



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104395385 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201380033000. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 06. 25

C08K 5/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 5/01(2006. 01)

61/663, 643 2012. 06. 25 US

C08K 5/101(2006. 01)

C08K 5/13(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/134(2006. 01)

2014. 12. 22

C08K 5/18(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

F24J 2/00(2014. 01)

PCT/US2013/047631 2013. 06. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/004517 EN 2014. 01. 03

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 D·昌

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 刘彬

权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

由基于乙烯的聚合物组合物形成的板件

(57) 摘要

本发明提供板件,该板件包括至少以下组件:

a) 至少一个空心容器;b) 一个入口;c) 一个出口;且其中所述入口连接于所述至少一个空心容器的末端;所述出口连接于所述至少一个空心容器的另一末端;并且其中所述至少一个空心容器包括至少一个由组合物形成的组件,所述组合物包含以下组分:A) 基于乙烯的聚合物;B) 选自式1的化合物,如本申请所述;和C) 选自式2的化合物,如本申请所述;其中组分C与组分B的重量比(C/B) 大于或等于1。

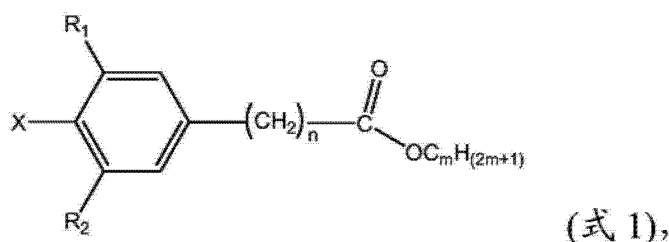
1. 一种板件,其包括至少以下组件:

- a) 至少一个空心容器;
- b) 一个入口;
- c) 一个出口;且

其中所述入口连接于所述至少一个空心容器的末端;所述出口连接于所述至少一个空心容器的另一末端;

并且其中所述至少一个空心容器包括至少一个由组合物形成的组件,所述组合物包含以下组分:

- A) 基于乙烯的聚合物;
- B) 选自式 1 的化合物:



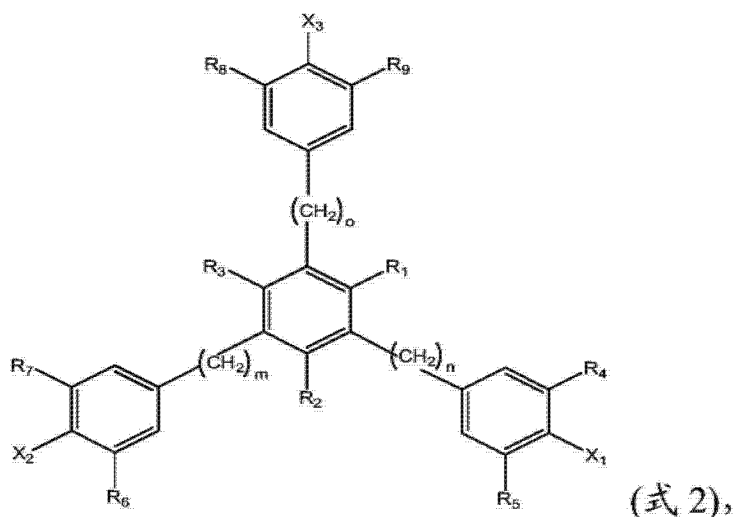
其中 R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基,

X 选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR' R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基, n 为 1 至 10, 且

m 为 10 至 30,

并且其中该化合物的存在量大于或等于 500ppm, 基于所述组合物的总重量;

C) 选自式 2 的化合物:



其中 R1、R2 和 R3 各自独立地选自 C1-C20 烷基;

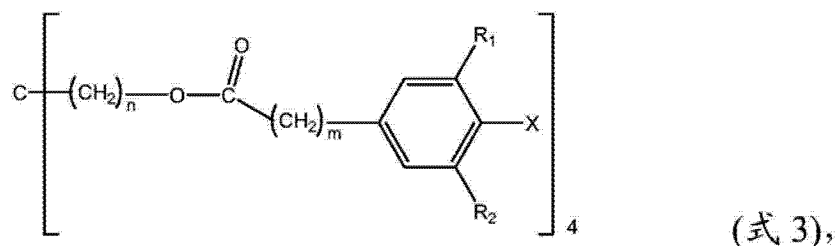
R4、R5、R6、R7、R8 和 R9 各自独立地选自 C1-C20 烷基,

X1、X2 和 X3 各自独立地选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR' R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基,

n 为 1 至 6,

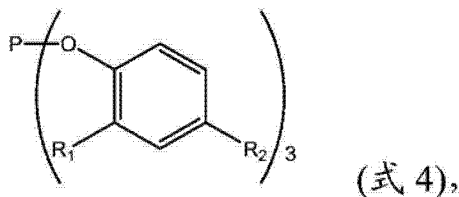
m 为 1 至 6, 且

- o 为 1 至 6；
 并且其中组分 C 与组分 B 的重量比 (C/B) 大于或等于 1。
2. 权利要求 1 的板件，其中所述至少一个空心容器的壁厚小于或等于 1mm。
3. 权利要求 1 或权利要求 2 的板件，其中所述至少一个空心容器的壁厚大于或等于 0.05mm。
4. 前述权利要求任一项的板件，其中所述至少一个空心容器的内径大于或等于 0.25 英寸。
5. 前述权利要求任一项的板件，其中所述板件包括至少两个空心容器。
6. 权利要求 5 的板件，其中所述至少两个空心容器以平行构造排列。
7. 前述权利要求任一项的板件，其中所述组合物包含大于或等于 50wt% 的所述基于乙烯的聚合物，基于所述组合物的重量。
8. 前述权利要求任一项的板件，其中对于所述组合物，C/B 的重量比为 1 至 6。
9. 前述权利要求任一项的板件，其中对于所述组合物，组分 B 的存在量为 500 至 2500ppm，基于所述组合物的重量。
10. 前述权利要求任一项的板件，其中对于所述组合物，组分 C 的存在量为 1000 至 3000ppm，基于所述组合物的重量。
11. 前述权利要求任一项的板件，其中所述组合物进一步包含选自式 3 的组分 D：



其中 R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基，
 X 选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR' R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基，
 n 为 1 至 10, 且
 m 为 1 至 10。

12. 前述权利要求任一项的板件，其中所述组合物进一步包含选自式 4 的组分 E：



其中 R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基。

由基于乙烯的聚合物组合物形成的板件

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请要求 2012 年 6 月 25 日提交的美国临时申请 61/663,643 的优先权。

背景技术

[0003] 用于游泳池加热和家用水加热的聚合物太阳能收集器现在代表了世界上数量众多的太阳能应用。通常选择热塑性材料而不选择热固性聚合物,是因为热塑性材料易于加工。聚丙烯通常用于太阳能电池板应用,是由于其高的拉伸强度、耐蠕变性、耐应力开裂性、耐疲劳性、耐全面腐蚀性 (total corrosion resistance)、加工性能和性价比的组合。但是,聚丙烯的一个问题是其容易降解 (例如,光,UV)。尽管,使用正确类型的炭黑,其可以屏蔽 UV,将其转化为加热,在引起聚合物链断裂和自由基形成之前,这两种现象会削弱聚合物,加速其失效。但是,炭黑通常为聚丙烯的降解助剂。聚丙烯的另一个问题是其较差的耐氯水性能。通常,将约 1wt% (例如,10,000ppm) 或更多的抗氧化剂添加剂包添加到聚丙烯中以改善其耐氯性能。聚丙烯的低温展性或耐冲击性也存在问题,因为很多太阳能水加热系统用于沙漠 (dessert) 地区,其中在沙漠地区中在一天 24 小时的过程中随着太阳的升降存在显著的温度梯度。因此,需要由聚合物组合物制备的新型太阳能电池板,可以具有改善的耐 UV 性能,改善的耐低温冲击性,和改善的耐候性。这些需要和其它需要由以下叙述的本发明所满足。

