



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522773 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200780038405. 2

(22) 申请日 2007. 10. 08

(30) 优先权数据

06122326. 9 2006. 10. 16 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/060627 2007. 10. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02008/046751 EN 2008. 04. 24

(73) 专利权人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 H·赫布斯特 M·科尔布

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吕彩霞 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08K 5/00(2006. 01)

C08K 5/375(2006. 01)

H01B 3/44(2006. 01)

H01B 7/28(2006. 01)

C08L 23/04(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6869995 B2, 2005. 03. 22, 说明书第 2 栏第 26-38 行, 第 5 栏第 39-51 行, 第 6 栏第 11-46 行, 第 8 栏第 10-33 行.

CN 1282447 A, 2001. 01. 31, 第 2 页第 6 段 - 第 3 页第 1 段及实施例 1-16.

EP 0057604 A1, 1982. 08. 11, 权利要求 1-17, 实施例 A-C, 表 1.

US 4400429, 1983. 08. 23, 说明书第 4-6 栏.

审查员 孙婧

权利要求书 1 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

稳定化的中压和高压绝缘组合物

(57) 摘要

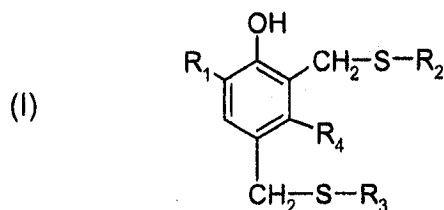
本发明描述了一种组合物, 其包含 a) 聚乙烯, b) 含硫的酚抗氧化剂, c) 迁移性抗静电剂和 d) 有机过氧化物。该组合物对于制备交联的聚乙烯是有用的, 所述交联的聚乙烯被作为具有提高的抗水树性的中压和高压电缆的电缆绝缘材料。

1. 一种组合物,其包含

a) 聚乙烯,

b) 含硫的酚抗氧化剂,

其中该含硫的酚抗氧化剂是式 I 的化合物:



其中 R_1 是 C_1 - C_{20} 烷基;或者用 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_3 - C_{20} 炔基、 C_5 - C_9 环烷基、苯基或者甲基取代的 C_1 - C_{20} 烷基;

R_2 和 R_3 彼此独立地是 C_6 - C_{18} 烷基;

R_4 是氢或者甲基,

c) 迁移性抗静电剂,其中该迁移性抗静电剂选自乙氧基化的烷基胺、乙氧基化的二烷基胺、脂肪酸酯、聚乙二醇酯、聚甘油酯、缩水甘油酯、磺酸烷基酯、季戊四醇酯、脱水山梨糖醇酯和脂肪酸的二乙醇酰胺或者其混合物,和

d) 有机过氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该含硫的酚抗氧化剂是式 I 的化合物,其中

R_1 是甲基,

R_2 和 R_3 彼此独立地是 C_8 - C_{12} 烷基,

R_4 是氢。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该迁移性抗静电剂选自乙氧基化的 C_8 - C_{18} 烷基胺、乙氧基化的 C_8 - C_{18} 二烷基胺、聚乙二醇与 C_8 - C_{18} 羧酸的酯、聚甘油与 C_8 - C_{18} 羧酸的酯、脂肪酸酯,其是甘油与 C_8 - C_{18} 羧酸的酯、磺酸 C_8 - C_{18} 烷基酯、季戊四醇与 C_8 - C_{18} 羧酸的酯、脱水山梨糖醇与 C_8 - C_{18} 羧酸的酯和 C_8 - C_{18} 羧酸的二乙醇酰胺或者其混合物。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物,其中该迁移性抗静电剂选自乙氧基化的 C_8 - C_{18} 烷基胺、乙氧基化的 C_8 - C_{18} 二烷基胺、单月桂酸聚乙二醇酯、硬脂酸聚甘油酯、单硬脂酸甘油酯、磺酸 C_8 - C_{18} 烷基酯、单硬脂酸季戊四醇酯、二硬脂酸季戊四醇酯、单棕榈酸脱水山梨糖醇酯、单硬脂酸脱水山梨糖醇酯、单油酸脱水山梨糖醇酯和月桂酸二乙醇酰胺或者其混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物,其另外包含除了组分 (a)、(b)、(c) 和 (d) 之外的另外的添加剂。

6. 根据权利要求 5 所述的组合物,其包含作为另外的添加剂的酚抗氧化剂,光稳定剂和 / 或加工稳定剂。

7. 一种制备交联聚乙烯组合物的方法,其包括加热权利要求 1 所述的组合物。

8. 一种中压和高压电缆的电缆绝缘材料,其包含根据权利要求 7 所制得的交联聚乙烯。

9. 权利要求 1 所述的组合物作为具有提高的抗水树性的中压和高压电缆的电缆绝缘材料的用途。

稳定化的中压和高压绝缘组合物

[0001] 本发明涉及包含聚乙烯、含硫的酚抗氧化剂、迁移性抗静电剂和有机过氧化物的组合物。该组合物对于制备交联的聚乙烯是有用的，该交联的聚乙烯被作为具有提高的抗水树性 (water tree resistance) 的中压和高压电缆的电缆绝缘材料。

[0002] 已知当中压和高压绝缘电缆被安装在绝缘材料暴露于水的环境（例如地下或者高湿场所）时，它们的寿命会缩短。该寿命缩短归因于水树的形成，当有机聚合材料在液体或者蒸汽形式的水的存在下长时间经受电场时，会发生水树的形成。水树的形成据信是由 AC 电场、湿气、时间和所存在的离子之间复杂的相互作用引起。最终结果是绝缘材料绝缘强度的降低。

[0003] U. S. 6, 869, 995 B2 公开了一种用具有提高的抗水树性的聚乙烯组合物绝缘的电力电缆。所述组合物包含 (i) 聚乙烯，(ii) 4,4' - 硫代双 (2- 甲基 -6- 叔丁基苯酚)，4,4' - 硫代双 (2- 叔丁基 -5- 甲基苯酚) 和 2,2' - 硫代双 (6- 叔丁基 -4- 甲基苯酚) 或者所述化合物的混合物；和 (iii) 分子量为大约 1000- 大约 100000 的聚乙二醇。

