

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 18 日 (18.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/119472 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 23/14 (2006.01) *C08L 23/16* (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) *C08K 13/06* (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/121820

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 29 日 (29.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201811527135.8 2018 年 12 月 13 日 (13.12.2018) CN

(71) 申请人: 金发科技股份有限公司 (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510670 (CN)。

(72) 发明人: 卢朝亮 (LU, Zhaoliang); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510670 (CN)。黄险波 (HUANG, Xianbo); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510670 (CN)。叶南彪 (YE, Nanbiao); 中国广东省广州市高新

技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510670 (CN)。苏娟霞 (SU, Juanxia); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510670 (CN)。彭莉 (PENG, Li); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510670 (CN)。杨波 (YANG, Bo); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510670 (CN)。罗忠富 (LUO, Zhongfu); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510670 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路 80 号汇华商贸大厦 1508 室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: POLYPROPYLENE COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种聚丙烯复合材料及其制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to a polypropylene composite material and a preparation method therefor, and belongs to the technical field of polymer materials. The polypropylene composite material of the present invention comprises the following components: 40 to 98 parts by weight of polypropylene, 0 to 25 parts by weight of a toughening agent, 0 to 30 parts by weight of a filler, 0.5 to 3 parts by weight of non-oxidatively modified carbon black treated with a surface modification agent and an additive. The non-oxidatively modified carbon black has a specific surface area not more than 170 m² and an oil absorption value not less than 70 mL/100 g, and the non-oxidatively modified carbon black has a high temperature volatile content less than 0.3%. The additive comprises 0.1 to 0.6 parts by weight of an antioxidant. The present invention, by using treated specific carbon black, can effectively reduce the negative influence of carbon black on the thermo-oxidative aging resistance of the polypropylene composite material, while reducing the amount of an antioxidant used in the product, reducing the cost and reducing the risk of antioxidant precipitation. The polypropylene composite material made in the present invention meets higher requirements of general automotive interior for thermo-oxidative aging, and has the characteristic of stable thermo-oxidative aging resistance.

(57) 摘要: 本发明涉及一种聚丙烯复合材料及其制备方法, 属于高分子材料技术领域。本发明的聚丙烯复合材料包括下述组分: 聚丙烯 40~98 重量份, 增韧剂 0~25 重量份, 填料 0~30 重量份, 经表面改性剂处理的非氧化性改性炭黑 0.5~3 重量份以及助剂; 所述非氧化性改性炭黑的比表面积不大于 170m²/g, 吸油值不小于 70mL/100g, 且所述非氧化性改性炭黑的高温挥发份低于 0.3%; 所述助剂包括 0.1~0.6 重量份抗氧化剂。本发明通过采用经处理的特定炭黑, 能有效降低炭黑对于聚丙烯复合材料抗热氧老化性能的负面影响, 同时降低产品中抗氧化剂的用量, 降低成本以及减少抗氧化剂析出风险。本发明制得的聚丙烯复合材料满足一般汽车内饰对于热氧老化的更高要求, 具有抗热氧老化性能稳定的特点。

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区
保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种聚丙烯复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚丙烯复合材料及其制备方法，属于高分子材料技术领域。

背景技术

为了改善材料的抗热氧老化性能，中国专利 CN102604209A 采用成核剂作为改性组分，成核剂可以使聚丙烯球晶细化、使结晶更加均匀化、规整化、结晶度增加，从而有效降低了基体的晶格缺陷，阻止氧气从样品表面向内部自由扩散，从而提高抗热氧老化性能；CN102827422A 通过添加 β 成核剂使聚丙烯形成 β 晶型，同时接枝助剂的加入提高了聚丙烯与无机填料的界面相容性，阻止了氧气从样品表面向内部自由扩散，并且在加工成型后，聚丙烯制品长期在较高温度下使用时，聚丙烯发生降解生成自由基时会与接枝助剂上的双键发生反应，使降解反应终止，而起到提高材料抗热氧老化的作用；CN103694552A 通过插层反应，将受阻酚化合物以弱化学键的形式固定在 LDH 的层板之间，制备了受阻酚插层层状复合金属氢氧化物 (AO-LDH)，与聚丙烯进行混合，防止抗氧剂的迁移，提高聚丙烯材料的抗热氧老化性能。

