

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 27/06

C08K 5/524 C08J 5/18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01143499.6

[43] 公开日 2002 年 7 月 24 日

[11] 公开号 CN 1359972A

[22] 申请日 2001.12.29 [21] 申请号 01143499.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 叶永成 白福臣

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的制备方法,薄膜由聚氯乙烯树脂内添加受阻胺光稳定剂三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯(GW-540)及其紫外线吸收剂,热氧化稳定剂,增塑剂和其他助剂经压延法制成。光稳定剂为受阻胺光稳定剂或与紫外线吸收剂配合组成,抗氧剂为酚类化合物,热稳定剂为金属皂类,其他助剂包括增塑剂、润滑剂、着色剂和防流滴剂。最终经压延加工出耐候达到 18 个月的聚氯乙烯农膜。该薄膜具有较好的耐候性,可以制成农用塑料薄膜。

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

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的制备方法，其特征在于所用的含氯热塑性树脂为聚氯乙烯树脂，采用悬浮法生产，平均聚合度800-1700，在薄膜中树脂量为100份；光稳定剂为受阻胺光稳定剂三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯、双[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]癸二酸酯或二者的组合；以及三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯，双[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]癸二酸酯或二者的组合，分别与二苯甲酮类、苯并三唑或三嗪类紫外线吸收剂的组合；

当光稳定剂为三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯或双[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]癸二酸酯时，在薄膜中加入量为0.2~0.3份，当按两者组合加入时，总加入量为0.2~0.45份，两者比例为1:1~2；

当光稳定剂体系为三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯、双[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]癸二酸酯或二者的组合分别与二苯甲酮类、苯并三唑或三嗪类的组合体系时，任一受阻胺分别与二苯甲酮、苯并三唑或三嗪类组合时，受阻胺在薄膜中含量0.2~0.3份，二苯甲酮、苯并三唑或三嗪类加入量分别为0.2~0.3份，当两种受阻胺组合与二苯甲酮、苯并三唑或三嗪类组合时，总加入量为0.2~0.45份，两者间的比例为1:1~2，二苯甲酮、苯并三唑或三嗪类加入量分别为0.2~0.3份；

采用的抗氧剂为1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)

丁烷、2, 2'-二对羟基苯基丙烷或四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯，薄膜中加入量 0.3~0.5 份；

采用的热稳定剂为：硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸钡、液体钙-锌、液体钙-锌-钡、亚磷酸三苯酯、液体钡-锌、二丁基二月桂酸锡或硬脂酸镉液体钡镉，其中一种或两种以上加入，加入量为 2.2~3.7 份；

采用的增塑剂为：邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、己二酸二辛酯、氯化石蜡、磷酸三甲苯酯、环氧大豆油、环氧硬脂酸丁酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二庚酯或烷基磺酸苯酯，其中一种或两种以上加入，加入量为 44~52 份；

所采用的助剂为润滑剂，具体为滑石粉、石蜡、硬脂酸酰胺或单硬脂酸甘油酯，其中一种或两种以上加入，着色剂为酞菁兰；防流滴剂为山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯或山梨糖醇酐单油酸酯，其中一种或两种以上加入，助剂总加入量 2.4~2.9 份。

2. 如权利要求 1 所述的含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的制备方法，其特征在于所用二苯甲酮类为 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮。

3. 如权利要求 1 所述的含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的制备方法，其特征在于所用二苯甲酮类为 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮。

4. 如权利要求 1 所述的含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的制备方法，其特征在于所用苯并三唑为 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯代苯并三唑。

5. 如权利要求 1 所述的含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的制备方法，其特征在于所用苯并三唑为 2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基)-5-氯代苯并三唑。

6. 如权利要求 1 所述的含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的制备方法，其特征在于所用三嗪为 2,4,6-(2'-羟基-4'-正丁氧基-苯基)-1,3,5-三嗪。

说 明 书

含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的制备方法

技术领域：本发明属于含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的制备方法，本发明更详细的是向聚氯乙烯薄膜使用的热塑性树脂中混合加入受阻胺光稳定剂稳定体系，使薄膜具有优异的耐候性。

