

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680053851.6

[43] 公开日 2009 年 4 月 1 日

[51] Int. Cl.
C08L 23/00 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01)

[11] 公开号 CN 101400731A

[22] 申请日 2006.3.15

[21] 申请号 200680053851.6

[86] 国际申请 PCT/JP2006/305626 2006.3.15

[87] 国际公布 WO2007/108109 日 2007.9.27

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.12

[71] 申请人 城北化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 山内敏行 长村喜功 木村直悦

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 田 欣

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

稳定化的聚烯烃类树脂和聚烯烃类树脂的稳定化方法

[57] 摘要

本发明提供一种聚烯烃类树脂，其在酸性条件下使用时的稳定性得到改良，另外在作为农用聚烯烃类膜使用的情况下不会影响农作物的生长。本发明在不含有紫外线吸收剂的聚烯烃类树脂中，配合磷酸硬脂基酯的 Zn 盐作为抗酸性稳定剂。

1. 一种聚烯烃类树脂，是在不含有紫外线吸收剂的聚烯烃类树脂中配合了磷酸硬脂基酯的 Zn 盐作为抗酸性稳定剂而成的，在酸性条件下使用稳定。
2. 如权利要求 1 所述的聚烯烃类树脂，还添加了位阻胺类光稳定剂作为耐气候性改进剂。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的聚烯烃类树脂，聚烯烃类树脂是农业材料用聚乙烯。
4. 一种使聚烯烃类树脂在酸性条件下使用稳定的方法，包括在不含有紫外线吸收剂的聚烯烃类树脂中添加磷酸硬脂基酯的 Zn 盐作为抗酸性稳定剂。
5. 如权利要求 4 所述的方法，在不含有紫外线吸收剂的聚烯烃类树脂中，添加上述磷酸硬脂基酯的 Zn，同时添加位阻胺类光稳定剂作为耐气候性改进剂。
6. 如权利要求 4 或 5 所述的方法，聚烯烃类树脂是农业材料用聚乙烯。

稳定化的聚烯烃类树脂和聚烯烃类树脂的稳定化方法

技术领域

本发明涉及稳定化的聚烯烃类树脂和聚烯烃类树脂的稳定化方法。特别地，本发明涉及能够作为农用聚烯烃类膜有效使用的稳定化的聚烯烃类树脂，和聚烯烃类树脂的稳定化方法。

背景技术

一直以来，作为聚烯烃类树脂的稳定剂，一般主要为了提高耐热性，使用位阻酚类、亚磷酸酯类、硫醚类等的抗氧化剂，或者为了提高耐气候性，使用苯并三唑类、二苯甲酮类、苯甲酸酯类等的紫外线吸收剂，及位阻胺类的光稳定剂。

聚烯烃类树脂的用途之一，在农用材料的领域中作为农用聚烯烃类膜使用。人们知道，在该农用聚烯烃类膜中，在为了提高耐气候性而添加紫外线吸收剂的情况下，由于薄膜吸收紫外线，会对农作物的生长带来不小的影响。所以，紫外线吸收剂的使用受到较大限制，现在，添加位阻胺类光稳定剂的方法成为主流。

因为在农用大棚等中的农用聚烯烃类膜的使用期间，频繁用硫进行熏蒸处理，所以大棚内的农用聚烯烃类膜的表面变成酸性状态，存在聚烯烃类树脂的稳定性显著受损的问题。另外，即使在一般的环境中，在大气污染引起的酸雨等所造成的酸性条件下，树脂的劣化也成为问题。

一般认为，熏蒸处理、大气污染所造成的酸化，是由于 SO_2 在氧气和水的存在下生成 H_2SO_3 和 H_2SO_4 所引起的。另外，一般认为聚烯烃类树脂的劣化现象，是由于与酸的接触促进抗氧化剂分解，以及在使用位阻胺类光稳定剂的情况下光稳定剂与酸生成盐而使性能降低引起的。

在特开昭 63-175072 号公报中，为了解决由于农药产生的酸性物质而使耐气候性降低的问题，提出了配合了位阻胺类化合物与水滑石类化合物的耐农药性的农用膜。另外，在特开平 8-48822 号公报中，提出了含有位阻胺和金属氧化物或氢氧化物的、具有耐气候性和耐农药性的聚烯烃膜。但是，现状仍未能得到在酸性条件下使用时稳定性方面令人满意的聚烯烃类树脂。