然而上述专利公开的方法中，所制备的聚丙烯材料都不具有颜色，而我们在汽车上应用的内外饰材料以及发动机周边功能件大部分都以黑色为主，实践表明着色剂炭黑的加入对聚丙烯热氧老化性能有非常显著的影响。其次是商业化的聚丙烯产品通常都已有成核剂的添加，配方优化过程中外加的成核剂一般对聚丙烯晶型的改善有其局限性。再者通过插层剂的方法复合抗氧剂，在操作上具有一定的操作复杂性。因此本领域尚需开发一种制备简单且能有效适用于黑色聚丙烯产品的抗热氧老化改性方法，该方法应适用于汽车内外饰件或家电等其它应用领域。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足之处而提供一种具有优异抗热氧老

化性能黑色聚丙烯组合物。

为实现上述目的，本发明采取的技术方案为：一种聚丙烯复合材料，其包括下述组分：聚丙烯 40~98 重量份，增韧剂 0~25 重量份，填料 0~30 重量份，经表面改性剂处理的非氧化性改性炭黑 0.5~3 重量份以及助剂；

所述非氧化性改性炭黑的比表面积不大于 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ ，吸油值不小于 $70 \text{ mL}/100 \text{ g}$ ，且所述非氧化性改性炭黑的高温挥发份低于 0.3%；

所述助剂包括 0.1-0.6 重量份抗氧化剂。

上述聚丙烯复合材料中，非氧化性改性炭黑的比表面积和吸油值属于炭黑产品的特性，根据炭黑工业的标准进行测试即可。具体地，非氧化性改性炭黑的比表面积的测定方法为：采用氮吸附法进行测试，并基于 BET 多分子层吸附理论进行计算非氧化性改性炭黑的比表面积，测试结果代表了炭黑的总比表面积。非氧化性改性炭黑的吸油值的测试方法为：测试充满炭黑链枝或者纤维结构的空隙及表面浸润所需的最低邻苯二甲酸二丁酯的量，也称 DBP 吸油值。非氧化性改性炭黑的高温挥发份指的是氮气条件下炭黑在 900°C 以上测试的重量损失，可采用下述方法进行测定：用坩埚灼烧法，加入干燥过的非氧化性改性炭黑，于 $950 \pm 20^\circ\text{C}$ 条件下准确灼烧 7min，冷却 2min 后称重，计量前后的质量损失比例。

本发明通过对炭黑进行适当筛选，选择出特定比表面积和特定吸油值的炭黑作为原料，并采用表面改性剂对其进行表面处理，这样能有效控制炭黑表面对聚丙烯高分子链的吸附，降低了炭黑与聚丙烯间的界面应力。同时，进行过表面处理的炭黑，分散性更佳，可防止体系中存在大尺寸团聚体产生界面应力，并能降低炭黑与配方体系中抗氧化剂的有效接触，故而降低其对抗氧化剂的氧化作用。综合这两个方面，本发明通过采用经处理的特定炭黑，能有效提高黑色聚丙烯复合材料的抗热氧化性能，同时降低产品中抗氧化剂的用量，降低成本以及减少抗氧化剂析出风险。

作为本发明所述聚丙烯复合材料的优选实施方式，所述非氧化性改性炭黑为 0.8~2 重量份。炭黑需按配色的需求添加，炭黑添加量过低，聚丙烯复合材料的黑度不佳，炭黑添加量过高会导致聚丙烯复合材料的抗热老化性能变差，且

提高了成本。当非氧化性改性炭黑为 0.8~2 重量份时，聚丙烯复合材料的抗热氧老化效果最好，添加量继续提升，黑度提高不多，但是抗热氧老化会显著变差。

作为本发明所述聚丙烯复合材料的优选实施方式，所述非氧化性改性炭黑的制备方法为：将非氧化性炭黑和表面改性剂混合后进行喷雾包覆，得到被表面改性剂润湿的非氧化性改性炭黑。优选地，所述非氧化性炭黑和表面改性剂在混合设备混合后进行喷雾包覆。通过喷雾包覆处理，所得非氧化性改性炭黑的分散性分散性得到提高。

作为本发明所述聚丙烯复合材料的优选实施方式，所述非氧化性炭黑和表面改性剂的重量比为 0.5~3: 0.2~2。

作为本发明所述聚丙烯复合材料的优选实施方式，所述非氧化性炭黑为炉法炭黑、热裂解法炭黑、乙炔炭黑中的至少一种。

作为本发明所述聚丙烯复合材料的优选实施方式，所述表面改性剂为硅烷类偶联剂、钛酸酯偶联剂、硬脂酸盐、硬脂酸酯中的至少一种。

作为本发明所述聚丙烯复合材料的优选实施方式，如下 (a) ~ (d) 中的至少一项：

(a) 所述聚丙烯为共聚聚丙烯，所述聚丙烯的熔体质量流动速率 (MFR) 为 1~100g/10min，所述聚丙烯的熔体质量流动速率是根据 ASTM D1238 使用 2.16kg 重量并在 230°C 的温度测量；