发明内容

[0004] 本发明提供一种板件,其包括至少以下组件:

[0005] a) 至少一个空心容器;

[0006] b) 一个入口;

[0007] c) 一个出口;且

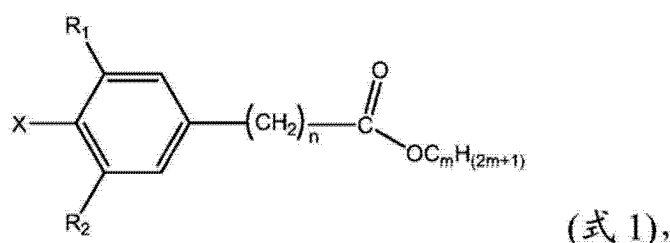
[0008] 其中所述入口连接于所述至少一个空心容器的末端;所述出口连接于所述至少一个空心容器的另一末端;

[0009] 并且其中所述至少一个空心容器包括至少一个由组合物形成的组件,所述组合物包含以下组分:

[0010] A) 基于乙烯的聚合物;

[0011] B) 选自式 1 的化合物:

[0012]



[0013] 其中 R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基,

[0014] X 选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR' R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基,

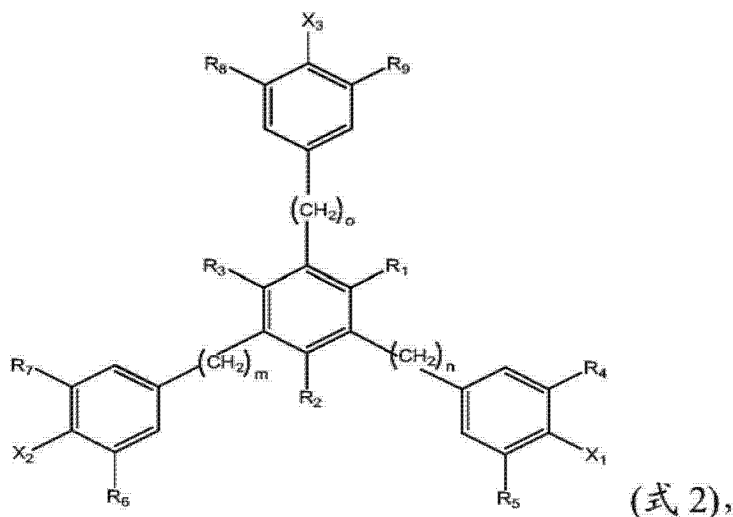
[0015] n 为 1 至 10, 且

[0016] m 为 10 至 30,

[0017] 并且其中该化合物的存在量大于或等于 500ppm, 基于所述组合物的总重量;

[0018] C) 选自式 2 的化合物:

[0019]



[0020] 其中 R1、R2 和 R3 各自独立地选自 C1-C20 烷基;

[0021] R4、R5、R6、R7、R8 和 R9 各自独立地选自 C1-C20 烷基,

[0022] X1、X2 和 X3 各自独立地选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR' R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基,

[0023] n 为 1 至 6,

[0024] m 为 1 至 6, 且

[0025] o 为 1 至 6;

[0026] 并且其中组分 C 与组分 B 的重量比 (C/B) 大于或等于 1。

附图说明

[0027] 图 1A 是多管角板 (multiple tube angular panel) 的顶视图。

[0028] 图 1B 是多管角板的剖面图。

[0029] 图 2A 是矩形箱板 (tank panel) 的顶视图。

[0030] 图 2B 是矩形箱板的剖面图。

[0031] 图 3A 是角箱板件 (angular tank panel) 的顶视图。

[0032] 图 3B 是角箱板件的剖面图。

[0033] 图 4 是包含螺旋管的板件的顶视图。

[0034] 图 5 是用于太阳能电池板机构的包含五个空心管、一个入口管和一个出口管的板件的示意图。参见实验部分 - 板件。

具体实施方式

[0035] 如上讨论,本发明提供一种板件,其包括至少以下组件:

[0036] a) 至少一个空心容器;

[0037] b) 一个入口;

[0038] c) 一个出口;且

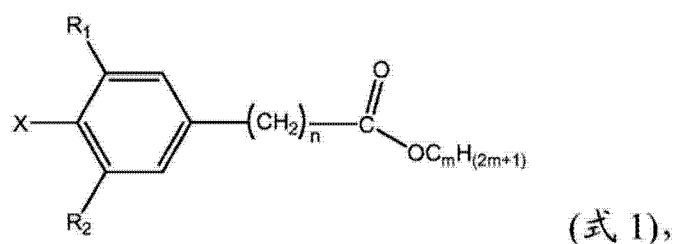
[0039] 其中所述入口连接于所述至少一个空心容器的末端;所述出口连接于所述至少一个空心容器的另一末端;

[0040] 并且其中所述至少一个空心容器包括至少一个由组合物形成的组件,所述组合物包含以下组分:

[0041] A) 基于乙烯的聚合物;

[0042] B) 选自式 1 的化合物:

[0043]



[0044] 其中 R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基,

[0045] X 选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR' R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基,

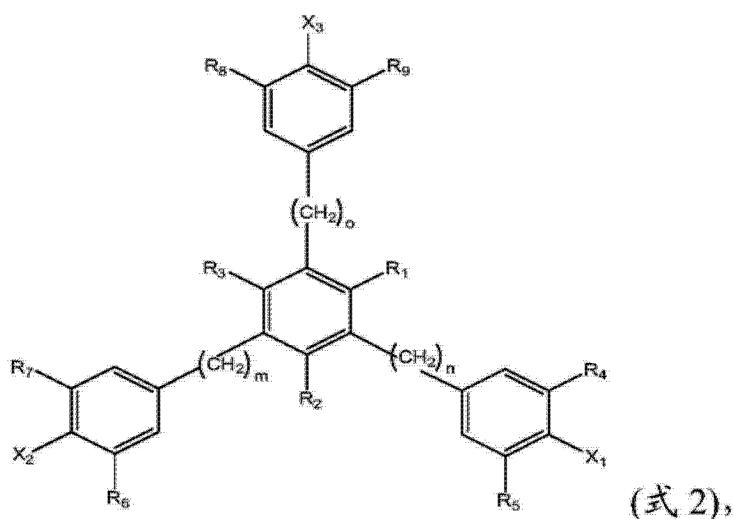
[0046] n 为 1 至 10, 且

[0047] m 为 10 至 30,

[0048] 并且其中该化合物的存在量大于或等于 500ppm, 基于所述组合物的总重量;

[0049] C) 选自式 2 的化合物:

[0050]



[0051] 其中 R1、R2 和 R3 各自独立地选自 C1-C20 烷基;

[0052] R4、R5、R6、R7、R8 和 R9 各自独立地选自 C1-C20 烷基,

[0053] X1、X2 和 X3 各自独立地选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR' R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基,

