

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>  
C08F255/02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99116895.X

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183175C

[22] 申请日 1999.9.23 [21] 申请号 99116895.X

[71] 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市梅陇路 130 号

[72] 发明人 郑安呐 卢红 危大福 周强

虞和倬

审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 上海顺华专利代理有限责任公  
司

代理人 李鸿儒

权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 新型聚烯烃功能化专用料

[57] 摘要

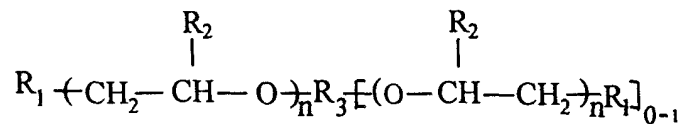
本发明公开了一种新型聚烯烃功能化专用料，所说的功能化专用料由特定量的聚烯烃树脂，特定组成的多羟基聚醚，特定量的苯乙烯，特定量的引发剂和特定量的抗氧化剂，通过溶液接枝、固相接枝或熔融接枝的方法而得到。用本发明的功能化专用料与相应的聚烯烃树脂共混，可以得到可涂饰性、加工性、抗静电性、刚度、硬度和抗冲击性能等各方面性能良好、均衡的树脂组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种新型聚烯烃功能化专用料,其特征在于,所说的专用料是这样进行制备的:

将 60~95 重量%的聚烯烃树脂、5~40 重量%的多羟基聚醚、1.0~5.0 重量%的苯乙烯和 0.02~1.0 重量%的抗氧化剂加入到二甲苯溶剂中,升温至 90 ~ 125℃,溶解形成 5~15%的溶液,鼓氮排除氧气后加入 0.2~5.0 重量%的引发剂,反应 3~4 小时,降温析出固体,经过滤、干燥后即得到功能化专用料;重量百分比均以聚烯烃树脂和多羟基聚醚的总量为基准;

其中:所说的多羟基聚醚的结构式如下所示,其羟值范围在 100 ~ 700,含有 1~3 个活性双键,



式中:  $n = 4 \sim 20$ ,  $R_1$  为多元醇端基,包括:丙二醇、乙二醇、丙三醇、戊二醇、己二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷或丁四醇;  $R_2$  为 -H 或 -CH<sub>3</sub>,  $R_3$  为含活性不饱和双键的基团,包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯的余部;

所说的抗氧化剂为 2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基- $\alpha$ -二甲氨基-对甲酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二(十八酯)、硫代二丙酸二(十四酯)、抗氧化剂 1010 或抗氧化剂 CA 中的一种或一种以上;

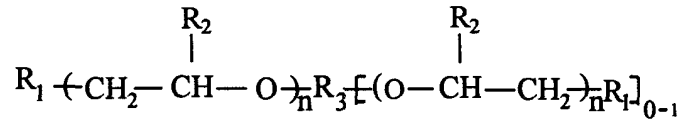
所说的引发剂为过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化十二酰、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化氢、叔丁基过氧化苯甲酸酯中的一种或一种以上。

2. 一种新型聚烯烃功能化专用料,其特征在于,所说的专用料是这样进行制备的:

首先将 60~95 重量%的聚烯烃树脂粉碎成 40 目以上的粉末,连同 5~40 重量%的多羟基聚醚、1.0~5.0 重量%的苯乙烯和 0.02~1.0 重量%的抗氧化剂,加入到混合机中混合均匀,然后加入到装备有螺带式搅拌器的反应釜中,搅拌升温达 90 ~

125℃后,鼓氮气排除氧气,将 0.2~5.0 重量%的引发剂加入反应釜,反应 3~5 小时后,萃取、干燥后即得到功能化专用料;重量百分比均以组分聚烯烃树脂和多羟基聚醚的总量为基准;

其中:所说的多羟基聚醚的结构式如下所示,其羟值范围在 100 ~ 700,含有 1~3 个活性双键,



式中:  $n = 4 \sim 20$ ,  $R_1$  为多元醇端基,包括:丙二醇、乙二醇、丙三醇、戊二醇、己二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷或丁四醇;  $R_2$  为 -H 或 -CH<sub>3</sub>,  $R_3$  为含活性不饱和双键的基团,包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯的余部;

