



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113906089 A

(43) 申请公布日 2022.01.07

(21) 申请号 202080038971.9

(22) 申请日 2020.05.28

(30) 优先权数据

1907622.3 2019.05.30 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.11.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/064931 2020.05.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/239962 EN 2020.12.03

(71) 申请人 瑞士新集团有限公司

地址 瑞士普拉特恩

(72) 发明人 沃伦·J·埃比尼泽

乔纳森·希尔

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理
有限责任公司 11204

代理人 王达佐 安佳宁

(51) Int.Cl.

C08K 3/014 (2006.01)

C08K 3/30 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

C08K 5/105 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/32 (2006.01)

C08K 5/52 (2006.01)

权利要求书3页 说明书21页

(54) 发明名称

抗降解剂共混物

(57) 摘要

本发明涉及抗降解剂共混物,其包含:包含
羟胺和/或羟胺前体的胺类组分;和无机抗氧化
剂或还原剂。

1. 抗降解剂共混物,其包含:

- a. 包含羟胺和/或羟胺前体的胺组分;和
- b. 无机抗氧化剂或还原剂。

2. 根据权利要求1所述的抗降解剂共混物,其中所述抗降解剂共混物包含以下的一种或多种:酚抗氧化剂、有机亚磷酸酯抗氧化剂、含硫抗氧化剂和抗酸剂。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的抗降解剂共混物,当被添加到聚合物基材中时,在空气中在260℃下五次通过挤出机后,所述抗降解剂共混物使得所述聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)比添加了相等的w/w量的不存在组分a.和组分b.中的一者或两者的相同抗降解剂共混物的相同聚合物基材的黄度指数升高得更少。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的抗降解剂共混物,其中所述无机抗氧化剂或还原剂包括含磷化合物和/或含硫化合物。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的抗降解剂共混物,其中所述无机抗氧化剂或还原剂包括金属亚磷酸盐、金属次磷酸盐、金属硫代硫酸盐、金属亚硫酸氢盐、金属偏亚硫酸氢盐、金属连二亚硫酸盐和/或它们中的任何两种或更多种的混合物中的一种或多种。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的抗降解剂共混物,其中所述无机抗氧化剂或还原剂包括含磷化合物,任选地金属亚磷酸盐和/或金属次磷酸盐。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的抗降解剂共混物,其中所述无机抗氧化剂或还原剂包括金属次磷酸盐,任选地次磷酸钠。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的抗降解剂共混物,其中按所述抗降解剂共混物的重量计,所述无机抗氧化剂或还原剂以约0.1%至约40%、约1%至约30%、约5%至约25%、约10%至约20%或约14%至约18%的量存在;和/或

其中所述无机抗氧化剂或还原剂在约50℃或更低的温度、约40℃或更低的温度、约30℃或更低的温度或约25℃或更低的温度和约1个大气压下为固体。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的抗降解剂共混物,其中所述羟胺具有通式 R_xR_yNOH ,其中每个R独立地表示具有1至25个碳原子的任选支化的烷基,任选地其中所述羟胺包括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-双十四烷基羟胺;N,N-双十六烷基羟胺;N-十六烷基-N-十八烷基羟胺;N-十七烷基-N-十八烷基羟胺;双(十八烷基)羟胺;和/或它们中的两种或更多种的相容性混合物。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的抗降解剂共混物,其中所述羟胺前体包括氧化胺。

11. 根据权利要求10所述的抗降解剂共混物,其中所述氧化胺具有通式 $R_xR_yR_zNO$,其中每个R独立地表示具有1至25个碳原子的任选支化的烷基;和/或

其中所述氧化胺包括双(氢化菜籽油烷基)甲基,N-氧化物。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的抗降解剂共混物,其中所述胺组分在约50℃或更低的温度、约40℃或更低的温度、约30℃或更低的温度、或约25℃或更低的温度和约1个大气压下为固体;和/或

其中按所述抗降解剂共混物的重量计,所述胺组分以约0.1%至约30%、约0.1%至约20%、约0.5%至约15%、约1%至约10%或约2%至约4%的量存在;和/或

其中无机抗氧化剂或还原剂与胺组分的比率为约1:15至约15:1、约1:3至约14:1、约1:

1至约13:1、约2:1至约12:1或约5:1至约12:1。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的抗降解剂共混物,其中所述抗降解剂共混物包含酚抗氧化剂,任选地其中所述酚抗氧化剂包括部分受阻的酚抗氧化剂和/或受阻的酚抗氧化剂。

14. 根据权利要求13所述的抗降解剂共混物,其中按所述抗降解剂共混物的重量计,所述酚抗氧化剂以约1%至约60%、约5%至约55%、约10%至约50%、约20%至约45%或约25%至约35%的量存在。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的抗降解剂共混物,其中所述抗降解剂共混物包含有机亚磷酸酯抗氧化剂,任选地其中按所述抗降解剂共混物的重量计,所述有机亚磷酸酯抗氧化剂以约10%至约90%、约20%至约80%、约30%至约70%、约40%至约65%或约50%至约60%的量存在。

16. 根据权利要求1至15中任一项所述的抗降解剂共混物,其中所述抗降解剂共混物包含含硫抗氧化剂,任选地其中所述含硫抗氧化剂包含一个或多个硫醚基团和/或一个或多个硫酯基团。

17. 根据权利要求16所述的抗降解剂共混物,其中按所述抗降解剂共混物的重量计,所述含硫抗氧化剂以约10%至约90%、约20%至约80%、约30%至约70%、约40%至约60%或约45%至约55%的量存在。

18. 根据权利要求1至17中任一项所述的抗降解剂共混物,其中所述抗降解剂共混物包含抗酸剂。

19. 根据权利要求18所述的抗降解剂共混物,其中所述抗酸剂包括硬脂酸盐,任选地锂、钠、钙、锌、镁或铝的硬脂酸盐;氧化物,任选地氧化锌、氧化镁或二氧化钛;和/或人造或天然的碳酸盐,任选地碳酸钙或水滑石;和/或

其中所述抗酸剂包括硬脂酸钙;和/或

其中按所述抗降解剂共混物的重量计,所述抗酸剂以约1%至约60%、约2%至约50%、约3%至约40%、约6%至约30%或约8%至约25%的量存在。

20. 根据权利要求1所述的抗降解剂共混物,其包含:

a. 包含羟胺和/或羟胺前体的胺组分;

b. 无机亚磷酸盐抗氧化剂;

c. 酚抗氧化剂;和

d. 有机亚磷酸酯抗氧化剂。

21. 根据权利要求1所述的抗降解剂共混物,其包含:

a. 双(十八烷基)羟胺和/或胺,双(氢化菜籽油烷基)甲基,N-氧化物,以按所述抗降解剂共混物的重量计约0.1%至约30%的量存在;

b. 次磷酸钠,以按所述抗降解剂共混物的重量计约0.1%至约40%的量存在;

c. 四亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷,以按所述抗降解剂共混物的重量计约1%至约60%的量存在;和

d. 三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,以按所述抗降解剂共混物的重量计约10%至约90%的量存在。

