



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102585256 A

(43) 申请公布日 2012.07.18

---

(21) 申请号 201110452607.X

(22) 申请日 2011.12.30

(71) 申请人 浙江宝利纳材料科技有限公司

地址 313000 浙江省湖州市八里店镇吴兴科技园 D 棚 801 室

(72) 发明人 张靓 吴艳萍 刘陈晓 许海燕  
王敏 吴驰飞

(74) 专利代理机构 湖州金卫知识产权代理事务所(普通合伙) 33232

代理人 赵卫康

(51) Int. Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

---

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法

(57) 摘要

本发明公开了一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法，属于材料和资源回收利用领域。本发明将回收的低密度聚乙烯薄膜粉碎挤出机再造粒后与回收的高密度聚乙烯塑料共混交联挤出。本发明不仅实现了废物的循环再利用，节约了资源，降低了塑料成本，还有利于环境保护，具有成本低，在保证回收高密度聚乙烯塑料刚性的前提下，能显著改善其韧性，可以用来制备各种管道材料和塑料瓶。

1. 一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法,其特征在于,将回收的低密度聚乙烯薄膜粉碎、挤出机再造粒后与回收的高密度聚乙烯塑料共混交联挤出,具体包括如下步骤:

(1) 将回收低密度聚乙烯薄膜再造粒 15%~50%、回收高密度聚乙烯塑料 55%~85%, 0.5%~1% 的交联剂在高速混合机中以 1300~1500rpm 的速度混合 10~20min;

(2) 利用挤出机以 100~200 rpm 的速度及 180~220°C 的温度交联挤出步骤(1)所得共混物;

(3) 将步骤(2)所得挤出物切粒后在 75~85°C 下干燥 3~5hr。

2. 根据权利要求 1 所述的一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法,其特征在于,所述低密度聚乙烯薄膜再造粒的粒度为 20~40 目。

3. 根据权利要求 2 所述的一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法,其特征在于,所述步骤(1)中交联剂为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、过氧化苯甲酰、磷酸三丁酯中的至少一种。

4. 根据权利要求 3 所述的一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法,其特征在于,所述回收高密度聚乙烯塑料为回收高密度聚乙烯瓶盖料、回收高密度聚乙烯注塑料和 / 或回收高密度聚乙烯小中空料的混合料。

5. 根据权利要求 3 所述的一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法,其特征在于,所述回收高密度聚乙烯塑料为回收高密度聚乙烯瓶盖料、回收高密度聚乙烯注塑料和 / 或回收高密度聚乙烯大中空料的混合料。

6. 根据权利要求 4 所述的一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法,其特征在于,所述回收高密度聚乙烯塑料中各组分重量百分数为:回收高密度聚乙烯瓶盖料 20~40%、回收高密度聚乙烯注塑料 25~45% 和 / 或回收高密度聚乙烯小中空料 15%~35%。

7. 根据权利要求 5 所述的一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法,其特征在于,所述回收高密度聚乙烯塑料中各组分重量百分数为:回收高密度聚乙烯瓶盖料 25~40%、回收高密度聚乙烯注塑料 30~40% 和 / 或回收高密度聚乙烯大中空料 10%~25%。

8. 一种应用权利要求 2 所述方法制备的增韧回收高密度聚乙烯塑料。

9. 一种利用权利要求 8 所述的增韧回收高密度聚乙烯塑料制备的塑料管。

10. 一种利用权利要求 8 所述的增韧回收高密度聚乙烯制成的塑料瓶。

## 一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法。

### 背景技术

[0002] 随着塑料原料的价格节节攀高,塑料制品的成本不断上升。怎样在保证产品质量前提之下,采用高新技术、加强管理,从而降底塑料制品的成本,以达到所希望的高性价比。其中之一就是开展对回收料的应用研制,怎样回收和提升回收料产品性能,不仅可提高它的产品附加值,增强市场竞争力,还能缓减废弃料对环境污染的压力。当然回收废弃塑料还有更深层次的社会效益和可观的经济效益。

