



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90101638.1

[51] Int.Cl⁵

C08J 5/18

[43] 公开日 1991年12月4日

[22] 申请日 90.3.23
 [71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
 地址 130022 吉林省长春市斯大林大街 109 号
 [72] 发明人 叶永成 姜诚德 宋玉春 刘福菊

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
 代理人 曹桂珍 宋天平

// C08L 23:06

说明书页数: 10 附图页数:

[54] 发明名称 耐候性聚乙烯薄膜

[57] 摘要

本发明属于一种耐候性塑料薄膜的制造方法。薄膜由聚乙烯或以聚乙烯为主的聚烯烃树脂的共混物添加紫外光稳定剂、抗氧剂、可见光调节剂及其它助剂挤出吹塑制成。紫外光稳定剂由受阻胺类、三嗪类、二苯甲酮类光稳定剂配合组成。抗氧剂为酚类化合物。树脂与紫外光稳定剂的重量比为 100:0.2-0.8, 紫外光稳定剂与抗氧剂的重量比为 2-6:1, 该膜具有突出的耐候性。可制成温室大棚膜等, 在户外连续使用 2-3 年。

< 21 >

权 利 要 求 书

1、一种耐候性塑料薄膜的制造方法，其特征是母料的基质为载体树脂，载体树脂为低分子量的聚合物或烷体指数较大的聚合物，当载体树脂为低密度聚乙烯(MI7.0)，乙烯-醋酸乙烯共聚物(MI2.0)或低密度聚乙烯(MI7.0)与低密度(MI50)共混物，两者共混比为2:1时，在母料中含量为80—91.4%，制成薄膜中母料含量为5—15%所采用的主紫外光稳定剂为受阻胺光稳定剂三[1,2,2,6,6-甲基-4-哌啶基]亚磷酸或酯此光稳定剂与其它受阻胺光稳定剂，如Chimassorb 944, Tinuvin 622和Tinuvin 144等的组合，主紫外光稳定剂在母料中含量为4—11%，三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯与Chimassorb 944或Tinuvin 144的重量比为3:2。辅助光稳定剂为二苯甲酮类三嗪类紫外光稳定剂，当辅助光稳定剂为乙-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮或三嗪-5时，两者在母料中含量均为1.3—2.6%，抗氧剂为酚类抗氧剂，当抗氧剂为2,6-二叔丁基对甲酚或 β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正+八碳醇酯时，两者在母料中含量均为1.3—2.6%所采用可见光调节剂由酞菁系列颜料，偶氮颜料或配合光稳定剂组成，当酞菁系列颜料为酞菁兰，偶氮颜料为耐晒黄G时，两者在母料中含量均为0.4—0.6%，采用的助剂当润滑剂为油酸酰胺时，其加入量占薄膜的0.1—0.5%，当加工改进剂为聚乙烯腊时，其加入量占薄膜的0.3—1.5%。助剂的总加入量不超过树脂重量的3%，将载体树脂、光稳定剂、抗氧剂和可见光调节剂予混合后，用混炼造粒机挤出造粒制得母料，基料树脂与母料混合后，

在挤出机上按吹塑薄膜法吹膜的加工工艺，制成厚度为0.10—0.16mm的聚乙烯薄膜，加工温度：低密度聚乙烯或以低密度聚乙烯为主的共混物为150—190℃，线形低密度聚乙烯或以线形低密度聚乙烯为主的共混物为175—230℃，吹胀比1.2.5—1.3, 牵引速度3—6m/min主机转速80—110rpm.

