



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119790119 A

(43) 申请公布日 2025.04.08

(21) 申请号 202380062189.4

(22) 申请日 2023.08.28

(30) 优先权数据

2022-139649 2022.09.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/030852 2023.08.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/048481 JA 2024.03.07

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 浅井良 北村光晴

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

C09K 15/20 (2006.01)

C07D 307/14 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

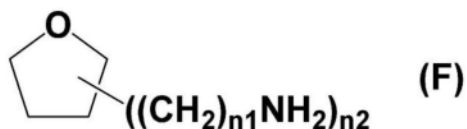
组合物、树脂组合物、及固化物

(57) 摘要

本发明提供组合物,以及使用该组合物的树脂组合物及固化物。该组合物包含含有氨基及环状醚结构且分子量为1000以下的化合物及低受阻酚系抗氧化剂。

1. 一种组合物,其包含:含有氨基及环状醚结构且分子量为1000以下的化合物及低受阻酚系抗氧化剂。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述含有氨基及环状醚结构且分子量为1000以下的化合物由式(F)表示,



式(F)中, n_1 表示0~3的整数, n_2 表示1~4的整数。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其还包含磷系抗氧化剂。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中,低受阻酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂的质量比率即低受阻酚系抗氧化剂/磷系抗氧化剂为0.6~1.4。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的组合物,其中,所述低受阻酚系抗氧化剂的含量为100~5000质量ppm。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其还包含磷系抗氧化剂,

低受阻酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂的质量比率即低受阻酚系抗氧化剂/磷系抗氧化剂为0.6~1.4,

所述低受阻酚系抗氧化剂的含量为100~5000质量ppm。

7. 一种树脂组合物,其包含权利要求1至6中任一项所述的组合物及热固性树脂。

8. 根据权利要求7所述的树脂组合物,其中,所述热固性树脂包含环氧树脂。

9. 一种固化物,其为权利要求7或8所述的树脂组合物的固化物。

组合物、树脂组合物、及固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物、树脂组合物、及固化物。

背景技术

[0002] 2,5-双(氨基甲基)四氢呋喃等低分子的含有氨基及环状醚结构的化合物作为环氧树脂等热固性树脂的固化剂、聚酰胺树脂的原料等被广泛使用(专利文献1、专利文献2)。

[0003] 另一方面,已知低分子二胺化合物容易因空气氧化而着色,存在制造时着色、保存中着色也会发展等缺点,存在对于要求透明性的材料造成限制等缺点(专利文献3)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2020/153280号

[0007] 专利文献2:日本特开2021-091816号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2015-010080号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 在此,本发明人进行了研究后可知:在含有氨基及环状醚结构的低分子化合物中,例如配混作为通用的受阻酚系抗氧化剂的季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]并进行加热处理后,会黄变,无法达成充分的防止氧化效果。

[0011] 本发明以解决所述问题为目的,目的在于提供:包含含有氨基及环状醚结构的低分子化合物及抗氧化剂、加热处理后的黄变受到抑制的组合物;以及使用上述组合物的、树脂组合物及固化物。

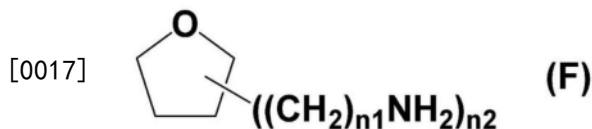
[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 根据上述问题,本案发明人进行了研究,结果发现,通过在含有氨基及环状醚结构的低分子化合物中配混低受阻酚系抗氧化剂,可解决上述问题。

[0014] 具体而言,通过下述手段解决了上述问题。

[0015] <1>一种组合物,其包含:含有氨基及环状醚结构且分子量为1000以下的化合物及低受阻酚系抗氧化剂。

[0016] <2>根据<1>所述的组合物,其中,所述含有氨基及环状醚结构且分子量为1000以下的化合物由式(F)表示,



[0018] 式(F)中, n_1 表示0~3的整数, n_2 表示1~4的整数。

[0019] <3>根据<1>或<2>所述的组合物,其还包含磷系抗氧化剂。

[0020] <4>根据<3>所述的组合物,其中,低受阻酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂的质量比

率(低受阻酚系抗氧化剂/磷系抗氧化剂)为0.6~1.4。

[0021] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的组合物,其中,所述低受阻酚系抗氧化剂的含量为100~5000质量ppm。

[0022] <6>根据<1>所述的组合物,其还包含磷系抗氧化剂,

[0023] 低受阻酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂的质量比率(低受阻酚系抗氧化剂/磷系抗氧化剂)为0.6~1.4,

