



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108659367 B

(45) 授权公告日 2021.04.13

(21) 申请号 201710206558.9

(22) 申请日 2017.03.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108659367 A

(43) 申请公布日 2018.10.16

(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桓公路
15号齐鲁石化公司科技部

(72) 发明人 刘浩 王晶 张新华 李静
裴晓静 王秀丽 刘容德 桂俊杰
张桦 王晓敏 苏建华 孙培培

(74) 专利代理机构 淄博佳和专利代理事务所
(普通合伙) 37223
代理人 张雯

(51) Int.Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 220/32 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103289230 A, 2013.09.11

CN 104961976 A, 2015.10.07

CN 101864121 A, 2010.10.20

CN 101914251 A, 2010.12.15

白玉光等. 新型弹性体POE及其应用技术进展.《弹性体》.2011,

田庆银等. PVC/POE-g-MAH合金的力学性能研究.《广东化工》.2012,

审查员 曾玮

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种透明洗衣机盖用组合物及制备方法

(57) 摘要

一种透明洗衣机盖用组合物及制备方法,属于塑料加工技术领域。其特征在于,重量份组成为:PVC树脂:100份、稳定剂:2.5~3.5份、POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物:10~15份、润滑剂ZB-60:0.8~1.0份、润滑剂ZB-74:0.8~1.0份、润滑剂AC-316A:0.5~0.8份。制备步骤为:将上述物料放入高速混合机中于1350r/min~1450r/min转速下混合温度为107℃~114℃,放料至低速混合机中75r/min~85r/min混合至30℃~40℃出料;将混合好的物料于双螺杆挤出造粒机中造粒。本发明所制的洗衣机盖透明度高和阻燃性好,同时具有较高的弯曲模量和较好的韧性。

1. 一种透明洗衣机盖用组合物,其特征在于,重量份组成为:PVC树脂:100份、稳定剂:2.5~3.5份、POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物:10~15份、润滑剂ZB-60:0.8~1.0份、润滑剂ZB-74:0.8~1.0份、润滑剂AC-316A:0.5~0.8份;

所述POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的制备方法为:将POE、GMA、St、引发剂DCP、亚磷酸二苯一异癸酯按照质量比100:10~30:10~20:0.8~1.5:1~2称量后加入到密炼机中密炼14min~16min进行初步接枝,密炼温度为140℃~160℃,主机频率45 Hz ~55Hz;将初步接枝的熔体放入单螺杆挤出机中再进行接枝反应并挤出造粒,单螺杆挤出机机身最高温度:168℃~174℃,主机频率:38 Hz ~44Hz,粒料冷却后得到POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物,甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝率为2.0%~3.5%。

2. 根据权利要求1所述的一种透明洗衣机盖用组合物,其特征在于:重量份组成为:PVC树脂:100份、稳定剂:2.7~3.2份、POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物:11~13份、润滑剂ZB-60:0.85~0.9份、润滑剂ZB-74:0.87~0.93份、润滑剂AC-316A:0.7~0.78份。

3. 根据权利要求1或2所述的一种透明洗衣机盖用组合物,其特征在于:所述的PVC树脂为平均聚合度为800的悬浮法PVC树脂。

4. 根据权利要求1所述的一种透明洗衣机盖用组合物,其特征在于:所述的POE、GMA、St、引发剂DCP、亚磷酸二苯一异癸酯的质量比为100:30:20:1.2:1.5。

5. 根据权利要求1或2所述的一种透明洗衣机盖用组合物,其特征在于:所述的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的颗粒粒径在90 μ m ~150 μ m。

6. 根据权利要求1或2所述的一种透明洗衣机盖用组合物,其特征在于:所述的稳定剂为有机锡稳定剂TM-181FS。

7. 一种权利要求1~6任一项所述的透明洗衣机盖用组合物的制备方法,其特征在于,制备步骤为:

1) 将上述物料放入高速混合机中于1350r/min~1450r/min转速下混合温度为107℃~114℃,放料至低速混合机中75r/min~85r/min混合至30℃~40℃出料;

2) 将混合好的物料于双螺杆挤出造粒机中造粒,造粒最高温度:138℃~142℃,电机频率:15 Hz ~17Hz。

8. 根据权利要求7所述的一种透明洗衣机盖用组合物的制备方法,其特征在于:步骤1)中所述的高速混合机的转速1380 r/min ~1400r/min,所述混合温度为109℃~110℃。

