



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105874005 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(21)申请号 201480072137.6

(22)申请日 2014.12.23

(30)优先权数据

14155971.6 2014.02.20 EP

61/923,342 2014.01.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/079226 2014.12.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/101569 EN 2015.07.09

(71)申请人 塔吉特GDL公司

地址 卢森堡朗茨维勒

(72)发明人 迭戈·戈尔丁 多米尼克·罗伯特

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

代理人 康艳青 姚开丽

(51)Int.Cl.

C08L 27/06(2006.01)

C08K 5/101(2006.01)

C08K 5/12(2006.01)

C08J 3/18(2006.01)

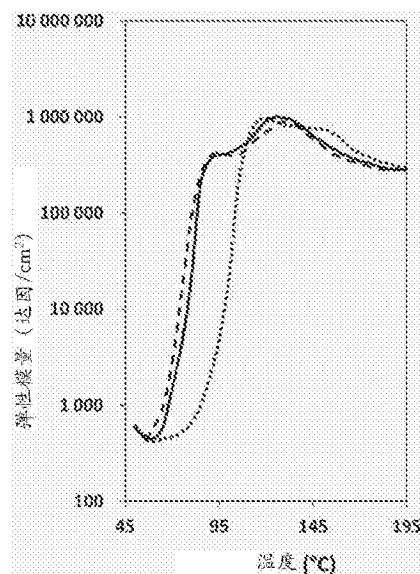
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

改进的无邻苯二甲酸酯的聚氯乙烯增塑溶胶组合物

(57)摘要

本发明涉及用于生产具有低的挥发性有机化合物排放的装饰性表面覆盖物、特别是地板和墙壁覆盖物的改进的无邻苯二甲酸酯的聚氯乙烯增塑溶胶组合物,涉及一种用于制备所述无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶的方法并且涉及一种用于生产所述表面覆盖物的方法。



1. 一种用于展现出低VOC(挥发性有机化合物)排放的装饰性表面覆盖物的无邻苯二甲酸酯的基于PVC的增塑溶胶组合物,所述组合物包含从10至200份,优选从20至150份/100份的聚氯乙烯的增塑剂共混物,该共混物包含以下重量份的成分:

-从5至190份、优选从10至160份、更优选从15至130份、最优选从15至75份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂,其特征在于在澄清点处的包括在130℃与200℃之间、优选130℃与160℃之间的溶液温度,以及在25℃下小于 $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg的蒸气压力;

-从1至100份、优选从3至80份、更优选从5至60份、最优选从5至50份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂,其特征在于在澄清点处的小于130℃、优选包括在70℃与129℃之间的溶液温度,以及在25℃下小于 10^{-1} mm Hg的蒸气压力;

该一种或多种主和辅助增塑剂的溶液温度是根据DIN 53408在具有71的K值的悬浮液PVC上测量的;该一种或多种主和辅助增塑剂的蒸汽压力是根据ASTM E1194-07测量的,

该一种或多种主和辅助增塑剂的蒸汽压力是根据ASTM E1194-07测量的

其中

所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂的含量与所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂的含量的比率包括在0.1与10之间,优选在0.5与7.5之间,以便使在所述一种或多种主增塑剂单独存在下由所述增塑溶胶展现出的胶凝温度降低至少5℃。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂的特征在于包括在200与1000g.mol⁻¹之间、优选在350与800g.mol⁻¹之间的分子量并且其中所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂的特征在于包括在150与600g.mol⁻¹之间、优选在200与450g.mol⁻¹之间的分子量。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂的特征在于在20℃下包括在5与200mPa.s之间、优选在10与150mPa.s之间的动态粘度并且其中所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂的特征在于在20℃下包括在1与150mPa.s之间、优选在5与120mPa.s之间的动态粘度。

4. 根据以上权利要求中任一项所述的组合物,其中该一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂的特征在于在25℃下小于 10^{-5} mm Hg、优选小于 $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg的蒸汽压力并且其中所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂的特征在于在25℃下小于 10^{-2} mm Hg、优选小于 10^{-3} mm Hg、更优选小于 10^{-4} mm Hg的蒸汽压力。