[0004] US-A-2002/0198344 公开了一种用作具有提高的抗烧焦性的电线和电缆的绝缘材料的聚乙烯组合物，该组合物包含 (a) 聚乙烯，(b) 在大气压下的熔点低于 50°C 的烧焦抑制剂，和 (c) 有机过氧化物。

[0005] 用于制备交联的聚乙烯（该聚乙烯用作具有抗水树性的中压和高压电缆的电缆绝缘材料）的已知组合物仍不能在各方面完全满足绝缘材料所必需满足的高需求。特别是聚乙二醇的共用导致绝缘材料的渗出问题。

[0006] 现在已经发现用迁移性抗静电剂代替聚乙二醇提高了中压和高压电缆的电缆绝缘材料抗水树的稳定性。

[0007] 因此本发明提供一种组合物，其包含

[0008] a) 聚乙烯，

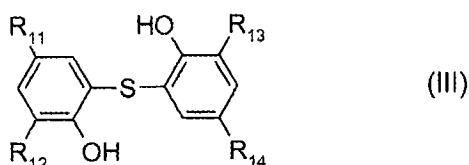
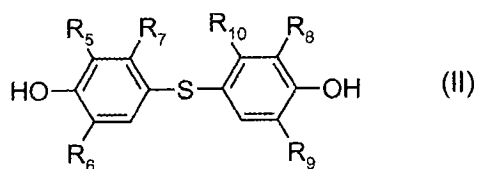
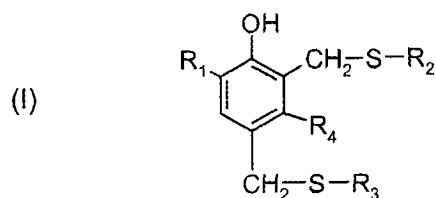
[0009] b) 含硫的酚抗氧化剂，

[0010] c) 迁移性抗静电剂和

[0011] d) 有机过氧化物。

[0012] 优选所述含硫的酚抗氧化剂是式 I、II 或者 III 的化合物：

[0013]



[0014] 其中

[0015] R_1 是 C_1-C_{20} 烷基 ; 或者是用 C_2-C_{20} 链烯基、 C_3-C_{20} 炔基、 C_5-C_9 环烷基、苯基或者甲苯基取代的 C_1-C_{20} 烷基 ;

[0016] R_2 和 R_3 彼此独立地是 C_1-C_{20} 烷基 ; 用苯基、羟基、氰基、甲酰基、乙酰基或者 $-O-CO-R_{15}$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基 ; C_2-C_{20} 链烯基, C_3-C_{20} 炔基, C_5-C_9 环烷基 ; 或者是用羟基、苯基、4- 氯苯基、2- 甲氧基羰基苯基、对甲苯基、1,3- 苯并噻唑 -2- 基、 $-(CHR_{16})_nCOOR_{17}$ 或者 $-(CHR_{16})_nCONR_{18}R_{19}$ 取代的 C_5-C_9 环烷基 ;

[0017] R_4 是氢或者甲基,

[0018] R_5 是氢、 C_1-C_{12} 烷基或者环己基,

[0019] R_6 是 C_1-C_{12} 烷基或者环己基,

[0020] R_7 是氢或者 C_1-C_4 烷基,

[0021] R_8 是 C_1-C_{12} 烷基或者环己基,

[0022] R_9 是氢、 C_1-C_{12} 烷基或者环己基,

[0023] R_{10} 是氢或者 C_1-C_4 烷基,

[0024] R_{11} 是 C_1-C_4 烷基,

[0025] R_{12} 是 C_1-C_{12} 烷基或者环己基,

[0026] R_{13} 是 C_1-C_{12} 烷基或者环己基,

[0027] R_{14} 是 C_1-C_4 烷基,

[0028] R_{15} 是 C_1-C_{20} 烷基,

[0029] R_{16} 是氢或者 C_1-C_6 烷基,

[0030] R_{17} 是 C_1-C_{20} 烷基 ; 用氧或者硫中断的 C_3-C_{20} 烷基 ; C_5-C_9 环烷基, 苯基, 苄基或者甲苯基,

[0031] R_{18} 和 R_{19} 彼此独立地是氢或者 C_1-C_6 烷基, 和

[0032] n 是 1 或者 2。

[0033] 具有高达 20 个碳原子的烷基是支化的或者未支化的基团, 例如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 2- 乙基丁基, 正戊基, 异戊基, 1- 甲基戊基, 1, 3- 二甲基丁基, 正己基, 1- 甲基己基, 正庚基, 异庚基, 1, 1, 3, 3- 四甲基丁基, 1- 甲基庚基, 3- 甲基庚基, 正辛基, 2- 乙基己基, 1, 1, 3- 三甲基己基, 1, 1, 3, 3- 四甲基戊基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 1- 甲基十一烷基, 十二烷基, 1, 1, 3, 3, 5, 5- 六甲基己基, 十三烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基或者十八烷基。

[0034] C_2-C_{20} 链烯基基团是例如乙烯基, 烯丙基 (丙 -2- 烯基), 丁 -3- 烯基, 戊 -4- 烯基, 己 -5- 烯基, 辛 -7- 烯基, 癸 -9- 烯基或者十二碳 -11- 烯基。

[0035] C_3-C_{20} 炔基基团是例如炔丙基, 丁 -3- 炔基, 己 -5- 炔基, 辛 -7- 炔基, 癸 -9- 炔基, 十二 -11- 炔基, 十四 -13- 炔基, 十六 -15- 炔基, 十八 -17- 炔基或者二十 -19- 炔基。

[0036] C_5-C_9 环烷基基团是例如环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 环壬基, 特别是环己基。