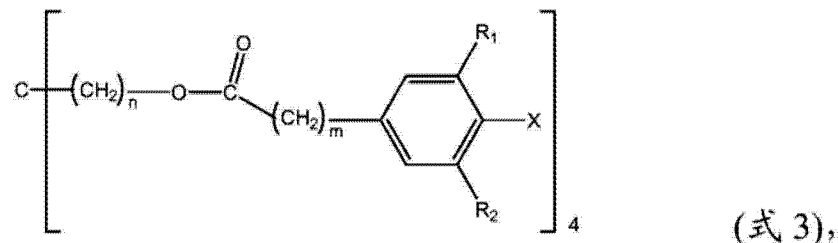
- [0054] n 为 1 至 6,
- [0055] m 为 1 至 6, 且
- [0056] o 为 1 至 6;
- [0057] 并且其中组分 C 与组分 B 的重量比 (C/B) 大于或等于 1。
- [0058] 本发明的板件可以包括两种或更多种本申请所述实施方式的组合。
- [0059] 在一种实施方式中, 至少一个空心容器的壁厚小于或等于 1mm, 进一步小于或等于 0.7mm, 进一步小于或等于 0.5mm。在进一步的实施方式中, 至少一个空心容器是管状物。
- [0060] 在一种实施方式中, 至少一个空心容器的壁厚大于或等于 0.050mm, 进一步大于或等于 0.075mm。在进一步的实施方式中, 至少一个空心容器是管状物。
- [0061] 在一种实施方式中, 至少一个空心容器的内径大于或等于 0.25 英寸, 进一步大于或等于 0.50 英寸。在进一步的实施方式中, 至少一个空心容器是管状物。
- [0062] 在一种实施方式中, 至少一个空心容器的总表面积大于或等于 12 平方英尺。在进一步的实施方式中, 至少一个空心容器是管状物。
- [0063] 在一种实施方式中, 至少一个空心容器是形式为螺旋管。
- [0064] 在一种实施方式中, 至少一个空心容器通过热熔合 (heat fusion)、插入配件 (insertion fitting)、或其组合连接于入口。如本申请使用, 术语“入口”是指其中水从外部源进入板件的工具 (例如, 装置)。入口是与至少一个空心容器相独立的组件。
- [0065] 在一种实施方式中, 入口的主轴的方向垂直于至少一个空心容器的主轴。在进一步的实施方式中, 入口和至少一个空心容器都各自独立地为管状物的形式。
- [0066] 在一种实施方式中, 至少一个空心容器通过热熔合、插入配件、或其组合连接于出口。如本申请使用, 术语“出口”是指其中水离开板件的工具 (例如, 装置)。出口是与至少一个空心容器相独立的组件。
- [0067] 在一种实施方式中, 出口的主轴的方向垂直于至少一个空心容器的主轴。在进一步的实施方式中, 出口和至少一个空心容器都各自独立地为管状物的形式。
- [0068] 在一种实施方式中, 入口是圆柱形容器。在进一步的实施方式中, 入口是管状物。
- [0069] 在一种实施方式中, 出口是圆柱形容器。在进一步的实施方式中, 出口是管状物。
- [0070] 在一种实施方式中, 入口由与用于形成出口的组合物相同的组合物形成。
- [0071] 在一种实施方式中, 入口由与用于形成至少一个空心容器的组合物相同的组合物形成。在进一步的实施方式中, 出口由与用于形成入口的组合物相同的组合物形成。
- [0072] 在一种实施方式中, 出口由与用于形成至少一个空心容器的组合物相同的组合物形成。在进一步的实施方式中, 入口由与用于形成出口的组合物相同的组合物形成。
- [0073] 空心容器可以包括两种或更多种如本申请所述的实施方式的组合。
- [0074] 入口可以包括两种或更多种如本申请所述的实施方式的组合。
- [0075] 出口可以包括两种或更多种如本申请所述的实施方式的组合。
- [0076] 在一种实施方式中, 板件包括至少两个空心容器, 进一步为至少两个管状物。在进一步的实施方式中, 至少两个空心容器 (进一步为至少两个管状物) 以平行构造排列。
- [0077] 在一种实施方式中, 对于组合物, C/B 的重量比为 1 至 6。
- [0078] 在一种实施方式中, 对于组合物, C/B 的重量比大于 1。
- [0079] 在一种实施方式中, 对于组合物, 组分 B 的存在量为 500 至 2500ppm, 基于所述组合

物的重量。

[0080] 在一种实施方式中,对于组合物,组分 C 的存在量为 1000 至 3000ppm,基于所述组合物的重量。

[0081] 在一种实施方式中,组合物进一步包含选自式 3 的组分 D:

[0082]



[0083] 其中 R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基,

[0084] X 选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR' R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基,

[0085] n 为 1 至 10, 且

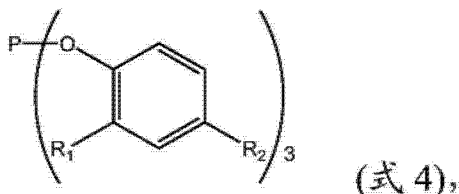
[0086] m 为 1 至 10。

[0087] 在一种实施方式中,“组分 D 与组分 B 的重量比”(D/B) 为 0.5 至 2.5, 或为 1 至 2.0, 或为 1.3 至 1.6。

[0088] 在一种实施方式中,组分 D 的存在量为 500 至 2500ppm, 基于所述组合物的重量。

[0089] 在一种实施方式中,组合物进一步包含选自式 4 的组分 E:

[0090]



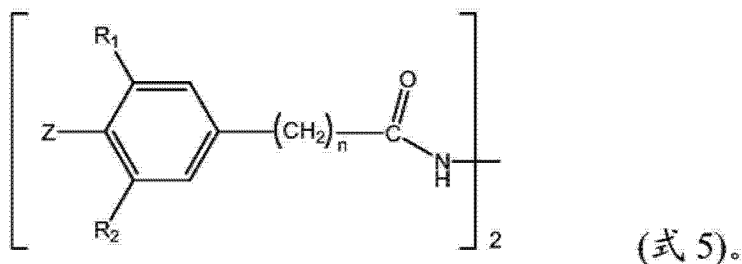
[0091] 其中 R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基。

[0092] 在一种实施方式中,“组分 E 与组分 B 的重量比”(E/B) 为 0.5 至 2, 或为 0.8 至 1.5, 或为 0.9 至 1.3。

[0093] 在一种实施方式中,组分 E 的存在量为 500 至 1500ppm, 基于所述组合物的重量。

[0094] 在一种实施方式中,组合物进一步包含选自式 5 的组分 F:

[0095]



[0096] 其中 R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基;

[0097] Z 选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR' R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基

基;且 n 为 1 至 10。

[0098] 在一种实施方式中,组合物包含大于或等于 50wt% 的基于乙烯的聚合物,基于所述组合物的重量。在进一步的实施方式中,组合物包含大于或等于 70wt%、进一步为大于或等于 90wt% 的基于乙烯的聚合物,基于所述组合物的重量。

[0099] 在一种实施方式中,组合物进一步包含炭黑。适宜的炭黑包括但不限于, N-110, N-220, N-330 和 N-550 (购自 Evonik, Cabot, Columbia)。

[0100] 组合物可以包括两种或更多种如本申请所述的实施方式的组合。

[0101] 在一种实施方式中,对于组合物,基于乙烯的聚合物的密度为 0.930 至 0.960g/cc,进一步为 0.940 至 0.960g/cc ($1\text{cc} = 1\text{cm}^3$)。

[0102] 在一种实施方式中,基于乙烯的聚合物的密度为 0.940 至 0.955g/cc,进一步为 0.945 至 0.955g/cc ($1\text{cc} = 1\text{cm}^3$)。

[0103] 在一种实施方式中,基于乙烯的聚合物的熔体指数 (I₂) 为 0.01 至 5g/10min,进一步为 0.02 至 4g/10min,进一步为 0.05 至 2g/10min。

[0104] 在一种实施方式中,基于乙烯的聚合物的高载荷熔体指数 (I₂₁) 为 1 至 15g/10min,或为 2 至 12g/10min,或为 3 至 10g/10min。

[0105] 在一种实施方式中,基于乙烯的聚合物的分子量分布为 10 至 30,或为 12 至 28,或为 15 至 25,通过常规 GPC 测定。

[0106] 在一种实施方式中,基于乙烯的聚合物是包含至少两种聚合物的共混物。在进一步的实施方式中,基于乙烯的聚合物各自独立地为乙烯 / α -烯烃互聚物,优选为乙烯 / α -烯烃共聚物。适宜的 α -烯烃包括,例如,丙烯,1-丁烯,1-己烯和 1-辛烯,进一步为 1-己烯和 1-辛烯。

[0107] 在一种实施方式中,基于乙烯的聚合物是乙烯 / α -烯烃互聚物,优选为乙烯 / α -烯烃共聚物。适宜的 α -烯烃包括,例如,丙烯,1-丁烯,1-己烯和 1-辛烯,进一步为 1-己烯和 1-辛烯。在进一步的实施方式中,基于乙烯的聚合物进一步包括聚乙烯均聚物。

