



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101759922 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 16

(21) 申请号 200810207907. X

(22) 申请日 2008. 12. 26

(73) 专利权人 上海普利特复合材料股份有限公司

地址 200081 上海市虹口区四平路 421 弄 20 号 2 楼

(72) 发明人 蔡青 张鹰 张祥福 周文

(74) 专利代理机构 上海伯瑞杰知识产权代理有限公司 31227

代理人 傅戈雁

(56) 对比文件

CN 101029149 A, 2007. 09. 05, 说明书第 2 页第 4-7 段.

CN 1916067 A, 2007. 02. 21, 权利要求 1-7.

CN 1286278 A, 2001. 03. 07, 权利要求 1-7, 说明书第 1 页第 2 段 - 第 3 页第 4 段, 表 1-2.

审查员 张爱欣

(51) Int. Cl.

C08L 23/10 (2006. 01)

C08L 79/02 (2006. 01)

C08K 5/00 (2006. 01)

C08K 13/02 (2006. 01)

B29B 9/00 (2006. 01)

B29C 47/92 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种耐光照老化性能的聚丙烯组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种耐光照老化性能的聚丙烯组合物,按以下重量百分比的原料配制而成:聚丙烯 55~99%无机填料 0~42%增韧剂 POE0~20%光稳定剂 0.1~0.5%抗氧剂 0.1~1%其他助剂 0~5%。本发明的优点是:1、本发明通过在聚丙烯组合物中添加一种大分子量受阻胺类光稳定剂,使得所制得的聚丙烯复合材料具有较好的长期耐光照老化特性。2、本发明所制得的聚丙烯组合物在保证材料耐光照老化性能的同时,材料的各项物理力学性能不受影响。3、本发明提出的改善聚丙烯组合物的耐光照老化性能的方法制备工艺非常简单、生产成本低。

1. 一种耐光照老化性能的聚丙烯组合物,按以下重量百分比的原料配制而成:

聚丙烯 M700R	67.9%
滑石粉	20%
增韧剂 POE	10%
光稳定剂 HA88FD	0.3%
抗氧剂 1010	0.1%
抗氧剂 DSTP	0.3%
抗氧剂 168	0.2%
黑色母	1.2%;

所述聚丙烯 M700R 为上海石化生产的熔体流动速率为 8g/10min,测试条件为 230℃ × 2.16kg 的嵌段共聚聚丙烯,其商品牌号为 M700R;所述的滑石粉的粒径范围均为 10 微米;所用的增韧剂 POE 为杜邦公司产的线形乙烯-辛烯共聚物,商品牌号为 Engage 8180,其熔融指数为 0.5g/10min,测试条件:190℃ × 2.16kg;所述的光稳定剂为是意大利 3V 公司产的大分子量受阻胺类光稳定剂,其化学名称为:聚{[(N,N'-1,2-二亚甲基)氨基]-1,3,5-三嗪-N-丁基-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]},密度为 0.45g/cc,软化温度为 120-150℃,分子量为 3000,商品牌号为 UVASORB HA88FD;所述的抗氧剂 DSTP 为英国 ICE 公司产的 DSTP,商品牌号为 Negonox DSTP,化学名称为硫代二丙酸十八酯;抗氧剂 168 为 Ciba 公司产的 168,商品牌号为 Irgafos 168,化学名称为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

2. 一种制备权利要求 1 所述的耐光照老化性能的聚丙烯组合物的方法,其特征在于:如下所述:

(1) 按权利要求 1 重量配比称取原料;

(2) 将步骤 1) 称取的原料在高速混合器中干混 3 ~ 5 分钟;

(3) 将混合的原料置于双螺杆机中,经熔融挤出,造粒,其工艺为:一区 190 ~ 200℃,二区 200 ~ 210℃,三区 210 ~ 220℃,四区 205 ~ 215℃;整个挤出过程的停留时间为 1 ~ 2 分钟,压力为 12 ~ 18MPa。

一种耐光照老化性能的聚丙烯组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐光照老化性能的聚丙烯组合物,以及这种组合物的制备方法,具体的是通过在聚丙烯组合物体系中添加一种大分子量光稳定剂来提高聚丙烯组合物体系的长期耐光照老化性能,属于聚合物改性和加工领域。

