



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102439073 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201080017482. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 04. 19

C08J 5/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

B29C 41/04(2006. 01)

61/214, 236 2009. 04. 21 US

C08L 23/04(2006. 01)*C08K 5/17*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 10. 20

CN 1269378 A, 2000. 10. 11, 说明书第 2 页第 8 段 - 第 21 页第 4 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

US 5300647 A, 1994. 04. 05, 说明书第 1 栏第 42 行 - 第 6 栏第 9 行.

PCT/US2010/031578 2010. 04. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 刘央央

W02010/123810 EN 2010. 10. 28

(73) 专利权人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 J·于 J·西格莱尔 E·沃利斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 林柏楠

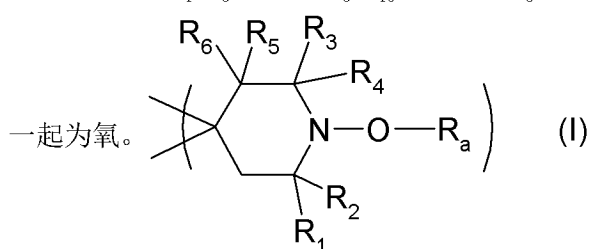
权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

用于聚乙烯制品的旋转模塑法

(57) 摘要

本发明涉及一种生产聚乙烯中空制品的方法,所述方法包括向聚乙烯中加入一种或多种含有一个或多个式 (I) 基团的NO-酰基受阻胺,将该混合物装填到模具中,将该模具在烘箱中加热至 280℃ 以上,使得添加的聚乙烯熔融,使模具围绕至少 2 个轴旋转,添加的聚乙烯涂铺到壁上,冷却模具,同时仍旋转,打开它,并取出所得中空制品,其中式 (I) 基团为下式,其中 :R_a为单酰基或二酰基 ;R₁-R₄各自为 C₁-C₆烷基 ;且 R₅和 R₆各自相互独立地为氢、C₁-C₆烷基或 C₆-C₁₀芳基 ;或 R₅和 R₆



1. 一种生产聚乙烯中空制品的方法,所述方法包括:

向聚乙烯中加入一种或多种含有一个或多个式 (I) 基团的 NO- 酰基受阻胺添加剂,其中 NO- 酰基受阻胺基于聚乙烯的重量以 0.1-1.0 重量%存在,

将该混合物装填到模具中,将该模具在烘箱中加热至 280℃ 以上,使得添加的聚乙烯熔融,

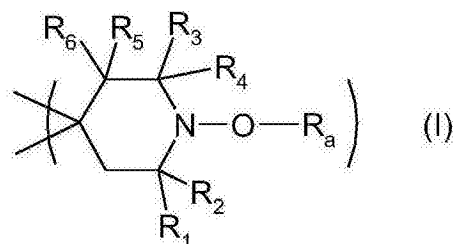
使模具围绕至少 2 个轴旋转,其中添加的聚乙烯涂铺到壁上,

冷却模具,同时仍旋转,

打开它,和

取出所得中空制品,

其中式 (I) 基团为:



其中:

R_a 为单酰基或二酰基;

R_1 - R_4 各自为 C_1 - C_6 烷基;且

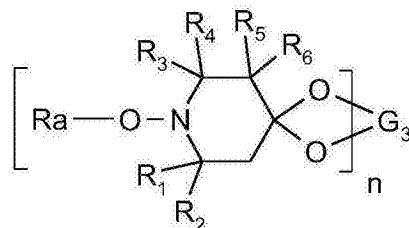
R_5 和 R_6 各自相互独立地为氢、 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基;或

R_5 和 R_6 一起为氧。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中在所述 NO- 酰基受阻胺中, R_a 为 $-C(=O)-H$ 、 $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 烷基、 $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 链烯基、 $-C(=O)-C_2-C_4$ 链烯基- C_6-C_{10} 芳基、 $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 芳基或 $-C(=O)-N(C_1-C_6 \text{ 烷基})_2$ 。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中在所述 NO- 酰基受阻胺中, R_a 为 C_2 - C_{18} 烷酰基或 C_3 - C_6 烯酰基。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中所述 NO- 酰基受阻胺具有下式:



其中:

n 为 1 或 2,

R_a 为 $-C(=O)-H$ 、 $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 烷基、 $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 链烯基、 $-C(=O)-C_2-C_4$ 链烯基- C_6-C_{10} 芳基、 $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 芳基或 $-C(=O)-N(C_1-C_6 \text{ 烷基})_2$,

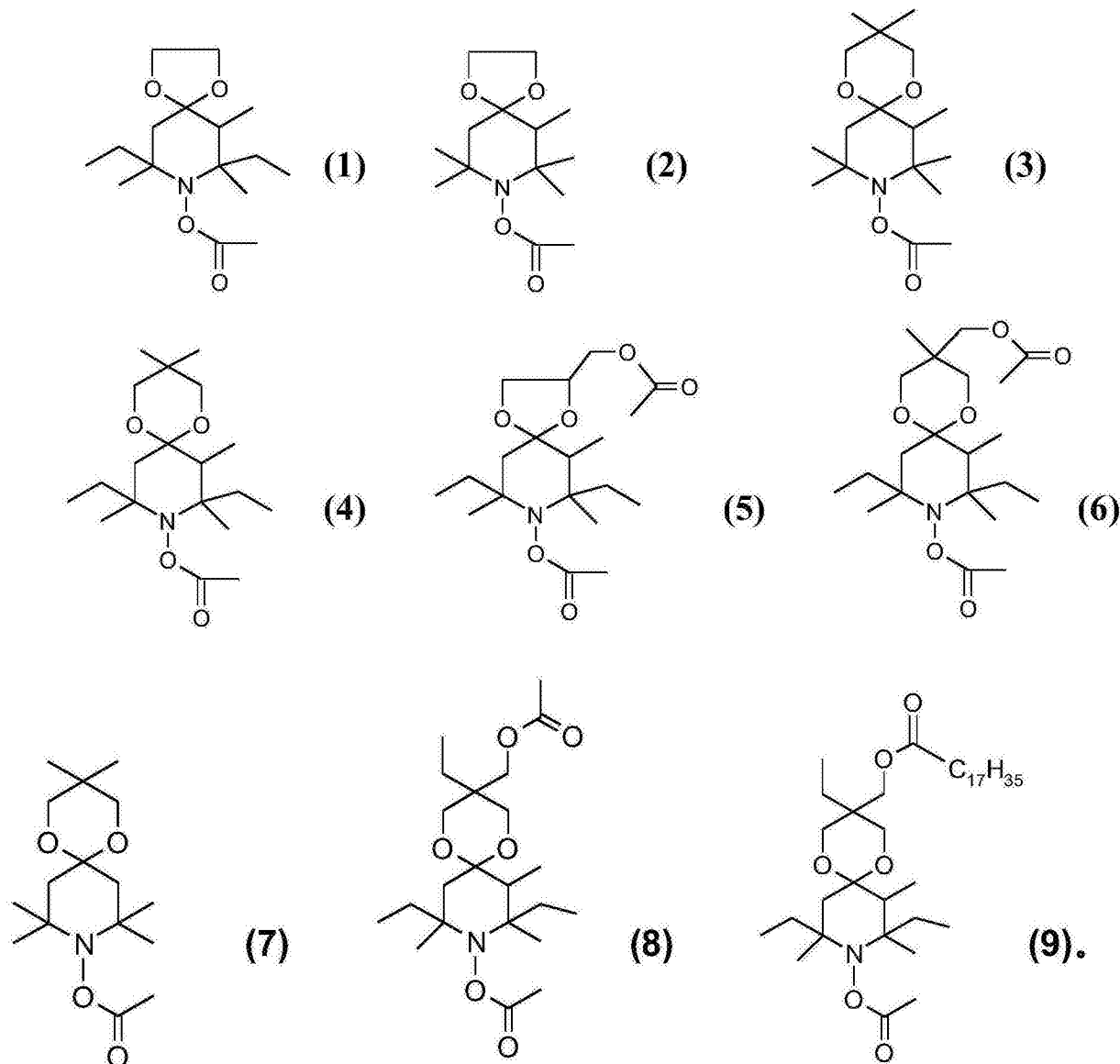
R_1 - R_4 各自为 C_1 - C_6 烷基;

