

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08K 5/5425
C08L 27/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01819831.7

[43] 公开日 2004 年 2 月 25 日

[11] 公开号 CN 1478124A

[22] 申请日 2001. 10. 30 [21] 申请号 01819831. 7
[30] 优先权
[32] 2000. 11. 3 [33] FR [31] 0014128
[86] 国际申请 PCT/FR01/03369 2001. 10. 30
[87] 国际公布 WO02/36674 法 2002. 5. 10
[85] 进入国家阶段日期 2003. 5. 30
[71] 申请人 罗狄亚化学公司
地址 法国布洛涅 - 比扬古
[72] 发明人 C · 普鲁德霍米 M · 盖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 8 页

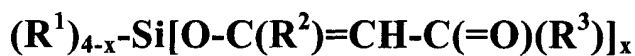
[54] 发明名称 甲硅烷基化的 β - 二羰基化合物作为
卤化聚合物稳定剂的应用

[57] 摘要

本发明涉及至少一种下式的甲硅烷基化化合物在稳定卤化聚合物组合物上的应用： $(R^1)_{4-x} - Si [O - C(R^2) = CH - C(=O)(R^3)]_x$ ，其中 R^1 相同或不同，其代表脂族或芳族基团；选择所述基团，使得甲硅烷基化化合物的沸点相对于所述聚合物的工作温度高至少 30℃； R^3 代表脂族基团 R 或基团 -OR'； R^2 ，R 和 R^1 相同或不同，其代表含 1 - 10 个碳原子的直链或非直链脂族基团，或芳族基团，优选含 6 个碳原子，且任选地被至少一个含 1 - 10 个碳原子的脂族基团取代；x 等于 1 或 2。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 至少一种下式的甲硅烷基化化合物在稳定卤化聚合物组合物上的应用:



在该分子式中,

R^1 相同或不同, 代表脂族或芳族基团; 选择所述基团, 使得甲硅烷基化化合物的沸点相对于所述聚合物的工作温度高至少 30℃;

R^3 代表脂族基团 R 或基团-OR';

R^2 , R 和 R' 相同或不同, 其代表含 1-10 个碳原子的直链或非直链脂族基团, 或芳族基团, 优选含 6 个碳原子, 且任选地被至少一个含 1-10 个碳原子的脂族基团取代;

x 等于 1 或 2.

2. 前述权利要求的应用, 其特征在于基团 R^1 是含 1-10 个碳原子的烷基或含 6 个碳原子的芳基, 任选地被至少一个含 1-10 个碳原子的烷基取代。

3. 权利要求 2 的应用, 其特征在于基团 R^1 相同或不同, 其代表甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和其异构体、戊基和其异构体、己基和其异构体、苯基、甲苯基或二甲苯基。

4. 前述权利要求之一的应用, 其特征在于 R^2 , R 或 R^3 相同或不同, 各自代表含 1-10 个碳原子的烷基。

5. 前述权利要求之一的应用, 其特征在于 R^3 代表选自含 1-10 个碳原子的基团 R。

6. 前述权利要求之一的应用, 其特征在于甲硅烷基化化合物的含量介于 0.05 至 2 重量份, 以每 100 重量份卤化聚合物计, 优选介于 0.05 至 1 重量份, 相对于相同的基准。

7. 前述权利要求之一的应用, 其特征在于组合物包括至少一种有机金属稳定剂, 包含选自元素周期表中第 IIA, IIB 和 IIIB 族的金属, 优选钙、锌或其结合。

8. 权利要求 7 的应用, 其特征在于有机金属稳定剂选自任选地带有一个或多个羟基的饱和或不饱和的脂族、芳族或非芳族羧酸的金属盐, 或者芳族或非芳族醇盐。

9. 权利要求 7 或 8 的应用, 其特征在于以金属表示, 相对于卤化聚合物的重量, 稳定组合物具有介于 10 至 200ppm 之间的锌基有机金属稳定剂含量, 优选介于 30 至 150ppm; 这一含量表示在稳定组合物中的这一金属的总含量。

10. 权利要求 7 或 8 的应用, 其特征在于以金属表示, 相对于卤化聚合物的重量, 稳定组合物具有介于 30 至 600ppm 之间的钙基有机金属稳定剂含量; 这一含量表示在稳定组合物中的这一金属的总含量。