[0037] 用苯基取代的 C_1-C_{20} 烷基基团是例如苄基, 苯乙基, α - 甲基苄基, α , α - 二甲基苄基, 苯基丁基, 苯基 - α , α - 二甲基丙基, 苯基己基, 苯基 - α , α - 二甲基丁基, 苯基辛基或者苯基 - α , α - 二甲基己基。

[0038] 用一个或者两个羟基取代的 C_1-C_{20} 烷基基团是例如 2- 羟乙基, 2- 羟丙基, 2- 羟丁

基, 2- 羟己基, 2- 羟辛基, 2- 羟癸基, 2- 羟基十二烷基, 2- 羟基十四烷基, 2- 羟基十六烷基, 2- 羟基十八烷基, 2- 羟基二十烷基或者 2, 3- 二羟基丙基。

[0039] 用苯基和羟基取代的 C_1 - C_{20} 烷基基团是例如 1- 苯基 -2- 羟乙基。

[0040] 用氰基取代的 C_1 - C_{20} 烷基基团是例如 2- 氰基乙基。

[0041] 用 1-5 个氧或者硫中断的 C_3 - C_{20} 烷基是例如 3- 氧杂丙基, 3- 硫杂丙基, 3- 氧杂丁基, 3- 硫杂丁基, 3- 氧杂戊基, 3- 硫杂戊基, 3, 6- 二氧杂庚基, 3, 6, 9- 三氧杂癸基或者 3, 6, 9, 12, 15, 18 六氧杂十九烷基。

[0042] 令人感兴趣的组合物包含作为含硫的酚抗氧化剂的式 I 化合物, 其中 R_2 和 R_3 彼此独立地是 C_6 - C_{18} 烷基。

[0043] 优选的组合物包含作为含硫的酚抗氧化剂的式 II 或者 III 的化合物, 其中基团 R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{12} 或者 R_{13} 的至少一种是叔丁基。

[0044] 还优选组合物包含作为含硫的酚抗氧化剂的式 I、II 或者 III 的化合物, 其中

[0045] R_1 是甲基,

[0046] R_2 和 R_3 彼此独立地是 C_8 - C_{12} 烷基,

[0047] R_4 是氢,

[0048] R_5 是氢或者 C_1 - C_4 烷基,

[0049] R_6 是 C_1 - C_4 烷基,

[0050] R_7 是氢或者甲基,

[0051] R_8 是 C_1 - C_4 烷基,

[0052] R_9 是氢或者 C_1 - C_4 烷基,

[0053] R_{10} 是氢或者甲基,

[0054] R_{11} 是甲基,

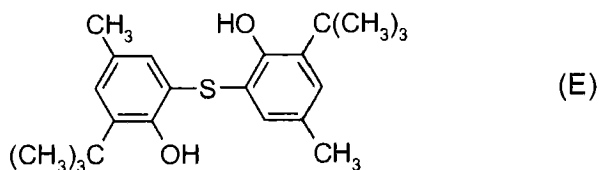
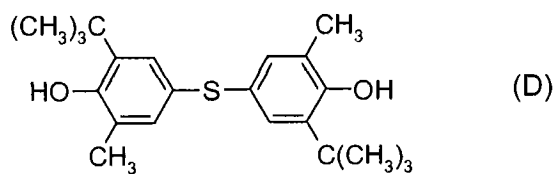
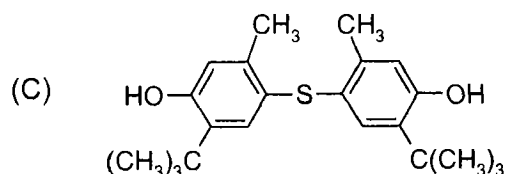
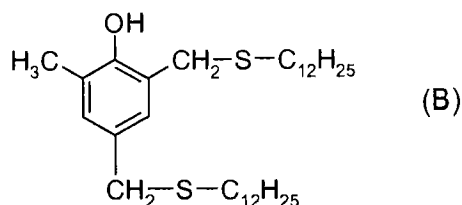
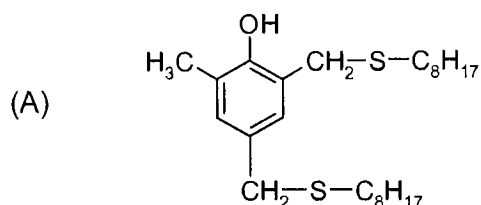
[0055] R_{12} 是 C_1 - C_4 烷基,

[0056] R_{13} 是 C_1 - C_4 烷基, 和

[0057] R_{14} 是甲基。

[0058] 特别优选给出的组合物包含作为含硫的酚抗氧化剂的式 A, B, C, D 和 E 的化合物。

[0059]



[0060] 式 A, B, C, D 和 E 的化合物是市售品,例如 Irgastab Cable KV10(RTM), Irganox 1726(RTM), Irganox 415(RTM), Ethanox 736(RTM) [获自 Albemarle] 和获自 Ciba Specialty Chemicals Inc 的 Irganox 1081(RTM)。

[0061] 式 I, II 和 III 的化合物公开在例如 U. S. 6, 869, 995B2 或者 US-A-2002/0198344 中并且可以通过例如在上述参考文献中公开的本领域已知的方法制备。

[0062] 令人感兴趣的组合物包含作为迁移性抗静电剂的化合物,其选自乙氧基化的烷基胺,乙氧基化的二烷基胺,脂肪酸酯,聚乙二醇酯,聚甘油酯,缩水甘油酯,烷基磺酸酯,季戊四醇酯,脱水山梨糖醇酯和脂肪酸的二乙醇酰胺或者其混合物。

[0063] 优选的组合物包含作为迁移性抗静电剂的化合物,其选自乙氧基化的 C_8-C_{18} 烷基胺,乙氧基化的 C_8-C_{18} 二烷基胺,聚乙二醇与 C_8-C_{18} 羧酸的酯类,聚甘油与 C_8-C_{18} 羧酸的酯类,甘油与 C_8-C_{18} 羧酸的酯类,磺酸 C_8-C_{18} 烷基酯,季戊四醇与 C_8-C_{18} 羧酸的酯类,脱水山梨糖醇与 C_8-C_{18} 羧酸的酯类和 C_8-C_{18} 羧酸的二乙醇酰胺或者其混合物。

