



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111051418 B

(45) 授权公告日 2023.08.15

(21) 申请号 201880057279.3

(22) 申请日 2018.09.14

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111051418 A

(43) 申请公布日 2020.04.21

(30) 优先权数据  
17191665.3 2017.09.18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.03.04

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2018/074874 2018.09.14

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/053187 EN 2019.03.21

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 S·维尔纳夫 R·达布斯  
A·斯特鲁布 N·鲁格里

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

专利代理人 刘娜 刘金辉

(51) Int.Cl.  
C08L 23/08 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2013216752 A1, 2013.08.22  
JP 2007016163 A, 2007.01.25

审查员 方佳明

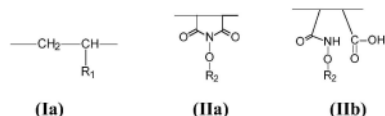
权利要求书3页 说明书20页

(54) 发明名称

添加剂混合物

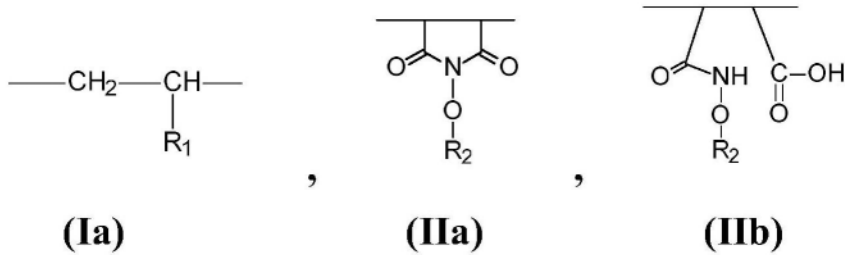
(57) 摘要

一种添加剂混合物,其包含:(I)具有800-50000g/mol的数均分子量且含有式(Ia)和(IIa)的重复单元或式(Ia)和(IIb)的重复单元的共聚物;其中重复单元(Ia)和(IIa)可具有无规、交替或嵌段分布,并且(Ia)与(IIa)的摩尔比为1:10-10:1,重复单元(Ia)和(IIb)可具有无规、交替或嵌段分布,并且(Ia)与(IIb)的摩尔比为1:10-10:1,基团R<sub>1</sub>相互独立地为C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>烷基,且基团R<sub>2</sub>相互独立地为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>酰基,(II)金属盐,优选过渡金属盐,以及(III)可氧化底物,条件是组分(I)和(III)不同。



1. 一种添加剂混合物,其包含:

(I) 具有800-50 000g/mol的数均分子量且含有式 (Ia) 和 (IIa) 的重复单元或式 (Ia) 和 (IIb) 的重复单元的共聚物:



其中

重复单元 (Ia) 和 (IIa) 具有无规、交替或嵌段分布,并且 (Ia) 与 (IIa) 的摩尔比为1:10-10:1,

重复单元 (Ia) 和 (IIb) 具有无规、交替或嵌段分布,并且 (Ia) 与 (IIb) 的摩尔比为1:10-10:1,

基团 $R_1$ 相互独立地为 $C_{10}$ - $C_{30}$ 烷基,且

基团 $R_2$ 相互独立地为氢或 $C_1$ - $C_{30}$ 酰基,

(II) 金属盐,以及

(III) 可氧化底物,

条件是组分 (I) 和 (III) 不同。

2. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中金属盐是过渡金属盐。

3. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中 $R_2$ 是氢、 $C_{10}$ - $C_{30}$ 烷酰基或 $C_{10}$ - $C_{30}$ 烯酰基。

4. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中 $R_2$ 是氢或 $C_{16}$ - $C_{24}$ 烷酰基。

5. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中 $R_2$ 是氢或硬脂酰基。

6. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中组分 (II) 是Fe、Co、Ce、Mn、Cu、Ni或Vd的有机盐。

7. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中组分 (II) 是Cu、Co或Mn的有机盐。

8. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中组分 (II) 是Mn的有机盐。

9. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中组分 (II) 是 $C_6$ - $C_{36}$ 羧酸的金属盐。

10. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中组分 (III) 选自聚丁二烯、聚酯、角鲨烷、角鲨烯、聚苯乙烯、聚苎烯、聚 $\alpha$ -蒎烯、聚 $\beta$ -蒎烯、聚降冰片烯、聚乳酸以及线性和支化的烷基链 $C_6$ - $C_{30}$ 醇的混合物。

11. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中组分 (III) 是多萜树脂。

12. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中组分 (III) 基于 $\alpha$ -蒎烯或 $\beta$ -蒎烯的多萜。

13. 根据权利要求1的添加剂混合物,其中组分 (III) 基于 $\beta$ -蒎烯的多萜。

14. 一种组合物,其包含组分 (A)、(B) 和任选地 (C),其中

(A) 是聚合物树脂,

(B) 是根据权利要求1-13中任一项的添加剂混合物,和

(C) 是另一种添加剂,

条件是组分 (B) 和 (C) 的添加剂不同。

15. 根据权利要求14的组合物,其中组分(A)是热塑性聚合物树脂。

16. 根据权利要求14的组合物,其中组分(C)是选自成核剂、澄清剂、填料、增强剂、颜料、染料、光稳定剂、抗氧化剂、防雾剂、防滑或防粘连添加剂、增塑剂、阻燃剂、荧光增白剂、光引发剂、抗静电剂和发泡剂的添加剂。

17. 根据权利要求14的组合物,其中组分(A)选自烯烃单体的均聚物或共聚物、烯烃单体与二烯烃单体、环状烯烃的共聚物、一种或多种1-烯烃和二烯烃与一氧化碳的共聚物、聚乙烯醇、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚(己二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)和聚琥珀酸丁二醇酯。

18. 根据权利要求14的组合物,其中组分(A)选自丙烯酸酯、氨基甲酸酯、环氧树脂、聚酯、聚苯乙烯类、聚丁二烯、聚异戊二烯和它们的共聚物。

19. 根据权利要求14的组合物,其中颜料是二氧化钛,澄清剂是山梨糖醇、有机磷酸盐或三酰胺。

20. 根据权利要求14的组合物,其中组分(B)的存在量为0.001-20%,相对于组分(A)的重量。

21. 根据权利要求14的组合物,其中组分(B)的存在量为0.01-10%,相对于组分(A)的重量。

22. 根据权利要求14的组合物,其中组分(B)的存在量为1-5%,相对于组分(A)的重量。

23. 由根据权利要求14-22中任一项的组合物制成的成型聚合物制品。

24. 根据权利要求23的成型聚合物制品,其是膜、带、片、层压材料、注塑制品、吹塑制品、热成型制品、颗粒(粉末)或纤维。

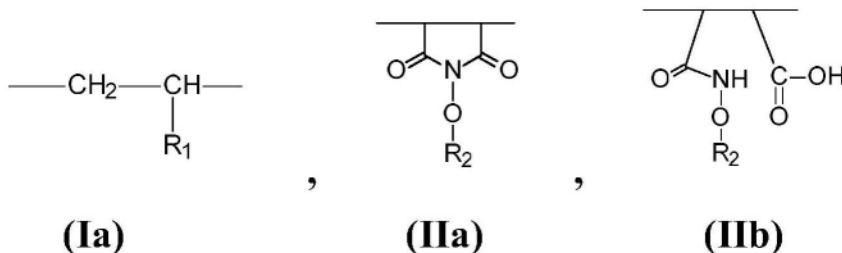
25. 根据权利要求23的成型聚合物制品,其是挤出膜或共挤出多层膜。

26. 根据权利要求23的成型聚合物制品,其是食品包装。

27. 根据权利要求1-13中任一项的添加剂混合物作为氧清除剂、分散剂、增容剂、偶联剂、抗静电添加剂、阻氧添加剂、水蒸气阻隔添加剂、倾点下降剂、原油的流动改性剂、餐具洗涤剂、水系统中的防污剂、粘合剂、金属钝化剂或热稳定剂的用途。

28. 根据权利要求1-13中任一项的添加剂混合物作为氧清除剂的用途。

29. 具有800-50 000g/mol的数均分子量且含有式(Ia)和(IIa)的重复单元或式(Ia)和(IIb)的重复单元的共聚物:



