(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101910272 A
(43)申请公布日 2010.12.08

(21)申请号 200880123733.7
(22)申请日 2008.12.03
(30)优先权数据
61/018,575 2008.01.02 US
12/291,102 2008.11.05 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.07.01
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2008/085353 2008.12.03
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/085544 EN 2009.07.09
(71)申请人 科聚亚公司
地址 美国康涅狄格州
(72)发明人 J·S·希尔
(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 11038
代理人 夏正东
(51)Int.Cl.
C08K 5/00(2006.01)
C08L 23/02(2006.01)

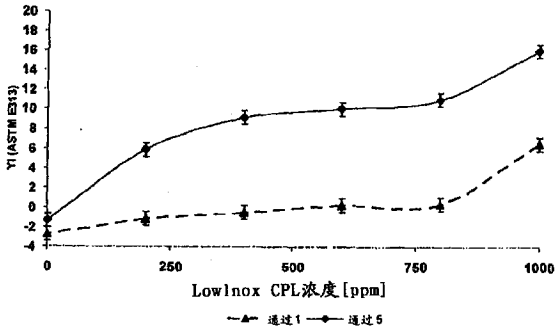
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 4 页

(54)发明名称

稳定化的聚合物组合物

(57)摘要

用于稳定有机聚合物的组合物，包含通过对甲酚与二环戊二烯反应产生前体并且用异丁烯使该前体烷基化而产生的位阻酚以及叔胺氧化物。



CN 101910272 A

1. 用于稳定有机聚合物的组合物，包含：

(a) 通过对甲酚与二环戊二烯反应产生前体并且用异丁烯使该前体烷基化而产生的位阻酚；以及

(b) 叔胺氧化物。

2. 用于稳定有机聚合物的固体组合物，包含：

(a) 通过对甲酚与二环戊二烯反应产生前体并且用异丁烯使该前体烷基化而产生的位阻酚；以及

(b) 叔胺氧化物、烷基羟基胺和硝酮中的至少一种。

3. 权利要求 1 或者 2 的组合物，其中 (b) 包含具有以下分子式的叔胺氧化物：

$R^1R^2R^3N \rightarrow O$

其中 R^1，R^2 以及 R^3 独立地选自烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、羟烷基、环烷基、烷基环烷基和环烷基烷基以及每个基团各自具有 1-36 个碳原子。

4. 权利要求 3 的组合物，其中 R^1 是甲基以及 R^2 和 R^3 可以相同或者不同以及各自是具有 14-24 个碳原子的烷基。

5. 权利要求 2 的固体组合物，其中 (b) 包含分子式为 $T_1N(OH)T_2$ 的烷基羟基胺，其中 T_1 是具有 1-36 个碳原子的烷基、具有 5-12 碳原子的环烷基、具有 7-9 个碳原子的芳烷基、或者所述芳烷基被具有 1-4 个碳原子的烷基或者被一个或者两个卤原子取代，T_2 是氢、或者独立地具有与 T_1 相同的意义；以及 T_1 和 T_2 碳数量总共是 6-36 个碳原子。

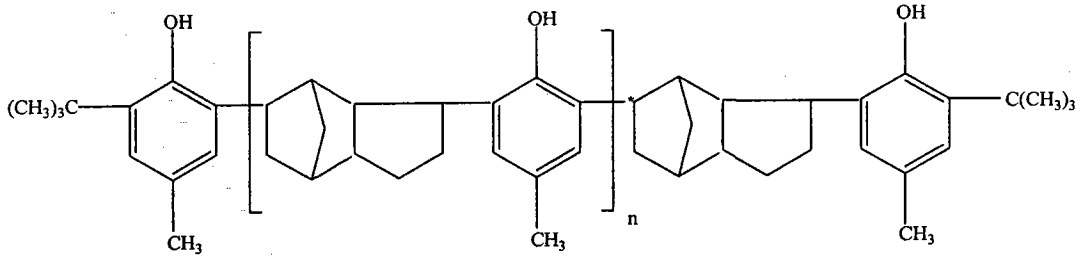
6. 权利要求 2 的固体组合物，其中 (b) 包含如下分子式的 N- 烷基 - α - 烷基硝酮：

$$T\text{-}N^{+}(O^{-})=C(G)E$$

其中 T 是具有 8-18 个碳原子的直链或者支链烷基，G 是氢、甲基或者乙基，E 是具有 5-17 个碳原子的直链或者支链烷基，以及在 G 加上 E 中碳原子总数等于 7-17。

7. 前述权利要求中任一项的组合物，其中 (b) 的存在量为该组合物的约 5- 约 80wt％。

8. 前述权利要求中任一项的组合物，其中所述位阻酚的分子式为：



其中 n 是 0-10 的整数。

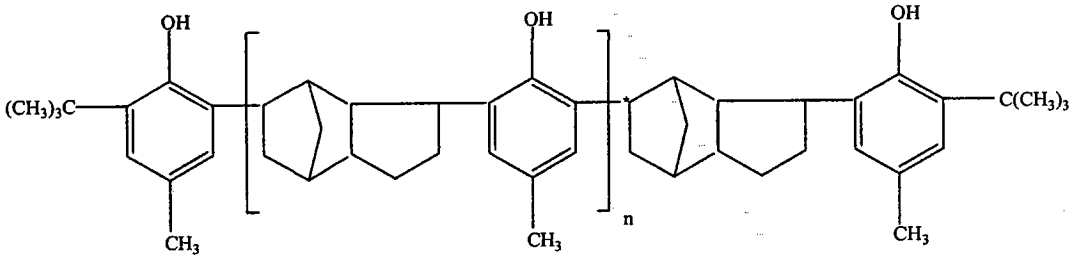
9. 一种稳定化的聚合物组合物，包含：

(a) 至少一种有机聚合物或者共聚物；

(b) 通过对甲酚与二环戊二烯反应产生前体并且用异丁烯使该前体烷基化而产生的位阻酚；以及

(c) 叔胺氧化物。

10. 权利要求 9 的聚合物组合物，其中所述位阻酚的分子式为：



其中 n 是 0-10 的整数。

11. 权利要求 9 或者权利要求 10 的聚合物组合物，其中该叔胺氧化物的分子式为：

$R^1R^2R^3N \rightarrow O$

其中 R^1，R^2 以及 R^3 独立地选自烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、羟烷基、环烷基、烷基环烷基和环烷基烷基以及每个基团各自具有 1-36 个碳原子。

12. 权利要求 11 的聚合物组合物，其中 R^1 是甲基以及 R^2 和 R^3 可以相同或者不同以及各自是具有 14-24 个碳原子的烷基。

13. 权利要求 9-12 中任一项的聚合物组合物，该叔胺氧化物的存在量为组分 (a) 与 (b) 组合的 5-80wt％。

14. 权利要求 9-13 中任一项的聚合物组合物，其中组分 (a) 与 (b) 组合的存在量为整体聚合物组合物的 0.01-0.5wt％。

稳定化的聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及稳定化的聚合物组合物。

背景技术

[0002] 众所周知酚类化合物有效稳定聚合物组合物以防止由于暴露于热、氧气以及在熔融加工期间受剪切力而引起的降解作用。然而，同样已知的是应用酚类稳定剂容易伴随有聚合物组合物的变色，因此聚合物稳定一般涉及应用组合的添加剂以期实现稳定化与色彩保持的组合。