(b) 所述增韧剂为聚烯烃弹性体 (POE)、苯乙烯-氢化丁二烯嵌段共聚物 (SEBS)、三元乙丙橡胶 (EPDM) 中的至少一种；

(c) 所述填料为滑石粉、碳酸钙、硅灰石、晶须和玻璃纤维中的至少一种；

(d) 所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂、亚磷酸酯类抗氧剂中的至少一种；优选地，所述抗氧剂由主抗氧剂和辅助抗氧剂组成，所述主抗氧剂为抗氧剂 1010、抗氧剂 AO-330、抗氧剂 3114 等中的至少一种，所述辅助抗氧剂为抗氧剂 168、抗氧剂 PEP-36 等中的至少一种。

作为本发明所述聚丙烯复合材料的优选实施方式，所述助剂为 0.2~2 份。不同助剂会给聚丙烯复合材料的性能产生不同的影响，实际应用中，可根据所需

聚丙烯复合材料的综合性能选择具体的助剂或助剂组合，以及具体的助剂用量。

作为本发明所述聚丙烯复合材料的优选实施方式，所述助剂还包括光稳定剂、润滑剂中的至少一种；优选地，所述光稳定剂为受阻胺类光稳定剂，所述润滑剂为硅酮类润滑剂、酯类润滑剂、酰胺类润滑剂、聚乙烯类润滑剂、脂肪酸类润滑剂中的至少一种；更优选地，所述受阻胺类光稳定剂为 UV-3808PP5、LA-402XP、LA-402AF 中的至少一种；所述脂肪酸类润滑剂为硬脂酸类润滑剂。

另外，本发明还提供了上述聚丙烯复合材料的制备方法，其包括以下步骤：将聚丙烯复合材料中的各组分按重量份混合均匀后加入双螺杆挤出机中，进行熔融混炼、挤出造粒，得到所述聚丙烯复合材料；其中，熔融混炼的温度为 170~220℃，螺杆的转速为 350~450 转/分。

与现有技术相比，本发明的有益效果为：本发明通过采用经处理的特定炭黑，能有效降低炭黑对于聚丙烯复合材料抗热氧老化性能的负面影响，同时降低产品中抗氧剂的用量，降低成本以及减少抗氧剂析出风险。本发明制得的聚丙烯复合材料满足一般汽车内饰对于热氧老化的更高要求，具有抗热氧老化性能稳定的特点。本发明的聚丙烯复合材料通过炭黑着色，具有黑色外观，可用于制备汽车内外饰件以及发动机周边等对材料抗热氧老化性能有严格要求的产品。

此外，本发明聚丙烯复合材料的制备方法简单便于实行。

具体实施方式

为更好地说明本发明的目的、技术方案和优点，下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。

下述实施例中，聚丙烯的熔体质量流动速率（MFR）是根据 ASTM D1238 使用 2.16kg 重量并在 230℃ 的温度测量。实施例中未作特别说明的物质，均从市场上购买得到。

下述实施例中，POE 表示聚烯烃弹性体、SEBS 表示苯乙烯-氢化丁二烯嵌段共聚物、EPDM 表示三元乙丙橡胶。

实施例 1~5

实施例 1~5 的聚丙烯复合材料的组分如表 1 所示。实施例 1~5 的聚丙烯复合材料的制备方法为：将聚丙烯复合材料中的各组分按重量份混合均匀后加入双螺杆挤出机中，进行熔融混炼、挤出造粒，得到所述聚丙烯复合材料；其中，熔融混炼的温度为 170~220℃，螺杆的转速为 350~450 转/分。

各实施例中，经表面改性剂处理的非氧化性改性炭黑的制备方法为：将非氧化性炭黑和表面改性剂混合后进行喷雾包覆，得到被表面改性剂润湿的非氧化性改性炭黑。制备时，非氧化性炭黑和表面改性剂的重量比以及它们的类型如表 2 所示。