R_5 和 R_6 各自相互独立地为氢、 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基；或

R_5 和 R_6 一起为氧；且

G_3 当 $n = 1$ 时为 C_2 - C_8 亚烷基、 C_2 - C_8 羟基亚烷基或 C_4 - C_{30} 酰氧基亚烷基，或当 $n = 2$ 时为基团 $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ 。

5. 根据权利要求1的方法，其中所述NO-酰基受阻胺具有式(1)-(9)：



6. 根据以上权利要求中任一项的方法，其中将模具在烘箱中加热至 285°C 以上。

7. 根据权利要求6的方法，其中将模具在烘箱中加热至 300°C 以上。

8. 根据权利要求1的方法，其中NO-酰基受阻胺基于聚乙烯的重量以0.1-0.5重量%存在。

9. 根据权利要求1-5中任一项的方法，其包括向聚乙烯中加入有机磷稳定剂、羟胺稳定剂和其它受阻胺稳定剂。

10. 根据权利要求1-5中任一项的方法，其中聚乙烯为高密度聚乙烯(HDPE)、高分子量高密度聚乙烯(HMW HDPE)、超高分子量高密度聚乙烯(UHMW HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、支化低密度聚乙烯(BLDPE)或

使用菲利普催化剂制备的聚乙烯或乙烯共聚物和聚乙烯共混物。

用于聚乙烯制品的旋转模塑法

[0001] 本申请要求 2009 年 4 月 21 日提交的美国临时申请 No. 61/214, 236 产生的利益，通过引用将其内容结合到本文中。

[0002] 本发明涉及通过旋转模塑（旋转成型）方法生产聚乙烯中空制品。该方法使用某些 NO- 酰基受阻胺添加剂。NO- 酰基受阻胺也称为受阻羟胺酯。

[0003] 旋转模塑或旋转成型 / 浇铸方法用于生产可用玻璃纤维补强的相当大的塑料中空制品 (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley Interscience, 1988, 第 14 卷, 第 659-670 页)。原则上, 该方法如下进行: 将塑料装填到一半模具中, 然后将其用另一半封闭并在烘箱中加热, 使得当围绕不同的轴旋转时熔融的塑料涂铺在模具的壁上。在冷却之后得到中空制品。以该方式可由 HD 聚乙烯生产例如储存和汽车油罐。该方法通常需要 300°C 以上, 有时甚至 400°C 以上的温度。因此, 对于稳定剂的要求不同于且比例如其中温度通常不高于 280°C 的挤出法的那些更严格。

[0004] 美国专利 No. 6, 444, 733 描述了用于聚烯烃的旋转模塑法。

[0005] 美国专利 No. 7, 030, 196 描述了一种用于提高聚乙烯的分子量的方法。

[0006] 通过引用将此处所讨论的美国专利各自结合到本文中。

[0007] 现在已发现某些 NO- 酰基受阻胺化合物的使用导致在用于聚乙烯的旋转模塑法中的优异表现。根据本发明制备的中空制品显示出优异的初色和抗气熏褪色性。本发明添加剂的使用提供降低的循环时间并提供具有改善冲击性能的聚乙烯制品。

[0008] 概述

[0009] 本发明涉及一种生产聚乙烯中空制品的方法, 所述方法包括:

[0010] 向聚乙烯中加入一种或多种含有一个或多个式 (I) 基团的 NO- 酰基受阻胺添加剂,

[0011] 将该混合物装填到模具中, 将该模具在烘箱中加热至 280°C 以上, 使得添加的聚乙烯熔融,

[0012] 使模具围绕至少 2 个轴旋转, 其中添加的聚乙烯涂铺到壁上,

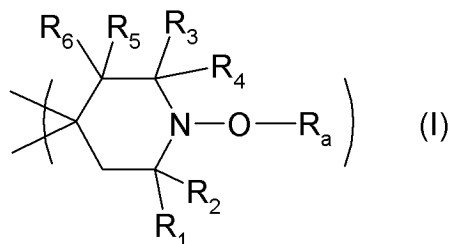
[0013] 冷却模具, 同时仍旋转,

[0014] 打开它, 和

[0015] 取出所得中空制品,

[0016] 其中式 (I) 基团为:

[0017]



[0018] 其中:

[0019] R_a 为单酰基或二酰基;

[0020] R_1 - R_4 各自为 C_1 - C_6 烷基 ;且

[0021] R_5 和 R_6 各自相互独立地为氢、 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基 ;或

[0022] R_5 和 R_6 一起为氧。

[0023] 详述

[0024] 优选使用含式 (I) 基团的 NO- 酰基化合物的方法,其中 R_a 为 C_2 - C_{18} 烷酰基或 C_3 - C_6 烯酰基。

[0025] 单酰基 R_a 可例如为衍生自包含 C 基团和一个酸官能的一元有机酸的酰基,例如式 $-C(=O)-H$ 、 $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 烷基、 $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 链烯基、 $-C(=O)-C_2-C_4$ 链烯基- C_6-C_{10} 芳基、 $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 芳基或 $-C(=O)-N(C_1-C_6\text{烷基})_2$ 的酰基。

[0026] 当 R_a 为单酰基时,NO- 酰基化合物为单体或二聚体结构。因此,二聚体结构在 4 位上具有二价取代基且这些又经由它们的 4 位在末端位置上被基团 (I) 取代 (α , ω -取代)。

