



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115819842 B

(45) 授权公告日 2024.04.05

(21) 申请号 202310026651.7

(22) 申请日 2023.01.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115819842 A

(43) 申请公布日 2023.03.21

(73) 专利权人 中化泉州石化有限公司

地址 362103 福建省泉州市惠安县泉惠石

化工业区内(东桥镇)

专利权人 中化泉州能源科技有限责任公司

(72) 发明人 何跃明 刘杰 肖文灿 林振欣

路蒙蒙 韩筱 张黎

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限

公司 35100

专利代理师 林文弘 蔡学俊

(51) Int.Cl.

C08K 5/134 (2006.01)

C08K 5/526 (2006.01)

C08K 5/32 (2006.01)

C08K 5/1535 (2006.01)

C08K 5/37 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103319387 A, 2013.09.25

CN 115368630 A, 2022.11.22

US 2002040081 A1, 2002.04.04

US 2005009967 A1, 2005.01.13

审查员 杜珩

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种聚合物用的含受阻酚的耐着色抗氧化剂组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种聚合物用的含受阻酚的耐着色抗氧化剂组合物,包括以下组分:主抗氧化剂、辅抗氧化剂、碳自由基捕获剂、阻色剂和催化剂。所述主抗氧化剂为2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。所述辅抗氧化剂为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。所述碳自由基捕获剂为N,N-双(十八烷基)羟胺、N,N-双(正十六烷基)羟胺中的至少一种。所述阻色剂为巯基苯类化合物。所述催化剂为乙酰丙酮铝或三(五氟苯)硼烷。本发明选择添加碳自由基捕获剂和巯基苯类阻色剂的方法抑制和消除亚甲基苯醌类有色化合物的产生,提高受阻酚抗氧化剂的颜色稳定性、抗氧化活性,且制备工艺简单、易于操作,适用于工业化应用。

1. 一种聚合物用的含受阻酚的耐着色抗氧化剂组合物,其特征在于:包括以下组分:(1)主抗氧化剂,(2)辅抗氧化剂,(3)碳自由基捕获剂,(4)阻色剂,(5)催化剂;

所述碳自由基捕获剂为N,N-双(十八烷基)羟胺、N,N-双(正十六烷基)羟胺、N,N-双(正十四烷基)羟胺、N,N-双月桂基羟胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟胺-2-[1-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-甲基]-4,6-二叔丁基苯基丙烯酸酯、5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基)苯并呋喃-2(3H)-酮、5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲苯基)苯并呋喃-2(3H)-酮中的至少一种;

所述催化剂为乙酰丙酮铝或三(五氟苯)硼烷;

所述阻色剂为巯基苯类化合物;

所述巯基苯类化合物的制备方法包括以下步骤:

(1)在氮气保护下,将原料I、二甲氨基硫代甲酰氯、三乙胺及4-二甲氨基吡啶溶解于1,4-二氧六环中,然后在100~110℃反应10~48h,反应结束后,经过滤、洗涤、除水干燥和纯化,得到中间体I;

(2)在氩气保护下,将中间体I溶于十六烷中,随后在230~260℃下进行反应1~5h,反应结束后,经过滤、洗涤和纯化,得到中间体II;

(3)在0~10℃下,将中间体II溶于四氢呋喃或1,4-二氧六环中,随后在室温条件下,滴加氢氧化钾的甲醇溶液,搅拌反应8~24h,反应结束后,向体系中加入乙醚和水,随后在0~5℃下缓慢滴加浓盐酸并搅拌进行酸化处理,分离水相和有机相,其中水相经由二氯甲烷进行萃取,随后合并有机相并对其进行水洗,再由无水硫酸镁进行干燥脱水,真空脱除溶剂后得到粗产物,再经过纯化,得到中间体III;

(4)在冰浴条件下,将原料II与二氯亚砷混合并搅拌10~20min,随后加入中间体III,并在室温条件下搅拌反应10~24h,反应结束后,经萃取、洗涤、脱水和纯化,最后真空干燥,得到巯基苯化合物;