[0024] 所述低受阻酚系抗氧化剂的含量为100~5000质量ppm。

[0025] <7>一种树脂组合物,其包含<1>至<6>中任一项所述的组合物及热固性树脂。

[0026] <8>根据<7>所述的树脂组合物,其中,所述热固性树脂包含环氧树脂。

[0027] <9>一种固化物,其为<7>或<8>所述的树脂组合物的固化物。

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明,能够提供:包含含有氨基及环状醚结构的低分子化合物及抗氧化剂、加热处理后的黄变受到抑制的组合物;以及使用上述组合物的、树脂组合物及固化物。

具体实施方式

[0030] 以下详细说明用于实施本发明的方式(以下简称为“本实施方式”)。需要说明的是,以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,本发明不仅限于本实施方式。

[0031] 需要说明的是,本说明书中的“~”是以包含其前后记载的数值作为下限值及上限值的意义而使用的。

[0032] 本说明书中,各种物性值及特性值,只要未特别说明,即定义为在23℃时的值。

[0033] 本说明书中的基团(原子团)的表述中,未记载取代及无取代的表述也包含不具有取代基的基团(原子团)及具有取代基的基团(原子团)。例如,“烷基”不仅是不具有取代基的烷基(无取代烷基),也包含具有取代基的烷基(取代烷基)。本说明书中,未记载取代及无取代的表述优选为无取代者。

[0034] 本说明书中,重均分子量及数均分子量只要未特别说明,则是通过GPC(凝胶渗透色谱法)法所测定的聚苯乙烯换算值。

[0035] 本说明书所示的标准中说明的测定方法等因年度而不同时,只要未特别说明,则基于2022年1月1日时间点的标准。

[0036] 本实施方式的组合物的特征在于,包含:含有氨基及环状醚结构且分子量为1000以下的化合物(本说明书中,有时称为“含有氨基及环状醚结构的低分子化合物”)及低受阻酚系抗氧化剂。通过这样的构成,可以有效地抑制加热处理后的黄变。

[0037] 为了防止胺化合物的氧化,一直以来进行抗氧化剂的配混。因此,本发明人在对于含有氨基及环状醚结构的低分子化合物的黄变抑制有效的抗氧化剂进行研究时,以对于1,3-双(氨基甲基)环己烷(1,3-BAC)有效的抗氧化剂为中心进行了研究。然而,未得到期望的结果。深入研究了该理由,结果推测原因是“含有氨基及环状醚结构的低分子化合物”比1,3-BAC更容易产生自由基而容易着色。并且,进一步研究的结果,发现了通过使用低受阻酚系抗氧化剂,可以有效地抑制“含有氨基及环状醚结构的低分子化合物”的黄变。尤其是,如后述实施例所示,低受阻酚系抗氧化剂对1,3-BAC完全未发挥效果,但令人惊讶的是,却能够显著地抑制“含有氨基及环状醚结构的低分子化合物”的黄变。

[0038] <含有氨基及环状醚结构且分子量为1000以下的化合物>

[0039] 本实施方式的组合物包含含有氨基及环状醚结构且分子量为1000以下的化合物(含有氨基及环状醚结构的低分子化合物)。

[0040] 本实施方式中,含有氨基及环状醚结构的低分子化合物的分子量优选为80以上,更优选为90以上,进一步优选为100以上,更进一步优选为110以上,再进一步优选为120以上,此外,优选为800以下,更优选为600以下,进一步优选为400以下,更进一步优选为300以下,再进一步优选为200以下,再更进一步优选为180以下,特别优选为150以下。

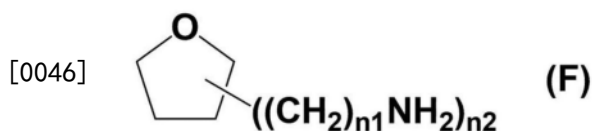
[0041] 本实施方式中,含有氨基及环状醚结构的低分子化合物中,优选一分子中具有1~4个氨基,更优选具有2~4个,进一步优选具有2个或4个,更进一步优选具有2个。

[0042] 含有氨基及环状醚结构的低分子化合物中,氨基可直接键合于环状醚结构,也可借助连接基团进行键合。本实施方式中,含有氨基及环状醚结构的低分子化合物中,优选氨基借助连接基团而与环状醚结构键合,更优选借助脂肪族烃基(优选为碳数1~5的脂肪族烃基)进行键合,进一步优选借助亚烷基(优选为碳数1~5的亚烷基)进行键合。此外,含有氨基及环状醚结构的低分子化合物中,环状醚结构上也可键合具有氨基的基团以外的基团。作为这样的具有氨基的基团以外的基团,可例示羟基、烷基(优选为碳数1~5的烷基)、卤素原子等。

