(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118234793 A
(43)申请公布日 2024.06.21

(21)申请号 202280075064.0
(22)申请日 2022.11.09
(30)优先权数据
102021212696.0 2021.11.11 DE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/081320 2022.11.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/083884 DE 2023.05.19
(71)申请人 弗劳恩霍夫应用研究促进协会
地址 德国慕尼黑
(72)发明人 鲁道夫·芬德尔
埃尔克·梅奇-齐利根
卡特琳·马库斯
(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413
专利代理师 于作琛 王春伟
(51)Int.Cl.
C08K 5/134(2006.01)
C07C 69/88(2006.01)

权利要求书13页 说明书61页

(54)发明名称

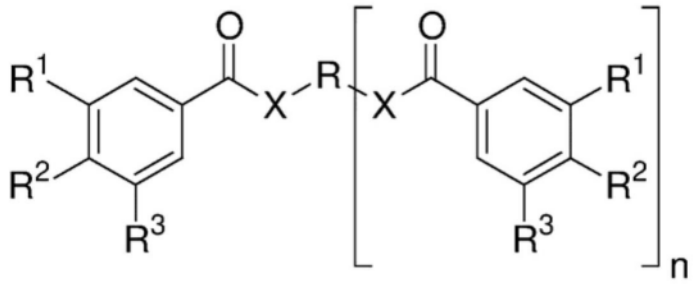
基于丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸的稳定剂、塑料组合物、用于稳定塑料组合物的方法以及稳定剂组合物

(57)摘要

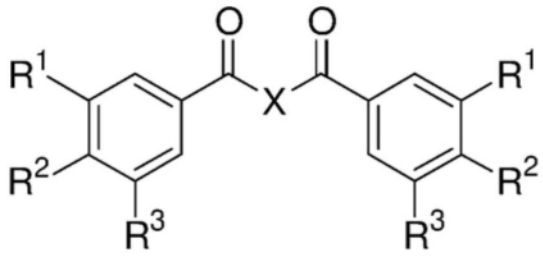
本发明涉及基于丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸的稳定剂、塑料组合物、用于稳定塑料组合物的方法以及具有高稳定效果的稳定剂组合物。

CN 118234793 A

1.具有通式I或II的化合物或多种具有通式I和/或II的化合物的混合物用于稳定塑料,特别是抗氧化降解、热降解和/或光化降解的用途:



式I



式II

其中

R^1、R^2和R^3各自独立地选自羟基、具有1个至6个碳原子的直链或带支链的烷氧基和氢,条件是基团R^1、R^2和R^3中的至少一个是羟基,且基团R^1、R^2和R^3中的至少一个是具有1个至6个碳原子的直链或带支链的烷氧基,其中R^1、R^2和R^3每次出现时都相同或不同,

R为有机基团

X每次在式I和式II中出现时相同或不同,在式I中其为O或NH或NR,在式II中其为O或NR,n为0或1至10的整数,优选1至4。

2.根据权利要求1所述的用途,其特征在于R选自

直链或带支链的饱和或不饱和烃基,优选具有至少6个碳原子,特别优选具有6、8、9、10、11、12、13、14、16、18、20、22、24、26、28或30个碳原子的直链烃基,11-甲基十二烷-1-基、3,7-二甲基-7-辛烯-1-基、(R)-3,7-二甲基辛-6-烯-1-基、2,6-二甲基-2,6-十八烯-8-基、顺式-9-十六烯-1-基、顺式-9-十八烯-1-基、顺式-13-二十二烯-1-基、顺式-9,12-十八二烯-1-基、3,7-二甲基-反式-2,6-辛二烯-1-基、芳香基团如经取代或未经取代的苯基或苄基;或2,3-二羟基丙烷-1-基;

直链或带支链的饱和或不饱和烷二基,优选1,2-乙烷二基、1,3-丙烷二基、1,4-丁烷二基、1,5-戊烷二基、1,6-己烷二基、1,8-辛烷二基;直链或带支链的饱和或不饱和的氧杂烷二基,特别是氧杂亚乙基二基或氧杂亚丙基二基,例如,3-氧杂戊烷-1,5-二基、2,2′-(乙烯二氧)二乙烷二基、2,4-二甲基-3-氧杂戊烷-1,5-二基、4-氧杂庚烷-2,6-二基、2-(2-羟基丙基)-1-丙基;1,3-环己烷二基、1,4-环己烷二基;芳香基团,特别是苯-1,4-二基或苯-1,3-二基、2-羟基丙烷-1,3-二基、2-氨基丙烷-1,3-二基;以及

衍生自糖醇的二价、三价或四价基团。

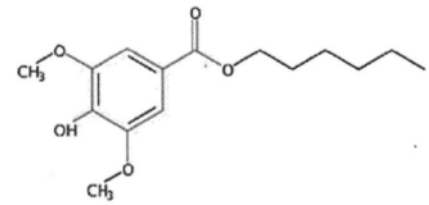
3.根据前述权利要求中任一项所述的用途,其特征在于

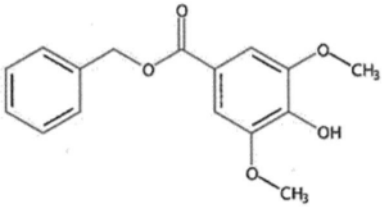
基团R^1是具有1个至6个碳原子的直链或带支链的烷氧基,特别是甲氧基,

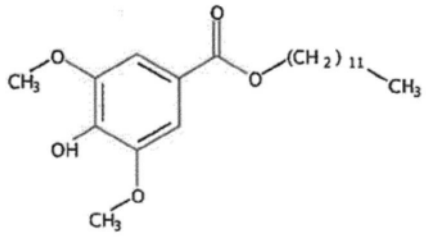
R^2是羟基,以及

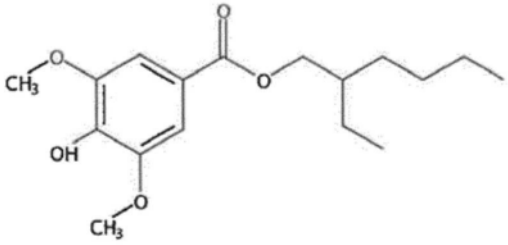
R^3是具有1个至6个碳原子的直链或带支链的烷氧基,特别是甲氧基,或氢。

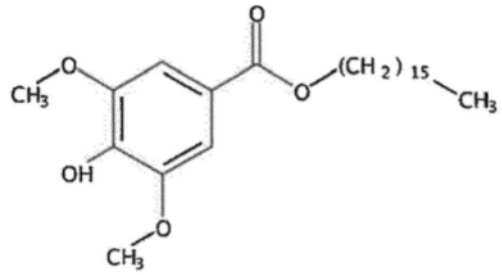
4.根据前述权利要求中任一项所述的用途,其特征在于具有式I的化合物选自

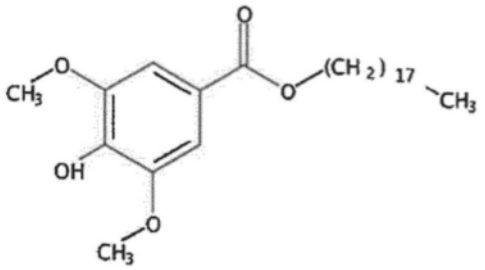


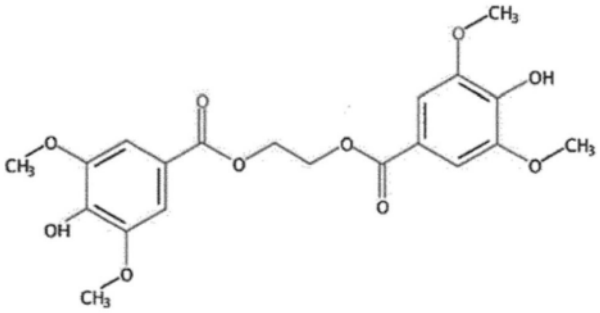


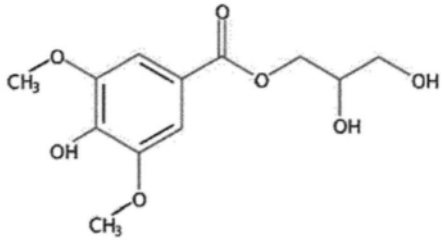


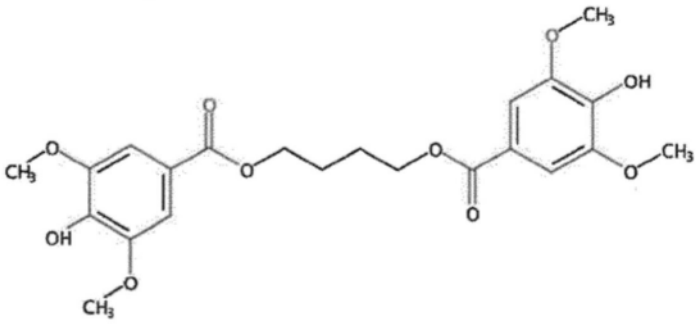


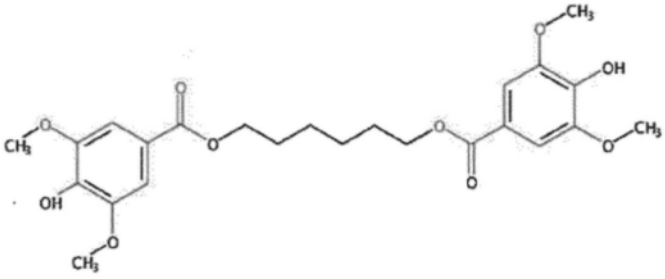


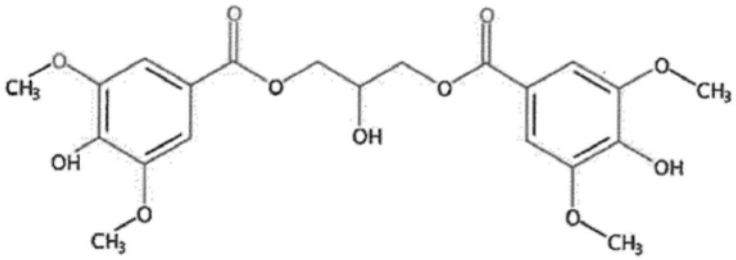


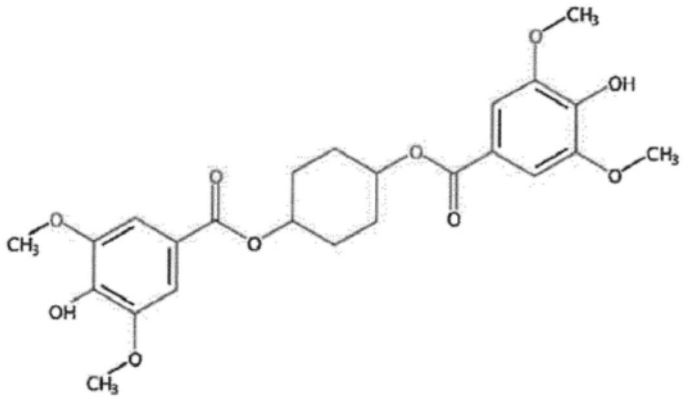


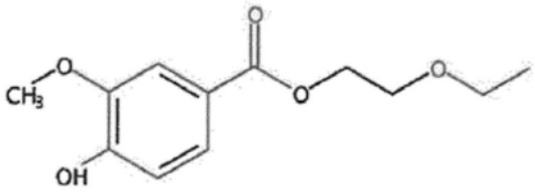


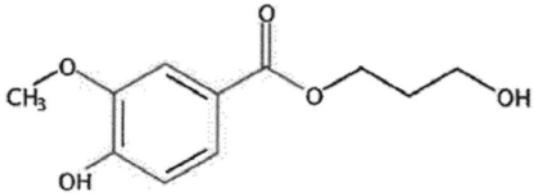


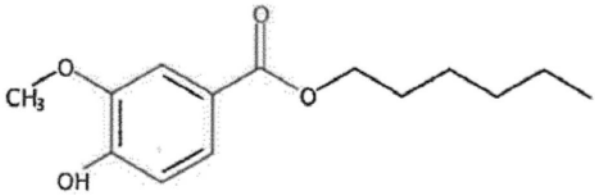


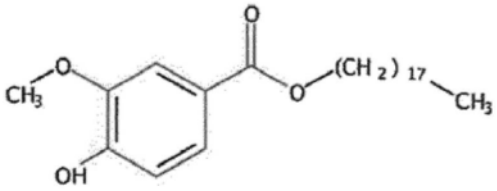




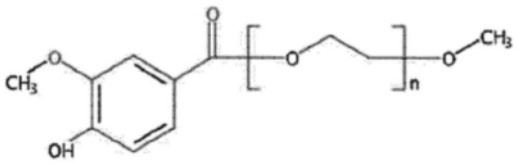




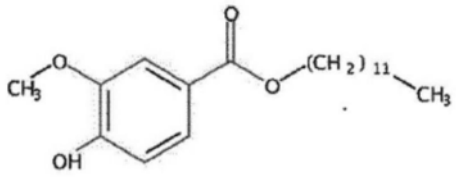


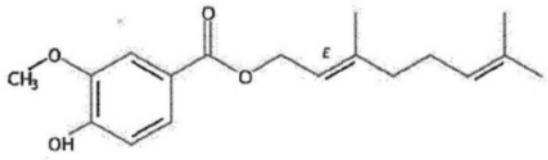


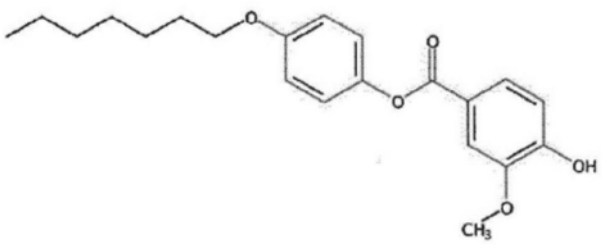
6

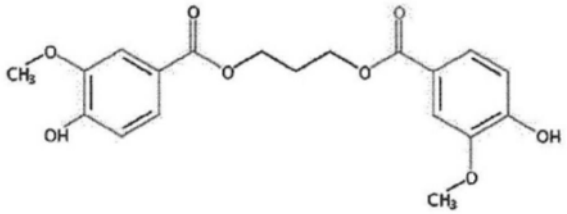


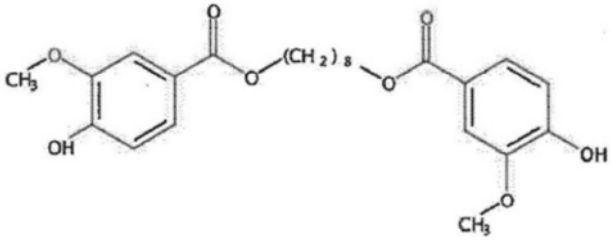
n=1 至 10

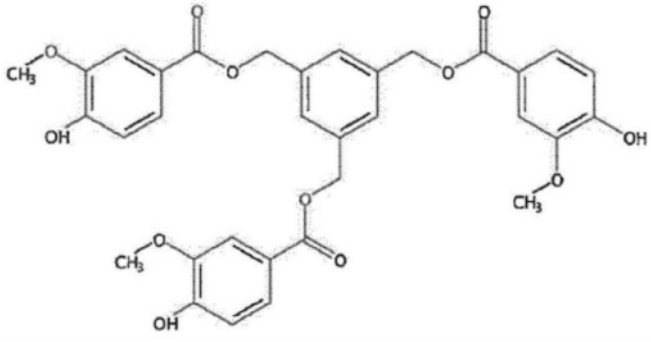


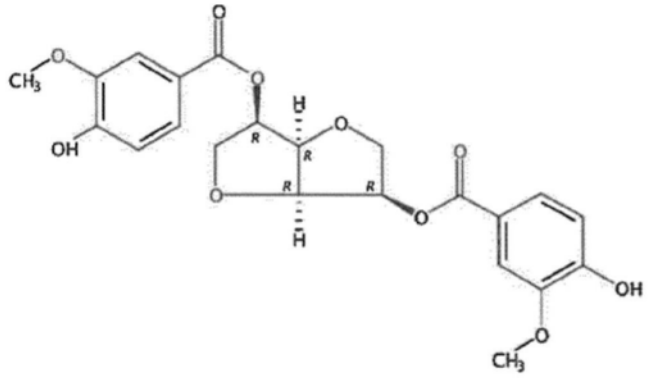


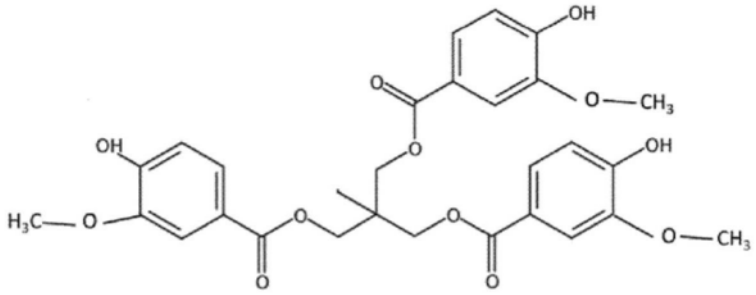


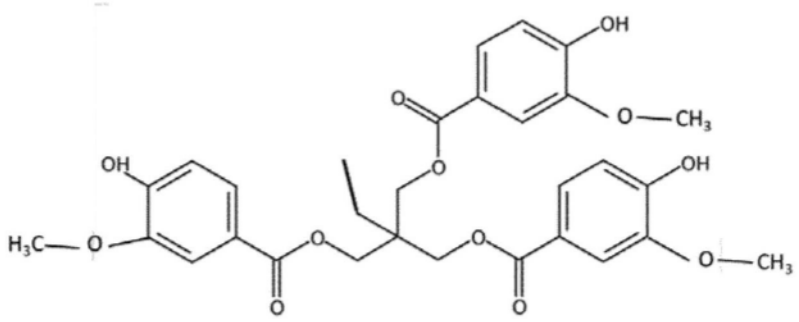


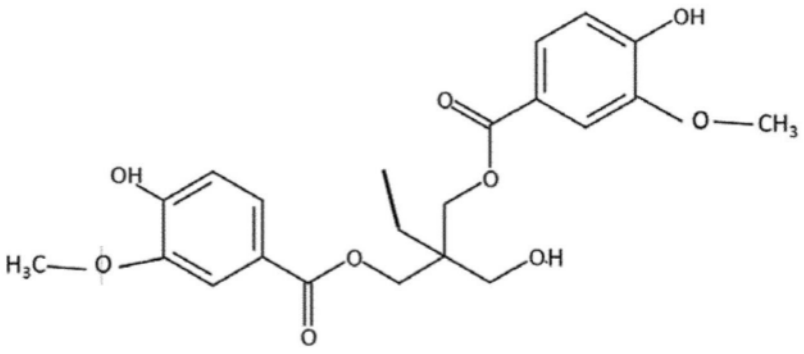


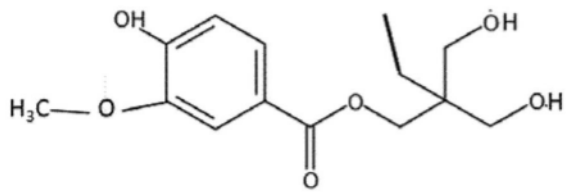


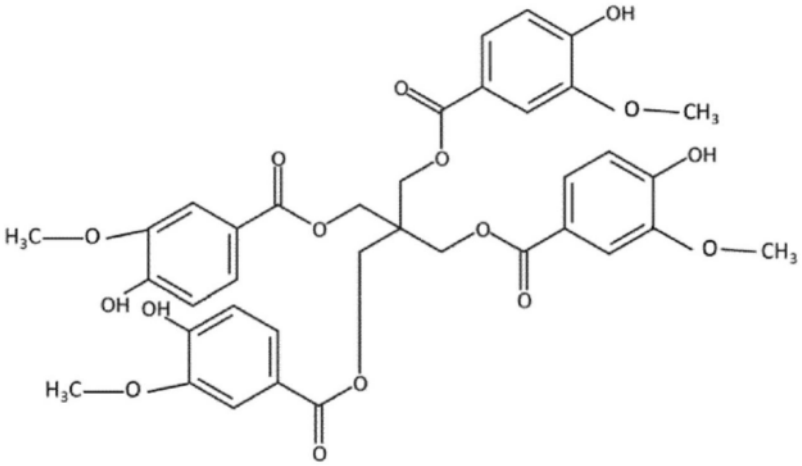


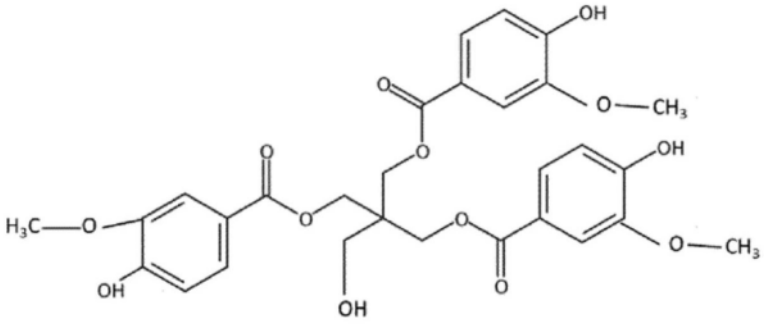


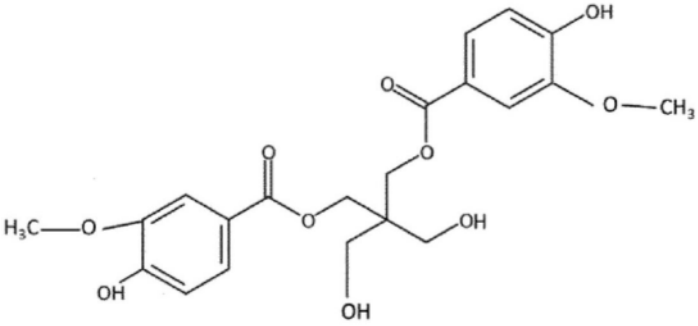


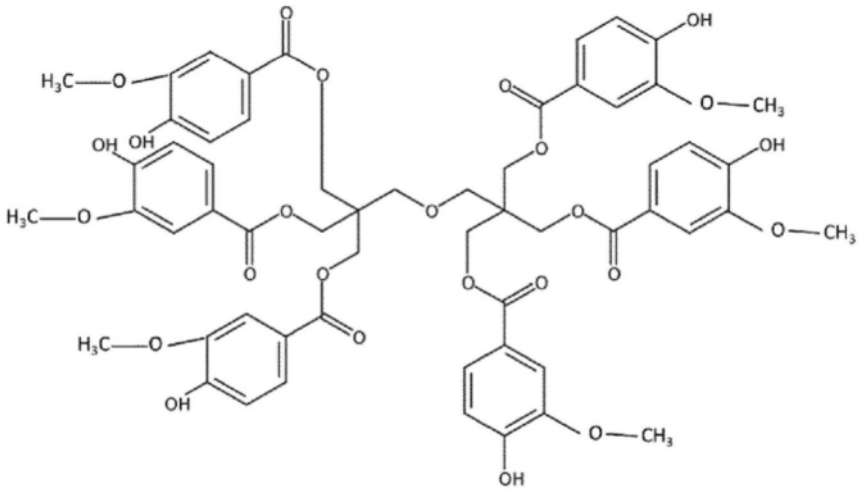


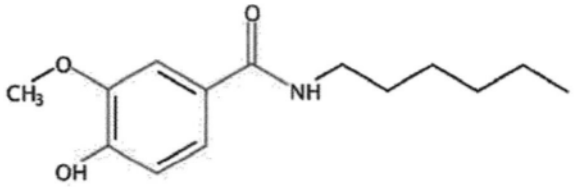


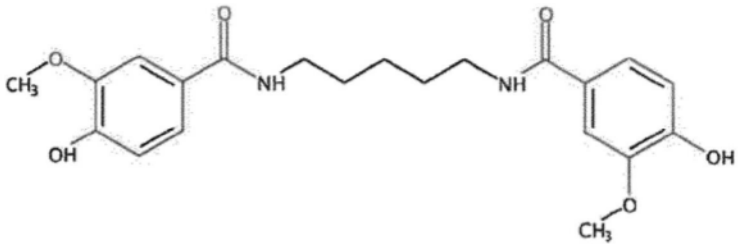


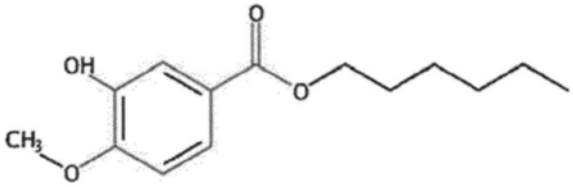


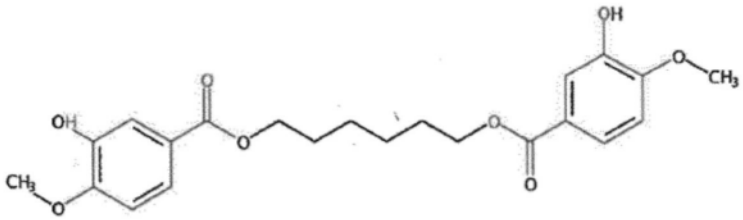


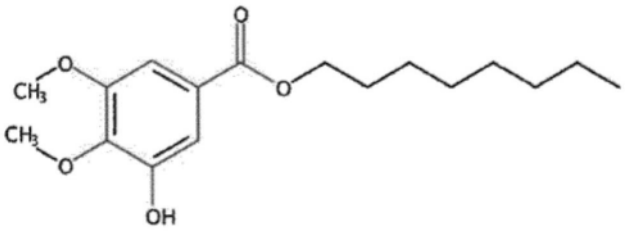






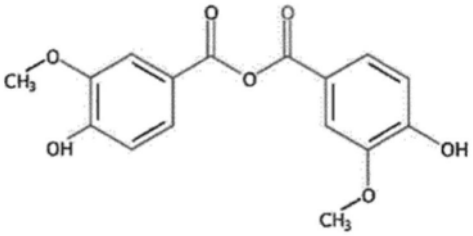






和

具有通式II的化合物为



。

5.根据前述权利要求中任一项所述的用途,其特征在于,塑料包含0.01至10.00重量%、优选0.02至5.00重量%、特别优选0.05至3.00重量%的重量百分比的具有通式I或II的化合物、或多种具有通式I和/或II的化合物的混合物、具有通式I和/或II的所有化合物的总和。

6.根据前述权利要求中任一项所述用于稳定塑料的用途,其特征在于塑料选自

a)烯烃或二烯烃的聚合物,如聚乙烯(LDPE、LLDPE、VLDPE、ULDPE、MDPE、HDPE、UHMWPE)、茂金属-PE(m-PE)、聚丙烯、聚异丁烯、聚-4-甲基-戊烯-1、聚丁二烯、聚异戊二烯,如天然橡胶(NR)、聚环辛烯、聚亚烷基-一氧化碳共聚物,以及统计结构或嵌段结构形式的共聚物,如聚丙烯-聚乙烯(EP)、EPM或以例如5-亚乙基-2-降冰片烯为共聚单体的EPDM、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯丙烯酸酯如乙烯-丙烯酸丁酯、乙烯-丙烯酸及其盐(离聚物),以及三元共聚物如乙烯-丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯、接枝聚合物如聚丙烯-接枝-马来酸酐、聚丙烯-接枝-丙烯酸酯、聚乙烯-接枝-丙烯酸酯、聚乙烯-聚丁烯丙烯酸酯-接枝-马来酸酐、以及共混物如LDPE/LLDPE或用α-烯烃例如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或1-十八烯作为共聚单体制备的长链聚丙烯共聚物,

b)聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、聚α-甲基苯乙烯、聚乙烯萘、聚乙烯联苯、聚乙烯甲苯、苯乙烯-丁二烯(SB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、苯乙烯-丙烯腈(SAN)、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸酯(ASA)、苯乙烯-乙烯、苯乙烯-马来酸酐聚合物,包括相应的接枝聚合物如苯乙烯接枝至丁二烯、马来酸酐接枝至SBS或SEBS、以及甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯丁二烯和ABS(MABS)的接枝共聚物、以及水合聚苯乙烯衍生物如聚乙烯环已烷,

c)含卤素聚合物,如聚氯乙烯(PVC)、聚氯丁二烯和聚偏二氯乙烯(PVDC)、氯乙烯和偏二氯乙烯的共聚物或氯乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物、氯化聚乙烯、聚偏二氟乙烯、表氯醇的均聚物和共聚物,特别是与环氧乙烷的共聚物(ECO),

d)不饱和酯的聚合物,如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸月桂酯、聚丙烯酸硬脂酯、聚丙烯酸缩水甘油酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺、共聚物如聚丙烯腈-聚丙烯酸烷醇酯,

e)不饱和醇及其衍生物的聚合物,如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯、聚烯丙基三聚氰胺,

f)聚缩醛,例如聚甲醛(POM)或与例如丁醛的共聚物,

g)聚苯乙醚以及与聚苯乙烯或聚酰胺的共混物,

h)环醚的聚合物,如聚乙二醇、聚丙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚四氢呋喃,

i)来自羟基封端的聚醚或聚酯与芳香族或脂肪族异氰酸酯如2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯或亚甲基二苯基二异氰酸酯的聚氨酯,特别是线性聚氨酯(TPU)、聚脲,j)聚酰胺,如聚酰胺-6、聚酰胺-6.6、聚酰胺-6.10、聚酰胺-4.6、聚酰胺-4.10、聚酰胺-6.12、聚酰胺-10.10、聚酰胺-10.12、聚酰胺-12.12、聚酰胺11、聚酰胺12以及(部分)芳香族聚酰胺,如聚苯二甲酰胺,如由对苯二甲酸和/或间苯二甲酸与脂肪族二胺如六亚甲基二胺或间苯二胺制备的聚酰胺,或者由脂肪族二羧酸如己二酸或癸二酸与芳香族二胺如1,4-二氨基苯或1,3-二氨基苯制备的聚酰胺,