背景技术：用于农业塑料薄膜的树脂原料，主要由聚乙烯(PE)，乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)，聚氯乙烯(PVC)，聚酯(PET)、聚碳酸酯(PC)等，其中用量最大的是聚乙烯和聚氯乙烯薄膜。为满足作物增产，改善品质及减轻病虫害的生态要求，功能性农膜是发展方向，包括耐老化、保温、无滴、防雾、转光功能等。耐候性是最根本功能。为提高聚氯乙烯薄膜的耐候性，主要采用向薄膜内混合加入光稳定剂稳定配合体系的技术路线。

为使聚氯乙烯耐气候老化，国内外较多采用的是二苯甲酮或苯并三唑类光稳定剂体系，国内外应用较普通的是紫外线吸收剂 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(UV-9)，已成功的应用于聚乙烯农膜耐气候老化的受阻胺光稳定剂，因认为呈弱碱性因而多年来一直未用于弱酸性的聚氯乙烯薄膜体系中，直到近年才见到国外应用的报道。日本特许公开 JP86 190, 544 公开了一种耐候性聚氯乙烯农膜，发明中薄膜加入 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮紫外线吸收剂 0.4 份，硬脂酸锌磷酸酯 1.0 份，环氧化物 3 份，其他助剂 4.6 份。该

光稳定体系尽管应用了传统的二苯甲酮类紫外线吸收剂,含量也较高,但由于二苯甲酮类紫外线吸收剂的光稳定效果一般,而且辅助抗氧剂仅使用硬脂酸锌磷酸酯,配合也不太合理,因而薄膜的耐候性效果较差。日本特许公开 JP 99 269,335 公开了一种含受阻胺光稳定剂的聚氯乙烯耐候性薄膜。发明中在薄膜中加入了受阻胺光稳定剂 Tinuvin 123 0.1 份,紫外线吸收剂 0.1 份,磷酸三甲苯酯 3 份,环氧树脂 2 份, 钡—锌液体稳定剂 1 份, 钡—锌固体稳定剂 1 份,山梨糖醇酐单硬脂酸酯 2 份,甲撑二硬脂酰胺 0.5 份,含氟化合物 0.2 份。

由于稳定协调体系中热稳定剂组合不合理,所以在压延加工时将导致热稳定性不好,并将对耐候性产生影响。另外光稳定剂尽管采用了一种癸二酸酯类受阻胺光稳定剂和紫外线吸收剂的组合,但由于受阻胺光稳定剂含量与紫外线吸收剂的含量比例关系不合理,因而难以有效的光稳定,该薄膜耐候性不佳。

发明内容: 本发明的目的是提供一种含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的制备方法,采用受阻胺光稳定剂三 [1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基] 亚磷酸酯 (GW-540) 及其与紫外线吸收剂,热氧化稳定剂,其它助剂,最终经压延加工出耐候达到 18 个月的聚氯乙烯农膜。

本发明所用的含氯热塑性树脂为聚氯乙烯树脂,采用悬浮法生产,平均聚合度(DP) 800-1700,在薄膜中树脂量为 100 份;光稳定剂为受阻胺光稳定剂三 [1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基] 亚磷酸酯 (GW-540)、双 [2, 2, 6, 6—四

甲基-4-哌啶基]癸二酸酯(Tinuvin770)或二者的组合;以及三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯(GW-540),双[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]癸二酸酯(Tinuvin770)或二者的组合分别与二苯甲酮类、苯并三唑或三嗪类紫外线吸收剂的组合;

当光稳定剂为三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯(GW-540)或双[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]癸二酸酯(Tinuvin770)时,在薄膜中加入量为0.2~0.3份,当按两者组合加入时,总加入量为0.2~0.45份,两者比例为1:1~2;