5. 根据以上权利要求中任一项所述的组合物,其中所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂选自下组,该组由以下各项组成:环己烷二羧酸的烷基酯,脂肪族二羧酸的二烷基酯和芳香族二-、三-、或四-羧酸,除了邻苯二甲酸外,的烷基酯。

6. 根据以上权利要求中任一项所述的组合物,其中所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂选自下组,该组由以下各项组成:芳香族二酸的低级烷基酯、苯甲酸酯、柠檬酸酯、磷酸酯、和磺酸酯。

7. 根据以上权利要求中任一项所述的组合物,包含100份的聚氯乙烯、5至190份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂、1至100份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂、最高达250份的填充剂、最高达7份的稳定剂、最高达5份的环氧化的植物油以及最高达100份的选自下组的其他组分,该组由以下各项组成:降粘剂、发泡剂、液体喷射剂、抗静电剂、阻燃剂、染料、颜料、润滑剂和加工助剂。

8. 用于制备根据以上权利要求1至7中任一项所述的无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶的方法,该方法包括以下步骤:

a)共混100份的聚氯乙烯,5至190份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的增塑剂以形成一种增塑溶胶;

b)使用呈动态振荡模式的流变仪以受控的加热速率确定该步骤a)的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶和视为参考的基于邻苯二甲酸酯的增塑溶胶的胶凝/熔化特征曲线之间的差异;

c)通过将从1至100份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂逐渐添加至该步骤a)的增塑溶胶中将该步骤a)的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶的胶凝/熔化特征曲线调节到该视为参考的基于邻苯二甲酸酯的增塑溶胶的胶凝/熔化特征曲线。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中该步骤a)的增塑溶胶进一步包含最高达250份的填充剂、最高达7份的稳定剂、最高达5份的环氧化的植物油以及最高达100份的选自下组的其他组分,该组由以下各项组成:降粘剂、发泡剂、液体喷射剂、抗静电剂、阻燃剂、染料、颜料、润滑剂和加工助剂。

10. 用于制备具有根据权利要求1至7所述的无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶组合物的装饰性表面覆盖物的方法,该方法包括以下步骤:

a)供应一个背衬层;

b)使该背衬层与根据权利要求1至7中任一项所述的组合物接触;

c)在包括在130°C与200°C之间的温度下胶凝所述组合物。

11. 根据权利要求10所述的方法,该方法包括以下附加步骤:

d)在该步骤c)的胶凝了的层上印刷一种图案;

e)使该步骤d)的印刷过的胶凝了的PVC层与一个保护性磨损层接触。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中该保护性磨损层是一个聚氯乙烯层、聚氨酯层或在顶上具有聚氨酯层的聚氯乙烯层。

13. 从加工根据权利要求1至7中任一项所述的无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶组合物获得的装饰性表面覆盖物、特别是地板或墙壁覆盖物,所述表面覆盖物具有在28天之后根据一种基于ISO 16000-6、ISO 16000-9或ISO 16000-10的测试方法测量的低于100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的TVOC(总挥发性有机化合物)排放,优选低于10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的VOC(挥发性有机化合物)排放,其中该VOC排放是等于该TVOC(总挥发性有机化合物)排放、SVOC(半挥发性有机化合物)排放和甲醛排放的总和。

改进的无邻苯二甲酸酯的聚氯乙烯增塑溶胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产具有低的挥发性有机化合物排放的装饰性表面覆盖物、特别是地板和墙壁覆盖物的改进的无邻苯二甲酸酯的聚氯乙烯增塑溶胶组合物。本发明进一步涉及一种用于制备所述无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶的方法并且涉及一种用于生产所述表面覆盖物的方法。

背景技术

[0002] 增塑剂已经用于加工聚氯乙烯持续了数十年。增塑剂是在聚合物加工中使用的并且改进可加工性、柔性和可伸展性的添加剂。用于生产柔性聚氯乙烯的增塑剂主要是邻苯二甲酸酯,如通用产品邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)。

[0003] 最近,置于增塑剂上的要求已经关于性能和对人类和环境的非毒性变得更严格。邻苯二甲酸酯的使用受制于源自法律要求的连续增加的限制。因此,对于邻苯二甲酸酯增塑剂的无邻苯二甲酸酯的替代物存在需要。将基于邻苯二甲酸酯的增塑剂替换为无邻苯二甲酸酯的增塑剂是强制的并且已经是许多技术出版物和专利文献的主题。

