ 环烷基基团;

G₅、G₆ 独立地是 H, C₁ ~ C₁₈ 烷基、苯基、萘基或 COOC₁ ~ C₁₈ 烷基基团。

在本发明的一个实施方案中, 组分 a1) 和 a2) 是通式 A、A'、B、B' 或 O、O'





其中:

G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 独立地是含1~4个碳原子的烷基,或 G_1 和 G_2 一起和 G_3 和 G_4 一起,或 G_1 和 G_2 一起或 G_3 和 G_4 一起为五亚甲基;

G_5 和 G_6 独立地是氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基;

m 是 1、2、3 或 4;

R , 如果 m 是 1, 则是氢, 不间断的 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基或由一个或多个氧原子间断的 $C_2 \sim C_{18}$ 烷基, 氰乙基, 苯甲酰基, 缩水甘油基, 含有 2~18 个碳原子的脂族羧酸的、含有 7~15 个碳原子的环脂族羧酸的、或含有 3~5 个碳原子的 α, β -不饱和羧酸的、或含有 7~15 个碳原子的芳族羧酸的一价自由基, 其中每种羧酸的脂族、环脂族或芳族部分能够被 1~3 个 $-\text{COOZ}_{12}$ 基团取代, 其中 Z_{12} 是 H, $C_1 \sim C_{20}$ 烷基, $C_3 \sim C_{12}$ 链烯基, $C_5 \sim C_7$ 环烷基, 苯基或苯甲基; 或者

R 是氨基甲酸或含磷的酸的一价基, 或一价甲硅烷基;

R , 如果 m 是 2, 则是 $C_2 \sim C_{12}$ 亚烷基, $C_4 \sim C_{12}$ 亚链烯基, 亚二甲苯基, 含有 2~36 个碳原子的脂族二羧酸的、或者含有 8~14 个碳原子的环脂族或芳族二羧酸的、或者含有 8~14 个碳原子的脂族、环脂族或芳族二氨基甲酸的二价基, 其中每种二羧酸的脂族、环脂族或芳族部分可以被一个或两个 $-\text{COOZ}_{12}$ 基团取代; 或

R 是含磷的酸的二价基或二价甲硅烷基;

R , 如果 m 是 3, 则是在脂族、环脂族或芳族部分可被 $-\text{COOZ}_{12}$ 取代的脂族、环脂族或芳族三羧酸的三价基, 芳族三氨基甲酸的三价基, 或含磷的酸的三价基, 或三价甲硅烷基;

R , 如果 m 是 4, 则是脂族、环脂族或芳族四羧酸的四价基;

p 是 1, 2 或 3,

R_{101} 是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_5 \sim C_7$ 环烷基、 $C_7 \sim C_9$ 苯烷基、 $C_2 \sim C_{18}$ 链烷酰基、 $C_3 \sim C_5$ 链烯酰基或苯甲酰基;

当 p 是 1 时,

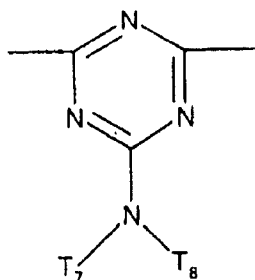
R_{102} 是 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基, $C_5 \sim C_7$ 环烷基, 未取代的、或由氰基、羰基或脲基团取代的 $C_2 \sim C_8$ 链烯基, 或者是缩水甘油基, 通式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ 或通式 $-\text{CO}-\text{Z}$ 或 $-\text{CONH}-\text{Z}$ 的基团, 其中 Z 是氢、甲基或苯基; 或

当 p 是 2 时,

R_{102} 是 $C_2 \sim C_{12}$ 亚烷基, $C_6 \sim C_{12}$ 亚芳基, 亚二甲苯基, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 基团, 其中 B 是 $C_2 \sim C_{10}$ 亚烷基, $C_6 \sim C_{15}$ 亚芳基或 $C_6 \sim C_{12}$ 亚环烷基; 或者, 在 R_{101} 不是链烷酰基、链烯酰基或苯甲酰基的条件下, R_{102} 也能是脂族、环脂

族或芳族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基，或者能是 $-\text{CO}-$ 基团；或者 R_{101} 和 R_{102} ，在 p 为 1 时，一起能为脂族或芳族 1,2- 或 1,3- 二羧酸的环酰基；或者

R_{102} 是基团



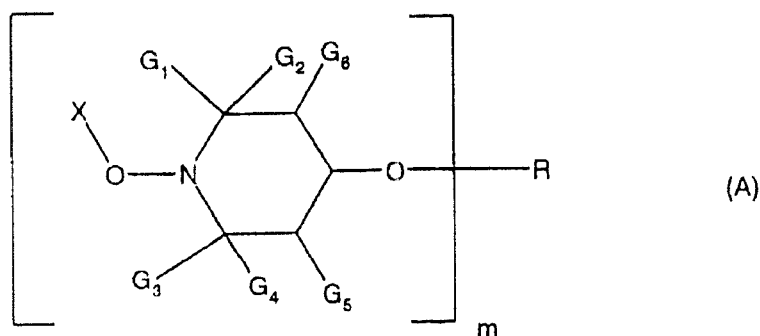
其中 T_7 和 T_8 独立地是氢，1-18 个碳原子的烷基，或 T_7 和 T_8 一起是 4-6 个碳原子的亚烷基或 3-氧杂五亚甲基；

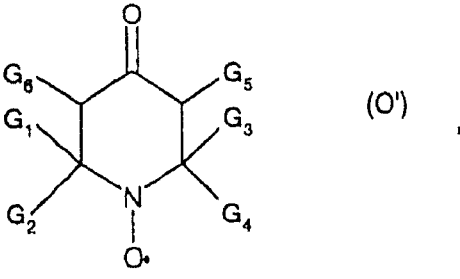
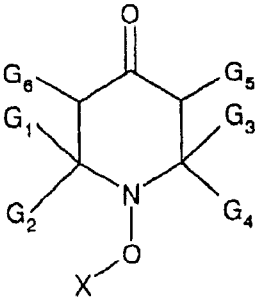
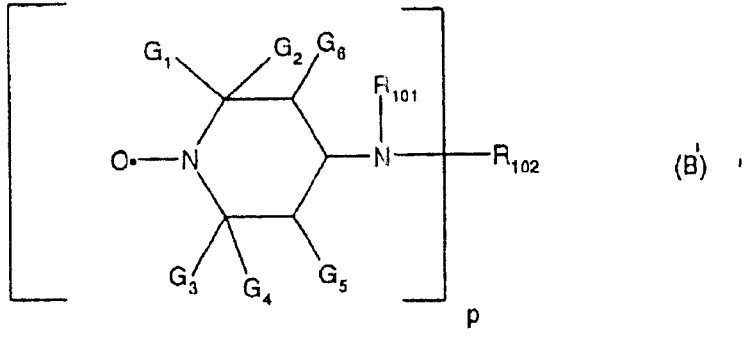
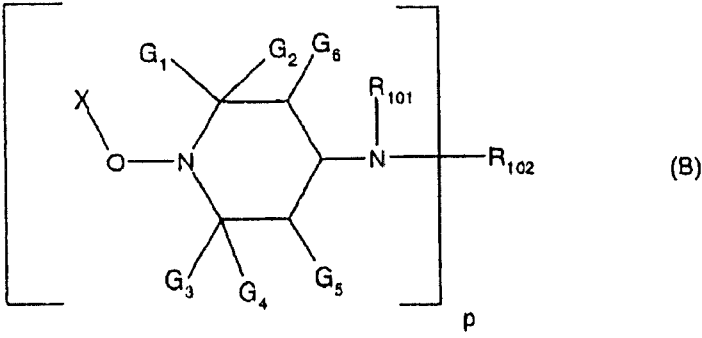
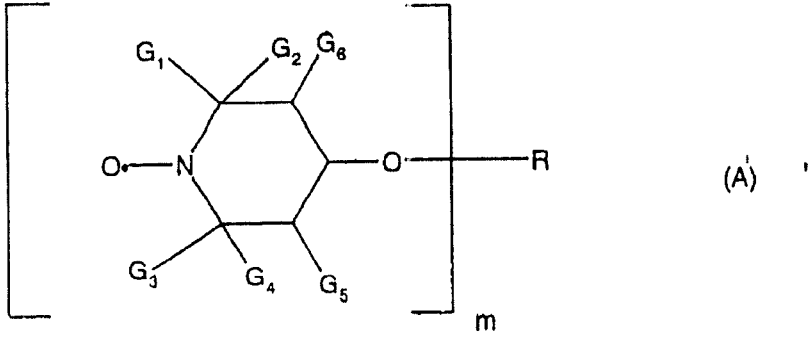
当 p 是 3 时，

R_{102} 是 2,4,6-三嗪基；和

X 如上文所限定。

优选组分 a1) 和 a2) 为通式 A, A', B, B' 或者 O, O'





其中：

m 为 1，

R 为氢，未间断的或由一个或多个氧原子间断的 C₁~C₁₈烷基，氟乙基，苯甲酰基，缩水甘油基，含有 2~18 个碳原子的脂族羧酸的、

含有 7~15 个碳原子的环脂族羧酸的、或含 3~5 个碳原子的 α,β -不饱和羧酸的、或含 7~15 个碳原子的芳族羧酸的一价基；

p 为 1；

R_{101} 是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基， $C_5 \sim C_7$ 环烷基， $C_7 \sim C_8$ 芳烷基， $C_2 \sim C_{18}$ 链烷酰基， $C_3 \sim C_5$ 链烯酰基或苯甲酰基；

R_{102} 是 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基， $C_5 \sim C_7$ 环烷基，未取代的或由氰基、羰基或脲基团取代的 $C_2 \sim C_8$ 链烯基，或者是缩水甘油基，通式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ 或通式 $-\text{CO}-\text{Z}$ 或 $-\text{CONH}-\text{Z}$ 的基团，其中 Z 是氢，甲基或苯基；

