



(21) 申请号 202080061948.1

(22) 申请日 2020.07.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114616264 A

(43) 申请公布日 2022.06.10

(30) 优先权数据
102019213606.0 2019.09.06 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/070333 2020.07.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/043489 DE 2021.03.11

(73) 专利权人 弗劳恩霍夫应用研究促进协会
地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 马库斯·奥尔舍夫斯基
埃尔克·梅奇-齐利根
鲁道夫·芬德尔

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413

专利代理师 回振海 王庆艳

(51) Int.Cl.

C08G 79/02 (2016.01)

C08L 85/02 (2006.01)

C08G 79/04 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

C09D 185/02 (2006.01)

C09D 7/48 (2018.01)

A23D 9/04 (2006.01)

A23D 9/06 (2006.01)

C10M 153/00 (2006.01)

C11C 1/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101511913 A, 2009.08.19

CN 106572957 A, 2017.04.19

CN 106715560 A, 2017.05.24

CN 1617907 A, 2005.05.18

JP 2001002690 A, 2001.01.09

JP H09165394 A, 1997.06.24

TW 200404790 A, 2004.04.01

王克智. 聚合物抗氧剂技术进展.《现代塑料
加工应用》.2005,第17卷(第3期),第55-58页.

审查员 王美晓

权利要求书5页 说明书30页

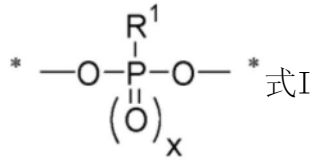
(54) 发明名称

低聚物或聚合物、组合物、低聚物或聚合物的
用途和中间体

(57) 摘要

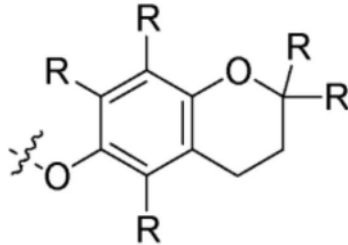
本发明涉及低聚物或聚合物、或包含所述低
聚物或聚合物的组合物,其特别适合作为有机材
料的稳定剂。另外,本发明涉及合成上述低聚物
或聚合物的中间体。

1. 一种低聚物或聚合物,其包含作为结构单元的根据通式I的结构



其中

R¹根据以下的式II定义



式II

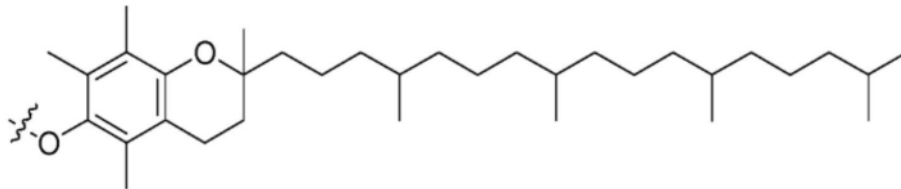
其中

R在每次出现时相同或不同,并且选自氢或具有1个至36个碳原子的直链或带支链的烷基,和

x是0或1,

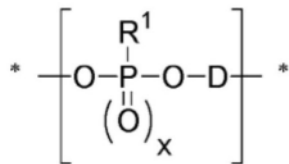
其中低聚物为具有3个至10个重复单元分子,聚合物为具有大于10个重复单元分子。

2. 根据权利要求1所述的低聚物或聚合物,其特征在于R¹根据式IIa定义



式IIa。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的低聚物或聚合物,其包含以下根据式III的重复单元



其中

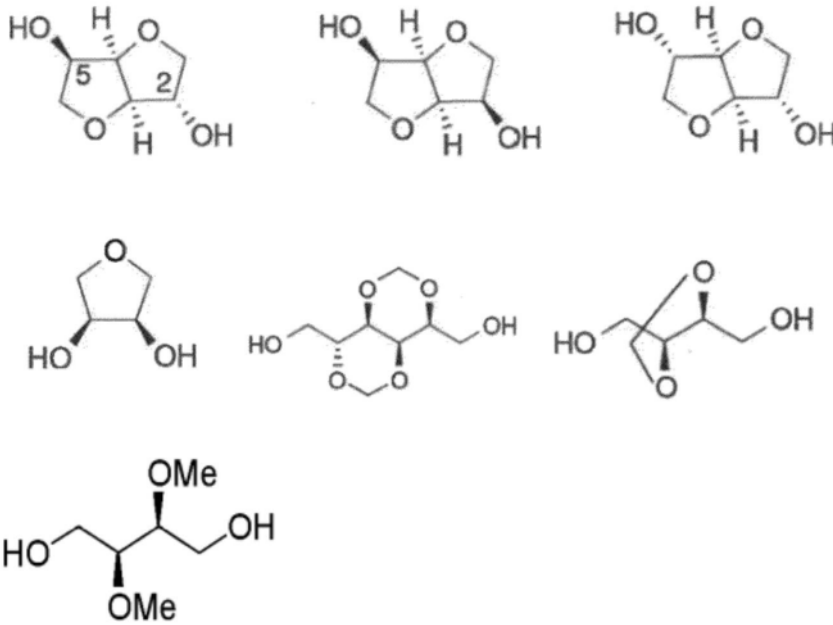
D在每次出现时相同或不同,并且是衍生自二醇的官能团。

4. 根据权利要求3所述的低聚物或聚合物,其特征在于衍生自二醇的官能团是衍生自脂肪族二醇、芳香族二醇或杂环二醇的官能团。

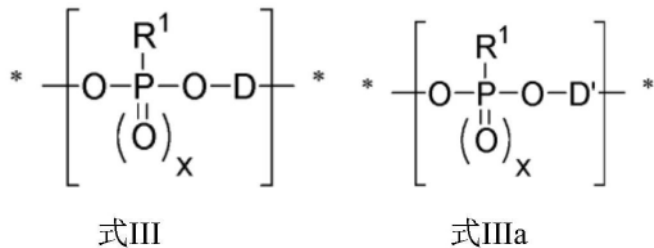
5. 根据权利要求3所述的低聚物或聚合物,其特征在于衍生自二醇的官能团是衍生自

以下二醇的官能团:

2,3-二甲氧基-1,4-丁二醇、



6. 根据权利要求1至2中任一项所述的低聚物或聚合物,其特征在于根据式I的重复单元通过以下根据式III和式IIIa的重复单元定义



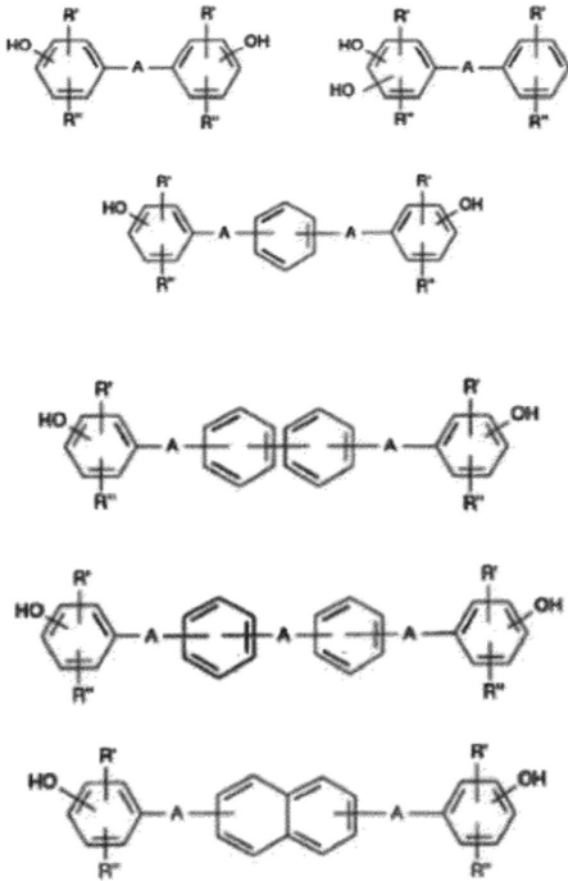
并且这些重复单元包含在低聚物或聚合物中,其中 R^1 、D和x如上定义,并且D'的定义对应于D的定义,条件是D和D'衍生自不同的二醇。

7. 根据权利要求6所述的低聚物或聚合物,其特征在于重复单元III和重复单元IIIa的摩尔比为0.1:99.9至50:50。

8. 根据权利要求1至2中任一项所述的低聚物或聚合物,其特征在于对于所有根据式I的重复单元,x为0,或低聚物或聚合物包含其中x=0的根据式I的重复单元和其中x=1的根据式I的重复单元,其中x=0的根据式I的重复单元与x=1的根据式I的重复单元的摩尔比为50:50至99.9:0.1。

9. 根据权利要求4所述的低聚物或聚合物,其特征在于衍生自二醇的官能团衍生自乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,12-十二烷二醇、1,4-环己二醇、1,3-环己二醇和/或1,4-环己烷二甲醇。

10. 根据权利要求4所述的低聚物或聚合物,其特征在于衍生自二醇的官能团衍生自对苯二酚、间苯二酚、1,5-二羟基萘、2,6-二羟基萘或2,7-二羟基萘、香草醇或以下二醇



其中,各自彼此独立地,

A表示直接键合、-O-、-SO₂-、-C(O)-、-CH(CH₃)-或-C(CH₃)₂- ,并且

R' 和R'' 在每次出现时相同或不同,并且选自具有1个至36个碳原子的直链或带支链的烷基部分。

11. 根据权利要求4所述的低聚物或聚合物,其特征在于衍生自二醇的官能团衍生自羟乙基-4-羟基四甲基哌啶、1,4-二噻烷-2,5-二醇。

12. 根据权利要求6所述的低聚物或聚合物,其特征在于重复单元III和重复单元IIIa的摩尔比为0.5:99.5至10:90。

13. 根据权利要求8所述的低聚物或聚合物,其中x=0的根据式I的重复单元与x=1的根据式I的重复单元的摩尔比为90:10至99.9:0.1。

14. 一种包含至少一种待稳定的有机组分和至少一种根据权利要求1至13中任一项所述的低聚物或聚合物的组合物。

15. 根据权利要求14所述的组合物,其特征在于基于总组合物,至少一种低聚物或聚合物的重量比例为0.01重量份至5.0重量份。

16. 根据权利要求14至15中任一项所述的组合物,其特征在于至少一种待稳定的有机组分选自

- 塑料,
- 至少一种油、脂肪或蜡,
- 矿物润滑剂、合成润滑剂、金属加工液或润滑脂,以及
- 可聚合的单体。

17. 根据权利要求16所述的组合物,其特征在于油为液压油、机油或齿轮油。
18. 根据权利要求17所述的组合物,其特征在于机油为涡轮机油。
19. 根据权利要求14至15中任一项所述的组合物,其包含至少一种添加剂,所述添加剂选自自主抗氧化剂、辅抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、金属减活剂、填料减活剂、抗臭氧剂、成核剂、抗成核剂、抗冲击改性剂、增塑剂、润滑剂、流变改性剂、触变剂、扩链剂、脱模剂、阻燃剂、颜料、染料、荧光增白剂、抗菌剂、抗静电剂、滑爽剂、防黏连剂、偶联剂、交联剂、抗交联剂、亲水剂、疏水剂、增黏剂、分散剂、增容剂、除氧剂、除酸剂、发泡剂、降解添加剂、消泡助剂、除味剂、标记剂、防雾剂、填料和增强剂。
20. 根据权利要求14至15中任一项所述的组合物,其包含加工助剂。
21. 根据权利要求14所述的组合物,其特征在于基于总组合物,至少一种低聚物或聚合物的重量比例为0.02重量份至2.0重量份。
22. 根据权利要求14所述的组合物,其特征在于基于总组合物,至少一种低聚物或聚合物的重量比例为0.05重量份至1.0重量份。
23. 根据权利要求16所述的组合物,其特征在于塑料是热塑性塑料、弹性体塑料或热固性塑料。
24. 根据权利要求16所述的组合物,其特征在于至少一种油、脂肪或蜡是矿物油、植物脂肪、植物油、动物脂肪、动物油、基于合成酯的油、基于合成酯的脂肪或基于合成酯的蜡。
25. 根据权利要求16所述的组合物,其特征在于至少一种油、脂肪或蜡是棕榈油、橄榄油、菜籽油、亚麻籽油、大豆油、葵花油、蓖麻油、鱼油或牛油。
26. 根据权利要求16所述的组合物,其特征在于可聚合的单体是可自由基聚合的单体。
27. 根据权利要求16所述的组合物,其特征在于可聚合的单体是能够通过引发剂进行自由基聚合的单体。
28. 根据权利要求16所述的组合物,其特征在于可聚合的单体是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯或氯乙烯。
29. 根据权利要求27所述的组合物,其特征在于引发剂是过氧化物或氧气。
30. 根据权利要求1至13中任一项所述的低聚物或聚合物作为有机材料的稳定剂的用途。
31. 根据权利要求30所述的低聚物或聚合物作为稳定剂的用途,其
 - 防止塑料热降解、光化降解或氧化降解,或作为塑料的阻燃剂,
 - 防止清漆、油漆和涂料的热降解、光化降解或氧化降解,
 - 防止油、脂肪或蜡的热降解、光化降解或氧化降解,
 - 防止矿物或合成润滑剂、金属加工液或润滑脂的热降解、光化降解或氧化降解,或
 - 防止可聚合的单体的过早聚合和/或氧化。
32. 根据权利要求31所述的低聚物或聚合物作为稳定剂的用途,其特征在于油为液压油、机油或齿轮油。
33. 根据权利要求32所述的低聚物或聚合物作为稳定剂的用途,其特征在于机油为涡轮机油。
34. 根据权利要求31所述的低聚物或聚合物作为稳定剂的用途,其特征在于油、脂肪或蜡是矿物油、植物脂肪、植物油、动物脂肪、动物油、基于合成酯的油、基于合成酯的脂肪或

