



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95104341.2

[51]Int.Cl⁶

C07F 9/141

[43]公开日 1996年3月6日

[22]申请日 95.4.12

[30]优先权

[32]94.4.13 [33]CH[31]1114/94

[71]申请人 希巴-盖吉股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 R·皮特劳德

[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 任宗华

权利要求书 55 页 说明书 42 页 附图页数 0 页

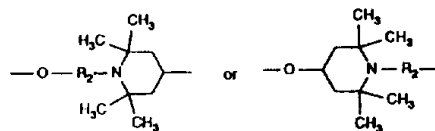
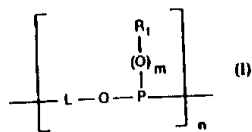
[54]发明名称 作为稳定剂的低聚脂族HALS亚磷酸酯
及 HALS 膦酸酯

[57]摘要

本发明涉及式 I 的新型低聚化合物。

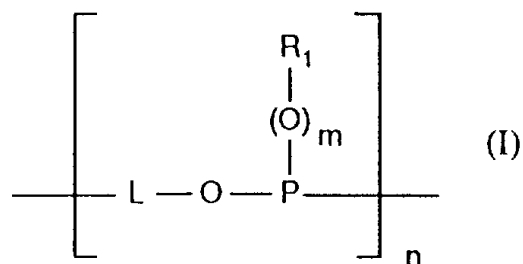
式中 L 是下式的基团

其中基团 L 中的氧在每种情况都是键合到重复结构单元的磷上, 基 R₂ 或 L 基团哌啶环中的 4-位碳在每一情况都是键合到重复结构单元的氧上; 且通用符号按权利要求 1 规定, 该化合物作为有机物质防止氧化、热或光诱发降解的稳定剂。

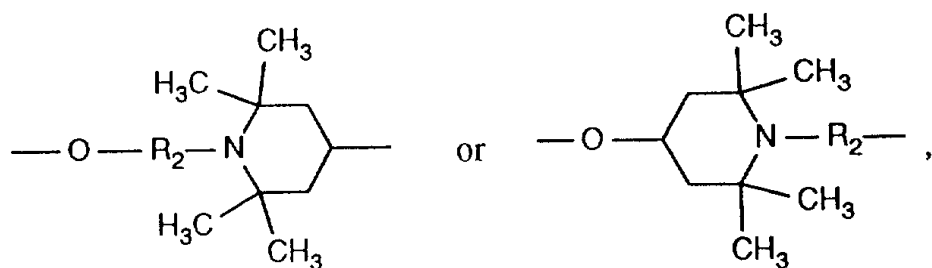


权 利 要 求 书

1. 式 I 的低聚化合物



式中 L 是下式的基团



其中基团 L 中的氧在每种情况都是键合到重复结构单元的磷上，基 R_2 或基团 L 的哌啶环中的 4-位碳在每种情况都是键合到重复结构单元的氧上；

R_1 是 C_1-C_{25} 烷基、为氧、硫或 $\text{N}-R_3$ 隔开的 C_2-C_{25} 烷基； C_2-C_{24} 链烯基、未取代的或为 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{15} 环

烷基;未取代的或为 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{15} 环烯基;未取代的 C_7-C_9 苯基烷基或苯基环为 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基;或四氢枞酸基;

R_2 是 C_1-C_{18} 亚烷基、为氧、硫或 $>N-R_3$ 隔开的 C_2-C_{18} 亚烷基; C_4-C_8 为亚烯基或苯基亚乙基,

R_3 是氢或 C_1-C_8 烷基,

m 是 0 或 1, 以及

n 是 2—25 的数值,

其中基团 L 、基 R_1 、 R_2 和 R_3 及符号 m 在式 I 的重复结构单元中是相同的或不相同的。

2. 根据权利要求 1 的低聚化合物, 其中 R_1 是 C_1-C_{18} 烷基、为氧、硫或 $>N-R_3$ 隔开的 C_2-C_{18} 烷基; C_3-C_{18} 链烯基、未取代的或为 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基;未取代的或为 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烯基;未取代的 C_7-C_9 苯基烷基或苯基环为 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基, 或四氢枞酸基。

3. 根据权利要求 1 的低聚化合物, 其中 R_2 是 C_1-C_{12} 亚烷基、为氧隔开的 C_2-C_{12} 亚烷基; C_4-C_8 亚烯基或苯基亚乙基。

4. 根据权利要求 1 的低聚化合物, 其中 R_2 是亚乙基或亚丙基。

5. 根据权利要求 1 的低聚化合物, 其中 R_1 是 C_1-C_{12} 烷基、为氧隔开的 C_2-C_{12} 烷基; C_3-C_{12} 链烯基、 C_5-C_8 环烷基、 C_5-C_8

环烯基、 C_7-C_9 苯基烷基或四氢枞酸基，

R_2 是 C_1-C_8 亚烷基或苯基亚乙基，及

n 是 2—15 的数值。

6. 根据权利要求 1 的低聚化合物，其中 R_1 是 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_{12} 链烯基、环己基、苄基或四氢枞酸基，

R_2 是亚乙基、亚丙基或苯基亚乙基，及

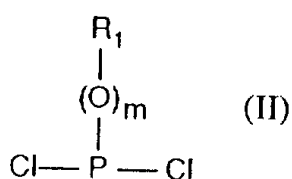
n 是 2—15 的数值。

7. 根据权利要求 1 的低聚化合物，其中 R_1 是 C_1-C_8 烷基、环己基或四氢枞酸基，

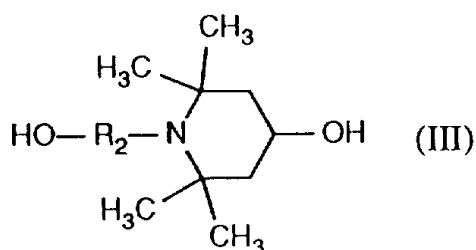
R_2 是亚乙基，及

n 是 2—10 的数值。

8. 制备权利要求 1 所述的式 I 低聚化合物的方法，该方法包括式 II 化合物 或式 II 化合物混合物

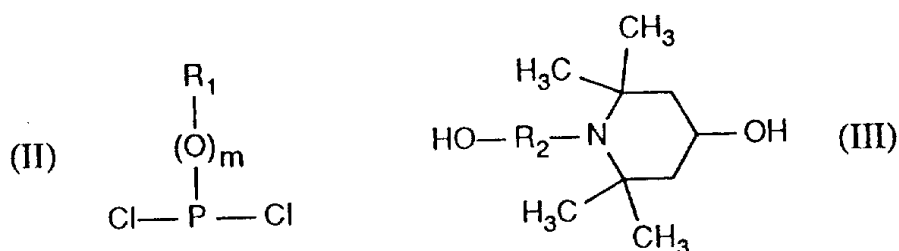


其中 m 和 R_1 如权利要求 1 规定，与式 III 化合物或式 III 化合物的混合物进行反应，



(其中 R_2 如权利要求 1 规定)。

9. 由式 II 化合物或式 II 化合物的混合物与式 III 化合物或式 III 化合物的混合物反应获得的低聚产物



式中基 R_1 和基 R_2 及符号 m 如权利要求 1 规定。

10. 一种组合物包括：

a) 承受氧化、热或光诱发降解的有机物质和

b) 至少一种根据权利要求 1 的式 I 低聚化合物或至少一种根据权利要求 9 的低聚产物。

11. 根据权利要求 10 的组合物, 除组分(a)和(b)外还包括其它的添加剂。

12. 根据权利要求 11 的组合物, 其中其它添加剂是酚类抗氧

化剂、光稳定剂和/或加工稳定剂。

13. 根据权利要求 11 的组合物, 其中其它添加剂至少一种是苯并呋喃-2-酮类化合物。

14. 根据权利要求 10 的组合物, 其中组分(a)是天然的、半合成的或合成的聚合物。

15. 根据权利要求 10 的组合物, 其中组分(a)是热塑性聚合物。

16. 根据权利要求 10 的组合物, 其中组分(a)是聚烯烃。

17. 根据权利要求 10 的组合物, 其中组分(a)是聚乙烯或聚丙烯。

18. 权利要求 1 规定的式 I 化合物或权利要求 9 规定的低聚产物作为稳定剂用于有机物质防止氧化、热或光诱发降解的应用。

19. 根据权利要求 18 的用途作为热塑性聚合物的加工稳定剂(热稳定剂)。

20. 供有机物质防止氧化、热或光诱发降解的稳定方法, 该方法包括将至少一种权利要求 1 规定的式 I 化合物或至少一种根据权利要求 9 的低聚产物掺混到或施加于有机物质中。

