



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115466449 B

(45) 授权公告日 2024.07.19

(21) 申请号 202210641284.7

C08K 3/22 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.07

C08K 5/20 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115466449 A

(56) 对比文件

CN 103849058 A, 2014.06.11

CN 105542292 A, 2016.05.04

(43) 申请公布日 2022.12.13

(73) 专利权人 赤途实业(上海)有限公司

地址 200120 上海市浦东新区中国(上海)

自由贸易试验区临港新片区云汉路

979号2楼

审查员 方佳明

(72) 发明人 陈思浩 谢国强

(51) Int. Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 27/20 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高分散性聚乙烯基色母粒及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种高分散性聚乙烯基色母粒,聚乙烯、界面活性剂、抗静电剂、钛白粉的加入,使制备得到的色母粒具有优异的分散性能,色母粒的颜色均匀、有光泽,而且其在后期与聚合物的相容性、分散性好,利于高效着色且显色效果好。此外,所得的色母粒表现出优异的储存稳定性、尺寸稳定性和抗静电性及爽滑性。而且得到的母粒具有优异的耐迁移性,在后期与聚合物混合后作为着色制品不会与其他固、液、气态物质长期接触发生反应,能够极大地满足农化品包装品的着色需求。此外,该色母粒制备工艺简单,色母粒的表面缺陷少,熔体破裂现象低,加工性能优异,加工成品率高。

1. 一种高分散性聚乙烯基色母粒, 其特征在于, 其制备原料包括: 按重量百分比计, 聚乙烯37%、界面活性剂3%、抗静电剂10%、钛白粉余量;

所述界面活性剂为含氟高分子聚合物和EBS; 所述含氟高分子聚合物和EBS的重量份比为0.75:2.1;

所述含氟高分子聚合物型号为FX5924;

所述聚乙烯为线性低密度聚乙烯; 所述线性低密度聚乙烯190°C下2.16kg熔体流动速率为15~27g/10min, 拉伸屈服应力为8~11MPa, 拉伸断裂应变为500~700%;

所述EBS的酸值为7~15mgKOH/g, 胺值为1~4mgKOH/g。

2. 根据权利要求1所述的一种高分散性聚乙烯基色母粒, 其特征在于, 所述抗静电剂选自聚环氧乙烷、聚醚酯酰胺、聚乙二醇、聚醚酯酰亚胺、脂肪醇聚氧乙烯醚、乙氧基化烷基胺、乙氧基化烷基胺、脂肪醇聚氧乙烯醚中的至少一种。

3. 一种根据权利要求1~2任一项所述的高分散性聚乙烯基色母粒的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

(1) 将制备原料投入到密炼机中密炼混合, 得到料团;

(2) 出料后将料团通过喂料机加入双螺杆挤出机进行挤出造粒, 即得。

4. 一种根据权利要求1~2任一项所述的高分散性聚乙烯基色母粒的应用, 其特征在于, 用于农化品瓶身的塑料染色。

## 一种高分散性聚乙烯基色母粒及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及的是聚乙烯基色母粒的制备领域, C08L23/06, 尤其涉及一种高分散性聚乙烯基色母粒及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 色母粒一般是通过将颜料超常量均匀地混合于载体树脂中密炼、造粒得到, 可以很大程度地改善颜料在基体聚合物中的分散性能和着色效果, 而且由于其制备工艺简单、经济环保, 被广泛用于多种聚合物材料的着色处理。但色母粒还是极易存在色泽差异, 而且载体树脂的流动性也会影响制品的着色效果, 使所得制品中存在流纹、色泽不均、色差不易控制等问题, 进而导致制品的着色效果差, 影响其更大范围的使用。所以需要克服色母粒的分散性差、色泽不均一、尺寸稳定性差等问题。现阶段主要通过添加填料可以保证产品的尺寸稳定性, 但是填料极易和农药活性成分, 限制了其在农化品包装瓶中的应用。

[0003] 专利CN201210594731.4公开了一种用于聚乙烯的着色母粒及其制备方法, 通过颜料、聚乙烯树脂、分散剂、抗氧剂、抗静电剂制备得到, 所得的色母粒分散性好、着色均匀、浓度高、用量少和对聚乙烯制品机械性能无影响, 但是该色母粒的尺寸稳定性较差。专利CN202111246501.4公开了一种基于低密度聚乙烯为载体的高白度PE白色母粒制备方法, 原料包括聚乙烯、钛白粉、除味剂、滑石粉、抗氧剂, 所得PE白色母粒光泽度高、无毒性、白度高、分散性好, 且无填充物, 但是该色母粒的耐迁移性较差, 并不适于液体包装品制品的使用。