G_6 是氢和 G_5 是氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基，

G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 是甲基；或

G_1 和 G_3 是甲基和 G_2 和 G_4 是乙基或丙基或者 G_1 和 G_2 是甲基和 G_3 和 G_4 是乙基或丙基；和

X 选自 $-\text{CH}_2-$ 苯基， $\text{CH}_3\text{CH}-$ 苯基， $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ 苯基， $(C_5 \sim C_6 \text{ 环烷基})_2\text{CCN}$ ， $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ， $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2(C_1 \sim C_4 \text{ 烷基})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-$ 苯基， $(C_1 \sim C_4)\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(C_1 \sim C_4)\text{烷基}$ ， $(C_1 \sim C_4)\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(C_1 \sim C_4)\text{烷基}$ ， $(C_1 \sim C_4)\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{二}(C_1 \sim C_4)\text{烷基}$ ， $(C_1 \sim C_4)\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}(C_1 \sim C_4)\text{烷基}$ ， $(C_1 \sim C_4)\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ ，其中

R_{20} 是氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基。

在特别优选的方法中， G_2 和 G_4 是乙基， G_1 和 G_3 是甲基， G_6 是氢和 G_5 是甲基。

在各种取代基中的烷基可以是线性或支化的。含有 1~20 个碳原子的烷基的例子是甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，2-丁基，异丁基，叔丁基，戊基，2-戊基，己基，庚基，辛基，2-乙基己基，叔辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十六烷基和十八烷基。

具有 3~18 个碳原子的链烯基是线性或支化基团，例如丙烯基，2-丁烯基，3-丁烯基，异丁烯基，正-2,4-戊二烯基，3-甲基-2-丁烯基，正-2-辛烯基，正-2-十二碳烯基，异十二碳烯基，油基，正-2-十八碳烯基和正-4-十八碳烯基。

优选具有 3~12 个碳原子的链烯基，特别优选 3~6 个碳原子的链

烯基。

被至少一个氧原子中断的 $C_2 \sim C_{18}$ 烷基是，例如， $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ 。优选其衍生自聚乙二醇。通式是 $-\text{((CH}_2\text{)}_a - \text{O)}_b - \text{H/CH}_3$ ，其中 a 是数字 1~6， b 是数字 2~10。

$C_3 \sim C_{12}$ 环烷基一般是环丙基，环戊基，甲基环戊基，二甲基环戊基，环己基，甲基环己基或三甲基环己基。

$C_6 \sim C_{10}$ 芳基是，例如苯基或萘基，但是也包括 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代的苯基， $C_1 \sim C_4$ 烷氧基取代的苯基，羟基、卤素或硝基取代的苯基。

烷基取代的苯基的例子是乙基苯、甲苯、二甲苯及其异构体，1,3,5-三甲基苯或异丙基苯。卤素取代的苯基是，例如二氯苯或溴甲苯。 $C_6 \sim C_{12}$ 亚芳基的例子能够衍生自上述。

烷氧基取代基一般是甲氧基，乙氧基，丙氧基或丁氧基及其相应异构体。

$C_7 \sim C_9$ 苯基烷基是苄基、苄乙基或苄丙基。

当 R 是羧酸一价基时， R 是，例如，乙酸，己酸，硬脂酸，丙烯酸，甲基丙烯酸，苯甲酸，或 β - (3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸基。

当 R 是一价甲硅烷基时， Z_{12} 是，例如，通式为 $-(C_jH_{2j}) - \text{Si}(Z')_2Z''$ ，其中 j 是整数 2~5， Z' 和 Z'' 彼此无关，是其它 $C_1 \sim C_4$ 烷基或 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基。

当 R 是二羧酸的二价基时， R 是，例如，丙二酸，丁二酸，戊二酸，己二酸，辛二酸，癸二酸，马来酸，衣康酸，邻苯二甲酸，二丁基丙二酸，二苄基丙二酸，丁基 - (3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸或二环庚烯二羧酸基。

当 R 是三羧酸的三价基时， R 是，例如，偏苯三酸、柠檬酸或次氨基三乙酸基。

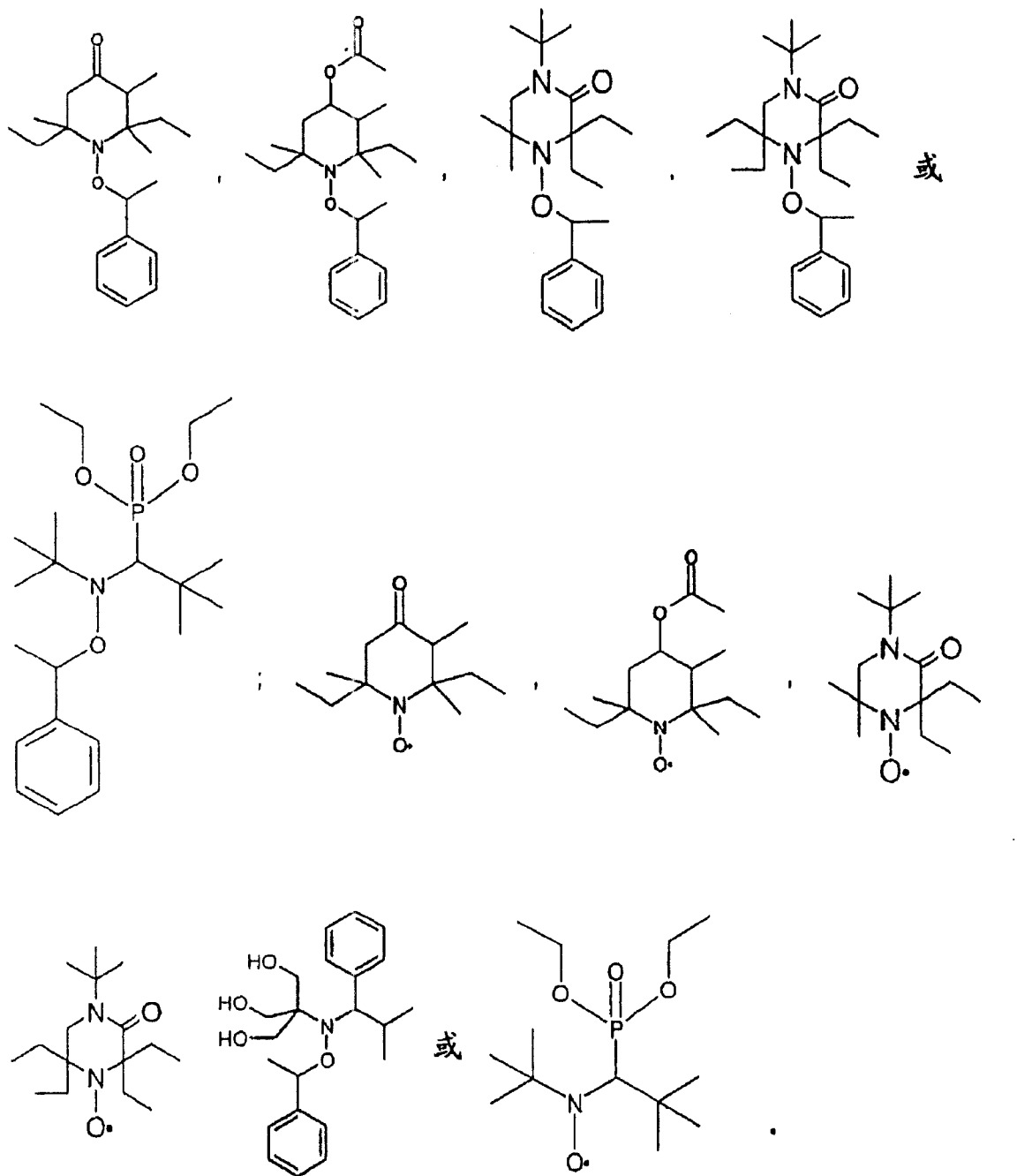
当 R 是四羧酸的四价基时， R 是，例如，丁烷-1,2,3,4-四羧酸或均苯四酸的四价基。

当 R 是二氨基甲酸的二价基时， R 是，例如，六亚甲基二氨基甲酸或 2,4-甲代亚苯基二氨基甲酸基。

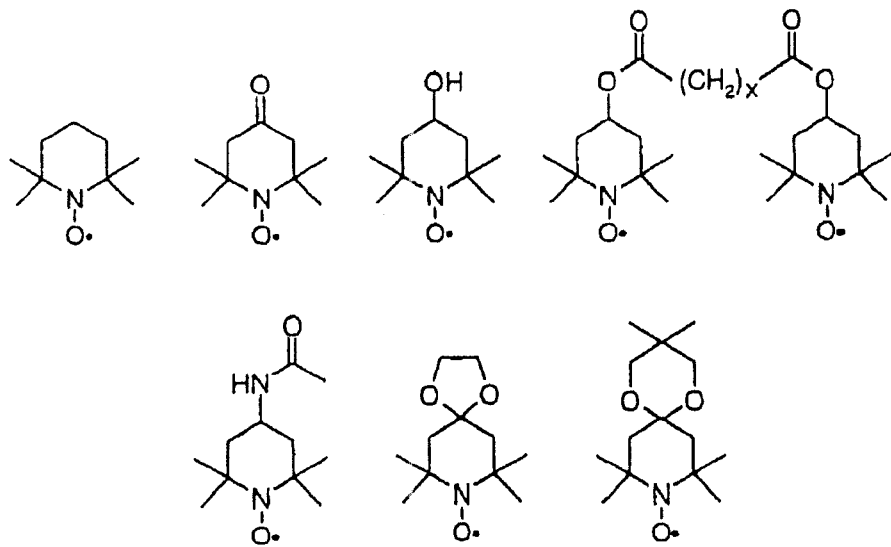
$C_1 \sim C_{18}$ 烷酰基是，例如，甲酰基，丙酰基，丁酰基，辛酰基，十

