

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 5/42 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380109176.0

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315923C

[22] 申请日 2003.12.19

[21] 申请号 200380109176.0

[30] 优先权

[32] 2003.1.24 [33] US [31] 60/442,636

[86] 国际申请 PCT/EP2003/051077 2003.12.19

[87] 国际公布 WO2004/065471 英 2004.8.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.25

[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 H·钱 C·J·法古里

[56] 参考文献

US3839245A 1974.10.1

WO02055411A 2002.7.18

JP9-40855A 1997.2.10

CN1327461A 2001.12.19

审查员 王 轶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 赵苏林

权利要求书 2 页 说明书 28 页

[54] 发明名称

抗静电组合物

[57] 摘要

聚合物组合物，该组合物包含：a) 一种选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚乳酸的聚合物基底；和 b) 一种 i) 与 ii) 的结合物：i) 为至少一种选自聚醚酯酰胺的永久抗静电添加剂；ii) 为至少一种选自烷基磺酸盐、烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺的迁移抗静电添加剂。

1. 一种抗静电聚合物组合物，包含：
 - a) 一种选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚乳酸的聚合物基底；和
 - b) 一种 i) 与 ii) 的组合：
 - i) 为至少一种选自聚醚酯酰胺的永久抗静电添加剂；
 - ii) 为至少一种选自烷基磺酸盐、烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺的迁移抗静电添加剂。
2. 根据权利要求 1 的组合物，其中聚合物基底为聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯/聚丙烯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 6, 10、聚酰胺 6, 9、聚酰胺 6, 12、聚酰胺 4, 6、聚酰胺 12, 12、聚酰胺 11、聚酰胺 12 和聚乳酸。
3. 根据权利要求 1 的组合物，其中聚醚酯酰胺是脂肪族聚醚酯酰胺。
4. 根据权利要求 1 的组合物，其中聚醚酯酰胺是芳香族聚醚酯酰胺。
5. 根据权利要求 3 的组合物，其中聚醚酯酰胺基本上由衍生自物质 (1) 和 (2) 的残基构成：(1) 为具有羧端基和 200-15,000 的数均分子量的聚酰胺低聚物，(2) 为具有 200-6,000 的数均分子量的聚亚氧烷基乙二醇。
6. 根据权利要求 5 的组合物，其中羧基衍生自己二酸、癸二酸、对苯二酸或间苯二酸或 3-磺基间苯二酸碱金属，聚亚氧烷基乙二醇是聚乙二醇。
7. 根据权利要求 4 的组合物，其中聚醚酯酰胺基本上由衍生自物质 (1) 和 (2) 的残基构成：(1) 为具有羧端基和 200-15,000 的数均分子量的聚酰胺低聚物，(2) 为具有 200-6,000 的数均分子量的聚亚氧烷基化双酚化合物。
8. 根据权利要求 7 的组合物，其中羧基衍生自己二酸、癸二酸、对苯二酸或间苯二酸或 3-磺基间苯二酸碱金属，聚亚氧烷基化的双酚化合物是聚亚氧烷基化的亚烷基双酚。

9. 根据权利要求8的组合物, 其中聚亚氧烷基化的双酚是双酚A的环氧乙烷加成物。

10. 根据权利要求1的组合物, 其中基于聚合物基底, 组分i)的聚醚酯酰胺以0.5wt%-15wt%的量存在。

11. 根据权利要求1的组合物, 其中迁移抗静电添加剂选自烷基磺酸盐。

12. 根据权利要求11的组合物, 其中烷基磺酸盐为直链或支链的C₂-C₂₂烷基磺酸盐。

13. 根据权利要求11的组合物, 其中烷基磺酸盐包含选自碱金属阳离子、碱土金属阳离子和锌阳离子的反离子。

14. 根据权利要求1的组合物, 其中迁移抗静电添加剂选自烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺。

15. 根据权利要求1的组合物, 其中基于聚合物基底, 组分ii)的迁移抗静电添加剂以0.05wt%-2wt%的量存在。

16. 一种抗静电添加剂混合物, 包含:

i) 至少一种选自聚醚酯酰胺的永久抗静电添加剂; 和

ii) 至少一种选自烷基磺酸盐、烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺的迁移抗静电添加剂。

17. 一种制备抗静电抛光的聚合物的方法, 该聚合物选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚乳酸, 该方法包括在研光机、搅拌器、捏合机或挤出机中将一种包含:

i) 至少一种选自聚醚酯酰胺的永久抗静电添加剂; 和

ii) 至少一种选自烷基磺酸盐、烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺的迁移抗静电添加剂; 的添加剂混合物以混合物或者以其单个组分的形式、和非必须的其它添加剂一起与所述聚合物进行混合。

18. 根据权利要求16的抗静电添加剂混合物的用途, 用于给选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚乳酸的聚合物基底赋予抗静电性质。

抗静电组合物

本发明涉及一种抗静电聚合物组合物，包含 a) 一种选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚乳酸的聚合物基底；和 b) 一种 i) 与 ii) 的结合物：i) 为至少一种选自聚醚酯酰胺的永久抗静电添加剂，ii) 为至少一种选自烷基磺酸盐、烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺的迁移抗静电添加剂。本发明还涉及组分 i) 与 ii) 本身的抗静电添加剂混合物，并且涉及通过向其中引入组分 i) 和 ii) 来制备抗静电聚合物基底的方法。

聚合物常常遭遇强静电荷，涂覆时，由于电导率低仅能缓慢放电。而迅速放电是期望的，例如为安全和美观的目的。静电荷聚集的负面作用包括聚合物表面的染污、对接触聚合物者的电击、膜网粘连引起的生产中断、电子元件的破坏、聚合物粉末中的结块、以及可能引起剧烈爆炸的发火花随后引燃。

关于抗静电添加剂以及静态带电机理的进一步细节例如可以在“Plastic Additives Handbook”中看到，R. Gaechter 和 H. Mueller 编著，Hanser 出版社，第 4 版，1993，第 749-773 页。