### 发明内容

[0004] 为了解决上述问题, 本发明第一方面提供了一种高分散性聚乙烯基色母粒, 其制备原料包括: 聚乙烯、界面活性剂、抗静电剂、钛白粉。

[0005] 优选地, 其制备原料包括: 按重量百分比计, 聚乙烯35~40%、界面活性剂1~5%、抗静电剂5~15%、钛白粉余量。

[0006] 在一些优选的实施方式中, 所述聚乙烯选自线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯中的至少一种; 优选地, 所述聚乙烯为线性低密度聚乙烯。

[0007] 在一些优选的实施方式中, 所述线性低密度聚乙烯190℃下2.16kg熔体流动速率为15~27g/10min, 拉伸屈服应力为8~11MPa, 拉伸断裂应变为500~700%; 优选地, 所述线性低密度聚乙烯190℃下2.16kg熔体流动速率为21g/10min, 拉伸屈服应力为9.82MPa, 拉伸断裂应变为600%。

[0008] 在一些优选的实施方式中, 所述界面活性剂选自聚乙烯蜡、硬脂酸单甘油酯、含氟高分子聚合物、硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸锌、乙撑双硬脂酸酰胺(EBS)、氧化聚乙烯蜡、乙烯-醋酸乙烯蜡中的至少一种; 优选地, 所述界面活性剂为含氟高分子聚合物和乙撑双硬脂酸酰胺(EBS)。

[0009] 在一些优选的实施方式中, 所述含氟高分子聚合物和EBS的重量份比为(0.5~1):

(1-3);优选地,所述含氟高分子聚合物和EBS的重量份比为0.75:2.1。

[0010] 在一些优选的实施方式中,所述含氟高分子聚合物中的含氟物质至少包括1,1,2,3,3,3-六氟-1-1丙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、1,1-二氟乙烯的聚合物、四氟乙烯中的一种,含氟物质在含氟高分子聚合物中的重量比为15~25%;优选地,所述含氟高分子聚合物中的含氟物质为1,1,2,3,3,3-六氟-1-1丙烯和1,1-二氟乙烯的聚合物,含氟物质在含氟高分子聚合物中的重量比为19~21%。

[0011] 在一些优选的实施方式中,所述含氟高分子聚合物的平均粒径为<20目,密度为0.5~1g/cm<sup>3</sup>;优选地,所述含氟高分子聚合物的平均粒径为<10目,密度为0.7g/cm<sup>3</sup>。

[0012] 在一些优选的实施方式中,所述EBS的酸值为7~15mgKOH/g,胺值为1~4mgKOH/g;优选地,所述EBS的酸值为10mgKOH/g,胺值为2.5mgKOH/g。

[0013] 在上述体系中加入表面活性剂,特别是选择含氟高分子聚合物和EBS的混合物,可以促进钛白粉与聚乙烯的相容性,还能够降低加工温度、延长连续加工时间,提高挤出速度,进而增强其加工性能。推测可能原因,本申请中含氟高分子聚合物的含氟单体为1,1,2,3,3,3-六氟-1-1丙烯和1,1-二氟乙烯,氟原子取代了烷基链上的更多的氢原子,形成的碳氟链不仅具有强疏水性而且还憎油,在使用过程中能够更大程度地降低整个体系的表面张力,其与酸值为7~15mgKOH/g,胺值为1~4mgKOH/g的EBS协同作用,可以进一步降低体系的表面张力,有助于对钛白粉的润湿、分散作用,防止钛白粉在体系中的团聚现象,使颜色分散更均匀、更光泽,且色母粒在使用过程中同样具有高分散性,同时可以起到内外润滑、脱模和抗静电的作用,减少加工过程中对模具的磨损,消除口模积料现象,减少挤出过程中产生的凝胶,促进色母粒加工性能的改善。

[0014] 但是色母粒具有一定的弹性,尺寸稳定性差。本申请人意外发现,当所述含氟高分子聚合物和EBS的重量份比为(0.5~1):(1-3)时,与体系中的聚乙烯、抗静电剂协同作用,能减少色母料表面缺陷,降低熔体破裂现象的发生,同时提高色母粒的光洁度和抗静电性,进而提高产品的尺寸稳定性及成型率。此外,体系在熔融状态下能够保持低粘度,降低颜料的黏度,增加体系的贮存稳定性和提高效率,而且能够进一步减小物料与料筒、模具的表面摩擦力,解决产品脱模难的问题,更进一步降低废品率。

[0015] 在一些优选的实施方式中,所述抗静电剂选自聚环氧乙烷(PEO)、聚醚酯酰胺(PEEA)、聚乙二醇(PEG)、聚醚酯酰亚胺、脂肪醇聚氧乙烯醚、乙氧基化烷基胺、乙氧基化烷基胺、脂肪醇聚氧乙烯醚中的至少一种;优选地,所述静电剂为PEG;进一步优选地,所述静电剂为PEG-6000。