其中

重复单元(Ia)和(IIa)具有无规、交替或嵌段分布,并且(Ia)与(IIa)的摩尔比为1:10-10:1,

重复单元(Ia)和(IIb)具有无规、交替或嵌段分布,并且(Ia)与(IIb)的摩尔比为1:10-10:1,

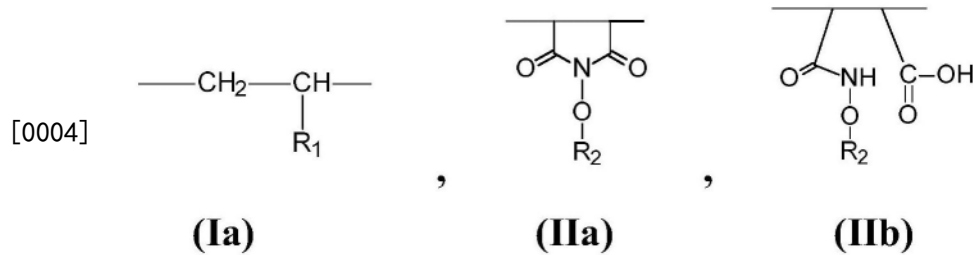
基团 $R_1$ 相互独立地为 $C_{10}$ - $C_{30}$ 烷基,且基团 $R_2$ 相互独立地为氢或 $C_1$ - $C_{30}$ 酰基,条件是在式(IIa)的重复单元中 $R_2$ 不是氢。

## 添加剂混合物

[0001] 本发明涉及一种含有马来酰亚胺共聚物、金属盐和可氧化底物的添加剂混合物，含有所述添加剂混合物的组合物以及所述添加剂混合物作为氧清除剂的用途。

[0002] 更详细地说，本发明涉及一种添加剂混合物，其包含：

[0003] (I) 具有800-50 000g/mol的数均分子量且含有式 (Ia) 和 (IIa) 的重复单元或式 (Ia) 和 (IIb) 的重复单元的共聚物：



[0005] 其中

[0006] 重复单元 (Ia) 和 (IIa) 可具有无规、交替或嵌段分布，并且 (Ia) 与 (IIa) 的摩尔比为1:10-10:1，优选1:2-2:1，

[0007] 重复单元 (Ia) 和 (IIb) 可具有无规、交替或嵌段分布，并且 (Ia) 与 (IIb) 的摩尔比为1:10-10:1，优选1:2-2:1，

[0008] 基团 $\text{R}_1$ 相互独立地为 $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{30}$ 烷基，且

[0009] 基团 $\text{R}_2$ 相互独立地为氢或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ 酰基，

[0010] (II) 金属盐，优选过渡金属盐，以及

[0011] (III) 可氧化底物，

[0012] 条件是组分 (I) 和 (III) 不同。

[0013]  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{30}$ 烷基的实例为癸基、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、二十二烷基和三十烷基。

[0014] 具有至多30个碳原子的酰基的实例为 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ 烷酰基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$ 烯酰基和未被取代或取代的苯甲酰基。 $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{30}$ 烷酰基和 $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{30}$ 烯酰基是优选的。乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、辛酰基、苯甲酰基、丙烯酰基和巴豆酰基是更具体实例。十二烷酰基、十六烷酰基、十八烷酰基、十八碳-9-烯酰基、十八碳-9,12-二烯酰基和十八碳-9,12,15-三烯酰基是其他具体实例。

[0015]  $\text{R}_2$ 优选是氢、 $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{30}$ 烷酰基或 $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{30}$ 烯酰基，特别是氢或 $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{24}$ 烷酰基，特别是氢或硬脂酰基。

[0016] 组分 (II) 优选是Fe、Co、Ce、Mn、Cu、Ni或Vd，特别是Cu、Co或Mn的有机盐。

[0017] 根据另一个优选的实施方案，组分 (II) 是 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{36}$ 羧酸如月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸的金属盐。

[0018] 根据特别优选的实施方案，组分 (II) 是硬脂酸Mn。

[0019] 组分 (III) 优选是牺牲性可氧化底物，更优选选自聚丁二烯、聚酯、萘和多萘树脂

(尤其是角鲨烯、聚苧烯、聚 $\alpha$ -蒎烯、聚 $\beta$ -蒎烯)、角鲨烷、聚苯乙烯、聚降冰片烯和线性或支化的烯链 $C_6$ - $C_{30}$ 醇。

[0020] 根据另一优选的实施方案,组分(III)是多萜树脂,特别是基于 $\alpha$ -蒎烯或 $\beta$ -蒎烯的多萜。

[0021] 多萜树脂例如基于无环萜或环状萜,例如单环萜或双环萜。基于萜烯烃的多萜是优选的。

[0022] 基于萜的烃树脂一般基于下列产物:例如 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯和d-苧烯,其分别从木材和柑桔加工业获得。基于萜的树脂从三十年代中期就可获得(Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 第4版(1994), 第13卷, 717-718页)。单萜的聚合大部分是利用Friedel-Crafts型催化剂体系例如氯化铝通过碳正离子聚合实现的(Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 第4版(1994), 第1卷, 第459页)。

[0023] 无环萜的实例是:

[0024] 萜烯烃,例如,月桂烯、罗勒烯、2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯(4E,6E和4E,6Z立体异构体)、植醇、角鲨烯、 $\alpha$ -金合欢烯和 $\beta$ -金合欢烯;

[0025] 萜烯醇,例如,二氢月桂烯醇(2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇)、香叶醇(3,7-二甲基-反式-2,6-辛二烯-1-醇)、四氢香叶醇(3,7-二甲基辛-1-醇)、橙花醇(3,7-二甲基-顺式-2,6-辛二烯-1-醇)、里哪醇(3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇)、月桂烯醇(2-甲基-6-亚甲基-7-辛烯-2-醇)、四氢里哪醇(3,7-二甲基辛-3-醇)、熏衣草醇、香茅醇(3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇)、反式-反式-法呢醇(3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯-1-醇)和反式-橙花叔醇(3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇);

[0026] 萜醛和缩醛,例如,柠檬醛(3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醛)、柠檬醛二甲缩醛(1,1-二甲氧基-3,7-二甲基辛-2,6-二烯)、甲氧基二氢香茅醛(3,7-二甲基-7-甲氧基辛-1-醛)、羟基二氢香茅醛(3,7-二甲基-7-羟基辛-1-醛)、羟基二氢香茅醛二甲缩醛(8,8-二甲氧基-2,6-二甲基辛-2-醇)、柠檬醛二乙缩醛(3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醛二乙基缩醛)、香茅醛(3,7-二甲基-6-辛烯-1-醛)、香茅基氧基乙醛和2,6,10-三甲基-9-十一碳烯醛;

[0027] 萜酮,例如,万寿菊酮,茄酮和香叶基丙酮(6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮);

[0028] 萜酸和酯,例如,顺式-香叶酸、香茅酸、香叶基酯(包括甲酸香叶酯、乙酸香叶酯、丙酸香叶酯、异丁酸香叶酯、苯乙酸香叶酯和异戊酸香叶酯)、橙花基酯(包括乙酸橙花基酯)、芳樟酯(包括甲酸芳樟酯、乙酸芳樟酯、丙酸芳樟酯、丁酸芳樟酯和异丁酸芳樟酯)、熏衣草基酯(包括乙酸熏衣草基酯)、香茅基酯(包括甲酸香茅基酯、乙酸香茅基酯、丙酸香茅基酯、异丁酸香茅基酯、异戊酸香茅基酯和惕各酸香茅基酯);和

[0029] 含氮的不饱和萜衍生物,例如,顺式-香叶酸腈和香茅酸腈。

[0030] 环状萜的实例是:

[0031] 环萜烯烃,例如,苧烯(1,8-对-**盖**二烯)、 $\alpha$ -萜品烯、 $\beta$ -萜品烯、 $\gamma$ -萜品烯(1,4-对**盖**二烯)、萜品油烯、 $\alpha$ -水芹烯(1,5-对**盖**二烯)、 $\beta$ -水芹烯、 $\alpha$ -蒎烯(2-蒎烯)、 $\beta$ -蒎烯(2(10)-蒎烯)、茨烯、3-萆烯、石竹烯、(+)-朱栾倍半萜、罗汉柏烯、 $\alpha$ -红没药烯、 $\beta$ -红没药烯、 $\gamma$ -红没药烯、 $\alpha$ -柏木烯、 $\beta$ -柏木烯和长叶烯;