另一方面，作为提高聚烯烃类树脂的耐气候性的方法，在特开平 7-163247 号公报中，公开了在聚烯烃类树脂中配合酸性磷酸酯金属盐。在同一公报中，还记载了通过使用位阻胺类光稳定剂和苯并三唑类、二苯甲酮类或苯甲酸酯类紫外线吸收剂，能够赋予充分的耐气候性，进而通过使用酸性磷酸酯金属盐类，能够在更长期间内维持耐气候性。但是，在该方法中，以使用作为耐气候性改进剂的光稳定剂和紫外线吸收剂为必须要件，所以不可避免紫外线吸收剂的存在对农作物生长的影响，另外，尽管公开了辅助地配合磷酸酯金属盐，但是在同一公报中对于在酸性条件下使用时的稳定性没有任何记载。

发明内容

本发明为了解决如上所述的现有技术的问题，其目的在于提供一种聚烯烃类树脂，其在酸性条件下使用时的稳定性得到改良，另外在作为农用聚烯烃类膜使用的情况下不会影响农作物的生长。

本发明者们为了解决上述问题进行了深入研究，结果发现，通过在聚烯烃类树脂中配合特定的磷酸酯金属盐，可以得到即使在酸性条件下使用时也显示优异的稳定性的聚烯烃类树脂。

另外，本发明者们进一步进行研究，结果发现，除了特定的磷酸酯金属盐之外，还使用作为耐气候性改进剂的位阻胺类光稳定剂，可以获得稳定性更优异的聚烯烃类树脂。

所以，本发明提供以下所示的聚烯烃类树脂和聚烯烃类树脂的稳定化方法。

1. 一种聚烯烃类树脂，是在不含有紫外线吸收剂的聚烯烃类树脂中配合了磷酸硬脂基酯的 Zn 盐作为抗酸性稳定剂而成的，在酸性条件下使用稳定。

2. 如 1 所述的聚烯烃类树脂，还添加了位阻胺类光稳定剂作为耐气候性改进剂。

3. 如 1 或 2 所述的聚烯烃类树脂，聚烯烃类树脂是农业材料用聚乙烯。

4. 一种使聚烯烃类树脂在酸性条件下使用稳定的方法，包括在不含有紫外线吸收剂的聚烯烃类树脂中添加磷酸硬脂基酯的 Zn 盐作为抗酸性稳定剂。

5. 如 4 所述的方法，在不含有紫外线吸收剂的聚烯烃类树脂中，添加上述磷酸硬脂基酯的 Zn，同时添加位阻胺类光稳定剂作为耐气候性改进剂。

6. 如 4 或 5 所述的方法，聚烯烃类树脂是农业材料用聚乙烯。

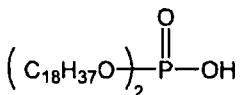
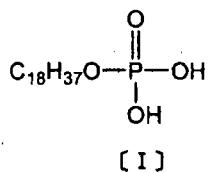
根据本发明，能够提供一种聚烯烃类树脂，在酸性条件下使用时的稳定性优异，且在作为农用聚烯烃类膜使用的情况下不影响农作物的生长。

具体实施方式

以下，对于本发明的优选的实施方式进一步进行说明，但是请理解本发明并不仅仅限于这些方式。

在本发明中，作为抗酸性稳定剂的磷酸硬脂基酯(又名：磷酸十八烷基酯)的 Zn 盐，相对于 100 质量份聚烯烃类树脂，可以以优选为 0.1~10 质量份，更优选为 0.1~5 质量的量使用。由此，就可以得到对于酸性条件具有优异的稳定性(耐久性)的聚烯烃类树脂。如果不足 0.1 质量份，就不能得到实用上的添加效果，如果超过 10 质量份，有时就会影响树脂表面的平滑性，另外在经济上也不利。

构成上述磷酸硬脂基酯的 Zn 盐的磷酸硬脂基酯，是下述式[I]或[II]表示的化合物。



〔II〕

这些磷酸硬脂基酯，可以通过将硬脂醇与五氧化二磷反应，使磷酸酯化来获得，然后可以通过中和反应、复分解反应等一般的方法制成 Zn 盐。

此外，当然，在通过添加上述磷酸硬脂基酯的 Zn 盐而被稳定化的聚烯烃类树脂中，可以使用一般作为基本组分使用的公知的抗氧化剂，根据使用环境，为了进一步提高耐气候性，可以任意追加配合光稳定剂等。

作为在本发明中有用的聚烯烃类树脂，可以列举以乙烯、丙烯、丁烯等烯烃类的均聚物，这些烯烃中的 2 种以上烯烃的共聚物、或者这些烯烃与乙烯基化合物等的共聚物为主要成分的树脂，另外，作为农业材料用聚乙烯，可以列举仅以聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、直链状乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等为主要成分，或以它们的组合为主要成分的物质。

在聚烯烃类树脂中单一地配合位阻胺类光稳定剂的情况下，如果将其在酸性条件下使用其性能就会大大受损，但是按照本发明，通过将位阻胺类光稳定剂与磷酸硬脂基酯的 Zn 盐并用，树脂在酸性条件下使用时的光稳定性大大提高。作为该位阻胺类光稳定剂有用的化合物的代表例，可以列举癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、癸二酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2-正丁基丙二酸酯、1,2,3,4-丁烷四甲酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、1,2,3,4-丁烷四甲酸四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、混合 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基

