



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111057288 A

(43)申请公布日 2020.04.24

---

(21)申请号 201911275642.1 *C08K 5/527(2006.01)*  
(22)申请日 2019.12.12 *D01F 6/46(2006.01)*  
(71)申请人 宿迁联盛科技股份有限公司 *D01F 1/10(2006.01)*  
地址 223800 江苏省宿迁市宿迁生态化工 *C08J 5/18(2006.01)*  
科技产业园扬子路88号 *C08J 9/00(2006.01)*  
(72)发明人 张超 宋波 李秋墨 李淑林  
王超 张周裔乐  
(74)专利代理机构 南京众联专利代理有限公司  
32206  
代理人 朱欣欣  
(51)Int.Cl.  
*C08L 23/06(2006.01)*  
*C08L 23/12(2006.01)*  
*C08L 79/04(2006.01)*  
*C08K 5/526(2006.01)*

权利要求书2页 说明书8页

---

(54)发明名称

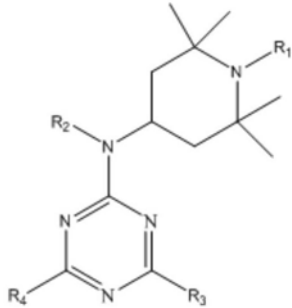
一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物

(57)摘要

本发明涉及一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物,如对熔喷和纺粘无纺布进行稳定,防止其因暴露于阳光下而发生分解、并防止其在自然条件下出现发红现象;该组合物由以下质量百分比的原料制备而成:40%-80%的三嗪类受阻胺光稳定剂、1%-20%无机盐、10%-40%亚磷酸酯类抗氧化剂;本发明还涉及通过使用所述添加剂组合物稳定聚烯烃材料的方法,该组合物尤其适用于比表面积较大的制品如纤维、扁丝和薄膜,在延长制品使用寿命的同时该组合物不会造成制品表面发红现象。

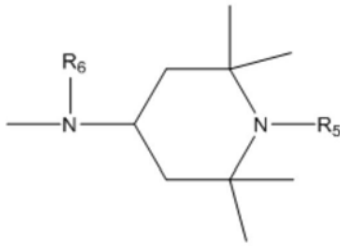
1. 一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物,其特征在于,由以下质量百分比的原料制备而成:40%-80%的三嗪类受阻胺光稳定剂、1%-20%无机盐、10%-40%亚磷酸酯类抗氧化剂。

2. 根据权利要求1所述的一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物,其特征在于,所述三嗪类受阻胺光稳定剂的结构如式(1)所示:



式(1)

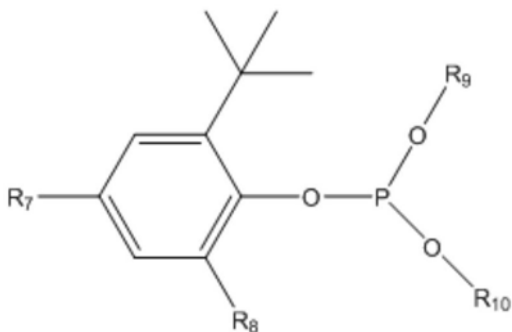
其中,在式(1)中, $R_1$ 为氢、 $C_{1-8}$ 烷基, $C_{1-8}$ 烷氧基或羟基; $R_2$ 为氢、 $C_{1-8}$ 烷基; $R_3$ 、 $R_4$ 各自独立地选自 $C_{1-8}$ 烷基、 $C_{1-8}$ 氨基取代烷基、 $C_{1-8}$ 二氨基取代烷基、吡咯烷基、氨基取代环己基、氨基取代环己氧基、吗啉基、 $C_{1-8}$ 氨基取代的烷基哌啶基或具有式(1-2)所示结构,



式(1-2)