耐候性聚乙烯薄膜

本发明属于一种耐候性塑料薄膜的制造方法。

作为农用塑料薄膜，以往主要采用聚氯乙烯树脂为原料。聚氯乙烯薄膜虽然较耐气候老化，抗张强度较高，保温性能较好及易于粘接。但由于含有大量增塑剂，加工及使用中增塑剂挥发加之树脂分解会造成环境污染。温室棚内表面冷凝水易将膜内增塑剂抽出且垂直滴下，招致作物病害，也由于耐低温性能不好，较高温度又易于松弛，易吸附灰尘及薄膜密度较大，单位面积内成本增高，不易存放等缺点，近年来已逐渐为聚乙烯薄膜所取代。

日本公开特许JP86203147所推出的耐候性聚乙烯农膜，所用树脂及稳定剂为：

线形低密度聚乙烯(d. 0.922g/cm³) 90份

乙烯—醋酸乙烯共聚物(sholexBM05—6) 10份

(VA含量5%)

紫外光吸收剂 Tinuvin 326 0.8份

紫外光吸收剂 Tinuvin 327 0.5份

该项技术中，由于所用树脂为线形低密度聚乙烯与乙烯—醋酸乙烯共聚物的共混物，所以可以保证薄膜具有较高的起始力学性能，但稳定剂配合体系不合理，又未使用抗氧化剂，配方中仅用两种苯并三唑类化合物作为紫外光吸收剂，Tinuvin 326和Tinuvin327本身对聚乙烯光稳定效果就不好，而且几乎无抗热氧化能力，因此树脂在热加工中必然要发生较强烈的热氧化反应，产生羰基和氢过氧化物等含氧基团，会加速薄膜在大气条件下的光

氧化反应，缩短薄膜的使用寿命。另外，配方中所用紫外光吸收剂总量较高，大约占薄膜重量的1.3%，增加了薄膜的成本。紫外光稳定剂的光稳定效能主要取决于选用及配合，并不与加入量成正比关系，1.3%已超出正常加入量。

罗马尼亚专利RomR088462推出的耐候性聚乙烯农膜所用树脂为MI0.3的低密度聚乙烯，制成薄膜又较厚，所以起始力学性能值较高，主要问题是稳定剂选用不当，配方中虽然也是选用一种受阻胺和一种二苯甲酮做为光稳定剂，并加入环氧脂肪醇做为辅助光稳定剂，但所选用的受阻胺对聚乙烯光稳定效能较差，在热加工中有强化热氧化效应。配方中虽然试图以环氧脂肪醇做为辅助光稳定剂，但由于和其它稳定剂之间无法形成协同体系，且本身对热、光稳定性均不佳，所以尽管薄膜很厚，但耐候性仅可达二年左右。该技术中所有光稳定剂总量高达5.4%，抗氧剂量高达0.7%，助剂总加入量过高，达14.6%，远超出正常加入量。厚度大加之助剂加入量太高，使薄膜成本大幅度增高，同时也给加工带来困难。

本发明的目的是选择受阻胺类作为主光稳定剂，以二苯甲酮类、三嗪类为辅助光稳定剂，以酚类作抗氧剂，以酞菁系列和偶氮系列颜料并与紫外光稳定剂相配合为可见光调节剂，以低分子量聚合物为载体，添加有上述光稳定剂，抗氧剂和可见光调节剂，制成母料，以聚乙烯或以聚乙烯为主的聚烯烃共混物，内加润滑剂油酸酰胺，加工改性剂聚乙烯蜡及母料制备使用寿命达2—3年的耐候性聚乙烯薄膜。

本发明所用的聚烯烃树脂是低密度聚乙烯（熔体指数0.2—3.0），线形低密度聚乙烯（熔体指数0.5—3.0），低密

度聚乙烯(熔体指数0.2—3.0)和线形低密度聚乙烯(熔体指数0.5—3.0)的共混物。(第一种共混物)。低密度聚乙烯(熔体指数0.2—3.0)和乙烯—醋酸乙烯共聚物(熔体指数0.5—3.0, VA含量2—15%)共混物(第二种共混物)。线形低密度聚乙烯(熔体指数0.5—3.0)和乙烯—醋酸乙烯共聚物(熔体指数0.5—3.0, VA含量2—15%)共混物(第三种共混物)。第一种共混物中,线形低密度聚乙烯含量5—30%,第二种共混物中乙烯—醋酸乙烯共聚物含量5—15%,第三种共混物中乙烯—醋酸乙烯共聚物含量5—20%,低密度聚乙烯中混入少量线形低密度聚乙烯,会提高薄膜的力学性能,而乙烯—醋酸乙烯共聚物的加入主要对提高薄膜的韧性改善耐候性有贡献。制成薄膜中基料树脂占83—94.6%。

