



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101289552 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 28

(21) 申请号 200810110906. 3

CN 101003643 A, 2007. 07. 25, 说明书第 1 页

(22) 申请日 2008. 06. 13

第 3 段 - 第 6 页第 3 段.

(73) 专利权人 肇庆市森德利化工实业有限公司
地址 526000 广东省肇庆市 127 区蓝塘端州
工业园

US 6001462 A, 1999. 12. 14, 说明书第 2 列第
20 行 - 第 5 列.

审查员 马骅

(72) 发明人 邱丽玲 陈肇汉 徐军

(74) 专利代理机构 广州市南锋专利事务所有限
公司 44228

代理人 刘嫒

(51) Int. Cl.

C08K 11/00 (2006. 01)

C08L 27/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101092492 A, 2007. 12. 26, 说明书第 2-4
页.

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于制备镁铝锌复合稳定剂的镁铝锌组合物
及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备镁铝锌复合稳定剂的
镁铝锌组合物及其制备方法, 其中阴阳离子不
对称, 阳离子过量, 该镁铝锌组合物是以己二酸、
硬脂酸或月桂酸为阴离子, 镁、铝、锌金属为阳离
子, 同时含有季戊四醇或甘油酯为加工滑剂的盐
基性化合物, 其中 MgO 含量为 2. 5 ~ 4. 5wt %,
Al₂O₃ 含量为 2. 7 ~ 8. 5wt %, ZnO 含量为 2. 75 ~
4. 8wt %。采用本发明所述的稳定剂主材料与具有
主体笼式结构的化合物 4X 混合复配制备的镁铝
锌复合稳定剂, 利用阴阳离子在反应体系中的不
对称性, 阳离子在体系中过量, 而提高了金属离子
在化合物中的含量, 从而具有优异的稳定性, 能满
足 PVC 各种加工方式的稳定性要求。

	南德利 CZK-683 4.0	森德利 CZK-682 4.0	志海 6800WB 4.0	魏尹 DA-913 4.0	日本 AOKI RUF-161 4.0	
Initial						
20min						
40min						
60min						
80min						
100min						
120min						
200℃下四果红 (min)	75	66	73	62	65	

1. 一种用于制备镁铝锌复合稳定剂的镁铝锌组合物的方法,其特征在于:在装备有搅拌器、温度计及加热夹套的 1.5 立方不锈钢反应釜里,加入三硬脂酸季戊四醇酯 PETS-3 180Kg、硬脂酸 Hst520Kg、己二酸 178Kg,加热至 80 ~ 120℃时缓慢搅拌,并放入 5Kg 的冰醋酸或双氧水,搅匀,在 100℃ ~ 120℃向反应釜中加入纯度均为 98% 以上的 ZnO44Kg、 $Mg(OH)_2$ 48Kg 和 Al_2O_3 27Kg,继续升温到 140℃,保持反应 2 ~ 3h;将物料放出冷却粉碎成 ≥ 60 目粉状物,得所述镁铝锌组合物,即稳定剂主材料 CZM,其中 MgO 的含量为 3.47wt%, Al_2O_3 的含量为 2.84wt%, ZnO 的含量为 4.63wt%, 杂质铁含量为 0.023wt%, 重金属含量为 0.0008wt%, 2% 悬浮液 pH 值为 8.1。

2. 一种由权利要求 1 所述的方法制备得到的用于制备镁铝锌复合稳定剂的镁铝锌组合物。

用于制备镁铝锌复合稳定剂的镁铝锌组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 PVC 用无毒热稳定剂的主材料,尤其是镁铝锌改性无毒复合稳定剂的主材料,及其制备方法。