[0064] 优选的组合物包含作为迁移性抗静电剂的化合物,其选自乙氧基化的 C_8-C_{18} 烷基胺,乙氧基化的 C_8-C_{18} 二烷基胺,单月桂酸聚乙二醇酯,硬脂酸聚甘油酯,单硬脂酸甘油酯,磺酸 C_8-C_{18} 烷基酯,单硬脂酸季戊四醇酯,二硬脂酸季戊四醇酯,单棕榈酸脱水山梨糖醇酯,单硬脂酸脱水山梨糖醇酯,单油酸脱水山梨糖醇酯和月桂酸二乙醇酰胺或者其混合物。

[0065] 这些迁移性抗静电剂是文献中已知的并且例如以商标名“ATMER”由 Uniquema (ICI Group) 市售的。

[0066] 令人感兴趣的组合物包含作为有机过氧化物的二烷基过氧化物,如过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)-己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧化)-己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)-己烷-3,2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧化)-己烷-3, α, α -二[(叔丁基过氧化)-异丙基]-苯、过氧化二叔戊基、1,3,5-三-[(叔丁基过氧化)-异丙基]苯、1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧化)丁醇、1,3-二甲基-3-(叔戊基过氧化)丁醇或者其混合物。

[0067] 其它合适的有机过氧化物是例如过氧化琥珀酸,过氧化苯甲酰,过氧化-2-乙基己酸叔丁酯,过氧化对氯苯甲酰,过氧化异丁酸叔丁酯,碳酸叔丁基过氧化异丙酯,过氧化月桂酸叔丁酯,2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧化)己烷,过氧化乙酸叔丁酯,二过氧化邻苯二甲酸二叔丁酯,过氧化马来酸叔丁酯,过氧化环己酮,过氧化苯甲酸叔丁酯。优选的是二烷基过氧化物。

[0068] 所述有机过氧化物的分解温度是 100-200℃。特别优选的是分解温度为 150℃的过氧化二异丙苯。

[0069] 作为组分 (a) 的聚乙烯是一种乙烯均聚物或者是乙烯与少部分的一种或多种具有 3-12 个碳原子,优选 4-8 个碳原子的 α -烯烃,以及任选的二烯的共聚物,或者是这种均聚物和共聚物的混合物或者共混物。该混合物可以是机械共混物或者原位共混物。 α -烯烃的例子是丙烯,1-丁烯,1-己烯,4-甲基-1-戊烯,和 1-辛烯。该聚乙烯还可以是乙烯与不饱和酯例如乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯)或者丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯的共聚物。

[0070] 合适的聚乙烯是所谓的高压聚乙烯。多种这种聚合物是市售的。高压聚乙烯优选是密度为 0.910-0.930g/cm³ 的乙烯均聚物。该均聚物还可以具有每 10 分钟为大约 1-大约 5g 的熔融指数,优选具有每 10 分钟为大约 0.75-大约 3g 的熔融指数。熔融指数是在 ASTM D-1238 下测量的。

[0071] 含硫的酚抗氧化剂优选以下面的浓度加入聚乙烯:0.01-10%,优选 0.01-5%,通常 0.01-2.5%,基于聚乙烯的重量。

[0072] 迁移性抗静电剂优选以下面的浓度加入聚乙烯:0.01-10%,优选 0.01-5%,通常 0.01-2.5%,基于聚乙烯的重量。

[0073] 有机过氧化物优选以下面的浓度加入聚乙烯:0.5-5%,优选 1-3%,基于聚乙烯的重量。

[0074] 优选,含硫的酚抗氧化剂的重量与迁移性抗静电剂的重量比例是 0.5:20-20:0.5,通常是 1:10-10:1。

[0075] 含硫的酚抗氧化剂和迁移性抗静电剂的总量优选是 0.01-10%,通常是 0.05-5%,基于聚乙烯的重量。

[0076] 除了组分 (a), (b), (c) 和 (d) 之外,本发明的组合物可以包含另外的添加剂,例如诸如下面的:

[0077] 1. 抗氧化剂

[0078] 1.1. 烷基化一元酚类,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-(α -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,2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚;在侧链中是线性或支化的壬基苯酚,例如 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)苯酚以及它们的混合物。

[0079] 1.2. 烷基硫代甲基酚类,例如 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-双十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚。

[0080] 1.3. 氢醌类或烷基化氢醌类, 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, 2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚, 2,6-二叔丁基氢醌, 2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚, 硬脂酸 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基酯, 己二酸双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯。

[0081] 1.4. 生育酚, 例如 α -生育酚, β -生育酚, γ -生育酚, δ -生育酚和它们的混合物(维生素E)。

[0082] 1.5. 羟基化硫代二苯基醚类, 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), 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-羟基苯基)二硫醚。

[0083] 1.6. 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-(α -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(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-壬基苯酚], 2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚], 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, 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, 双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸]乙二醇酯, 双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)双环戊二烯, 对苯二甲酸双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]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。

[0084] 1.7. 0-, N- 和 S- 苄基化合物类, 例如 3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚, 4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸十八烷基酯, 4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸十三烷基酯, 三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺, 二硫代对苯二甲酸双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)酯, 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基酯。

[0085] 1.8. 羟基苄基化丙二酸酯类, 例如, 2,2-双-(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸二(十八烷基)酯, 2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸二(十八烷基)酯, 2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二(十二烷基巯基乙基)酯, 2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]酯。

[0086] 1.9. 芳族羟基苄基化合物类, 例如 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。

[0087] 1.10. 三嗪化合物类, 例如 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-羟基苯基乙基)-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。

[0088] 1.11. 苄基膦酸酯类,例如 2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯,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。

[0089] 1.12. 酰基氨基酚类,例如 4-羟基月桂酰苯胺,4-羟基硬脂酰苯胺,N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

[0090] 1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟基醇类,例如甲醇,乙醇,正辛醇,异辛醇,十八烷醇,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,异氰脲酸三(羟乙基)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。

