



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102421738 A

(43) 申请公布日 2012.04.18

(21) 申请号 201080020862.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.07.13

*C07C 37/14* (2006.01)

*C07F 9/141* (2006.01)

(30) 优先权数据

61/230,658 2009.07.31 US

12/803,922 2010.07.09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.11.14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/041772 2010.07.13

(87) PCT申请的公布数据

W02011/014351 EN 2011.02.03

(71) 申请人 科聚亚公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 J·希尔 M·鲍威尔 P·E·斯托特

P·史密斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宁家成

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 1 页

(54) 发明名称

由复合烃物流形成亚磷酸烷基化芳基酯组合物的方法

(57) 摘要

用于通过使羟基芳基化物与复合烃物流的至少一种烯烃反应来烷基化羟基芳基化合物的方法。所述复合烃物流优选包含裂化的烃进料物流的馏分或链烷烃原料的脱氢反应产物。所述复合烃物流的烯烃优选是支化烯烃,例如异丁烯或异戊烯。所述烷基化的组合物适合用于形成液体亚磷酸酯组合物。

1. 一种用于形成亚磷酸酯组合物的方法,该方法包括:  
使羟基芳基化合物与复合烃物流中的烯烃反应,以形成包含两种或更多种烷基化的羟基芳基化合物的烷基化物组合物;和  
使所述两种或更多种烷基化的羟基芳基化合物与三卤化磷反应,以形成亚磷酸酯组合物,其中所述亚磷酸酯组合物包含至少两种不同的亚磷酸酯,并且在环境条件下是液体。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述烯烃是支化烯烃。
3. 权利要求 2 的方法,其中在所述复合烃物流中有 45-95wt%的所述支化烯烃。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述复合烃物流还包含饱和物。
5. 权利要求 4 的方法,其中在所述复合烃物流中有 0.5-20wt%的所述饱和物。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述复合烃物流衍生自裂化的烃进料物流的馏分。
7. 权利要求 1 的方法,其中所述复合烃物流衍生自链烷烃原料脱氢的反应产物。
8. 权利要求 1 的方法,其中所述复合烃物流含有至少 80wt%的具有相同碳原子数的烃。
9. 权利要求 8 的方法,其中所述碳原子数是 2-18 个碳。
10. 权利要求 1 的方法,其中所述羟基芳基化合物选自下组:苯酚,1-萘酚,2-萘酚,9-菲酚,茛满醇,邻苯二酚,间苯二酚,葱-2-酚,4-联苯酚,4,4'-联苯酚,二甲苯酚,甲苯酚,和它们的衍生物。
11. 权利要求 1 的方法,进一步从反应混合物中分离所述复合烃物流的未反应的组分。
12. 权利要求 1 的方法,其中所述至少两种不同的亚磷酸酯包含以下化合物:  
亚磷酸三(二烷基芳基)酯,  
亚磷酸三(单烷基芳基)酯,  
亚磷酸双(二烷基芳基)单烷基芳基酯,和  
亚磷酸双(单烷基芳基)二烷基芳基酯。
13. 权利要求 1 的方法,其中所述至少两种不同的亚磷酸酯包含以下化合物:  
量为 20-70wt%的亚磷酸三(单烷基芳基)酯;  
量为 15-60wt%的亚磷酸双(单烷基芳基)二烷基芳基酯,  
量为 0.1-20wt%的亚磷酸三(二烷基芳基)酯;或  
量为 2-20wt%的亚磷酸双(二烷基芳基)单芳基酯。
14. 一种用于形成包含至少两种亚磷酸酯的亚磷酸酯组合物的方法,所述方法包括以下步骤:
  - (a) 提供包含至少一种烯烃和至少一种饱和物化合物的复合烃物流;
  - (b) 使羟基芳基化物与所述复合烃物流在在反应混合物中有效形成两种或更多种烷基化的羟基芳基化物的条件下接触;
  - (c) 从所述反应混合物中分离所述至少一种饱和物化合物;和
  - (d) 使所述两种或更多种烷基化的羟基芳基化物与三卤化磷反应,以形成亚磷酸酯组合物,其中所述亚磷酸酯组合物在环境条件下是液体。
15. 一种用于形成亚磷酸酯组合物的整合的反应系统,该系统包括:
  - (a) 用于形成包含至少一种烯烃的复合烃物流的石化精炼系统;
  - (b) 与所述石化精炼系统流体连通的烷基化物合成反应器,在该烷基化物合成反应器

中使来自所述复合烃物流的烯烃与一种或多种羟基芳基化物在有效形成烷基化物组合物的条件下反应 ;和

(c) 与所述烷基化物合成反应器流体连通的亚磷酸酯合成反应器,在该亚磷酸酯合成反应器中使所述烷基化物组合物与三卤化磷在采用或不采用催化剂的情况下在有效形成液体亚磷酸酯组合物的条件下反应。

## 由复合烃物流形成亚磷酸烷基化芳基酯组合物的方法

[0001] 本申请根据 35 USC 119(e) 要求 2009 年 7 月 31 日提交的美国临时申请号 61/230,658 的优先权,所述美国临时申请的公开内容通过引用结合在本文中。

### 发明领域

[0002] 本发明涉及由复合烃物流生产烷基化的羟基芳基化物。另外,本发明涉及烷基化物组合物在用于聚合物的亚磷酸酯抗氧剂的生产中的用途。

[0003] 发明背景

[0004] 烷基化的羟基芳基化合物被用于通过与  $\text{PCl}_3$  反应制备亚磷酸酯化合物,如标题为“作为稳定剂的液体亚磷酸酯共混物”的美国申请号 11/787,531 中所描述的,该申请的全部内容通过引用结合在本文中。这样的有机亚磷酸酯被用于聚烯烃和弹性体的辅助抗氧剂。

[0005] 通常,烷基化的羟基芳基化物在烯烃与羟基芳基化物的反应(任选在合适的催化剂存在下)中合成。使用基本上纯的烯烃的羟基芳基化物的烷基化是广泛已知的方法。烃进料物流如石脑油通过流化床催化裂化或蒸汽裂化进行的裂化和随后的所述烃进料物流的一种馏分的分离加工允许生产纯化的低级烯烃,例如  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  烯烃,如乙烯,丙烯,丁烯和戊烯。由裂化得到的更高级烯烃的异构体数目快速增加,使得类似的分离难以实施。用于由所述进料物流分离  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  烯烃的工艺步骤增加成本和降低总生产时间。

[0006]  $\text{C}_4$  馏分通常含有 1,3-丁二烯,异丁烯,1-丁烯,反式-2-丁烯,顺式-2-丁烯,丁烷,异丁烷,乙烯基乙炔,乙基乙炔和 1,2-丁二烯的混合物。为了从  $\text{C}_4$  馏分得到纯的烯烃异构体,经常要求各种加工步骤。例如,通过加氢除去 1,3-丁二烯,留下包含异丁烯、正丁烯和丁烷作为主要组分的复合烃物流。然而,由于所述组分的接近的沸点,通过蒸馏所述复合烃物流分离异丁烯是困难的。可以通过形状选择性分离或通过化学反应从所述萃取液除去异丁烯。这样的化学反应包括水合,在酸性离子交换树脂上甲醇加成到异丁烯上,和异丁烯的低聚或聚合。前面的两个化学反应是可逆的,并且当得到基本上纯的异丁烯时使用。在酸性离子交换树脂上甲醇加成到异丁烯上形成甲基叔丁基醚(MTBE)。然而,对 MTBE 存在健康和环境方面的关注,尤其是关于使地下水污染最小化。在这些化学反应之后, $\text{C}_4$  复合烃物流的其余组分可以通过萃取蒸馏分离成不同的基本上纯的烯烃和饱和化合物。

[0007] 美国专利号 4,914,246 描述了一种包含单烷基酚类的组合物,其通过选择性烷基化热裂化的衍生自残油的含硫石油馏出物的烯烃组分制备。所述烯烃组分是线性  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  烯烃。

[0008] 美国专利号 4,568,778 描述了一种通过使异戊烯与酚类在无机固体酸催化剂或酸性离子交换树脂催化剂存在下反应生产叔戊基酚类的方法。所述异戊烯通过异戊二烯萃取的  $\text{C}_5$  馏分的加氢得到。

[0009] 乙烯的二聚和丙烯的歧化是用于得到烯烃,尤其是丁烯的其它可商业获得的合成路线。然而,乙烯的二聚主要产生 1-丁烯和 2-丁烯作为主要组分。

[0010] 考虑到所述传统方法,对被用在烷基化羟基芳基化物的生产,特别是可以被用于

例如亚磷酸烷基芳基酯（其可以被用作用于聚烯烃和弹性体的辅助抗氧化剂）的制造的烷基化羟基芳基化物的生产中的烯烃的有效来源存在需要。

#### [0011] 发明概述

[0012] 在第一方面，本发明涉及一种用于形成亚磷酸酯组合物的方法，该方法包括使羟基芳基化合物与复合烃物流中的烯烃反应，以形成包含两种或更多种烷基化的羟基芳基化合物的烷基化物组合物，和使所述两种或更多种烷基化的羟基芳基化合物与三卤化磷反应，以形成亚磷酸酯组合物。在一个实施方案中，所述复合烃物流包含 45-95wt% 的支化烯烃和 0.5-20wt% 的饱和物。所述复合烃物流可以还包含其它异构体，例如线性烯烃。所得到的亚磷酸酯组合物包含至少两种不同的亚磷酸酯，并且在环境条件下是液体。所述至少两种不同的亚磷酸酯包括下列化合物：亚磷酸三（二烷基芳基）酯，亚磷酸三（单烷基芳基）酯，亚磷酸双（二烷基芳基）单烷基芳基酯，和亚磷酸双（单烷基芳基）二烷基芳基酯。

[0013] 在第二方面，本发明涉及一种用于形成包含至少两种亚磷酸酯的亚磷酸酯组合物的方法，所述方法包括以下步骤：(a) 提供包含至少一种烯烃和至少一种饱和物化合物的复合烃物流；(b) 使羟基芳基化合物与所述复合烃物流在在反应混合物中有效形成两种或更多种烷基化的羟基芳基化物的条件下接触；(c) 从反应混合物中分离所述至少一种饱和物化合物；和 (d) 使所述两种或更多种烷基化的羟基芳基化合物与三卤化磷反应，以形成亚磷酸酯组合物。优选地，所得到的亚磷酸酯组合物在环境条件下是液体。

[0014] 在第三方面，本发明涉及用于形成亚磷酸酯组合物的整合的反应系统，该系统包括：(a) 用于形成包含至少一种烯烃的复合烃物流的石化精炼系统；(b) 与所述石化精炼系统流体连通的烷基化物合成反应器，在该烷基化物合成反应器中来自所述复合烃物流的烯烃与一种或多种羟基芳基化合物在有效形成烷基化物组合物的条件下反应；和 (c) 与所述烷基化物合成反应器流体连通的亚磷酸酯合成反应器，在该亚磷酸酯合成反应器中所述烷基化物组合物与三卤化磷在采用或不采用催化剂的情况下、在有效形成液体亚磷酸酯组合物的条件下反应。

#### [0015] 附图简要说明

[0016] 参考所附的非限制性附图将更好地理解本发明，其中：

[0017] 图 1 图解说明了按照本发明一个实施方案的、用于形成亚磷酸酯组合物的整合的反应系统。

#### [0018] 发明的详细描述

##### [0019] 介绍

[0020] 本发明涉及用包含在复合烃物流中的烯烃烷基化羟基芳基化合物如苯酚类或甲基苯酚类的方法。来自所述复合烃物流的至少一种烯烃，优选至少一种支化烯烃，与所述羟基芳基化合物在有效形成烷基化物组合物的条件下反应。优选地，不从所述复合烃物流分离所述烯烃，代之地所述烯烃与所述羟基芳基化合物在也包含在所述复合烃物流中的饱和组分存在下反应。这些饱和组分任选容易地从所得到的烷基化物组合物中释放。如下所述，所述烷基化物组合物随后可以与磷化合物反应，以形成也在下面描述的液体亚磷酸酯组合物。本发明的方法有利地减少工艺步骤和与从所述复合烃物流分离所述烯烃相关的成比例的成本。