甲硅烷基化的 β -二羰基化合物作为 卤化聚合物稳定剂的应用

本发明的主题是甲硅烷基化的 β -二羰基化合物作为卤化聚合物稳定剂的应用。

更特别地，本发明的主题是衍生于沸点小于或等于或甚至略大于卤化聚合物的工作温度的 β -二羰基化合物的甲硅烷基化化合物。

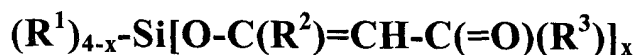
β -二羰基化合物如 β -二酮或 β -酮酸酯是公知的卤化聚合物如聚氯乙烯用稳定剂。

乙酰基丙酮是这类化合物的实例。确实，其沸点是140℃左右。这种 β -二酮是非常有效的，但具有挥发性的缺点。然而，在多数情况下，相对于乙酰基丙酮蒸发和从聚合物组合物中逃逸来说，卤化聚合物的工作温度足够高。

在 β -二羰基化合物的沸点接近于卤化聚合物工作温度的这种 β -二羰基化合物情况下，再次遇到困难。事实上，在这种情况下，化合物的蒸汽压很高，易导致所述 β -二羰基化合物的损失。

因此，本发明的目的是通过提供衍生于 β -二酮或衍生于 β -酮酸酯的化合物以解决这些问题，该化合物与起始的 β -二酮或 β -酮酸酯一样有效，且在聚合物组合物的操作过程中没有从聚合物组合物中消除的危险。

通过本发明实现了这些和其它目的，因此本发明的目的是至少一种下式的甲硅烷基化化合物在稳定卤化聚合物组合物上的应用：



在该分子式中，

R^1 相同或不同，其代表脂族或芳族基团；选择所述基团，使得甲硅烷基化化合物的沸点相对于所述聚合物的工作温度高至少30℃；

R^3 代表脂族基团R或基团-OR'；

R^2 , R 和 R' 相同或不同, 其代表含 1-10 个碳原子的直链或非直链脂族基团, 或芳族基团, 优选含 6 个碳原子, 且任选地被至少一个含 1-10 个碳原子的脂族基团取代;

x 等于 1 或 2。

已观察到, 在所有别的条件相同和尤其是 β -二羰基化合物的摩尔量相同的情况下, 相对于含未甲硅烷基化的相同的 β -二羰基化合物的聚合物的着色稳定性, 含这一甲硅烷基化化合物的卤化聚合物的着色稳定性得到提高。

然而, 在阅读以下说明书之后, 则将更清楚地显现其它特征和优点。

应当注意, 在以下的内容中, 沸点是在室温(20℃)和在大气压(10⁵Pa)下测量的那些。

如上所述, 稳定组合物包括至少一种式 $(R^1)_{4-x}-Si[O-C(R^2)=CH-C(=O)(R^3)]_x$ 的化合物。

在上述分子式中, 正如前所示, 基团 R^3 可代表脂族基团 R ; 在此情况下, 该化合物是 β -二酮。或换之, 基团 R^3 可代表 $-OR'$ 基团; 在此情况下, 该化合物是 β -酮酸酯。

R^2 , R 和 R' 相同或不同, 各自代表含 1-10 个碳原子的直链或非直链脂族基团, 或芳族基团, 优选含 6 个碳原子, 且任选地被至少一个含 1-10 个碳原子的脂族基团取代。

至于直链或非直链脂族基团的实例, 可提及的是烷基如甲基、乙基、丙基和其异构体、丁基和其异构体、戊基和其异构体、己基和其异构体。

作为芳族基团, 可尤其提及苄基、苯基、甲苯基和二甲苯基。

应当注意, 更尤其是选择所述基团, 以便甲硅烷基化化合物由其衍生的 β -二酮(或 β -酮酸酯)具有使得所述卤化聚合物的工作温度与所述 β -二酮(或 β -酮酸酯)的沸点之差小于 30℃ 的沸点。注意这两种温度之差可正可负。

有利地, 基团 R 或基团 R' 代表脂族基团, 优选含 1-10 个碳原子

的烷基。

根据本发明的优选实施方案,基团 R^3 代表如上所述的脂族基团 R 。

至于基团 R^1 , 可相同或不同, 尤其选择它们, 使得甲硅烷基化化合物具有比所述聚合物的工作温度至少高 30°C 的沸点。优选沸点高至少 60°C , 和更有利地高至少 80°C 。

