



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103665528 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201210352568. 0

(22) 申请日 2012. 09. 20

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 255400 山东省淄博市临淄区 124 信箱
齐鲁石化公司科技处中国石油化工股
份有限公司

(72) 发明人 刘少成 张超 张广明 徐素兰
裴小静 霍明 胡军

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有
限公司 37212

代理人 傅玉英

(51) Int. Cl.

C08L 23/08(2006. 01)

C08L 51/06(2006. 01)

C08K 5/098(2006. 01)

B29B 9/06(2006. 01)

B29C 47/92(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1281003 A, 2001. 01. 24, 说明书全文.

CN 1688654 A, 2005. 10. 26, 说明书全文.

US 20080128937 A1, 2008. 06. 05, 说明书全
文.

CN 101265343 A, 2008. 09. 17, 说明书全文.

审查员 陈洁

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物及
其制备方法

(57) 摘要

本发明是一种适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物及其制备方法。属于聚烯烃均聚物或共聚物的组合物。其特征在于由如下以质量份数计的原料制成:线性低密度聚乙烯 LLDPE 100, 茂金属线性低密度聚乙烯 mLLDPE 5 ~ 20, 苯甲酸盐类成核助剂 0.05 ~ 0.2, 马来酸酐接枝物 LLDPE-g-MAH 相容助剂 1 ~ 4。提供了一种使用稳定性好, 耐老化性能特别是耐紫外老化性能优异的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物及其制备方法。本组合物可明显提高 LLDPE 的耐冲击、耐环境应力开裂(ESCR)性能, 所生产的滚塑制品, 内外表面光滑, 塑化良好, 制品截面无明显气泡, 易于脱模, 制品的长期紫外老化性能优异。

1. 一种适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物,其特征在于由如下以质量份数计的原料制成:

线性低密度聚乙烯 LLDPE	100
茂金属线性低密度聚乙烯 mLLDPE	5~20
苯甲酸盐类成核助剂	0.05~0.2
马来酸酐接枝物 LLDPE-g-MAH 相容助剂	1~4

所述原料线性低密度聚乙烯 LLDPE 的技术要求如下:

熔体质量流动速率 g/10min 3 ~ 7

平衡扭矩 Nm, 转矩流变仪, 180℃, 10r/min 3.8 ~ 6.0

颗粒或粉料形式

所述原料茂金属线性低密度聚乙烯 mLLDPE 的技术要求如下:

熔体质量流动速率 g/10min 3 ~ 7

密度 g/cm³ 0.930 ~ 0.940

平衡扭矩 Nm, 转矩流变仪, 180℃, 10r/min 2.5 ~ 4.0

采用茂金属催化剂生产

颗粒或粉料形式。

2. 根据权利要求 1 的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物,其特征在于所述原料马来酸酐接枝物 LLDPE-g-MAH 相容助剂的技术要求如下:

接枝率% 10 ~ 20

平衡扭矩 Nm, 转矩流变仪, 180℃, 10r/min 8 ~ 12。

3. 权利要求 1 的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物的制备方法,其特征在于按照下列配比:

线性低密度聚乙烯 LLDPE	100
茂金属线性低密度聚乙烯 mLLDPE	5~20
苯甲酸盐类成核助剂	0.05~0.2
马来酸酐接枝物 LLDPE-g-MAH 相容助剂	1~4

将各组份经高搅混合后造粒,混合速度为 800 ~ 1200 转 / 分,混合温度为 20 ~ 50℃,混合时间为 3 ~ 5 分钟,采用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机造粒,温度 130 ~ 170℃,然后将所造粒料研磨成 35 目细粉。

适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明是一种适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物及其制备方法。属于聚烯烃均聚物或共聚物的组合物。

背景技术

[0002] 聚烯烃树脂通过滚塑成型加工成各种塑料制品,是一种非常适合于生产中空制品的独特的塑料成型工艺。无缝塑料制品小可到玩偶的眼睛,大可至 79500 升的贮存罐。不能用其它中空成型工艺生产具有复杂几何形状的制品,都可采用滚塑成型工艺整体制造。与其它中空成型的工艺比较,滚塑成型所需的模具和机器设备的原始投资低。因此,滚塑成型加工业得到迅速发展。

[0003] 滚塑工艺是将塑料粉末加入模具中,然后加热模具并使之沿两个互相垂直的轴连续旋转,模具内树脂在重力和热量的作用下逐渐均匀地熔融、涂布、粘附在模具内表面上,形成所需要的形状。然后冷却模具,脱模得到制品。

[0004] 滚塑成型中,模具的转速是很低的。在这样低的转速下,塑料原料受重力的作用始终保持在型腔的底部。随着热模的转动,塑料原料不断流动。当模具加热到一定程度时,塑料原料开始粘附到模腔的内表面上。已粘附到模腔上的塑料原料薄层得到进一步加热,熔合在一起形成所需的形状。