9. 根据权利要求7所述的一种透明洗衣机盖用组合物的制备方法,其特征在于:步骤2)中所述的造粒最高温度:140℃,电机频率:16Hz。

一种透明洗衣机盖用组合物及制备方法

技术领域

[0001] 一种透明洗衣机盖用组合物及制备方法,属于塑料加工技术领域。

背景技术

[0002] 洗衣机盖应该具有透明、弯曲模量高、抗冲击性能好、阻燃的特性,这样能保证随时观察洗衣机的洗衣状态,在洗衣机盖承压或重摔时保证盖板不破裂,并且在遇火时自熄。

[0003] 现有技术中有一种抗冲击性、加工性能优良的聚氯乙烯混合物,该混合物包括80~99重量份的聚氯乙烯和1~20重量份的新型抗冲改性剂。所用的抗冲改性剂为:采用丁二烯与含有碳碳双键的化合物组成的混合物与含有两个或两个以上碳碳双键的交联剂共聚合而得到的重量含量为60%~95%的橡胶核,和用丙烯酸酯类化合物的混合物与含有碳碳双键的化合物的单体或含有碳碳双键化合物的混合物共聚得到重量百分含量为5~40%的壳所组成的核壳接枝共聚物。该发明的聚氯乙烯混合物可广泛地应用在PVC异型材、管材、板材和片材等方面。

[0004] 现有技术中有一种低光泽易加工热塑性树脂组成物,包含下列物质的混合物:10~80份氯乙烯聚合物、0~88份丙烯腈-丁二烯-苯乙烯系树脂,1~35份粉状丙烯腈-丁二烯-苯乙烯系接枝共聚物,0~55份丙烯腈-苯乙烯及其他能发生聚合反应的乙烯类单体聚合而成的共聚物,1~10份的凝胶含量在60%以上的含丙烯腈结构单元的凝胶化物,0~5份氟弹性体加工助剂,组成物中总橡胶成分的质量含量在5~30%,依据该发明制得的材料具有耐冲击、耐油、刚性好的优点,但由于组成物中含有丁二烯,其长期使用性能、耐候性能欠佳。

[0005] 现有技术中还有一种纳米级增韧增强PVC复合材料,它包括:PVC:75~90份,纳米稀土氧化物:1~5份,纳米橡胶:1~5份,硅烷偶联剂:0.1~1份,助剂:1~20份。其中纳米橡胶的加入提高了PVC复合材料的韧性,纳米稀土氧化物提高了PVC复合材料的强度,并赋予其光电磁特性。

[0006] 从目前技术情况来看,目前尚未发现公布透明洗衣机盖的制备方法。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是:克服现有技术的不足,提供一种透明、弯曲模量高、抗冲击性能好、阻燃的透明洗衣机盖用组合物及制备方法。

[0008] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:该透明洗衣机盖用组合物,其特征在于,重量份组成为:PVC树脂:100份、稳定剂:2.5~3.5份、POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物:10~15份、润滑剂ZB-60:0.8~1.0份、润滑剂ZB-74:0.8~1.0份、润滑剂AC-316A:0.5~0.8份。

[0009] 本发明为一种透明洗衣机盖板用的组合物,本发明中添加适量的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物和本发明的润滑剂搭配组合,能够使本发明所制的洗衣机盖透明度高和阻燃性好,同时具有较高的弯曲模量和较好的韧性。

[0010] 优选的,重量份组成为:PVC树脂:100份、稳定剂:2.7~3.2份、POE-甲基丙烯酸缩水

甘油酯-苯乙烯接枝物:11~13份、润滑剂ZB-60:0.85~0.9份、润滑剂ZB-74:0.87~0.93份、润滑剂AC-316A:0.7~0.78份。

[0011] 优选的物料配比能够使本发明的物料和润滑剂间的搭配达到本发明的最优化,使各项物化参数达到本发明的最佳。

[0012] 优选的,所述的PVC树脂为平均聚合度为800的悬浮法PVC树脂。优选的PVC树脂对本发明调配的助剂的适应性最好,能够进一步提高洗衣机盖的弯曲模量和韧性。