22. 权利要求1至21中任一项所述的抗降解剂共混物稳定聚合物的用途,任选地其中所

述聚合物是聚烯烃。

23. 聚合物组合物,其包含聚合物基材和权利要求1至21中任一项所述的抗降解剂共混物。

24. 根据权利要求23所述的聚合物组合物,其中按所述聚合物组合物的重量计,所述抗降解剂共混物以约0.01%至约5%、约0.01%至约2%、约0.01%至约1%或约0.1%至约0.5%的量存在,和/或

其中所述胺组分以小于约45ppm、小于约35ppm或小于约30ppm的量存在于所述聚合物组合物中,和/或

其中所述聚合物基材包括聚烯烃、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、弹性体、橡胶和/或它们的合适的混合物、共混物或共聚物。

25. 有用的制品,其由权利要求23或权利要求24所述的聚合物组合物制造。

抗降解剂共混物

[0001] 本发明涉及抗降解剂共混物。更具体地但非排它地,本发明涉及用于稳定聚合物,例如聚烯烃的抗降解剂共混物。

[0002] 聚合物被用于多种应用。对于许多聚合物应用而言,期望聚合物在储存、处理和后续应用期间保持某些性质。更具体地,即使在长时间地或反复地暴露于热期间,也可期望聚合物保持其熔体流动性(通过熔体流动速率或MFR测量)、粘度并具有良好的颜色稳定性。

[0003] 为了帮助保持聚合物性质,如熔体流动性、粘度和颜色稳定性,已知的是向聚合物中添加不同类型的添加剂,例如酚类抗氧化剂,有机亚磷酸酯抗氧化剂、除酸剂或它们的组合。

[0004] 在聚合物加工中,特别是在聚烯烃中,颜色的控制是相当大的问题。消费者希望聚合物物品如食品容器是白色的,因为其它颜色可能暗示产品的质量和清洁度不足或不希望的产品老化。颜色一直是最难以合理成本控制的聚合物性质之一。

[0005] EP0538509描述了含有树脂、次磷酸盐化合物在有机溶剂中的溶液、热稳定剂和受阻胺类耐候稳定剂的抗氧化树脂组合物,其具有改善的热稳定性和耐候性。

[0006] CN102503821描述了次亚磷酸钠作为聚合过程中的抗氧化剂的用途。

[0007] US3691131描述了通过将酚类抗氧化剂和金属次磷酸盐、铜化合物和金属卤化物的混合物引入其中来制备的热稳定的合成的聚酰胺组合物。典型的实施方案包括用1,2-双[3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基]-丙酰氨基]乙烷和次亚磷酸钠、乙酸铜和碘化钾稳定的聚酰胺。

[0008] W02014152237描述了包含磷酸的金属盐的聚碳酸酯组合物,所述磷酸的金属盐中的至少一种是磷酸的钾盐。

[0009] W02018202791描述了稳定组合物,其包含:至少一种抗氧化剂,该抗氧化剂包括酚类抗氧化剂、亚磷酸酯抗氧化剂、含硫抗氧化剂和胺类抗氧化剂中的一种或多种;至少一种缓冲剂;和第二无机抗氧化剂,其中该缓冲剂具有在pH为4至8的水溶液中缓冲的能力。缓冲剂通常包括一种或多种金属磷酸盐和/或金属焦磷酸盐。据信第二无机抗氧化剂包括金属次磷酸盐、金属硫代硫酸盐、金属亚硫酸氢盐、金属偏亚硫酸氢盐和/或金属连二亚硫酸盐中的一种或多种。发现与在相同的磷负载量下具有无水形式的金属次磷酸盐的稳定组合物相比,具有水合金属次磷酸盐,例如一水合物金属次磷酸盐的稳定组合物表现相当,并且在一些情况下表现得更好。

[0010] GB2567456描述了抗降解剂共混物,包含:金属羧酸盐;无机亚磷酸盐;和酚类抗氧化剂。该文献描述了在抗降解剂共混物中金属羧酸盐和无机亚磷酸盐的存在对各种聚合物的颜色稳定性产生了协同作用。更具体地,发现在抗降解剂共混物中金属羧酸盐和无机亚磷酸盐的组合导致颜色形成的显著减少。据信,在金属羧酸盐是金属硬脂酸盐并且无机亚磷酸盐是金属次磷酸盐的情况下,协同效应特别明显。

[0011] W02019211235描述了抗降解剂共混物,其包含抗氧化剂,所述抗氧化剂选自酚类抗氧化剂;有机亚磷酸酯抗氧化剂;和无机抗氧化剂或还原剂中的一种或多种,其中所述共混物不存在任何金属羧酸盐或具有在pH为4至8的水溶液中缓冲的能力的缓冲剂。

[0012] CN105949671描述了抗UV阻燃光缆材料,其由2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、聚氯乙烯、聚苯乙烯、一水合次磷酸钠、多聚甲醛、35-37%的盐酸、氯化螺环磷酸酯、六水合氯化铝、三乙胺、石墨粉、聚乙烯醇缩丁醛树脂、氧化镁、氯酞酸二甲酯、棕榈酸钙、月桂基二甲基氧化胺、乙二醇单丁醚和磷酸二氢铝组成。

[0013] W09424344描述了长链N,N-二烷基羟胺、选定的亚磷酸酯和选定的受阻胺的共混物,用于在不存在常规的酚类抗氧化剂的情况下为聚丙烯纤维提供加工、长期耐热老化稳定性和光稳定性性能。

[0014] US2006142446描述了稳定的阻燃聚烯烃组合物,其含有水合金属化合物(例如金属氢氧化物)作为阻燃剂;和有效稳定量的增效稳定剂,例如氧化胺、羟基胺、硝酮、硝酰基稳定剂和有机磷化合物或它们的混合物。

[0015] 仍然需要改善的添加剂共混物,其提供比迄今为止关于聚合物性质(例如变色)所实现的更好的性能。

[0016] 根据本发明的方面,提供了抗降解剂共混物,其包含:

- a. 包含羟胺和/或羟胺前体的胺组分;和
- b. 无机抗氧化剂或还原剂。

[0017] 根据本发明还提供了根据上文所述的抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在空气中在260℃下五次通过挤出机后,所述抗降解剂共混物使聚合物基材的黄度指数(YI)(通过ASTM D1925测量)比添加了相等的w/w量的相同抗降解剂共混物(不存在组分a.和组分b.中的一者或两者)的相同聚合物基材的黄度指数(YI)升高得更少。

[0018] 例如,在空气中在260℃下五次通过挤出机后,本发明的抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,可导致聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)比添加了相等的w/w量的相同抗降解剂共混物(不存在组分a.和组分b.中的一者或两者)的相同聚合物基材的黄度指数(YI)升高得至少20%。

[0019] 在空气中在260℃下五次通过挤出机后,所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,可导致所述聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)升高小于2.3、小于2、小于1.8、小于1.5或小于1。

[0020] 抗降解剂共混物可以包含以下中的一种或多种:酚类抗氧化剂、有机亚磷酸酯抗氧化剂、含硫抗氧化剂和抗酸剂。

[0021] 抗降解剂共混物可以包含酚类抗氧化剂和有机亚磷酸酯抗氧化剂中的任一者或两者。

[0022] 众所周知,使用酚类抗氧化剂或有机亚磷酸酯抗氧化剂添加剂,特别是包含有机亚磷酸酯抗氧化剂与酚类抗氧化剂的组合的添加剂共混物,在聚合物例如聚丙烯中提供改善的热老化性能。然而,现已令人惊讶地发现,向这样的共混物中添加包含羟胺和/或羟胺前体的胺组分和无机抗氧化剂或还原剂在多程热老化(multi-pass thermal aging)实验中在颜色保护方面产生改善。