[0003] 例如，美国专利 US 4,590,231 公开了稳定化的聚烯烃组合物，其包含酚类抗氧剂以及紫外线吸收剂，其通过含有分子式为 $T_1N(OH)T_2$ 的羟胺衍生物被稳定化以防止暴露于热、天然气燃烧产物或者在环境温度下长期存储时变色，其中 T_1 是具有 1-36 个碳原子的烷基、具有 5-12 个碳原子的环烷基、具有 7-9 个碳原子的芳烷基、或者所述芳烷基被具有 1-4 个碳原子的烷基或者一或两个卤原子取代，T_2 是氢、或者独立地具有与 T_1 相同的意义；以及 T_1 和 T_2 的总碳数是 6-36 个碳原子。优选的酚类抗氧剂包括新戊烷四基四 (3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯)、正十八基 3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯、1,3,5- 三甲基 -2,4,6- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基) 苯、1,3,5- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基) 异氰脲酸酯、2,6- 二叔丁基 - 对甲酚以及 2,2' - 亚乙基 - 双 (4,6- 二叔丁基苯酚)。

[0004] 包含酚类抗氧剂与长链 N,N- 二烷基羟基胺组合的相似的稳定化聚烯烃组合物公开在美国专利 US 4,876,300 中。优选的酚类抗氧剂包括正十八基 3,5- 二叔丁基 -4- 氢化羟基肉桂酸酯、新戊烷四基四 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯)、二正十八烷基 -3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基膦酸酯、1,3,5- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基) 异氰脲酸酯，硫代二亚乙基双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯)、1,3,5- 三甲基 -2,4,6- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基) 苯、3,6- 二氧杂八亚甲基双 (3- 甲基 -5- 叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯)、2,6- 二叔丁基 - 对甲酚、2,2′ - 亚乙基 - 双 (4,6- 二叔丁基苯酚)，1,3,5- 三 (2,6- 二甲基 -4- 叔丁基 -3- 羟基苄基) 异氰脲酸酯、1,1,3- 三 (2- 甲基 -4- 羟基 -5- 叔丁基苯基) 丁烷、1,3,5- 三 [2-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰基氧代)- 乙基] 异氰脲酸酯、3,5- 二 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基)-2,4,6- 三甲苯酚、六亚甲基双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯)、1-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯胺基 -3,5- 二 (硫代辛基)-s- 三嗪、N,N′ - 六亚甲基 - 双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰胺)、双 (邻 - 乙基 -3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基膦酸) 钙、亚乙基双 [3,3- 二 (3- 叔丁基 -4- 羟苯基) 丁酸酯]、辛基 -3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基硫醇乙酸酯、双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰基) 酰肼、以及 N,N′ - 双 [二 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰基氧代)- 乙基] 草酰胺以及 3,6- 二氧代八亚甲基双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯)。

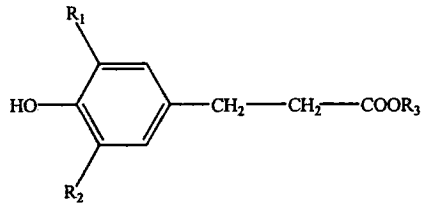
[0005] 美国专利 US 5,844,029 公开一种方法，其通过将饱和烃胺氧化物以及第二稳定剂与热塑性树脂混合用于改善热塑性树脂的变黄指数和熔体稳定性。该胺氧化物的分子式为：$R^1R^2R^3N \rightarrow O$，其中 R^1，R^2 以及 R^3 独立地选自烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基环

烷基和环烷基烷基以及每个基团各自具有 1-36 个碳原子，条件是如果 R^1，R^2 和 R^3 之一是每个基团具有 6-36 个碳原子的烷基，则 R^1、R^2 和 R^3 中另两个不能都是每个基团具有 1-5 个碳原子的烷基。第二稳定剂选自酚类抗氧剂、受阻胺光稳定剂、紫外线吸收剂、有机磷化合物、脂肪酸碱金属盐和硫代增效剂。

[0006] 美国专利 US 5,922,794 公开了一种稳定化热塑性树脂组合物，包括稳定化数量的 (a) 稳定剂，其选自酚类抗氧剂、3- 芳基苯并呋喃酮、受阻胺稳定剂、紫外线吸收剂、有机磷化合物、脂肪酸碱金属盐、羟胺和硫代增效剂，和 (b) 稳定化数量的叔胺氧化物，其选自二辛基胺氧化物、三辛基胺氧化物、二癸基甲基胺氧化物、十三烷基胺氧化物、二 (椰油烷基) 甲基胺氧化物、三 (椰油烷基) 胺氧化、二 (牛油烷基) 甲基胺氧化物、三 (牛油烷基) 胺氧化物、三 (C_{20}-C_{22} 烷基) 胺氧化物、二 (C_{20}-C_{22} 烷基) 甲基胺氧化物、和它们的混合物。优选的酚类抗氧剂包括正十八基 3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯、新戊烷四基四 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯)，二正十八基 3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基膦酸酯，1,3,5- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基) 异氰脲酸酯，硫代二亚乙基双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯)，1,3,5- 甲基 -2,4-6- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基) 苯、3,6- 二 - 氧杂八亚甲基双 (3- 甲基 -5- 叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯)、2,6- 二叔丁基 - 对甲酚、2,2′ - 亚乙基 - 双 (4,6- 二叔丁基苯酚)、1,3,5- 三 (2,6- 二甲基 -4- 叔丁基 -3- 羟基苄基) 异氰脲酸酯、1,1,3- 三 (2- 甲基 -4- 羟基 -5- 叔丁基苯基) 丁烷、1,3,5- 三 [2-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰基氧代)- 乙基]- 异氰脲酸酯、3,5- 二 -(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基)-2,4,6- 三甲苯酚、六亚甲基双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯)，1-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯胺基)-3，-5- 二 (辛基硫代)-s- 三嗪、N，N’ - 六亚甲基 - 双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰胺)，双 (乙基 3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基膦酸) 钙，亚乙基双 [3,3- 二 (3- 叔丁基 -4- 羟苯基) 丁酸酯]，辛基 3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基巯基乙酸酯、双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰基) 酰肼、和 N，N′ - 双 [2-(3,5 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰基氧代) 乙基] 草酰胺。