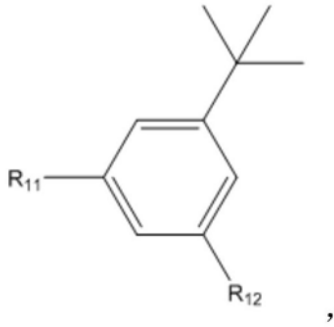
其中,在式(1-2)中, $R_5$ 为氢、 $C_{1-8}$ 烷基, $C_{1-8}$ 烷氧基或羟基; $R_6$ 为氢、 $C_{1-8}$ 烷基。

3. 根据权利要求1所述的一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物,其特征在于,所述亚磷酸酯类抗氧化剂的结构如式(2)所示:



式(2)

其中,在式(2)中 $R_7$ 、 $R_8$ 各自独立地选自氢、 $C_{1-8}$ 烷基、 $C_{1-8}$ 烷氧基; $R_9$ 、 $R_{10}$ 各自独立地选自苯基、 $C_{1-8}$ 烷基取代苯基、 $C_{1-3}$ 羧基取代苯基、 $C_{1-3}$ 亚磷酸取代苯基或具有式(2-2)所示结构;



式 (2-2)

其中,在式(2-2)中R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>各自独立地选自氢、C<sub>1-8</sub>烷基、C<sub>1-8</sub>烷氧基。

4. 根据权利要求1所述的一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物,其特征在于:所述无机盐为锌盐或钙盐。

5. 根据权利要求4所述的一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物,其特征在于:所述锌盐为氧化锌、硬脂酸锌、磷酸锌、碳酸锌、硫酸锌中任意一种。

6. 根据权利要求4所述的一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物,其特征在于:所述钙盐为氢氧化钙、硬脂酸钙、碳酸钙中任意一种。

## 一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚烯烃材料领域,具体地,涉及一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物,该组合物可应用于母粒中,可应用于制品中,该组合物尤其适用于比表面积较大的薄膜、扁丝和纤维类聚烯烃制品。

### 背景技术

[0002] 聚烯烃材料在加工、保存和使用过程中往往会因为光、热、氧等原因发生分解、力学性能下降、表面颜色变化等老化问题。其中,光照,是聚烯烃材料发生老化的主要原因。对于聚烯烃类薄膜和纤维制品,其厚度较小,更容易发生老化,目前受阻光稳定剂和受阻酚抗氧剂在该领域大量使用。单一的助剂往往不能够满足聚烯烃类产品的加工、贮存和使用需求,因此具有协同效应的复配体系受到广泛关注,如早期的CN 1080283C、CN 1178978C、CN 1311020C等。

[0003] 在聚烯烃材料的实际加工和贮存过程中,受阻胺光稳定剂和受阻酚抗氧剂的使用,可以延长制品的使用寿命,受阻胺光稳定剂主要起到耐光老化的作用,受阻酚抗氧剂主要起到防止热加工过程中制品被氧化的作用。三嗪类受阻胺光稳定剂具有较大的粘度,相较于其他助剂其与聚烯烃的相容性较好、耐析出、高温加工不易分解,因此是聚烯烃类产品防老化的较优选择。然而,引入受阻胺基团和受阻酚基团后,常常会使聚烯烃薄膜和纤维制品表面变黄或变红。在已报到的配方体系中,大部分已注塑、挤出成型的厚制品防老化为主,并没有针对比表面积较大的薄膜和纤维制品、同时解决防老化和解决制品红变或黄变的案例。

[0004] 纤维制品和薄膜制品,往往厚度较小,单位重量内,接触空气的面积较注塑、挤出制品更大,更容易与空气接触,更容易与空气中的氧气、臭氧、氮氧化合物接触。聚烯烃产品,尤其是薄膜、扁丝、纤维类比表面积的制品,在引入防老化助剂后,常常出现变红或变黄的现象,主要原因为受阻胺光稳定剂产生氮氧自由基(氮氧自由基为红色),受阻酚抗氧剂形成醌类结构(醌类结构常为红色或黄色)。在受阻胺体系中锌盐或钙盐,可以有效降低红色物质的量;在防老化体系中去除受阻酚抗氧剂,改用亚磷酸酯类抗氧剂可以有效避免产品变红或变黄。