当光稳定剂体系为三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯(GW-540)、双[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]癸二酸酯(Tinuvin770)或二者的组合分别与二苯甲酮类、苯并三唑或三嗪类的组合体系时:任一受阻胺分别与二苯甲酮、苯并三唑或三嗪组合时,受阻胺在薄膜中含量0.2~0.3份,二苯甲酮、苯并三唑或三嗪加入量分别为0.2~0.3份,当两种受阻胺组合与二苯甲酮、苯并三唑或三嗪组合时,总加入量为0.2~0.45份,两者间的比例为1:1~2,二苯甲酮、苯并三唑或三嗪加入量分别为0.2~0.3份;

本发明所采用的抗氧剂为1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷(抗氧剂CA)、2,2'-二对羟基苯基丙烷(双酚A)或四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010),薄膜中加入量0.3~0.5份;

本发明所采用的热稳定剂为：硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸钡、液体钙一锌、液体钙一锌一钡、亚磷酸三苯酯、液体钡一锌、二丁基二月桂酸锡或硬脂酸镉液体钡镉，其中一种或两种以上加入，加入量为 2.2~3.7 份；

本发明所采用的增塑剂为：邻苯二甲酸二辛酯（DOP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、己二酸二辛酯（DOA）、氯化石蜡、磷酸三甲苯酯、环氧大豆油、环氧硬脂酸丁酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二庚酯或烷基磺酸苯酯，其中一种或两种以上加入，加入量为 44~52 份；

本发明所采用的助剂为润滑剂，具体为滑石粉、石蜡、硬脂酸酰胺或单硬脂酸甘油酯，其中一种或两种以上加入，着色剂为酞菁兰；防流滴剂为山梨糖醇酐单棕榈酸酯（Span40）、山梨糖醇酐单硬脂酸酯（Span60）或山梨糖醇酐单油酸酯（Span80），其中一种或两种以上加入，助剂总加入量 2.4~2.9 份。

将聚氯乙烯树脂和各种助剂经 120~150℃ 高速混合机内混合，165~170℃ 密炼机和 165~170℃ 双辊炼塑机塑化，140~170℃ 挤出机喂料，最终在 165~170℃ 四辊压延机压并双向拉伸成 0.06~0.12mm 的耐候性聚氯乙烯薄膜。

本发明含受阻胺光稳定剂耐候性聚氯乙烯薄膜的户外使用寿命 18 月以上，在目前应用的耐候性聚氯乙烯薄膜使用寿命较长。

实施例 1:

聚氯乙烯（DP 1300）	100
---------------	-----

癸二酸二辛酯	8	
邻苯二甲酸二辛酯	42	
环氧大豆油	2	
液体钡-镉稳定剂	1	
硬脂酸钡	1.2	
硬脂酸镉	0.6	
酞菁兰	0.2	
亚磷酸苯二异辛酯	0.5	
GW-540	0.2	
Tinuvin770	0.2	
2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基)-5-氯代苯并三唑		0.2
抗氧剂 双酚-A	0.4	
Span-60	1.5	
Span-40	1.2	

经混合、塑化、挤出、压延成厚度为 0.12mm 的耐候性聚氯乙烯薄膜。

实施例 2:

聚氯乙烯 (DP 1300)	100
邻苯二甲酸二辛酯	37
癸二酸二辛酯	2
己二酸二辛酯	2

环氧大豆油	4
液体钡-镉稳定剂	1
硬脂酸钡	1.2
硬脂酸镉	0.6
酞菁兰	0.02
亚磷酸三苯酯	0.5
Tinuvin770	0.3
2, 4, 6-(2'-羟基-4'-正丁氧基-苯基)-1, 3, 5 三嗪	0.3
抗氧化剂 CA	0.3
Span-60	1.3
Span-40	1.2

经混合、塑化、挤出、压延成厚度为 0.06mm 的耐候性聚氯乙烯薄膜。

实施例 3:

聚氯乙烯 (DP 1300)	100
癸二酸二辛酯	2
邻苯二甲酸二辛酯	35
己二酸二辛酯	2
环氧十八酸辛酯	5
液体钡-镉稳定剂	1
硬脂酸钡	1.2

硬脂酸镉	0.6
酞菁兰	0.02
亚磷酸苯二异辛酯	0.5
GW-540	0.2
Tinuvin770	0.25
2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	0.2
抗氧化剂 双酚-A	0.3
Span-60	1.4
Span-40	1.2