所述原料I为3-羟基苯甲酸、3-羟基苯乙酸、3-(3-羟基苯基)丙酸、4-(3-羟基苯基)丁酸、5-(3-羟基苯基)戊酸、4-羟基苯甲酸、4-羟基苯乙酸、3-(4-羟基苯基)丙酸、4-(4-羟基苯基)丁酸、6-(4-羟基苯基)己酸中的一种;原料II为乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、二乙醚乙二醇、1,2,3-丙三醇、1,2,3,4-丁四醇、季戊四醇中的一种;

步骤(1)所述原料I、二甲氨基硫代甲酰氯、三乙胺与4-二甲氨基吡啶的摩尔比为1:1~3:1.5~5:0.08~0.12;

步骤(3)所述中间体II与氢氧化钾的摩尔比为1:3~10;步骤(4)所述原料II、二氯亚砷与产物III的摩尔比为1:4~10:3~8。

2. 根据权利要求1所述的聚合物用的含受阻酚的耐着色抗氧化剂组合物,其特征在于:所述主抗氧化剂、辅抗氧化剂、碳自由基捕获剂、阻色剂与催化剂的质量比为100:30~70:10~30:20~30:1~5。

3. 根据权利要求1所述的聚合物用的含受阻酚的耐着色抗氧化剂组合物,其特征在于:所述主抗氧化剂为2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸、三乙二醇-二(3-

叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛醇酯、N,N'-双-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基)己二胺、2,2'-硫代二乙基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烯酸)中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的聚合物用的含受阻酚的耐着色抗氧化剂组合物,其特征在于:所述辅抗氧化剂为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2-甲基-4,6-二(1,1'-二甲基乙基)苯基)磷酸乙基酯、四(2,4-二叔丁基八烷氧基-4,4'-联苯基)磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基-4,4'-联苯基)双磷酸酯、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯基)氟代亚磷酸酯中的至少一种。

一种聚合物用的含受阻酚的耐着色抗氧化剂组合物

技术领域

[0001] 本发明属于抗氧化剂技术领域,具体涉及一种聚合物用的含受阻酚的耐着色抗氧化剂组合物。

背景技术

[0002] 聚合物材料在加工成型、储运和应用过程中,往往会暴露在空气环境中,在热、光或金属离子的作用下,聚合物不可避免的会发生氧化降解,使得其分子链断链或交联,导致材料的性能发生消极转变,例如变黄、发粘、变硬、变脆或出现裂纹等,直接影响聚合物制品的寿命和性能。为了抑制或延缓聚合物的氧化进程,延长其使用寿命,可在其成型加工过程中引入抗氧化助剂以达目的。

[0003] 抗氧化剂主要包括胺类抗氧化剂、酚类抗氧化剂、硫代酯类抗氧化剂和亚磷酸酯类抗氧化剂等。受阻胺类和受阻酚类抗氧化剂可生成氢自由基($H\cdot$)与氧化过程中产生的过自由基($ROO\cdot$)进行结合形成氢过氧化物($ROOH$),使得氧化过程延缓或终止。硫代酯类和亚磷酸酯类抗氧化剂是氢过氧化物的结合剂,能够分解氢过氧化物($ROOH$),常作为辅助抗氧化剂使用,其与受阻酚类抗氧化剂复配使用具有协同抗氧化作用。

[0004] 受阻酚抗氧化剂在阻止氧化过程中会生成甲基苯醌碳自由基,并自发转化为带有亚甲基苯醌结构有色化合物,而且在光或热的作用下,亚甲基苯醌化合物间能够发生偶合,形成的多双键共轭的深色化合物。因此,受阻酚抗氧化剂在使用过程中易对聚合物材料造成着色污染。