母料的基质为载体树脂,载体树脂一般为低分子量的聚合物或熔体指数较大的聚合物。当载体树脂为低密度聚乙烯(MI7.0),乙烯—醋酸乙烯共聚物(MI2.0)或低密度聚乙烯(MI7.0)与低密度聚乙烯(MI50)共混物(两者比为2:1)时,在母料中含量为80—91.4%),制成薄膜中母料含量为5—15%。

本发明所用的主紫外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]亚磷酸酯或此光稳定剂与其它受阻胺光稳定剂。如Chimassorb944, Tinuvin622和Tinuvin144等的组合。主紫外光稳定剂在母料中含量为4—11%。三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯与Chimassorb944或Tinuvin144的重量比为3:2。辅助光稳定剂为二苯甲酮类或三嗪类紫外光稳定剂。当辅助光稳定剂为2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮或三嗪-5时,两

者在母料中含量均为1.3—2.6%，抗氧剂为酚类抗氧剂，当抗氧剂为2,6-二叔丁基对甲酚或 β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八碳醇酯时，两者在母料中含量为1.3%—2.6%。

本发明所用的可见光调节剂由酞菁系列颜料，偶氮颜料或配合光稳定剂组成，当酞菁系列颜料为酞菁兰，偶氮颜料为耐晒黄G时，两者在母料中含量均为0.4—0.6%。

本发明所用的其它助剂包括润滑剂和加工改性剂等，如硬脂酸酰胺，硬脂酸甘油酯，油酸酰胺，乙撑双(羟基硬脂酰胺)，硬脂酸及其盐，石油醚，石蜡，液体石蜡，聚乙烯蜡等，当润滑剂为油酸酰胺时，其加入量占薄膜的0.1—0.5%，当加工改性剂为聚乙烯蜡时，其加入量占薄膜的0.3—1.5%，助剂的总加入量不超过树脂重量的3%。将载体树脂、光稳定剂、抗氧剂和可见光调节剂预混合后，用混炼造粒机造粒，制得母料。

基料树脂与母料混合后，在挤出机上按吹塑薄膜法吹膜的加工工艺，制成厚度为0.10—0.16mm的聚乙烯薄膜，加工温度：低密度聚乙烯或以低密度聚乙烯为主的共混物为150—190℃，线形低密度聚乙烯或以线形低密度聚乙烯为主的共混物为175—230℃。吹胀比1.25—1.3，牵引速度3—6m/min，主机转速80—110rpm。

本发明具有独特的紫外光稳定剂、抗氧剂、可见光调节剂配合的协同体系。与同类产品相比较，该协同体系所用稳定剂种类较少，配方简单。主光稳定剂易得，且加入量较少，膜内主光稳定剂的用量及稳定剂总用量均大大低于同类产品中的加入量，因此成本低，有利于工业化生产。

本发明选用的可见光调节剂具有使用过程中保色，不敏化聚

乙烯光氧化反应的特点，可以促进植物生长，增产增收。

可以使用范围较广的聚烯烃为基料树脂，原料来源充足。

本发明的“耐候性聚乙烯薄膜”的使用寿命为2—3年，即三夏两冬，较目前的聚乙烯温室大棚膜及其它长寿命聚乙烯膜寿命长。

实施例1：

低密度聚乙烯(MI0.3)	91.9%
油酸酰胺	0.1%
聚乙烯蜡	0.5%
母料	7.5%

其中母料组成如下：

低密度聚乙烯(MI7.0)	60%
低密度聚乙烯(MI50)	30%
三(1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基) 亚磷酸酯	5%
三嗪—5	1.5%
2, 6—二叔丁基对甲酚	1.5%
2—羟基—4—正辛氧基—二苯甲酮	1.5%
耐晒黄G	0.5%