[0013] 所述POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的制备方法为:所述POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的制备方法为:将POE、GMA、St、引发剂DCP、亚磷酸二苯一异癸酯按照质量比100:10~30:10~20:0.8~1.5:1~2称量后加入到密炼机中密炼14min~16min进行初步接枝,密炼温度为140℃~160℃,主机频率45 Hz ~55Hz;将初步接枝的熔体放入单螺杆挤出机中再进行接枝反应并挤出造粒,单螺杆挤出机机身最高温度:168℃~174℃,主机频率:38 Hz ~44Hz,粒料冷却后得到POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物,甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝率为2.0%~3.5%。

[0014] 本发明提供一种对本发明的配方最适应的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的制备方法,能够以较小的添加量,达到洗衣机盖的性能要求。

[0015] 优选的,所述的POE、GMA、St、引发剂DCP、亚磷酸二苯一异癸酯的质量比为100:30:20:1.2:1.5。当POE、GMA、St、引发剂DCP、亚磷酸二苯一异癸酯的质量比为100:30:20:1.2:1.5时,制得的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物可赋予制品较高的冲击强度、弯曲模量和透明性。

[0016] 优选的,所述的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的颗粒粒径在90 μm ~150 μm 。将POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物颗粒进行磨粉,使其颗粒直径在90~150 μm ,可保证其与PVC树脂粉末混合均匀,从而保证材料的各项性能。

[0017] 通过优选POE、GMA、St、引发剂DCP、亚磷酸二苯一异癸酯的质量比,采用密炼和挤出两步熔融接枝法制得了颗粒直径为90~150 μm 的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物(POE-g-GMA-g-St),该接枝物能够在保持洗衣机盖的弯曲模量和透明性的前提下赋予洗衣机盖优异的韧性,所制得的洗衣机盖透明性、阻燃性良好,弯曲模量和冲击强度较高。

[0018] 优选的,所述的稳定剂为有机锡稳定剂TM-181FS。

[0019] 一种上述的透明洗衣机盖用组合物的制备方法,其特征在于:

[0020] 1)将上述物料放入高速混合机中于1350r/min~1450r/min转速下混合温度为107℃~114℃,放料至低速混合机中75r/min~85r/min混合至30~40℃出料;

[0021] 2)将混合好的物料于双螺杆挤出造粒机中造粒,造粒最高温度:138℃~142℃,电机频率:15 Hz ~17Hz。

[0022] 本发明提供组合物的制备方法,采用本制备方法能够更好的保证组合物的性能,使本发明组合的配方的保留对洗衣机盖最适应的性能。

[0023] 将本发明组合物所得粒料于注塑机中注射成型(注射机螺筒最高温度:180℃,喷嘴温度:185℃),即得到透明洗衣机盖。所制得的洗衣机盖透明性、阻燃性良好,弯曲模量和冲击强度较高。

[0024] 优选的,步骤1)中所述的高速混合机的转速1380~1400r/min,所述混合温度为109℃~110℃。

[0025] 优选的,步骤2)中所述的造粒最高温度:140℃,电机频率:16Hz。

[0026] 优选的制备方法的工艺参数能够达到本发明的最佳性能效果。

[0027] 与现有技术相比,本发明的一种透明洗衣机盖用组合物及制备方法所具有的有益效果是:本发明为一种透明洗衣机盖板用的组合物,本发明中添加适量的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物能够使本发明所制的洗衣机盖透明度高和阻燃性好,同时具有较高的弯曲模量和较好的韧性。其中本发明提供一种对本发明的配方最适应的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的制备方法,能够以最小的添加量,达到洗衣机盖的性能要求。采用本制备方法能够更好的保证组合物的性能,使本发明组合的配方的保留对洗衣机盖最适应的性能。本发明所制的洗衣机盖透明性和阻燃性好,同时具有较高的弯曲模量和较好的韧性。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,其中实施例1为最佳实施例。

[0029] 各实施例的组合物的物料重量份配比如表1所示。

[0030] 表1 实施例的组合物的物料重量份配比 (份)