不同聚酰胺如PA-6和PA 6.6的共混物或聚酰胺和聚烯烃的共混物如PA/PP,k)聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚(醚)酮、聚砜、聚醚砜、聚芳砜、聚苯硫醚、聚苯并咪唑、聚乙内酰脲,

l)脂肪族或芳香族二羧酸与二醇或羟基羧酸的聚酯,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTI)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、

聚对苯二甲酸1,4-环己烷二甲醇酯、聚羟基苯甲酸酯、聚羟基萘二甲酸酯、聚乳酸(PLA)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHV)、聚(丁二酸亚己基酯)、聚(丁二酸四亚甲基)酯、聚己内酯,

m)聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、及其共混物,如PC/ABS、PC/PBT、PC/PET/PBT、PC/PA,n)纤维素衍生物,如硝酸纤维素、醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素,

o)与例如基于胺、基于酸酐、基于双氰胺、基于硫醇、基于异氰酸酯的硬化剂或催化作用硬化剂的组合组成双官能或多官能环氧化合物的环氧树脂,

p)酚类树脂如酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂,

q)由不饱和二羧酸和二醇与乙烯基化合物例如苯乙烯形成的不饱和聚酯树脂、醇酸树脂,

r)硅氧烷,例如基于如乙烯基封端的二甲基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷或二苯基硅氧烷,

s)和上述聚合物的两种或多于两种的混合物、组合物或共混物。

7.根据前述权利要求中任一项所述的用途,其特征在于,当使用时,塑料中包含或者添加至少一种其它添加剂,所述添加剂选自主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂,特别是选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、硫醇、酚类抗氧化剂、空间位阻胺、羟胺及其混合物或组合物的主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、基于羟胺的稳定剂、基于苯并呋喃酮的稳定剂、成核剂、增韧剂、增塑剂、润滑剂、流变改性剂、扩链剂、加工助剂、颜料、染料、增白剂、抗菌剂、抗静电剂、助滑剂、防结块剂、偶联剂、分散剂、增溶剂、除氧剂、除酸剂、共稳定剂、标记剂和防雾剂。

8.根据前述权利要求所述的用途,其特征在于,至少一种添加剂选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、亚硫酸酯、多元醇、除酸剂、位阻胺及其混合物和组合物。

9.根据前述两项权利要求中任一项所述的用途,其特征在于,含有或添加至少一种添加剂,相对于塑料和至少一种添加剂与至少一种具有通式I或II的化合物的总和,或者在多种具有通式I和/或II的化合物的混合物的情况下,相对于塑料和至少一种添加剂与具有通式I和/或II的所有化合物的总和,其量为0.01重量%至80重量%,优选0.01重量%至9.99重%,更优选0.01重量%至4.98重量%,特别优选0.02重量%至2.00重量%。

10.含有至少一种塑料和根据权利要求1至4中任一项所述的至少一种具有通式I和/或II的化合物或多种具有通式I和/或II的化合物的混合物的塑料组合物。

11.根据前述权利要求所述的塑料组合物,其具有以下组成:

0.01重量%至10.00重量%、优选0.01重量%至7.50重量%、特别优选0.02重量%至5.00重量%、特别优选0.05重量%至3.00重量%的具有通式I或II的化合物、或者在多种具有通式I和/或II的化合物的混合物的情况下,具有通式I和/或II的所有化合物的总和,99.99重量%至10.00重量%、优选99.99重量%至90.00重量%、优选99.89重量%至95.00重量%、特别优选99.90重量%至98.00重量%的至少一种塑料,以及

0重量%至80.00重量%、优选0重量%至9.99重量%、更优选0.01重量%至4.98重量%、特别优选0.02重量%至2.00重量%的至少一种添加剂,

其中各组分加起来最多为100重量%。

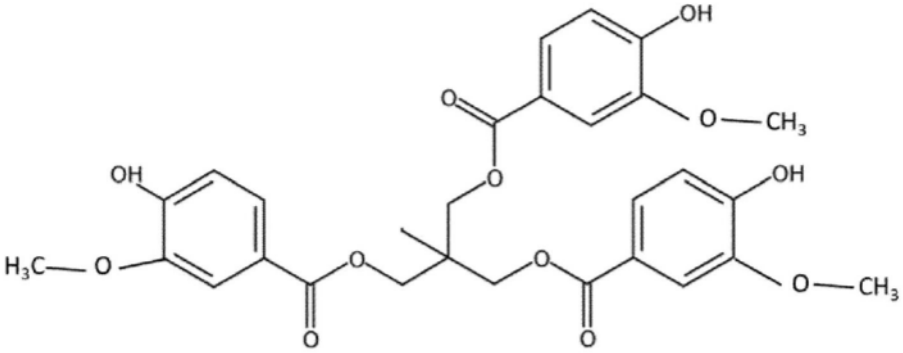
12.根据前述权利要求所述的塑料组合物,其特征在于,至少一种添加剂选自主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂,特别是选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、硫醇、酚类抗氧化剂、空间位阻胺、

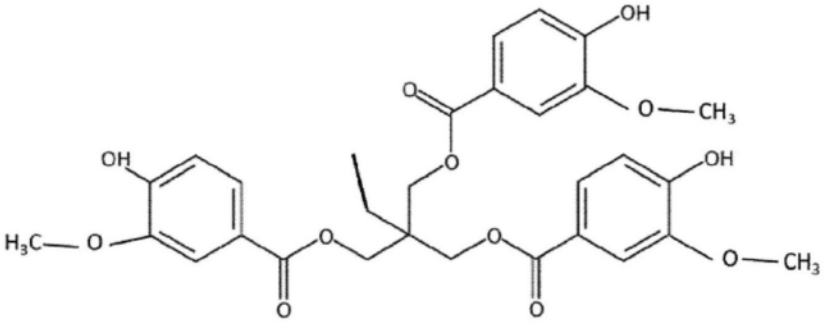
羟胺及其混合物或组合物的主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、基于羟胺的稳定剂、基于苯并呋喃酮的稳定剂、成核剂、增韧剂、增塑剂、润滑剂、流变改性剂、扩链剂、加工助剂、颜料、染料、增白剂、抗菌剂、抗静电剂、助滑剂、防结块剂、偶联剂、分散剂、增溶剂、除氧剂、除酸剂、共稳定剂、标记剂和防雾剂；

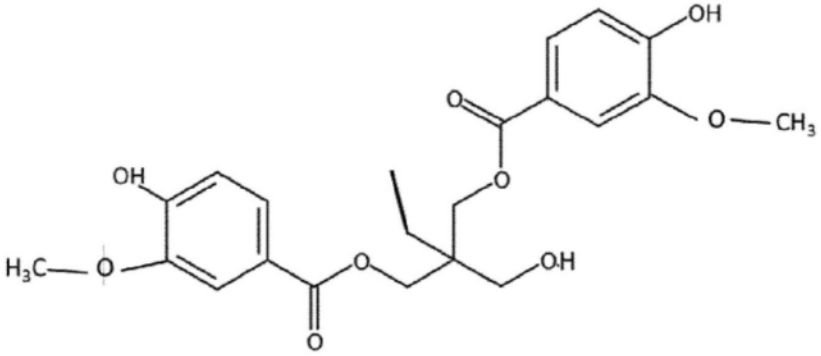
其中至少一种添加剂优选地选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、亚硫酸酯、多元醇、除酸剂、位阻胺及其混合物和组合物。

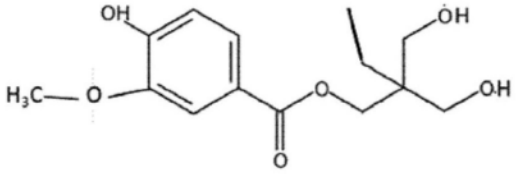
13.用于稳定塑料组合物,特别是抗氧化降解、热降解和/或光化降解的方法,其中,将根据权利要求1至4中任一项所述的至少一种具有通式I或II的化合物或多种具有通式I和/或II的化合物的混合物添加至至少一种塑料或至少两种塑料的共混物中。

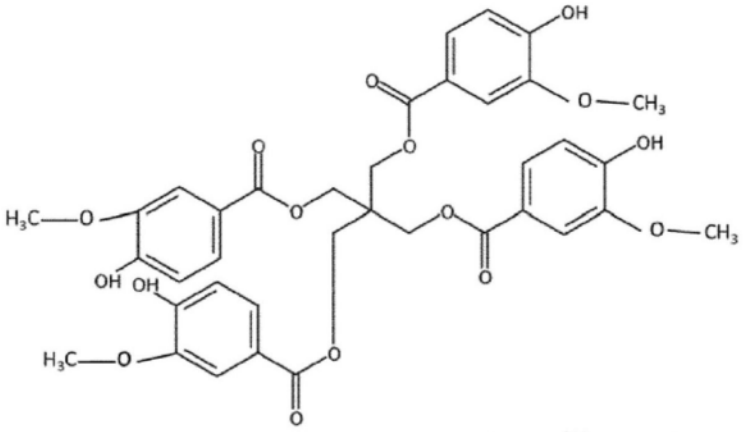
14.具有下式的化合物：

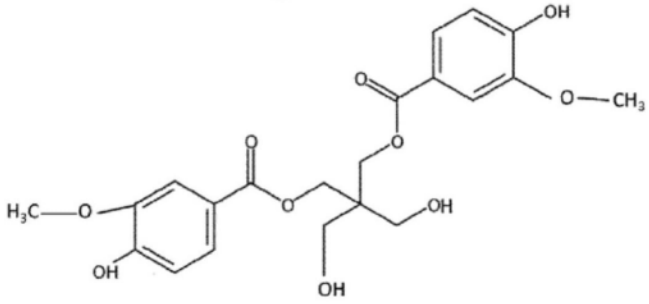


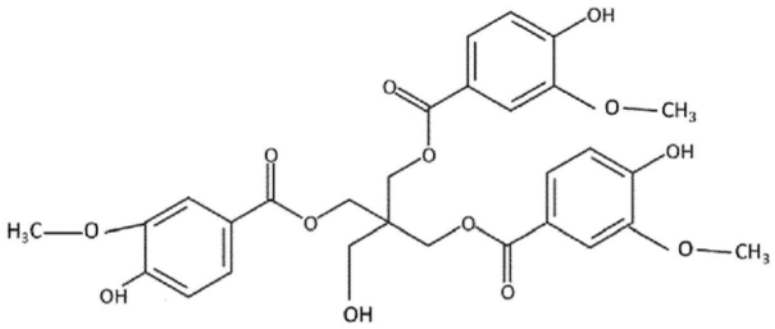


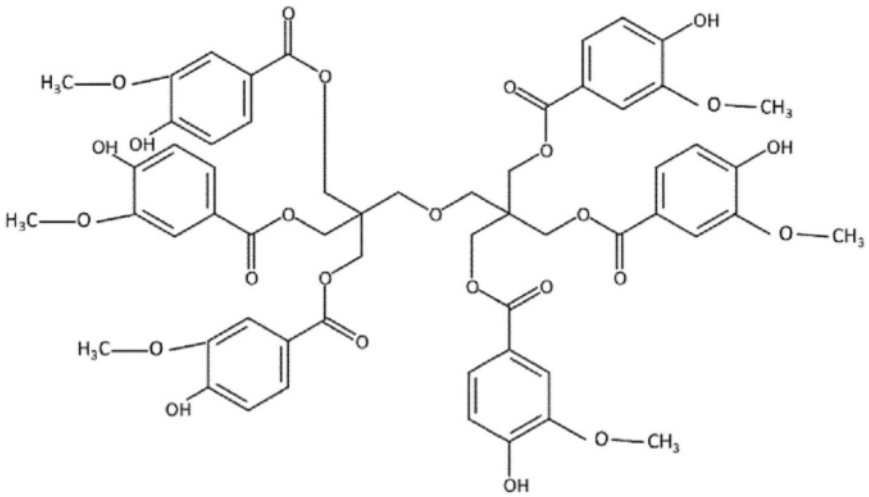












15.一种稳定剂组合物,其由以下组分组成:

a)根据权利要求1至4中任一项所述的至少一种具有通式I或II的化合物或多种具有通式I和/或II的化合物的混合物(组分A),和

b)至少一种添加剂(组分B),其选自主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂,特别是选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、硫醇、酚类抗氧化剂、空间位阻胺、羟胺及其混合物或组合物的主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、基于羟胺的稳定剂、基于苯并呋喃酮的稳定剂、成核剂、增韧剂、增塑剂、润滑剂、流变改性剂、扩链剂、加工助剂、颜料、染料、增白剂、抗菌剂、抗静电剂、助滑剂、防结块剂、偶联剂、分散剂、增溶剂、除氧剂、除酸剂、共稳定剂、标记剂和防雾剂,

其中至少一种添加剂优选地选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、亚硫酸酯、多元醇、除酸剂、位阻胺及其混合物和组合物。

16.根据前述权利要求所述的稳定剂组合物,其特征在于,组分A和组分B的重量比为100:1至1:100,优选10:1至1:10,特别优选5:1至1:5。

基于丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸的稳定剂、塑料组合物、用于稳定塑料组合物的方法以及稳定剂组合物

[0001] 本发明涉及基于丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸的稳定剂,塑料组合物,用于稳定塑料组合物的方法以及具有高稳定效果的稳定剂组合物。

[0002] 有机材料如塑料经受老化过程,这最终导致所需性质如机械特性的丧失。这一过程称为自氧化,由氧存在下的机械化学过程或UV辐射引起的自由基链断裂所引发,其导致聚合物链的变化,如分子量的变化和/或新化学基团的形成。因此,稳定剂用于防止或至少延缓这种老化。稳定剂的重要代表是抗氧化剂,其干扰自氧化过程中形成的自由基,从而中断降解过程。通常在主抗氧化剂和次要抗氧化剂之间进行区分,主抗氧化剂可以直接与含氧自由基或C自由基反应,次要抗氧化剂与作为中间体形成的氢过氧化物反应(参见C. Kröhnke等人的Antioxidants in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Wiley-VCH Verlag,Weinheim 2015,参见附件)。主抗氧化剂的典型代表是例如酚类抗氧化剂、胺以及内酯。次要抗氧化剂的种类为磷化合物,如亚磷酸酯或亚膦酸酯,也包括有机硫化合物,如硫代酸酯、硫醚和二硫化物。在实践中,主抗氧化剂和次要抗氧化剂通常进行结合,其具有协同效应。

[0003] 通过生物技术工艺,由化石原料如石油或天然气制成的塑料正越来越多地被基于可再生原料的塑料所补充或替代。因此,可持续发展问题也有利于用于这些塑料(以及用于来自化石原料的塑料)的主抗氧化剂和次要抗氧化剂。因此,需要具有高效、低挥发性以及与聚合物基材的兼容性的基于可再生原料的稳定剂。理想的情况是,抗氧化剂还具有防止光氧化的作用,以保护在室外使用的聚合物。

现有技术

[0004] 原则上,已知抗氧化剂是由可再生原料制成的,在个别情况下也会添加至塑料中。生育酚(维生素E)代表了典型的实例。与常规的抗氧化剂一样,生育酚具有立体受阻的苯酚结构,可以单独使用,也可以与次要抗氧化剂结合使用(例如,S.Al-Malaika, Macromol.Symp.2001,176,107)。生育酚是从天然物质如小麦胚芽油、葵花籽油或橄榄油中分离出来的。下列文献描述了其他已知的已在塑料中研究过的来自天然物质的酚类抗氧化剂:

[0005] • 槲皮素(B.Kirschweng等人,Melt stabilisation of PE with natural antioxidants:Comparison of rutin and quercetin,Eur.Pol.J.2018,103,228-237)、二氢杨梅素(B.Kirschweng等人,Melt stabilization of polyethylene with dihydromyrecitin,a natural antioxidant,Pol.Degr.Stab.2016,133,192-200)、

[0006] • 迷迭香酸的衍生物(K.Doudin等人,New genre of antioxidants from renewable natural resources:Synthesis and characterisation of rosemary plant-derived antioxidants and their performance in polyolefins, Pol.Degr.Stab..2016,130,126-134)、

[0007] • 单宁酸(W.J.Grigsby等人,Esterification of condensed tannins and

their impact on the properties of poly(lactic acid),Polymers 5(2013)344-360)、

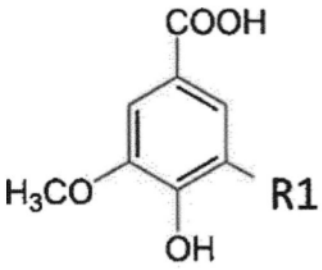
[0008] •姜黄素(D.Tatraaljai等人Processing stabilisation of PE with a natural antioxidant,curcumin,European Polymer Journal 49(2013)1196-1203)、

[0009] •水飞蓟素和水飞蓟宾(B.Kirschweng等人,Melt stabilization of polyethylene with natural antioxidants:comparison of a natural extract and its main components,Journal of Thermal Analysis and Calorimetry https://doi.org/10.1007/s10973-020-09709-5)、

[0010] •茶和咖啡提取物中的儿茶素(O.Olejnik,A Masek,Bio-Based Packaging Materials Containing Substances Derived from Coffee and Tea Plants,Materials 2020,13,5719)。

[0011] 此外,还应提及作者自己在使用阿魏酸长链酯(WO 2021/191078 A1)和阿魏酸盐(WO 2021/191364 A1)稳定塑料方面的应用。

[0012] J.H.Swisher等人的Property impact of common linker segments in sequence-controlled polyesters,Polym.Chem.,2019,10,244。在本文中,具有结构(1)的化合物被用作聚酯交联剂



R1 = H,-OMe

(1) 。

[0013] 这导致与苯酚基团发生反应。然而,游离苯酚基团对稳定效果至关重要。因此,上述化合物无法实现稳定。

[0014] 此外,具有式(1)的结构在聚合过程中用作单体,例如N.Kasmi等人的Effective and facile solvent-free synthesis to novel biobased monomers from vanillic acid:Structure thermal-property relationships of sustainable polyesters,Pol.Degr.Stab.2020,181,109315(参见附件中的摘要)、KR 2014047208(隐形眼镜的生产)或US 4362510(牙科水门汀添加剂);在本文中,在聚合过程后不再有游离的苯酚基团。

[0015] 益母草碱作为杀菌剂添加至油漆和清漆中是众所周知的(CN 104059449、CN 103881498、CN 105153852、CN 107815183、CN 107868552)。胍的结构对效果起决定性作用,但在聚合物中,这些结构会导致不相容性或不期望的反应。

[0016] EP 545305和JP H01-210948公开了照相材料中作为偶联剂的苯酚;苯酚基团通过反应和形成键而被消耗,因此不再具有抗氧化作用。

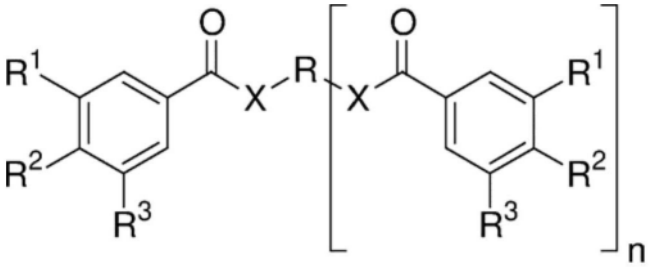
[0017] 然而,上述大多数来自可再生原料的稳定剂有个共同的局限性,即虽然它们作为抗氧化剂具有良好的效果,但也只有有限的光稳定效果,即不是特别有效的UV稳定剂。

[0018] 因此,本发明的目标是为由可再生原料制成的塑料提供有效的抗氧化剂,同时允许高的UV防护。

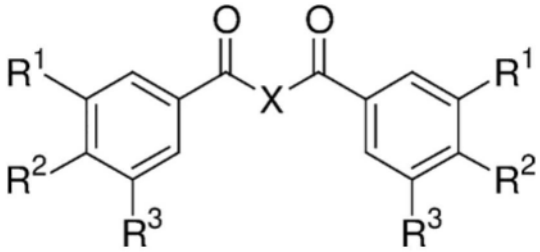
发明内容

[0019] 本发明通过使用权利要求1中指定的丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸的衍生物来稳定塑料，特别是抗氧化降解、热降解和/或光化降解。此外，本发明还涉及塑料组合物，塑料组合物包含丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸的指定衍生物作为稳定剂。此外，本发明还涉及特别适合用作塑料稳定剂的丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸的新型衍生物，以及使用丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸衍生物稳定塑料组合物的方法。最后，本发明涉及由丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸的衍生物和至少一种添加剂组成的稳定剂组合物。

[0020] 本发明的一个方面涉及具有通式I或II的化合物或多种具有通式I和/或II的化合物的混合物用于稳定塑料，特别是抗氧化降解、热降解和/或光化降解的用途：

[0021] 

式I

[0022] 

式II

[0023] 其中

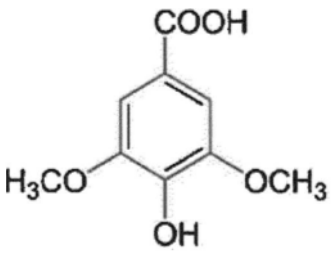
[0024] R^1、R^2和R^3各自独立地选自羟基、具有1个至6个碳原子的直链或带支链的烷氧基和氢，条件是基团R^1、R^2和R^3中的至少一个是羟基，且基团R^1、R^2和R^3中的至少一个是具有1个至6个碳原子的直链或带支链的烷氧基，其中R^1、R^2和R^3的每次出现都相同或不同，

[0025] X每次出现时相同或不同，在式I中其为O或NH或NR，在式II中其为O或NR，n为0或1至10的整数，优选1至4，以及

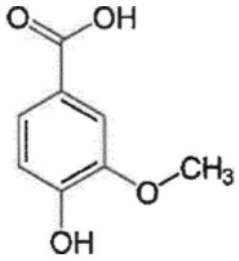
[0026] R为有机基团。

[0027] 因此，上述具有通式I和II的化合物来自天然存在的化合物，如

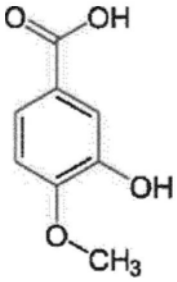
[0028] a)丁香酸

[0029] 

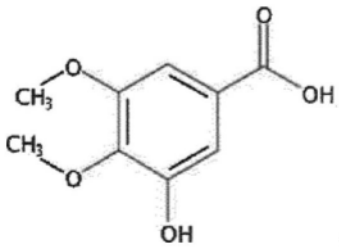
[0030] b)香草酸

[0031] 

[0032] c)异香草酸,和

[0033] 

[0034] d)5-羟基藜芦酸

[0035] 。

[0036] 出人意料地发现,上述具有通式I和II的化合物在稳定塑料,特别是抗氧化降解、热降解和/或光化降解方面具有高的稳定潜力。

[0037] 具有通式I和/或II的化合物可以以本领域已知的方式制备。

[0038] 用作起始产品的丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸是可商购的。

[0039] 酯(式I:X=0,n=0或≠0)可根据WO 2010/043631的方法或类似于WO 98/556748的方法来制备。例如,脂肪族酯可通过酸催化,例如在合适的溶剂或悬浮剂如甲苯中的硫酸或对甲苯磺酸的存在下,使脂肪族、脂环族或芳香族一元醇、二元醇或多元醇与丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸的酸基团进行反应并通过例如蒸馏除去生成的水来获得。

[0040] 另一种方法是合成短链的酯,例如丁香酸、香草酸、异香草酸或5-羟基藜芦酸的甲酯或乙酯,并在第二步中在合适的催化剂如丁氧基二丁基锡、酮酸二辛基锡或钛酸四丙酯的存在下,与如较长链的醇进行酯交换反应。或者,酯化和/或酯交换反应也可以是酶促的,如K.Vosmann等人的Appl.Microbiol.Biotechnol.(2008)80:29-36中所描述的。

[0041] 此外,可以进行第一合成步骤,在该步骤中为OH基团提供保护性官能团,其在酯化后被除去。

[0042] 本发明的酰胺可以按照WO 2010/043631或Pearl,lrwin A.;Beyer,Donald L.的Reactions of vanillin and its derived compounds.XXI.Amides of vanillic and 3-ethoxy-4-hydroxybenzoic acids,Journal of the American Chemical Society(1953),75,2627-30来制备。

[0043] 具有式II(X＝O)的酸酐可按照Z.Ahmadzadeh等人的Cu-MOF:an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of symmetric anhydrides via the C-H bond activation of aldehydes,RSC Adv.,2018,8,24203-24208来合成。

[0044] 优选的实施方案规定,基团R可选自

[0045] 直链或带支链的饱和或不饱和烃基,优选具有至少6个碳原子,特别优选具有6、8、9、10、11、12、13、14、16、18、20、22、24、26、28或30个碳原子的直链烃基,11-甲基十二烷-1-基、3,7-二甲基-7-辛烯-1-基、(R)-3,7-二甲基辛-6-烯-1-基、2,6-二甲基-2,6-十八烯-8-基、顺式-9-十六烯-1-基、顺式-9-十八烯-1-基、顺式-13-二十二烯-1-基、顺式-9,12-十八二烯-1-基、3,7-二甲基-反式-2,6-辛二烯-1-基、芳香基团如经取代或未经取代的苯基或苄基;或2,3-二羟基丙烷-1-基;

[0046] 直链或带支链的饱和或不饱和烷二基,优选1,2-乙烷二基、1,3-丙烷二基、1,4-丁烷二基、1,5-戊烷二基、1,6-己烷二基、1,8-辛烷二基;直链或带支链的饱和或不饱和的氧杂烷二基,特别是氧杂亚乙基二基或氧杂亚丙基二基,例如,3-氧杂戊烷-1,5-二基、2,2'-(乙烯二氧)二乙烷二基、2,4-二甲基-3-氧杂戊烷-1,5-二基、4-氧杂庚烷-2,6-二基、2-(2-羟基丙基)-1-丙基;1,3-环己烷二基、1,4-环己烷二基;芳香基团,特别是苯-1,4-二基或苯-1,3-二基、2-羟基丙烷-1,3-二基、2-氨基丙烷-1,3-二基;以及

[0047] 衍生自糖醇的二价、三价或四价基团。

[0048] 更优选的是,以下始终相互独立的基团

[0049] R^1是具有1个至6个碳原子的直链或带支链的烷氧基,特别是甲氧基,

[0050] R^2是羟基,以及

[0051] R^3是具有1个至6个碳原子的直链或带支链的烷氧基,特别是甲氧基,或氢。

[0052] 例如,酯(X＝O,式I:n＝0)可衍生自直链或带支链的脂肪醇,优选至少具有6个C原子的脂肪醇,例如己-1-醇、辛-1-醇、壬-1-醇、癸-1-醇、十一-1-醇、月桂醇、十三-1-醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、蜡醇或蜂花醇、棕榈醇、油醇、花生醇、山嵛醇、瓢儿菜醇、木蜡醇、褐煤醇、亚麻醇、异十三醇、香叶醇、玫瑰醇、香茅醇或橙花醇,特别优选的是月桂醇酯和硬脂醇酯。

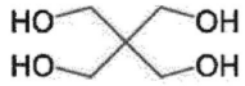
[0053] 当通式I的化合物涉及酰胺时(X＝NH,式I:n＝0),其结构可以衍生自直链或带支链的胺,优选具有至少有6个C原子的胺,如己烷-1-胺、月桂胺或硬脂胺。

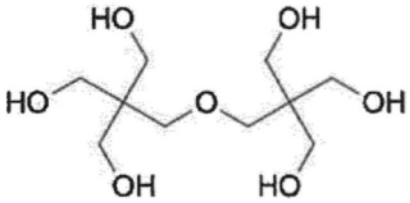
[0054] 二元醇或多元醇的酯(式I:X＝O,n＝0或≠0)或多胺的酰胺(式I:X＝NH,n≠0)也是合适的。

[0055] 二元醇的实例有烷二元醇,如1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇或高于三丙二醇的二元醇同系物。脂环族二元醇的实例有1,4-环己二醇或1,3-环己二醇。

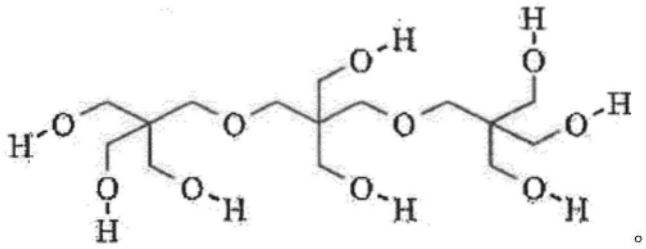
[0056] 苯酚的实例有对苯二酚或间苯二酚。

[0057] 多元醇也是合适的,例如甘油和糖醇,以及下列多元醇:





[0058]

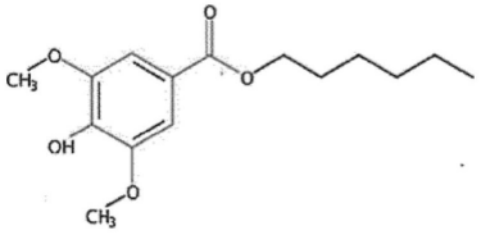


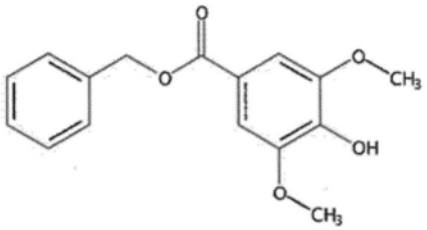
[0059] 二胺的实例有:1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-六亚甲基二胺、1,10-癸二胺或1,12-十二烷二胺。在所述的二官能团或多官能团醇或胺中,OH-或NH_2官能团中的一个、多个或全部可以与上述酸的酸基酯化或形成酰胺键。