### 发明内容

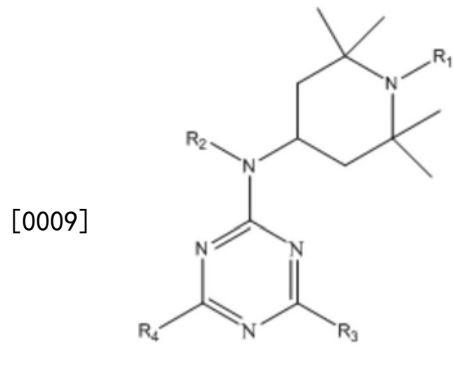
[0005] 本发明目的是克服现有技术缺陷,提供一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物,同时解决聚烯烃材料老化和引入防老化助剂后出现制品变红或变黄的问题,使聚烯烃类薄膜、扁丝和纤维制品具有良好的防老化性的同时不易出现变红或变黄的问题。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物,由以下质量百分比的原料制备而成:40%-80%的三嗪类受阻胺光稳定剂、1%-20%无机盐、10%-40%亚磷酸酯类

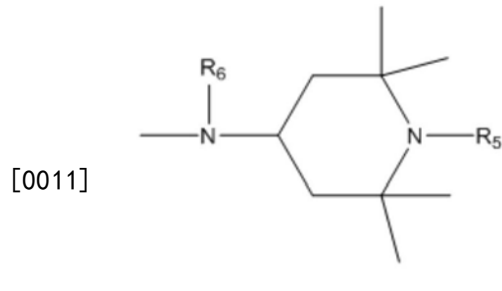
抗氧化剂。

[0008] 优选的,所述三嗪类受阻胺光稳定剂的结构如式(1)所示:



式(1)

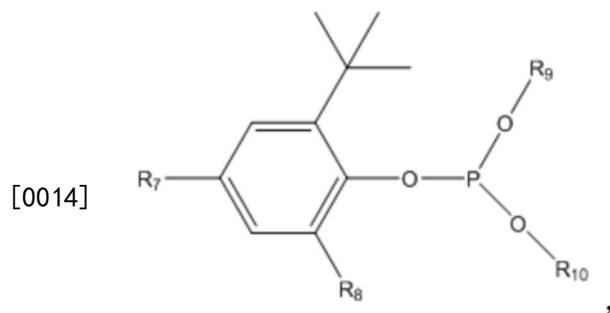
[0010] 其中,在式(1)中,R<sub>1</sub>为氢、C<sub>1-8</sub>烷基,C<sub>1-8</sub>烷氧基或羟基;R<sub>2</sub>为氢、C<sub>1-8</sub>烷基;R<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>各自独立地选自C<sub>1-8</sub>烷基、C<sub>1-8</sub>氨基取代烷基、C<sub>1-8</sub>二氨基取代烷基、吡咯烷基、氨基取代环己基、氨基取代环己氧基、吗啉基、C<sub>1-8</sub>氨基取代的烷基哌啶基或具有式(1-2)所示结构,



式(1-2)

[0012] 其中,在式(1-2)中,R<sub>5</sub>为氢、C<sub>1-8</sub>烷基,C<sub>1-8</sub>烷氧基或羟基;R<sub>6</sub>为氢、C<sub>1-8</sub>烷基。

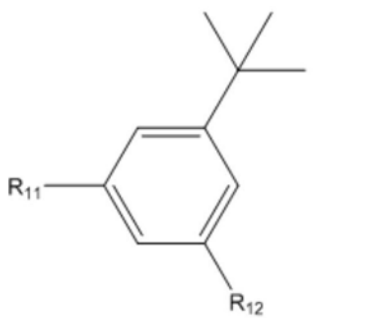
[0013] 优选的,所述亚磷酸酯类抗氧化剂的结构如式(2)所示:



式(2)

[0015] 其中,在式(2)中R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>各自独立地选自氢、C<sub>1-8</sub>烷基、C<sub>1-8</sub>烷氧基;R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>各自独立地选自苯基、C<sub>1-8</sub>烷基取代苯基、C<sub>1-3</sub>羧基取代苯基、C<sub>1-3</sub>亚磷酸取代苯基或具有式(2-2)所示结构;