[0091] 1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟基醇类,例如甲醇,乙醇,正辛醇,异辛醇,十八烷醇,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,异氰脲酸三(羟乙基)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。

[0092] 1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟基醇类,例如甲醇,乙醇,辛醇,十八烷醇,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,异氰脲酸三(羟乙基)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。

[0093] 1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟基醇类,例如甲醇,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,异氰脲酸三(羟乙基)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-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0094] 1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺类,例如 N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)己二酰胺,N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)丙二酰胺,N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼,N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺(Naugard® XL-1,由 Uniroyal 提供)。

[0095] 1.18. 抗坏血酸(维生素 C)

[0096] 1.19. 胺类抗氧化剂,例如 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' - 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' - 双环己基对苯二胺、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-(对甲苯氨磺酰基) 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、例如对, 对' - 二叔辛基二苯胺等辛基化二苯胺、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' - 二氨基二苯甲烷、4,4' - 二氨基二苯甲烷、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) 缩二脲、双 [4-(1', 3' - 二甲基丁基) 苯基] 胺、叔辛基化 N- 苯基 -1- 萘胺、单 - 和二烷基化叔丁基 / 叔辛基二苯胺的混合物、单 - 和二烷基化壬基二苯胺的混合物、单 - 和二烷基化十二烷基二苯胺的混合物、单 - 和二烷基化异丙基 / 异己基二苯胺的混合物、单 - 和二烷基化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 - 和二烷基化叔丁基 / 叔辛基吩噻嗪的混合物、单 - 和二烷基化叔辛基 - 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。

[0097] 2. UV 吸收剂和光稳定剂

[0098] 2.1. 2-(2' - 羟基苯基) 苯并三唑类, 例如 2-(2' - 羟基 -5' - 甲基苯基) - 苯并三唑、2-(3', 5' - 二叔丁基 -2' - 羟基苯基) 苯并三唑、2-(5' - 叔丁基 -2' - 羟基苯基) 苯并三唑、2-(2' - 羟基 -5' - (1,1,3,3- 四甲基丁基) 苯基) 苯并三唑、2-(3', 5' - 二叔丁基 -2' - 羟基苯基) -5- 氯 - 苯并三唑、2-(3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - 甲基苯基) -5- 氯 - 苯并三唑、2-(3' - 仲丁基 -5' - 叔丁基 -2' - 羟基苯基) 苯并三唑、2-(2' - 羟基 -4' - 辛氧基苯基) 苯并三唑、2-(3', 5' - 二叔戊基 -2' - 羟基苯基) 苯并三唑、2-(3', 5' - 双 (α, α - 二甲基苄基) -2' - 羟基苯基) 苯并三唑、2-(3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 辛氧基羰基乙基) 苯基) -5- 氯 - 苯并三唑、2-(3' - 叔丁基 -5' - [2-(2- 乙基己氧基) - 羰基乙基] -2' - 羟基苯基) -5- 氯 - 苯并三唑、2-(3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 甲氧基羰基乙基) 苯基) -5- 氯 - 苯并三唑、2-(3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 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; $\left[R - CH_2CH_2 - COO - CH_2CH_2 \right]_2$, 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。

[0099] 2.2. 2-羟基二苯甲酮类, 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、4,2' ,4' - 三羟基和 2' - 羟基-4,4' - 二甲氧基衍生物。

[0100] 2.3. 取代的和未取代的苯甲酸的酯类,例如水杨酸 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,3,5- 二叔丁基-4- 羟基苯甲酸 2,4- 二叔丁基苯酯,3,5- 二叔丁基-4- 羟基苯甲酸十六烷基酯,3,5- 二叔丁基-4- 羟基苯甲酸十八烷基酯,3,5- 二叔丁基-4- 羟基苯甲酸 2- 甲基-4,6- 二叔丁基苯酯。

[0101] 2.4. 丙烯酸酯类,例如 α - 氰基- β , β - 二苯基丙烯酸乙酯, α - 氰基- β , β - 二苯基丙烯酸异辛酯, α - 甲酯基肉桂酸甲酯, 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 - 甲酯基- 对甲氧基肉桂酸甲酯、N-(β - 甲酯基- β - 氰基乙烯基)-2- 甲基二氢吡啶和四(α - 氰基- β , β - 二苯基丙烯酸新戊酯)。

[0102] 2.5. 镍化合物类,例如 2,2' - 硫代- 双[4-(1,1,3,3- 四甲基丁基) 苯酚] 的镍配合物,如具有或没有如正丁胺,三乙醇胺或 N- 环己基二乙醇胺等附加配体的 1 : 1 或 1 : 2 配合物,二丁基二硫代氨基甲酸镍,4- 羟基-3,5- 二叔丁基苄基膦酸的单烷基酯(例如甲酯或乙酯) 的镍盐,酮肟(例如 2- 羟基-4- 甲基苯基十一烷基酮肟) 的镍配合物,具有或没有附加配体的 1- 苯基-4- 月桂酰基-5- 羟基吡啶的镍配合物。