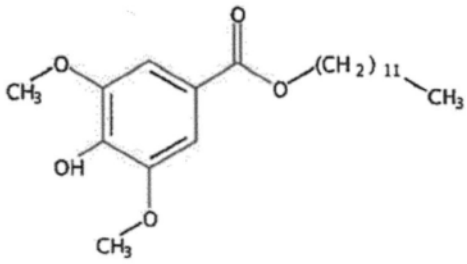
[0060] 特别优选的是季戊四醇的四取代酯。

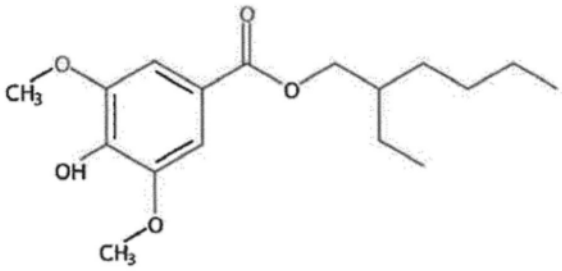
[0061] 具有通式I的化合物的优选代表选自

[0062]

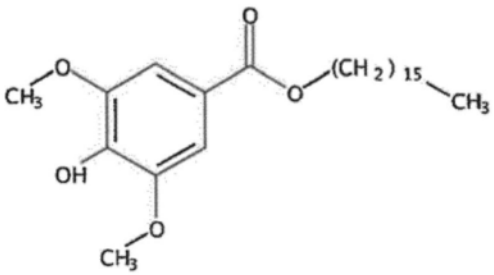


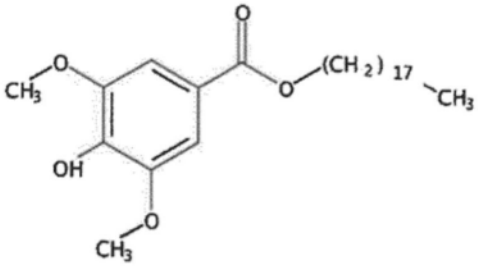


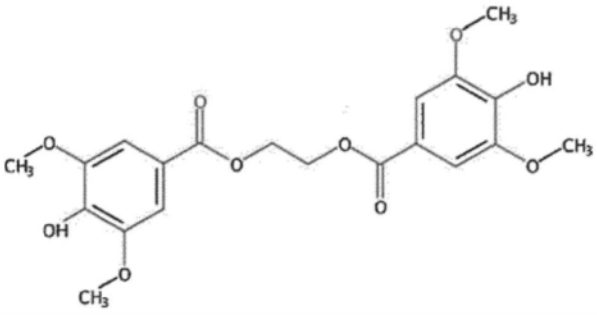


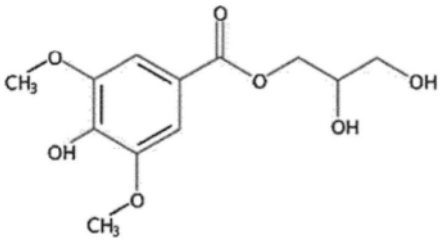


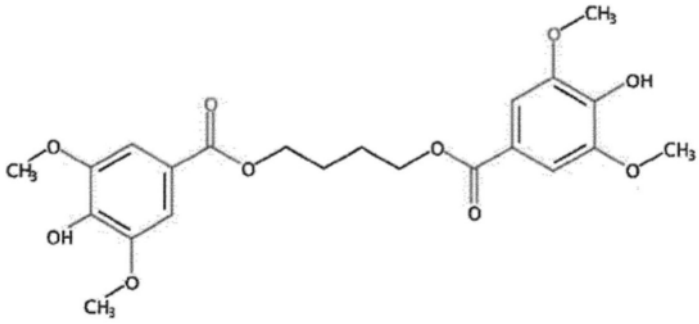
[0063]

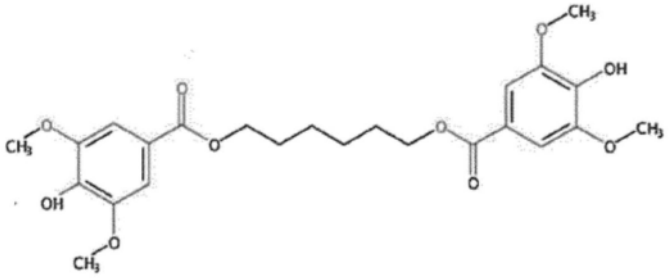




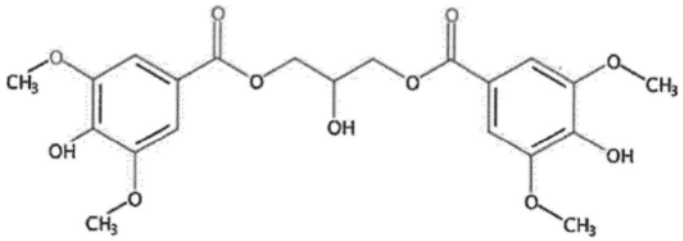


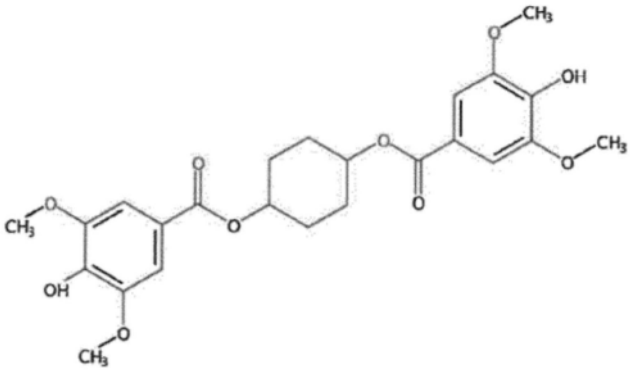


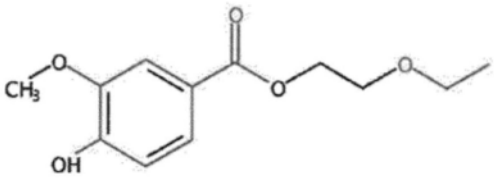


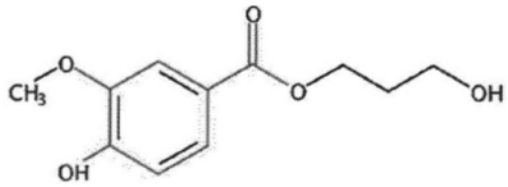


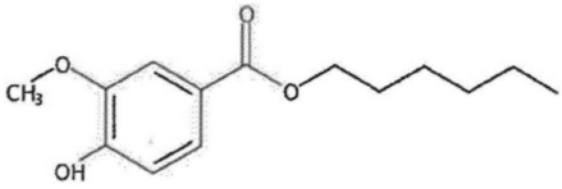
[0064]

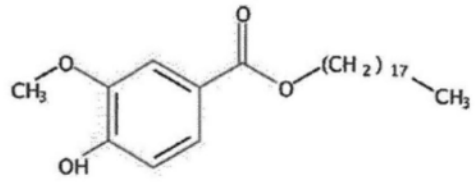




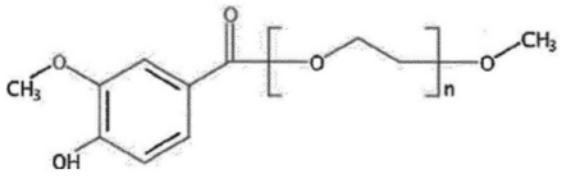




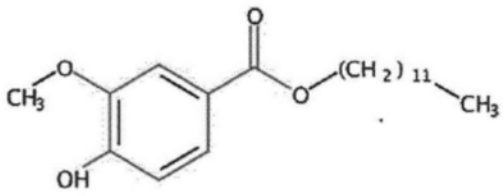


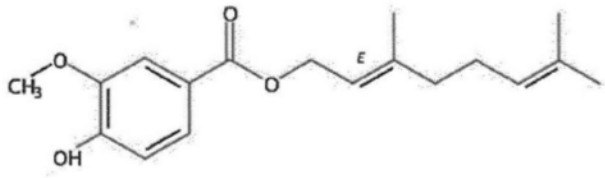


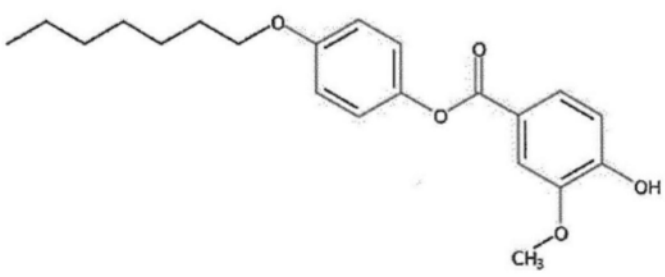
[0065]



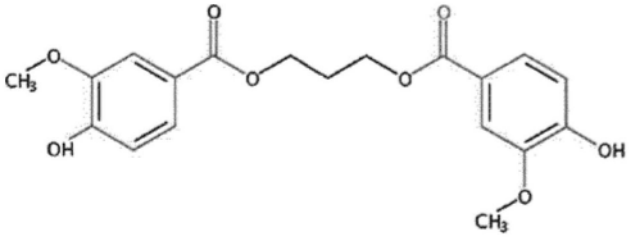
n=1 至 10

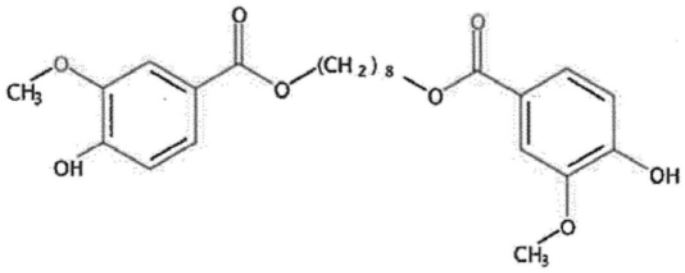


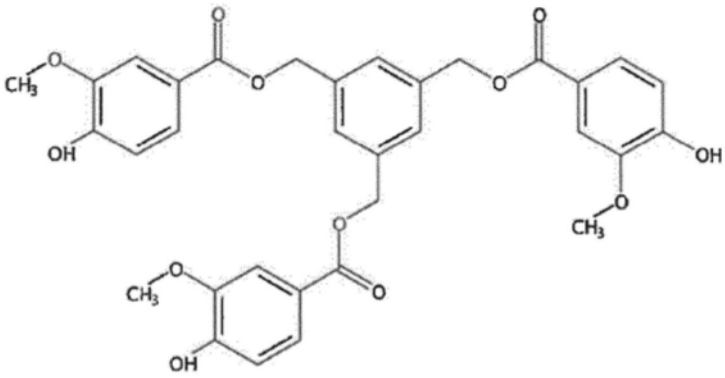


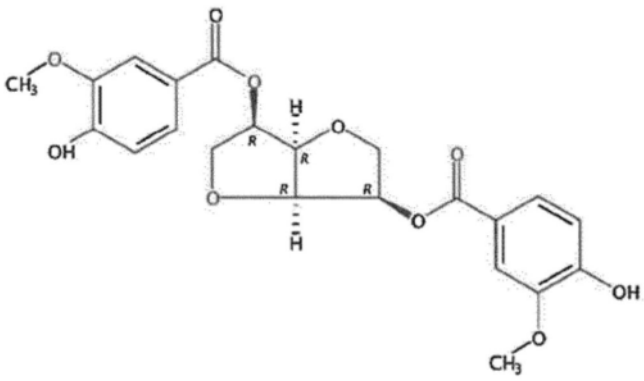


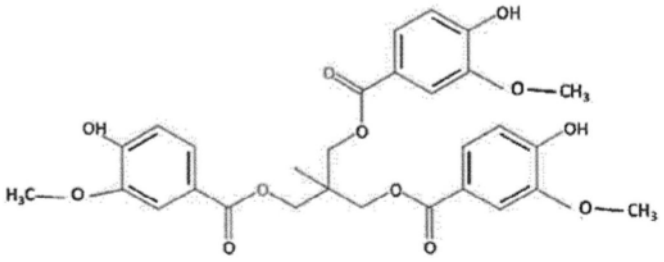
[0066]

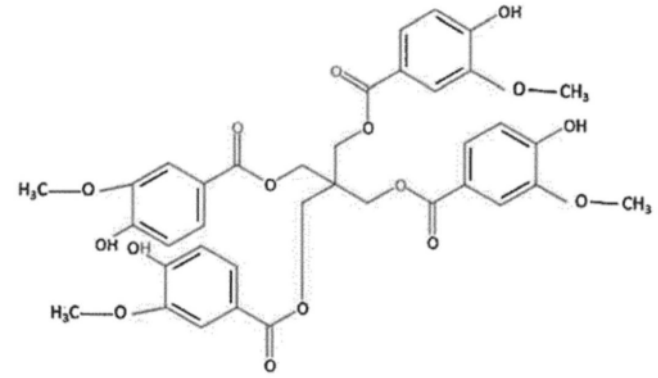


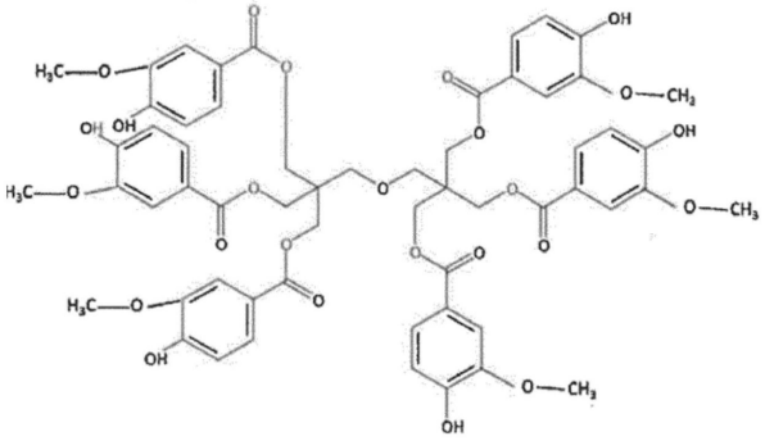




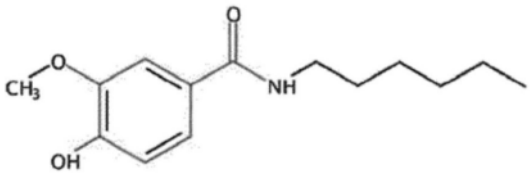


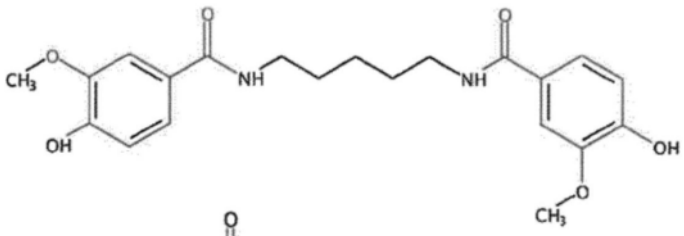


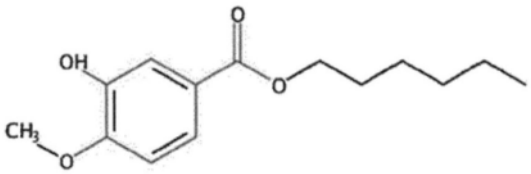


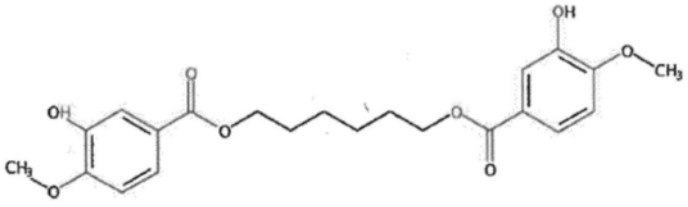


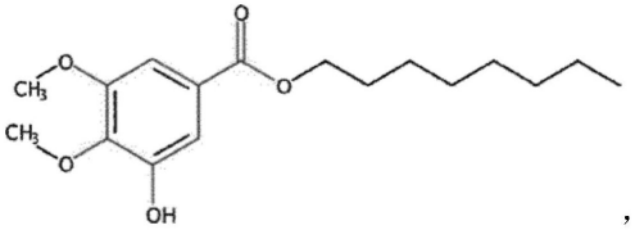
[0067]

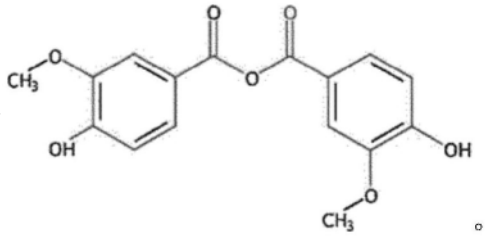




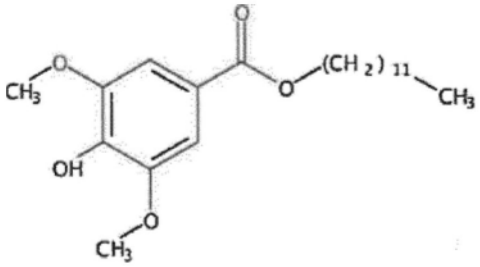


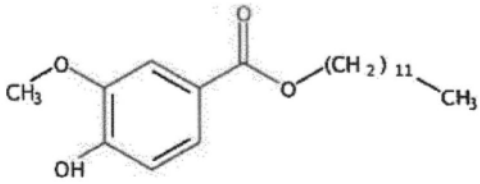


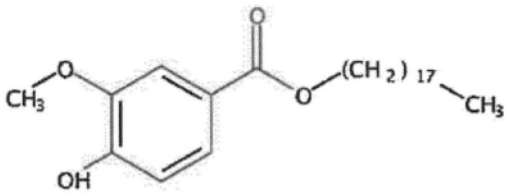
[0068] 

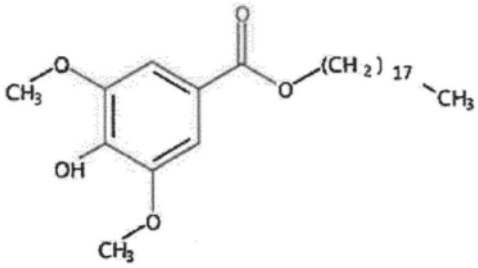
[0069] 且具有通式II的化合物为 。

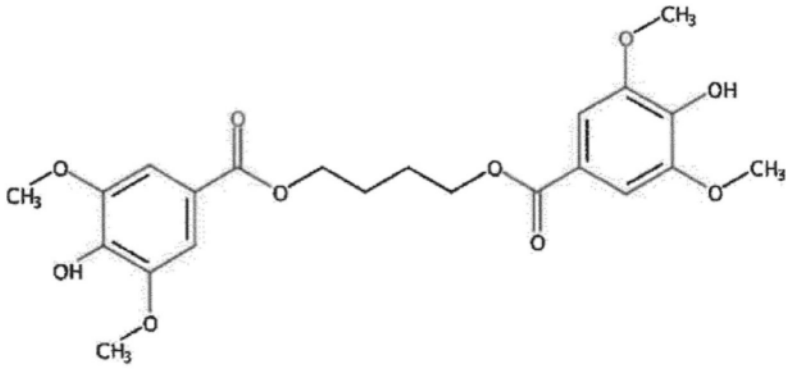
[0070] 最特别优选的是下列化合物：

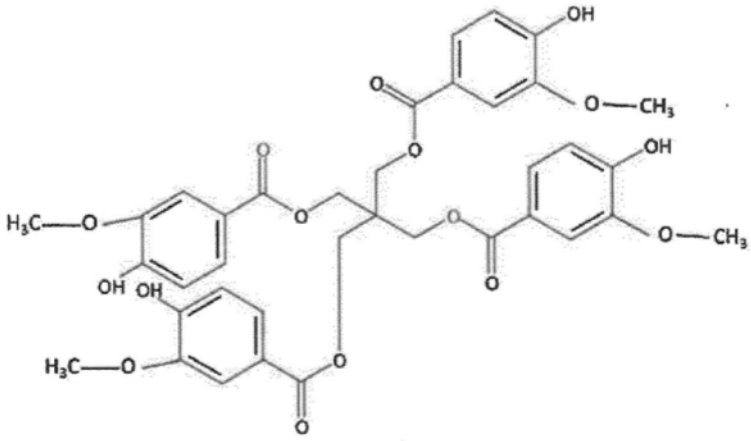
[0071] 



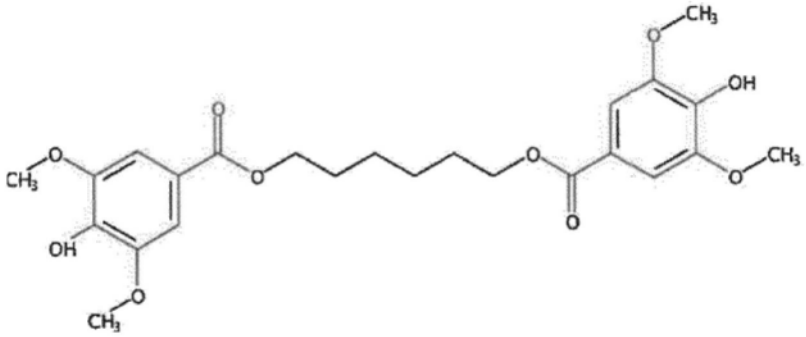


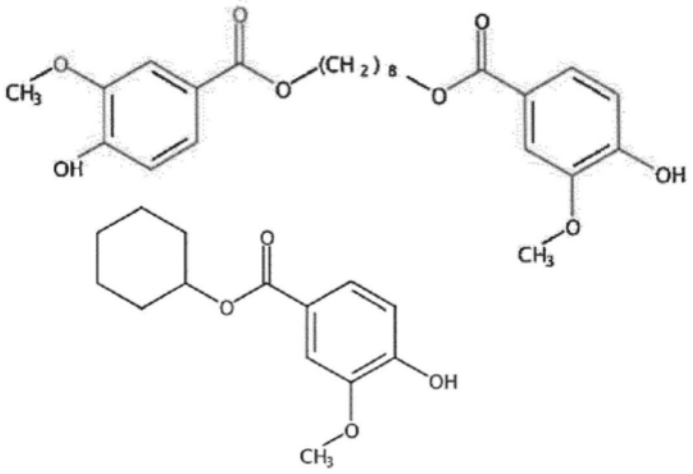


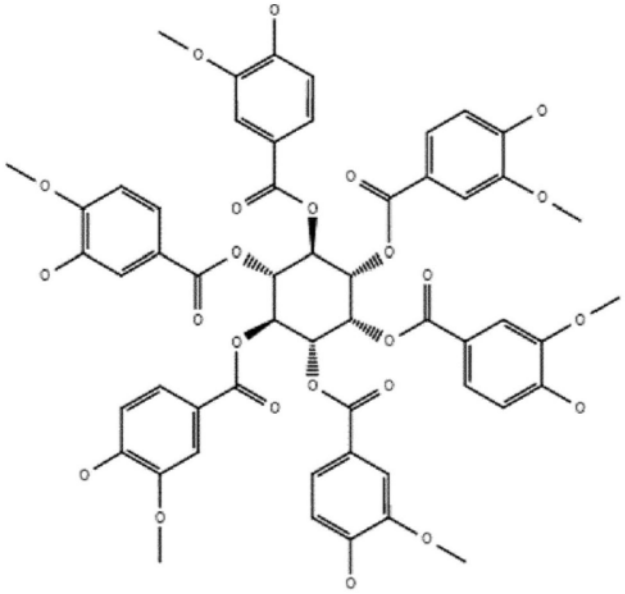


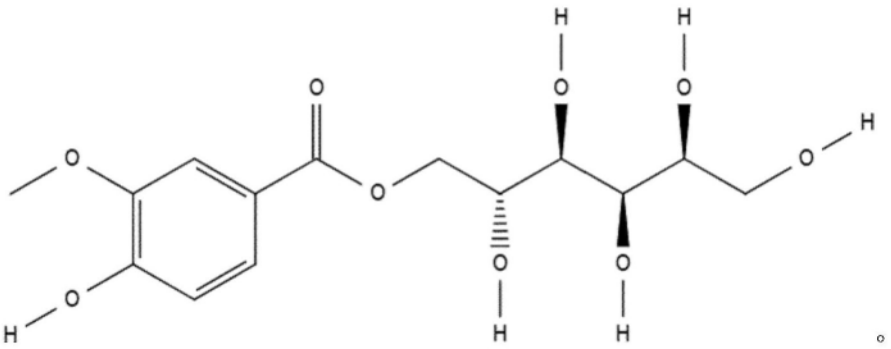


[0072]

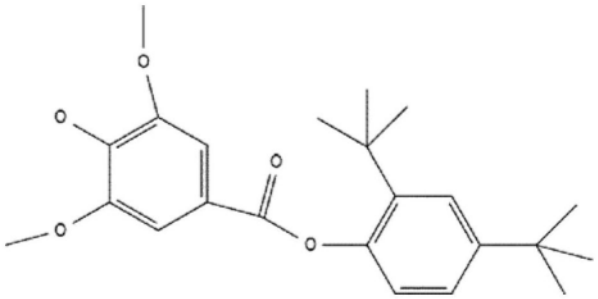


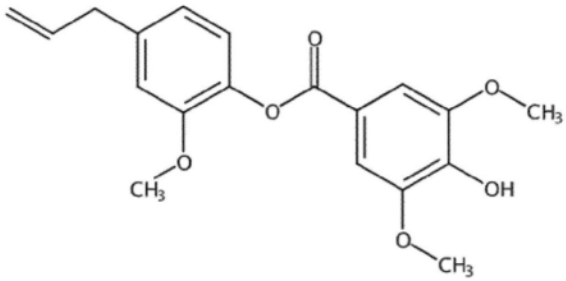


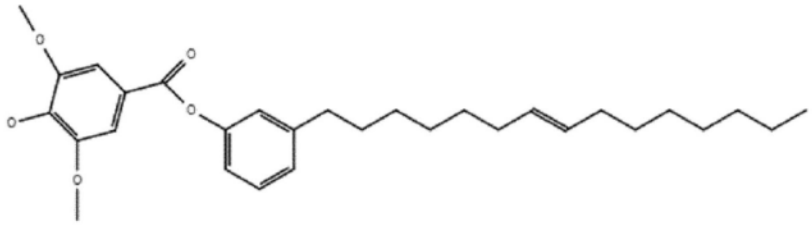
[0073] 



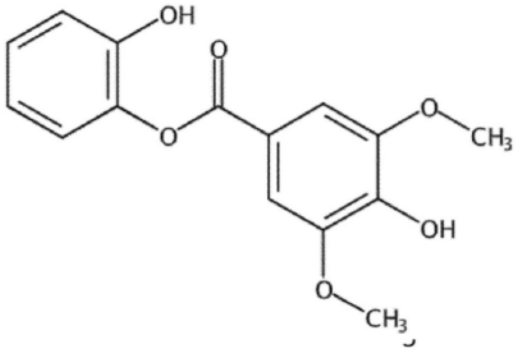
[0074] 此外,优选的芳香族酯或酰胺化合物例如为以下物质:

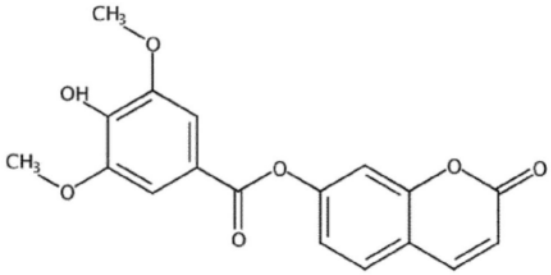
[0075] 

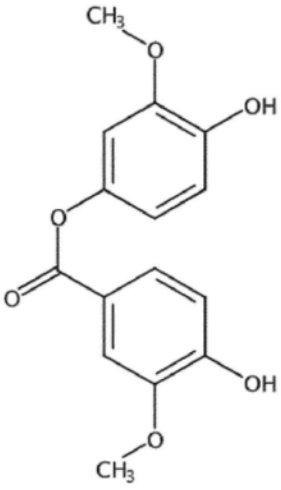


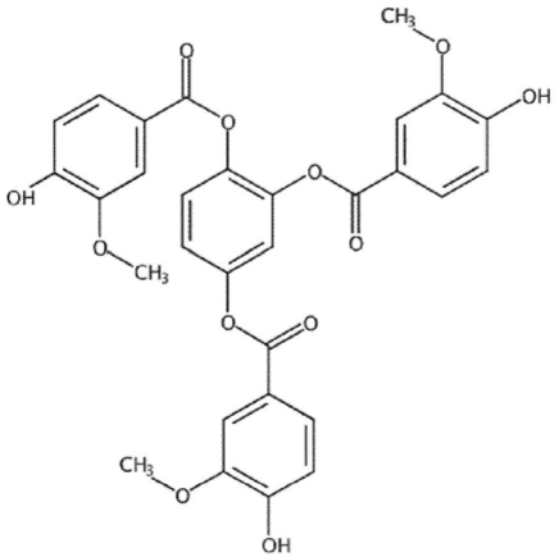


[0076]