[0016]



式 (2-2)

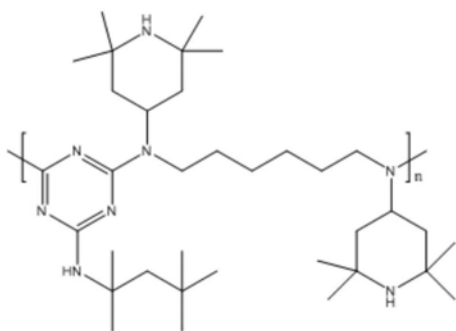
[0017] 其中,在式(2-2)中 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 各自独立地选自氢、 $C_{1-8}$ 烷基、 $C_{1-8}$ 烷氧基。

[0018] 优选的,所述无机盐为锌盐或钙盐。

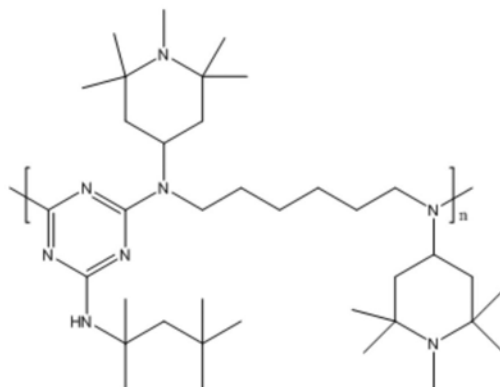
[0019] 优选的,所述锌盐为氧化锌、硬脂酸锌、磷酸锌、碳酸锌、硫酸锌中任意一种。

[0020] 优选的,所述钙盐为氢氧化钙、硬脂酸钙、碳酸钙中任意一种。

[0021] 优选的,所述三嗪类受阻胺光稳定剂可以选自式(3)、式(4)、式(5)、式(6)、式(7)、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)中任意一种。

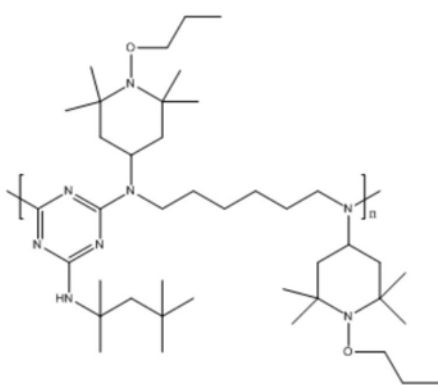


式 (3)

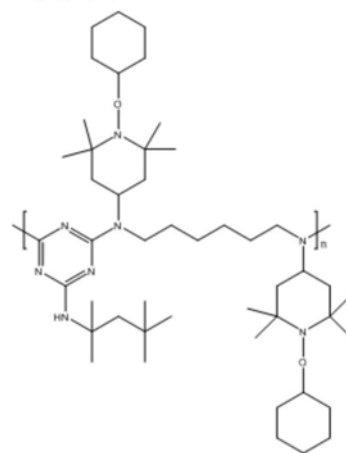


式 (4)

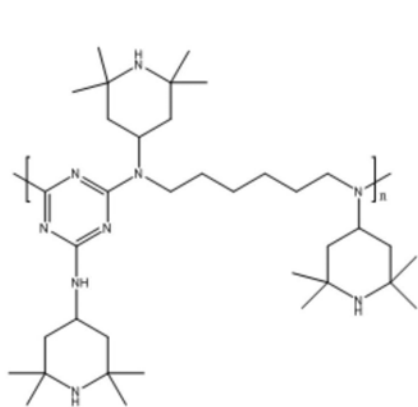
[0022]