[0023] 已经发现,使用这种抗降解剂共混物组合在聚合物中是特别有益的,并且导致聚合物的加工和长期耐热老化性能的改进。

[0024] 不希望受理论束缚,据信抗降解剂共混物中的羟胺被相继氧化成硝酮。随后,无机抗氧化剂或还原剂能够将硝酮还原回原始的羟胺。该方法有效地再生了相对昂贵的胺组

分,并因此允许在聚合物组合物中使用低ppm量的所述胺组分,例如小于约45ppm、小于约35ppm或小于约30ppm。

[0025] 本发明的发明人惊讶地发现,在抗降解剂共混物中的稳定组分的组合显著改善了多种多样的聚合物,尤其是聚烯烃的保色性(如通过黄度指数测量的),甚至在长时间地或反复地暴露于热和/或剪切期间也亦然。由于聚合物的高粘度,许多聚合物加工操作是高剪切的,例如挤出是高剪切环境。

[0026] 不希望受理论束缚,据信,与本领域的稳定共混物相比,将本发明的抗降解剂共混物添加到聚合物中导致聚合物中显著更少的衍生的颜色(如通过多程热老化实验所测量的)。

[0027] 这种抗降解剂共混物代表了对复合聚合物材料的出乎意料的和先前无法达到的颜色控制水平,并且可以完全消除来自聚合物加工的颜色形成的问题。

[0028] 此外,已经发现,添加了抗降解剂共混物的聚合物保持其熔体流动特性,即使在长时间地或反复地暴露于热和/或剪切期间也亦然。

[0029] 在长时间地或反复地暴露于热和/或剪切期间,改善的颜色稳定性和熔体流动性质的保持是有利的,因为聚合物在生产期间和在用于应用之前通常长期保持在熔融状态,并且剪切力可以存在于聚合物加工操作期间的任何点。

[0030] “长时间地热暴露”意指暴露于至少约100℃、至少约110℃、至少约120℃、至少约130℃、至少约140℃、至少约150℃、至少约160℃、至少约170℃、至少约180℃、至少约190℃、至少约200℃、至少约210℃、至少约220℃、至少约230℃、至少约240℃或至少约250℃的温度,持续至少约1小时、至少约2小时、至少约4小时、至少约6小时、至少约12小时、至少约24小时、至少约36小时、至少约48小时、至少约3天、至少约4天、至少约5天、至少约6天、至少约7天、至少约10天或至少约14天。

[0031] “反复地热暴露”意指不止一次地暴露于至少约100℃、至少约150℃、至少约200℃、至少约250℃或至少约300℃的温度,持续至少约5秒、至少约10秒、至少约20秒、至少约30秒、至少约1分钟、至少约5分钟或至少约10分钟。在多次通过挤出机期间,可以经历反复的热暴露。例如,可以使聚合物组合物经历暴露于高温和高剪切力,然后冷却至环境条件的反复的循环。高剪切和热的组合是导致聚合物降解的有效力,并且本发明的抗降解剂共混物旨在减轻这些影响。

[0032] 抗降解剂共混物可以不存在具有在pH为4至8的水溶液中缓冲的能力的任何缓冲剂。具体地,共混物可以不存在任何金属磷酸盐和/或金属焦磷酸盐,如W02018202791中公开的。

[0033] “不存在”意指抗降解剂共混物中材料的量小于约1%w/w、小于约0.5%w/w、小于约0.2%w/w,或完全不存在,即0%w/w。

[0034] 据信,无机抗氧化剂或还原剂具有双重功能,因为其充当抗酸剂和无机抗氧化剂或还原剂。

[0035] 无机抗氧化剂或还原剂可以包含含磷化合物和/或含硫化合物。

[0036] 无机抗氧化剂或还原剂可以包括金属亚磷酸盐、金属次磷酸盐、金属硫代硫酸盐、金属亚硫酸氢盐、金属偏亚硫酸氢盐和/或金属连二亚硫酸盐中的一种或多种。也可以使用它们中的任何两种或更多种的混合物。

[0037] 亚磷酸盐、次磷酸盐、硫代硫酸盐、亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐和/或连二亚硫酸盐的金属可以是碱金属和/或碱土金属。碱金属可以选自锂(Li)、钠(Na)和钾(K)。碱土金属可以选自钙(Ca)和镁(Mg)。

[0038] 金属亚磷酸盐可以选自具有式 M_2HPO_3 的化合物。金属次磷酸盐可以选自具有下式的化合物： MPO_2H_2 。金属硫代硫酸盐可以选自具有下式的化合物： $M_2S_2O_3$ 。金属亚硫酸氢盐可以选自具有下式的化合物： $MHSO_3$ 。金属偏亚硫酸氢盐可以选自具有下式的化合物： $M_2S_2O_5$ 。金属连二亚硫酸盐可以选自具有下式的化合物： $M_2S_2O_4$ 。在每种情况下，M是碱金属阳离子。碱金属阳离子可以选自锂(Li)、钠(Na)和钾(K)。

[0039] 优选地，无机抗氧化剂或还原剂包含含磷化合物，任选地金属亚磷酸盐和/或金属次磷酸盐。

[0040] 金属亚磷酸盐可以是无水的。或者，金属亚磷酸盐可以是水合的，例如一水合物或多水合金属亚磷酸盐。金属亚磷酸盐可以包括亚磷酸二钠，任选的亚磷酸二钠五水合物。

[0041] 无机抗氧化剂或还原剂可以包含金属次磷酸盐，任选地次磷酸钠。

[0042] 在本发明的抗降解剂共混物中，已经发现金属次磷酸盐(例如次磷酸钠)和羟胺(或其前体)的组合作用在改善颜色稳定性方面是特别有效的。

[0043] 金属次磷酸盐可以是无水的。金属次磷酸盐可以是水合的，例如一水合物或多水合金属次磷酸盐。

[0044] 金属次磷酸盐可以以一水合形式提供。

[0045] 按抗降解剂共混物的重量计，无机抗氧化剂或还原剂可以以约0.1%至约40%、约1%至约30%、约5%至约25%、约10%至约20%或约14%至约18%的量存在。

[0046] 无机抗氧化剂或还原剂可以在环境条件下为固体。

[0047] 在该上下文中，“环境条件”意指约50℃或更低的温度、约40℃或更低的温度、约30℃或更低的温度、或者约25℃或更低的温度，以及约1个大气压，即101.325kPa。

[0048] 无机抗氧化剂或还原剂可以在约25℃的温度和约1个大气压(即101.325kPa)下为固体。

[0049] 本发明的发明人惊讶地发现，固体无机抗氧化剂或还原剂可以用于抗降解剂共混物。现有技术的无机抗氧化剂或还原剂通常作为溶液使用。在一些情况下，通过将无机抗氧化剂或还原剂溶解在有机溶剂如乙二醇中来实现该溶液。提供作为固体的无机抗氧化剂或还原剂提供了在加工期间的处理益处，因为固体无机抗氧化剂或还原剂可以更容易地配混在聚合物中。此外，除去了将无机抗氧化剂或还原剂溶解在有机溶剂中所涉及的费用和时间，并且消除了使用通常有毒的有机溶剂的环境影响。

