



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103146095 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 12

(21) 申请号 201310067203. 8

(22) 申请日 2006. 11. 13

(30) 优先权数据

11/273, 663 2005. 11. 14 US

(62) 分案原申请数据

200680046906. 0 2006. 11. 13

(71) 申请人 ISP 投资有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 H·凯坦

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张海涛 于辉

(51) Int. Cl.

C08L 27/06 (2006. 01)

C08K 5/3415 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

增塑的 PVC 组合物

(57) 摘要

本发明提供 PVC 聚合物的稳定的、增塑的组合物, 包括足以使所述 PVC 增塑成柔性状态的量为 5-400phr 的 C₄-C₃₀直链、支链或环状的烷基吡咯烷酮。

1. 一种增塑 PVC 聚合物的方法,包括在所述 PVC 中以 5-400phr 的量加入 C_4-C_{30} 直链、支链或环状的烷基吡咯烷酮,所述量足以使所述聚合物增塑成肖氏 A 级硬度值小于 100 的柔性状态。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述量至少是 10phr。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述量是 10-100phr。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基吡咯烷酮是 C_6-C_{20} 烷基吡咯烷酮。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基吡咯烷酮是 C_6-C_{20} 环状的烷基吡咯烷酮。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基吡咯烷酮是直链 C_8 烷基吡咯烷酮。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基吡咯烷酮是直链 C_{12} 烷基吡咯烷酮。

8. 一种通过权利要求 1 的方法得到的 PVC 产品,其为压延片、增塑溶胶、泡沫、分散体、薄膜、侧线、管线或管材状。

增塑的 PVC 组合物

[0001] 本申请是申请日为 2006 年 11 月 13 日申请号为 200680046906.0 的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及增塑的 PVC 组合物,更具体地说,涉及稳定的增塑的 PVC 组合物,所述组合物包括 C_4 - C_{30} 烷基吡咯烷酮,其量足以使 PVC 增塑并为 PVC 赋予柔性、柔软度、延展性和较低的熔融温度。

背景技术

[0003] 众所周知,现有技术向 PVC 中加入称为增塑剂的一些有机化合物从而赋予 PVC 所需性能如柔性、柔软度、良好手感和易加工性、延展性和较低的熔融温度 [Encyclopedia of PVC Vol. 1 and 2, L. I. Nass (1976)]。增塑剂通过溶解在 PVC 中起作用,降低聚合物链之间的内聚能密度并降低 PVC 中存在的卤原子所施加的极性力。就对于 PVC 起有效增塑剂作用的任何有机化合物而言,它 (a) 必需与 PVC 高度混溶, (b) 必需具有极性基团和 (c) 在其有效使用期内必需具有低的从聚合物扩散和移出的趋势。此外,增塑剂不能引起 PVC 着色,应无毒、无色、具有低的挥发性并且在 PVC 与增塑剂的混合和组合的温度下热稳定。

[0004] 已报道许多有机化合物可以作为 PVC 的有效增塑剂。它们包括邻苯二甲酸酐与具有 4-15 个碳原子的脂族醇 (直链 / 支链) 的酯、环氧化大豆油、偏苯三酸的酯、磷酸酯、苯甲酸和柠檬酸的酯和卤代烃。通过将二醇与己二酸或癸二酸缩合制得的较高分子量的聚酯 (800-6000) 也用作增塑剂。其中,由于邻苯二甲酸酯基增塑剂与 PVC 的兼容性优异、容易熔融和全面所需的性能,因此它们被最广泛地使用。

[0005] 然而,邻苯二甲酸酯不是没有缺点。已报道邻苯二甲酸二辛酯是引起鼠的肝癌的致癌源。它们的低分子量使得它们能够快速扩散到 PVC 外面并在玻璃和其它透明表面上引起“灰雾”(雾状沉积)。它们还容易被有机溶剂提取,使它们不适宜用于需要接触溶剂的领域。

[0006] 增塑剂领域的现有技术的代表有下面美国专利和公开的申请:5,777,014; 6,118,012; 6,706,815; 2004/0001948 和 2004/0198909。

[0007] 美国专利 5,294,644 公开了对活性有机化合物如农用化学物质和药物具有特别有效的表面活性剂活性的表面活性内酰胺。这些内酰胺还具有许多其它感兴趣的性能,包括抗静电、抗阻塞和润滑性能。这些内酰胺的特定用途是它们能够形成水不溶性农用化学物质的稳定的乳液浓缩物。