经混合、塑化、挤出、压延成厚度为 0.10mm 的耐候性聚氯乙烯薄膜。

实施例 4:

聚氯乙烯 (DP 1300)	100
邻苯二甲酸二辛酯	38
癸二酸二辛酯	4
环氧大豆油	4
液体钡-锌-钙稳定剂	1.2
硬脂酸钡	1.2
硬脂酸锌	0.8
亚磷酸三苯酯	0.5
酞菁兰	0.02

抗氧剂 1010	0.3
GW-540	0.2
Tinuvin770	0.2
2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯代苯并三唑	0.25
滑石粉	0.5
Span-60	1.3
Span-40	1.2

经混合、塑化、挤出、压延成厚度为 0.1mm 的耐候性聚氯乙烯薄膜。

实施例 5:

聚氯乙烯 (DP 1300)	100
邻苯二甲酸二丁酯	4
邻苯二甲酸二辛酯	35
磷酸三甲苯酯	5
液体钡-锌稳定剂	1.2
硬脂酸钡	1.2
硬脂酸镉	0.6
酞菁兰	0.02
亚磷酸苯二异辛酯	0.5
GW-540	0.2
Tinuvin770	0.2

2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	0.2
抗氧剂 双酚-A	0.4
Span-60	1.2
Span-40	1.2
二氧化硅	0.2

经混合、塑化、挤出、压延成厚度为 0.12mm 的耐候性聚氯乙烯薄膜。

实施例 6:

聚氯乙烯 (DP 1300)	100
癸二酸二辛酯	4
邻苯二甲酸二辛酯	37
烷基苯磺酸酯	4
液体钡-镉稳定剂	1
硬脂酸钡	1.2
硬脂酸镉	0.6
酞菁兰	0.02
亚磷酸三苯酯	0.5
Span-80	0.3
Tinuvin770	0.3
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	0.22
石蜡	0.4

抗氧剂 双酚-A	0.3
Span-60	1.1
Span-40	1.1

经混合、塑化、挤出、压延成厚度为 0.12mm 的耐候性聚氯乙烯薄膜。

实施例 7:

聚氯乙烯 (DP 1300)	100
癸二酸二辛酯	4
邻苯二甲酸二辛酯	34
邻苯二甲酸二庚酯	3
氯化石蜡	0.4
液体钡-铜稳定剂	1
硬脂酸钡	1.2
硬脂酸镉	0.6
酞菁兰	0.03
亚磷酸三苯酯	0.5
GW-540	0.2
Tinuvin770	0.2
2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	0.2
抗氧剂 1010	0.3
S-60	1.2

S-40 1.2

滑石粉 0.2

经混合、塑化、挤出、压延成厚度为 0.11mm 的耐候性聚氯乙烯薄膜。

实施例 8:

聚氯乙烯 (DP 1300) 100

癸二酸二辛酯 4

邻苯二甲酸二辛酯 35

邻苯二甲酸丁苄酯 5

环氧大豆油 2

液体钡-镉稳定剂 1

硬脂酸钡 1.2

硬脂酸镉 0.6

酞菁兰 0.02

亚磷酸三苯酯 0.5

GW-540 0.2

Tinuvin770 0.2

2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮 0.2

抗氧剂 双酚-A 0.4

S-60 1.2

S-40 1.2

经混合、塑化、挤出、压延成厚度为 0.12mm 的耐候性聚氯乙烯薄膜。

实施例 9:

聚氯乙烯 (DP 1300)	100
癸二酸二辛酯	4
邻苯二甲酸二辛酯	36
邻苯二甲酸二丁酯	4
烷基苯磺酸酯	4
液体钡-镉稳定剂	1
硬脂酸钡	1.2
硬脂酸镉	0.6
酞菁兰	0.02
亚磷酸三苯酯	0.5
Span-40	1.2
Tinuvin770	0.3
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	0.22
滑石粉	0.4
抗氧剂 双酚-A	0.5
Span-60	1.3

经混合、塑化、挤出、压延成厚度为 0.09mm 的耐候性聚氯乙烯薄膜。