



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101755000 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 09

(21) 申请号 200880025092. 1

(22) 申请日 2008. 06. 13

(30) 优先权数据

60/950, 675 2007. 07. 19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/066875 2008. 06. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02009/012003 EN 2009. 01. 22

(73) 专利权人 提克纳有限责任公司

地址 美国肯塔基州

(72) 发明人 B·M·穆赫兰道

(74) 专利代理机构 北京嘉和天工知识产权代理

事务所 11269

代理人 甘玲

(51) Int. Cl.

C08K 5/098 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0953595 A1, 1999. 11. 03, 权利要求 1-5, 17, 实施例 1.

CN 1518577 A, 2004. 08. 04, 权利要求 1, 说明书第 6 页第 4 段、第 15 页第 3-4 段、第 16 页第 4 段 - 第 18 页第 7 段、第 20 页第 3-4 段).

审查员 刘宇雄

权利要求书 3 页 说明书 17 页

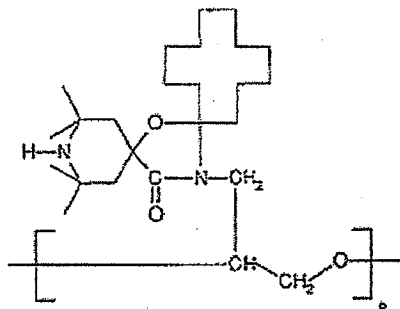
(54) 发明名称

稳定化的热塑共聚酯

(57) 摘要

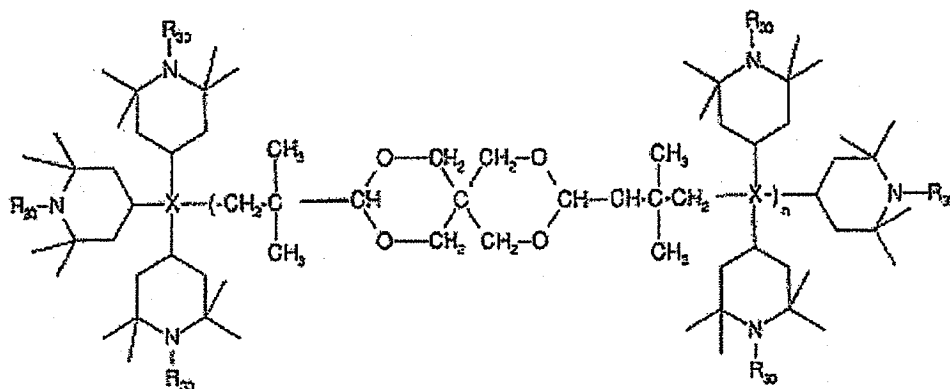
提供一种在暴露于全风化后能保持其颜色和机械强度的热塑共聚酯组合物。更具体地,在所述组合物中使用稳定化体系,包括一种或更多种光稳定剂(如受阻胺类、紫外吸收剂等)、抗氧化剂(如位阻型酚类、有机磷化合物等)和仲胺的混合物。通过选择性控制所述稳定剂的类型和浓度,可形成一般在风化时耐颜色改变且耐碎裂(即微细碎裂构造)的组合物。所述共聚酯树脂中还使用加工稳定剂,包括具有大于 22 个碳原子链长的脂肪酸的金属盐。这样的稳定剂在纤维或膜形成期间对于减小内应力尤其有效,并由此使得到的制品的脆度最小化。如,根据测试方法 SAE J1960,由本发明的热塑共聚酯树脂形成的单丝在暴露于 2000kJ/m² 的氙弧后,可呈现从约 85% 到约 150% 的断裂伸长残留百分数。

1. 一种稳定化的聚酯组合物,包括:
 - 热塑共聚酯;
 - 光稳定剂;
 - 抗氧化剂;
 - 仲胺;以及
 润滑剂,所述润滑剂包括具有从 22 到 38 个碳原子的链长的脂肪酸的金属盐,其中所述润滑剂构成所述组合物的从 0.5wt. % 到 10wt. %。
2. 如权利要求 1 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述脂肪酸具有 24 到 36 个碳原子的链长。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述盐具有从 1 到 15mg KOH/g 的酸值。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述脂肪酸是褐煤酸。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述金属盐包括碱金属、碱土金属或其组合。
6. 如权利要求 5 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述金属盐包括钠、锂、钾、钙、镁或其组合。
7. 如权利要求 5 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述润滑剂包括褐煤酸的钠盐、褐煤酸的钙盐或其组合。
8. 如权利要求 1 或 2 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述润滑剂还包括脂肪酸酯,其中所述盐与所述酯的摩尔比是 1 : 1 或更大。
9. 如权利要求 1 或 2 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述润滑剂构成所述组合物的从 1wt. % 到 5wt. %。
10. 如权利要求 1 或 2 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述共聚酯是共聚醚酯。
11. 如权利要求 1 或 2 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述热塑共聚酯构成所述组合物的从 85wt. % 到 99wt. %。
12. 如权利要求 1 或 2 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述光稳定剂包括低聚受阻胺、多聚受阻胺或两者。
13. 如权利要求 12 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述光稳定剂包括具有 1,000 或更大的数均分子量的受阻胺。
14. 如权利要求 12 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述光稳定剂包括从 2,2,6,6-四烷基哌啶衍生的受阻胺。
15. 如权利要求 12 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述低聚受阻胺具有如下结构:



其中, p 是 4 到 30。

16. 如权利要求 12 所述的稳定化的聚酯组合物, 其中所述低聚受阻胺具有如下结构:

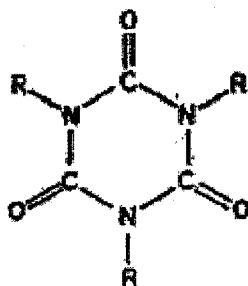


其中, n 是从 1 到 4 并且 R_{30} 是氢或 CH_3 。

17. 如权利要求 12 所述的稳定化的聚酯组合物, 其中所述光稳定剂还包括苯并三唑。

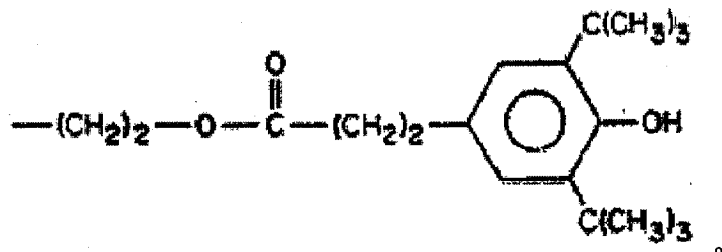
18. 如权利要求 1 或 2 所述的稳定化的聚酯组合物, 其中所述抗氧化剂包括位阻型酚。

19. 如权利要求 18 所述的稳定化的聚酯组合物, 其中所述位阻型酚包括具有如下结构的三嗪化合物:



其中, 每个 R 独立地是酚基基团, 所述酚基基团可通过 C_1 到 C_5 的烷基或酯取代基连接到所述三嗪环。

20. 如权利要求 19 所述的稳定化的聚酯组合物, 其中 R 具有如下结构:



21. 如权利要求 19 所述的稳定化的聚酯组合物, 其中所述抗氧化剂还包括有机磷化合物。

22. 如权利要求 21 所述的稳定化的聚酯组合物, 其中所述有机磷化合物是二亚磷酸芳基酯、二亚磷酸芳基酯或其组合。

23. 如权利要求 22 所述的稳定化的聚酯组合物, 其中所述有机磷化合物是双(2,4,6-三-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基-二亚磷酸酯, 或其组合。

24. 如权利要求 1 或 2 所述的稳定化的聚酯组合物, 其中所述仲胺是低聚仲胺、多聚仲胺或其组合。

25. 如权利要求 24 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述多聚的胺是聚酰胺、聚酯酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯酰胺或其组合。