更精确地, 这些基团代表含 1-10 个碳原子的烷基, 或含 6 个碳原子的芳族基团, 所述芳族基团任选地被至少一个含 1-10 个碳原子的烷基取代。

作为实例, 基团 R^1 , 可相同或不同, 其选自甲基、乙基、丙基和其异构体、丁基和其异构体、戊基和其异构体、己基和其异构体、苄基、苯基、甲苯基和二甲苯基。

最后, 甲硅烷基化化合物可包括一分子的 β -二羰基化合物($x=1$)或两分子的 β -二羰基化合物($x=2$)。

应当注意, 稳定组合物可包括一个或更多个甲硅烷基化化合物。

更特别地, 进入稳定组合物内的甲硅烷基化化合物的存在量介于 0.05 至 2 重量份, 以每 100 重量份卤化聚合物计。优选地, 甲硅烷基化化合物的用量介于 0.05 至 1 重量份, 相对于相同的基准。

可通过本领域技术人员已知的任何方式获得甲硅烷基化化合物。

例如, 可任选地在氨基碱(如吡啶、咪唑)存在下, 优选地以化学计量的用量的氨基碱存在下, 使 β -二羰基化合物与卤代硅烷反应, 因为氨基碱的作用是捕获所形成的盐酸。

通常在选自醚、脂族烃(例如戊烷)或芳族烃(例如甲苯)中的溶剂存在下发生这一反应。

此外, 有利地按照化学计量的用量, 甚至在略微过量的卤代硅烷存在下, 使用卤代硅烷和 β -二羰基化合物。

同样建议在水气氛如稀有气体(如氩气)和特别地在氮气之下进行反应。

本领域的技术人员可容易地确定反应温度。纯粹地为了说明, 温度在 20 和 100°C 之间变化。

一旦反应完成，从反应混合物中例如通过蒸馏分离甲硅烷基化合物。

稳定卤化聚合物所使用的稳定化合物可另外包括至少一种有机金属稳定剂，包括选自元素周期表(公报 de la société chimique de France-1966 年 1 月)中第 IIA, IIB 和 IIIB 族的金属。特别地，钙、钡、锌、镉、铅和锡以及其结合是合适的。优选地，稳定剂包括至少钙、锌或其混合物。

更特别地从任选地带有一个或多个羟基的饱和或不饱和的脂族、芳族或非芳族羧酸的金属盐中选择有机金属稳定剂，或者从芳族或非芳族醇盐中进行选择。

这种化合物例如，可提及的是马来酸、乙酸、双乙酸、丙酸、己酸、2-乙基己酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、山萘酸(二十二烷酸)、羟基硬脂酸、羟基十一烷酸、苯甲酸、苯乙酸、对叔丁基苯甲酸和水杨酸的盐、衍生于萘酚或被一个或多个烷基取代的酚如壬基酚的酚盐、醇盐。

在锌基有机金属稳定剂的情况下，以金属表示，相对于卤化聚合物的重量，稳定组合物有利地具有介于 10 至 200ppm 的有机金属稳定剂含量。以金属表达，相对于卤化聚合物的重量，有机金属稳定剂的含量优选介于 30 至 150ppm 之间。应当注意这些范围更特别地表示在稳定组合物中存在的这一金属的总含量。

在含钙的有机金属稳定剂的情况下，以金属表示，相对于卤化聚合物的重量，组合物有利地具有介于 30 至 600ppm 之间的有机金属稳定剂含量。此处再次应当注意这些数值更特别地表示在稳定组合物中存在的这一金属的总含量。

稳定组合物可包括本领域中的其它常规添加剂，或可与本领域中的常规添加剂一起使用。

可预见的其它添加剂例如，可提及游离或螯合的 β -二酮，其沸点比所述卤化聚合物的工作温度高至少 30℃，更特别地高至少 60℃，优选高至少 80℃。

至于这种化合物的实例，可最特别地提及辛酰基苯甲酰基甲烷、硬脂酰基苯甲酰基甲烷、二苯甲酰基甲烷或乙酰基苯甲酰基甲烷。

对于以螯合剂形式提供并因此与金属结合的化合物，后者通常为锌、钙、铝、镁或铜；其中优选钙和锌。

此外，可以以纯化或未纯化形式使用这些产品。

可有利地使用 Rhodia Chimie 销售的下述商业产品：Rhodiastab 50®、Rhodiastab X5®、Rhodiastab 83®、Rhodiastab X2®、Rhodiastab X7®、Rhodiastab X9®。