[0050] 胺组分包含羟胺和/或羟胺前体。胺组分可以包含单一化合物或两种或更多种化合物的共混物。

[0051] 羟胺可以具有通式 R_xR_yNOH ，其中每个R独立地表示具有1至25个碳原子的任选支化的烷基。

[0052] 羟胺可以包括例如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-双十四烷基羟胺；N,N-双十六烷基羟胺；N-十六烷基-N-十八烷基羟胺；N-十七烷基-N-十八烷基羟胺；双(十八烷基)羟胺；和/或它们中的两种或更多种的相容性混合物。

[0053] 羟胺前体可以是氧化胺,其在加热时产生羟胺。氧化胺可以包括通式 $R_xR_yR_zNO$,其中每个R独立地表示具有1至25个碳原子的任选支化的烷基。

[0054] 胺组分因此可以包含一种或多种羟胺和/或一种或多种氧化胺。

[0055] 在下面的段落中,由商品名ALKANOX™、ANOX™、GENOX™、LOWINOX™、NAUGARD™、ULTRANOX™和WESTON™指定的化合物可从SI Group USA (USAA), LLC, 4Mountainview Terrace, Suite 200, Danbury, CT 06810获得。

[0056] 胺组分可以包含双(十八烷基)羟胺(IRGASTAB™ FS042-CAS 143925-92-2,得自BASF)和/或胺,双(氢化菜籽油烷基)甲基,N-氧化物(GENOX™ EP-CAS 204933-93-7)。

[0057] 胺组分可以在环境条件下为固体(如先前所定义的)。胺组分在约25℃的温度和约1个大气压(即101.325kPa)下可以为固体。

[0058] 按抗降解剂共混物的重量计,胺组分可以以约0.1%至约30%、约0.1%至约20%、约0.5%至约15%、约1%至约10%或约2%至约4%的量存在。

[0059] 无机抗氧化剂或还原剂与胺组分的比率可以为约1:15至约15:1、约1:3至约14:1、约1:1至约13:1、约2:1至约12:1或约5:1至约12:1。

[0060] 抗降解剂共混物可以包含酚类抗氧化剂。酚类抗氧化剂可以包括单一酚类抗氧化剂或两种或更多种酚类抗氧化剂的共混物。

[0061] 酚类抗氧化剂可以包括部分受阻的酚类抗氧化剂和/或受阻的酚类抗氧化剂。在该上下文中,“部分受阻的”优选意指酚类抗氧化剂包含至少一个在酚-OH基团邻位的取代基烷基,其中取代基中没有一个或仅有一个或每一个在相对于芳香族环的C₁和/或C₂位,优选地在C₁位支化。在该上下文中,“受阻的”优选意指酚类抗氧化剂在酚-OH基团邻位的两个位置上均包含取代基烷基,这些取代基中的每一个在相对于芳香族环的C₁和/或C₂位,优选地在C₁位支化。

[0062] 酚类抗氧化剂可以包括例如2-(1,1-二甲基乙基)-4,6-二甲基-苯酚(LOWINOX™ 624-CAS 1879-09-0);6-叔丁基-2-甲基苯酚(CAS2219-82-1);4,6-二叔丁基-2-甲基苯酚;2-叔丁基-4-甲基苯酚;2-叔丁基-5-甲基苯酚;2,4-二叔丁基苯酚;2,4-二叔戊基苯酚;三乙二醇-双-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯](LOWINOX™ GP45-CAS36443-68-2);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(LOWINOX™ 1790);2,2'-亚乙基双[4,6-二叔丁基苯酚](ANOX™ 29-CAS 35958-30-6);2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)(LOWINOX™ 22M46-CAS 119-47-1);对甲酚和二环戊二烯的丁基化反应产物(LOWINOX™ CPL-CAS 68610-51-5);2,6-二甲苯酚;3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸的C13-C15直链和支链烷基酯(ANOX™ 1315-CAS 171090-93-0);3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(ANOX™ PP18-CAS 2082-79-3);N,N'-六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺](LOWINOX™ HD98-CAS 23128-74-7);3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸的C9-C11直链和支链烷基酯(NAUGARD™ PS48-CAS 125643-61-0);丁基化羟基甲苯(BHT-CAS 128-37-0,得自Sigma-Aldrich);2,6-二叔丁基-4-仲丁基苯酚(ISONOX™ 132,得自SI Group Inc.of 2750Balltown Road,Schenectady,NY 12301,US);2,6-二叔丁基-4-壬基苯酚(ISONOX™ 232,得自SI Group Inc.of 2750Balltown Road,Schenectady,NY 12301,US);四亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷(ANOX™ 20-CAS6683-19-8);1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸

酯 (ANOXTM IC14-CAS 27676-62-6); 1,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基) 肼 (LOWINOXTM MD24-CAS 32687-78-8); 2,2' 硫代二亚乙基双[3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸酯] (ANOXTM 70-CAS 41484-35-9); 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基) 苯 (ANOXTM 330-CAS 1709-70-2); 丁基化羟基茴香醚 (BHA-CAS 25013-16-5, 得自Sigma-Aldrich); DL α -生育酚 (CAS 10191-41-0, 得自15Sigma-Aldrich或得自BASF as IRGANOXTM E201); 和/或它们中的两种或更多种的相容性混合物。

[0063] 酚类抗氧化剂可以包括四亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯) 甲烷 (ANOXTM 20-CAS 6683-19-8)。

[0064] 酚类抗氧化剂可以包括食品添加剂, 例如丁基化羟基甲苯 (BHT-CAS 128-37-0, 购自Sigma-Aldrich); 丁基化羟基茴香醚 (BHA-CAS 25013-16-5, 购自Sigma-Aldrich); 生育酚、生育酚衍生物、生育三烯酚和生育三烯酚衍生物 (维生素E, 例如DL α -生育酚-CAS 10191-41-0, 购自Sigma-Aldrich或以IRGANOXTM E201购自BASF); 和/或它们中的两种或更多种的相容性混合物。

[0065] 酚类抗氧化剂可以在环境条件下为固体 (如先前所定义的)。酚类抗氧化剂在约25℃的温度和约1个大气压 (即101.325kPa) 下可以为固体。

[0066] 按抗降解剂共混物的重量计, 酚类抗氧化剂可以以约1%至约60%、约5%至约55%、约10%至约50%、约20%至约45%或约25%至约35%的量存在。