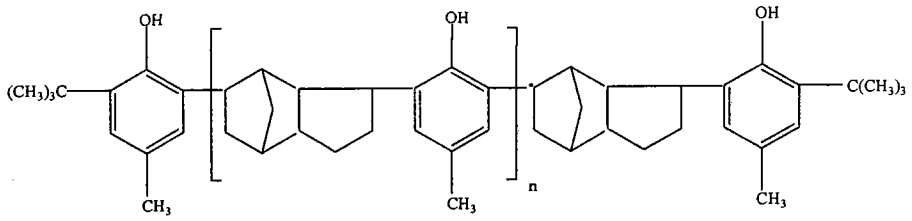
[0007] 申请号为 2006/0089437 的美国公开专利申请公开了用于有机聚合物或者共聚物稳定化的液体混合物，其包含 :(a) 液体化合物，其选自空间位阻酚的酯或者酯的混合物，位阻酚的酯的分子式为 :

[0008]



[0009] 其中 R_1 和 R_2，相同或者不同，是直链或者支链的 C_1-C_{18} 烷基以及 R_3 是直链或者支链的 C_8-C_{18} 烷基，以及 (b) 选自位阻酚的固体化合物，该位阻酚分子式为 :

[0010]



[0011] 其中 n 是 0-10 的整数以及其中该混合物在室温和低至 -30℃温度下始终为液体。该液体稳定混合物还可以包括多种的共稳定剂比如亚磷酸酯；比如三 (2,4- 二叔丁基苯基) 亚磷酸酯；羟胺，比如 N,N- 二十六基羟胺和 N,N- 二十八基羟胺；和硝酮，比如 N- 十四烷基 -α- 十三烷基 - 硝酮，N- 十六烷基 -α- 十五烷基 - 硝酮，和 N- 十八烷基 -α- 十七烷基 - 硝酮。

[0012] 申请号为 2006/0089437 的美国公开专利申请公开的固体位阻酚是对甲酚、二环戊二烯和异丁烯的反应产物以及可按商品名**Lowinox®** CPL 商购。**Lowinox®** CPL 被称为低褪色性聚合物抗氧化剂。然而，根据本发明所述，目前发现将**Lowinox®** CPL 与叔胺氧化物组合可以产生有着出乎意料的和非常优异的色彩保持和抗氧化综合性能的聚合物稳定化组合物。

发明内容

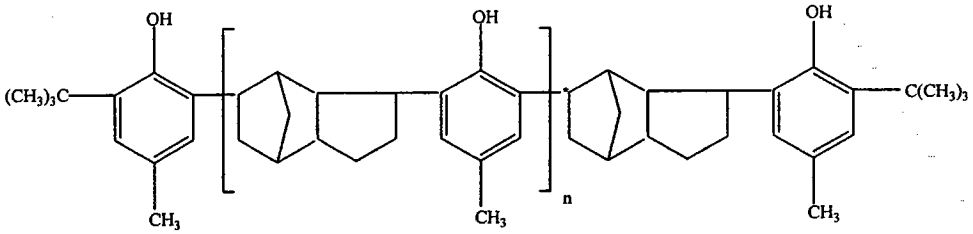
[0013] 一方面，本发明涉及一种用于稳定有机聚合物的组合物，其包含：

[0014] (a) 通过对甲酚与二环戊二烯反应产生前体并且用异丁烯使该前体烷基化而产生的位阻酚；和

[0015] (b) 叔胺氧化物。另一方面，本发明涉及一种用于稳定有机聚合物的组合物，其包含如下物质的混合物：

[0016] (a) 位阻酚，该位阻酚分子式为：

[0017]



[0018] 其中 n 是 0-10 的整数；以及

[0019] (b) 叔胺氧化物。

[0020] 适宜的是，该叔胺氧化物具有下面的分子式：

[0021] $R^1R^2R^3N \rightarrow O$

[0022] 其中 R^1，R^2 和 R^3 独立地选自烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、羟烷基 (尤其是 2- 羟烷基)、环烷基、烷基环烷基 (alkcycloalkyl) 和环烷基烷基 (cycloalkalkyl) 以及每个基团各自具有 1-36 个碳原子。在一种实施方案中，R^1 是甲基以及 R^2 和 R^3 可以相同或者不同以及各自是具有 14-24 个碳原子的烷基。

[0023] 适宜的是，该叔胺氧化物的存在量为该组合物的约 5- 约 80wt%。

[0024] 另一方面，本发明涉及一种稳定化的聚合物组合物，其包含：

[0025] (a) 至少一种有机聚合物或者共聚物；

[0026] (b) 通过对甲酚与二环戊二烯反应产生前体并且用异丁烯使该前体烷基化而产生的位阻酚；以及

[0027] (c) 叔胺氧化物。

[0028] 适宜的是，组分 (a) 与 (b) 组合的存在量为整体聚合物组合物的约 0.01- 约 0.5wt％。

[0029] 另一方面，本发明涉及一种用于稳定有机聚合物的固体组合物，其包含：

[0030] (a) 通过对甲酚与二环戊二烯反应产生前体并且用异丁烯使该前体烷基化而产生的位阻酚；以及

[0031] (b) 叔胺氧化物、烷基羟基胺和硝酮中的至少一种。

附图说明

[0032] 图 1 是描绘在实施例 1 的挤出的稳定化聚丙烯配方中熔体流动指数对应 Genox EP 浓度的曲线图。

[0033] 图 2 是描绘在实施例 1 的挤出的稳定化聚丙烯配方中熔体流动指数对应 Lowinox CPL 浓度的曲线图。

[0034] 图 3 是在实施例 1 的挤出的稳定化聚丙烯配方中变黄指数对应 Genox EP 浓度的曲线图。

[0035] 图 4 是描绘在实施例 1 的挤出的稳定化聚丙烯配方中变黄指数对应 Lowinox CPL 浓度的曲线图。

[0036] 图 5 是描绘在实施例 2 的挤出的稳定化高密度聚乙烯配方中在 190℃以及 21.5kg 下的熔体流动指数对应 Lowinox CPL 浓度的曲线图。

[0037] 图 6 是描绘在实施例 2 的挤出的稳定化高密度聚乙烯配方中在 190℃以及 10kg 下的熔体流动指数对应 Lowinox CPL 浓度的曲线图。

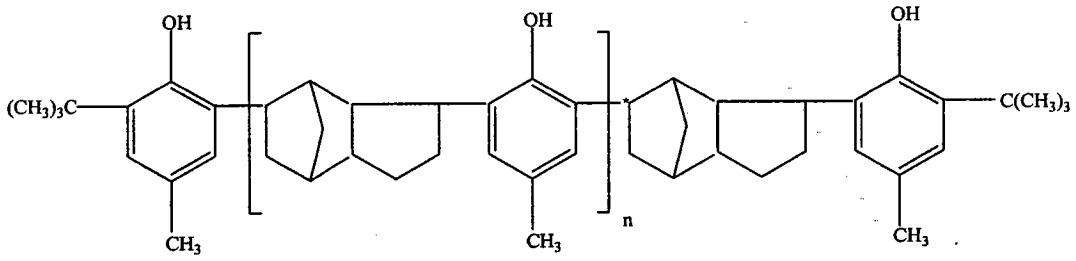
[0038] 图 7 是描绘在实施例 2 的挤出的稳定化高密度聚乙烯配方中变黄指数对应 Lowinox CPL 浓度的曲线图。