[0032] 环萜醇和醚,例如, (+)-新异(neoiso)-异胡薄荷醇、异胡薄荷醇(8-对-**盖**烯-3-醇)、作为顺式或反式异构体的蒎烷醇(2,6,6-二环庚烷-2-醇)、 $\alpha$ -萜品醇(1-对-**盖**烯-8-醇)、 $\beta$ -萜品醇、 $\gamma$ -萜品醇、 $\delta$ -萜品醇、红没药醇(+和-异构体)和1-萜品烯-4-醇(1-对-**盖**烯-4-醇);

[0033] 环萜醛和酮,例如,香芹酮(1,8-对-**盖**二烯-6-酮)、 $\alpha$ -芷香酮( $C_{13}H_{20}O$ )、 $\beta$ -芷香酮( $C_{13}H_{20}O$ )、 $\gamma$ -芷香酮( $C_{13}H_{20}O$ )、鸢尾酮( $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -)( $C_{14}H_{22}O$ )、 $n$ -甲基芷香酮( $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -)( $C_{14}H_{22}O$ )、异甲基芷香酮( $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -)( $C_{14}H_{22}O$ )、烯丙基芷香酮( $C_{16}H_{24}O$ )、假芷香酮、 $n$ -甲基假芷香酮、异甲基假芷香酮、突厥酮(1-(2,6,6-三甲基环己烯基)-2-丁烯-1-酮;包括 $\beta$ -突厥烯酮(1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯基(cyclohexadienyl))-2-丁烯-1-酮))、诺卡酮(5,6-二甲基-8-异丙烯基二环[4.4.0]-1-癸烯-3-酮)和甲基柏木酮( $C_{17}H_{26}O$ );和

[0034] 环萜烯酯,例如,乙酸 $\alpha$ -萜品酯(乙酸1-对-**盖**烯-8-基酯)、乙酸诺卜酯((-)-2-(6,6-二甲基双环[3.1.1]庚-2-烯-2-基)乙酸乙酯)和乙酸khusymil酯。

[0035] 其他合适的萜衍生物可见于:Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 第4版(1994), 第23卷, 833-882页, 和 the Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co KGaA, 2012。

[0036] 可以充当多萜的基础的萜的优选实例是三环萜、 $\alpha$ -蒎烯、 $\alpha$ -葑烯、苈烯、 $\beta$ -蒎烯、月桂烯、顺式-蒎烷、反式-蒎烷、顺式/反式-对-8-**盖**烯、反式-2-对-**盖**烯、对-3-**盖**烯、反式-对-**盖**烷、3-萜烯、顺式-对-**盖**烷、1,4-桉树脑、1,8-桉树脑、 $\alpha$ -萜品烯、 $\beta$ -萜品烯、对-1-**盖**烯、对-4(8)-**盖**烯、苧烯、对-繖花烃、 $\gamma$ -萜品烯、对-3,8-**盖**二烯、对-2,4(8)-**盖**二烯和萜品油烯。

[0037] 组分(III)的其他实例是环脂族化合物,其在结构上与例如下列的萜有关:

[0038] 醇,例如,5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-3-甲基戊-2-醇;

[0039] 醛,例如,2,4-二甲基-3-环己烯甲醛、4-(4-甲基-3-戊烯-1-基)-3-环己烯甲醛和4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯甲醛;

[0040] 酮,例如,灵猫酮、二氢茉莉酮(3-甲基-2-戊基-2-环戊烯-1-酮)、顺式-茉莉酮(3-甲基-2-(2-顺式-戊烯-1-基)-2-环戊烯-1-酮)、5-环己癸烯-1-酮、2,3,8,8-四甲基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-2-萘烯基甲基酮和3-甲基-2-环戊烯-2-醇-1-酮;和

[0041] 酯,例如,4,7-**盖**醇(methano)-3a,4,5,6,7,7a-六氢-5-(或6)-茛基乙酸酯,3-环己基丙烯酸烯丙酯、二氢茉莉酮酸甲酯甲基(3-氧代-2-戊基环戊基)乙酸酯。

[0042] 在本发明中使用的多萜也可以源自于上述萜与其他不饱和有机化合物的共聚合。

[0043] 组分(III)的其他实例是不饱和的煤焦油副产物聚合物,例如香豆酮-茛树脂、松香等等。

[0044] 本组分(III)优选是选自下列的多萜树脂:聚 $\alpha$ -蒎烯,聚 $\beta$ -蒎烯,聚苧烯或 $\alpha$ -蒎烯的共聚物, $\beta$ -蒎烯的共聚物或苧烯的共聚物。

[0045] 通常,本发明的多萜具有一个以上的萜单元。它们优选具有大约400g/mol至大约50000g/mol的分子量。

[0046] 组分(I)与组分(II)的重量比优选为1:10-10:1,更优选1:2-2:1。

[0047] 组分(I)与组分(III)的重量比优选为1:50-1:1,更优选1:25-1:5。

[0048] 本发明的另一个实施方案是含有组分(A)、(B)和任选地(C)的组合物,其中

[0049] (A)是聚合物树脂,优选热塑性聚合物树脂,

[0050] (B)是如上所述的添加剂混合物,和

[0051] (C)是另一种添加剂,优选选自成核剂、澄清剂、填料、增强剂、颜料、染料、光稳定剂、抗氧化剂、防雾剂、防滑或防粘连添加剂、增塑剂、阻燃剂、荧光增白剂、光引发剂、抗静电剂和发泡剂的添加剂,

[0052] 条件是组分(B)和(C)的添加剂不同。

[0053] 颜料优选是二氧化钛,澄清剂优选是山梨糖醇、有机磷酸盐或三酰胺。

[0054] 组分(A)的实例为:

[0055] 1.单烯烃和二烯烃的聚合物,例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚乙烯基环己烷、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(其任选可交联),例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)和(ULDPE)。

[0056] 聚烯烃,即先前段落中例示的单烯烃的聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯,可通过不同,尤其通过以下方法制备:

[0057] a)自由基聚合(通常在高压和高温下)。

[0058] b)使用通常含有一种或多种周期表族第IVb、Vb、VIb或VIII的金属的催化剂催化聚合。这些金属通常具有一个或多个配体,通常为可经 $\pi$ 配位或 $\sigma$ 配位的氧化物、卤化物、醇盐、酯、醚、胺、烷基、烯基和/或芳基。这些金属配合物可以为游离形式或固定于基材上,通常固定于活性氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可溶于或不可溶于聚合介质中。催化剂可单独用于聚合中,或可使用其他活化剂,通常为金属烷、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷基氧杂环化物,所述金属为周期表族第Ia、IIa和/或IIIa的元素。活化剂可便利地用其他酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团改性。这些催化剂体系通常称为Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler(-Natta)、TNZ(DuPont)、茂金属或单点催化剂(SSC)。

[0059] 2.1)中提及的聚合物的混合物,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)。

[0060] 3.单烯烃和二烯烃彼此间或与其他乙烯基单体的共聚物,例如乙烯/丙烯共聚物、线性低密度聚乙烯(LLDPE)及其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物、丙烯/丁-1-烯共聚物、丙烯/异丁烯共聚物、乙烯/丁-1-烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烷共聚物、乙烯/环烯烃共聚物(例如乙烯/降冰片烯,如COC)、乙烯/1-烯共聚物,其中1-烯原位产生;丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烯共聚物、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/乙酸乙烯酯共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及其盐(离聚物)以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、二环戊二烯或亚乙基-降冰片烯的三元共聚物;和这类共聚物彼此间和与上文1)中所提及的聚合物的混合物,例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物、LDPE/乙

烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA和交替或无规聚炔烃/一氧化碳共聚物及其与其他聚合物如聚酰胺的混合物。

[0061] 4. 烃树脂(例如C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>),包括其氢化改性物(例如增粘剂)和聚炔烃与淀粉的混合物。

[0062] 1.)-4.)的均聚物和共聚物可具有任何立体结构,包括间规、等规、半等规或无规;其中无规聚合物是优选的。还包括立体嵌段聚合物。

[0063] 5. 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)。

[0064] 6. 衍生自乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物,所述单体包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯的所有异构体,尤其是对乙烯基甲苯,乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘和乙烯基蒽的所有异构体,及其混合物。均聚物和共聚物可具有任何立体结构,包括间规、等规、半等规或无规;其中无规聚合物是优选的。还包括立体嵌段聚合物。