[0005] 由于中密度线性聚乙烯 LLDPE 具有良好的滚塑性能及综合物性,所以滚塑所使用的原料 90% 以上为 LLDPE,在滚塑成型后其冲击强度一般为 10kJ/m^2 ,为提高制品的冲击性能,一些企业简单的采用 LLDPE 与高密度聚乙烯 HDPE、聚酰胺 PA 等共混的方法,虽然在一定程度上能够提高制品的冲击性能,但由于 LLDPE 与 HDPE、PA 等熔点及熔体粘度存在较大差异,在滚塑这种无压加工方式下很容易造成分离,给加工制品的使用稳定性能,耐老化性能,如紫外老化性能等造成不利影响。

[0006] 专利申请号为 200810023368 的“一种高强高韧高流动性滚塑专用料及其制备方法”公开了一种高强高韧高流动性滚塑专用料及其制备方法,该滚塑专用料由下列质量百分比的各组分组成:线性低密度聚乙烯 60~90%;辐照高密度聚乙烯 9.5~19.2%;纳米蒙脱土 0.5~20%;成核剂 0~0.8%。由于该滚塑专用料中含有辐照高密度聚乙烯,存在加工成本高、加工工艺复杂等问题,而且辐照高密度聚乙烯在加热后是不会发生熔融的,在滚塑这种无压加工方式下成型,熔点、熔体粘度不同的 LLDPE 与辐照高密度聚乙烯极易产生分离,从而对制品的性能产生不利影响。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于避免上述现有技术中的不足,而提供一种使用稳定性好,耐老化性能特别是耐紫外老化性能优异的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物。

[0008] 本发明的目的还在于提供一种加工工艺简单,制造成本较低的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物的制备方法。

[0009] 本发明的目的可以通过如下措施来达到：

[0010] 本发明的用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物，其特征在于由如下以质量份数计的原料制成：

[0011]

线性低密度聚乙烯 LLDPE	100
茂金属线性低密度聚乙烯 mLLDPE	5~20
苯甲酸盐类成核助剂	0.05~0.2
马来酸酐接枝物 LLDPE-g-MAH 相容助剂	1~4。

[0012] 上述配方中的 mLLDPE 对于 LLDPE、HDPE 等树脂中均有增韧功能，经过试验发现，如果 mLLDPE 的添加量低于 5 份，所起作用不明显，而如果高于 20 份，则不具有经济性；而且为了滚塑工程中组合物能够同时熔融，本发明选用与基材 LLDPE 具有相同熔点的 mLLDPE。

[0013] 与普通 LLDPE 相比，mLLDPE 熔体粘度较低，在进行滚塑这种无压工艺条件下成型很容易由于粘度不同而与基体树脂发生分离，从而对于其制品的长期使用性能，特别是耐紫外线老化性能，造成不利影响，为解决该问题，本发明在其中加入了相容助剂 LLDPE-g-MAH，不仅可以增加体系的粘度、在滚塑时不发生相分离现象，而且选用的 LLDPE-g-MAH 也与体系的熔点相似，从而避免了因为熔点不同而造成的相分离。相容助剂一般添加 1~4 份即可，过多会引起组合物熔体粘度增加，过低则起不到增加熔体难度的作用。

[0014] 成核助剂的加入可以促使原料生成细小的结晶，提高原料的拉伸、冲击强度等性能，而且，成核助剂还可以在滚塑过程中作为气体的成核助剂，使滚塑制品中的气泡细小以利于在熔体中的溶解、排除，起到减少气泡的作用。

[0015] 试验证明，在本发明的配方中亦可添加适量抗氧剂、紫外线吸收剂、加工助剂、增色剂等常规塑料加工助剂，对本发明的组合物及其制品的性能以及加工工艺均不会产生不利影响。

[0016] 本发明的目的还可以通过如下措施来达到：

[0017] 本发明的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物，所述原料线性低密度聚乙烯 LLDPE 的技术要求如下：

[0018] 熔体质量流动速率 g/10min	3~7
[0019] 平衡扭矩 Nm	3.8~6.0

[0020] 颗粒或粉料形式。

[0021] 是优选的技术方案。

[0022] 本发明的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物，所述原料茂金属线性低密度聚乙烯 mLLDPE 的技术要求如下：

[0023] 熔体质量流动速率 g/10min	3~7
[0024] 密度 g/cm ³	0.930~0.940
[0025] 平衡扭矩 Nm 转矩流变仪，180℃，10r/min	2.5~4.0
[0026] 采用茂金属催化剂生产	
[0027] 颗粒或粉料形式。	

