



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522774 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 200780034170. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 07. 19

C08K 5/05 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11/459, 166 2006. 07. 21 US

(56) 对比文件

US 3975338 , 1976. 08. 17,

JP 特开 2003-192866 A, 2003. 07. 09,

US 3950198 , 1976. 04. 13,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 13

审查员 李燕芳

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/073923 2007. 07. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/011536 EN 2008. 01. 24

(73) 专利权人 伊士曼专项控股公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 W · D · 阿伦特 M · V · 乔希

D · C · 佩特洛维奇

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 林森

权利要求书 3 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

增塑溶胶组合物

(57) 摘要

当 1) 增塑溶胶中包括增塑剂在内的所有液体组分重均希尔德布兰德溶度参数值与 2) 分散聚合物的希尔德布兰德溶度参数之间的差值在 ± 0.6 至 ± 1 的范围内时, 包含分散聚合物、该聚合物的增塑剂和至少一种液体稀释剂的增塑溶胶的粘度和由该增塑溶胶所形成制件的液体渗出量都趋于最小化。本发明的增塑溶胶适用于制造成膜和模塑物品, 以及作为涂层材料用于各种金属和非金属基材。

1. 一种增塑溶胶,其包含:

A. 分散相,其包含可熔有机聚合物的颗粒,所述有机聚合物选自氯乙烯均聚物和氯乙烯与烯烃的共聚物;和

B. 液相,其包含 1) 所述聚合物的增塑剂,所述增塑剂是选自下组的至少一种物质:苯甲酸和二元醇、三甘醇及双丙甘醇的二酯,和 2) 以所述液相的总重量为基准计 5-55 重量%的有机稀释剂;

所述增塑溶胶的液相中各组分的各希尔德布兰德溶度参数值的重均值与所述聚合物的希尔德布兰德溶度参数值的差值为 ± 0.6 至 ± 1.0 。

2. 如权利要求 1 所述的增塑溶胶,其特征在于,所述二元醇为二甘醇、丙二醇及 1,3-丁二醇。

3. 如权利要求 1 所述的增塑溶胶,其特征在于,所述增塑溶胶还包含至少一种选自下组的组分:填料、颜料、热稳定剂、润滑剂、阻燃剂、磷酸酯、发泡剂、发泡催化剂、表面活性剂和紫外吸收剂。

4. 如权利要求 1 所述的增塑溶胶,其特征在于,所述可熔有机聚合物是分散级聚氯乙烯和掺混级聚氯乙烯的掺混物,所述增塑剂是二苯甲酸二甘醇酯和二苯甲酸双丙甘醇酯的掺混物。

5. 如权利要求 4 所述的增塑溶胶,其特征在于,所述稀释剂包含脂环族烃与直链和支链烷烃的液体混合物。

6. 如权利要求 5 所述的增塑溶胶,其特征在于,所述液相还包含至少一种选自下组的助增塑剂:苯甲酸和含有 2-8 个碳原子的脂族二醇的单酯,苯甲酸和一元醇的酯,以及衍生自含 2-8 个碳原子的脂族二醇和含 2-8 个碳原子的羧酸的液体酯。

7. 如权利要求 6 所述的增塑溶胶,其特征在于,所述助增塑剂是苯甲酸和一元醇的至少一种酯。

8. 一种涂料组合物,其包含作为成膜组分的如权利要求 1 所述的增塑溶胶,其中所述组合物能通过浸涂、喷涂或使用辊筒有效地施涂到基材上。

9. 如权利要求 8 所述的涂料组合物,其特征在于,所述基材选自下组:制造弹性地板遮盖物、墙壁遮盖物和金属表面的织物。

10. 一种能有效制备自支撑膜的组合物,其中所述组合物包含作为成膜组分的如权利要求 1 所述的增塑溶胶。

11. 一种能有效提供模塑制件的模塑组合物,所述模塑组合物包含如权利要求 1 所述的增塑溶胶组合物。

12. 一种能有效提供涂布粘结剂的增塑溶胶组合物,所述增塑溶胶包含:

A. 分散相,其包含可熔有机聚合物的颗粒,所述有机聚合物选自氯乙烯均聚物和氯乙烯与烯烃的共聚物;和

B. 液相,其包含 1) 所述聚合物的增塑剂,所述增塑剂是选自下组的至少一种物质:苯甲酸和二元醇、三甘醇、及双丙甘醇的二酯,和 2) 以所述液相的总重量为基准计 5-55 重量%的有机稀释剂;

所述增塑溶胶的液相中各组分的各希尔德布兰德溶度参数值的重均值与所述聚合物的希尔德布兰德溶度参数值的差值为 ± 0.6 至 ± 1.0 。

13. 如权利要求 12 所述的增塑溶胶组合物,其特征在于,所述二元醇为二甘醇、丙二醇及 1,3- 丁二醇。

14. 如权利要求 12 所述的增塑溶胶组合物,其特征在于,所述增塑溶胶还包含至少一种选自下组的组分:填料、颜料、热稳定剂、润滑剂、阻燃剂、磷酸酯、发泡剂、发泡催化剂、表面活性剂和紫外吸收剂。

15. 如权利要求 12 所述的增塑溶胶组合物,其特征在于,所述可熔有机聚合物是分散级聚氯乙烯和掺混级聚氯乙烯的掺混物,所述增塑剂是二苯甲酸二甘醇酯和二苯甲酸双丙甘醇酯的掺混物。

16. 如权利要求 15 所述的增塑溶胶组合物,其特征在于,所述稀释剂包含主要由脂环族烃与直链和支链烷烃组成的液体混合物。

17. 如权利要求 16 所述的增塑溶胶组合物,其特征在于,所述液相还包含至少一种选自下组的助增塑剂:苯甲酸和一元醇的酯,以及衍生自含 2-8 个碳原子的脂族二醇和含 2-8 个碳原子的羧酸的液体酯。

18. 如权利要求 17 所述的增塑溶胶组合物,其特征在于,所述衍生自含 2-8 个碳原子的脂族二醇和含 2-8 个碳原子的羧酸的液体酯是苯甲酸和含有 2-8 个碳原子的脂族二醇的单酯。

19. 如权利要求 17 所述的增塑溶胶组合物,其特征在于,所述助增塑剂是苯甲酸和一元醇的至少一种酯。

20. 一种制备增塑溶胶组合物的方法,其包括掺混分散相和液相,所述分散相包含可熔有机聚合物的颗粒,所述有机聚合物选自氯乙烯均聚物和氯乙烯与烯烃的共聚物,所述液相包含一种用于所述聚合物的增塑剂和以所述液相的总重量为基准计 5-55 重量%的有机稀释剂,所述增塑剂是选自下组的至少一种物质:苯甲酸和二元醇、三甘醇、及双丙甘醇的二酯;

所述增塑溶胶的液相中各组分的各希尔德布兰德溶度参数值的重均值与所述聚合物的希尔德布兰德溶度参数值的差值为 ± 0.6 至 ± 1.0 。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其特征在于,所述二元醇为二甘醇、丙二醇及 1,3- 丁二醇。

22. 如权利要求 20 所述的方法,其特征在于,所述增塑溶胶还包含至少一种选自下组的组分:填料、颜料、热稳定剂、润滑剂、阻燃剂、磷酸酯、发泡剂、发泡催化剂、表面活性剂和紫外吸收剂。

23. 如权利要求 20 所述的方法,其特征在于,所述可熔有机聚合物是分散级聚氯乙烯和掺混级聚氯乙烯的掺混物,所述增塑剂是二苯甲酸二甘醇酯和二苯甲酸双丙甘醇酯的掺混物。

24. 如权利要求 23 所述的方法,其特征在于,所述稀释剂包含主要由脂环族烃与直链和支链烷烃组成的液体混合物。

25. 如权利要求 24 所述的方法,其特征在于,所述液相还包含至少一种选自下组的助增塑剂:苯甲酸和一元醇的酯,以及衍生自含 2-8 个碳原子的脂族二醇和含 2-8 个碳原子的羧酸的液体酯。

26. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,所述衍生自含 2-8 个碳原子的脂族二醇和

含 2-8 个碳原子的羧酸的液体酯是苯甲酸和含有 2-8 个碳原子的脂族二醇的单酯。

27. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,所述助增塑剂是苯甲酸和一元醇的至少一种酯。

28. 一种增塑溶胶,其包含:

A. 分散相,其包含聚氯乙烯聚合物的颗粒,所述有机聚合物选自氯乙烯均聚物和氯乙烯与烯烃的共聚物;和

B. 液相,其包含 1) 所述聚合物的增塑剂,所述增塑剂是选自下组的至少一种物质:苯甲酸和二元醇、三甘醇、及双丙甘醇的二酯,和 2) 以所述液相的总重量为基准计 5-55 重量%的有机稀释剂;

所述增塑溶胶的液相中各组分的各希尔德布兰德溶度参数值的重均值与所述聚合物的希尔德布兰德溶度参数值的差值为 ± 0.6 至 ± 1.0 。

29. 如权利要求 28 所述的增塑溶胶,其特征在于,所述二元醇为二甘醇、丙二醇及 1,3-丁二醇。

增塑溶胶组合物

[0001] 该申请是 2006 年 7 月 21 日提交的美国专利申请第 11/459,166 号的继续,专利申请 11/459,166 的全部内容通过参考结合于此。

[0002] 本发明涉及增塑溶胶组合物。更具体地,本发明涉及一种增塑溶胶组合物,其中当包括增塑剂在内的液体组分的类型和浓度使这些组分具有相对于增塑溶胶的聚合物部分的溶度参数在特定限度内的重均希尔德布兰德 (Hildebrand) 溶度参数时,增塑溶胶的粘度趋于最小化。

[0003] 背景

[0004] 增塑溶胶包含分散相和液相,所述分散相包含但不限于未交联热塑性有机聚合物的细碎颗粒,所述液相包含该聚合物的增塑剂。关于该主题的一些文章将增塑溶胶定义为包含作为分散相的任何有机聚合物,而另一些将聚合物限定在氯乙烯的均聚物和共聚物。本发明说明书采用更广的定义。

[0005] 增塑溶胶的主要目标应用是作为膜、涂层和模塑材料。通过将增塑溶胶作为可流动的液体施涂到表面上来制备膜和涂层。然后,将增塑溶胶层加热,使任何挥发性液体蒸发,聚合物颗粒熔化,形成固体层。

[0006] 增塑剂可根据它们溶剂化分散聚合物的能力进行分类。某些邻苯二甲酸的酯(例如混合的丁基苄基酯(BBP))以及二醇(如二甘醇和双丙甘醇)的苯甲酸酯是特别良好的用于聚氯乙烯的溶剂化剂(solvator)。因此,苯甲酸酯优选用于将进行快速加工的含有该聚合物的增塑溶胶制剂。对于许多目标应用,通过溶剂化增塑剂产生的高粘度需要使用液态烃、酮或其它类型的有机液体来获得所需的加工粘度。所得的增塑溶胶是指有机溶胶和作为稀释剂的有机液体。以增塑溶胶的总重量为基准计,有机溶胶中有机液体的浓度通常大于 5 重量%。

[0007] 含其它邻苯二甲酸二酯如二(邻苯二甲酸 2-乙基己基酯)(一种在文献中称为 DOP 的用于 PVC 的中等溶剂化增塑剂)的增塑溶胶不太可能表现出与上文提及的高级溶剂化增塑剂相关的明显增加的粘度,但是可能仍然需要使用有机液体或其它粘度抑制剂。

[0008] 在题为“PVC 技术百科全书”(Encyclopedia of PVC Technology)的教科书第 III 卷第 26 章中讨论了使用液态烃稀释剂作为 PVC 增塑溶胶和有机溶胶中的流变控制剂。评价的烃包括脂族烃以及脂族烃与 13 体积%、16 体积%和 98 体积%的芳族烃的混合物。该章中的数据表明,随着芳族烃的含量从 0.02% 增加到 98%,增塑溶胶的粘度从 2.0 帕斯卡·秒增加到 3.3 帕斯卡·秒(Pa·s)。这些粘度值都在适合加工的范围内。

[0009] 美国专利第 4,950,702 号中描述了通过主要由聚氯乙烯细碎颗粒组成的糊料机械分散在增塑剂中而制得的低粘度增塑溶胶,该专利文献的内容通过参考结合于此。所得增塑溶胶表现的低粘度是由于使用了双丙甘醇单甲醚苯甲酸酯或三丙二醇单甲醚苯甲酸酯作为增塑剂。增塑溶胶的粘度足够低,使得它们不需要使用有机液体来促进淤浆状模塑制品的制造或将增塑溶胶涂布到自支撑基材如弹性地板结构上。

[0010] S. J. Wiley 和 C. W. Macosko 观察了各种溶剂对在聚氯乙烯的浓邻苯二甲酸酯增塑的乳液中的膨胀效应的影响,在 Journal of Rheology(第 26 卷,第 6 期,第 557-564 页)