[0067] 抗降解剂共混物可以包含有机亚磷酸酯抗氧化剂。有机亚磷酸酯抗氧化剂可以包含单一的有机亚磷酸酯抗氧化剂或两种或更多种有机亚磷酸酯抗氧化剂的共混物。

[0068] 有机亚磷酸酯抗氧化剂可以包括例如双(2,4-二叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯 (ULTRANOXTM 626-CAS 26741-53-7); 2,4,6-三叔丁基苯基-2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇亚磷酸酯 (ULTRANOXTM 641-CAS 161717-32-4); 三(2,4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯 (ALKANOXTM 240-CAS 31570-04-4); 四(2,4-二叔丁基苯基) 4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯 (ALKANOXTM 24-44-CAS 38613-77-3); 三(4-正壬基苯基) 亚磷酸酯 (WESTONTM TNPP-CAS 26523-78-4); 二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯 (WESTONTM 618-CAS 3806-34-6); 双(2,4-二异丙苯基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯 (DOVERPHOSTM 9228-CAS 154862-43-8, 得自Dover Chemical Corporation); WESTONTM 705-CAS 939402-02-5; 三(二丙二醇) 亚磷酸酯, C₁₈H₃₉O₉P (WESTONTM 430-CAS 36788-39-3); 聚(二丙二醇) 苯基亚磷酸酯 (WESTONTM DHOP-CAS 80584-86-7); 亚磷酸二苯基异癸酯, C₂₂H₃₁O₃P (WESTONTM DPDP-CAS 26544-23-0); 亚磷酸苯基二异癸酯 (WESTONTM PDDP-CAS 25550-98-5); 七(二丙二醇) 三亚磷酸酯 (WESTONTM PTP-CAS 13474-96-9); 双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯 (PEP 36-CAS 80693-00-1, 得自Adeka Polymer Additives); 三(2-叔丁基苯基) 亚磷酸酯 (CAS 31502-36-0); 和/或它们中的两种或更多种的相容性混合物。

[0069] 有机亚磷酸酯抗氧化剂可以包括三(2,4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯 (ALKANOXTM 240-CAS 31570-04-4)。

[0070] 有机亚磷酸酯抗氧化剂可以在环境条件下为固体 (如先前所定义的)。有机亚磷酸酯抗氧化剂在约25℃的温度和约1个大气压 (即101.325kPa) 下可以为固体。

[0071] 按抗降解剂共混物的重量计, 有机亚磷酸酯抗氧化剂可以以约10%至约90%、约20%至约80%、约30%至约70%、约40%至约65%或约50%至约60%的量存在。

[0072] 抗降解剂共混物可以包含含硫抗氧化剂。含硫抗氧化剂可以包含单一的含硫抗氧化剂或两种或更多种含硫抗氧化剂的共混物。

[0073] 含硫抗氧化剂可以包含一个或多个硫醚基团。含硫抗氧化剂可以包含一个或多个硫酯基团。含硫抗氧化剂可以是含硫的酚类抗氧化剂。

[0074] 含硫抗氧化剂可以在环境条件下为固体(如先前所定义的)。含硫抗氧化剂在约25℃的温度和约1个大气压(即101.325kPa)下可以为固体。

[0075] 含硫抗氧化剂可以包括例如4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚(LOWINOX™ 520-CAS 110553-27-0);2,2'-硫代二亚乙基双[3(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](ANOX™70-CAS 41484-35-9);硫代二丙酸二月桂酯(NAUGARD™ DLTDP-CAS 123-28-4);硫代二丙酸二硬脂基酯(NAUGARD™ DSTSP-CAS 693-36-7);二(十三烷基)硫代二丙酸酯(NAUGARD™ DTDTP-CAS 10595-72-9);季戊四醇四(β-月桂基硫代丙酸酯)(NAUGARD™ 412S-CAS 29598-76-3);2,4-双(十二烷基硫代甲基)-6-甲基苯酚(IRGANOX™ 1726-CAS 110675-26-8,得自BASF);和/或它们中的两种或更多种的相容性混合物。

[0076] 含硫抗氧化剂可以包括季戊四醇四(β-月桂基硫代丙酸酯)(NAUGARD™ 412S-CAS 29598-76-3)。

[0077] 按抗降解剂共混物的重量计,含硫抗氧化剂可以以约10%至约90%、约20%至约80%、约30%至约70%、约40%至约60%或约45%至约55%的量存在。

[0078] 抗降解剂共混物可以包含抗酸剂。抗酸剂可以包括硬脂酸盐,例如锂、钠、钙、锌、镁或铝的硬脂酸盐;氧化物,例如氧化锌或氧化镁或二氧化钛;人造或天然的碳酸盐,例如碳酸钙或水滑石。抗酸剂可以包括硬脂酸钙。

[0079] 按抗降解剂共混物的重量计,抗酸剂可以以约1%至约60%、约2%至约50%、约3%至约40%、约6%至约30%或约8%至约25%的量存在。

[0080] 抗降解剂共混物可以在环境条件下为固体(如先前所定义的)。抗降解剂共混物在约25℃的温度和约1个大气压(即101.325kPa)下可以为固体。

[0081] 抗降解剂共混物可以例如作为粉末共混物,以颗粒形式或以无尘共混物颗粒的形式提供。

[0082] 根据本发明的方面,提供了抗降解剂共混物,其包含:

- a. 包含羟胺和/或羟胺前体的胺组分;
- b. 无机亚磷酸盐抗氧化剂;
- c. 酚类抗氧化剂;和
- d. 有机亚磷酸酯抗氧化剂。

[0083] 根据本发明的方面,提供了抗降解剂共混物,其包含:

- a. 双(十八烷基)羟胺(CAS 143925-92-2)和/或胺,双(氢化菜籽油烷基)甲基,N-氧化物(CAS 204933-93-7),按抗降解剂共混物的重量计,以约0.1%至约30%的量存在;
- b. 次磷酸钠,按抗降解剂共混物的重量计,以约0.1%至约40%的量存在;
- c. 四亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷(CAS 6683-19-8),按抗降解剂共混物的重量计,以约1%至约60%的量存在;和
- d. 三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(CAS 31570-04-4),按抗降解剂共混物的重量计,以约10%至约90%的量存在。

[0084] 抗降解剂共混物可以包含一种或多种另外的添加剂,其选内酯自由基清除剂、丙烯酸酯自由基清除剂、澄清剂、抗结块剂、UV吸收剂或稳定剂、加工助剂和/或螯合剂。其它添加剂可以包括乳酸盐和/或苯甲酸盐,例如钙或钠的乳酸盐和/或苯甲酸盐。

[0085] 根据本发明的方面,提供了使用本发明的抗降解剂共混物保持聚合物基材中的颜色形成的方法。

[0086] 根据本发明的方面,提供了使用本发明的抗降解剂共混物减少聚合物基材中的颜色形成的方法。

[0087] 上述方法可应用于制品制造条件的过程中、在制品制造之前、在储存期间和/或在升高温度下在挤出机中容纳且同时等待形成为材料期间。

[0088] 根据本发明的方面,提供了本发明的抗降解剂共混物用于稳定聚合物的用途。聚合物可以是聚烯烃。

[0089] 根据本发明的方面,提供了聚合物组合物,其包含聚合物基材和本发明的抗降解剂共混物。

[0090] 抗降解剂共混物可以以聚合物组合物的约0.01重量%至约5重量%的量存在于聚合物组合物中。例如,抗降解剂共混物可以以聚合物组合物的约0.01重量%至约2重量%、约0.01重量%至约1重量%或约0.1重量%至约0.5重量%的量存在。

[0091] 聚合物组合物中的聚合物基材可以包括聚烯烃、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚氧化亚芳基、聚氧化亚烷基、弹性体、橡胶和/或它们的合适的混合物、共混物或共聚物。

[0092] 聚合物基材可以包括聚烯烃。

[0093] 聚烯烃可以包括均聚物或共聚物。

[0094] 聚烯烃可以包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯或更高级的聚烯烃。

[0095] 聚烯烃可以包括聚乙烯和/或聚丙烯。

[0096] 聚乙烯可包括低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)和/或高密度聚乙烯(HDPE)。