26. 如权利要求 25 所述的稳定化的聚酯组合物,其中所述多聚的胺是聚酰胺三元共聚物。

27. 一种由权利要求 1 或 2 所述的稳定化的聚酯组合物形成的热塑制品,其中,根据测试方法 SAE J1960,所述制品在暴露于 2000kJ/m^2 的氙弧后,呈现是未暴露的断裂延伸率的从 85%到 150%的断裂伸长率。

28. 如权利要求 27 所述的热塑制品,其中,根据测试方法 SAE J1960,所述制品在暴露于 2000kJ/m^2 的氙弧后,呈现是未暴露的断裂延伸率的从 90%到 130%的断裂伸长率。

29. 如权利要求 27 所述的热塑制品,其中所述制品具有从 10 到 2000 微米的厚度。

30. 如权利要求 27 所述的热塑制品,其中所述制品具有从 100 到 1000 微米的厚度。

31. 如权利要求 27 所述的热塑制品,其中所述制品是膜、片、纤维或丝。

32. 如权利要求 31 所述的热塑制品,其中所述制品是单丝。

稳定化的热塑共聚酯

[0001] 发明背景

[0002] 已知热塑共聚酯在暴露于紫外光时降解。紫外光在聚酯树脂上的降解作用典型地通过树脂中的明显颜色改变被证实。亦即,当暴露于紫外光时,聚酯树脂的颜色通常随时间从白色外观变为灰色或黄色外观。此外,该颜色改变通常快速发生,其颜色改变的速率响应于对紫外光的暴露,随后随时间减慢。最近,聚酯弹性体已被用于汽车应用中,即,作为汽车内部和/或外部上的模制部件。不用说,当作用于汽车的部件时,特别是可见部件时,原始模制的聚酯树脂的显著颜色改变是不可接受的。为了抵抗聚酯树脂在暴露于紫外光时降解的趋势,已提出了各种紫外光稳定体系。

[0003] 例如,在美国专利号 4,185,003 中,通过将有效浓度的酚抗氧化剂和受阻胺光稳定剂并入到共聚酯酯中,而使热塑共聚酯弹性体相对于热和光老化稳定。日本专利公开号 75/91652 公开了在共聚酯酯中与酚类抗氧化剂组合的许多受阻哌啶型光稳定剂的应用。然而,根据美国专利号 4,185,003,尽管当遵循该日本公开的教导时,对共聚酯酯的光稳定性的改进上得到改进,当光稳定剂存在时,较之光稳定剂不存在时的热老化表现则要差得多(参见,美国专利号 4,185,003,第 1 栏,30-45 行)。

[0004] 美国专利号 4,136,090 启示,通过将有效浓度的酚抗氧化剂和共聚合的受阻胺光稳定剂并入到聚合物中,可以使共聚酯酯相对于因暴露于热和光而产生的氧化性降解稳定。

[0005] 在美国专利号 4,340,718 中,通过将具有单官能的末端酯形成基团或双官能的共聚用单体的对甲氧基亚苄基丙二酸的二甲基和二乙基酯并入到聚酯树脂中,而使共聚酯显示为较不易受风化影响的。

[0006] 美国专利号 4,355,155 和 4,405,749 的每一个公开了可以针对热稳定化的多嵌段热塑共聚酯弹性体。例如,在美国专利号 4,355,155 中,这样的稳定剂可以包含酚类和它们的衍生物,胺类和它们的衍生物,含有羟基和氨基基团两者的化合物,羟基吡嗪类,脲类,聚合酚酯类和多价金属的盐类,其中所述金属在其较低价态(参见第 3 栏,46-52 行),而在美国专利号 4,405,749 中,特定的基于三嗪的抗氧化剂(即 3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸三酯连同 1,3,5-三-(2-羟基乙基)-s-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮)被公开为具有优秀的热稳定性。这些专利的每一个也提到,通过将共聚酯酯与各种紫外吸收剂化合(如取代的二苯酮或苯并三唑类),可获得相对于紫外光的额外的稳定性(参见美国专利号 4,355,155 第 4 栏,1-3 行;以及美国专利号 4,405,749 第 4 栏,10-13 行)。

[0007] 用于聚酯弹性体的三效稳定体系也是已知的(参见针对 **Hytrel®** 聚酯弹性体的杜邦(DuPont)弹性体实验室技术说明,1977 年 3 月 2 日)。本质上,该三效体系由等份的酚抗氧化剂(四(亚甲基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苯基丙酸酯)甲烷),苯并三唑吸收剂(即,2-3(3',5'-二-叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑)和受阻哌啶型化合物(即,双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯)组成。然而,后面的哌啶型化合物的存在被建议是不可或缺的组分。

[0008] 美国专利号 5,032,631 公开了可风化的共聚酯,其以基于三嗪的抗氧化剂和二苯

酮稳定化。尽管这样的聚酯是可着色的和紫外稳定的,然而当被形成细薄材料(如,膜或单丝)时,它们倾向于呈现韧性中的减小,并且易受风化的影响。

[0009] 鉴于以上,目前存在对能够在暴露于风化之后,仍维持其颜色和韧性的热塑共聚酯弹性体的需要。

发明内容

[0010] 根据本发明的一个实施方案,公开了稳定化的聚酯组合物,包括热塑共聚酯、光稳定剂、抗氧化剂、仲胺和润滑剂,所述润滑剂包含具有从 22 到 38 个碳原子的链长的脂肪酸的金属盐。所述润滑剂构成所述组合物的从约 0.5wt. % 到约 10wt. %。在一个特定实施方案中,所述组合物包含一种或更多种受阻胺类(如,高分子量化合物)、苯并三唑紫外吸收剂、位阻型酚类(如,基于三嗪的酚)、有机磷化合物、仲胺类,以及具有从 22 到 38 个碳原子的链长的脂肪酸的金属盐类。

[0011] 以下更详细地描述本发明的其他特点和方面。

[0012] 代表性实施方案的详细描述

[0013] 现在将详细参照本发明的各种实施方案,本发明的一个或更多个实施例在以下阐述。每个实施例均用作解释,而不是对本发明的限制被提供。事实上,在不偏离本发明的范围或精神下,可对本发明做出的各种修改和变动对于本领域技术人员将是明显的。例如,所作为一个实施方案的部分所举例说明的或描述的特点,可被用在另一个实施方案上,以获得更进一步的实施方案。由此,本发明意欲覆盖这样的修改和变动。

[0014] 总的来说,本发明针对在暴露于全风化(如紫外能量、热、湿等)之后能够保持其颜色和机械强度的热塑共聚酯组合物。更具体地,在所述组合物中使用稳定化体系,所述稳定化体系包含一种或更多种光稳定剂(如,受阻胺类、紫外吸收剂等)、抗氧化剂(如,位阻型酚类、有机磷化合物等)和仲胺的混合物。通过选择性地控制所述多种稳定剂的类型和浓度,本发明人已发现可以形成一组合物,该组合物一般在风化时耐颜色改变且耐碎裂(即,微细碎裂构造)。除稳定化体系外,所述共聚酯树脂中还使用加工稳定剂,包括具有大于 22 个碳原子的链长的脂肪酸的金属盐。本发明人已发现,这样的稳定剂在纤维或膜形成期间对于减小内应力尤其有效,并由此使得到的制品的脆度最小化。举例来说,根据测试方法 SAE J1960,由本发明的热塑共聚酯树脂形成的单丝在暴露于 2000kJ/m^2 的氙弧后,可以呈现从约 85% 到约 150% 的断裂伸长率残留百分数(an elongation at break retention percentage)。现在将更详细地描述本发明的各种实施方案。

[0015] I. 热塑共聚酯

[0016] 热塑共聚酯在本领域是周知的,并且可以包含共聚酯酯类,线型和环状聚亚烷基对苯二甲酸酯类(如,聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯和对苯二甲酸-乙二酯-1,4-环己二甲酯(ethylene-1,4-cyclohexylene-dimethylene terephthalate))。例如,共聚酯酯类,一般包含大量重复通过酯联接首尾结合的“长链酯单元”和“短链酯单元”。