[0065] 6a. 包括上述乙烯基芳族单体和共聚单体的共聚物,所述共聚单体选自乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、马来酸酐、马来酰亚胺、乙酸乙烯酯和氯乙烯或其丙烯酸系衍生物和混合物,例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯(共聚物)、苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯;苯乙烯共聚物与另一聚合物如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物的高冲击强度混合物;和苯乙烯的嵌段共聚物,例如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

[0066] 6b. 由6.)中提及的聚合物氢化衍生的氢化芳族聚合物,尤其是包括由无规聚苯乙烯氢化制备的聚环己基乙烯(PCHE),通常称为聚乙烯基环己烷(PVCH)。

[0067] 6c. 由6a.)中提及的聚合物氢化衍生的氢化芳族聚合物。

[0068] 均聚物和共聚物可具有任何立体结构,包括间规、等规、半等规或无规;其中优选无规聚合物。也包括立体嵌段聚合物。

[0069] 7. 乙烯基芳族单体如苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯的接枝共聚物,例如苯乙烯接枝聚丁二烯、苯乙烯接枝聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物;苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝聚丁二烯;苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝聚丁二烯;苯乙烯和马来酸酐接枝聚丁二烯;苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝聚丁二烯;苯乙烯和马来酰亚胺接枝聚丁二烯;苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝聚丁二烯;苯乙烯和丙烯腈接枝乙烯/丙烯/二烯三元共聚物;苯乙烯和丙烯腈接枝聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯,苯乙烯和丙烯腈接枝丙烯酸酯/丁二烯共聚物、及其与6)中所列共聚物的混合物,例如与称为ABS、MBS、ASA或AES聚合物的共聚物的混合物。

[0070] 8. 含卤素的聚合物,例如聚氯丁二烯、氯化橡胶、异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤丁橡胶)、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯的共聚物、表氯醇均聚物和共聚物,尤其是含卤素的乙烯基化合物的聚合物,例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯,及其共聚物如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

[0071] 9. 衍生自 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和酸及其衍生物的聚合物,例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯;聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈,其用丙烯酸丁酯抗冲击改性。

[0072] 10.9.)中所提及的单体彼此之间或与其他不饱和单体的共聚物,例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷基酯或丙烯腈/乙烯基卤共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

[0073] 11.衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物,例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙基酯或聚烯丙基三聚氰胺;及其与上述1.)中所提及的烯烃的共聚物。

[0074] 12.环醚的均聚物和共聚物,例如聚亚烷基二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或其与二缩水甘油基醚的共聚物。

[0075] 13.聚缩醛如聚甲醛和含有氧化乙烯作为共聚单体的那些聚甲醛;用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或MBS改性的聚缩醛。

[0076] 14.聚苯醚和聚苯硫醚,和聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0077] 15.聚氨酯,其一方面衍生自羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯,另一方面衍生自脂族或芳族多异氰酸酯及其前体。

[0078] 16.聚酰胺和共聚酰胺,其衍生自二胺和二羧酸和/或衍生自氨基羧酸或相应内酰胺,例如聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚酰胺11、聚酰胺12、由间二甲苯二胺和己二酸获得的芳族聚酰胺;在用或不用弹性体作为改性剂下而由六亚甲基二胺与间苯二甲酸和/或对苯二甲酸制备的聚酰胺,例如聚-2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺;以及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嵌段共聚物;或与聚醚,例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物;以及用EPDM或ABS改性的聚酰胺或共聚酰胺;以及在加工过程中缩合的聚酰胺(RIM聚酰胺体系)。

[0079] 17.聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

[0080] 18.聚酯,其衍生自二羧酸和二醇和/或衍生自羟基羧酸或相应的内酯或交酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚-1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸亚烷基酯和聚羟基苯甲酸酯以及衍生自羟基封端聚醚的共聚醚酯,以及用聚碳酸酯或MBS改性的聚酯。共聚酯可包括,例如一但不限于:聚琥珀酸丁二醇酯/对苯二甲酸酯、聚己二酸丁二醇酯/对苯二甲酸酯、聚己二酸四亚甲基酯/对苯二甲酸酯、聚琥珀酸丁二醇酯/己二酸酯、聚琥珀酸丁二醇酯/碳酸酯、聚-3-羟基丁酸酯/辛酸酯共聚物、聚-3-羟基丁酸酯/己酸酯/癸酸酯三元共聚物。此外,脂族聚酯可包括,例如一但不限于:聚(羟基链烷酸酯)类,特别是聚(丙内酯)、聚(丁内酯)、聚(新戊内酯)、聚(戊内酯)和聚(己内酯)、聚琥珀酸乙二醇酯、聚呋喃二甲酸乙二醇酯、聚琥珀酸丙二醇酯、聚琥珀酸丁二醇酯、聚琥珀酸六亚甲基酯、聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸六亚甲基酯、聚草酸乙二醇酯、聚草酸丙二醇酯、聚草酸丁二醇酯、聚草酸六亚甲基酯、聚癸二酸乙二醇酯、聚癸二酸丙二醇酯、聚癸二酸丁二醇酯和聚乳酸(PLA)以及用聚碳酸酯或MBS改性的相应聚酯。术语“聚乳酸(PLA)”表示优选为聚-L-丙交酯的均聚物及其与其他聚合物的任何共混物或合金;乳酸或丙交酯与其他单体的共聚物,所述其他单体例如羟基羧酸如乙醇酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、4-羟基戊酸、5-羟基戊酸、6-羟基己酸及其环状形式;术语“乳酸”或“丙交酯”包括L-乳酸、D-乳酸、其混合物及二聚物,即L-丙交酯、D-丙交酯、内消旋

丙交酯及其任何混合物。

[0081] 19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

[0082] 20. 聚酮。

[0083] 21. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

[0084] 22. 交联聚合物, 其一方面衍生自醛, 另一方面衍生自酚类、脲类和三聚氰胺类, 例如苯酚/甲醛树脂、尿素/甲醛树脂和三聚氰胺/甲醛树脂。

[0085] 23. 干性和非干性醇酸树脂。

[0086] 24. 不饱和聚酯树脂, 其衍生自饱和和不饱和二羧酸与多元醇以及作为交联剂的乙烯基化合物的共聚酯, 及其低可燃性的含卤改性产物。

[0087] 25. 可交联丙烯酸系树脂, 其衍生自取代的丙烯酸酯, 例如丙烯酸环氧酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

[0088] 26. 用三聚氰胺树脂、尿素树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、多异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

[0089] 27. 交联环氧树脂, 其衍生自脂族、脂环族、杂环或芳族缩水甘油基化合物, 例如双酚A及双酚F的二缩水甘油醚的产物, 其用或不用促进剂而使用常规硬化剂如酸酐或胺交联。

[0090] 28. 天然聚合物例如纤维素、橡胶、明胶和其化学改性的同系衍生物, 例如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素, 或纤维素醚, 例如甲基纤维素; 以及松香及其衍生物。

[0091] 29. 上述聚合物的共混物(聚合物共混物), 例如PP/EPDM、聚酰胺/EPDM或ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/热塑性PUR、PC/热塑性PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6和共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS或PBT/PET/PC。

[0092] 组分(A) 优选选自烯烃单体的均聚物或共聚物、烯烃单体与二烯烃单体、环状烯烃的共聚物、一种或多种1-烯烃和二烯烃与一氧化碳的共聚物、聚乙烯醇、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚(己二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)和聚琥珀酸丁二醇酯, 尤其选自丙烯酸酯、氨基甲酸酯、环氧树脂、聚酯、聚苯乙烯类、聚丁二烯、聚异戊二烯和它们的共聚物。

[0093] 组分(B) 的添加剂混合物在本发明组合物中的存在量优选为0.001-20%, 优选0.01-10%, 特别是1-5%, 相对于组分(A) 的重量。

[0094] 组分(C) 的实例为:

[0095] 1. 抗氧化剂

[0096] 1.1. 烷基化单酚, 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-( $\alpha$ -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二十八烷基-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚、侧链为线性或支化的壬基苯酚如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'-甲基十五烷-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。

[0097] 1.2. 烷硫基甲基苯酚, 例如2,4-二辛硫基甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛硫基甲

基-6-甲基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-乙基苯酚、2,6-二-十二烷硫基甲基-4-壬基苯酚。

[0098] 1.3. 氢醌和烷基化氢醌, 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-羟基茴香醚、3,5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚、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。

[0099] 1.4. 生育酚, 例如 $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚、 $\delta$ -生育酚及其混合物(维生素E)。

[0100] 1.5. 羟基化硫代二苯醚, 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)、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。