[0021] 在一个实施方案中，所述复合烃物流由石油源如原油和 / 或天然气得到。在其它

实施方案中,本发明涉及整合的反应系统,该整合的反应系统包括石化精炼系统,烷基化系统和优选地亚磷酸酯合成系统。图1图解说明了按照本发明一个实施方案的整合的反应系统100。如图1中所示,复合烃物流102由石油源101提供。在一个实施方案中,所述复合烃物流102包含多种组分,包括具有相同碳原子数的至少一种饱和化合物和至少一种烯烃(例如丁烯类或戊烯类)。在整合的反应系统100中,所述石油源101可以包含石化精炼系统,而在其它实施方案中所述石油源101包含烷基化物储槽。在一个实施方案中,复合烃物流102和羟基芳基化物物流103被导向烷基化反应器104,在那里它们在有效烷基化所述羟基芳基化物的条件下反应,任选在催化剂存在下。优选地,所述反应形成烷基化物组合物106,其包含两种或更多种烷基化的羟基芳基化物。如上面讨论的,来自复合烃物流102的饱和物优选在所述烷基化方法过程中经放空物流105从烷基化反应器104释放。

[0022] 在一个实施方案中,烷基化物组合物106和卤化磷如 $\text{PCl}_3$ 被导向亚磷酸酯合成反应器108,在那里烷基化物组合物106与所述 $\text{PCl}_3$ 在有效形成亚磷酸酯组合物110的条件下接触,任选在催化剂存在下。优选地,亚磷酸酯组合物110包含两种或更多种亚磷酸烷基芳基酯(下面描述)。在一个实施方案中, $\text{HCl}$ 作为所述反应的副产物形成,并且在 $\text{HCl}$ 物流109中从所述反应混合物释放。

[0023] 在另一个实施方案(未显示)中,所述复合烃物流可以是链烷烃原料的脱氢反应产物。脱氢反应是从链烷烃原料获得烯烃的广泛已知的方法。在这样的实施方案中,所述反应产物包含至少一种烯烃和至少一种饱和物,例如复合烃物流。用于脱氢反应的条件优选应使得反应产物包括烯烃。示例性的脱氢条件在下面阐述。链烷烃原料通常包括 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ 烷烃,例如 $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ 烷烃,或 $\text{C}_4$ - $\text{C}_6$ 烷烃。脱氢可以在 $250$ - $800^\circ\text{C}$ ,例如 $400$ - $700^\circ\text{C}$ ,或 $555$ - $700^\circ\text{C}$ 的温度和在小于 $15.0\text{KPa}$ ,例如小于 $5.0\text{KPa}$ ,或小于 $1.0\text{KPa}$ 的低压力下发生。在一个实施方案中,脱氢反应温度影响链烷烃至烯烃的转化,并且超出所定义的范围的温度可能产生较少的烯烃。任选地,可以将催化剂用于脱氢反应。当使用催化剂时,所述催化剂应该是热稳定的,以便避免失活。在一个实施方案中,所述催化剂选自铬-氧化铝催化剂,包含氧化铝和氧化铬的催化剂复合材料,贵金属催化剂,例如镍(Ni)催化剂、钯(Pd)催化剂和铂(Pt)催化剂,和过渡金属催化剂,例如铁(Fe)催化剂,钒(V)催化剂,铬(Cr)催化剂和锰(Mn)催化剂。当然,该名单不是穷举的。在一个实施方案中,所述催化剂在不存在水或蒸汽的情况下使用。

[0024] 在其它实施方案中,所述复合烃物流包含不纯的烯烃。

[0025] 复合烃物流

[0026] 本文中使用的术语“复合烃物流”是指烃的混合物,其至少包含一种支化烯烃以及线性烯烃和饱和物之一。在一个实施方案中,所述烃的大多数,例如至少 $80\text{wt}\%$ ,至少 $90\text{wt}\%$ ,至少 $92\text{wt}\%$ ,或至少 $95\text{wt}\%$ ,具有相同的碳原子数。所述碳原子数可以在 $2$ - $18$ 个碳原子的范围内,例如在 $3$ - $8$ 个碳原子的范围内,或在 $4$ - $6$ 个碳原子的范围内。在一个实施方案中,所述复合烃物流的烃具有至少 $2$ 个碳原子,例如 $3$ 个碳原子, $4$ 个碳原子, $5$ 个碳原子,或最高达 $18$ 个碳原子。优选地,所述复合烃物流是 $\text{C}_4$ 烃和/或 $\text{C}_5$ 烃的混合物。

[0027] 所述复合烃物流可以还包含少量的具有比所述烃的所述大多数高或低碳原子数的组分。所述少量可以是烃总量的最高 $10\text{wt}\%$ ,例如最高 $8\text{wt}\%$ ,或最高 $5\text{wt}\%$ 。

[0028] 在一个优选的实施方案中,对于衍生自石油源的复合氢物流,用于得到所述馏分

的裂化类型以及裂化条件的严苛性和进料物流决定每个组分的相对量。产生支化烯烃的裂化方法是优选的。例如,在低严苛性条件下的石脑油蒸汽裂化比相同进料物流的流化床催化裂化产生具有更多异丁烯的 C<sub>4</sub> 馏分。同样地,脱氢条件也可以影响每个组分的相对量。

[0029] 在一个实施方案中,在所述复合烃物流中的各组分的以重量百分数 (wt%) 表示的相对量显示在表 1 中。

[0030]

表 1

组分	范围	优选的范围	最优选的范围
支化烯烃	45-95wt%	50-85wt%	55-70wt%
直链烯烃	1-50wt%	5-43wt%	10-43wt%
饱和物	0.5-35wt%	1-15wt%	2-10wt%

[0031] 优选地,所述复合烃物流基本上不含二烯。在一个实施方案中,所述复合烃物流含有小于 500wppm 的二烯,例如小于 100wppm 的二烯,或无可检测量的二烯。在一个实施方案中,所述复合烃物流可以是由裂化方法得到的馏分,或者它可以是加工过的馏分,例如在裂化后首先被分离的馏分。作为一个实例,加工过的馏分可以通过除去 1,3-丁二烯而首先被分离,因此提供 C<sub>4</sub> 复合烃物流。

[0032] 已想到,所述复合烃物流的每个组分可以含有一种或多种异构体。在一个实施方案中,所述复合烃物流包含至少 2 种不同的异构体,例如至少 3 种不同的异构体,或至少 5 种不同的异构体。例如,当使用 C<sub>4</sub> 烃复合物流时,所述支化烯烃组分可以包含异丁烯。又例如,当使用 C<sub>5</sub> 烃复合物流时,所述支化烯烃组分可以包含至少 2 种不同的异构体,即 2-甲基丁烯 -2 或通常被称为异戊烯的 2-甲基丁烯 -1。

[0033] 在一个示例性的实施方案中,所述复合烃物流具有 C<sub>5</sub> 主要组分和 C<sub>4</sub> 次要组分,如表 2 中所示。

[0034]

表 2

组分	异构体	Wt%
支化烯烃	3-甲基丁烯-1	3.07-3.09
	2-甲基丁烯-2	53.39-53.71
	2-甲基丁烯-1	28.09-29.08
	异戊二烯	1.03-1.15
	合计	85.58-87.03
线性烯烃	戊烯-1	0.94-0.99
	反式-戊烯-2	1.78-2.50
	顺式-戊烯-2	1.24-1.46
	正戊烯类	4.95-5.46
	合计	8.91-10.41
饱和物	戊烷类	6.69-6.89
次要组分	异丁烯	0.84-1.49
	丁烯类	0.41-0.58
	合计	1.25-2.07

## [0035] 烷基化方法

[0036] 在一个实施方案中,所述羟基芳基化物与来自复合烃物流的至少一种烯烃(例如至少两种烯烃或者至少三种烯烃)反应。优选地,所述羟基芳基化物是具有至少一个羟基和 6-18 个碳原子的芳族结构部分,例如苯酚,1-萘酚,2-萘酚,9-菲酚,茚满醇,邻苯二酚,间苯二酚,葱-2-酚,4-联苯酚,4,4'-联苯酚,二甲苯酚,甲苯酚(例如邻、间和/或对甲苯酚),和它们的衍生物,优选苯酚。在优选的实施方案中,所述至少一种烯烃包含支化烯烃,例如异丁烯或异戊烯。在进一步的实施方案中,所述羟基芳基化物与在所述复合烃物流中的至少两种烯烃反应,前提是所述组分之一是支化烯烃。在所述复合烃物流中的烯烃与羟基芳基化物的重量比优选在 1 : 1-6 : 1 的范围内,例如在 1.1 : 1-2 : 1 的范围内,或者在 1.25 : 1-1.4 : 1 的范围内。

[0037] 在一个实施方案中,其它组分,例如包括线性烯烃或饱和物在内的非支化烯烃,不与所述羟基芳基化物反应。取决于条件,线性烯烃可以比饱和物更大程度地反应。然而,这种反应典型地不是有利的。通常,所述线性烯烃和/或饱和物通过所述烷基化反应。

[0038] 尽管烷基化方法的条件可以在宽范围内变化,在某些优选的实施方案中,所述酚和所述烯烃的反应可以在惰性气氛中(例如在氮气氛下)在 60-160°C,例如 70-145°C 或 80-140°C 范围内的温度发生。所述反应优选在 0.2-10 大气压,例如 0.2-5 大气压或 0.2-4 大气压范围内的压力下进行。在间歇反应中,反应时间可以持续 1-12 小时,例如 2-10 小时,或 3-5 小时。在连续反应中,停留时间可以是 0.1-5 小时,例如 0.2-4 小时或 0.5-1

小时。所述烷基化反应优选在催化剂存在下进行。所述催化剂例如可以选自下组：酸性粘土催化剂，阳离子交换树脂，布朗斯台德酸，例如硫酸、三氟甲烷磺酸（三氟甲磺酸）和磷钨酸，或路易斯酸，例如  $\text{BF}_3$ 。合适的商业酸性粘土催化剂包括 Fulcat<sup>TM</sup> 22B (Rockwood Additives)。在一个实施方案中，可用于本发明的磺酸型阳离子交换树脂催化剂可以是例如磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，磺化的交联苯乙烯聚合物，酚醛磺酸树脂，或苯甲醛磺酸树脂。可用于本发明的阳离子交换树脂包括例如苯乙烯-二乙烯基苯型强酸性离子交换树脂，例如 Dowex<sup>TM</sup> 50WX4, Dowex 50WX2, Dowex M-31, Dowex Monosphere M-31, Dowex DR-2030 和 Dowex Monosphere DR-2030 催化剂 (Dow Chemical)。其它合适的树脂包括：Amberlyst<sup>TM</sup> 15, Amberlyst 131, Amberlyst 35, Amberlyst 36, 和 A21 (Rohm and Hass, Dow 的子公司)；Diaion<sup>TM</sup> WA30, Diaion SK104, Diaion SK1B, Diaion PK208, Diaion PK212 和 Diaion PK216 (Mitsubishi)；Tulsion<sup>TM</sup> T-38, Tulsion T-62, Tulsion T-66, Tulsion T-3825 和 Tulsion T-3830 (Thermax)；Lewatit<sup>TM</sup> K1131, Lewatit K1221, Lewatit K1261 和 Lewatit SC 104 (Sybron Chemicals)；Indion<sup>TM</sup> 180 和 Indion 225 (Ion Exchange (India) Limited)；和 Purolite<sup>TM</sup> CT-175, Purolite<sup>TM</sup> CT-169 和 Purolite<sup>TM</sup> CT-275 (Purolite)。

[0039] 在一个实施方案中，使用温和的催化剂，例如含铝催化剂，例如三氯化铝或苯酚铝。在一个实施方案中，这样的催化剂可以在烷基化反应过程中通过将铝溶解在苯酚中而原位产生。

[0040] 在一个实施方案中，间歇烷基化物合成在罐式反应器中进行。在另一个实施方案中，烷基化物合成在连续型反应器中连续进行。在所述连续方法中，任选使用极性溶剂—水—猝灭所述烷基化反应，这形成含有大部分（如果不是全部的话）所述催化剂的液相和含有所述烷基化的芳基化合物的有机相，并且水可以通过蒸馏除去。当连续方法在固体催化剂的固定床上进行时，猝灭步骤可以不是必须的。

[0041] 在所述方法的一个方面，任何没有与所述烯烃反应的游离酚化合物可以通过在例如 70-160°C 的温度和在 1-10 毫巴的压力下蒸馏而从反应产物混合物中除去。

[0042] 按照本发明的实施方案中，所述羟基芳基化物和来自所述复合烃物流的烯烃的反应产生反应产物的混合物。所述烷基化物组合物可以包含例如 5-95wt%，例如 10-70wt% 或 30-65wt% 的对烷基化苯酚，和 5-95wt%，例如 10-70wt% 或 30-65wt% 的邻，对-二烷基化苯酚。