[0004] 欧洲专利申请EP 1983024 A1提出一种用于加工塑料例如聚氯乙烯的具有低溶液温度和低挥发性的增塑剂共混物。该增塑剂共混物由包含芳香族的三-和四-羧酸的苄基烷基酯的酯混合物组成。

[0005] 欧洲专利申请EP 2039718 A1描述了基于芳基烷基磺酸酯和二醇二苯甲酸酯的增塑剂混合物。这些增塑剂混合物的具体特性是低挥发性。

[0006] 欧洲专利申请EP 2404962 A1提供了一种用于加工塑料例如聚氯乙烯的无邻苯二甲酸酯的增塑剂混合物,该混合物包含按重量计5%至95%的芳基烷基磺酸酯以及按重量计从95%至5%的具有C9或C10一元醇的苯甲酸酯。该增塑剂共混物提供了比单独使用的单独的组分更短的胶凝时间。

[0007] 欧洲专利申请EP 2145914 A1披露了一种用于聚氯乙烯的增塑剂共混物,该共混物包含按重量计5%至50%的三乙酸甘油酯和按重量计从50%至95%的一种或多种具有小于180℃的在聚氯乙烯中的溶液温度的增塑剂,其是一种选自下组的无邻苯二甲酸酯的增塑剂,该组由以下各项组成:苯甲酸的烷基酯,脂肪族二羧酸的二烷基酯,脂肪族二羧酸和脂肪族二-、三-和四醇的聚酯,柠檬酸的三烷基酯,柠檬酸的乙酰化的三烷基酯,甘油酯,单-、二-、三-或聚亚烷基二醇的苯甲酸二酯,三羟甲基丙烷酯,环己烷二羧酸的二烷基酯,对苯二甲酸的二烷基酯,偏苯三酸的三烷基酯,磷酸的三芳基酯,磷酸的二芳基烷基酯,磷酸的三烷基酯和/或烷烃磺酸的芳基酯。

[0008] 欧洲专利申请EP 1415978 A1和EP 1354867 A1披露了分别地同分异构的癸基苯甲酸酯和同分异构的壬基苯甲酸酯与邻苯二甲酸二烷基酯、己二酸二烷基酯或环己烷二羧酸的增塑剂混合物的用途。

[0009] 美国专利申请2007/0027242披露了一种用于聚氯乙烯的增塑剂混合物,该混合物

包含具有C10醇组分的脂肪族的或芳香族的二-或三羧酸的至少一种酯并且包含具有C7醇组分的脂肪族的或芳香族的二-或三羧酸的至少一种酯,其中该脂肪族的或芳香族的二-或三羧酸选自下组,该组由以下各项组成:柠檬酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、以及偏苯三酸。

[0010] 欧洲专利申请EP 2231763 A1披露了一种组合物,该组合物包含可增塑的聚合物如聚氯乙烯、至少一种选自环己烷羧酸的酯类的缓慢熔化增塑剂以及至少一种选自下组的快速熔化增塑剂,该组由以下各项组成:苯甲酸异癸酯、苯甲酸异壬酯、苯甲酸2-乙基己酯、苯甲酸异辛酯、苯甲酸二-2-丙基庚酯、对苯二甲酸二丁酯、二丙二醇的二苯甲酸酯、二乙二醇的二苯甲酸酯、环己酸盐的C4-C7脂肪醇酯、乙酰基三丁基柠檬酸酯、乙酰基三己基柠檬酸酯、丁酰基三丁基柠檬酸酯以及它们的混合物。披露了一种用于聚氯乙烯的增塑剂共混物,包含环己烷羧酸酯和其他非-邻苯二甲酸酯增塑剂。

[0011] 德国专利DE 1962500披露了一种基于烷基苯甲酸酯和琥珀酸二酯的增塑剂共混物。包含该增塑剂共混物的最终柔性的-聚氯乙烯产品展现出优异的耐污值。

[0012] 美国专利7,973,194披露了一种用于聚氯乙烯增塑溶胶的高溶剂化增塑剂共混物,该共混物包含1,4-环己烷二羧酸的二丁基酯、二苄基酯和丁基苄基酯的混合物。

