



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89100455.6

[51] Int.Cl⁺
C08L 23/08

[43] 公开日 1989年8月16日

[22] 申请日 89.1.26

[30] 优先权

[32]88.1.29 [33]GB [31]8801995

[32]88.2.29 [33]GB [31]8804726

[32]88.2.10 [33]GB [31]8803035

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 约翰斯雷普马利·西里尔
汉德利克·凡德威格

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 王 杰

C08L 23/14 C08K 5/13

说明书页数: 10 附图页数:

[54] 发明名称 共聚物组合物

[57] 摘要

稳定共聚物组合物, 其中含有由一氧化碳与烯属
不饱和化合物构成的交替共聚物和 0.03-3.0% (重)
能够产生空间位阻的酚类化合物。

权 利 要 求 书

1. 稳定共聚物组合物，其特征在于含有由一氧化碳与烯属不饱和化合物构成的交替共聚物和0.03—3.0%（重）能够产生空间位阻的酚类化合物或选自下列组分的混合物

1) 二酚类和三酚类烷烃，

2) 三酚类（烷基）苯，

3) 三酚类氰尿酸酯，

4) 羟基苯基取代脂族一元羧酸和N, N' -双（羟烷基）草酰胺的对称二酯，

5) 一种含有下列组分的混合物：

(a) 含有n个碳原子并带有终端空间位阻酚取代基的一价羧酸的烷基酯，其中烷基含有8—30个碳原子，

(b) 如上述4)所定义的二酯，

(c) 羟苯基取代脂族一元羧酸的和二、三或四氧化烯二醇的对称二酯，和/或

(d) 对称羟苯基取代N, N' -二链烷酰基胍；另外还含有下列组分：

(e) O_2 - 芳香胺，和/或

(f) 通式为 $B^1 - O - O - (CH_2)_p - S - (CH_2)_q - O - O - B^2$ 的化合物式中p和q为整数1—6， B^1 和 B^2 为 O_2 - 烷基，n为整数1—7。

2. 按照权利要求1所述的组合物，其中酚类化合物(1)为二(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基)甲烷。

3. 按照权利要求1所述的组合物，其中酚类化合物(1)为二-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-甲烷。

4. 按照权利要求1所述的组合物, 其中酚类化合物(1)为1, 1, 2-三(4-羟基-3-叔丁基-6-甲基)丙烷。

5. 按照权利要求1所述的组合物, 其中酚类化合物(3)为三(4-羟基-3, 5-二叔丁基苄基)氰尿酸酯。

6. 按照权利要求1所述的组合物, 其中酚类化合物(2)为1, 3, 5-三(4-羟基-3, 5-二叔丁基苄基)-2, 4, 6-三甲苯。

7. 按照权利要求1所述的组合物其中酚类化合物(4)为N, N'-二(2-羟乙基)草酰胺和3-(4-羟基-3, 5-二叔丁基苄基)-丙酸的二酯。

8. 按照权利要求1所述的组合物, 其中酚类化合物(5a)为3-(3, 5-二仲或叔烷基-4-羟苄基)丙酸和C₁₅-21-元脂肪醇的酯。

9. 按照权利要求1所述的组合物, 其中酚类化合物(5b)为3-(3, 5-二仲或叔烷基-4-羟苄基)丙酸和N, N'-二羟基C₂-8烷基草酰胺的二酯。

10. 按照权利要求1所述的组合物, 其中酚类化合物(5c)为3-(3-烷基, 5-仲或叔烷基-4-羟苄基)丙酸和三氧化亚烷基二醇的二酯, 其中亚烷基含2-6个碳原子。

11. 按照权利要求1所述的组合物, 其中酚类化合物(5d)为N, N'-二[3-(3, 5-二仲或叔烷基-4-羟苄基)丙酰基]-胍。

12. 按照权利要求1-11中任一项所述的组合物, 其中化合物(5e)为二苯胺。

13. 按照权利要求12所述的组合物, 其中二苯胺为4, 4'