物料	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
PVC S-800	100	100	100	100	100	100
有机锡稳定剂 TM-181FS	3.0	3.5	2.5	3.0	3.5	2.5
POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物	10	11	13	10	13	15
润滑剂 ZB-60	0.9	0.85	1.0	0.9	1.0	0.8
润滑剂 ZB-74	0.9	0.93	0.87	0.9	0.8	1.0
润滑剂 AC-316A	0.78	0.7	0.75	0.78	0.8	0.5

[0031] 其中实施例1和实施例4的物料重量分相同,实施例1、2所用的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的制备方法为:将POE、GMA、St、引发剂DCP、亚磷酸二苯一异癸酯按照质量比100:30:20:1.2:1.5称量后加入到密炼机中密炼15min进行初步接枝,密炼温度为150℃,主机频率50Hz;将初步接枝的熔体放入单螺杆挤出机中再进行接枝反应并挤出造粒,单螺杆挤出机机身最高温度:170℃,主机频率:40Hz,粒料冷却后得到POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物,甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝率为3.2%,POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的颗粒粒径在90 μ m ~150 μ m。

[0032] 实施例3、4所用的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的制备方法为:将POE、GMA、St、引发剂DCP、亚磷酸二苯一异癸酯按照质量比100:10:20:0.8:2称量后加入到密炼机中密炼14min进行初步接枝,密炼温度为160℃,主机频率45 Hz;将初步接枝的熔体放入单螺杆挤出机中再进行接枝反应并挤出造粒,单螺杆挤出机机身最高温度:174℃,主机频率:38 Hz,粒料冷却后得到POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物,甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝率为2.0%。

[0033] 实施例5、6所用的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的制备方法为:将POE、GMA、St、引发剂DCP、亚磷酸二苯一异癸酯按照质量比100:30:10:1.5:1称量后加入到密炼机中密炼16min进行初步接枝,密炼温度为140℃,主机频率55Hz;将初步接枝的熔体放入单螺杆挤出机中再进行接枝反应并挤出造粒,单螺杆挤出机机身最高温度:168℃,主机

频率：44Hz，粒料冷却后得到POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物，甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝率为3.5%。

[0035] 各对比比例的组合物的物料重量份配比如表1所示。

[0036] 表2对比比例的组合物的物料重量份配比（份）

物料	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
PVC S-800	100	100	100	100
有机锡稳定剂 TM-181FS	3.0	3.0	3.0	3.0
透明型 MBS	13	-	-	-
抗冲型 ACR ZB-201	-	13	-	-
POE 接枝 GMA	-	-	13	-
POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物	-	-	-	13
ZB-60	0.9	0.9	0.9	0.8
ZB-74	0.9	0.9	0.9	1.7
AC-316A	0.78	0.78	0.78	-

[0037] [0038] 对比例4与实施例1所用的POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物的制备方法相同。

[0039] 按照实施例和对比例配方准确称料，放入高速混合机中于1400r/min转速下混合至110℃，放料至低速混合机中80r/min混合至40℃出料。将混合好的物料于双螺杆挤出造粒机中（造粒最高温度：140℃，电机频率：16Hz）造粒。再将粒料于注塑机中注射成型（注射机螺筒最高温度：180℃，喷嘴温度：185℃），得到标准测试样条，将样条进行处理后测试，测试结果如表3所示。

[0040] 表3 透明洗衣机盖料的性能测试结果

测试项 目 实施例 对比例	阻燃级别 (GB/T 2408-2008 试验方法 B)	透光率, % (样片厚度 0.5mm)	弯曲模量, MPa	冲击强度, kJ/m ²
实施例 1	V-0	95	2357	56
实施例 2	V-0	94	2320	55
实施例 3	V-0	92	2296	51
实施例 4	V-0	92	2297	52
实施例 5	V-0	92	2285	50
实施例 6	V-0	93	2271	51
对比例 1	V-0	85	2240	38
对比例 2	V-0	0	2140	21
对比例 3	V-0	89	1995	37
对比例 4	V-0	87	2107	43

[0041] [0042] 由实施例和对比例可看出，POE-甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯接枝物能够赋予洗衣机盖优异的抗冲击性能，同时会保持洗衣机盖的弯曲模量，并且不影响其透明性。

[0043] 以上所述，仅是本发明的较佳实施例而已，并非是对本发明作其它形式的限制，任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型，仍属于本发明技术方案的保护范围。