[0013] 美国专利申请2009/0281220涉及包含聚(三亚甲基醚)二醇的单羧酸酯(单酯和/或二酯)的增塑剂以及它们在增塑各种各样的基础聚合物例如聚氯乙烯中的用途。聚(三亚甲基醚)二醇酯可以与其他已知的酯增塑剂例如像合成酯以及天然酯共混。

[0014] 美国专利申请2008/0242895涉及聚酮化合物及其至少部分氢化的产物作为用于聚合物如聚氯乙烯的增塑剂。该聚合物进一步包含至少一种选自邻苯二甲酸酯、己二酸酯、偏苯三酸酯、环己酸酯、环己烷二羧酸酯、以及苯甲酸酯的增塑剂化合物。

[0015] 国际专利申请W0 2013/048775披露了一种用于生产聚氯乙烯干共混物组合物的方法,该方法包括混合聚氯乙烯、无邻苯二甲酸酯的生物基增塑剂以及填充剂。该生物基增塑剂包含一种环氧化的甘油三酯液体和环氧化的脂肪酸C1-C14酯的共混物。

[0016] 美国专利7,071,252披露了一种非水性增塑溶胶组合物,该组合物包含至少一种有机聚合物、至少一种主增塑剂以及至少一种选自下组的辅助增塑剂,该组由以下各项组成:衍生自二元醇和芳香族单羧酸的单酯;其中所述主增塑剂选自下组,该组由以下各项组成:二乙二醇二苯甲酸酯、三乙二醇二苯甲酸酯和二丙二醇二苯甲酸酯并且所述辅助增塑剂的至少一部分是相应的单酯并且所有单酯的总和构成所述主和辅助增塑剂的总重量的从5至20。所述辅助增塑剂的浓度是足以在保持与所述增塑溶胶相容的同时降低由所述增塑溶胶在所述主增塑剂单独存在下展现出的粘度。

[0017] 欧洲专利EP 2045286 B1披露了改进的聚氯乙烯组合物,这些组合物包含环己烷多元羧酸的酯和一种或多种其他增塑剂的共混物,其中该其他增塑剂是一种快速熔化增塑剂,选自二乙二醇二苯甲酸酯、邻苯二甲酸丁苄酯、二丙二醇二苯甲酸酯、芳香族磺酸酯如十五烷基磺酸的苯基或甲基酯、柠檬酸酯、磷酸三-2乙基己酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸2乙基己基异癸基酯和磷酸2-二-乙基己基苯基酯。

[0018] 国际专利申请W0 2013/004265披露了一种包含至少一种非基于邻苯二甲酸酯的增塑剂和至少一种基于柠檬酸酯的增塑剂的聚氯乙烯组合物,所述基于柠檬酸酯的增塑剂选自下组,该组由以下各项组成:柠檬酸三乙酯、乙酰基三乙基柠檬酸酯、柠檬酸三丁酯、乙

酰基三丁基柠檬酸酯以及乙酰基三2-乙基己基柠檬酸酯。

[0019] 迄今为止现有技术中描述的无邻苯二甲酸酯的聚氯乙烯组合物不令人满意地满足对于在尤其适配为用于生产装饰性表面覆盖物、并且特别是地板或墙壁覆盖物的加工中的快速加工和/或减少的能量消耗的要求。另外,从加工这些无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶获得的产品不呈现出足够降低的挥发性有机化合物(VOC)释放。

[0020] 不质疑现有技术系统的相关优势,然而,明显的是对于改进的无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶、特别是不显示任何现有缺点的无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶仍然存在需要。

发明内容

[0021] 本发明的目的是提供用于不呈现出现有技术系统的缺点的PVC增塑溶胶的无邻苯二甲酸酯的增塑剂共混物,换言之,提供用于具有良好的胶凝特性的聚氯乙烯增塑溶胶的无邻苯二甲酸酯的增塑剂共混物,其中这些配制品允许在加工时的快速加工和/或减少的能量消耗。

[0022] 本发明的另一个目的是提供用于展现出低挥发性有机化合物(VOC)释放的装饰性表面覆盖物的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶配制品以及一种用于生产此类表面覆盖物的方法。