基于合成酯的蜡。

35. 根据权利要求31所述的低聚物或聚合物作为稳定剂的用途,其特征在於油、脂肪或蜡是棕榈油、橄榄油、菜籽油、亚麻籽油、大豆油、葵花油、蓖麻油、鱼油或牛油。

36. 根据权利要求31所述的低聚物或聚合物作为稳定剂的用途,其特征在於可聚合的单体是能够通过引发剂进行自由基聚合的单体。

37. 根据权利要求31所述的低聚物或聚合物作为稳定剂的用途,其特征在於可聚合的单体是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯或氯乙烯。

38. 根据权利要求36所述的低聚物或聚合物作为稳定剂的用途,其特征在於引发剂是过氧化物或氧气。

39. 一种模塑料,其能够由根据权利要求14至29中任一项所述的组合物制备。

40. 根据权利要求39所述的模塑料,其为注射模塑部件、箔、膜、泡沫、纤维、电缆、管、型材、中空体、带状物和/或黏合剂的形式。

41. 根据权利要求40所述的模塑料,其特征在於膜是薄膜。

42. 根据权利要求39所述的模塑料,其特征在於模塑料为模塑部件。

低聚物或聚合物、组合物、低聚物或聚合物的用途和中间体

[0001] 本发明涉及低聚物或聚合物、或包含所述低聚物或聚合物的组合物,其特别适合作为有机材料的稳定剂。另外,本发明涉及合成上述低聚物或聚合物的中间体。

[0002] 有机材料,例如塑料,经历老化过程,其最后导致失去所需性质,例如机械特征值。这个过程称为自氧化,导致聚合物链的改变,例如分子量的变化或新化学基团的形成,这是由机械化学过程或在氧存在下的紫外线辐射引起的自由基链断裂引起的。因此,使用稳定剂来预防或至少延迟所述老化。稳定剂的重要代表是抗氧化剂,其干扰在自氧化过程中形成的自由基,从而阻断降解过程。通常在主抗氧化剂和辅抗氧化剂之间进行区分,所述主抗氧化剂可以直接与含氧自由基或C-自由基反应,所述辅抗氧化剂可以与中间形成的氢过氧化物反应(参见C. Kröhnke 等人, *Antioxidants in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2015)。主抗氧化剂的典型代表为例如酚类抗氧化剂、胺类和内酯类。辅抗氧化剂的类型为磷化合物,例如亚磷酸酯和亚磷酸酯,以及有机硫化物,例如硫醚或二硫化物。通常,实际上,将主抗氧化剂与辅抗氧化剂组合,产生协同效应。

[0003] 由化石原料例如原油或天然气制成的塑料,越来越多地被基于可通过生物技术过程获得的可再生原材料的塑料所补充或取代。然而,用于此(和用于由化石原料制成的塑料)的主抗氧化剂和辅抗氧化剂仍然没有广泛地基于可再生原料。

[0004] 抗氧化剂的另一个难题,特别是对于食品应用和在偏高温下使用塑料,是在不影响有效性的情况下,使从塑料中的迁移和所用产品的挥发性尽可能低。

[0005] 基本上,由可再生原料制成的主抗氧化剂是已知的,其偶尔也用于塑料中典型例子是生育酚(维生素E)。像普通抗氧化剂一样,生育酚具有空间位阻酚结构,并且可以单独使用或与辅抗氧化剂组合使用(例如, S. Al Malaika, *Macromol Symp.* 2001, 176, 107)。例如,生育酚可以从天然物质例如小麦胚芽油、葵花油或橄榄油中分离。其他熟知的来自天然物质的酚类抗氧化剂为例如槲皮素、金丝桃苷、芦丁、二氢杨梅素、水飞蓟素、姜黄素、迷迭香酸或腰果酚,已在聚合物中证明了其抗氧化效果。

[0006] 具有高分子量的物质,特别是低聚物或聚合物,可以优选地用于减少抗氧化剂的迁移和挥发性。

[0007] 所述抗氧化剂的产生和有效性在例如以下专利中进行描述:

[0008] EP 2 061 829(用作稳定剂的液体聚合亚磷酸酯和亚磷酸酯的制备)

[0009] EP 0 685 519(作为稳定剂的低聚HALS-亚磷酸酯和HALS-亚磷酸酯)。

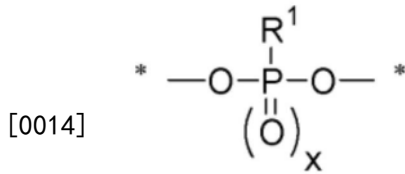
[0010] 然而,已知的低聚抗氧化剂和聚合抗氧化剂并不基于可再生原料和/或不包含6-羟基色满核。

[0011] 因此,本发明的目的是提供部分或大部分基于可再生原料的有效低聚抗氧化剂和聚合抗氧化剂。

[0012] 该目的通过具有权利要求1的特征的低聚物或聚合物来实现,其包含含磷结构单元,涉及具有权利要求8的特征的包含上述低聚物或聚合物和待稳定的有机组分的组合物,涉及具有权利要求13的特征的根据本发明的低聚物或聚合物的可能用途,涉及具有权利要

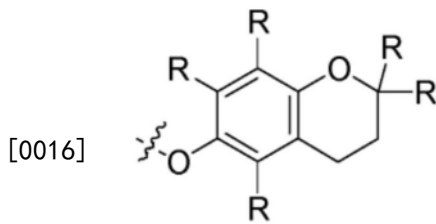
求15的特征的模塑料或模制品,并且涉及具有权利要求16的特征的适合于合成根据本发明的低聚物或聚合物的中间体。各从属权利要求代表有利的发展。

[0013] 因此本发明涉及低聚物或聚合物,其包含作为结构单元的根据通式I的结构



式 I

[0015] 其中R¹根据以下的式II定义



式 II

[0017] 其中

[0018] R在每次出现时相同或不同,并且选自氢或具有1个至36个碳原子的直链或带支链的烷基,和

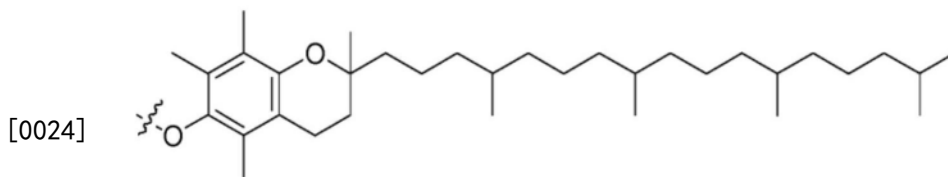
[0019] x是0或1。

[0020] 出于本发明的目的,术语低聚物或聚合物通常按照IUPAC的定义使用,如Pure Appl.Chem.2016;88(10-11):1073-1100中所定义的。

[0021] 特别地,低聚物理解为具有3个至10个重复单元分子,聚合物理解为具有大于10个重复单元分子。这通常导致低聚物的平均分子量(数均)为约1000至4000和聚合物的平均分子量(数均)大于4000。

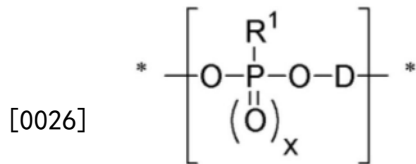
[0022] 出人意料地发现,根据本发明的低聚物或聚合物非常有效。

[0023] 根据优选的实施方案,R¹根据以下的式IIa定义。



式 IIa

[0025] 进一步优选的实施方案提供了低聚物或聚合物,其包含以下根据式III的重复单元,



式 III

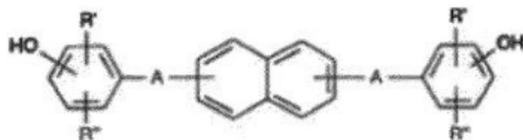
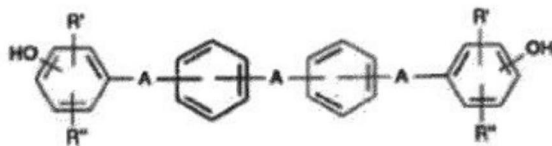
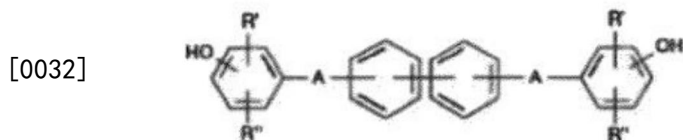
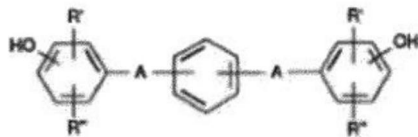
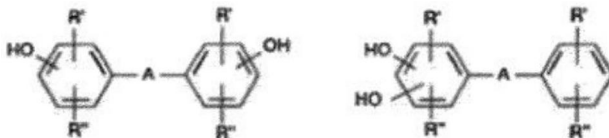
[0027] 其中D在每次出现时相同或不同,并且是衍生自二醇的官能团。

[0028] 优选的是,衍生自二醇的官能团是衍生自脂肪族二醇、芳香族二醇或杂环二醇的官能团。

[0029] 根据示例性实施方案,衍生自二醇的官能团是

[0030] a) 衍生自脂肪族二醇的官能团,并且优选地衍生自乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,4-环己二醇、1,3-环己二醇和/或1,4-环己烷二甲醇,

[0031] b) 衍生自芳香族二醇的官能团,并且优选地衍生自对苯二酚、间苯二酚、1,5-二羟基萘、2,6-二羟基萘或2,7-二羟基萘、香草醇或以下二醇



[0033] 其中,各自彼此独立地,

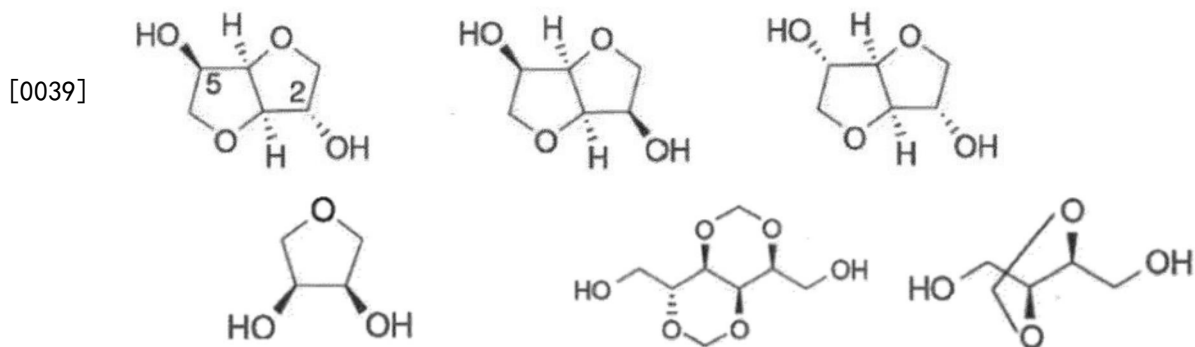
[0034] A表示直接键合、-O-、-SO₂-、-C(O)-、-CH(CH₃)-或-C(CH₃)₂-,并且

[0035] R' 和R'' 在每次出现时相同或不同,并且选自具有1个至36个碳原子的直链或带支链的烷基部分,

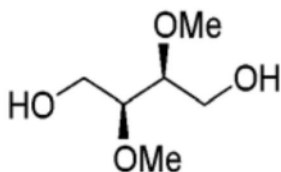
[0036] c) 衍生自杂环二醇的官能团,并且优选地衍生自羟乙基-4-羟基四甲基哌啶、1,4-二噁烷-2,5-二醇,或