制得实施例 1~5 的聚丙烯复合材料后，将其注塑成 100mm*100mm*2mm 样片，进行性能测试。性能测试的方法为：将样片置于换气式热氧老化箱，设置温度为 150℃，换气频率 150 次/小时，定时观测样片的表面状况，当样片表面出现明显的变色、气泡、粉化、开裂时为其开始老化时间，通过记录开始老化时间对材料的抗热氧老化性能进行表征，时间越长说明材料的抗热氧老化性能越好。测试结果如表 1 所示。

表 1

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
共聚聚丙烯	重量份/份	72	40	52	98	68
	MFR/ g/10min	100	50	75	1	50
增韧剂	重量份/份	12	25	15	0	12
	物质	SEBS	POE	EPDM	---	POE
填料	重量份/份	15	25	30	---	18
	物质	碳酸钙	滑石粉	晶须	---	硅灰石
经表面改性剂处理	重量份/份	0.5	3	0.8	1	2
	高温挥发份	—	0.29	0.25	0.25	0.29

的非氧化 性改性炭 黑		/ %					
		比表面积/ m ² /g	50	90	26	170	70
		吸油值 mL/100g	220	160	250	70	220
助 剂	主 抗 氧 剂	重量份/份	0.1	0.3	0.2	0.2	0.3
		物质	抗氧剂 1010	抗氧剂 1010	抗氧剂 AO-330	抗氧剂 3114	抗氧剂 AO-330
	辅 助 抗 氧 剂	重量份/份	0	0.3	0.2	0	0.2
		物质	---	抗氧剂 168	抗氧剂 PEP-36	---	抗氧剂 168
	光 稳 定 剂	重量份/份	0.4	0.3	0.6	0	0
		物质	UV-3808 PP5	LA-402X P	LA-402 AF	---	---
	润 滑 剂	重量份/份	0	0.1	1.2	0	0.4
		物质	---	酯类润滑 剂	硅酮类 润滑剂	---	聚乙烯类 润滑剂
老化时间/小时			1152	1200	1152	1248	1200

由表 1 可见，本发明的聚丙烯复合材料具有优异的抗热氧老化性能。

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
非氧化性炭 黑	乙炔炭黑	热裂解法炭 黑	炉法炭黑	炉法炭黑	乙炔炭黑
表面改性剂	硅烷类偶联 剂	钛酸酯偶联 剂	硬脂酸盐	硬脂酸酯	硅烷类偶联 剂
非氧化性炭	0.5: 0.25	3: 2	0.6: 0.2	0.5: 0.25	1.8: 1

黑和表面改性剂的重量比					
-------------	--	--	--	--	--

效果例 1

本发明聚丙烯复合材料中炭黑颜料的选择影响聚丙烯复合材料的抗热氧老化性能。为了考察该影响，本效果例制备了下述试验组 1~3 以及对照组 1~8 的聚丙烯复合材料，并按照实施例 1~5 聚丙烯复合材料性能的测试方法测试了各试验组与对照组聚丙烯复合材料的抗热氧老化性能。

试验组 1~3 以及对照组 1~8 聚丙烯复合材料由下述组分组成：共聚聚丙烯 70 重量份，POE（增韧剂）8 重量份，滑石粉（填料）20 重量份，主抗氧剂 0.2 重量份，辅助抗氧剂 0.2 重量份，光稳定剂 0.4 重量份以及炭黑颜料；其中，共聚聚丙烯的熔体质量流动速率（MFR）为 1~100g/10min。

各试验组以及对照组聚丙烯复合材料除所采用的炭黑颜料不同之外，其他均相同。试验组 1~3 以及对照组 1~8 聚丙烯复合材料中的炭黑颜料以及聚丙烯复合材料的抗热氧老化性能测试结果如表 3 所示。表 3 中，非氧化性炭黑未经表面处理，非氧化性改性炭黑的制备方法为：将非氧化性炭黑和烷基硅烷偶联剂（表面改性剂）按照 2：1 的重量比混合后进行喷雾包覆，得到被烷基硅烷偶联剂润湿的非氧化性改性炭黑。

表 3

	非氧化性改性炭黑				非氧化性炭黑/重量份	老化时间/小时
	重量份	比表面积 / m ² /g	吸油值/ mL/100g	高温挥发份/ %		
试验组 1	0.5	70	220	-	0	1248
试验组 2	3	70	220	-	0	1058
试验组 3	0.5	110	90	-	0	1200
对照组 1	0	-	-	-	0	1200