[0043] 含有氨基及环状醚结构的低分子化合物具有的环状醚结构优选为3元环、4元环、5元环或6元环,更优选为5元环或6元环,进一步优选为5元环。作为含有氨基及环状醚结构的低分子化合物具有的环状醚结构的具体例,可例示吡喃环、呋喃环、环氧乙烷环、氧杂环丁烷环、四氢吡喃环、四氢呋喃环,优选为四氢呋喃环。

[0044] 本实施方式中,含有氨基及环状醚结构的低分子化合物优选由式(F)表示。

[0045] [化2]



[0047] 式(F)中, n_1 表示0~3的整数, n_2 表示1~4的整数。

[0048] n_1 优选为1~3的整数,更优选为1或2,进一步优选为1。

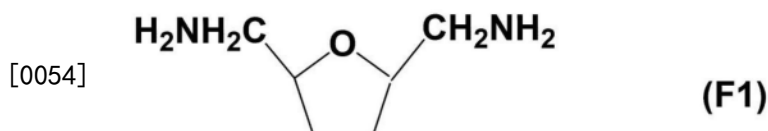
[0049] n_2 优选为2~4的整数,更优选为2或4,进一步优选为2。

[0050] n_2 为2~4的整数时,各自的 n_1 可以相同也可以不同,优选相同。

[0051] 优选由 $-((\text{CH}_2)_{n_1}\text{NH}_2)_{n_2}$ 表示的基团键合于2位及5位的至少一者。

[0052] 由式(F)表示的化合物优选为由式(F1)表示的化合物(H-AMF)。

[0053] [化3]



[0055] 本实施方式的组合物通常以含有氨基及环状醚结构的低分子化合物为主成分,在组合物中其含量优选为95质量%以上,更优选为98质量%以上,进一步优选为99质量%以上。本实施方式的组合物中的含有氨基及环状醚结构的低分子化合物的上限值是指低受阻酚系抗氧化剂以外的全部成分均为含有氨基及环状醚结构的低分子化合物。

[0056] 此外,本实施方式的组合物可仅包含1种含有氨基及环状醚结构的低分子化合物,也可包含2种以上。包含2种以上时,优选合计量成为上述范围。本实施方式中,优选组合物包含的含有氨基及环状醚结构的低分子化合物的99质量%以上为相同的化合物。

[0057] <低受阻酚系抗氧化剂>

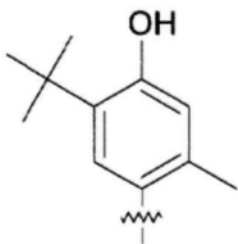
[0058] 本实施方式的组合物包含低受阻酚系抗氧化剂。

[0059] 酚系抗氧化剂已知有:例如酚羟基的两个邻位的氢原子被取代为空间位阻大的基团的受阻酚系抗氧化剂,酚羟基的一个邻位的氢原子被取代为空间位阻大的基团、另一个邻位的氢原子被取代为甲基的半受阻酚系抗氧化剂及酚羟基的一个邻位的氢原子被取代为空间位阻大的基团、另一个邻位的氢原子未被取代的低受阻酚系抗氧化剂。本实施方式中,这些之中,通过使用低受阻酚系抗氧化剂,可以有效地抑制含有氨基及环状醚结构的低分子化合物的YI值上升。

[0060] 空间位阻大的基团例如是指直链状烷基以外的支链烷基或芳香环基团。具体而言,可列举叔丁基、叔戊基、叔己基等叔烷基;异丙基、仲丁基、仲戊基仲烷基;异丁基、异戊基等支链伯烷基;环己基、环戊基等环烷基;及苯基、苄基、萘基等芳香环基团。

[0061] 本实施方式中,低受阻酚系抗氧化剂优选为具有下述部分结构的化合物,更优选为具有2~5个下述部分结构的化合物,进一步优选为具有2~4个下述部分结构的化合物,更进一步优选为具有2~3个下述部分结构的化合物。

[0062] [化4]



[0063]

[0064] 上述部分结构中,波浪线为与其它部分的键合部位。

[0065] 本实施方式中,低受阻酚系抗氧化剂的分子量优选为300以上,并且,优选为1000以下,进一步优选为800以下。

[0066] 作为低受阻酚系抗氧化剂的具体例,可以列举4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基)苯酚(例如,大内新兴化学工业公司的NOCRAC 300)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷(例如,ADEKA公司的ADK STAB A0-30)、4,4'-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基)苯酚(例如,ADEKA公司的ADK STAB A0-40)等。