专利 US3,839,245 披露了包含脂肪族聚醚酯酰胺的抗静电聚酰胺、聚酯和聚烯烃。

专利 US4,230,838 和 US4,332,920 教导了一种方法，用于制备可模压和可挤出的脂肪族聚醚酯酰胺。

专利 US5,096,995 披露了具有芳香族骨架的聚醚酯酰胺。

专利 US5,604,284、US5,652,326 和 US5,886,098 披露了包含特定聚醚酯酰胺添加剂的抗静电热塑性树脂组合物。

GB2112795 和 GB2112789 披露了脂肪族聚醚酯酰胺添加剂在聚烯烃中的使用。

GB1518060 教导了抗静电聚醚酯酰胺纤维和细丝。

专利 US5,965,206 披露了包含热塑性或弹性体聚合物基底以及邻接纤维形式的抗静电混合物的组合物。抗静电纤维的一种组分例如可以是聚醚酯酰胺。

专利 US5,140,065 披露了可与颜料相容的热塑性模塑组合物，包

含一种嵌段聚醚聚酰胺、一种嵌段聚醚酯聚酰胺、一种非晶态共聚酰胺和一种改性的共聚烯烃。

W002/055411 教导了抗静电挠性中间介质散装货物集装箱。该集装箱用聚烯烃纤维制造，所述聚烯烃纤维含有作为抗静电添加剂的聚醚酯酰胺或聚酯-醚嵌段共聚物。

JP09040855 教导了多碳酸酯中的抗静电剂结合物。

已经发现通过将至少一种永久抗静电剂和至少一种迁移抗静电剂结合入其内可以使聚合物基底有效抗静电，永久抗静电剂选自聚醚酯酰胺，迁移抗静电剂选自烷基磺酸盐、烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺。

本文披露一种抗静电聚合物组合物，包含

a) 一种基底，选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚乳酸；以及

b) 一种以下组分的结合物：

i) 至少一种永久抗静电剂，选自聚醚酯酰胺；和

ii) 至少一种迁移抗静电剂，选自烷基磺酸盐、烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺。

组分 i) 与 ii) 的该抗静电添加剂混合物对于给聚合物基底提供抗静电活性具有增效作用。

聚合物基底

该抗静电聚合物组合物包含一种选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚乳酸的聚合物基底。例如，该组合物的聚合物组分基本上由至少一种选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚乳酸的聚合物组成。例如，该组合物的聚合物组分完全由至少一种选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚乳酸的聚合物组成。

聚烯烃的例子为：

1. 单烯烃和二烯烃的聚合物，例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚异戊二烯或聚丁二烯；和环烯烃的聚合物，例如环戊烯或降冰片烯的聚合物。聚乙烯（可非必须地被交联），例如高密聚乙烯（HDPE）、高密高分子量聚乙烯（HDPE-HMW）、高密超

高分子量 (HDPE-UHMW)、中密聚乙烯 (MDPE)、低密聚乙烯 (LDPE)、线性低密聚乙烯 (LLDPE)、(VLDPE) 和 (ULDPE)。

可以通过不同方法制备聚烯烃, 即上段例举的单烯烃的聚合物, 例如聚乙烯和聚丙烯, 尤其是通过以下方法:

i) 自由基引发聚合反应 (通常在高压和升高的温度下)。

ii) 催化聚合反应, 采用通常含有一种或多种周期表 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族金属的催化剂。这些金属一般有一种或多种配位体, 通常是可以邻位或间位配位的氧化物、卤化物、醇盐、酯、醚、酰胺、烷基化物、链烯基化物和/或芳基化物。这些金属络合物可以是游离或固定在基底上的形式, 典型地固定在活化的氯化镁、氯化钛 (III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可以溶于或不溶于聚合反应介质中。可以只将催化剂用于聚合反应中或者还使用活化剂, 典型的活化剂是金属烷基化物、金属卤化物、金属卤代烷、金属烷基醚或金属烷氧丙环, 所述金属是周期表 Ia、IIa 和/或 IIIa 族的元素。可以方便地用另外的酯、醚、酰胺或甲硅烷醚基团改性这些活化剂。通常将这些催化剂体系称为 Phillips、Standard Oil Indiana、齐格勒 (-纳塔)、TNZ (杜邦)、茂金属或单点催化剂 (SSC)。

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

3. 单烯烃和二烯烃相互之间或者与其它乙烯基单体的共聚物, 例如乙烯/丙烯共聚物、线性低密聚乙烯 (LLDPE) 和其混合物与低密聚乙烯 (LDPE) 的共聚物、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、丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、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、或乙烯/丙烯酸共聚物和其盐 (离聚物) 以及乙烯与丙烯以及一种二烯的三聚物, 该二烯例如己二烯、二环戊二烯或亚乙基降冰片烯; 以及这类共聚物相互之间或者与以上 1) 项中所述聚合物的混合物, 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以及交互或无规的聚亚烷基/一氧化碳共聚物及其与诸如聚酰胺之类的其它聚合物的混合物。

本发明的聚烯烃例如为聚丙烯的均聚和共聚物以及聚乙烯的均聚和共聚物。例如聚丙烯、高密聚乙烯(HDPE)、线性低密聚乙烯(LLDPE)和聚丙烯的无规和耐冲击共聚物。

聚酯的例子为得自二元羧酸与二醇和/或得自羟基羧酸或其相应内酯的聚合物,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-二羟甲基环己酯、聚亚烷基苯甲酸酯(PAN)如聚苯甲酸乙二醇酯和聚羟基苯甲酸酯;以及得自羟基封端的聚醚的嵌段共聚醚酯;还有用聚碳酸酯或MBS改性的聚酯。

可用在本发明组合物中的聚酯包括由常规聚合方法从一种或多种二醇与一种或多种二元羧酸制备的线性、热塑性、晶态或非晶态聚酯。例如,聚酯包含至少约50摩尔百分含量的对苯二甲酸残基以及至少约50摩尔百分含量的乙二醇和/或1,4-环己二甲醇残基。

所述聚酯的二醇组分可以选自乙二醇、1,4-环己二甲醇、1,2-丙二醇,1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇,1,6-己二醇,1,2-环己二醇,1,4-环己二醇、1,2-环己二甲醇、1,3-环己二甲醇、x,8-双(羟甲基)-三环[5.2.1.0]-癸烷,其中x代表3、4或5;以及链中含有一个或多个氧原子的二醇,例如二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇等。通常这些二醇含有2-18个、例如2-8个碳原子。环脂族二醇可以以其顺式或反式构型的形式或以这两种形式的混合物使用。

线性聚酯的酸组分(脂肪族、脂环族或芳香族二元羧酸)例如选自对苯二酸、间苯二酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、2,6-萘-二羧酸以及类似物。在聚合物的制备中,常常采用其官能酸衍生物,例如二元羧酸的二甲基、二乙基或二丙基酯。实践中也可以采用这些酸的酸酐或酸性卤化物。