[0108] 在一种实施方式中,基于乙烯的聚合物是多峰聚合物。

[0109] 在一种实施方式中,基于乙烯的聚合物是双峰聚合物。

[0110] 在一种实施方式中,基于乙烯的聚合物是单峰聚合物。

[0111] 基于乙烯的聚合物可以包括两种或更多种如本申请所述的实施方式。

[0112] 适宜的基于乙烯的聚合物包括但不限于, DGD A-2399PE-RT 树脂,其购自 The Dow Chemical Company。

[0113] 组合物可以包括两种或更多种如本申请所述的实施方式。

[0114] 在一种实施方式中,板件包括至少一个有角端。例如,参见图 1A。

[0115] 在一种实施方式中,板件是矩形箱板。例如,参见图 2A。

[0116] 在一种实施方式中,板件是包括至少一个有角端的箱板。例如,参见图 3A。

[0117] 在一种实施方式中,板件进一步包括至少一个空心容器,所述空心容器包括至少一个由包含基于丙烯的聚合物的组合物形成的组件。

[0118] 在一种实施方式中,板件包括至少一个螺旋管。例如,参见图 4。

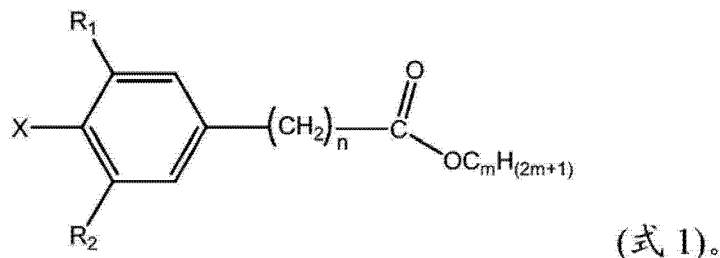
[0119] 在一种实施方式中,板件是太阳能电池板。

[0120] 本发明的板件可以包括两种或更多种如本申请所述的实施方式的组合。

[0121] 抗氧化剂

[0122] 抗氧化剂包括但不限于下式 1-5。式 1 如下所示：

[0123]



[0124] 在式 1 中, R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基；

[0125] X 选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR'R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基；

[0126] n 为 1 至 10；且

[0127] m 为 10 至 30。

[0128] C1-C20 烷基的实例包括但不限于, 甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 新戊基, 正己基, 和环己基。

[0129] 在一种实施方式中, 在式 1 中, R1 和 R2 各自独立地为 C1-C10 烷基, C1-C6 烷基, C1-C4 烷基, C2-C4 烷基, 或 C3-C4 烷基。在进一步的实施方式中, R1 和 R2 各自独立地为 C4 烷基。

[0130] 在一种实施方式中, 在式 1 中, R1 和 R2 各自独立地选自正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基。在进一步的实施方式中, R1 和 R2 各自为叔丁基。

[0131] 在一种实施方式中, 在式 1 中, R1 和 R2 是相同的烷基取代基。

[0132] 在一种实施方式中, 在式 1 中, X 选自 Cl, Br 或 OH。在进一步的实施方式中, X 选自 Cl 或 OH。在进一步的实施方式中, X 为 OH。

[0133] 在一种实施方式中, 在式 1 中, n 为 1-5。在进一步的实施方式中, n 为 1 至 2。在进一步的实施方式中, n 为 2。

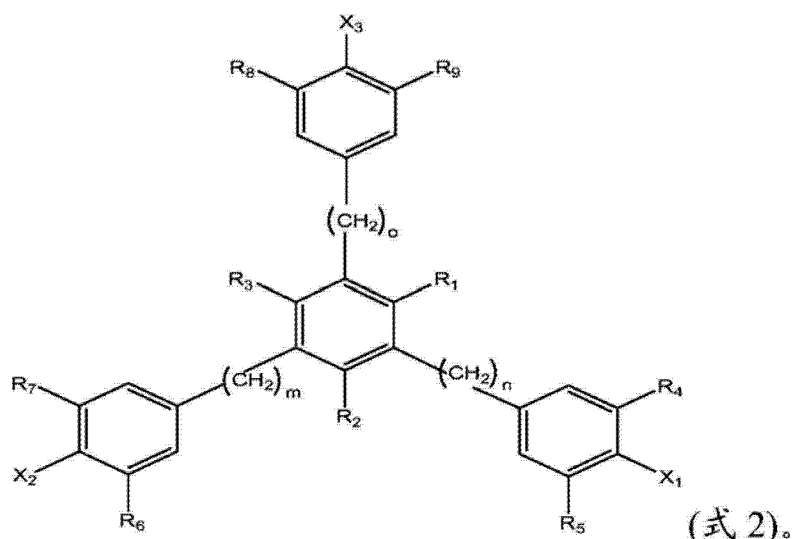
[0134] 在一种实施方式中, 在式 1 中, m 为 15-20。在进一步的实施方式中, m 为 18。

[0135] 在一种实施方式中, 式 1 为 3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸十八烷基酯 (CAS 002082-79-3), 作为 IRGANOX 1076 购得。

[0136] 式 1 的结构可以包括以上实施方式中两种或更多种的组合。

[0137] 式 2 如下所示：

[0138]



[0139] 在式 2 中, R₁、R₂ 和 R₃ 各自独立地选自 C₁-C₂₀ 烷基;

[0140] R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 各自独立地选自 C₁-C₂₀ 烷基;

[0141] X₁、X₂ 和 X₃ 各自独立地选自 C₁, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR'R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C₁-C₆ 烷基;

[0142] n 为 1 至 6;

[0143] m 为 1 至 6; 且

[0144] o 为 1 至 6。

[0145] C₁-C₂₀ 烷基的实例包括但不限于, 甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 新戊基, 正己基, 和环己基。

[0146] 在一种实施方式中, 在式 2 中, R₁、R₂ 和 R₃ 各自独立地为 C₁-C₁₀ 烷基, C₁-C₅ 烷基, C₁-C₄ 烷基, C₁-C₃ 烷基, 或 C₁-C₂ 烷基。在进一步的实施方式中, R₁、R₂ 和 R₃ 各自独立地为 C₁ 烷基。

[0147] 在一种实施方式中, 在式 2 中, R₁、R₂ 和 R₃ 各自独立地选自甲基或乙基。在进一步的实施方式中, R₁、R₂ 和 R₃ 各自为甲基。

[0148] 在一种实施方式中, 在式 2 中, R₁、R₂ 和 R₃ 是相同的烷基取代基。

[0149] 在一种实施方式中, 在式 2 中, R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 各自独立地选自 C₁-C₁₀ 烷基, C₁-C₆ 烷基, C₁-C₄ 烷基, C₂-C₄ 烷基, 或 C₃-C₄ 烷基。在进一步的实施方式中, R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 各自独立地为 C₄ 烷基。

[0150] 在一种实施方式中, 在式 2 中, R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 各自独立地选自正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基。在进一步的实施方式中, R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 各自为叔丁基。

[0151] 在一种实施方式中, 在式 2 中, R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 是相同的烷基取代基。

[0152] 在一种实施方式中, 在式 2 中, X₁、X₂ 和 X₃ 各自独立地选自 C₁, Br 或 OH。在进一步的实施方式中, X₁、X₂ 和 X₃ 各自独立地选自 C₁ 或 OH。在进一步的实施方式中, X₁、X₂ 和 X₃ 各自为 OH。