中报道了结果。具体溶剂对颗粒间相互作用的强度的影响根据空间稳定性理论解释。使膨胀效应随连续相的溶解性质下降所需的流动强度降低。

[0011] 现有技术包括各种数学公式,用于预测聚合物与各种液体(包括增塑剂)的相容性。约耳 H. 希尔德布兰德首先采用了术语“溶度参数”来量化具体溶剂的溶剂化能力。希尔德布兰德将该参数表达为内聚能密度 c 的平方根,而内聚能之前就已经定义为 $c = (\Delta H - RT)/V_m$ 。已经使用希尔德布兰德提出的公式计算了许多有机化合物的溶度参数。

[0012] 随后发现,极性和非极性分子对由于用希尔德布兰德公式计算的溶度参数类似而应该互相相容,但是实际上是不混溶的。存在极性基团和分子间可能存在氢键影响了分子的溶度参数。汉森考虑了这两种类型的分子间相互作用,提出了他的公式,其中分子的总溶度参数等于双极子、极性和氢键对分子溶解度的贡献的总和的平方根。

[0013] P. Teas 提出了一种使用三角形图表二维描述 Hansen 所述的三种类型分子间相互作用的贡献的方法。这三种相互作用中每一种的坐标出现在三角形的三边,当对于特定有机液体确定了这三类汉森相互作用的大小时,将各数值作为单点描绘在图中。用于聚合物的合适溶剂的组可通过实验确定,确定那些组别的有机液体表现出类似的溶度参数值,在图中表示为相邻的点,实际上使聚合物溶胀,围绕这些点表示这些液体。

[0014] P. A. Small 提出了一种确定化合物溶度参数的方法,所述化合物包括增塑剂和聚合物,该方法包括:

[0015] 1) 化合物中官能团表现的摩尔吸引常数(也称为“Small 常数”)的总和除以 2) 化合物的摩尔体积。Small 的工作参见 *Journal of Applied Chemistry*, 3, 76-80 (1953), 其内容通过参考结合于此。除非另有指示,否则,以下各段中的所有溶度参数值都表示为希尔德布兰德单位。许多溶剂的 Small 常数记录在这些溶剂的供应商提供的说明中。

发明内容

[0016] 提供一种增塑溶胶,其包含:A. 分散相,其包含可熔(fusible)有机聚合物颗粒;和 B. 液相,其包含 1) 所述聚合物的增塑剂,和 2) 以所述液相的总重量为基准计,5-55 重量%的有机稀释剂。所述增塑溶胶的液相中各组分的各希尔德布兰德溶度参数值的重均值与所述聚合物的希尔德布兰德溶度参数值的差值约为 ± 0.6 至 ± 1.0 。在一个重要方面,当 1) 增塑溶胶中所有液体组分的重均希尔德布兰德溶度参数值与 2) 有机聚合物组分的希尔德布兰德溶度参数之间的差值在 ± 0.6 至 ± 1 的范围内时,增塑溶胶的粘度和由该增塑溶胶所形成制件的液体渗出量都趋于最小化。当已经计算了相容的混合物中各液体的希尔德布兰德溶度参数值时,可以通过以下方法计算混合物的重均溶度参数:1) 将各组分的溶度参数值乘以其在混合物中所占的重量分数,然后 2) 加和这些计算值。该计算结果在下文中称为重均溶度参数。

[0017] 在另一方面,提供一种制备增塑溶胶的方法,该方法预期产生低粘度增塑溶胶,其包含 a) 至少一种有机聚合物的细碎颗粒,b) 至少一种用于该聚合物的增塑剂,包括那些基于其希尔德布兰德溶度参数值预期能够使增塑溶胶具有高粘度的增塑剂,以及 c) 作为增塑溶胶稀释剂的有机液体。可以利用 a) 聚合物部分的希尔德布兰德溶度参数值和 b) 增塑溶胶的所有液体组分的重均希尔德布兰德溶度参数值之间的数学关系适当地选择稀释剂的类型和用量。在过去,合适的稀释剂/增塑剂组合的选择通常是反复试验的过程。增塑