[0023] 发明概述

[0024] 按照技术领域的常规惯例,组合物的不同成分的比例以重量份指示,为简洁起见在下文中简称为“份”。本发明披露了一种用于展现出低的(减少的)VOC排放的装饰性表面覆盖物的无邻苯二甲酸酯的基于PVC的增塑溶胶组合物,所述组合物包含从10至200份、优选从20至150份/100份的聚氯乙烯的增塑剂共混物,该共混物包含:

[0025] -从5至190份、优选从10至160份、更优选从15至130份、最优选从15至75份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂,其特征在于在澄清点处的包括在130℃与200℃之间、优选130℃与160℃之间的溶液温度,以及在25℃下小于 $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg的蒸气压力;

[0026] -从1至100份、优选从3至80份、更优选从5至60份、最优选从5至50份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂,其特征在于在澄清点处的小于130℃、优选包括在70℃与129℃之间的溶液温度,以及在25℃下小于 10^{-1} mm Hg的蒸气压力;

[0027] 该一种或多种主和辅助增塑剂的溶液温度是根据DIN 53408在具有71的K值的悬浮液PVC上测量的;该一种或多种主和辅助增塑剂的蒸汽压力是根据ASTM E1194-07测量的,

[0028] 该一种或多种主和辅助增塑剂的蒸汽压力是根据ASTM E1194-07测量的

[0029] 其中

[0030] 所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂的(重量)含量与所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂的(重量)含量的比率包括在0.1与10之间,优选在0.5与7.5之间,以便使在所述一种或多种主增塑剂单独存在下由所述增塑溶胶展现出的胶凝温度降低至少5℃。

[0031] 本发明的优选的实施例披露了一个或多个以下特征:

[0032] -所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂的特征在于包括在200与

1000g.mol⁻¹之间、优选在350与800g.mol⁻¹之间的分子量；

[0033] -所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂的特征在于包括在150与600g.mol⁻¹之间、优选在200与450g.mol⁻¹之间的分子量；

[0034] -所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂的特征在于在20℃下包括在5与200mPa.s之间、优选在10与150mPa.s之间的动态粘度；

[0035] -所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂的特征在于在20℃下包括在1与150mPa.s之间、优选在5与120mPa.s之间的动态粘度；

[0036] -所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂的特征在于在25℃下小于10⁻⁵mm Hg、优选小于5.10⁻⁶mm Hg的蒸汽压力；

[0037] -所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂的特征在于在25℃下小于10⁻²mm Hg、优选小于10⁻³mm Hg、更优选小于10⁻⁴mm Hg的蒸汽压力；

[0038] -所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂是选自下组，该组由以下各项组成：环己烷二羧酸的烷基酯，脂肪族二羧酸的二烷基酯和芳香族二-、三-、或四-羧酸(除了邻苯二甲酸外)的烷基酯；

[0039] -所述一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂选自下组，该组由以下各项组成：芳香族二酸的低级烷基酯、苯甲酸酯、柠檬酸酯、磷酸酯、和磺酸酯；

[0040] -该无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶组合物包含100份的聚氯乙烯、5至190份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂、1至100份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂、最高达250份的填充剂、最高达7份的稳定剂、最高达5份的环氧化的植物油以及最高达100份的选自下组的其他组分，该组由以下各项组成：降粘剂、发泡剂、液体喷射剂(liquid kicker)、抗静电剂、阻燃剂、染料、颜料、润滑剂和加工助剂；

[0041] 本发明进一步披露了一种用于制备无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶的方法，该方法包括以下步骤：

[0042] a)共混100份的聚氯乙烯，5至190份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的增塑剂以形成一种增塑溶胶；

[0043] b)使用呈动态振荡模式的流变仪以受控的加热速率确定该步骤a)的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶和视为参考的基于邻苯二甲酸酯的增塑溶胶的胶凝/熔化特征曲线(profile)之间的差异；

[0044] c)通过将从1至100份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂逐渐添加至该步骤a)的增塑溶胶中将步骤a)的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶的胶凝/熔化特征曲线调节到该视为参考的基于邻苯二甲酸酯的增塑溶胶的胶凝/熔化特征曲线；

[0045] 在根据本发明用于制备增塑溶胶的方法的一个优选的实施例中：

[0046] -该步骤a)的增塑溶胶进一步包含最高达250份的填充剂、最高达7份的稳定剂、最高达5份的环氧化的植物油以及最高达100份的选自下组的其他组分，该组由以下各项组成：降粘剂、发泡剂、液体喷射剂、抗静电剂、阻燃剂、染料、颜料、润滑剂和加工助剂；