[0039] 发明详述

[0040] 本申请公开用于有机聚合物的稳定化组合物，其中该组合物包含 (a) 通过用异丁烯使对甲酚与二环戊二烯的反应产物烷基化而产生的位阻酚以及 (b) 叔胺氧化物的协同组合。在另一个实施方案中，本发明涉及一种用于有机聚合物的固体稳定化组合物，其中该组合物包含如下物质的协同组合：(a) 通过用异丁烯使对甲酚与二环戊二烯的反应产物烷基化而产生的位阻酚以及 (b) 叔胺氧化物、烷基羟基胺以及硝酮中的至少一种。当被加入诸如聚丙烯之类的有机聚合物时，本发明的组合物为该聚合物提供有效的抗氧化性能而聚合物褪色最少。

[0041] 用于本发明组合物的位阻酚是按商品名 **Lowinox®** CPL 由 Chemtura Corporation 出售的商业产品，但是可以通过在诸如三氟化硼、甲磺酸、对甲苯磺酸等酸催化剂存在下，使对甲酚与二环戊二烯反应以及随后用异丁烯烷基化制备，如在专利 GB 1,068,995 所公开的。一般该材料由分子式 (I) 表征：

[0042]



[0043] 如上所述位阻酚在该稳定化组合物中的含量一般为约 20 重量% - 约 95 重量%、尤其是约 50 重量% - 约 90 重量%，按该稳定化组合物重量计算。

[0044] 用于该本发明稳定化组合物的叔胺氧化物一般是饱和三烧基胺氧化物如通式 (II) 所示：

[0045] $R^1R^2R^3N \rightarrow O$

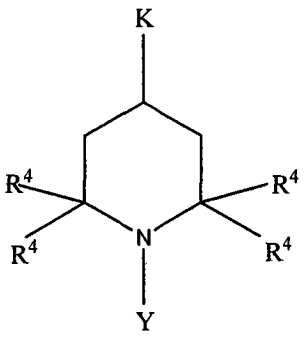
[0046] 其中 R^1，R^2 和 R^3 独立地选自烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、羟烷基（尤其是 2- 羟烷基）、环烷基、烷基环烷基和环烷基烷基以及每个基团各自具有 1-36 个碳原子。在一种实施方案中，R^1 是甲基以及 R^2 和 R^3 可以相同或者不同以及各自是具有 14-24 个碳原子的烷基。适宜的是，一个或多个基团 R^1，R^2 和 R^3 包含 -O-、-S-、-SO-、$-CO_2-$、-CO-、或者 -CON- 组成部分的至少一个。

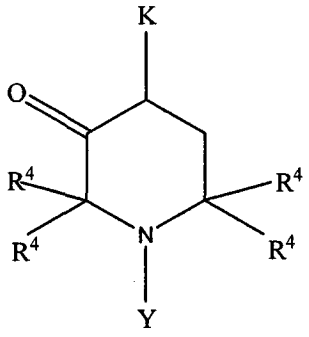
[0047] 氧化胺和其制备过程公开在 Richard J.Nadolsky Amine Oxides Encyclopedia of Chemical Technology，第 2 卷，第 259-271 页，John wiley & Sons，Inc.(1978) 中，其公开内容引入本文作为参考。

[0048] 本申请使用的叔胺氧化物也可包括聚（氧化胺）。聚（氧化胺）指的是每分子包含至少两个叔胺氧化物结构的叔胺氧化物。例证性的聚（氧化胺）（还称为″聚（叔胺氧化物）″）包括诸如 1,4- 二氨基丁烷、1,6- 二氨基己烷、1,10- 二氨基癸烷、和 1,4- 二氨基环己烷之类的脂肪族的和脂环族的二胺的、以及诸如二氨基蒽醌和二氨基茴香醚之类的芳族基二胺的叔胺氧化物类似物。还包括衍生自上述二胺的低聚物以及聚合物的叔胺氧化物。有用的氧化胺也包括连接于诸如聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯等聚合物的氧化胺。当该氧化胺连接于聚合物时，每聚合物中氧化胺结构的平均数可以在很大程度上变化，如不是所有的聚合物链必须包含氧化胺结构。一般在全部热塑性树脂中氧化胺组成部分的有用的数量为约 0.001 重量% - 约 5 重量%，以热塑性塑料组合物的总重量为基准。所有该上述的氧化胺可以任选地包含 -O-、-S-、-SO-、$-CO_2-$、-CO-、或者 -CON- 组成部分至少之一。在优选实施方案中，聚合物型叔胺氧化物的各个叔胺氧化物结构包含 C_1 残基。

[0049] 在另一个实施方案中，该叔胺氧化物可以连接至包含受阻胺的分子。受阻胺是本领域已知的以及本申请使用的氧化胺可以以任何方式在该受阻胺的任何结构位置连接至该受阻胺。有用的受阻胺包括分子式如下的那些：

[0050]





[0051] 其中 K 是包含氧化胺结构（或多个氧化胺结构）的碳链，Y 是 C_{1-30} 烷基组成部分，-C(O)R 组成部分，其中 R 是 C_{1-30} 烷基；或者 -OR 组成部分其中 R 是 C_{1-30} 烷基，以及各个 R^4 独立地是 C_{1-30} 烷基、优选是甲基。还包括每分子包含多于一个受阻胺结构的以及多于一个饱和氧化胺结构的氧化胺。该受阻胺可以连接至聚（叔胺氧化物）或者连接至聚合物型基体，如上所讨论。

[0052] 对本发明稳定化组合物有用的还有叔胺氧化物的热反应产物。在高温下，举例来说，诸如对制备该热塑性塑料组合物有用的那些，氧化胺据信发生各种反应。这些反应中的一些据信导致形成各种热反应产物，例如羟基胺以及烯属物质。尽管目前未知叔胺氧化物稳定化各种树脂的机理，但是据信沿该反应路径的各种活性中间体可以在该稳定化效果中起作用。

[0053] 优选是包含至少一个长链碳残基的氧化胺反应产物以提高包括该羟基胺 - 典型反应产物在内的反应产物对于该热塑性树脂的溶解度。当在该叔胺氧化物中仅单一烷基取代基时（即，仅 R^1、R^2 和 R^3 之一）是 C_6-C_{36} 残基而另两个烷基取代基是 C_{1-5} 残基时，一些羟基胺 - 典型反应产物据信仅包含短链取代基（即，C_{1-5} 残基）。据信这起因于一些长链残基被从该氧化胺中作为烯属副产物除去。为了确保至少一长链保留在羟基胺 - 类型热反应产物中，或者所有三个取代基都应该优选是长链或者一个链可以是甲基以及另两个取代基是长链（例如，C_6-C_{36} 残基）。当一个链可以是甲基以及另两个取代基是长链残基（包括如先前描述的聚合物型残基在内）时，所生成的热反应产物可以是不对称的以及包含甲基残基和长链残基。长链碳残基指的是 C_6-C_{36}，比如 C_8-C_{26}，例如 C_{10}-C_{22}。另外包括的长链残基是该在之前提及的聚合物型氧化胺残基。该长链碳残基也可任选包含至少一个之前提及的用于限定 R^1、R^2 和 R^3 的 -O-、-S-、-SO-、-CO_2-、-CO-、或 -CON- 组成部分。