说 明 书

作为稳定剂的低聚脂族

HALS 亚磷酸酯及 HALS 膦酸酯

本发明涉及新型的低聚脂族 HALS 亚磷酸酯和 HALS 膦酸酯、涉及含有机物质,优选聚合物,和新型的低聚脂族 HALS 亚磷酸酯和 HALS 膦酸酯的组合物并涉及将它们用作有机物质防止氧化、热或光诱发降解的稳定剂。

有机亚磷酸酯和膦酸酯是工业上已知的助稳定剂、辅助抗氧化剂和加工稳定剂,尤其作聚烯烃的稳定剂;这类已知的亚磷酸酯稳定剂已由 R. Gächter/H. Müller (Eds) 在 *Plastics Additives Handbook*, 3rd Ed. p. 47, Hanser, Munich, 1990 和 EP—A—356688 中提出。

受阻胺(包括具体地说含 2,2,6,6—四甲基哌啶基基团的化合物)优选用作光稳定剂(受阻胺光稳定剂,HALS)。

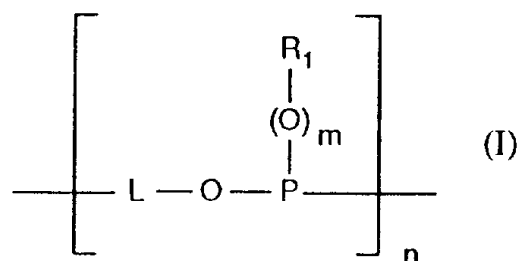
含 HALS 结构单元的亚磷酸酯和膦酸酯已由例如 T. König *etal.* 在 *J. Prakt. Chem.* 334, 333—349 (1992) 及 US—A—5239076、GB—A—2247241、DE—A—4306747 和 FR—A—2380290 中作了

叙述。

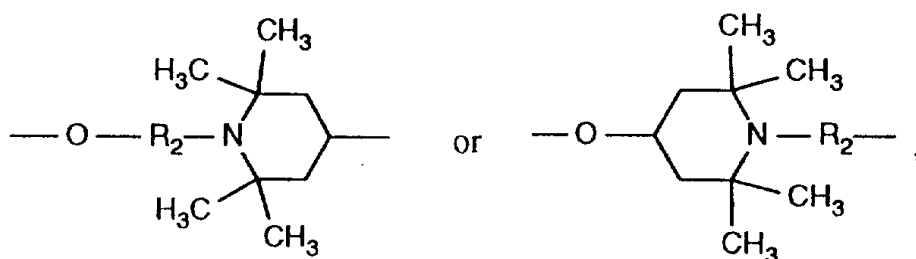
目前对提供对氧化、热和/或光诱发降解敏感的有机物质的有效稳定剂有着持续的要求。

现已发现这类 *HALS* 亚磷酸酯和 *HALS* 磷酸酯所选择的基团特别适于作为对氧化、热或光诱发降解敏感的有机物质的稳定剂，特别应提及所述化合物作为合成聚合物加工稳定剂的适用性。

因此本发明涉及式 *I* 的低聚化合物



式中 *L* 是下式的基团



其中基团 *L* 中的氧在每一情况都是键合到重复结构单元的磷上，其

R_2 或在 L 基团哌啶环中的 4—位碳在每一情况都是键合到重复结构单元的氧上;

R_1 是 C_1-C_{25} 烷基、为氧、硫或 $>N-R_3$ 隔开的 C_2-C_{25} 烷基;
 C_2-C_{24} 链烯基、未取代或为 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{15} 环烷基;未取代的或为 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{15} 环烯基;未取代 C_7-C_9 苯基烷基或苯基环为 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基;或四氢枞酸基;

R_2 是 C_1-C_{18} 亚烷基、为氧、硫或 $>N-R_3$ 隔开的 C_2-C_{18} 亚烷基; C_4-C_8 亚烯基或苯基亚乙基,

R_3 是氢或 C_1-C_8 烷基,

m 是 0 或 1, 以及

n 是 2—25 的数值,

其中基团 L 、基 R_1 、 R_2 和 R_3 及符号 m 在式 I 的重复结构单元中是相同的或不相同的。

具有至多 25 个碳原子的烷基是支链的或非支链的基, 如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2—乙基丁基、正戊基、异戊基、1—甲基戊基、1,3—二甲基丁基、正己基、1—甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3—四甲基丁基、1—甲基庚基、3—甲基庚基、正辛基、2—乙基己基、1,1,3—三甲基己基、1,1,3,3—四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1—甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5—六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷

基、十八烷基、二十烷基或二十二烷基。 R_1 和 R_2 优选之一是如 C_1 — C_{18} 烷基,具体说 C_1 — C_{12} 烷基如 C_1 — C_8 烷基。

为氧、硫或 $>N-R_3$ 隔开的 C_2 — C_{25} 烷基可以有一次或多次隔开,如 CH_3-O-CH_2- 、 CH_3-S-CH_2- 、 $CH_3-NH-CH_2-$ 、 $CH_3-N(CH_3)-CH_2-$ 、 $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$ 、 $CH_3-(OCH_2CH_2)_2O-CH_2-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_3O-CH_2-$ 或 $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_4O-CH_2-$ 。

具有 2—24 个碳原子的链烯基是支链的或非支链的基,如乙烯基、丙烯基、2—丁烯基、3—丁烯基、异丁烯基、正—2,4—戊二烯基、3—甲基—2—丁烯基、正—2—辛烯基、正—2—十二碳烯基、异十二碳烯基、油烯基、正—2—十八碳烯基或正—4—十八碳烯基。优选的是具有 3—18 碳原子、具体说是 3—12 个碳原子的链烯基。

未取代的或为 C_1 — C_4 烷基(优选含 1—3 个,尤其是 1 或 2 个支链或非支链烷基)取代的 C_5 — C_{15} 环烷基,尤其是 C_5 — C_{12} 环烷基,如环戊基、甲基环戊基、二甲基环戊基、环己基、甲基环己基、二甲基环己基、三甲基环己基、叔丁基环己基、环庚基、环辛基或环十二碳烷基。优选是 C_5 — C_8 环烷基,尤其是环己基。

未取代的或为 C_1 — C_4 烷基(优选含 1—3 个,尤其是 1 或 2 个支链或非支链烷基)取代的 C_5 — C_{15} 环烯基,如环戊烯基、甲基环戊烯基、二甲基环戊烯基、环己烯基、甲基环己烯基、二甲基环己烯基、三甲基环己烯基、叔丁基环己烯基、环庚烯基、环辛烯基或环十二碳烯

基。优选是 C_5-C_{12} 环烯基,尤其是 C_5-C_8 环烯基如环己烯基。

未取代的或苯基上为 C_1-C_4 烷基(优选含 1—3 个,尤其是 1 个或 2 个支链或非支链烷基)取代的 C_7-C_9 苯基烷基如苄基、 α -甲基苄基、 α,α -二甲基苄基、2-苯基乙基、2-甲基苄基、3-甲基苄基、4-甲基苄基、2,4-二甲基苄基、2,6-二甲基苄基或 4-叔丁基苄基,苄基是优选的。

C_1-C_{18} 亚烷基是支链的或非支链的基,如亚甲基、亚乙基、亚丙基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十二亚甲基或十八亚甲基,优选 C_1-C_{12} 亚烷基,尤其是 C_1-C_8 亚烷基。优选的 R_2 是亚乙基或亚丙基。

为氧、硫或 $N-R_3$ 隔开的 C_2-C_{18} 亚烷基可以有一次或多次隔开,如 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-NH-CH_2-$ 、 $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_3-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 。

R_2 中 C_4-C_8 亚烯基是如 2-亚丁烯-1,4-基。

在式 I 重复结构单元中相同的基团 L 、基 R_1 、 R_2 和 R_3 及符号 m 是优选的。

优选的式 I 的低聚化合物,其中 R_1 是 C_1-C_{18} 烷基、为氧、硫或 $N-R_3$ 隔开的 C_2-C_{18} 烷基; C_3-C_{18} 链烯基、未取代或为 C_1-C_4

烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基；未取代或为 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烯基；未取代的或苯基环上为 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基；或四氢枞酸基。