背景技术

[0002] 在传统的 PVC 热稳定剂中,铅、钡、镉盐稳定剂热稳定性能好,电性能优异,价廉,但毒性较大,易污染制品,随着人们环保意识的提高和环保法规的逐渐完善,这些稳定剂均受限制或禁用。国际上医学界普遍认为使用钙、镁、铝、锌等轻金属较为安全,而用传统的水相法合成生产的钙锌系列、镁锌系列稳定剂的热稳定性能和系列水平未能够满足各种 PVC 制品的要求,而且生产效率低,成品收益率低。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种稳定剂主材料,以制备一种高效、无毒、环保的镁铝锌改性无毒复合稳定剂。

[0004] 本发明的另一个目的是提供一种制备所述镁铝锌组合物的方法。

[0005] 本发明的技术方案为:一种用于制备镁铝锌复合稳定剂的镁铝锌组合物,其中阴阳离子不对称,阳离子过量,所述镁铝锌组合物是以己二酸、硬脂酸或月桂酸为阴离子,镁、铝、锌金属为阳离子,同时含有季戊四醇或甘油酯为加工滑剂的盐基性化合物,其中 MgO 含量为 2.5 ~ 4.5wt%, Al_2O_3 含量为 2.7 ~ 8.5wt%, ZnO 含量为 2.75 ~ 7.0wt%。

[0006] 优选的是,所述镁铝锌组合物中铁含量 $\leq 0.03wt\%$,重金属含量 $\leq 0.001wt\%$ (重金属为铅、镉、汞、铬等有毒重金属,测试时统一以铅 Pb 表示)。

[0007] 优选的是,所述镁铝锌组合物 pH 值(2%悬浮液)为 8 ± 1 。

[0008] 一种所述用于制备镁铝锌复合稳定剂的镁铝锌组合物的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 在 80 ~ 120℃ 下将 81-89 重量份的有机酸和有机酯进行熔化,所述有机酸和有机酯为 C6-C18 的一元或二元饱和、不饱和酸和酯,所述有机酸和有机酯的用量比为 4 : 1 ~ 3 : 1;

[0010] (2) 熔化后在搅拌状态下加入 0.3-1 重量份的稀土催化剂或低分子有机酸作为催化剂;

[0011] (3) 然后加入 11-19 重量份镁、铝和锌的氧化物和 / 或氢氧化物;

[0012] (4) 控制反应温度为 120-140℃,反应时间为 2-4 小时,得所述镁铝锌组合物,即稳定剂主材料。

[0013] 优选的是,所述镁铝锌氧化物或氢氧化物的纯度为 97-99.7%。

[0014] 本发明的有益效果为:采用本发明所述的稳定剂主材料与下述具有主体笼式结构的化合物 4X 混合复配制备的镁铝锌复合稳定剂,利用阴阳离子在反应体系中的不对称性,阳离子在体系中过量,而提高了金属离子在化合物中的含量,从而具有优异的稳定性,能满足

足 PVC 各种加工方式的稳定性要求。

附图说明

[0015] 图 1 为采用本发明所述稳定剂主材料制备的稳定剂静态热稳定性试验结果图；

[0016] 图 2 为采用本发明所述稳定剂主材料制备的稳定剂动态热稳定性试验结果图。

具体实施方式

[0017] 下面举例对本发明作进一步说明。

[0018] 实施例 1

[0019] 在装备有搅拌器、温度计及加热夹套的 1.5 立方不锈钢反应釜里,加入三硬脂酸季戊四醇酯 (PETS-3) 180Kg、硬脂酸 (Hst) 520Kg、己二酸 178Kg,加热至 80 ~ 120℃时缓慢搅拌,并放入 5Kg 的冰醋酸 (或双氧水),搅匀,在 100℃~ 120℃向反应釜中加入纯度均为 98% 以上的 ZnO 44Kg、Mg(OH)₂ 48Kg 和 Al₂O₃ 27Kg,继续升温到 140℃,保持反应 2 ~ 3h;将物料放出冷却粉碎成 ≥ 60 目粉状物,得所述镁铝锌组合物,即稳定剂主材料 CZM,其中 MgO 的含量为 3.47wt%, Al₂O₃ 的含量为 2.84wt%, ZnO 的含量为 4.63wt%。杂质铁含量为 0.023wt%,重金属含量为 0.0008wt%, pH 值 (2% 悬浮液) 为 8.1。