[0008] 因此,本发明的一个目的是赋予 PVC 长效增塑从而给 PVC 组合物赋予柔性、柔软度、延展性和 / 或较低的熔融温度。

[0009] 其另一目的是提供用作例如薄膜、侧线 (siding)、薄片、管线和管材以及压延片、增塑溶胶、泡沫和分散体的形式应用的这些增塑的 PVC 组合物。

发明内容

[0010] PVC 聚合物的稳定的、增塑的组合物,其包括足以将所述 PVC 增塑成柔性状态的量为 5-400phr (相对于每 100 份橡胶的份数) 的 C_4 - C_{30} 直链、支链或环状的烷基吡咯烷酮。

[0011] 优选,该组合物包括 C_6 - C_{20} 烷基吡咯烷酮,其量为至少 5phr,优选 5-400phr,最优选 10-100phr。其中优选使用室温下为液体的 C_8 - C_{12} 烷基吡咯烷酮。

[0012] 本发明的组合物提供了特征在于肖氏 A 级硬度值 <100 至 <10 (半硬至非常有柔性) 的 PVC 产品。

[0013] 单独含有 C_4 - C_{30} 烷基吡咯烷酮的增塑组合物的本发明的 PVC 产品,或者组合有一种或多种主要或次要增塑剂的含有 C_4 - C_{30} 烷基吡咯烷酮的增塑组合物的本发明的 PVC 产品,合适地可以是薄膜、侧线、管线或管材等中的压延片、增塑溶胶、泡沫或分散体的形式。

[0014] 发明详述

[0015] 用作 PVC 组合物的增塑剂的合适的烷基吡咯烷酮是 C_4 - C_{30} 直链、支链或环状的烷基吡咯烷酮,优选包括环己基吡咯烷酮的 C_6 - C_{20} 烷基吡咯烷酮,并且最优选室温下为液态,例如直链 N-辛基 (C_8) 吡咯烷酮 (NOP) 和直链 N-十二烷基 (C_{12}) 吡咯烷酮 (NDP),它们可以分别以 International Specialty Products (ISP) 销售的 Surfadone® LP-100 和 300 商购获得。这些 C_8 和 C_{12} 烷基吡咯烷酮的有效量是 PVC 的至少 5phr,优选 5-400phr,最优选 10-100phr。该量足以将 PVC 增塑成柔性状态。可以使用具有一种或多种主要或次要增塑剂的混合物。该量的增塑剂合适地形成用于例如薄膜、侧线、管线或管材的各种形状例如压延片、增塑溶胶、泡沫和分散体的有益增塑的 PVC,从而赋予 PVC 柔性、柔软度、延展性和较低的熔融温度。

具体实施方式

[0016] 下面的实施例更具体地描述本发明。

[0017] 实施例 1

[0018] 下表 1 给出了本发明的典型 PVC 配方。

[0019] 表 1

	添加剂	实施例编号 加入量(phr)			
		1	2	3	4
[0020]	VESTOLIT® B 7021* (PVC)	100	100	100	100
	VESTINOL® 9** (DINP)	60			
	Surfadone® LP 100 (NOP)			60	
	Surfadone® LP 300 (NDP)				60

[0021] * Vestolit® B7021 (Vestolit Corp./Marl, Germany) 是 K 值为 70 的 S-PVC。

[0022] ** Vestinol® 9 是邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)。

[0023] A. 使用表 1 的组合物制备压延片

[0024] 与 DINP 相比,具有上面 NOP 和 NDP 配方的压延片更柔软和更透明。具有 NOP 的薄片最柔韧;大致是具有 DINP 的薄片的柔软度的 2 倍。同样 DINP/NOP (3:1) 和 DINP/NDP (3:1) 的混合物比以相同用量 (60phr) 仅有 DINP 的制得更柔韧的薄片。