优选的式 I 低聚化合物，其中 R_2 是 C_1-C_{12} 亚烷基、为氧隔开的 C_2-C_{12} 亚烷基； C_4-C_8 亚烯基或苯基亚乙基。

同样优选的式 I 低聚化合物，其中 R_2 是亚乙基或亚丙基。

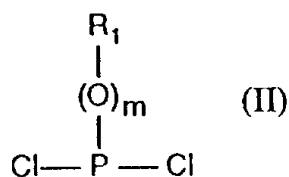
特别优选的式 I 低聚化合物，其中 R_1 是 C_1-C_{12} 烷基、为氧隔开的 C_2-C_{12} 烷基； C_3-C_{12} 链烯基、 C_5-C_8 环烷基、 C_5-C_8 环烯基、 C_7-C_9 苯基烷基或四氢枞酸基， R_2 是 C_1-C_8 亚烷基或苯基亚乙基， n 是 2—15 的数。

特别重要的式 I 低聚化合物，其中 R_1 为 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_{12} 链烯基、环己基、苄基或四氢枞酸基。 R_2 是亚乙基、亚丙基或苯基亚乙基以及 n 是 2—15 的数。

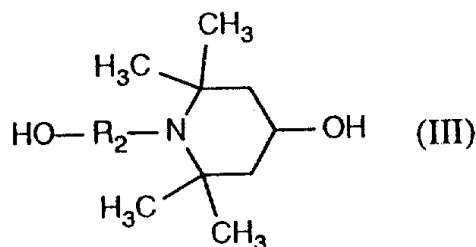
特别重要的式 I 低聚化合物，其中 R_1 为 C_1-C_8 烷基、环己基或四氢枞酸基， R_2 是亚乙基及 n 是 2—10 的数。

能用已知方法制备新型的式 I 低聚化合物。

本发明还涉及制备式 I 低聚化合物的优选方法，该法包括将式 II 化合物或式 II 化合物的混合物：



(式中 m 和 R_1 如上规定), 与式 III 化合物或式 III 化合物的混合物反应,



(式中 R_2 如上规定)。

反应是在熔融状态或有适宜的有机极性或非极性的非质子传递溶剂存在下进行的。该反应在碱存在下, 在温度为 -20°C 与溶剂沸点之间, 尤其是温度为 20°C 与 150°C 之间进行是优选的。

碱, 如胺, 同时也可作为溶剂使用。

碱的用量可以是不同的, 从催化量经化学计量量至达超过所用的式 II 化合物或式 III 化合物的摩尔量的几倍量。在反应期间形成的氯化氢, (如果合适的话) 可通过碱转变为氯化物或固相, 用过滤和/或用适当含水溶液洗涤除去; 此处也可用第二种与水不互溶的溶剂。用蒸发有机相的方法能方便地将产物分离, 并干燥分离物。

适用于进行反应的溶剂包括烃类化合物(如 1,3,5-三甲基苯、甲苯、二甲苯、己烷、戊烷或其它石油醚馏分)、卤代烃(如二或三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷或氯苯)、醚(如二乙基醚、二丁

基醚或四氢呋喃)、酮(如丙酮、乙基甲基酮、二乙基酮、甲基丙基酮或环己酮)、此外还有乙腈、乙酸丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷或 *N*-甲基吡咯烷酮。

适用的碱包括伯胺、仲胺、具体说叔胺(如三甲胺、三乙胺、三丁胺、*N,N*-二甲基苯胺、*N,N*-二乙基苯胺或吡啶),氢化物(如氢化锂、氢化钠或氢化钾)或醇盐(如甲醇钠)。

如果将氢化物(如氢化钠、硼氢化钠或氢化铝锂)、碱金属、碱金属氢氧化物或甲醇钠作为碱使用,则首先形成相应的式Ⅲ化合物的醇盐;可在与式Ⅱ化合物反应前用蒸馏方法(如与甲苯形成共沸混合物)除去所形成的其它反应产物(如水或甲醇)。

式Ⅰ低聚化合物的结构组合物决定于反应条件如溶剂或反应温度、摩尔混合比及式Ⅱ和式Ⅲ化合物的浓度。

式Ⅱ化合物和式Ⅲ化合物两者的摩尔用量都可过量,但是使用过量的式Ⅲ *HALS*-二醇是优选的,式Ⅱ和式Ⅲ化合物之间摩尔混合比优选为 1.9 : 1 至 1 : 1.9, 特别优选 1.05 : 1 至 1 : 1.8, 尤其是 1 : 1.3 至 1 : 1.8。

本发明也涉及通过式Ⅱ化合物或式Ⅱ化合物的混合物与式Ⅲ化合物或式Ⅲ化合物的混合物反应所获得的低聚产物。

式Ⅱ和式Ⅲ化合物的制备是已知的。

$m=1$ 的式Ⅱ化合物是已知的或可通过已知的方法如在 *DE-A-3928291* 中或由 *R. A. Bartlett et al, J. Amer. Chem. Soc.* 109(

19), 5699(1987)中所述的方法来制备。

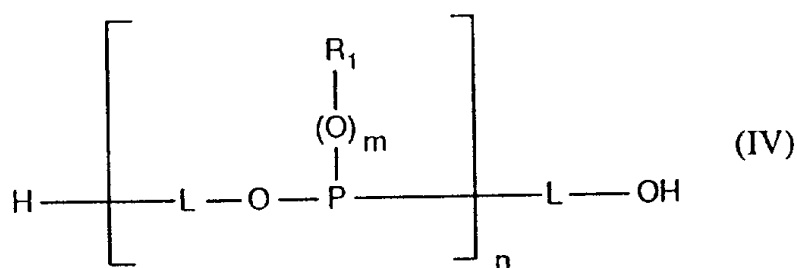
$m=0$ 的式 II 化合物也是已知的或可通过已知的方法如在 *Org. Syntheses Coll. Vol. IV*, 784(1963)和 *T. Weil et al. Helv. Chim Acta* 1952, 1412, 和 *F. Nief et al. Tetrahedron* 47(33), 6673(1991)中所述方法来制备。

供制备新型的式 I 化合物的式 II 化合物可用类似于上述文献中提出的方法在现场制备, 并且可不加分离进一步与式 III 化合物反应以得到式 I 化合物。

式 III 的 HALS 化合物是已知的或可用已知的方法如在 US-A-4233412 中所述的方法制备。

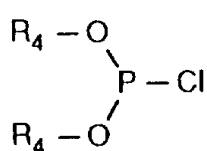
在式 I 的重复结构单元中 L 可以有相同的或不同的含义。

如果式 III 的 HALS 化合物的用量是过量的, 则式 I 低聚化合物的端基(如式 IV 中所示)是以羟基为主的,

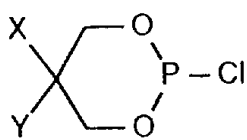


如果需要, 通过已知的方法能容易地将其转化, 如这些羟基可通过酰基卤如羧酸酰基卤、磷酸酰基卤、或酸酐进行酯化; 用甲硅烷基卤进

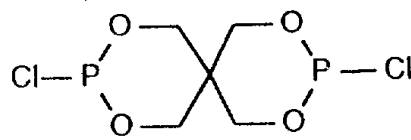
行甲硅烷基化;用烷基或苄基卤进行烷基化或苄基化;与异氰酸酯反应产生氨基甲酸酯;与异硫氰酸酯反应产生硫代氨基甲酸酯;与磺酰卤和如亚硫酸酐反应产生卤化物;或与氯代亚磷酸酯如式 V、VI 或 VII 反应,



(V)



(VI)

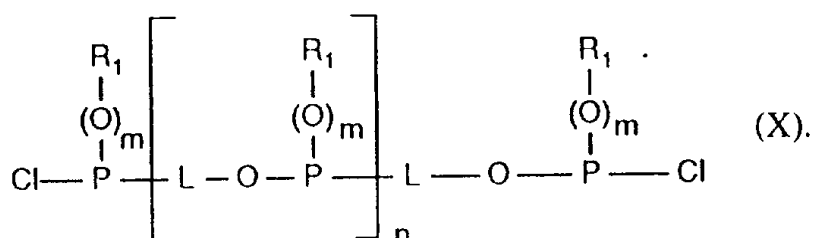
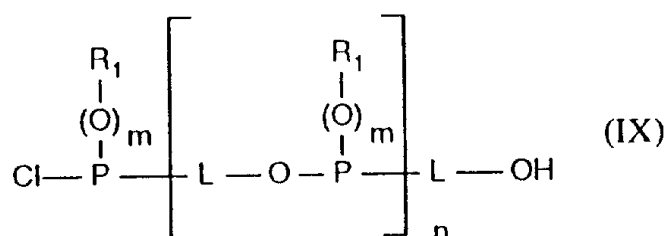
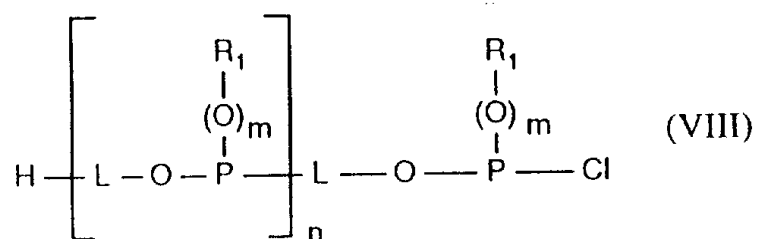