对照组 2	0	70	220	-	0.5	960
对照组 3	0	70	220	-	3	744
对照组 4	0.5	260	65	0.25	0	672
对照组 5	0.5	195	60	0.25	0	720
对照组 6	0.5	110	90	2.6	0	432
对照组 7	0.5	70	60	-	0	960
对照组 8	0.5	180	220	-	0	720

表 3 中，高温挥发份“-”表示无高温挥发物。

上述表 3 中，对照组 1 为本色样品，不含有炭黑，其抗热氧老化性能可以满足汽车产品最为严格的 150°C、1000h 的抗热氧老化要求。通过对照组 2-3 可以看出，当炭黑没有进行表面处理，聚丙烯复合材料的抗热氧老化性受到较大影响；进一步比较试验组 1-3 与对照组 2-3 可以看出，通过偶联剂对炭黑进行表面处理，可以有效改善炭黑对聚丙烯复合材料抗热氧老化性能的不利影响。

比较试验组 1-3 与对照组 4-8 可以看出，当炭黑的比表面积/吸油值/高温挥发份不在本发明所述范围内时，聚丙烯复合材料的抗热氧老化性受到较大的影响；当炭黑经过筛选处于本发明范围内时，炭黑对聚丙烯组合物的热氧老化性能的影响小于选用未经过优化筛选但经过表面处理的炭黑。

综上，通过筛选炭黑和对炭黑进行表面处理，能在很大程度上减弱炭黑对聚丙烯复合材料抗热氧老化性能的影响，得到抗热氧老化效果优秀的聚丙烯复合材料。

效果例 2

本发明聚丙烯复合材料中非氧化性改性炭黑的比例会影响聚丙烯复合材料的黑度和抗热氧老化性能。为了考察该影响，本效果例制备了下述试验组 1~5 以及对照组 1~4 的聚丙烯复合材料，并按照实施例 1~5 聚丙烯复合材料性能的测试方法测试了各试验组与对照组聚丙烯复合材料的抗热氧化性能。试验组 1~5

以及对照组 1~4 的聚丙烯复合材的组成以及性能测试结果如表 4 所示。其中，试验组 1 和 2 同效果例 1 中的试验组 1 和 2。

表 4

	共聚聚丙烯/ 重量份	POE/ 重量份	滑石粉/ 重量份	主抗氧剂/ 重量份	辅助抗氧剂/ 重量份	光稳定剂/ 重量份	非氧化性改性炭黑				老化时间/ 小时	明度(L 值)
							重量份	比表面积 / m ² /g	吸油 值/ mL/ 100g	高温挥发份 / %		
试验组 1	70	8	20	0.2	0.2	0.4	0.5	70	220	-	1248	27.4
试验组 2	70	8	20	0.2	0.2	0.4	1	70	220	-	1200	26.8
试验组 3	70	8	20	0.2	0.2	0.4	0.8	70	220	-	1200	27
试验组 4	70	8	20	0.2	0.2	0.4	2	70	220	-	1152	26.3
试验组 5	70	8	20	0.2	0.2	0.4	3	70	220	-	1058	26.2
对照组 1	70	8	20	0.2	0.2	0.4	0.4	70	220	-	984	27.7
对照组 2	70	8	20	0.2	0.2	0.4	0.3	70	220	-	984	28.0
对照组 3	70	8	20	0.2	0.2	0.4	3.5	70	220	-	984	26.2
对照组 4	70	8	20	0.2	0.2	0.4	4	70	220	-	920	26.1

表 4 中，高温挥发份“-”表示无高温挥发物。

表 4 中，共聚聚丙烯的熔体质量流动速率（MFR）为 1~100g/10min，非氧化性改性炭黑的制备方法为：将非氧化性炭黑和烷基硅烷偶联剂（表面改性剂）按照 2：1 的重量比混合后进行喷雾包覆，得到被烷基硅烷偶联剂润湿的非氧化性改性炭黑。

由表 4 可见，非氧化性改性炭黑的用量影响聚丙烯复合材料的黑度以及抗热氧老化性能。当非氧化性改性炭黑的用量过低，聚丙烯复合材料的黑度不佳；当非氧化性改性炭黑的用量过高，聚丙烯复合材料的抗热老化性能变差。对于应用于汽车发动机周边等对黑度要求不高，但热老化要求高的产品，可以采用低于 0.8 重量份的炭黑；而当对颜色有需求的产品，当非氧化性改性炭黑为 0.8~2 重量份时，聚丙烯复合材料的黑度和抗热氧老化效果均较好。