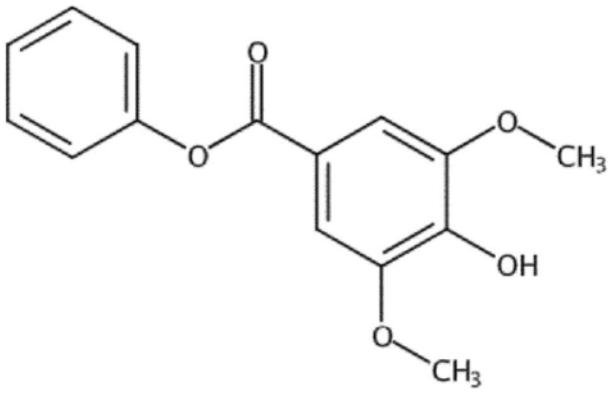


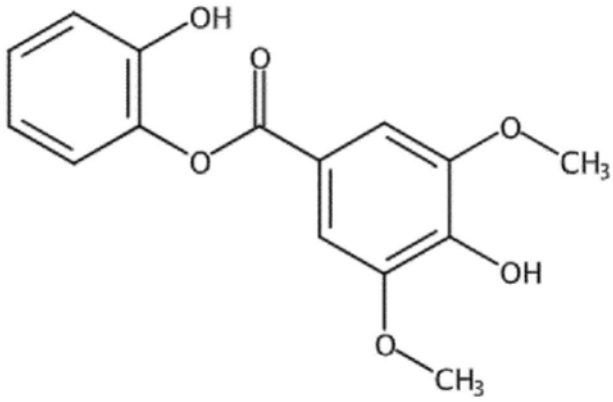


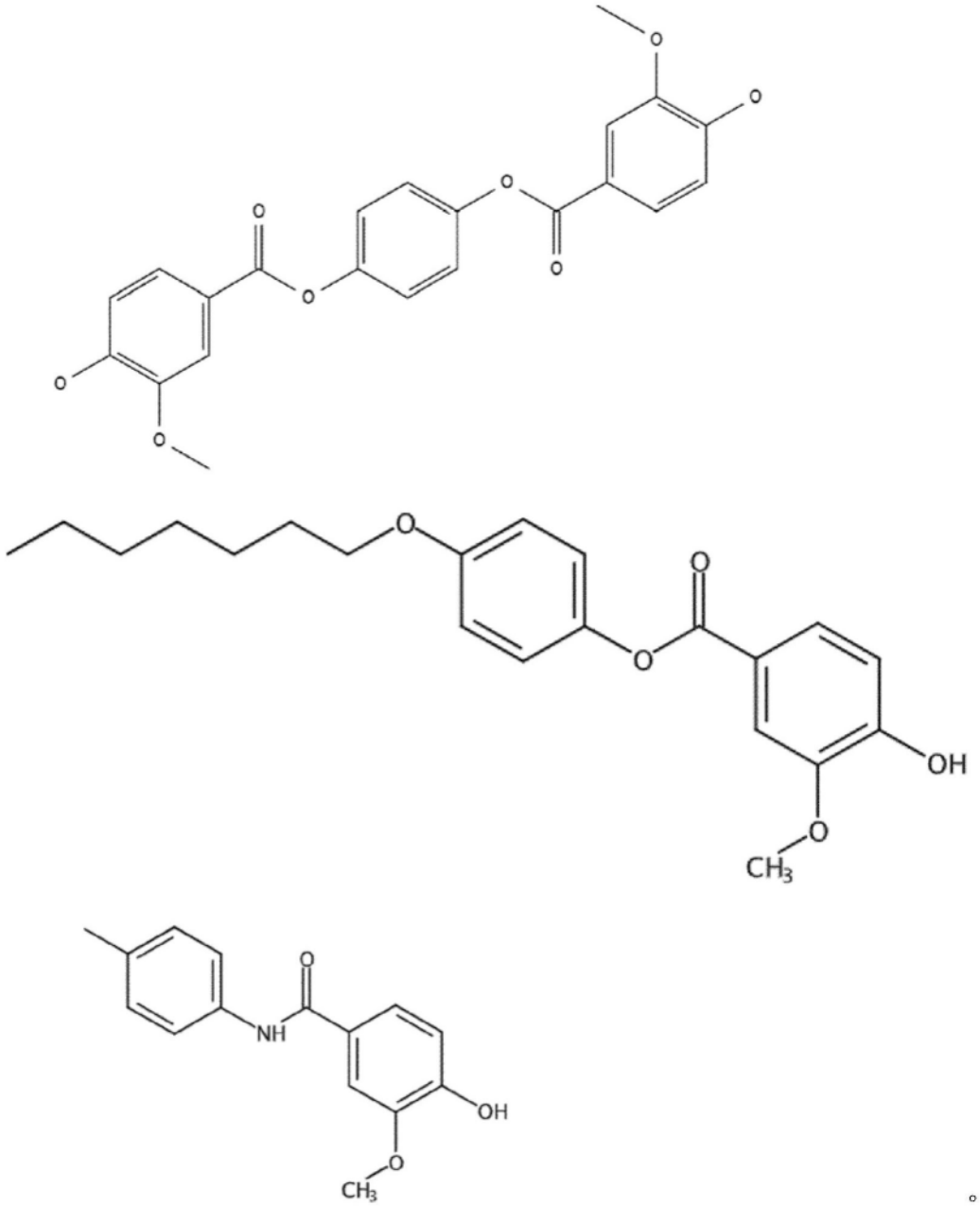




[0077]





[0078] 

。

[0079] 另一个优选的实施方案涉及,塑料中包含0.01至10.00重量%、优选0.02至5.00重量%、特别优选0.05至3.00重量%的重量百分比的具有通式I或II的化合物、或在具有通式I和/或II的多种化合物的混合物的情况下具有通式I和/或II的所有化合物的总和。

[0080] 待稳定的塑料可以例如是热塑性聚合物、热固性聚合物或弹性聚合物。

[0081] 具有通式I和/或II的化合物特别适用于稳定塑料,塑料选自

[0082] a)烯烃或二烯烃的聚合物,如聚乙烯(LDPE、LLDPE、VLDPE、ULDPE、MDPE、

[0083] HDPE、UHMWPE)、茂金属-PE(m-PE)、聚丙烯、聚异丁烯、聚-4-甲基-戊烯-1、聚丁二烯、聚异戊二烯,如天然橡胶(NR)、聚环辛烯、聚亚烷基-一氧化碳共聚物,以及统计结构或嵌段结构形式的共聚物,如聚丙烯-聚乙烯(EP)、EPM或以例如5-亚乙基-2-降冰片烯为共聚单体的EPDM、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯丙烯酸酯如乙烯-丙烯酸丁酯、乙烯-丙烯酸及其盐(离聚物),以及三元共聚物如乙烯-丙烯酸(甲基)丙烯酸酯、接枝聚合物如聚丙烯-接枝-马来酸酐、聚丙烯-接枝-丙烯酸酯、聚乙烯-接枝-丙烯酸酯、聚乙烯-聚丁烯丙烯酸酯-接

枝-马来酸酐、以及共混物如LDPE/LLDPE或用α-烯烃例如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或1-十八烯作为共聚单体制备的长链聚丙烯共聚物，

[0084] b)聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、聚α-甲基苯乙烯、聚乙烯萘、聚乙烯联苯、聚乙烯甲苯、苯乙烯-丁二烯(SB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、苯乙烯-丙烯腈(SAN)、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸酯(ASA)、苯乙烯-乙烯、苯乙烯-马来酸酐聚合物，包括相应的接枝聚合物如苯乙烯接枝至丁二烯、马来酸酐接枝至SBS或SEBS、以及甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯丁二烯和ABS(MABS)的接枝共聚物、以及水合聚苯乙烯衍生物如聚乙烯环己烷，

[0085] c)含卤素聚合物，如聚氯乙烯(PVC)、聚氯丁二烯和聚偏二氯乙烯(PVDC)、氯乙烯和偏二氯乙烯的共聚物或氯乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物、氯化聚乙烯、聚偏二氟乙烯、表氯醇的均聚物和共聚物，特别是与环氧乙烷的共聚物(ECO)，

[0086] d)不饱和酯的聚合物，如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸月桂酯、聚丙烯酸硬脂酯、聚丙烯酸缩水甘油酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺、共聚物如聚丙烯腈-聚丙烯酸烷醇酯，

[0087] e)不饱和醇及其衍生物的聚合物，如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯、聚烯丙基三聚氰胺，

[0088] f)聚缩醛，例如聚甲醛(POM)或与例如丁醛的共聚物，

[0089] g)聚苯乙醚以及与聚苯乙烯或聚酰胺的共混物，

[0090] h)环醚的聚合物，如聚乙二醇、聚丙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚四氢呋喃，

[0091] i)来自羟基封端的聚醚或聚酯与芳香族或脂肪族异氰酸酯如2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯或亚甲基二苯基二异氰酸酯的聚氨酯，特别是线性聚氨酯(TPU)、聚脲，

[0092] j)聚酰胺，如聚酰胺-6、聚酰胺-6.6、聚酰胺-6.10、聚酰胺-4.6、聚酰胺-4.10、聚酰胺-6.12、聚酰胺-10.10、聚酰胺-10.12、聚酰胺-12.12、聚酰胺11、聚酰胺12以及(部分)芳香族聚酰胺，如聚苯二甲酰胺，如由对苯二甲酸和/或间苯二甲酸与脂肪族二胺如六亚甲基二胺或间苯二甲胺制备的聚酰胺，或者由脂肪族二羧酸如己二酸或癸二酸与芳香族二胺如1,4-二氨基苯或1,3-二氨基苯制备的聚酰胺，不同聚酰胺如PA-6和PA 6.6的共混物或聚酰胺和聚烯烃的共混物如PA/PP，

[0093] k)聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚(醚)酮、聚砜、聚醚砜、聚芳砜、聚苯硫醚、聚苯并咪唑、聚乙内酰脲、

[0094] l)脂肪族或芳香族二羧酸与二醇或羟基羧酸的聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTI)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸1,4-环己烷二甲醇酯、聚羟基苯甲酸酯、聚羟基萘二甲酸酯、聚乳酸(PLA)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHV)、聚(丁二酸亚己基酯)、聚(丁二酸四亚甲基)酯、聚己内酯，

[0095] m)聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、及其共混物，如PC/ABS、PC/PBT、PC/PET/PBT、PC/PA，

[0096] n)纤维素衍生物，如硝酸纤维素、醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素，

[0097] o)与例如基于胺、基于酸酐、基于双氰胺、基于硫醇、基于异氰酸酯的硬化剂或催化作用硬化剂的组合组成为双官能或多官能环氧化合物的环氧树脂，

[0098] p)酚类树脂如酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂，

[0099] q)由不饱和二羧酸和二醇与乙烯基化合物例如苯乙烯形成的不饱和聚酯树脂、醇酸树脂，

[0100] r)硅氧烷，例如基于如乙烯基封端的二甲基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷或二苯基硅氧烷的那些，

[0101] s)和上述聚合物的两种或多于两种的混合物、组合物或共混物。

[0102] 如果在a)至r)中指定的聚合物是共聚物，它们可以是统计(“无规”)、嵌段或“梯度”结构的形式。此外，所述聚合物可以是线性、带支链的、星形或超支化结构的形式。

[0103] 如果在a)至r)中提到的聚合物是有规立构聚合物，它们可以以全同立构、立体定向共聚物的形式存在，但也可以以无规立构形式或立体嵌段共聚物的形式存在。

[0104] a)中提到的聚烯烃也可以是交联的，例如交联聚乙烯，然后称为X-PE。

[0105] 此外，这些化合物可用于稳定橡胶和弹性体。这些可以是天然橡胶(NR)或合成橡胶材料。

[0106] 合适的合成橡胶材料特别包括丁二烯(BR)、丁苯橡胶(SBR)、氯丁二烯(CR)、异戊二烯(IR)、异丁烯-异戊二烯、丙烯腈-丁二烯(NBR或氢化形式的HNBR)。其他合适的橡胶和弹性体还有乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)和乙烯-丙烯共聚物(EPM)、聚酯-聚氨酯(AU)、聚醚-聚氨酯(EU)和硅酮(MQ)。

[0107] 除了原生材料外，塑料还可以是回收塑料，例如来自工业收集物如生产废料的塑料，或来自家庭或回收收集物的塑料。

[0108] 此外，特别优选的聚合物是来自可再生原料的聚合物，例如聚乳酸(PLA)、聚羟基丁酸(PHB)、聚羟基戊酸(PHV)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚丁二酸丁二醇酯-共-己二酸酯(PBSA)、聚丁二酸乙二醇酯、聚丁二酸四亚甲酯。

[0109] 此外，在a)至r)中提到的聚合物可以具有非结晶形态和(部分)结晶形态

[0110] 优选地，塑料是热塑性塑料，特别优选的聚合物为烯烃或二烯烃聚合物以及聚苯乙烯聚合物。

[0111] 另一类优选聚合物是聚酰胺和聚酯。

[0112] 另一个优选的实施方案规定，当使用时，塑料中包含或者添加至少一种其它添加剂，该添加剂选自主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂，特别是选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、硫醇、酚类抗氧化剂、空间位阻胺、羟胺及其混合物或组合物的主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、基于羟胺的稳定剂、基于苯并呋喃酮的稳定剂、成核剂、增韧剂、增塑剂、润滑剂、流变改性剂、扩链剂、加工助剂、颜料、染料、增白剂、抗菌剂、抗静电剂、助滑剂、防结块剂、偶联剂、分散剂、增溶剂、除氧剂、除酸剂、共稳定剂、标记剂和防雾剂。

[0113] 其中至少一种添加剂优选地选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、亚硫酸酯、多元醇、除酸剂、位阻胺及其混合物和组合物。

[0114] 主抗氧化剂作为H-供体和自由基清除剂，从而阻断聚合物中自由基的自氧化过程。合适的主抗氧化剂包括酚类抗氧化剂、(部分)芳香胺、羟胺和内酯。

[0115] 合适的合成酚类抗氧化剂例如为：

[0116] 烷基化的单酚，如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二

环戊基-4-甲基苯酚、2-(α-甲基环已基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二-十八烷基-4-甲基苯酚、2,4,6-三环已基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚、直链或带支链的壬基苯酚如2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚及其混合物;

[0117] 烷基硫代甲基苯酚,如2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚、2,6-二-十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚;

[0118] 对苯二酚和烷基化的对苯二酚,如2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔戊基对苯二酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二叔丁基对苯二酚、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;

[0119] 生育酚,如α-生育酚、β-生育酚、γ-生育酚、δ-生育酚及其混合物(维生素E);

[0120] 羟基化的硫代二苯醚,如2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(3,6-二仲戊基苯酚)、4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟苯基)二硫化物;

[0121] 亚烷基双酚,如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α-甲基环已基)苯酚]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环已基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、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(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇-双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷、1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷;

[0122] O-苄基、N-苄基和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、十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基-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)硫化物、异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯;

[0123] 羟基苄基化的丙二酸酯,如二-十八烷基-2,2-双(3,5-二叔丁基-2-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)苯基]-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯;

[0124] 芳香族羟基苄基化合物,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)苯酚;

[0125] 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)-1,2,3-三嗪、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-羟基苯乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)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;

[0126] 苄基膦酸酯,如2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二-十八烷基酯、5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸二-十八烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙酯的钙盐;

[0127] 酰基氨基酚,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;

[0128] β-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,该一元醇或多元醇例如为甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、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)草酰胺、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;

[0129] β-(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,该一元醇或多元醇例如为甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、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)草酰胺、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、3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷;

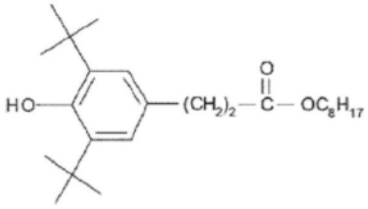
[0130] β-(3,5-二环己基-4-羟苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,该一元醇或多元醇例如为甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷;

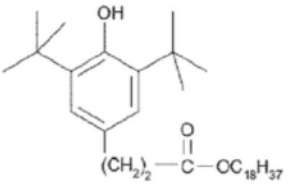
[0131] β-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)乙酸与一元醇或多元醇的酯,该一元醇或多元醇例如为甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷;

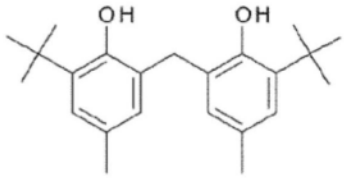
[0132] β-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸的酰胺,如N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)酰肼、N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺(Naugard®XL-1,由Uniroyal销售);

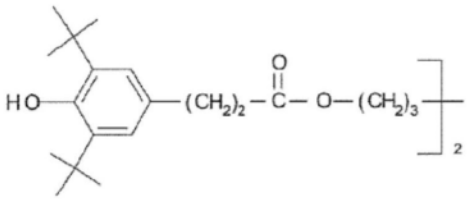
[0133] 维生素C

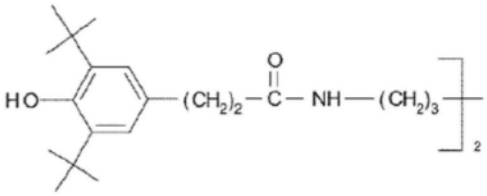
[0134] 特别优选的酚类抗氧化剂为：

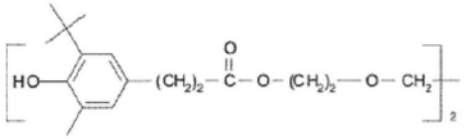


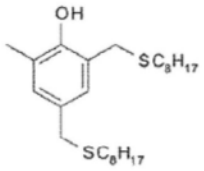


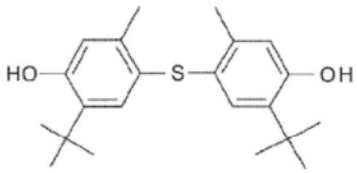




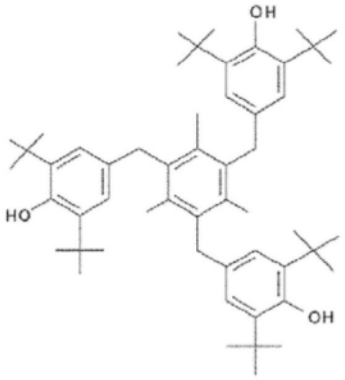


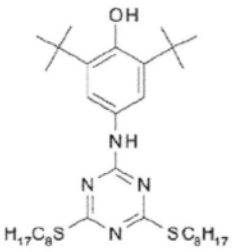


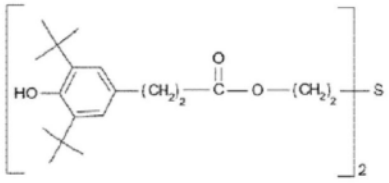


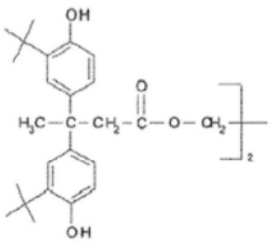


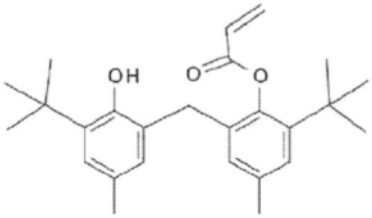
[0135]

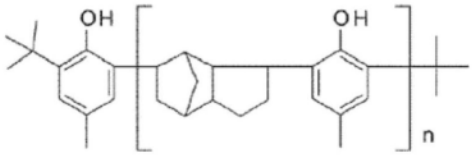




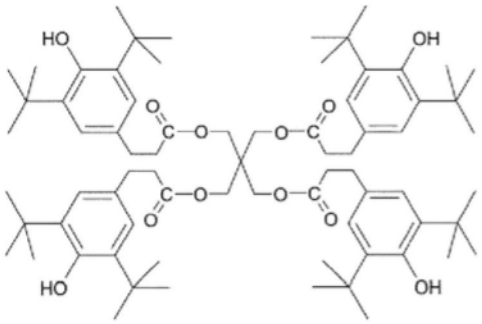
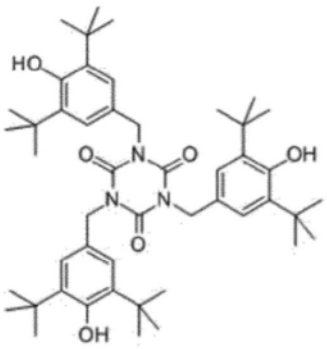
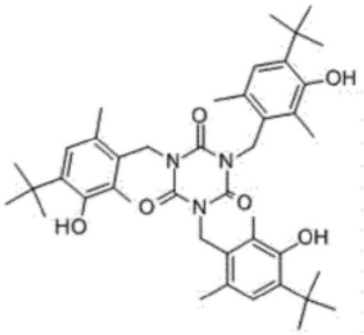
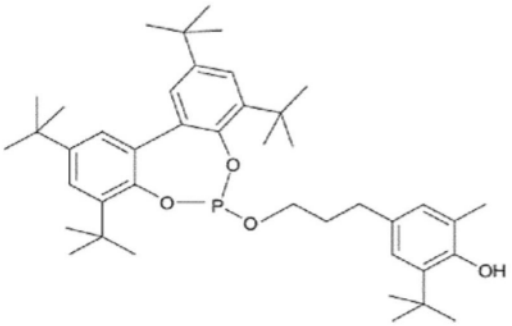
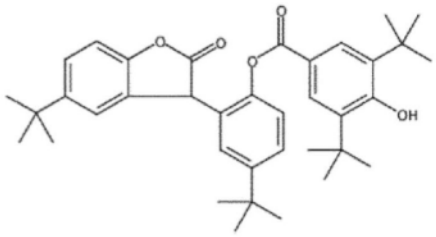








[0136]

[0137] 其它特别优选的酚类抗氧化剂基于可再生原料,例如,生育酚(维生素E)、生育三烯酚、生育单烯酚、类胡萝卜素、羟基酪醇、黄酮醇如白杨素、槲皮素、橙皮苷、新橙皮苷、柚皮苷、桑色素、山奈酚、非瑟酮、花青素如飞燕草素和锦葵色素、姜黄素、鼠尾草酸、鼠尾草酚、迷迭香酸、白藜芦醇和单宁。

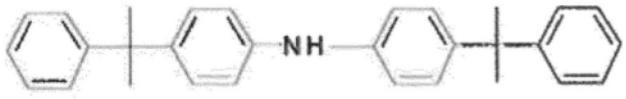
[0138] 合适的抗氧化剂的实例为:

[0139] N,N'-二异丙基-对苯二胺、N,N'-二仲丁基-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二环己基-对苯二胺、N,N'-二苯基-对苯二胺、N,N'-双(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、N-环己基-N'-苯基-对苯二胺、4-(对甲苯磺酰基)二苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化的二苯胺,例如p,p'-二叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二烷酰基氨基苯酚、4-十八烷酰基氨基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、2,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷、1,2-

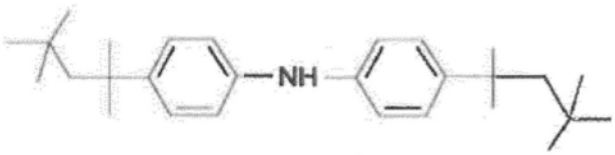
双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-双(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化的N-苯基-1-萘胺、单烷基化和二烷基化的叔丁基二苯胺/叔辛基二苯胺的混合物、单烷基化和二烷基化的壬基二苯胺的混合物、单烷基化和二烷基化的十二烷基二苯胺的混合物、单烷基化和二烷基化的异丙基二苯胺/异己基二苯胺的混合物、单烷基化和二烷基化的叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单烷基化和二烷基化的叔丁基吩噻嗪/叔辛基吩噻嗪的混合物、单烷基化和二烷基化的叔辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯,以及其混合物或组合。

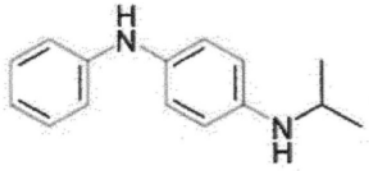
[0140] 优选的胺类抗氧化剂为:N,N'-二异丙基-对苯二胺、N,N'-二仲丁基-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二环己基-对苯二胺、N,N'-二苯基-对苯二胺、N,N'-双(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、N-环己基-N'-苯基-对苯二胺。

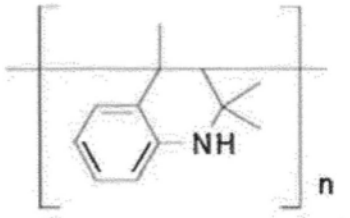
[0141] 特别优选的胺类抗氧化剂为具有以下结构的胺类抗氧化剂:



[0142]



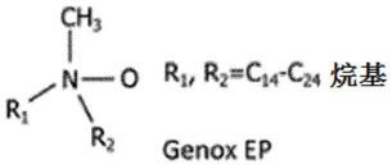




。

[0143] 优选的羟胺或N-氧化物(硝酮)的实例为N,N-二烷基羟胺、N,N-二苄基羟胺、N,N-二月桂基羟胺、N,N-二硬脂基羟胺、N-苄基-α-苯基硝酮、N-十八烷基-α-十六烷基硝酮和根据下式的Genox™ EP(SI Group):

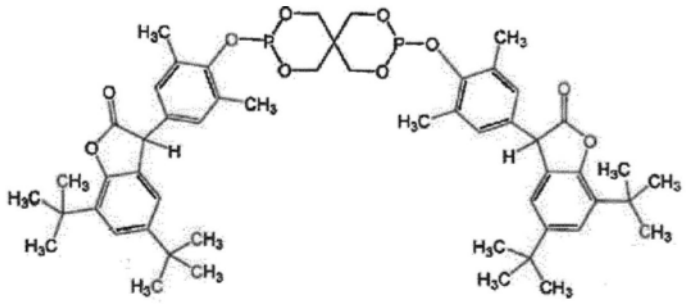
[0144]



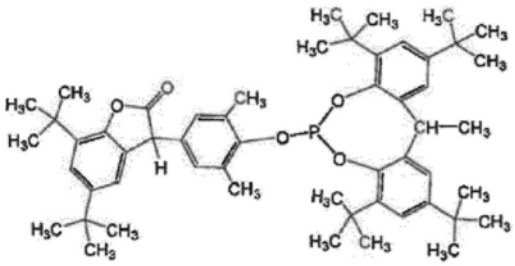
。

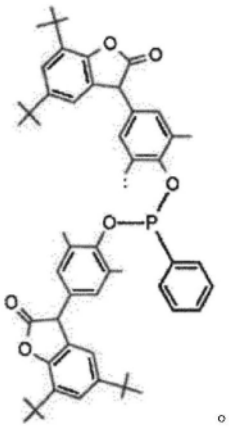
[0145] 合适的内酯的实例有苯并呋喃酮和吲哚啉酮,例如,苯并呋喃酮和吲哚酮,特别是3-(4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、5,7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并呋喃-2-酮、3,3'-双[5,7-二叔丁基-3-(4-(2-羟基乙氧基]苯基)苯并呋喃-2-酮)、5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并呋喃-2-酮、3-(4-乙酰氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、3-(3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5,

7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮以及还含有亚磷酸酯基团的内酯如



[0146]

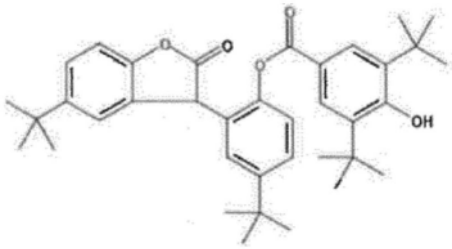




。

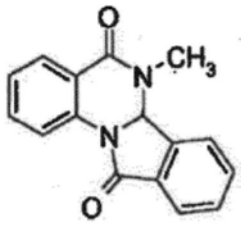
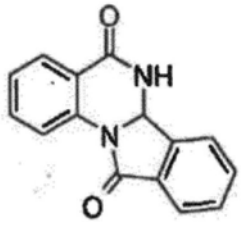
[0147] 特别优选的内酯具有如下结构：

[0148]

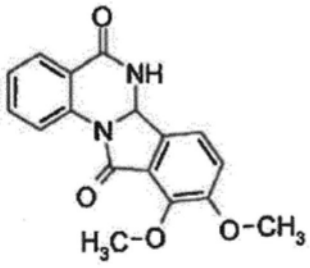
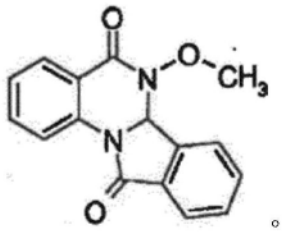


。

[0149] 另一类合适的抗氧化剂是异吲哚并[2,1-A]喹唑啉,如

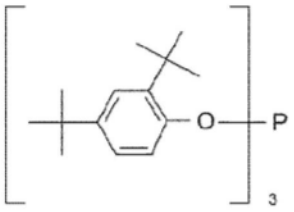
[0150]

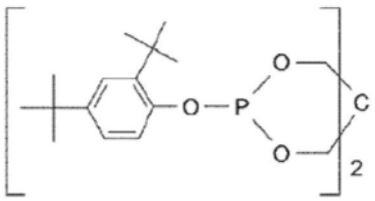



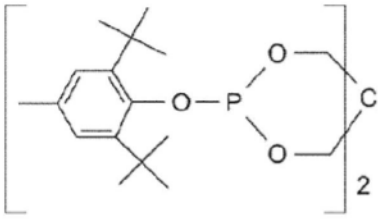
[0151] 次要抗氧化剂主要通过分解过氧化氢来稳定塑料。

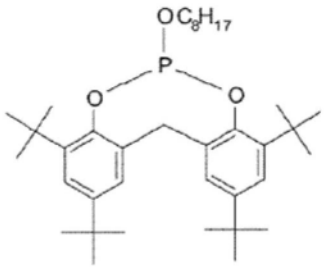
[0152] 合适的次要抗氧化剂特别是亚磷酸酯或亚膦酸酯，如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷醇酯、亚磷酸苯基二烷醇酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸-三-十八烷醇酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三(叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂膦、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、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂膦、2,2',2"-次氮基[三乙基-三(3,3",5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,2-二氧杂磷杂环丙烷。