[0016] 在本申请中抗静电剂的添加,特别是选择PEG时,能够在实际使用过程中,消除色母粒间的静电吸附作用,避免色母粒通过静电吸附导致与基料混合后分散不均匀的现象。同时,PEG的添加还有利于消除色母粒与料斗壁之间的静电作用,消除色母粒与基料间的配比偏差,进一步增加色母的使用性能。

[0017] 在一些优选的实施方式中,所述钛白粉选自锐钛型钛白粉、金红石型钛白粉中的至少一种;优选地,所述钛白粉为金红石型钛白粉。

[0018] 在一些优选的实施方式中,所述金红石型钛白粉的吸油量≤25g/100g,平均粒径≤55μm;优选地,所述金红石型钛白粉的吸油量≤19g/100g,平均粒径≤45μm。

[0019] 本发明的第二方面提供了一种高分散性聚乙烯基色母粒的制备方法,包括如下步

骤:

[0020] (1) 将制备原料投入到密炼机中密炼混合,得到料团;;

[0021] (2) 出料后将料团通过喂料机加入双螺杆挤出机进行挤出造粒,即得。

[0022] 所述步骤(1)中密炼温度为100~150℃,密炼时间为10-20min;优选地,所述步骤(1)中密炼温度为130℃,密炼时间为15min。

[0023] 所述步骤(2)中挤出温度为160~190℃,螺杆转速为180~230rpm;优选地,所述步骤(2)中挤出温度为180℃,螺杆转速为200rpm。

[0024] 本发明的第三方面提供了一种高分散性聚乙烯基色母粒的应用,用于农化品瓶身的塑料染色。

[0025] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0026] (1) 本申请中聚乙烯、界面活性剂、抗静电剂、钛白粉的加入,使制备得到的色母粒具有优异的分散性能,色母粒的颜色均匀、有光泽,而且其在后期与聚合物的相容性、分散性好,利于高效着色且显色效果好。此外,所得的色母粒表现出优异的储存稳定性、尺寸稳定性和抗静电性及爽滑性,而且由于其优异的分散性能,能够提高色母粒中的物质添加量,进而得到高浓度的色母粒,降低色母粒在基料中的添加量,提高用户的产品质量并降低生产成本。

[0027] (2) 本申请中通过将聚乙烯、界面活性剂、抗静电剂、钛白粉在一定温度下密炼后造粒,即得得到高性能的色母粒,制备工艺简单。而且加工过程中色母粒与模具间的摩擦力小,易脱模,色母粒的表面缺陷少,熔体破裂现象低,加工性能优异,加工成品率高。

[0028] (3) 本申请中特定的聚乙烯、钛白粉的选择,可以与体系中其他组分协同作用,增加钛白粉与体系中组分的相互作用,促进体系结构的紧密性,使得到的母粒具有优异的耐迁移性,在后期与聚合物混合后作为着色制品不会与其他固、液、气态物质长期接触发生反应,能够极大地满足农化品包装品的着色需求。

## 具体实施方式

[0029] 实施例1

[0030] 1、一种高分散性聚乙烯基色母粒,其制备原料包括:按重量百分比计,聚乙烯37%、界面活性剂3%、抗静电剂10%、钛白粉余量。

[0031] 所述聚乙烯为线性低密度聚乙烯。

[0032] 所述线性低密度聚乙烯190℃下2.16kg熔体流动速率为21g/10min,拉伸屈服应力为9.82MPa,拉伸断裂应变为600% (购自中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司,型号为DNDA-8320)。

[0033] 所述界面活性剂为含氟高分子聚合物和乙撑双硬脂酸酰胺(EBS)。

[0034] 所述含氟高分子聚合物和EBS的重量份比为0.75:2.1。

[0035] 所述含氟高分子聚合物中的含氟物质为1,1,2,3,3,3-六氟-1-1丙烯和1,1-二氟乙烯的聚合物,含氟物质在含氟高分子聚合物中的重量比为19~21%。