[0017] 术语“长链酯单元”,如应用于所述热塑共聚酯弹性体的聚合物链中的单元,指的是长链二元醇与二羧酸的反应产物。所述长链二元醇类是具有端部(或尽可能接近端部)羟基,并且数均分子量大于约 400,以及优选地从约 600 到约 6000 的聚合二元醇类。有用的

长链二元醇类典型地包含那些源自于 1,2-环氧烷烃的二醇,其中所述亚烷基基团含有 2 到约 10 个碳原子,所述 1,2-环氧烷烃的实施例是环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和 1,2-环氧己烷。有用的长链二元醇是环氧乙烷和 1,2-环氧丙烷的无规或嵌段共聚物。优选的长链二元醇是源自于四氢呋喃的聚(氧四亚甲基)二元醇。特别值得关注的长链二元醇是具有约 600 到约 4000 的数均分子量的聚(氧四亚甲基)二元醇。

[0018] 如本文使用的,术语“二羧酸”意图包含二羧酸类的缩聚等价物,即它们的酯类或酯形成衍生物,如酰基氯、酸酐或其他在与二元醇的聚合反应中表现基本上类似于二羧酸的衍生物。在生产共聚酯弹性体中使用的二羧酸类具有小于约 300 的分子量。它们可以是芳香族、脂肪族或环脂族。这些二羧酸可以含有任何不干扰聚合反应的取代基基团。有用的二羧酸的实施例是邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、联苯二甲酸、双(对羧基苯基)甲烷、对氧(对羧基苯基)苯甲酸、亚乙基双(对羟基苯甲酸)、1,5-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、菲二羧酸(phenanthralene dicarboxylic acid)、4,4'-磺酰基二苯甲酸等等,以及其由 C₁-C₁₀ 的烷基和其他环取代的衍生物,如卤素、烷氧基或芳基衍生物。如果也存在芳香族二羧酸,则也可以使用羟基酸类,如对(β-羟基乙氧基)苯甲酸。额外的有用的二羧酸类是琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、草酸、富马酸、1,3-或 1,4-环己烷二羧酸、4-环己烯-1,2-二羧酸、2,2,3,3-四甲基琥珀酸等等。优选的二羧酸是含有 8-16 个碳原子的芳香族酸类,环己烷二羧酸类和己二酸类。尤其优选的二羧酸是对苯二甲酸和间苯二甲酸或其混合物。当期望较低挠曲模量的产品时,可以使用含有对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物,其中所述混合物的从约 1wt.% 到约 20wt.% 是间苯二甲酸。

[0019] 术语“短链酯单元”,如应用于聚合物链中的单元,指的是典型地具有小于约 550 的分子量的低分子量化合物或聚合物链单元。它们通过使低分子量二醇(分子量在约 250 以下)与二羧酸反应制得。反应以形成共聚酯弹性体的短链酯单元的有用的低分子量二醇类包含如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-丁烯二醇、1,6-六亚甲基二醇、二羟基环己烷、环己烷二甲醇、间苯二酚、氢醌、1,5-二羟基萘、双酚 A 等等这样的二醇。二醇类的等价的酯形成衍生物,如环氧乙烷或碳酸丙烯酯也是有用的。优选的二醇类是 1,4-丁二醇和 1,4-丁烯二醇或它们两个的混合物。优选的混合物是这样一种混合物,其中所述混合物的约 10wt.% 到约 40wt.%,最优选地约 20wt.% 到约 30wt.% 是 1,4-丁烯二醇。

[0020] 前面提到的共聚酯弹性体可以通过使 (a) 一种或更多种二羧酸或其等价物, (b) 一种或更多种长链二元醇,和 (c) 一种或更多种低分子量二醇聚合而制备。所述聚合反应可以通过常规的程序进行,如,举例来说,批量进行或在溶解所述单体的一种或更多种的溶剂介质中进行。得到的多嵌段共聚酯可以由大量重复通过酯联接首尾结合的长链酯单元和短链酯单元构成。所述长链酯单元由以下结构表示:

[0021] $O-G-C(O)-R-C(O)$

[0022] 并且所述短链酯单元由以下结构表示:

[0023] $O-D-C(O)-R-C(O)$

[0024] 其中,

[0025] G 是在从至少一种长链聚合二元醇移除端部羟基基团之后剩下的二价原子团,所述长链聚合二元醇具有至少约 600 的分子量和低于约 55°C 的熔点;

[0026] R 是在从芳香族羧酸移除羧基基团之后剩下的二价原子团,所述芳香族羧酸独立

地选自对苯二甲酸,和对苯二甲酸与间苯二甲酸的混合物组成的组;并且

[0027] D 是在从至少一种低分子量二醇移除羟基基团之后剩下的二价原子团,所述低分子量二醇包括至少约 65wt. % 的 1,4- 丁二醇,其中所述短链段总计在所述共聚酯的约 25wt. % 和约 95wt. % 之间,并且其中约 50wt. % 到约 100wt. % 的所述短链酯单元是相同的。尤其值得关注的是具有约 600 到约 4000 的数均分子量、具有源自于 1,4- 丁二醇和对苯二甲酸的短链段单元以及源自于对苯二甲酸和聚(氧四亚甲基)二元醇的长链段的多嵌段共聚酯。用于形成这样的热塑共聚酯的方法是周知的,并且在以下美国专利中被更详细地描述:授予 Witsiepe 等人 的美国专利号 3,651,014;授予 Nelson 的 4,355,155;授予 Golder 等人 的 5,032,631;以及授予 Golder 的 5,731,380,所述专利针对所有目的通过引用被整体并入本文。由聚四氢呋喃和对苯二甲酸的长链醚酯单元以及 1,4- 丁二醇和对苯二甲酸的短链酯单元构成的热塑共聚醚酯,以名称 **RITEFLEX®**,可从提克纳有限责任公司(Ticona LLC)以商业方式获得。其他合适的共聚酯弹性体以名称 **HYTREL®**,可从纳幕尔杜邦公司(E. I. Du Pont de Nemours and Company)获得。

[0028] 如果期望的话,各种冲击改性剂也可以与基于聚酯的树脂共混,以达到期望量的耐冲击性。这样的冲击改性剂的实施例包含核壳接枝共聚物,如那些在授予 Nakamura 等人 的美国专利号 3,864,428 中所描述的,所述专利针对所有目的通过引用被整体并入本文。

[0029] 所述热塑共聚酯典型地构成所述稳定化的聚合物组合物的从约 85wt. % 到约 99wt. %,在一些实施方案中从约 90wt. % 到约 98wt. %,以及在一些实施方案中从约 92wt. % 到约 97wt. %。

[0030] II. 稳定化体系

[0031] 本发明的稳定化体系使用光稳定剂(如,受阻胺、苯并三唑等)、抗氧化剂(如,位阻型酚、有机磷化合物等),和仲胺的特定组合,以帮助提供可着色并且对紫外辐射稳定的共聚酯。

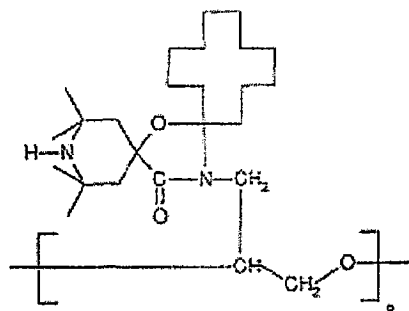
[0032] A. 光稳定剂

[0033] i. 受阻胺类

[0034] 受阻胺光稳定剂(“HALS”)可以被使用在稳定化体系中,以抑制共聚酯的降解,并由此延长其耐久性。合适的 HALS 化合物可以源自于取代的哌啶,如烷基取代的哌啶基(piperidyl)、哌啶基(piperidinyl)、哌嗪酮、烷氧基哌啶基化合物,等等。举例来说,受阻胺可以源自于 2,2,6,6- 四烷基哌啶基。无论所述化合物源自于什么,受阻胺典型地是具有约 1,000 或更大,在一些实施方案中从约 1000 到约 20,000,在一些实施方案中从约 1500 到约 15,000,以及在一些实施方案中从约 2000 到约 5000 的数均分子量的低聚或多聚化合物。这样的化合物典型地每个聚合物重复单元含有至少一个 2,2,6,6- 四烷基哌啶基基团(如,1 到 4 个)。