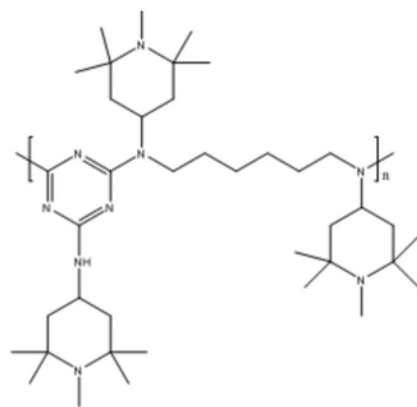
式 (5)



式 (6)

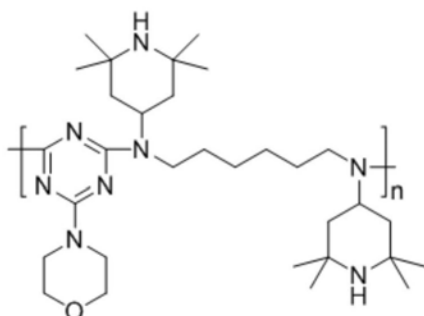


式 (7)

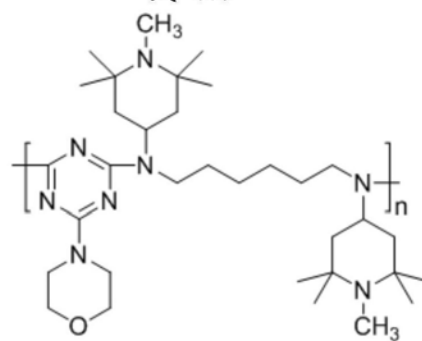


式 (8)

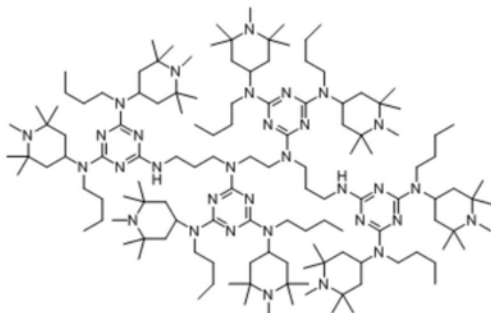
[0023]



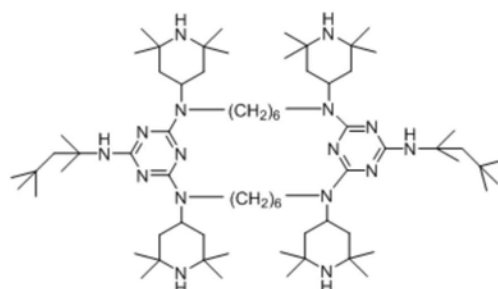
式 (9)



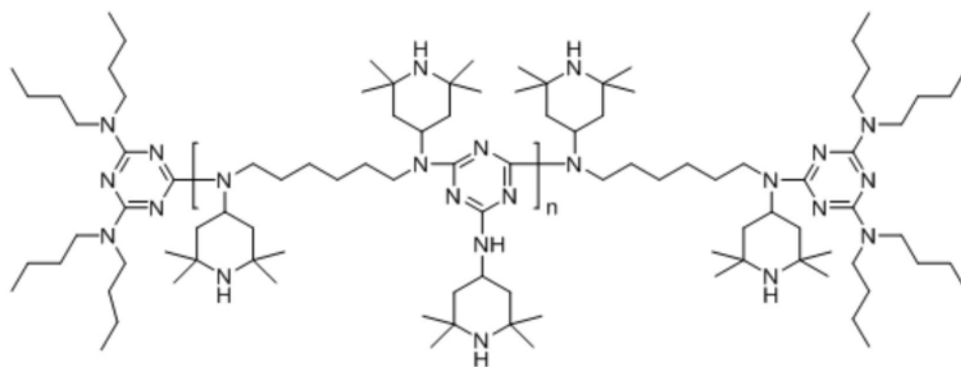
式 (10)



式 (11)