[0054] 适用于本发明组合物的叔胺氧化物包括二辛基甲基胺氧化物、三辛基胺氧化物、二癸基甲基胺氧化物、三癸基胺氧化物、二（椰油烷基）甲基胺氧化物、三（椰油烷基）胺氧化物、二（牛脂烷基）甲基胺氧化物、三（牛脂烷基）氧化胺、三（C_{14}-C_{24} 烷基）胺氧化物、C_{10}-C_{24} 烷基二甲基胺氧化物、C_{10}-C_{24} 烷基双（羟乙基）胺氧化物、二（C_{14}-C_{24} 烷基）甲基胺氧化物、三（C_{20}-C_{22} 烷基）胺氧化物、以及二（C_{20}-C_{22} 烷基）甲基胺氧化物。适用于本发明组合物的可商购的叔胺氧化物的实例是由 Chemtura Corporation 提供的 Genox EP。

[0055] 该叔胺氧化物一般在该稳定组合物中的含量为约 5 重量% - 约 80 重量%、尤其是约 10 重量% - 约 50 重量%，按该稳定组合物重量计算。

[0056] 如果该稳定化组合物包含烷基羟基胺，则该烷基羟基胺适宜具有的分子式为

$T_1N(OH)T_2$，其中 T_1 是具有 1-36 个碳原子的烷基、具有 5-12 个碳原子的环烷基、具有 7-9 个碳原子的芳烷基、或者所述芳烷基被具有 1-4 个碳原子的烷基或者一或两个卤原子取代，T_2 是氢、或者独立地具有与 T_1 相同的意义；以及 T_1 和 T_2 的碳总数为 6-36 个碳原子。适合的烷基羟基胺的实例包括 N，N- 二叔丁基羟基胺、N，N- 二正辛基羟基胺、N- 环己基羟基胺、N- 环十二烷基羟基胺、N，N- 二环己基羟基胺或者 N，N- 二苄基羟基胺、或其混合物。

[0057] 在优选的实施方案中，该烷基羟基胺是长链 N，N- 二烷基羟基胺，分子式为 $T_1T_2N(OH)$，其中 T_1 和 T_2 独立地是具有 12-18 个碳原子的烷基。适宜的是，T_1 和 T_2 独立地是十二烷基、十四烷基、十六烷基、十七烷基或者十八烷基。最优选 T_1 和 T_2 是在氢化牛脂基胺中发现的混合烷基。

[0058] 如果该稳定化组合物包含烷基羟基胺，则该烷基羟基胺在该稳定化组合物中的含量一般为约 5 重量％－约 80 重量％、优选是约 10 重量％－约 50 重量％，按该稳定化组合物重量计算。

[0059] 如果该稳定化组合物包含硝酮，则该硝酮适宜是长链 N- 烷基－α－烷基硝酮，分子式为：

[0060] $T-N^+ = C(G)E$

[0061] |

[0062] O^-

[0063] 其中 T 是具有 8-18 个碳原子的直链或者支链烷基，G 是氢、甲基或乙基，E 是具有 5-17 个碳原子的直链或者支链烷基，以及在 G 加 E 中碳原子总数等于 7-17。优选 T 是正辛基、正癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十七烷基或者十八烷基以及更优选是在氢化牛脂胺中发现的混合烷基。优选 G 是氢或者甲基、尤其是氢。优选 E 是正庚基、正壬基、十一烷基、十三烷基、十五烷基、十六烷基或者十七烷基。最优选 E 是在氢化牛脂基胺中发现的混合烷基，每烷基有较少碳原子。

[0064] 如果该稳定化组合物包含硝酮，则该硝酮一般在该稳定组合物中含量为约 5 重量％－约 80 重量％、优选是约 10 重量％－约 50 重量％，按该稳定组合物重量计算。

[0065] 除分子式 I 的位阻酚以及叔胺氧化物、羟基胺和／或硝酮之外，本发明的稳定化组合物可以包括一种或多种另外的稳定化化合物、比如其它的酚类抗氧剂、受阻胺光稳定剂、紫外线吸收剂、有机磷化合物、碱金属脂肪酸盐和硫代增效剂。上述附加的稳定性化合物的实例公开在美国专利 US 5,922,794 以及美国公开专利申请 2006/0089437 中，其中全部内容引入本文作为参考。

[0066] 特别优选的附加的稳定性化合物是酚类抗氧剂，其选自正十八烷基 3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯，新戊烷四基四 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯），二正十八烷基 -3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基膦酸酯，1,3,5- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基）- 异氰脲酸酯、硫代二亚乙基双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯），1,3,5- 三甲基 -2,4,6- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基）苯、3,6- 二氧代八亚甲基双 (3- 甲基 -5- 叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯），2,6- 二叔丁基－对甲酚、2,2'－亚乙基－双 (4,6- 二叔丁基苯酚），1,3,5- 三 (2,6- 二甲基 -4- 叔丁基 -3- 羟基苄基）异氰脲酸酯，1,1,3- 三 (2- 甲基 -4- 羟基 -5- 叔丁基苯基）丁烷、1,3,5- 三 [2-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰基氧代）乙基] 异氰脲酸酯，3,5- 二 -(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基)2,4,6- 三甲苯酚、六亚甲

基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯),1-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-3,5-二(辛基硫代)-s-三嗪、N,N′-六亚甲基-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺),双(乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸)钙、亚乙基双[3,3-二(3-叔丁基-4-羟苯基)丁酸酯],辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基硫醇乙酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)酰肼、以及N,N′-双-[2-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基氧代)乙基]-草酰胺。

[0067] 本申请公开的稳定组合物可用于稳定本领域已知的任何热塑性有机聚合物,比如聚酯、聚氨酯、聚亚烷基对苯二甲酸酯、聚酮、聚砜、聚酰亚胺、聚苯醚、苯乙烯类聚合物、聚碳酸酯、丙烯酸类聚合物、聚酰胺、聚缩醛、含卤聚合物以及聚烯烃均聚物和共聚物。不同聚合物的混合物、比如聚苯醚/苯乙烯类树脂掺混物、聚氯乙烯/ABS或者其它冲击改性聚合物、比如包含甲基丙烯腈以及α-甲基苯乙烯的ABS,以及聚酯/ABS或者聚碳酸酯/ABS以及添加其它抗冲改性剂的聚酯也可以使用。上述的聚合物可商购或者可以由本领域已知的方法制造。然而,本申请稳定剂组合物特别对热塑性聚合物有用,比如聚烯烃、聚碳酸酯、聚酯、聚苯醚以及苯乙烯类聚合物,由于热塑性聚合物经常被加工和/或使用于极端温度下。