[0097] 聚烯烃可以包括乙烯、丙烯和/或丁烯的共聚物。共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物。例如,聚烯烃可以包括乙烯/丙烯嵌段共聚物、乙烯/丙烯无规共聚物、乙烯/丙烯/丁烯无规三聚物或者乙烯/丙烯/丁烯嵌段三聚物。

[0098] 聚烯烃可以使用选自齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)、铬或茂金属催化剂的催化剂制备。

[0099] 另外地或可替代地,聚合物基材可以包括橡胶。例如,聚合物基材可以包括苯乙烯嵌段共聚物。苯乙烯嵌段共聚物可以选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS);苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS);苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(SEBS);苯乙烯-乙烯/丙烯(SEP);丁苯橡胶(SBR);或其合适的混合物或共混物。

[0100] 另外地或可替代地,聚合物基材可以包括乙烯乙酸乙烯酯聚合物,例如EVA。

[0101] 根据本发明的方面,提供了由本发明的聚合物组合物制造的有用制品。制品可以包括挤出的非织造材料(例如熔纺粘织物或熔喷织物)、挤出或吹塑膜、或者模压制品。

[0102] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在空气中在260℃下五次通过挤出机后,可使得聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)比添加了相等的w/w量的相

同抗降解剂共混物(不存在组分a.和组分b.中的一者或两者)的相同聚合物基材的黄度指数升高得更少。

[0103] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在空气中在260℃下五次通过挤出机后,可使得聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)比添加了相等的w/w量的相同抗降解剂共混物(不存在组分a.和组分b.中的一者或两者)的相同聚合物基材的黄度指数升高得少至少20%、少至少30%、少至少50%、少至少60%、少至少70%或少至少80%。

[0104] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在空气中在260℃下五次通过挤出机后,可导致聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)升高小于2.3、小于2、小于1.8、小于1.5或小于1。

[0105] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在空气中在260℃下五次通过挤出机后,可使得聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)比添加了相等的w/w量的相同抗降解剂共混物(不存在组分a.和组分b.中的一者或两者)的相同聚合物基材的黄度指数少至少20%、少至少40%、少至少50%、少至少80%、少至少90%、少至少95%或少至少100%。

[0106] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在空气中在260℃下五次通过挤出机后,可导致聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)小于2.2、小于1、小于0.5、小于0.3、小于0.1或小于0.05。

[0107] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在空气中在260℃下五次通过挤出机后,可引起聚合物基材的熔体流动速率(通过ASTM D1238L测量,在230℃的温度下,用2.16kg重和2.095mm模具(die))上升小于20g/10min、小于12g/10min、小于7g/10min、小于6g/10min或小于2g/10min。

[0108] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在空气中在260℃下五次通过挤出机后,可引起聚合物基材的熔体流动速率(通过ASTM D1238L测量,在230℃的温度下,用2.16kg重和2.095mm模具)上升小于250%、小于110%、小于90%、小于80%、小于70%或小于60%。

[0109] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在130℃下烘箱中历时三周后,可使得聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)比添加了相等的w/w量的相同抗降解剂共混物(不存在组分a.和组分b.中的一者或两者)的相同聚合物基材的黄度指数升高得更少。

[0110] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在130℃下烘箱中历时三周后,可使得聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)比添加了相等的w/w量的相同抗降解剂共混物(不存在组分a.和组分b.中的一者或两者)的相同聚合物基材的黄度指数升高得少至少10%、少至少15%、少至少20%或少至少25%。

[0111] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在130℃下烘箱中历时三周后,可使得聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)升高小于6、小于5.5、小于5或小于4.6。

[0112] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在130℃下烘箱中历时三周后,可使得聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)比添加了相等的w/w量的相同抗降解剂共混物(不存在组分a.和组分b.中的一者或两者)的相同聚合物基材的黄度指数少至少

10%、少至少20%、少至少30%或少至少35%。

[0113] 所述抗降解剂共混物,当添加到聚合物基材中时,在130℃下烘箱中历时三周后,可导致聚合物基材的黄度指数(通过ASTM D1925测量)小于5.4、小于5、小于4.5、小于4或小于3.5。

[0114] 为了避免疑义,与抗降解剂共混物有关的所有特征在适当的情况下可以适用于抗降解剂共混物的用途,关于颜色形成的方法以及聚合物组合物,反之亦然。

[0115] 现在将参考以下实施例更具体地描述本发明。

实施例

实施例1至23

聚合物组合物的制备

[0116] 对于样品1至样品4以及样品8至样品23,聚合物基材是市售的聚丙烯均聚物,以及对于样品5至样品7,聚合物基材是具有较低MFR的聚丙烯均聚物。

[0117] 制备多种抗降解剂共混物。

[0118] 表1显示了用于抗降解剂共混物的不同组分。

表1

组分	简写	种类
次磷酸钠	Na Hyp	无机亚磷酸盐抗氧化剂
ALKANOX™ 240	A240	有机亚磷酸酯抗氧化剂
ANOX™ 20	A20	酚类抗氧化剂
IRGASTAB™ FS042	FS042	双(十八烷基)羟胺 65% (CAS 143925-92-2)
GENOX™ EP	EP	抗氧化剂氧化胺(在加热时递送羟胺) (CAS 204933-93-7)

[0119] 表2显示了制备的各种抗降解剂共混物。表中显示的%量是总聚合物组合物的重量%。

表2

样品	Na Hyp (%)	A240 (%)	A20 (%)	FS042 (%)	EP (%)	总计 (%)
1 (比较例)	-	0.08	0.04	-	-	0.12
2 (比较例)	-	0.08	0.04	0.015	-	0.135
3	0.0075	0.08	0.04	0.0075	-	0.135
4 (比较例)	0.015	0.08	0.04	-	-	0.135
5 (比较例)	-	0.0925	0.0925	0.03	-	0.215
6	0.015	0.0925	0.0925	0.015	-	0.215
7 (比较例)	0.03	0.0925	0.0925	-	-	0.215
8 (比较例)	-	0.08	0.04	-	-	0.12
9	0.015	0.08	0.04	0.015	-	0.15
10 (比较例)	-	0.08	0.04	0.03	-	0.15
11 (比较例)	0.03	0.08	0.04	-	-	0.15
12	0.01	0.08	0.04	0.02	-	0.15
13	0.02	0.08	0.04	0.01	-	0.15
14	0.025	0.08	0.04	0.005	-	0.15
15	0.015	0.08	0.04	0.005	-	0.14
16	0.0275	0.08	0.04	0.0025	-	0.15
17	0.02	0.08	0.04	0.0025	-	0.1425
18	0.01	0.08	0.04	0.0025	-	0.1325
19	0.025	0.08	0.04	-	0.005	0.15
20	0.015	0.08	0.04	-	0.015	0.15
21 (比较例)	-	0.08	0.04	-	0.03	0.15
22 (比较例)	-	0.08	0.04	-	-	0.12
23	0.0275	0.08	0.04	-	0.0025	0.15

[0120] 样品1、2、4、5、7、8、10、11、21和22是比较例,其中样品1、8和22代表行业上可获得的抗降解剂共混物。在230℃的温度下在氮气中将上述抗降解剂共混物的每一种与聚丙烯基材在挤出机中配混以形成聚合物组合物。

颜色稳定性

[0121] 在空气下,在260℃下,使表2中提及的每种聚合物组合物多次通过挤出机。在25mm SS BRABENDER™挤出机上进行挤出实验。在每次通过挤出机之后,将聚合物样品在水浴中冷