[0028] 是优选的技术方案。

[0029] 本发明的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物,所述原料马来酸酐接枝物 LLDPE-g-MAH 相容助剂的技术要求如下:

[0030] 接枝率% 10 ~ 20

[0031] 平衡扭矩 Nm 转矩流变仪, 180℃, 10r/min 8 ~ 12。

[0032] 本发明的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物的制备方法,其特征在于按照下列配比:

[0033]

线性低密度聚乙烯 LLDPE	100
茂金属线性低密度聚乙烯 mLLDPE	5~20
苯甲酸盐类成核助剂	0.05~0.2
马来酸酐接枝物 LLDPE-g-MAH 相容助剂剂	1~4

[0034] 将各组份经高搅混合后造粒,混合速度为 800 ~ 1200 转 / 分,混合温度为 20 ~ 50℃,混合时间为 3 ~ 5 分钟,采用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机造粒,温度 130 ~ 170℃。然后将所造粒料研磨成 35 目细粉。

[0035] 本发明的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物及其制备方法,相比现有技术有如下积极效果:

[0036] 1. 提供了一种使用稳定性好,耐老化性能特别是耐紫外老化性能优异的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物。

[0037] 2. 提供了一种加工工艺简单,制造成本较低的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物的制备方法。

[0038] 3. 本组合物可明显提高 LLDPE 的耐冲击、耐环境应力开裂(ESCR)性能,所生产的滚塑制品,内外表面光滑,塑化良好,制品截面无明显气泡,易于脱模,制品的长期紫外老化性能优异。

附图说明

[0039] 图 1 是本发明的适用于滚塑成型加工的聚烯烃树脂组合物的制备工艺流程示意图。

具体实施方式

[0040] 本发明下面将结合实施例作进一步详述:

[0041] 1. 实施例所用原料:

[0042] 线性低密度聚乙烯 1 (LLD1):熔体质量流动速率(190℃, 2.16kg)为 4.3g/10min,密度 0.936g/cm³,平衡扭矩 4.2Nm (转矩流变仪, 180℃, 10r/min)。

[0043] 线性低密度聚乙烯 2 (LLD2):熔体质量流动速率(190℃, 2.16kg)为 3.4g/10min,密度 0.933g/cm³,平衡扭矩 4.3Nm (转矩流变仪, 180℃, 10r/min)。

[0044] 线性低密度聚乙烯 3 (LLD3):熔体质量流动速率(190℃, 2.16kg)为 6.0g/10min,密度 0.938g/cm³,平衡扭矩 4.1Nm (转矩流变仪, 180℃, 10r/min)。

[0045] 茂金属线性低密度聚乙烯 1 (mLD1): 熔体质量流动速率(190℃, 2.16kg) 为 6.0g/10min, 密度 0.935g/cm³, 平衡扭矩 3.2Nm (转矩流变仪, 180℃, 10r/min)

[0046] 茂金属线性低密度聚乙烯 2 (mLD2): 熔体质量流动速率(190℃, 2.16kg) 为 4.0g/10min, 密度 0.937g/cm³, 平衡扭矩 3.3Nm (转矩流变仪, 180℃, 10r/min)

[0047] 成核助剂: HPN20 苯甲酸盐类, 美利肯公司

[0048] 相容助剂 1: KT-6, 沈阳科通塑胶公司, LLDPE-gMAH, 接枝率 1.2%, 平衡扭矩 10.0Nm (转矩流变仪, 180℃, 10r/min)

[0049] 相容助剂 2: KT-8, 沈阳科通塑胶公司, LLDPE-gMAH, 接枝率 1.8%, 平衡扭矩 9.0Nm (转矩流变仪, 180℃, 10r/min)

[0050] 2. 实施例试验方法:

[0051] 试样制备: 除紫外老化试样外, 其他均采用压塑方式获得。

[0052]

热压					冷却		
模塑温度/℃	预热		全压		平均冷却速率/(℃/min)	全压压力/MPa	脱模温度/℃
	压力/MPa	时间/min	压力/MPa	时间/min			
180	接触	10	5	5	15	5	≤40

[0053] 简支梁缺口冲击强度: 按照 GB/T 1043 进行测试, 试验温度 23℃。

[0054] 拉伸性能: 按 GB/T 1040 规定测试, 拉伸速度 50mm/min。

[0055] 平衡扭矩: 采用转矩流变仪进行测试, 温度为 180℃, 转速为 10r/min。

[0056] 熔点: 按 GB/T 19466.3-2004 规定测试, 升温速率 10℃/min。

[0057] 环境应力开裂时间: 按 GB/T 1842-2008 进行。

[0058] 滚塑工艺: 加热室温度 270℃ 滚塑时间 30min 冷却时间 30min

[0059] 紫外老化: 在制品上裁取 4mm 厚拉伸样条, 放入紫外试验箱用紫外光灯照射, 60℃ 辐照 4h, 50℃ 冷凝 4h, 如此反复, 测试断裂伸长保留率。