[0068] 现参考以下实施例更具体地公开本发明。

[0069] 实施例1

[0070] 进行一系列试验以确定各种抗氧剂组合稳定Basell Polyolefins所提供Moplen HF550N聚丙烯树脂的能力。Moplen HF500N是薄片形状均聚物,适合挤出应用,其所具有的性能概括在表1中。

[0071] 表1

[0072]

性能	数值
拉伸模量	1700MPa
熔融流动速率(MFR)	12g/10min(230℃/2.16Kg)
熔融体积流动速率	16cm^3/10min(230℃/2.16Kg)

[0073] 用于此测试的抗氧剂是:

[0074] • Anox 20四亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷

[0075] • Alkanox 240(三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯)

[0076] • Genox EP

[0077] • Lowinox CPL,

[0078] 在各测试中,聚丙烯树脂样品与硬脂酸钙(除酸剂)以及与一种或多种上述抗氧剂在Stephan高速混合器中在3000rpm下混合2分钟。所生成的配料然后在空气中通过在螺杆速度60rpm以及温度分布是200-225-250-275℃下运行的Brabender PLE 2000 Nr.3挤出机5次。在第一次、第三次以及第五次通过该挤出机后对各个配料取样并且进行熔体流动指数(MFI)与颜色(变黄)指数试验。根据ISO 1133在230℃下以及载荷2.16kg下,使用Ceast Automatic Nr.2实施该MFI试验,而根据ASTM-E-313使用Macbeth Color-Eye

3000 分光计实施颜色指数试验。此测试结果总结于表 2-4 中以及图 1-4 中。

[0079] 表 2- 配方

[0080]

	REF	A	B	C	D	E	F	G
PP，HF-500N	99.85	99.85	99.85	99.85	99.9375	99.85	99.85	99.85
硬脂酸钙	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Anox 20	0.05							
Alkanox 240	0.05							
Lowinox CPL		0	0.02	0.04	0.05	0.06	0.08	0.1
Genox EP		0.1	0.08	0.06	0.05	0.04	0.02	0

[0081]

	REF	A	B	C	D	E	F	G
PP，HF-500N Basell	1298.05	1298.05	1298.05	1298.05	1299.188	1298.05	1298.05	1298.05
硬脂酸钙	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
Anox 20	0.65							
Alkanox 240	0.65							
Lowinox CPL		0	0.26	0.52	0.65	0.78	1.04	1.3
Genox EP		1.3	1.04	0.78	0.65	0.52	0.26	0
总计	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300

[0082] 表 2-MFI 结果

[0083]

MFI 2.16 kg	Lowinox CPL 相对 Genox EP 比例						
	1:0 (G)	4:1 (F)	3:2 (E)	1:1 (D)	2:3 (C)	1:4 (B)	0:1 (A)
通过 1 次	13.17	12.72	12.30	13.02	12.72	12.33	12.66
通过 3 次	14.76	14.97	14.03	14.72	15.38	14.20	14.49
通过 5 次	16.29	16.30	16.94	16.36	16.34	16.80	16.16

[0084] 表 3- 颜色指数结果

[0085]

YI	Lowinox CPL 相对 Genox EP 比例						
	1:0 (G)	4:1 (F)	3:2 (E)	1:1 (D)	2:3 (C)	1:4 (B)	0:1 (A)
通过 1 次	8.476	0.757	0.083	0.052	-0.046	-0.363	-1.063
通过 3 次	16.843	3.471	2.378	1.814	1.147	1.038	0.134
通过 5 次	21.550	7.851	4.591	3.394	3.010	2.286	1.001

[0086] 结果表明与单独使用 Lowinox CPL 相比，Lowinox CPL 和 Genox EP 掺混物提供 YI 改善而对 MFI 没有任何不好影响。即使在掺混物中 Genox EP 量少也能看到此效果，比如配方 F。

[0087] 实施例 2

[0088] 进行一系列测试以确定各种抗氧化剂掺混物稳定由 Borealis 提供的高密度铬 - 催化剂基聚乙烯树脂 BL2571-N 的能力，其性能见表 4。

[0089] 表 4

[0090]

性能	数值
密度	1700MPa
熔体流速 (MFR)	29.378g/10min(190℃,21.5kg)
熔体流速 (MFR)	5.815g/10min(190℃ /10kg)

[0091] 在各测试中，99.85 重量份该聚乙烯树脂与 0.05 重量份硬脂酸锌（除酸剂）以及与 0.1 重量份显示在表 5 中 Lowinox CPL 和 Genox EP 的掺混物混合。混合在 Stephan 高速混合器中于在 3000rpm 下实施 2 分钟。然后所生成的配料在空气中通过在螺杆速度 60rpm 以及温度分布是 200-225-250-275℃下运行的 Brabender PLE 2000 Nr.3 挤出机 5 次。在第一次、第三次以及第五次通过该挤出机后对各个配料取样并且进行熔体流动指数 (MFI) 与颜色（变黄）指数试验。按照 ISO 1133 在 230℃以及载荷 2.16kg 下使用 Ceast Automatic

Nr.2 实施该 MFI 试验，而根据 ASTM-E-313 使用 Macbeth Color-Eye 3000 分光计实施颜色指数试验。此测试结果概括于表 5 中以及图 5-7 中，从中可以看出显著的变黄 (YI) 降低是在 Lowinox CPL :Genox EP 为 20 ： 80-80 ： 20 的范围内的配方都可获得，与包含 1000ppm Lowinox CPL 的配方相比。最佳 MFI 性能出现在 Lowinox CPL ： Genox EP 为 60 ： 40 处。

[0092] 表 5

[0093]

Lowinox CPL (ppm)	Genox EP (ppm)	MFI 190℃ 10kg (g/min) 通过 1	MFI 190℃ 10kg (g/min) 通过 5	MFI 190℃ 21.6kg (g/min) 通过 1	MFI 190℃ 21.6kg (g/min) 通过 5	YI 通过 1	YI 通过 5
0	1000	5.8	4.7	30	26.8	-3	-1.4
200	800	6.1	5.5	29.8	28.2	-1.4	5.8
400	600	5.5	5.5	28.2	28.2	-1	8.4
600	400	5.8	5.7	29	29.2	-0.2	9.8
800	200	5.4	5.4	27.4	27	-0.2	10.2
1000	0	5.5	4.8	27	25.2	6.4	15.4

[0094] 虽然本发明已经参考特定的实施方案加以公开和举例说明，本领域的技术人员将会理解本发明会为本身提供不一定在本文中举例说明的变化。因而，由于这个缘故，为了确定本发明的真实范围，应完全参考所附的权利要求书。