却,干燥并且切碎以得到粒料,将其分析并且再次进行相同的程序。根据YI ASTM D1925,使用色度计 (XRITE™ Color i7) 以黄度指数测量组合物的变色。每个YI测量值是4个测量值的平均值。在配混(通过0次)之后和在通过1次、通过3次和通过5次之后获得YI值。YI值越低,组合物的变色越少。结果显示于表3中。

表3

样品	YI 值			
	通过 0 次	通过 1 次	通过 3 次	通过 5 次
1 (比较例)	-0.26	2.71	5.60	8.03
2 (比较例)	-0.23	1.35	3.98	6.27
3	-0.59	-0.45	-0.02	0.90
4 (比较例)	-1.10	0.23	1.49	2.28
5 (比较例)	0.01	1.49	4.67	8.44
6	-0.33	0.08	0.08	1.23
7 (比较例)	-0.23	1.29	2.47	3.10
8 (比较例)	-0.56	1.45	3.93	5.46
9	-0.48	0.45	0.83	1.72
10 (比较例)	-0.35	1.01	2.77	4.34
11 (比较例)	-1.02	0.09	0.83	1.10
12	-0.74	-0.35	0.19	0.66
13	-0.68	-0.21	0.37	1.08
14	-1.04	-0.31	-0.08	0.32
15	-0.84	-0.53	-0.05	0.56
16	-0.72	-0.64	-0.37	0.02
17	-1.06	-0.25	-0.06	0.80
18	-1.20	-0.48	0.01	0.50
19	-0.95	-0.64	-0.38	0.27
20	-0.71	-0.47	-0.04	0.23
21 (比较例)	0.29	1.84	4.18	5.13
22 (比较例)	-0.44	1.72	5.08	6.91
23	-0.96	-0.99	-0.62	-0.14

[0122] 从结果可以看出,用根据本发明的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品3、

6、9、12至20和23) 显示出比用行业上可获得的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品1、8和22) 明显更少的变色。令人惊讶地发现, 当使用次磷酸钠和胺组分的混合物以及酚类抗氧化剂和有机亚磷酸酯抗氧化剂时, 当共混物由较小比例的羟胺(1-20%) 和较大比例的次磷酸钠(80-99%) 组成时, 出现了最佳性能。这在样品16和23中可以最清楚地看到。

熔体流动速率

[0123] 在配混(通过0次) 之后和在通过5次之后, 根据标准测试方法ASTM D1238L, 在230℃的温度下、采用2.16kg重和2.095mm模具, 使用CEAST™ 7026熔体流动测试仪测定样品1至样品23的聚合物组合物的熔体流动速率。熔体流动速率的增加表明样品的不利降解, 因为期望在加工时保持而不是改变聚合物组合物的性质。结果显示于表4中。

表4

样品	熔体流动速率(g/10 min)	
	通过 0 次	通过 5 次
1 (比较例)	9.77	14.91
2 (比较例)	9.26	16.35

3	8.85	14.30
4 (比较例)	10.18	16.27
5 (比较例)	2.81	5.57
6	2.34	4.07
7 (比较例)	2.34	4.52
8 (比较例)	8.82	15.40
9	8.94	15.01
10 (比较例)	9.23	17.56
11 (比较例)	9.43	14.39
12	8.63	13.46
13	8.64	14.75
14	8.76	14.23
15	8.82	13.70
16	8.84	14.71
17	9.41	15.00
18	9.09	15.59
19	8.87	14.61
20	8.86	14.64
21 (比较例)	9.31	17.24
22 (比较例)	8.91	15.47
23	8.35	14.63

[0124] 从结果可以看出,使用根据本发明的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品3、6、9、12至20和23)保持与使用行业上可获得的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品1、8和22)类似的熔体流动速率。

耐烟熏色牢度

[0125] 通过将配混的聚合物粒料在温度为60℃的室中暴露于燃烧的气体烟雾中48小时并且根据AATCC 23的程序以24小时的时间间隔使用色度计以黄度指数来监测组合物的变色,在半定量的基础上测定聚合物和添加剂对燃烧的气体烟雾的坚牢度。YI值越低,组合物的变色越小。结果显示于表5中。

表5

样品	YI 值		
	0 小时	24 小时	48 小时
8 (比较例)	-0.53	4.92	7.82
9	-0.45	3.56	5.92
10 (比较例)	-0.38	1.05	2.87
11 (比较例)	-1.08	3.10	5.44
12	-0.69	2.44	4.52
13	-0.51	3.92	6.81
14	-0.93	2.49	5.00
15	-0.99	4.20	7.44
16	-0.92	4.41	8.26

[0126] 从结果可以看出,与用对比共混物稳定的聚合物组合物(样品8、10和11)相比,用根据本发明的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品9和12至16)显示出更少的或相等的变色。

耐烘箱老化色牢度

[0127] 通过将玻璃皮氏培养皿中的配混的聚合物粒料暴露于130℃的烘箱老化3周的时间,并根据YI ASTM D1925以每周的时间间隔使用色度计(XRITE™ Color i7)以黄度指数来监测组合物的变色,在半定量的基础上测定聚合物和添加剂对烘箱老化的坚牢度。YI值越低,组合物的变色越小。结果显示于表6中。

表6

样品	YI 值			
	0 周	1 周	2 周	3 周
8 (比较例)	-0.77	2.08	4.12	5.41
16	-1.16	0.25	1.78	3.41

[0128] 从结果可以看出,用根据本发明的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品16)显示出比用行业上可获得的共混物稳定的聚合物组合物(样品8)更少的变色。

实施例24至36

聚合物组合物的制备

[0129] 对于样品24至样品30,聚合物基材是来自第一来源的聚丙烯均聚物。

[0130] 对于样品31至样品34,聚合物基材是来自第二来源的较低MFR聚丙烯均聚物。

[0131] 对于样品35和样品36,聚合物基材是来自第三来源的聚丙烯均聚物。

[0132] 制备多种抗降解剂共混物。

[0133] 表7显示了用于抗降解剂共混物中的不同组分。

表7

组分	简写	种类
次磷酸钠	Na Hyp	无机亚磷酸盐抗氧化剂
ALKANOX™ 240	A240	有机亚磷酸酯抗氧化剂
ANOX™ 20	A20	酚类抗氧化剂
IRGASTAB™ FS042	FS042	双(十八烷基)羟胺 65% (CAS 143925-92-2)
DHT-4V	DHT	水滑石(CAS 11097-59-9)
ULTRANOX™ 626	U626	有机亚磷酸酯抗氧化剂
ANOX™ IC-14	IC-14	酚类抗氧化剂
硬脂酸钙	CaSt	除酸剂