[0043] 在一个实施方案中，所述羟基芳基化物可以在邻和对位被来自所述复合烃物流的组分烷基化。在另外的实施方案中，所述羟基芳基化物在邻和对位被二烷基化。对位是优选的，并且单或二取代的、在对位取代的羟基芳基化物的量是至少 85wt%，例如至少 90wt%，或至少 95wt%。类似地，优选很少（如果有的话）的所述羟基芳基化物被在邻位单取代。优选地，被在邻位单取代的羟基芳基化物的量小于 3wt%，例如小于 2wt%，或小于 1.0wt%。

[0044] 尽管所述羟基芳基化物可以被三取代，优选很少（如果有的话）的所述羟基芳基化物被三取代。例如，在某些实施方案中，少于 3%，例如少于 2% 或少于 1% 的所述羟基芳基化物被三取代。在一个实施方案中，所述亚磷酸酯组合物基本上不含三取代的羟基芳基化物。

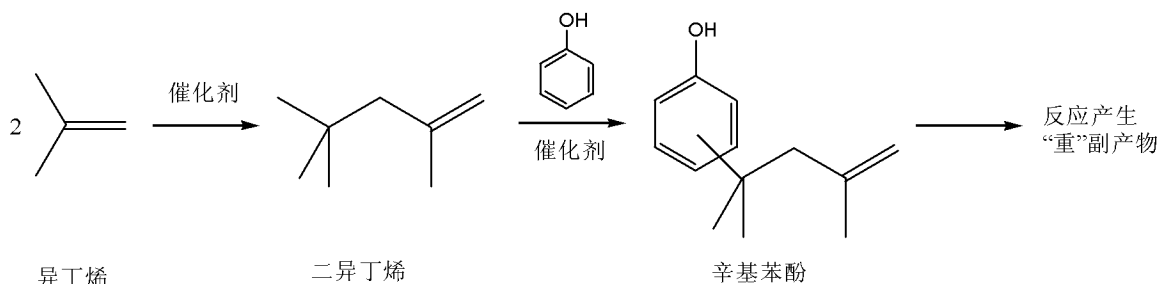
[0045] 在一个实施方案中，在所述复合烃物流中的饱和物在所述烷基化方法的过程中不反应并且被分离，例如容易地从产物烷基化物组合物中分离。由于所述饱和化合物相对

于在烷基化物组合物中的烷基化物的高蒸气压,优选基本上所有的所述饱和物,例如至少 80wt%,至少 95wt%或至少 99wt%,在所述烷基化方法的过程中蒸发,并且因此可以在所述烷基化反应的过程中从所述烷基化物组合物放空。在另外的实施方案中,辅助的蒸馏步骤可能是希望的,以从所述烷基化物组合物完全除去任何残余的未反应组分。在所述方法的一个方面,没有与来自所述复合烃物流的烯烃反应的任何游离的羟基芳基化物,例如游离酚类,可以如上所述除去。

[0046] 有利地,通过使在复合烃物流中的烯烃与羟基芳基化物反应以形成烷基化物组合物,与使用纯化烯烃相关的生产成本可以被降低或省去。在某些应用中,所述烷基化物合成加工设备可以与石化精炼工厂整合,以进一步减少加工时间以及运输和储存成本。这样的整合的反应系统还省去或降低与使用纯化烯烃相关的储存和运输成本。优选地,所述整合的反应系统包含石化精炼系统和本文中描述的烷基化物合成反应器,所述石化精炼系统由一种或多种馏分形成所述复合烃物流。在另外的实施方案中,本文中描述的亚磷酸酯合成反应器与所述石化精炼工厂和所述烷基化系统整合。

[0047] 另外,在饱和烃存在下的烷基化增加选择性。采用常规烷基化系统,特别是 C<sub>4</sub> 烷基化系统的一个问题是,丁烯在升高的温度和压力下不希望地倾向于二聚并形成各种 C<sub>8</sub> 化合物,所述 C<sub>8</sub> 化合物可以烷基化所述羟基芳基化物,导致不希望的“重”副产物,如下反应路线所示。采用 C<sub>5</sub> 烯烃将可以预期类似的反应。

[0048]



[0049] 特别是对于 C<sub>4</sub> 烷基化系统,在饱和组分存在下烷基化羟基芳基化物的一个优点是,烯烃二聚被有效减少,导致增加的对希望的烷基化物产物的选择性。这在以下实施例 1 中证实。在某些优选的实施方案中,例如,被二聚体和其它“重”烷基基团烷基化的羟基芳基化物可以小于 1.0 摩尔%,例如小于 0.5 摩尔%,或小于 0.4 摩尔%。

[0050] 液体亚磷酸酯组合物的合成

[0051] 本发明还涉及由通过使用所述复合烃物流得到的所述烷基化物组合物制备液体亚磷酸酯组合物的方法。在一个实施方案中,所述烷基化物组合物(其任选由上述烷基化物组合物合成方法形成)进一步与三卤化磷在采用或不采用催化剂的情况下反应,以形成液体亚磷酸酯组合物。所述三卤化磷优选选自三氯化磷和三溴化磷。当使用催化剂时,所述催化剂可以选自下组:吡啶, N, N-二甲基十二烷基胺,二月桂基甲基胺,三烷基胺,和它们的盐酸盐。烷基化物组合物(即烷基化的酚化合物)与三卤化磷的摩尔比优选为 3 : 1-5 : 1, 例如 3 : 1-4 : 1 或 3.1-3.7 : 1。

[0052] 所述烷基化的酚类与三卤化磷的反应可以在惰性气氛(例如氮气)下在 5-70°C, 例如 40-70°C 或 50-70°C 范围内的温度进行。所述三卤化磷可以被加入到反应器中,并且所述烷基化物组合物可以被添加到其中。在该例中,优选地,在向烷基化物组合物中添加三卤

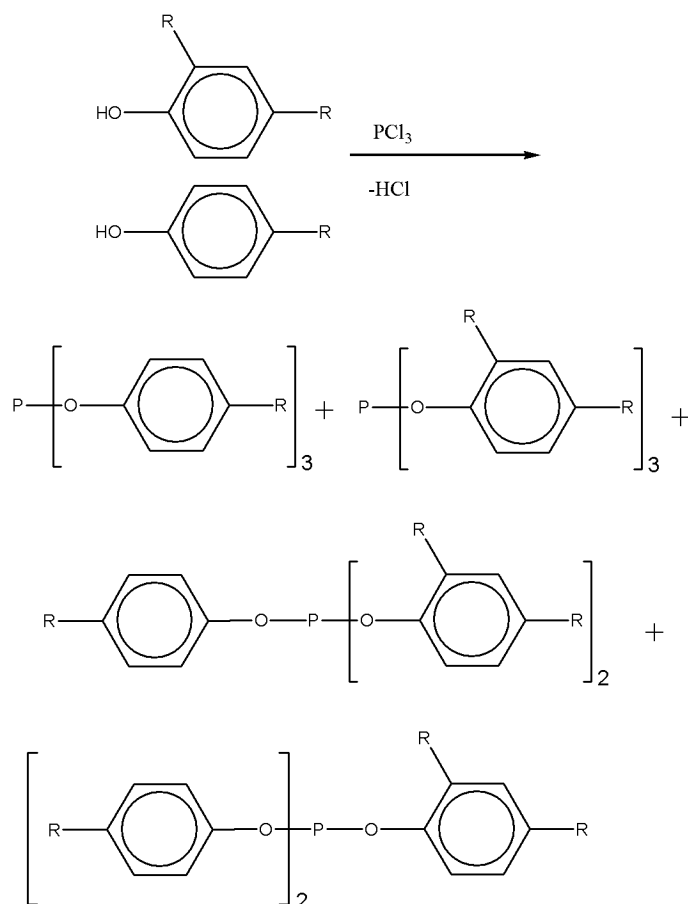
化磷的过程中将温度保持在 70°C 或 70°C 以下,以防止使三卤化磷回流。在添加三卤化磷之后,任选将温度保持 10 分钟-12 小时,例如 30 分钟-10 小时,或者 1 小时-3 小时。所述反应优选在 0.8-4 大气压,例如 0.9-3 大气压或 1-2 大气压的压力下进行。任选地,所述烷基化物组合物可以被加入到反应器中,和所述三卤化磷被添加到其中。然后,温度可以被升高到在 70°C -250°C 范围内,例如在 80°C -225°C 范围内或在 90°C -200°C 范围内的升高的温度。优选地,将所述反应在所述升高的温度下保持 10 分钟-12 小时,例如 30 分钟-10 小时,或 1 小时-3 小时。所述反应优选在 0.01-0.5 大气压,例如 0.03-0.4 大气压或 0.04-0.1 大气压的减压下进行。在所述反应时间内,氯化氢或溴化氢气体将被释放,并且可以通过降低压力至约 0.05 大气压或向所述反应混合物吹扫惰性气体如氮气而除去。在一个方面,这样的气体的脱除可以进行至反应混合物中总氯含量小于 50wppm,例如小于 25wppm 或小于 10wppm。

[0053] 在所述方法的一个方面,没有与所述三卤化磷反应的任何游离的羟基芳基化物,例如甲基苯酚类或酚类,可以通过升高反应温度至最高 275°C,例如最高 250°C 或最高 225°C 和在 0.0001-0.1 大气压压力的真空下释放。在一个实施方案中,刮板式薄膜分子(短程)蒸馏釜,刮板式薄膜蒸发器(WFE),薄膜蒸发器或类似设备可以被用于进一步脱除游离的羟基芳基化物。

[0054] 在一个实施方案中,形成所述亚磷酸酯组合物的步骤可以在一种或多种中性溶剂中进行。可以使用的典型的溶剂包括甲苯,二甲苯,二氯甲烷,庚烷,氯仿和苯。

[0055] 在一个实施方案中,本发明的液体亚磷酸酯组合物在直接的化学反应中得到,在所述化学反应中调节所述烷基化的酚的摩尔比,以产生在环境条件下是液体的亚磷酸酯组合物。一种可以被用来形成这样的亚磷酸酯组合物的反应方法的示意图如下。

[0056]

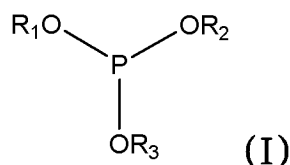


[0057] 其中每个 R 独立地是下面定义的  $R_1$ 、 $R_5$  和  $R_6$ 。应注意到，少量的其它烷基化苯酚，例如邻位取代的单烷基化苯酚，可以作为另外的反应物被包括在以上反应路线中，并且将形成另外的衍生的亚磷酸酯，但是为了清楚起见，这些另外的反应物和产物被从该反应中省略。

[0058] 亚磷酸酯

[0059] 在一个实施方案中，本发明一般地涉及通过所述具体描述的方法生产的组合物，该组合物包含至少两种不同的以下结构的亚磷酸酯：

[0060]



[0061] 其中  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  是独立地选择的烷基化的芳基基团，和其中所述组合物在环境条件下是液体。所谓“环境条件”是指室温（例如 25°C）和 1 大气压的压力。

[0062] 存在于本发明化合物中的芳基结构部分优选是 6-18 个碳原子的芳族结构部分，例如苯基，萘基，菲基，蒽基，联苯基，三联苯基，邻甲苯基，间甲苯基，对甲苯基等，优选苯基。每个芳族结构部分用至少一个  $C_1$ - $C_{18}$ ，例如  $C_4$ - $C_{10}$  或  $C_4$ - $C_5$  烷基基团取代，但是优选地，没有芳族结构部分被任何  $C_9$  烷基基团取代。芳基结构部分上的烷基取代基选自直链或支化的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基，例如  $C_1$ - $C_8$  烷基， $C_4$ - $C_6$  烷基， $C_4$ - $C_5$  烷基， $C_4$  烷基，或  $C_5$  烷基。优选地，所述烷基取代基不是  $C_8$ - $C_{10}$  烷基，例如不是  $C_9$  烷基。所述烷基取代基可以包括例如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基（尽管较不优选），癸基，十一烷基，十二烷基，十三

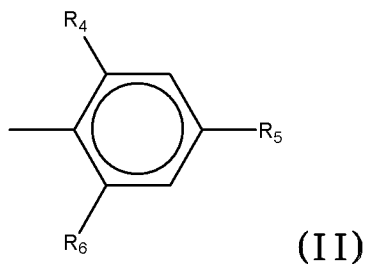
烷基,十四烷基,十五烷基,十六烷基,十七烷基,十八烷基,和它们的异构体。最优选地,所述烷基基团选自丁基,尤其是仲丁基、叔丁基,和戊基,尤其是仲戊基、叔戊基和新戊基。如指出的,在一个优选的实施方案中,所述烷基结构部分不包括壬基,这意味着所述亚磷酸酯组合物优选包含小于 50wppm,例如小于 10wppm 或小于 5wppm 的亚磷酸壬基取代芳基酯化合物,最优选无可检测的亚磷酸壬基取代芳基酯化合物。另外,所述亚磷酸酯组合物优选包含小于 50wppm,例如小于 10wppm 或小于 5wppm 的壬基苯酚,最优选无可检测的壬基苯酚。最优选地,所述烷基基团独立地选自丙基,丁基,尤其是异丙基、仲丁基、叔丁基,戊基,尤其是仲戊基、叔戊基、新戊基,和十二烷基。