线性聚酯可以按照本领域公知的步骤制备。例如,可以在酯化和/或聚酯化催化剂存在下、在150-300℃的温度范围内以及大气压-

0.2mmHg 的压力下，将一种或多种二元羧酸例如芳香族二元羧酸，或其酯衍生物，与一种或多种二醇的混合物加热。通常，使二元羧酸或其衍生物在常压及指定范围较低端的温度下与二醇进行酯化作用或酯交换作用。然后通过升高温度和降低压力同时从混合物除去过量二醇来进行缩聚反应。可以采用固态聚合以得到在适合于膜和模制容器的范围内的最终聚合物 I. V.。

聚酰胺的例子是衍生自二胺与二元羧酸和/或衍生自氨基酸或相应内酰胺的聚合物和共聚物，例如聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 6, 10、聚酰胺 6, 9、聚酰胺 6, 12、聚酰胺 4, 6、聚酰胺 12, 12、聚酰胺 11、聚酰胺 12、源自间二甲苯二胺与己二酸的芳香族聚酰胺；由六亚甲基二胺与邻苯二酸或/和对苯二酸在有或没有作为改性剂的弹性体下制备的聚酰胺，例如聚-2, 4, 4-三甲基六亚甲基对苯二酰胺或聚间亚苯基邻苯二酰胺；以及前述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或者化学键接或接枝的弹性体的嵌段共聚物，或者与聚醚的嵌段共聚物，例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇的嵌段共聚物；以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺；和处理期间缩合的聚酰胺（RIM 聚酰胺体系）。

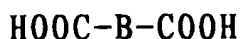
聚酰胺包括由以下聚合制备的那些聚酰胺：氨基与羧酸基之间至少有 2 个碳原子的单氨基一元酸或其内酰胺的聚合、基本上等摩尔比的氨基之间含有至少 2 个碳原子的二胺与二元羧酸的聚合、或者以上限定的单氨基酸或其内酰胺与基本上等摩尔比的二胺和二元羧酸的聚合。措辞“基本上等摩尔比”包括常规方法中涉及的严格等摩尔比以及略微有所偏离两种情形，以稳定产物聚酰胺的粘度。可以以其官能衍生物的形式使用二元羧酸，例如酯或酸性氯化物。

有利于制备聚酰胺的前述单氨基一元酸或其内酰胺的例子包括氨基和羧酸基之间含有 2-16 个碳原子的那些化合物、在内酰胺的情形下所述碳原子形成含-CO-NH-基团的环。作为氨基酸和内酰胺的具体实例，可以提到 ϵ -氨基己酸、丁内酰胺、新戊内酰胺、 ϵ -己内酰胺、癸内酰胺、庚内酰胺、十一内酰胺、十二内酰胺以及 3-和 4-氨基苯甲酸。

适用于制备聚酰胺的二胺包括直链和支链的烷基、芳基和烷芳基

二胺。示例性的二胺为 1,3-丙二胺、四亚甲基二胺、戊二胺、辛二胺、1,6-己二胺（这是常常优选的），三甲基六亚甲基二胺、间-苯二胺和间-苯二甲二胺。

二元羧酸可由下式代表：



其中：

B 是包含至少 2 个碳原子的二价脂肪族或芳香族基团。脂族酸的例子为癸二酸、十八烷二酸、辛二酸、戊二酸、庚二酸和己二酸。

晶态和非晶态的聚酰胺都可以使用，晶态种类因其耐溶剂性而优选。聚酰胺或经常被称为尼龙的典型例子包括例如聚酰胺-6（聚己内酰胺）、6,6（聚己二酰己二胺）、11、12、4,6、6,10 和 6,12 以及得自下列反应的聚酰胺：对苯二酸和/或间苯二酸与三甲基六亚甲基二胺；己二酸与间苯二甲胺；己二酸、壬二酸与 2,2-双(对-氨基苯基)丙烷或 2,2-双(对-氨基环己基)丙烷；以及对苯二酸与 4,4'-二氨基二环己基甲烷。两种或多种前述聚酰胺或其预聚物的混合物和/或共聚物各自也都在本发明的范围内。优选的聚酰胺是聚酰胺-6、4,6、6,6、6,9、6,10、6,12、11 和 12，最优选聚酰胺-6,6。

聚乳酸为专利 US5,447,962、5,484,881、6,114,495 和 6,214,967 中披露的聚合物和共聚物，此处引入相关内容作为参考。

用在本发明中的聚乳酸或者乳酸与羟基羧酸的共聚物通过将乳酸、或丙交酯即乳酸的环二聚物，与羟基羧酸用作原料来制备。

示例性的羟基羧酸包括羟基乙酸、羟基丁酸、羟基戊酸、羟基戊酸、羟基己酸、羟基庚酸。特别地，优选使用羟基乙酸、3-羟基乳酸、4-羟基乳酸、3-羟基戊酸或 6-羟基己酸。某些情形中，以混合物形式使用其它单体也适宜。

乳酸聚合物可以从乳酸经脱水缩聚直接制备，或者可以通过丙交酯的开环聚合来制备。

当允许使用低分子量聚合物时，通过乳酸的脱水缩合得到聚合物。当需要高分子量聚合物时，优选通过丙交酯的开环聚合得到聚合物。

可用于开环聚合的丙交酯为 L-丙交酯、D-丙交酯、meso-丙交酯

以及这些丙交酯的混合物。优选 D-或 L-丙交酯与具有相反光学活性的丙交酯的混合物。D-或 L-丙交酯/光学相反物的混合比例如在 95/5 ~ 约 50/50 之间。

通过使纯的光学异构体或其不同混合物聚合，可以得到具有不同立体化学结构的聚合物，这些结构影响它们的弹回力和结晶度以及它们的机械和热性质。

乳酸基聚合物的聚合度例如在约 150-约 20,000 范围内。

可以在存在或不存在溶剂下进行聚合。考虑到溶剂回收问题，工业中优选无溶剂的嵌段聚合。

以下将例举一种方法，通过丙交酯与乙交酯的开环聚合制备乳酸基聚合物。

开环聚合在催化剂存在下进行。可以使用的催化剂通常是锌或锡的氯化物或羧酸酯，例如包括辛酸锡、四氯化锡、氯化锌、四氯化钛、氯化铁、三氟化硼醚络合物、氯化铝、三氟化锑、氧化铅以及含多价金属的其它化合物。对多价金属没有特殊限定。优选使用锡化合物和锌化合物。然而，在将这些泡沫用于生物相容材料和食品时，考虑到毒性必须选择使用这些金属。