[0027] 术语 NO- 酰基化合物包括单体和低聚化合物以及由式 I 基团形成的聚合物。

[0028] 二酰基 R_a 可例如为衍生自具有 C 基团和两个酸官能的一元有机酸的二酰基,例如衍生自脂族、芳族或脂环族二羧酸的二酰基。

[0029] 合适的脂族二羧酸具有 2-40 个 C 原子,例如草酸、丙二酸、二甲基丙二酸、琥珀酸、庚二酸、己二酸、三甲基己二酸、癸二酸、壬二酸和二聚酸(不饱和脂族羧酸如油酸的二聚产物)、烷基化丙二酸和琥珀酸如十八烷基琥珀酸。合适的脂环族二羧酸例如为 1,3- 环丁烷二羧酸、1,3- 环戊烷二羧酸、1,3- 和 1,4- 环己烷二羧酸、1,3- 和 1,4-(二羧甲基)环己烷或 4,4'- 二环己基二羧酸。

[0030] 合适的芳族二羧酸例如为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸,以及 1,3-、1,4-、2,6- 或 2,7- 萘二羧酸、4,4'- 联苯二羧酸、双(4- 羧基苯基)砒、4,4'- 二苯甲酮二羧酸、1,1,3- 三甲基-5- 羧基-3-(对- 羧基苯基)茚满、双(4- 羧基苯基)醚、双(对- 羧基苯基)甲烷或双(对- 羧基苯基)乙烷。

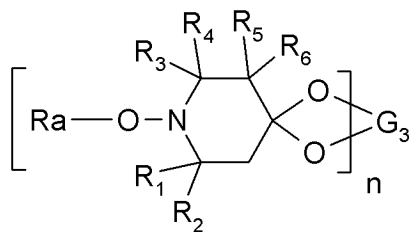
[0031] 优选芳族二羧酸,特别是对苯二甲酸、间苯二甲酸和 2,6- 萘二羧酸。

[0032] 其它合适的二羧酸为含有 $-CO-NH-$ 基团的二羧酸。这些描述于美国专利 No. 4,002,600 中。合适的还有含 N- 杂环的二羧酸,例如衍生自羧基烷基化、羧基苯基化或羧基苄基化单胺-s- 三嗪二羧酸(参见美国专利 Nos. 3,697,520 和美国专利 No. 4,034,019)、单乙内酰脲或双乙内酰脲、卤化或未卤化苯并咪唑或仲班酸的那些。羧基烷基可含有 3-20 个 C 原子。

[0033] 当 R_a 为二酰基且合适官能团如羟基或氨基存在于 4 位上时,式 I 化合物为聚合结构,例如聚酯、聚酯酰胺、聚氨酯、聚碳酸酯或聚酰亚胺酯。

[0034] 特别地,本发明 NO- 酰基受阻胺具有美国专利 No. 7,030,196 的式 (IC),将其引入作为参考。这类化合物具有式:

[0035]



[0036] 其中：

[0037] n 为 1 或 2，

[0038] R_a 为 $-C(=O)-H$ 、 $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 烷基、 $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 链烯基、 $-C(=O)-C_2-C_4$ 链烯基、 $-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 芳基或 $-C(=O)-N(C_1-C_6 \text{ 烷基})_2$ ，

[0039] R_1-R_4 各自为 C_1-C_6 烷基；

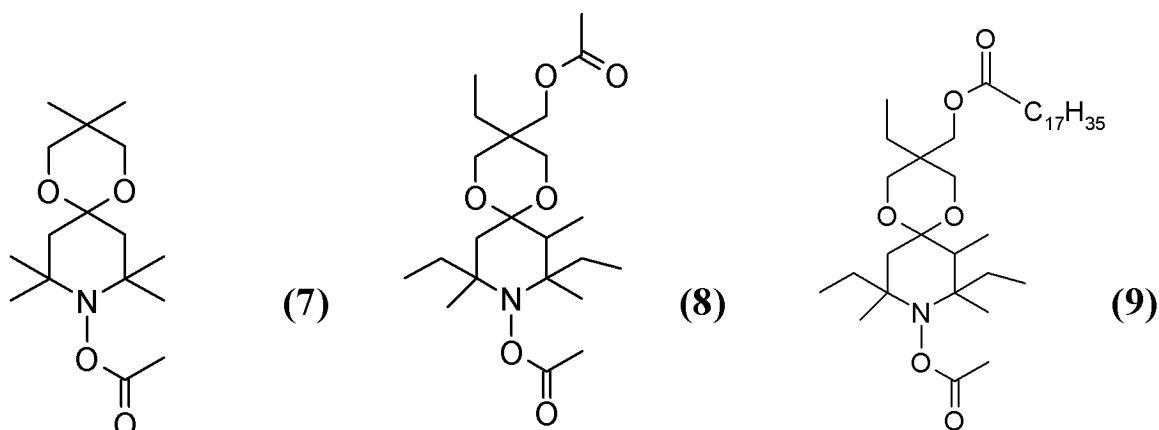
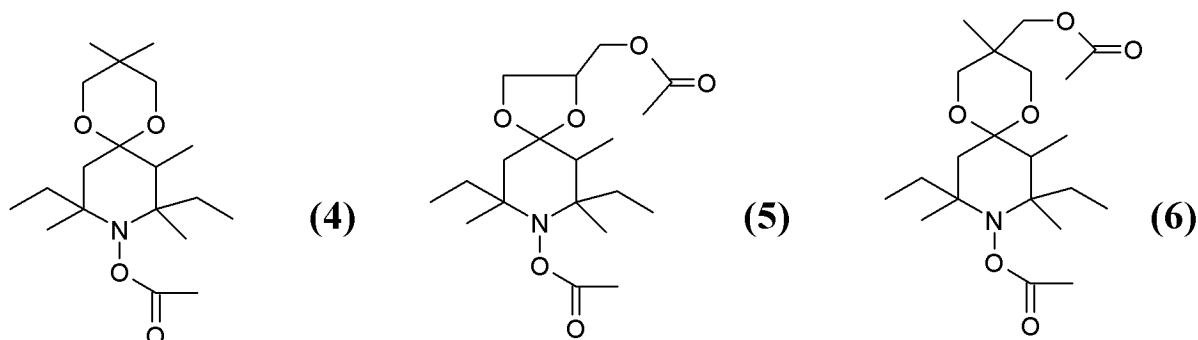
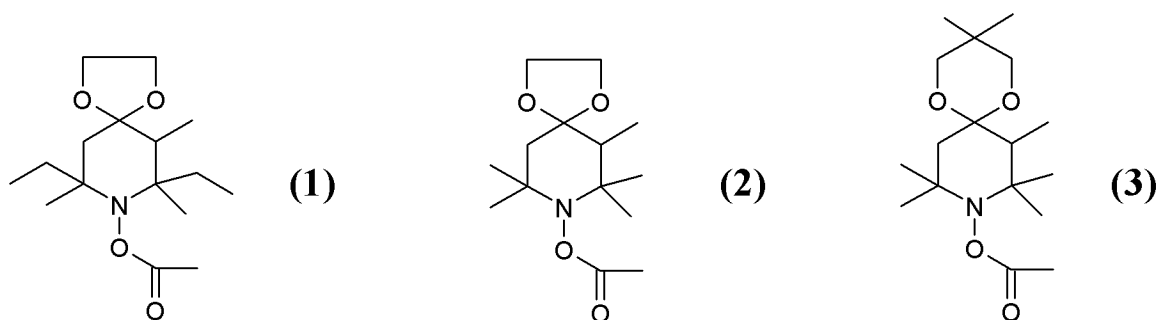
[0040] R_5 和 R_6 各自相互独立地为氢、 C_1-C_6 烷基或 C_6-C_{10} 芳基；或