[0101] 1.6. 亚烷基双酚, 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(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-( $\alpha$ -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]、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-苄基)-3-正十二烷基硫基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苄基)二环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苄基]对苯二甲酸酯、1,1-双-(3,5-二甲基-2-羟基苄基)丁烷、2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙烷、2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-4-正十二烷基硫基丁烷、1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)戊烷。

[0102] 1.7.0-、N-和S-苄基化合物, 例如3,5,3',5'-四-叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚、4-羟基-3,5-二甲基苄基硫基乙酸十八烷基酯、4-羟基-3,5-二-叔丁基苄基硫基乙酸十三烷基酯、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)硫醚、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基硫基乙酸异辛基酯。

[0103] 1.8. 羟基苄基化丙二酸酯, 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)丙二酸二-十二烷基硫基乙酯、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)苄基]酯。

[0104] 1.9. 芳族羟基苄基化合物, 例如1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、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。

[0105] 1.10. 三嗪化合物, 例如2,4-双(辛基硫基)-6-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-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)异氰尿酸酯、1,3,5-三(4-

叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰尿酸酯、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)异氰尿酸酯。

[0106] 1.11. 苄基膦酸酯,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。

[0107] 1.12. 酰氨基苯酚,例如4-羟基月桂酰替苯胺、4-羟基硬脂酰替苯胺、N-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

[0108] 1.13.  $\beta$ -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,例如与甲醇、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、异戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、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。

[0109] 1.14.  $\beta$ -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,例如与甲醇、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、异戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、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。

[0110] 1.15.  $\beta$ -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,例如与甲醇、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、异戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、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。

[0111] 1.16. 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元醇或多元醇的酯,例如与甲醇、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、异戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、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。

[0112] 1.17.  $\beta$ -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,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)酰肼、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<sup>®</sup>XL-1,由Uniroyal供应)。

[0113] 1.18. 抗坏血酸(维生素C)

[0114] 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'-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、辛基化二苯胺,例如p,p'-二-叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰氨基苯酚、4-壬酰氨基苯酚、4-十二烷酰氨基苯酚、4-十八烷酰氨基苯酚、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'-二氨基二苯基甲烷、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、啡噻嗪、单-和二烷基化叔丁基/叔辛基啡噻嗪的混合物、单-和二烷基化叔辛基啡噻嗪的混合物、N-烯丙基啡噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯。

#### [0115] 2. UV吸收剂和光稳定剂

[0116] 2.1.2- (2'-羟基苯基) 苯并三唑, 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-( $\alpha,\alpha$ -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-yl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;

[0117]  $\left[ \text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_2$ , 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'-( $\alpha,\alpha$ -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'-( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)-苯基]苯并三唑。

[0118] 2.2. 2-羟基二苯甲酮, 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。

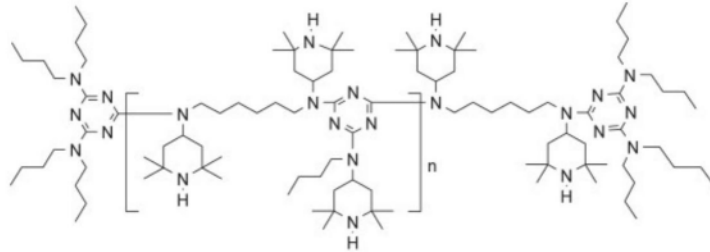
[0119] 2.3. 取代和未被取代的苯甲酸的酯, 例如水杨酸4-叔丁基-苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二-叔丁基苯酯、3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯、3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸2-甲基-4,6-二-叔丁基苯酯。

[0120] 2.4. 丙烯酸酯, 例如 $\alpha$ -氰基- $\beta$ , $\beta$ -二苯基丙烯酸乙酯、 $\alpha$ -氰基- $\beta$ , $\beta$ -二苯基丙烯酸异辛酯、 $\alpha$ -甲氧羰基肉桂酸甲酯、 $\alpha$ -氰基- $\beta$ -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯、 $\alpha$ -氰基- $\beta$ -甲基-对甲氧基-肉桂酸丁酯、 $\alpha$ -甲氧羰基-对甲氧基肉桂酸甲酯、N-( $\beta$ -甲氧羰基- $\beta$ -氰基乙烯基)-2-甲基吡啶、四( $\alpha$ -氰基- $\beta$ , $\beta$ -二苯基丙烯酸新戊酯)。

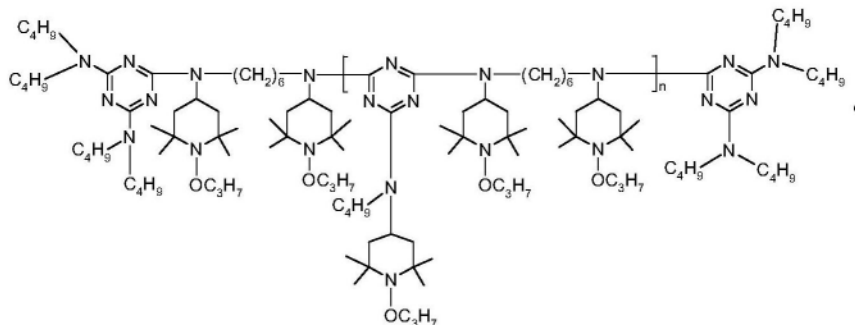
[0121] 2.5. 镍化合物, 例如2,2'-硫代-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍配合物, 例如1:1或1:2配合物, 其具有或不具有其他配体, 例如正丁胺、三乙醇胺或N-环己基二乙醇胺, 二丁二硫代氨基甲酸镍, 单烷基酯的镍盐, 例如4-羟基-3,5-二-叔丁基苯甲基膦酸的甲酯或乙酯, 酮肟的镍配合物, 例如2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍配合物, 1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍配合物, 其具有或不具有其他配体。

[0122] 2.6. 位阻胺, 例如1,6-己二胺N,N'-双(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双-2-[4,5-双-(N-正丁基-N'-1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪]-1,6-己二胺N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双-2-[4,5-双-(N-正丁基-N'-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪]-碳酸双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、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、链烷酸(C=18、20、22、24, 直链)和1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-醇的酯(由作为主要成分(80%或更多)的1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基二十二烷酸酯组成)、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、碳酸双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯(CAS登记号[705257-84-7])、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、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-4-哌啶基)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-乙二基)-双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-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-吗啉基-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-氨基丙基氨基)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-氨基丙基氨基)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-与4-硬脂酰氧基-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)己二胺与4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物、1,2-双(3-氨基丙基氨基)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-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及N,N-二丁基胺与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、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-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]癸烷与表氯醇的反应产物、1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)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- $\alpha$ -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-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N-丁基氨基]-6-(2-羟基乙基)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)、氨基醚HALS/Polymer Hostavin NOW Pills XP (Clariant; CAS登记号 [942926-88-7])、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、



[0123]



[0124] 2.7 苯并噁嗪酮衍生物, 例如 2,2'-(1,4-亚苯基)双[4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮] (CAS号 018600-59-4)。

[0125] 2.8. 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'-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-与对-甲氧基-二取代的草酰替苯胺的混合物和邻-与对-乙氧基-二取代的草酰替苯胺的混合物。

[0126] 2.9. 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪, 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-联苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-联苯基-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、2,4-双(4-[2-乙基己氧基]-2-羟基苯基)-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(4,6-双-联苯-4-基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(2-乙基-(n)-己氧基)苯酚。