所说的抗氧化剂为 2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基- $\alpha$ -二甲氨基-对甲酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二(十八酯)、硫代二丙酸二(十四酯)、抗氧化剂 1010 或抗氧化剂 CA 中的一种或一种以上;

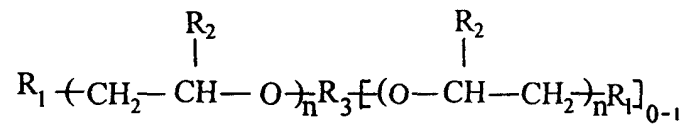
所说的引发剂为过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化十二酰、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化氢、叔丁基过氧化苯甲酸酯中的一种或一种以上。

3. 一种新型聚烯烃功能化专用料,其特征在于,所说的专用料是这样进行制备的:

将 60~95 重量%的聚烯烃树脂、5~40 重量%的多羟基聚醚、1.0~5.0 重量%的苯乙烯、0.02~1.0 重量%的抗氧化剂和 0.2~5.0 重量%的引发剂经高速混合后逐步加入到单螺杆挤出机或双螺杆挤出机或密炼机中,于 170~210℃温度下熔融接枝反应,反应时间为 1~15 分钟,除去游离的聚醚,干燥后即得功能化专用料;重量百分比均以组分聚烯烃树脂和多羟基聚醚的总量为基准;

其中:所说的聚烯烃树脂熔体流动速率为 4~40g/10min;

所说的多羟基聚醚的结构式如下所示,其羟值范围在 100 ~ 700,含有 1~3 个活性双键,



式中： $n = 4 \sim 20$ ， $R_1$  为多元醇端基，包括：丙二醇、乙二醇、丙三醇、戊二醇、己二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷或丁四醇； $R_2$  为  $-H$  或  $-CH_3$ ， $R_3$  为含活性不饱和双键的基团，包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯的余部；

所说的抗氧化剂为 2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基- $\alpha$ -二甲氨基-对甲酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二（十八酯）、硫代二丙酸二（十四酯）、抗氧化剂 1010 或抗氧化剂 CA 中的一种或一种以上；

所说的引发剂为过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化十二酰、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化氢、叔丁基过氧化苯甲酸酯中的一种或一种以上。

4. 如权利要求 1 所述的功能化专用料，其特征在于：配料中还包括添加剂，所说的添加剂为紫外稳定剂、润滑剂或颜料中的一种或一种以上。
5. 如权利要求 2 或 3 所述的功能化专用料，其特征在于：配料中还包括添加剂，所说的添加剂为紫外稳定剂、润滑剂或颜料中的一种或一种以上。

### 新型聚烯烃功能化专用料

本发明属于高分子聚合物聚合和加工技术领域,涉及一种采用多羟基聚醚作为接枝改性极性单体的聚乙烯、聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃树脂的功能化专用料。

多年以来,由于聚乙烯、聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃树脂具有优良的性能,如:密度小、原料来源丰富、价格便宜、耐水、耐油和耐化学腐蚀、无环境污染等,使它们广泛应用于各个领域。但是,由于聚烯烃的高结晶度和低极性,致使它们的表面涂饰性差,并容易带有很强的静电,由此它们的应用受到一定程度的限制。

为改进聚烯烃树脂的表面涂饰性,通常都是采用在聚烯烃树脂的表面引入极性官能团的方法,如:

(1)表面处理法:包括火焰法、电晕放电法、酸蚀法、氧化处理法、等离子体处理法等,该方法对聚烯烃制品进行二次处理,工艺繁琐,成本高;

(2)表面涂覆法:将基底涂料涂覆在聚烯烃的表面,方法简便,但基底涂料与聚烯烃之间的附着性仍存在很大的问题;