溶胶组合物可以有效地用于提供涂布粘结剂。

[0018] 另一方面,提供一种液体掺混物,其包含 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的单异丁酸酯或二异丁酸酯和有机稀释剂。有机稀释剂是脂环族烃与直链和支链烷烃的掺混物。重要且出乎意料的,液体掺混物是可混溶的。

[0019] 发明详述

[0020] 本发明人发现,在特定的增塑溶胶配方中用二甘醇和双丙甘醇的二苯甲酸酯替代邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)可以使增塑溶胶的粘度增加 25 倍。所得增塑溶胶太粘,无法使用常规设备进行加工。使用常与含增塑剂 BBP 的增塑溶胶一起使用的液态烃混合物无法将该粘度降低到可加工的水平。在两种增塑溶胶中评价的烃混合物含有 63 重量%的芳族烃、15%的混合脂族烃和 22%的正烷烃(normalparaffinic hydrocarbons)。

[0021] 在探索上述用苯甲酸酯替代 BBP 时粘度出乎意料地大幅度增加的可能解释时,本发明人发现,包含分散聚合物、增塑剂和溶剂的增塑溶胶的粘度与至今为止还未有揭示的以下两者之间的关系直接相关:a) 聚合物的希尔德布兰德溶度参数,b) 增塑溶胶中存在的有机稀释剂、增塑剂和任何其它液体组分的重均希尔德布兰德溶度参数。经确定 a) 与 b) 之间的差值必须在特定的限度内,一方面避免增塑溶胶的粘度太高,或者另一方面避免从由该增塑溶胶形成的制品中渗出液体的可能性。

[0022] 许多增塑剂、聚合物和适合作为本发明增塑溶胶稀释剂的液体有机化合物的溶度参数可以从公开出版物中获得,或者可以使用数学公式由实验数据(例如表面张力值)计算,所述数学公式例如 Small(Journal of Applied Chemistry,3,76-80(1953))揭示的,该文献通过参考结合于此。

[0023] 在上述本发明说明书中关于溶度参数值范围的定义中出现修饰词“约”,这是因为以下两点原因:1) 用于计算增塑溶胶中存在的聚合物、稀释剂和其它液体组分的溶度参数值的物理性质(包括表面张力等)的测量会由于进行测量的试验条件的不同而变化,在大于或等于 $\pm 5\%$ 的范围内,2) 用于计算本发明报导的溶度参数值的 Small 常数仅仅是近似值,会随着它们所基于的官能团的环境而变化。尽管对本发明的液相重均溶度参数值的可行范围的限定可能是近似的,但是在这些范围内选择一个值将使增塑溶胶配方领域的技术人员能够以最少的实验制备低粘度增塑溶胶。

[0024] 文中使用的术语“增塑溶胶”指一种液体聚合物组合物,该组合物包含微粒形式的至少一种有机聚合物,该有机聚合物悬浮在液体介质中,所述液体介质包含至少一种用于该聚合物的增塑剂和至少一种用作稀释剂的液体有机化合物。除了所需的增塑剂外,还含有总共大于约 5 重量%的一种或多种这些液体稀释剂的增塑溶胶也称为“有机溶胶”。

[0025] 文中使用的术语“涂布粘结剂”指溶剂蒸发后涂层膜中的聚合物部分。

[0026] 文中使用的术语“可混溶”指液体溶解在或能够溶解在液体中。“溶解的”指溶解的材料不是作为微粒形式存在于液体中,所述微粒形式为至少约 5 重量%的颗粒的粒径大于约 30 纳米,所述粒径通过动态光散射测得。“可溶的”表示溶解在液体中的液体,或溶解在液体中的固体。

[0027] 除了使增塑溶胶具有低粘度以外,本发明增塑溶胶中液体组分的组合能够与聚合物充分相容,这样这些液体不会从由增塑溶胶形成的制品中渗出。

[0028] 聚合物

[0029] 任何已知的可配制成增塑溶胶的聚合物都可用于制备本发明的低粘度增塑溶胶。构成本发明增塑溶胶分散相的聚合物包括可通过自由基引发的乳液聚合制备的烯键式不饱和有机单体和这些单体的混合物的聚合物。合适的单体包括但不限于 1) 烯键式不饱和卤代烃,例如氯乙烯;2) 烯键式不饱和酸,例如丙烯酸和甲基丙烯酸以及它们与最多含有 8 个或更多个碳原子的醇形成的酯;3) 乙烯醇与烯烃如乙烯的共聚物。