[0060] 制品截面: 目测

[0061] 3. 实施例的原料配比及实测技术指标:

[0062] 表 1 是实施例 1 ~ 实施例 6 的原料配比及实测技术指标

[0063] 表 1

[0064]

组合物组成及性能		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
组合物配方(组分/质量份数)							
线性低密度聚乙烯 1		100	100	100	100	100	100
茂金属线性低密度聚乙烯 1		5	10	15	20	10	15
苯甲酸盐类成核助剂 HPN20		0.20	0.15	0.10	0.05	0.1	0.2
马来酸酐接枝物 LLDPE-g-MAH 相容助剂 1		4	3	2	1	2	4
组合物性能							
拉伸强度	MPa	18	20	20	21	20	21
断裂伸长率	%	420	562	571	648	590	604
简支梁缺口冲击 强度	kJ/cm ²	30	41	48	55	38	60
熔点	℃	125.0	124.9	124.7	125.1	124.7	125.0
环境应力开裂时 间	h	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000

[0065]

平衡扭矩	Nm	4.5	4.3	4.2	4.1	4.2	4.2
紫外老化 1000h 伸长保留 率	%	>80	>80	>80	>80	>80	>80
制品截面		无肉眼可见气泡					

[0066] 表 2 是实施例 7 ~ 实施例 12 的原料配比及实测技术指标

[0067] 表 2

[0068]

组合物组成及性能		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
组合物配方(组分/质量份数)							
线性低密度聚乙烯 1		100	100				
线性低密度聚乙烯 2				100	100		
线性低密度聚乙烯 3						100	100
茂金属线性低密度聚乙烯 1				10		10	
茂金属线性低密度聚乙烯 2		10	15		20		5
苯甲酸盐类成核助剂 HPN20		0.10	0.15	0.2	0.05	0.10	0.20
马来酸酐接枝物 LLDPE-g-MAH 相容助剂 1		1	2			2	
马来酸酐接枝物 LLDPE-g-MAH 相容助剂 2				3	4		3
组合物性能							
拉伸强度	MPa	19	21	20	21	19	19
断裂伸长率	%	613	641	592	672	598	574
简支梁缺口冲击强度	kJ/cm ²	39	45	43	61	33	35
熔点	℃	125.2	124.8	125.0	125.1	124.9	125.6
环境应力开裂时	h	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000

[0069]

间							
平衡扭矩	Nm	4.2	4.2	4.3	4.4	4.1	4.2
紫外老化 1000h 伸长保留率	%	>80	>80	>80	>80	>80	>80
制品截面		无肉眼可见气泡					

[0070] 表 3 是对比实施例 1 ~ 对比实施例 3 的原料配比及实测技术指标

[0071] 表 3

[0072]

组合物组成及性能		对比例 1	对比例 2	对比例 3
组合物配方(各组分质量份数)				
线性低密度聚乙烯 1		100	100	100
茂金属线性低密度聚乙烯 1		0	20	20
苯甲酸盐类成核助剂 HPN20		0	0	0
马来酸酐接枝物 LLDPE-g-MAH 相容助剂 1		0	0	4
组合物性能				
拉伸强度	MPa	18	17	19
断裂伸长率	%	324	501	490
简支梁缺口冲击强度	kJ/cm ²	12	40	50
熔点	°C	124.7	125.0	125.1
环境应力开裂时间	h	500	>1000	>1000
平衡扭矩	Nm	4.2	3.7	4.2
紫外老化 1000h 伸长保留率	%	>80	55	>80
制品截面		偶见气泡		

[0073] 通过实施例和对比例对照可以看出,在不添加成核剂的情况下,滚塑制品截面偶有肉眼可见气泡,其拉伸、冲击性能也稍低;不添加相容剂的情况下,其紫外老化性能下降明显。

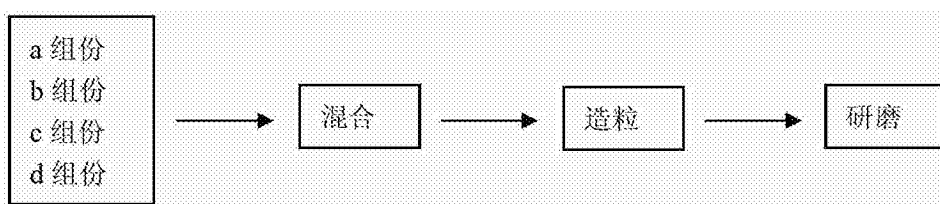


图 1