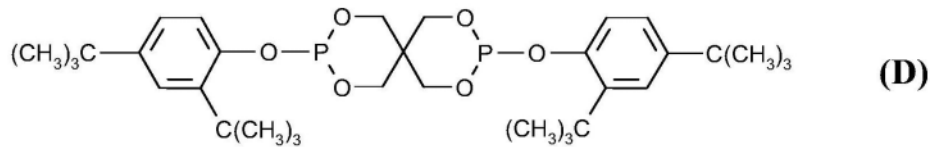
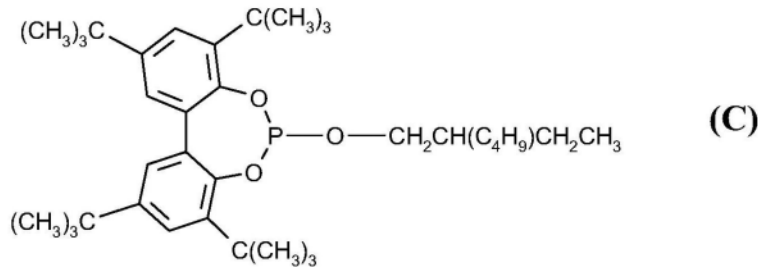
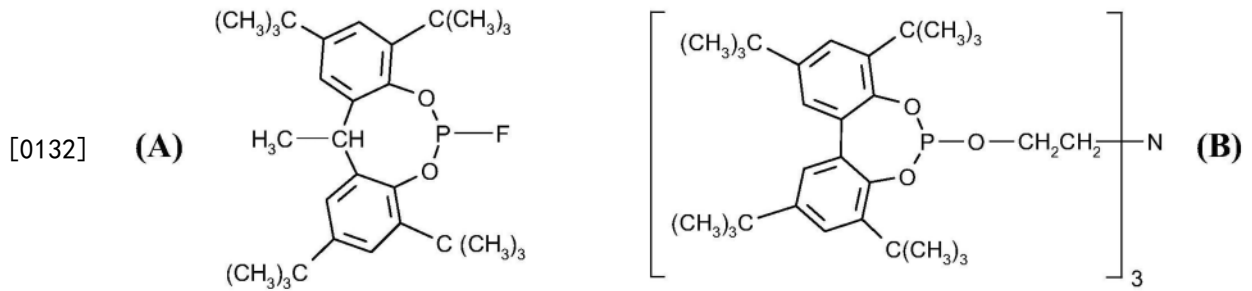
[0127] 3. 金属去活化剂,例如N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰基肼、N,N'-双(水杨酰基)肼、N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(苯苄基)草酰基二酰肼、草酰苯胺、异酞酰基二酰肼、癸二酰基双苯基酰肼、N,N'-二乙酰基己二酰基二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)草酰基二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)硫代丙酰基二酰肼。

[0128] 3a. 甲脒,例如乙氧羰基苯基)-N'-乙基-N'-苯基甲脒。

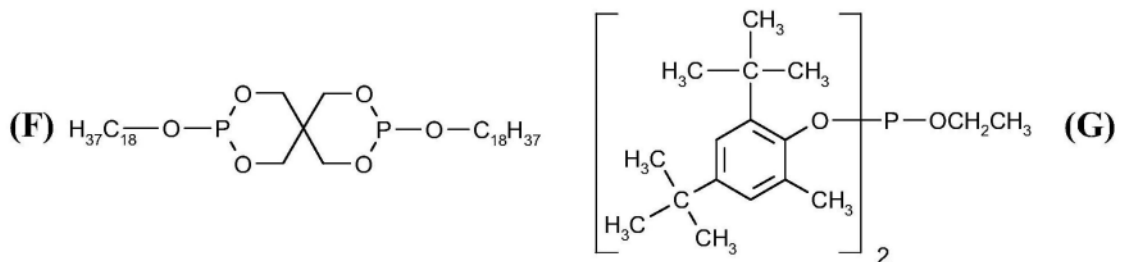
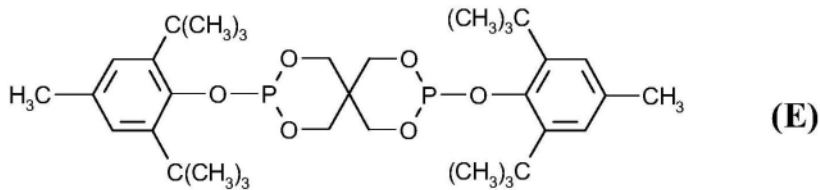
[0129] 4. 亚磷酸酯和亚膦酸酯,例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三-十八烷基酯、二硬脂基异戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二-叔丁基苯基)酯、二亚磷酸二异癸基异戊四醇亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基苯基)异戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二异丙苯基苯基)异戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)异戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基异戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)异戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三(叔丁基苯基)异戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨糖醇三亚磷酸酯、二亚膦酸四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂八环、亚磷酸双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲酯、亚磷酸双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙酯、6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂八环、2,2',2''-次氨基[亚磷酸三乙基三(3,3',5,5',-四-叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)酯]、亚磷酸2-乙基己基(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三-叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂磷杂环丙烷、磷酸混合的2,4-双(1,1-二甲基丙基)苯基和4-(1,1-二甲基)苯基三酯(CAS登记号[939402-02-5]、磷酸三苯酯聚合物,具有 $\alpha$ -氢- $\omega$ -羟基聚氧(甲基-1,2-乙二基)], $C_{10-16}$ 烷基酯(CAS登记号[1227937-46-3])。

[0130] 以下亚磷酸酯是尤其优选的:

[0131] 亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯(**Irgafos**<sup>®</sup>168, BASF SE)、亚磷酸三(壬基苯基)酯、磷酸混合的2,4-双(1,1-二甲基丙基)苯基和4-(1,1-二甲基丙基)苯基三酯(CAS登记号939402-02-5)、具有 $\alpha$ -氢- $\omega$ -羟基聚[氧基(甲基-1,2-乙二基) $C_{10-16}$ 烷基酯]的亚磷酸三苯酯聚合物(CAS登记号1227937-46-3)。



[0133]



[0134] 5. 羟胺, 例如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-十八烷基羟胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟胺、衍生自氢化牛脂胺的N,N-二烷基羟胺。

[0135] 6. 胺氧化物, 例如N,N-二苄基羟胺氧化物、N,N-二乙基羟胺氧化物、N,N-二辛基羟胺氧化物、N,N-二月桂基羟胺氧化物、N,N-二-十四烷基羟胺氧化物、N,N-二-十六烷基羟胺氧化物、N,N-二-十八烷基羟胺氧化物、N-十六烷基-N-十八烷基羟胺氧化物、N-十七烷基-N-十八烷基羟胺氧化物、衍生自氢化牛脂胺的N,N-二烷基羟胺氧化物。

[0136] 7. 硝酮, 例如N-苄基- $\alpha$ -苄基硝酮、N-乙基- $\alpha$ -甲基硝酮、N-辛基- $\alpha$ -庚基硝酮、N-月桂基- $\alpha$ -十一烷基硝酮、N-十四烷基- $\alpha$ -十三烷基硝酮、N-十六烷基- $\alpha$ -十五烷基硝酮、N-十

八烷基- $\alpha$ -十七烷基硝酮、N-十六烷基- $\alpha$ -十七烷基硝酮、N-十八烷基- $\alpha$ -十五烷基硝酮、N-十七烷基- $\alpha$ -十七烷基硝酮、N-十八烷基- $\alpha$ -十六烷基硝酮、衍生自由氢化牛脂胺衍生的N,N-二烷基羟胺的硝酮。

[0137] 8. 硫代增效剂, 例如硫代二丙酸二月桂基酯、硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、硫代二丙酸二硬脂基酯、季戊四醇四[3-(十二烷基硫代)丙酸酯]或二硬脂基二硫醚。

[0138] 9. 过氧化物清除剂, 例如 $\beta$ -硫代二丙酸的酯, 例如月桂基、硬脂基、肉豆蔻基或十三烷基酯、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、异戊四醇四( $\beta$ -十二烷基巯基)丙酸酯。

[0139] 10. 聚酰胺稳定剂, 例如与碘化物和/或磷化合物组合的铜盐和二价锰盐。

[0140] 11. 碱性助稳定剂, 例如三聚氰胺、聚乙烯吡咯啉酮、双氰胺、氰尿酸三烯丙酯、脲衍生物、胍衍生物、胺、聚酰胺、聚氨酯、高碳脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山~~茶~~酸镁、硬脂酸镁、蓖麻油酸钠和棕榈酸钾、邻苯二酚锑或邻苯二酚锌、沸石、水滑石、水铝钙石。

[0141] 12. 成核剂, 例如无机物质如滑石, 金属氧化物如二氧化钛或氧化镁, 优选碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐; 有机化合物, 例如单羧酸或多羧酸及其盐, 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; 聚合物, 例如离子共聚物(离聚物)、山梨糖醇、nonitol。尤其优选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。

[0142] 13. 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(优选粒度为0.01-20 $\mu$ m)、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、碳黑、石墨、木粉和其他天然产品的粉或纤维、合成纤维。

[0143] 14. 其他添加剂, 例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、着色剂、颜料、二氧化钛、流变添加剂、催化剂、流动控制剂、荧光增白剂、阻燃剂、抗静电剂和起泡剂。