[0025] B. 增塑溶胶

[0026] NOP 和 NDP 都增加显示开始胶凝化时增塑溶胶的粘度,并降低其胶凝温度,增加其胶凝。较高级的烷基吡咯烷酮更适用于为增塑溶胶获得长的敞开时间。

[0027] C. 泡沫

[0028] 使用下表 2 所示的下面配方。

[0029] 表 2

	实施例编号 加入量(phr)					
	1	2	3	4	5	6
添加剂						
VESTOLIT® B 7021	100	100	100	100	100	100
VESTINOL® 9	57	52	47	52	47	42
Surfadone® LP 100		5	10			
Surfadone® LP 300				5	10	15
Porofor ADC/L-C2* (1:1)	6	6	6	6	6	6
Lankromark LZK 125**	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0031] *Profor ADC/L-C2 是基于偶氮二碳酰胺的发泡剂。

[0032] **Lankomark LZK125 是混合的金属盐稳定剂。

[0033] 用这些配方在 200°C 下进行发泡。所得泡沫密度 (g/cm^3 , y-轴) 相对发泡时间 (s, x-轴), 结果显示加入 C_8 或 C_{12} 烷基吡咯烷酮比 DINP 产生较高泡沫密度和较大稳定性的泡沫。组合物中加入大量的 NOP 和 NDP 使得表面更均匀并且更光滑。

[0034] D. 分散体

[0035] 2-8%NOP 或 NDP 的含水 PVC 分散体将最低成膜温度 (MFT) 从 14°C 降低至 2°C, 其是显著降低并且是需要的结果。

[0036] 实施例 2

[0037] N-十二烷基 -2- 吡咯烷酮的增塑效果

[0038] 使用下表 3 所示的下面组合物:

[0039] 表 3

[0040]		实施例编号 加入量(phr)			
		1	2	3	4
	添加剂				
	SOLVIN® 271 PC*	100	100	100	100
	VESTINOL® 9	60			
	Surfadone® LP 300		20	40	60
	Baerostab® CT 9156X**	2.5	2.5	2.5	2.5

[0041] *Solvin271PC 是 K 值为 71 的 S-PVC。

[0042] **Baerostab CT9156X 是 Ca/Zn 稳定剂。

[0043] 测定这些组合物的压延片的肖氏 A 级硬度、拉伸强度、断裂伸长率、和 1d 和 7d(天)后的吸水率。

[0044] 表 4

[0045]

实施例	肖氏 A 级 硬度 *	拉伸强度性质** (N/mm ²)	断裂伸长率*** (mm)	吸水率(%)	
				1d	7d
1	77	20.0	136	0.14	0.19
2	96	23.5	79	0.14	0.18
3	77	11.8	94	0.43	0.67
4	63	6.8	117	0.88	1.15

[0046] *测定方法 ASTM D-2240

[0047] **测定方法 ASTM D-412

[0048] ***测定方法 ASTM D-42

[0049] 表 4 中结果显示含有 40phr NDP 的本发明配方得到等于 60phr Vestinol9(DINP) 的肖氏 A 级硬度值,即 NDP 比 DINP 在获得所需柔性 PVC 方面有效得多。

[0050] 实施例 3

[0051] A. 胶凝温度降低

[0052] 在 NOP 和 NDP 增塑的 PVC 组合物中,PVC 在 450℃或更低下发生胶凝。

[0053] B. 胶凝速度增加

[0054] 用 NOP 和 NDP 增塑的 PVC 更快地发生增塑和胶凝,因此增加产率。

[0055] C. 弹性

[0056] NDP 以比其它增塑剂低得多的用量更有效地制得高弹性 PVC。在 PVC(K70) 中使用 100phr NDP,可以获得 40 的肖氏 A 级硬度。

[0057] 本发明组合物可以有效地用于如下用途:电线和电缆的绝缘和护套;游泳池、池塘、填埋场、灌溉沟渠的衬垫;水床的护板;织物涂胶;地毯背衬;汽车部件如仪表板、门板、臂扶手和其它;汽车底部涂层;瓷砖;壁覆盖物;地板;包装薄膜;传送带;防水油布;屋顶

接缝膜 (roofing membrane) ; 电线插头和接线 ; 可充气帐篷 ; 玩具 ; 橡胶软管 ; 管线和管材 ; 农用薄膜 ; 冰箱和冷库垫圈 ; 鞋底和鞋帮、靴 ; 用现有技术之一如压延、挤出制得的鱼饵、增塑溶胶、泡沫、分散体。

[0058] 尽管具体参考其特定实施方案描述了本发明, 但是应理解在该技术领域内可以进行改变和改进。