[0020] 实施例 2

[0021] 在装备有搅拌器、温度计及加热夹套的 1.5 立方不锈钢反应釜里,加入 99% 单硬脂酸甘油酯 198Kg、月桂酸 (Hst) 358Kg、己二酸 56Kg、硬脂酸 198Kg,加热至 80 ~ 120℃时缓慢搅拌,并放入 5Kg 冰醋酸 (或双氧水),搅匀,在 100℃~ 120℃向反应釜中加入纯度均为 98% 以上的 ZnO 64Kg、Mg(OH)₂ 50Kg、Al₂O₃ 81Kg 继续升温到 140℃反应 2 ~ 3h;将物料放出冷却粉碎成 ≥ 60 目粉状物,即得稳定剂主材料 CZM,其中 MgO 的含量为 3.6wt%, Al₂O₃ 的含量为 8.4wt%, ZnO 的含量为 6.7wt%。杂质铁含量为 0.015wt%,重金属含量为 0.001wt%, pH 值 (2% 悬浮液) 为 8.5。

[0022] 实施例 3

[0023] 在装备有搅拌器、温度计及加热夹套的 1.5 立方不锈钢反应釜里,加入二硬脂酸季戊四醇酯 (PETS-2) 109Kg、99% 单硬脂酸甘油酯 84Kg,硬脂酸 (Hst) 300Kg、月桂酸 357Kg,加热至 80 ~ 100℃时缓慢搅拌,并放入 4.8Kg 的冰醋酸 (或双氧水),搅匀,在 100℃~ 120℃向反应釜中加入纯度均为 98% 以上的 ZnO 25Kg、Mg(OH)₂ 41Kg、Al₂O₃ 53Kg,继续升温到 140℃反应 2 ~ 3h;将物料放出冷却粉碎成 ≥ 60 目粉状物,即得稳定剂主材料 CZM,其中 MgO 的含量为 3.11wt%, Al₂O₃ 的含量为 5.84wt%, ZnO 的含量为 2.75wt%。杂质铁含量为 0.03wt%,重金属含量为 0.0002wt%, pH 值 (2% 悬浮液) 为 7.8。

[0024] 一种采用本发明所述稳定剂主材料制备镁铝锌复合稳定剂 CZX 的方法,包括如下步骤:

[0025] 1) 利用功率为 3.5-5KW 微波将 50-67 重量份的铝土矿完全活化;加入 3-10 重量份的 NaOH、6-21 重量份的无水 Na₂SO₄ 和 0.3-3 重量份的结晶催化剂如 Gd(NO₃)₃ 固体、YCl₃ 固体和 / 或 Ce(NO₃)₃ 固体,均匀混合,以 4-6KW 的微波再次加热 16 ~ 22min,得到笼式结构化合物 4X;

[0026] 2) 将 70-80 重量份的 CZM、5-10 重量份的 4X 和 5-10 重量份的复合抗氧剂 (将四

[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸三酯按 2:1 的比例混合成为复合抗氧剂)投入混合机进行混合,分装,得到镁铝锌改性无毒复合稳定剂 CZX。

[0027] 按照上述方法,采用实施例 1 得到的 CZM 制备的稳定剂命名为 CZX-681,采用实施例 2 得到的 CZM 制备的稳定剂命名为 CZX-682,采用实施例 3 得到的 CZM 制备的稳定剂命名为 CZX-683。

[0028] 制备得到的镁铝锌改性无毒复合稳定剂 CZX 金属含量见表 1,表 1 所测数据是“肇庆市质量计量监督检测所”检测的。

[0029] 表 1 CZX 金属含量

[0030]