所用催化剂的量例如在 0.001-0.1wt % 范围内，基于丙交酯的重量或丙交酯与乙交酯的总重。

可将公知的增链剂用于该聚合中。优选的增链剂是诸如月桂醇的较高级醇和诸如乳酸和乙醇酸的醇酸。增链剂存在下聚合速度加快，在短时间内得到聚合物。通过改变增链剂的量也可以控制聚合物的分子量。然而，增链剂过多倾向于降低所形成聚合物的分子量。因此，增链剂的量优选 0.1wt % 或更低，基于丙交酯的重量或丙交酯与乙交酯的总重。

可以在溶剂存在或不存在下进行聚合和共聚。为了获得高分子量聚合物，优选进行熔融态丙交酯或乙交酯中的嵌段聚合。

在熔融聚合的情形中，聚合温度通常可以高于单体、丙交酯或者丙交酯与乙交酯的熔点（90℃左右）。在溶液聚合的情形中，这种聚合使用诸如氯仿的溶剂，聚合可以在低于丙交酯或者丙交酯与乙交酯的熔点的温度下进行。无论如何，聚合温度高于 250℃ 都是不利的，因

为会引起所形成的聚合物的分解。

在本发明的一种具体实施方式中，聚合物基底为聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯/聚丙烯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘酸乙二醇酯、聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 6, 10、聚酰胺 6, 9、聚酰胺 6, 12、聚酰胺 4, 6、聚酰胺 12, 12、聚酰胺 11、聚酰胺 12 和聚乳酸。

聚醚酯酰胺

本发明的聚醚酯酰胺在本领域中公知，例如选自专利 US3, 839, 245、4, 230, 838、4, 332, 920、5, 096, 995、5, 604, 284、5, 652, 326 和 5, 886, 098 中披露的脂肪族和芳香族聚醚酯酰胺，此处引入其内容作为参考。

脂肪族聚醚酯酰胺例如为专利 US3, 839, 245、4, 230, 838 和 4, 332, 920 中披露的那些。

芳香族聚醚酯酰胺例如为专利 US5, 096, 995、5, 604, 284、5, 652, 326 和 5, 886, 098 中披露的那些。

普遍意义上，本领域公知的以及本发明的聚醚酯酰胺包含由酯基连接在一起的聚酰胺和聚醚链段。它们例如从多胺、多元羧酸和聚亚氧烷基二醇来制备。在最简单意义上，它们是带羧端基的聚酰胺（二羧酸聚酰胺）与聚亚氧烷基二醇的共聚物。

类似地描述芳香族聚醚酯酰胺，其还包含芳香族部分。对于本发明的目的，“芳香族”聚醚酯酰胺是芳香族部分作为聚醚（多元醇）链段的组成部分引入的那些聚醚酯酰胺，例如通过双酚（下文）。

带羧端基的聚酰胺通过常规方法制备，例如通过内酰胺的缩聚、氨基酸的缩聚或者二酸和二胺的缩聚。这些缩聚反应在过量有机二酸存在下进行，生成带羧端基的聚酰胺。

例如从 4-14 个碳原子的内酰胺或氨基酸来制备聚酰胺。

内酰胺的例子为己内酰胺、庚内酰胺、十二内酰胺、十一内酰胺、十二烷醇内酰胺、辛内酰胺和月桂内酰胺。

氨基酸的例子为 ω -氨基己酸、 ω -氨基庚酸、 ω -氨基辛酸、 ω -氨基壬酸、 ω -氨基癸酸、11-氨基十一烷酸和 12-氨基十二烷酸。

聚酰胺可以是二元羧酸与二胺例如聚酰胺 6, 6、6, 9、6, 10、6, 12 和 9, 6 的缩合产物；1, 6-己二胺与己二酸、壬二酸、癸二酸、1, 12-十二烷二酸的缩合产物；以及壬二胺与己二酸的缩合产物。

适宜的二胺包括乙二胺、丙二胺、1, 4-丁二胺、1, 5-戊二胺、1, 6-己二胺、1, 7-庚二胺、1, 8-辛二胺、1, 10-癸二胺、1, 16-十六烷二胺、3, 4, 5-三甲基-1, 6-己二胺、二聚物二胺（由油酸或类似不饱和酸的聚合得到的二聚酸的二胺）、对苯二甲胺、对苯二胺、1-甲基-2, 4-二氨基苯、N, N'-二甲基苯二胺、1, 4-二氨基环己烷、双-(对-氨基环己基)甲烷、N, N'-二甲基-1, 4-二氨基环己烷、哌嗪、2, 5-二甲基哌嗪、异佛乐酮二胺、N-油基-1, 3-二氨基丙烷、N-椰油-1, 3-丙二胺、甲基亚氨基双丙胺以及类似物。

适宜的二酸是羧二酸，例如具有 4-56 个碳原子、如 6-20 个碳原子的直链或支链的脂肪族或环脂族羧二酸或芳香族二酸，例如丁二酸、己二酸、辛二酸、戊二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、十一碳二酸、十二碳二酸、十三碳二酸、十六碳二酸、得自不饱和脂肪酸聚合的二聚酸、对苯二酸、邻苯二酸、间苯二酸、联苯甲酸、萘二羧酸、3-磺基邻苯二酸碱金属盐、1, 4-环己烷二羧酸、二环己基-4, 4'-二羧酸以及类似物。芳香族二酸可以被一种或多种其它取代基取代，例如卤素如氯或溴；或 1-8 个碳原子的烷基或烷氧基；或者次硫酸基。

聚醚链段可从聚亚氧烷基乙二醇制备。聚亚氧烷基乙二醇例如为聚乙二醇和聚丙二醇。

聚醚链段为线形或支链化的，例如聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯、聚氧乙丙烯、聚氧正丁烯、聚氧正癸烯、其混合物或其共聚物。

聚醚酯酰胺共聚物的聚亚氧烷基乙二醇部分（聚醚链段）的数均分子量为约 200-约 6, 000，例如约 400-约 3, 000。二羧基聚酰胺部分（聚酰胺链段）的数均分子量为约 200-约 15, 000，例如约 300-约 10, 000、或者约 500-约 5, 000。