[0067] 对于本实施方式的组合物中的低受阻酚系抗氧化剂的含量,将组合物设为100质量份时,优选为100质量ppm以上,更优选为200质量ppm以上,进一步优选为300质量ppm以上,更进一步优选为400质量ppm以上,再进一步优选为600质量ppm以上,再更进一步优选为800质量ppm以上。通过为前述下限值以上,有可以更降低组合物或使用组合物的固化物等的YI值的倾向。此外,对于本实施方式的组合物中的低受阻酚系抗氧化剂的含量,将组合物设为100质量份时,优选为5000质量ppm以下,更优选为4000质量ppm以下,进一步优选为3000质量ppm以下,更进一步优选为2500质量ppm以下,再进一步优选为1900质量ppm以下,再更进一步优选为1600质量ppm以下。通过为前述上限值以下,可以得到充分地保持YI值的上升效果且经济性等优异的组合物。进而,有可以更降低组合物或使用组合物的固化物等

的YI值的倾向。

[0068] 本实施方式的树脂组合物可仅包含1种低受阻酚系抗氧化剂,也可包含2种以上。包含2种以上时,优选合计量成为上述范围。

[0069] 本实施方式的组合物可以包含低受阻酚系抗氧化剂以外的受阻酚系抗氧化剂,也可以不包含。

[0070] 本实施方式的组合物优选实质上不包含低受阻酚系抗氧化剂以外的受阻酚系抗氧化剂。实质上不包含是指组合物包含的低受阻酚系抗氧化剂以外的受阻酚系抗氧化剂的含量为低受阻酚系抗氧化剂的含量的10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下。

[0071] <磷系抗氧化剂>

[0072] 本实施方式的组合物可包含磷系抗氧化剂。通过包含磷系抗氧化剂,可以有效地抑制含有氨基及环状醚结构的低分子化合物的YI值的上升。

[0073] 磷系抗氧化剂只要是包含磷原子的抗氧化剂即可,没有特别限定。

[0074] 若列举磷系抗氧化剂的具体例,则可列举磷酸、膦酸、亚磷酸、次磷酸、多磷酸等磷的含氧酸;酸性焦磷酸钠、酸性焦磷酸钾和酸性焦磷酸钙等酸性焦磷酸金属盐;磷酸钾、磷酸钠、磷酸铯、磷酸锌等第1族或第2B族金属的磷酸盐;磷酸酯化合物、亚磷酸酯化合物、次磷酸酯化合物等,特别优选亚磷酸酯化合物。通过选择亚磷酸酯化合物,可获得具有更高的耐变色性及连续生产率的树脂片。

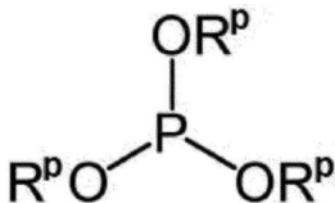
[0075] 磷系抗氧化剂可以参照日本特开2018-090677号公报的段落0058~0064的记载,且这些内容并入本说明书。

[0076] 本实施方式使用的磷系抗氧化剂优选具有芳香环,更优选具有二芳基亚磷酸酯结构或三芳基亚磷酸酯结构,进一步优选为由式(P)表示者。

[0077] 式(P)

[0078] [化5]

[0079]



[0080] (式(P)中, R^{P} 各自独立地表示碳数6以上且30以下的芳基。)

[0081] R^{P} 可为具有取代基的芳基,优选烷基取代的芳基。芳基优选为苯基。作为前述取代基的烷基,优选为碳数1~6的烷基,更优选为丁基,进一步优选为叔丁基。

[0082] 作为由式(P)表示的磷系抗氧化剂,可例示ADEKA公司制的ADK STAB 2112、ADK STAB 1178、ADK STAB TPP等。此外,本实施方式中,也可以优选地使用具有季戊四醇二亚磷酸酯结构的磷系抗氧化剂,这些的详细内容,可例示国际公开第2013/088796号记载的化合物。

[0083] 本实施方式的组合物含有磷系抗氧化剂时,其含量相对于组合物100质量份优选为100质量ppm以上,更优选为300质量ppm以上,进一步优选为700质量ppm以上,也可为1200质量ppm以上。通过为前述下限值以上,存在可以更有效地抑制组合物或树脂组合物的固化