[0035] 不意图受理论的限制,相信高分子量受阻胺类是相对热稳定的,并由此能够在甚至经受挤压条件之后抑制光降解。一种尤其合适的高分子量受阻胺具有以下通用结构:

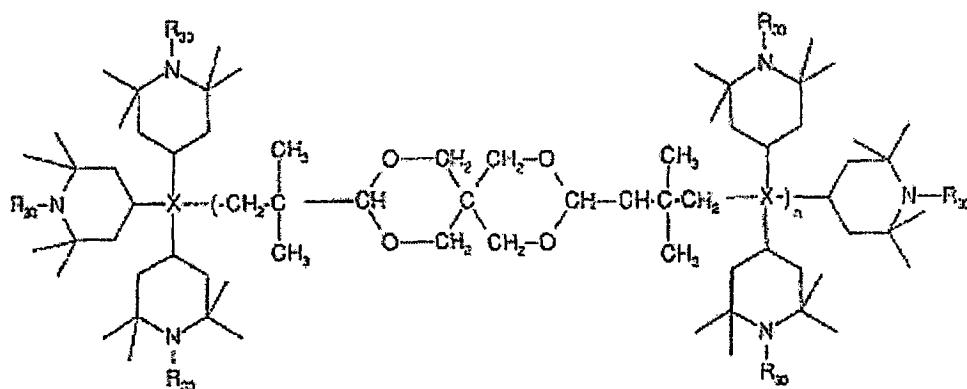
[0036]



[0037] 其中, p 是 4 到 30, 在一些实施方案中 4 到 20, 以及在一些实施方案中 4 到 10。该低聚化合物以名称 **Hostavin® N30**, 可从科莱恩公司 (Clariant) 以商业方式获得, 并且具有 1200 的数均分子量。

[0038] 另一种合适的高分子量受阻胺具有以下结构:

[0039]



[0040] 其中, n 是从 1 到 4, 并且 R_{30} 独立地是氢或 CH_3 。这样的低聚化合物以名称 **ADK STAB® LA-63** (R_{30} 是 CH_3) 和 **ADK STAB® LA-68** (R_{30} 是氢), 可从 Adeka Palmarole SAS (Adeka 公司和 Palmarole 集团的合资企业) 以商业方式获得。

[0041] 合适的高分子量受阻胺类的其他实施例包含, 例如, N -(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇和琥珀酸的低聚物 (来自汽巴特殊化学品公司 (Ciba Specialty Chemicals) 的 **Tinuvin® 622**, $MW = 4000$); 氰尿酸和 N,N -二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基二胺的低聚物; 聚((6-吗啉-S-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基六亚甲基-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基) (来自氰特公司 (Cytec) 的 **Cyasorb® UV 3346**, $MW = 1600$); 聚甲基丙基-3-氧-[4(2,2,6,6-四甲基)-哌啶基]-硅氧烷 (来自大湖化学品公司 (Great Lakes Chemical) 的 **Uvasil® 299**, $MW = 1100$ 到 2500); α -甲基苯乙烯- N -(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)马来酰亚胺和 N -硬脂酰基马来酰亚胺的共聚物; 2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇四甲基与 1,2,3,4-丁烷四羧酸的聚合物等等。还要其他的合适的高分子量受阻胺类在授予 Malik 等人 的美国专利号 5,679,733 和授予 Sassi 等人 的美国专利号 6,414,155 中被描述, 所述专利针对所有目的通过引用被整体并入本文。

[0042] 除了高分子量受阻胺类, 低分子量受阻胺类也可以被用在本发明的稳定化体系中。这样的受阻胺类一般是天然的单体, 并且具有约 1000 或更小, 在一些实施方案中从约 155 到约 800, 以及在一些实施方案中从约 300 到约 800 的分子量。优选地组分 a) 对 b) 的比例为 1 : 1 到 1 : 20, 更优选地 1 : 1 到 1 : 10, 最优选地 1 : 2 到 1 : 9, 特别是约

1 : 4。

[0043] 这样的低分子量受阻胺类的具体实施例可以包含,例如,双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(来自汽巴特殊化学品公司的Tinuvin® 770, MW = 481);双-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丁基-丙二酸酯;双-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯;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)-癸烷-2,4-二酮;丁二酸-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯;四-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯;7-氧杂-3,20-二氮杂双螺(5.1.11.2)二十一碳烷-20-丙酸,2,2,4,4-四甲基-21-氧代,十二烷基酯;N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N'-氨基-草酰胺;o-叔戊基-o-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-单过氧化-碳酸酯;β-丙氨酸,N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基),十二烷基酯;乙二酰胺,N-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-N'-十二烷基;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;3-十二烷基-1-(1-乙酰基,2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-吡咯烷-2,5-二酮;(来自科莱恩公司的Sanduvar® 3058, MW = 448.7);4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-[2-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基丙酸基)乙基]-4-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基丙酸基)-2,2,6,6-四甲基-哌啶;2-甲基-2-(2'',2'',6'',6''-四甲基-4''-哌啶基氨基)N-(2',2',6',6'-四-甲基-4'-哌啶基)丙酰胺;1,2-双-(3,3,5,5-四甲基-2-氧代-哌嗪基)乙烷;4-油酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;及其组合。其他合适的低分子量受阻胺类在授予Malik等人的美国专利号5,679,733中被描述。

[0044] 受阻胺类可单一使用,或以任意量组合使用以达到期望的性质,但典型的构成所述稳定化的聚合物组合物的从约0.1wt.%到约4wt.%,在一些实施方案中从约0.2wt.%到约2wt.%,以及在一些实施方案中从约0.25wt.%到约1wt.%。

[0045] ii. 紫外吸收剂

[0046] 紫外吸收剂,如苯并三唑类或二苯酮类,可被使用来吸收紫外光能量。合适的苯并三唑可以包含,例如,2-(2-羟基苄基)苯并三唑类,如2-(2-羟基-5-甲基苄基)苯并三唑;2-(2-羟基-5-特辛基苄基)苯并三唑(来自氰特公司的Cyasorb® UV 5411);2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苄基)-5-氯苯并-三唑;2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)-5-氯苯并三唑;2-(2-羟基-3,5-二枯基苄基)苯并三唑;2,2'-亚甲基-双(4-特辛基-6-苯并-三唑基苯酚);2-(2-羟基-3-叔丁基-5-羧基苄基)苯并三唑的聚乙二醇酯;2-[2-羟基-3-(2-丙烯酰氧乙基)-5-甲基苄基]-苯并三唑;2-[2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧乙基)-5-叔丁基苄基]苯并三唑;2-[2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧乙基)-5-特辛基苄基]苯并三唑;2-[2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧乙基)-5-叔丁基苄基]-5-氯苯并三唑;2-[2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧乙基)苄基]苯并三唑;2-[2-羟基-3-叔丁基-5-(2-甲基丙烯酰氧乙基)苄基]苯并三唑;2-[2-羟基-3-叔戊基-5-(2-甲基丙烯酰氧乙基)苄基]苯并三唑;2-[2-羟基-3-叔丁基-5-(3-甲基丙烯酰氧基)苄基]-5-氯苯并三唑;2-[2-羟基-4-(2-甲基丙烯酰氧基甲基)苄基]苯并三唑;2-[2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)苄基]苯并三唑;2-[2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰基-氧丙基)苄基]苯并三唑;及其组合。

[0047] 示例性的二苯酮光稳定剂可以同样地包含2-羟基-4-十二烷基氧基二苯酮;