一二(苄基)-二苯胺，其中的苄基和苯基可连接一个或多个烷基取代基。

14. 按照权利要求12所述的组合物，其中二苯胺为苯胺基二苯胺。

15. 按照权利要求1—11中任一项所述的组合物，其中化合物(5e)为1,8-二氨基苯，其中的一个或两个氮原子可连接有一个或两个烷基。

16. 按照权利要求1—15中任一项所述的组合物，其中混合物(5)另外还含有0.2—1.0%(重)作为具有空间位阻的添加剂(g)——吡啶。

17. 按照权利要求1—16中任一项所述的组合物，其中化合物(5f)中的p与q为2。

18. 按照权利要求1—17中任一项所述的组合物，其中化合物(5f)中的R¹和R²为O₁，烷基。

19. 按照权利要求1—18中任一项所述的组合物，其中共聚物为乙烯/CO共聚物。

20. 按照权利要求1—18中任一项所述的组合物，其中共聚物为乙烯/CO/丙烯三元共聚物。

21. 按照权利要求1所述的组合物，其中含有0.05—1.1.5%(重)化合物(5a)、(5b)、(5c)和(5d)以及0.05—1.5%(重)芳香胺。

22. 按照权利要求1所述的组合物，其中含有0.05—1.0%(重)化合物(5a)和0.1—2.0%(重)化合物(5f)。

共聚物组合物

本发明涉及含有特定添加剂的共聚物组合物。相关共聚物的特征在于具有其中A为烯属不饱和化合物衍生单元的交替结构 $[A-OO]_n$ ，“共聚物”一词包括含有不同单元A的三元共聚物。由乙烯、一氧化碳和丙烯或丁烯构成的共聚物可作为适宜的三元共聚物参考实例。

如美国专利—A 3 6 9 4 4 1 2、欧洲专利—A 1 2 1 9 6 5和欧洲专利—A 1 8 1 0 1 4所述，上述相关交替共聚物及其制备方法已为人们所知。尽管这些共聚物具备引人注目的物理及机械性能如良好的屈服应力、抗张强度、冲击强度和弯曲模量，但是其加工稳定性及其使用期稳定性仍有待改进。

申请人业已发现，很多对于聚酰胺、聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯以及各种其它日用品热塑性塑料和工程热塑性塑料能够起到很好效果的工业热稳定剂无法对乙烯/一氧化碳共聚物产生充分的热稳定作用。因此，令人惊奇地发现少量非常有限的添加剂可以使热稳定性得到合乎要求的改善。更为令人惊奇的是业已发现作为聚烯烃的最重要的热稳定剂，3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸的正十八烷基酯在被单独使用时无法达到可被接受的热稳定作用，而当该物质与其它选出的热稳定剂组合使用时便可产生所需的稳定效果。

本发明提供得到稳定的共聚物组合物，其中含有由一氧化碳和烯属不饱和化合物构成的交替共聚物以及以共聚物重量为基准计0.03—3.0%具有空间位阻的酚类化合物或选自下列物质的混合物

- 1) 二酚类和三酚类烷烃,
- 2) 三酚类(烷基)苯,
- 3) 三酚类氰尿酸酯,
- 4) 羟基苯基取代脂族一元羧酸和N, N' - 双(羟烷基)草酰胺的对称二酯,

5) 一种含有下列组分的混合物:

(a) 含有n个碳原子并带有终端空间位阻酚取代基的一价羧酸的烷基酯, 其中烷基含有8—30个碳原子,

(b) 如上述4) 所定义的二酯,

(c) 羟苯基取代脂族一元羧酸和二、三或四氧化烯二醇的对称二酯, 和/或

(d) 对称羟苯基取代N, N' - 二链烷酰基肼; 另外还含有下列组分:

(e) C_{12-18} 芳香胺, 和/或

(f) 通式为 $R^1 OOO - (CH_2)_p - S - (CH_2)_q - OOO R^2$ 的化合物, 式中p和q为整数1—6, R^1 和 R^2 为 C_6-14 烷基, n为整数1—7。

化合物(1)以取代甲烷、乙烷和丙烷为佳, 其中包括1, 1' - 和1, 2 - 取代乙烷、1, 1, 1 - 、1, 1, 2 - 、1, 1, 3 - 和1, 2, 3 - 取代丙烷。取代基以羟苯基和羟基苄基为佳, 其中芳核带有至少一个、以两个为佳能够产生空间位阻的烷基, 例如异丙基、异丁基、异戊基、叔丁基和叔戊基, 其它取代基可以是一个或多个 C_{1-6} 烷基, 适宜的为甲基或乙基。适用的这类化合物如实施例所列举。且以后者为最佳。其它适用的有代表性实例为:

1, 1-双-(2-羟基、3-叔丁基、5-乙苯基)乙烷
 1, 2-双-(2-羟基、3-叔丁基、5-乙苯基)乙烷
 1, 2-双-(2-羟基、3-叔丁基、5-甲苯基)丙烷
 1, 1-双-(2-羟基、3-叔丁基、6-甲苯基)丙烷
 1, 1, 2-三-(2-羟基、3-叔丁基、4-甲苯基)丙烷
 双-(2-羟基、3-叔丁基、5-正丁苯基)甲烷
 双-(4-羟基、3-叔丁基、5-甲苯基)甲烷
 1, 2, 3-三-(2-羟基、3-叔丁基苯基)丙烷
 1, 2-双-(2-羟基、3-叔丁基苯基)乙烷
 1, 2-双-(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基)乙烷
 1, 2, 3-三-(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基)丙烷
 双-(4-羟基-3-叔戊基苯基)甲烷。

化合物(2)以三-(3-叔丁基-4-羟基苯基)苯、三-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、三-(3-叔丁基-4-羟基苄基)苯和三-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯为佳。其中的苯基或苄基以位于中心苯核的1、3、5、位为佳，而中心苯核上的其它位置则连接有O₁—烷基，以甲基或乙基为佳。尤其以2, 4, 6-某中心芳核为佳。除了叔丁基以外，还可以采用其它具有空间位阻的基团如异丙基、异戊基、异丁基或叔戊基。以化合物1, 3, 5-三-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2, 4, 6-三甲苯为最佳。

化合物(3)以三-(2, 或4-羟基苯基)氰尿酸酯和三-(2-或4-羟基苄基)氰尿酸酯为佳，其中含有一个或二个能够产生空间位阻并且与羟基相连的烷基。因此，中心氰尿酸酯核上适宜的苯基或苄基取代基选自3, 5-二叔丁基-4-羟基、3, 5-二叔戊基

—4—羟基、3—叔丁基—2—羟基、3—异丙基—2—羟基、3—异戊基—5—甲基—4—羟基、3—叔丁基—4—羟基—5—正丙基苯基和3—叔丁基—4—羟基—5—正丙基苄基。

其中最为可取的是三—(4—羟基—3,5—二叔丁基苄基)氰尿酸酯。

化合物(4)以N, N'—双(羟基O₁—。正烷基)草酰胺和在其端位上连接2或4—羟基苯基的O₂—。—元羧酸的二酯为佳。在酚羟基的至少一个邻位上应该有一个能够产生空间位阻的烷基,以具有两个这种基团为佳。最佳化合物(4)为N, N'—双(2—羟基乙基)草酰胺和3—(4—羟基—3,5—二叔烷基苯基)丙酸的对称酯。其制备方法见实施例1。

共聚物的重均分子量以至少为2000为佳,更好的是以至少为6000为佳。其它较好的共聚物包括OO/乙烯共聚物和乙烯/OO/丙烯三元共聚物。

能够产生空间位阻的酚热稳定剂(5a)以其中烷基为棕榈基、硬脂酰、十八烷基或二十烷基之类由O₁—。脂族醇衍生得到的基团的酯类为佳。由于4—羟基—3,5—二仲或叔烷基—苯基是较好的能够产生空间位阻的酚,所以叔丁基是能够产生位阻的最佳烷基取代基。上述酯中的酸部分以短链酸为佳,如乙酸、丁酸、戊酸或己酸,并且以丙酸为最佳。其中最为有效的化合物如实施例2所述。

同样,各种热稳定剂(5b)和(5d)中能够产生空间位阻的酚取代基以选自4—羟基—3,5—二仲或叔烷基苯基为佳,并且最好是其3—或5—位上连接有叔丁基。

稳定剂(5b)中的醇部分最好含有诸如羟基O₂—。烷基之类的羟烷基,并且以羟基亚乙基为佳。酸部分最好是选自羟苯基取代的

O_2 -：脂族酸（该碳数不包括羟苯基取代基在内），并且以被取代的丙酸为佳。实施例2给出的是最佳热稳定剂（5b）

在稳定剂（5c）中，较好的酚取代基选自4-羟基-3-烷基-5-仲或叔烷基苯基和4-羟基-3,5-二仲或叔烷基苯基，醇部分以选自其中亚烷基含有2-6个碳原子的氧化亚烷基二醇为佳，其中又以三甘醇为最佳，酸部分以选自羟苯基取代的 O_2 -：脂族酸（该碳数不包括羟苯基取代基在内）为佳，其中又以被取代的丙酸为佳。最重要的热稳定剂（5c）如实施例2所示。