型号	CZX-681	CZX-682	CZX-683
金属含量 企业标准	> 20	> 20	> 20
金属含量 检测结果	35.46	38.50	27.52

[0031] 从表 1 可以看出,采用本发明所述稳定剂主材料制备的稳定剂,其金属含量完全符合金属含量企业标准。

[0032] 制备得到的镁铝锌改性无毒复合稳定剂 CZX 金属含量见表 2,表 2 所测数据是“中国赛宝实验室可靠性研究分析中心”检测的。

[0033] 表 2 CZX 重金属含量

[0034]

	指标	检验结果		
		CZX-681	CZX-682	CZX-683
铅 Pb、mg/kg $\leq$	1000	17	9	<2
镉 Cd、mg/kg $\leq$	100	<2	<2	<2

[0035]

汞 Hg、mg/kg $\leq$	1000	< 2	< 2	< 2
六价铬 Cr ⁶⁺ 、mg/kg $\leq$	1000	< 2	< 2	< 2
多溴联苯 PBB、mg/kg $\leq$	1000	< 2	< 2	< 2
多溴联苯醚 PBDE、mg/kg $\leq$	1000	< 2	< 2	< 2

[0036] 从表 2 可以看出,采用本发明所述稳定剂主材料制备的稳定剂,重金属含量极低,大大优于欧盟 2002/95/EC 号指令要求。

[0037] 另外,采用本发明所述稳定剂主材料制备的稳定剂,其热稳定性亦显著提高,经与志海 6800WB、振中 DA-913、日本 ADK 的 RUP-161、品川化学 E7000 和台湾 390E 进行静态热稳定性和动态热稳定性试验,结果本品热稳定效果超过对照组水平。

[0038] 静态热稳定性试验

[0039] 静态烘箱试验法是一种对大量新稳定剂进行最初筛选法中最容易而又最快速的方法,我们选了几个市场上相对用量比较大的品牌稳定剂作静态试验比较。

[0040] 将 100 重量份的 PVC(K 值 65)、30 重量份的 CaCO₃(CC-R)、25 重量份的 CaCO₃(heavy)和 45 重量份的 DINP,投料于开放式炼胶机两辊之间,塑炼 5 分钟,平均每分钟打三角包 2~3 次;制成约 1mm 厚的胶片备用。参照 GB/2917-2001,将上述制备的胶片剪切成边长约 2mm

的方型物,加入平底试管中(高约 50mm),再将宽 5mm 的刚果红试纸放入试管上端,用软木塞塞住试管,将试管放入 200℃ 甘油浴中,观察试纸变色情况,记录时间;从制备的胶片上切下多块试样分别挂在可以旋转的架子上,控制温度为 190℃,每隔一段时间取出一块试样,按时间的先后顺序粘贴好样片,最后做评比,试验结果如图 1 所示。

[0041] 从图 1 可以看出,由实验测得的各稳定剂样品对 PVC 电缆料的热稳定性时间均达到 GB/T8815-2002 要求;在静态老化方面,CZX 体系达到或超过国际先进水平。

[0042] 动态热稳定性能对比

[0043] 动态辊炼实验法比静态老化实验法更真实的接近实际加工操作,因为在动态实验条件下,整个物料受到检验,而静态实验主要是物料表面受到影响。180℃ 双辊炼胶法中,将配方中的物料连续不断的在加热辊上操作(打三角包),隔 10 分钟取下少量样品,冷却后,按时间的先后顺序粘贴好样片,最后做检验颜色评比,试验结果如图 2 “动态样片颜色变化比较”所示,据图比较,CZX-683 动态稳定性能是最优的。

	森德利 CZX-683 4.0	森德利 CZX-682 4.0	志海 6800WB 4.0	振中 DA-913 4.0	日本 ADK RUP-161 4.0	
初始阶段						
20min						
40min						
60min						
80min						
100min						
120min						
200℃下刚果红 (min)	75	66	73	62	65	

图 1

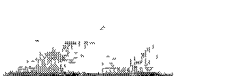
时间 min \ 稳定剂		品川化学 E-7000	台湾 390E	CZX-683
颜色变化	10			
	20			
	30			
	40			
	50			
	60			
	70			
	80			
	90			
	100			

图 2