[0037] d) 衍生自以下二醇的官能团

[0038] 2,3-二甲氧基-1,4-丁二醇、

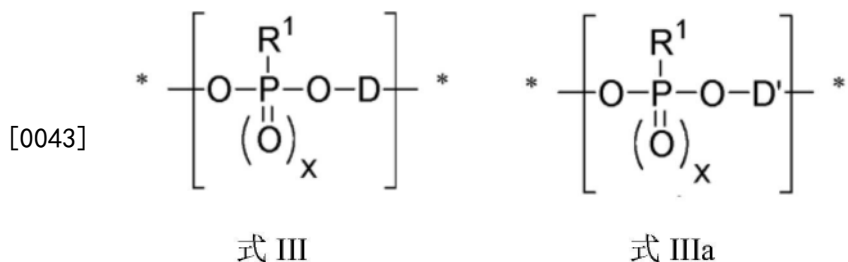


[0040]



[0041] 根据本发明的进一步实施方案,低聚物或聚合物是共低聚物或共聚物,即包含至少两种基于根据式I的重复单元的不同重复单元。

[0042] 该实施方案提供了例如低聚物或聚合物,其具有以下根据式I的重复单元,对应于根据式III和式IIIa的以下定义:



[0044] 在此, R^1 、D和x如上定义,并且D'的定义对应于D的定义,条件是D和D'衍生自不同的二醇。

[0045] 例如,衍生自如上式III所使用的二醇的基团D可选自一种或多于一种如上a)或b)所列的二醇。

[0046] 衍生自二醇的基团D'可以例如是选自如上c)所述的二醇的二醇。

[0047] 例如,重复单元III与IIIa的摩尔比可以为0.1:99.9至50:50,优选0.5:99.5至10:90。

[0048] 低聚物或聚合物优选仅包含根据式I的重复单元,其中 $x=0$ 。或者,低聚物或聚合物还可能包含其中 $x=0$ 的根据式I的重复单元和其中 $x=1$ 的根据式I的重复单元,其中 $x=0$ 的根据式I的重复单元与 $x=1$ 的根据式I的重复单元的摩尔比为50:50至<100:>0,优选90:10至99.9:0.1。

[0049] 本发明还涉及包含至少一种待稳定的有机组分和至少一种如上所述根据本发明的低聚物或聚合物的组合物。

[0050] 例如,可以提供的是,组合物包含至少一种低聚物或聚合物,基于整个组合物,所述低聚物或聚合物的重量比例为0.01重量份至5.0重量份,优选0.02重量份至2.0重量份,

特别优选0.05重量份至1.0重量份。

[0051] 优选的实施方案提供了至少一种待稳定的有机组分,其选自

[0052] • 塑料(与“聚合物”同义),特别是热塑性塑料、弹性体塑料或热固性塑料,

[0053] • 至少一种油、脂肪或蜡,特别是矿物油、植物脂肪或油或动物脂肪或油,例如棕榈油、橄榄油、菜籽油、亚麻籽油、大豆油、葵花油、蓖麻油、鱼油或牛油和基于例如合成酯的油、脂肪或蜡,

[0054] • 矿物或合成润滑剂、液压油、机油、涡轮机油、齿轮油、金属加工液或润滑脂,以及

[0055] • 可聚合的单体,特别是可自由基聚合的单体,特别是可通过引发剂如过氧化物或氧气进行自由基聚合的单体,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯或氯乙烯。

[0056] 合适的热塑性塑料或热固性聚合物特别是:

[0057] a) 烯烃或二烯烃的聚合物,例如聚乙烯(LDPE、LLDPE、VLDPE、ULDPE、MDPE、HDPE、UHMWPE)、茂金属PE(m-PE)、聚丙烯、聚异丁烯、聚-4-甲基-戊烯-1、聚丁二烯、聚异戊二烯例如天然橡胶(NR)、聚环辛烯、聚亚烷基-一氧化碳共聚物、以及无规或嵌段结构形式的共聚物例如聚丙烯-聚乙烯(EP)、EPM或EPDM,其中例如作为共聚单体的5-亚乙基-2-降冰片烯、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯-丙烯酸酯例如乙烯-丙烯酸丁酯、乙烯-丙烯酸及其盐(离聚物)、以及三元共聚物例如乙烯-丙烯酸-缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯、接枝聚合物例如聚丙烯-接枝-马来酸酐、聚丙烯-接枝-丙烯酸、聚乙烯-接枝-丙烯酸、聚乙烯-聚丙烯酸丁酯-接枝-马来酸酐、以及共混物例如LDPE/LLDPE或用 α -烯烃例如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或1-十八烯作为共聚单体制备的长链支化聚丙烯共聚物

[0058] b) 聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、聚乙烯基萘、聚乙烯基联苯、聚乙烯基甲苯、苯乙烯-丁二烯(SB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈(ABS)、苯乙烯-丙烯腈(SAN)、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸酯(ASA)、苯乙烯-乙烯、苯乙烯-马来酸酐聚合物,包括相应的接枝共聚物,例如苯乙烯接枝到丁二烯上、马来酸酐接枝到SBS或SEBS上、和甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯-丁二烯和ABS(MABS)的接枝共聚物、以及水合的聚苯乙烯衍生物例如聚乙烯基环己烷

[0059] c) 含卤素的聚合物例如聚氯乙烯(PVC)、聚氯丁二烯和聚偏二氯乙烯(PVDC)、氯乙烯和偏二氯乙烯的共聚物或氯乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物、氯化聚乙烯、聚偏二氟乙烯、表氯醇均聚物和共聚物,特别是与环氧乙烷的共聚物(ECO)

[0060] d) 不饱和酯的聚合物例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸月桂酯、聚丙烯酸硬脂酸酯、聚丙烯酸缩水甘油酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺、共聚物如聚丙烯腈-聚丙烯酸烷基酯

[0061] e) 不饱和醇和衍生物的聚合物例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚烯丙基邻苯二甲酸酯、聚烯丙基三聚氰胺

[0062] f) 聚缩醛例如聚甲醛(POM)或其与例如丁醛的共聚物,

[0063] g) 聚苯醚和其与聚苯乙烯或聚酰胺的共混物,

[0064] h) 环醚的聚合物例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚四氢呋喃,

[0065] i) 羟基封端的聚醚或聚酯的聚氨酯和芳香族或脂肪族异氰酸酯,例如2,4-甲苯二

异氰酸酯或2,6-甲苯二异氰酸酯或亚甲基二苯基二异氰酸酯,特别是直链聚氨酯(TPU)、聚脲,

[0066] j) 聚酰胺例如聚酰胺6、聚酰胺6.6、聚酰胺6.10、聚酰胺4.6、聚酰胺4.10、聚酰胺6.12、聚酰胺10.10、聚酰胺10.12、聚酰胺12.12、聚酰胺11、聚酰胺12和(部分)芳香族聚酰胺例如聚邻苯二甲酰胺,例如由对苯二甲酸和/或间苯二甲酸和脂肪族二胺如六亚甲基二胺或间二甲苯二胺所制备,或由脂肪族二羧酸例如己二酸或癸二酸和芳香族二胺如1,4-二氨基苯或1,3-二氨基苯所制备的聚酰胺、不同聚酰胺例如PA-6和PA 6.6的共混物或聚酰胺和聚烯烃如PA/PP的共混物

[0067] k) 聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚(醚)酮、聚砜、聚醚砜、聚芳砜、聚苯硫醚、聚苯并咪唑、聚乙内酰脲,

[0068] l) 由脂肪族或芳族二羧酸和二醇的聚酯或由羟基羧酸制成的聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚-1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯、聚羟基苯甲酸盐、聚羟基萘二甲酸盐、聚乳酸(PLA)、聚羟基丁酸盐(PHB)、多羟基戊酸盐(PHV)、聚乙烯琥珀酸盐、聚四亚甲基琥珀酸盐、聚己内酯

[0069] m) 聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、和共混物例如PC/ABS、PC/PBT、PC/PET/PBT、PC/PA

[0070] n) 纤维素衍生物例如硝酸纤维素、醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素,

[0071] o) 由双官能或多官能环氧化合物组成的环氧树脂、以及与例如基于胺、酸酐、双氰胺、硫醇、异氰酸酯的硬化剂或催化硬化剂的组合,

[0072] p) 酚醛树脂例如苯酚-甲醛树脂、脲甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂,

[0073] q) 由不饱和二羧酸和二醇与乙烯基化合物例如苯乙烯、醇酸树脂形成的不饱和聚酯树脂,

[0074] r) 硅酮例如基于二甲基硅氧烷、甲基-苯基-硅氧烷或二苯基硅氧烷,例如用乙烯基封端的

[0075] s) 以及上述聚合物的两种或多种的混合物、组合或共混物。

[0076] 如果在a)至r)中详述的聚合物是共聚物,则它们可以以无规、嵌段或锥形结构的形式存在。

[0077] 此外,所述聚合物可以以直链结构、带支链结构、星形结构或超支化结构的形式存在。

[0078] 如果在a)至r)中详述的聚合物是有规立构聚合物,则它们可以以全同立构、立体定向的形式存在,也可以以无规立构形式或作为立体嵌段共聚物存在。

[0079] 而且,在a)至r)中详述的聚合物可以具有非结晶和(部分)结晶形态。

[0080] 任选地,在a)在中所述的聚烯烃也可以是交联的,例如交联聚乙烯,其随后被称为X-PE。

[0081] 而且,本发明化合物可用于稳定橡胶和弹性体。其可以是天然橡胶(NR)或合成橡胶材料。特别地,其他合适的橡胶和弹性体是丁二烯橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、氯丁二烯橡胶(CR)、丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、三元乙丙橡胶(EPDM)、丁基橡胶(IIR)、乙烯-环氧氯丙烷橡胶(ECO)或乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)。

[0082] 其他特别优选的是由可再生原料例如聚乳酸(PLA)、聚羟基丁酸、聚羟基戊酸、聚

丁二酸丁二醇酯(PBS)或聚丁二酸己二酸丁二醇酯共聚物(PBSA)。

[0083] 根据本发明的组合物的其他实施方案提供了组合物至少包含至少一种添加剂,其选自主抗氧化剂、辅抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、金属减活剂、填料减活剂、抗臭氧剂、成核剂、抗成核剂、抗冲击改性剂、增塑剂、润滑剂、流变改性剂、触变剂、扩链剂、加工助剂、脱模剂、阻燃剂、颜料、染料、荧光增白剂、抗菌剂、抗静电剂、滑爽剂、防黏连剂、偶联剂、交联剂、抗交联剂、亲水剂、疏水剂、增黏剂、分散剂、增容剂、除氧剂、除酸剂、发泡剂、降解助剂、消泡助剂、除味剂、标记剂、防雾剂、填料和增强剂。

[0084] 在优选的实施方案中,组合物特别包含除酸剂,例如基于长链酸的盐,例如硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌、硬脂酸铝、月桂酸钙、乳酸钙、硬脂酰-2-乳酸钙或水滑石,特别是基于铝、镁和锌的合成水滑石,和水铝钙石、沸石和/或碱土金属氧化物,例如氧化钙和氧化镁,和/或碱土金属碳酸盐,例如碳酸钙、碳酸镁或碳酸钙水铝钙石和/或氢氧化物如水镁石。

[0085] 在优选的实施方案中,组合物包含选自受阻胺(HALS)的光稳定剂和/或分散剂和/或填料减活剂。

[0086] 合适的主抗氧化剂(A)是酚类抗氧化剂、胺类和内酯类。而且,抗坏血酸可以被认为是主抗氧化剂。

[0087] 合适的合成酚类抗氧化剂为例如:

[0088] 烷基化的一元酚,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-n-丁基酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-双十八烷基-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、直链或支链壬基苯酚、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;

[0089] 烷硫基甲基苯酚,例如2,4-二辛基甲硫基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基甲硫基-6-甲基苯酚、2,4-二辛基甲硫基-6-乙基苯酚、2,6-双十二烷基甲硫基-4-壬基苯酚;

[0090] 对苯二酚和烷基化对苯二酚,例如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔戊基对苯二酚、2,6-二苯基-4-十八烷基氧基苯酚、2,6-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二叔丁基-4-羟苯基硬脂酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)己二酸酯;

[0091] 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(维他命E);

[0092] 羟基化的二苯硫醚,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;

[0093] 亚烷基二苯酚,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-甲苯基)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-甲苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲苯基)-3-n-十二烷基硫醇丁烷、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-甲苯基)双环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲苄基)-6-叔丁基-4-甲苯基]对苯二酸酯、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-甲苯基)-4-n-十二烷基硫醇丁烷、1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲苯基)戊烷；

[0094] 0-、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-羟基苄基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代邻苯二甲酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚、异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯；

[0095] 羟基苄基丙二酸酯，例如双十八烷基2,2-双(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯、双十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲苄基)丙二酸酯、双十二烷基巯基乙基-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯、双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯；

[0096] 芳香族羟基苄基化合物，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)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；

[0097] 三嗪化合物，例如2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、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-羟苯乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟苯丙酰)六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯；

[0098] 苄基膦酸酯，例如2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯、双十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、双十八烷基-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；

[0099] 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-羟基苯基)氨基甲酸酯；

[0100] β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯，一元或多元醇例如为甲醇、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、硫代二乙二醇、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-硫癸醇、3-十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷；