[0063] 在一个优选的实施方案中,所述亚磷酸酯组合物包含至少两种不同的亚磷酸酯,例如至少三种不同的亚磷酸酯,或至少四种不同的亚磷酸酯,所述亚磷酸酯选自下组:亚磷酸三(二烷基芳基)酯,亚磷酸三(单烷基芳基)酯,亚磷酸双(二烷基芳基)单烷基芳基酯,和亚磷酸双(单烷基芳基)二烷基芳基酯。因此,所述亚磷酸酯组合物包含至少一种具有至少一个被多取代的芳族结构部分的亚磷酸酯,例如亚磷酸双(二烷基芳基)单烷基芳基酯,亚磷酸双(单烷基芳基)二烷基芳基酯或亚磷酸三(二烷基芳基)酯。在一个方面,所述亚磷酸酯组合物包括至少一种其中每个芳基结构部分都被单取代的亚磷酸酯化合物,例如亚磷酸三(单烷基芳基)酯。

[0064] 在一个实施方案中,所述亚磷酸酯组合物基本上不含这样的亚磷酸酯化合物,其具有被在  $\alpha$ -位具有氢原子的烷基基团取代的芳基基团。即,在优选的实施方案中,至少 95%,至少 98%,或至少 99% 的所述芳基结构部分被具有叔  $\alpha$ -碳的烷基基团取代,最优选被叔丁基和 / 或叔戊基取代。叔丁基可以衍生自  $C_4$  馏分的复合烃物流中的异丁烯,和叔戊基可以衍生自  $C_5$  馏分的复合烃物流中的异戊烯。

[0065] 在一个实施方案中, $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  是独立地选择的以下结构的烷基化芳基基团:

[0066]



[0067] 其中  $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  独立地选自下组:氢和  $C_1$ - $C_8$  烷基,例如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,和它们的异构体,例如异丙基,叔丁基,叔戊基,新戊基,前提是  $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  中至少之一不是氢,例如  $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  中至少之一是  $C_1$ - $C_8$  烷基。在一个实施方案中, $R_4$  和  $R_6$  是氢,并且  $R_5$  不是氢,例如  $R_5$  是  $C_1$ - $C_8$  烷基。在一个实施方案中, $R_4$  和  $R_5$  不是氢,例如  $R_4$  和  $R_5$  是独立地选择的  $C_1$ - $C_8$  烷基,并且  $R_6$  是氢。在一个实施方案中,两个邻烷基基团如  $R_4$  和  $R_6$  之一或二者不具有  $\alpha$ -氢原子,例如两个邻烷基基团如  $R_4$  和  $R_6$  之一或二者具有选自叔丁基和叔戊基的叔  $\alpha$ -碳原子。

[0068] 在一个实施方案中, $R_4$  和  $R_5$  独立地选自下组:甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,和它们的异构体,并且  $R_6$  是氢。在另一个实施方案中, $R_4$  和  $R_6$  是氢,并且  $R_5$  独立地选自下组:甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,和它们的异构体。在这些实施方案的一个方面中, $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  中至少之一是  $C_4$  或  $C_5$  烷基,最优选叔丁基或叔戊基。

[0069] 在各种任选的实施方案中,用于  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  的烷基化芳基基团如表 3 中所示提供。本发明的亚磷酸酯组合物可以以足以使得所述亚磷酸酯组合物在环境条件下是液体的量包含这些化合物中的任何两种或更多种。

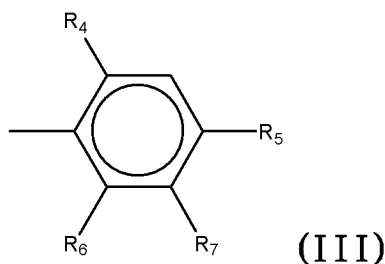
[0070]

表 3

#	$R_1$			$R_2$			$R_3$		
	$R_4$	$R_5$	$R_6$	$R_4$	$R_5$	$R_6$	$R_4$	$R_5$	$R_6$
1	H	叔丁基	H	H	叔丁基	H	H	叔丁基	H
2	叔丁基	叔丁基	H	H	叔丁基	H	H	叔丁基	H
3	叔丁基	叔丁基	H	叔丁基	叔丁基	H	H	叔丁基	H
4	叔丁基	叔丁基	H	叔丁基	叔丁基	H	叔丁基	叔丁基	H
5	H	叔戊基	H	H	叔戊基	H	H	叔戊基	H
6	叔戊基	叔戊基	H	H	叔戊基	H	H	叔戊基	H
7	叔戊基	叔戊基	H	叔戊基	叔戊基	H	H	叔戊基	H
8	叔戊基	叔戊基	H	叔戊基	叔戊基	H	叔戊基	叔戊基	H
9	H	叔丁基	H	H	叔丁基	H	H	叔戊基	H
10	H	叔丁基	H	H	叔戊基	H	H	叔戊基	H
11	叔丁基	叔丁基	H	H	叔丁基	H	H	叔戊基	H
12	叔丁基	叔丁基	H	H	叔戊基	H	H	叔戊基	H
13	叔丁基	叔戊基	H	H	叔戊基	H	H	叔戊基	H
14	叔戊基	叔戊基	H	H	叔丁基	H	H	叔戊基	H
15	叔戊基	叔戊基	H	H	叔丁基	H	H	叔丁基	H
16	叔丁基	叔丁基	H	叔丁基	叔丁基	H	H	叔戊基	H
17	叔丁基	叔丁基	H	叔丁基	叔戊基	H	H	叔丁基	H
18	叔丁基	叔戊基	H	叔丁基	叔戊基	H	H	叔丁基	H
19	叔戊基	叔戊基	H	叔戊基	叔戊基	H	H	叔丁基	H
20	叔丁基	叔戊基	H	叔丁基	叔丁基	H	叔丁基	叔丁基	H
21	叔丁基	叔戊基	H	叔丁基	叔戊基	H	叔戊基	叔丁基	H

[0071] 在一个实施方案中,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  是独立地选择的以下结构的烷基化芳基基团:

[0072]



[0073] 其中  $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  定义如上, 并且  $R_7$  是氢或甲基, 前提是  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  和  $R_7$  之一是甲基, 并且  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  和  $R_7$  中至少两个不是氢。这样的亚磷酸酯例如可以通过一种或多种烷基化甲苯酚化合物 (例如烷基化的邻、间和 / 或对甲苯酚中的一种或多种) 与  $PCl_3$  的反应形成, 如本文中更详细地讨论的。

[0074] 在本发明的某些优选的实施方案中, 所述亚磷酸酯组合物包含至少两种选自下组的亚磷酸酯: 亚磷酸三 (4-叔丁基苯基) 酯, 亚磷酸三 (2-叔丁基苯基) 酯, 亚磷酸三 (2, 4-二叔丁基苯基) 酯, 亚磷酸双 (4-叔丁基苯基)-2, 4-二叔丁基苯基酯, 亚磷酸双 (2, 4-二叔丁基苯基)-4-叔丁基苯基酯, 亚磷酸双 (2-叔丁基苯基)-2, 4-二叔丁基苯基酯, 亚磷酸双 (2, 4-二叔丁基苯基)-2-叔丁基苯基酯, 亚磷酸三 (4-叔戊基苯基) 酯, 亚磷酸三 (2-叔戊基苯基) 酯, 亚磷酸三 (2, 4-二叔戊基苯基) 酯, 亚磷酸双 (4-叔戊基苯基)-2, 4-二叔戊基苯基酯, 亚磷酸双 (2, 4-二叔戊基苯基)-4-叔戊基苯基酯, 亚磷酸双 (2-叔戊基苯基)-2, 4-二叔戊基苯基酯, 和亚磷酸双 (2, 4-二叔戊基苯基)-2-叔戊基苯基酯。

[0075] 在某些实施方案中, 所述亚磷酸酯组合物具有等于或大于 TNPP 的总磷含量, 例如至少 4.5 摩尔%, 例如至少 4.8 摩尔%, 或至少 5.1 摩尔%。就范围而言, 所述亚磷酸酯组合物的总磷含量可以在例如 4.5-10.0 摩尔% 的范围内, 例如在 4.8-8.0 摩尔% 的范围内, 或者在 5.1-6.0 摩尔% 的范围内, 基于所述亚磷酸酯组合物中所有含磷化合物的总摩尔数计。

[0076] 如上面指出的, 在一个优选的实施方案中, 所述亚磷酸酯组合物包含以下化合物中的至少两种: 亚磷酸三 (二烷基芳基) 酯, 亚磷酸三 (单烷基芳基) 酯, 亚磷酸双 (二烷基芳基) 单烷基芳基酯, 和亚磷酸双 (单烷基芳基) 二烷基芳基酯, 其中所述亚磷酸酯组合物在环境条件下是液体。包含在这些亚磷酸酯组合物中的各亚磷酸酯组分的相对量可以在一定范围内变化, 只要所述亚磷酸酯组合物本身在环境条件下是液体。就范围而言, 例如, 所述亚磷酸酯组合物优选以 20-70wt%, 例如 15-55wt% 或 37-54wt% 的量包含亚磷酸三 (单烷基芳基) 酯, 例如亚磷酸三 (4-叔戊基苯基) 酯, 和以 15-60wt%, 例如 31-50wt% 或 34-45wt% 的量包含亚磷酸双 (单烷基芳基) 二烷基芳基酯, 例如亚磷酸双 (4-叔戊基苯基)-2, 4-二叔戊基苯基酯。任选地, 所述亚磷酸酯组合物还包含亚磷酸三 (二烷基芳基) 酯和 / 或亚磷酸双 (二烷基芳基) 单烷基芳基酯。如果存在, 所述亚磷酸三 (二烷基芳基) 酯, 例如亚磷酸三 (2, 4-二叔戊基苯基) 酯, 优选以 0.1-20wt%, 例如 0.3-5wt%, 或 0.5-1wt% 的量存在。如果存在, 所述亚磷酸双 (二烷基芳基) 单烷基芳基酯, 例如亚磷酸双 (2, 4-二叔戊基苯基)-4-叔戊基苯基酯, 优选以 2-20wt%, 例如 4-20wt%, 或 5-10wt% 的量存在。除非另外指明, 重量百分数 (wt%) 基于所述亚磷酸酯组合物中所有亚磷酸酯组分的总重量计。

[0077] 关于这些亚磷酸酯组合物的重量比, 所述亚磷酸酯组合物任选地具有在

1 : 4-7 : 3, 例如 2 : 5-3 : 2, 或 3 : 5-6 : 5 范围内的亚磷酸三(单烷基芳基)酯与亚磷酸双(单烷基芳基)二烷基芳基酯、亚磷酸(二烷基芳基)单烷基芳基酯和亚磷酸三(二烷基芳基)酯总和的重量比。所述亚磷酸酯组合物任选地具有在 1 : 6-3 : 2, 例如 1 : 3-1 : 1, 或 1 : 2-3 : 2 范围内的亚磷酸双(单烷基芳基)二烷基芳基酯与亚磷酸三(单烷基芳基)酯、亚磷酸双(二烷基芳基)单烷基芳基酯和亚磷酸三(二烷基芳基)酯总和的重量比。所述亚磷酸酯组合物任选地具有在 1 : 50-2 : 5, 例如 1 : 30-1 : 5, 或 1 : 20-1 : 9 范围内的亚磷酸双(二烷基芳基)单烷基芳基酯与亚磷酸三(单烷基芳基)酯、亚磷酸双(单烷基芳基)二烷基芳基酯和亚磷酸三(二烷基芳基)酯总和的重量比。所述亚磷酸酯组合物任选地具有在 1 : 10,000-2 : 5, 例如 1 : 5,000-1 : 20, 或 1 : 1000-1 : 100 范围内的亚磷酸三(二烷基芳基)酯与亚磷酸双(单烷基芳基)二烷基芳基酯、亚磷酸双(二烷基芳基)单烷基芳基酯和亚磷酸三(单烷基芳基)酯总和的重量比。