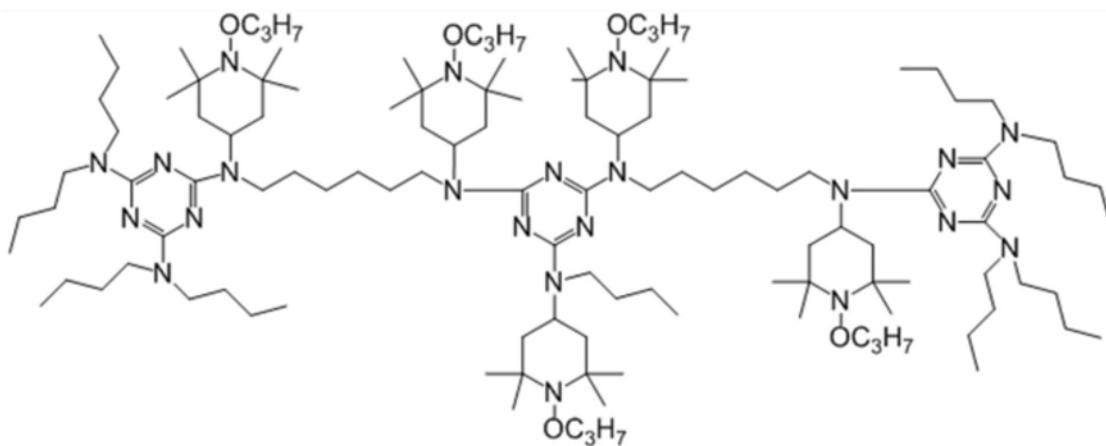


式 (12)



式 (13)

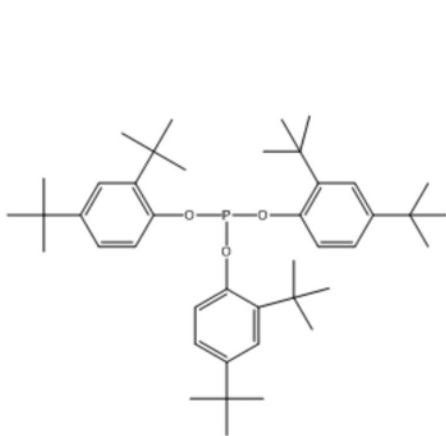
[0024]



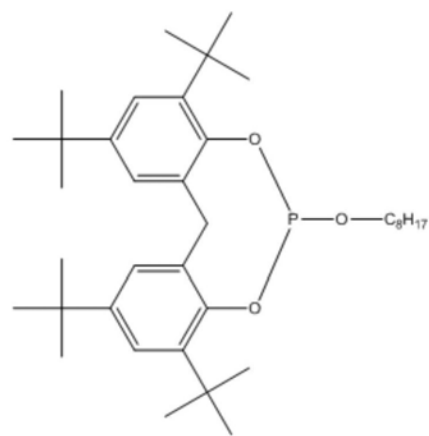
式 (14)

[0025] 优选的,所述亚磷酸酯类抗氧化剂可以选自式(15)、式(16)、式(17)、式(18)、式(19)、式(20)中任意一种。

[0026]

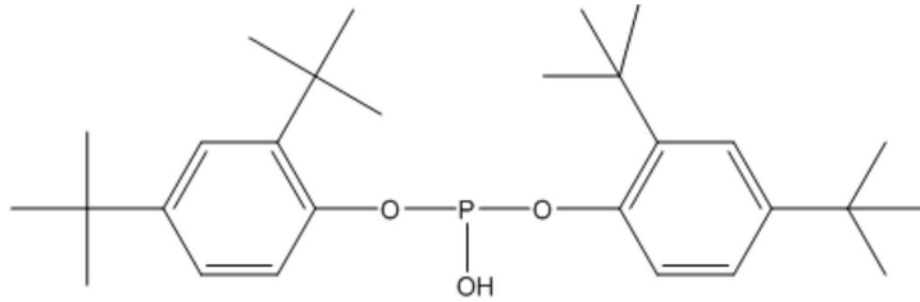


式 (15)