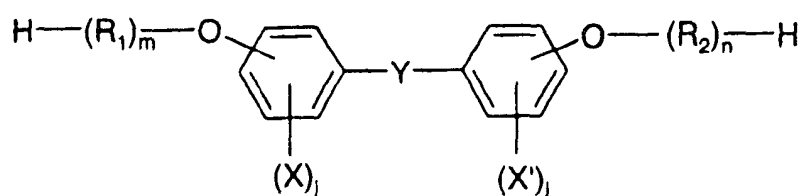
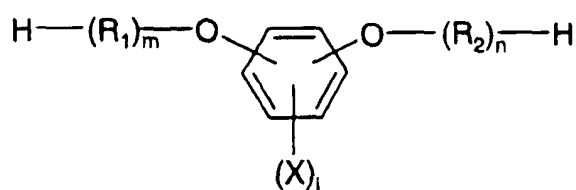
例如在脂肪族聚醚酯酰胺的情形中，羧基得自己二酸、癸二酸、对苯二酸或间苯二酸或 3-磺基间苯二酸碱金属盐，并且聚亚氧烷基乙二醇为聚乙二醇。

以与上述脂肪族聚醚酯酰胺相似的方式，制备例如专利

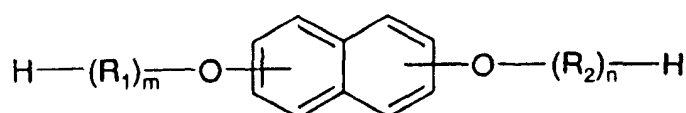
US5,096,995、5,604,284、5,652,326 和 5,886,098 的芳香族聚醚酯酰胺。

芳香族聚醚酯酰胺与脂肪族聚醚酯酰胺相似，并且另外包含至少一种芳香族二醇。

附加的芳香族二醇组分由下式表达：



和



其中：

R_1 和 R_2 独立地为环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃、环氧癸烷、或者是共环氧化的乙烷/丙烷基，

Y 是二价键、1-6 个碳原子的亚烷基、亚烷基、环亚烷基、芳基亚烷基、O、SO、SO₂、CO、S、CF₂、C(CF₃)₂ 或 NH，

X 和 X' 独立地为直链或支链的 1-6 个碳原子的烷基、6-10 个碳原子的芳烷基、芳基、卤素、磺酸或磺酸盐，

j 为 0-4，以及

m 和 n 独立地为 1-68。

本芳香族二醇含有聚氧化烯单元。

芳香族聚醚酯酰胺可以基本上从具有羧基链端的聚酰胺低聚体和该含有聚氧化烯单元的芳香族二醇来制备。

芳香族聚醚酯酰胺的聚醚链段可以包含一种或多种该含有聚氧化

烯单元的芳香族二醇，或者可以选择包含至少一种该芳香族二醇和至少一种脂肪族聚亚氧烷基乙二醇。

芳香族聚醚酯酰胺的芳香族二醇例如含有双酚化合物。即，它们衍生自双酚化合物。在这种情形中，芳香族二醇是聚亚氧烷基化的双酚。

双酚化合物的例子为二羟基联苯；C-烷基取代的双酚；卤代双酚；亚烷基双酚，如双酚 F；亚烷基双酚，如双酚 A、环亚己基双酚和双三氟甲基亚甲基双酚；芳基亚烷基双酚；双酚 S 和羟基苯甲酮。这些化合物中的特定例子是亚烷基双酚，例如双酚 A。

例如，本发明的芳香族聚醚酯酰胺可以是双酚 A 的环氧乙烷加成物与具有羧基链端的低聚物的反应产物，所述低聚物从 ϵ -己内酰胺和己二酸制备。

在本发明的特定实施方式中，聚醚酯酰胺基本上由衍生自物质 (1) 和 (2) 的残基构成：(1) 为具有羧端基和约 200-约 15,000 的数均分子量的聚酰胺低聚物，(2) 为具有约 200-约 6,000 的数均分子量的聚亚氧烷基化双酚化合物。

例如羧基衍生自己二酸、癸二酸、对苯二酸或间苯二酸或 3-磺基间苯二酸碱金属，聚亚氧烷基化的双酚化合物是聚亚氧烷基化的亚烷基双酚。

例如聚亚氧烷基化的双酚是双酚 A 的环氧乙烷加成物。

基于聚合物的重量，组分 i) 的聚醚酯酰胺可以以约 0.5wt %-约 15wt % 的量存在，例如约 1wt %-约 10wt %、例如约 2wt %-约 8wt % 或约 4wt %-约 6wt %。例如，基于聚合物的重量，组分 i) 的聚醚酯酰胺以约 0.5wt %-约 10wt %、约 0.5wt %-约 8wt % 或约 0.5wt %-约 6wt % 的量存在。例如，基于聚合物的重量，组分 i) 的聚醚酯酰胺以约 1wt %-约 15wt %、约 2wt %-约 15wt % 或约 4wt %-约 15wt % 的量存在。例如，基于聚合物的重量，组分 i) 的聚醚酯酰胺以约 4wt %-约 8wt % 的量存在。

预计可以使用脂肪族和芳香族聚醚酯酰胺的混合物。

迁移抗静电添加剂

例如，迁移抗静电添加剂选自烷基磺酸盐。

本烷基磺酸盐包含直链或支链的 C_2 - C_{12} 的烷基链，例如直链或支链的 C_{10} - C_{18} 烷基链。

烷基链例如为乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、廿二烷基、廿四烷基以及相应的支链异构体。

该盐的阳离子例如为碱金属阳离子、碱土金属阳离子或锌阳离子。

例如，碱金属阳离子、碱土金属阳离子或锌阳离子选自 Li、Na、K、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba 和 Zn。例如，该阳离子选自 Li、Na、K、Ca、Mg 和 Zn。

本烷基磺酸盐例如为 C_{10} - C_{18} 烷基磺酸钠盐的混合物：CAS # 68037-49-0。

本烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺包含直链和支链的 C_2 - C_{12} 烷基链，例如直链或支链的 C_{10} - C_{18} 的烷基链。例如，本烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺为氢化牛脂双(2-羟乙基)胺、十三烷基双(2-羟乙基)胺、十五烷基双(2-羟乙基)胺、十二烷基双(2-羟乙基)胺、氢化牛脂双(2-羟乙基)酰胺、十三烷基双(2-羟乙基)酰胺、十五烷基双(2-羟乙基)酰胺或十二烷基双(2-羟乙基)酰胺。

例如，本烷基二乙醇酰胺是十二烷基双(2-羟乙基)酰胺：CAS # 120-40-1 (十二酰胺二乙醇胺)。

组分 ii) 的该迁移抗静电添加剂例如是单一化合物，或者是选自烷基磺酸盐、烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺的化合物的结合物。

基于聚合物的重量，以约 0.05wt % - 约 2wt %、例如约 0.1wt % - 2wt %、例如约 0.05wt % - 约 1wt %、例如约 0.1wt % - 约 1wt % 的量使用组分 ii) 的该迁移抗静电添加剂比较有利。