[0041] R_5 和 R_6 一起为氧；且

[0042] G_3 当 $n = 1$ 时为 C_2-C_8 亚烷基、 C_2-C_8 羟基亚烷基或 C_4-C_{30} 酰氧基亚烷基，或当 $n = 2$ 时为基团 $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ 。

[0043] 具体 NO- 酰基受阻胺例如具有式 (1)-(9)：

[0044]



[0045] 烷基为直链或支化的,且例如为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基或二十二烷基。

[0046] 链烯基为不饱和烷基,例如烯丙基。

[0047] 芳基例如为苯基或萘基。芳基可被合适的取代基,例如 C_1 - C_4 烷基如甲基、乙基或叔丁基, C_1 - C_4 烷氧基如甲氧基或乙氧基,或卤素如氯取代,例如单-或二取代。

[0048] 在将聚乙烯旋转模塑的本发明方法中,NO-酰基受阻胺基于聚乙烯的量以约 0.01 至约 10.0 重量%,特别是约 0.1 至约 5.0 重量%,优选约 0.2 至约 3.0 重量%,优选约 0.1 至约 2.0 重量%的浓度存在。NO-酰基受阻胺的重量水平例如为约 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 或约 1.0 重量%。还公开了在这些水平内的范围。

[0049] 合适的聚乙烯型聚合物例如为高密度聚乙烯 (HDPE)、高分子量高密度聚乙烯

(HMW HDPE)、超高分子量高密度聚乙烯 (UHMW HDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、支化低密度聚乙烯 (BLDPE) 或使用菲利普催化剂制备的聚乙烯或乙烯共聚物和聚乙烯共混物。在这种情况下, 乙烯共聚物含有不同比例的共聚单体。可提到的实例为: 1- 烯烃如丙烯、1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、1- 庚烯、1- 辛烯或异丁烯、苯乙烯、环烯烃如环戊烯、环己烯或降冰片烯或二烯如丁二烯、异戊二烯、1,4- 己二烯、环戊二烯、二环戊二烯、降冰片二烯或亚乙基降冰片烯。

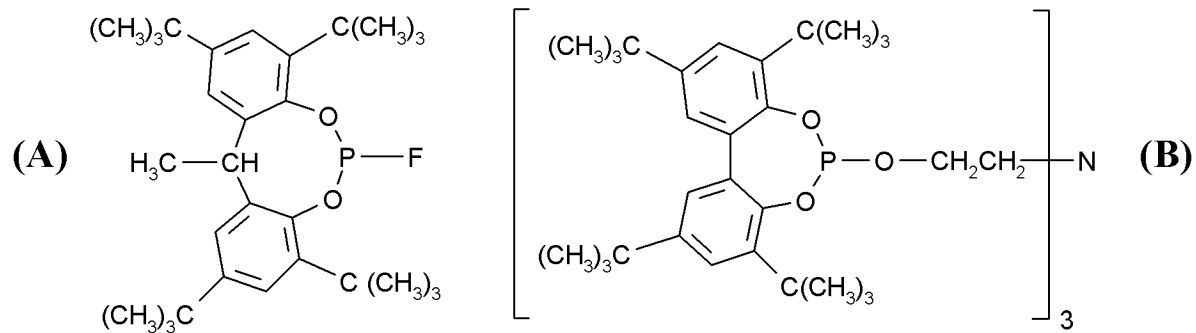
[0050] 聚乙烯还包括聚乙烯共混物。这些为聚乙烯与聚烯烃的混合物。实例为与聚乙烯 (PP) 的混合物, 与各种 PE 类型, 例如与高密度聚乙烯 (HDPE)、高分子量高密度聚乙烯 (HMW HDPE)、超高分子量高密度聚乙烯 (UHMW HDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、支化低密度聚乙烯 (BLDPE) 以及特别是含高比例二烯的乙烯-丙烯-二烯三聚物 (EPDM) 的混合物。

[0051] 其它添加剂可存在于本发明聚乙烯中。例如选自羟基苯基苯并三唑、羟基苯基三嗪、二苯甲酮和苯甲酸酯 UV 吸收剂、有机磷稳定剂、羟胺稳定剂、苯并呋喃酮稳定剂、氧化胺稳定剂、受阻酚抗氧化剂和 / 或其它受阻胺稳定剂的紫外线吸收剂。其它添加剂例如以基于聚乙烯的重量约 0.1 至约 10 重量%的水平使用。