[0101] β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲苯基)丙酸与一元或多元醇的酯，一元或多元醇例如为甲醇、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、硫代二乙二醇、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)

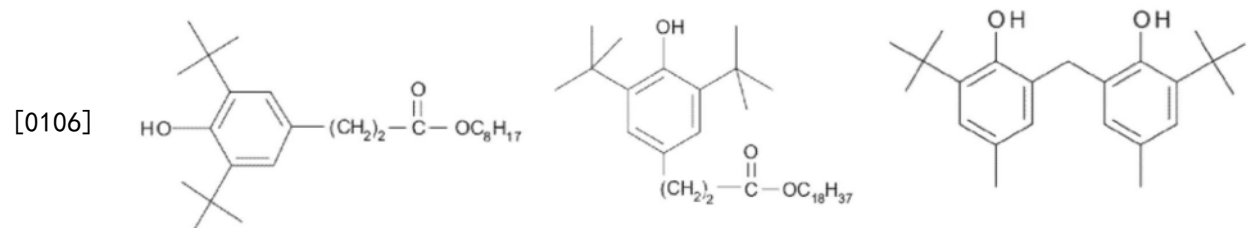
草酰胺、3-硫癸醇、3-十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷、3,9-双[2-(3-(3-叔丁基-4-苯基)羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧螺[5.5]十一烷;

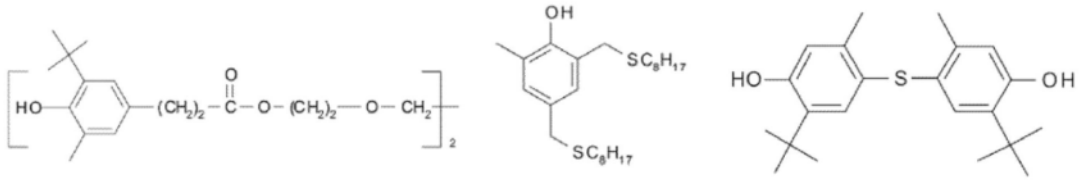
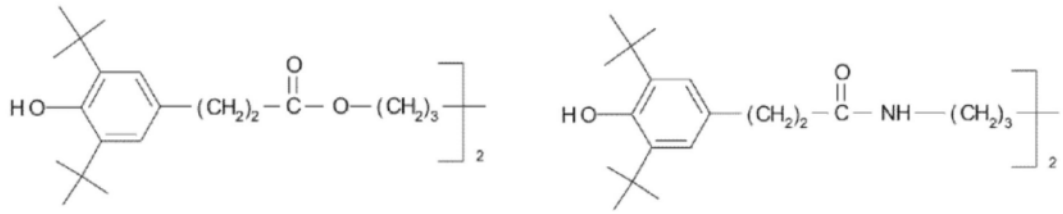
[0102] β -(3,5-二环己基-4-羟苯基)丙酸与一元或多元醇的酯,一元或多元醇例如为甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷;

[0103] β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)乙酸与一元或多元醇的酯,一元或多元醇例如为甲醇、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、硫代二乙二醇、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-硫癸醇、3-十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷;

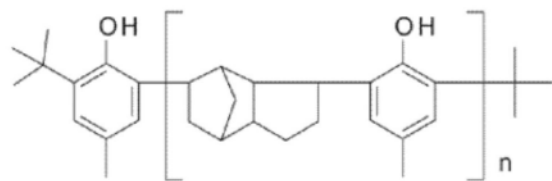
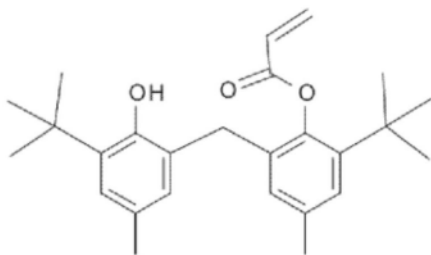
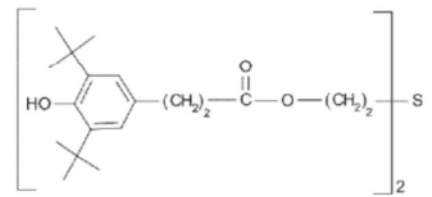
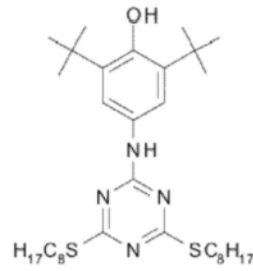
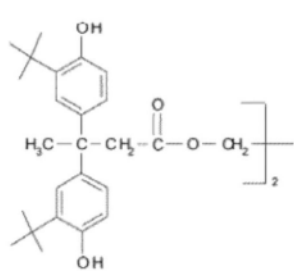
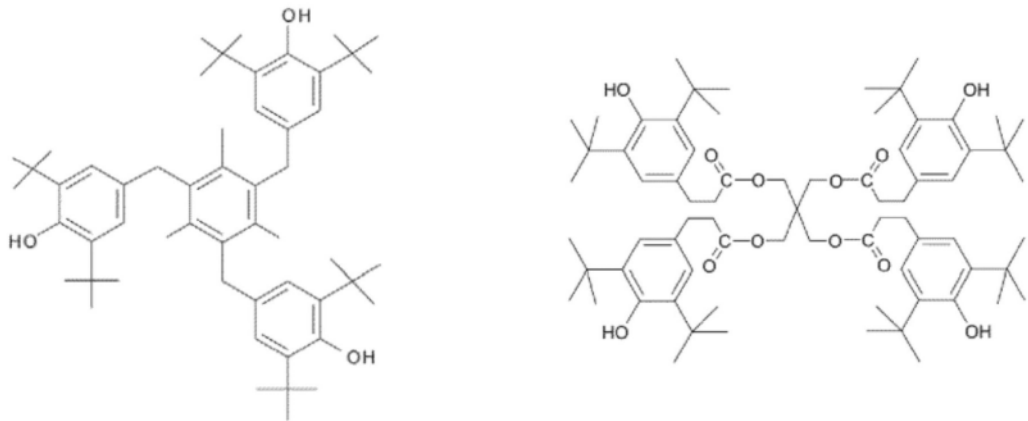
[0104] β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸的酰胺,例如N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)六亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)酰肼、N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺 (Naugard® XL-1由Uniroyal出售);

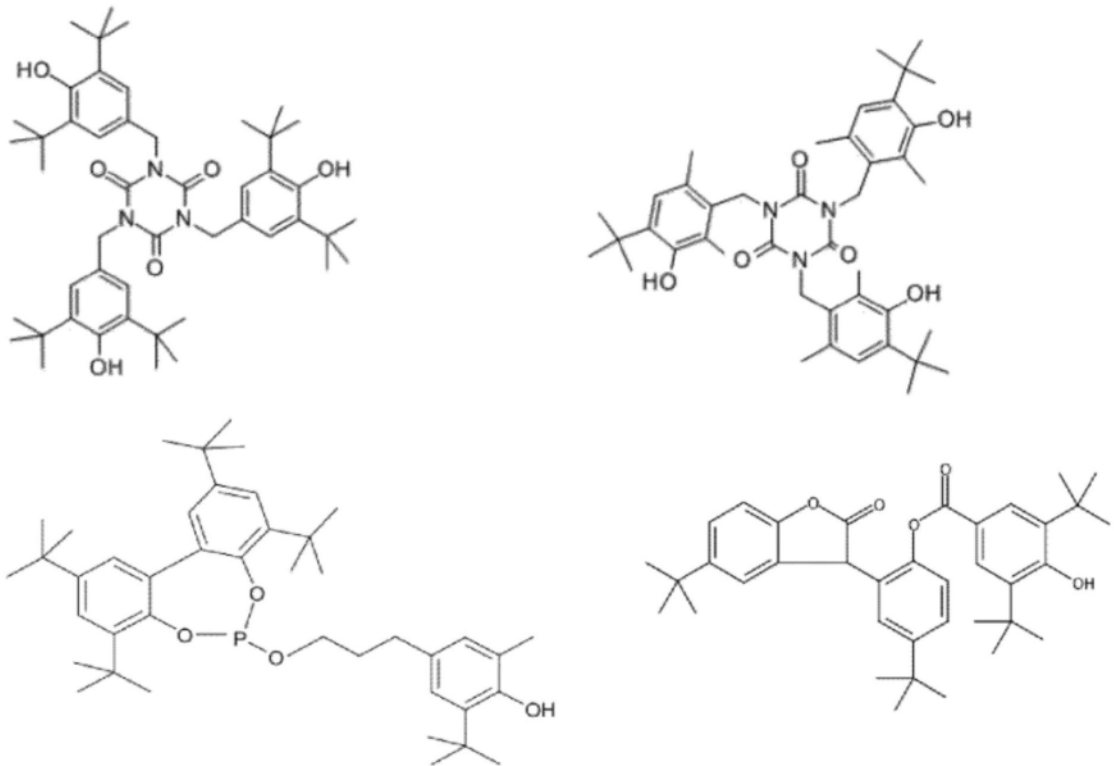
[0105] 特别优选的酚类抗氧化剂是:





[0107]





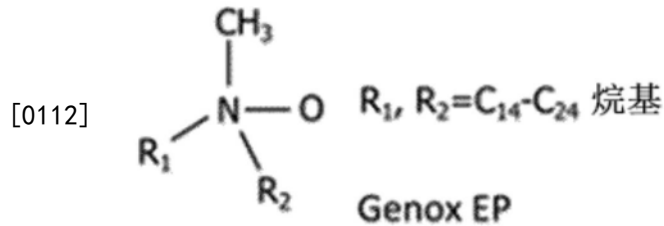
[0108]

[0109] 合适的胺类抗氧化剂例如是：

[0110] 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-叔辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化二苯胺例如p,p'-二叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二烷酰氨基苯酚、4-十八烷酰氨基-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、单烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、单烷基化的壬基二苯胺和二烷基化的壬基二苯胺的混合物、单烷基化的十二烷基二苯胺和二烷基化的十二烷基二苯胺的混合物、单烷基化的异丙基/异己基二苯胺和二烷基化的异丙基/异己基二苯胺的混合物、单烷基化的叔丁基二苯胺和二烷基化的叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单烷基化的叔丁基/叔辛基苯基噻吩和二烷基化的叔丁基/叔辛基苯基噻吩的混合物、单烷基化的叔辛基吩噻嗪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-烯的混合物、以及其混合物或组合。

[0111] 其他优选的胺类抗氧化剂是羟胺或N-氧化物(硝酮)，例如N,N-二烷基羟胺、N,N-二苄基羟胺、N,N-二月桂基羟胺、N,N-二硬脂基羟胺、N-苄基- α -苄基硝酮、N-十八烷基- α -

十六烷基硝酮和根据下式的Genox EP (SI Group):



[0113] 合适的内酯是苯并呋喃酮和吡啶酮,例如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)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮。

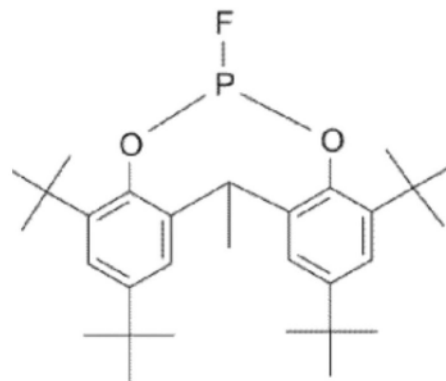
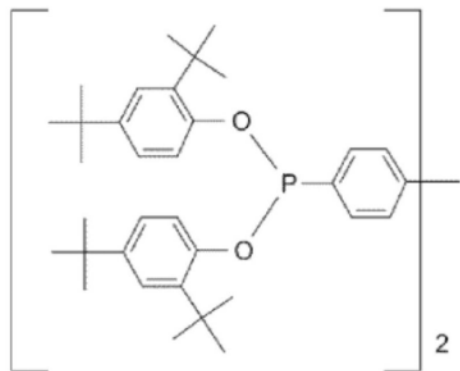
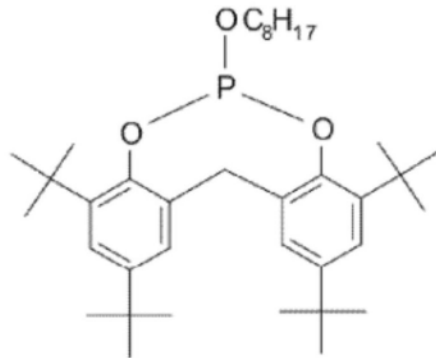
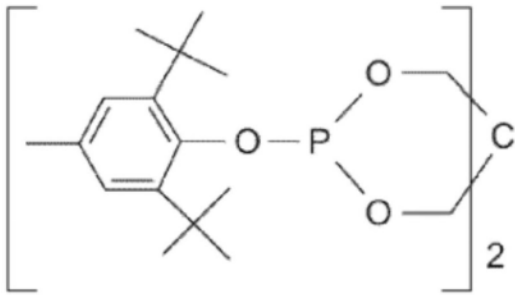
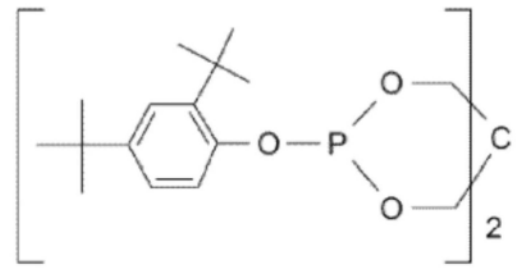
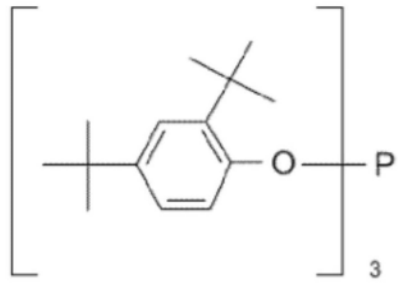
[0114] 合适的辅抗氧化剂为磷化合物,例如亚磷酸酯和亚膦酸酯,以及有机硫化合物,例如硫化物和二硫化物。