(VII)

式中 R_4 是 C_1-C_{25} 烷基、未取代或 C_1-C_4 烷基取代的苯基、或 C_7-C_9 苯基烷基, X 和 Y (彼此独立地) 是氢或 C_1-C_4 烷基或与它们所键合的碳原子一起形成 3,4-脱氢亚环己基环。

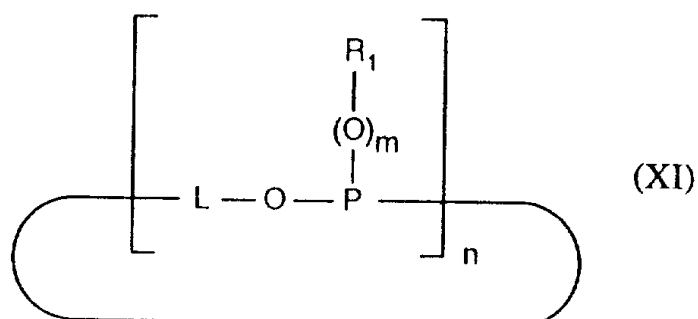
C_1-C_4 烷基, 优选含 1-3 个, 尤其是 1 个或 2 个烷基取代的苯基是如邻、间或对甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2-甲基-6-乙基苯基、4-叔丁基苯基、2-乙基苯基或 2,6-二乙基苯基。

如果所用的式 II 化合物是过量的, 则式 I 低聚化合物的端基在某些情况下也带活性的 $\overset{|}{P}-Cl$ 基团, 如式 VIII、IX 和 X 所示:



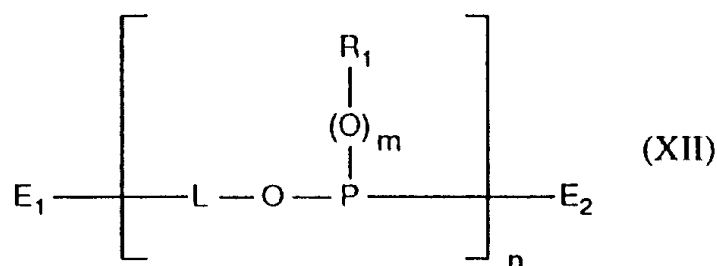
氯原子可被其它亲核试剂如酚、醇、胺、硫醇或二烷基亚磷酸酯（经用已知方法除去盐酸）所取代。适用的醇是 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷醇如甲醇、乙醇、正丙醇或正丁醇。

式 I 的低聚化合物也可形成式 XI 的环状体系



式中 L 基团中羟基端基与另一链端 ($-\overset{|}{P}-Cl$) 在失去盐酸后环化。

本发明优选地涉及式 XII 低聚化合物



式中端基 E_1 是氢、 $Cl - \overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{(O)_m}{|}}{P}} -$ 或 $R_4 - O - \overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{(O)_m}{|}}{P}} -$ 端基 E_2 是

式 $-L-OH$ 的基 $-L - O - \overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{(O)_m}{|}}{P}} - Cl$ 或 $-L - O - \overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{(O)_m}{|}}{P}} - O - R_4$; 或

端基 E_1 和 E_2 一起形成直接键(环状化合物); 及 R_4 是 $C_1 - C_8$ 烷基。

特别优选的是式 XII 低聚化合物中端基 E_1 是氢、端基 E_2 是式 $-L-OH$ 的基, 其中 L 如上规定。

新型的式 I 化合物是适于用作有机物质的抗氧化、抗热或光诱发降解的稳定剂。

该类物质的实例是:

1. 单烯和二烯烃聚合物, 如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚异戊二烯、或聚丁二烯以及环烯烃如环戊烯

或降冰片烯的聚合物、聚乙烯(必要时可交联)如高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、支链低密度聚乙烯(BLDPE)。

聚烯烃即上段实例中的单烯烃聚合物,优选的聚乙烯和聚丙烯可用不同的方法制造,特别可用下述方法制造:

a) 自由基聚合(通常在高压和高温下)

b) 催化聚合,通常采用含一种或多于一种周期表 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族中的金属的催化剂,这些金属常具有一个或多个配位体、典型代表如氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、烯基和/或是 π 或 δ 配位键的芳基。这些金属配合物可以是游离形态或固定在基质上,一般固定在活化的氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可溶于或不溶于聚合介质中。催化剂其本身可单用于聚合过程或者还采用其它活化剂,常用的有烷基金属、金属氢化物,金属烷基卤、金属烷基氧或金属烷基环氧乙烷,所述的金属是周期表中 Ia、II a、和/或 III a 族元素。活化剂可以方便地用其它的酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团改性。这类催化剂系统常被称为 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ(DuPont) 金属茂或单区域催化剂(SSC)。

2. 在 1) 中提到的聚合物混合物,如聚丙烯与聚异丁烯、聚丙烯与聚乙烯(如 PP/HDPE、PP/LDPE)的混合物以及不同类型聚乙烯混合物(如 LDPE/HDPE)。

3. 单烯烃和二烯烃相互间的共聚物或与其它乙烯基单体的共聚物, 如乙烯/丙烯共聚物、线形低密度聚乙烯(LLDPE)和其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物, 丙烯/丁烯-1共聚物、丙烯/异丁烯共聚物、乙烯/丁烯-1共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。及它们与一氧化碳的共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及它们的盐(离聚物)以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、二环戊二烯或亚乙基-降冰片烯的三元聚合物; 以及这类共聚物间的混合物及与在1)中提到的聚合物的混合物如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物、LDPE/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA及交替或无规聚亚烷基/一氧化碳共聚物及它们与其它聚合物如聚酰胺的混合物。

4. 烃树脂(如 C_5-C_9)包括它们的氢化变体(如增稠剂)和聚亚烷基类混合物及淀粉。

5. 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

6. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯或丙烯酸衍生物的共聚物, 如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯; 高冲击强度苯乙烯共

聚物与其它聚合物的混合物如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物的混合物；和苯乙烯嵌段共聚物如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

7. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯接枝共聚物，如苯乙烯在聚丁二烯上、苯乙烯在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上；苯乙烯和丙烯腈（或甲基丙烯腈）在聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯上；苯乙烯和马来酸酐在聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺在聚丁二烯上；苯乙烯和马来酰亚胺在聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯在聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯腈在乙烯/丙烯/二烯三元共聚物上；苯乙烯和丙烯腈在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上，苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上以及它们与6)中所列的共聚物的混合物如通称为 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

8. 含卤素聚合物如氯丁橡胶、氯化橡胶、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯共聚物、表氯醇均聚物和共聚物，特别含卤的乙烯基化合物的聚合物如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯以及它们的共聚物如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

9. 由 α 、 β -不饱和酸衍生的聚合物及其衍生物如聚丙烯酸酯和

聚甲基丙烯酸酯;聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈,用丙烯酸丁酯冲击改性。

10. 在 9) 中提及单体相互间的或与其它不饱和单体的共聚物如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷基酯或丙烯腈/卤乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

11. 由不饱和醇和胺或酰基衍生物或它们的乙缩醛衍生的聚合物,如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、聚邻苯二甲酸烯丙基酯或聚烯丙基三聚氰胺;以及它们与上述 1) 中所提及的烯烃的共聚物。

12. 环醚的均聚物和共聚物如聚亚烷基二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或它们与二环氧甘油醚的共聚物。

13. 聚缩醛如聚氧亚甲基和以环氧乙烷作为共聚单体的聚氧亚甲基;用热塑性聚氨基甲酸酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

14. 聚苯氧和聚苯硫及聚苯氧与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

15. 一方面由端羟基聚醚、聚酯或聚丁二烯与另一方面由脂族或芳族聚异氰酸酯产生的聚氨酯以及它们的前体。

16. 由二元胺和二元羧酸和/或氨基羧酸或相应的内酰胺衍生的聚酰胺和共聚酰胺如聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚酰胺 11、聚酰胺 12,由间二甲苯二胺与己二酸形

成的芳族聚酰胺；由六亚甲基二胺和间苯二甲酸或/和对苯二甲酸制备的聚酰胺(并有或没有弹性体作为改性剂)，如聚—2,4,4—三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚—间—亚苯基间苯二甲酰胺；和上面提出的聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键合或接枝弹性体的嵌段共聚物；或与聚醚如与聚乙二醇、聚丙二醇、或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物；以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺；和在加工阶段缩合的聚酰胺(RIM 聚酰胺系统)。

17. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺—酰亚胺和聚苯并咪唑。

18. 由二元羧酸与二元醇和/或由羟基羧酸或相应的内酯衍生的聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸 1,4—二羟甲基环己烷酯和聚羟基苯甲酸酯以及由端羟基聚醚衍生的嵌段共聚醚酯；和用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸盐。

20. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

21. 由一方面是醛、另一方面是酚、脲和三聚氰胺衍生的交联聚合物，如酚/甲醛树脂、脲/甲醛树脂和三聚氰胺/甲醛树脂。

22. 干性或非干性醇酸树脂。

23. 由饱和及不饱和二元羧酸与多元醇及乙烯基化合物作为交联剂的共聚聚酯衍生的不饱和聚酯、以及含卤素的经低可燃性改性的不饱和聚酯树脂。

24. 由取代丙烯酸酯衍生的可交联丙烯酸树脂，如环氧丙烯酸

酯,脲烷丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

25. 与三聚氰胺树脂、尿素树脂、聚异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

26. 由多环氧化合物如二环氧甘油醚或由脂环二环氧化合物衍生的交联环氧树脂。

27. 天然聚合物如纤维素、橡胶、明胶及其化学改性的同系衍生物,如醋酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素,或纤维素醚如甲基纤维素;以及松香和它们的衍生物。

28. 上述聚合物的共混物(复合聚合物),如 *PP/EPDM*、聚酰胺/*EPDM* 或 *ABS*、*PVC/EVA*、*PVC/ABS*、*PVC/MBS*、*PC/ABS*、*PBTP/ABS*、*PC/ASA*、*PC/PBT*、*PVC/CPE*、*PVC/丙烯酸酯*、*POM/热塑性 PUR*、*PC/热塑性 PUR*、*POM/丙烯酸酯*、*POM/MBS*、*PPO/HIPS*、*PPO/PA6.6* 及共聚物, *PA/HDPE*、*PA/PP*、*PA/PPO*。

29. 天然产生和合成的有机物质,它们是纯净单体化合物或这些化合物的混合物如矿物油,动物和植物脂肪、油和蜡或以合成酯(如邻苯二甲酸酯、己二酸酯、磷酸酯或偏苯三酸酯)为基本成分的油、脂肪和蜡以及合成酯与矿物油以任何重量比的混合物(主要用作纺丝组合物)以及这些物质的水乳液。

30. 天然或合成橡胶的含水乳液如天然胶乳或羧酸酯化的苯乙烯/丁二烯共聚物的胶乳。

因此,本发明还涉及含(a)承受氧化、热或诱导降解的有机物质和(b)至少一种式 I 的低聚化合物或至少一种由式 II 化合物或式 II 化合物的混合物与式 III 化合物或式 III 化合物的混合物的反应所得到的低聚产物的组合物。

要保护的有机物质优选天然、半合成或优选的合成有机物质,特别优选热塑性聚合物,尤其是 PVC 或聚烯烃,具体说是聚乙烯和聚丙烯。

具体的重点应放在新型化合物抗热和抗氧化降解作用方面,具体地说是发生在热塑性塑料在加工时的受热降解。因此该新型化合物是极适宜用作加工稳定剂的。

添加到待稳定材料中的式 I 低聚化合物用量为 0.01—10%,如 0.01—5%,优选 0.025—3%,尤其是 0.025—1%(以待稳定的有机物质重量计)。

除式 I 低聚化合物外,该新型组合物还可含辅助稳定剂,实例如下:

1. 抗氧化剂

1.1. 烷基化的一元酚,如 2,6—二—叔丁基—4—甲酚、2—叔丁基—4,6—二甲酚、2,6—二—叔丁基—4—乙酚、2,6—二—叔丁基—4—正丁基酚、2,6—二—叔丁基—4—异丁基酚、2,6—二环戊基—4—甲酚、2—(α -甲基环己基)—4,6—二甲酚、2,6—二—十八烷基—4—甲酚、2,4,6—三环己基酚、2,6—二叔丁基—4—甲氧基甲基

酚、2,6—二壬基—4—甲酚、2,4—二甲基—6—(1'—甲基十一烷—1'—基)酚、2,4—二甲基—6—(1'—甲基十七烷—1'—基)酚、2,4—二甲基—6—(1'—甲基十三烷—1'—基)酚及它们的混合物。

1,2. 烷基硫代甲基酚,如 2,4—二辛基硫代甲基—6—叔丁基酚、2,4—二辛基硫代甲基—6—甲酚、2,4—二辛基硫代甲基—6—乙基酚、2,6—二—十二烷基硫代甲基—4—壬基酚。

1.3. 氢醌和烷基化氢醌,如 2,6—二叔丁基—4—甲氧基酚、2,5—二叔丁基氢醌、2,5—二叔戊基氢醌、2,6—二苯基—4—十八烷氧基酚、2,6—二叔丁基氢醌、2,5—二叔丁基—4—羟基苯甲醚、3,5—二叔丁基—4—羟基苯甲醚、3,5—二叔丁基—4—羟基苯基硬脂酸酯、双—(3,5—二叔丁基—4—羟基苯基)己二酸酯。

1.4. 生育酚,如 α —生育酚、 β —生育酚、 γ —生育酚、 δ —生育酚和它们的混合物(维生素 E)。

1.5. 羟基化的二苯基硫醚,如 2,2'—硫双(6—叔丁基—4—甲基酚)、2,2'—硫双(4—辛基酚)、4,4'—硫双(6—叔丁基—3—甲基酚)、4,4'—硫双(6—叔丁基—2—甲基酚)、4,4'—硫双—(3,6—二仲戊基酚)、4,4'—双—(2,6—二甲基—4—羟基酚)二硫化物。

1.6. 亚烷基双酚,如 2,2'—亚甲基双(6—叔丁基—4—甲基酚)、2,2'—亚甲基双(6—叔丁基—4—乙基酚)、2,2'—亚甲基双[4—甲基—6—(α —甲基—环己基)酚]、2,2'—亚甲基双(4—甲基—6—环己基酚)、2,2'—亚甲基双(6—壬基—4—甲酚)、2,2'—亚甲基

双(4,6—二叔丁基酚)、2,2'—亚乙基双(4,6—二叔丁基酚)、2,2'—亚乙基双(6—叔丁基—4—异丁基酚)、2,2'—亚甲基双[6—(α —甲基苄基)—4—壬基酚]、2,2'—亚甲基双[6—(α , α —二甲基苄基)—4—壬基酚]、4,4'—亚甲基双(2,6—二叔丁基酚)、4,4'—亚甲基双(6—叔丁基—2—甲酚)、1,1—双(5—叔丁基—4—羟基—2—甲基苄基)丁烷、2,6—双(3—叔丁基—5—甲基—2—羟基苄基)—4—甲酚、1,1,3—三(5—叔丁基—4—羟基—2—甲基苄基)丁烷、1,1—双(5—叔丁基—4—羟基—2—甲基苄基)—3—正十二烷基巯基丁烷、乙二醇双[3,3—双(3'—叔丁基—4'—羟基苄基)丁酸酯]、双(3—叔丁基—4—羟基—5—甲基—苄基)二环戊二烯、双[2—(3'—叔丁基—2'—羟基—5'—甲基苄基)—6—叔丁基—4—甲基苄基]对苯二甲酸酯、1,1—双(3,5—二甲基—2—羟基苄基)丁烷、2,2—双—(3,5—二叔丁基—4—羟基苄基)丙烷、2,2—双—(5—叔丁基—4—羟基—2—甲基苄基)—4—正十二烷基巯基丁烷、1,1,5,5—四—(5—叔丁基—4—羟基—2—甲基苄基)戊烷。

1.7. O—、N—和 S—苄基化合物,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、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)二硫代对苯二甲酸酯、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。

1. 8. 羟基苄基化丙二酸酯, 如二—十八烷基—2,2—双—(3,5—二叔丁基—4—羟基苄基)—丙二酸酯、二—十八烷基—2—(3—叔丁基—4—羟基—5—甲基苄基)—丙二酸酯、二—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) 苄基]—2,2—双(3,5—二叔丁基—4—羟基苄基) 丙二酸酯。

1. 9. 芳族羟基苄基化合物, 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—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) 酚。

1. 10. 三嗪化合物, 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)—1,3,5—三嗪、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—羟基苄基乙基)—1,3,5—三嗪、1,3,5—三(3,5—二叔丁基—4—羟基苄基丙酰基)—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。