二烷基酰基，但是优选乙酰基和 $C_3 \sim C_5$ 链烯酰基尤其是丙烯酰基。

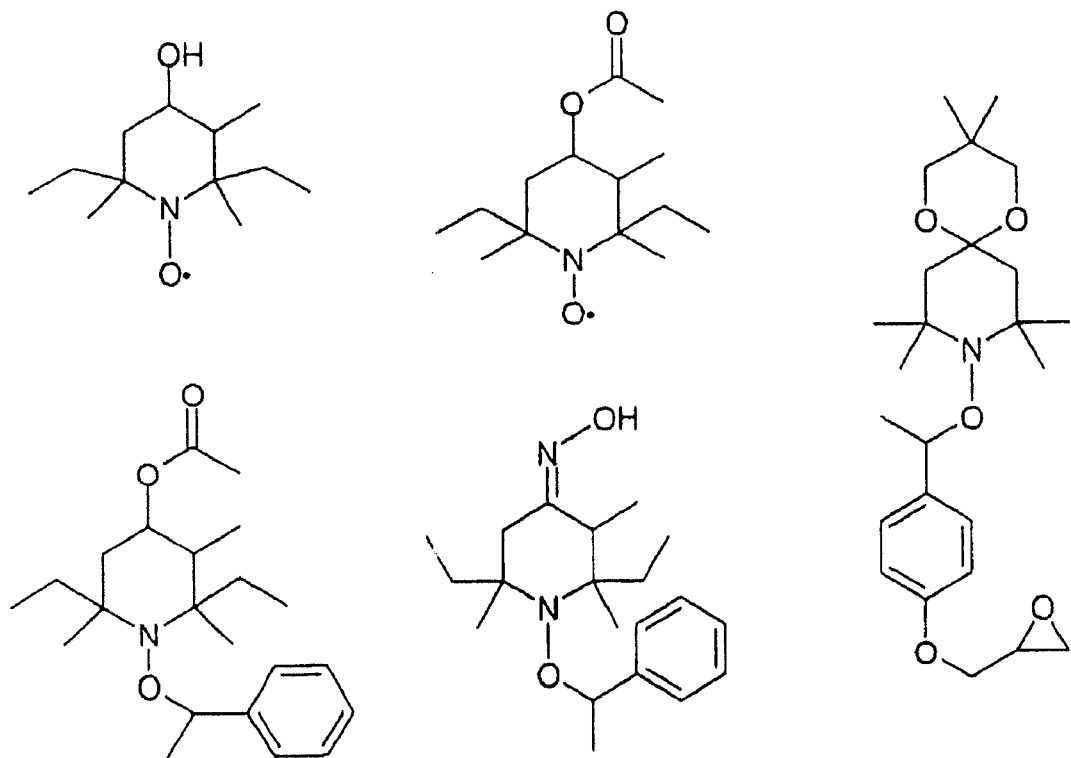
特别适宜的硝酰基醚和硝酰基是下述通式者，



下述化合物也是适宜的，



最优选下述化合物



组分 a2) 自由基引发剂优选是双偶氮化合物，过氧化物，过酸酯或氢过氧化物。

特别优选的自由基源是 2,2'-偶氮二异丁腈, 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈), 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈), 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈), 1,1'-偶氮二(1-环己烷腈), 2,2'-偶氮二(异丁酰胺)二水合物, 2-戊基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈, 二甲基-2,2'-偶氮二异丁酸酯, 2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈, 2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷), 2,2'-偶氮二(2-甲基丙烷), 2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁酰脒, 游离碱或氢氯化物, 2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷), 游离碱或氢氯化物, 2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)乙基]丙酰胺}或 2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}; 乙酰基环己烷磺酰过氧化物, 二异丙基过氧化二碳酸酯, 过新癸酸叔戊酯, 过新癸酸叔丁酯, 过新戊酸叔丁酯, 过新戊酸叔戊酯, 过氧化双(2,4-二氯苯甲酰), 过氧化二异壬酰, 过氧化二癸酰, 过氧化二辛酰, 过氧化二月桂酰, 过氧化双(2-甲基苯甲酰), 过氧化二丁二酸, 过氧化二乙酰, 过氧化二苯甲酰, 过 2-乙基己酸叔丁酯, 过氧化双(4-氯苯甲酰), 过异丁酸叔丁酯, 过马来酸叔丁酯, 1,1-双(叔丁基过氧)3,5,5-三甲基环己烷, 1,1-双(叔丁基过氧)环己烷, 叔丁基过氧异丙基碳酸酯, 过异壬酸叔丁酯, 2,5-二甲基己烷-2,5-二苯甲酸酯, 过乙酸叔丁酯, 过苯甲酸叔戊酯, 过苯甲酸叔丁酯, 2,2-双(叔丁基过氧)丁烷, 2,2-双(叔丁基过氧)丙烷, 过氧化二枯基, 2,5-二甲基己烷-2,5-二叔丁基过氧化物, 3-叔丁基过氧-3-苯基-2-苯并[c]呋喃酮, 过氧化二叔戊基, α,α' -双(叔丁基过氧异丙基)苯, 3,5-双(叔丁基过氧)-3,5-二甲基-1,2-二氧戊环, 过氧化二叔丁基, 2,5-二甲基己炔-2,5-二叔丁基过氧化物, 3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷, 氢过氧化 p-苣烷, 氢过氧化蒎烷, 单- α -氢过氧化二异丙苯, 氢过氧化枯烯或氢过氧化叔丁基。

最优选偶氮引发剂和过氧化物。

优选硝酰基醚组分 a1) 或硝酰基组分 a2) 存在量为 0.001 mol% ~ 20 mol%, 更优选为 0.01 mol% ~ 10 mol%, 最优选为 0.1 mol% ~ 5 mol%, 以单体或单体混合物为基准计。

在使用单体混合物时, mol% 以平均分子量计算。

优选自由基引发剂存在量为 0.001 mol% ~ 20 mol%, 更优选为 0.01

mol% ~ 10 mol%，最优选为 0.1 mol% ~ 5 mol%，以单体或单体混合物为基准计。

自由基引发剂与稳定游离硝酰基的摩尔比，优选为 20:1 ~ 1:2，更优选 10:1 ~ 1:2。

优选，烯属不饱和单体或低聚物选自苯乙烯，取代苯乙烯，共轭双烯烃，醋酸乙烯，乙烯基吡咯烷酮，共轭双烯烃，醋酸乙烯，乙烯基吡咯烷酮，乙烯基咪唑，马来酐，（烷基）丙烯酸酐，（烷基）丙烯酸盐，（烷基）丙烯酸酯，（甲基）丙烯腈，（烷基）丙烯酰胺，卤乙烯或偏二卤乙烯。

优选，烯属不饱和单体是通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 的化合物，其中 R_a 是氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基， R_b 是 NH_2 ， $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ ，缩水甘油基，未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷氧基，被至少一个 N 和/或 O 原子中断的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{100}$ 烷氧基，或者羟基取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷氧基，未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基，二（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基）氨基，羟基取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基或羟基取代的二（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基）氨基， $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ ；

An^- 是一价有机酸或无机酸的阴离子；

Me 是一价金属原子或铵离子。

Z 是氧或硫。

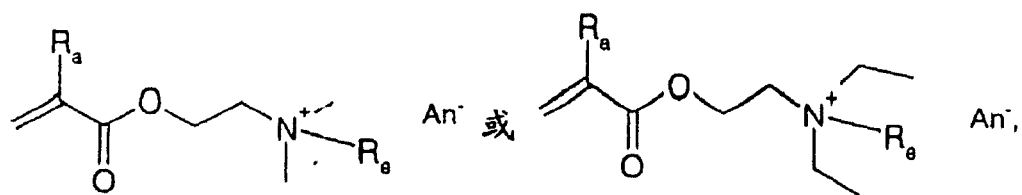
得到阴离子 An^- 的酸的例子是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 羧酸，有机磺酸如 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 或 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ，无机酸如 HCl ， HBr 或 HI ，含氧酸如 HClO_4 或酸酐如 HPF_6 或 HBF_4 。

R_a 的作为被至少一个氧原子中断的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{100}$ 烷氧基的例子是具有

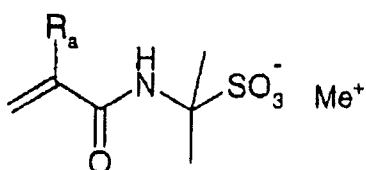
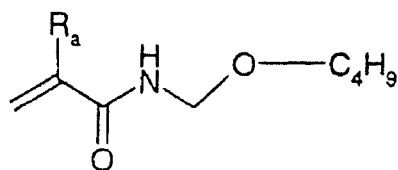
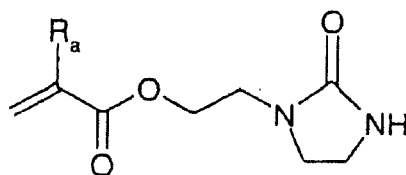
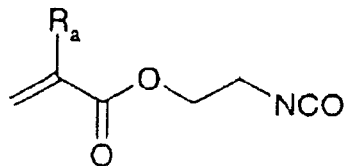
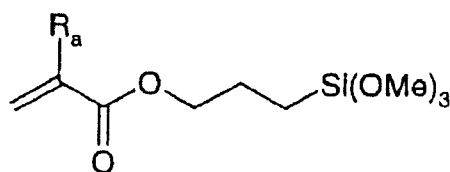
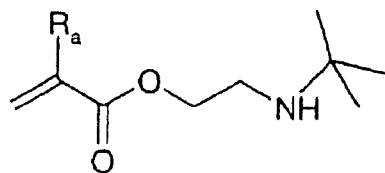
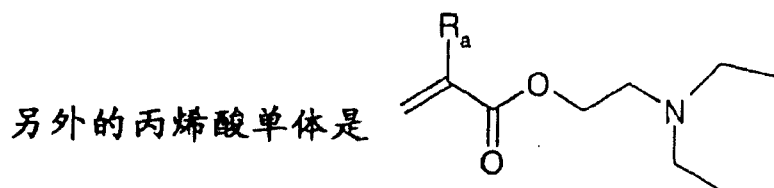
下列通式者 $\text{R}_c-\text{O}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_d)-\text{O}\right]_v$ ，其中， R_c 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ 烷基，苯基或由

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 烷基取代的苯基， R_d 是氢或甲基和 v 是数字 1 ~ 50。这些单体例如通过相应烷氧基化醇或酚的丙烯酰化作用衍生自非离子表面活性剂。重复单元可以衍生自环氧乙烷，环氧丙烷或者两者的混合物。

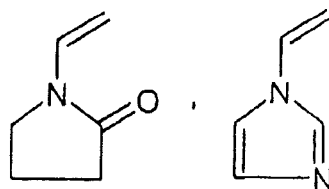
现将适宜的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体的其它例子列于下文。