[0134] 表8显示了制备的各种抗降解剂共混物。表中显示的%量是总聚合物组合物的重量%。

表8

样品	Na Hyp (%)	A240 (%)	A20 (%)	FS042 (%)	DHT (%)	U626 (%)	IC-14 (%)	CaSt (%)	总计 (%)
24 (比较 例)	-	0.08	0.04	-	-	-	-	0.03	0.15
25	0.0023	0.08	0.04	0.0002	-	-	-	0.03	0.1525
26	0.0046	0.08	0.04	0.0004	-	-	-	0.03	0.155
27	0.0092	0.08	0.04	0.0008	-	-	-	0.03	0.16
28	0.005	0.08	0.04	0.0025	-	-	-	0.03	0.1575
29	0.01	0.08	0.04	0.0025	-	-	-	0.03	0.1625
30	0.015	0.08	0.04	0.0025	-	-	-	0.03	0.1675
31 (比较 例)	-	0.11	0.11	-	0.03	-	-	-	0.25
32	0.0275	0.11	0.11	0.0025	-	-	-	-	0.25
33 (比较 例)	-	0.14	-	-	0.03	0.063	-	-	0.233
34	0.0275	0.14	-	0.0025	-	0.063	-	-	0.233
35 (比较 例)	-	0.1	-	-	-	-	0.05	0.04	0.19
36	0.015	0.1	-	0.0014	-	-	0.05	0.04	0.2064

[0135] 样品24、31、33和35是比较例,其代表行业上可获得的抗降解剂共混物。在230℃的温度下在氮气中将上述抗降解剂共混物的每一种与聚丙烯基材在挤出机中配混以形成聚合物组合物。

颜色稳定性

[0136] 在空气下,在260℃下,使表8中提及的每种聚合物组合物多次通过挤出机。在25mm SS BRABENDER™挤出机上进行挤出实验。在每次通过挤出机之后,将聚合物样品在水浴中冷却,干燥并且切碎以得到粒料,将其分析并且再次进行相同的程序。根据YI ASTM D1925,使用色度计(XRITE™ Color i7)以黄度指数(YI)测量组合物的变色。在配混(通过0次)之后和在通过1次、通过3次和通过5次之后获得YI值。YI值越低,组合物的变色越少。结果显示于表9中。

表9

样品	YI 值			
	通过 0 次	通过 1 次	通过 3 次	通过 5 次
24 (比较例)	-0.60	-0.01	0.84	2.19
25	-0.34	0.01	1.10	1.88
26	-0.67	-0.36	0.58	0.99
27	-0.53	-0.45	0.19	0.53
28	-0.67	-0.31	0.15	0.81
29	-0.53	-0.37	0.06	0.61
30	-0.61	-0.19	0.33	0.76
31 (比较例)	-0.99	0.69	2.46	3.90
32	0.01	0.96	1.85	2.80
33 (比较例)	-2.48	0.17	1.88	3.57
34	-0.45	0.14	1.38	1.70
35 (比较例)	-0.78	-0.54	1.04	2.5
36	-0.72	-0.45	0.74	2.05

[0137] 从结果可以看出,用根据本发明的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品25至30、32、34和36)显示出比用各自的行业上可获得的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品24、31、33和35)明显更少的变色。

熔体流动速率

[0138] 在配混(通过0次)之后和在通过5次之后,根据标准测试方法ASTM D1238L,在230℃的温度下、采用2.16kg重和2.095mm模具,使用CEAST™ 7026熔体流动测试仪测定样品24至样品36的聚合物组合物的熔体流动速率。熔体流动速率的增加表明样品的不利降解。结果显示于表10中。

表10

样品	熔体流动速率(g/10 min)	
	通过 0 次	通过 5 次
24 (比较例)	9.22	17.93
25	9.45	16.87
26	9.40	17.25
27	9.56	16.96
28	8.63	16.14
29	9.30	16.45
30	9.49	16.72
31 (比较例)	0.60	1.48
32	0.64	1.44
33 (比较例)	0.57	1.19
34	0.63	1.18
35 (比较例)	19.14	28.54
36	19.19	26.19

[0139] 从结果可以看出,使用根据本发明的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品25至30、32、34和36)保持与使用各自的行业上可获得的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品24、31、33和35)类似的熔体流动速率。

实施例37至41

聚合物组合物的制备

[0140] 聚合物基材是聚丙烯均聚物。

[0141] 制备多种抗降解剂共混物。

[0142] 表11显示了用于抗降解剂共混物的不同组分。

表11

组分	简写	种类
次磷酸钠一水合物	Na HypM	无机亚磷酸盐抗氧化剂
ALKANOX™ 240	A240	有机亚磷酸酯抗氧化剂
ANOX™ 20	A20	酚类抗氧化剂
IRGASTAB™ FS042	FS042	双(十八烷基)羟胺 65% (CAS 143925-92-2)
亚磷酸二钠五水合物	DSP	无机亚磷酸盐抗氧化剂

[0143] 表12显示了制备的各种抗降解剂共混物。表中显示的%量是总聚合物组合物的重量%。

表12

样品	Na HypM (%)	A240 (%)	A20 (%)	FS042 (%)	DSP (%)	总计 (%)
37 (比较例)	-	0.08	0.04	-	-	0.15
38 (比较例)	-	0.08	0.04	-	0.015	0.135
39	-	0.08	0.04	0.0025	0.015	0.1375
40	0.0075	0.08	0.04	0.0025	-	0.13
41	0.0037	0.08	0.04	0.0025	-	0.1262

[0144] 样品37是比较例,其代表行业上可获得的抗降解剂共混物。样品38也是比较例,其不涉及羟胺组分。在230℃的温度下在氮气中将上述抗降解剂共混物的每一种与聚丙烯均聚物基材在挤出机中配混以形成聚合物组合物。

颜色稳定性

[0145] 在空气下,在260℃下,使每种聚合物组合物多次通过挤出机。在25mm SS BRABENDER™挤出机上进行挤出实验。在每次通过挤出机之后,将聚合物样品在水浴中冷却,干燥并且切碎以得到粒料,将其分析并且再次进行相同的程序。根据YI ASTM D1925,使用色度计(XRITE™ Color i7)以黄度指数(YI)测量组合物的变色。在配混(通过0次)之后和在通过1次、通过3次和通过5次之后获得YI值。YI值越低,组合物的变色越少。结果显示于表13中。

表13

样品	YI 值			
	通过 0 次	通过 1 次	通过 3 次	通过 5 次
37 (比较例)	0.74	2.16	4.34	5.89
38 (比较例)	0.00	1.08	3.29	4.58
39	-0.35	0.66	1.85	2.66
40	0.10	0.12	1.24	2.33
41	0.24	0.51	1.93	2.65

[0146] 从结果可以看出,用根据本发明的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品39、40和41)显示出比用行业上可获得的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品37)更少的变色。结果还突出了在抗降解剂共混物中羟胺和无机抗氧化剂的重要的协同作用-样品39、40和41在减少变色方面优于仅含有无机抗氧化剂的样品(样品38)。

熔体流动速率

[0147] 在配混(通过0次)之后和在通过5次之后,根据标准测试方法ASTM D1238L,在230℃的温度下、采用2.16kg重和2.095mm模具,使用CEAST™ 7026熔体流动测试仪测定样品37至样品41的聚合物组合物的熔体流动速率。熔体流动速率的增加表明样品的不利降解。结果显示于表14中。

表14

样品	熔体流动速率(g/10 min)	
	通过 0 次	通过 5 次
37 (比较例)	7.93	11.97
38 (比较例)	8.31	13.18
39	8.72	12.99
40	8.65	12.86
41	8.80	12.90

[0148] 从结果可以看出,使用根据本发明的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品39、40和41)保持与使用行业上标准的抗降解剂共混物稳定的聚合物组合物(样品37)类似的熔体流动速率。