[0005] CN1121362A报道了不采用酚类抗氧化剂,而选用N,N-二烷基羟胺、亚磷酸酯和位阻胺复配体系作为聚丙烯纤维的热、氧和光稳定剂,该体系赋予聚丙烯纤维良好的加工、热老化、光稳定性以及抗气熏变色性能。CN112063057A、CN111378228A及CN113698521A等报道了受阻酚和亚磷酸酯或硫代酯复配的抗氧化剂作为聚丙烯抗氧化剂,研究发现含该抗氧化剂体系的制品表现出良好的耐黄变性能。

[0006] 受阻酚抗氧化剂在阻止氧化过程中会生成甲基苯醌碳自由基,并自发转化为带有亚甲基苯醌结构有色化合物,而且在光或热的作用下,亚甲基苯醌化合物间能够发生偶合,形成的多双键共轭的深色化合物。因此,受阻酚抗氧化剂在使用过程中易对聚合物材料造成着色污染。通过引入碳自由基捕获剂进行复配,其能够有效的与受阻酚产生的甲基苯醌碳自由基结合,抑制亚甲基苯醌化合物生成,抑制着色物质生成;而巯基苯化合物在催化剂作用下可与亚甲基苯醌结构进行反应,能够消除发色基团,防止深色物质产生。二者与受阻酚复配能够有效的提高抗氧化剂的色泽稳定性,能够防止或抑制受阻酚抗氧化过程中造成的聚合物材料着色问题。

发明内容

[0007] 为解决受阻酚抗氧化剂在使用过程中自着色而导致制品产生色污的问题,本发明提供了一种聚合物用的含受阻酚的耐着色抗氧化剂组合物,选择添加碳自由基捕获剂和巯基苯

类阻色剂的方法抑制和消除亚甲基苯醌类有色化合物的产生,提高受阻酚抗氧剂的颜色稳定性、抗氧化活性,且制备工艺简单、易于操作,适用于工业化应用。

[0008] 为实现上述目的,本发明的技术方案为:

[0009] 一种聚合物用的含受阻酚的耐着色抗氧剂组合物包括以下组分:(1)主抗氧剂,(2)辅抗氧剂,(3)碳自由基捕获剂,(4)阻色剂,(5)催化剂。

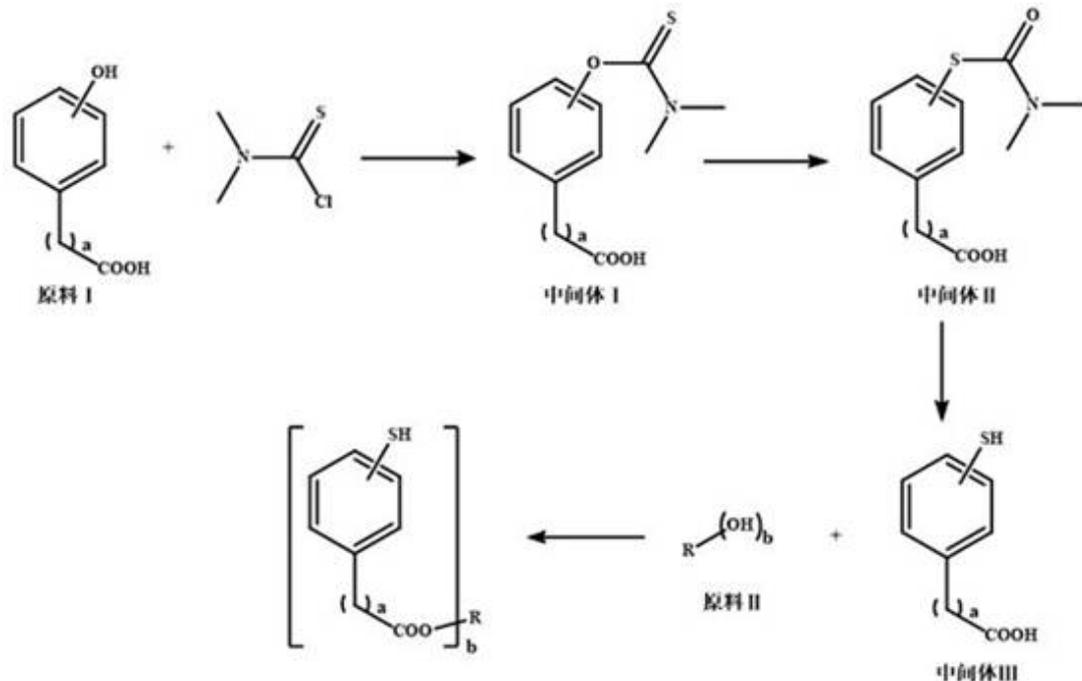
[0010] 进一步地,所述主抗氧剂、辅抗氧剂、碳自由基捕获剂、阻色剂与催化剂的质量比为100:30~70:10~30:20~30:1~5。