[0153] 特别优选的亚磷酸酯为：

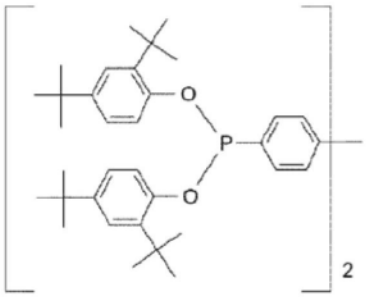


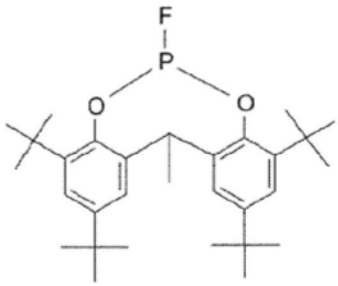


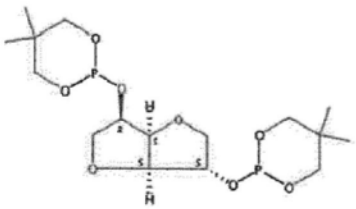


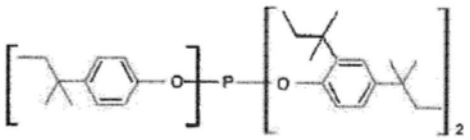


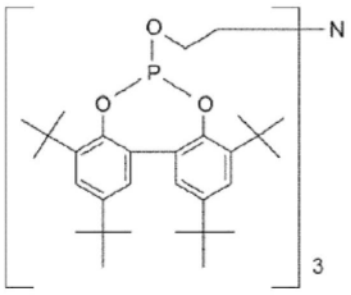
[0154]

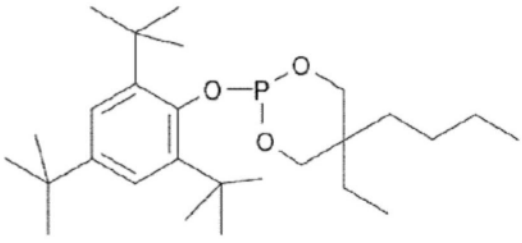


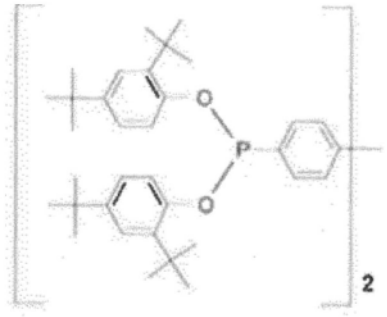


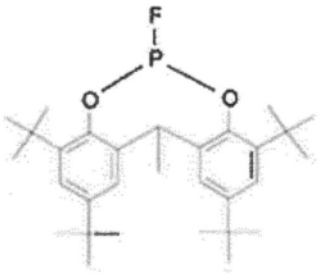




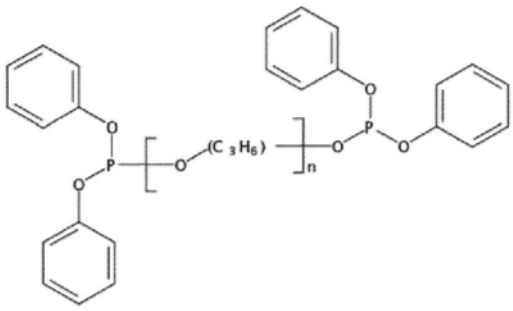


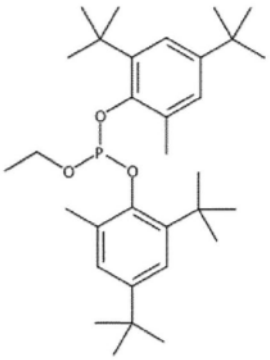






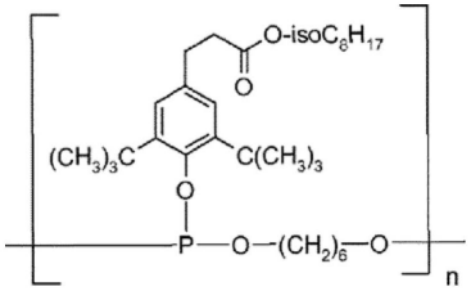
[0155]





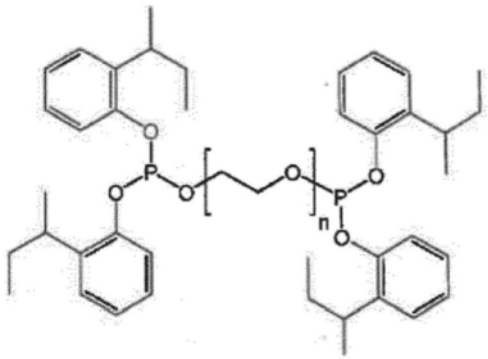
[0156] 其中n＝1至100

[0157]



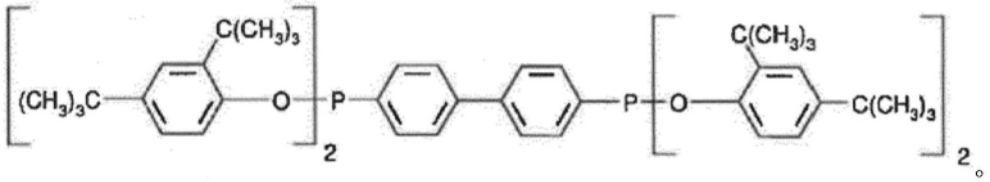
[0158] 其中n＝3至100

[0159]

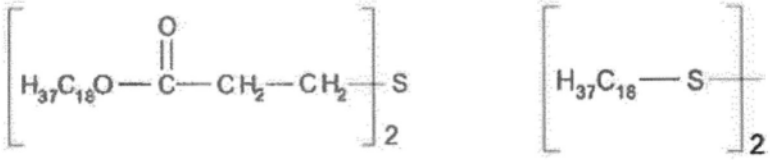


[0160] 其中n＝3至100。

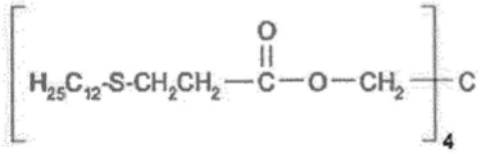
[0161] 优选的亚膦酸酯为：

[0162] 

[0163] 其它合适的次要抗氧化剂为硫化合物,例如二硬脂基硫代二丙酸酯、二月桂基硫代二丙酸酯、二-十三烷基二硫代丙酸酯、二-十四烷基硫代二丙酸酯、1,1'-[2,2-双[[3-(十二烷基硫代)-1-氧代丙氧基]甲基]-1,3-丙二基]丙酸酯。优选以下结构:



[0164]



[0165] 其它合适的次要抗氧化剂为亚硫酸盐:

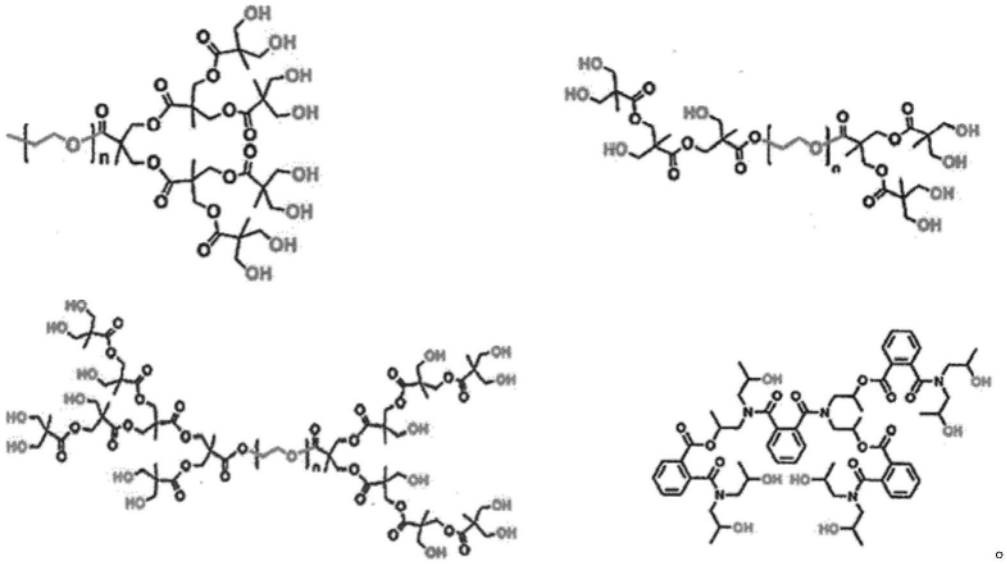
[0166] 优选的亚硫酸盐抗氧化剂为一价金属、二价金属、三价金属或四价金属的无机亚硫酸盐、无机二亚硫酸盐或无机硫代硫酸盐,所述金属优选为碱金属、碱土金属、铝和/或锌,无机亚硫酸盐特别为无水形式。

[0167] 合适的盐特别为亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸锂、亚硫酸钙、亚硫酸镁、亚硫酸铝或亚硫酸锌。其它合适的为硫代硫酸盐,如硫代硫酸钠。

[0168] 合适的填料和增强剂例如为合成或天然物质如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃珠(实心或空心)、滑石粉、云母、高岭土、硫酸钡、金属氧化物和金属氢氧化物、烟尘、石墨、碳纳米管、石墨烯、木粉或天然产物的纤维,如纤维素或合成纤维。其它合适的填料为水滑石、沸石和/或层状硅酸盐,如蒙脱土、膨润土、贝得石、云母、锂蒙脱石、皂石、蛭石、水黑云母、麦羟硅钠石、伊利石、高岭石、硅灰石、凹凸棒石。

[0169] 合适的除酸剂"抗酸剂"为一价金属、二价金属、三价金属或四价金属的盐,优选碱金属、碱土金属、铝或锌的盐,特别是与脂肪酸形成的盐,例如硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌、硬脂酸铝、月桂酸钙、山嵛酸钙、乳酸钙、硬脂酰-2-乳酸钙。其它种类的合适除酸剂为水滑石,特别是基于铝、镁和锌的合成水滑石、水铝钙石、沸石、碱土金属氧化物,特别是氧化钙和氧化镁以及氧化锌,碱土金属碳酸盐,特别是碳酸钙、碳酸镁和白云石,以及氢氧化物,特别是水镁石(氢氧化镁)。

[0170] 其它合适的共稳定剂为多元醇,特别是糖醇或环醇。多元醇是例如季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、短链聚醚多元醇或短链聚酯多元醇,以及具有醇基的超支化聚合物/低聚物或树枝状聚合物,例如:

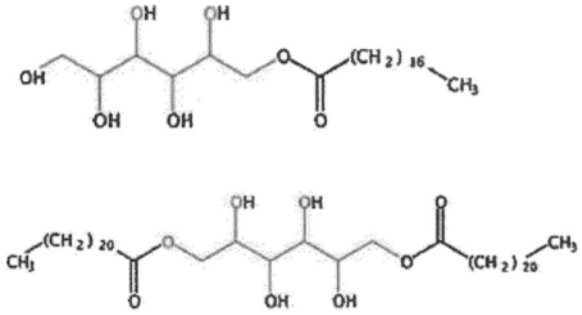
[0171] 

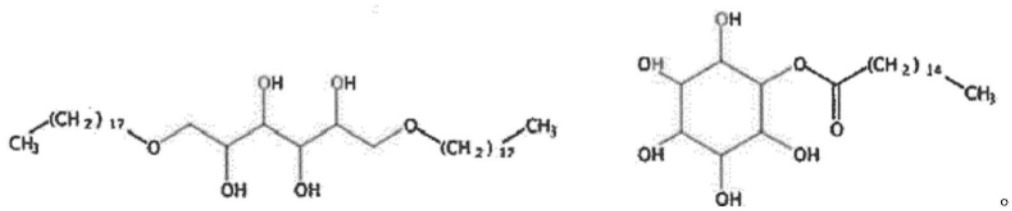
[0172] 优选地,所述至少一种糖醇选自苏糖醇、赤藓糖醇、半乳糖醇、甘露醇、核糖醇、山梨醇、木糖醇、阿拉伯糖醇、异麦芽糖醇、乳糖醇、麦芽糖醇、阿卓糖醇、艾杜糖醇、麦芽三糖醇以及具有多元醇端基的氢化寡糖和氢化多糖及其混合物。特别优选的是选自赤藓糖醇、甘露醇、异麦芽糖醇、麦芽糖醇及其混合物的至少一种优选的糖醇。

[0173] 其它合适的糖醇的实例是庚醇和辛糖醇:内消旋-甘油-别-庚糖醇、D-甘油-D-阿卓糖-庚糖醇、D-甘油-D-甘露糖-庚糖醇、内消旋-甘油-葡萄糖-庚糖醇、D-甘油-D-半乳糖-庚糖醇(甘露庚糖醇),D-甘油-D-葡萄糖-庚糖醇,L-甘油-D-葡萄糖-庚糖醇,D-赤型-L-半乳糖-辛糖醇,D-苏糖型-L-半乳糖-辛糖醇。

[0174] 特别地,所述至少一种环醇可以选自肌醇(myo肌醇、鲨肌醇、D-手性肌醇、L-手性肌醇、黏液肌醇、新肌醇、别肌醇、表肌醇和顺式肌醇)、1,2,3,4-四羟基环己烷、1,2,3,4,5-五羟基环己烷、槲皮醇、槲苷醇(viscumitol)、冰片醇、牛弥菜醇、芒柄花醇、松醇、松果糖醇、白坚木醇、西塞醇(ciceritol)、奎尼酸、莽草酸和链霉菌醇,其中优选myo肌醇。

[0175] 其他合适的共稳定剂是上述糖醇或环醇的酯和醚的衍生物,例如下列化合物:

[0176] 



[0177] 合适的UV吸收剂的实例为基于以下物质的化合物:2-2'羟基苯基)苯并三唑、2-羟

基二苯甲酮、苯甲酸酯、丙烯酸酯、草酰胺和2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪。

[0178] 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑的实例为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、2-(3'-叔丁基-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-基苯酚];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的酯交换产物;[R-CH2CH2-COO-CH2CH2-]-2,其中R＝3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基、2-[2'-羟基-3'-(α,α-二甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α-二甲基苄基)苯基]苯并三唑。

[0179] 合适的2-羟基苯并甲酮的实例为2-羟基苯并甲酮的4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0180] 合适的丙烯酸酯的实例为α-氰基-β,β-二苯基丙烯酸乙酯、异辛基-α-氰基-β,β-二苯基丙烯酸异辛酯、α-甲氧羰基肉桂酸甲酯、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-甲氧羰基-对甲氧基肉桂酸甲酯和N-(β-甲氧羰基-β-氰基乙烯基)-2-甲基吲哚啉。

[0181] 合适的苯甲酸的酯的实例为水杨酸4-叔丁基苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、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。

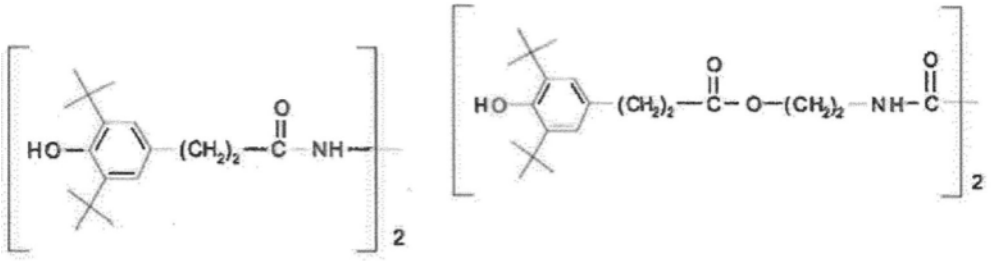
[0182] 合适的草酰胺的实例为4,4'-二辛氧基草酰替苯胺、2,2'-二乙氧基草酰替苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基草酰替苯胺、2,2'-二-十二烷氧基-5,5'-二叔丁基草酰替苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰替苯胺、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰替苯胺及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基草酰替苯胺的混合物、邻-甲氧基-二取代的草酰替苯胺和对-甲氧基-二取代的草酰替苯胺的混合物以及邻-乙氧基-二取代的草酰替苯胺和对-乙氧基-二取代的草酰替苯胺的混合物。

[0183] 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪的实例为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-

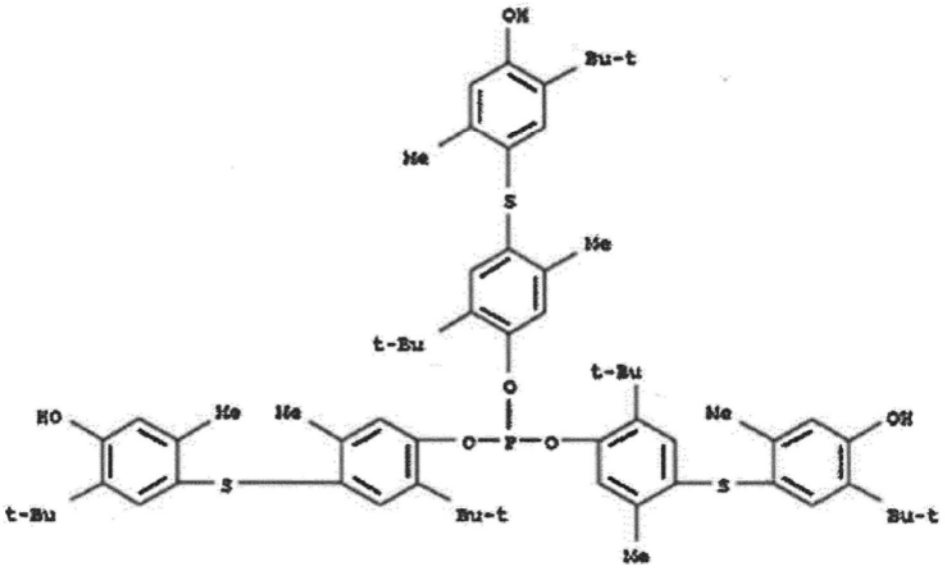
(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基-1,3,5-三嗪。

[0184] 合适的金属减活剂的实例为N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨酰基-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)肼、3-水杨酰基氨基-1,2,4-三唑、双(苯亚甲基)草酰二酰肼、草酰替苯胺、间苯二甲酰二酰肼、癸二酰-双苯酰肼、N,N'-二乙酰基己二酰二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)氧基二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)硫代丙酰二酰肼、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。

[0185] 特别优选的金属减活剂为：



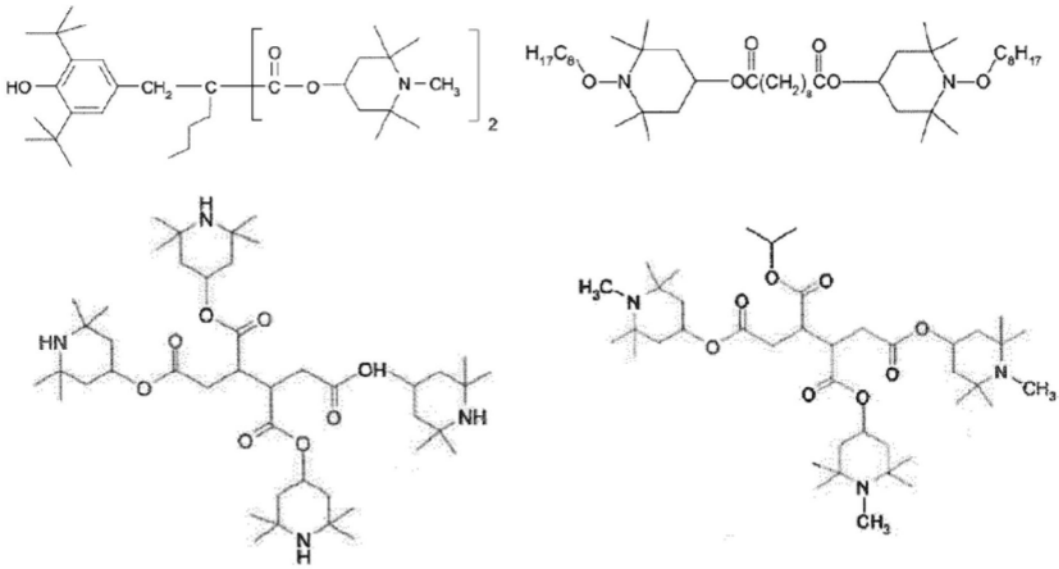
[0186]



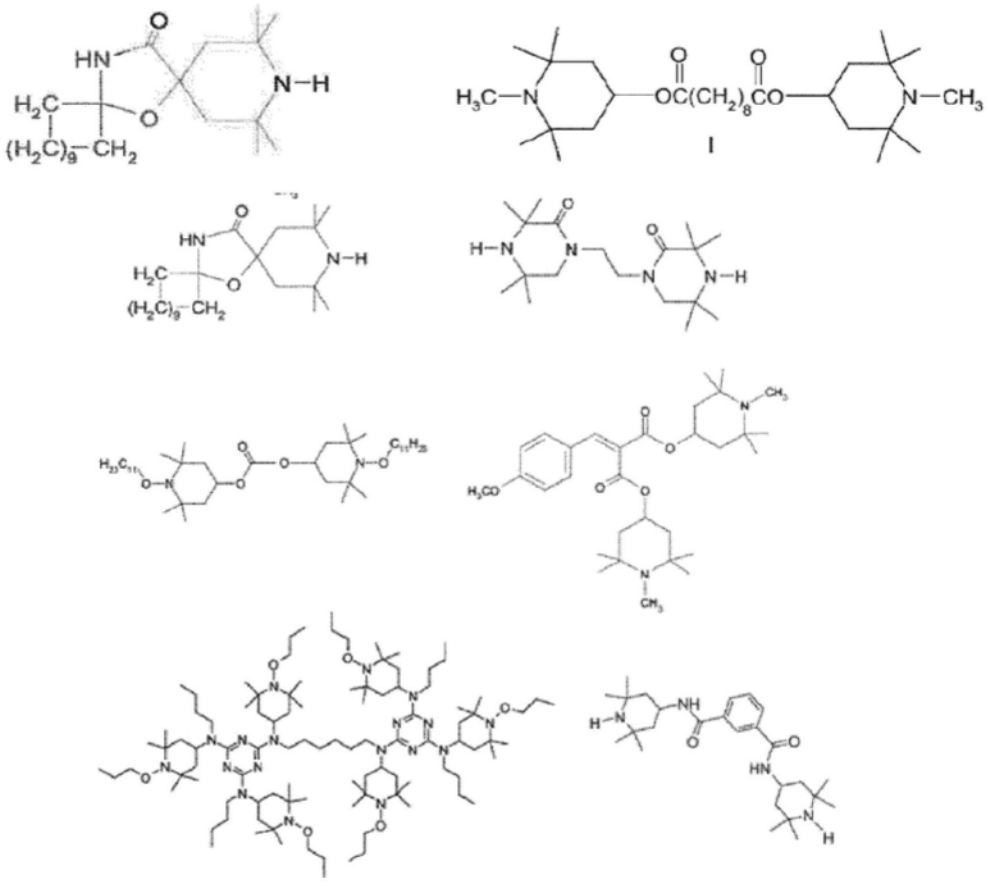
[0187] 空间位阻胺的实例为1,1-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸的缩合产物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶

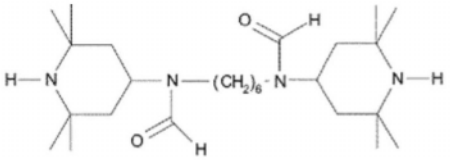
基)己二胺与4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合产物、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氮基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)-双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺与4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合产物、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺-[4,5]癸烷与环氧氯丙烷的反应产物。

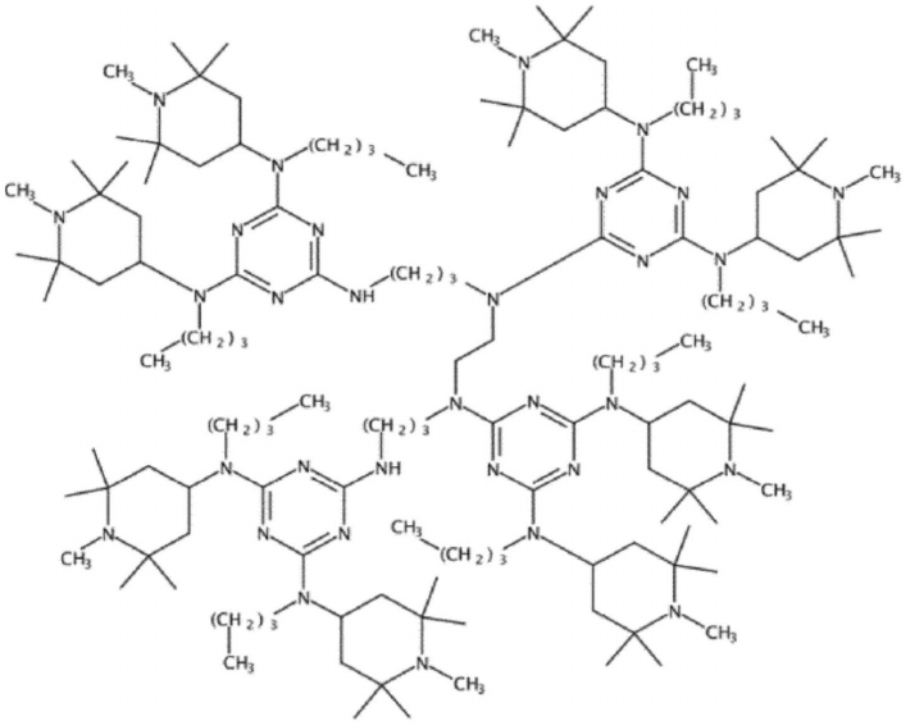
[0188] 特别优选的受阻胺为：



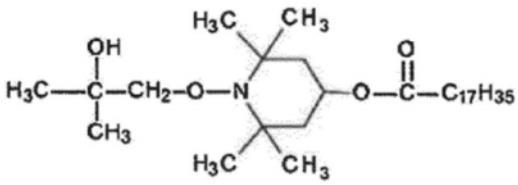
[0189]

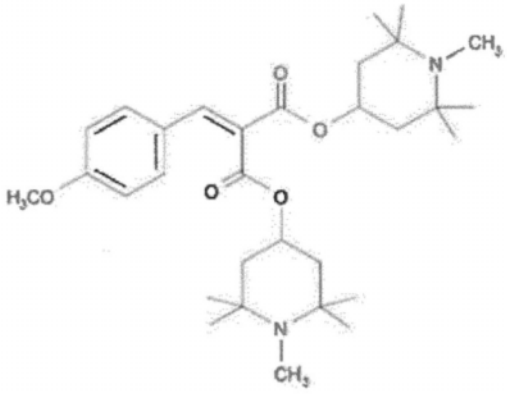


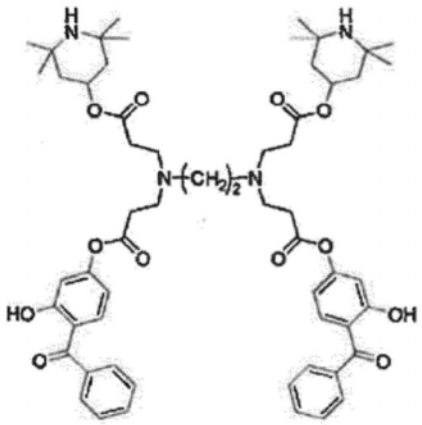


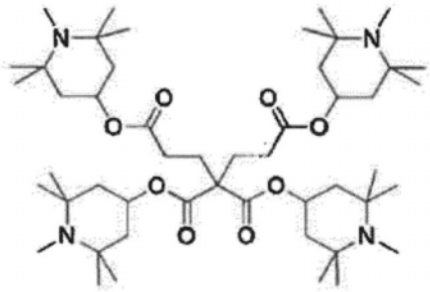


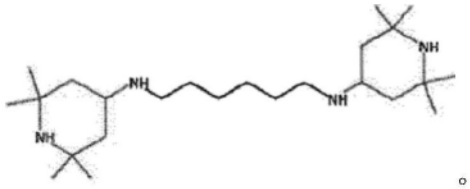
[0190]



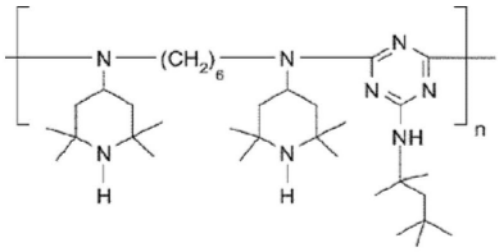


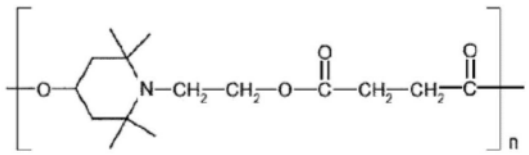


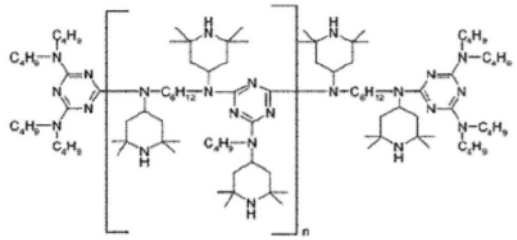


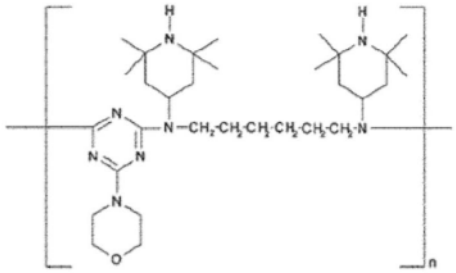
[0191] 