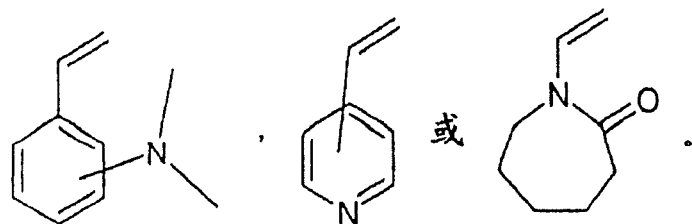


其中， An^- 和 R_a 具有上文限定的含义和 R_e 是甲基或苄基。 An^- 优选是 Cl^- ， Br^- 或 $^-O_3S-CH_3$ 。



除了丙烯酸酯之外的适宜单体的例子是





优选 R_a 是氢或甲基, R_b 是 NH_2 , 缩水甘油基, 未取代的或羟基取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基, 未取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基氨基, 二 ($C_1 \sim C_4$ 烷基) 氨基, 羟基取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基氨基或羟基取代的二 ($C_1 \sim C_4$ 烷基) 氨基; 和 Z 是氧。

更优选, 烯属不饱和单体是丙烯酸酯, 丙烯酰胺, 丙烯腈, 甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酰胺, 甲基丙烯腈, 马来酸酐或苯乙烯。

丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯一般是 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基酯。

本方法步骤 A) 也能采用单体混合物实施, 生成硝酰基链端无规共聚物。但是, 也能够以连串方式采用不同单体实施步骤 A), 生成嵌段共聚物。所以生成的大分子引发剂能够是均聚物, 含有两个或多个不同单体的无规共聚物或嵌段共聚物, 可以是二嵌段, 三嵌段或多嵌段共聚物。在第一单体仍然存在时, 也能加入第二单体, 以便形成递变结构。

无规共聚物, 例如, 聚(苯乙烯-共-丙烯腈)。

嵌段共聚物, 例如, 聚苯乙烯和聚丙烯酸酯的嵌段共聚物, 如聚(苯乙烯-共-丙烯酸酯)或聚(苯乙烯-共-丙烯酸酯-共-苯乙烯)。

O-C 键断裂能够通过超声处理、加热、范围为 γ 至微波的电磁辐射来完成。

O-X 键断裂优选通过加热来完成, 温度为 $50^\circ C \sim 180^\circ C$, 更优选为 $80^\circ C \sim 150^\circ C$ 。

步骤 A) 的反应温度一般为 $50^\circ C \sim 180^\circ C$, 更优选为 $80^\circ C \sim 150^\circ C$ 。受控聚合一般在常压下进行。但是, 例如, 当聚合反应在水存在下或挥发性单体存在下进行, 能够施加 1 bar $\sim$ 20 bar 的压力。

步骤 A) 的反应时间能够为几分钟至几小时不等, 取决于所要求的单体形成聚合物的转化率、单体本身、反应温度和所要求的分子量。

一般为 30 min ~ 24 hr, 特别是 1 hr ~ 12 hr。

步骤 A) 的硝酰基链端低聚物或聚合物能够按照聚合物化学标准程序进行分离和提纯。优选没反应的单体通过聚合物在惰性介质中沉淀, 通过蒸发, 通过脱气或萃取来除去, 以便在实施步骤 B) 时, 大分子引发剂基本上不含单体。染色温度应该在 100℃ 以下以避免 O-R 键劈裂。在室温下, 大分子引发剂能够长期贮存而不失去其活性。

该方法步骤 A) 可以在有机溶剂存在下或在水存在下或在有机溶剂和水的混合物中进行。可以存在另外的共溶剂或表面活性剂, 例如二醇或脂肪酸的铵盐。其它适宜共溶剂如下文所述。

如果使用有机溶剂, 适宜的溶剂或溶剂混合物一般是纯烷烃 (己烷、庚烷、辛烷、异辛烷), 环烷烃 (萘烷), 芳烃 (苯、甲苯、二甲苯、叔丁基苯), 卤代烃 (氯苯、二氯苯), 链烷醇 (甲醇、乙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚), 酯 (醋酸乙酯、醋酸的丙酯、丁酯或己酯) 和醚 (二乙醚、二丁醚、苯基甲基醚、乙二醇二甲醚) 或其混合物。

水相聚合反应能够采用水混溶性或亲水共溶剂进行辅助, 以便有助于保证在单体转化整个过程中反应混合物保持单一均相。可以使用任何水溶性或水混溶性共溶剂, 只要含水溶剂介质有效提供防止反应物或聚合物产物沉淀或相分离的溶剂系统, 直至所有聚合反应完成之后。用于本发明的共溶剂, 例如, 可以选自脂族醇, 二醇, 醚, 二醇醚, 吡咯烷, N-烷基吡咯啉酮 (pyrrolidinone), N-烷基吡咯烷酮, 聚乙二醇, 聚丙二醇, 酰胺, 羧酸及其盐, 酯, 有机硫化物, 亚砷, 砷, 醇衍生物, 羟基醚衍生物如丁基卡必醇或溶纤剂, 氨基醇和酮等, 以及其衍生物和其混合物。具体例子包括甲醇, 乙醇, 丙醇, 二噁烷, 乙二醇, 丙二醇, 二甘醇, 甘油, 二丙甘醇, 四氢呋醇和其它水溶性或水混溶性物质, 和其混合物。当选择水和水溶性或水混溶性有机液体的混合物作含水反应介质时, 水与共溶剂的重量比一般为约 100:0 至约 10:90。

乳液聚合一种特别令人感兴趣的方法。所得聚合物基本不溶于水相, 在其中形成细分散微滴。在许多情况下必须加入分散剂如十二烷基硫酸钠, 以得到这些稳定的微滴和微胞。分散剂的例子是, 例如叙述在 "Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie", Bd. 10, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1975), 第 449 页中者。现有技

术领域已知几种技术，例如，无乳化剂乳液聚合，微乳液聚合和超细乳液聚合。这些技术变种的特征在于，乳化剂和引发剂系统的种类和数量变化，生成不同聚合物产物，特别是在分子量、聚合物颗粒及其分布方面。

例如，水相占约 25 ~ 95 wt%，优选 40 ~ 80 wt%，更优选 45 ~ 75 wt%，以总混合物为基准计。

任选其它水混溶性溶剂通常可以存在 10 wt% 以下，以水含量为基准计。共溶剂的例子可以选自脂族醇，二醇，醚，二醇醚，吡咯烷，N-烷基吡咯啉酮，N-烷基吡咯烷酮，聚乙二醇，聚丙二醇，酰胺，羧酸及其盐，酯，有机硫化物，亚砷，砷，醇衍生物，羟基醚衍生物如丁基卡必醇或溶纤剂，氨基醇，酮等，以及其衍生物和其混合物。具有例子包括甲醇，乙醇，丙醇，二噁烷，乙二醇，丙二醇，二甘醇，甘油，二丙甘醇，四氢呋喃，和其它水溶性或水溶混性物质及其混合物。

优选水，水醇混合物，水乙二醇或丙二醇混合物，水丙酮，水四氢呋喃，或水二甲基甲酰胺混合物。

优选所得聚合物分散体的固体含量为 15 ~ 60 wt%。

乳液聚合特别适于制造具有均匀接枝臂长的接枝聚合物和甚至新接枝聚合物。

分散的聚合物颗粒的平均粒径，优选为 25 nm ~ 1000 nm，更优选为 200 nm ~ 700 nm。粒子尺寸可以例如通过高速离心或者通过光子干涉谱测定。粒子尺寸分布可以是单峰分布或双峰分布。

已知乳液聚合本身的工艺，例如叙述在 WO 99/00426 或 WO 00/50480 中。可以以间歇工艺、连续工艺或半连续工艺实施。

本领域已知可以加入的适宜表面活性剂或表面活性化合物。用量范围一般为 0.01 wt% ~ 10 wt%，以单体为基准计。

适宜的表面活性化合物是保护胶体，例如聚乙烯醇淀粉，含有乙烯基吡咯烷酮的纤维素衍生物或共聚物。其它例子叙述在“Houben - Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe”, G. Thieme Verlag Stuttgart 1961, 411 ~ 420。

用于本发明的典型表面活性剂是非离子、阳离子或阴离子型的。

阴离子表面活性剂的例子是 C₁₂ ~ C₁₈ 烷基磺酸的碱金属盐和铵

盐，丁二酸的二烷基酯或乙氧基化链烷醇的硫酸半酯。这些化合物例如自 US 4 269 749 已知，是大宗商品，例如商品名 Dowfax[®] 2A1 (Dow Chemical Company)。

非离子表面活性剂是，例如，脂族或芳脂族化合物如乙氧基化程度为 3~50 的、具有 C₄~C₉ 烷基基团的乙氧基化酚（单、双、三），乙氧基长链醇或聚环氧乙烷/聚环氧丙烷嵌段共聚物。

乳液聚合要以以无种工艺或者按照种子胶乳工艺进行，所述种子胶乳也可以就地制备。这些工艺是已知的，和例如叙述在 WO 02/024761、EP-A-614922 或 EP-A-567812 中。

步骤 A) 的（共）聚合物的数均分子量为 1000~100 000 道尔顿，优选为 1000~50000 道尔顿，和，更优选为 1000~20000 道尔顿。数均分子量可以通过大小排斥色谱（SEC）、基体辅助激光解吸/电离度谱片（MALDI-MS）或者，如果引发剂带着能够容易地与单体相区分的基团，那末通过 NMR 谱或其它通常应用的方法，进行测定。

步骤 A) 的聚合物或共聚物的多分散性优选为 1.0~2.0，更优选为 1.1~1.8，最优选为 1.1~1.5。

第二步反应可以以溶液。分解液或优选以熔体进行。如果实施溶液法，那末优选待接枝聚合物和硝酰基链端低聚物/聚合物两者是溶于溶剂的。溶剂本身应该是惰性的（低透射率）和沸点必须足够高。用于改性诸如聚烯烃或聚烯烃弹体的典型溶剂包括二甲苯，萘烷，叔丁基苯，氯/二氯苯。