2,4-二羟基二苯酮;2-(4-苯甲酰基-3-羟基苯氧基)乙基丙烯酸酯(来自氰特公司的Cyasorb® UV 209);2-羟基-4-正辛氧基)二苯酮(来自氰特公司的Cyasorb® 531);2,2'-二羟基-4-(辛氧基)二苯酮(来自氰特公司的Cyasorb® UV 314);十六烷基-3,5-双-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯(来自氰特公司的Cyasorb® UV 2908);2,2'-硫代双(4-特辛基苯酚基)-正丁基氨镍(II)(来自氰特公司的Cyasorb® UV 1084);3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸,(2,4-二-叔丁基苯基)酯(来自氰特公司的Cyasorb® 712);4,4'-二甲氧基-2,2'-二羟基二苯酮(来自氰特公司的Cyasorb® UV 12);及其组合。

[0048] 当使用时,紫外吸收剂可以构成所述整个稳定化的聚合物组合物的从约 0.1wt.% 到约 4wt.%,在一些实施方案中从约 0.2wt.% 到约 2wt.%,以及在一些实施方案中从约 0.25wt.% 到约 1wt.%。

[0049] B. 抗氧化剂

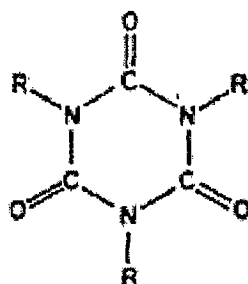
[0050] i. 位阻型酚类

[0051] 一种或多种位阻型酚抗氧化剂可以被用在稳定化体系中。这样的酚类抗氧化剂的实施例包含,例如,双(乙基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸)钙(Irganox® 1425);对苯二甲酸,1,4-二硫-S,S-双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)酯(Cyanox® 1729);三乙二醇的双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基氢化肉桂酸酯);六亚甲基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯(Irganox® 259));1,2-双(3,5,二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)酰肼(Irganox® 1024);4,4'-二-特辛基苯丙胺(Naugalube® 438R);膦酸,(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-双十八烷基酯(Irganox® 1093);1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3',5'-二-叔丁基-4'羟基苄基)苯(Irganox® 1330);2,4-双(辛基硫)-6-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪(Irganox® 565);异辛基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯(Irganox® 1135);十八烷基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯(Irganox® 1076);3,7-双(1,1,3,3-四甲基丁基)-10H-吩噻嗪(Irganox® L0 3);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基酚)单丙烯酸酯(Irganox® 3052);2-叔丁基-6-[1-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)乙基]-4-甲基苄基丙烯酸酯(Sumilizer® TM 4039);2-[1-(2-羟基-3,5-二-叔戊基苄基)乙基]-4,6-二-叔戊基苄基丙烯酸酯(Sumilizer® GS);1,3-二氢-2H-苯并咪唑(Sumilizer® MB);2-甲基-4,6-双[(辛基硫)甲基]苯酚(Irganox® 1520);N,N'-三亚甲基双-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酰胺(Irganox® 1019)];4-正十八烷氧基-2,6-二苯基苯酚(Irganox® 1063);2,2'-亚乙基双[4,6-二-叔丁基苯酚](Irganox® 129);N,N'-六亚甲基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(Irganox® 1098);二乙基(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基(benxy1))膦酸酯(Irganox® 1222);4,4'-二-特辛基二苯基胺(Irganox® 5057);N-苄基-1-萘胺(Irganox® L 05);三[2-叔丁基-4-(3-叔丁基-4-羟基-6-甲基苄基硫)-5-甲基苄基]亚磷酸酯(Hostanox® OSP 1);二壬基二硫氨基甲酸锌(Hostanox® VP-ZNCS 1);3,9-双[1,1-二甲基-2-[(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酸基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(Sumilizer® AG80);四[亚甲基-(3,5-二-叔丁基-4-羟基肉桂酸酯)]甲烷(Irganox® 1010);以及亚乙基-双(氧乙基)双[3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲基)-丙酸酯(Irganox® 245)];等等。

[0052] 在本发明的稳定化体系中使用的尤其合适的位阻型酚抗氧化剂是具有以下通式

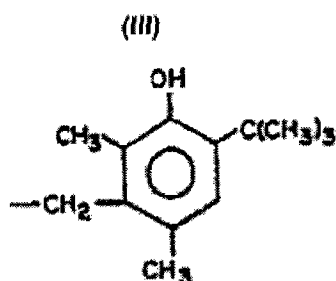
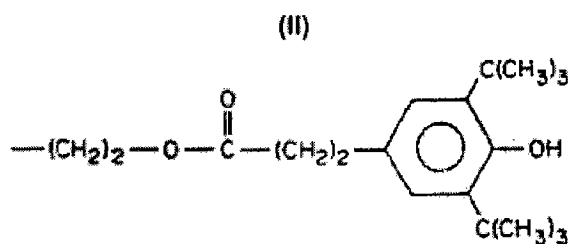
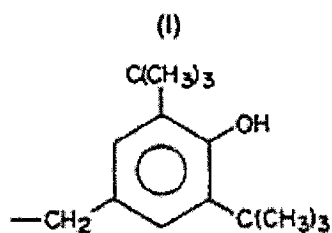
的三嗪抗氧化剂：

[0053]



[0054] 其中，每个 R 独立地是酚基基团，其可以经由 C₁ 到 C₅ 的烷基或酯取代基连接到三嗪环。优选地，每个 R 是下式 (I)-(III) 之一：

[0055]



[0056] 这样的基于三嗪的抗氧化剂可以以商业方式获得。实施例可以从美国氰胺公司 (American Cyanamid) 以名称 **Cyanox® 1790** 获得 (其中，每个 R 基团由式 III 表示)，以及从汽巴特殊化学品公司以名称 **Irganox® 3114** (其中每个 R 基团由式 I 表示) 和 **Irganox® 3125** (其中每个 R 基团由式 II 表示) 获得。Irganox® 3125, 举例来说，特别适合用在稳定化体系中，并另外被称为 3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸三酯连同 1,3,5-三(2-羟基乙基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮。

[0057] 位阻型酚抗氧化剂可以构成所述整个稳定化的聚合物组合物的从约 0.1wt. % 到约 3wt. %，在一些实施方案中从约 0.2wt. % 到约 2wt. %，以及在一些实施方案中从约 0.5wt. % 到约 1.5wt. %。

[0058] ii. 有机磷化合物

[0059] 有机磷化合物也可以用在稳定化体系中，起到次级抗氧化剂的作用，以将过氧化

物和过氧化氢分解成稳定的,非自由基产品。三价有机磷化合物(如,亚磷酸酯或亚膦酸酯)在本发明的稳定化体系中使尤其有用的。单亚磷酸酯化合物(即,每个分子仅一个磷原子)可以被用在本发明的某些实施方案中。优选的单亚磷酸酯类是在芳醚基团的至少一个上含有C₁到C₁₀的烷基取代基的单亚磷酸芳酯。这些取代基可以是线型的(如在壬基取代基的情况)或支化的(如异丙基或叔丁基取代基)。合适的单亚磷酸芳酯(或亚膦酸酯)的非限定性实施例可以包含亚磷酸三苯酯;亚磷酸二苯基烷基酯类;亚磷酸苯基二烷基酯类;亚磷酸三(壬基苯基)酯(Weston™ 399,从GE特殊化学品公司可得);三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯(Irgafos® 168,从汽巴特殊化学品公司可得);双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯(Irgafos® 38,从汽巴特殊化学品公司可得);乙基2,2',2''-次氨基[三乙基三(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)磷酸酯(Irgafos® 12,从汽巴特殊化学品公司可得)。二亚磷酸芳酯类或二亚膦酸芳酯类(即,每个亚磷酸酯分子含有至少两个磷原子)也可以被用在稳定化体系中,并且可以包含,例如,二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯,二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯,双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(Ultrinox™ 626,从GE特殊化学品公司可得);双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基(penyl))季戊四醇二亚磷酸酯;双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,四(2,4-二-叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基-二亚膦酸酯(Sandostab™ P-EPQ,从科莱恩公司可得),以及双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(Doverphos® S-9228)。