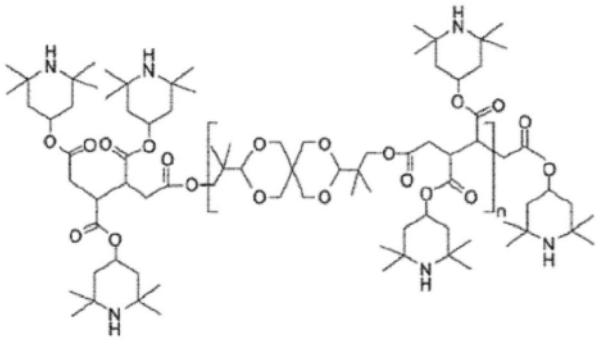
[0192] 优选的寡聚体和受阻胺的聚合物具有以下结构：



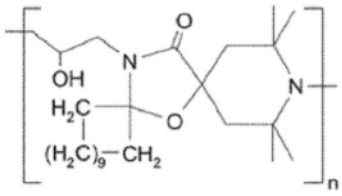


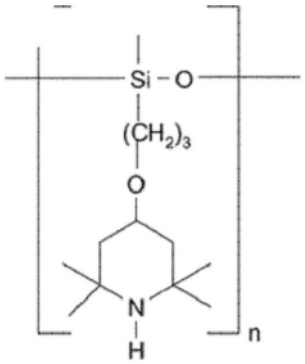
[0193] 



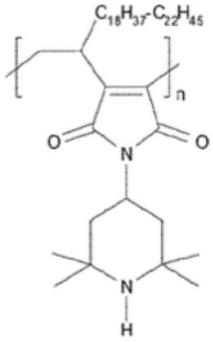


[0194] 其中,在每种情况下n＝2至100,优选2至10

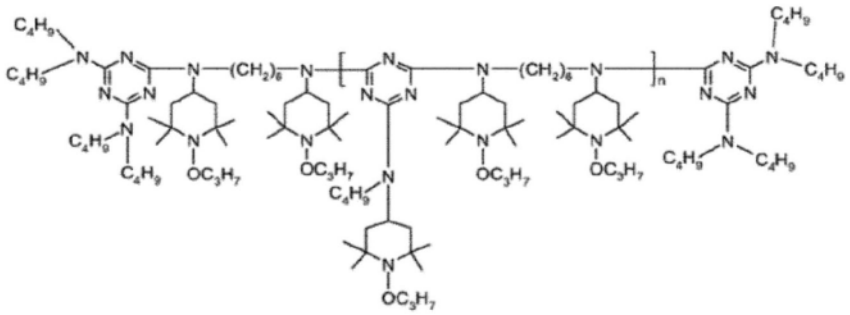
[0195] 

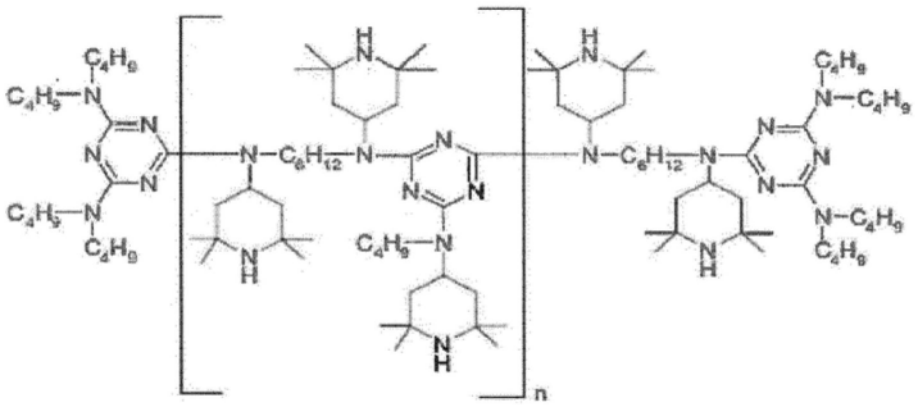


[0196] 其中,在每种情况下n＝2至100,优选3至20

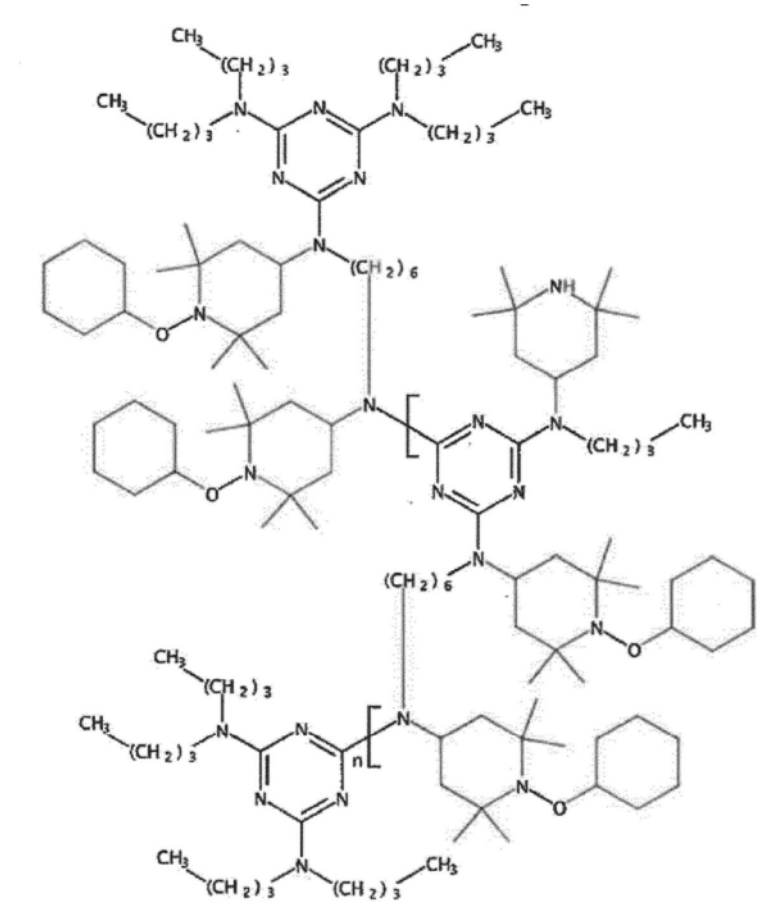
[0197] 

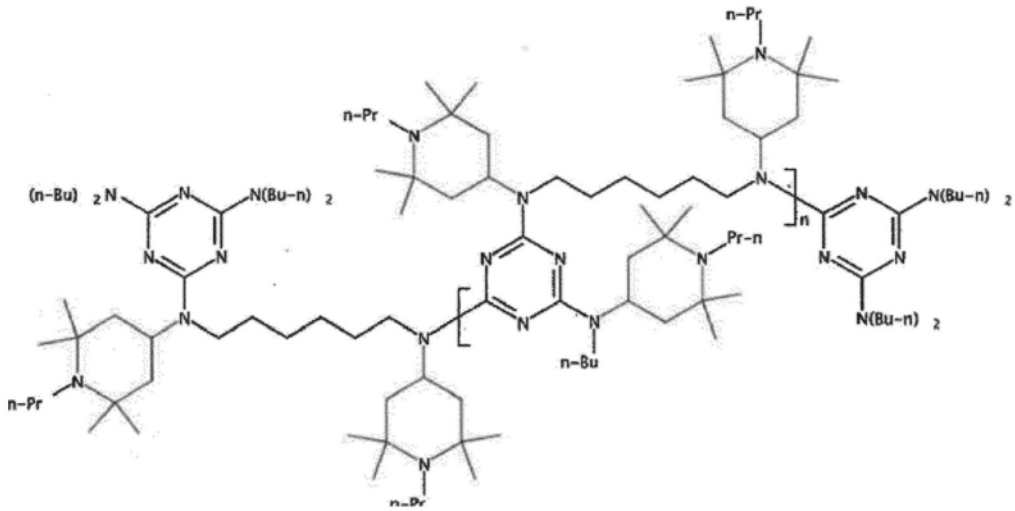
[0198] 其中,在每种情况下n＝3至200,优选5至100



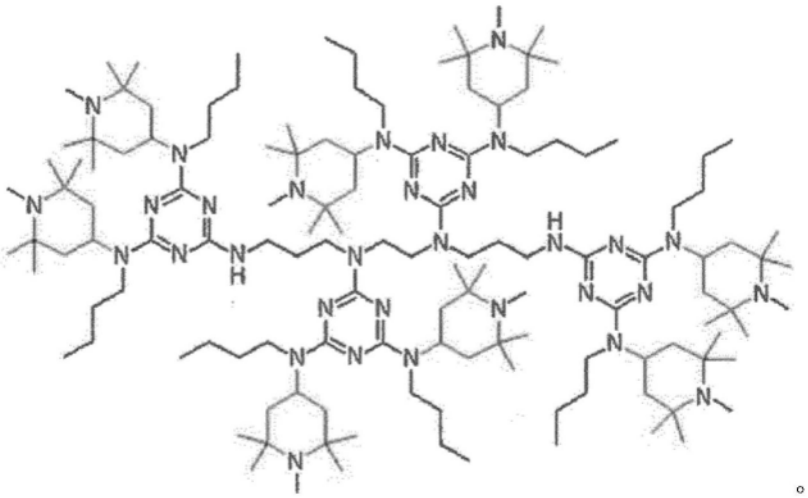
[0199] 

[0200]

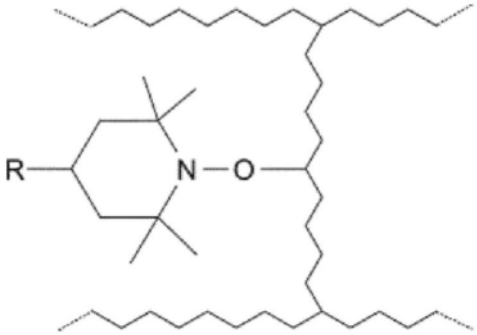




[0201] 其中,在每种情况下n＝1至100,优选2至10,或

[0202] 。

[0203] 其他合适的光稳定剂为具有以下一般结构的Hostanox NOW(制造商:Clariant SE):

[0204] 

[0205] 其中R为-O-C(O)-$C_{15}H_{31}$ or-O-C(O)-$C_{17}H_{35}$。

[0206] 增溶剂例如与热力学上不可混溶的共混物或也与可回收材料混合物一起使用,并且包含被混合的各个共混物组分的结构元素。合适的聚烯烃混合物的增溶剂的实例是由乙烯、丙烯和α-烯烃如1-辛烯组成的烯烃嵌段共聚物。其他增溶剂,特别是用于极性聚合物如PET或聚酰胺与非极性聚合物例如PP或PE的增溶,通常含有衍生自例如马来酸酐、丙烯酸、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的活性基团,是例如聚丙烯-g-马来酸酐、聚乙烯-g-马来酸酐、聚丙烯-g-丙烯酸、聚乙烯-g-丙烯酸、聚(乙烯-共-马来酸酐)、SBS-g-马来酸酐、SEBS-g-马来酸酐、聚乙烯-聚丙烯酸酯-聚甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0207] 合适的分散剂的实例为:

[0208] 聚丙烯酸酯,例如具有长链侧基的共聚物、聚丙烯酸酯嵌段共聚物、烷基酰胺:例如N,N'-1,2-乙烷二基双十八烷酰胺脱水山梨糖醇酯,例如单硬脂基脱水山梨糖醇酯、钛酸酯和锆酸酯,具有官能团的反应性共聚物,例如聚丙烯-共-丙烯酸、聚丙烯-共-马来酸酐、聚乙烯-共-甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚苯乙烯-alt-马来酸酐-聚硅氧烷:例如二甲基硅烷二醇-环氧乙烷共聚物、聚苯基硅氧烷共聚物,两亲共聚物:例如聚乙烯聚环氧乙烷嵌段共聚物、树枝状聚合物,例如含有羟基基团的树枝状聚合物。

[0209] 特别合适的阻燃剂为:

[0210] a)无机阻燃剂,如$Al(OH)_3$、$Mg(OH)_2$、AlO(OH)、$MgCO_3$、层状硅酸盐,如未经改性或经有机改性的蒙脱石或海泡石,复盐,如Mg-Al硅酸盐、POSS(多面体低聚倍半硅氧烷)化合物、碳酸钙镁石、水菱镁矿或埃洛石以及Sb_2O_3、Sb_2O_5、MoO_3、锡酸锌、羟基锡酸锌,

[0211] b)含氮阻燃剂,如三聚氰胺、蜜勒胺、蜜白胺、氰尿酰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺缩合产物或三聚氰胺盐、苯并胍胺、聚异氰脲酸酯、尿囊素、磷腈,特别是氰尿酸三聚氰胺、磷酸三聚氰胺、磷酸二三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、三聚氰胺-金属磷酸盐,如三聚氰胺磷酸铝、三聚氰胺磷酸锌、三聚氰胺磷酸镁以及相应的焦磷酸盐和多磷酸盐、聚[2,4-(哌嗪-1,4-基)-6-(吗啉-4-基)-1,3,5-三嗪]、多磷酸铵、硼酸三聚氰胺、氢溴酸三聚氰胺,

[0212] c)自由基形成剂,如烷氧基胺、羟胺酯、偶氮化合物、次磺酰胺、次磺酰亚胺、二枯基或多枯基、羟基酰亚胺和其衍生物,例如羟基酰亚胺酯或羟基酰亚胺醚,

[0213] d)含磷阻燃剂,如红磷、间苯二酚二磷酸酯、双酚A二磷酸酯及其低聚物、磷酸三苯酯、乙二胺二磷酸盐、次膦酸盐如次磷酸盐及其衍生物,如烷基次膦酸盐,例如二乙基次膦酸铝或二乙基次膦酸锌或次膦酸铝、亚磷酸铝、膦酸铝、膦酸酯、甲烷膦酸的低聚物和高聚物衍生物、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰基菲-10-氧化物(DOPO)及其被取代的化合物,

[0214] e)基于氯和溴的含卤阻燃剂,如多溴化二苯醚,如十溴二苯醚、三(3-溴-2,2-双(溴甲基)丙基)磷酸酯、三(三溴新戊基)磷酸酯、四溴邻苯二甲酸、1,2-双(三溴苯氧基)乙烷、六溴环十二烷、溴化二苯乙烷、三(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯、亚乙基-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)、四溴双酚A、溴化聚苯乙烯、溴化聚丁二烯或聚苯乙烯-溴化聚丁二烯共聚物、溴化聚苯醚、溴化环氧树脂、聚丙烯酸五溴苄酯,可以与Sb_2O_3和/或Sb_2O_5组合,

[0215] f)硼酸盐,如硼酸锌或硼酸钙,可以在基材如二氧化硅上的硼酸盐,

[0216] g)含硫的化合物,如单质硫、二硫化物和多硫化物、硫化秋兰姆、二硫代氨基甲酸酯、巯基苯并噻唑和次磺酰胺,

[0217] h)抗滴落剂,如聚四氟乙烯,

[0218] i)含硅的化合物,如聚苯基硅氧烷,

[0219] j)碳改性材料,如碳纳米管(CNT)、可膨胀石墨或石墨烯,

[0220] k)及其组合物或混合物。

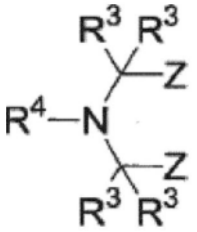
[0221] 特别合适的阻燃剂为:

[0222] 自由基形成剂,其优选地选自N-烷氧基胺、-C-C-自由基形成剂、偶氮基(-N=N-)自由基形成剂、肼基(-NH-HN-)自由基形成剂、腙基(>C=N-NH-)自由基形成剂、吖嗪基(>C=N-N=C<)自由基形成剂、三氮烯基(-N=N-N<)自由基形成剂或选自亚氨基氧三嗪。

[0223] 合适偶氮化合物的制备方法见述于M.Aubert等人Macromol.Sci.Eng.2007,292,707-714或WO 2008101845中;肼和吖嗪的制备见述于M.Aubert等人的Pol.Adv.Technol.2011,22,1529-1538中;三氮烯的制备见述于W.Pawelec等人的Pol.Degr.Stab.2012,97,948-954中。WO 2014/064064中描述了亚氨基氧基三嗪的合成。

[0224] 特别要使用的自由基形成剂选自:

[0225] a)具有以下结构式的N-烷氧基胺

[0226] 

[0227] 其中

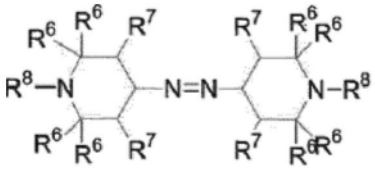
[0228] R^3表示氢或可被取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基或酰基，特别是C1至C4烷基，

[0229] R^4表示烷氧基、芳氧基、环烷氧基、芳烷氧基或酰氧基，

[0230] Z表示氢或可被取代的烷基、环烷基、芳基-杂芳基或酰基，两个Z基团还可以形成闭环，其可被酯基、醚基、胺基、酰胺基、羧基或氨基甲酸酯基取代，

[0231] E表示烷氧基、芳氧基、环烷氧基、芳烷氧基或酰氧基，

[0232] b)具有如下结构式的偶氮化合物

[0233] R^5-N=N-R^5或

[0234] 其中

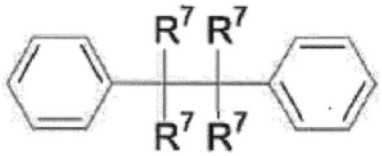
[0235] R^5指烷基、环烷基或芳基，

[0236] R^6在每次出现时相同或不同，指直链或带支链的烷基，

[0237] R^7在每次出现时相同或不同，指氢或直链或带支链的烷基，以及

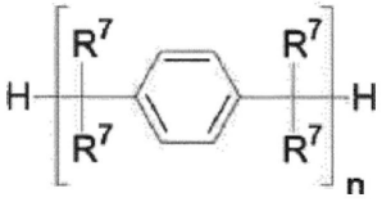
[0238] R^8在每次出现时相同或不同，指烷基、烷氧基、芳氧基-环烷氧基、芳烷氧基或酰氧基，

[0239] c)具有如下结构式的二枯基

[0240] 

[0241] 其中R^7具有前述含义，优选甲基，

[0242] d)和/或具有下式结构式的多枯基

[0243] 

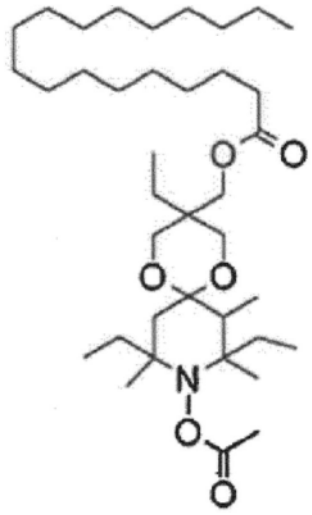
[0244] 其中R^7具有前述含义，优选甲基，且$2<n<100$。

[0245] 前述具有所述结构的N-烷氧基胺的典型实例为：

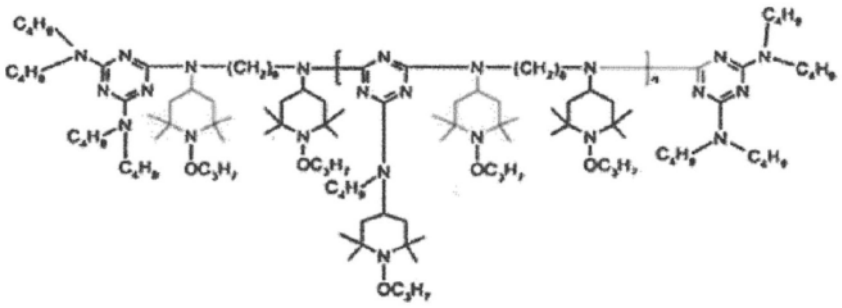
[0246] 1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基-4-十八烷基氨基哌啶；双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁氨基]-6-(2-羟乙氨基-S-三嗪)；双(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯；

[0247] 2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁氨基]-6-氯-S-三嗪；1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶；1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶；1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶；双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯；2,4-双{N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-N-丁氨基}-6-(2-羟基乙氨基)-S-三嗪)；4-哌啶醇，2,2,6,6-四

甲基-1-(十一烷氧基)-4,4'-碳酸酯;2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁氨基]-6-氯-S-三嗪与N,N'-双(3-氨丙基乙二胺)的反应产物;4,4'-六亚甲基-双(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯-6-[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基-4-基)丁氨基]-S-三嗪的缩合产物的低聚化合物,在其末端用2-氯-4,6-双(二丁氨基)-S-三嗪封段;脂肪族羟胺,例如二硬脂基羟胺;以及具有下式的化合物

[0248] 

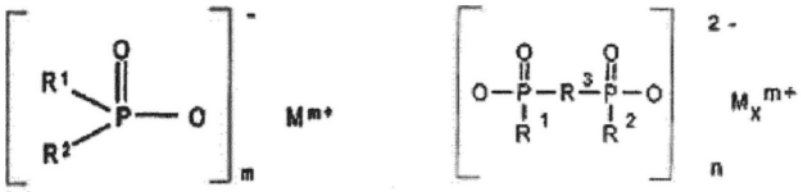
或



[0249] 其中n=1至15。

[0250] 上述化合物中有些是商业产品,并以下列商品名称销售:BASF SE的FLAMESTAB NOR 116®、TINUVIN NOR 371®、IRGATEC CR 76®、Clariant的Hostavin NOW®或Adeka的ADK Stab LA 81®。二枯基和多枯基是商业产品,可从例如United Initiators购买。

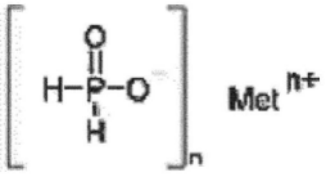
[0251] 含磷阻燃剂,例如具有以下结构的亚膦酸盐:

[0252] 

[0253] 其中R1和R2优选相同或不同,且选自直链或带支链的C1-C6烷基和/或芳基;M选自Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、Zn和/或质子化氮碱,优选钙离子、镁离子、铝离子和/或锌离子;m=1至4,优选2或3;n=1至4,优选1或3;x=1至4,优选1或2。在特别优选的实施方案中,R_1=烷基,R_2=烷基,M=Al或Zn。

[0254] 亚膦酸盐特别优选的实例是商购自Clariant SE公司的Exolit OP®。

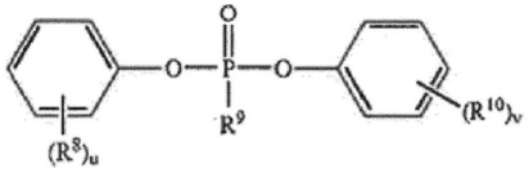
[0255] 其他优选的含磷阻燃剂是具有下式结构的次磷酸金属盐

[0256] 

[0257] 其中,Met是选自元素周期表I、II、III和IV族的金属,n是1至4的数字,对应于相应金属离子的电荷。例如,Met^{n+}是例如Na^{+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ti^{4+}或Al^{3+},其中特别优选Ca^{2+}、Zn^{2+}和Al^{3+}。

[0258] 上述的一些次磷酸盐是可商购的,例如Italmatch Chemicals的Phoslite®。

[0259] 另一类优选的含磷阻燃剂是具有下式结构的膦酸酯或膦酸二芳基酯:

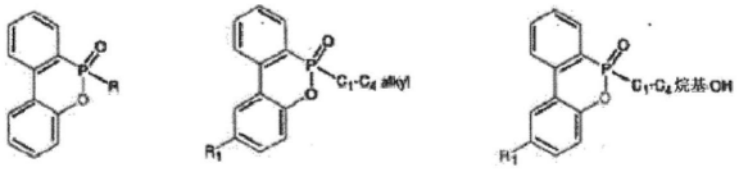
[0260] 

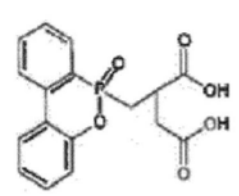
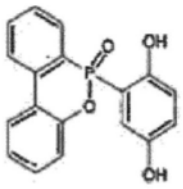
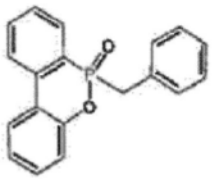
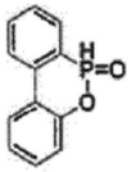
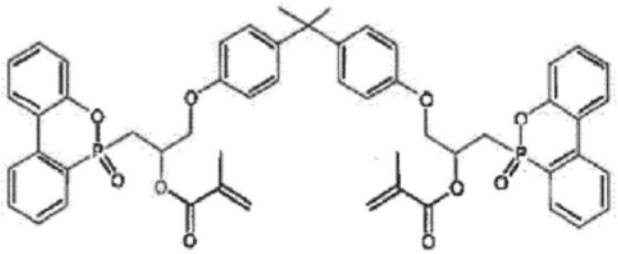
[0261] 其中R_8和R_{10}=H、烷基,优选C1-C4烷基,R_9=C1-C4烷基,u=1至5且v=1至5。

[0262] 相应的结构也可以是膦酸酯低聚物、聚合物和共聚物的形式。直链或带支链的膦酸酯低聚物和聚合物是现有技术中已知的。关于带支链的膦酸酯低聚物和聚合物,参考美国专利US2 716 101、US 3 326 852、US 4 328 174、US 4 331 614、US 4 374 971、US 4 415 719、US 5 216 113、US 5 334 692、US 3 442 854、US 6 291 630 B1、US 6 861 499 B2和US 7816486B2。关于膦酸盐低聚物,参考美国专利申请US 2005/0020800 A1、US 2007/0219295 A1和US 2008/0045673 A1。关于直链膦酸酯低聚物和聚合物,参考美国专利申请US 3 946 093、US 3 919 363、US 6 288 210 B1、US 2 682 522和US 2 891 915。

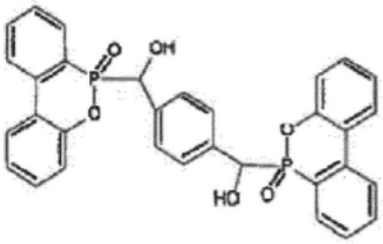
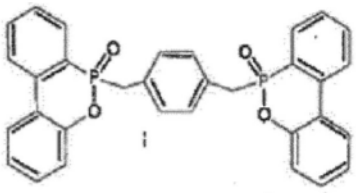
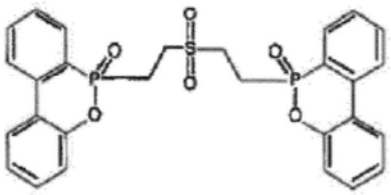
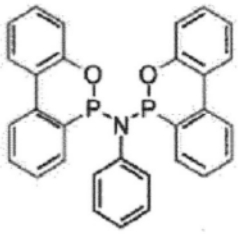
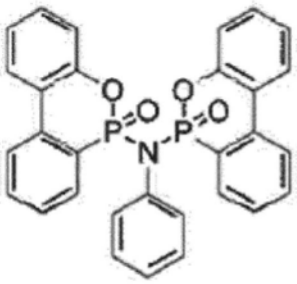
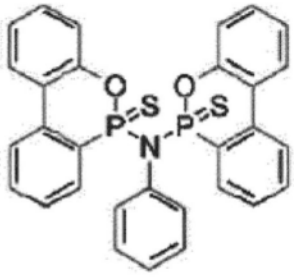
[0263] 例如,膦酸酯可以从FRX聚合物公司以商品名Nofia®购得。

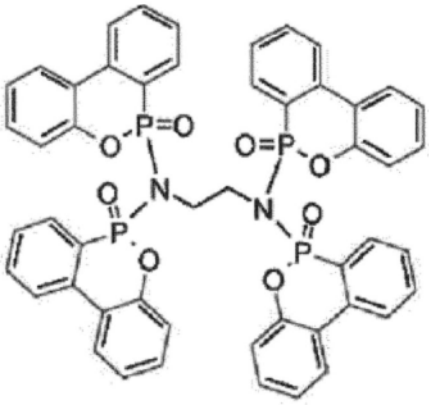
[0264] 另一类优选的含磷阻燃剂是具有例如以下结构的基于氧杂磷杂菲氧化物(oxaphosphorineoxide)及其衍生物的化合物:

[0265] 