然而，优选第二步以熔体进行。在第二步中使用的温度一般为 120℃~300℃，必须使得热塑性或弹体聚合物或共聚物能够在诸如混合器、捏合器或挤出机等典型聚合物加工设备中进行加工或混合。熔体加工的优选温度范围为 150℃~300℃，特别是 150℃~280℃。

步骤 B) 的反应时间取决于大分子引发剂的反应性和所要求的接枝聚合物自由基的量。一般反应时间为两分钟至两三小时。优选反应时间为 1 min 至 1 hr，更优选为 2 min~20 min。

当将大分子引发剂加入到热塑性或弹体聚合物或共聚物中时，一般不加入另外的单体。但是，出于合成或技术的理由，能够加入单体或非官能性均聚物，以便得到所要求的性能。如果这么做，那末优选加入少量。

当在步骤 B) 中实施熔融工艺时, 在第二反应步骤 B) 中所使用的温度取决于聚合物, 例如, 为无定形聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 之上 $50^\circ \sim 150^\circ\text{C}$, 为半结晶聚合物熔融温度 (T_m) 之上 $20^\circ \sim 180^\circ\text{C}$. 一般为如下温度:

低密度聚乙烯	LDPE	170 ~ 260 $^\circ\text{C}$
高密度聚乙烯	HDPE	180 ~ 270 $^\circ\text{C}$
聚丙烯	PP	180 ~ 280 $^\circ\text{C}$
聚苯乙烯	PS	190 ~ 280 $^\circ\text{C}$
苯乙烯-嵌段共聚物	SB(S)	160 ~ 260 $^\circ\text{C}$
乙烯-丙烯-二烯烃改性	EPDM	160 ~ 260 $^\circ\text{C}$
乙烯丙烯橡胶	EPR	160 ~ 260 $^\circ\text{C}$

在优选工艺中, 第二步 B) 的温度为 $170^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$, 更优选为 $190^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$. 应该调节加工温度, 以便得到均聚物熔体并避免热降解.

该方法步骤 B) 可以在任何适于混合聚合物熔体的反应器中实施. 优选反应器是挤出机, 混合或捏合设备, 例如正如在 “handbuch der Kunststoffextrusion” Vol. 1, F. Hensen, W. Knappe 和 H. Potente 编, 1989, 第 3 ~ 7 页中所述. 如果使用挤出机, 该方法可以称作反应挤出法. 反应挤出设备和方法的例子由 G. H. Hu 等叙述在 “聚合物用反应改性剂” (Reactive Modifiers for Polymers), 第 1 版, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, London 1997, 第 1 章, 第 1 ~ 97 页.

向聚合物的添加能够在任何通常的混合设备中进行, 在所述设备中聚合物被熔融并与添加剂混合. 本领域技术人员已知适宜的设备. 这些设备主要是混合器、捏合机和挤出机.

本方法优选通过在挤出机中进行加工期间加入化合物来实施.

特别优选的加工设备包括单螺杆挤出机, 具有以相同方向或相反方向旋转的螺杆的双螺杆挤出机, 行星式滚筒挤出机, 环形挤出机或其捏合机. 也能使用含有至少一个脱气区的加工机器, 其能置于减压下, 以除去副产物或挥发性残渣.

适宜的挤出机和捏合机特别叙述在 Handbuch der

Kunststoffextrusion, Vol.1 Grundlagen, 由 F.Hensen, W.Knappe, H.Potente 编, 1989, 第 3~7 页, ISBN: 3-446-14339-4 (Vol.2 Extrusion sanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7)。

例如, 螺杆长是螺杆直径的 1~60 倍, 优选螺杆直径的 35~48 倍。螺杆速度优选为每分钟 10~600 转 (rev/min), 更优选 25~300 rev/min。

最大生产量依赖于螺杆直径, 速度和驱动功率。本发明方法也能够, 通过改变所述参数或通过采用称料设备进行操作, 在低于最大生产量下实施。

如果加入多个组分, 它们能够以预混合的或者单独地或者以母料或浓缩体形式加入。

将所述混合物暴露于高温下对于发生所需要的接枝率来说足够的时间。所述温度是无定形聚合物情况下软化温度以上或结晶聚合物情况下熔融温度以上的温度。不是总必需使接枝进行到可能的最大程度。在反应步骤 B 之后, 优选至少 50% 被接枝了。

优选, 如果应用挤出机, 那么在挤出期间应用 200 mbar 以下的减压。

优选, 步骤 A) 的硝酰基链端聚合物或低聚物, 向热塑性或弹体聚合物或共聚物中的加入量为 0.1 wt%~50 wt%, 以热塑性或弹体聚合物或共聚物的重量为基准计。

本发明的另一方面是通过上述方法制得的接枝热塑性或弹体聚合物或共聚物, 以及, 硝酰基链端聚合物或低聚物用来制备接枝热塑性或弹体聚合物或共聚物的应用, 所述制备包括使硝酰基链端低聚物和聚合物与热塑性或弹体聚合物或共聚物一起在 120℃~300℃ 下进行加热混合和反应。

在步骤 B) 中能够再加入自由基发生剂如过氧化物/过氧化氢、双偶氮化合物或羟胺酯 (例如公开在 WO 01/90113 中者), 以便增加在热塑性或弹体聚合物或共聚物上的自由基浓度。自由基发生剂按照其分解温度和意欲反应温度来选择。适宜的自由基发生剂是, 例如, 过氧化二枯基、2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基-3-己炔、过氧化二叔丁基、2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷、过氧化叔丁基-枯基、双(叔丁基过氧异丙基)苯、丁基-4,4-双(叔丁基过氧)戊酸酯和叔丁基

过氧化氢等。

在本方法的步骤B)期间可以加入另外的添加剂,如加工稳定剂、老或热稳定剂和填充颜料等。

1. 抗氧化剂

1.1. 烷基化一元酚,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-(α -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-甲氧基甲基苯酚,侧链是线性或支化的壬基苯酚,例如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)苯酚及其混合物。

1.2. 烷硫基甲基苯酚,例如,2,4-二辛硫基甲基-6-叔丁基苯酚,2,4-二辛硫基甲基-6-甲基苯酚,2,4-二辛硫基甲基-6-乙基苯酚,2,6-二(十二烷硫基)甲基-4-壬基苯酚。

1.3. 氢醌和烷基化氢醌,例如,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-羟基苯基甲基醚,3,5-二叔丁基-4-羟基苯基甲基醚,硬脂酸(3,5-二叔丁基-4-羟苯)酯,己二酸二(3,5-二叔丁基-4-羟苯)酯。

1.4. 生育酚,例如, α -生育酚, β -生育酚, γ -生育酚, δ -生育酚及其混合物(维生素E)。

1.5. 羟基化硫代二苯基醚,例如,2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-硫代双(4-辛基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),4,4'-硫代双(3,6-二仲戊基苯酚),4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫醚。

1.6. 亚烷基双酚,例如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚),2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)-苯酚],2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基

双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚), 2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚], 2,2'-亚甲基双[6-(α,α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚], 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚), 4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚), 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-甲基苯酚, 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-和 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-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯, 十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸酯, 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)二硫代对苯二甲酸酯, 双(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)硫醚, 异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟苄基巯基乙酸酯。

1.8. 羟苄基化丙二酸酯, 例如, 丙二酸二(十八烷基)-2,2-双(3,5-二叔丁基-2-羟苄基)酯, 丙二酸二(十八烷基)-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)酯, 丙二酸二(十二烷基)巯基乙基-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)酯, 丙二酸双[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)酯。

1.9. 芳族羟苄基化合物, 例如, 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯, 1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯, 2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

1.10. 三嗪化合物, 例如, 2,4-双(辛巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄胺基)-1,3,5-三嗪, 2-辛巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟苄胺基)-1,3,5-三嗪, 2-辛巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟苄氧基)-1,3,5-三嗪, 2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苄氧基)-1,2,3-三嗪, 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)异氰脲酸酯, 1,3,5-

-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)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-羟基苯基丙酰基)-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. 苄基膦酸酯, 例如, 二甲基-2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯, 二乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯, 二(十八烷基)-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯, 二(十八烷基)-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙酯的钙盐。

1.12. 酰氨基苯酚, 例如, 4-羟基月桂酰苯胺, 4-羟基硬脂酰苯胺, 辛基 N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)氨基甲酸酯。

1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸与单或多羟基醇的酯, 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, 硫代二甘醇, 二甘醇, 三甘醇, 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-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基)丙酸与单或多羟基醇的酯, 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, 硫代二甘醇, 二甘醇, 三甘醇, 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-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷; 3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苄基)丙酸与单或多羟基醇的酯, 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, 硫代二甘醇, 三甘醇, 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-羟基甲基-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-羟基苄基乙酸与单或多羟基醇的酯, 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,硫代二甘醇,二甘醇,三甘醇,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-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如,N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)六亚甲基二胺,N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)三亚甲基二胺,N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)胍,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. 胺类抗氧剂,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,N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺,N,N'-双(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'-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-4-二甲氧基甲基苯酚,2,4'-二氨基二苯基甲烷,4,4'-二氨基二苯基甲烷,N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷,1,2-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,叔辛烷基化的N-苯基-1-萘胺,单-和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物,单-和二烷基化的壬基二苯胺的混合物,单-和二烷基化的十二烷基二苯胺的混合物,单-和二烷基化的异丙基/异己基二苯胺的混合物,单-和二烷基化的叔丁基二苯胺的混合物,2,3-二氧-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪;吩噻嗪,单-和二烷基化的叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物,单-和二烷

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-2-烯, 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. 紫外线吸收剂和光稳定剂

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(α,α -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-甲氧基羰基乙基)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)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羰基苯基)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; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$, 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'-(2,2-二甲基苄基)-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-羟基二苯甲酮; 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'-三羟基和 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

2.3. 取代的和未取代的苯甲酸的酯, 例如水杨酸-4-叔丁基苯

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, 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-羟基苯甲酸十六烷基酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯, 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, 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 -甲氧甲酰基肉桂酸甲酯, α -氟基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸甲酯, α -氟基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸丁酯, 2-甲氧甲酰基-p-甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -甲氧甲酰基- β -氟乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