背景技术

[0002] 聚丙烯是五大通用树脂之一,改性聚丙烯的种类也有许多类型,具有加工性能优良、韧性高、耐汽油和化学药品性好的优点,同时质轻、价廉,广泛应用于汽车内外饰件、电子和家用电器产品的外壳等。但是聚丙烯复合材料的耐光照老化性能不佳也影响了它的应用领域。

[0003] 目前聚丙烯组合物的耐光照老化性能主要通过添加各种光稳定剂和耐热老化助剂以及利用两种助剂间的协同作用来实现。但是大部分光稳定剂包括各种光屏蔽剂、紫外线吸收剂、自由基捕获剂等都是分子量较低的有机化合物或低聚物,而且其向材料表面迁移的速度很快。当这些助剂被添加到聚丙烯中时,在高温或紫外光照射的情况下,都有逐渐向产品表面析出的趋势。特别是当光稳定剂的含量较大时,这种向产品表面析出现象就更容易发生,严重的时候产品表面甚至会产生喷霜现象。此外,很多助剂如 UV770(化学名称为双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯)本身与聚丙烯树脂的相容性就很差,分子量只有 400 左右,更会加剧这种现象的发生。而光稳定剂从产品表面析出不仅会影响产品的外观和表面性能,而且还严重降低了产品的长期耐光老化性能。

[0004] 针对这一问题,Lajos Avar 等在美国专利 USP6,201,047 中提到一种反应型光稳定剂,即这种光稳定剂能和复合材料中的基料(如聚丙烯)发生化学键合从而达到阻止光稳定剂向材料表面迁移的作用。但是这种光稳定剂的分子结构比较特殊,尚处于实验室合成阶段,所以目前并不适合在实际生产中广泛应用。

[0005] 中国专利 200610148847.X 通过在聚丙烯复合材料中添加适量具有一定吸附作用的粉状分子筛来改善光稳定剂在聚丙烯复合材料中的分散,提高光稳定剂的抗析出能力,从而使得整个聚丙烯复合材料保持长期稳定的耐光照老化性能。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了提供一种耐光照老化性能的聚丙烯组合物,通过在聚丙烯组合物中添加一种具有较低挥发性和迁移速率的大分子量光稳定剂,从而使得聚丙烯组合物保持长期稳定的耐光照老化性能。这种方法在实际生产中能够简单有效地改善聚丙烯组合物长期耐光照老化性能。

[0007] 本发明可以通过以下技术方案来实现。

[0008] 一种耐光照老化性能的聚丙烯组合物,按以下重量百分比的原料配制而成:

[0009] 聚丙烯 55 ~ 99%

[0010] 无机填料 0 ~ 42%

[0011] 增韧剂 POE 0 ~ 20%

[0012] 光稳定剂 0.1 ~ 0.5%

[0013] 抗氧剂 0.1 ~ 1%

[0014] 其他助剂 0 ~ 5%。

[0015] 本发明所适用的聚丙烯组合物体系中：

[0016] 所述的聚丙烯为在 230℃ × 2.16kg 的测试条件下，熔体流动速率在 0.5 ~ 60g/10min 之间的均聚聚丙烯或嵌段共聚聚丙烯，其中嵌段共聚聚丙烯的共聚单体为乙烯，其含量在 4 ~ 10mol% 的范围内，均聚聚丙烯的结晶度在 70% 以上，等规度大于 99%。

[0017] 所述的无机填料为滑石粉、碳酸钙和硫酸钡中的一种或几种，其粒径范围均为 1 ~ 20 微米。

[0018] 所述的增韧剂 POE (聚烯烃弹性体) 为线形乙烯 - 辛烯共聚物，密度为 0.88 ~ 0.90g/cm³，熔融指数为 1 ~ 50g/10min。

[0019] 所述的抗氧剂包括主抗氧剂和辅抗氧剂，主抗氧剂为受阻酚和硫酯类抗氧剂中的一种或几种。如 3114、1010、DSTP 中的一种或几种；辅抗氧剂为亚磷酸盐和酯类抗氧剂中的一种或几种。如 618 和 168 中一种或两种。