在被取代的酰肼（5d）中，羟苯基链烷酰基以选自羟苯基 O_2 -：链烷酰基为佳，其中又以丙酰基为最佳。最佳热稳定剂（5d）如实施例2所示。

较好的芳族胺（5e）选自二苯胺如4,4'-二苄基-二苯胺或苯胺基-二苯胺，或选自二氨基苯，以1,8-二氨基苯和N,N,N',N'-四 O_2 -：烷基-1,8-二氨基苯为佳。

在二苯胺中，苯基和苄基可以连接有一个或多个烷基取代基。二苄基二苯胺和苯胺基二苯胺的较好实例为4-苯胺基二苯胺、3-苯胺基二苯胺、2-苯胺基二苯胺、4-苯胺基-2-甲基-2'-乙基-二苯胺、4-(4-乙基苯胺基)-2-正丙基-3'-甲基二苯胺、4,4'-双(α -甲基苄基)-二苯胺、4,4'-双(α -甲基、 α -2-丁基苄基)-2-乙基-3'-甲基二苯胺、N-辛基-二苯胺、N-丙基二苯胺和N-甲基-2-甲基-4'-丁基二苯胺。其中以实施例2所列举的为最佳。

本发明还使用了各种烷基取代的1,8-二氨基苯如N,N'-二甲基-1,8-二氨基苯、3-甲基-7-异丙基-1,8-二氨基苯、N,N'-二乙基-1,8-二氨基苯、N,N-二甲基-N'

—异丙基—1, 8—二氨基苯和N, N, N'—三甲基—1, 8—二氨基苯。

其它适用的芳族胺稳定剂可选自苯胺、4—甲氧基苯胺、4—氨基苯酚、4—甲氧基—2—甲苯胺、3—氨基邻甲苯酚、4—氨基间甲苯酚、4—氨基—2, 5—二甲基酚、3—N, N'—二乙氨基酚、4—戊氧基苯胺、2, 5—二甲氧基苯胺、N—乙基—4—乙氧基苯胺、N, N'—二甲基苯胺、2—氨基苯、1—羟基—4—氨基苯、1—甲氨基—5—羟基苯、3—丙氧基—2—氨基苯、1, 5—二氨基苯、2—二甲氨基—7—二乙氨基苯、1—氨基—4—甲基—8—甲氧基苯、N, N'—二苯基联苯胺、N, N, N', N'—四甲基联苯胺、2, 2'—二甲基联苯胺和4—氨基—4'—甲氧基联苯。

此外，含有混合物5的组合物中还可以含有0.2—1.0% (重) 作为可根据需要存在的共稳定剂的添加剂(8)，这些添加剂选自具有空间位阻的吡啶，以二仲或叔烷基吡啶为佳。最佳共稳定剂为3, 5—二叔丁基吡啶。

在化合物(5f)中，以其中p和q为2和/或R¹和R²为O₁，烷基的化合物为佳。

混合物(5)中各组分的重量比以大约相等为宜，但是也可以在4:1—1:4的范围内变化。

共聚物的重均分子量以至少为2000为佳，以至少为6000为最佳。其它较好的共聚物包括OO/乙烯共聚物和乙烯/OO/丙烯三元共聚物。

添加剂的用量以0.05—1.5% (重) 为佳。当本发明的组合物中含有混合物(5)时，其用量也以此取值范围为佳。因此，适宜的组合物中含有0.05—1.5% (重) 化合物(5a)、

(5b)、(5c)和(5d)和0.05—1.5%(重)芳香胺。另一类适用的组合物中含有0.05—1.0%(重)化合物(5a)和0.1—2.0%(重)化合物(5f)。