[0011] 进一步地,所述主抗氧剂为2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸、三乙二醇-二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛醇酯、N,N'-双-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基)己二胺或2,2'-硫代二乙基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烯酸)中的至少一种。

[0012] 进一步地,所述辅抗氧剂为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2-甲基-4,6-二(1,1'-二甲基乙基)苯基)磷酸乙基酯、四(2,4-二叔丁基八烷氧基-4,4'-联苯基)磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基-4,4'-联苯基)双磷酸酯或2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯基)氟代亚磷酸酯中的至少一种。

[0013] 进一步地,所述碳自由基捕获剂为N,N-双(十八烷基)羟胺、N,N-双(正十六烷基)羟胺、N,N-双(正十四烷基)羟胺、N,N-双月桂基羟胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟胺-2-[1-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-甲基]-4,6-二叔丁基苯基丙烯酸酯、5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲苯基)苯并呋喃-2(3H)-酮或5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲苯基)苯并呋喃-2(3H)-酮的至少一种。

[0014] 进一步地,所述阻色剂为巯基苯类化合物,其化学合成过程如下:



[0016] 所述巯基苯类化合物的制备步骤如下:

[0017] (1) 在氮气保护下,将原料I、二甲氨基硫代甲酰氯、三乙胺及4-二甲氨基吡啶溶解于1,4-二氧六环中,然后在100~110℃反应10~48h。反应结束后,过滤收集沉淀,用1,4-二氧六环进行洗涤,随后将产物溶于二氯甲烷中并用饱和食盐水进行洗涤,再由无水MgSO₄进行除水干燥,最后以二氯甲烷为淋洗剂,通过硅胶色谱柱对产物进行进一步纯化,得到中间体I。

[0018] (2) 在氩气保护下,将中间体I溶于十六烷中,随后在230~260℃下进行反应1~5h。反应结束后,过滤收集沉淀并用正己烷进行洗涤,然后以苯为淋洗剂,通过硅胶色谱柱进行进一步纯化,得到中间体II。

[0019] (3) 在0~10℃下,将中间体II溶于四氢呋喃或1,4-二氧六环中,随后在室温条件下向体系中滴加85wt%的氢氧化钾的甲醇溶液,保持搅拌反应8~24h。反应结束后,向体系中加入乙醚和水,随后在0~5℃下缓慢滴加浓盐酸并快速搅拌进行酸化处理,分离水相和有机相,其中水相经由二氯甲烷进行萃取,随后合并有机相并对其进行水洗,再由无水硫酸镁进行干燥脱水,真空脱除溶剂后得到粗产物,再经过硅胶柱色谱进一步纯化,得到中间体III。

[0020] (4) 在冰浴条件下,将原料II与二氯亚砷混合并搅拌10~20min,随后加入中间体III,并在室温条件下搅拌反应10~24h。反应结束后,通过旋转蒸发器脱除二氯亚砷,随后向体系中加入水和饱和碳酸氢钠溶液,再用乙酸乙酯进行萃取。萃取液经由饱和食盐水洗涤,并由无水硫酸钠进行除水脱水,通过旋转蒸发器脱除有机溶剂后再经过正己烷进行多次洗涤,再经过硅胶柱色谱进一步纯化,最后真空干燥,得到巯基苯化合物。