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 配合物, 具有或不具有另外的配体如正丁胺, 三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺, 二丁基二硫代氨基甲酸镍, 4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸的单烷基酯的镍盐, 如甲酯或乙酯, 酮肟的镍配合物, 例如, 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的, 1-苯基-4-月桂酰-5-羟基吡啶的镍配合物, 具有或不具有另外的配体。

2.6. 空间位阻胺, 例如, 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯, 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯, 双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯, 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯, 由 1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和丁二酸的缩合物, 由 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-叔辛氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物, 三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三醋酸酯, 四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯, 1,1'-(1,2-乙烷二基)-双(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, 双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯, 3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸-2,4-二酮, 双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯, 双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)丁二酸酯, 由 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三

嗪的线性或环状缩合物，由 2-氯-4,6-双(4-正丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物，由 2-氯-4,6-二(4-正丁氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物，8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸-2,4-二酮，3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮，3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮，4-十六烷氧基-和 4-十八烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物，由 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-环己氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物，由 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及 4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS Reg. No.[136504-96-6]；由 1,6-己二胺和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及 N,N-二丁胺和 4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS Reg.No.[192268-64-7])；N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺，N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺，2-十一烷-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4,5]癸烷，由 7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺-[4,5]癸烷和表氯醇的反应产物，1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯，N,N'-双-甲酰-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺，由 4-甲氧基亚甲基丙二酸与 1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯，聚[甲基丙-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)硅氧烷，由马来酸酐- α -烯烃共聚物与 2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或 1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物。

2.7. 草酰胺，例如，4,4'-二辛氧基草酰替苯胺，2,2'-二乙氧基草酰替苯胺，2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁草酰替苯胺，2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二叔丁草酰替苯胺，2-乙氧基-2'-乙基草酰替苯胺，N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)草酰胺，2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙草酰替苯胺及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁草酰替苯胺，邻和对甲氧基-二取代草酰替苯胺的混合物以及邻和对乙氧基-二取代草酰替苯胺的混合物。

2.8. 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, 2,4-双(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-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-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪, 2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-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-双(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, 2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

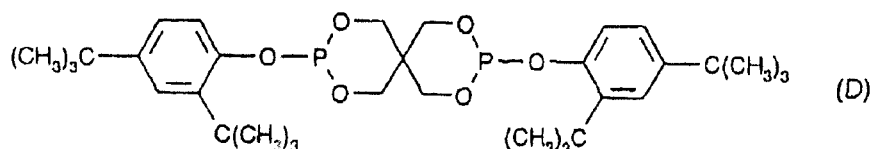
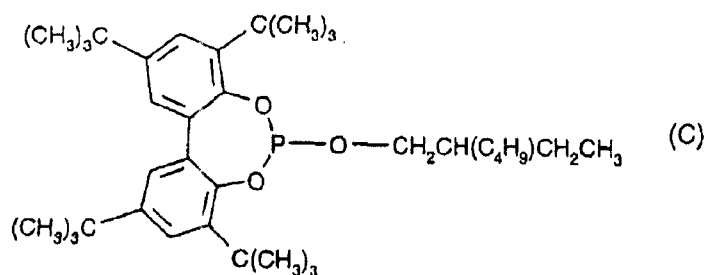
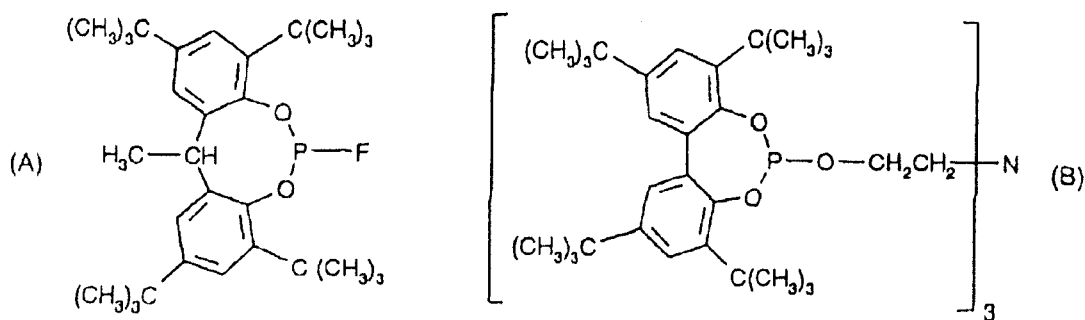
3. 金属去活剂, 例如, N,N'-二苯基草酰胺, N-水杨醛-N'-水杨酰肼, N,N'-双(水杨酰)肼, N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼, 3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑, 双(亚苄基)草酰二肼, 草酰替苯胺, 间苯二甲酰二肼, 癸二酰二苯基肼, N,N'-二乙酰己二酰二肼, N,N'-双(水杨酰)草酰二肼, N,N'-双(水杨酰)硫代丙酰二肼。

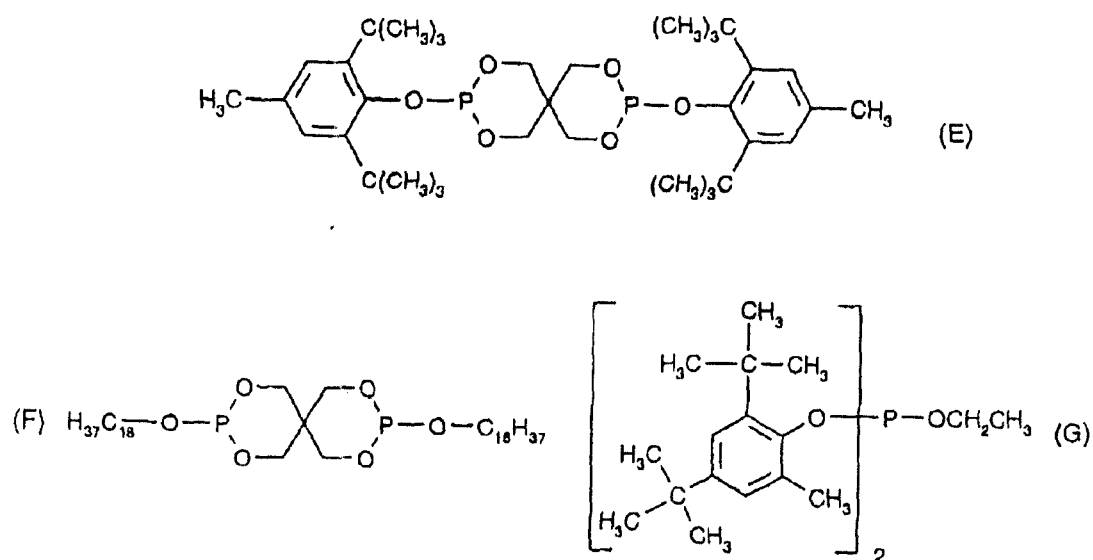
4. 亚磷酸酯和亚膦酸酯, 例如, 亚磷酸三苯酯, 亚磷酸二苯基烷基酯, 亚磷酸苯基二烷基酯, 亚磷酸三(壬基苯)酯, 亚磷酸三月桂酯, 亚磷酸三(十八烷基)酯, 二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯, 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯, 二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯, 二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯, 二亚磷酸双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇酯, 二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯, 二亚磷酸二异癸氧基季戊四醇酯, 二亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯, 二亚磷酸双(2,4,6-三(叔丁基苯基)季戊四醇酯, 三亚磷酸三硬脂基山梨糖醇酯, 二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-联苯

酯, 6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯基[d,g]-1,3,2-二氧杂环磷烷(phosphocin), 亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯, 亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯, 6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯基[d,g]-1,3,2-二氧杂环磷烷(phosphocin), 2,2',2''-次氨基[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯], 亚磷酸-2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)酯, 5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂环磷烷(phosphirane).

特别优选如下亚磷酸酯:

亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯(Irgafos[®]168, Ciba-Geigy), 亚磷酸三(壬基苯)酯,





5. 羟胺, 例如, N,N-二苄基羟胺, N,N-二乙基羟胺, N,N-二辛基羟胺, N,N-二月桂基羟胺, N,N-二(十四烷基)羟胺, N,N-二(十六烷基)羟胺, N,N-二(十八烷基)羟胺, N-十六烷基-N-十烷基羟胺, N-十七烷基-N-十八烷基羟胺, 衍生自氢化牛油脂肪胺的 N,N-二烷基胺。

6. 硝酮, 例如, N-苄基- α -苄基硝酮, 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, 衍生自 N,N-二烷基羟胺的硝酮, 所述羟胺衍生自氢化牛油脂肪胺。

7. 硫代增效剂, 例如, 硫代二丙酸二月桂酯或硫代二丙酸二硬脂基酯。

8. 过氧化物消除剂, 例如, β -硫代二丙酸的酯, 例如, 月桂酯, 硬脂酯, 肉豆蔻酯或十三烷酯, 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)二硫化物, 四(β -十二烷基巯基)丙酸季戊四醇酯。

9. 聚酰胺稳定剂, 例如, 铜盐配合碘化物和/或磷化合物和二价锰盐。

10. 碱性复合稳定剂, 例如, 密胺, 聚乙烯基吡咯烷酮, 双氰胺,

氰脲酸三烯丙基酯，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，例如硬脂酸钙，硬脂酸锌，山萘酸镁，硬脂酸镁，蓖麻油酸钠和棕榈酸钾，焦儿茶酚锑或焦儿茶酚锌。

11. 成核剂，例如，无机物质如滑石，金属氧化物如二氧化钛或氧化镁，磷酸盐，碳酸盐或硫酸盐，优选其碱土金属盐；有机化合物，如单-或多羧酸及其盐，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；聚合化合物，如离子共聚物（离聚物）。特别优选1,3:2,4-双(3',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇，1,3:2,4-二(对甲基二亚苄基)山梨糖醇和1,3:2,4-二(亚苄基)山梨糖醇。

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，金属氧化物和金属氢氧化物，碳黑，石墨，木粉以及其它天然产物的粉状物或纤维，合成纤维。

13. 其它添加剂，例如增塑剂，润滑剂，乳化剂，颜料，流变添加剂，催化剂，流动调节剂，荧光增白剂，阻燃剂，抗静电剂和发泡剂。

14. 苯并咪唑酮和吡啶满酮，例如在 U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312; U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 中公开者或 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'-双[5,7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并咪唑-2-酮]，5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)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-新戊酰氧基苯基)-5,7-二叔丁基苯并咪唑-2-酮，3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并咪唑-2-酮，3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并咪唑-2-酮。