[0103] 2.6. 空间位阻胺,例如双(2,2,6,6- 四甲基-4- 哌啶基) 癸二酸酯、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- 羟基哌啶和琥珀酸的缩合物、N,N' - 双(2,2,6,6- 四甲基-4- 哌啶基) 己二胺和 4- 叔辛基氨基-2,6- 二氯-1,3,5- 三嗪的线性或环状 缩合物、三(2,2,6,6- 四甲基-4- 哌啶基) 次氨基三乙酸酯、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- 十八烷氧基-2,2,6,6- 四甲基哌啶、双(1,2,2,6,6- 五甲基哌啶基)-2- 正丁基-2-(2- 羟基-3,5- 二叔丁基苄基) 丙二酸酯、3- 正辛基-7,7,9,9- 四甲基-1,3,8- 三氮杂螺[4.5] 癸烷-2,4- 二酮、双(1- 辛氧基-2,2,6,6- 四甲基哌啶基) 癸二酸酯、双(1- 辛氧基-2,2,6,6- 四甲基哌啶基) 琥珀酸酯、N,N' - 双(2,2,6,6- 四甲基-4- 哌啶基) 己二胺和 4- 吗啉代-2,6- 二氯-1,3,5- 三嗪的线性或环状缩合物、2- 氯-4,6- 双(4- 正丁基氨基-2,2,6,6- 四甲基哌啶基)-1,3,5- 三嗪和 1,2- 双(3- 氨丙基氨基) 乙烷的缩合物、2- 氯-4,6- 二-(4- 正丁基氨基-1,2,2,6,6- 五甲基哌啶基)-1,3,5- 三嗪和 1,2- 双(3- 氨丙基氨基) 乙烷的缩合物、8- 乙酰基-3- 十二烷基-7,7,9,9- 四甲基-1,3,8- 三氮杂螺[4.5] 癸烷-2,4- 二酮、3- 十二烷基-1-(2,2,6,6- 四甲基-4- 哌啶基) 吡咯烷-2,5- 二酮、3- 十二烷基-1-(1,2,2,6,6- 五甲基-4- 哌啶基) 吡咯烷-2,5- 二酮、4- 十六烷氧基- 和 4- 十八烷氧基-2,2,6,6- 四甲基哌啶的混合物、N,N' - 双(2,2,6,6- 四甲基-4- 哌啶基) 己二胺和 4- 环己基氨基-2,6- 二氯-1,3,5- 三嗪的缩合物、1,2- 双(3- 氨丙基氨基) 乙烷和 2,4,6- 三氯-1,3,5- 三嗪以及 4- 丁基氨基-2,2,6,6- 四甲基哌啶的缩合物(CAS 登记号 [136504-96-6]); 1,6- 己二胺和 2,4,6- 三氯-1,3,5- 三嗪以及 N,N- 二丁胺和 4- 丁基氨基-2,2,6,6- 四甲基哌啶的缩合物(CAS 登记号 [192268-64-7]); N-(2,2,6,6- 四甲基-4- 哌啶基) 正十二烷基琥珀酰亚胺、N-(1,2,2,6,6- 五甲基-4- 哌啶基) 正十二烷基琥珀酰亚胺、2- 十一基-7,7,9,9- 四甲

基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧-螺[4,5]癸烷、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]癸烷和表氯醇的反应产物、1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基)-2-(4-甲氧苯基)乙烯、N,N'-双甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺、4-甲氧基亚甲基丙二酸与1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯、聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷、马来酸酐- α -烯烃共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物、2,4-双[N-(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N-丁基氨基]-6-(2-羟乙基)氨基-1,3,5-三嗪、1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、5-(2-乙基己酰基)氧基甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮、Sanduvor(Clariant;CAS登记号106917-31-1)、5-(2-乙基己酰基)氧基甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮、2,4-双[(1-环己基氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪与N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺的反应产物、1,3,5-三(N-环己基-N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮-4-基)氨基)-s-三嗪、1,3,5-三(N-环己基-N-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-3-酮-4-基)氨基)-s-三嗪。

[0104] 2.7. 草酰胺,例如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'-双十二烷氧基-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'-乙基草酰替苯胺和其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基草酰替苯胺的混合物、邻和对甲氧基二取代的草酰替苯胺的混合物以及邻和对乙氧基二取代的草酰替苯胺的混合物。

[0105] 2.8. 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪类,例如2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟苯基)-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/十三烷基氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟苯基]-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、2,4-双(4-[2-乙基己氧基]-2-羟苯基)-6-(4-甲氧苯基)-1,3,5-三嗪。

[0106] 3. 金属钝化剂,例如N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰肼、N,N'-双(水杨酰)肼、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(亚苄基)草酰二肼、草酰替苯胺、间苯二甲酰二肼、癸二酰二苯基酰肼、N,

N' - 双乙酰己二酰二肼、N,N' - 双(水杨酰)草酰二肼、N,N' - 双(水杨酰)硫代丙酰二肼。

[0107] 4. 亚磷酸酯类和亚膦酸酯类, 例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(十二烷基)亚磷酸酯、三(十八烷基)亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、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、二异癸基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、三硬脂基山梨糖醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯、6-异辛基氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环(dioxaphosphocin)、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环、2,2',2''-次氨基[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)-1,3,2-二氧磷杂环丙烷(dioxaphosphirane)。

[0108] 5. 羟基胺类, 例如 N,N-二苄基羟基胺、N,N-二乙基羟基胺、N,N-二辛基羟基胺、N,N-双十二烷基羟基胺、N,N-双十四烷基羟基胺、N,N-双十六烷基羟基胺、N,N-双十八烷基羟基胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺、衍生自氢化牛脂胺的 N,N-二烷基羟基胺。

[0109] 6. 硝酮, 例如, N-苄基- α -苯基硝酮、N-乙基- α -甲基硝酮、N-辛基- α -庚基硝酮、N-月桂基- α -十一烷基硝酮、N-十四烷基- α -十三烷基硝酮、N-十六烷基- α -十五烷基硝酮、N-十八烷基- α -十七烷基硝酮、N-十六烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十五烷基硝酮、N-十七烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十六烷基硝酮、衍生自 N,N-二烷基羟基胺(其衍生自氢化牛脂胺)的硝酮。

[0110] 7. 硫代增效剂, 例如硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二肉豆蔻(dimistyl)酯、硫代二丙酸二硬脂酰酯或二硬脂基二硫化物。

[0111] 8. 过氧化物清除剂, 例如 β -硫代二丙酸的酯类, 例如月桂基、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, 二(十八烷基)二硫醚, 四(β -十二烷基巯基)丙酸季戊四醇酯。

[0112] 9. 聚酰胺稳定剂, 例如铜盐与碘化物和/或磷化合物的混合物, 和二价锰盐。

[0113] 10. 碱性助稳定剂, 例如三聚氰胺, 聚乙烯吡咯烷酮, 双氰胺, 氰脲酸三烯丙酯, 脲衍生物, 肼衍生物, 胺, 聚酰胺, 聚氨酯, 高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐(例如硬脂酸钙, 硬脂酸锌, 二十二烷酸镁, 硬脂酸镁, 蓖麻油酸钠和棕榈酸钾), 邻苯二酚(pyrocatecholate) 铈或邻苯二酚(pyrocatecholate) 铈。