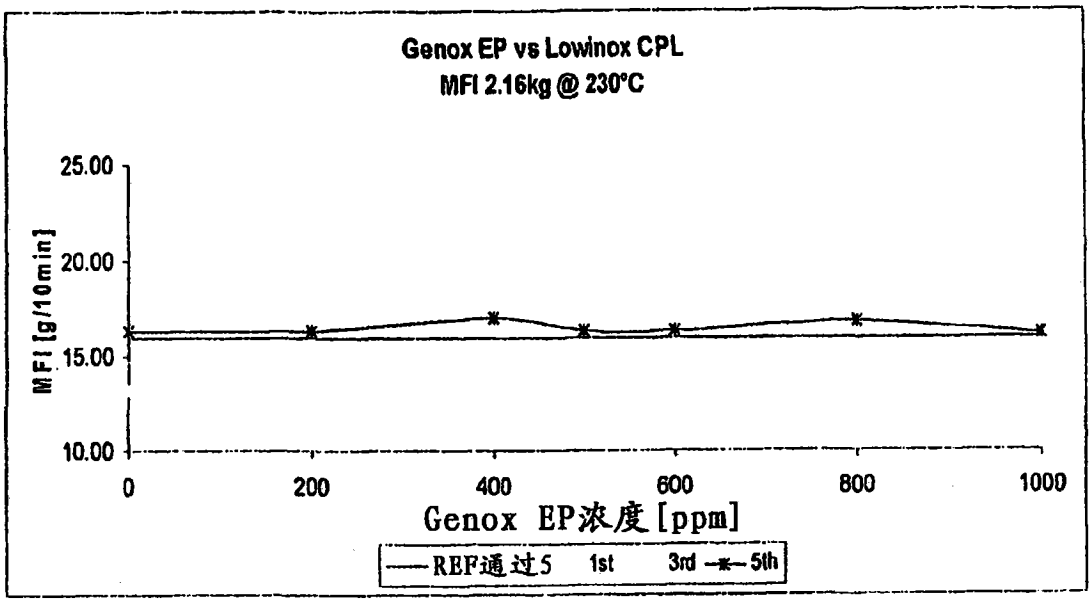

Genox EP vs Lowinox CPL
MFI 2.16kg @ 230°C
MFI [g/10min]
25.00
20.00
15.00
10.00
0
200
400
600
800
1000
Genox EP浓度[ppm]
REF通过5 1st 3rd 5th

图 1

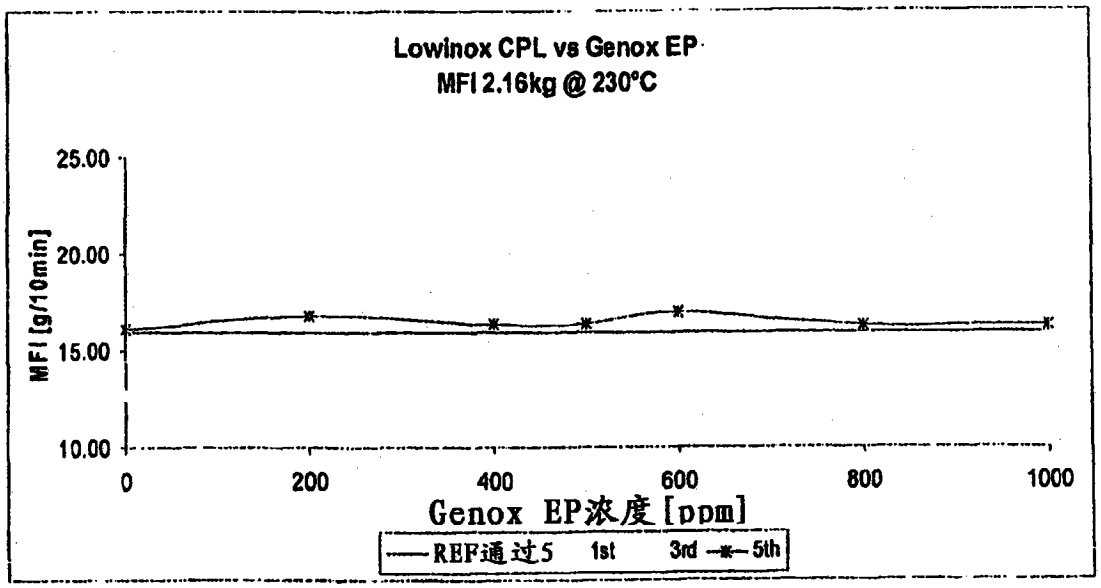

Lowinox CPL vs Genox EP
MFI 2.16kg @ 230°C
MFI [g/10min]
25.00
20.00
15.00
10.00
0
200
400
600
800
1000
Genox EP浓度[ppm]
REF通过5 1st 3rd 5th

图 2

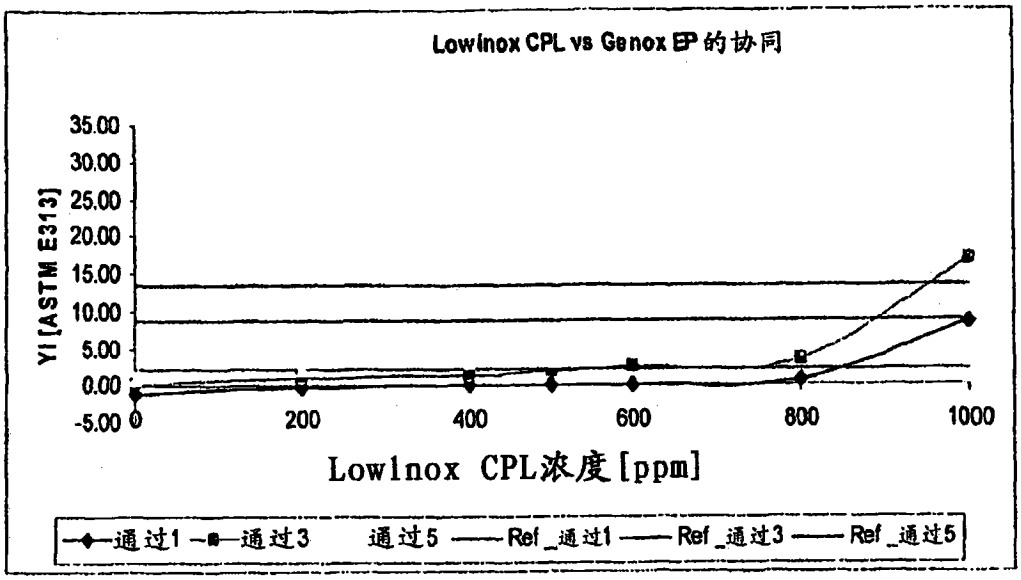

Lowinox CPL vs Genox EP 的协同
YI [ASTM E313]
35.00
30.00
25.00
20.00
15.00
10.00
5.00
0.00
-5.00
0
200
400
600
800
1000
Lowinox CPL浓度[ppm]
通过1
通过3
通过5
Ref _通过1
Ref _通过3
Ref _通过5