物的YI值上升的倾向。此外,前述磷系抗氧化剂的含量的上限值相对于组合物100质量份优选为5000质量ppm以下,更优选为3000质量ppm以下,进一步优选为2500质量ppm以下,更进一步优选为1800质量ppm以下。通过为前述上限值以下,存在可以更有效地抑制组合物或树脂组合物的固化物的YI值上升的倾向。

[0084] 本实施方式的组合物可仅包含1种磷系抗氧化剂,也可包含2种以上。包含2种以上时,优选合计量成为上述范围。

[0085] 此外,本实施方式的组合物中,低受阻酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂的质量比率(低受阻酚系抗氧化剂/磷系抗氧化剂)优选为0.2以上,更优选为0.3以上,进一步优选为0.4以上,更进一步优选为0.6以上,再进一步优选为0.8以上,此外,优选为3.0以下,更优选为1.8以下,进一步优选为1.4以下,更进一步优选为1.2以下。通过在前述下限值以上及上限值以下,存在可以更有效地抑制组合物或树脂组合物的固化物的YI值上升的倾向。

[0086] 此外,本实施方式的组合物中,低受阻酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂的合计量相对于组合物100质量份优选为500质量ppm以上,更优选为900质量ppm以上,进一步优选为1100质量ppm以上,也可为1600质量ppm以上。通过在前述下限值以上,有可以更有效地抑制组合物或树脂组合物的固化物的YI值上升的倾向。此外,前述磷系抗氧化剂的含量的上限值相对于组合物100质量份优选为3000质量ppm以下,更优选为2800质量ppm以下,也可为2400质量ppm以下。通过为前述上限值以下,有可以更有效地抑制组合物或树脂组合物的固化物的YI值上升的倾向。

[0087] <其他成分>

[0088] 本实施方式的组合物可仅由含有氨基及环状醚结构的低分子化合物及低受阻酚系抗氧化剂组成,也可包含其他成分。其他成分可例示增塑剂等改性成分、反应性或非反应性的稀释剂、触变性赋予剂等流动调节成分、颜料、增粘剂等成分、抗收缩剂、流展剂、消泡剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、固化促进剂等。

[0089] 本实施方式的组合物可有效地用于使用低分子胺化合物的各种用途。具体而言,可以广泛用于热固性树脂的固化剂、聚酰胺树脂及其他的树脂的原料、粘接剂的原料等。作为热固性树脂的固化剂的利用例,可列举替代国际公开第2016/158871号及日本特开2012-153857号公报记载的固化剂而使用本实施方式的组合物。

[0090] 作为本实施方式的组合物的一个例子,其为实质上仅由含有氨基及环状醚结构的低分子化合物及低受阻酚系抗氧化剂构成的组合物。实质上是指含有氨基及环状醚结构的低分子化合物及低受阻酚系抗氧化剂以外的成分为含有氨基及环状醚结构的低分子化合物及低受阻酚系抗氧化剂的合计量的5质量%以下,优选为3质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,更进一步优选为0.01质量%以下,再进一步优选为0.001质量%以下,优选不积极地配混。优选将实质上仅由含有氨基及环状醚结构的低分子化合物及低受阻酚系抗氧化剂构成的组合物直接封入容器。这样的组合物例如可作为含有氨基及环状醚结构的低分子化合物的试剂进行售卖。

[0091] <树脂组合物>

[0092] 本实施方式的树脂组合物包含本实施方式的组合物及热固性树脂。

[0093] 作为热固性树脂,优选包含选自环氧树脂、苯并噁嗪树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、马来酰亚胺树脂、热固性聚酰亚胺树脂、及有机硅树脂组成的组中的1种以上,更优

选包含环氧树脂。作为环氧树脂,可以参照国际公开第2016/158871号的段落0036的记载,该内容并入本说明书。

[0094] 此外,本实施方式的树脂组合物可以根据用途在不损害本发明的效果的范围内使用填充剂、增塑剂等改性成分、反应性或非反应性的稀释剂、触变性赋予剂等流动调节成分、颜料、增粘剂成分、抗收缩剂、流展剂、消泡剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、固化促进剂等添加剂。

[0095] 本实施方式的树脂组合物例如可以用于以下广泛的用途:对于混凝土、水泥砂浆、各种金属、皮革、玻璃、橡胶、塑料、木、布、纸等的涂料或粘接剂;包装用粘合带、粘合标签、冷冻食品标签、可移除标签、POS标签、粘合壁纸、粘合地板材料的粘合剂;铜版纸、轻量涂布纸、铸涂纸、涂敷板纸、无碳复印纸、浸渗纸等加工纸;天然纤维、合成纤维、玻璃纤维、碳纤维、金属纤维等的集束剂、防散剂、加工剂等纤维处理剂;密封材料、水泥混合剂、防水材料等建筑材料等。