[0144] 15. 苯并咪喃酮和吡啶啉酮, 例如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所述那些或3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-5,7-二-叔丁基苯并咪喃-2-酮、5,7-二-叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并咪喃-2-酮、3,3'-双[5,7-二-叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并咪喃-2-酮]、5,7-二-叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并咪喃-2-酮、3-(4-乙酰氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二-叔丁基苯并咪喃-2-酮、3-(3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5,7-二-叔丁基苯并咪喃-2-酮、3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二-叔丁基苯并咪喃-2-酮、3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二-叔丁基苯并咪喃-2-酮、3-(2-乙酰基-5-异辛基苯基)-5-异辛基苯并咪喃-2-酮。

[0145] 组分(C)在本发明组合物中的存在量优选为0.0025-30%, 优选0.01-20%, 尤其是0.05-10%, 相对于组分(A)的重量。

[0146] 在组分(C)是填料、纤维或无机颜料的情况下, 优选在本发明组合物中的存在量为0.5-80%, 相对于组分(A)的重量。

[0147] 上述含有组分(B)的组合物优选用于下列方法之一: 注射吹塑、挤出、吹塑、滚塑、模内装饰(背面注射)、中空模塑、注塑、共注塑、吹塑、成型、压塑、树脂转移模塑、压制、膜挤出(流延膜; 吹塑膜)、纤维纺丝(织造、非织造)、拉伸(单轴、双轴)、退火、深拉、压延、机械转

变、烧结、共挤出、涂布、层压、交联(辐射、过氧化物、硅烷)、气相沉积、熔合在一起、胶合、硫化、热成型、管挤出、型材挤出、片材挤出;片材流延、旋涂、捆扎、发泡、回收/再加工、挤出涂布、减粘裂化(过氧化物、热)、纤维熔喷、纺粘、表面处理(电晕放电、火焰、等离子体)、灭菌(通过 $\gamma$ 射线、电子束)、凝胶涂布、带挤出、拉挤成型、SMC工艺或增塑溶胶。

[0148] 通常,本发明的添加剂混合物(组分B)以单独的形式,或者更优选通过制备母料(一般而言,母料是添加剂的浓缩物)而引入到聚合物基体中,随后出于实际原因使用以获得具有所需浓度的最终制品。母料含有浓度为1.5-70重量%,尤其2.5-25重量%的组分B;在这样的操作中,聚合物可以以粉末、颗粒、溶液、悬浮液的形式或以晶格的形式使用。

[0149] 本发明的添加剂混合物(组分B)可以单独使用或与其他类型的添加剂组合使用,在后一种情况下,在最终制品的制备中,可以单独使用或使用几种母料,或使用单一的“组合母料”。

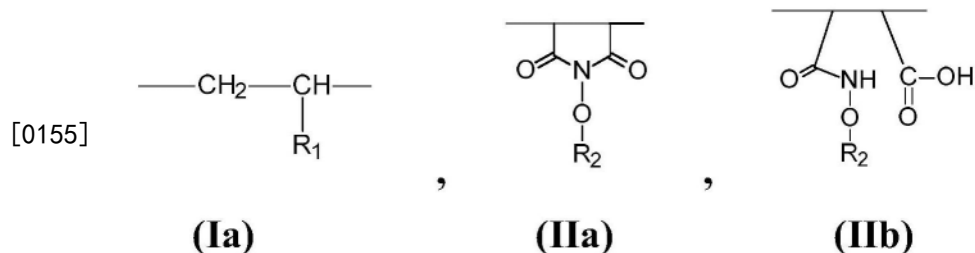
[0150] 本发明的另一个实施方案是由上述组合物制成的成型聚合物制品。成型聚合物制品优选是膜、带、片、层压材料、注塑制品、吹塑制品、热成型制品、颗粒(粉末)或纤维,特别是挤出膜或共挤出多层膜。

[0151] 本发明的另一个实施方案是本发明的添加剂混合物作为氧清除剂、分散剂、增容剂、偶联剂、抗静电添加剂、阻氧添加剂、水蒸气阻隔添加剂、倾点下降剂、原油的流动改性剂、餐具洗涤剂、水系统中的防污剂、粘合剂、金属钝化剂或热稳定剂,优选作为氧清除剂的用途。

[0152] 本发明的添加剂混合物特别是氧清除混合物。

[0153] 因此,本发明的另一个目的是提供改进的氧清除组合物和包装。另一个目的是提供氧清除组合物,该组合物即使以较低的含量也能有效地用于各种柔性或刚性的活性物阻隔包装膜和片材,包括层压和共挤出的多层膜和片材。本发明的目的是提供活性物阻隔包装容器,其可以通过减慢外部氧气进入容器、通过吸收容器内存在的氧气或两者来增加氧敏感性产品的贮存期。其他目的对于本领域技术人员是显而易见的。因此,食品包装是特别令人感兴趣的。

[0154] 本发明的另一实施方案是具有800-50 000g/mol的数均分子量且含有式(Ia)和(IIa)的重复单元或式(Ia)和(IIb)的重复单元的共聚物:



[0156] 其中

[0157] 重复单元(Ia)和(IIa)可具有无规、交替或嵌段分布,并且(Ia)与(IIa)的摩尔比为1:10-10:1,重复单元(Ia)和(IIb)可具有无规、交替或嵌段分布,并且(Ia)与(IIb)的摩尔比为1:10-10:1,

[0158] 基团 $\text{R}_1$ 相互独立地为 $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{30}$ 烷基,且

[0159] 基团 $\text{R}_2$ 相互独立地为氢或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ 酰基,

[0160] 条件是在式(IIa)的重复单元中 $R_2$ 不是氢。

[0161] 优选式(IIa)和(IIb)的重复单元,其中在每种情况下 $R_2$ 是 $C_1-C_{30}$ 酰基。

[0162] 以下实施例更详细地说明本发明。除非另有说明,所有的百分数和份数都是重量百分数和重量份。

[0163] 分子量 $M_w$ 和 $M_n$ 通过GPC(凝胶渗透色谱法)在THF(四氢呋喃)中测定,使用聚苯乙烯作为校准标准。GPC用作通过分子尺寸的差异分离分子并获得分子量平均值(数均分子量 $M_n$ 和重均分子量 $M_w$ )或聚合物分子量分布信息的分析程序。该技术是公知的,例如在“Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography”,W.W.Yan等编辑,J.Wiley&Sons,纽约,美国,1979,4-8页、249-283页和315-340页中描述。

[0164] 在下列实施例中所示的GPC分析是用装有RI检测器的GPC色谱进行的。在35°C(步骤1)、相应地40°C(步骤2)下通过使用三个柱Plgel 5 $\mu$ m(改性的苯乙烯-二乙烯基苯-共聚物网络)进行,限制为500g/mol和1000000g/mol(对于步骤1),相应地PSS SDV 5 $\mu$ m,限制为1000g/mol和1000000g/mol(对于步骤2)。THF用作洗脱液(两个步骤的流速均为1.0ml/min),对于步骤1,样品溶于THF+0.1%三氟乙酸(2g/l)中,相应地对于步骤2,在仅THF(1g/l)中进行。

[0165] 实施例1:1:1N-羟基-马来酰亚胺/ $C_{18}-C_{22}$ 链-1-烯共聚物(产物1)的制备

[0166] 应用的1:1马来酸酐/ $C_{18}-C_{22}$ 链-1-烯共聚物:

[0167]  $C_{18}-C_{22}$ 链-1-烯的组成:十八碳-1-烯(1%)、二十碳-1-烯(49%)、二十二碳-1-烯(42%)、二十四碳-1-烯(8%)和二十六碳-1-烯(<0.1%)。

[0168] 重均分子量 $M_w$ :9900g/mol

[0169] 数均分子量 $M_n$ :3350g/mol

[0170]  $^1H-NMR$ (CDCl<sub>3</sub>,300MHz, $\delta$ [ppm]): $\delta$ 0.87-0.92(-CH<sub>3</sub>,作为参考信号,聚合度为10(基于上述GPC数据),峰表面=36a.u.), $\delta$ 1.27-1.33(-CH<sub>2</sub>-和-CH-,峰表面=338a.u.)。