[0114] 11. 成核剂, 例如无机物质(如滑石, 如二氧化钛或氧化镁等金属氧化物, 优选碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐); 有机化合物(如单或多羧酸和它们的盐, 例如 4-叔丁基苯甲酸, 己二酸, 二苯基乙酸, 琥珀酸钠或苯甲酸钠); 聚合化合物(如离子共聚物(离聚物))。尤其优选的是 1,3:2,4-双(3',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇, 1,3:2,4-二(对甲

基二亚苄基)山梨糖醇,和 1,3:2,4-二(亚苄基)山梨糖醇。

[0115] 12. 填料和增强剂,例如碳酸钙,硅酸盐,玻璃纤维,玻璃珠,石棉,滑石,高岭土,云母,硫酸钡,金属氧化物和氢氧化物,炭黑,石墨,木粉和其它天然产物的粉末或纤维,合成纤维。

[0116] 13. 其它添加剂,例如增塑剂,润滑剂,乳化剂,颜料,流变助剂,催化剂,流控剂,荧光增白剂,耐焰剂,抗静电剂,生物杀灭剂,抗菌剂和发泡剂。

[0117] 14. 苯并呋喃酮类和吡啶酮类,例如公开在 U. S. 4, 325, 863 ;U. S. 4, 338, 244 ; U. S. 5, 175, 312 ;U. S. 5, 216, 052 ;U. S. 5, 252, 643 ;DE-A-4316611 ;DE-A-4316622 ; DE-A-4316876 ;EP-A-0589839, EP-A-0591102 ;EP-A-1291384 中的那些或 3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮,5,7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并呋喃-2-酮,3,3'-双[5,7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并呋喃-2-酮],5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧苯基)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,3-(2-乙酰基-5-异辛基苯基)-5-异辛基苯并呋喃-2-酮。

[0118] 所述另外的添加剂通常使用的浓度是 0.01-10%,基于待处理的聚乙烯的总重量。

[0119] 优选的本发明的组合物包含作为另外的添加剂的酚抗氧化剂,光稳定剂和/或加工稳定剂。

[0120] 任选地,环氧化大豆油可以以 1-3%,优选 2%的量加入聚乙烯以防止颜色降解。

[0121] 本发明还涉及一种母炼料或者浓缩物形式的组合物,其包含每一个含量为 5-90 重量%的组分 (a), (b), (c) 和 (d),总量为 100%。

[0122] 组分 (b), (c) 和 (d),带有或者不带有另外的添加剂,可以以纯的形式或者以封入蜡、油或者聚合物的形式掺入聚乙烯。

[0123] 在一种优选的实施方案中,所述的加工在挤出机中进行。将组分 (b), (c) 和 (d) 以及任选的另外的添加剂与聚乙烯混合,然后挤出。

[0124] 然后通过将挤出物暴露于高于有机过氧化物分解的分解温度而使其交联。所述挤出可以围绕一个或多个电导体完成以形成中压或者高压电缆。所述导体是裸导线或者该导体由主绝缘材料和/或半导体层包围。然后将电缆暴露于交联温度。

[0125] 交联可以以任何的常规方式进行,例如在炉子中或者在连续硫化管中,任选但非必需地在氮气氛和高压下进行。

[0126] 本发明还涉及一种制备交联聚乙烯组合物的方法,其包含加热包含组分 (a), (b), (c) 和 (d) 的组合物。

[0127] 本发明的另一具体实施方案涉及一种中压和高压电缆的电缆绝缘材料,其包含如上所述制得的交联聚乙烯。

[0128] 所述稳定化的组合物适于用作具有提高的抗水树性的中压和高压功率电缆的电缆绝缘材料。中压的范围是 6kV-69kV。“高压”涉及超出大约 69kV 的电压,特别是 100-200kV 的电压。

[0129] 在制备交联聚乙烯的方法中的优选的组分 (b), (c) 和 (d) 以及任选的另外的添加

剂与所述的用于所述组合物的那些相同。

[0130] 下面的实施例进一步说明本发明。份数或者百分比基于重量。

[0131] 实施例 1 :样品的制备和 LDPE 中水树生长的测量。

[0132] 将根据表 1-3 的用量的添加剂与过氧化物(二枯基过氧化物或者叔丁基枯基过氧化物)预混。将 300g 聚合物小球 [EXXON LD 100 MED, 在 70℃ 下预热大约 1 小时] 和添加剂/过氧化物的混合物置入圆形烧瓶。将该混合物在 70℃ 的水浴中加热并且搅拌直到添加剂/过氧化物共混物被浸透,并且小球显得干燥。将这些干燥小球在 115℃ 的双辊密炼机中均化 15 分钟。将 28g 的辊炼片材放在压模的每个面(根据 ASTM D-6097-00)。将压模在压力下在 120℃ 保持 5 分钟,然后在 180℃ 保持 20 分钟。然后将模具在压力下冷却到室温。

[0133] 将电解液(0.01N 的 NaCl)填充到一个置于研磨浴中的锥形体中。将铂电极浸入该填充的锥形体并连接至电源。在 65℃ 施加 6kHz 频率的 5kV 电压 7 天。将曝露的样品和亚甲基蓝着色的水放入 1 小时。通过显微镜测量所显现的水树的长度。与参考样品对比得到以百分比计的水树生长率(WTGR)。该百分比越低,抗水树性越好。结果汇总在表 1-3 中。

[0134] 表 1 :

[0135]