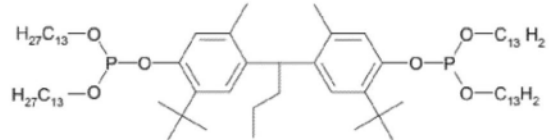
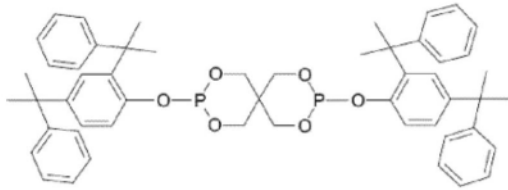
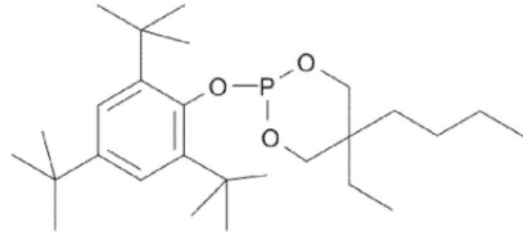
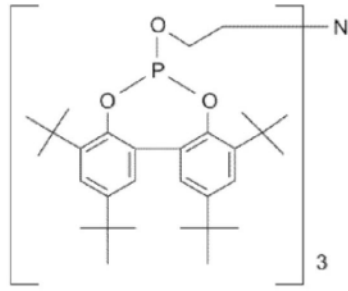
[0115] 合适的亚磷酸酯/亚膦酸酯是例如:

[0116] 亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三十八烷基酯、季戊四醇二亚磷酸二硬脂酯、亚磷酸三-(2,4-二叔丁基苯基)酯、季戊四醇二亚磷酸二异癸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三(叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯二亚磷酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂八环、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂八环、2,2',2''-脞基[三乙基三(3,3'',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂磷杂环丙烷。

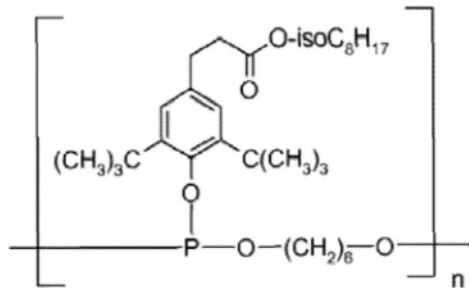
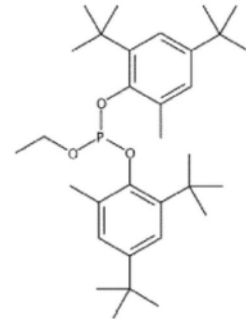
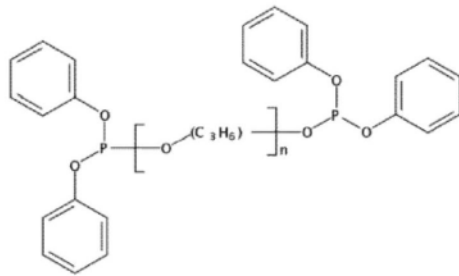
[0117] 特别优选的亚磷酸酯/亚膦酸酯是:

[0118]





[0119]



[0120] 合适的硫化物是例如硫代二丙酸二硬脂基酯、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸双十三烷酯、硫代二丙酸双十四烷酯、3-(十二烷硫基)-1,1'-[2,2-双[[3-(十二烷硫基)-1-氧丙氧基]甲基]-1,3-丙二基]丙酸酯。

[0121] 合适的光稳定剂是例如基于2-(2'-羟苯基)苯并三唑、2-羟基苯并苯酮、苯甲酸的酯、丙烯酸酯、草酰胺和2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪。

[0122] 合适的2-(2'-羟苯基)苯并三唑是例如2-(2'-羟基-5'-甲苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟苯基)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'-羟苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲苯基-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'-羟苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双(α,α-二甲基-苄基)-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛基-氧-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'-羟苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基-乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-羰基乙基]-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧羰基乙基)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-乙氧羰基乙基)-2'-羟苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇300的酯交换产物;[R—CH₂CH₂—COO—CH₂CH₂—]₂,其中R=3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基、2-[2'-羟基-3'-(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。

[0123] 合适的2-羟基苯并苯酮是例如2-羟基苯并苯酮的4-羟基-、4-甲氧基-、4-辛氧基-、4-癸氧基-4-月桂基氧基、4-苄基氧基、4,2',4-三羟基和2'-羟基-4,4'-二甲基氧基衍生物。

[0124] 合适的丙烯酸酯是例如 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、甲基 α -羰基乙氧基肉桂酸酯、甲基 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸酯、丁基 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸酯、甲基 α -甲氧羰基-对甲氧基肉桂酸酯和N-(β -甲酯基- β -氰基乙基)-2-甲基吡啶。

[0125] 合适的苯甲酸的酯是例如4-叔丁基苯基水杨酸酯、苯基水杨酸酯、辛基苯基水杨酸酯、二苯甲酰间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰)间苯二酚、苯甲酰间苯二酚、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯、2-甲基-4,6-二叔丁基苯基、3,5-二叔丁基-4-羟基苯酸酯。

[0126] 合适的草酰胺是例如4,4'-二辛氧基草酰苯胺、2,2'-二乙氧基草酰苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁氧基苯胺、2,2'-双十二烷基氧基-5,5'-二叔丁氧基苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰苯胺、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-草酰苯胺及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁氧基苯胺的混合物、邻-和对-甲氧基-二取代的草酰苯胺的混合物和邻-和对-乙氧基-二取代的草酰苯胺的混合物。

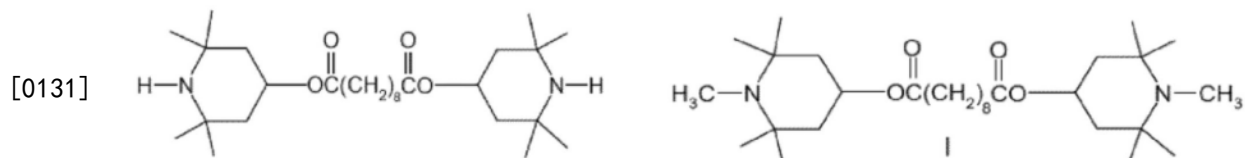
[0127] 合适的2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪是例如2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基-苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-三癸氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-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-(十二烷基氧基/十三烷基氧基-2-羟基-丙氧基)-2-羟苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷基氧基丙氧基)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-联苯-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-联苯-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟丙氧基]苯基}-4,6-双(2,4-

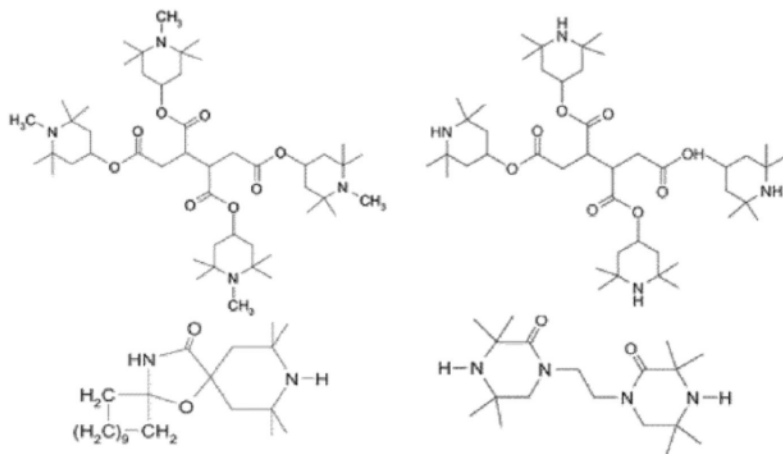
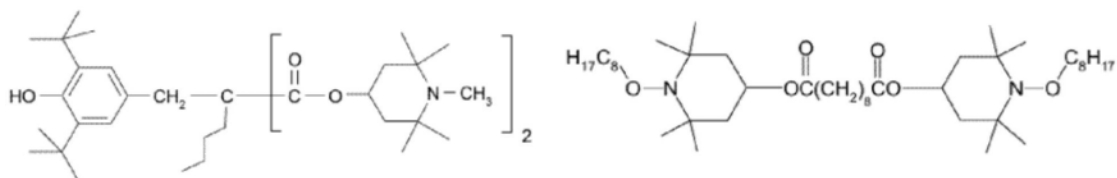
二甲基苯基-1,3,5-三嗪。

[0128] 合适的金属减活剂是例如N,N'-二苯草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰肼、N,N'-双(水杨酰基)肼、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰)肼、3-水杨酰基氨基-1,2,4-三唑、双(亚苄基)草酰二酰肼、草酰苯胺、间苯二甲酰二酰肼、癸二酰二苯基酰肼、N,N'-二乙酰二酰二肼、N,N'-双(水杨酰基)氧基二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)硫代丙酰基二酰肼。

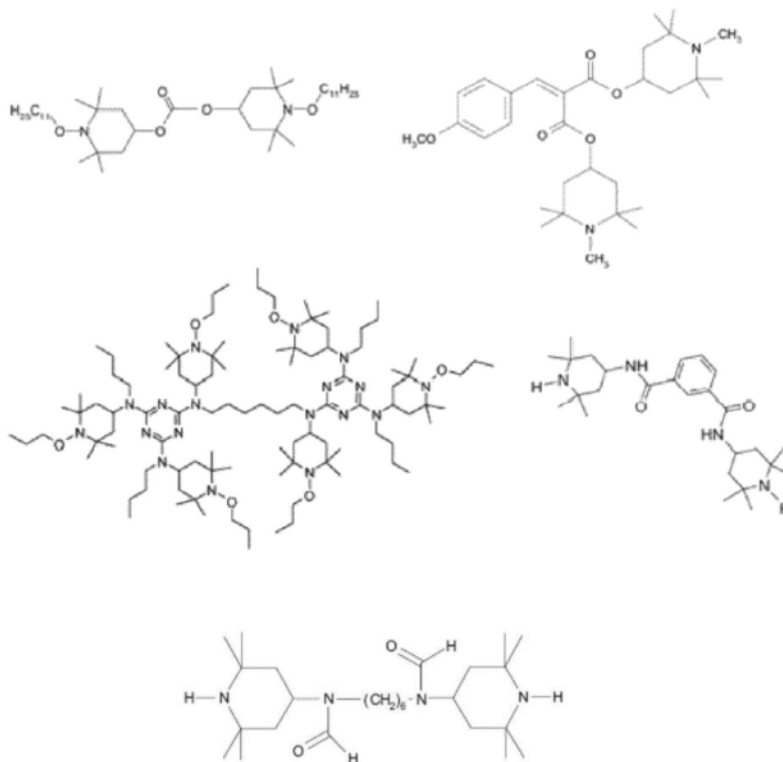
[0129] 合适的受阻胺是例如1,1-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙二酸酯、(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合产物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合产物、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、1,1'-(1,2-乙二基)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、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的直链或环状缩合产物、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。