组分 i) 对 ii) 的重量比例例如为约 1:1 - 约 150:1，例如约 2:1 - 约 100:1，例如约 4:1 - 约 80:1，例如约 10:1 - 约 50:1。

本聚合物组合物可以含有其它的添加剂。这些附加的添加剂主要来自热稳定剂和/或光稳定剂。热稳定涵盖其加工和使用期间(长期稳定性)。所述添加剂为本领域技术人员所公知，其中的绝大部分可从

商业获得。

适宜的添加剂例如为：

1. 抗氧化剂

1.1 烷化一元酚，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；侧链为直链或支链的壬基苯酚，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 烷基硫甲基苯酚，例如 2,4-二辛基硫甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛基硫甲基-6-乙基苯酚、2,6-二十二烷基硫甲基-4-壬基苯酚。

1.3 氢醌和烷化氢醌，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-4-十八烷氧基氢醌、2,6-二叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、硬脂酸 3,5-二叔丁基-4-羟苯酯、己二酸双-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)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 氢化硫代二苯基醚，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-甲基苯酚)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-甲基苯酚)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯酚)-3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)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]对苯二酸酯、1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苯酚)丁烷、2,2-双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)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醋酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基醋酸酯、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)二硫代对苯二酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物、异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟苄基巯基醋酸酯。

1.8 羟苄化的丙二酸酯, 例如二-十八烷基-2,2-双-(3,5-二叔丁基-2-羟苄基)-丙二酸酯、二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)-丙二酸酯、二-十八烷硫乙基-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 芳香族羟苄基化合物, 例如 1,3,5-三-(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)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-羟基苄基胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基氧基)-1,3,5-

三嗪、1,3,5-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)异三聚氰酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异三聚氰酸酯、2,4,6-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三-(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异三聚氰酸酯。

1.11 苄基膦酸酯，例如二甲基-2,5-二叔丁基-4-羟苄基膦酸酯、二乙基-3,5-二叔丁基-4-羟苄基膦酸酯、二-十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟苄基膦酸酯、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-羟苄基磷酸的单乙酯的钙盐。

1.12 酰基氨基苯酚，例如4-羟基十四苯胺、4-羟基十八苯胺、辛基 N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸酯。

1.13 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与以下物质的酯：一元或多元醇，例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异三聚氰酸酯、N,N'-双(羟乙基)乙二酰二胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三甲氧基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂[2.2.2]二环辛烷。

1.14 β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与以下物质的酯：一元或多元醇，例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异三聚氰酸酯、N,N'-双(羟乙基)乙二酰二胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三甲氧基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂[2.2.2]二环辛烷。

1.15 β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与以下物质的酯：一元或多元醇，例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异三聚氰酸酯、N,N'-双(羟乙基)乙二酰二胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三甲氧基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂[2.2.2]二环辛烷。

1.16 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基醋酸与以下物质的酯：一元或多元醇，例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异三聚氰酸酯、N,N'-双(羟乙基)乙二酰二胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基己二醇、三甲氧基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂[2.2.2]二环辛烷。

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-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)酰肼、N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]乙二酰二胺(由Uniroyal提供的Naugard®XL-1)。

1.18 抗坏血酸(维生素C)

1.19 Aminic 抗氧化剂，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-叔丁基-辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化的二苯胺，例如p,p'-二叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二酰基氨基苯酚、4-十八酰基氨基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、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、叔辛基化的N-苯基-1-萘胺、单烷基化的与双烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、单烷基化的与双烷基化的壬基二苯胺的混合物、单烷基化的与双烷基化的十二碳二苯胺的混合物、单烷基化的与双烷基化的异丙基/异己基二苯胺的混合物、单烷基化的与双烷基化的叔丁基二

苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪与吩噻嗪、单烷基化的与双烷基化的叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、单烷基化的与双烷基化的叔辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-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. UV 吸收剂和抗光剂

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'-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 的酯交换反应；[R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂-]_n，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'-(α , α -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-羟基苯酮，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 取代或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、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、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-羟基苯甲酸十六烷酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4, 6-二叔丁基苯酯。

2.4 丙烯酸酯，例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸异辛酯、 α -碳甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对-甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对-甲氧基肉桂酸丁酯、 α -碳甲氧基-对-甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -碳甲氧基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

2.5 镍化合物，例如 2, 2'-硫-双[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯酚]的镍络合物，例如 1:1 或 1:2 络合，具有或不具有附加的配位体如正丁胺、三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺；二丁基二硫氨基甲酸镍；单烷基酯的镍盐，例如甲酯或乙酯；4-羟基-3, 5-二叔丁基苄基膦酸的镍盐；酮肟的镍络合物，例如十一酮肟 2-羟基-4-甲基苯酯；1-苯基-4-十二烷酰基-5-羟基吡唑，具有或不具有附加的配位体的镍络合物。

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(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)丁二酸酯、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、1-(2-羟乙基)-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶与丁二酸的缩合物、N, N'-双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与 4-叔辛氧基-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)次氨基三乙酸酯、四(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 2, 3, 4-丁烷四元羧酸酯、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、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物、2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与1,2-双(3-氨基丙氨基)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-与4-十八烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物、1,2-双(3-氨基丙氨基)乙烷与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]); N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十六烷基琥珀酰亚胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十六烷基琥珀酰亚胺、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-偶氮-4-氧代-螺[4,5]癸烷、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-偶氮-4-氧代-螺[4,5]癸烷与表氯醇的反应产物、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-甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺、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[甲基丙基-3-氧-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷、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 乙二酰二胺，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'-二叔丁基草酰替苯胺、2,2'-二十二烷氧基-5,5'-二叔丁基草酰替苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰替苯胺、N,N'-双(3-二甲氨基丙基)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'-二叔丁基草酰替苯胺的混合物、邻-与对-甲氧基-双取代草酰替苯胺的混合物以及邻-与对-乙氧基-双取

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-丁氧基-丙基氧)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-羟丙基氧]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