实施例	组分	WTGR%
1a ^{a)}	0.25%的 Irganox 415 ^{c)} 1.30%的过氧化二枯基	100
1b ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0.25%的 Atmer 163 ^{e)} 1.30%的过氧化二枯基	15
1c ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0.50%的 Atmer 163 ^{e)} 1.30%的过氧化二枯基	22
1d ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0.75%的 Atmer 163 ^{e)} 1.30%的过氧化二枯基	11
1e ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 1.00%的 Atmer 163 ^{e)} 1.30%的过氧化二枯基	13

[0136] 表 2 :

[0137]

实施例	组分	WTGR%
1f ^{a)}	0.25%的 Irganox 415 ^{c)} 1.90%的过氧化叔丁基枯基	100
1g ^{b)}	0.25%的 Irganox 1081 ^{f)} 0.75%的 Atmer 163 ^{e)} 1.90%的过氧化叔丁基枯基	75

[0138] [0138]

1h ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)}	0.75%的 Atmer 163 ^{e)}	1.90%的过氧化叔丁基枯基	17
1i ^{b)}	0.25%的 Irganox 1726 ^{g)}	0.75%的 Atmer 163 ^{e)}	1.90%的过氧化叔丁基枯基	26
1j ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)}	0.25%的 Atmer 163 ^{e)}	0.50%的 Atmer 129 ^{e)} 1.90%的过氧化叔丁基枯基	12

[0139] 表 3:

[0140]

实施例	组分	WTGR%
1k ^{a)}	0.25%的 Irganox 415 ^{c)} 1.30%的过氧化二枯基	100
1l ^{b)}	0.25%的 Irganox 1081 ^{e)} 0.75%的 Atmer 163 ^{e)} 1.30%的过氧化二枯基	68
1m ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0.75%的 Atmer 163 ^{e)} 1.30%的过氧化二枯基	22
1n ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0.75%的 Atmer 261 ^{e)} 1.30%的过氧化二枯基	37
1o ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0.75%的 Atmer 110 ^{e)} 1.30%的过氧化二枯基	42
1p ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0.75%的 Atmer 184 ^{e)} 1.30%的过氧化二枯基	22
1q ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0.75%的 Atmer 154 ^{e)}	52

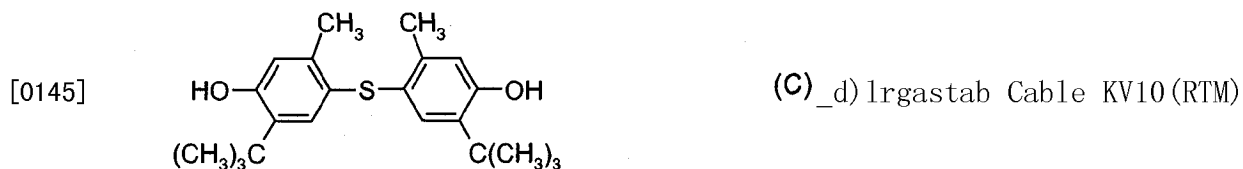
[0141] [0141]

	1.30%的过氧化二枯基	
1r ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0.75%的 Atmer 181 ^{e)} 1.30%的过氧化二枯基	32
1s ^{b)}	0.25%的 Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0.75%的 Atmer 182 ^{e)} 1.30%的过氧化二枯基	37

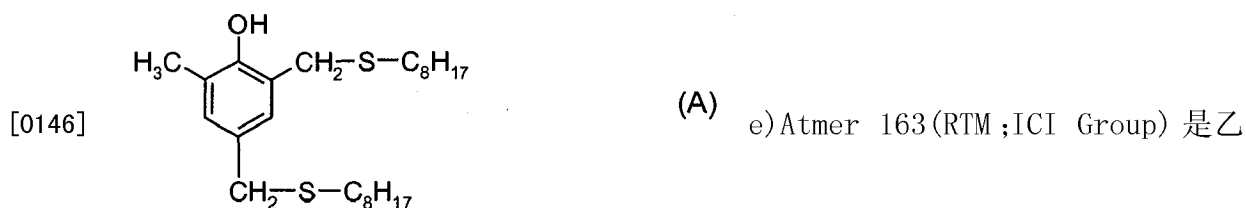
[0142] a) 对比实施例。

[0143] b) 本发明的实施例。

[0144] c) Irganox 415 (RTM) 是式 C 的化合物



是式 A 的化合物

氧基化的 C₁₃-C₁₅ 二烷基胺 [乙醇, 2,2' - 亚氨基 - 双 -, N-C₁₃-C₁₅ 烷基衍生物]。

[0147] Atmer 129 (RTM; ICI Group) 是单硬脂酸甘油酯

[0148] Atmer 169 (RTM; ICI Group) 是乙氧基化的椰子胺

[0149] Atmer 261 (RTM; ICI Group) 是乙氧基化的牛脂胺

[0150] Atmer 110 (RTM; ICI Group) 是乙氧基化的单月桂酸脱水山梨糖醇酯

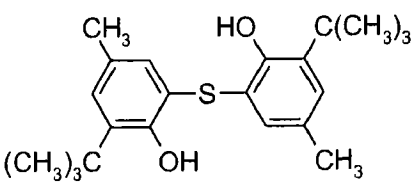
[0151] Atmer 184 (RTM; ICI Group) 是硬脂酸聚甘油酯

[0152] Atmer 154 (RTM; ICI Group) 是单月桂酸聚乙二醇酯

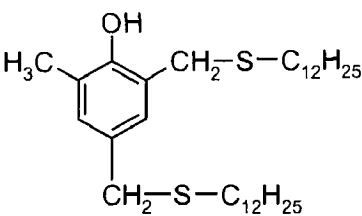
[0153] Atmer 181 (RTM; ICI Group) 是单硬脂酸季戊四醇酯

[0154] Atmer 182 (RTM; ICI Group) 是二硬脂酸季戊四醇酯

[0155] f) Irganox 1081 (RTM) 是式 E 的化合物

[0156]  (E)_g) Irganox 1726 (RTM) 是式 B 的

化合物

[0157]  (B) 与现有技术的稳定态的实施例 1a,

1f 和 1k 相比, 本发明的实施例 1b-1e, 1g-1j, 和 1I-1s 清楚地表现出显著降低的水树生长率。