[0003] 高密度聚乙烯(High Density Polyethylene, 简称为“HDPE”)是一种结晶度高、非极性的热塑性树脂。对回收 HDPE 进行增韧,使这一大品种通用塑料能够作为工程塑料使用,是国内外研究开发新型工程塑料的一个重要方向。从目前国内研究开发的情况看,用弹性体增韧的增韧效果最好,如田丽在 2011 年 8 月的《河北化工》中《聚乙烯管材生产加工节能配方的研究》一文中提到添加星型结构增韧增强剂 SEBS 作为增强兼相容剂,SEBS 是以聚苯乙烯为末端段,以聚丁二烯加氢得到的乙烯 - 丁烯共聚物为中间弹性嵌段的线性三嵌共聚物弹性体,但是,弹性体增韧使 HDPE 韧性(耐冲击强度)大幅度提高的同时,刚性(拉伸屈服应力、弯曲弹性模量)却显著降低了;也有用刚性粒子(有机粒子、无机粒子)增韧,其虽具有优良的刚性,但是,韧性提高的幅度小,而且主要适用于韧性已比较好的 HDPE。

[0004] 与 HDPE 同属 PE 类的低密度聚乙烯(LDPE)是一种塑料材料,它适合热塑性成型加工的各种成型工艺,成型加工性好。LDPE 主要用途是作薄膜产品,还用于注塑制品,医疗器具,药品和食品包装材料,吹塑中空成型制品等。LDPE 韧性良好,并且与 HDPE 相容性也很好,因此考虑在改性过程中加入一定量的 LDPE,以明显改善材料的韧性。但纯 LDPE 的价格比较高,成本会随之增加,因此可考虑选用回收的 LDPE。中国专利 CN102093616A 提供了一种回收废旧塑料编织袋再生制造塑料管材的方法,该方法就使用了回收的 LDPE 和回收的 HDPE,其具体配比为回收的 LDPE58.8 公斤、回收的 HDPE 为 39.2 公斤,色母料 1.5 公斤和常规的塑料消泡剂 0.5 公斤,其降低了生产成本,同时解决了白色污染,但该专利原料配比以 LDPE 为主,只使用了简单的共混,且未提及所成管材的性能。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种成本低,在保证回收高密度聚乙烯塑料刚性的前提下,能显著改善其韧性的回收高密度聚乙烯塑料增韧方法。

[0006] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法,其特征在于,将回收的低密度聚乙烯薄膜粉碎挤出机再造粒后与回收的高密度聚乙烯塑料共混交联挤出,具体包括如下步骤:

(1) 将回收低密度聚乙烯薄膜再造粒 20%~50%、回收高密度聚乙烯塑料 55%~85%,0.5%~1% 的交联剂在高速混合机中以 1300~1500rpm 的速度混合 10~20min;

- (2) 利用挤出机以 100~200 rpm 的速度交联挤出步骤(1)所得共混物；
- (3) 将步骤(2)所得挤出物切粒后在 75~85°C 下干燥 3~5hr。

[0007] 本发明以回收高密度聚乙烯为主，与回收低密度聚乙烯薄膜再造粒利用共混交联挤出，LDPE 薄膜大多都为一次性使用材料，再次造粒的产品较为干净，韧性良好，通过共混添加后既可以增韧又不会过分增加成本。用低密度聚乙烯薄膜回料来再次造粒，可避免直接用来共混分散不均而影响共混性能。

[0008] 为了获得更好的共混效果，作为本发明的优选，所述低密度聚乙烯薄膜再造粒的粒度为 20~40 目。

[0009] 作为本发明的优选，所述步骤(1)中交联剂为邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、过氧化苯甲酰(BPO)、磷酸三丁酯(TBP) 中的至少一种。

[0010] 目前市场上存在大量的不同来源的 HDPE 回料，其中主要有瓶料盖、注塑料、小中空料、大中空料等。而每种来源的 HDPE 回料使用历史和性能都有很大程度上的差异，其中瓶盖料使用历史短、性能稳定、容易收集、改性容易，但其质量轻量少，只使用这种原料影响产品供应、生产规模和企业发展。其他 HDPE 回料性能差异较大，使用历史长，有些甚至经过两次三次加工，增加了改性的难度。尤其是为了增加材料的粘度，降低熔融指数，材料的韧性下降严重。因需要根据 HDPE 原料用途的分类，确定不同的配方。

[0011] 鉴于上述原因，作为本发明的进一步优选，所述回收高密度聚乙烯塑料为回收高密度聚乙烯瓶盖料、回收高密度聚乙烯注塑料和 / 或回收高密度聚乙烯小中空料的混合料。其中各组分重量百分数为：回收高密度聚乙烯瓶盖料 20~40%、回收高密度聚乙烯注塑料 30~50% 和 / 或回收高密度聚乙烯小中空料 15%~35%。