(3)基材改性法:包括共聚法和接枝法,是近年来采用的主要方法。其中接枝法有溶液接枝法、固相接枝法和熔融接枝法。从环保以及工艺便利角度出发,熔融接枝法是被采用得最多的一种接枝方法。

专利 EP429236、US4888391、JP05/117574 和 JP05/179080 中,采用烯烃类物质与不饱和酸或不饱和酸的酯类化合物进行共聚反应,获得含有极性基团的共聚物,然后添加到聚烯烃树脂中,改善树脂的表面涂饰性。与共聚法相比,熔融接枝法更为简便,易实现。熔融接枝法是在熔融共混时进行接枝反应,使聚烯烃分子链上引入极性基团,它在一般的混合设备内即可实现。专利 JP05/295226、JP05/295227、JP07/118488、EP567058、JP04/63817 都采用不饱和羧酸或酸酐与聚烯烃进行接枝反应,达到改善聚烯烃树脂可涂饰性的目的。但是,用不饱和

羧酸或酸酐与聚烯烃接枝,存在接枝率低以及引入的酸性基团容易引发聚烯烃基材的降解等弊病。专利 JP05/11758、JP07/118487、JP04/07112、EP684281,采用添加含羟基的烯烃低聚物对聚烯烃进行改性的方法,但由于添加物的羟基含量较少,对极性的改进有限。此外,为了让这些短的羟基能迁移到聚烯烃的表面,接枝聚烯烃的分子量就不能高,这又不利于材料的抗冲击性能。因此,这类改性法不能同时满足可涂饰性和力学性能的均衡的要求。

本发明的目的在于改进上述技术的缺陷,公开一种采用多羟基聚醚作为接枝改性极性单体的新型聚烯烃树脂功能化专用料。

由于多羟基聚醚有较多的羟基,保证了在同样接枝率的情况下可为聚烯烃提供更好的极性。此外,由于聚醚的表面活性作用与高的亲水性和极性,使其很容易分散到聚烯烃的表面,而不依赖于接枝聚烯烃分子量的降低,从而不会因接枝聚烯烃的低分子量降低材料的抗冲击性能。相反,因为接枝聚醚所产生的特殊的界面缓冲作用,将可以大大地提高材料的抗冲击性能。

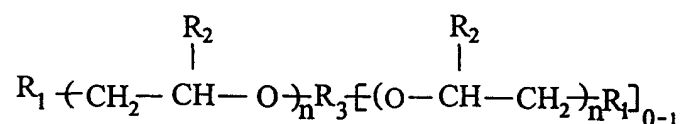
用本发明的功能化专用料与相应的聚烯烃树脂共混,可以得到可涂饰性、加工性、抗静电性、刚度、硬度和抗冲击性能等各方面性能良好、均衡的树脂组合物。

所说的功能化专用料由特定量的聚烯烃树脂,特定组成的多羟基聚醚,特定量的苯乙烯,特定量的引发剂和特定量的抗氧剂,通过溶液接枝、固相接枝或熔融接枝的方法而得到。

制备所说的聚烯烃树脂的功能化专用料所采用的原料和用量如下所述:

(1) 60%~95%(重量)的聚烯烃树脂,该树脂为聚乙烯树脂、聚丙烯树脂或乙烯-丙烯共聚物,熔体流动速率为4~40g/10min;

(2) 5%~40%(重量)的多羟基聚醚,它们的羟值范围应在100~700,含有1~3个活性双键,特征结构如下:



其中:  $n = 4 \sim 20$ ,  $R_1$  为多元醇端基,包括:丙二醇、乙二醇、丙三醇、戊二醇、己二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷和丁四醇;  $R_2$  为-H 或-CH<sub>3</sub>,  $R_3$  为含活性

不饱和双键化合物,如丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯等;

(3) 1.0%~5.0%(重量)的苯乙烯;

(4) 0.2%~5.0%(重量)的引发剂;

(5) 0.02%~1.0%(重量)的抗氧化剂;