上述自由基发生剂和添加剂在步骤 B) 中的存在量为，例如，0.01~1 wt%，以聚合物总重量为基准计。

例如，步骤 B) 在存在 0.01~0.5 wt% 加工稳定剂/抗氧剂下实施。

最终梳形或接枝聚合物应用于许多用途中，例如在聚合物共混物或高分子合金中的相容剂，在不同基质之间的增粘剂，表面改性剂，成核剂，在填料和聚合物基质之间的偶合剂，或分散剂，用于成形零

件或薄膜的材料。

通过本发明制备的聚合物特别应用于下列用途之中：粘合剂，洗涤剂，分散剂，乳化剂，表面活性剂，消泡剂，增粘剂，缓蚀剂，粘度改进剂，润滑剂，流变改性剂，增稠剂，交联剂，纸处理，水处理，电子材料，油漆，涂料，摄影，油墨材料，成象材料，超吸收剂，化妆品，美发用品，防腐剂，杀虫剂材料或者用于沥青、皮革、纺织品、陶瓷和木材的改性剂。

现以下列实施例举例说明本发明。

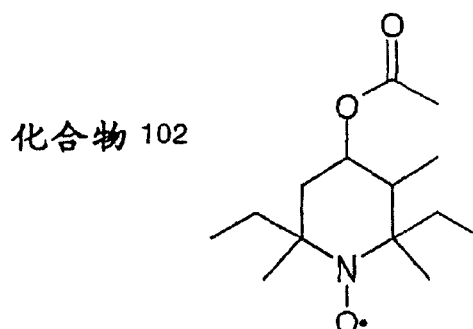
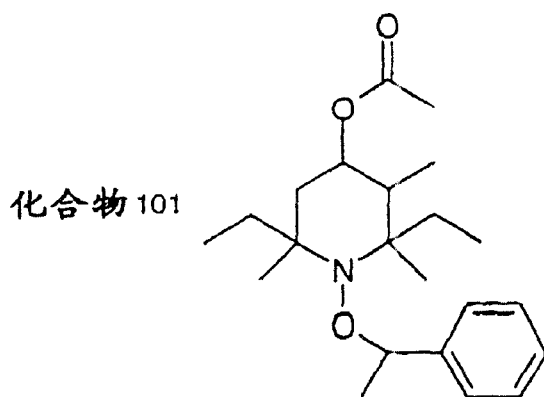
实施例 A1 NO-链端聚苯乙烯 (PS) 在苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 上的接枝

大分子引发剂 1 的合成：乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-哌啶-链端-PS(按照步骤 A, a1)

苯乙烯在使用前经减压蒸馏。在干燥的、氩气吹扫过的 Schlenk 管中，将 1 mol% 硝酰基醚（化合物 101）溶解在 45.45g 苯乙烯中。所得溶液经三个连串的冻-融周期进行脱气，然后用氩气吹扫。再将搅拌过的溶液浸在油浴中，在 110℃ 下聚合 6hr。聚合之后，在 70℃ 真空下除去残余单体，所得聚合物在 70℃ 真空中干燥直至达到恒重。按下文所述测定分子量 ($M_n=4200$ g/mol)。

大分子引发剂 2 的合成：乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-哌啶-链端-PS(按照步骤 A, a2)

苯乙烯在使用前经减压蒸馏。在干燥的、氩气吹扫过的 Schlenk 管中，将 1 mol% 硝酰自由基（化合物 102）和 0.77 mol% 过氧化苯甲酰 (BPO) 引发剂溶解在 45.45g 苯乙烯中。所得溶液经三个连串的冻-融周期进行脱气，然后用氩气吹扫。再将搅拌过的溶液浸在油浴中，在 130℃ 下聚合 6 hr。聚合之后，在 70℃ 真空下除去残余单体，将所得聚合物在 70℃ 真空中干燥直至达到恒重。按照下文所述测定分子量 ($M_n=10400$ g/mol)。



这些化合物按照 GB 2 361 235 的实施例 1 进行制备。

步骤 B)

将 350g SBS(Kraton D 1102(Shell))和 35g(10%)如表 1 所示 NO - 链端聚苯乙烯的混合物以双螺杆挤出机(Haake TW 100)在 200℃, 50rpm 下挤出, 并将所得聚合物造粒。将 10g 造粒的聚合物溶解在四氢呋喃(THF)中, 并经过在甲醇中沉淀和在 70℃真空中干燥直至达到恒重。

分子量(步骤 A 和 B)和分子量分布通过大小排斥色谱法(SEC), 以 HP 1090 液相色谱仪(柱 PSS 1, 长 60 cm, 速度 1 ml/min, 浓度: 在 1 ml THF 中 10 mg 聚合物; 软件: Win GPC/Polymer Standard Services(PSS), Mainz, Germany), 采用 THF 作为洗脱液和用窄聚苯乙烯标样(Polymer Laboratories)校准的柱组合, 进行测定。自 M_n (g/mol) 和 M_w (g/mol) 计算多分散性, $PD = M_w/M_n$ 。所得结果示于表 1。

表 1: NO - 链端 PS 在 SBS 上的接枝

实例	NO-链端 PS	M_n [g/mol]	M_n 增加 [%]	PD
参考	无	65530	0	1.3
1	10%大分子引发剂1	72320	10.4	1.3
2	10%大分子引发剂2	78290	19.5	1.2

参考: SBS, 挤出, 200℃, 50 rpm

实施例 A2 NO - 链端聚苯乙烯 (PS) 在改性乙烯 - 丙烯 - 二烯烃 (EPDM) 上的接枝

大分子引发剂 3 的合成：乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-哌啶-链端 PS（按照实施例 A1，步骤 A）

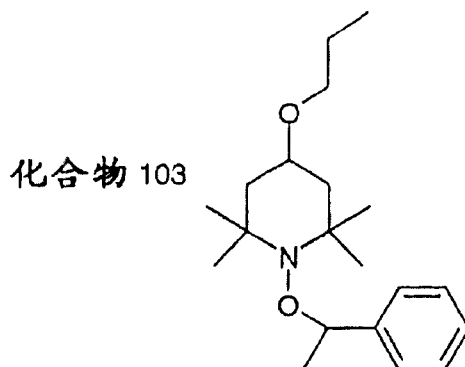
苯乙烯在使用前经减压蒸馏。在干燥的，氩气吹扫过的 Schlenk 管中，将 1 mol% 硝酰基醚（化合物 101）溶解在 45.45g 苯乙烯中。所得溶液经三个连串的冻-融周期进行脱气，然后用氩气吹扫。再将搅拌过的溶液浸在油浴中，在 130℃ 下聚合 6hr。聚合之后，在 70℃ 真空下除去残余单体，所得聚合物在 70℃ 真空中干燥直至达到恒重。按实施例 A1 所述测定分子量 ($M_n=7300$ g/mol)。

大分子引发剂 4 的合成：乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-哌啶-链端 PS（按照实施例 A1，步骤 A）

苯乙烯在使用前经减压蒸馏。在干燥的，氩气吹扫过的 Schlenk 管中，将 0.1 mol% 硝酰基醚（NOR）溶解在 45.45g 苯乙烯中。所得溶液经三个连串的冻-融周期进行脱气，然后用氩气吹扫。再次搅拌过的溶液浸在油浴中，在 130℃ 下聚合 6hr。聚合之后，在 70℃ 真空下除去残余单体，所得聚合物在 70℃ 真空中干燥直至达到恒重。按实施例 1 所述测定分子量 ($M_n=27000$ g/mol)。

大分子引发剂 5 的合成：2,2,6,6-四甲基-4-丙氧基-哌啶-链端 PS（按照实施例 A1，步骤 A）

苯乙烯在使用前经减压蒸馏。在干燥的，氩气吹扫过的 Schlenk 管中，将 1 mol% 硝酰基醚（化合物 103）溶解在 45.45g 苯乙烯中。所得溶液经三个连串的冻-融周期进行脱气，然后用氩气吹扫。再次搅拌过的溶液浸在油浴中，在 130℃ 下聚合 6hr。聚合之后，在 70℃ 真空下除去残余单体，所得聚合物在 70℃ 真空中干燥直至在到恒重。按实施例 A1 所述测定分子量 ($M_n=8000$ g/mol)。



该化合物自市售起始物料，按类似于 GB 2 361 235 所述制备方法进行制备。

步骤 B)

使 350g EPDM(Bura EP G3850(Bayer 公司))与 35g (10%) 在表 2 中所示的 NO-链端聚苯乙烯一起在捏合机 (Brabender W50, 体积 55cm^3) 中在 200°C 、40 rpm 下反应 10 min 的反应时间。将 10g 所得聚合物溶解在 1,2-二氯代苯中，在甲醇中沉淀，在 70°C 真空下干燥直至达到恒重。通过高温凝胶渗透色谱法 (HT-GPC) 测定数均分子量和分子量分布，采用 Waters 150C (5PS 柱，型号 μ -Styragel 500Å+HT3+HT4+HT5+HT6，温度 140°C ，速度 1 ml/min，采用自 Polymer Standard Services(PSS)供应的聚苯乙烯标样校准，用三氯苯作洗脱液。多分散性自 $M_n(\text{g/mol})$ 和 $M_w(\text{g/mol})$ 计算， $PD=M_w/M_n$ 。

表 2: NO-链端 PS 在 EPDM 上的接枝

实例	NO-链端 PS	M_n [g/mol]	PD
参考	无	12600	17.6
1	10%大分子引发剂1	84600	2.1
2	10%大分子引发剂2	93980	2.2
3	10%大分子引发剂3	83300	2.4

参考: EPDM, 10 min 后，在捏合机中

实施例 A3 NO-链端聚丙烯酸正丁酯 (P-n-BuA) 在改性乙烯-丙烯-二烯烃 (EPDM) 上的接枝

大分子引发剂 6 的合成: 乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶链端 P-n-BuA(按照实施例 A1, 步骤 A)