1. 11. 苄基磷酸酯, 如二甲基—2,5—二叔丁基—4—羟基苄基磷

酸酯、二乙基—3,5—二叔丁基—4—羟基苄基磷酸酯、二—十八烷基 3,5—二叔丁基—4—羟基苄基磷酸酯、二—十八烷基—5—叔丁基—4—羟基—3—甲基苄基磷酸酯、3,5—二叔丁基—4—羟基苄基磷酸单乙基酯钙盐。

1.12. 酰氨基酚,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。

1.13. β —(3,5—二叔丁基—4—羟基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯,如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6—己二醇、1,9—壬二醇、乙二醇、1,2—丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、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)乙二酰二胺、3—硫杂十一烷醇、3—硫杂十五烷醇、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]辛烷的酯。

1.14. β —(5—叔丁基—4—羟基—3—甲基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯,如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6—己二醇、1,9—壬二醇、乙二醇、1,2—丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、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)乙二酰二胺、3—硫杂十一烷醇、3—硫杂十五烷醇、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]辛烷的酯。

1.15. β —(3,5—二环己基—4—羟基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯,如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6—己二醇、1,9—壬二醇、乙二醇、1,2—丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、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)乙二酰二胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、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]辛烷的酯。

1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元或多元醇的酯,如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、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)乙二酰二胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、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]辛烷的酯。

1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,如 N,N' -双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)六亚甲基二胺, N,N' -双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)三亚甲基二胺、 N,N' -双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)脒。

2. 紫外光吸收剂和光稳定剂

2.1. 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑,如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)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'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-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'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双(α,α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)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'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑与 2-(3'-叔丁烷基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)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-基酚]的混合物;2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯基转移产物;[R-CH₂-CH₂-COO(CH₂)₃]_n,其中 R=3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基。

2.2.2-羟基二苯酮,如 4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄基氧、4,2',4'三羟基和 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

2.3. 取代的和未取代的苯甲酸酯,如 4-叔丁基-苯基水杨酸酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰间苯二酚、双(4-叔丁

基苯甲酰基) 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-羟基苯甲酸酯、十六烷基 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十八烷基 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、2-甲基-4,6-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯。

2.4. 丙烯酸酯, 如 α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氰基- β,β -二苯基丙酸异辛基酯、 α -甲氧甲酰肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯、 α -甲氧甲酰-对甲氧基肉桂酸甲酯和 $N-(\beta$ -甲氧甲酰- β -氰乙烯基)-2-甲基二氢吲哚。

2.5. 镍化合物, 如 2,2'-硫-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚]的镍配合物, 如 1:1 或 1:2 具有或不具有(如正丁胺、三乙醇胺或 N -环己基二乙醇胺等)附加配位体的配合物, 二丁基二硫代氰基甲酸镍、单烷基酯(如甲基或乙基酯)镍盐、4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸镍, 具有或不具有附加配位体的酮肟镍配合物(如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍配合物)、1-苯基-4-月桂-5-羟基吡唑的镍配合物。

2.6. 空间受阻胺, 如双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)丁二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与丁二酸的缩合物、 N,N' -双(2,2,6,6-四甲基-4-

哌啶基)六亚甲基二胺与 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三
 嗪的缩合物、三(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶)次氨基三乙酸、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-乙烷二基)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-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(1,2,
 2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁
 基苄基)丙二酸、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺
 [4.5]癸烷-2,4-二酮、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)
 癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)丁二酸酯、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-1,3,5-三嗪的缩合物、2-氯-4,6-双(4-正
 丁基胺-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双(3-
 氨基丙基氨基)乙烷的缩合物、2-氯-4,6-二-(4-正丁氨基-1,
 2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双-(3-氨基丙
 基氨基)乙烷的缩合物、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、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。

2.7. 草酰胺, 如 4,4'-二辛氧基 N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二
 乙氧基 N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基 N,
 N'-草酰二苯胺、2,2'-二-十二烷氧基-5,5'-二叔丁基 N,N'

—草酰二苯胺、2—乙氧基—2'—乙基 N,N' —草酰二苯胺、 N,N' —双(3—二甲基氨基丙基)草酰胺、2—乙氧基—5—叔丁基—2'—乙基 N,N' —草酰二苯胺及其与 2—乙氧基—2'—乙基—5,4'—二叔丁基 N,N' —草酰二苯胺的混合物、邻—与对—乙氧基—二取代 N,N' —草酰二苯胺混合物、以及邻—与对—乙氧基—二取代 N,N' —草酰二苯胺混合物。

2.8. 2—(2—羟基苯基)—1,3,5—三嗪,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—二羟基苯基)—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—甲基苯基)—1,3,5—三嗪、2—(2—羟基—4—十二烷氧基苯基)—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。

3. 金属减活剂,如 N,N' —二苯基草酰胺、 N —水杨醛— N' —水杨酰肼、 N,N' —双(水杨酰)肼、 N,N' —双(3,5—二叔丁基—4—羟基苯基—丙酰基)肼、3—水杨酰基氨基—1,2,4—三唑、双(亚苄基)草酰二酰肼、 N,N' —草酰二苯胺、间苯二甲酰二酰肼、癸二酰双

苯基酰肼、 N,N' -二乙酰己二酰二酰肼、 N,N' -双(水杨酰)草酰二酰肼、 N,N' -双(水杨酰)-硫代丙酰二酰肼。

4. 亚磷酸酯和膦酸酯, 如亚磷酸三苯酯、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、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三一十八烷基酯、二一十八烷基季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)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、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、三一十八烷基山梨醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-二亚苯基二亚磷酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin、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。

5. 过氧化物清除剂, 如 β -硫代二丙酸的酯, 如月桂基、十八烷基、十四烷基或十三烷基酯、巯基苯并咪唑或2-巯基苯并咪唑的锌盐、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二一十八烷基二硫醚、季戊四醇四(β -十二烷基巯基)丙酸酯。

6. 聚酰胺稳定剂, 如与碘化物相结合的铜盐和/或含磷化合物和

二价锰盐。

7. 碱性辅助稳定剂, 如三聚氰胺树脂、聚乙烯吡咯烷酮、双氰胺、氰尿酸三烯丙基酯、脲衍生物、胍衍生物、胺、聚酰胺、聚氨酯、高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐如硬脂酸钙、硬脂酸锌、二十二烷酸镁、硬脂酸镁、蓖麻油酸钠和棕榈酸钾、焦儿茶酸锑或焦儿茶酸锡。

8. 成核剂, 如 4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸。

9. 填料和增强剂, 如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、炭黑、石墨。

10. 其它添加剂, 如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、光学增白剂、阻燃剂、抗静电剂和发泡剂。

11. 苯并呋喃酮和二氢吲哚酮, 如在 US-A-4325863、US-A-4338244、US-A-5175312、US-A-5216052、US-A-5252643、DE-A-4316611、DE-A-4316622、DE-A-4316876、EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 中公开的或 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-羟基乙氧基]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。

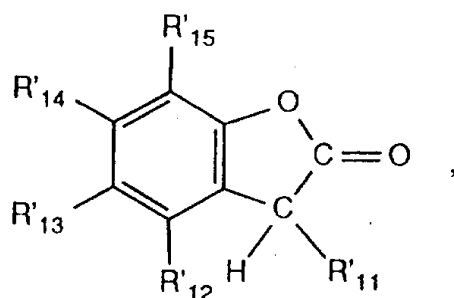
除了 11 中所列的苯并呋喃酮外，可添加浓度为 0.01—10% 的助稳定剂(以所稳定物质总重量计)。

其它优选的组合物除组分(a)和式 I 的低聚化合物外还含另外一些添加剂，尤其是酚类抗氧化剂、光稳定剂和/或加工稳定剂。

特别优选的添加剂是酚类抗氧化剂(上述 1)、空间受阻胺(上述 2、6)、亚磷酸酯和膦酸酯(上述 4)及过氧化物清除剂(上述 5)。

同样特别优选的其它添加剂(稳定剂)是如在 US—A—4325863、US—A—4338244、US—A—5175312、US—A—5216052、US—A—5252643、DE—A—4316611、DE—A—4316622、DE—A—4316876、EP—A—0589839 和 EP—A—0591102 中所述的苯并呋喃—2—酮类。