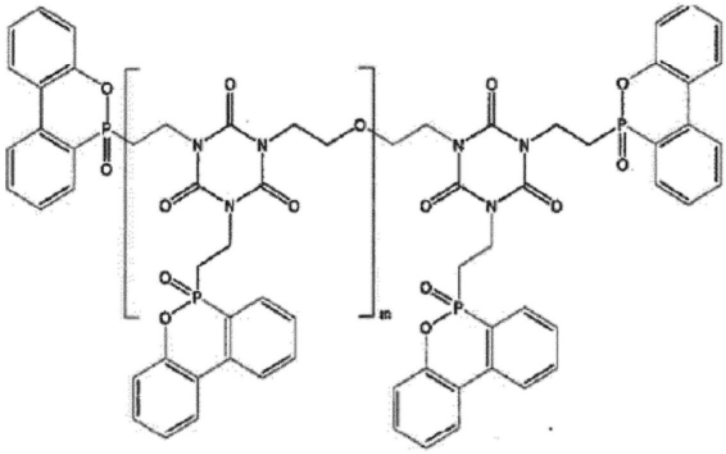






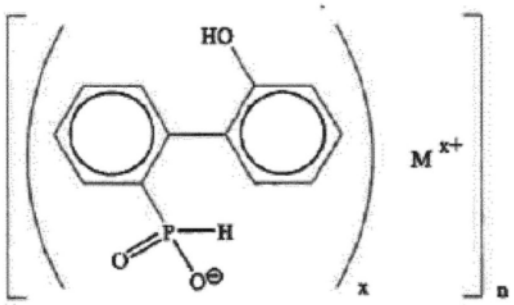
[0266]

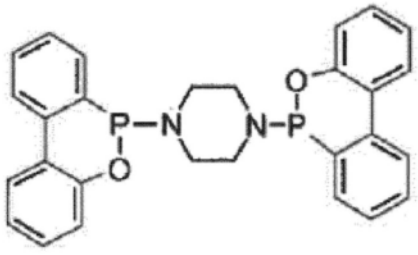







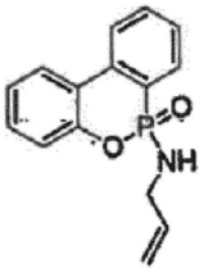


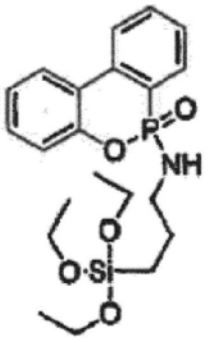
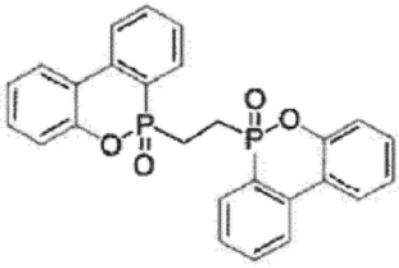
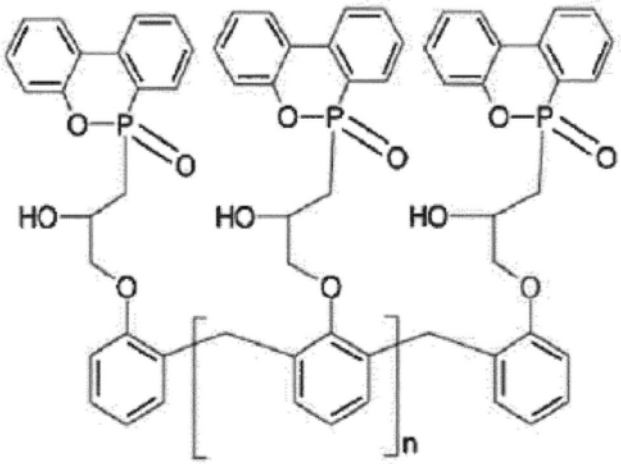
[0267]



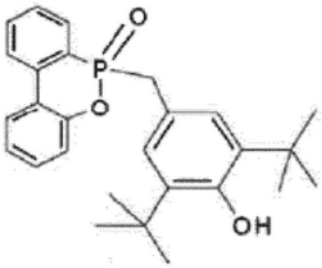
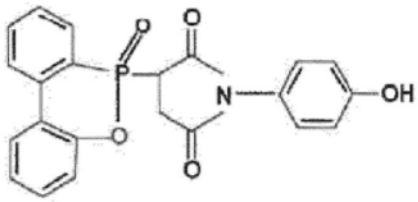
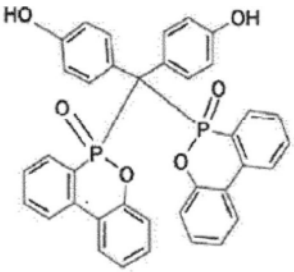
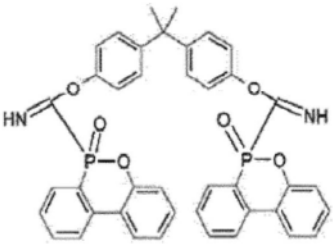
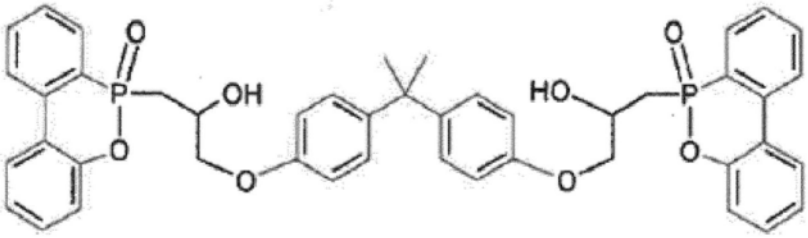


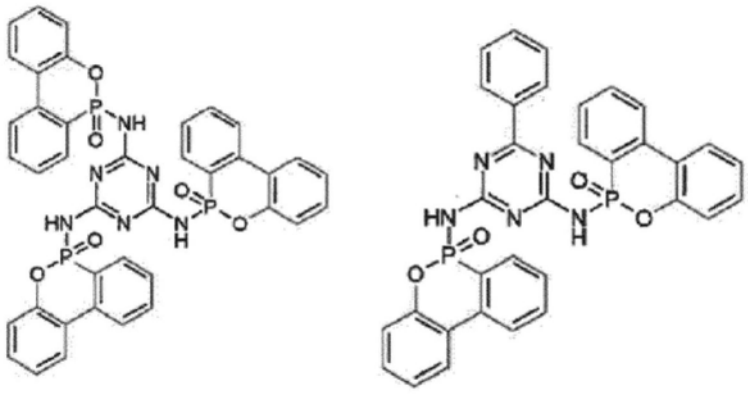




[0268]

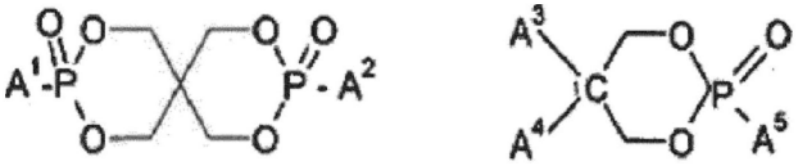






[0269] 

[0270] 其中M是选自元素周期表第二族、三族、十二族或十三族的金属,x＝2或3,n≥10,m＝0至25,R＝H、卤素或具有1个至32个C原子的脂肪族或芳香族基团,R_1＝H、C1-C6烷基或苯基。

[0271] 基于氧杂磷杂菲氧化物(oxophosphorineoxide)的产品可以例如以商品名Ukanol®从Schill and Seilacher GmbH的购得。其他化合物可以根据例如专利说明书WO 2013020696、WO 2010135398、WO03070736、WO2006084488、WO 2006084489、WO 2011000019、WO 2013068437、WO 2013072295来制备。

[0272] 其他合适的含磷阻燃剂为环状膦酸酯,其结构符合下式之一:

[0273] 

[0274] 其中A^1和A^2各自表示具有1个至4个碳原子的经取代或未经取代的直链或带支链的烷基、经取代或未经取代的苄基、经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的萘基,其中A^3和A^4各自表示甲基或乙基,A^5是具有1个至4个碳原子的直链或带支链的烷基或苯基或苄基,其中每个基团最多可有3个甲基。

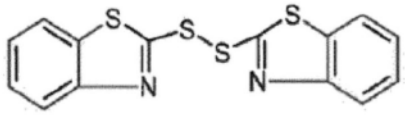
[0275] 环状膦酸酯可以例如以商品名Aflammit®从Thor GmbH购得,也可以根据EP 2450401制备而得。

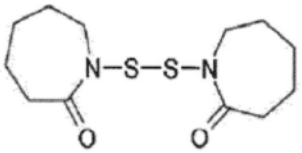
[0276] 其他增效含磷阻燃剂是磷腈(phosphacenes),特别是聚合磷腈。相应的产品可以例如以商品名SPB-100从Otsuka Chemicals购得。

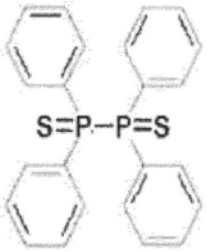
[0277] a)含氮阻燃剂

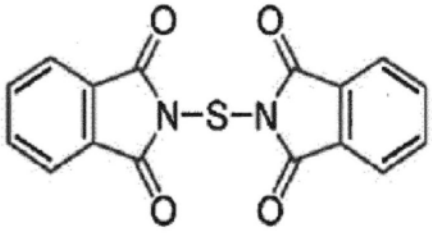
[0278] 优选的含氮阻燃剂有为多磷酸三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、三聚氰胺-金属磷酸盐、聚[2,4-(哌嗪-1,4-基)-6-吗啉-4-基)-1,3,5-三嗪]和多磷酸铵。这些化合物可以以商品名Melapur®从BASF SE购得、以商品名Budit®从Chemische Fabrik Budenheim购得、以商品名Exolit®从Clariant购得、以商品名Safire®从Huber Chemicals购得或以商品名MCA PPM Triazine从MCA Technologies GmbH购得。

[0279] c)例如,优选的含硫阻燃剂是下列化合物

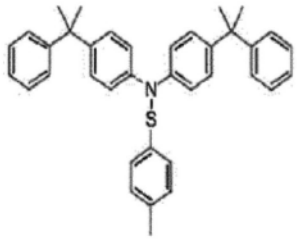


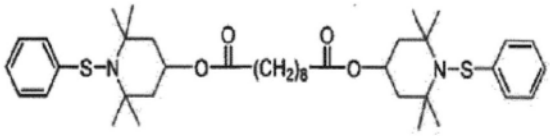


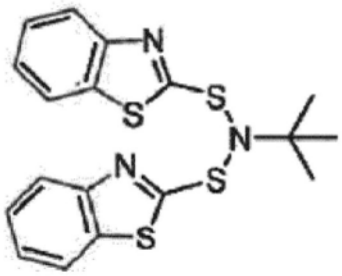




[0280]



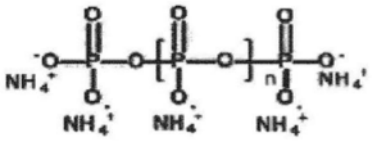




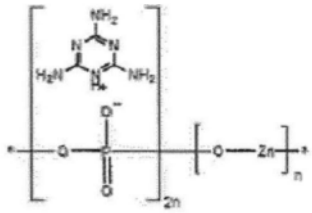
[0281] 特别优选的阻燃剂不含卤素,且为下列化合物:

[0282] $Al(OH)_3$、$Mg(OH)_2$、

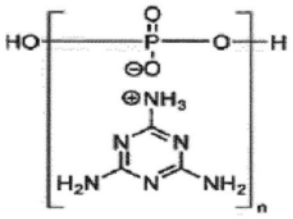
[0283]



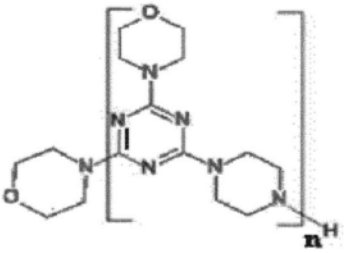
n=1 至 100



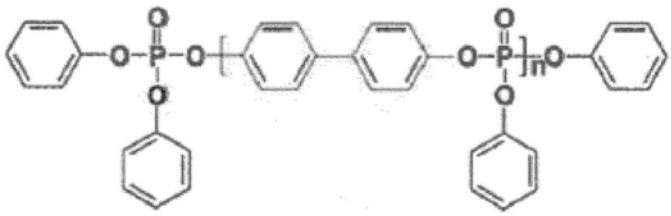
n=2 至 20



n=2 至 20

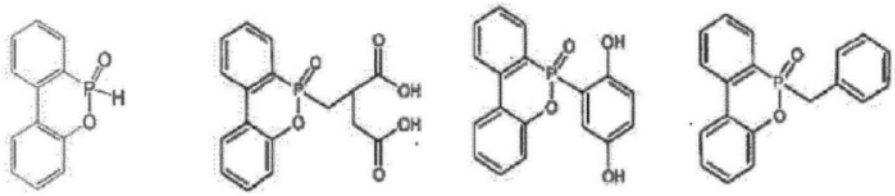


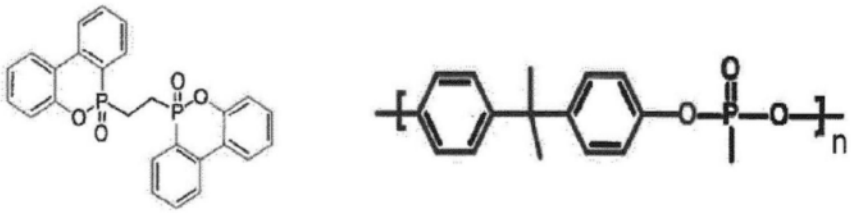
n=3 至 100



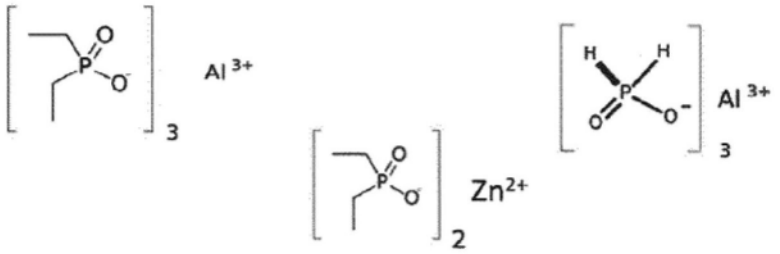
n=1 至 3

[0284]

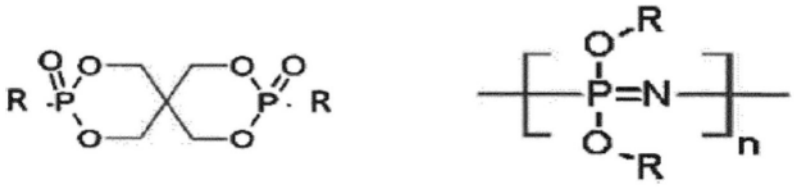




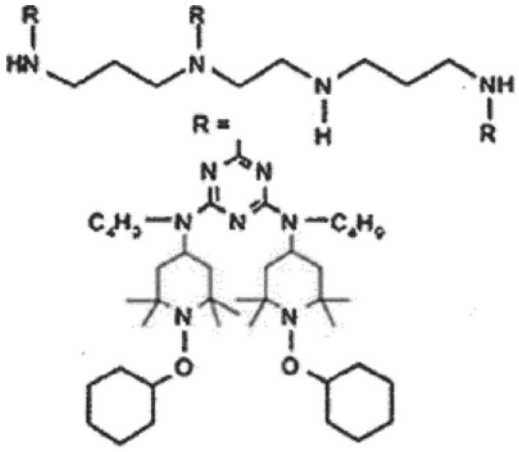
n=3 至 100



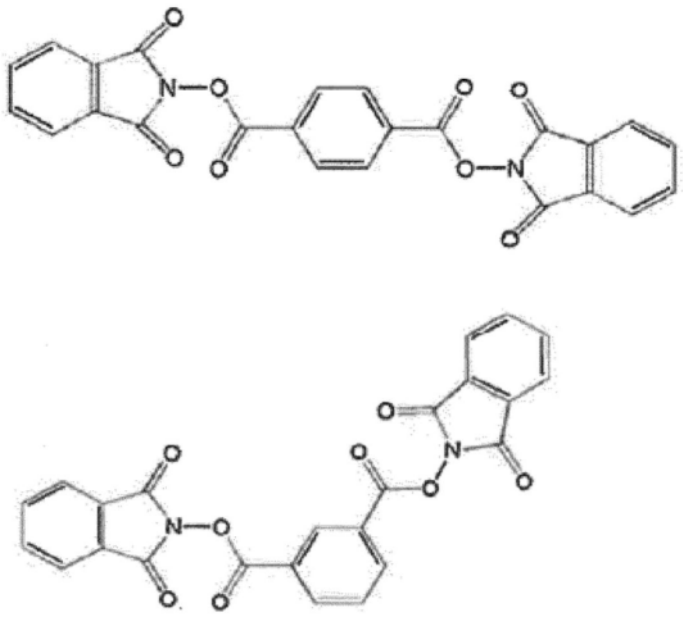
[0285]



[0286] 每种情况下,R=烷基、苯基,且n=3至20



[0287]



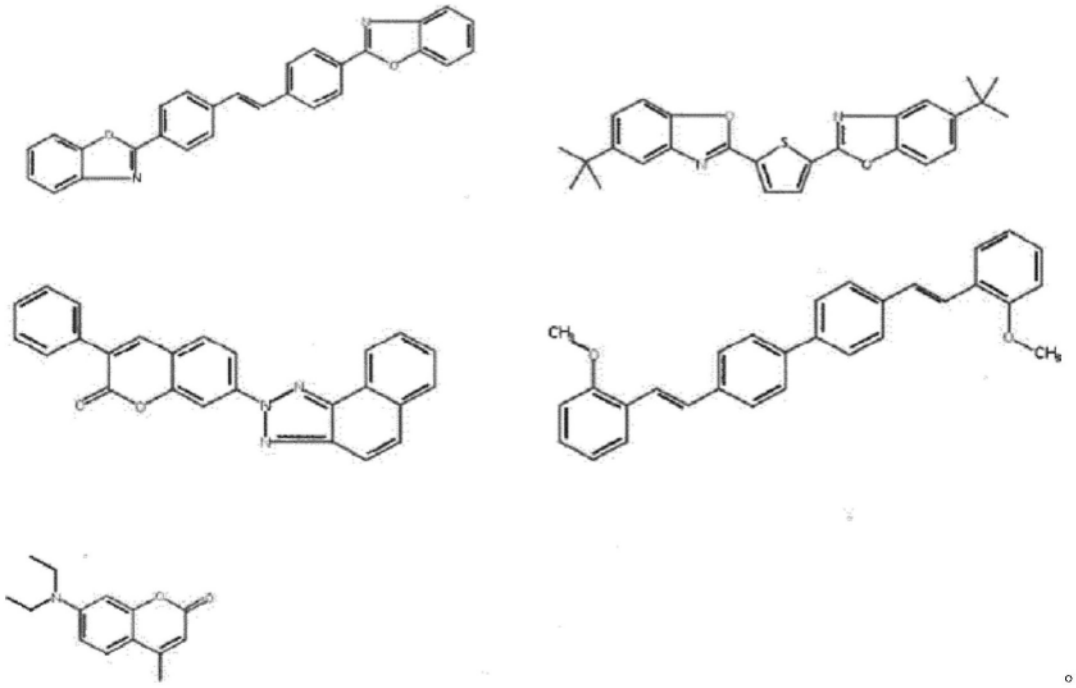
[0288] 合适的润滑剂和加工助剂例如为聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、脂肪酸的盐如硬脂酸钙、硬脂酸锌,或褐煤蜡的盐、酰胺蜡如芥酸酰胺或油酸酰胺、含氟聚合物、有机硅,或新烷氧基钛酸酯和锆酸酯。

[0289] 合适的热稳定剂的实例,特别是用于PVC回收材料的热稳定剂的实例为二价金属

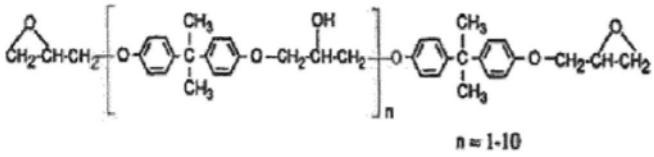
如Ba、Zn、Ca的金属皂，如硬脂酸锌、硬脂酸钙、有机锡化合物，如甲基锡和辛基锡化合物，如双异辛基硫代乙酸二辛基锡或马来酸二辛基锡、氨基尿嘧啶、氨基巴豆酸酯、高氯酸盐以及共稳定剂亚磷酸酯、环氧化物、多元醇、二酮、二氢吡啶、水滑石、沸石。

[0290] 合适的颜料可以是无机性质或有机性质的。无机颜料的实例为二氧化钛、氧化锌、硫化锌、铁氧化物、群青、炭黑；有机颜料的实例为蒽醌、蒽酮、苯并咪唑酮、喹吖啶酮、二酮吡咯并吡咯、二噁嗪、靛蒽醌、异吲哚啉酮、偶氮化合物、苝、酞菁或吡喃酮。其他合适的颜料包括基于金属的效果颜料或基于金属氧化物的珠光颜料。

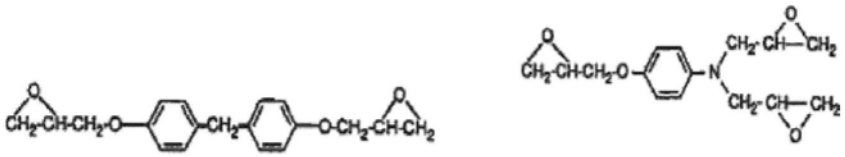
[0291] 合适的增白剂的实例为双苯并噁唑、苯基香豆素或双(苯乙烯基)联苯，特别是下式的增白剂：

[0292] 

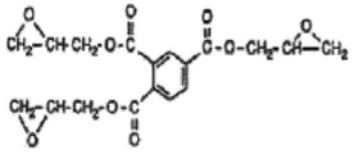
[0293] 合适的填料减活剂的实例为聚硅氧烷、聚丙烯酸酯，特别是嵌段共聚物，如聚甲基丙烯酸-聚亚烷基二醇或聚(甲基)丙烯酸缩水甘油酯及其与例如苯乙烯和环氧化物的共聚物，例如具有以下结构：

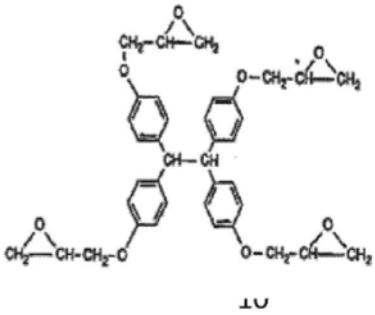


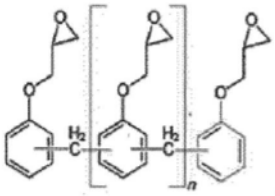
n = 1-10



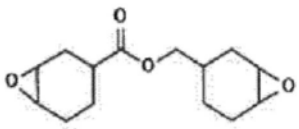
[0294]

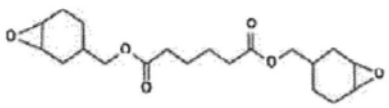


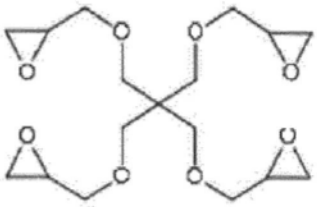




n = 1-10



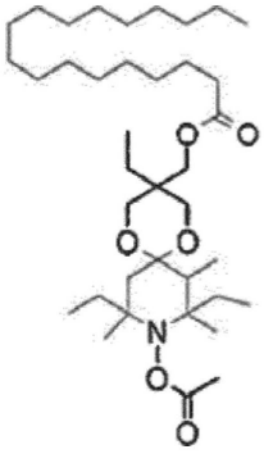
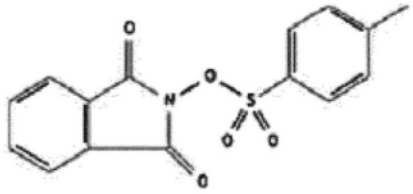




[0295] 合适的抗静电剂的实例为乙氧基化的烷基胺、脂肪酸酯、烷基磺酸盐和与聚合物基质形成共连续网络的聚合物,如聚醚酰胺、聚酯酰胺、聚醚酯酰胺或聚醚嵌段共聚物,可添加离子导电金属盐。

[0296] 合适的抗臭氧剂有上述胺,如N,N'-二异丙基对苯二胺、N,N'-二仲丁基对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-二环已基-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、N-环已基-N'-苯基-对苯二胺。

[0297] 合适的流变改性剂的实例为,例如用于制备可控流变聚丙烯(CR-PP)的流变改性剂有过氧化物、烷氧基胺酯、氧亚胺磺酸酯,特别是以下结构的改性剂:

[0298]  

[0299] 增加缩聚聚合物的分子量的合适的添加剂(扩链剂)有二环氧化物、双噁唑啉、双噁唑酮、双噁嗪、二异氰酸酯、二酐、双酰基内酰胺、双马来酰亚胺、二氰酸酯、碳二亚胺和聚碳二亚胺。其他合适的扩链剂包括聚合物化合物,如聚苯乙烯-聚丙烯酸酯-聚(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚物、聚苯乙烯-马来酸酐共聚物和聚乙烯-马来酸酐共聚物。

[0300] 增加电导率的合适添加剂的实例为上述抗静电剂、烟灰和碳化合物,如碳纳米管和石墨烯、金属粉末如铜粉及导电聚合物如聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩。

[0301] 合适的红外活性添加剂的实例为铝硅酸盐、水滑石或染料如酞菁或蒽醌。

[0302] 合适的交联剂的实例为过氧化物,如二烷基过氧化物、烷基芳基过氧化物、过氧酯、过氧碳酸酯、二酰基过氧化物、过氧酮、硅烷,例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲氧基甲基硅烷或乙烯-乙烯基硅烷共聚物。

[0303] 合适的促降解剂是有意加速或控制聚合物在环境中的分解的添加剂。实例为过渡金属如锰或铁的脂肪酸酯,其可加速如聚烯烃或诱导如脂肪族聚酯水解分解的酶的氧化和/或光氧化分解。

[0304] 合适的化学推进剂的实例为偶氮化合物如偶氮二羧酸酰胺、磺酰氨基脲如对甲苯磺酰氨基脲、四唑如5-苯基四唑、酰肼如对甲苯磺酰酰肼、4,4'-氧双(苯磺酰基)酰肼、N-亚硝基化合物如N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺或碳酸盐如碳酸氢钠或碳酸锌。

[0305] 合适的助滑剂的实例为酰胺蜡,如芥酸酰胺或油酸酰胺。

[0306] 合适的抗阻塞剂的实例为二氧化硅、滑石粉或沸石。

[0307] 合适的防雾添加剂的实例为乙氧基化的山梨醇酯、乙氧基化的脂肪酸醇或乙氧基化的烷基胺酯。

[0308] 合适的杀菌剂的实例为季铵盐或银盐、胶体银或银络合物,或天然物质的衍生物,如壳聚糖。

[0309] 合适的除醛剂是胺、羟胺、聚乙烯醇、沸石或环糊精,合适的除甲醛剂是三聚氰胺衍生物,如苯并胍胺或尿素衍生物,如尿囊素。

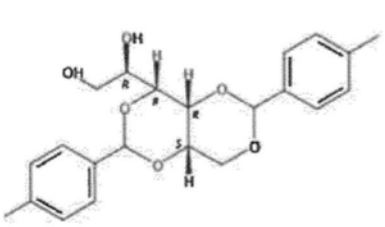
[0310] 合适的气味结合或除味物质是硅酸盐,如硅酸钙、沸石或羟基脂肪酸盐如蓖麻油酸锌(zinc riceneolate)。

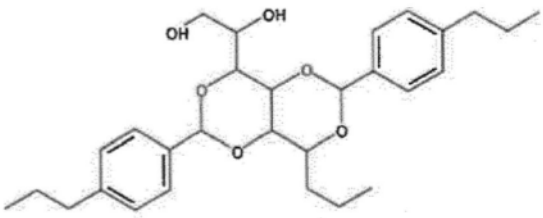
[0311] 合适的标记剂的实例为荧光染料或稀土。

[0312] 合适的成核剂为滑石粉、单官能团和多官能团羧酸如苯甲酸、琥珀酸、己二酸的碱

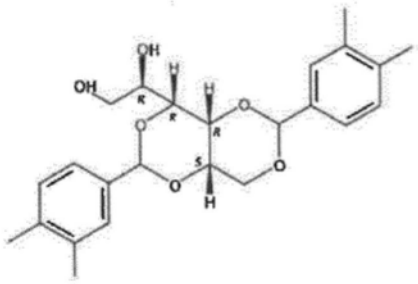
金属或碱土金属盐,如苯甲酸钠、甘油酸锌、羟基-双(4-叔丁基)苯甲酸铝、2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯和三酰胺和二酰胺,例如,均苯三酸三环己基酰胺、均苯三酸(4-甲基环己基酰胺)、均苯三酸三(叔丁基酰胺)、N,N',N"-1,3,5-苯并三基三(2,2-二甲基丙酰胺)或2,6-萘二甲酸二环己基酰胺。

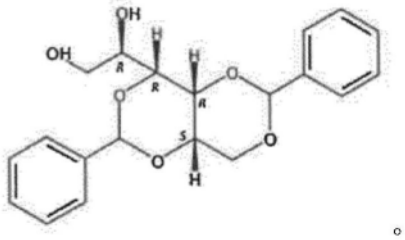
[0313] 合适的澄清剂特别是山梨醇衍生物,如





[0314]





[0315] 合适的反成核剂是偶氮染料,如苯胺黑或离子液体,

[0316] 适用于提高塑料回收材料导热性的添加剂的实例为有无机填料,如氮化硼、氮化铝、氧化铝、硅酸铝、碳化硅以及碳纳米管(CNT)。

[0317] 合适的增韧剂通常是针对不同的再循环材料而选择的,例如,选自官能团化或非官能团化的聚烯烃,例如,乙烯共聚物,如EPDM或马来酸酐或苯乙烯-丙烯腈改性的EPDM、缩水甘油基甲基丙烯酸酯改性的乙烯-丙烯酸酯共聚物或离子聚合物、基于MBS(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物)或丙烯酸酯-聚甲基丙烯酸甲酯热塑性弹性体(TPE)的芯壳聚合物,如基于苯乙烯-嵌段共聚物(苯乙烯-丁二烯(SB))、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、可被氢化的(SEBS)或经马来酸酐改性的(SEBS-g-MAH)、热塑性聚氨酯、共聚酯或共聚酰胺。