[0021] 优选地,步骤(1)所述原料I为3-羟基苯甲酸、3-羟基苯乙酸、3-(3-羟基苯基)丙酸、4-(3-羟基苯基)丁酸、5-(3-羟基苯基)戊酸、4-羟基苯甲酸、4-羟基苯乙酸、3-(4-羟基苯基)丙酸、4-(4-羟基苯基)丁酸或6-(4-羟基苯基)己酸中的一种。

[0022] 优选地,步骤(4)所述原料II为乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、二乙醚乙二醇、1,2,3-丙三醇、1,2,3,4-丁四醇或季戊四醇中的一种。

[0023] 优选地,步骤(1)所述原料I、二甲氨基甲酰氯、三乙胺与4-二甲氨基吡啶的摩尔比为1:1~3:1.5~5:0.08~0.12;所述原料I的初始浓度为0.4~0.8mol/L。

[0024] 优选地,步骤(2)所述原料II的初始浓度为0.3~0.6mol/L。

[0025] 优选地,步骤(3)所述中间体II与氢氧化钾的摩尔比为1:3~10;所述中间体II的初始浓度为0.5~0.75mol/L。

[0026] 优选地,步骤(4)所述原料II、二氯亚砷与产物III的摩尔比为1:4~10:3~8。

[0027] 进一步地,所述催化剂为乙酰丙酮铝或三(五氟苯)硼烷的一种。

[0028] 本发明与现有技术相比:通过引入碳自由基捕获剂进行复配,其能够有效的与受阻酚产生的甲基苯醌碳自由基结合,抑制亚甲基苯醌化合物生成,抑制着色物质生成;而巯基苯化合物在催化剂作用下可与亚甲基苯醌结构进行反应,能够消除发色基团,防止深色物质产生。二者与受阻酚复配能够有效的提高抗氧剂的色泽稳定性,能够防止或抑制受阻酚抗氧化过程中造成的聚合物材料着色问题。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明进一步说明,但本发明不限于此。

[0030] 实施例1

[0031] 在氮气保护下,将33.2g 3-(4-羟基苯基)丙酸、38.7g二甲氨基硫代甲酰氯、45.5g三乙胺及2.4g 4-二甲氨基吡啶溶解于400mL 1,4-二氧六环中,然后在105℃反应48h。反应结束后,过滤收集沉淀,用1,4-二氧六环进行洗涤(100mL×2),随后将产物溶于二氯甲烷中并用饱和食盐水进行洗涤(100mL×3),再由无水MgSO₄进行除水干燥,最后以二氯甲烷为淋洗剂,通过硅胶色谱柱对产物进行进一步纯化,得到中间体I。

[0032] 在氩气保护下,将35g中间体I溶于350mL十六烷中,随后在235℃下进行反应4.5h。反应结束后,过滤收集沉淀并用正己烷进行洗涤,然后以苯为淋洗剂,通过硅胶色谱柱进行进一步纯化,得到中间体II。

[0033] 在0℃下,将35g中间体II溶于300mL四氢呋喃中,随后在室温条件下向体系中滴加50g 85wt%的氢氧化钾的甲醇溶液,保持搅拌反应10h。反应结束后,向体系中加入乙醚和水,随后在0℃下缓慢滴加浓盐酸并快速搅拌进行酸化处理,分离水相和有机相,其中水相经由二氯甲烷进行萃取(50mL×3),随后合并有机相并对其进行水洗(100mL×3),再由无水硫酸镁进行干燥脱水,真空脱除溶剂后得到粗产物,再经过硅胶柱色谱进一步纯化,得到中间体III。