[0020] 所述的光稳定剂是一种分子量为 3000 的低聚受阻胺类光稳定剂 HA88FD，其化学名称为：聚 {[(N, N' -1,2- 二亚甲基) 氨基] -1,3,5- 三嗪 -N- 丁基 -[(2,2,6,6- 四甲基 -4- 哌啶基) 亚氨基]}，密度为 0.45g/cc，软化温度为 120-150℃，其最佳添加量为 0.1 ~ 0.4%。

[0021] 本发明所述的其他助剂为各种颜色添加剂和各种酯类 / 脂肪酸类润滑剂等。

[0022] 一种耐光照老化性能的聚丙烯组合物的制备方法，如下所述：

[0023] (1) 按重量配比称取原料；

[0024] (2) 将聚丙烯、无机填料、增韧剂 POE、抗氧剂、光稳定剂或其他助剂在高速混合器中干混 3 ~ 5 分钟；

[0025] (3) 将混合的原料置于双螺杆机中，经熔融挤出，造粒，其工艺为：一区 190 ~ 200℃，二区 200 ~ 210℃，三区 210 ~ 220℃，四区 205 ~ 215℃；整个挤出过程的停留时间为 1 ~ 2 分钟，压力为 12 ~ 18MPa。

[0026] 本发明所用的大分子量光稳定剂是一种分子量为 3000 的低聚受阻胺类光稳定剂 HA88FD，相对于一般的分子量在 400 左右的受阻胺类光稳定剂 (如 UV770)，这种大分子量光稳定剂与聚合物的兼容性更好，不容易析出，因此具有低挥发性、高耐萃取性、高的热稳定性的特性。

[0027] 本发明的优点是：

[0028] 1、本发明通过在聚丙烯组合物中添加一种大分子量受阻胺类光稳定剂，使得所制得的聚丙烯复合材料具有较好的长期耐光照老化特性。

[0029] 2、本发明所制得的聚丙烯组合物在保证材料耐光照老化性能的同时，材料的各项物理力学性能不受影响。

[0030] 3、本发明提出的改善聚丙烯组合物的耐光照老化性能的方法制备工艺非常简单、生产成本低。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例,对本发明作进一步详细说明:

[0032] 在实施例及对比例组合物配方中,聚丙烯为上海石化生产的熔体流动速率为 8g/10min(测试条件:230℃×2.16kg)的嵌段共聚聚丙烯,其商品牌号为 M700R。所用的无机填料为粒径范围均为 10 微米的滑石粉。所用的增韧剂 POE 为杜邦公司产的线形乙烯-辛烯共聚物,商品牌号为 Engage 8180,其熔融指数为 0.5g/10min(测试条件:190℃×2.16kg)。所述的光稳定剂为是意大利 3V 公司产的大分子量受阻胺类光稳定剂,其化学名称为:聚{[(N,N'-1,2-二亚甲基)氨基]-1,3,5-三嗪-N-丁基-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]},密度为 0.45g/cc,软化温度为 120-150℃,分子量为 3000,商品牌号为 UVASORB HA88FD。所用的主抗氧剂为英国 ICE 公司产的 DSTP,商品牌号为 Negonox DSTP,化学名称为硫代二丙酸十八酯,以及 Ciba 公司产的 3114,商品牌号为 Irganox 3114,化学名称为 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯。辅抗氧剂为 Ciba 公司产的 168,商品牌号为 Irgafos 168,化学名称为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。此外还包括颜色添加剂黑色母。

[0033] 树脂和各种添加剂在高速混合器中干混 3~5 分钟,再在双螺杆挤出机中经熔融挤出,造粒,其工艺为:一区 190~200℃,二区 200~210℃,三区 210~220℃,四区 205~215℃;整个挤出过程的停留时间为 1~2 分钟,压力为 12~18Mpa。

[0034] 性能评价方式及实行标准:

[0035] 将按上述方法完成造粒的粒子材料事先在 90~100℃的鼓风烘箱中干燥 2~3 小时,然后再将干燥好的粒子材料在注射成型机上进行注射成型制样。

[0036] 拉伸性能测试按 ISO 527-2 进行,试样尺寸为 170×10×4mm,拉伸速度为 50mm/min;弯曲性能测试按 ISO 178 进行,试样尺寸为 80×10×4mm,弯曲速度为 2mm/min,跨距为 64mm;简支梁冲击强度按 ISO 179 进行,试样尺寸为 80×6×4mm,缺口深度为试样厚度的三分之一。光照老化性能测试按 PV1303 标准进行,光照周期为 5 周期和 10 周期,试样尺寸为 145×45×3.2mm,采用 Atlas Ci4000 水冷式氙灯老化仪进行光照老化性能测试。