游离或螯合的 β -二酮的含量通常介于 0.05 至 1 重量份，以每 100 重量份卤化聚合物计。应当注意，若存在与钙或锌螯合的 β -二酮，则这一螯合化合物的含量使得锌或钙的总含量在如上所述的范围内。

含 2-32 个碳原子且具有 2-9 个羟基的多元醇也可在这一领域中用作添加剂。

在这些化合物当中，可提及 C_3 - C_{30} 二元醇如丙二醇、丁二醇、己二醇、十二烷二醇、新戊二醇，多元醇如三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、木糖醇、甘露糖醇、山梨醇、甘油、和聚合度为 2-10 的甘油低聚物的混合物。

可合适地使用的另一类多元醇由部分乙酰基化的聚乙烯醇组成。

同样可单独地或与上述多元醇结合使用含异氰脲酸酯基的羟基化合物，如异氰脲酸三(2-羟乙基)酯。

所使用的多元醇量通常介于 0.05 至 5 重量份，以每 100 重量份聚合物计。更特别地，它小于 2 重量份，以每 100 重量份卤化聚合物计。

可将有机亚磷酸酯类化合物任选地掺入配方中，或与后者(有机亚磷酸酯类化合物)一起使用，所述有机亚磷酸酯类化合物例如亚磷酸三烷酯、亚磷酸芳酯、亚磷酸三芳酯、亚磷酸二烷基芳酯或亚磷酸二芳基烷酯，其中术语烷基表示 C_8 - C_{22} 一元醇或多元醇的烃基，和术语芳基表示苯酚或被 C_6 - C_{12} 烷基取代的苯酚中的芳基。

类似地，可使用无机亚磷酸盐如亚磷酸钙。例如，可使用 $Ca(HPO_3) \cdot (H_2O)$ 类化合物和亚磷酸-羟基-铝-钙络合物。

这类添加剂的含量通常介于 0.1 至 2 重量份，以每 100 重量份卤化聚合物计。

稳定组合物可包括环氧化物类化合物或与环氧化物类化合物一起使用。这些化合物通常选自环氧化的聚甘油酯或环氧化的脂肪酸酯如环氧化的亚麻籽油、豆油或鱼油。

这类化合物的用量通常在 0.5 至 10 重量份间变化，以每 100 重量份卤化聚合物计。

在常规的添加剂当中，同样可提及铝和/或镁的硫酸盐和/或碳酸盐、特别地水滑石类。它们更特别地是分子式 $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2A^{n-}_{x/n}-mH_2O$ 的化合物，其中 x 介于 0 至 0.5，不包括 0， A^{n-} 代表阴离子，特别地如碳酸根， n 在 1 到 3 间变化和 m 是正数。应当注意，可使用采用有机化合物进行表面处理的这类化合物。使用用锌掺杂的水滑石类产品同样没有背离本发明的范围，所述水滑石类产品任选地用有机化合物进行表面处理。在这类化合物当中，可更特别地提及 Alcamizer® 4(Kyowa 公司销售的)。

也可使用分子式 $(MgO)_y \cdot Al_2O_3 \cdot (CO_2)_x \cdot (H_2O)_z$ 的基本上无定形的化合物，其中 x, y 和 z 满足下述不等式： $0 < x \leq 0.7$ ； $0 < y \leq 1.7$ 和 $z \geq 3$ 。特别地在专利申请 EP 509 864 中公开了这些化合物。而且，可使用称为 catoites 的式 $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ 或 $Ca_3Al_2(SiO)_4(OH)_{12}$ 的化合物。

同样可使用合成、结晶碱金属硅铝酸盐类添加剂，其具有介于 13 至 25wt% 的含水量，其组成为 $0.7-1M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.3-2.4SiO_2$ ，其中 M 代表碱金属，特别地如钠。如专利 US4590233 中公开的 NaA 类沸石是特别合适的。