[0153] 在一种实施方式中, 在式 2 中, X₁、X₂ 和 X₃ 是相同的取代基。

[0154] 在一种实施方式中, 在式 2 中, n 为 1-4。在进一步的实施方式中, n 为 1 至 2。在进一步的实施方式中, n 为 1。

[0155] 在一种实施方式中,在式 2 中,m 为 1-4。在进一步的实施方式中,m 为 1 至 2。在进一步的实施方式中,m 为 1。

[0156] 在一种实施方式中,在式 2 中,o 为 1-4。在进一步的实施方式中,o 为 1 至 2。在进一步的实施方式中,o 为 1。

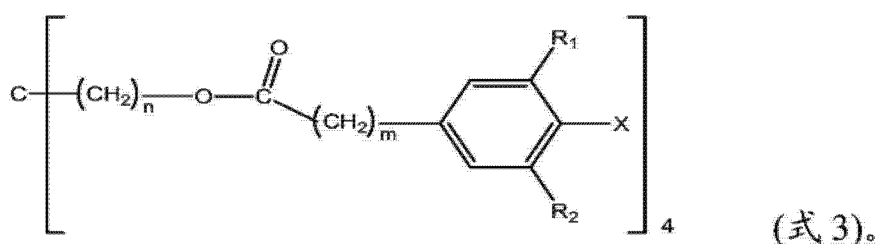
[0157] 在一种实施方式中,在式 2 中,m = n = o。

[0158] 在一种实施方式中,式 2 为 1, 3, 5- 三甲基 -2, 4, 6- 三 (3, 5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基) 苯 (IRGANOX 1330)。

[0159] 式 2 的结构可以包括以上实施方式中两种或更多种的组合。

[0160] 式 3 如下所示:

[0161]



[0162] 在式 3 中,R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基;

[0163] X 选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR' R'',其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基;

[0164] n 为 1 至 10 ;且

[0165] m 为 1 至 10。

[0166] C1-C20 烷基的实例包括但不限于,甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,新戊基,正己基,和环己基。

[0167] 在一种实施方式中,在式 3 中,R1 和 R2 各自独立地为 C1-C10 烷基,C1-C6 烷基,C1-C4 烷基,C2-C4 烷基,或 C3-C4 烷基。在进一步的实施方式中,R1 和 R2 各自独立地为 C4 烷基。

[0168] 在一种实施方式中,在式 3 中,R1 和 R2 各自独立地选自正丁基,仲丁基,异丁基,叔丁基。在进一步的实施方式中,R1 和 R2 各自为叔丁基。

[0169] 在一种实施方式中,在式 3 中,R1 和 R2 是相同的烷基取代基。

[0170] 在一种实施方式中,在式 3 中,X 选自 Cl, Br 或 OH。在进一步的实施方式中,X 选自 Cl 或 OH。在进一步的实施方式中,X 为 OH。

[0171] 在一种实施方式中,在式 3 中,n 为 1 至 6。在进一步的实施方式中,n 为 1 至 4。在进一步的实施方式中,n 为 1 至 2。在进一步的实施方式中,n 为 1。

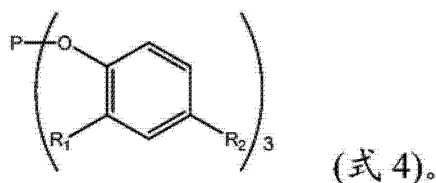
[0172] 在一种实施方式中,在式 3 中,m 为 1 至 6。在进一步的实施方式中,m 为 1 至 4。在进一步的实施方式中,m 为 1 至 2。在进一步的实施方式中,m 为 2。

[0173] 在一种实施方式中,式 3 为 IRGANOX 1010 (四 (3-(3, 5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸季戊四醇酯) (CAS 6683-19-8))。

[0174] 式 3 的结构可以包括以上实施方式中两种或更多种的组合。

[0175] 式 4 如下所示:

[0176]



[0177] 在式 4 中, R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基。

[0178] C1-C20 烷基的实例包括但不限于, 甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 新戊基, 正己基, 和环己基。

[0179] 在一种实施方式中, 在式 4 中, R1 和 R2 各自独立地为 C1-C10 烷基, C1-C6 烷基, C1-C4 烷基, C2-C4 烷基, 或 C3-C4 烷基。在进一步的实施方式中, R1 和 R2 各自独立地为 C4 烷基。

[0180] 在一种实施方式中, 在式 4 中, R1 和 R2 各自独立地选自正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基。在进一步的实施方式中, R1 和 R2 各自为叔丁基。

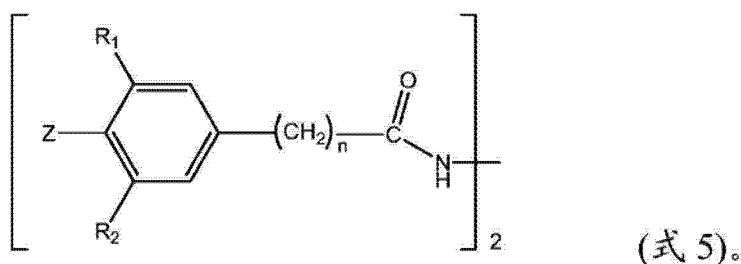
[0181] 在一种实施方式中, 在式 4 中, R1 和 R2 是相同的烷基取代基。

[0182] 在一种实施方式中, 式 4 为磷酸三-(2, 4-二-叔丁基苯基) 酯 (CAS31570-04-4), 作为 IRGAFOS 168 购得。

[0183] 式 4 的结构可以包括以上实施方式中两种或更多种的组合。

[0184] 式 5 如下所示:

[0185]



[0186] 在式 5 中, R1 和 R2 各自独立地选自 C1-C20 烷基;

[0187] Z 选自 Cl, Br, I, F, OH, NH₂, NHR' 或 NR' R'', 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C6 烷基; 且

[0188] n 为 1 至 10。

[0189] C1-C20 烷基的实例包括但不限于, 甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 新戊基, 正己基, 和环己基。

[0190] 在一种实施方式中, 在式 5 中, R1 和 R2 各自独立地为 C1-C10 烷基, C1-C6 烷基, C1-C4 烷基, C2-C4 烷基, 或 C3-C4 烷基。在进一步的实施方式中, R1 和 R2 各自独立地为 C4 烷基。

[0191] 在一种实施方式中, 在式 5 中, R1 和 R2 各自独立地选自正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基。在进一步的实施方式中, R1 和 R2 各自为叔丁基。

[0192] 在一种实施方式中, 在式 5 中, R1 和 R2 是相同的烷基取代基。

[0193] 在一种实施方式中, 在式 5 中, Z 选自 Cl, Br 或 OH。在进一步的实施方式中, Z 选自 Cl 或 OH。在进一步的实施方式中, Z 为 OH。

[0194] 在一种实施方式中, 在式 5 中, n 为 1 至 5。在进一步的实施方式中, n 为 1 至 2。

在进一步的实施方式中, n 为 2。

[0195] 在一种实施方式中, 式 5 为 IRGANOX MD-1024(2', 3-二[[3-[3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基]丙酰基]]丙酰肼。(CAS 32687-78-8))。

[0196] 式 5 的结构可以包括以上实施方式中两种或更多种的组合。

[0197] 另外的抗氧化剂包括 1, 3, 5-三(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-1, 3, 5-三嗪-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-三酮(CAS 2767-62-6), 作为 IRGANOX 3114 购得; 1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基苄基)-1, 3, 5-三嗪-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-三酮(CAS 040601-76), 作为 CYANOX 1790 购得(CyTech Industries); 亚乙基二(氧基亚乙基)二-(3-(5-叔丁基-4-羟基-间-甲苯基)-丙酸酯)(CAS 36443-68-2), 作为 IRGANOX 245 购得; 1, 6-六亚甲基二(3, 5-二(叔)-丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)(CAS 35074-77-2), 作为 IRGANOX 259 购得; 硫代二亚乙基二[3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](CAS 41484-35-9), 作为 IRGANOX 1035; DOVERFOS 9228 购得; 2, 2'-乙二酰基二氨基二[3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸乙酯](作为 NAUGARD XL1 购得); 及其混合物。

[0198] 加工助剂、UV 稳定剂、其它抗氧化剂、颜料或着色剂也可以有利地用于本发明的组合物。

[0199] 定义

[0200] 除非指出, 从上下文暗示或现有技术惯例, 所有的份和百分比均基于重量, 而且所有的测试方法是与本申请的提交日期同步的。

[0201] 术语“组合物”, 如本申请所使用, 包括构成组合物的物质的混合物、以及由组合物的各物质形成的反应产物和分解产物。

[0202] 术语“聚合物”, 如本申请所使用, 表示通过使单体聚合制备的高分子化合物, 而不管所述单体是否为相同或不同的类型。通称术语聚合物因此包括术语均聚物(用来指仅由一种类型的单体制备的聚合物, 应理解痕量杂质可以混入到聚合结构中)、和由以下定义的术语互聚物。痕量的杂质可以混入到聚合物中和/或本体聚合物内。