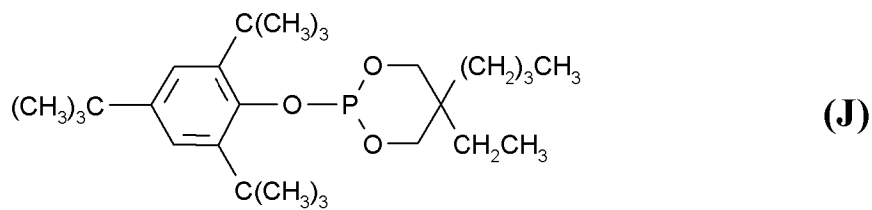
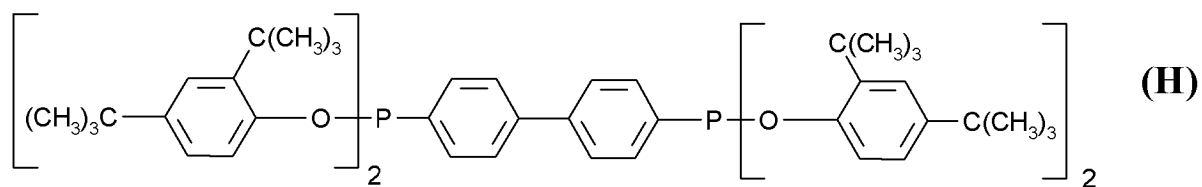
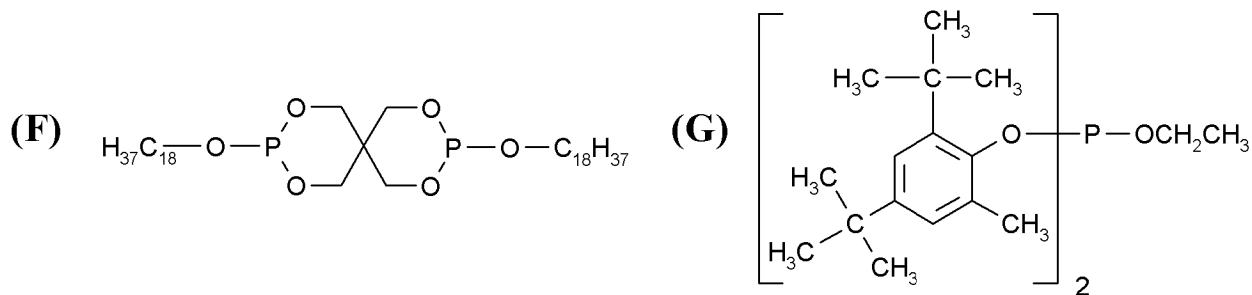
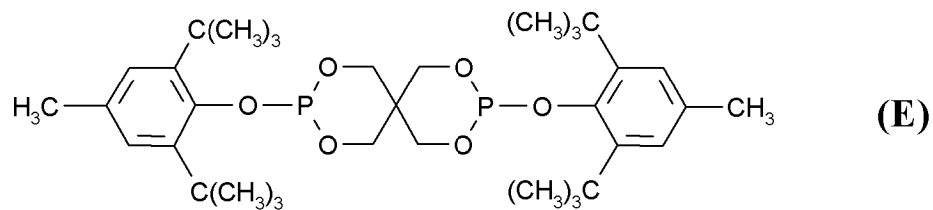
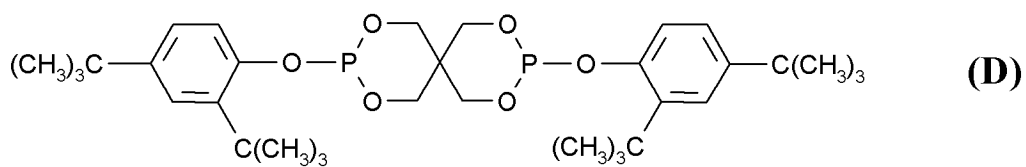
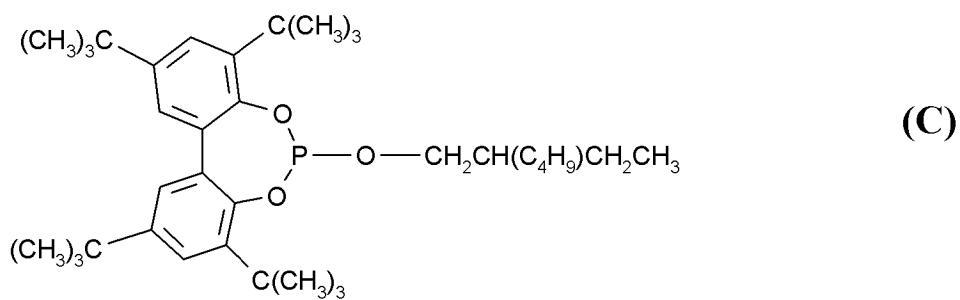
[0052] 特别地, 其它添加剂选自有机磷稳定剂、受阻酚抗氧化剂、羟胺、受阻胺和苯甲酸酯 UV 吸收剂。

[0053] 有机磷稳定剂例如为已知的亚磷酸酯和亚膦酸酯稳定剂, 包括亚磷酸三苯酯、烷基亚磷酸二苯酯、二烷基亚磷酸苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、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、双(2,4-二- α -异丙苯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、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(D)、双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(E)、双异癸氧基-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-二亚磷酸酯(H)、6-异辛氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷杂庚英(dioxaphosphopin)(C)、6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g][1,3,2]二氧杂磷杂八环(A)、甲基亚磷酸双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)酯、乙基亚磷酸双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)酯(G)、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](B)、辛基亚磷酸双(2,4-二-叔丁基苯基)酯、聚(4,4'-{2,2'-二甲基-5,5'-二-叔丁基苯硫}-辛基亚磷酸酯)、聚(4,4'-{异亚丙基二酚}-辛基亚磷酸酯)、聚(4,4'-{异亚丙基双[2,6-二溴酚]}-辛基亚磷酸酯)、聚(4,4'-{2,2'-二甲基-5,5'-二-叔丁基苯硫}-季戊四醇基二亚磷酸酯),

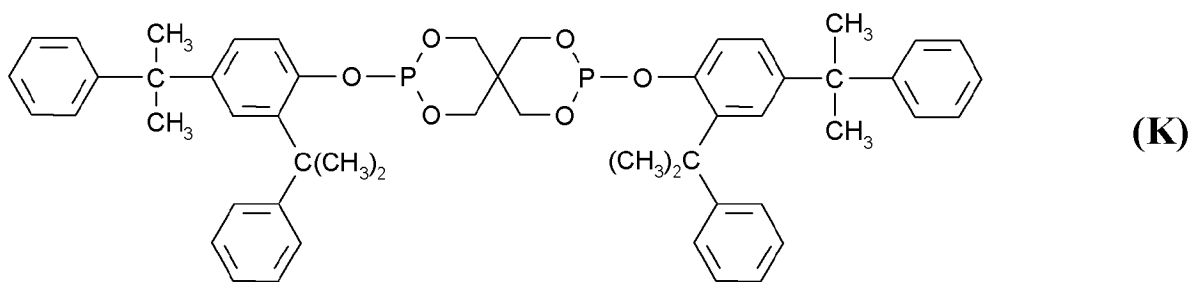
[0054]



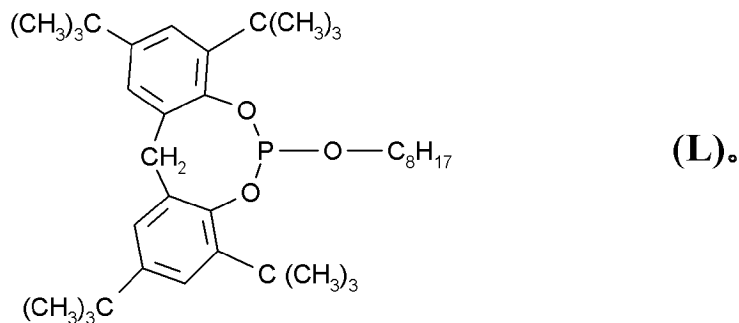
[0055]



[0056]



和

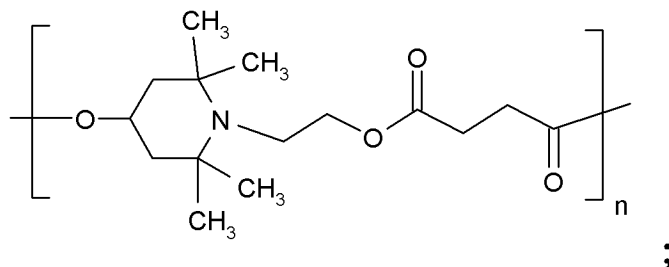


[0057] 受阻酚抗氧化剂例如包括三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙酯的钙盐、季戊四醇四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]或十八烷基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯。

