



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101724200 B

(45) 授权公告日 2013.04.10

(21) 申请号 200810202099.8

(22) 申请日 2008.10.31

(73) 专利权人 中国石化上海石油化工股份有限公司

地址 200540 上海市金山区金一路 48 号

(72) 发明人 郭晓军 黄伟东 周浩

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C08L 23/16 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/526 (2006.01)

B29B 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1656162 A, 2005.08.17, 权利要求书.

CN 1676544 A, 2005.10.05, 权利要求书.

CN 1685001 A, 2005.10.19, 权利要求书.

JP 特开 2006-182988 A, 2006.07.13, 权利要求书.

CN 101724201 A, 2010.06.09, 权利要求书.

US 20070203269 A1, 2007.08.30, 权利要求书.

审查员 马俊杰

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

用于以注拉吹工艺制造医用输液瓶的聚丙烯树脂

(57) 摘要

一种用于以注拉吹工艺制造医用输液瓶的聚丙烯树脂,为组合物,组分包括树脂基料、吸酸剂及抗氧化剂,经熔融混合而成。其中树脂基料为丙烯与乙烯无规共聚物,熔融温度 140 ~ 165℃,熔体流动速率 5.0 ~ 10.0g/10min。抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂与亚磷酸酯类抗氧化剂的混合物,前者与后者的重量比为 1 : 0.3 ~ 10.0。其中受阻酚类抗氧化剂为 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷;亚磷酸酯类抗氧化剂取自三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯或二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯。树脂抗氧化性能更为持续稳定,适合用于注拉吹制瓶工艺。

1. 一种用于以注拉吹工艺制造医用输液瓶的聚丙烯树脂,该聚丙烯树脂为组合物,组分包括树脂基料、吸酸剂及抗氧化剂,经熔融混合而成,其中树脂基料为丙烯与乙烯无规共聚物,其乙烯含量为 0.5 ~ 4wt%;树脂基料的熔融温度为 140 ~ 165℃,熔体流动速率为 5.0 ~ 10.0g/10min,

以重量比计,各组分的配比为:

树脂基料:吸酸剂= 100 : 0.01 ~ 0.05;

树脂基料:抗氧化剂= 100 : 0.02 ~ 0.28,

上述抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂与亚磷酸酯类抗氧化剂的混合物,前者与后者的重量比为 1 : 0.3 ~ 10.0,其中;

受阻酚类抗氧化剂为 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷;

亚磷酸酯类抗氧化剂取自三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯或二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯;

吸酸剂为硬脂酸钙和氢化滑石粉的混合物,以重量比计,硬脂酸钙:氢化滑石粉= 1 : 0.8 ~ 1.3。

2. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯树脂,其特征在于所述的树脂基料的熔体流动速率为 6.5 ~ 8.5g/10min。

3. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯树脂,其特征在于所述的受阻酚类抗氧化剂与亚磷酸酯类抗氧化剂的重量比为 1 : 0.8 ~ 7。

用于以注拉吹工艺制造医用输液瓶的聚丙烯树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚丙烯树脂,特别涉及专用于制造医用输液瓶的聚丙烯树脂。

背景技术

[0002] 目前,塑料医用输液瓶的制造原料基本都采用专用的聚丙烯树脂,它是一种乙烯含量小于 10wt% 的丙烯-乙烯无规共聚物。就耐热性、强度、韧性和透明度等性能而言,它与早期使用的聚氯乙烯等高聚物材料相比具有明显的优势,典型的如美国专利 US5, 286, 540、中国专利申请 200410017402.9 所介绍的。另一方面,医用输液瓶的制瓶过程则大都由直接挤吹工艺改为注拉吹工艺,即先将原料通过注塑制成瓶坯,然后于拉伸的状态下吹塑成型。由于成型过程高聚物大分子经拉伸后取向度提高,瓶体强度明显增加,使瓶体在机械性能不受影响的前提下壁厚得以降低。这不仅改善了瓶体的透明度,并减少了制瓶的原料用量。

[0003] 在医用输液瓶的整个制造过程,制瓶原料聚丙烯树脂需经历有氧环境下的加热熔融,聚合物大分子会因此而发生热降解,这最后会影响瓶体的机械性能。为了提高聚丙烯树脂的抗氧化性能,树脂中加入抗氧化剂是必须的。抗氧化剂的组分一般包括抗氧化剂和吸酸剂,抗氧化剂是主要的成分,吸酸剂则用于阻止聚合催化剂的残余物致使聚合物内部形成酸性环境,因为酸性环境将促进降解的发生。相比较直接挤吹工艺,注拉吹工艺前期多出了瓶坯的制造,原料在有氧环境下的加热熔融次数增加,聚合物大分子更易发生热降解。现有技术中,一般的用于制造医用输液瓶的聚丙烯树脂原料通常并不因为制造工艺的改变而对抗氧化剂进行针对性的调整,因此当用于注拉吹工艺时,便显现了抗氧化性能不够理想的缺陷。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种用于以注拉吹工艺制造医用输液瓶的聚丙烯树脂,它所解决的技术问题是通过对抗氧化剂配方进行针对性的调整,改善和提高树脂的抗氧化性能,以克服现有技术存在的缺陷。