[0034] 在冰浴条件下,将5g 1,4-丁二醇与30.5g 二氯亚砷混合并搅拌10min,随后加入28g 中间体III,并在室温条件下搅拌反应10h。反应结束后,通过旋转蒸发器脱除二氯亚砷,随后向体系中加入水和饱和碳酸氢钠溶液,再用乙酸乙酯进行萃取(80mL×3)。萃取液经由饱和食盐水洗涤,并由无水硫酸钠进行除水脱水,通过旋转蒸发器脱除有机溶剂后再经过正己烷进行多次洗涤(50mL×3),再经过硅胶柱色谱进一步纯化,最后真空干燥,得到丁烷-1,4-二(3-(4-巯基苯基)丙酸酯)(MBDE)。

[0035] 实施例2

[0036] 中间体I、中间体II和中间体III的制备过程同实施例1。

[0037] 在冰浴条件下,将3.5g 丙三醇与38.1g 二氯亚砷混合并搅拌10min,随后加入35g 中间体III,并在室温条件下搅拌反应12h。反应结束后,通过旋转蒸发器脱除二氯亚砷,随后向体系中加入水和饱和碳酸氢钠溶液,再用乙酸乙酯进行萃取(100mL×3)。萃取液经由饱和食盐水洗涤,并由无水硫酸钠进行除水脱水,通过旋转蒸发器脱除有机溶剂后再经过正己烷进行多次洗涤(50mL×3),再经过硅胶柱色谱进一步纯化,最后真空干燥,得到4-巯基苯丙酸丙三醇酯(MGTE)。

[0038] 实施例3

[0039] 中间体I、中间体II和中间体III的制备过程同实施例1。

[0040] 在冰浴条件下,将5g 季戊四醇与43.6g 二氯亚砷混合并搅拌10min,随后加入40g 中间体III,并在室温条件下搅拌反应12h。反应结束后,通过旋转蒸发器脱除二氯亚砷,随后向体系中加入水和饱和碳酸氢钠溶液,再用乙酸乙酯进行萃取(100mL×3)。萃取液经由饱和食盐水洗涤,并由无水硫酸钠进行除水脱水,通过旋转蒸发器脱除有机溶剂后再经过正己烷进行多次洗涤(50mL×3),再经过硅胶柱色谱进一步纯化,最后真空干燥,得到4-巯基苯丙酸季戊四醇酯(MPTE)。

[0041] 实施例4

[0042] 在氮气保护下,将40g 3-(4-羟基苯基)丁酸、43g二甲氨基硫代甲酰氯、49.5g 三

乙胺及3.3g 4-二甲氨基吡啶溶解于400mL 1,4-二氧六环中,然后在105℃反应48h。反应结束后,过滤收集沉淀,用1,4-二氧六环进行洗涤(100mL×2),随后将产物溶于二氯甲烷中并用饱和食盐水进行洗涤(100mL×3),再由无水MgSO₄进行除水干燥,最后以二氯甲烷为淋洗剂,通过硅胶色谱柱对产物进行进一步纯化,得到中间体I。

[0043] 在氩气保护下,将45g中间体I溶于365mL十六烷中,随后在235℃下进行反应4.5h。反应结束后,过滤收集沉淀并用正己烷进行洗涤,然后以苯为淋洗剂,通过硅胶色谱柱进行进一步纯化,得到中间体II。

[0044] 在0℃下,将38g中间体II溶于300mL四氢呋喃中,随后在室温条件下向体系中滴加50.5g 85%的氢氧化钾的甲醇溶液,保持搅拌反应12h。反应结束后,向体系中加入乙醚和水,随后在0℃下缓慢滴加浓盐酸并快速搅拌进行酸化处理,分离水相和有机相,其中水相经由二氯甲烷进行萃取(50mL×3),随后合并有机相并对其进行水洗(100mL×3),再由无水硫酸镁进行干燥脱水,真空脱除溶剂后得到粗产物,再经过硅胶柱色谱进一步纯化,得到中间体III。