[0078] 在一个优选的实施方案中,所述亚磷酸酯组合物包含亚磷酸三(二 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基)酯,亚磷酸三(C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基)酯,亚磷酸双(二 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基)C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基酯和亚磷酸双(C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基)二 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基酯中的至少两种。优选地,所述组合物以以下量包含那些亚磷酸酯中的每一种:30-50wt%的亚磷酸三(二 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基)酯,30-50wt%的亚磷酸三(C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基)酯,5-15wt%的亚磷酸双(二 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基)C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基酯,和小于 4wt%的亚磷酸双(C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基)二 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基芳基酯。

[0079] 如上面指出的,本发明的亚磷酸酯组合物包括具有被单烷基化和二烷基化的芳基结构部分的亚磷酸酯化合物的组合物。

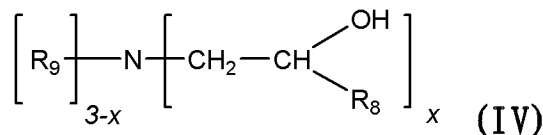
[0080] 优选地,所述亚磷酸酯组合物具有低水平的酚类或基本上不含酚类(例如苯酚类,甲基苯酚类或二甲苯酚类),无论烷基化的或未烷基化的,当包含在所述亚磷酸酯组合物中时其在本文中被称为“游离酚”。就量而言,所述亚磷酸酯组合物优选包含小于 5wt%,例如小于 3wt%,或小于 1wt%的游离酚,基于所述亚磷酸酯组合物的总重量计。任何游离酚例如可以通过蒸馏除去。例如通过采用刮板式薄膜分子(短程)蒸馏釜,刮板式薄膜蒸发器(WFE),薄膜蒸发器或类似设备,可以实现极低水平的游离酚。就量而言,所述亚磷酸酯组合物可以包含小于 0.5wt%,例如小于 0.2wt%,或小于 0.1wt%的游离酚,基于所述亚磷酸酯组合物的总重量计。

[0081] 在另外的实施方案中,少量的游离酚可能是有益的,例如作为粘度降低剂。因此,在一个实施方案中,所述亚磷酸酯组合物包含少量的游离酚,例如 1-4 重量%,例如 2-3 重量%,基于所述亚磷酸酯组合物的总重量计。

[0082] 另外,所述亚磷酸酯组合物优选基本上不含具有未取代的芳基结构部分的亚磷酸酯化合物,例如亚磷酸三苯基酯,亚磷酸双(苯基)烷基苯基酯或亚磷酸双(烷基苯基)苯基酯。就量而言,所述亚磷酸酯组合物优选包含小于 2wt%,例如小于 1wt%,或小于 0.5wt%的具有至少一个未取代的芳基结构部分的亚磷酸酯化合物,基于所述亚磷酸酯组合物的总重量计。

[0083] 在某些优选的实施方案中,所述亚磷酸酯组合物包括一种或多种水解稳定剂。优选的稳定剂包括以下结构的胺:

[0084]



[0085] 其中  $x$  是 1、2 或 3； $\text{R}_8$  选自氢和直链或支化的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基，并且  $\text{R}_9$  选自直链或支化的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  烷基。优选地， $\text{R}_8$  选自直链或支化的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基，例如甲基或乙基。优选地， $\text{R}_9$  选自直链或支化的  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{20}$  烷基，例如直链或支化的  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{20}$  烷基，或直链或支化的  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$  烷基。在一个实施方案中， $x$  是 1，并且  $\text{R}_9$  是直链或支化的  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{20}$  烷基，例如  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$  烷基。在一个实施方案中， $x$  是 2，并且  $\text{R}_9$  是直链或支化的  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{20}$  烷基，例如  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$  烷基。

[0086] 在一个方面，所述胺选自下组：三乙醇胺，三异丙醇胺，二乙醇胺，二异丙醇胺，和四异丙醇乙二胺。

[0087] 在另一方面，所述胺选自下组：辛基-双(2-乙醇)胺，壬基-双(2-乙醇)胺，癸基-双(2-乙醇)胺，十一烷基-双(2-乙醇)胺，十二烷基-双(2-乙醇)胺，十三烷基-双(2-乙醇)胺，十四烷基-双(2-乙醇)胺，十五烷基-双(2-乙醇)胺，十六烷基-双(2-乙醇)胺，十七烷基-双(2-乙醇)胺，十八烷基-双(2-乙醇)胺，辛基-双(2-丙醇)胺，壬基-双(2-丙醇)胺，癸基-双(2-丙醇)胺，十一烷基-双(2-丙醇)胺，十二烷基-双(2-丙醇)胺，十三烷基-双(2-丙醇)胺，十四烷基-双(2-丙醇)胺，十五烷基-双(2-丙醇)胺，十六烷基-双(2-丙醇)胺，十七烷基-双(2-丙醇)胺，十八烷基-双(2-丙醇)胺，和它们的异构体。市售的胺包括由 Akzo Nobel Polymers 制造的 Armostat™ 300 和 Armostat 1800。

[0088] 另外的水解稳定剂包括环氧化物，例如可作为 Drapex™ 39，Drapex 392，Drapex 4.4 和 Drapex 6.8 (Chemtura Corp.) 商购得到的环氧化大豆油 (ESBO)，或者可作为 Stabaxol™ P (Rhein Chemie) 商购得到的聚碳化二亚胺。

[0089] 所述胺可以以 0.01-5wt%，例如 0.1-1.5wt%，或 0.2-0.8wt% 的量存在，基于所述亚磷酸酯组合物的总重量计。

[0090] 如上面指出的，所述亚磷酸酯组合物在环境条件下是液体。本文中使用的所谓“液体”是指所述亚磷酸酯组合物在重复的冷冻/解冻循环后仍是液体，这与在这样的循环后不再是液体的“亚稳液体”相反。所述冷冻/解冻循环定义如下：1) 将环境温度的组合物搅拌 0.5 小时；2) 然后将所述搅拌过的组合物在约 5°C 冷藏 3 天；和 3) 然后将所述冷藏过的组合物升温至环境温度并在环境温度保持 3 天。在完成步骤 3 之后，检查所述组合物的固体含量，例如结晶。步骤 1-3 的完成限定了一次冷冻/解冻循环。

[0091] 如上面指出的，本发明的一个特征是所述亚磷酸酯组合物在室温呈液体物理形式。考虑到现有技术教导了其组分在环境条件下分别是固体的固体亚磷酸酯组合物的数个实例（参见 JP 59030842；WO 9303092；CA 2,464,551），这明显是令人惊讶的。相反，在本发明中，所述亚磷酸酯组合物是液体，即使各个组分是固体。表 4 提供了在本发明范围内的数种不同亚磷酸酯的熔点。

[0092]

表 4

亚磷酸酯	熔点
亚磷酸三(4-叔丁基苯基)酯	75-76°C
亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯	181-184°C
亚磷酸双(4-叔丁基苯基)-2,4-二叔丁基苯基酯	63-65°C
亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)-4-叔丁基苯基酯	100-103°C
亚磷酸三(4-叔戊基苯基)酯	52-54 °C
亚磷酸三(2,4-二叔戊基苯基)酯	103°C

[0093] 所述亚磷酸酯组合物的粘度可以改变,取决于包含在其中的各种亚磷酸酯化合物的相对量。在某些示例性的实施方案中,所述亚磷酸酯组合物具有小于 11,000cSt,例如小于 7,300cSt,小于 5,000cSt,小于 3,000cSt,或小于 2850cSt 的粘度,这些粘度在 30°C 测定。就范围而言,所述组合物的粘度可以在 1cSt-15,000cSt 的范围内,100cSt-12,000cSt 的范围内,500cSt-10,000cSt 的范围内,500cSt-6,500cSt 的范围内,500cSt-5,000cSt 的范围内,500cSt-3,000cSt 的范围内,1,000cSt-4,000cSt 的范围内,1,500cSt-3,500cSt 的范围内,2,000cSt-3,000cSt 的范围内,或 2,000-2,800cSt 的范围内,这些粘度在 30°C 测定。

#### [0094] 稳定剂

[0095] 如上面讨论的,稳定化量或有效量的本发明亚磷酸酯组合物可以被用于各种类型的聚合物的辅助抗氧化剂。在本文中使用时,所谓“稳定化量”和“有效量”是指,含有本发明亚磷酸酯组合物的聚合物组合物与不包括本发明亚磷酸酯组合物的类似聚合物组合物相比在任何其物理或颜色性能方面显示改进的稳定性时的量。改进的稳定性的实例包括对抗因例如熔体加工、风化和 / 或长期野外暴露于空气、热、光和 / 或其它因素所导致的例如分子量降级、颜色降级等的改进的稳定性。在一个实例中,改进的稳定性以当与不含稳定剂添加剂的组合物相比时较低的初始颜色(由黄度指数(YI)来度量)和熔融聚合物的熔体流动速率中的一种或二者或者附加的耐风化性的形式得到,例如由初始黄度指数或由耐变黄和颜色变化来度量。

[0096] 本文中描述的添加剂和稳定剂优选以有效改进组合物稳定性的量存在。当使用前述亚磷酸酯组合物之一时,所述组合物通常以约 0.001-约 5wt%,例如约 0.0025-约 2wt% 或约 0.005-约 1wt% 的量存在,基于包括所述亚磷酸酯组合物和任何其它稳定剂或添加剂的重量在内的聚合物的总重量计。本发明的亚磷酸酯组合物使树脂稳定,尤其是在高温加工过程中,熔融指数和 / 或颜色变化相对小,即使在多次挤出之后。

[0097] 本发明还涉及稳定化的热塑性塑料,其包含基础聚合物(例如聚合物树脂)和任何前述的本发明亚磷酸酯组合物。所述聚合物树脂可以是诸如聚烯烃之类的聚合物,并且所述液体亚磷酸酯组合物可以与共稳定剂如受阻酚,芳胺,羟胺,内酯和硫醚一起使用。因此,由本发明的亚磷酸酯组合物稳定化的热塑性塑料可以任选地含有一种或多种选自下组的附加的稳定剂或稳定剂混合物:酚类抗氧化剂,受阻胺光稳定剂(HALS),紫外线吸收剂,

亚磷酸酯, 膦酸酯, 脂肪酸的碱金属盐, 水滑石, 金属氧化物, 环氧化大豆油, 羟基胺, 叔胺氧化物, 内酯, 叔胺氧化物的热反应产物, 和硫代协合剂 (thiosynergists)。

[0098] 在一个实施方案中, 在所述稳定化组合物中的每种组分的量显示在表 5 中, 所述量基于所述聚合物或聚合物树脂的总重量%。

[0099]

表 5

组分	范围	优选的范围
液体亚磷酸酯组合物	0.001-5.0wt%	0.005-1.0wt%
主抗氧化剂	0-5.0wt%	0.005-2.0wt%
UV 或光稳定剂	0-3.0wt%	0.001-2.0wt%
金属减活剂	0-3.0wt%	0.001-2.0wt%
其它辅助抗氧化剂	0-3.0wt%	0.001-2.0wt%
过氧化物清除剂	0-3.0wt%	0.001-2.0wt%
聚酰胺稳定剂	0-3.0wt%	0.001-2.0wt%
碱性共稳定剂	0-3.0wt%	0.001-2.0wt%
成核剂或澄清剂	0-3.0wt%	0.001-2.0wt%
氨基丙酸酯	0-3.0wt%	0.001-2.0wt%

[0100] 本发明的亚磷酸酯组合物或所得到的稳定化的聚合物组合物任选还包含主抗氧化剂, 例如以下物质:

[0101] (i) 烷基化的单酚类, 例如 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, 2,6-双( $\alpha$ -甲基苄基)-4-甲基苯酚, 2-( $\alpha$ -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚, 2,6-双十八烷基-4-甲基苯酚, 2,4,6-三环己基苯酚, 和 2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚。市售的烷基化的单酚包括由 Chemtura 公司制造的 Lowinox™ 624 和 Naugard™ 431。其它酚类是可商购获得的, 例如 BHEB。

[0102] (ii) 烷基化的氢醌类, 例如 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚, 2,5-二叔丁基-氢醌, 2,5-二叔戊基-氢醌, 和 2,6-二苯基-4-十八烷基氧基苯酚。市售的烷基化的氢醌包括由 Chemtura 制造的 Lowinox AH25。

[0103] (iii) 羟基化的硫代二苯基醚, 例如 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), 和 4,4'-硫代-双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)。市售的羟基化的硫代二苯基醚包括由 Chemtura 制造的 Lowinox TBM6 和 Lowinox TBP6。

[0104] (iv) 亚烷基双酚类, 例如 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-( $\alpha$ -甲基环己基)苯酚), 2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-环己基苯酚), 2,2'-亚甲基-双(6-壬基-4-甲