将上述基料树脂、油酸酰胺、聚乙烯蜡和母料按配比混匀，在PC—65吹塑机组(L/D 28,1) 上吹塑成0.14mm薄膜。

加工温度参数：

机身：

一区：	150—180℃
二区：	150—190℃
三区：	170—200℃

机头:

四区: 170—200℃

五区: 160—190℃

加工工艺参数:

吹胀比: 1.2.5—1.3

牵引速度: 3—6m/min

主机转速 80—110rpm

实施例2:

低密度聚乙烯(MI1.5%)	91.9%
油酸酰胺	0.1%
聚乙烯蜡	0.5%
母料	7.5%

其中母料组成及加工工艺条件同实施例1。

实施例3:

低密度聚乙烯(MI0.3)	74%
线形低密度聚乙烯(MI1.5)	17.9%
油酸酰胺	0.1%
聚乙烯蜡	0.5%
母料	7.5%

其中母料组成如下:

乙烯—醋酸乙烯共聚物(MI2.0)	91%
三[1,2,2,6,6—五甲基—4—哌啶基]亚磷酸酯	3%
受阻胺光稳定剂Chimassorb 944	2%

2-羟基-4-正辛氧基-二苯甲酮	1.5%
β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八碳醇酯	2%
酞菁兰	0.5%

加工工艺条件同实施例1。

实施例4:

低密度聚乙烯 (MI 1.5)	74%
线形低密度聚乙烯 (MI 1.5)	17.9%
油酸酰胺	0.1%
聚乙烯蜡	0.5%
母料	7.5%

其中母料组成同实施例3、加工工艺条件同实施例1。

实施例5: 低密度聚乙烯 (MI 0.3)	74%
乙烯-醋酸乙烯共聚物 (MI 2.0)	17.9%
油酸酰胺	0.1%
聚乙烯蜡	0.5%
母料	7.5%

其中母料组成如下:

低密度聚乙烯 (MI 7.0)	90%
三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯	3%
受阻胺光稳定剂 Tinuvin 144	2%
2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	1.5%

β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸	
正十八碳醇酯	1.5%
三嗪-5	1.5%
耐晒黄G	0.5%

加工工艺条件同实施例1。

实施例6:

低密度聚乙烯	74%
乙烯-醋酸乙烯共聚物(MI2.0)	17.9%
油酸酰胺	0.1%
聚乙烯蜡	0.5%
母料	7.5%

其中母料组成同实施例5。加工工艺条件同实施例1。

实施例7:

线形低密度聚乙烯(MI1.5)	91.6%
油酸酰胺	0.1%
聚乙烯蜡	0.8%
母料	7.5%

其中母料组成如下:

乙烯-醋酸乙烯共聚物(MI2)	90%
三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亚磷酸酯	5%
2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	1.5%

β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十	
	八碳醇酯 1.5%
三嗪—5	1.5%
耐晒黄G	0.5%

将上述基料树脂、油酸酰胺、聚乙烯蜡和母料按配比混匀，在TOMI 60 吹塑机组(L/D 25,1) 上吹塑成0.13mm的薄膜。

加工温度参数：

机身：一区：	175—195℃
二区：	185—210℃
三区：	190—230℃
机头：四区：	190—230℃
五区：	190—220℃

加工工艺参数：

吹胀比：	1.25—1.3
牵引速度：	3—6m/min
主机转速：	80—110rpm

实施例8：

线形低密度聚乙烯(MI1.5)	82.4%
乙烯—醋酸乙烯共聚物(MI2.0)	9.2%
油酸酰胺	0.1%
聚乙烯蜡	0.8%
母料	7.5%

其中母料組成如下：

低密度聚乙烯 (MI7.0)	91%
三[1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基]亞磷酸酯	5%
β -(4-羥基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸	
正十八醇醇酯	2%
酞菁綠	0.5%
2-羥基-4-正辛氧基二苯甲酮	1.5%

加工工艺条件同实施例7。