[0171] 熔点:52.1°C(DSC测量,在氮气下,加热速率为10K/min)。

[0172] 将400g 1:1马来酸酐/ $C_{18}-C_{22}$ 链-1-烯共聚物溶于1500ml甲苯中,随后加入67.4g羟胺。将所得悬浮液加热至40°C。然后加入99.5g三乙胺。将混合物在40°C下搅拌两小时,然后在80°C下再搅拌两小时,然后在90°C下再搅拌两小时。将混合物冷却至室温,过滤并用水洗涤。蒸发甲苯(用Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,并在旋转蒸发器中于90°C高真空下浓缩,得到427g固体粉末状产物(理论质量=430g)。

[0173]  $^1H-NMR$ (CDCl<sub>3</sub>,300MHz, $\delta$ [ppm]): $\delta$ 0.87-0.92(-CH<sub>3</sub>,作为参考信号,峰表面=36a.u.), $\delta$ 1.27-1.40(-CH<sub>2</sub>-和-CH-,峰表面=346a.u.)。

[0174] 重均分子量 $M_w$ :15600g/mol

[0175] 数均分子量 $M_n$ :3310g/mol。

[0176] 实施例2:1:1N-硬脂酰氧基-马来酰亚胺/ $C_{18}-C_{22}$ 链-1-烯共聚物(产物2)的制备

[0177] 将170g实施例1的产物1溶解在1000ml四氢呋喃中。然后加入49.0g三乙胺。随后在30分钟内滴加122.1g溶于20ml四氢呋喃中的硬脂酰氯。将混合物在室温下搅拌过夜。过滤所得产物,在旋转蒸发器中浓缩,得到240g粉末状固体产物。

[0178]  $^1H-NMR$ (CDCl<sub>3</sub>,300MHz, $\delta$ [ppm]): $\delta$ 0.87-0.93(-CH<sub>3</sub>,作为参考信号,峰表面=66a.u.), $\delta$ 1.27-1.45(-CH<sub>2</sub>-和-CH-,峰表面=531a.u.)。在1.27和1.45ppm之间的位移处的

信号明显高于起始产物的信号,并且由于加入硬脂基链对应于预期值。

[0179] 重均分子量Mw:53400g/mol

[0180] 数均分子量Mn:2000g/mol。

[0181] 熔点:49.9℃。

[0182] 实施例A:

[0183] 所用聚合物是熔体流动指数为8g/10min(190℃,2.16kg)和密度为0.919g/cm<sup>3</sup>的低密度聚乙烯(LDPE)。它以粉末形式使用,没有预干燥步骤。将下表中所示的添加剂混合到LDPE粉末中,并在回路系统中在恒定螺杆转速(100rpm)下在氮气层下在具有共旋转螺杆且体积为15cm<sup>3</sup>的实验室规模双螺杆微型挤出机中在三分钟内配混该混合物。下面给出的百分比是重量百分比。熔体温度为174℃±2℃。三分钟后打开旁路,以便收集熔体。将熔体置于室温冷却。然后将配混的LDPE切成2.5g的小块,置于两个Teflon片材之间的热压机中,在180℃(压制温度)下压模,共持续三分钟,压力为0巴,持续1分钟,然后5巴,持续1分钟,然后45巴,持续1分钟。然后取出压模的样品并在室温下冷却。该方法能够获得厚度约为150微米的压模样品。

[0184] 然后将压模样品切割至下表中所示的量,并放入具有氧传感器的体积如下表中所示的玻璃瓶中,并密封。由玻璃容器顶部空间中的氧浓度变化确定测试样品所清除的氧量。将装有测试样品的玻璃容器在23℃下储存。在已知的时间间隔,如下面的相应表中所示,通过将OpTech O<sub>2</sub>装置(Mocon GmbH)应用到传感器位置的瓶子上来测量氧浓度。氧浓度的初始值接近21%,在空气中典型的氧浓度,然后由于掺入到LDPE配混物内的添加剂的清除作用,随着时间的流逝下降(测量典型地进行至多28天)。已知瓶体积(ml)和LDPE样品中添加剂的浓度,根据以下等式可以确定每克清除剂清除的ml O<sub>2</sub>中的清除氧的量:

[0185] 清除的氧(ml/g) =  $\{(\%O_2)_i - (\%O_2)_f\} * 0.01 * V_j / (W_F * 0.01 * C_S)$

[0186] 其中:

[0187]  $(\%O_2)_i$  玻璃容器中的初始氧浓度(%);

[0188]  $(\%O_2)_f$  测试时玻璃容器中的氧浓度(%)

[0189] 0.01:转换因子

[0190]  $V_j$ :玻璃容器的自由空气体积(ml)

[0191]  $W_F$ :放入玻璃容器中的膜的重量(g)

[0192]  $C_S$ :薄膜中氧清除剂浓度(%)

[0193] 另外,在白色背景下,测定试样的L\*、a\*和b\*的颜色特征(Dr. Bruno Lange GmbH的Micro Color II装置)。为了获得样品的固有颜色特征,在尽可能不受白色背景影响的情况下,测量每个样品的总共8层。这种设定确保透明度降低到接近零。L\*、a\*和b\*如EN ISO11664-4:2008(“Colorimetry-第4部分:CIE1976 L\*a\*b\* Colour space”)中定义。

[0194] 根据ASTM D 1003,用BYK-Gardner GmbH的haze-gard plus装置测量样品的一层的透射率和雾度。

[0195] 配方和结果在下表中给出。

[0196] 表1:

天数	*) ml O <sub>2</sub> /g 清除剂 [ml/g]				
	0	3	7	14	28
氧清除剂					
0.2%产物 1 + 0.2%硬脂酸 Mn + 2%多萜 1	0	7.4	12.3	13.6	24.9
[0197] 0.4%产物 1 + 0.2%硬脂酸 Mn + 2%多萜 1	0	6.9	13.3	16.1	40.8
0.2%产物 2 + 0.2%硬脂酸 Mn + 2%多萜 1	0	8.9	15.5	19.3	34.8
0.4%产物 2 + 0.2%硬脂酸 Mn + 2%多萜 1	0	5.6	13.6	33.3	77.2

[0198] \*) 高值是期望的。

[0199] 多萜1: 基于β-蒎烯的多萜(软化点为125℃)。

[0200] 聚合物膜的量: 5g。

[0201] 玻璃瓶的容积: 100ml。

[0202] 表2:

天数	*) ml O <sub>2</sub> /g 清除剂 [ml/g]					
	0	2	5	7	14	21
添加剂						
[0203] 0.2%产物 1 + 0.1%硬脂酸 Mn + 2%多萜 2	0	40.0	88.7	113.0	148.7	171.3
0.2%产物 1 +	0	36.3	85.4	120.0	170.0	181.7

	<b>0.2%硬脂酸 Mn + 2%多萜 2</b>					
[0204]	<b>0.2%产物 2 + 0.1%硬脂酸 Mn + 2%多萜 2</b>	<b>0</b>	<b>40.0</b>	<b>93.9</b>	<b>124.8</b>	<b>165.2 181.7</b>
	<b>0.2%产物 2+ 0.2%硬脂酸 Mn + 2%多萜 2</b>	<b>0</b>	<b>51.3</b>	<b>111.3</b>	<b>141.7</b>	<b>181.7 181.7</b>

[0205] \*) 高值是期望的。

[0206] 多萜2: 基于 $\alpha$ -蒎烯的多萜(软化点115℃)。

[0207] 聚合物膜的量: 5g。

[0208] 玻璃瓶的容积: 100ml。

[0209] 表3:

	<sup>1)</sup> 透射率[%]	<sup>2)</sup> 雾度[%]	L*	a*	b*
<b>添加剂</b>					
<b>0.2%产物 1 + 0.1%硬脂酸 Mn + 2%多萜 2</b>	<b>92.2</b>	<b>42.6</b>	<b>75.2</b>	<b>-0.3</b>	<b>2.8</b>
<b>0.2%产物 1 + 0.2%硬脂酸 Mn + 2%多萜 2</b>	<b>92.4</b>	<b>38.1</b>	<b>74.7</b>	<b>-0.8</b>	<b>4.4</b>
<b>0.2%产物 2 + 0.1%硬脂酸 Mn + 2%多萜 2</b>	<b>92.2</b>	<b>42.4</b>	<b>75.0</b>	<b>0.0</b>	<b>3.4</b>
<b>0.2%产物 2+ 0.2%硬脂酸 Mn + 2%多萜 2</b>	<b>91.7</b>	<b>33.4</b>	<b>74.9</b>	<b>-0.8</b>	<b>4.1</b>

[0211] <sup>1)</sup> 高值是期望的。

[0212] <sup>2)</sup> 低值是期望的。