基苯酚), 2,2'-亚甲基-双(6-壬基-4-甲基苯酚), 2,2'-亚甲基-双(6-( $\alpha$ -甲基苄基)-4-壬基苯酚), 2,2'-亚甲基-双(6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)-4-壬基苯酚), 2,2'-亚甲基-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), 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, 1,1-双(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷, 2,2'-亚异丁基-双(4,6-二甲基苯酚), 2,6-二(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)-3-十二烷基硫基丁烷, 乙二醇-双(3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)-丁酸酯)-二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)-二环戊二烯, 和对苯二甲酸二(2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基)酯。市售的亚烷基双酚包括由 Chemtura 制造的 Lowinox 22M46, Lowinox WSP, Lowinox 44B25, Naugard 536, Naugawhite™ 和 Lowinox 22IB46。

[0105] (v) 苄基化合物, 例如 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯, 双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基-巯基乙酸异辛酯, 双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫醇-对苯二甲酸酯, 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, 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸双十八烷基酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙基酯的钙盐, 和 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。市售的苄基化合物包括由 Chemtura 制造的 Anox™ IC-14, Anox 330 和 Lowinox 1790。

[0106] (vi) 酰基氨基酚类, 例如 4-羟基-月桂酰苯胺, 4-羟基-硬脂酰苯胺, 2,4-双辛基硫基-6-(3,5-叔丁基-4-羟基苯胺基)-s-三嗪, 和 N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-氨基甲酸辛酯。

[0107] (vii)  $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯酚)-丙酸与一元醇或多元醇如甲醇, 二乙二醇, 十八烷醇, 三乙二醇, 1,6-己二醇, 季戊四醇, 新戊二醇, 异氰脲酸三羟乙基酯, 硫代二乙二醇和二羟乙基草酸二酰胺的酯。这样的酚还包括四[亚甲基{3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸酯}]甲烷。市售的酯包括由 Chemtura 制造的 Anox 20, Anox 1315, Lowinox GP45, Naugalube 38, Naugalube 531, Anox PP18, Naugard PS48 和 Naugard XL-1。

[0108] (viii)  $\beta$ -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)-丙酸与一元醇或多元醇如甲醇, 二乙二醇, 十八烷醇, 三乙二醇, 1,6-己二醇, 季戊四醇, 新戊二醇, 异氰脲酸三羟乙基酯, 硫代二乙二醇和二羟乙基草酸二酰胺的硫代酯。市售的硫代酯包括由 Chemtura 制造的 Naugalube™ 15 和 Anox 70。

[0109] (ix)  $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯酚)-丙酸的酰胺, 例如 N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-1,6-己二胺, N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-1,3-丙二胺, N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-肼, N,N'-六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]和 1,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)肼。市售的酰胺包括由 Chemtura 制造的 Lowinox HD98 和 Lowinox MD24。

[0110] (x) 其它酚类抗氧化剂包括以下酚类: 聚合物酚类, 例如 4-甲基苯酚与二环戊二烯和异丁烯的反应产物, 可作为 Lowinox CPL 由 Chemtura 商购得到; 亚烷基多酚类, 例如 1,

3-三(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基-苯基)-丁烷(Lowinox CA22;Chemtura);硫代酚类,例如2,6-二叔丁基-4-(4,6-双(辛基硫基)-1,3,5-三嗪-2-基氨基)苯酚(Irganox™ 565;Ciba),4,6-双(辛基硫基甲基)-邻甲苯酚(Irganox 1520;Ciba);4,6-双(十二烷基硫基甲基)-邻甲苯酚(Irganox 1726;Ciba);羟基胺,例如双(十八烷基)羟基胺(Irgastab™ FS 042;Ciba);酯酚类,包括双[3,3-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸]乙二醇酯(Hostanox™ 03;Clariant Chemicals)。其它酚类包括丙烯酸2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基酯(Sumilizer GS;Sumitomo Chemical)。

[0111] 在一个实施方案中,所述稳定化组合物包含选自下组的一种酚:四(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉硅酸)季戊四醇酯(Anox 20),1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯(Anox IC-14),1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮(Lowinox 1790),3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸辛酯(Anox PP18),双(十八烷基)羟基胺(Irgastab FS-042),1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔-4-羟基苯基)苯(Anox 330),2,6-双( $\alpha$ -甲基苯基)-4-甲基苯酚(Naugalube 431),3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-苯丙酸(Anox 1315),2,6-二叔丁基-4-乙基-苯酚(BHEB)和它们的混合物,以及本文中定义的所述液体亚磷酸酯组合物。

[0112] 所述亚磷酸酯组合物和/或所得到的稳定化的聚合物组合物任选还包含一种或多种UV吸收剂和/或光稳定剂,例如以下物质:

[0113] (i)2-(2'-羟基苯基)-苯并三唑,例如5'-甲基-,3',5'-二叔丁基-,3',5'-二叔戊基-,5'-叔丁基-,5'-叔戊基-,5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-,5-氯-3',5'-二叔丁基-,5-氯-3'-叔丁基-5'-甲基-,3'-仲丁基-5'-叔丁基-,4'-辛氧基,3',5'-二叔戊基-,3',5'-双( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苯基)-衍生物。市售的2-(2'-羟基苯基)-苯并三唑包括由Chemtura制造的Lowilite™ 26,Lowilite 27,Lowilite 28,Lowilite 29,Lowilite 35,Lowilite 55和Lowilite 234。

[0114] (ii)2-羟基-二苯酮类,例如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,2,4-二羟基-,4,2',4'-三羟基-和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。示例性的2-羟基-二苯酮类包括2-羟基-4-甲氧基二苯酮,2-羟基-4-乙氧基二苯酮,2,4-二羟基二苯酮和2-羟基-4-丙氧基二苯酮。市售的2-(2'-羟基苯基)-苯并三唑包括由Chemtura制造的Lowilite 20,Lowilite 22,Lowilite 20S和Lowilite 24。

[0115] (iii)取代和未取代的苯甲酸的酯,例如水杨酸苯基酯,水杨酸4-叔丁基苯基酯,水杨酸辛基苯基酯,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,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯基酯,和3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯。

[0116] (iv)UV吸收剂和光稳定剂还可以包含丙烯酸酯类,例如 $\alpha$ -氰基- $\beta$ , $\beta$ -二苯基丙烯酸乙基酯或异辛基酯, $\alpha$ -甲氧甲酰基-肉桂酸甲基酯, $\alpha$ -氰基- $\beta$ -甲基-对甲氧基-肉桂酸甲基酯或丁基酯, $\alpha$ -甲氧甲酰基-对甲氧基-肉桂酸甲基酯,和N-( $\beta$ -甲氧甲酰基- $\beta$ -氰基-乙烯基)-2-甲基-二氢吡啶。

[0117] (v)镍化合物也是合适的UV吸收剂和光稳定剂。示例性的镍化合物包括2,2'-硫代-双(4-(1,1,1,3-四甲基丁基)-苯酚)的镍络合物,例如1:1或1:2络合物,任选含有附加的配体如正丁基胺、三乙醇胺或N-环己基二乙醇胺,二丁基二硫代氨基甲酸镍,

4-羟基-3,5-二叔丁基苯甲基膦酸单烷基酯(如甲基、乙基或丁基酯)的镍盐,酮肟如2-羟基-4-甲基-苯基十一烷基酮肟的镍络合物,1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍络合物,任选含有附加的配体。市售的镍化合物包括由 Chemtura 制造的 Lowilite Q84(2,2'-硫代双(4-叔辛基-苯酚根合))-正丁基胺-镍(II)。

[0118] (vi) 受阻胺可以被用作 UV 吸收剂和光稳定剂,例如癸二酸双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯,癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯,正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯,1-羟基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基-哌啶和琥珀酸的缩合产物,N,N'-(2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,6-己二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-s-三嗪的缩合产物,次氨基三乙酸三(2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯,四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸,1,1'-(1,2-亚乙基)-双(3,3,5,5-四甲基哌啶酮)。这样的胺包括衍生自受阻胺的羟基胺,例如癸二酸二(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯;1-羟基-2,2,6,6-四甲基-4-苄氧基哌啶;1-羟基-2,2,6,6-四甲基-4-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧基)-哌啶;和 N-(1-羟基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)-ε-己内酰胺。市售的受阻胺包括由 Chemtura 制造的 Lowilite 19, Lowilite 62, Lowilite 77, Lowilite 92 和 Lowilite 94。

[0119] (vii) 草酸二酰胺,例如4,4'-二辛氧基-草酰二苯胺,2,2'-二辛氧基-5',5'-二叔丁基草酰二苯胺,2,2'-二(十二烷氧基)-5',5'-二叔丁基-草酰二苯胺,2-乙氧基-2'-乙基-草酰二苯胺,N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)-草酰胺,2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰二苯胺及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4-二叔丁基草酰二苯胺的混合物,邻和对甲氧基二取代的草酰二苯胺的混合物,以及邻和对乙氧基二取代的草酰二苯胺的混合物。

[0120] 本发明的聚合物树脂和亚磷酸酯组合物可以还包括一种或多种另外的添加剂,包括例如以下物质中的一种或多种:

[0121] (i) 金属减活剂,例如 N,N'-二苯基草酸二酰胺,N-水杨醛-N'-水杨酰基肼,N,N'-双水杨酰基肼,N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)-肼,水杨酰基氨基-1,2,4-三唑,和双亚苄基草酸二酰肼。

[0122] (ii) 附加的辅助抗氧化剂,例如附加的亚磷酸酯和/或膦酸酯,例如亚磷酸三苯基酯,亚磷酸二苯基烷基酯,亚磷酸苯基二烷基酯,亚磷酸三(壬基苯基)酯,亚磷酸三月桂基酯,亚磷酸三(十八烷基)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,三硬脂基山梨糖醇三亚磷酸酯,双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,和四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-联苯二基二膦酸酯。市售的辅助抗氧化剂包括由 Chemtura 制造的 Naugalube TPP, Alkanox™ 240, Ultrinox™ 626, Naugard P, Weston™ 399, Weston TNPP, Weston 430, Weston 618F, Weston 619F, Weston DPDP, Weston DPP, Weston PDDP, Weston PTP, Weston TDP, Weston TLP, Weston TPP 和 Weston TLTPP(三硫代亚磷酸三月桂基酯);由 Dover Chemical 制造的 Doverphos™ 4, Doverphos 4-HR, Doverphos 4-HR Plus, Doverphos HiPure 4 和 Doverphos S-9228;和由 Clariant Chemicals 制造的 Hostanox PEPQ。

[0123] (iii) 过氧化物清除剂,例如 β-硫代二丙酸的酯,如月桂基,硬脂基,十四烷基或十三烷基酯,巯基苯并咪唑或 2-巯基苯并咪唑的锌盐,二丁基二硫代氨基甲酸锌,双十八

烷基二硫化物,和季戊四醇四( $\beta$ -十二烷基硫基)-丙酸酯。

[0124] (iv) 聚酰胺稳定剂,例如与碘化物和 / 或磷化合物组合的铜盐以及二价锰的盐也可以被包括在所述聚合物树脂和 / 或亚磷酸酯组合物中。

[0125] (v) 碱性共稳定剂,例如三聚氰胺,聚乙烯基吡咯烷酮,双氰胺,氰脲酸三烯丙酯,脲衍生物,脞衍生物,胺,聚酰胺,聚氨酯,水滑石,高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐,例如硬脂酸钙,硬脂酰月桂酸钙,乳酸钙,硬脂酸锌,辛酸锌,硬脂酸镁,蓖麻油酸钠和棕榈酸钾,焦儿茶酚锑或焦儿茶酚锌。市售的共稳定剂包括由 Chemtura 制造的 Mark<sup>TM</sup> 6045, Mark 6045ACM, Mark 6055, Mark 6055ACM, Mark 6087ACM, Mark 6102, Mark CE 345, Mark CE 350 和 Mark CE 387 ;和由 Kisuma Chemicals 制造的 DHT-4A<sup>TM</sup>。

[0126] (vi) 成核剂和澄清剂,例如 4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸的金属盐,山梨糖醇和其衍生物,苯甲酸钠和苯甲酸。

[0127] (vii) 氨氧基丙酸酯(aminoxy propanoate)衍生物,例如 3-(N,N-二苄基氨氧基)丙酸甲酯;3-(N,N-二苄基氨氧基)丙酸乙酯;双(3-N,N-二苄基氨氧基)丙酸 1,6-己二醇酯;2-甲基-3-(N,N-二苄基氨氧基)丙酸甲酯;3-(N,N-二苄基氨氧基)丙酸十八烷基酯;四(N,N-二苄基氨氧基)乙基羰基氧甲基)甲烷;3-(N,N-二乙基氨氧基)-丙酸十八烷基酯;3-(N,N-二苄基氨氧基)丙酸钾盐;和双(3-(N-烯丙基-N-十二烷基氨氧基)丙酸 1,6-己二醇酯)。