/十三烷基-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、混合1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基/十三烷基-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、混合[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-3,9-{2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷}二乙基]-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、混合[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-3,9-{2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷}二乙基]-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、4-苯甲酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、琥珀酸二甲酯 1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩聚物、聚[{6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基}]等，但是并不限于这些。

其中，位阻胺类光稳定剂，相对于100质量份聚烯烃类树脂，优选以0.05~5质量份，特别是0.1~1质量份的量使用。如果不足0.05质量份，有时稳定化效果就不充分，而即使超过了5质量份，也不能够期望更好的效果，经济上是不利的。

以下，通过实施例和比较例进一步说明本发明。此外，例子中的份和%分别表示质量份和质量%。

实施例1、2和比较例1~10

使用按照下述的基本配方I和II配合的树脂，通过吹膜成型机在180°C的温度下成型，分别获得了厚度100μm的膜。

基本配方I

乙烯类共聚物 ^{*1}	100份
酚类抗氧化剂 ^{*2}	0.1份
磷类抗氧化剂 ^{*3}	0.05份
无机化合物 ^{*4}	8份
抗酸性稳定剂 ^{*5}	0.4份

基本配方II

乙烯类共聚物 ^{*1}	100份
酚类抗氧化剂 ^{*2}	0.1份

磷类抗氧化剂 ³	0.05 份
无机化合物 ⁴	8 份
位阻胺类光稳定剂 ⁶	0.2 份
抗酸性稳定剂 ⁵	0.4 份

(注)

*1: 聚乙烯(茂金属聚乙烯 KF282)(日本ポリエチレン(株)制) 25%
乙 烯-乙酸乙烯酯共聚物(ノバテック EVA LV430) (乙酸乙烯酯含量
15%) (日本ポリエチレン(株)制) 75%

*2: Irganox 1076(十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯) (チバ・
スペシャルティケミカル(株)制)

*3: JP-650(三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯) (城北化学工业(株)制)

*4: 水滑石 DHT4A(协和化学(株)制)

*5: 比较例 1、7: 不添加

实施例 1、2: 磷酸硬脂基酯的 Zn 盐

比较例 2、8: 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯

比较例 3、9: 聚[{6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-二基}{(2,2,6,6-
四甲基-4-哌啶基)亚胺基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基}]

比较例 4、10: 碳酸钙

比较例 5、11: 氧化钛

比较例 6、12: 磷酸硬脂基酯的 Ca 盐

*6: 琥珀酸二甲酯-1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩聚物
对在上述中获得的薄膜通过下述的方法进行了评价。

评价方法

熏蒸试验: 使用各评价薄膜, 被覆设置在茨城县谷和原村筒户的丸井
加工(株)的试验农场的微型棚(底边 80cm × 150cm, 高 60cm), 在设置在微
型棚内部的电热板上加热 5g 硫, 进行熏蒸处理 1.5 小时。

熏蒸处理的频率为每周 1 次, 将暴露的薄膜每 3 个月取样, 对于各个
薄膜样品, 观察外观变化(表面变白、变脆的状态), 另外依据 JIS K6781,

测定横向的拉伸断裂伸长率，根据下述基准评价耐熏蒸性能。

○ 外观无变化，伸长率保持率 80% 以上

○ 外观有极微小的变化，伸长率保持率 60% 以上 ~ 不足 80%

△ 外观有明显变化，伸长率保持率 40% 以上 ~ 不足 60%

× 外观显著变化，伸长率保持率不足 40%

结果示于下述表 1 和 2。

表 1

配方		基本配方 I						
例子编号		比较例 1	实施例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
外观	3 个月	○	○	○	○	○	○	○
	6 个月	△	○	△	△	△	△	△
	9 个月	×	△	×	×	×	×	×
伸长率保 持率	3 个月	○	○	○	○	○	○	○
	6 个月	△	○	△	○	△	△	△
	9 个月	×	△	×	×	×	×	×

表 2

配方		基本配方 II						
例子编号		比较例 7	实施例 2	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12
外观	3 个月	○	○	○	○	○	○	○
	6 个月	△	○	○	○	△	△	△
	9 个月	×	○	×	×	×	×	×
伸长率保 持率	3 个月	○	○	○	○	○	○	○
	6 个月	○	○	○	○	○	○	○
	9 个月	×	○	△	△	×	×	×

产可利用性

因为本发明能够提供在酸性条件下使用时稳定性优异，且在作为农用聚烯烃类膜使用的情况下不会影响农作物生长的聚烯烃类树脂，所以能够有利地在产业上应用。