[0203] 术语“互聚物”, 如本申请所使用, 表示通过至少两种不同类型单体的聚合制备的聚合物。通称术语互聚物因此包括共聚物(其用来指由两种不同类型的单体制备的聚合物)、和由多于两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0204] 术语“基于烯烃的聚合物”, 如本申请所使用, 表示聚合物, 其包括呈聚合形式的超过一半量的烯烃单体例如乙烯或丙烯(基于聚合物的重量), 并且任选地可以包括一种或多种共聚单体。

[0205] 术语“基于乙烯的聚合物”, 如本申请所使用, 表示聚合物, 其包括呈聚合形式的超过一半量的乙烯单体(基于聚合物的重量), 并且任选地可以包括一种或多种共聚单体。

[0206] 术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”, 如本申请所使用, 表示互聚物, 其包括呈聚合形式的超过一半量的乙烯单体(基于互聚物的重量)、和至少一种 α -烯烃。

[0207] 术语“乙烯/ α -烯烃共聚物”, 如本申请所使用, 表示共聚物, 其包括呈聚合形式的超过一半量的乙烯单体(基于共聚物的重量), 和 α -烯烃, 作为仅有的两种单体类型。

[0208] 术语“基于丙烯的聚合物”, 如本申请所使用, 表示聚合物, 其包括呈聚合形式的超过一半量的丙烯单体(基于聚合物的重量), 并且任选地可以包括一种或多种共聚单体。

[0209] 术语“熔融加工”, 如本申请所使用, 表示下述的任何工艺, 在该工艺中使聚合物软

化或熔融,例如挤出,制粒,吹制膜和流延,热成型,以聚合物熔体形式混配等。

[0210] 术语“共混物”或“聚合物共混物”,如本申请所使用,表示两种或更多种聚合物的混合物。这样的共混物可以是或可以不是溶混的。这样的共混物可以是或可以不是相分离的。这样的共混物可以包含或不包含一种或多种微区构造,如由透射电子波谱法、光散射、x-射线散射、以及本领域已知的任何其它方法所确定的。

[0211] 术语“包含”、“包括”、“具有”以及它们的派生词不排除任何另外的组分、步骤或过程的存在,而不管本申请是否特别披露过它们。为消除任何疑问,除非说明,否则所有本申请要求的使用术语“包括”的组合物可以包括任何附加的添加剂、辅料、或化合物(不管是否为聚合的)。相反,除了对于操作性能不必要的那些,术语“基本上由...组成”将任何其它组分、步骤或过程排除在任何以下叙述的范围之外。术语“由...组成”不包括未特别描述或列出的任何组分、步骤或过程。

[0212] 试验方法

[0213] 树脂密度通过阿基米德排水法, ASTM D 792, 方法 B, 在异丙醇中测量。测量之前在 23℃ 的异丙醇浴中调节 8 分钟以达到热平衡之后, 在模塑后一小时之内测量样本。样本根据 ASTM D-4703-00, 附件 A 压塑, 其中根据规程 C, 最初的五分钟加热时间在约 190℃, 和使用 15℃/min 的冷却速率。将各个样本在压机中冷却至 45℃, 然后连续冷却直至“冷至可以触摸”。

[0214] 熔体指数测量根据 ASTM D-1238, 条件 190℃/2.16kg 和条件 190℃/21.6kg 进行, 其分别称为 I_2 和 I_{21} 。

[0215] 凝胶渗透色谱法

[0216] 色谱系统由 Polymer Laboratories 型号 PL-210 或 Polymer Laboratories 型号 PL-220 组成。柱和传送带隔室在 140℃ 运行。使用的柱为 3 个 Polymer Laboratories 10-微米 Mixed-B 柱。溶剂为 1, 2, 4-三氯苯。将样品以“0.1 克聚合物在 50 毫升溶剂中”的浓度制备。用于制备样品的溶剂包含“200ppm 的丁基化羟基甲苯 (BHT)”。通过在 160℃ 轻微搅拌 2 小时来制备样品。注入体积为 100 微升, 流速为 1.0 毫升/分钟。

[0217] 对 GPC 柱组件的校正利用 21 个窄分子量分布的聚苯乙烯标准物进行, 该标准物的分子量为 580 至 8,400,000, 其以 6 种“鸡尾酒”混合物的形式布置, 其中各单个分子量之间间隔至少为 10 倍。标准物购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000kg/mol 以在“50 毫升溶剂中 0.025 克”制备聚苯乙烯标准物, 对于分子量小于 1,000kg/mol 以“在 50 毫升溶剂中 0.05 克”制备聚苯乙烯标准物。在 80℃ 温和搅拌 30 分钟将聚苯乙烯标准物溶解。首先试验窄标准物混合物, 并按“最高分子量组分”递减的顺序, 以使降解最小化。利用下面的方程将聚苯乙烯标准峰分子量转化为聚乙烯分子量, $M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$, 其中 M 是分子量, A 的值为 0.431, B 等于 1.0。聚乙烯当量分子量校正使用 VISCOTEK TriSEC 软件版本 3.0 进行。

[0218] 通过以下实施例进一步说明本发明, 但是, 不应该认为其限制本发明。

[0219] 试验

[0220] 组合物 1: 基于乙烯的聚合物 ($I_2 = 0.08\text{g}/10\text{min}$, $I_{21} = 6-8\text{g}/10\text{min}$, 密度 = $0.950\text{g}/\text{cc}$) 连同 1160ppm IRGAFOS 168, 2200ppm IRGANOX 1330, 1760ppm IRGANOX 1010, 1000ppm IRGANOX 1076, 和 1000ppm IRGANOX1024MD。

[0221] 以上组合物各自如下制备:将添加剂(各自以上述指定的 ppm 量计)和基于乙烯的聚合物熔融混合,将最终组合物制粒。将每种组合物挤出形成管状物(半英寸 IPS 管)。

[0222] 缓慢开裂增长(SCG)耐受性(ASTM F-1473)-PENT 值

[0223] 组合物 1:PENT 大于 10,000 小时。

[0224] 商业 PP(基于丙烯的聚合物):PENT 小于 1 小时。

[0225] 挤出实施例

[0226] 将管状物在 AMERICAN MAPLAN(60mm 机筒,30/1L/D)挤出生产线上挤出,该生产线装备有用于制造标称 1/2 英寸 IPS(铁管尺寸),SDR 11 管的管模头。在管挤出之前,使用 INOEX 进料器/共混机系统将树脂(组合物 1,其最终密度为 0.947-0.951g/cc(1cc = 1cm³),和最终 I21 为 6-8g/10min)与炭黑母批料共混。炭黑母批料包含在 LLDPE 载体树脂中的“35wt%炭黑”。将炭黑母批料(6.5wt%)添加到组合物 1,使得在最终管材中存在 2.25wt%的炭黑。

[0227] 挤出机温度分布和加工条件在以下实施例中给出。真空定径方法(vacuum sizing method)用于确定管状物的尺寸。另外的冷却水箱用于使管状物完全凝固。冷却水温度为约 55-60° F。对于产生的管状物尺寸,变速拉具在恒定的速度条件下运行。

[0228] 典型的挤出条件如下。

[0229]

机筒温度:	400°F
模头温度:	410°F
熔融温度:	405°F
放大量(Amp Load):	55%

[0230]

排出压力:	1580 psi
输出率:	225 lbs/hr
管状物 O.D.:	1/2 英寸 IPS。

[0231] 根据 ASTM D2513,1/2” IPS 的 OD 为 0.842”,其中壁为 0.076”。

[0232] 尺寸:SDR 11

[0233] 板件

[0234] 五个空心管在卡纸片(sheet of cardboard)上以近似平行的方向排列。每个管的长度为“47 英寸”,和 I.D.(内径)为“0.682 英寸(17.3mm)”。每个管的 OD(外径)为“0.842 英寸(21.3mm)”。每个管连接于入口管,以及在其另一端的出口管。入口管和出口管都具有以下尺寸:OD = 0.842 英寸,长度 = 14 英寸。