丙烯酸正丁酯在使用前经减压蒸馏。在干燥的，氩气吹扫过的 Schlenk 管中，将 1 mol% 硝酰基醚 (化合物 101) 溶解在 55.9g 丙烯酸正丁酯中。所得溶液经三个连串的冻-融周期进行脱气，然后用氩气吹扫。再将搅拌过的溶液浸在油浴中，在 110°C 下聚合 6hr。聚合之后，在 30°C 真空下除去残余单体，所得聚合物在 30°C 真空中干燥直至达到恒重。按照实施例 A1 所述测定分子量 ($M_n=5800 \text{ g/mol}$)。

大分子引发剂 7 的合成: 乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶

链端 P - n - BuA(按照实施例 A1, 步骤 A)

丙烯酸正丁酯在使用前经减压蒸馏。在干燥的, 氦气吹扫过的 Schlenk 管中, 将 1mol% 硝酰基醚 (化合物 101) 溶解在 55.9g 丙烯酸正丁酯中。所得溶液经三个连串的冻 - 融周期进行脱气, 然后用氦气吹扫。再将搅拌过的溶液浸在油浴中, 在 130℃ 下聚合 24hr。聚合之后, 在 30℃ 真空下除去残余单体, 所得聚合物 30℃ 真空中干燥直至达到恒重。按实施例 A1 所述测定分子量 ($M_n=10400$ g/mol)。

步骤 B)

使 350g EPDM 在 35g(10%)NO - 链端聚丙烯酸正丁酯 (参见表 3) 存在下在捏合机 (Brabender W50, 体积 55cm³) 中在 200℃、40rpm 下反应 10 min 的反应时间。将 10g 所得聚合物溶解在 1,2 - 二氯苯中, 在甲醇中沉淀, 在 70℃ 真空下干燥直至达到恒重。通过高温凝胶渗透色谱法 (HT - GPC) 测定数均分子量和分子量分布, 采用 Waters 150C 5PS 柱, 型号 μ - Styragel 500Å+HT3+HT4+HT5+HT6, 温度 140℃, 速度 1 ml/min, 采用自 Polymer Standard Services (PSS) 供应的聚苯乙烯标样校准, 用三氯苯作洗脱液。多分散性自 M_n (g/mol) 和 M_w (g/mol) 计算, $PD=M_w/M_n$ 。

表 3: NO - 链端 P - n - BuA 在 EPDM 上的接枝

实例	NO-链端 PS	M_n [g/mol]	PD
参考	无	12600	17.6
1	10% 大分子引发剂 6	64300	3.1
2	10% 大分子引发剂 7	67000	2.6

参考: EPDM, 在 10 min 后, 在捏合机中

实施例 A4: NO - 链端 SAN(苯乙烯 - 共 - 丙烯腈共聚物)在苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯 (SBS) 上的接枝

大分子引发剂 8 的合成: 乙酸 2,6 - 二乙基 - 2,3,6 - 三甲基 - 1 - 哌啶链端 - SAN (按照实施例 A1, 步骤 A)

苯乙烯在使用前经减压蒸馏, 而丙烯腈不经蒸馏就使用。在干燥的, 氦气吹扫过的 1 升压热釜中, 将 1 mol% 硝酰基醚 (化合物 101)

溶解在 375g 苯乙烯和 125 g 丙烯腈中。所得溶液经脱气并用氩气吹扫。搅拌过的溶液在 110℃ 下聚合 6hr。聚合之后在 70℃ 真空下除去残余单体，所得聚合物在 70℃ 真空中干燥直至恒重。按实施例 A1 所述测定分子量 ($M_n=3800$ g/mol)。

步骤 B)

将 350g SBS(Kration D 1102 CU (Shell))和 35g (10%)如表 4 所示 NO-链端-SAN 的混合物，在双螺杆挤出机 (Haake TW 100, 排气螺杆) 中，于 200℃ (220℃)、50 rpm 下挤出，并将所得聚合物造粒。将 10g 造粒聚合物溶解在四氢呋喃 (THF) 中，在甲醇中沉淀，和在 70℃ 真空中干燥，直至达到恒重。

分子量和分子量分布通过大小排斥色谱法 (SEC) 进行测定，采用 HP 1090 液相色谱仪 (柱 PSS 1, 长 60cm, 速度 1 ml/min, 浓度: 10 mg 聚合物在 1 ml THF 中; 软件: WinGPC/Polymer Standard Services(PSS), Mainz, Germany), 采用 THF 作洗脱液和用窄聚苯乙烯标样 (Polymer Laboratories) 校准的柱组合。多分散性自 M_n (g/mol) 和 M_w (g/mol) 计算, $PD=M_w/M_n$ 。结果示于表 4。

表 4: NO-链端-SAN 在 SBS 上接枝

实例	NO-链端 SAN	温度 [°C]	M_n [g/mol]	M_n 增加 [%]	PD
参考 1	无	200	80000	0	1.2
1	10%大分子引发剂 8	200	87500	9.4	1.3
参考 2	无	220	83430	0	1.3
2	10%大分子引发剂 8	220	99230	18.9	1.9

参考 1: SBS, 挤出, 200℃, 50 rpm

参考 2: SBS, 挤出, 220℃, 50 rpm

实施例 A5: NO-链端-SAN(苯乙烯-共-丙烯腈共聚物, 较高分子量)在苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 上的接枝

大分子引发剂 9 的合成: 乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-吡啶-链端-SAN (按照实施例 A1, 步骤 A)

苯乙烯在使用前经减压蒸馏，丙烯腈不经蒸馏就使用。在干燥的，氩气吹扫过的 2 升压热釜中，将 0.1 mol% 硝酰基醚（化合物 101）溶解在 1125g 苯乙烯和 375g 丙烯腈中。所得溶液经脱气并用氩气吹扫。使搅拌过的溶液在 110℃ 下聚合 6hr。在聚合之后，在 70℃ 真空下除去残余单体，所得聚合物在 70℃ 真空中干燥直至达到恒重。按实施例 A1 测定分子量 ($M_w=29700$ g/mol)。

步骤 B)

将 350g SBS(Kraton D 1102 CU(Shell))和 35g(10%)如表 5 所示 NO-链端-SAN 的混合物，在双螺杆挤出机 (Haake TW 100, 配混螺杆中)，于 200℃ (220℃)、50 rpm 下挤出，并将所得聚合物造粒。将 10 g 造粒聚合物溶解在四氢呋喃 (THF) 中，在甲醇中沉淀，和在 70℃ 真空中干燥，直至达到恒重。

分子量和分子量分布通过大小排斥色谱法 (SEC) 进行测定，采用 HP 1090 液相色谱仪 (柱 PSS1, 长 60cm, 速度 1 ml/min, 浓度: 10 mg 聚合物在 1 ml THF 中; 软件: Win GPC/Polymer Standard Services(PSS), Mainz, Germany)，采用 THF 作洗脱液和用窄聚苯乙烯标样 (Polymer Laboratories) 校准的柱组合。多分散性自 M_n (g/mol) 和 M_w (g/mol) 计算， $PD=M_w/M_n$ 。所得结果示于表 5。

表 5: NO-链端-SAN 在 SBS 上接枝

实例	NO-链端 SAN	温度 [°C]	M_w [g/mol]	M_w 增加 [%]	PD
参考 1	无	200	91530	0	1.2
1	10%大分子引发剂 9	200	102600	12.1	1.7
参考 2	无	220	100700	0	1.2
2	10%大分子引发剂 9	220	127600	26.7	1.8

参考 1: SBS, 挤出, 200℃, 50 rpm

参考 2: SBS, 挤出, 220℃, 50 rpm

实施例 A6: NO-链端-SAN(苯乙烯-共-丙烯腈共聚物)在苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 上接枝

大分子引发剂 10 的合成: 乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-

吡啶-链端-SAN (按照实施例 A1, 步骤 A)

苯乙烯在使用前经减压蒸馏, 丙烯腈不经蒸馏就使用。在干燥的, 氩气吹扫过的 2 升压热釜中, 将 1 mol% 硝酰基醚 (化合物 101) 溶解在 1125g 苯乙烯和 375g 丙烯腈中, 所得溶液经脱气并用氩气吹扫。使搅拌过的溶液在 110℃ 下聚合 6hr。在聚合之后, 在 70℃ 真空下除去残余单体, 所得聚合物在 70℃ 真空中干燥直至达到恒重。按上文所述测定分子量 ($M_w=4270$ g/mol; 产率 41%)。

步骤 B)

将由 350g SBS(Kraton D 1102 CU(Shell)) 和 35g(10%) NO-链端-SAN 和最后 0.6g(0.2%) Irganox 1520 (作为加工稳定剂), 如表 6 所示的混合物, 在双螺杆挤出机 (Haake TW 100, 排气螺杆) 中, 于 200℃ 50 rpm 下挤出, 并将所得聚合物造粒。将 10 g 造粒聚合物溶解在四氢呋喃 (THF) 中, 在甲醇中沉淀, 和在 70℃ 真空中干燥, 直至达到恒重。

分子量和分子量分布通过大小排斥色谱法 (SEC) 进行测定, 采用 HP 1090 液相色谱仪 (柱 PSS1, 长 60 cm, 速度 1 ml/min, 浓度: 10 mg 聚合物在 1 ml THF 中; 软件: Win GPC/Polymer Standard Services(PSS), Mainz, Germany), 采用 THF 作洗脱液和用窄聚苯乙烯标样 (Polymer Laboratories) 校准的柱组合。多分散性自 M_n (g/mol) 和 M_w (g/mol) 计算, $PD=M_w/M_n$ 。所得结果示于表 6。

表 6: NO-链端-SAN 在 SBS 上接枝

实例	NO-链端-SAN	Irganox 1520	M_w [g/mol]	M_w 增加 [%]	PD	MFR
参考	无		94000	0	1.2	0.87
1	10% 大分子引发剂 10		100000	6.4	1.3	0.48
2	10% 大分子引发剂 10	0,2	100000	6.4	1.2	0.62

参考 1: SBS, 挤出, 200℃, 50 rpm

MFR(熔体流动速率): 190℃, 1.2kg (按照 ISO 1133)

全部挤出温度: 200℃ (50 rpm)

加入抗氧剂, 如 Irganox[®]1520, 避免弹体交联。