最后所应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

权 利 要 求 书

1. 一种聚丙烯复合材料，其特征在于，包括下述组分：聚丙烯 40~98 重量份，增韧剂 0~25 重量份，填料 0~30 重量份，经表面改性剂处理的非氧化性改性炭黑 0.5~3 重量份以及助剂；

所述非氧化性改性炭黑的比表面积不大于 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ ，吸油值不小于 $70\text{mL}/100\text{g}$ ，且所述非氧化性改性炭黑的高温挥发份低于 0.3%；

所述助剂包括 0.1-0.6 重量份抗氧剂。

2. 如权利要求 1 所述的聚丙烯复合材料，其特征在于，所述非氧化性改性炭黑为 0.8~2 重量份。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的聚丙烯复合材料，其特征在于，所述非氧化性改性炭黑的制备方法为：将非氧化性炭黑和表面改性剂混合后进行喷雾包覆，得到被表面改性剂润湿的非氧化性改性炭黑。

4. 如权利要求 3 所述的聚丙烯复合材料，其特征在于，所述非氧化性炭黑和表面改性剂的重量比为 0.5~3: 0.2~2。

5. 如权利要求 3 所述的聚丙烯复合材料，其特征在于，所述非氧化性炭黑为炉法炭黑、热裂解法炭黑、乙炔炭黑中的至少一种。

6. 如权利要求 1 所述的聚丙烯复合材料，其特征在于，所述表面改性剂为硅烷类偶联剂、钛酸酯偶联剂、硬脂酸盐、硬脂酸酯中的至少一种。

7. 如权利要求 1 所述的聚丙烯复合材料，其特征在于，如下 (a) ~ (d) 中的至少一项：

(a) 所述聚丙烯为共聚聚丙烯，所述聚丙烯的熔体质量流动速率为 $1\sim 100\text{g}/10\text{min}$ ，所述聚丙烯的熔体质量流动速率是根据 ASTM D1238 使用 2.16kg 重量并在 230°C 的温度测量；

(b) 所述增韧剂为聚烯烃弹性体、苯乙烯-氢化丁二烯嵌段共聚物、三元乙丙橡胶中的至少一种；

(c) 所述填料为滑石粉、碳酸钙、硅灰石、晶须和玻璃纤维中的至少一种；

(d) 所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂、亚磷酸酯类抗氧剂中的至少一种；优选地，所述抗氧剂由主抗氧剂和辅助抗氧剂组成，所述主抗氧剂为抗氧剂 1010、抗氧剂 AO-330、抗氧剂 3114 中的至少一种，所述辅助抗氧剂为抗氧剂 168、抗氧剂 PEP-36 中的至少一种。

8. 如权利要求 1 所述的聚丙烯复合材料，其特征在于，所述助剂为 0.2~2 份。

9. 如权利要求 1 或 8 所述的聚丙烯复合材料，其特征在于，所述助剂还包括光稳定剂、润滑剂中的至少一种；优选地，所述光稳定剂为受阻胺类光稳定剂，所述润滑剂为硅酮类润滑剂、酯类润滑剂、酰胺类润滑剂、聚乙烯类润滑剂、脂肪酸类润滑剂中的至少一种。

10. 如权利要求 1~9 任一项所述聚丙烯复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将聚丙烯复合材料中的各组分按重量份混合均匀后加入双螺杆挤出机中，进行熔融混炼、挤出造粒，得到所述聚丙烯复合材料；其中，熔融混炼的温度为 170~220℃，螺杆的转速为 350~450 转/分。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/121820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 23/14(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i; C08L 23/12(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08L 23/16(2006.01)i;
C08K 13/06(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L23; C08L53; C08K13; C08K9; C08K3