重量百分比均以组分(1)~(2)的总量为基准。

所说的聚烯烃树脂为聚乙烯树脂、聚丙烯树脂或乙烯-丙烯共聚物,熔体流动速率为4~40g/10min。聚合物的熔体流动速率若小于4g/10min,则所得的功能化专用料不仅流动性差,而且不利于羟基扩散到聚烯烃树脂制品的表面上来。但若熔体熔融速率大于40g/10min,则所得的功能化专用料将会影响聚烯烃树脂的力学性能,特别是抗冲击性能。因此,聚合物的熔体流动速率在4~40g/10min范围之内较为合适。

所说的多羟基聚醚的羟值范围为100~700。多羟基聚醚的羟值若小于100,那么可能有两种情况,一是聚醚起始剂的羟基数过少,二是聚醚的分子量过大。前者使功能化专用料对聚烯烃表面极性和可涂饰性的改进能力下降;后者又会使功能化专用料的加工流动性下降。然而,若羟值大于700,即聚醚的分子量过小,一方面羟基扩散到表面的能力有所下降,另一方面不利于提高材料的抗冲击性能。因此,多羟基聚醚羟值的合适范围是100~700;其用量为5.0%~40%(重量)。如果多羟基聚醚的用量小于5.0%(重量),则所得功能化专用料的极性基团量减少,不能达到改进聚烯烃树脂可涂饰性的目的。而多羟基聚醚的用量若大于40%(重量),一方面,会引起聚烯烃树脂的交联,降低功能化专用料的流动性和在基体中的分散性;另一方面,会造成大量未接枝的多羟基聚醚残存于聚烯烃树脂基体中,成为有害物质。再者,提高多羟基聚醚的用量还会增加聚烯烃功能化专用料的成本。

所说的苯乙烯的用量为1.0%~5.0%(重量)。苯乙烯的用量若低于1.0%(重量),则起不到提高多羟基聚醚接枝率的作用。但若苯乙烯的用量大于5.0%(重量),会产生苯乙烯均聚,降低材料的力学性能。

所说的引发剂的用量为0.2%~5.0%(重量)。如果引发剂的用量低于0.2%(重量),产生的自由基浓度太低,多羟基聚醚接枝率将大大降低,影响聚烯烃功能化专用料的涂饰性。另外,残存的聚醚会成为有害物质,使材料的性能恶化。

若引发剂的用量大于 5.0%(重量),则聚烯烃大分子自由基与引发剂自由基之间的终止反应加快,使得接枝率下降;同时引起聚烯烃基体分子链的降解和交联反应的发生,使功能化专用料的涂饰性、力学性能和流动性同时下降。

所说的引发剂可包括过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化十二酰、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化氢、叔丁基过氧化苯甲酸酯等。可单独使用其中的一种或几种引发剂联合使用。

所说的抗氧剂的用量为 0.02%~1.0%(重量)。用量小于 0.02%(重量),则不能起到防止聚烯烃树脂降解的作用。若用量大于 1.0%(重量),又会使接枝反应时自由基浓度降低,不能产生有效的接枝。

所说的抗氧剂包括 2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基- $\alpha$ -二甲氨基-对甲酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二(十八酯)、硫代二丙酸二(十四酯)、抗氧剂 1010、抗氧剂 CA 等。可单独使用其中的一种或几种抗氧剂联合使用。

为了使所制得的专用料有良好的稳定性和加工性,在配料中可加入适量的添加剂,所说的添加剂为紫外稳定剂、润滑剂或颜料中的一种或一种以上。

所说的紫外稳定剂包括 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-十八烷氧基二苯甲酮、2-羟基-4-十二烷氧基二苯甲酮等;所说的润滑剂包括芥酰胺、N,N'-乙撑双硬脂酰胺、油酸酰胺、N,N'-乙撑双蓖麻醇酸酰胺、羟基硬脂酸甲酯等;所说的颜料可以采用一般的有机或无机颜料。