[0235] 板件构造示意性地示于图 5。如下检验该板件可否用作太阳能电池板:当水进入板件时和当水离开板件时,测量水的温度。变速泵用于将水泵送进入口管。水流动通过每个空心管,并进入出口管,将其收集进容器。两个热电偶分别位于蓄水池和板件出口,如图 5 所示。测量蓄水池中水的水温(入口温度)和板件出口中的水温(出口温度),结果显示于以下表 1。在表 1 中指定的当日时间获取每个温度。INFRARED 温度计用于测量在阳光下

的炭黑板件的外部温度（炭黑管状物外部温度；在板件上的 3 至 5 个位置测量温度，报告平均值）。从表 1 可以看出，本发明的板件是有效的太阳能电池板，能够加热流动通过板件的水。

[0236] 表 1

[0237]

日期	当日时间	环境温度(°F)	炭黑管状物外部温度(在水流动之前)(°F)	水流动速率(ml/min)	水入口温度(°F)	水出口温度(°F)	ΔT (°F)
5/25/2012 晴朗 (少云)	3:35 PM	88.7 (31.5°C)	118 (47.8°C)	102	77.6 (25.3°C)	94.1 (34.5°C)	16.5 (9.2°C)
	4:09 PM	89.2 (31.8°C)	118 (47.8°C)	195	77.6 (25.3°C)	91.9 (33.3°C)	14.3 (8.0°C)
	4:41 PM	89.3 (31.8°C)	118 (47.8°C)	310	77.6 (25.3°C)	87.8 (31.0°C)	10.2 (5.7°C)
	5:17 PM	89.4 (31.9°C)	118 (47.8°C)	420	77.6 (25.3°C)	86.0 (30.0°C)	8.4 (4.7°C)
	5:44 PM	89.4 (31.9°C)	118 (47.8°C)	515	77.6 (25.3°C)	85.1 (29.5°C)	7.5 (4.2°C)