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPTXT; USTXT; VEN; WOTXT; JPTXT; CNABS; CNTXT; CNKI; 读秀; DUXIU; 万方; WANFANG; ISI; GOOGLE; 百度; BAIDU; 表面积, 热氧, 偶联剂, 硬脂酸, 炭黑, 金发科技股份, 偶联, 表面处理, 叶南飏, 聚丙烯, PP, 炭黑, 热裂解, 乙炔, 彭莉, 卢朝亮, 炉法, 老化, 表面改性, 吸油, 黄险波, 罗忠富, DBP, 吸油值, 苏娟霞, 挥发, 杨波, 氧化, 聚烯烃, 聚乙烯, SURFACE, AGE+, OXID+, COUPL+, CARBON BLACK, POLYPROPYLENE, MODIF+, STEARAT+, BLACK?, OIL ABSORPTION, VOLTI+, TREAT+, POLYOLEFIN?, NTIOXIDANT?, STABILI+, THERMAL, PIGMENT?, COLOUR, COLOR.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109627601 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.) 16 April 2019 (2019-04-16) claims 1-10	1-10
X	CN 103467855 A (TIANJIN KINGFA NEW MATERIAL CO., LTD. et al.) 25 December 2013 (2013-12-25) description, paragraphs 4-36, and embodiment 11	1-10
X	CN 103467856 A (TIANJIN KINGFA NEW MATERIAL CO., LTD. et al.) 25 December 2013 (2013-12-25) description, paragraphs 4-31, and embodiment 4	1-10
A	肖宗智 (XIAO, Zongzhi). "炭黑对聚乙烯热氧化作用和光氧化作用的影响 (Non-official translation: Effect of Carbon Black on Thermal and Photooxidation of Polyethylene)" 合成材料老化与应用 (Synthetic Materials Aging and Application), No. 3, 01 October 1983 (1983-10-01), ISSN: 1671-5381, pp. 1-7	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 January 2020

Date of mailing of the international search report

03 February 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/121820

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102827422 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD. et al.) 19 December 2012 (2012-12-19) entire document	1-10
A	CN 102010545 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD. et al.) 13 April 2011 (2011-04-13) entire document	1-10
A	WO 03044096 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 30 May 2003 (2003-05-30) entire document	1-10
A	李郁忠 (LI, Yuzhong). "各种炭黑的主要性能 (Non-official translation: Main properties of various carbon blacks)" 橡胶材料及模塑工艺, 西北工业大学出版社, ISBN 7-5612-0126-5, 1989年2月第1版第1次印刷 (Rubber Materials and Molding Technology, Northwestern Polytechnical University Press, ISBN 7-5612-0126-5, First Printing, First Edition, February 1989), 28 February 1989 (1989-02-28), pp. 19-22	1-10
A	李文晓 等 (LI, Wenxiao et al.). "炭黑氧化改性研究进展 (Non-official translation: Research Progress of Oxidative Modification of Carbon Black)" 染料与染色 (Dyestuffs and Coloration), Vol. 54, No. 4, 28 August 2017 (2017-08-28), ISSN: 1672-1179, pp. 13-17	1-10
A	A.R Horrocks et al. "The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene 2. Thermal and photodegradation" Polymer Degradation and Stability, Vol. 65., No. 1, 17 June 1999 (1999-06-17), ISSN: 0141-3910, pp. 25-36	1-10
A	MWILA, J. et al. "Effect of carbon black on the oxidation of polyolefins-An overview" Polymer Degradation and Stability, Vol. 44., No. 3, 25 April 2003 (2003-04-25), ISSN: 0141-3910, pp. 351-356	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/121820

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109627601	A	16 April 2019	None			
CN	103467855	A	25 December 2013	CN	103467855	B	10 February 2016
CN	103467856	A	25 December 2013	None			
CN	102827422	A	19 December 2012	CN	102827422	B	05 November 2014
CN	102010545	A	13 April 2011	CN	102010545	B	10 October 2012
WO	03044096	A1	30 May 2003	DE	10295695	T1	11 December 2003
				JP	WO2003044096	A1	10 March 2005
				US	2004054033	A1	18 March 2004
				JP	4063767	B2	19 March 2008