[0128] (viii) 其它添加剂,例如增塑剂,润滑剂,乳化剂,颜料,荧光增白剂,阻燃剂,抗静电剂,发泡剂,和硫代协合剂如硫代二丙酸二月桂基酯或硫代二丙酸二硬脂基酯。

[0129] 任选地,所述聚合物或聚合物树脂可以包括 5-50wt%,例如 10-40wt% 或 15-30wt% 的填料和增强剂,例如碳酸钙,硅酸盐,玻璃纤维,石棉,滑石,高岭土,云母,硫酸钡,金属氧化物和氢氧化物,炭黑和石墨。

[0130] 本发明还涉及稳定化的聚合物,其中一种组分包含本发明的液体亚磷酸酯组合物,并且其它组分包含聚合物,例如聚烯烃、聚氯乙烯等,或者聚合物树脂。

[0131] 由这样的液体亚磷酸酯组合物稳定化的聚合物可以是本领域中已知的任何聚合物,例如聚烯烃均聚物和共聚物,热塑性塑料,橡胶,聚酯,聚氨酯,聚对苯二甲酸亚烷基酯,聚砜,聚酰亚胺,聚苯醚,苯乙烯系聚合物和共聚物,聚碳酸酯,丙烯酸系聚合物,聚酰胺,聚缩醛,含卤聚合物,和可生物降解的聚合物。不同聚合物的混合物,例如聚苯醚 / 苯乙烯系树脂共混物,聚氯乙烯 / ABS 或其它冲击改性的聚合物如含甲基丙烯腈和  $\alpha$ -甲基苯乙烯的 ABS,和聚酯 / ABS 或聚碳酸酯 / ABS 和聚酯加某些其它冲击改性剂的混合物也可以使用。这样的聚合物可商购得到,或者可以通过本领域熟知的方法制备。但是,由于热塑性聚合物经常被加工和 / 或使用时的极端温度,本发明的稳定剂组合物在热塑性聚合物如聚烯烃,聚碳酸酯,聚酯,聚苯醚和苯乙烯系聚合物中是特别有用的。

[0132] 与本发明的液体亚磷酸酯组合物组合使用的聚合物使用包括溶液、高压、淤浆和气相方法在内的各种聚合方法,使用包括 Ziegler-Natta、单中心、金属茂或 Phillips 型催化剂在内的各种催化剂生产。可与所述液体亚磷酸酯组合物一起使用的非限制性聚合物包括乙烯基聚合物,例如线性低密度聚乙烯、弹性体、塑性体,高密度聚乙烯,基本上线性的长链支化的聚合物,和低密度聚乙烯;和丙烯基聚合物,例如包括无规、等规和间规聚丙烯聚合物在内的聚丙烯聚合物,和丙烯共聚物,例如丙烯无规、嵌段或抗冲共聚物。

[0133] 所述聚合物,典型地乙烯基聚合物,具有在 0.86g/cc-0.97g/cc 范围内,优选在 0.88g/cc-0.965g/cc 范围内,更优选在 0.900g/cc-0.96g/cc 范围内,甚至更优选在 0.905g/cc-0.95g/cc 范围内,甚至更优选在 0.910g/cc-0.940g/cc 范围内,和最优选大于 0.915g/cc,优选大于 0.920g/cc,最优选大于 0.925g/cc 的密度。通过本发明方法生产的聚合物典型地具有在大于 1.5- 约 15 范围内,特别是在大于 2- 约 10 范围内,更优选在大于约 2.2- 小于约 8 范围内,甚至更优选在约 2.2- 小于 5 范围内,最优选在 2.5-4 范围内的分子量分布,即重均分子量与数均分子量之比 ( $M_w/M_n$ )。所述  $M_w/M_n$  比可以通过本领域公知的凝胶渗透色谱法技术测定。在一个实施方案中,本发明的聚合物具有在 0.01dg/min-1000dg/min 范围内,更优选在约 0.01dg/min- 约 100dg/min 范围内,甚至更优选在约 0.1dg/min- 约 50dg/min 范围内,最优选在约 0.1dg/min- 约 10dg/min 范围内的熔融指数 (MI) 或 (I<sub>2</sub>),通过 ASTM-D-1238-E 测定。在一个实施方案中,本发明的聚合物具有在 10- 小于 25 范围内,更优选在约 15- 小于 25 范围内的熔融指数比 (I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>) (I<sub>21</sub> 通过 ASTM-D-1238-F 测定)。在一个优选的实施方案中,本发明的聚合物具有优选大于 25,更优选大于 30,甚至更优选大于 40,又甚至更优选大于 50,最优选大于 65 的熔融指数比 (I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>) (I<sub>21</sub> 通过 ASTM-D-1238-F 测定)。

[0134] 与本发明的液体亚磷酸酯组合物一起使用的聚合物可用于诸如薄膜、片材和纤维挤出和共挤出之类的成型操作,以及吹塑、注射成型和旋转模塑。薄膜包括通过共挤出或通过层压形成的吹塑薄膜或流延薄膜,可用作接触食物和非接触食物应用中的收缩膜,粘着性薄膜,伸展薄膜,密封薄膜,取向薄膜,小吃包装,重包装袋,食品袋,烘焙和冷冻食品包装,医用包装,工业衬里,膜等。纤维包括用在纺织布或无纺布形式中的熔纺、溶液纺和熔吹纤维操作,以制备过滤器,尿布织物,医用外衣,土工布等。挤出制品包括医疗用管,电线和电缆涂层,土工膜和池塘衬里。模制品包括呈瓶、槽、大的中空制品、刚性食品容器和玩具等形式的单层和多层结构体。除上述外,所述液体亚磷酸酯组合物可用在各种橡胶基产品如轮胎、隔离物等中。

[0135] 在一个实施方案中,所述液体亚磷酸酯组合物适合和 / 或被批准用于聚合物 ( 优选聚烯烃 ) 中,所述聚合物被用于与饮料、食物和其它个人消费品接触。

[0136] 可以使用单烯烃和二烯烃的聚合物,例如聚丙烯,聚异丁烯,聚丁烯 -1, 聚甲基戊烯 -1, 聚异戊二烯或聚丁二烯,以及环烯烃的聚合物如环戊烯或降冰片烯的聚合物,聚乙烯 ( 其任选可以被交联 ) 如高密度聚乙烯 (HDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE) 和线性低密度聚乙烯 (LLDPE)。也可以使用这些聚合物的混合物,例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物,聚丙烯与聚乙烯的混合物 ( 例如 PP/HDPE, PP/LDPE ) 和不同类型的聚乙烯的混合物 ( 例如 LDPE/HDPE )。以下物质也是有用的:单烯烃和二烯烃彼此或与其它乙烯基单体的共聚物,例如乙烯 / 丙烯共聚物, LLDPE 和其与 LDPE 的混合物,丙烯 / 丁烯 -1 共聚物,乙烯 / 己烯共聚物,乙烯 / 乙基戊烯共聚物,乙烯 / 庚烯共聚物,乙烯 / 辛烯共聚物,丙烯 / 异丁烯共聚物,乙烯 / 丁烷 -1 共聚物,丙烯 / 丁二烯、异丁烯、异戊二烯共聚物,乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物,乙烯 / 甲基丙烯酸烷基酯共聚物,乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 或乙烯 / 丙烯酸共聚物 (EAA) 和它们的盐 ( 离聚物 ), 和乙烯与丙烯和二烯烃如己二烯、二环戊二烯或亚乙基 - 降冰片烯的三元共聚物; 以及这样的共聚物和它们的混合物与上述聚合物的混合物,例如聚丙烯 / 乙烯丙烯共聚物, LDPE/EVA, LDPE/EAA, LLDPE/EVA, 和 LLDPE/EAA。

[0137] 所述烯烃聚合物可以通过例如烯烃在 Ziegler-Natta 催化剂（其任选负载在载体如  $MgCl_2$ , 铬 20 盐及其络合物, 二氧化硅, 二氧化硅-氧化铝等上）存在下的聚合来生产。所述烯烃聚合物还可以使用铬催化剂或单中心催化剂如金属茂催化剂（例如金属如 Ti 和 Zr 的环戊二烯络合物）来生产。如本领域技术人员容易地理解的, 本文中使用的聚乙烯聚合物, 例如 LLDPE, 可以含有各种共聚单体如 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯共聚单体。

[0138] 聚合物还可以包括苯乙烯系聚合物, 例如聚苯乙烯, 聚（对甲基苯乙烯）, 聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）, 苯乙烯或  $\alpha$ -甲基苯乙烯与二烯烃或丙烯酸系衍生物的共聚物, 例如苯乙烯/丁二烯共聚物 (SBR), 苯乙烯/丙烯腈共聚物, 苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物, 苯乙烯/马来酸酐共聚物, 苯乙烯/马来酰亚胺共聚物, 苯乙烯/丁二烯/丙烯酸乙酯共聚物, 苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯共聚物, 得自苯乙烯共聚物和另一种聚合物（例如选自聚丙烯酸酯, 二烯烃聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物）的高冲击强度的混合物; 和苯乙烯的嵌段共聚物, 例如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯 (SBS), 苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯 (SIS), 苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯苯乙烯嵌段共聚物。

[0139] 苯乙烯系聚合物可以另外包括或者包括苯乙烯或  $\alpha$ -甲基苯乙烯的接枝共聚物, 例如苯乙烯接枝的聚丁二烯, 苯乙烯接枝的聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈; 苯乙烯和丙烯腈（或甲基丙烯腈）接枝的聚丁二烯和其共聚物; 苯乙烯和马来酸酐或马来酰亚胺接枝的聚丁二烯; 苯乙烯, 丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝的聚丁二烯; 苯乙烯, 丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝的聚丁二烯, 苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝的聚丁二烯, 苯乙烯和丙烯腈接枝的乙烯-丙烯-二烯三元共聚物, 苯乙烯和丙烯腈接枝的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯, 苯乙烯和丙烯腈接枝的丙烯酸酯/丁二烯共聚物, 以及它们与上述苯乙烯系共聚物的混合物。

[0140] 合适的橡胶包括天然橡胶和合成橡胶以及它们的组合。合成橡胶包括但不限于例如热塑性橡胶, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃/非共轭多烯 (EPDM) 橡胶, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃 (EPR) 橡胶, 苯乙烯/丁二烯橡胶, 丙烯酸系橡胶, 丁腈橡胶, 聚异戊二烯, 聚丁二烯, 聚氯丁二烯, 丙烯腈/丁二烯 (NBR) 橡胶, 聚氯丁二烯橡胶, 聚丁二烯橡胶, 异丁烯-异戊二烯共聚物等。热塑性橡胶包括 SIS, 溶液和乳液 SBS 等。

[0141] 腈聚合物也可用于本发明的聚合物组合物。这些聚合物包括丙烯腈和其类似物的均聚物和共聚物, 例如聚甲基丙烯腈, 聚丙烯腈, 丙烯腈/丁二烯聚合物, 丙烯腈/丙烯酸烷基酯聚合物, 丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯聚合物, 和上面在讨论苯乙烯系聚合物时所提到的各种 ABS 组合物。

[0142] 基于丙烯酸类如丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基甲基丙烯酸和乙基丙烯酸和它们的酯的聚合物也可以使用。这样的聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯和其中全部或部分丙烯腈型单体被丙烯酸酯或丙烯酰胺替代的 ABS-型接枝共聚物。也可以使用包括其它丙烯酸型单体如丙烯醛、甲基丙烯醛、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的聚合物。

[0143] 含卤素的聚合物也可以用本发明的亚磷酸酯混合物稳定化。这些聚合物包括例如下列的聚合物: 聚氯丁二烯, 表氯醇均聚物和共聚物, 聚氯乙烯, 聚溴乙烯, 聚氟乙烯, 聚偏氯乙烯, 氯化聚乙烯, 氯化聚丙烯, 聚偏氟乙烯, 溴化聚乙烯, 氯化橡胶, 氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 氯乙烯-乙烯共聚物, 氯乙烯-丙烯共聚物, 氯乙烯-苯乙烯共聚物, 氯乙烯-异丁烯共聚物, 氯乙烯-偏氯乙烯共聚物, 氯乙烯-苯乙烯-马来酸酐三元共聚物, 氯乙烯-苯

乙烯-丙烯腈共聚物, 氯乙烯-丁二烯共聚物, 氯乙烯-异戊二烯共聚物, 氯乙烯-氯化丙烯共聚物, 氯乙烯-偏氯乙烯-乙酸乙烯酯三元共聚物, 氯乙烯-丙烯酸酯共聚物, 氯乙烯-马来酸酯共聚物, 氯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物, 氯乙烯-丙烯腈共聚物, 和内增塑的聚氯乙烯。