[0130] 特别优选的受阻胺如下：

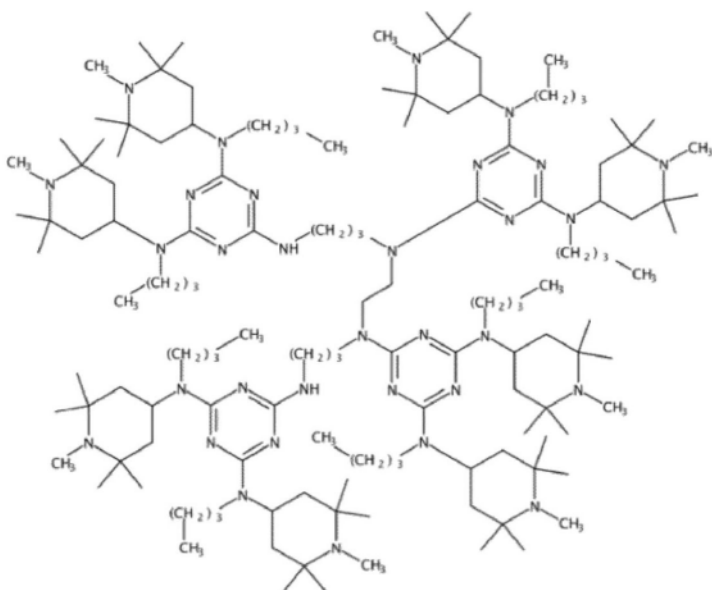




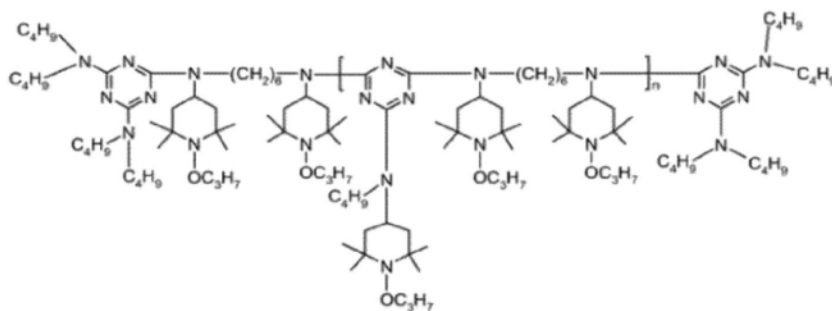
[0132]



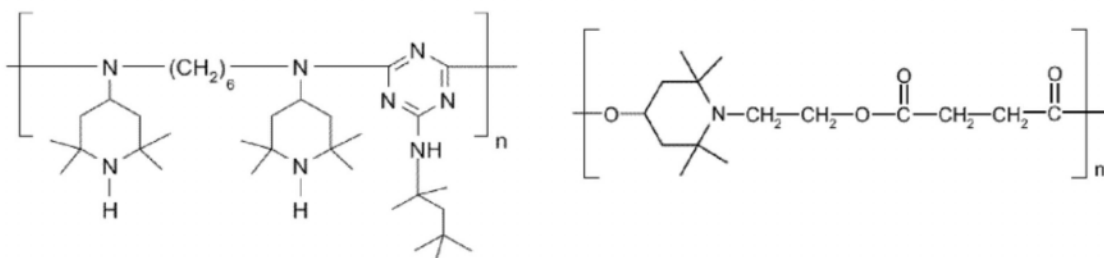
[0133]

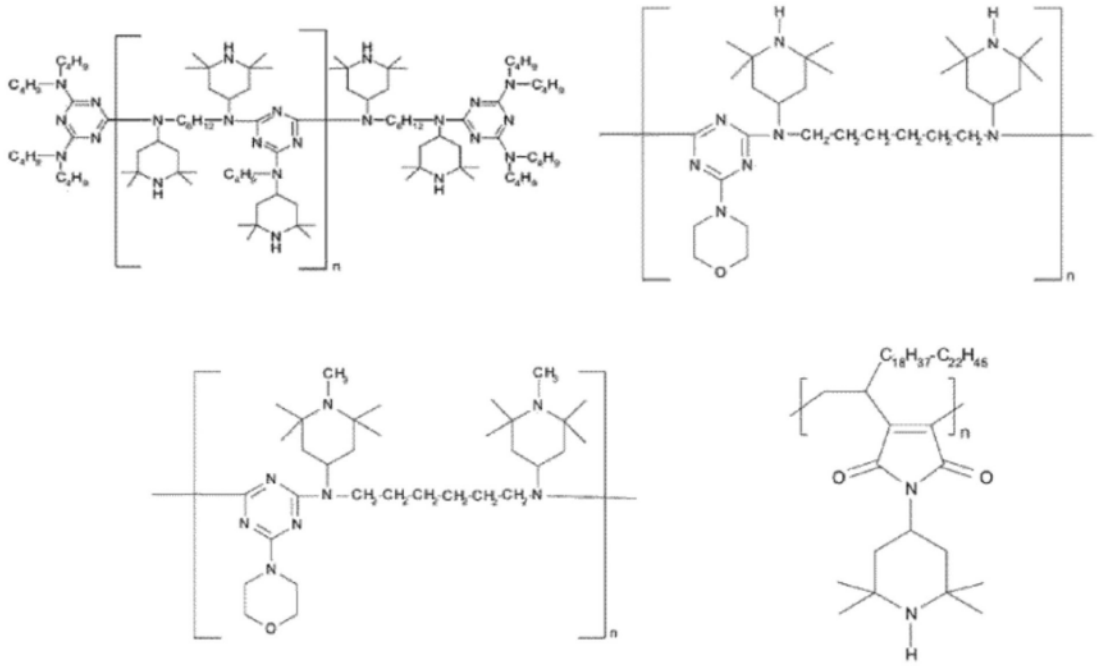


[0134] 优选的低聚和聚合受阻胺具有以下结构：

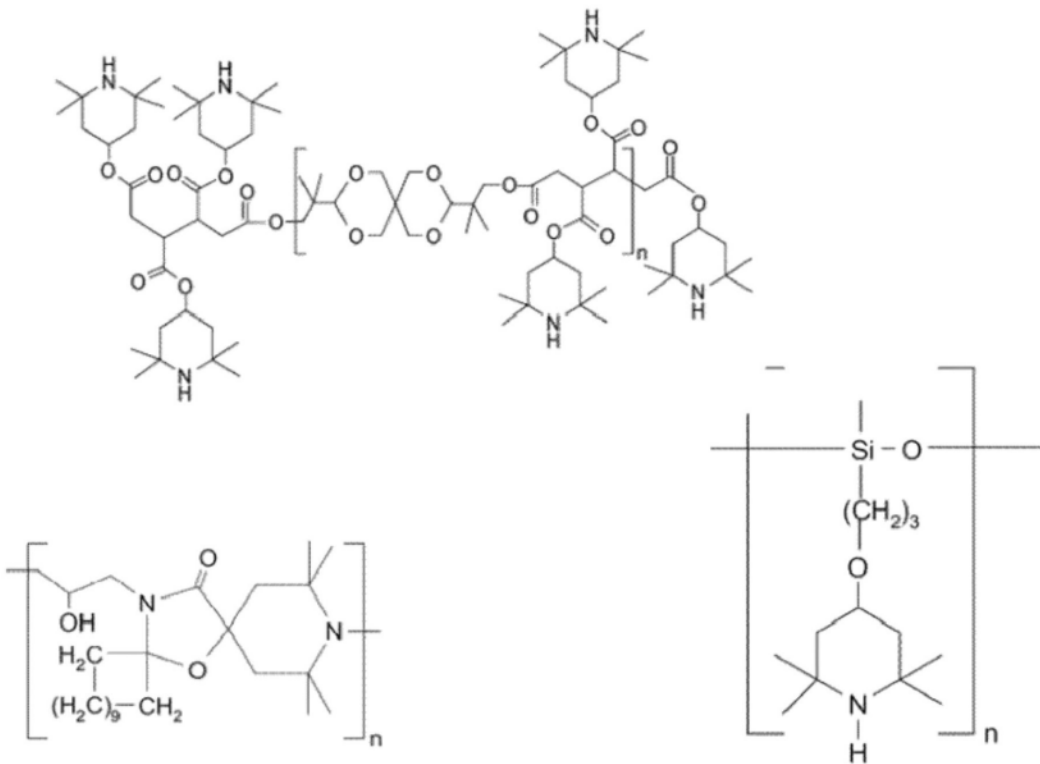


[0135]





[0136]



[0137] 其中在每一种上述化合物中,n为3至100的整数。

[0138] 合适的分散剂是例如:

[0139] 聚丙烯酸酯,例如具有长链侧基的共聚物、聚丙烯酸酯嵌段共聚物、烷基酰胺:例如N,N'-1,2-乙烷二基双十八酰胺山梨聚糖酯,例如单硬脂基山梨糖醇酯、钛酸酯和锆酸酯、具有官能团的反应性共聚物例如聚丙烯-co-丙烯酸、聚丙烯-co-马来酸酐、聚乙烯-co-

甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚苯乙烯-alt-马来酸酐-聚硅氧烷：例如二甲基硅烷二醇-环氧乙烷共聚物、聚苯基硅氧烷共聚物、两亲共聚物：例如聚乙烯嵌段聚环氧乙烷、树枝状大分子例如含有羟基的树枝状大分子。

[0140] 合适的成核剂包括例如单官能和多官能羧酸（例如苯甲酸、琥珀酸、己二酸）的滑石、碱金属或碱土金属盐例如苯甲酸钠、甘油酸锌、羟基双（4-叔丁基）苯甲酸铝、亚苄基山梨糖醇例如1,3:2,4-双（亚苄基）山梨糖醇或1,3:2,4-双（4-甲基亚苄基）山梨糖醇、2,2'-亚甲基-双（4,6-二叔丁基苯基）磷酸酯、和三酰胺以及二酰胺例如三甲酸三环己基胺、三甲磺酸三（4-甲基环己基酰胺）、三甲酸三（叔丁基酰胺）、N,N',N''-1,3,5-苯并三唑基（2,2-二甲基丙酰胺）或2,6-萘二甲酸二环己基酰胺。

[0141] 合适的抗成核剂是吡嗪染料，例如苯胺黑。

[0142] 合适的阻燃剂是例如：

[0143] a) 无机阻燃剂例如Al(OH)₃、Mg(OH)₂、AlO(OH)、MgCO₃、页硅酸盐例如蒙脱石或海泡石、未改性或有机改性的复盐例如Mg-Al硅酸盐、POSS（多面体低聚倍半硅氧烷）化合物、碳酸钙镁石、水菱镁矿或埃洛石和Sb₂O₃、Sb₂O₅、MoO₃、锡酸锌、羟基锡酸锌，

[0144] b) 含氮阻燃剂例如三聚氰胺、蜜勒胺、蜜白胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺浓缩品或三聚氰胺盐、苯代三聚氰胺、聚异氰脲酸酯、尿囊素、磷腈，特别是三聚氰胺氰脲酸盐、磷酸三聚氰胺、磷酸二三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、三聚氰胺-金属-磷酸盐例如磷酸三聚氰胺铝、磷酸三聚氰胺锌、磷酸三聚氰胺镁以及相对应的焦磷酸盐和多磷酸盐，聚-[2,4-(哌嗪-1,4-基)-6-(对氧氮己环-4-基)-1,3,5-三嗪]、多磷酸铵、硼酸三聚氰胺、氢溴酸三聚氰胺，

[0145] c) 自由基形成剂例如烷氧基胺、羟胺酯、偶氮化合物、二枯基或聚枯基、羟基酰亚胺及其衍生物，例如羟基酰亚胺酯或羟基酰亚胺醚，

[0146] d) 含磷阻燃剂例如红磷、磷酸盐例如间苯二酚二磷酸盐、双酚-A-二磷酸盐及其低聚物、磷酸三苯酯、乙二胺二磷酸盐、亚膦酸盐例如亚膦酸盐及其衍生物例如烷基亚膦酸盐，例如烷基亚膦酸盐、二乙基亚膦酸铝或二乙基亚膦酸锌-锌或亚膦酸铝、亚膦酸铝、膦酸铝、膦酸酯、甲烷膦酸的低聚物和聚合物衍生物、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰基菲-10-氧化物(DOPO)和它们的取代化合物

[0147] e) 含有基于氯和溴的卤化阻燃剂，例如多溴联苯氧化物例如十溴二苯醚、三(3-溴-2,2-双(溴甲基)丙基-磷酸酯)、三(三溴新戊基)磷酸酯、四溴邻苯二甲酸、1,2-双(三溴苯氧基)乙烷、六溴环十二烷、溴化二苯基乙烷、三(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯、亚乙基-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)、四溴双酚A、溴化聚苯乙烯、溴化聚丁二烯或聚苯乙烯溴化聚丁二烯共聚物、溴化聚苯醚、溴化环氧树脂、聚五溴苄基丙烯酸酯、任选与Sb₂O₃和/或Sb₂O₅组合，

[0148] f) 硼酸盐例如硼酸锌或硼酸钙，任选在载体材料例如二氧化硅上的硼酸盐

[0149] g) 含硫化合物，例如元素硫、二硫化物和多硫化物、硫化甲硫碳酰胺、二硫代氨基甲酸盐、巯基苯并噻唑和亚磺酰胺，

[0150] h) 防滴剂例如聚四氟乙烯，

[0151] i) 含硅化合物例如聚苯基硅氧烷，

[0152] j) 碳改性，例如碳纳米管(CNT)或石墨烯

[0153] 及其组合或混合物。

[0154] 合适的填料和增强剂是例如合成或天然材料,例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃球(实心或空心)、滑石、微晶玻璃、高岭土、硫酸钡、金属氧化物和金属氢氧化物、炭黑、石墨、碳纳米管、石墨烯、木粉、或天然产品的纤维例如纤维素或合成纤维。其他合适的填料包括水滑石或沸石或层状硅酸盐,例如蒙脱石、膨润土、蒙皂石、云母、锂蒙脱石、皂石、蛭石、地开石(ledikit)、麦羟硅钠石、伊利石、高岭石、钙硅石、绿坡缕石、埃洛石。