A. 主题的分类 C08L 23/14(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i; C08L 23/12(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08L 23/16(2006.01)i; C08K 13/06(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L23; C08L53; C08K13; C08K9; C08K3 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) EPTXT;USTXT;VEN;WOTXT;JPTXT;CNABS;CNTXT;CNKI;读秀;万方;ISI;GOOGLE;百度:表面积, 热氧, 偶联剂, 硬脂酸, 炭黑, 金发科技股份有限公司, 偶联, 表面处理, 叶南庵, 聚丙烯, PP, 碳黑, 热裂解, 乙炔, 彭莉, 卢朝亮, 炉法, 老化, 表面改性, 吸油, 黄险波, 罗忠富, DBP, 吸油值, 苏娟霞, 挥发, 杨波, 氧化, 聚烯烃, 聚乙烯, SURFACE, AGE+, OXID+, COUPL+, CARBON BLACK, POLYPROPYLENE, MODIF+, STEARAT+, BLACK?, OIL ABSORPTION, VOLTI+, TREAT+, POLYOLEFIN?, ANTIOXIDANT?, STABILI+, THERMAL, PIGMENT?, COLOUR, COLOR.																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109627601 A (金发科技股份有限公司) 2019年 4月 16日 (2019 - 04 - 16) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103467855 A (天津金发新材料有限公司 等) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 说明书第4-36段, 实施例11</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103467856 A (天津金发新材料有限公司 等) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 说明书第4-31段, 实施例4</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>肖宗智. "炭黑对聚乙烯热氧化作用和光氧化作用的影响" 合成材料老化与应用, 第3期, 1983年 10月 1日 (1983 - 10 - 01), ISSN: 1671-5381, 第1-7页</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102827422 A (金发科技股份有限公司 等) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102010545 A (金发科技股份有限公司 等) 2011年 4月 13日 (2011 - 04 - 13) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109627601 A (金发科技股份有限公司) 2019年 4月 16日 (2019 - 04 - 16) 权利要求1-10	1-10	X	CN 103467855 A (天津金发新材料有限公司 等) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 说明书第4-36段, 实施例11	1-10	X	CN 103467856 A (天津金发新材料有限公司 等) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 说明书第4-31段, 实施例4	1-10	A	肖宗智. "炭黑对聚乙烯热氧化作用和光氧化作用的影响" 合成材料老化与应用, 第3期, 1983年 10月 1日 (1983 - 10 - 01), ISSN: 1671-5381, 第1-7页	1-10	A	CN 102827422 A (金发科技股份有限公司 等) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 全文	1-10	A	CN 102010545 A (金发科技股份有限公司 等) 2011年 4月 13日 (2011 - 04 - 13) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 109627601 A (金发科技股份有限公司) 2019年 4月 16日 (2019 - 04 - 16) 权利要求1-10	1-10																					
X	CN 103467855 A (天津金发新材料有限公司 等) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 说明书第4-36段, 实施例11	1-10																					
X	CN 103467856 A (天津金发新材料有限公司 等) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 说明书第4-31段, 实施例4	1-10																					
A	肖宗智. "炭黑对聚乙烯热氧化作用和光氧化作用的影响" 合成材料老化与应用, 第3期, 1983年 10月 1日 (1983 - 10 - 01), ISSN: 1671-5381, 第1-7页	1-10																					
A	CN 102827422 A (金发科技股份有限公司 等) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 全文	1-10																					
A	CN 102010545 A (金发科技股份有限公司 等) 2011年 4月 13日 (2011 - 04 - 13) 全文	1-10																					
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2020年 1月 5日		国际检索报告邮寄日期 2020年 2月 3日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 郭祯 电话号码 86-(20)-28950909																					

C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	WO 03044096 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD等) 2003年 5月 30日 (2003 - 05 - 30) 全文	1-10
A	李郁忠. “各种炭黑的主要性能” 橡胶材料及模塑工艺, 西北工业大学出版社, ISBN 7-5612-0126-5, 1989年2月第1版第 1次印刷, 1989年 2月 28日 (1989 - 02 - 28), 第19-22页	1-10
A	李文晓 等. “炭黑氧化改性研究进展” 染料与染色, 第54卷, 第4期, 2017年 8月 28日 (2017 - 08 - 28), ISSN: 1672-1179, 第13-17页	1-10
A	A.R Horrocks 等. “The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene 2. Thermal and photodegradation” Polymer Degradation and Stability, 第65卷, 第1期, 1999年 6月 17日 (1999 - 06 - 17), ISSN: 0141-3910, 第25-36页	1-10
A	J.Mwila 等. “Effect of carbon black on the oxidation of polyolefins-An overview” Polymer Degradation and Stability, 第44卷, 第3期, 2003年 4月 25日 (2003 - 04 - 25), ISSN: 0141-3910, 第351-356页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/121820

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109627601	A	2019年 4月 16日	无	
CN	103467855	A	2013年 12月 25日	CN 103467855	B 2016年 2月 10日
CN	103467856	A	2013年 12月 25日	无	
CN	102827422	A	2012年 12月 19日	CN 102827422	B 2014年 11月 5日
CN	102010545	A	2011年 4月 13日	CN 102010545	B 2012年 10月 10日
WO	03044096	A1	2003年 5月 30日	DE 10295695	T1 2003年 12月 11日
				JP W02003044096	A1 2005年 3月 10日
				US 2004054033	A1 2004年 3月 18日
				JP 4063767	B2 2008年 3月 19日