[0060] 有机磷化合物可以构成所述稳定化的聚合物组合物的从约0.1wt.%到约2wt.%,在一些实施方案中从约0.2wt.%到约1wt.%,以及在一些实施方案中,从约0.25wt.%到约0.5wt.%。

[0061] C. 仲胺

[0062] 除了以上提到的那些以外,仲胺也可以被用在稳定化体系中。所述仲胺可以是天然的芳香族仲胺,如N-苯基萘胺(如,来自尤尼罗伊尔化学品公司(Uniroyal Chemical)的Naugard® PAN);二苯基胺类,如4,4'-双(二甲基苄基)-二苯基胺(如来自尤尼罗伊尔化学品公司的Naugard® 445);对苯二胺类(如,来自固特异公司(Goodyear)的Wingstay® 300);喹诺酮类,等等。尤其合适的仲胺类是低聚或多聚胺类,如均聚或共聚的聚酰胺类。这样的聚酰胺类的实施例可以包含尼龙3(聚-β-氨基丙酸),尼龙6,尼龙10,尼龙11,尼龙12,尼龙6/6,尼龙6/9,尼龙6/10,尼龙6/11,尼龙6/12,聚酯酰胺,聚酰胺酰亚胺,聚丙烯酰胺,等等。在一个特定实施方案中,所述胺是具有从120°C到220°C的范围内的熔点的聚酰胺三元共聚物。合适的三元共聚物可以基于选自尼龙6,尼龙6/6,尼龙6/9,尼龙6/10和尼龙6/12组成的组的尼龙,并且可以包含尼龙6-66-69;尼龙6-66-610和尼龙6-66-612。这样的尼龙三元共聚物的一个实施例是尼龙6-66-610的三元共聚物,并且以名称Elvamide® 8063R,可从纳幕尔杜邦公司以商业方式获得。还要其他的合适的胺化合物在Ho等人的美国专利申请公开号2003/0060529中被描述,所述专利申请针对所有目的通过引用被整体并入本文。

[0063] 仲胺可以构成所述整个稳定化的聚合物组合物的从约0.1wt.%到约2wt.%,在一些实施方案中从约0.2wt.%到约1wt.%,以及在一些实施方案中从约0.3wt.%到约

0.6wt. %。

[0064] D. 其他稳定剂

[0065] 如果期望的话,其他已知的稳定剂也可以被并入到稳定化体系中,如金属减活化剂,酸稳定剂,其他光稳定剂(如,二苯酮类)或抗氧化剂,等。例如,酸稳定剂,可以帮助中和聚合物中存在的酸性催化剂或其他组分。合适的酸稳定剂可以包含氧化锌,乳酸钙,天然和合成的水滑石,天然和合成的水铝钙石以及高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐类,如硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸镁、硬脂酸钠、蓖麻油酸钠和棕榈酸钾。当使用时,这样的酸稳定剂典型地构成所述聚合物组合物的约 1.5wt. %或更少,在一些实施方案中,约 1wt. %或更少,以及在一些实施方案中从约 0.1wt. %到约 0.5wt. %。

[0066] III. 润滑剂

[0067] 除了稳定化体系以外,本发明的热塑共聚酯组合物还包含润滑剂,所述润滑剂构成所述稳定化的聚合物组合物的从约 0.5wt. %到约 10wt. %,在一些实施方案中从约 0.75wt. %到约 8wt. %,以及在一些实施方案中从约 1wt. %到约 5wt. %。所述润滑剂由源自于这样的脂肪酸的脂肪酸盐形成,即具有从 22 到 38 个碳原子,以及在一些实施方案中从 24 到 36 个碳原子的链长的脂肪酸。这样的脂肪酸的实施例可以包含长链脂肪族脂肪酸类,如褐煤酸(二十八烷酸),花生酸(arachidic acid)(花生酸(arachic acid),二十烷酸(icosanic acid),二十烷酸(icosanoic acid),正二十烷酸(n-icosanoic acid)),二十四烷酸(木质素酸),山萘酸(二十二烷酸),二十六烷酸(蜡酸),蜂花酸(三十烷酸),芥酸,鲸蜡烯酸,巴西烯酸,鲨鱼酸,神经酸,等。举例来说,褐煤酸具有 28 个原子的脂肪族碳链,而花生酸具有 20 个原子的脂肪族碳链。归因于由脂肪酸提供的长碳链,润滑剂具有高热稳定性和低挥发性。这允许润滑剂在期望的制品(如,单丝)的形成过程中保留官能性,以减少内部摩擦和外部摩擦,由此减少由机械/化学效应引起的材料降解。

[0068] 所述脂肪酸盐可以通过脂肪酸蜡的皂化作用形成,以中和过量的羧酸并形成金属盐。皂化作用可以用金属的氢氧化物发生,如碱金属的氢氧化物(如,氢氧化钠)或碱土金属的氢氧化物(如,氢氧化钙)。得到的脂肪酸盐典型地包含碱金属(如,钠、钾、锂等)或碱土金属(如,钙、镁等)。这样的脂肪酸盐通常具有约 20mg KOH/g 或更小,在一些实施方案中约 18mg KOH/g 或更小,以及在一些实施方案中从约 1 到约 15mg KOH/g 的酸值(ASTM D 1386)。用于本发明中的尤其合适的脂肪酸盐源自于粗褐煤蜡,其含有链长在 C_{28} - C_{32} 范围内的直链的、无支化的单羧酸。这样的褐煤酸盐以名称 **Licomont® CaV102**(长链线型褐煤酸的钙盐)和 **Licomont® NaV 101**(长链线型褐煤酸的钠盐),可从科莱恩股份有限公司以商业方式获得。

[0069] 如果期望的话,脂肪酸酯类可以与脂肪酸盐类联合使用。当使用时所述盐类与酯类的摩尔比典型地是约 1 : 1 或更大,在一些实施方案中约 1.5 或更大,以及在一些实施方案中,约 2 : 1 或更大。脂肪酸酯类可以通过粗天然蜡的氧化漂白,以及接着脂肪酸类与醇的酯化作用获得。所述醇典型地具有 1 到 4 个羟基基团和 2 到 20 个碳原子。当所述醇是多官能的时(如,2 到 4 个羟基基团),2 到 8 的碳原子数是尤其期望的。尤其合适的多官能醇类可以包含二羟醇(如,乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇和 1,4-环己二醇),三羟醇(如,甘油和三羟甲基丙烷),四羟醇类(如,季戊四醇和赤藓糖醇),等等。芳香族醇类也可以是合适的,如邻、间和对甲苯基甲醇,氯苯甲醇,溴苯甲醇,

2,4-二甲基苄醇,3,5-二甲基苄醇,2,3,5-三甲苯甲醇,3,4,5-三甲苯苄醇,p-枯茗醇,1,2-邻苯二甲醇,1,3-双(羟基甲基)苯,1,4-双(羟基甲基)苯,假枯烯基二元醇,均三甲苯二元醇(mesitylene glycol)和均三甲苯甘油(mesitylene glycerol)。用于本发明中的尤其合适的脂肪酸酯类源自于褐煤蜡类(montanic waxes)。例如,Licowax® OP(科莱恩公司),含有与丁二醇部分酯化的褐煤酸类与氢氧化钙部分皂化的褐煤酸类。因此,Licowax® OP含有褐煤酸酯类和褐煤酸钙的混合物。其他可以被使用的褐煤酸酯类包含,例如Licowax® E,Licowax® OP,和Licolub® WE 4(全部来自科莱恩公司),是作为次级产品从原褐煤蜡的氧化精炼获得的褐煤酸酯类。Licowax® E和Licolub® WE 4含有与乙二醇或甘油酯化的褐煤酸类。还要其他的合适的褐煤蜡衍生物可以在美国专利号5,096,951,以及在美国专利申请公开号2007/0073007;2006/0100330;和2004/0254280中被描述,所述专利和专利申请的全部针对所有目的通过引用被整体并入本文。