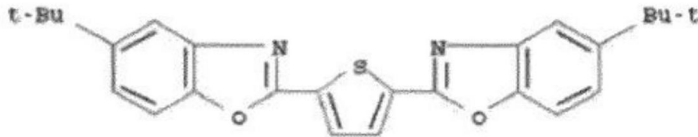
[0155] 合适的颜料在性质上可以是无机或有机的无机颜料是例如二氧化钛、氧化锌、硫化锌、氧化铁、群青、炭黑;有机颜料是例如蒽醌、蒽蒽酮、苯并咪唑酮、喹吖啶酮、二酮基吡咯并吡咯、二噁嗪、酞菁、异吲哚啉、偶氮化合物、二萘嵌苯、酞菁或吡喃酮。其他合适的颜料是金属基效应颜料或金属氧化物基珠光颜料。

[0156] 用于缩聚聚合物(聚酯或聚酰胺)的分子量线性增加的合适的扩链剂是例如二环氧化物、双恶唑啉、双恶唑酮、双恶嗪、二异氰酸酯、二酐、双酰基内酰胺、双马来酰亚胺、二氰酸酯、碳二亚胺。其它合适的扩链剂是聚合物化合物,例如聚苯乙烯-聚丙烯酸酯-聚缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯共聚物、聚苯乙烯-马来酸酐共聚物和聚乙烯-马来酸酐共聚物。

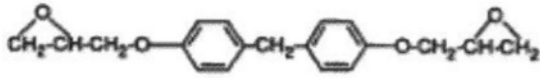
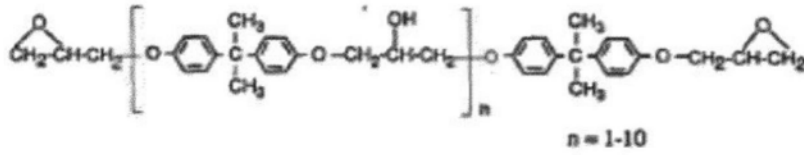
[0157] 合适的荧光增白剂是例如双苯并恶唑、苯基香豆素或双(苯乙烯基)联苯,特别是下式的荧光增白剂:



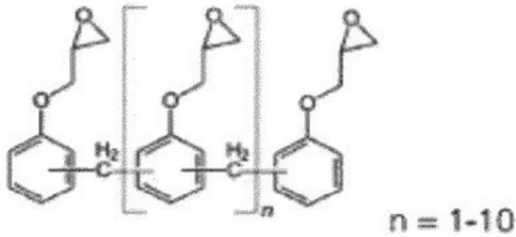
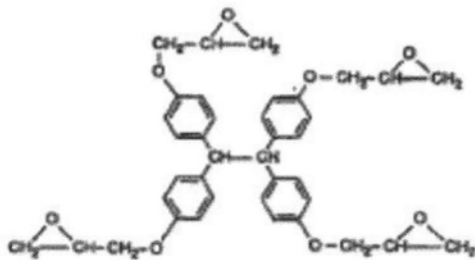
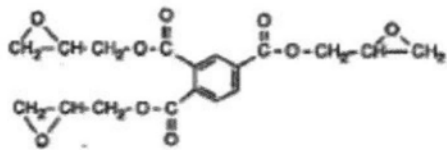
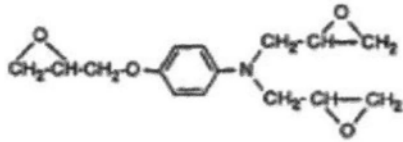
[0158]



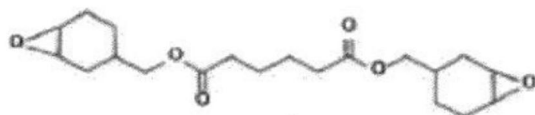
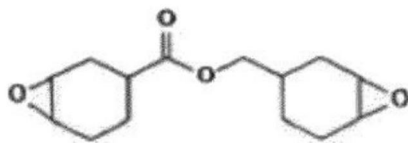
[0159] 合适的填料减活剂是例如聚硅氧烷、聚丙烯酸酯,特别是嵌段共聚物,例如聚甲基丙烯酸-聚亚烷基氧化物或聚缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯及其与例如苯乙烯和环氧化物的共聚物,例如以下结构:



[0160]



[0161]



[0162] 合适的抗静电剂是例如乙氧基化烷基胺、脂肪酸酯、烷基磺酸盐、和聚合物例如聚醚酰胺。

[0163] 合适的抗臭氧剂是上述胺类，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'-二环己基-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。

[0164] 用于增加缩聚聚合物的分子量的合适的添加剂(扩链剂)是例如二环氧化物、双恶唑啉、双恶唑酮、双恶嗪、二异氰酸酯、二酐、双酰基内酰胺、双马来酰亚胺、二氰酸酯、碳二亚胺。其它合适的扩链剂是聚合物化合物,例如聚苯乙烯-聚丙烯酸酯-聚缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯共聚物、聚苯乙烯-马来酸酐共聚物和聚乙烯-马来酸酐共聚物。

[0165] 用于增加导电性的合适的添加剂是例如所述的抗静电剂、炭黑和碳化合物如碳纳米管和石墨烯、金属粉末如铜粉、和导电聚合物如聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩。用于增加导热性的合适的添加剂是例如氮化铝和氮化硼。

[0166] 合适的红外活性添加剂是例如硅酸铝、水滑石或染料,如酞菁或葱醌。

[0167] 合适的脱模剂是例如硅酮、肥皂和蜡,例如褐煤蜡。

[0168] 合适的抗冲改性剂是例如乙烯与丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和/或烯属不饱和羧酸的共聚物,其可以用例如锌完全或部分中和,或者乙烯、丙烯和二烯的共聚物,以及例如聚丙烯酸丁酯和聚甲基丙烯酸甲酯的核-壳颗粒。

[0169] 增容剂用于例如热力学不混溶的共混物或再循环混合物中,并且包含混合的相应共混物组分的结构单元。用于聚烯烃共混物的合适的增容剂是例如由乙烯、丙烯和 α -烯烃如1-辛烯组成的烯烃嵌段共聚物。其它增容剂,特别是用于增容极性聚合物如PET或聚酰胺,以及非极性聚合物如PP或PE的增容剂,是例如聚丙烯-g-马来酸酐、聚乙烯-g-马来酸酐、聚丙烯-g-丙烯酸、聚乙烯-g-丙烯酸、聚(乙烯-co-马来酸酐)、SBS-g-马来酸酐或SEBS-g-马来酸酐。

[0170] 合适的交联剂是例如过氧化物如二烷基过氧化物、烷基芳基过氧化物、过氧酯、过氧碳酸酯、二酰基过氧化物、过氧缩酮、硅烷例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲氧基甲基硅烷或乙烯-乙烯基硅烷共聚物。

[0171] 合适的降解助剂是专门加速或控制聚合物在环境中降解的添加剂。实例是例如锰或铁的过渡金属脂肪酸酯,其加速例如聚烯烃的氧化和/或光氧化降解,或诱导例如脂族聚酯的水解降解的酶。

[0172] 合适的化学发泡剂是例如偶氮化合物如偶氮二羧酸二酰胺、磺酰氨基脲如对甲苯磺酰氨基脲、四唑如5-苯基四唑、酰肼如对甲苯磺酰酰肼、4,4'-氧代双(苯磺酰基)酰肼、N-亚硝基化合物如N,N'-二硝基五亚甲基四胺或碳酸盐如碳酸氢钠或碳酸锌。

[0173] 合适的滑爽剂是例如酰胺蜡,例如芥酸酰胺或油酸酰胺

[0174] 合适的防黏连剂是例如二氧化硅、滑石或沸石。

[0175] 合适的防雾添加剂是例如乙氧基化山梨聚糖酯、乙氧基化脂肪酸醇或乙氧基化烷基胺酯。

[0176] 合适的杀生物剂是例如季铵盐或银盐、胶体银或银络合物或天然产物衍生物,例如壳聚糖。

[0177] 合适的醛清除剂是胺、羟胺、聚乙烯醇、沸石或环糊精,合适的甲醛清除剂是三聚氰胺衍生物,例如苯胍胺或尿素衍生物,例如尿囊素。

[0178] 合适的气味结合或气味抑制物质是硅酸盐如硅酸钙、沸石或羟基脂肪酸的盐如硅

酸锌。

[0179] 合适的标记剂是例如荧光染料或稀土。

[0180] 合适的脱模剂是例如褐煤蜡。

[0181] 而且,本发明涉及使用根据本发明的低聚物或聚合物作为有机材料的稳定剂。

[0182] 特别地,根据本发明的低聚物或聚合物可用作稳定剂,其

[0183] • 防止塑料热降解、光化降解或氧化降解,或作为塑料的阻燃剂,

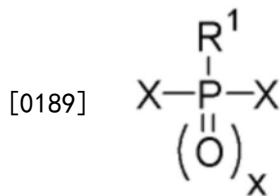
[0184] • 防止油、脂肪或蜡,特别是矿物油、植物脂肪或油或动物脂肪或油,例如棕榈油、橄榄油、菜籽油、亚麻籽油、大豆油、葵花油、蓖麻油、鱼油或牛油和基于例如合成酯的油、脂肪或蜡的热降解、光化降解或氧化降解,

[0185] • 防止矿物或合成润滑油、液压油、机油、涡轮机油、齿轮油、金属加工液或润滑脂的热降解、光化降解或氧化降解,或

[0186] • 防止可聚合单体的过早聚合和/或氧化,所述可聚合单体特别是可通过引发剂如过氧化物或氧气自由基聚合的单体,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯或氯乙烯。

[0187] 例如,根据本发明的低聚物或聚合物适合作为塑料的稳定剂,所述塑料的形式为注塑件、箔或膜、泡沫、纤维、电缆和管、型材、中空体、带状物、膜,例如土工膜,或通过挤出、注塑、吹塑、压延、压制工艺、纺丝工艺、滚塑生产的黏合剂,例如用于电气和电子工业、建筑业、运输业(汽车、飞机、轮船、火车)、用于医疗应用、用于家用和电器、车辆部件、消费品、包装、家具、纺织品。另一个应用领域是清漆、油漆和涂料,以及油、脂肪和润滑剂的稳定化来防止热降解、光化降解或氧化降解,或作为阻燃剂。

[0188] 本发明还涉及用于制备根据本发明的低聚物或聚合物的中间体。中间体具有以下通式IV:



[0190] 式IV

[0191] 其中 R^1 和 x 如上定义,并且

[0192] X 在每次出现时相同或不同,并且表示离去基团,特别地选自 Cl 、 Br 和 I 。

[0193] 稳定化的方法

[0194] 根据本发明的添加剂可以以粉末、液体、油、压实的形式存在于载体材料上,作为颗粒、溶液或薄片,优选与待稳定的聚合物混合;将聚合物基体熔化,然后冷却。作为替代,也可以将添加剂引入熔融状态的聚合物熔体中。

[0195] 如果向聚合物组合物中加入其它组分,所述组分可以以液体、粉末、颗粒或压实产品的形式单独加入到聚合物中,或者与根据本发明的添加剂组合物一起加入,如上所述。

[0196] 通过常规加工方法将上述添加剂组合物和任选的附加添加剂并入塑料中,其中将聚合物熔化并优选使用混合器、捏合机和挤出机与根据本发明的添加剂组合物和任选的其它添加剂混合。挤出机,例如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、行星辊式挤出机、环式挤出机、共捏合机,优选配有真空脱气,优选作为加工机器。该过程可以在空气中或者任选在惰性气

体条件下进行。

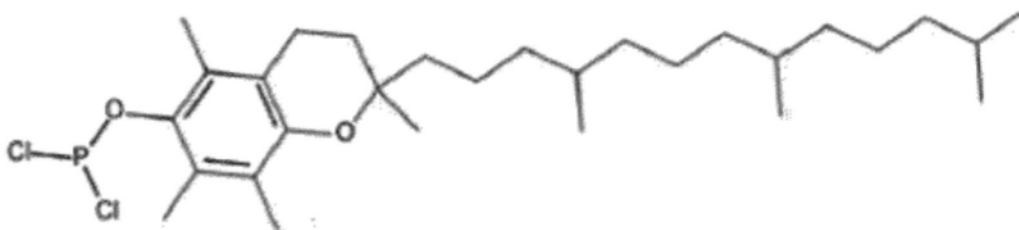
[0197] 而且,根据本发明的添加剂组合物可以以所谓的母料或浓缩物的形式生产和引入,所述母料或浓缩物在聚合物中包含例如10%至90%的根据本发明的组合物。