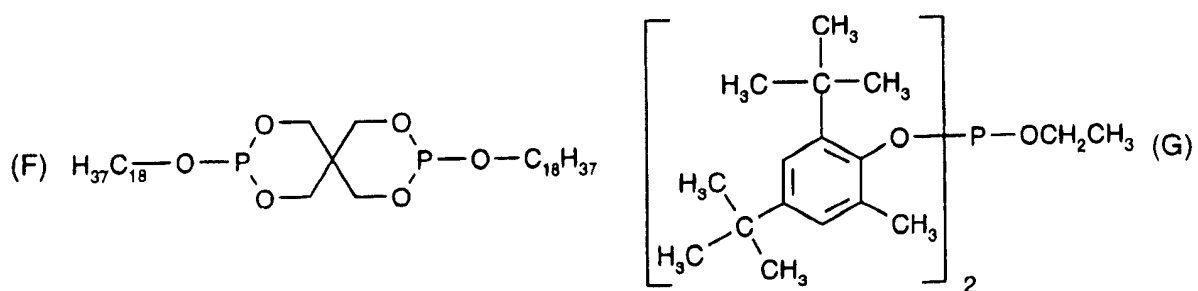
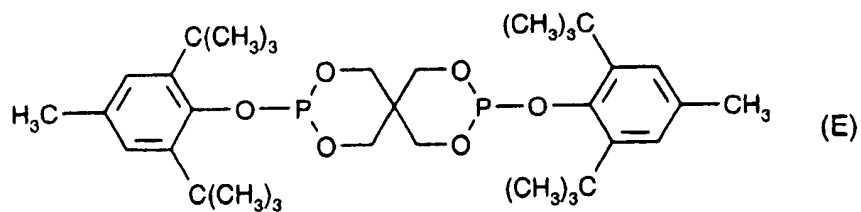
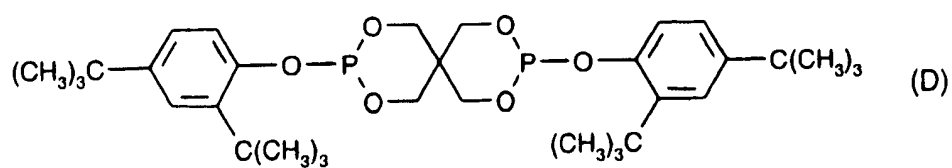
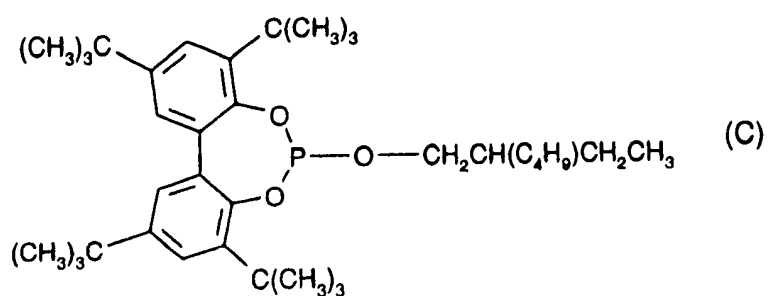
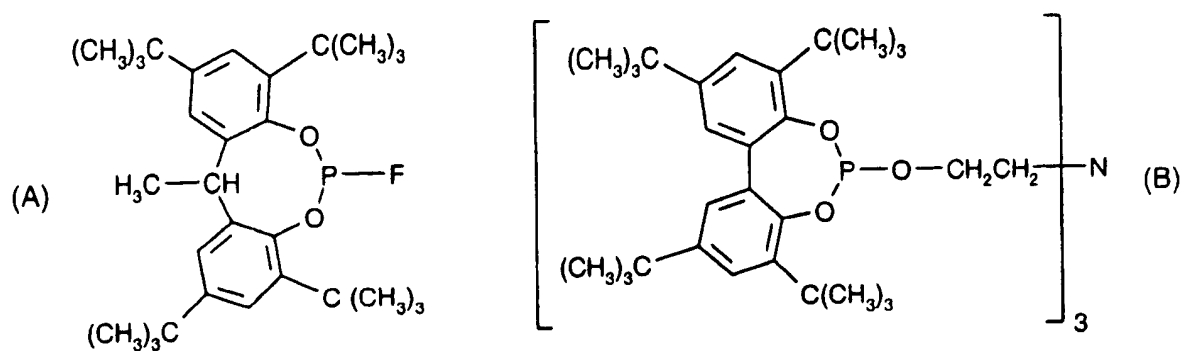
3. 金属钝化剂，例如 N,N'-二酚草酰胺、N-水杨醛基-N'-水杨酰基肼、N,N'-双(水杨酰基)肼、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)肼、3-水杨酰基氨基-1,2,4-三唑、双(苯亚甲基)乙二酰基二酰肼、草酰替苯胺、间苯二酰基二酰肼、癸二酰基双苯基酰肼、N,N'-二乙酰基己二酰基二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)乙二酰基二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)硫代丙酰基二酰肼。

4. 亚磷酸酯和膦酸酯，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)酯、二亚磷酸二硬脂·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)·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、三亚磷酸酯三硬脂山梨醇酯、二磷酸四(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-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂 phosphocin、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂 phosphocin、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、2,2',2''-次氮基[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-diyl)亚磷酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-diyl)亚磷酸酯。

特别优选的是以下亚磷酸酯：

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-十七烷基-N-十八烷基羟胺、衍生自氧化牛脂胺的 N,N-二烷基羟胺。

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、衍生自氧化牛脂胺的 N,N-二烷基羟胺的硝酮。

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酸酯。

8. 过氧化物清除剂，例如 β -硫代二丙酸的酯，如月桂酯、硬脂酸酯、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、二硫化二-十七烷、四（ β -十二烷基巯基）丙酸季戊四醇酯。

9. 聚酰胺稳定剂，例如与碘化物和/或磷化合物结合的铜盐、和二价锰盐。

10. 碱性共稳定剂，例如三聚氰胺、聚乙烯吡咯烷酮、双氰胺、三聚氰酸三烯丙酯、尿素衍生物、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、山嵛酸镁、硬脂酸镁、蓖麻醇酸钠、棕榈酸钾、2,3-邻苯二酚(酸)锑或 2,3-邻苯二酚(酸)锌。

11. 成核剂，例如无机物，诸如：滑石；金属氧化物，如二氧化钛或氧化镁；磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐，优选碱土金属的这些盐；有

机化合物，诸如：一元或多元羧酸及其盐，例如 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，如离子型共聚物（离聚物）。

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

13. 其它添加剂，例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变调节添加剂、催化剂、流动控制剂、荧光增白剂、防火剂、抗静电剂和发泡剂。

14. 苯并呋喃酮和吡啶满酮，例如专利 US4, 325, 863、US4, 338, 244、US5, 175, 312、US5, 216, 052、US5, 252, 643、DE-A-4316611、DE-A-4316622、DE-A-4316876、EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 中披露的那些，或 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。