[0045] 在冰浴条件下,将3.8g乙二醇与36.5g 二氯亚砷混合并搅拌10min,随后加入34g中间体III,并在室温条件下搅拌反应12h。反应结束后,通过旋转蒸发仪脱除二氯亚砷,随后向体系中加入水和饱和碳酸氢钠溶液,再用乙酸乙酯进行萃取(80mL×3)。萃取液经由饱和食盐水洗涤,并由无水硫酸钠进行除水脱水,通过旋转蒸发仪脱除有机溶剂后再经过正己烷进行多次洗涤(50mL×3),再经过硅胶柱色谱进一步纯化,最后真空干燥,得到4-巯基苯丁酸乙二醇酯(MBDE)。

[0046] 实施例5

[0047] 称取PP粉料100份、四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯0.5份、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3份、N,N-双(十八烷基)羟胺0.06份、5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基)苯并呋喃-2(3H)-酮0.06份、丁烷-1,4-二(3-(4巯基苯基)丙酸酯)0.1份及三(五氟苯)硼烷0.05份,经由高速混合机混合均匀,再通过双螺杆挤出机在各区温度为200~240℃条件下进行挤出,再由切粒机进行牵引切粒,制得改性聚丙烯粒料。

[0048] 实施例6

[0049] 称取PP粉料100份、四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯0.5份、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3份、N,N-双(十八烷基)羟胺0.06份、5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基)苯并呋喃-2(3H)-酮0.06份、丁烷-1,4-二(3-(4巯基苯基)丙酸酯)0.15份及三(五氟苯)硼烷0.05份,经由高速混合机混合均匀,再通过双螺杆挤出机在各区温度为200~240℃条件下进行挤出,再由切粒机进行牵引切粒,制得改性聚丙烯粒料。

[0050] 实施例7

[0051] 称取PP粉料100份、四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯0.5份、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3份、N,N-双(十八烷基)羟胺0.06份、5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基)苯并呋喃-2(3H)-酮0.06份、4-巯基苯丙酸丙三醇酯0.15份及三(五氟苯)硼烷0.05份,经由高速混合机混合均匀,再通过双螺杆挤出机在各区温度为200~240℃条件下进行挤出,再由切粒机进行牵引切粒,制得改性聚丙烯粒料。

[0052] 实施例8

[0053] 称取PP粉料100份、四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯0.5份、三

(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3份、N,N-双(十八烷基)羟胺0.06份、5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基)苯并呋喃-2(3H)-酮0.06份、4-巯基苯丙酸丙三醇酯0.1份及三(五氟苯)硼烷0.05份,经由高速混合机混合均匀,再通过双螺杆挤出机在各区温度为200~240℃条件下进行挤出,再由切粒机进行牵引切粒,制得改性聚丙烯粒料。

[0054] 实施例9

[0055] 称取PP粉料100份、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯0.5份、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3份、N,N-双(十八烷基)羟胺0.06份、5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基)苯并呋喃-2(3H)-酮0.06份、4-巯基苯丙酸季戊四醇酯0.1份及三(五氟苯)硼烷0.05份,经由高速混合机混合均匀,再通过双螺杆挤出机在各区温度为200~240℃条件下进行挤出,再由切粒机进行牵引切粒,制得改性聚丙烯粒料。

[0056] 实施例10

[0057] 称取PP粉料100份、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯0.5份、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3份、N,N-双(十八烷基)羟胺0.06份、5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基)苯并呋喃-2(3H)-酮0.06份、4-巯基苯丁酸乙二醇酯0.1份及三(五氟苯)硼烷0.05份,经由高速混合机混合均匀,再通过双螺杆挤出机在各区温度为200~240℃条件下进行挤出,再由切粒机进行牵引切粒,制得改性聚丙烯粒料。