[0318] 合适的增塑剂的实例为邻苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、1,2-环己烷二羧酸、偏苯三酸、柠檬酸或磷酸的酯,例如邻苯二甲酸苄丁酯(BBP)、邻苯二甲酸丁壬酯(BNP)、邻苯二甲酸二癸酯(DDP)、己二酸二异丁酯(DIBA)、己二酸二异癸酯(DIDA)、对苯二甲酸二辛酯(DOTP)、邻苯二甲酸二异十三酯(DTDP)、邻乙酰柠檬酸三丁酯(TBAC)、O-乙酰柠檬酸三乙酯(TOAC)、油酸四氢糠酯(THFO)、偏苯三酸三异辛酯(TIOTM)、磷酸三丁酯(TBP)以及环氧化大豆油(ESO)或环氧化亚麻子油(ELO)。

[0319] 合适的脱模剂的实例为硅酮、皂和蜡,例如蒙旦蜡。

[0320] 优选地,本发明的添加剂的形式可以是粉末、液体、流体、油状,也可以压实在基材上,还可以是颗粒、溶液或片状,将其与待稳定的聚合物混合,将聚合物基质转化为熔体,然后冷却。此外,也可以将添加剂引入熔融状态的聚合物熔体中。

[0321] 此外,本发明的添加剂组合物可以以所谓的母料或浓缩物的形式制备和引入,例如在聚合物或聚合物回收塑料中含有10%至90%的本发明组合物。

[0322] 在另一个优选的实施方案中,组合物含有次要抗氧化剂,特别是亚磷酸酯/亚膦酸

酯、亚硫酸酯、除酸剂、基于多元醇的共稳定剂和/或受阻胺(HALS)类光稳定剂。

[0323] 在前面提到的实施方案中,含有或添加至少一种如下量的添加剂是有利的,相对于塑料和至少一种添加剂与至少一种具有通式I或II的化合物的总和,在多种具有通式I和/或II的化合物的混合物的情况下,相对于塑料和至少一种添加剂与具有通式I和/或II的所有化合物的总和,其量为0.01重量%至80重量%,优选0.01重量%至9.99重量%,更优选0.01重量%至4.98重量%,特别优选0.02重量%至2.00重量%。

[0324] 本发明的另一方面涉及塑料组合物,该组合物含有至少一种塑料以及至少一种具有通式I和/或II的化合物或多种具有通式I和/或II的化合物的混合物。

[0325] 优选的实施方案规定,塑料组合物具有以下组成:

[0326] 0.01重量%至10.00重量%,优选0.01重量%至7.50重量%,特别优选0.02重量%至5.00重量%,特别优选0.05重量%至3.00重量%的具有通式I或II的化合物、在多种具有通式I和/或II的化合物的混合物的情况下,具有通式I和/或II的所有化合物的总和。

[0327] 99.99重量%至10.00重量%,优选99.99重量%至90.00重量%,优选99.89重量%至95.00重量%,特别优选99.90重量%至98.00重量%的至少一种塑料,以及

[0328] 0重量%至80.00重量%,优选0重量%至9.99重量%,更优选0.01重量%至4.98重量%,特别优选0.02重量%至2.00重量%的至少一种添加剂,

[0329] 其中各组分最高100重量%。

[0330] 本文优选的至少一种添加剂选自主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂特别是选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、硫醇、酚类抗氧化剂、空间位阻胺、羟胺及其混合物或组合物的主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、基于羟胺的稳定剂、基于苯并呋喃酮的稳定剂、成核剂、增韧剂、增塑剂、润滑剂、流变改性剂、扩链剂、加工助剂、颜料、染料、增白剂、抗菌剂、抗静电剂、助滑剂、防结块剂、偶联剂、分散剂、增溶剂、除氧剂、除酸剂、共稳定剂、标记剂和防雾剂。

[0331] 优选地,至少一种添加剂选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、亚硫酸酯、多元醇、除酸剂、位阻胺及其混合物和组合物。

[0332] 特别优选的塑料组合物组成为

[0333] (A)0.02份至2份,特别优选0.05份至1份的上述至少一种具有通式I或II的化合物,或多种具有通式I和/或II的化合物的混合物,

[0334] (B)43份至99.96份塑料,

[0335] (C)0.02份至4份,特别优选0.05份至2份的以下物质

[0336] (a)亚磷酸酯或亚膦酸酯,和/或

[0337] (b)亚硫酸酯,和/或

[0338] (c)多元醇,和/或

[0339] (d)除酸剂,和/或

[0340] (e)受阻胺

[0341] (D)0份至50份,特别优选0份至2份的其它添加剂,

[0342] 以得到100份。

[0343] 在塑料组合物(或同义的聚合物组合物)中添加了其他组分的情况下,可以以液体、粉末、颗粒或压制产品的形式单独添加到聚合物中,也可以如上所述地与本发明的添加

剂组合物(即至少一种具有通式I或II的化合物或多种具有通式I和/或II的化合物的混合物,可以有添加剂)一起添加到聚合物中。

[0344] 上述添加剂组合物和可能的其他添加剂通过常规的加工方法优选通过混合机、捏合机或挤压机添加至塑料中。优选的加工机器是挤出机,如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、行星齿轮挤出机、环形挤出机、共捏合机,并优选配备有真空脱气设备。加工可在空气或惰性气体条件下进行。

[0345] 含有所述添加剂组合物的塑料组合物的加工可以通过连续和非连续工艺中的常规塑料加工方法来完成,例如,挤出、压延成型、吹塑、拉挤、注塑、压制、传递模塑、成型、吹塑、滚塑成型、深拉伸、烧结、发泡,或者也可以通过增材制造工艺来制备粒料、模制件、半成品、纤维和膜。

[0346] 合适的挤出机有活塞式挤出机和螺杆式挤出机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、多轴挤出机、行星齿轮挤出机,特别是通过增材制造工艺来制备塑料粒料、管材、棒材、软管、型材、护套、板材、薄膜、V带、齿形带、垫圈、泡沫板(XPS)、纤维和长丝。

[0347] 合适的注塑机可采用液压或机电设计,可包括多组件注塑和模内工艺。通过注塑生产的模制部件的实例为瓶子、容器、螺旋塞盒、外壳、筒、桶、托盘、汽车和运输的技术部件如保险杠、包覆部件、手柄、前灯罩、配件和功能部件、电气和电子应用如电视机、计算机、移动电话、洗衣机、洗碗机、咖啡机、钻机、插头插座连接器、存储介质、家用、休闲和运动设备如花盆、衣架、游戏物件、模型制作、家具部件如支架和夹子,

[0348] 通过吹塑生产的部件特别是空心体,如瓶子、油箱、罐子、挡风玻璃清洗液储罐和均衡罐。

[0349] 通过滚塑成型生产的部件特别为罐如加热油和雨水的罐、机器外壳、运输容器、休闲和水上运动用品如皮划艇。

[0350] 压延成型特别用于生产膜,如装饰膜、墙纸和地板覆盖物。

[0351] 增材制造工艺包括例如,黏合剂喷射(BJ)、激光烧结(LS)、选择性激光熔化(SLM)、电子束熔化(EBM)、熔融沉积成型(FDM)、熔融细丝制造(FFF)、多喷嘴喷射成型(MJM)、聚合物喷射成型(PJM)、叠层制造(LLM)、热转移烧结(TIS)、数字光处理(DLP)、光聚合物喷射(PJ)和立体平版印刷(SL)。

[0352] 可用本发明组合物生产的模塑部件的例子包括箔或膜、泡沫、纤维、电缆和管道、型材、中空体、带、膜例如土工膜,或通过挤出、注塑、吹塑、压延、压制工艺、纺丝工艺、滚塑生产的例如用于包装例如食品、洗涤剂、化妆品的黏合剂、膜形式的黏合剂、瓶、袋、螺旋塞盒、储存和运输容器例如箱、板条箱、筒、桶、托盘、汽车、铁路、飞机、船舶和机器部件,例如保险杠、包层部件、配件和功能部件、衬垫、建筑应用如型材、建筑薄膜、电缆管道、房屋覆层、隔音墙、排水沟、型材板、地板覆盖物、道路和景观应用,例如用于可移动护柱和标志的基座、桩、栅栏、土工织物、电气和电子应用如电视机、计算机、移动电话、洗衣机、洗碗机、咖啡机、钻机、插头插座连接器、存储介质、电缆绝缘、用于例如水、气、废水、灌溉的管道的外壳部件和附件;排水管、卫生用品例如尿布、家具和纺织品应用例如窗帘和垫子、工作面、家居、休闲和运动用品例如球、网球拍、滑雪板、花盆、雨桶、衣架、景观美化应用例如覆盖物、隧道或穿孔薄膜、花盆、药物和植物保护应用例如用于活性成分和生物活性物质的封装、用于生产缝合材料、包扎材料、其他材料和假体的医学工程。

[0353] 此外,本发明还涉及用于稳定塑料组合物,特别是抗氧化降解、热降解和/或光化降解的方法,在该方法中,将如上所述的至少一种具有通式I或II的化合物或多种具有通式I和/或II的化合物的混合物加入到至少一种塑料中或加入到至少两种塑料的混合物中。

[0354] 此外,本发明还涉及如上所述的通式I或II的新型化合物。

[0355] 本发明的另一方面涉及稳定剂组合物,其组成为

[0356] a)如上所述的至少一种具有通式I或II的化合物,或多种具有通式I和/或II的化合物的混合物(组分A),和

[0357] b)至少一种添加剂(组分B),其选自主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂特别是选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、硫醇、酚类抗氧化剂、空间位阻胺、羟胺及其混合物或组合物的主抗氧化剂和/或次要抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、基于羟胺的稳定剂、基于苯并呋喃酮的稳定剂、成核剂、增韧剂、增塑剂、润滑剂、流变改性剂、扩链剂、加工助剂、颜料、染料、增白剂、抗菌剂、抗静电剂、助滑剂、防结块剂、偶联剂、分散剂、增溶剂、除氧剂、除酸剂、共稳定剂、标记剂和防雾剂,

[0358] 其中至少一种添加剂优选地选自亚磷酸酯、亚膦酸酯、亚硫酸酯、多元醇、除酸剂、位阻胺及其混合物和组合物。

[0359] 在稳定剂组成中,组分A和组分B的重量比优选为100:1至1:100,优选10:1至1:10,特别优选5:1至1:5。

[0360] 本发明将通过以下实施方案进行详细说明,但并不将本发明局限于所陈述的具体实施方案。

[0361] 示例性实施方案:

[0362] 为了测试本发明稳定剂的效果,将市售聚丙烯(Moplen HP 500N,Lyondell Basell Industries)与本发明稳定剂均匀混合成粉末-粉末混合物,然后在双螺杆微成型机(MC 5,DSM生产)中在200℃和90rpm下循环30分钟,并记录强度的下降。强度是衡量聚丙烯分子量的直接指标:下降越少,稳定效果越高。

[0363] 添加0.1%至0.3%的根据WO98/56748制备的香草酸己酯提高了加工稳定性,即与不添加香草酸己酯相比,聚丙烯的残余强度更高。除了0.2%的香草酸己酯外,再加入0.2%的甘露醇或0.2%的亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯,可获得加工稳定性的进一步提高。

[0364] 此外,粉末-粉末混合物与0.5%的香草酸己酯在210℃下通过双螺杆挤压机(11毫米)进行混合和造粒。粒料经过注塑成型后制成试样,在老化仪(Bandol Wheel)中暴露在光下。不含添加剂的试样在100小时后表面已出现粉化现象,即聚合物损坏,而含本发明稳定剂的组合物在300小时后仍无变化。

[0365] 本发明将根据以下实施方案进行详细说明,但并不局限于这些实施方案。

[0366] 1.用于制备本发明酚类抗氧化剂和光稳定剂的一般合成方法

[0367] 将苯酚酯(1当量,20毫摩尔)和醇(0.3至1.5当量,或7毫摩尔至30毫摩尔)置于带冷凝桥和冷阱的干燥Schlenk烧瓶中。在惰性气氛下,搅拌反应物,然后短暂脱气。在氮气逆流下,向熔体中加入锡催化剂(0.04当量,0.8毫摩尔)。温度升至130℃至140℃,并在烧瓶中稍微抽真空。使用^{1}H-NMR光谱检测反应过程。反应完成后,温度升至150℃至160℃,压力降至1毫巴,将未反应的反应物与产物分离。在此,再次通过^{1}H-NMR光谱检测反应的进展。之后,停止真空,将产物冷却至室温。用二氯甲烷吸收固体物质并加入2.8克漂白黏土。在回流

条件下加热30分钟后,用短硅胶垫过滤混合物,蒸馏出二氯甲烷。

[0368] 2.详细合成方法:制备香草酸月桂醇酯

[0369] 

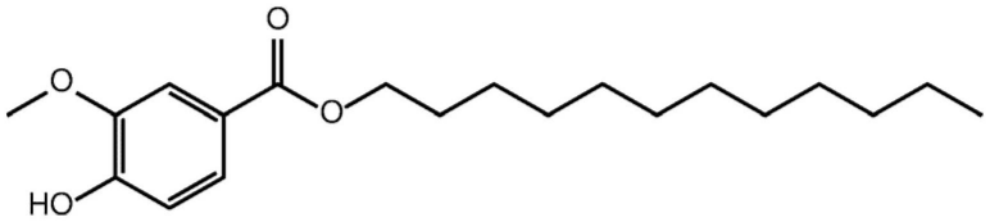
[0370] 将3.64g香草酸甲酯(香草酸甲酯,1当量,20毫摩尔)和5.58g月桂醇(1.5当量,30毫摩尔)放入干燥的200毫升的带冷凝桥和冷阱的Schlenk烧瓶中。反应物在惰性氮气气氛和搅拌(250rpm)下,在90℃的温度下熔化,然后短暂脱气。在氮气逆流下,向熔体中加入199.15mg的二丁基氧化锡(0.04当量,0.8毫摩尔)。温度升至130℃,并在烧瓶中稍微抽真空(≈800毫巴)。此外,在第二个烧瓶的冷阱中注入液氮,在密闭装置中产生轻微负压。利用^{1}H-NMR光谱检测反应过程(在δ≈4.3ppm处形成三重峰)。反应完成后,温度升至150℃,压力降至1毫巴,以将过量的香草酸甲酯从产物中分离出来;在此也通过1H-NMR光谱检测进程(在δ≈3.8ppm处双峰消失)。然后,通入氮气终止真空,将产品冷却至室温。用二氯甲烷吸收固体物质,然后加入2.8克漂白黏土(Optimum 210FF)。在回流(油浴温度60℃)下加热30分钟后,混合物通过短硅胶垫过滤,在真空下将二氯甲烷蒸馏掉。剩余的固体物质在研钵中粉碎,并转移到卡扣式盖瓶中。

[0371] 3.产物

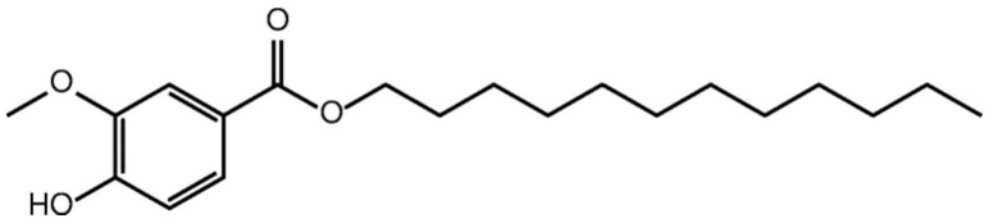
[0372] 根据一般方法合成了以下产物:

[0373] -香草酸酯结构:

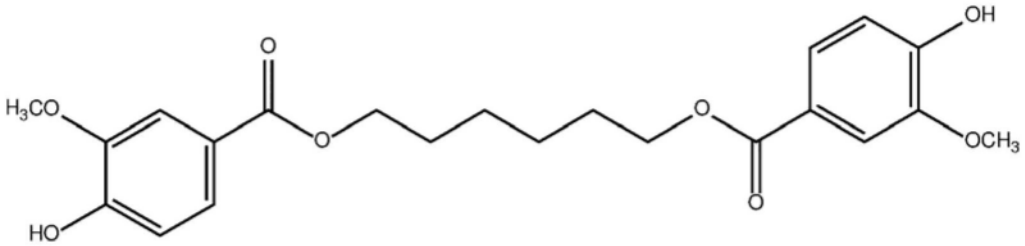
[0374] 香草酸月桂醇酯(LauVan),4-羟基-3-甲氧基苯甲酸十二烷醇酯

[0375] 

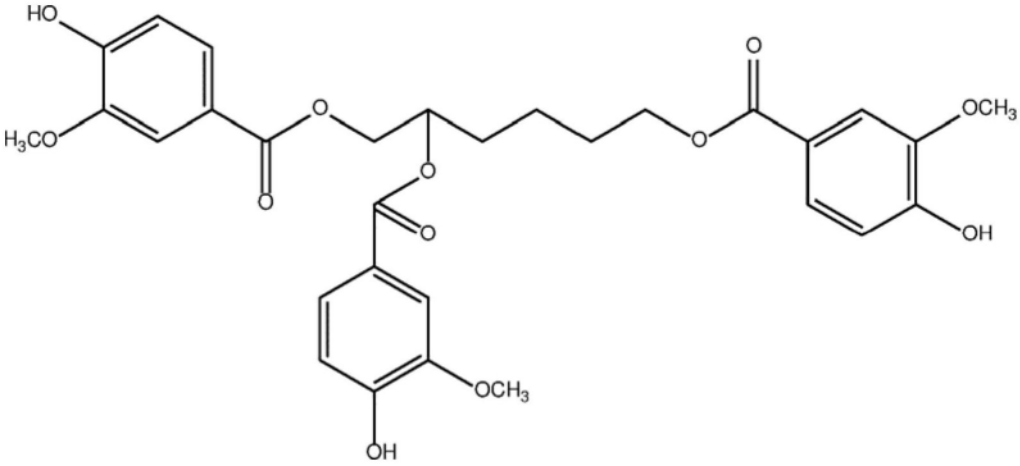
[0376] 香草酸硬脂醇酯(SteaVan),4-羟基-3-甲氧基苯甲酸十八烷醇酯

[0377] 

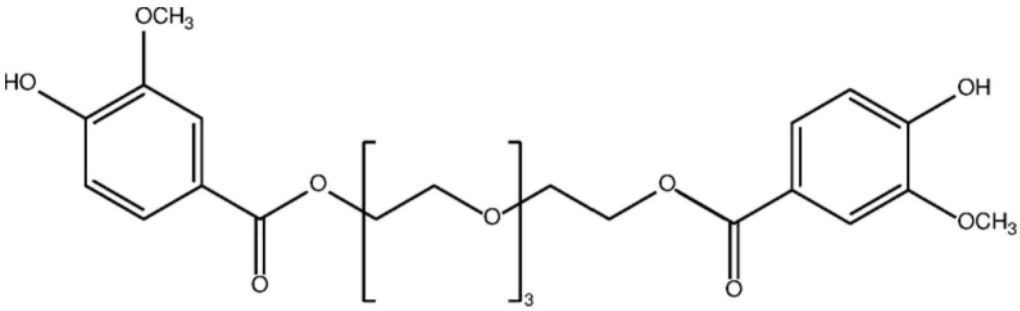
[0378] 二香草酸已酯(HexDiVan),己烷-1,6-二基双(4-羟基-3-甲氧基苯甲酸酯)

[0379] 

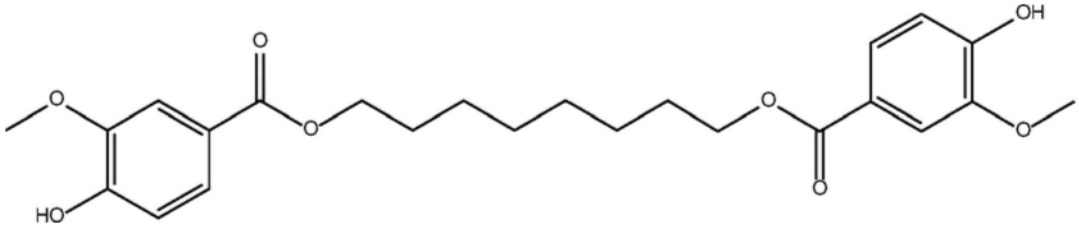
[0380] 三香草酸已酯(HexTriVan),已烷-1,2,6-三基三(4-羟基-3-甲氧基苯甲酸酯)

[0381] 

[0382] 香草酸四乙烯乙二醇酯(TEGVan),((氧双乙烷-2,1-二基))双(氧)双(乙烷-2,1-二基)双(4-羟基-3-甲氧基苯甲酸酯)

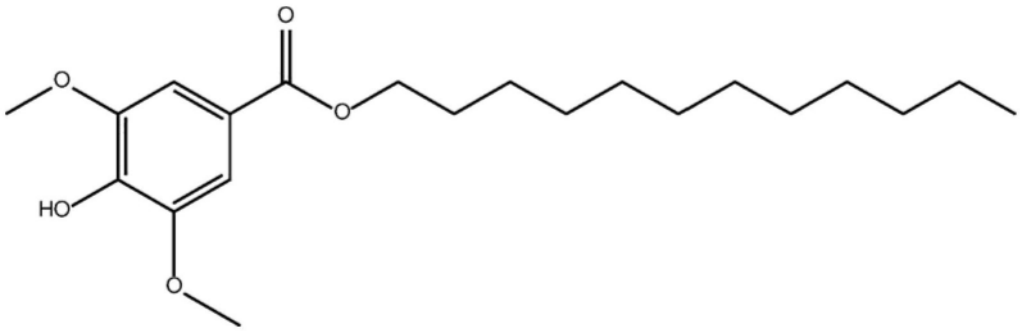
[0383] 

[0384] 二香草酸辛醇酯(OctDiVan),辛烷-1,8-二基双(4-羟基-3-甲氧基苯甲酸酯)

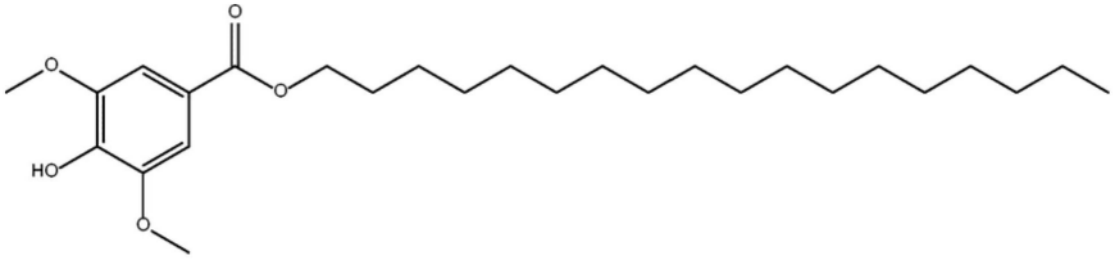
[0385] 

[0386] -丁香酸结构:

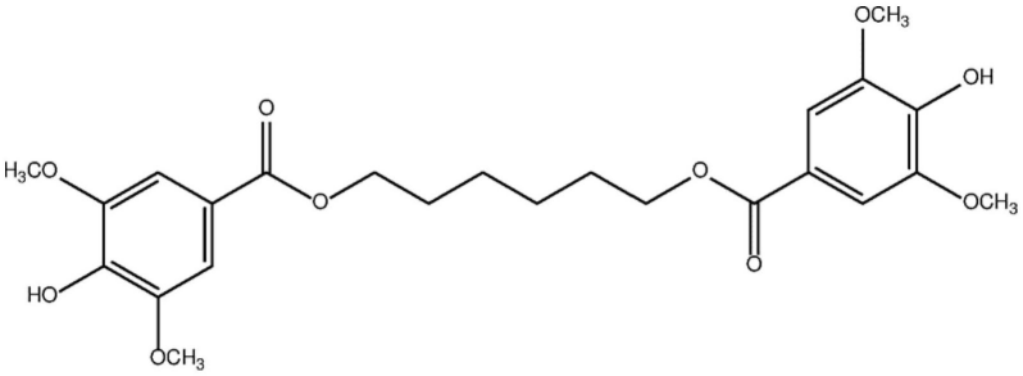
[0387] 丁香酸月桂醇酯(LauSyr),4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸十二烷醇酯

[0388] 

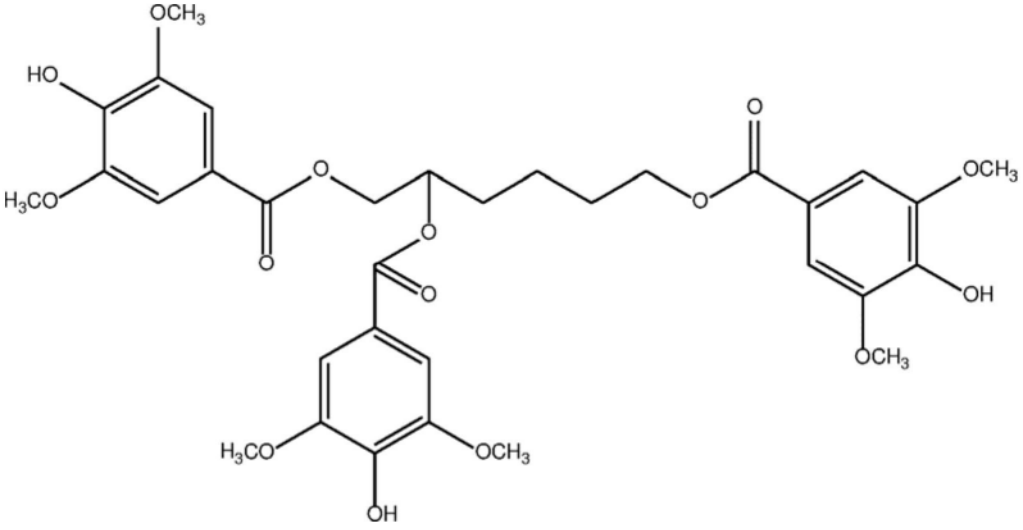
[0389] 丁香酸硬脂醇酯(SteaSyr),4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸十八烷醇酯

[0390] 

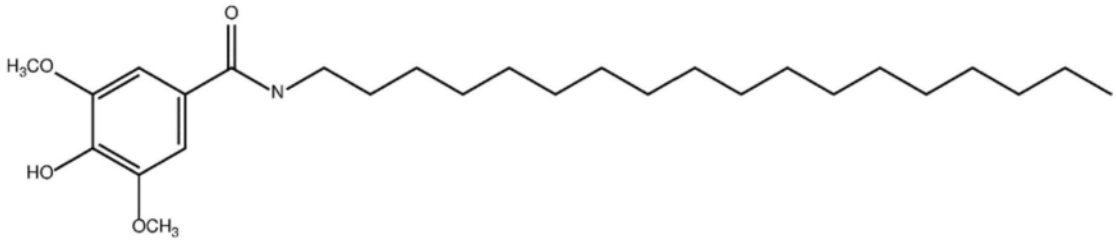
[0391] 二丁香酸己酯(HexDiSyr),己烷-1,6-二基双(4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸酯)

[0392] 

[0393] 三丁香酸己酯(HexTriSyr),己烷-1,2,6-三基三(4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸酯)

[0394] 

[0395] N-SteaSyr,(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)(十八烷基-12-氨基)甲酮



[0396] 4.特性

[0397] 下表列出了合成化合物的测量特征：

[0398]

结构	熔点	UV吸收最大值
	/℃	/nm
LauVan	40	212
SteaVan	55	198
HexDiVan	101	202
HexTriVan	17	198
TEGVan	-4	200
OctDiVan	115	200
LauSyr	60	198
SteaSyr	～30	198
HexDiSyr	140	218
HexTriSyr	74	222
N-SteaSyr	79	198

[0399] 应用实施例：

[0400] 在另一系列测试本发明稳定剂在市售聚丙烯(Moplen HF 501N,Lyondell Basell lndustries)中的功效的中,将选定的浓度为0.035毫摩尔的合成化合物均质成粉末-粉末混合物,并在双螺杆微量成型器(MC 5,DSM制造)中在200℃、200rpm下循环30分钟,记录强度的下降情况。强度是衡量聚丙烯分子量的直接指标:下降越少,稳定效果越高。

[0401] 数据评估如下:每五分钟测量一次强度。为了平衡测量过程中出现的波动,在达到预期点之前每30秒计算一次测量值的平均值。为了使各个化合物之间具有可比性,每个测量值都相对于起始值进行了标准化。每种情况下都标明了残余强度的百分比。

[0402]

	数分钟后残余强度占起始值的百分比					
	5	10	15	20	25	30
对比例(无添加剂)	65	41	25	14	8	3
本发明实施例 1：HexDiVan	73	55	40	28	19	13
本发明实施例 2：HexTriVan	90	81	65	50	37	26

[0403]

本发明实施例 3：SteaVan	66	48	34	24	16	11
本发明实施例 4：TegVan	72	55	42	31	23	16
本发明实施例 5：SteaSyr	89	76	59	44	32	22
本发明实施例 6：HexTriSyr	81	64	52	40	30	23
本发明实施例 7：N-SteaSyr	90	88	85	81	76	67

[0404] 在所有情况下,本发明添加剂的稳定性都高于对比例的稳定性。