[0096] <固化物>

[0097] 本实施方式的固化物是本实施方式的树脂组合物的固化物。

[0098] 固化物的形态可为膜状、片状、其他任意的形状。

[0099] 实施例

[0100] 以下列举实施例进一步具体说明本发明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等只要不背离本发明的主旨,可以适当变更。因此,本发明的范围不限于以下所示的具体例。

[0101] 实施例使用的测定设备等因停产等而难以取得时,可以使用其它具有同等性能的设备进行测定。

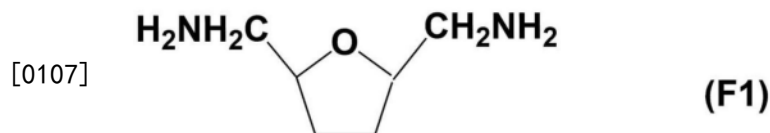
[0102] 需要说明的是,t-Bu表示叔丁基。

[0103] 1.原料

[0104] <合成例1式(F1)表示的化合物(H-AMF)的合成>

[0105] 在耐压高压釜中投入2,5-双(氨基甲基)呋喃(AMF) 20g、作为催化剂的Ru/氧化铝(Al_2O_3) (Ru催化剂的量为5质量%) 8g、作为溶剂的THF(四氢呋喃) 120mL后,将氢气压力升至6MPaG,并保持温度为90℃1小时的状态而进行反应,使用冰水将耐压高压釜冷却来停止反应。在氩气气体流通下,通过将催化剂及反应液过滤来除去催化剂,得到含有产物的滤液。将滤液进行后浓缩、真空干燥,并以温度120℃、压力1mbar进行减压蒸馏来纯化。

[0106] [化6]



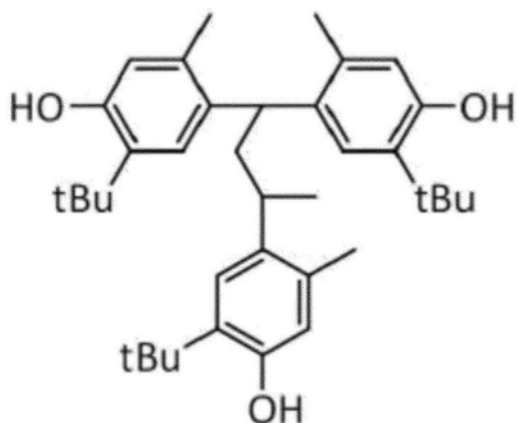
[0108] <比较用二胺>

[0109] 1,3-BAC:1,3-双(氨基甲基)环己烷,三菱瓦斯化学公司制<抗氧化剂>

[0110] AO-30:ADEKA公司制,ADK STAB,低受阻酚系抗氧化剂

[0111] [化7]

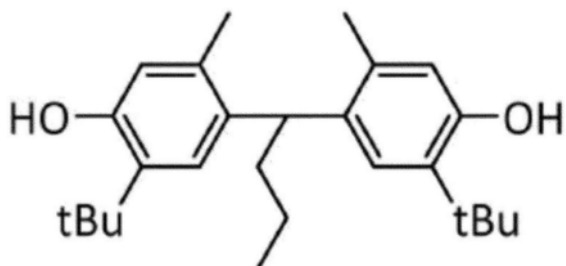
[0112]



[0113] AO-40: ADEKA公司制, ADK STAB, 低受阻酚系抗氧化剂

[0114] [化8]

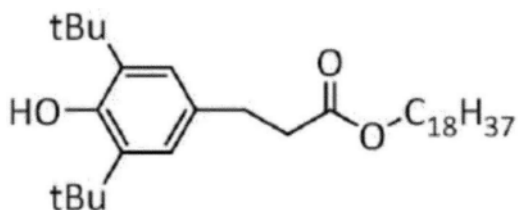
[0115]



[0116] AO-50: ADEKA公司制, ADK STAB AO-50, 受阻酚系抗氧化剂

[0117] [化9]