图 3

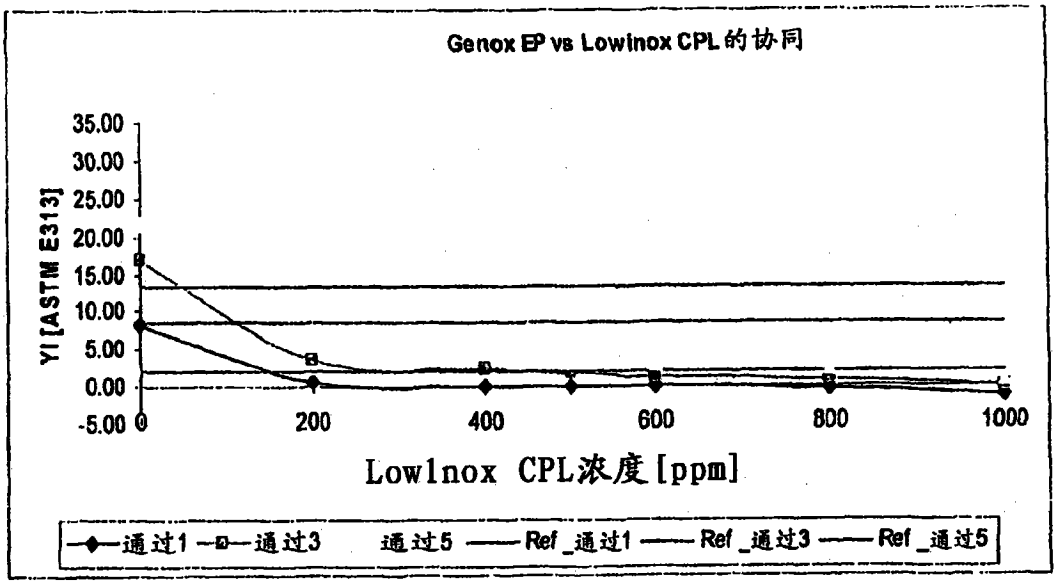

Genox EP vs Lowinox CPL 的协同
YI [ASTM E313]
35.00
30.00
25.00
20.00
15.00
10.00
5.00
0.00
-5.00
0
200
400
600
800
1000
Lowinox CPL浓度[ppm]
通过1
通过3
通过5
Ref _通过1
Ref _通过3
Ref _通过5

图 4

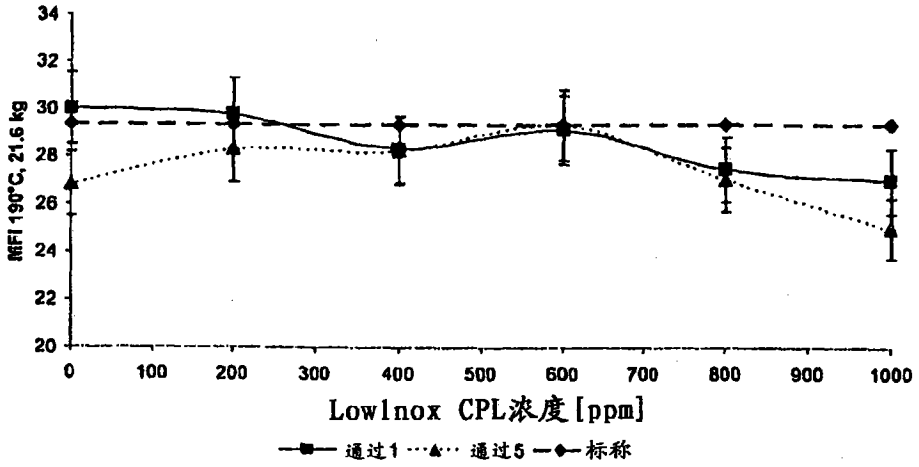

MFI 190°C, 21.6 kg
34
32
30
28
26
24
22
20
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Low1nox CPL浓度[ppm]
通过1
通过5
标称

图 5

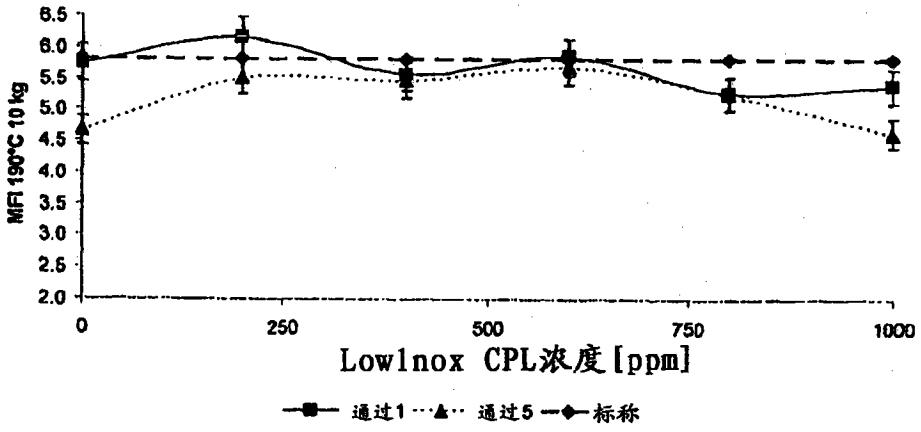

MFI 190°C 10 kg
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
0
250
500
750
1000
Low1nox CPL浓度[ppm]
通过1
通过5
标称

图 6

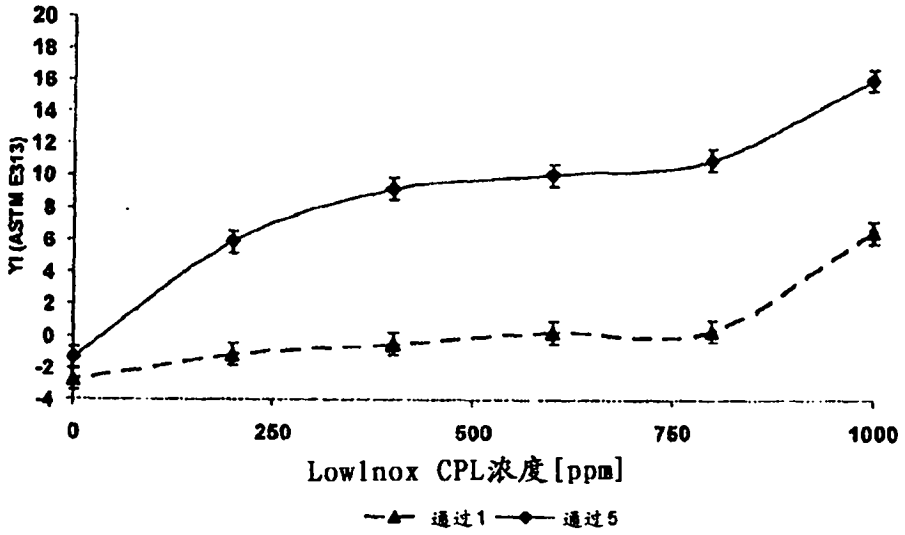

20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
YI (ASTM E313)
0
250
500
750
1000
Lowlnox CPL浓度[ppm]
通过1
通过5

图 7