[0144] 其它有用的聚合物包括环醚的均聚物和共聚物, 例如聚亚烷基二醇, 聚环氧乙烷, 聚环氧丙烷或其与双缩水甘油基醚的共聚物; 聚缩醛类, 例如聚甲醛和含有环氧乙烷作为共聚单体的那些聚甲醛; 用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或含有甲基丙烯腈的 ABS 改性的聚缩醛类; 聚苯醚和聚苯硫醚, 和聚苯醚与聚苯乙烯或聚酰胺的混合物; 聚碳酸酯和聚酯-碳酸酯; 聚砜, 聚醚砜和聚醚酮; 和衍生自二羧酸和二醇和 / 或衍生自羟基羧酸或相应的内酯的聚酯, 例如聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 聚对苯二甲酸环己烷-1,4-二甲醇酯, 聚对苯二甲酸-2(2,2,4(4-羟基苯基)-丙烷)酯和聚羟基苯甲酸酯以及衍生自具有羟基端基的聚醚的嵌段共聚醚酯。

[0145] 可以使用衍生自二胺和二羧酸和 / 或衍生自氨基羧酸或相应内酰胺的聚酰胺和共聚酰胺, 例如聚酰胺 4, 聚酰胺 6, 聚酰胺 6/6, 6/10, 6/9, 6/12 和 4/6, 聚酰胺 11, 聚酰胺 12, 通过间二甲苯二胺和己二酸的缩合得到的芳族聚酰胺; 从 1,6-己二胺和间苯二甲酸或 / 和对苯二甲酸以及任选的作为改性剂的弹性体制备的聚酰胺, 例如聚-2,4,4-三甲基-1,6-亚己基对苯二甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺。另外, 可以使用上述聚酰胺与聚烯烃, 烯烃共聚物, 离聚物或化学键合或接枝的弹性体的共聚物; 或与聚醚的共聚物, 例如与聚乙二醇, 聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的共聚物, 和用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺。

[0146] 在另一个实施方案中, 所述聚合物包含可生物降解的聚合物或可堆肥的 (compostable) 聚合物。可生物降解的聚合物是那些聚合物, 其中所述降解由天然存在的微生物如细菌、真菌和藻类的作用导致。可堆肥的聚合物在堆肥过程中经历通过生物过程进行的降解, 与其它可堆肥材料一致的速率产生 CO<sub>2</sub>, 水, 无机物和生物质。典型地, 所述可生物降解的或可堆肥的聚合物衍生自植物源并且被合成生产。可生物降解的或可堆肥的聚合物的实例包括聚(乙醇酸)(PGA), 聚(乳酸)(PLA), 和它们的共聚物。可生物降解的或可堆肥的聚合物还可以衍生自植物淀粉和常规石油基聚合物的共混物。例如, 所述可生物降解的聚合物可以与聚烯烃共混。

[0147] 聚烯烃, 聚对苯二甲酸亚烷基酯, 聚苯醚和苯乙烯系树脂以及它们的混合物是更优选的, 其中聚乙烯, 聚丙烯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚苯醚均聚物和共聚物, 聚苯乙烯, 高抗冲聚苯乙烯, 聚碳酸酯和 ABS-型接枝共聚物和它们的混合物是特别优选的。

[0148] 在一个实施方案中, 添加所述液体亚磷酸酯组合物以稳定天然和合成蜡, 例如正链烷烃蜡, 氯代链烷烃,  $\alpha$ -烯烃蜡, 微晶蜡, 聚乙烯蜡, 酰胺蜡和费托蜡。这些蜡可以适用于制备蜡烛。

[0149] 本发明的稳定剂可以通过常规的技术在由聚合物制造成型制品前的任何方便的阶段容易地结合到所述聚合物中。例如, 所述稳定剂可以与呈干粉形式的聚合物混合, 或者所述稳定剂的悬浮液或乳液可以与聚合物的溶液、悬浮液或乳液混合。所述稳定化的本发明组合物可以任选地还含有约 0.001-约 5wt%, 例如约 0.0025-约 2wt% 或约 0.05-约 0.25wt% 的各种常规添加剂, 例如前面描述的那些或它们的混合物。

[0150] 本发明的稳定剂有利地帮助聚合物组合物的稳定化, 尤其是在高温加工中, 对抗

熔融指数和 / 或颜色的改变,即使所述聚合物可能经历多次挤出。本发明的稳定剂可以通过常规的技术在由聚合物组合物制备成型制品前的任何方便的阶段容易地引入聚合物组合物中。例如,所述稳定剂可以与呈干粉形式的聚合物混合,或者稳定剂的悬浮液或乳液可以与聚合物的溶液、悬浮液或乳液混合。

[0151] 本发明的组合物可以通过各种方法(例如包括所述成分与配方中希望的任何附加材料的均匀混合的那些方法)制备。合适的方法包括溶液共混和熔体共混。因为熔体共混设备在工业聚合物加工工厂的可获得性,熔体加工方法通常是优选的。用于这样的熔体混合方法中的设备的实例包括:同向旋转和反向旋转挤出机,单螺杆挤出机,圆盘型加工机(disc-pack processor)和各种其它类型的挤出设备。在某些情况下,被混合的材料通过模头中小的出口离开所述挤出机,并且通过使得到的熔融树脂条经过水浴而冷却所述条状物。所述被冷却的条状物可以被切成小丸粒,以便包装和进一步处理。

[0152] 可以一开始就将所有所述成分加入到加工系统中,或者另外地,某些添加剂可以彼此预混合或者与一部分聚合物或聚合物树脂预混合以制备稳定剂浓缩物。而且,有时采用至少一个出气口以允许熔体的放气(常压或真空)也是有利的。本领域技术人员将能够调节共混时间和温度,以及组分添加的位置和顺序,而不需要过多的另外的试验。

[0153] 尽管可以在将聚合物制造成成型制品前通过常规的技术将本发明的稳定剂方便地结合进聚合物中,通过将本发明的稳定剂局部涂覆到完成的制品上来应用所述稳定剂也是可能的。制品可以包含本发明的稳定剂化合物和聚合物,并且可以被制成例如照明灯罩、屋顶覆盖片材,电话罩,飞行器内部,建筑物内部,计算机和商业机器外壳,汽车部件和家用器具。所述制品可以通过挤出、注塑、旋转模塑、压塑和其它方法制造。对于其中将本发明的稳定剂局部施加在纤维上(例如在熔融纺丝方法中通过纺丝整理来施加)的纤维应用来说,这可能是特别有用的。除聚合物稳定化以外,本发明的亚磷酸酯组合物可以有其它用途。例如,使所述亚磷酸酯组合物反应以形成可以具有另外的用途的新衍生产物可能是希望的。还可以采用酯交换方法,例如在 Hechenbleikner 等人的美国专利 3,056,823 号中公开的那些,该专利通过引用结合在本文中。具体地,Hechenbleikner 等人描述的方法包括使亚磷酸三芳基酯与单羟基烃在小但催化有效量的金属醇盐或金属苯酚盐存在下酯交换。为了避免污染,使用被酯交换的特定醇的醇盐。代替使用预先形成的醇盐,所述醇盐可以在添加所述亚磷酸三芳基酯之前通过向所述醇中添加金属如钠、钾或锂而原位形成。所述单醇和亚磷酸三芳基酯以 3 摩尔醇 :1 摩尔亚磷酸三芳基酯的摩尔比反应。

[0154] 无需进一步阐述,相信本领域技术人员使用本文中的描述可以最充分地利用本发明。以下实施例被包括在本文中,以对本领域技术人员在实践所要求保护的发明中提供额外的指导。所提供的实施例仅是对本申请的教导做出贡献的工作的代表。因此,这些实施例不打算以任何方式限制由所附权利要求书所限定的本发明。

[0155] 考虑以下非限制性实施例将更好地理解本发明。

## 实施例

[0156] 实施例 1 和 2 :用纯烯烃烷基化(对比)

[0157] 对于实施例 1 和 2 中的每一个,利用经 Julabo 加热 / 冷却循环浴的循环油加热的带夹套的 1 升 5 口容器配有:(i) 头顶搅拌器连同配有聚四氟乙烯浆叶的搅拌组件,搅拌速

度为 100rpm ;(ii) 李比希冷凝器 ;和 (iii) 数字热电偶。

[0158] 将 150 克 (1.59 摩尔) 熔融苯酚在氮气氛下加入到所述容器中并加热到 100°C。当苯酚在 100°C 时,向所述容器中加入 25.2  $\mu$ L (0.28 毫摩尔) 三氟甲磺酸。将 177 克 (3.15 摩尔) 2- 甲基丙烯在苯酚的表面以下经烧结玻璃料以均匀的速率用 4 小时引入。使用 PVC 管将 2- 甲基丙烯细压缩气瓶 (lecture bottle) 连接到所述玻璃烧结料。一旦所述 2- 甲基丙烯添加完毕,将所述反应在 100°C 的油温下保持数小时。

[0159] 实施例 3 和 4 :用烯烃 / 饱和物混合物烷基化

[0160] 重复实施例 1 和 2 中描述的程序,但是使用 2- 甲基丙烯和 350 克 (3.15 摩尔) 丁烷的混合物。将来自丁烷细压缩气瓶的气体管线接合 (使用 T 型管) 入来自 2- 甲基丙烯细压缩气瓶的气体管线,使得所述气体可以在被引入到所述反应容器之前被混合。与采用纯化烯烃的烷基化相比,通过 GC 看到的晚洗脱的副产物 (保留时间 > 20.5 分钟的物种) 的量减少,如表 6 中所示。

[0161]

表 6

实施例	GC 面积%						
	20.57 min	20.91 min	21.54 min	24.2 min	24.3 min	25.52 min	和
1	0.15	0.57	0.27	0.15	0.17	0.55	1.86
2	0.39	0.56	0.27	0	0	0	1.22
3	0.17	0.25	0.09	0	0	0	0.51
4	0.21	0.26	0.09	0	0	0	0.56

[0162] 当将用丁烷稀释的 2- 甲基丙烯与实施例 1 和 2 比较时,没有观察到对转化率或选择性的有害影响。另外,用丁烷稀释的 2- 甲基丙烯具有减少 (幅度 > 50mol%) ‘重’副产物的量,因此减少废物的量的正面影响。这由通过 GC 看到的晚洗脱的副产物 (保留时间 > 20.5 分钟的物种) 的量减少证实,如表 6 中所示。

[0163] 不受理论束缚,据信,通过用丁烷稀释 2- 甲基丙烯,二聚速率被降低,并且因此产生的二异丁烯的量也被降低。这导致不希望的 ‘重’ 副产物的量的减少。据推测,如果用在反应温度下是气体的任何惰性物质如丙烷、戊烷等稀释 2- 甲基丙烯,将得到相同的益处。

[0164] 考虑到在不背离本发明的原则的情况下可以做出的许多变化和改动,应参考所附权利要求书来理解本发明的保护范围。

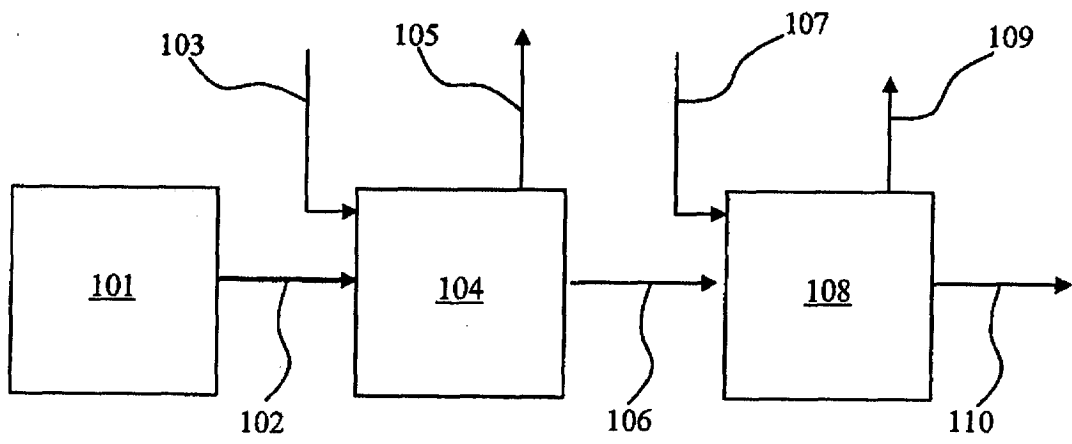


图 1