苯并呋喃—2—酮类的例子是下式的化合物



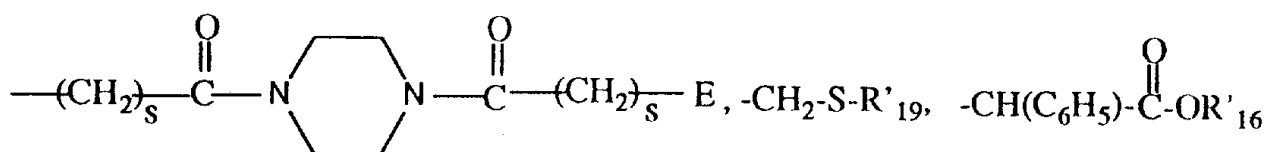
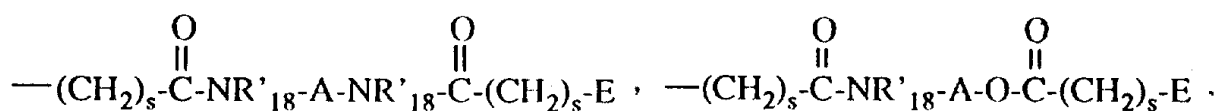
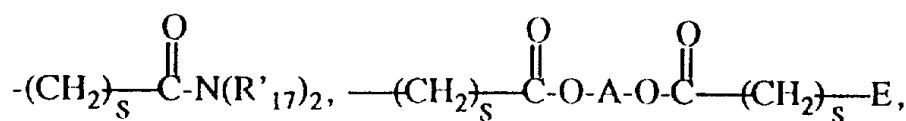
其中

R'_{11} 是未取代的或取代的碳环或杂环芳环体系；

R'_{12} 是氢；

R'_{14} 是氢, 有 1—12 个碳原子的烷基、环戊基、环己基或氯;

R'_{13} 按 R'_{12} 或 R'_{14} 所规定, 或是式 $-(CH_2)_s-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'_{16}$,



的基或—D—E, 其中

R'_{16} 是氢, 有 1—18 个碳原子的烷基、2—18 个碳原子并为氧或硫隔开的烷基、总数有 3—16 个碳原子的二烷基氨基烷基、环戊基、环己基、苯基或为总数至多 18 个碳原子的 1—3 个烷基取代的苯基;

s 是 0、1 或 2

R'_{17} 取代基(可彼此独立地)为氢、具有 1—18 个碳原子的烷基、环戊基、环己基、苯基或为总数至多 16 个碳原子的 1 或 2 个烷基取代的苯基、式 $-C_2H_4OH$ 、 $-C_2H_4-O-C_tH_{2t+1}$ 或 $-C_2H_4-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'_{20}$ 的基或与它们所键合的氮原子一起形成哌啶或吗啉基;

t 是 1—18;

R'_{20} 是氢、具有 1—22 个碳原子的烷基或具有 5—12 个碳原子

的环烷基；

A 是具有 2—22 个碳原子并可为氮、氧或硫隔开的亚烷基；

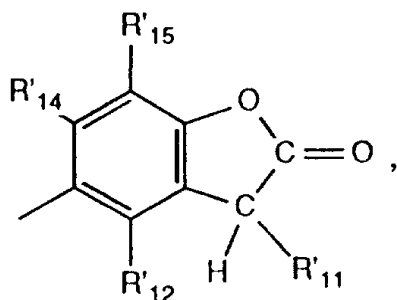
R'_{18} 是氢、具有 1—18 个碳原子的烷基、环戊基、环己基、苯基、为总数至多 16 个碳原子的 1 或 2 个烷基取代的苯基、或苄基；

R'_{19} 是具有 1—18 个碳原子的烷基；

D 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-C(R'_{21})_2-$ ；

取代基 R'_{21} (可彼此独立地) 为氢、 C_1-C_{16} 烷基、该两个 R'_{21} 基共含 1—16 个碳原子, R'_{21} 还可是苯基或式 $-(CH_2)_s-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'_{16}$ 或 $-(CH_2)_s-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(R'_{17})_2$ 的基, 其中 s, R'_{16} 和 R'_{17} 如上规定；

E 是下式的基



式中 R'_{11} 、 R'_{12} 和 R'_{14} 如上规定；以及

R'_{15} 为氢、具有 1—20 个碳原子的烷基、环戊基、环己基、氯或式 $-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'_{16}$ 或式 $-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(R'_{17})_2$ 的基, 其中 R'_{16} 和 R'_{17} 按上规定, 或 R'_{15} 与 R'_{14} 一起形成四亚甲基。

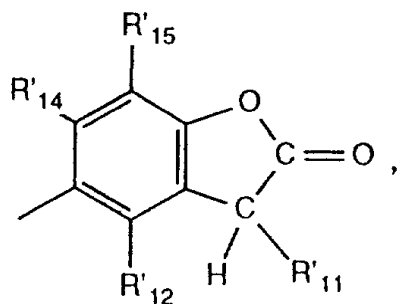
优选为苯并咪唑—2—酮, 其中 R'_{13} 是氢、具有 1—12 个碳原子

的烷基、环戊基、环己基、氯或式 $-(CH_2)_s-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'_{16}$ 、 $-(CH_2)_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(R'_{17})_2$ 的基或 $-D-E$ ，其中 s 、 R'_{16} 、 R'_{17} 、 D 和 E 按上规定，且 R'_{16} 尤其是氢、具有 1—18 个碳原子的烷基、环戊基或环己基。

优选的还有苯并呋喃—2—酮，其中 R'_{11} 是苯基或为总数至多 12 个碳原子的 1 个或 2 个烷基取代的苯基； R'_{12} 是氢、 R'_{14} 是氢或具有 1—12 个碳原子的烷基、 R'_{13} 是氢、具有 1—12 个碳原子的烷基、 $-(CH_2)_s-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'_{16}$ 、 $-(CH_2)_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(R'_{17})_2$ 的基或 $-D-E$ ， R'_{15} 是氢、具有 1—20 个碳原子的烷基、 $-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'_{16}$ 或 $-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(R'_{17})_2$ 或 R'_{15} 与 R'_{14} 一起形成四亚甲基，其中 s 、 R'_{16} 、 R'_{17} 、 D 和 E 如一开始的规定。

特别重要的苯并呋喃—2—酮为：其中 R'_{13} 是氢、具有 1—12 个碳原子的烷基或 $-D-E$ ； R'_{12} 和 R'_{14} ，彼此独立地为氢或具有 1—4 个碳原子的烷基； R'_{15} 是具有 1—20 个碳原子的烷基， D 和 E 如一开始的规定。

最后，同样特别重要的苯并呋喃—2—酮为：其中 R'_{13} 是具有 1—4 个碳原子的烷基或 $-D-E$ ； R'_{12} 和 R'_{14} 是氢；及 R'_{15} 是具有 1—4 个碳原子的烷基，环戊基或环己基；其中 D 是 $-C(R'_{21})_2-$ 基及 E 是下式的基



其中取代基 R'_{21} 是相同的或不相同的各自具有 1—4 个碳原子的烷基, R'_{11} 、 R'_{12} 、 R'_{14} 和 R'_{15} 如上规定。

附加采用的苯并呋喃—2—酮的用量可在很宽范围内变化。它们在该新型组合物中的用量可从 0.0001—5% (重量), 优选 0.001—2% (重量), 尤其是 0.01—2% (重量)。

可用已知方法将式 I 的低聚化合物和任何其它添加剂掺混到聚合物、有机物质中, 如在成型前或在成型过程中或以化合物的溶解状态或以化合物的分散状态掺到聚合物、有机物质中, 如果需要可接着蒸发溶剂。式 I 的低聚化合物也可以母料形式加到待稳定的物质中, 其含量浓度例如为 2.5—25% (重量)。

式 I 的低聚化合物也可在聚合前或聚合过程中或者在交联前加入。

式 I 的低聚化合物可以纯净的或以包封在蜡、油或聚合物中的形态掺混到待稳定的物质中。

也可将式 I 的低聚化合物喷洒在待稳定的聚合物上, 它们能够稀释其它添加剂 (如上面提及的常规添加剂) 或其熔融物, 所以低聚化合物也能与那些添加剂一起喷洒在待稳定的聚合物上。特别有利的掺混方法是在聚合催化剂失活时进行喷洒, 此时例如可使用进行失活的蒸汽来喷洒。

聚合成珠粒状的聚烯烃时, 喷洒式 I 低聚化合物可能是有利的, 如果需要可与其它添加剂一起用喷洒方法进行掺混。

用本方法所稳定的物质可广泛用于各种形态如薄膜、纤维、胶带、模塑组合物、型材或作为涂料的粘合剂, 胶粘剂或胶泥。

如上所述, 待保护的有机物质优选的是有机聚合物, 特别是合成的聚合物, 对热塑性材料的保护尤其是对聚烯烃, 其效果特别好。特别应当强调的是式 I 的低聚化合物作为加工稳定剂(热稳定剂)的优异效果。因此, 在加工前或在加工过程中将其添加到聚合物中是有利的。然而, 也可稳定其它聚合物(如弹性体)或润滑剂或液压流体以防止其降解, 如光诱发或热氧化降解。在前面列出的可能的有机物质中也包括了弹性体。