其性能得到改进的本发明组合物可被加工成各种制品如纤维、板材、薄膜、层压制品、瓶、管以及具有复杂形状的制品，它们可通过传统的加工工艺如熔体纺丝、挤出、共挤出、吹塑、压塑、注塑和固相加压成形来制作。对于本发明来说，特别重要的应用手段为熔体纺丝、挤出和共挤出。此外，对于所有上述应用来说，特别重要的是成品具有足够的使用期稳定性。

实施例1

对于下列化合物进行热稳定性测定：

(1) 双-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基)-甲烷

(2) 双-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-甲烷

(3) 1,1,2-三-(4-羟基-3-叔丁基-6-甲基)-丙烷

(4) 三-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)氰尿酸酯

(5) 1,3,5-三-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-2,4,6-三甲苯

(6) N,N'-二-(2-羟乙基)草酰胺和3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-丙酸的二酯

(7) * 3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸的正十八烷基酯

(8) * 季戊四醇和3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸的四酯。

标有*的化合物供对比之用。

通过于 250℃ 下压塑具备线型交替结构、结晶熔点为 231℃ 并且特性粘度为 2.3 dl / g 的乙烯/丙烯/—氧化碳三元共聚物，可制得长为 30 mm、宽为 3 mm 且厚为 1 mm 的试样。

将试样置于需氧烘炉进行各种温度的老化试验，其结果示于表 1。用手将所有试样弯曲成 180° 并记录裂缝的外观作为脆性（破坏）的标志。测定在烘箱内加热至破坏现象产生所需时间。

以三元共聚物的重量为基准计，所有热稳定剂的用量为 0.3%（重）。

表 1

添加剂 于不同温度下加热（小时）
至破坏所需时间

	135℃	115℃
1	137	760
2	87	---
3	97	365
4	65	---
5	65	335
6	137	500
7 *	30	161
8 *	28	142

* 供对比之用

该表说明作为商业上优质单一热稳定剂的添加剂 7 和 8 虽然可用于聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺，但是在此却无法表现出令人注目的性能。

实施例 2

对下列化合物的热稳定性进行测试。

(1) 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的正十八烷基酯,

(2) 4,4'-二(α , α -二甲基苄基)-二苯胺,

(3) 4-苯胺基-二苯胺,

(4) N, N, N', N' -四甲基-1,8-二氨基萘,

(5) 2,6-二叔丁基吡啶,

(6) 3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-丙酸和
N, N' -二(2-羟乙基)草酰胺的二酯,

(7) 3-(4-羟基-3-甲基-5-叔丁基苯基)丙酸和三
氧代乙二醇的二酯,

(8) N, N' -二-[3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-丙酰基]肼,

(9) 硫代二丙酸二月桂酯。

通过于 250℃ 下压塑具有交替结构、结晶熔点为 218℃ 并且其特性粘度为 1.82 dl/g (于 60℃ 的间甲苯酚中测得) 的
乙烯/丙烯/一氧化碳三元共聚物, 制备 30 mm 长、3 mm 宽和
1 mm 厚的试样。

按照实施例 1 进行试样的测试, 其结果被示于表 2。

表2

添加剂 **于不同温度下加热 (小时)**
至破坏所需时间

	135℃	115℃	105℃
0.3 (1)*	17	90	210
0.3 (1) +0.3 (2)	70	290	
0.3 (1) +0.3 (8)	40	145	
0.3 (1) +0.3 (4)	30	170	
0.3 (1) +0.3 (4) +0.3 (5)	30	115	
0.3 (6)	73	284	
0.3 (6) +0.3 (2)	80	360	
0.3 (7)*	65	280	
0.3 (7)* +0.3 (2)	80	340	
0.3 (8)*	65	280	
0.3 (8) +0.3 (2)	70	400	
0.3 (1) +0.6 (9)	50	160	>210
无 *	6	24	50

*** 供对比之用**

该表说明适用于聚乙烯，聚丙烯和聚酰胺的优质单一热稳定剂(1)不具备所需特性。由于用于本发明的乙烯/—氧化碳共聚物的聚合物降解机理以及该共聚物中添加剂的物理—化学特性尚属未知，所以无法预测本发明所用添加剂产生的良好结果。

测试许多其它热塑性塑料的工业用热稳定剂所得结果充其量也不过与上述表中供对比之用添加剂的结果相类似，而且大多数情况下低于后者。