适宜的润滑剂例如为：

褐煤蜡、脂肪酸酯、PE 蜡、酰胺蜡、多元醇偏酯、部分皂化的 PE 蜡、所谓的混合酯氯化石蜡、甘油酯、碱土金属皂或脂肪酮，例如 DE4204887 中所描述。适宜的润滑剂还描述在“Taschenbuch der Kunststoffadditive”中，R. Gachter 和 H. Muller 编著，Hanser Verlag, 第 3 版，1990，第 443-503 页。其它的润滑剂实施方式，尤其是润滑剂的结合物，描述在 EP0062813 和 EP0336289 中。

本发明还涉及一种抗静电添加剂混合物，包含：

i) 至少一种选自聚醚酯酰胺的永久抗静电添加剂；和

ii) 至少一种选自烷基磺酸盐、烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺的迁移抗静电添加剂。

本发明还涉及一种制备抗静电抛光的聚合物的方法，该聚合物选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚乳酸，该方法包括在研光机、搅拌器、捏合机或挤出机中将一种添加剂混合物与所述聚合物混合，该添加剂混合物包含：

i) 至少一种选自聚醚酯酰胺的永久抗静电添加剂；和

ii) 至少一种选自烷基磺酸盐、烷基二乙醇胺和烷基二乙醇酰胺的迁移抗静电添加剂；

将该添加剂以此或者以其单个组分的形式以及和非必须的其它添加剂一起与所述聚合物进行混合。

本发明的组合物可以以公知的方法制备，例如用诸如研光机、搅拌器、捏合机、挤出机等装置将所述抗静电添加剂以及非必须的其它添加剂与聚合物混合。可以单独或者以相互混合的形式加入添加剂。也可以采用原批。

本发明抗静电抛光的聚合物可用公知的方法制成期望的形状。这种方法例如为研光、挤出、喷涂、旋压、压熔、离心浇铸、热成型或挤出发泡。也可将该抗静电抛光的聚合物加工成泡沫制品。

该抛光的抗静电聚合物制品例如是纤维、膜、模制品和泡沫制品。加工温度取决于所用聚合物，通常为 100℃-250℃。

本发明的再一个方面是上述抗静电添加剂混合物的用途，用于给选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚乳酸的聚合物基底赋予抗静电性质。

以下实施例详细阐述本说明。除非提到，否则文中的份数和百分量都以重量计。

实施例 1

实验

在 Turbula 搅拌器中将聚合物树脂与抗静电添加剂混合 15-20 分钟。总制剂量为 1000g。然后用 27mm Leistritz 双螺杆挤出机将该混合物挤出。在对 LDPE 为 218-246℃ (425-475°F)、对 PP 为 199-210℃ (390-410°F)、对 PLA 为 160-189℃ (320-375°F) 下实施挤出操作。用切割机将所得的树脂造粒。然后用 MPM 吹膜挤出机将 LDPE 和 PP 粒状树脂制膜。将 PLA 树脂注模成板。用 Hills 纤维挤出机将粒状 PP 纺成 PP 纤维。纺成的纤维约为 15dpf。

在 LDPE 和 PP 膜以及 PLA 板上用 ETS(电子技术系统) Static Decay Meter 测量静电衰减时间。结果在下表中。100 秒的测量结果差。将 >100 秒的测量结果记录为 100 秒。

表面电阻率以欧姆/方 (ohms/sq) 计。值越低，试样的导电性越强。
抗静电添加剂

迁移：

添加剂 M1: C₁₀-C₁₈ 烷基磺酸钠盐的混合物, CAS# 68037-49-0

添加剂 M2: 月桂基双(2-羟乙基)酰胺, CAS#120-40-1

永久：

添加剂 P1: 己二酸与氮杂环三癸-2-酮及 α-氢-ω-羟基聚(氧-1,2-乙烷 diyl) 的聚合物, CAS# 70290-02-7

添加剂 P2: 47% 的己二酸与氮杂环三癸-2-酮及 α-氢-ω-羟基聚(氧-1,2-乙烷 diyl) 的聚合物, CAS# 70290-02-7; 50% 的氮杂环三癸-2-酮均聚物, CAS#25038-74-8; 和 2% 的高氯酸钠盐一水合物, CAS# 7791-07-3。

添加剂的量是基于总制剂的重量百分量。

聚丙烯 (PP) 膜

静电衰减时间 (秒)			
抗静电添加剂	初始	1 周	4 周
无	100	100	100
1 % M1	100	18.3	0.67
4 % P1	100	100	100

8 % P1	100	100	100
4 % P2	100	100	100
8 % P2	100	100	100
1 % M1 + 4 % P1	1.58	0.13	0.05
1 % M1 + 8 % P1	0.11	0.05	0.04
1 % M1 + 4 % P2	1.22	0.10	0.07
1 % M1 + 8 % P2	0.03	0.01	0.01

聚丙烯 (PP) 纤维

表面电阻率 (欧姆/方)				
抗静电添加剂	初始	第一次洗涤 后 1 天	第二次洗涤后 1 天	第二次洗涤 后七周
无	5.8E+09	1.0E+15	8.9E+14	1.0E+15
1 % M1	5.7E+09	5.5E+14	1.8E+15	4.7E+14
1 % M2	5.4E+09	3.2E+14	1.9E+15	5.9E+14
5 % P2	3.4E+09	4.6E+13	1.7E+14	1.2E+14
1 % M1 + 5 % P2	3.0E+09	8.9E+12	2.7E+13	2.3E+12
1 % M2 + 5 % P2	4.4E+09	4.6E+12	5.3E+12	4.1E+12

聚乳酸 (PLA) 板

静电衰减时间 (秒)					
抗静电添加剂	1 天	5 天	2 周	1 个月	2 个月
无	100	100	100	100	100
1.0 % M1	100	0.75	0.74	0.50	0.64
4 % P2	100	100	100	100	100
1 % M1 + 4 % P2	3.10	1.32	0.96	0.78	0.82

低密聚乙烯 (LDPE) 膜

静电衰减时间 (秒)					
抗静电添加剂	7 天	14 天	1 个月	2 个月	4 个月
无	100	100	100	100	100

0.05 % M1	100	100	100	100	100
0.2 % M1	100	100	100	100	100
4 % P2	100	100	100	100	100
6 % P2	100	8.85	5.81	100	2.53
0.05 % M1 + 4 % P2	0.79	0.29	0.24	0.88	0.26
0.2 % M1 + 4 % P2	0.04	100	0.04	0.08	0.03
0.05 % M1 + 6 % P2	0.31	0.07	0.15	0.04	0.10
0.2 % M1 + 6 % P2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02