适用的润滑剂和液压流体是以例如矿物油或合成油或它们的混合物为基本成分的, 对本领域技术熟练人员, 润滑剂是已知的并在相关的专业文献中已有叙述如在 *Dieter Klamann, "Schmierstoff und Verwandte Produkte" [Lubricants and Related Products] (Verlag Chemie, Weinheim, 1982), in Schewe—Kobek "Das Schmiermittel—Taschenbuch" [The Lubricant Handbook] (Dr. Alfred Hüthig—Verlag, Heidelberg, 1974) 和 "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie" [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], Vol. 13, page 85—94 (Verlag Chemie, Weinheim, 1977)。*

本发明优选的具体实施方案是将式 I 的低聚化合物和式 II 的化

合物或式 II 化合物的混合物与式 III 的化合物或式 III 化合物的混合物反应所得的产物用于有机物质的稳定以防止氧化、热或光诱发的降解。

新型的式 I 低聚化合物具有显著的优良水解稳定性和方便的着色性能即在加工阶段有机物质的退色性很低。

用本发明的化合物进行稳定的有机物质得到优异的保护而免于光诱发降解。

因此本发明也涉及防止有机物质氧化,热或光诱发降解的稳定方法,该法包括 将至少一种式 I 的低聚化合物或至少由式 II 的化合物或式 II 化合物的混合物与式 III 化合物或式 III 化合物的混合物反应所得的产物掺混到或施加于该有机物质中。

下述实施例将更详细地说明本发明,份数和百分比以重量计。

实施例 1:低聚化合物(101)(表 1)的制备

a)在室温下将 4.41g(50.0mmol)2,2—二甲基—1—丙醇(新戊醇)溶于 10ml 二氯甲烷的溶液于 20 分钟内滴加到在氮气氛下搅拌着的 8.93g(65.0mmol)三氯化磷溶于 40ml 二氯甲烷的溶液中。在反应过程中形成的氢氟酸气体可通入稀氢氧化钠溶液中进行中和。接着将反应混合物回流 2 小时,用真空旋转蒸发器蒸馏除去二氯甲烷和过量的三氯化磷。得到 8.51g(90%)二氯代亚磷酸新戊基酯,产物不需进一步提纯可供下一步使用(实施例 1b)。

b)在室温下将 8.51g(45mmol、10 当量)二氯代亚磷酸新戊基酯

(实施例 1a)滴加到在氮气氛下搅拌着的 15.40g(77.0mmol, 1.7 当量)*N*-2'-羟乙基-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶和 11.38g(113mmol, 25 当量)三乙胺在 200ml 甲苯的悬浮液中。接着将反应混合物在 95℃下强烈搅拌 5 小时,冷却到室温后,通过硅藻土过滤白色悬浮液,在真空旋转蒸发器中蒸发滤液,在高真空下干燥残留物,得 8.0g(56%)粘性油状的低聚化合物(101)(表 1)。

用凝胶渗透色谱(GPC)测定重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 。

与实施例 1 相似,将 9.05g(45.0mmol)的二氯代亚磷酸环己基酯与 15.4g(77.0mmol)*N*-2'-羟乙基-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶反应得到 5.85g(40%)粘性油状低聚化合物(102)(表 1)。

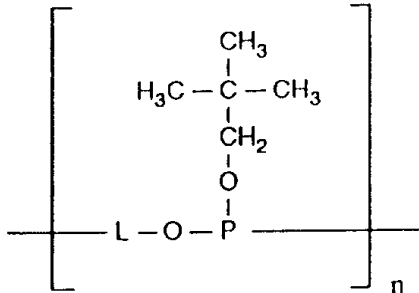
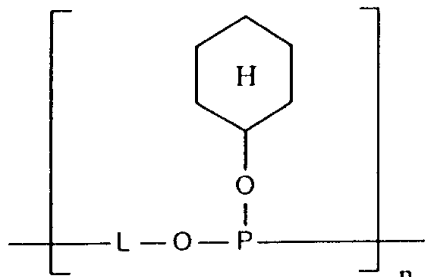
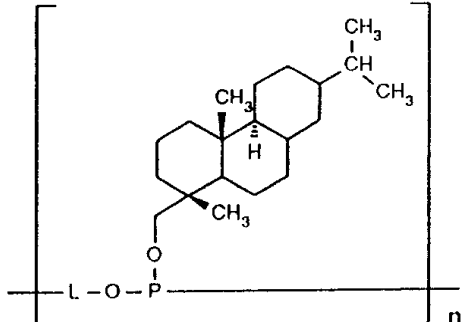
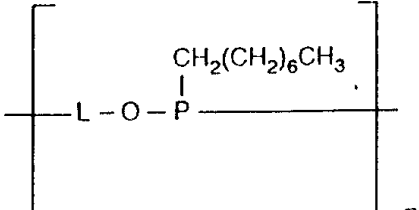
实施例 2:低聚化合物(103)(表 1)的制备

在室温下将 6.64g(22.0mmol, 1.0 当量)二氯亚磷酸四氢枞酸酯(EP-A-0487036 实施例 1, 2 和 4)在 10ml 甲苯中的溶液滴加到在氮气氛下搅拌着的 6.64g(33.0mmol, 1.5 当量)*N*-2'-羟乙基-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶和 5.34g(53.0mmol, 2.4 当量)三乙胺在 30ml 甲苯中的溶液中。接着在 95℃下将反应混合物搅拌 10 小时。通过硅藻土过滤白色悬浮液,在真空旋转蒸发器中蒸发滤液。在高真空下干燥残留物得 4.5g(33%)低聚化合物(103)(表 1)、*m. p.* 245℃。

实施例 3:低聚化合物(104)(表 1)的制备

在室温下将 4ml(4.56g 21.2mmol, 1.0 当量)二氯辛基膦滴加到在氮气氛下搅拌着的 7.25g(36.0mmol, 1.7 当量)*N*-2'-羟乙基-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶和 5.34g(53.0mmol, 2.5 当量)三乙胺在 100ml 甲苯的溶液中。接着在 95℃下将反应混合物搅拌 3 小时,通过硅藻土过滤白色悬浮液,在真空旋转蒸发器中蒸发滤液。在高真空下干燥残留物,得 6.9g(68%)无色油状低聚化合物(104)(表 1)。

表 1

No.	化合物	R ₂ in L	Mn	Mw/Mn	m.p. (°C)	% P
101		-CH ₂ CH ₂ -	866	2.11	Oil	7.59
102		-CH ₂ CH ₂ -	1087	2.56	Oil	7.84
103		-CH ₂ CH ₂ -	1499	2.3	245	5.7
104		-CH ₂ CH ₂ -	705	1.4	Oil	8.11

实施例 4: 聚丙烯在多次挤出期间的稳定性

将已经由 0.025% Irganox^R1076(正十八基 3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯)预稳定的 1.3kg 粉状聚丙烯(Profax^R-6501)(在 230℃、2.16kg 下熔融流动指数为 3.2)与 0.05% Irganox^R1010(季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、0.05%硬脂酸钙、0.03%二氢滑块石[DHT4A^R, Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$]和 0.05%表 1 中化合物相混合。将该混合物在具有螺杆套筒直径为 20mm、长度为 400mm、每分钟 100 转的挤出机中挤出,挤出机的三个加热区温度设定在 260、270、280℃。挤出物牵引过水浴被冷却并接着将其切成颗粒,切成的颗粒进行再挤出,进行 3 次挤出后测定熔融流动指数(230℃和 2.16kg)。熔融流动指数有大的增高意味着有相当多的链已降解,即稳定作用差,所得结果列于表 2。

表 2

表 1 的化合物	3 次挤出后熔体流动指数
—	20.0
101	6.1
102	4.9

实施例 5: 聚乙烯在加工过程中的稳定性

将 100 份粉状聚乙烯 (*Lupolen*^R5260Z) 与 0.05 份 *Irganox*^R1010 (季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]) 和 0.1 份表 1 的稳定剂相混合。将该混合物于 220℃ 在每分钟 50 转的 *Brabender Plastograph* 中混和。连续记录以转矩表示的混和阻力。在混和过程延续一定时间后聚合物开始交联, 混和的转矩明显地快速增加。表 3 列出了作为稳定剂作用量度的转矩明显增加前的时间, 该时间愈长稳定剂的作用愈好。

表 3

表 1 的化合物	转矩增加前 时间 (分)
—	5.0
101	15.0
102	13.5
104	14.0