[0058] 受阻胺光稳定剂例如包括：

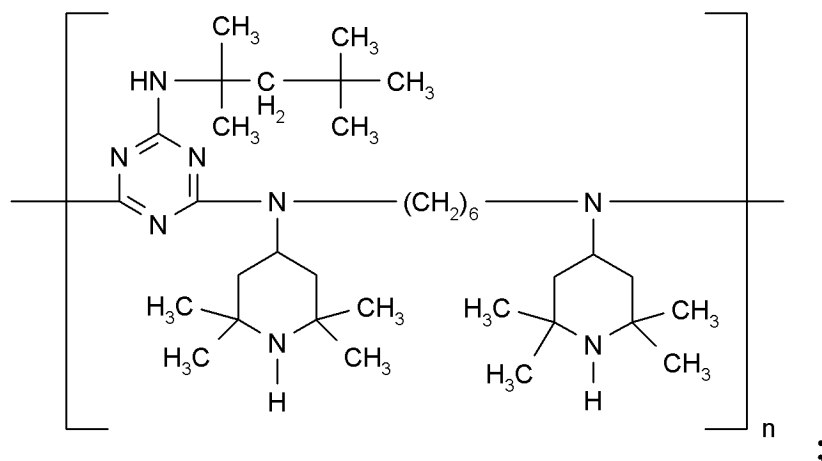
[0059] 1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物：

[0060]



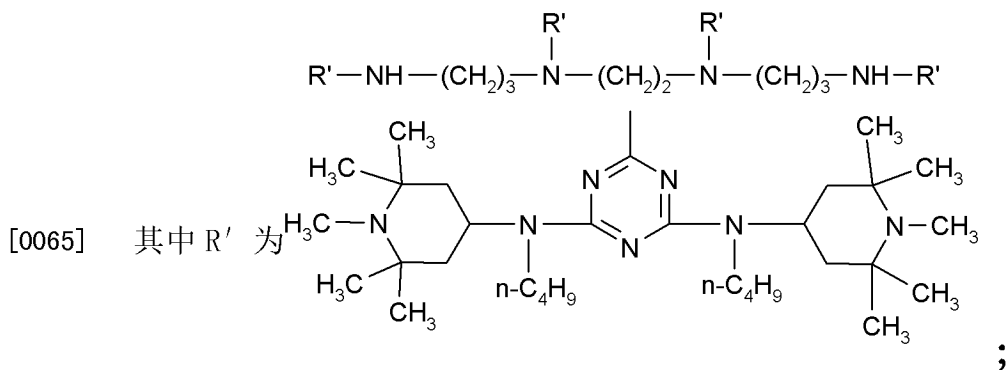
[0061] N, N' - 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物：

[0062]



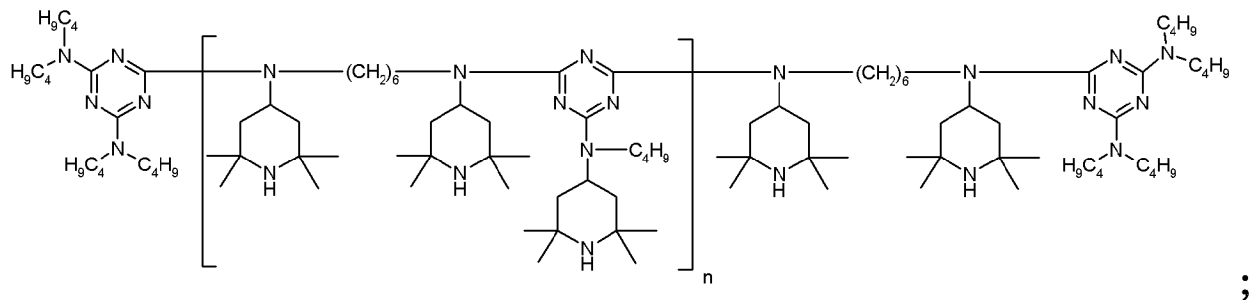
[0063] 2-氯-4,6-二-(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双-(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物:

[0064]



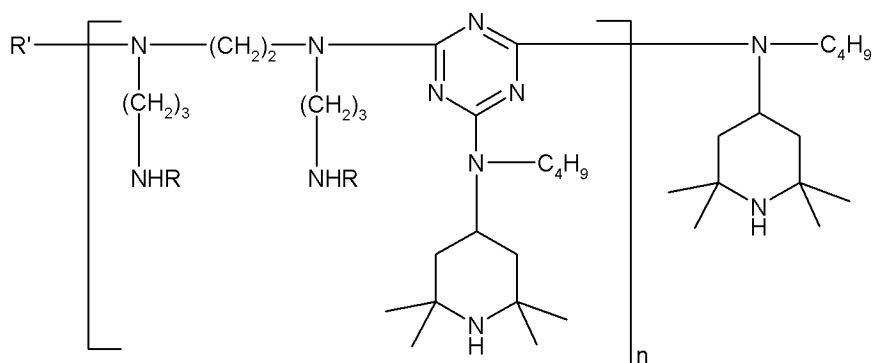
[0066] 为4,4'-六亚甲基双(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和用2-氯-4,6-双(二丁基氨基)-s-三嗪封端的2,4-二氯-6-[(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的缩合产物的低聚化合物:

[0067]



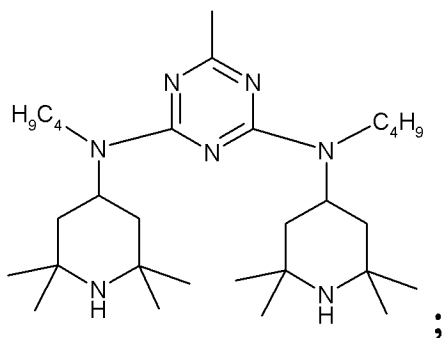
[0068] 通过使通过1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷与氰尿酰氯反应得到的产物与(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁胺反应得到的产物:

[0069]



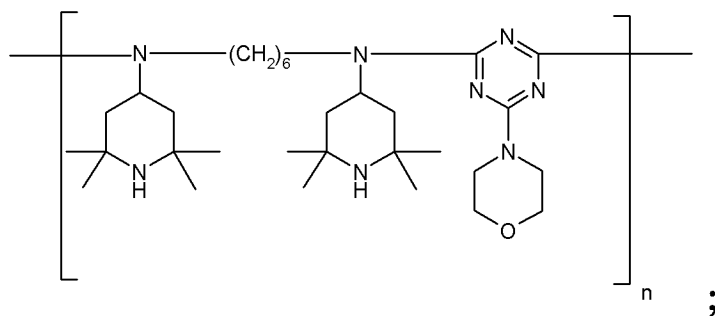
[0070] 其中 R' = R 或 H

[0071] 且其中 **R=**



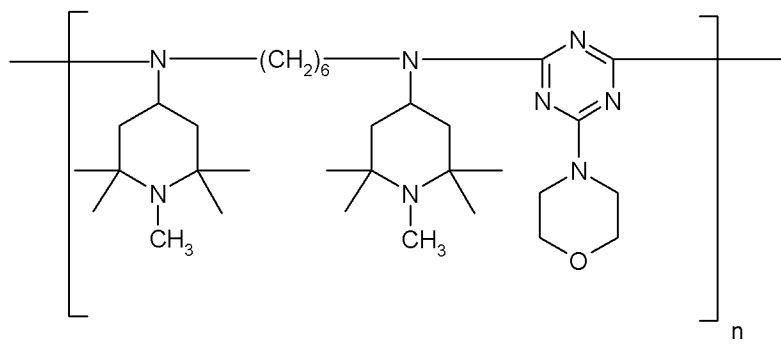
[0072] N, N' - 双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物:

[0073]



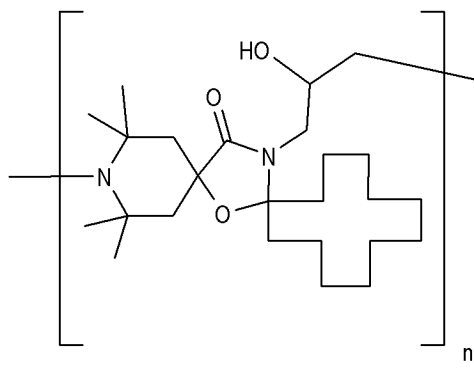
[0074] N,N' - 双-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物:

[0075]



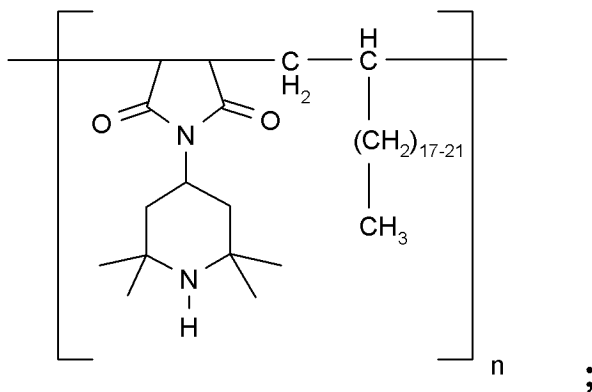
[0076] 7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4,5]癸烷和表氯醇的反应产物:

[0077]



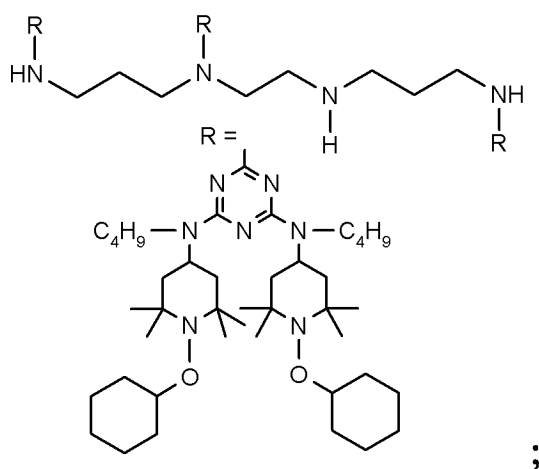
[0078] 马来酸酐-C₁₈-C₂₂α-烯烃共聚物与 2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶的反应产物:

[0079]



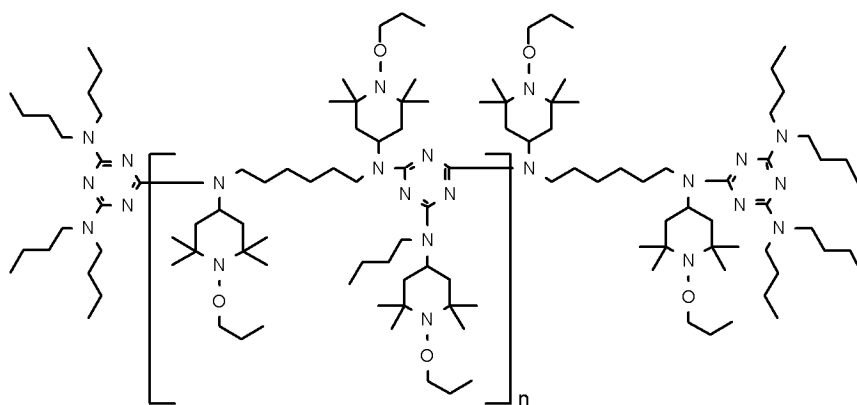
[0080] 2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪与N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺)的反应产物:

[0081]



[0082] 为4,4'-六亚甲基双(氨基-1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和用2-氯-4,6-双(丁基氨基)-s-三嗪封端的2,4-二氯-6-[(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的缩合产物的低聚化合物:

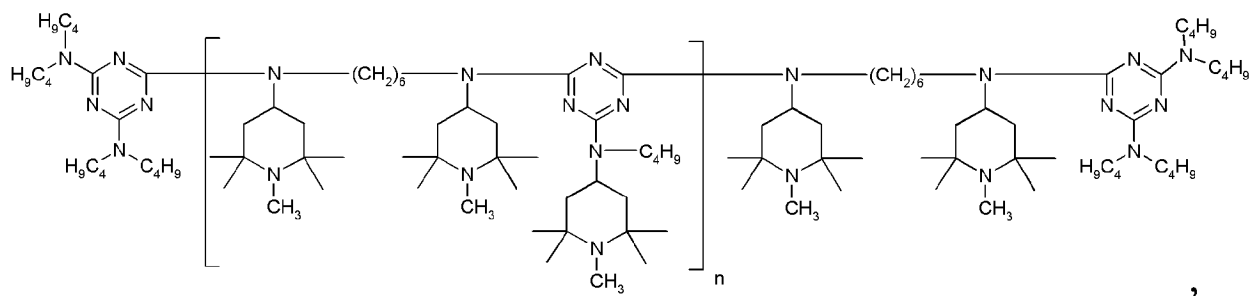
[0083]



[0084] 和

[0085] 为4,4'-六亚甲基双(氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶)和用2-氯-4,6-双(二丁基氨基)-s-三嗪封端的2,4-二氯-6-[(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的缩合产物的低聚化合物:

[0086]



[0087] 其中 n 为整数,使得总分子量为约 1000 克 / 摩尔以上。

[0088] 羟胺稳定剂例如为 N,N- 二苄基羟胺、N,N- 二乙基羟胺、N,N- 二辛基羟胺、N,N- 二月桂基羟胺、N,N- 二 - 十二烷基羟胺、N,N- 二 - 十四烷基羟胺、N,N- 二 - 十六烷基羟胺、N,N- 二 - 十八烷基羟胺、N- 十六烷基 -N- 十四烷基羟胺、N- 十六烷基 -N- 十七烷基羟胺、N- 十六烷基 -N- 十八烷基羟胺、N- 十七烷基 -N- 十八烷基羟胺、N- 甲基 -N- 十八烷基羟胺或 N,N- 二 (氢化牛脂) 羟胺。

[0089] 氧化胺稳定剂例如为 GENOX EP, 一种二 (C₁₆-C₁₈) 烷基甲基氧化胺, CAS#204933-93-7。

[0090] 苯并呋喃酮稳定剂例如为 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-酮或 3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二-叔丁基-苯并呋喃-2-酮。

[0091] 苯甲酸酯 UV 吸收剂例如为取代和未取代苯甲酸的酯,例如水杨酸 4-叔丁基苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰)间苯二酚、苯甲酰间苯二酚、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。