[0036] 所述含氟高分子聚合物的平均粒径为<10目,密度为0.7g/cm<sup>3</sup> (购自3M,型号:FX5924)。

[0037] 所述EBS的酸值为10mgKOH/g,胺值为2.5mgKOH/g (购自日本花王,型号为EB-FF)。

- [0038] 所述静电剂为PEG-6000(CAS号:25322-68-3)。
- [0039] 所述钛白粉为金红石型钛白粉。
- [0040] 所述金红石型钛白粉的吸油量 $\leq 19\text{g}/100\text{g}$ ,平均粒径 $\leq 45\mu\text{m}$ (购自攀钢,型号R248)。
- [0041] 2、一种高分散性聚乙烯基色母粒的制备方法,包括如下步骤:
- [0042] (1) 将制备原料投入到密炼机中密炼混合,得到料团;;
- [0043] (2) 出料后将料团通过喂料机加入双螺杆挤出机进行挤出造粒,即得。
- [0044] 所述步骤(1)中密炼温度为 $130^{\circ}\text{C}$ ,密炼时间为 $15\text{min}$ 。
- [0045] 所述步骤(2)中挤出温度为 $180^{\circ}\text{C}$ ,螺杆转速为 $200\text{rpm}$ 。
- [0046] 3、一种高分散性聚乙烯基色母粒的应用,用于农化品瓶身的塑料染色。
- [0047] 实施例2:
- [0048] 1、一种高分散性聚乙烯基色母粒,与实施例1的不同之处在于:
- [0049] 所述含氟高分子聚合物和EBS的重量份比为 $0.5:1.5$ 。
- [0050] 2、一种高分散性聚乙烯基色母粒的制备方法,同实施例1。
- [0051] 3、一种高分散性聚乙烯基色母粒的应用,用于农化品瓶身的塑料染色。
- [0052] 对比例1:
- [0053] 1、一种高分散性聚乙烯基色母粒,与实施例1的不同之处在于:
- [0054] 所述 $190^{\circ}\text{C}$ 下 $2.16\text{kg}$ 线性低密度聚乙烯的熔体流动速率为 $1.5-2.5\text{g}/10\text{min}$ ,拉伸屈服应力为 $\geq 8.3\text{MPa}$ ,拉伸断裂应变为 $\geq 500\%$ (购自中国石油化工股份有限公司,型号为DFDA-7042)。
- [0055] 2、一种高分散性聚乙烯基色母粒的制备方法,同实施例1。
- [0056] 3、一种高分散性聚乙烯基色母粒的应用,用于农化品瓶身的塑料染色。
- [0057] 对比例2:
- [0058] 1、一种高分散性聚乙烯基色母粒,与实施例1的不同之处在于:
- [0059] 所述含氟高分子聚合物购自3M,型号:FX5920A。
- [0060] 2、一种高分散性聚乙烯基色母粒的制备方法,同实施例1。
- [0061] 3、一种高分散性聚乙烯基色母粒的应用,用于农化品瓶身的塑料染色。
- [0062] 对比例3:
- [0063] 1、一种高分散性聚乙烯基色母粒,与实施例1的不同之处在于:
- [0064] 所述含氟高分子聚合物和EBS的重量份比为 $1.5:2$ 。
- [0065] 2、一种高分散性聚乙烯基色母粒的制备方法,同实施例1。
- [0066] 3、一种高分散性聚乙烯基色母粒的应用,用于农化品瓶身的塑料染色。
- [0067] 性能测试
- [0068] 1、分散性:通过储存稳定性进行表征;
- [0069] 具体方法为:将实施例和对比例所得样品在 $4^{\circ}\text{C}$ 和常温( $25^{\circ}\text{C}$ )下分别放置90天、54 $^{\circ}\text{C}$ 放置14天后,观察样品的颜色分散情况,随后将不同温度处理后所得样品与聚丙烯按重量比为 $1:25$ 的比例混合得到的混合物进行吹塑得到薄膜,观察薄膜的颜色分散情况。
- [0070] 2、抗静电性:根据标准GB/T 1410-2006《固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》对实施例及对比例所得样品进行测试。

[0071] 3、耐迁移性：将实施例及对比例所得样品挤压成片状，将其与含质量百分比为5%的色粉的PVC片以 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力在 $80^\circ\text{C}$ 温度紧密贴合放置24小时后，目测PVC片上被沾污程度(EN20105-A03)，并以标准灰卡评判之。5级表示无迁移，1级迁移严重。

[0072] 性能测试结果如下表所示：

[0073] 表1实施例及对比例性能测试结果

			实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2	对比例 3		
[0074]	4 $^\circ\text{C}$	样品	分散均一		颜色分散均一	颜色分散均一	颜色分散不均一		
		薄膜			颜色分散不均一	颜色分散不均一	颜色分散不均一		
	25 $^\circ\text{C}$	样品			颜色分散均一	颜色分散均一	颜色分散均一		
		薄膜			颜色分散不均一	颜色分散不均一	颜色分散均一		
[0075]	54 $^\circ\text{C}$	样品			颜色分散均一	颜色分散不均一	颜色分散不均一		
		薄膜			颜色分散不均一	颜色分散不均一	颜色分散不均一		
	表面电阻率 ( $\Omega/\text{sq}$ )				$10^8$	$10^8$	$10^7$	$10^6$	$10^7$
	耐迁移性				5 级	5 级	3 级	3 级	4 级