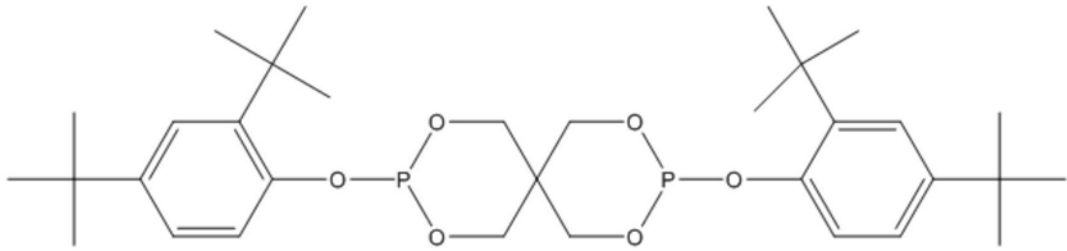


式 (16)



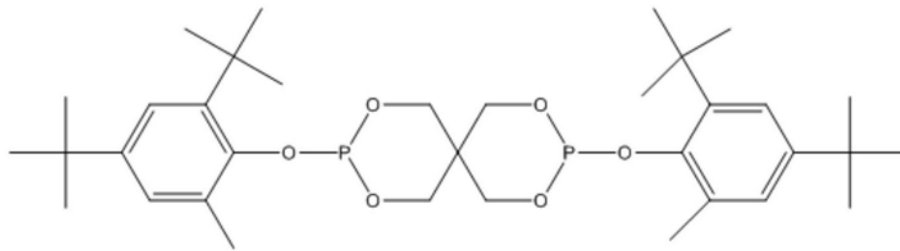


式 (17)

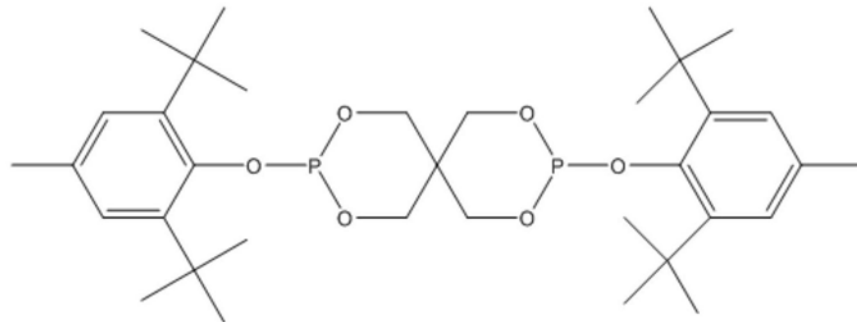


式 (18)

[0027]



式 (19)



式 (20)

[0028] 本发明公开的一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物,该组合物可用于防老化/防红变耐候母粒的制备,也可直接添加到制品中以延长制品使用寿命。

[0029] 本发明公开的一种防聚烯烃共聚物光老化、防聚烯烃红变的组合物组要应用于比表面积较大的制品如纤维、扁丝和薄膜制品。

[0030] 由于采用了以上技术,本发明较现有技术相比,具有的有益效果如下:

[0031] 1、相较于没有添加防老化助剂的产品,添加该配方后,可防止制品在加工过程中老化。

[0032] 2、相较于没有添加防老化助剂的产品,添加该配方后,产品的使用寿命可延长

50%以上。

[0033] 3、相较于直接单类防老化助剂,添加该配方后,比表面积较大的产品不易出现产品变红的现象,可有效保证产品外观质量。

### 具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施方式,进一步阐明本发明。

[0035] 实施例1:

[0036] 将100g受阻胺光稳定剂HALS 944,20g亚磷酸酯抗氧剂AO 168和10.2g硬脂酸锌混合,搅拌,得130g组合物。将130g组合物与870g聚丙烯树脂混合,150-200℃挤出造粒,做成防老化母粒(A)。

[0037] 对比实施例:将100g受阻胺光稳定剂HALS 944,10g受阻酚抗氧剂AO 1010,10g亚磷酸酯抗氧剂AO 168和10.2g硬脂酸锌混合,搅拌,得130g组合物。将130g组合物与870g聚丙烯树脂混合,150-200℃挤出造粒,做成防老化母粒(B)。