[0058] 对比例1

[0059] 称取PP粉料100份、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯0.5份及三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3份经由高速混合机混合均匀,再通过双螺杆挤出机在各区温度为200~240℃条件下进行挤出,再由切粒机进行牵引切粒,制得改性聚丙烯粒料。

[0060] 对比例2

[0061] 称取PP粉料100份、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯0.5份、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3份、N,N-双(十八烷基)羟胺0.06份及5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基)苯并呋喃-2(3H)-酮0.06份,经由高速混合机混合均匀,再通过双螺杆挤出机在各区温度为200~240℃条件下进行挤出,再由切粒机进行牵引切粒,制得改性聚丙烯粒料。

[0062] 对比例3

[0063] 称取PP粉料100份、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯0.5份、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3份、丁烷-1,4-二(3-(4巯基苯基)丙酸酯)0.1份及三(五氟苯)硼烷0.05份,经由高速混合机混合均匀,再通过双螺杆挤出机在各区温度为200~240℃条件下进行挤出,再由切粒机进行牵引切粒,制得改性聚丙烯粒料。

[0064] 根据GB/T 1040.1-2018和GB/1040.2-2006测试拉伸性能。

[0065] 根据GB/T 19466.6-2009测试氧化诱导期。

[0066] 根据GB/T 16422.2-1999,将样品置于氙灯黄变试验箱中照射500小时和1000小时,采用分光色差仪测试。

[0067] 实施例5~10和对比例1~3的性能测试结果如表1所示。

表 1

试样	拉伸强度 /MPa	弯曲模量 /MPa	黄变指数 $\Delta E/500h$	黄变指数 $\Delta E/1000h$
实施例 5	31.2	1020	0.61	0.81
实施例 6	32.2	1013	0.43	0.54
实施例 7	30.6	1024	0.69	0.88
实施例 8	31.6	1022	0.48	0.64
实施例 9	31.1	1011	0.35	0.51
实施例 10	32.6	1019	0.59	0.76
对比例 1	32.5	1023	11.22	16.13
对比例 2	31.6	1005	1.35	2.86
对比例 3	32.6	1025	1.41	2.96

[0068]

[0069] 如表1所示,实施例5~10和对比例1~3表现出良好的拉伸强度和模量,说明巯基苯类阻色剂添加不会对制品的机械性能造成明显的降低;对实施例和对比例的黄变指数进行对比,发现在500h或1000h的测试周期下,实施例的黄变指数均低于对比例,说明了本发明的耐着色抗氧化剂对塑料制品的黄变性能有提升作用,这是由于巯基苯类阻色剂的添加能够反应消除受阻酚抗氧化剂产生的对亚甲基苯醌有色物质,进一步的抑制了深色化合物的产生,从而达到有效抑制受阻酚类抗氧化剂在塑料制品中应用产生的黄变问题,提升添加受阻酚抗氧化剂的制品的色泽稳定性,延缓制品黄变的速度。

[0070] 对比例1仅在PP中添加受阻酚主抗氧化剂和亚磷酸酯辅抗氧化剂的复合助剂,其在加速老化测试中表现出明显的色泽不稳定性;对比例2在PP中添加了受阻酚主抗氧化剂、亚磷酸酯辅抗氧化剂以及苯并呋喃酮和羟胺类碳自由基捕获剂,测试结果表明碳自由基捕获剂能有效的捕获氧化过程中的碳自由基,抑制PP材料氧化变色;对比例3在PP中添加了受阻酚主抗氧化剂、亚磷酸酯辅抗氧化剂及巯基苯类阻色剂,其相较于对比例1其具有更良好的耐黄变性,说明巯基苯类阻色剂对PP材料的抗黄变性能具有提升作用。

[0071] 以上实施例仅为了清楚的说明本发明内容,本发明的实施方式并不限制于此。凡在本发明的精神与原则之内,所做的任何修改、替换、改进等均应包含在本发明的保护范围之内。