[0030] 氯乙烯的均聚物和共聚物以及丙烯酸和甲基丙烯酸的酯的均聚物和共聚物由于在含苯甲酸酯作为增塑剂的增塑溶胶中广泛的应用性,因此是优选的。适用于制备本发明增塑溶胶的氯乙烯聚合物依据其粒度进行分类。分散级树脂的粒度通常为 0.5- 约 5 微米,掺混级树脂的粒度约为 20-55 微米。

[0031] 增塑剂

[0032] 任何已知的在约 25℃ 为液体的有机增塑剂都可用于制备本发明的低粘度增塑溶胶。许多这些增塑剂是单羧酸和二羧酸的酯。合适的增塑剂的详细讨论可参见 John Wiley and Sons 出版的 J. Kern Sears 和 Joseph R. Darby 编辑的《增塑剂技术 (The Technology of Plasticizers)》(1982),其内容通过参考结合于此。

[0033] 优选用于制备本发明的低粘度增塑溶胶的增塑剂包括但不限于:

[0034] 苯甲酸与二元醇、甘醇 (glycol) 和甘醇醚的二酯,以及邻苯二甲酸和一元醇的二酯。

[0035] 适用于制备邻苯二甲酸酯的一元醇含有 1-8 个或更多个碳原子,为直链或支链构型,包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、2- 乙基己醇、异壬醇和苯甲醇。适用于制备苯甲酸酯的二元醇包括但不限于丙二醇和低聚醚二醇,例如二甘醇、三甘醇、双丙甘醇和 1, 3- 丁二醇。

[0036] 苯甲酸酯和邻苯二甲酸酯增塑剂可以单独使用或作为混合物使用。合适的混合物包括苯甲酸乙二醇酯和苯甲酸丙二醇酯的组合,这两种物质形成熔点低于 25℃ 的低共熔混合物。由乙二醇和丙二醇的二聚和 / 或三聚二醇醚衍生的苯甲酸酯的混合物是特别优选的用于本发明增塑溶胶组合物的增塑剂。优选的苯甲酸增塑剂的溶度参数值通常大于 10。优选的邻苯二甲酸酯增塑剂如邻苯二甲酸丁基苄基酯的溶度参数通常小于 10。

[0037] 助增塑剂

[0038] 除了上文所述的增塑剂 (也称为主增塑剂) 外,本发明的增塑溶胶可任选地包含一种或多种助增塑剂,虽然该助增塑剂单独使用时不是有效的增塑剂,但是与主增塑剂联合使用时能将增塑溶胶的粘度调节到所需的水平。优选的次增塑剂是 1) 衍生自苯甲酸和一元醇如 2- 乙基己醇、异辛醇或异壬醇的液体单苯甲酸酯,2) 含有 2-8 个或更多个碳原子的二醇、甘醇和甘醇醚的液体单苯甲酸酯,和 3) 可商购的二醇的酯,例如 2,2,4- 三甲基-1, 3- 戊二醇的单异丁酸酯和二异丁酸酯。

[0039] 有机稀释剂

[0040] 本发明增塑溶胶所需的第三组分是至少一种有机稀释剂,该有机稀释剂并非以所需浓度水平用于所述聚合物的溶剂。优选的稀释剂包括在 25℃ 为液体的烃和酮。液态烃通常作为沸点在指定温度范围内的芳族烃和 / 或脂族烃的混合物提供。

[0041] 脂环族烃本身或与直链和支链脂族烃的组合也是含氯乙烯和作为主增塑剂的至少一种苯甲酸二醇酯的增塑溶胶的合适的稀释剂。以增塑溶胶中存在的增塑剂和任何其它

液体组分的总重量为基准计,所有稀释剂的总浓度通常约为 2-55%,优选约为 10-50%。

[0042] 当增塑溶胶的稀释剂部分以所需的浓度存在时,稀释剂有利于所有液体组分重均溶度参数在聚合物的希尔德布兰德溶度参数的 $\pm (0.6\% - 1\%)$ 的范围内,其中聚合物(为 PVC)的溶度参数等于 9.6。

[0043] 当增塑剂是邻苯二甲酸二酯如邻苯二甲酸丁基苄基酯(一种用于氯乙烯聚合物的高溶剂化增塑剂)时,优选的稀释剂是芳族烃与直链和支链烷烃的混合物。可商购的烃混合物的希尔德布兰德溶度参数对于烷基苯等于 8.4,对于正烷烃为 7.2。