[0198] 使用以下实施例更详细地描述本发明,而不将本发明的主题限制于实施例。

[0199] 合成实施例1:生育酚二氯化磷的合成

[0200] 将1ml (11.4毫摩尔) 三氯化磷、4.9117克 (11.4毫摩尔) α -生育酚和40ml氯仿放入250ml的三颈烧瓶中,烧瓶具有回流冷凝器和磁力搅拌器。在70°C下加热反应混合物10小时。 α -生育酚二氯化磷的纯度和转化率通过 ^1H 和 ^{31}P NMR光谱来测定。产物纯度为>99%。

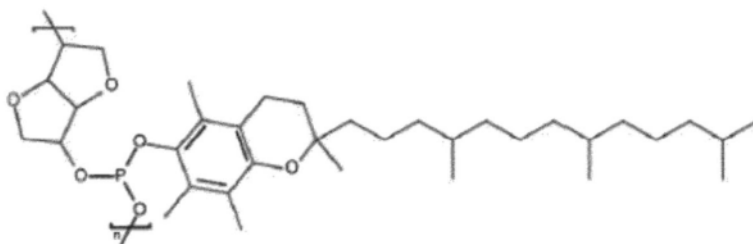
[0201]



[0202] 合成实施例2:具有异山梨醇单元的聚合亚磷酸酯的合成

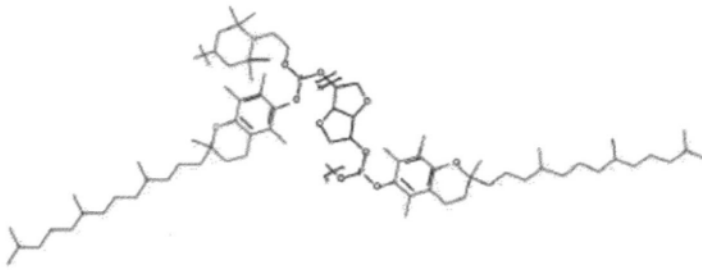
[0203] 使用与实施例1中的结构相当的结构。将1.5015g (10.3毫摩尔) 异山梨醇、8ml (36.1毫摩尔) 三乙胺和20ml乙腈加入生育酚二氯化磷中。在室温下1小时后加入2ml (49.3毫摩尔) 甲醇。产物在甲苯中纯化。聚亚磷酸酯的纯度通过 ^1H 和 ^{31}P NMR光谱来测定。

[0204]

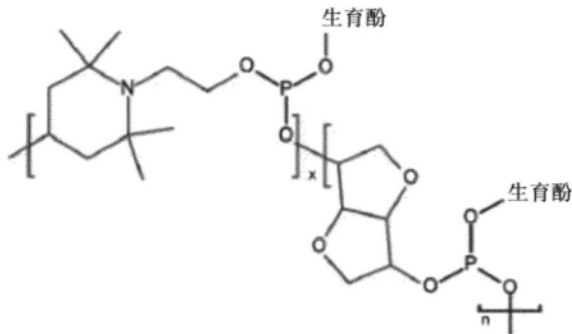


[0205] 合成实施例3:包含异山梨醇和哌啶单元的共聚物的合成

[0206] 使用与实施例1中的结构相当的结构。将0.2063g (1.0毫摩尔) 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-乙醇、4ml (28.9毫摩尔) 三乙胺和20ml氯仿加入生育酚二氯化磷中。1小时后,将1.3467g (9.2毫摩尔) 异山梨醇、5.5ml (36.1毫摩尔) 三乙胺和20ml乙腈加入生育酚二氯化磷中。在室温下1小时后加入2ml (49.3毫摩尔) 甲醇。产物在甲苯中纯化。聚亚磷酸酯的纯度通过 ^1H 和 ^{31}P NMR光谱来测定。

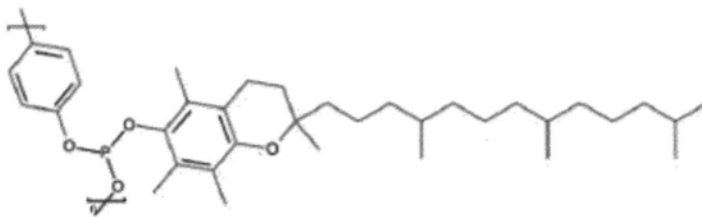


[0207]

[0208] 合成实施例4:具有对苯二酚单元的聚合亚磷酸酯的合成

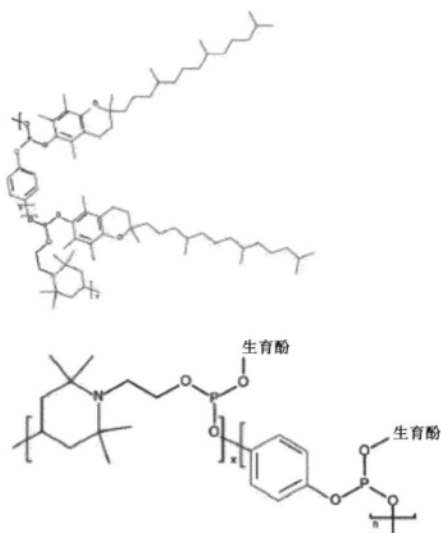
[0209] 使用与实施例1中的结构相当的结构。将1.1290g (10.3毫摩尔) 对苯二酚、8ml (36.1毫摩尔) 三乙胺和20ml乙腈加入生育酚二氯化磷中。在室温下1小时后加入2ml (49.3毫摩尔) 甲醇。产物在甲苯中纯化。聚亚磷酸酯的纯度通过 ^1H 和 ^{31}P NMR光谱来测定。

[0210]

[0211] 合成实施例5:包含对苯二酚和哌啶单元的共聚物的合成

[0212] 使用与实施例1中的结构相当的结构。将0.2065g (1.0毫摩尔) 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-乙醇、4ml (28.9毫摩尔) 三乙胺和20ml氯仿加入生育酚二氯化磷中。1小时后, 将1.0189g (9.2毫摩尔) 对苯二酚、5.5ml (39.7毫摩尔) 三乙胺和20ml乙腈加入生育酚二氯化磷中。在室温下1小时后加入2ml (49.3毫摩尔) 甲醇。产物在甲苯中纯化。聚亚磷酸酯的纯度通过 ^1H 和 ^{31}P NMR光谱来测定。

[0213]



[0214] 合成实施例6:具有1,4-环己二醇单元的聚合亚磷酸酯的合成

[0215] 使用与实施例1中的结构相当的结构。将1.1952g (10.3毫摩尔) 1,4-环己二醇、8ml (36.1毫摩尔) 三乙胺和20ml乙腈加入生育酚二氯化磷中。在室温下1小时后加入2ml (49.3毫摩尔) 甲醇。产物在甲苯中纯化。聚亚磷酸酯的纯度通过 ^1H 和 ^{31}P NMR光谱来测定。

[0216] 合成实施例7:具有香草醇单元的聚合亚磷酸酯的合成

[0217] 使用与实施例1中的结构相当的结构。将1.5862g (10.3毫摩尔) 香草醇、8ml (36.1毫摩尔) 三乙胺和20ml乙腈加入生育酚二氯化磷中。在室温下1小时后加入2ml (49.3毫摩尔) 甲醇。产物在甲苯中纯化。聚亚磷酸酯的纯度通过 ^1H 和 ^{31}P NMR光谱来测定。

[0218] 合成实施例8:具有1,6-己二醇单元的聚合亚磷酸酯的合成

[0219] 使用与实施例1中的结构相当的结构。将1.2158g (10.3毫摩尔) 1,6-己二醇、8ml (36.1毫摩尔) 三乙胺和20ml乙腈加入生育酚二氯化磷中。在室温下1小时后加入2ml (49.3毫摩尔) 甲醇。产物在甲苯中纯化。聚亚磷酸酯的纯度通过 ^1H 和 ^{31}P NMR光谱来测定。

[0220] 合成实施例9:具有羟乙基-4-羟基四甲基哌啶单元的聚合亚磷酸酯的合成

[0221] 使用与实施例1中的结构相当的结构。将2.0713g (10.3毫摩尔) 羟乙基-4-羟基四甲基哌啶、8ml (36.1毫摩尔) 三乙胺和20ml乙腈加入生育酚二氯化磷中。在室温下1小时后加入2ml (49.3毫摩尔) 甲醇。产物在甲苯中纯化。聚亚磷酸酯的纯度通过 ^1H 和 ^{31}P NMR光谱来测定。

[0222] 实施例1:长期挤压

[0223] 将实施例2、3、4、6、7、8和9的化合物和市售的亚磷酸酯ADK STAB 2112(三(2,4-二叔丁基苯酚)亚磷酸酯)和Doverphos S-9228(双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯)在Micro Sec Model 2009上引入聚丙烯(Moplen HP 500N)中。化合物在200°C下处理30分钟,并测量力的损失。

[0224]	聚丙烯	100.0%	99.8%	99.8%	99.8%	99.8%	99.8%	99.8%	99.8%	99.8%	99.8%
	ADK STAB 2112		0.2%								
	Doverphos S-9228			0.2%							
	实施例 2				0.2%						
	实施例 3					0.2%					
	实施例 4						0.2%				
	实施例 6							0.2%			
	实施例 7								0.2%		
	实施例 8									0.2%	
	实施例 9										0.2%
	残余力	47%	65%	78%	97%	94%	96%	95%	94%	93%	94%

[0225]	聚丙烯	99.8%	99.6%	99.6%	99.6%	99.6%	99.6%
	硬脂酸钙 (对比)	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
	ADK STAB 2112 (对比)		0.2%				
	实施例 2			0.2%			
	实施例 3				0.2%		
	实施例 4					0.2%	
	实施例 5						0.2%
	残余力	36%	44%	59%	57%	75%	60%

[0226] 根据本发明的聚合物比对比实施例具有更高的残余力,这导致更好的稳定效果。

[0227] 实施例2:多次挤出

[0228] 为了进一步测试,使用Thermo Scientific Process 11在230℃下将亚磷酸酯在具有和不具有酚类稳定剂(ADK STAB A0 60,季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯))的情况下加工5次。测定MFR(熔体流动速率)以分析化合物。

[0229]	聚丙烯	99.8%	99.6%	99.6%	99.6%	99.6%	99.6%
	硬脂酸钙 (对比)		0.2%				
	实施例 2			0.2%			
	实施例 3				0.2%		
	实施例 4					0.2%	
	实施例 5						0.2%
	MFI 挤出 @ 230°C						
	1 挤出	17	17	16	15	16	15
	2 挤出	18	17	16	16	16	15
	3 挤出	19	16	16	16	16	15
	4 挤出	19	17	16	16	16	16
	5 挤出	20	17	16	15	16	16

[0230]	聚丙烯	99.6%	99.4%	99.4%	99.4%	99.4%	99.4%
	硬脂酸钙	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
	ADK STAB AO60 (对比)	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
	ADK STAB 2112 (对比)		0.2%				
	实施例 2			0.2%			
	实施例 3				0.2%		
	实施例 4					0.2%	
	实施例 5						0.2%
	MFI 挤出 @ 230°C						

[0231]	1 挤出	17	16	16	16	15	15
	2 挤出	18	16	16	16	16	16
	3 挤出	19	16	16	16	15	15
	4 挤出	19	16	16	15	16	16
	5 挤出	20	16	16	16	15	15

[0232] 对于多次挤出,使用根据本发明的稳定剂获得了最低的MFR值,即最佳的稳定剂效果。

[0233] 实施例3:在260℃多次挤出

[0234] 为了进一步测试,在不具有酚类稳定剂的情况下,使用Thermo Scientific Process 11在260℃下将亚磷酸酯加工5次。测定MFR(熔体流动速率)以分析化合物。

[0235]

聚丙烯	99.8%	99.6%	99.6%	99.6%	99.6%	99.6%	99.6%	99.6%	99.6%
硬脂酸钙	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
ADK STAB 2112		0.2%							
Doverphos S-9228			0.2%						
实施例 2				0.2%					
实施例 3					0.2%				
实施例 4						0.2%			
实施例 6							0.2%		
实施例 8								0.2%	
实施例 9									0.2%
MFI 挤出 @ 260 °C									
1.挤出	30	23	18	19	17	19	17	17	17
2.挤出	43	27	20	19	18	19	18	18	18
3.挤出	79	34	21	19	18	20	18	19	18
4.挤出	128	43	23	20	18	20	19	20	18
5、挤出	209	60	25	20	19	21	20	22	19

[0236] 对于多次挤出,即使在高温下(260℃),根据本发明的稳定剂也能获得最低的MFR值,即最佳的稳定效果。