[0012] 作为本发明的进一步优选，所述回收高密度聚乙烯塑料为回收高密度聚乙烯瓶盖料、回收高密度聚乙烯注塑料和 / 或回收高密度聚乙烯大中空料的混合料。其中各组分重量百分数为：回收高密度聚乙烯瓶盖料 25~45%、回收高密度聚乙烯注塑料 35~60% 和 / 或回收高密度聚乙烯大中空料 10%~25%。

[0013] 同时，本发明还提供一种应用上述方法制备的增韧回收高密度聚乙烯塑料，以及利用该塑料制备的塑料管和塑料瓶。

[0014] 综上所述，本发明与现有技术相比，具有以下突出优点及有益效果：

1、本发明使用回收薄膜 LDPE 再造粒对回收的 HDPE 交联共混，并增韧，不仅实现了废物的循环再利用，节约了资源，降低了塑料成本，还有利于环境保护；

2、本发明制备的回收 HDPE 由于韧性的明显改善，耐冲击性能大幅提高，可以用来制备各种管道材料，也可以吹塑成瓶；

3、本发明所制得的回收 HDPE 的韧性可至少提高 75%，而刚性基本保持不变，与其他改性方法相比，本发明操作简单且所得回收 HDPE 密度有所降低，而密度降低可在相同的质量下得到更多的制品。

## 具体实施方式

[0015] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明。

[0016] 实施例 1

一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法，包括如下步骤：

(1) 将回收的低密度聚乙烯薄膜再造粒 15%、回收高密度聚乙烯塑料 84.5%，交联剂 0.5% 在高速混合机中以 1300rpm 的速度混合 20min；

(2) 利用挤出机以 100rpm 的速度、挤出机各段温度为 180°C、180°C, 190°C, 200°C, 200°C, 210°C, 210°C, 200°C 的条件下交联挤出步骤(1) 所得共混物；

(3) 将步骤(2) 所得挤出物切粒后在 75°C 下干燥 5hr。

[0017] 采用该增韧方法制备的回收 HDPE 的冲击强度较增韧前提高了 75%。

[0018] 实施例 2

一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法，具体包括如下步骤：

(1) 将回收的低密度聚乙烯薄膜再造粒(粒度为 20~40 目)50%、回收高密度聚乙烯瓶盖料 20%、回收高密度聚乙烯注塑料 29.5%、0.5% 的 DOP 在高速混合机中以 1500rpm 的速度混合 10min；

(2) 利用挤出机以 200rpm 的速度、挤出机各段温度为 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 210°C, 220°C, 220°C, 200°C 的条件下交联挤出步骤(1) 所得共混物；

(3) 将步骤(2) 所得挤出物切粒后在 85°C 下干燥 3hr。

[0019] 采用该增韧方法制备的回收 HDPE 的冲击强度较增韧前提高了 80%。

[0020] 实施例 3

一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法，具体包括如下步骤：

(1) 将回收的低密度聚乙烯薄膜再造粒(粒度为 20~40 目)34.5%、回收高密度聚乙烯瓶盖料 40%、回收高密度聚乙烯注塑料 25%、DBP0.5% 在高速混合机中以 1400rpm 的速度混合 15min；

(2) 利用挤出机以 150rpm 的速度、挤出机各段温度为 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 210°C, 220°C, 220°C, 200°C 的条件下交联挤出步骤(1) 所得共混物；

(3) 将步骤(2) 所得挤出物切粒后在 85°C 下干燥 3hr。

[0021] 采用该增韧方法制备的回收 HDPE 的冲击强度较增韧前提高了 82%。

[0022] 实施例 4

一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法，具体包括如下步骤：

(1) 将回收的低密度聚乙烯薄膜再造粒(粒度为 20~40 目)19.5%、回收高密度聚乙烯瓶盖料 30%、回收高密度聚乙烯注塑料 35%、回收高密度聚乙烯小中空料 15%, 0.5% 的 BP0 在高速混合机中以 1400rpm 的速度混合 20min；

(2) 利用挤出机以 150rpm 的速度、挤出机各段温度为 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 210°C, 220°C, 220°C, 200°C 的条件下交联挤出步骤(1) 所得共混物；

(3) 将步骤(2) 所得挤出物切粒后在 80°C 下干燥 4hr。

[0023] 采用该增韧方法制备的回收 HDPE 的冲击强度较增韧前提高了 85%。

[0024] 实施例 5

一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法，具体包括如下步骤：

(1) 将回收的低密度聚乙烯薄膜再造粒 19%、回收高密度聚乙烯瓶盖料 20%、回收高密度聚乙烯注塑料 25%、回收高密度聚乙烯小中空料 35%, 1% 的 DOP 在高速混合机中以 1400rpm 的速度混合 15min；