[0070] 其他已知的蜡也可以被用在本发明的润滑剂中。例如可以使用,酰胺蜡类,其通过脂肪酸与具有2到18,特别是2到8个碳原子的单胺或二胺(如,乙二胺)的反应形成。举例来说,可以使用亚乙基双酰胺蜡,其通过乙二胺和脂肪酸的酰胺化反应形成。所述脂肪酸可以在从C₁₂到C₃₀的范围内,如从硬脂酸(C₁₈脂肪酸)形成亚乙基双硬脂酰胺蜡。亚乙基双硬脂酰胺蜡以名称Acrawax® C,可从龙沙有限公司(Lonza, Inc.)以商业方式获得,其具有142°C的离散熔化温度。其他亚乙基双酰胺类包含从月桂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、桐油酸、肉豆蔻酸和十一烷酸形成的双酰胺类。还要其他的合适的酰胺蜡类是N-(2-羟基乙基)12-羟基硬脂酰胺和N,N'-(亚乙基双)12-羟基硬脂酰胺,其分别以名称Paricin® 220和Paricin® 285,可从CasChem公司,Rutherford化学品的有限责任公司的分部,商业获得。

[0071] IV. 热塑制品

[0072] 本发明的稳定化的热塑共聚酯可以使用本领域已知的技术被形成各种不同的热塑制品。所述稳定化体系的添加剂和/或润滑剂可以在与所述共聚酯混合之前被共混在一起。替换地,所述添加剂可以被独立地与所述共聚酯组合。任何已知的共混技术都可以被使用,如通过在Henschel®混合器中干混,并随后熔融加工组合物,所述熔融加工如通过注射成型、吹塑、压延、挤压、熔体喷射、抽丝(spinning)等。在本发明中可以形成的熔融加工制品包含如本领域已知的片、膜、纤维、丝等。热塑单丝,举例来说,可以通过常规的编造方法(fabricating method)被编织、纺织或形成为非织造纤维网,以生产织物,如用于座位(如,汽车、巴士、火车、飞机等)、寝具等等的支持织物。在一个实施方案中,举例来说,经编织物可以通过单独编织,或与一种或多种类型的复丝丝线(纱线)编织具有一种或多种直径的定向单丝而形成。所述单丝典型的处于一个方向,而所述纱线处于与所述单丝垂直的方向。可以使用标准纺织和编织技术来制备这样的支持织物。其他合适的单丝构造在授予Dailey等人的美国专利号5,985,961中被描述,所述专利针对所有目的通过引用被整体并入本文。

[0073] 然而,无论使用何种方式,从稳定化的共聚酯形成的制品甚至在风化之后也能保持它们的颜色和机械性质。例如,从本发明的热塑共聚酯树脂形成的单丝可呈现从约85%到约150%,在一些实施方案中从约87%到约145%的老化的断裂伸长率(即根据测试方法SAEJ1960在暴露于2000kJ/m²的氙弧之后),以及在一些实施方案中从约90%到约130%

的未老化的断裂伸长率。这样的性质也可在 3000kJ/m² 的暴露之后达到。进一步,本发明人已发现,这样优异的机械性质甚至可对于细的制品(例如,单丝)也可获得,如那些具有从约 10 到约 2000 微米,在一些实施方案中从约 100 到约 1000 微米,以及在一些实施方案中从约 300 到约 800 微米厚度(即直径)的制品。

[0074] 参照以下实施例,可更好地理解本发明。

实施例

[0075] 使用的添加剂

[0076] 实施例中使用了以下添加剂。

[0077]

名称	化学名	商品名	供应商
UVA-1	2-(2-羟基-5-特辛基苯基)苯并三唑	Cyasorb® UV5411	氰特
HALS-1	双(2,2,6,6,-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯	Tinuvin® 770	汽巴特殊化学品
HALS-2	7-氧-3,30-二氮杂二螺[5.1.11.2]二十一碳-21-酮, 2,2,4,4-四甲基-20-(环氧乙基甲基), 均聚物	Hostavin® N30	科莱恩公司
HALS-3	1,2,3,4-丁烷四-羧酸, 1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇和 3,9-双(2-羟基-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷的混合的酯	ADK Stab LA-63	Amfine
AO-1	3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸, 与 1,3,5-三(2-羟基乙基)-(s)-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮的三酯	Irganox® 3125	汽巴精化
AO-2	三氯化磷, 与 1,1'-联苯基和 2,4-双(1,1-二甲基乙基)苯酚的反应产物	Sandostab™ P-EPQ	科莱恩公司
AO-3	三{2-叔丁基-4-硫代(2'甲基-4'羟基-5'叔丁基)-苯基-5-甲基}苯基亚磷酸酯	Hostanox® OSP-1	科莱恩公司
AO-4	N,N'-己烷-1,6-二-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)]	Irganox® 1098	汽巴精化
AO-5	1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯	Irganox® 1330	汽巴精化
AO-6	三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯	Irgafos®168	汽巴精化

[0078]

AO-7	1,6-六亚甲基-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)	Irganox® 259	汽巴精化
AO-8	三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]	Irganox® 245	汽巴精化
AO-9	四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷	Irganox® 1010	汽巴精化
AM-1	尼龙多元聚合物树脂	Elvamide® 8063R	杜邦 (DuPont)
AM-2	4,4'-二(α,α-二甲基苄基)二苯基胺	Naugard® 445	康普顿公司 (Crompton)
LUBE-1	N, N'-亚乙基双硬脂酰胺	Acrawax® C	龙沙公司 (Lonza)
LUBE-2	褐煤酸与多官能醇类的酯	Licolub® WE 4P	科莱恩公司
LUBE-3	羟硬脂酸甲酯	Paricin® 1	Caschem
LUBE-4	N, N'-亚乙基-双-12 羟基硬脂酰胺	Paricin® 285	Caschem
LUBE-5	长链醇的聚合物酯, 锭剂	Armowax® W-440	阿克苏诺贝尔 (Akzo Nobel)
LUBE-6	褐煤酸 (线型, 脂肪族 C ₂₄ -C ₃₆ 单羧酸) 的钙盐 (CAS 号 68308-22-5)	Licomont® NaV 102	科莱恩公司
LUBE-7	褐煤酸 (线型, 脂肪族 C ₂₄ -C ₃₆ 单羧酸) 的钠盐 (CAS 号 93334-05-5)	Licomont® NaV 101	科莱恩公司
LUBE-8	硬脂酸镁	-	诺锐克公司 (Norac)

[0079] 试验方法

[0080] 实施例中使用了以下试验方法。

[0081] 加速风化试验

[0082] 加速风化根据由汽车工程师学会发布的标准测试方法 SAE J1960 进行。更具体地, 使用配备石英内滤光器和硼硅酸盐外滤光器的受控辐射水冷氙弧装置 (加速日光), 在 250kJ/m²、500kJ/m²、1,000kJ/m²、1,500kJ/m²、2,000kJ/m²、2,500kJ/m² 或 3,000kJ/m² 风化样品。

[0083] 拉伸强度:

[0084] 拉伸强度和断裂伸长率测量针对注塑模制的试样使用 ASTM D638 (ISO 527) 确定, 或针对单丝样品使用 ASTM D2256 确定。报告了以未暴露的值的百分数表示的暴露后的实际值, 或暴露后的性能残留 (property retention)。亦即, 性能残留通过将暴露的值除以未暴露的值, 然后再乘以 100 计算。样品在室温条件下测试。

[0085] 对比实施例 1

[0086] 由热塑共聚酯弹性体 (来自提克纳有限责任公司的 Riteflex®) 与各种光稳定剂的组合形成样品。使所述样品经受如以上所述的加速风化 (直到 1000kJ/m²), 并随后测试碎裂 (微细碎裂构造)。结果如下阐述:

[0087]

成分	对照 1	A-1	A-2
Riteflex® 聚合物	97.55%	96.56%	96.56%
着色剂	0.66%	0.66%	0.66%
UVA-1	0.50%	1.00%	1.00%
HALS-1	0.50%	-	-
HALS-2	-	1.00%	0.50%
HALS-3	-	-	0.50%
AO-1	0.79%	0.78%	0.78%
在 1000 kJ/m ² 时碎裂	中度	中度	无