通常可以通过下列三种方法获得本发明的聚烯烃功能化专用料。

(1)溶液接枝法:按照上文说明的配料,除引发剂外,均加入到二甲苯溶剂中,逐步升温至 90~125℃,使所有固体都溶解,形成 5~15%的溶液。鼓氮排除氧气后,分 3~5 次逐步加入引发剂,维持温度反应 3~4 小时。反应结束后,将反应液降至室温,固体析出,经过滤、干燥后加入适量的添加剂即得到功能化专用料;

(2)熔融接枝法:按照上文说明的配料,经高速混合后逐步加入到单螺杆挤出机或双螺杆挤出机或密炼机中,于 170~210℃温度下熔融接枝反应。反应时间为 1~15 分钟。反应结束后,将产物粉碎,用水或丙酮萃取除去游离的聚醚,干燥后加入适量的添加剂即得功能化专用料;



(3)固相接枝法:按照上文说明的配料,首先将聚烯烃树脂粉碎成40目以上的粉末,然后除引发剂外均加入到高速混合机中混合均匀,再加入到装备有螺带式搅拌器的反应釜中,边搅拌边升高温度,达90~125℃后,鼓氮气排除氧气,将引发剂分3~5次逐步加入反应釜,反应3~5小时后,降至室温。用水或丙酮萃取、干燥后加入适量的添加剂即得到功能化专用料。

该功能化专用料与相应的聚烯烃共混,能使聚烯烃具有良好的可涂饰性、加工性和抗静电性,并在保持刚度和硬度的前提下,显著提高该材料的抗冲击性能。该功能化专用料可以用作可涂饰性和外观要求较高的汽车部件、聚烯烃纤维以及需表面涂装的塑料制品的添加料。

本发明将在下文中通过下列实施例和对比例进行具体说明,在实施例和对比例中采用的测试方法如下:

羟值测定	GB12008.3-89
拉伸强度	GB/T1040-92
弯曲强度	GB9341-88
悬臂梁式冲击强度	GB1843-80(89)
熔体流动速率	ASTM D-1238
表面电阻率的测试	GB1410-89
附着力测试	GB 9286-88

可涂饰性的评价是通过测量一个测试样品的漆膜附着力和另一个测试样品的抗水性来进行的。样品的涂层方法如下:

用注射成型机制得一个长100mm,宽140mm和厚1mm的薄板作为测试件,经除油清洗和活化后,将测试板清洗干净。干燥之后,用聚氨酯涂料涂覆一层 $23 \pm 2 \mu\text{m}$ 厚的漆膜,然后在90℃下固化30分钟。涂覆好的薄板在室温下放置48小时,得到可涂饰性的测试件(测试件1)。

附着力测试:

在以上述方法获得的测试件1的涂层膜上,用切刀均匀地划出许多边长1mm的小格子,在切割中要求刀口正好能穿透漆膜而触及底材。然后在小格子上贴上一层胶布。以一定大小的力撕扯胶布,看漆膜被剥离的程度,按GB9286-88来定漆膜附着力的级别。

### 抗水性:

将测试件 1 在水中浸泡 48 小时,得到测试件 2,然后按上述的漆膜附着力测试方法,测量测试件 2 的被剥离情况。

所说的功能化专用料与相应的聚烯烃共混得到的树脂组合物,其抗静电性能的好坏以表面电阻率的大小来衡量。

### 实施例 1

取低密度聚乙烯 ZJ2600 (熔体流动速率 24g/10min,上海石化股份有限公司生产) 100g,三羟甲基丙烷聚醚的丙烯酸酯 20g,羟值为 260,苯乙烯 4g,1010 抗氧剂 0.05g,加入到 2000ml 的烧瓶中,然后加入 1300g 二甲苯,逐步升温至 100 °C。待固体全部溶解后,取过氧化苯甲酰 1.3g,4 小时内分 5 次加入到烧瓶中,维持 100 °C 反应。反应结束后,将烧瓶冷却至室温,加入 100g 丙酮,搅拌后待固体完全从溶液中析出,经干燥后即得到功能化聚乙烯专用料。功能化聚乙烯专用料羟值为 21。(编号: 1 #)