这类化合物的含量通常在 0.1 至 5 重量份之间变化，以每 100 重量份卤化聚合物计。

组合物也可包括(或一起使用)二氧化钛，优选金红石形式的二氧化钛，其中任选地进行表面处理，优选矿物类的二氧化钛。

一般地，二氧化钛的粒度介于 0.1 至 0.5 微米。

在合适的二氧化钛当中，可特别地提及 Rhodia Chimie 销售的二

氧化钛 Rhoditan® RL18、Rhoditan® RL90, , Kronos 销售的二氧化钛 KRONOS 2081®和 2220®。

基于卤化聚合物的配方同样可包括其它白色或有色颜料。在有色颜料当中, 可特别地提及硫化铯。

应当注意, 引入到配方内的颜料用量可在宽的范围内变化并特别地取决于颜料的着色能力以及取决于所需的最终色彩。然而, 作为例子, 颜料的用量可从 0.1 到 20 重量份之间变化, 以每 100 重量份卤化聚合物计, 优选 0.5-15 重量份, 相对于相同的基准。

根据所打算的应用, 其它常规的添加剂可组成配方。

作为通用规则, 配方可包括酚类抗氧剂、抗-UV 剂如 2-羟基二苯酮、2-羟基苯并三唑或位阻胺, 其通常称为 Hals。

这类添加剂的含量通常在 0.05 至 3 重量份之间变化, 以每 100 重量份卤化聚合物计。

视需要, 也可使用利于应用的润滑剂, 其特别地选自甘油单硬脂酯或者丙二醇、脂肪酸或其酯、褐煤酸酯蜡、聚乙烯蜡或其氧化衍生物、链烷烃、金属皂或官能化的聚甲基硅氧烷油如 γ -羟基丙烯酸油。

进入基于卤化聚合物的配方内的润滑剂量通常在 0.05 至 2 重量份间变化, 以每 100 重量份卤化聚合物计。

也可使用选自邻苯二甲酸烷酯的增塑剂。最通常使用的化合物选自邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯、直链 C_6 - C_{12} 二元酸的酯、偏苯三酸酯或磷酸酯。

根据所需的刚性或韧性, 在配方内使用的增塑剂量可在宽的范围内变化。作为指导, 其含量从 0 变化到 100 重量份, 以每 100 重量份卤化聚合物计。

至于卤化聚合物, 其可通过含至少一种甲硅烷基化合物的组合而稳定, 后者更特别地为氯化聚合物。

本发明尤其非常适于稳定基于聚氯乙烯(PVC)的配方。

术语聚氯乙烯应理解为其中聚合物是氯乙烯的均聚物的组合物。均聚物可例如通过氯化化学改性。

也可使用本发明的组合物稳定许多氯乙烯的共聚物。它们是特别地通过氯乙烯与具有烯键式可聚合键的单体(如乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯、马来酸和富马酸或其酯、烯烃如乙烯、丙烯、己烯、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚如乙烯基·十二烷基醚)进行共聚获得的聚合物。

一般地,共聚物含有至少 50wt% 的氯乙烯单元和优选至少 80wt% 的这一单元。

单独的或与其它聚合物的混合物形式存在的 PVC 是在本发明的稳定配方内最广泛使用的氯化聚合物。

一般地,任何类型的聚氯乙烯是合适的,与其制备模式无关。因此,可使用本发明的组合物稳定例如使用本体、悬浮或乳液工艺获得的聚合物,而与聚合物的特性粘度无关。

可通过本领域的普通技术人员已知的任何工艺进行含稳定组合物的卤化聚合物的加工。

因此可将各种成分单独地掺入到聚合物内或在事先制备好之后,掺入到这些成分中的数种成分的混合物内。

掺混的常规方法完全适于基于 PVC 的配方。

因此,仅作为指导,可在提供有在高速下操作的桨叶和逆桨叶系统的混合机中进行这一操作。

一般地,在小于 130℃ 的温度下进行混合操作。

一旦混合物已经制备,则根据本领域常规的方法如注射、挤出-吹塑、挤出、压延或滚塑,来加工组合物。

进行操作的温度通常在 150℃ 到 220℃ 变化。