[0088] * 该组合物以名称 Riteflex® RXX-106, 可从提克纳有限责任公司以商业方式获得。

[0089] 如以上所表明的, 样品 A-2 呈现无碎裂或可见的颜色改变。然后将样品 A-2 制备为用于单丝挤压的三种 (3) 颜色。在 500kJ/m² 的测试之后, 所有颜色都不满足断裂伸长率要求。

[0090] 对比实施例 2

[0091] 将来自实施例 1 的样品 (即样品 A-2) 与各种抗氧化剂组合。模制小的拉力试棒 (1BA, 2mm 厚), 使其经受如以上所述的加速风化 (直到 2000kJ/m²), 并随后测试拉伸性能 (伸长率残留, 断裂拉伸率), 碎裂 (微细碎裂构造) 以及颜色改变。结果如下阐述:

[0092]

成分	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
Riteflex® 聚合物	96.56%	95.57%	94.58%	95.07%	94.58%	94.58%	95.07%
着色剂	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%
UVA-1	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%
HALS-2	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
HALS-3	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
AO-1	0.78%	1.77%	2.76%	1.77%	1.76%	1.76%	1.77%
AO-2	-	-	-	0.50%	0.50%	-	-
LUBE-8	-	-	-	-	0.50%	-	-
AM-1	-	-	-	-	-	1.00%	-
AO-3	-	-	-	-	-	-	0.50%
伸长率残留 %	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
碎裂	轻微	轻微	中度	中度	中度	中度	严重
颜色改变	轻微	轻微	轻微	轻微	轻微	轻微	中度
断裂时的拉伸强度	14.42	14.29	14.02	14.15	14.41	14.3	13.82

[0093]

成分	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14
Riteflex® 聚合物	95.57%	95.57%	95.57%	95.57%	95.07%	94.58%	94.58%
着色剂	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%
UVA-1	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%
HALS-2	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
HALS-3	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
AO-1	1.27%	0.77%	0.77%	0.77%	1.77%	1.76%	1.76%
AO-4	0.50%	1.00%	-	-	-	-	-
AO-5	-	-	1.00%	-	-	-	-
AO-6	-	-	-	1.00%	-	-	-
AM-2	-	-	-	-	0.50%	0.50%	1.00%
AO-2	-	-	-	-	-	0.50%	-
伸长率残留 %	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
碎裂	中度	起霜	起霜	起霜	严重	严重	中度
颜色改变	轻微	中度	中度	轻微	中度	严重	严重
断裂时的 拉伸	14.37	14.42	14.13	14.28	14.05	13.99	13.80

[0094]

成分	B-15	B-16	B-17	B-18	B-19
Riteflex® 聚合物	94.78%	92.39%	95.57%	95.57%	95.57%
着色剂	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%
UVA-1	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%
HALS-2	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
HALS-3	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
AM-2	0.90%	1.80%	-	-	-
AO-1	0.76%	0.75%	0.77%	0.77%	0.77%
AO-2	0.30%	0.60%	-	-	-
AM-1	0.60%	1.20%	-	-	-
AO-3	-	0.60%	-	-	-
AO-7	-	-	1.00%	-	-
AO-8	-	-	-	1.00%	-
AO-9	-	-	-	-	1.00%
伸长率残留%	100%	100%	100%	100%	100%
碎裂	中度	中度	中度	中度	中度
颜色改变	严重	严重	中度	轻微	轻微
断裂时的拉伸	13.73	13.19	14.33	14.15	14.48

[0095] 如所表明的,所述模制的试样(2mm厚)在2,000kJ/m²之后的断裂伸长率残留中呈现无差异。

[0096] 对比实施例3

[0097] 将来自实施例2的样品与各种润滑剂组合。在该组试验中,样品被挤压通过实验

室单丝设备,从而可形成更细的段。将挤出物从设备拉出,以达到与单丝相似的粗度。使所述单丝样品经受如以上所述的加速风化,并随后测试拉伸强度(伸长率残留)。结果如下阐述:

[0098]

成分	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Riteflex® 聚合物	96.56%	94.48%	93.49%	93.49%	93.49%
着色剂	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%
UVA-1	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%
HALS-2	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
HALS-3	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
AO-1	0.78%	1.76%	1.75%	1.75%	1.75%
AO-2	-	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
AM-1	-	0.60%	0.60%	0.60%	0.60%
LUBE-1	-	-	1.00%	-	-
LUBE-2	-	-	-	1.00%	-
LUBE-2	-	-	-	-	1.00%
伸长率残留% @ 250 kJ/m ²	76.8%	73.5%	75.7%	79.3%	81.6%

[0099] 由于所有样品都不满足断裂伸长率残留的需要,试验在仅 250kJ/m² 时停止。

[0100] 对比实施例 4

[0101] 将来自实施例 2 的样品与各种润滑剂组合。如在实施例 3 中,样品被挤压通过实验室单丝设备,从而可形成更细的段。将挤出物从设备拉出,以达到与单丝相似的粗度。使所述样品经受如以上所述的加速风化,并随后测试拉伸强度(断裂伸长率,伸长率残留)。结果如下阐述:

[0102]

成分	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9
Riteflex® 聚合物	94.48 %	93.49 %	92.49 %	93.49 %	92.49 %	93.49 %	92.49 %	93.49 %	92.49 %
着色剂	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%	0.66%
UVA-1	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%
HALS-2	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
HALS-3	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%

[0103]

AO-1	1.76%	1.75%	1.75%	1.75%	1.75%	1.75%	1.75%	1.75%	1.75%
AO-2	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
AM-1	0.60%	0.60%	0.60%	0.60%	0.60%	0.60%	0.60%	0.60%	0.60%
LUBE-2	-	1.00%	2.00%	-	-	-	-	-	-
LUBE-3	-	-	-	1.00%	2.00%	-	-	-	-
LUBE-4	-	-	-	-	-	1.00%	2.00%	-	-
LUBE-5							-	1.00%	2.00%
伸长率 残留%	41.8%	2.3%	27.3%	34.5%	12.6%	34.6%	21.4%	-	-

[0104] 所述有润滑剂的样品无一达到期望的断裂伸长率残留。

[0105] 实施例 1

[0106] 本发明的样品和对照样品被制备为各种颜色,并使用商业挤压过程形成为单丝。使所述样品经受如以上所述的加速风化,并随后测试拉伸强度(伸长率残留)。结果如下阐述:

[0107]

成分	对照 1* Tan	D-11 Tan	D-12 Tan	D-13 Tan	D-14 Tan
Riteflex® 聚合物	97.55%	92.49%	94.53%	92.55%	91.16%
着色剂	0.66%	0.66%	0.66%	0.60%	2.00%
UVA-1	0.50%	1.00%	0.50%	1.00%	1.00%
HALS-1	0.50%	-	-	-	-
HALS-2	-	0.50%	0.25%	0.50%	0.50%
HALS-3	-	0.50%	0.25%	0.50%	0.50%
AO-1	0.79%	1.75%	1.26%	1.75%	1.74%
AO-2	-	0.50%	0.25%	0.50%	0.50%
AM-1	-	0.60%	0.30%	0.60%	0.60%
LUBE-6	-	2.00%	2.00%	-	-
LUBE-7	-	-	-	2.00%	2.00%
伸长率残留% (2000 kJ/m ²)	83.8%	100.4%	131.6%	103.2%	127.4%
伸长率残留% (3000 kJ/m ²)	63.1%	128.9%	134.2%	92.2%	138.0%

[0108] * 该组合物可从提克纳有限责任公司,以Riteflex® RXX-106 的名称购得。

[0109] 尽管本发明已关于其具体实施方案被详细描述,将认识到,本领域技术人员在获得前述的理解时,可容易地构想出这些实施方案的改动、变化以及等同物。相应地,本发明的范围应按照所附的权利要求及其任何等同物来评定。