### 实施例 2

取均聚聚丙烯 1700# (熔体流动速率为 15g/10min,北京燕山石化公司生产) 100g,经粉碎后得到 45 目的粉末,然后加入高速混合器中。再于混合器中加入季戊四醇聚醚的甲基丙烯酸酯 25g,羟值为 390,苯乙烯 7g,1010 抗氧剂 0.05g,充分混合后加入 1000ml 装备有螺带式搅拌器的反应釜中,边搅拌边加热至 110 °C,然后将过氧化苯甲酰 1.0g 和叔丁基过氧化氢 0.3g 各分为 5 份后两两相配,3 小时内分 5 次投入反应釜内引发接枝反应。反应完毕后用丙酮,在索式抽提器内对粉末萃取 10 小时,干燥后得到功能化聚丙烯专用料。功能化聚丙烯专用料羟值为 52。(编号: 2 #)

### 实施例 3

取共聚聚丙烯 M700R (熔体流动速率为 7g/10min,上海石化股份有限公司生产) 2.5 公斤,季戊四醇聚醚的富马酸酯 630g,羟值为 320,苯乙烯 130g,1010 抗氧剂 1.6g,过氧化苯甲酰 0.8g,过氧化二异丙苯 4g,全部放入高速混合机中混合 1min,出料。将混合料放入  $\phi$  35 单螺杆挤出机中,以 50rpm 的速度反应挤出。挤出产物粉碎后经丙酮萃取 10 小时后干燥得到功能化聚丙烯专用料。功能化聚丙烯专用料羟值为 48。(编号: 3 #)

以下是所制得的聚烯烃功能化专用料实施效果实例：

#### 实施例 4

以美国 DOW 化学公司的乙烯-辛烯共聚弹性体（ENGAGE 8150#）为对比物,试样编号为 A。8150#弹性体 2.3 公斤,1#功能化专用料 200g,1010 抗氧剂 13g,于  $\phi$  35 双螺杆挤出机中,180 °C 下混炼造粒,得到改性弹性体料,编号为 A'。两者的力学性能及抗静电性能如下所示：

试样	熔体流动速率 g/10min	拉伸强度 MPa	断裂伸长 %	表面电阻率 (相对湿度 70%)
A	0.5	11.3	790	$1.9 \times 10^{16}$
A'	0.8	15.7	780	$4.7 \times 10^{10}$

#### 实施例 5

以北京燕山石化公司聚丙烯 1700#为对比物,编号为 B。取 1700#2.3 公斤,2#功能化专用料 200g,1010 抗氧剂 13g,于  $\phi$  35 双螺杆挤出机中,175 °C 下混炼造粒,得到改性聚丙烯料,编号为 B'。两者的力学、抗静电性能和可涂饰性如下所示：

试样	拉伸强度 MPa	弯曲强度 MPa	冲击强度 J/m	表面电阻率 (相对湿度 70%)	漆膜附着性
B	37.7	41.1	24	$3.2 \times 10^{16}$	5 级
B'	40.2	40.9	37	$3.6 \times 10^{10}$	1 级

#### 实施例 6

以上海石化股份有限公司的嵌段共聚聚丙烯(牌号: M2101R)为对比物,编号为 C。取 M2101R2.35 公斤,3#功能化专用料 150g,1010 抗氧剂 13g,于  $\phi$  35 双螺杆挤出机中,185 °C 下混炼造粒,得到改性聚丙烯料,编号为 C'。两者的力学性能、抗静电性和可涂饰性如下所示：

试样	拉伸强度 MPa	弯曲强度 MPa	冲击强度 J/m	表面电阻率 (相对湿度 70%)	漆膜附着性
C	19.6	42.9	63.7	$2.7 \times 10^{16}$	5 级
C'	21.2	41.7	82.5	$2.4 \times 10^{10}$	1 级

从上面的例子可以看出,将所制得的功能化专用料,添加到相应的聚烯烃基体中,可以提高材料的可涂饰性,维持并提高材料力学性能,具有良好的综合性能。