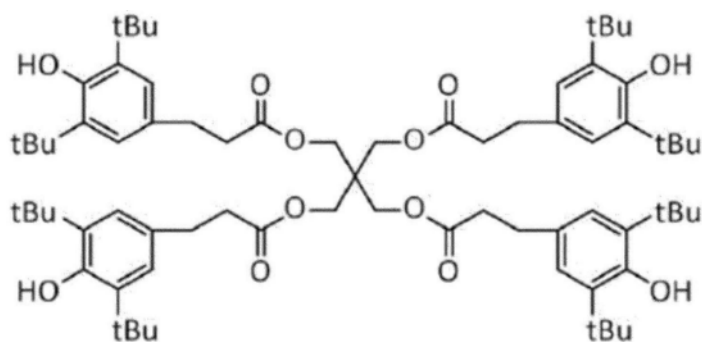
[0118]



[0119] AO-60: ADEKA公司制, ADK STAB AO-60, 受阻酚系抗氧化剂

[0120] [化10]

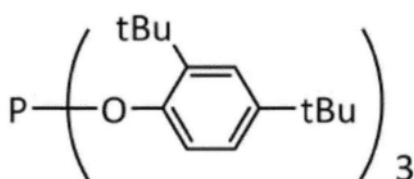
[0121]



[0122] 磷系氧化剂: ADEKA公司制, ADK STAB 2112

[0123] [化11]

[0124]



[0125] 实施例1

[0126] 对于作为二胺的上述H-AMF100质量份,不配混磷系抗氧化剂,而配混低受阻胺系抗氧化剂(A-30)1000质量ppm,得到了组合物1。

[0127] 将得到的组合物以160℃加热30分钟,并测定加热后通过空气冷却下降至室温的组合物的YI值。YI值使用日本电色工业株式会社制的分光雾度计SH-7000进行测定。

[0128] 进而,针对参考例1的组合物(仅H-AMF,未配混磷系抗氧化剂及低受阻胺系抗氧化剂的组合物),也相同地以160℃加热30分钟,并测定加热后的YI值。

[0129] 上述组合物1的YI值与参考例1的组合物的YI值的差(Δ YI)为-5.3,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0130] 实施例2

[0131] 实施例1中,将低受阻胺系抗氧化剂(A-30)的含量变更为1500质量ppm,其他为相同的方式进行,得到了组合物2。

[0132] 将实施例1中的组合物1变更为组合物2,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-4.3,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0133] 实施例3

[0134] 实施例1中,将低受阻胺系抗氧化剂(A-30)的含量变更为2000质量ppm,其他为相同的方式进行,得到了组合物3。

[0135] 将实施例1中的组合物1变更为组合物3,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-2.6,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0136] 实施例4

[0137] 实施例1中,将低受阻胺系抗氧化剂种类由ADK STAB A-30变更为ADK STAB A0-40,其他为相同的方式进行,得到了组合物4。

[0138] 将实施例1中的组合物1变更为组合物4,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-5.0,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0139] 实施例5

[0140] 实施例4中,将低受阻胺系抗氧化剂(A-40)的含量变更为1500质量ppm,其他为相同的方式进行,得到了组合物5。

[0141] 将实施例4中的组合物4变更为组合物5,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-3.5,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0142] 实施例6

[0143] 实施例4中,将低受阻胺系抗氧化剂(A-40)的含量变更为2000质量ppm,其他为相同的方式进行,得到了组合物6。

[0144] 将实施例4中的组合物4变更为组合物6,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-3.0,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0145] 实施例7

[0146] 实施例1的组合物1中进一步配混500质量ppm磷系抗氧化剂,其他为相同的方式进行,得到了组合物7。

[0147] 将实施例1中的组合物1变更为组合物7,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-5.7,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0148] 实施例8

[0149] 实施例2的组合物2中进一步配混500质量ppm磷系抗氧化剂,其他为相同的方式进行,得到了组合物8。

[0150] 将实施例2中的组合物2变更为组合物8,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-4.9,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0151] 实施例9

[0152] 实施例4的组合物4中进一步配混500质量ppm磷系抗氧化剂,其他为相同的方式进行,得到了组合物9。

[0153] 将实施例4中的组合物4变更为组合物9,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-5.0,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0154] 实施例10

[0155] 实施例5的组合物5中进一步配混500质量ppm磷系抗氧化剂,其他为相同的方式进行,得到了组合物10。

[0156] 将实施例5中的组合物5变更为组合物10,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-5.5,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0157] 实施例11

[0158] 实施例1中,将低受阻胺系抗氧化剂(A-30)的含量变更为500质量ppm,再配混1000质量ppm磷系抗氧化剂,其他为相同的方式进行,得到了组合物11。

[0159] 将实施例1中的组合物1变更为组合物11,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-5.2,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0160] 实施例12