[0005] 以下是本发明具体的技术方案:

[0006] 一种用于以注拉吹工艺制造医用输液瓶的聚丙烯树脂,该聚丙烯树脂为组合物,组分包括树脂基料、吸酸剂及抗氧化剂,经熔融混合而成。其中树脂基料为丙烯与乙烯无规共聚物,其乙烯含量为 0.5 ~ 4wt%;树脂基料的熔融温度为 140 ~ 165℃,熔体流动速率为 5.0 ~ 10.0g/10min。

[0007] 以重量比计,各组分的配比为:

[0008] 树脂基料:吸酸剂 = 100 : 0.01 ~ 0.05;

[0009] 树脂基料:抗氧化剂 = 100 : 0.02 ~ 0.28。

[0010] 上述抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂与亚磷酸酯类抗氧化剂的混合物,前者与后者的重量比为 1 : 0.3 ~ 10.0,其中;

- [0011] 受阻酚类抗氧化剂为 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷;
- [0012] 亚磷酸酯类抗氧化剂取自三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯或二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯。
- [0013] 上述树脂基料的熔体流动速率最好为 6.5 ~ 8.5g/10min;
- [0014] 上述受阻酚类抗氧化剂与亚磷酸酯类抗氧化剂的重量比最好为 1 : 0.8 ~ 7;
- [0015] 上述吸酸剂最好为硬脂酸钙和氢化滑石粉的混合物,以重量比计,硬脂酸钙:氢化滑石粉 = 1 : 0.8 ~ 1.3。
- [0016] 本发明经大量的筛选实验,选择了一种理想的复配抗氧化剂,特别是其中的受阻酚类抗氧化剂通常并不为现有技术所采用,但以此组合的抗氧化剂却取得了意外的使用效果,特别体现在抗氧化性能更为持续稳定。与现有一般的用于制造医用输液瓶的聚丙烯树脂相比,本发明的优点是树脂的耐热降解性能有很大的提高,树脂经多次加热熔融,其熔体流动速率的上升趋势明显减缓,因此更适合用于注拉吹制瓶工艺。
- [0017] 下面将通过具体的实施方案对本发明作进一步的描述,由于本发明的关键在于抗氧化剂的调整或改进,其它部分与现有技术无本质的区别,故实施例将注重抗氧化剂中抗氧化剂及其配比的列举。

具体实施方式

[0018] 【实施例 1 ~ 6】

[0019] 聚丙烯树脂,为组合物,组分包括树脂基料、吸酸剂及抗氧化剂,经熔融混合而成。其中树脂基料为丙烯与乙烯无规共聚物,其乙烯含量为 0.5 ~ 4wt%;树脂基料的熔融温度为 140 ~ 165°C,熔体流动速率为 7.0g/10min。

[0020] 吸酸剂为相同重量份的硬脂酸钙和氢化滑石粉;抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂 A 与亚磷酸酯类抗氧化剂 B 的混合物,其中抗氧化剂 A 为 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷,各实施例具体的抗氧化剂 B 以及抗氧化剂 A、B 的配比见表 1、树脂基料与抗氧化剂总量及吸酸剂总量的配比见表 2。

[0021] 【比较例 1 ~ 2】

[0022] 除受阻酚类抗氧化剂 A 采用现有技术常用的 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯外,其余同实施例 1 ~ 6。

[0023] 将各实施例和比较例的聚丙烯树脂加热至熔融,冷却造粒,再加热至熔融,冷却造粒,如此反复 5 次。分别测定经第 3 次、第 5 次熔融和造粒后聚丙烯树脂的熔体流动速率 MFR(3) 及 MFR(5),结果见表 3。

[0024] 表 1.

[0025]

	抗氧化剂 B	抗氧化剂 A/抗氧化剂 B (重量比)
实施例 1	亚磷酸酯类抗氧化剂取自三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯	1/0.3
实施例 2	亚磷酸酯类抗氧化剂取自三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯	1/10
实施例 3	亚磷酸酯类抗氧化剂取自三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯	1/2
实施例 4	二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯	1/3
实施例 5	二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯	1/0.8
实施例 6	二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯	1/7
比较例 1	亚磷酸酯类抗氧化剂取自三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯	1/2
比较例 2	二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯	1/3

[0026] 表 2.

[0027]

	树脂基料/吸酸剂总量 (重量比)	树脂基料/抗氧化剂总量 (重量比)
实施例 1	100/0.01	100/0.25
实施例 2	100/0.05	100/0.15
实施例 3	100/0.04	100/0.28
实施例 4	100/0.05	100/0.10
实施例 5	100/0.02	100/0.09
实施例 6	100/0.03	100/0.02
比较例 1	100/0.04	100/0.28
比较例 2	100/0.05	100/0.10

[0028] 表 3.

[0029]

	MFR (3) (g/10min)	MFR (5) (g/10min)
实施例 1	7.2	8.1
实施例 2	7.1	8.2
实施例 3	7.5	8.0
实施例 4	7.4	7.8
实施例 5	7.5	8.3
实施例 6	7.6	8.8
比较例 1	8.2	9.8
比较例 2	8.8	9.5

[0030] 注：各实施例及比较例树脂初始的熔体流动速率为 7.0g/10min。