[0092] 羟基苯基苯并三唑、羟基苯基三嗪和二苯甲酮 UV 吸收剂为熟知的且例如公开于美国专利 No. 6, 444, 733 中。

[0093] 将 NO- 酰基受阻胺化合物和任选其它添加剂掺入聚乙烯中通过已知方法例如在模塑以前或以后, 或还通过将溶解或分散的添加剂混合物应用到聚乙烯上, 随后蒸发或不蒸发溶剂而进行。也可将 NO- 酰基受阻胺和任选其它添加剂以浓度例如为约 2.5% 至约 25 重量% 的含有添加剂的母料的形式加入聚乙烯中。

[0094] 模塑用已知的混合机器如混合机、捏合机或挤出机进行。

[0095] 可将 NO- 酰基受阻胺和任选其它添加剂预混合或单独地加入。

[0096] NO- 酰基受阻胺和任选其它添加剂还可在聚合以前或期间或在交联以前加入。

[0097] 可将 N0- 酰基受阻胺和任选其它添加剂以纯形式或包封在蜡、油或聚合物中地掺入待稳定的聚乙烯中。

[0098] 还可将 NO- 酰基受阻胺和任选其它添加剂喷雾在聚乙烯上。它们能稀释其它添加剂(例如上述传统添加剂)或它们的熔体使得可将它们与这些添加剂一起喷雾到聚乙烯

上。在聚合催化剂减活期间通过喷雾加入是特别有利的,可使用例如用于减活的蒸汽进行喷雾。

[0099] 在旋转模塑法期间,温度便利地达到约 200–400 °C,优选约 280–400 °C,例如约 310–400 °C。

[0100] 以下实施例更详细地阐述本发明。除非另外指出,份和百分数为重量计。

[0101] 实施例 1 通过旋转模塑法制备聚乙烯中空制品

[0102] 将 100 份与己烯共聚的中密度聚乙烯(标称熔体指数 3.5g/10 分钟,密度 0.935g/cm³)与 0.050 份硬脂酸锌和其它添加剂的组合干混合。将混合物在 232 °C 下在 Superior/MPM 挤出机中使用具有 Maddock 混料头的 24 : 1L/D 螺杆以 100rpm 熔融复合成团粒。

[0103] 在旋转模塑法以前将复合的团粒研磨至均匀粒度(150–500 μm)。该研磨步骤提高了颗粒的表面积,导致更快的热吸收,因此降低总能量消耗。

[0104] 旋转模塑法在试验用设备 FSP M20 “Clamshell”中进行。将研磨的树脂放在铸塑铝模具中,所述模具在煤气燃烧烘箱中双轴旋转。热空气通过鼓风机在室中循环,同时温度在 4 分钟内提高至 288 °C。保持该温度特定时间。随后,打开烘箱,同时仍旋转,将模具用强制空气循环冷却 7 分钟,其后是喷水雾 7 分钟,和另外的空气冷却步骤 2 分钟。在整个加热和冷却周期,主轴的速度保持在 6rpm,且旋转比为 4.5 : 1。在冷却周期以后,打开模具并取出中空物体。

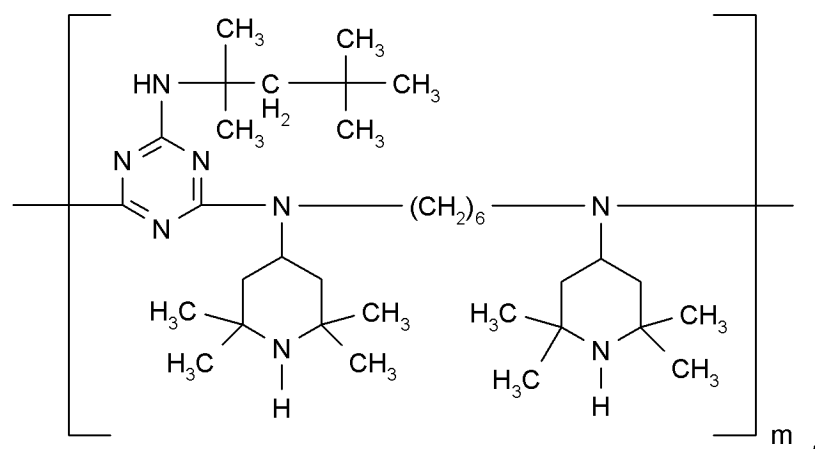
[0105] 将配制剂 A 另外与 0.100 份有机磷稳定剂、0.0250 份羟胺工艺稳定剂和 0.200 份受阻胺稳定剂的组合混合。

[0106] 将配制剂 B 另外与 0.100 份有机磷稳定剂、0.0250 份羟胺工艺稳定剂、0.00500 份受阻酚抗氧化剂和 0.200 份受阻胺稳定剂的组合混合。

[0107] 将配制剂 C 另外与 0.2500 份本发明 NO- 酰基受阻胺 (9)、0.100 份有机磷稳定剂、0.0250 份羟胺工艺稳定剂和 0.200 份受阻胺稳定剂的组合混合。

[0108] 有机磷稳定剂为亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯。羟胺为 N,N-二(氢化牛脂)羟胺。受阻酚为 1,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)肼。受阻胺稳定剂为:

[0109]



[0110] 将配制剂 A–C 根据一般程序以 11–17 分钟的保持时间旋转模塑成中空物体。

[0111] 旋转模塑部件的密度在空气比重瓶 (air pycnometer) 上测定,当部件密度达到聚乙烯的全密度 0.935g/cm³时,认为部件完全固化。配制剂 C 比较配制剂 A 和 B 早 2 分

钟达到全密度,表明 NO- 酰基受阻胺加速旋转模塑中的加热时间。结果如下。

[0112] 旋转模塑部件的密度

	<u>在 288℃ 下保 持的时间(min)</u>	<u>配制剂</u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
[0113]	11	0.928	0.926	0.934
	12	0.933	0.932	0.934
	13	0.935	0.935	0.933
	14	0.935	0.934	0.933
	15	0.935	0.935	0.933
	16	0.935	0.934	0.932
	17	0.935	0.935	0.933

[0114] 低温冲击强度试验用 ARM 冲击试验机以 4.54kg 的镖进行,其中外表面面向镖。在试验以前将试样在空气循环冷冻机中在 -40℃ 下调节不小于 24 小时。

[0115] 以 ft-1b 报告的冲击强度结果如下。配制剂 C 证明在这些加工条件下比比较配制剂 A 和 B 早 2 分钟达到最佳冲击强度。

[0116] 冲击强度 (ft-1b)

	<u>在 288℃ 下保 持的时间(min)</u>	<u>配制剂</u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
[0117]	11	31.1	29.6	47.5
	12	32.8	34.6	43.6
	13	39.4	40.8	42.2
	14	37.2	38.3	37.1
	15	41.9	35.4	35.7
	16	39.4	37.9	14.4
	17	13.1	11.3	0.75

[0118] 本发明稳定剂混合物 (配制剂 C) 可加速加热时间以达到通过旋转模塑法生产的聚烯烃中空制品的全密度。