[0161] 实施例1中进一步配混1000质量ppm磷系抗氧化剂,其他为相同的方式进行,得到了组合物12。

[0162] 将实施例1中的组合物1变更为组合物12,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-7.4,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0163] 实施例13

[0164] 实施例4的组合物4中,将低受阻胺系抗氧化剂(A-40)的含量变更为500质量ppm,再配混1000质量ppm磷系抗氧化剂,其他为相同的方式进行,得到了组合物13。

[0165] 将实施例4中的组合物4变更为组合物13,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-6.3,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0166] 实施例14

[0167] 实施例4的组合物4中,进一步将磷系抗氧化剂的含量变更为1000质量ppm,其他为相同的方式进行,得到了组合物14。

[0168] 将实施例4中的组合物4变更为组合物14,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-7.6,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0169] 实施例15

[0170] 实施例11中,将磷系抗氧化剂的含量变更为1500质量ppm,其他为相同的方式进行,得到了组合物15。

[0171] 将实施例11中的组合物14变更为组合物15,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI

值为-6.2,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0172] 实施例16

[0173] 实施例13中,将磷系抗氧化剂的含量变更为1500质量ppm,其他为相同的方式进行,得到了组合物16。

[0174] 将实施例13中的组合物13变更为组合物16,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为-6.5,相较于参考例1的组合物YI值显著变低。

[0175] 比较例1

[0176] 对于作为二胺的上述1,3-BAC 100质量份,不配混磷系抗氧化剂,而配混低受阻胺系抗氧化剂(A-30,2000质量ppm),得到了比较组合物1。

[0177] 将得到的比较组合物1在160℃加热30分钟,测定加热后的YI值。

[0178] 进而,将参考例2的组合物(仅1,3-BAC,未配混磷系抗氧化剂及低受阻胺系抗氧化剂的组合物)也以相同方式在160℃加热30分钟,测定加热后的YI值。

[0179] 上述比较组合物1的YI值与参考例2的组合物YI值的差(Δ YI)为1.9,相较于参考例2的组合物YI值变高。

[0180] 比较例2

[0181] 比较例1中,将低受阻胺系抗氧化剂(A-30,2000质量ppm)替换为低受阻胺系抗氧化剂(A-40,2000质量ppm),得到了比较组合物2。

[0182] 将比较例1中的比较组合物1变更为比较组合物2,其他为相同的方式进行,得到的 Δ YI值为4.8,相较于参考例2的组合物YI值显著变高。

[0183] 下述表1及表2总结了各实施例、比较例、参考例。

[0184] [表1]

[0185]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	参考例1	参考例2
二胺	H-AMF	H-AMF	H-AMF	H-AMF	H-AMF	H-AMF	1,3-BAC	1,3-BAC	H-AMF	1,3-BAC
酚系抗氧化剂 (ppm)	1000	1500	2000				2000		-	-
				1000	1500	2000		2000	-	-
ΔYI	-5.3	-4.3	-2.6	-5.0	-3.5	-3.0	1.9	4.8	0	0

[0186] [表2]

[0187]

	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
二胺	H-AMF	H-AMF	H-AMF	H-AMF	H-AMF	H-AMF	H-AMF	H-AMF	H-AMF	H-AMF
酚系抗氧化剂 (ppm)	1000	1500			500	1000			500	
			1000	1500			500	1000		500
磷系抗氧化剂 (ppm)	500	500	500	500	1000	1000	1000	1000	1500	1500
ΔYI	-5.7	-4.9	-5.0	-5.5	-5.2	-7.4	-6.3	-7.6	-6.2	-6.5

[0188] 由上述结果可知,本发明中,通过在含有氨基及环状醚结构的低分子化合物中配混低受阻酚系抗氧化剂,可以有效地抑制组合物的黄变。

[0189] 对此,如比较例1及2所示,含有氨基及环状烷结构的低分子化合物中,即使配混低受阻酚系抗氧化剂,仍完全无法抑制组合物的黄变。

[0190] 进而,实施例1中,将低受阻酚系抗氧化剂变更为同样广泛使用的受阻酚系抗氧化剂的AO-60(ADEKA公司制,ADK STAB AO-60),其他为相同的方式进行的情况下,完全无法抑制组合物的黄变。此外,实施例1中,变更为AO-50(ADEKA公司制,ADK STAB AO-50)作为受阻酚系抗氧化剂,其他为相同的方式进行,也完全无法抑制组合物的黄变。

[0191] 即可知,为了抑制含有氨基及环状醚结构的低分子化合物的氧化,低受阻酚系抗氧化剂特别有益。