[0038] 将实施例1制备的防老化母粒(A)和防老化母粒(B)分别以2%的比例加入到PP树脂中,以相同工艺经高温熔融(280℃)/喷丝/铺网/热压卷曲分别做出耐老化无纺布1和耐老化无纺布2。将无纺布多层落在一起,明显发现,相较于耐老化无纺布1,耐老化无纺布2明显微微泛红。

[0039] 将耐老化无纺布1和耐老化无纺布2单层至于Q-LAB荧光紫外老化试验箱中,测试条件为:UVA-340;辐照度0.89W/m<sup>2</sup>/nm(340nm);黑标温度60±3℃/50±3℃;光照/冷凝循环480min/240min。测试其防老化性能。如下表。

|        | 检测项目     |       | 检测方法                 | 原始样   | 老化 480h | 单位               |
|--------|----------|-------|----------------------|-------|---------|------------------|
| [0040] | 耐老化无纺布 1 |       | GB/T<br>24218.1-2009 | 70    |         | g/m <sup>2</sup> |
|        | 最大拉力     | 纵向    |                      | 48.11 | 40.33   |                  |
|        |          | 横向    | 70.93                | 60.37 |         |                  |
|        | 耐老化无纺布 2 |       | GB/T<br>24218.1-2009 | 69    |         | g/m <sup>2</sup> |
| 最大拉力   | 纵向       | 42.42 |                      | 37.31 |         |                  |
|        | 横向       | 67.82 | 61.48                |       |         |                  |

[0041] 实施例3:

[0042] 将埃克森美孚MLLDPE 3518CB聚乙烯(PE)树脂,受阻胺光稳定剂HALS 2020,亚磷酸酯抗氧剂AO 168和氧化锌分别按如下表配方混合,搅拌,得组合物。再分别将配方C、D、E在190℃下流延成白色60μm厚PE防老化薄膜。

| [0043] | PE    | HALS 2020 | AO 168 | TiO <sub>2</sub> | ZnO    |
|--------|-------|-----------|--------|------------------|--------|
| 配方C    | 100kg | 0.3kg     | 0.15kg | 0.1kg            | /      |
| 配方D    | 100kg | 0.3kg     | 0.15kg | 0.1kg            | 0.1kg  |
| 配方E    | 100kg | 0.3kg     | 0.15kg | 0.1kg            | 0.01kg |

[0044] 将所制备的膜成卷、捆扎置于仓库中,无遮盖、无阳光下照射放置3个月,发现从外观看,膜仍呈现白色,但部分整卷膜的外侧出现了变红现象。其中,配方C红变比较严重,肉眼可明显观察到红色。

[0045] 实施例4:

[0046] 将100kg聚丙烯(PP)树脂,0.3kg受阻胺光稳定剂HALS 3346,0.15kg亚磷酸酯抗氧化剂 A0 626,0.2kg发泡剂和0.1kg硬脂酸钙混合,搅拌,得组合物。将上述组合物挤出造粒,并模压成0.5cm板,冷却放置24h。再将所制得的0.5cm板材置于模具中,在150℃下发泡 5h,冷却制成4cm厚的白色PP发泡板材。

[0047] 将所制备的发泡板材置于仓库中,无遮盖、无阳光下照射放置1个星期,从外观看,暴露于空气中的部分出现了变红现象。裁剪后将发泡板材置于加速老化灯箱中,进行加速老化实验,老化条件:灯管类型:UVA-340;辐照度(340nm):0.89W/m<sup>2</sup>/nm;黑标温度:60±3℃ /50±3℃;光照/冷凝循环:480min/240min。老化时间为2700h。进行光照老化后,发现板材红色退去,加速老化2700h后板材依然没有发生粉化。

[0048] 上述实施例仅为本发明的优选技术方案,而不应视为对于本发明的限制,本发明的保护范围应以权利要求记载的技术方案,包括权利要求记载的技术方案中技术特征的等同替换方案为保护范围,即在此范围内的等同替换改进,也在本发明的保护范围之内。