[0037] 材料的综合力学性能通过测试所得的缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度以及弯曲模量的数值进行评判。材料的耐光照老化性能按照 PV1303 标准规定,在光照周期结束后根据材料表面的颜色前后变化的标度 ΔE 的值来评判材料的耐光性等级。具体分为 5 级: $\Delta E = 0 \pm 0.2$ 为 5 级; $\Delta E = 0.8 \pm 0.2$ 为 4.5 级; $\Delta E = 1.7 \pm 0.3$ 为 4 级, $\Delta E = 2.5 \pm 0.35$ 为 3.5 级; $\Delta E = 3.4 \pm 0.4$ 为 3 级; $\Delta E = 4.8 \pm 0.5$ 为 2.5 级; $\Delta E = 6.8 \pm 0.6$ 为 2 级; $\Delta E = 9.6 \pm 0.7$ 为 1.5 级; $\Delta E = 13.6 \pm 1.0$ 为 1 级。 ΔE 的数值越小,表示材料的耐光老化性能越好,耐光性等级也就越高。实施例配方及各项性能测试结果见下各表:

[0038] 表 1:实施例 1-5 及对比例 1-4 材料配方表(重量%)

[0039]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
聚丙烯	98.1	98	67.9	67.9	57.9	97.8	67.8	67.8	57.8
滑石粉	-	-	20	10	40	-	20	10	40
增韧剂 POE	-	-	10	20	-	-	10	20	-
光稳定剂 HA88FD	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	-	-	-	-
光稳定剂 770	-	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2
光稳定剂 944	-	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2
抗氧剂 1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

[0040]

DSTP									
抗氧化剂 168	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
黑色母	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

[0041] 各配方的测试结果参见表 2：

[0042] 表 2：实施例 1-5 及对比例 1-4 测试结果

[0043]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
熔融指数 (g/10min)	8.2	8.3	9.2	7.2	8.7	8	7.9	7	8.2
缺口冲击强度 (kJ/m ²)	8.8	8.5	18.9	42	2.5	8.5	17.6	41.8	2.3
拉伸强度 (MPa)	25.2	25.8	20.7	16.2	32	25.5	21	16.8	32.3
弯曲强度 (MPa)	35.5	35.3	42.0	20	51	35.4	42.5	20.5	50.2
弯曲模量 (MPa)	1260	1240	1870	980	3200	1250	1820	1020	3150
5 周期耐光照等级	4.5 级	5 级	5 级	5 级	5 级	4.5 级	4.5 级	3.5 级	3.5 级
10 周期耐光照等级	3.5 级	4.0 级	4.5 级	4.0 级	4.0 级	3.0 级	3.0 级	2.5 级	2.5 级

[0044] 从实施例 1、2 与对比例 1, 实施例 3 与对比例 2, 实施例 4 与对比例 3 以及实施例 5 与对比例 4 的对比中可以看出, 无论是纯聚丙烯还是有滑石粉填充的聚丙烯, 或者是滑石粉与增韧剂复配的聚丙烯组合物体系, 大分子量光稳定剂 HA88FD 的加入确实比其它光稳定剂如 770、944 对提高材料的耐光老化性能有更大的帮助, 同时即使从成本方面考虑也可以发现 HA88FD 的添加量控制在 0.2-0.3% 左右就可以在光照 5 周期下使聚丙烯复合材料的耐光照等级达到最高等级 5 级的水平, 而且此时聚丙烯组合物不仅具备良好的耐光老化性能, 材料的物理力学性能也基本保持不变。而当光照周期达到 10 周期的超长辐照的时候, 这种大分子量光稳定剂的优势就更加明显, 在其它光稳定剂如 770、944 已经出现耐光照等级小于 3 级的不合格状态时, 加有这种大分子量光稳定剂的各种聚丙烯组合物仍能基本保持大于 3 级的表面良好状态。