(2) 利用挤出机以 200rpm 的速度、挤出机各段温度为 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 210°C,

220°C, 220°C, 200°C 的条件下挤出步骤(1)所得共混物；

(3) 将步骤(2)所得挤出物切粒后在 80°C 下干燥 4hr。

[0025] 采用该增韧方法制备的回收 HDPE 的冲击强度较增韧前提高了 80%。

[0026] 实施例 6

一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法，具体包括如下步骤：

(1) 将回收的低密度聚乙烯薄膜再造(粒度为 20~40 目)粒 34%、回收高密度聚乙烯瓶盖料 25%、回收高密度聚乙烯注塑料 40%，TBP1% 在高速混合机中以 1400rpm 的速度混合 15min；

(2) 利用挤出机以 200rpm 的速度、挤出机各段温度为 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 210°C, 220°C, 220°C, 200°C 的条件下交联挤出步骤(1)所得共混物；

(3) 将步骤(2)所得挤出物切粒后在 80°C 下干燥 4hr。

[0027] 采用该增韧方法制备的回收 HDPE 的冲击强度较增韧前提高了 88%。

[0028] 实施例 7

一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法，具体包括如下步骤：

(1) 将回收的低密度聚乙烯薄膜再造粒(粒度为 20~40 目)15%、回收高密度聚乙烯瓶盖料 39%、回收高密度聚乙烯注塑料 35%、回收高密度聚乙烯大中空料 10%、DOP 0.2%、TBP0.8% 在高速混合机中以 1400rpm 的速度混合 15min；

(2) 利用挤出机以 200rpm 的速度、挤出机各段温度为 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 210°C, 220°C, 220°C, 200°C 的条件下交联挤出步骤(1)所得共混物；

(3) 将步骤(2)所得挤出物切粒后在 80°C 下干燥 5hr。

[0029] 采用该增韧方法制备的回收 HDPE 的冲击强度较增韧前提高了 85%。

[0030] 实施例 8

一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法，具体包括如下步骤：

(1) 将回收的低密度聚乙烯薄膜再造粒(粒度为 20~40 目)15%、回收高密度聚乙烯瓶盖料 30%、回收高密度聚乙烯注塑料 36.5%、回收高密度聚乙烯大中空料 18%、DBP 0.3%、BPO 0.2% 在高速混合机中以 1300rpm 的速度混合 15min；

(2) 利用挤出机以 200rpm 的速度、挤出机各段温度为 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 210°C, 220°C, 220°C, 200°C 的条件下交联挤出步骤(1)所得共混物；

(3) 将步骤(2)所得挤出物切粒后在 85°C 下干燥 4hr。

[0031] 采用该增韧方法制备的回收 HDPE 的冲击强度较增韧前提高了 90%。

[0032] 实施例 9

一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法，具体包括如下步骤：

(1) 将回收的低密度聚乙烯薄膜再造粒(粒度为 20~40 目)44%、回收高密度聚乙烯瓶盖料 25%、回收高密度聚乙烯注塑料 30%、DOP 0.3%、BPO 0.8% 在高速混合机中以 1300rpm 的速度混合 15min；

(2) 利用挤出机以 150rpm 的速度、挤出机各段温度为 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 210°C, 220°C, 220°C, 200°C 的条件下交联挤出步骤(1)所得共混物；

(3) 将步骤(2)所得挤出物切粒后在 80°C 下干燥 4hr。

[0033] 采用该增韧方法制备的回收 HDPE 的冲击强度较增韧前提高了 85%。

**[0034] 实施例 10**

一种回收高密度聚乙烯塑料增韧方法,具体包括如下步骤:

(1) 将回收的低密度聚乙烯薄膜再造粒(粒度为 20~40 目) 17%、回收高密度聚乙烯瓶盖料 30%、回收高密度聚乙烯注塑料 35%、回收高密度聚乙烯大中空料 17.5、DOP 0.2%、BPO 0.2%、TBP0.1% 在高速混合机中以 1300rpm 的速度混合 15min;

(2) 利用挤出机以 150rpm 的速度、挤出机各段温度为 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 210°C, 220°C, 220°C, 200°C 的条件下交联挤出步骤(1) 所得共混物;

(3) 将步骤(2) 所得挤出物切粒后在 80°C 下干燥 4hr。

[0035] 采用该增韧方法制备的回收 HDPE 的冲击强度较增韧前提高了 90%。

[0036] 本具体实施例仅仅是对本发明的解释,其并不是对发明的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出任何修改,但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。