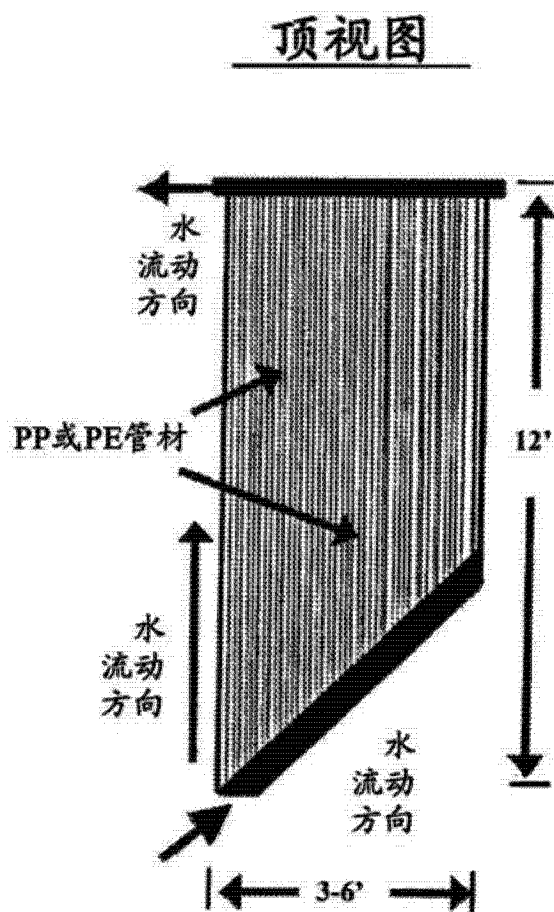


图 1A

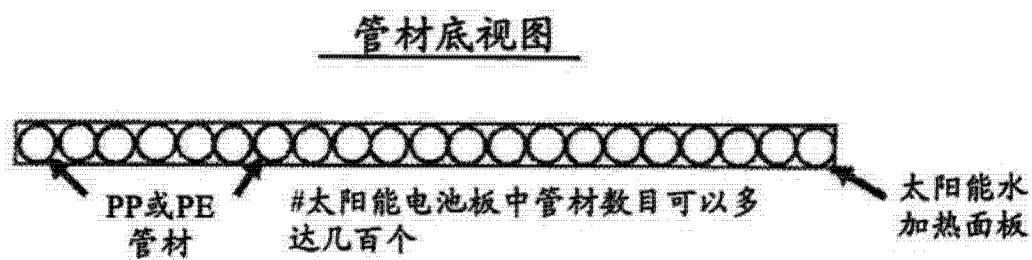


图 1B

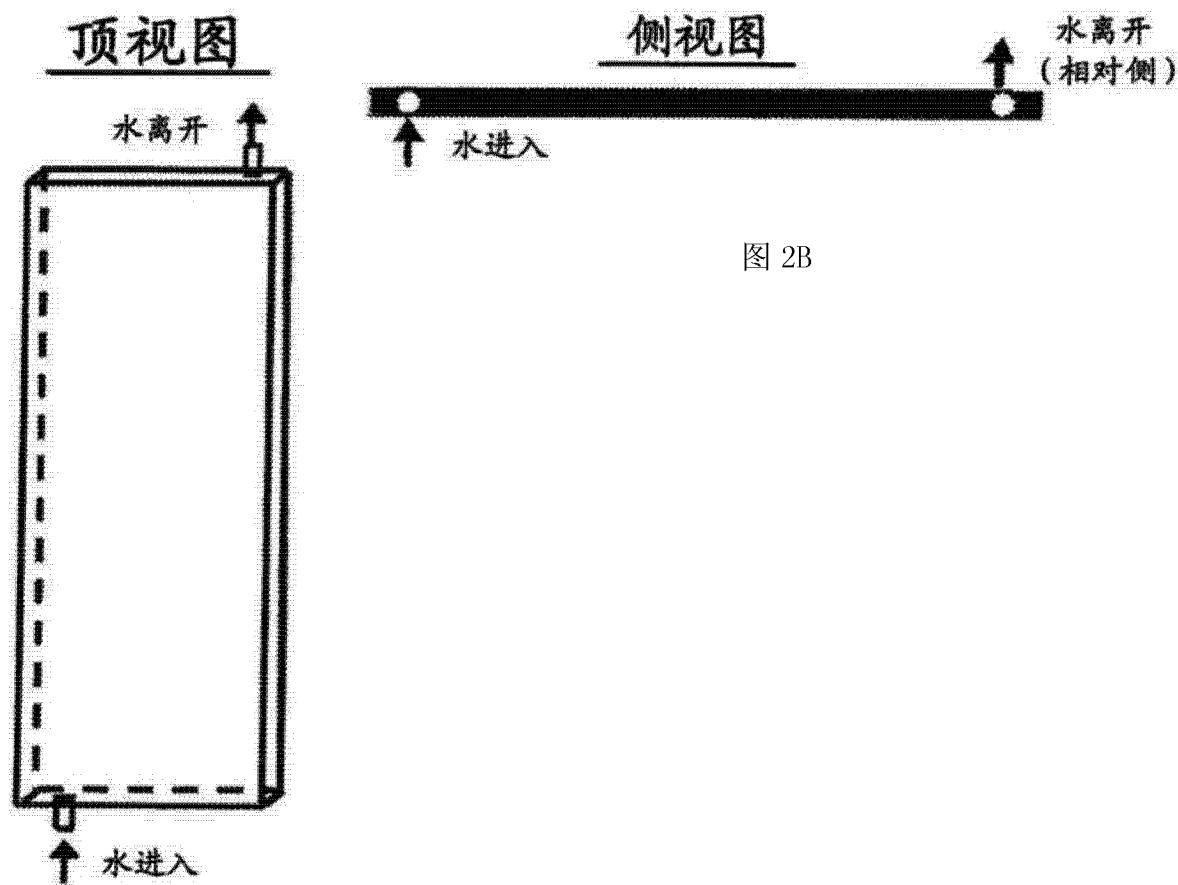


图 2B

图 2A

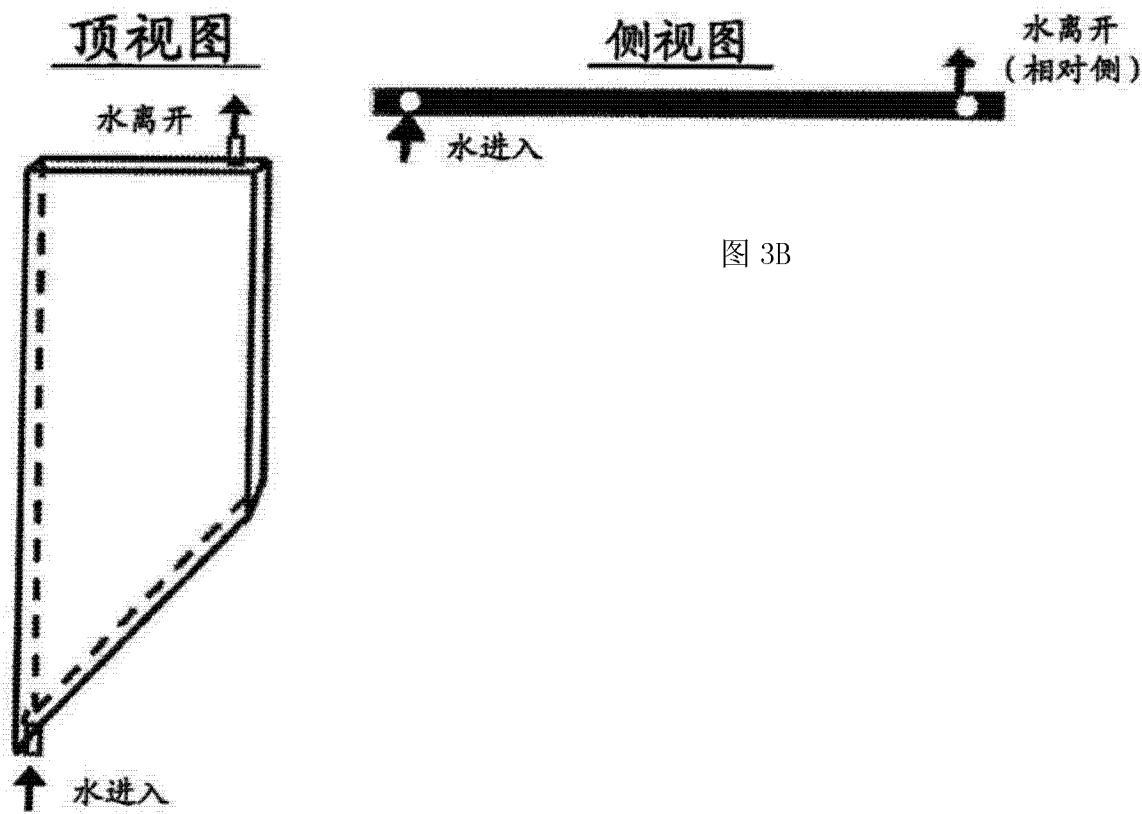


图 3B

图 3A

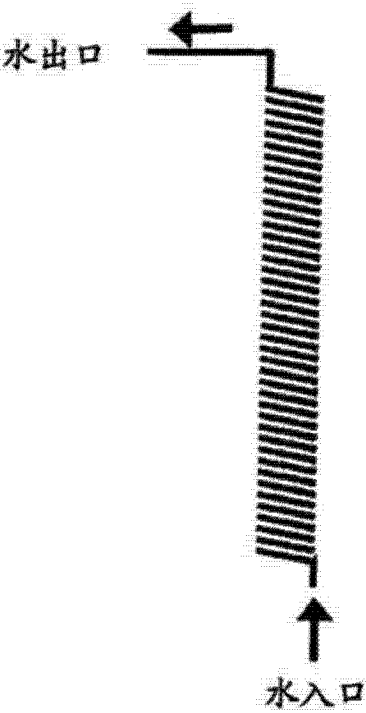


图 4

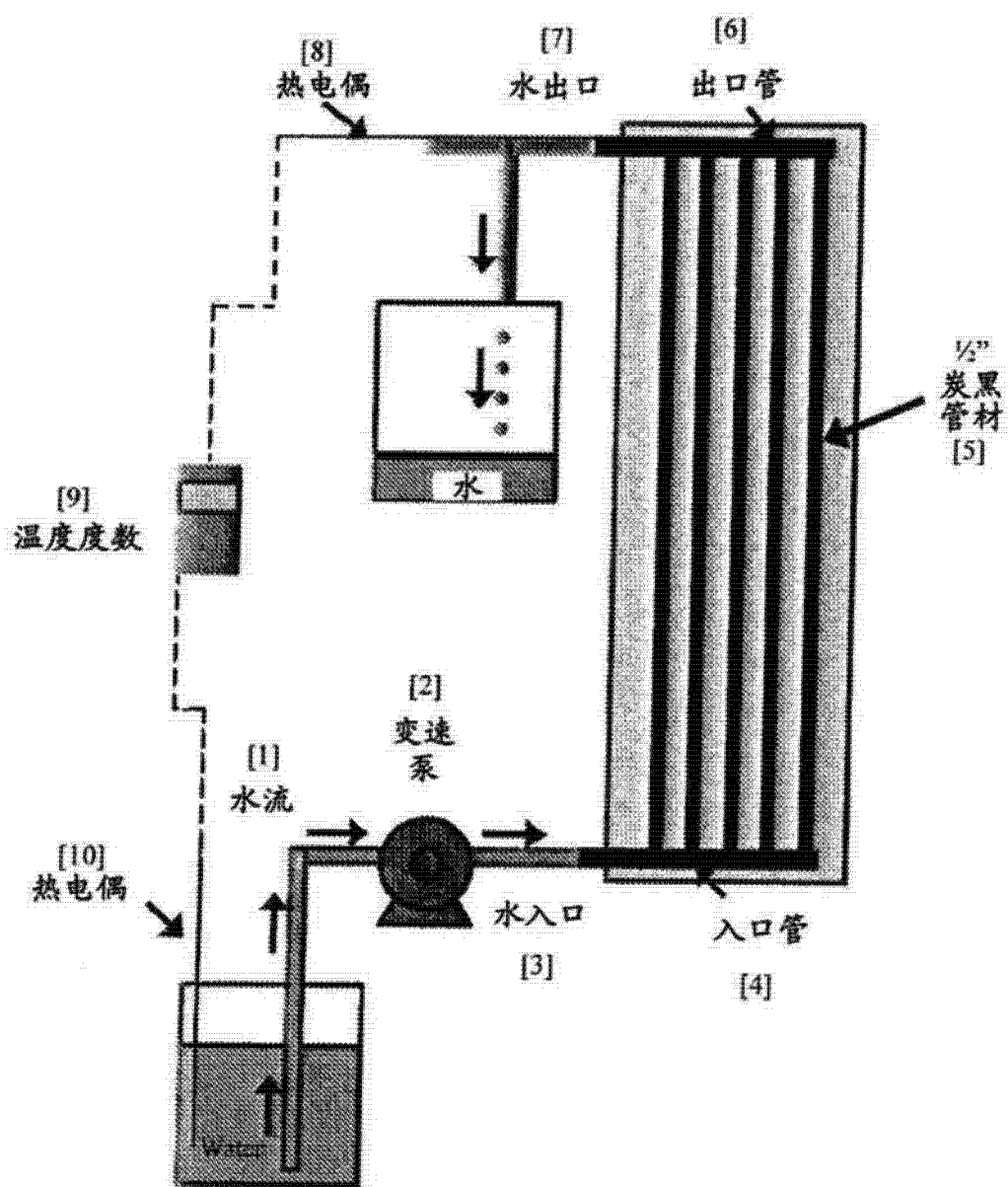


图 5