[0044] 从上述讨论中应该明显地看出,有机液体或这些液体的混合物作为稀释剂的具体选择并非基于稀释剂单独的溶度参数数值,而是基于其对增塑溶胶中存在的液体组分组合的重均希尔德布兰德溶度参数的贡献值。这种贡献可通过组分的溶度参数值乘以其在混合物中的重量浓度来计算。

[0045] 其它组分

[0046] 除了聚合物、增塑剂和液体稀释剂之外,增塑溶胶可含有其它固体和/或液体组分,包括但不限于:

[0047] 填料,诸如碳酸钙;

[0048] 热稳定剂,诸如脂肪酸钙盐和脂肪酸钡盐;

[0049] 磷酸酯;

[0050] 发泡剂,例如偶氮二甲酰胺;

[0051] 发泡催化剂,例如氧化锌;

[0052] 阻燃剂;

[0053] 表面活性剂;

[0054] 紫外吸收剂;和

[0055] 颜料,例如二氧化钛。

[0056] 必须确定增塑溶胶的所有液体组分的溶度参数,并且将这些数值包括在液相重均溶度参数值的计算中。

[0057] 本发明的增塑溶胶可用于需要快速应用低粘度增塑溶胶的目标应用中。这些应用包括但不限于:1) 通过浸涂、喷涂或使用辊涂机施加到金属或非金属表面上的涂层,2) 作为模塑材料。所述增塑溶胶可特别用于涂布到织物层上,特别是那些用于弹性地板遮盖物和墙壁遮盖物的构造中的表面,以及作为喷涂涂层用于金属表面。模塑应用包括但不限于通过称为“冷凝模塑”、旋转模塑以及同时使用闭模和开模的技术制造成形制件。

[0058] 以下实施例描述了本发明增塑溶胶组合物的两种优选的实施方式,不应解释为限制本说明书和所附权利要求中描述的本发明的范围。在附表中,两种聚氯乙烯树脂的份数是重量份数。增塑溶胶中所有其它组分的量都表示为每 100 份组合树脂中这些组分的重量 (PHR)。使用以下设备在 23°C 进行粘度测量:1) 型号 RVT 的布氏粘度计,该粘度计装配了适用于该粘度范围且以 20RPM 的转速旋转的心轴,2) 可作为型号 A-120 从布乐萨伏 (Burrell-Severs) 购得的挤出型流变仪。

[0059] 实施例 1

[0060] 液相具有相对于聚氯乙烯在本发明组合物特征限度以内和之外的重均溶度参数的增塑溶胶组合物通过掺混以下组分至均一来制备:

[0061] 60 份分散级聚氯乙烯树脂,其平均粒度为 0.5-5 微米;合适的树脂可作为 Geon[®] 170 系列产品之一从普立万 (Polyone) 公司购得;

[0062] 40 份平均粒度为 20-55 微米的掺混级聚氯乙烯树脂,可作为 Geon[®] 210 系列从普力万公司购得。

[0063] 30 份主要由邻苯二甲酸丁基苄基酯或含有 65 重量%二苯甲酸二甘醇酯和 35 重量%二苯甲酸双丙甘醇酯的混合物组成的增塑剂;

[0064] 10 份 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯,作为助稀释剂,和

[0065] 30 份碳酸钙,作为填料。

[0066] 既用作 1) 下表中称为配方 1 的含 BBP 增塑剂的增塑溶胶的稀释剂,又用作 2) 称为对照配方 A 的含上述苯甲酸酯混合物的增塑溶胶的稀释剂,由以下组分组成:

[0067] 18.0 份含有以下组分的混合物:14.4 份沸点在 282-301℃的烷基苯,和 3.6 份典型沸点 (typical boiling temperature) 在 222-242℃的正烷烃的混合物;和

[0068] 5 份典型沸点在 249-269℃的脂族烃的混合物。

[0069] 用作称为配方 2 的含有与对照配方 A 相同的苯甲酸酯混合物的增塑溶胶的稀释剂由以下组分组成:

[0070] 7.2 份混合脂环族烃和 10.8 份混合烷烃的组合,其中该混合物的典型沸点范围是 214-230℃;和

[0071] 5 份典型沸点在 249-266℃的烷烃和环烷烃的混合物。

[0072] 对照配方 A 含有相同类型和数量的本发明配方 1 的各组分,不同的是配方 2 中使用相同重量份数的苯甲酸酯的混合物代替 BBP。

[0073] 三种配方的粘度总结在表 2 中。

[0074] 计算的各组分的希尔德布兰德溶度参数和液相的溶度参数的重均值之间的差值示于表 3 中。

[0075] 表 1- 增塑溶胶配方

[0076]

式 1	配方 1	对照配方 A	配方 2
	PHR	PHR	PHR
原料			
分散树脂	60	60	60
掺混树脂	40	40	40
邻苯二甲酸丁基苯基酯	30	0	0
二苯甲酸二甘醇酯和二苯甲酸双丙甘醇酯的掺混物	0	30	30
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	10	10	10
混合烷基苯	14.4	14.4	0
正链烷烃	3.6	3.6	0
脂环族	0	0	7.2
混合烷烃	0	0	10.8
混合脂族化合物	5	5	5
CaCO ₃ 填料	30	30	30

[0077] 表 2- 增塑剂胶粘度

[0078]

配方号	配方 1	对照配方 A	配方 2
RVT 布氏粘度, 20RPM 转速, 在 23℃			
初始, mPa · s	926	24000	1245
4 小时, mPa · s	1036	25200	1836
挤出流变仪, 常压, 0.62psi			
初始, 23℃			
粘度, mPa · s	87	161	101
剪切速率, 秒 ⁻¹	49393	26596	42159
4 小时, 23℃			
粘度, mPa · s	92	191	114
剪切速率, 秒 ⁻¹	46227	22415	37179

[0079]

表 3

对照
配方 A
配方 1

配方 2

原料	溶度参数	PHR	%	SP	PHR	%	SP	PHR	%	SP
分散树脂		60			60		0.00	60		0.00
掺混树脂		40			40		0.00	40		0.00
邻苯二甲酸 丁基苄基酯	9.88	30	0.48	4.70	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
二苯甲酸二 甘醇酯和二 苯甲酸双丙 甘醇酯的掺 混物	10.105	0	0.00	0.00	30	0.48	4.81	30	0.48	4.81
2,2,4-三甲基 -1,3-戊二醇 二异丁酸酯	8.476	10	0.16	1.35	10	0.16	1.35	10	0.16	1.35
混合烷基苯	8.41	14.4	0.23	1.92	14.4	0.23	1.92	0	0.00	0.00
正链烷烃	7.2	3.6	0.06	0.41	3.6	0.06	0.41	0	0.00	0.00
脂环族	7.5	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	7.2	0.11	0.86
混合烷烃	7.5	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	10.8	0.17	1.29
混合脂族化 合物	7.2	5	0.08	0.57	5	0.08	0.57	5	0.08	0.57
CaCO ₃ 填料		30		0.00	30	0.48	0.00	30		0.00
总份数		193	1.00		193.00	1.48		193.00	1.00	
液体份数		63			63			63		

[0080]

溶度参数							4.70				4.81			4.81
值							4.25				4.25			4.06
							8.96				9.06			8.87
							9.60				9.60			9.6
							0.45				0.56			0.75
							0.64				0.54			0.73

[0081] 表 3 中的数据表明,对于配方 1 和 2,当 a) 包括液态烃、二异丁酸酯和增塑剂在内的所有液体组分

的重均希尔德布兰德参数与 b) 聚氯乙烯的溶度参数的差值在本发明的

0.6-1 的范围内时,增塑溶胶的粘度在可用的范围内。

[0082] 对于对照 A,PVC 的溶度参数 (SP) 与液体的重均 SP 值的差异为 0.54,在本发明的范围以下,表明液体组分的组合与聚氯乙烯太过相容。由于聚合物和液体组分之间的相容性增加,导致聚合物颗粒溶胀,从而可以观察到增塑溶胶的粘度明显升高。

[0083] 实施例 2

[0084] 混溶性评价给出以下结果。

[0085] 混溶性评价

[0086]

	邻苯二甲酸丁基苄基酯	二苯甲酸二甘醇酯和二苯甲酸双丙甘醇酯的掺混物	混合烷基苯和正烷烃掺混物	脂环族化合物和混合烷烃掺混物	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	溶液
溶液 1	30		18			混溶
溶液 2		30	18			非混溶
溶液 3		30	18		3	混溶
溶液 4		30		18		非混溶
溶液 5		30		18	12	混溶