[0047] 本发明进一步披露了一种用于使用根据本发明的无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶制备装饰性表面覆盖物的方法，该方法包括以下步骤：

[0048] a.供应一个背衬层；

[0049] b.使该背衬层与根据权利要求1至7中任一项所述的组合物接触；

- [0050] c.在包括在130℃与200℃之间的温度下胶凝所述组合物；
- [0051] 在一个优选实施例中，该用于制备装饰性表面覆盖物的方法包括以下附加步骤：
- [0052] d.在步骤c)的胶凝了的层上印刷一种图案
- [0053] e.使步骤d)的印刷过的胶凝了的PVC层与一个保护性磨损层接触；
- [0054] 该用于制备装饰性表面覆盖物的方法的优选实施例披露了一个或多个以下特征
- [0055] -该保护性磨损层是一个聚氯乙烯层、聚氨酯层或在顶上具有聚氨酯层的聚氯乙烯层；
- [0056] -从加工该无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶组合物获得的该装饰性表面覆盖物、特别是地板或墙壁覆盖物具有在28天之后根据一种基于ISO 16000-6、ISO 16000-9或ISO 16000-10的测试方法测量的低于 $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的总挥发性有机化合物(TVOC)排放，优选低于 $10\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的挥发性有机化合物(VOC)排放(TVOC排放、半挥发性的挥发性有机化合物(SVOC)排放和甲醛排放的总和)。

附图说明

[0057] 图1表示分别使用PVC/邻苯二甲酸二异壬酯(实线)、PVC/无邻苯二甲酸酯的主增塑剂(点划线)和PVC/无邻苯二甲酸酯的主+辅助增塑剂(短划线)制成的增塑溶胶的胶凝和熔化的粘弹性特征曲线。

具体实施方式

[0058] 本发明的目的是提供改进的无邻苯二甲酸酯的聚氯乙烯增塑溶胶组合物，这些组合物旨在用于装饰性表面覆盖物、特别是地板和墙壁覆盖物，具有与现今的优化的基于邻苯二甲酸酯的增塑溶胶的胶凝/熔化特性可比较的或更好的胶凝/熔化特性，允许从加工所述增塑溶胶获得的装饰性表面覆盖物具有降低的VOC释放，所述VOC释放是优选地低于 $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、更优选低于 $10\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，在标准化条件下测量的。

[0059] 我们已经发现这个目的通过包含10至200份的增塑剂共混物/100份的PVC的PVC增塑溶胶得以实现，所述共混物包含从5至190份的一种或多种特定的主增塑剂和从1至100份的一种或多种特定的辅助增塑剂。

[0060] 增塑溶胶是一种由聚氯乙烯和增塑剂的混合物组成的任选地含有不同的添加剂的流体或糊剂。增塑溶胶被用来产生聚氯乙烯层，其然后被熔化成柔性聚氯乙烯物品。增塑溶胶典型地包含15至200份的增塑剂/100份的聚氯乙烯。

[0061] 增塑溶胶通常由已经通过乳液聚合或微悬浮液聚合生产的聚氯乙烯制成。该增塑溶胶可以由聚氯乙烯的制造商或配料员生产并且以流体形式运送至使用者。可替代地，该增塑溶胶可以由使用者生产。

[0062] 对于通过悬浮液聚合制备的PVC，将氯乙烯单体在搅拌下在小心控制的温度和压力下悬浮在水中。该批次还将含有悬浮剂以及引发剂。在完全聚合之后，将该批次排放到一个汽提器其中未反应的单体被去除。最后，将悬浮液洗涤并且干燥以获得该悬浮液聚氯乙烯。典型的悬浮液聚合的聚氯乙烯由具有在80至200微米范围内的尺寸附聚颗粒组成。粒度在1与40微米之间的聚氯乙烯可以通过微悬浮液聚合生产。

[0063] 对于通过乳液聚合制备的PVC，该氯乙烯单体被乳化在水中，这样使得该聚合产生

胶乳颗粒。在乳液聚合中水与氯乙烯单体的比率大于在悬浮液聚合中水与氯乙烯单体的比率。乳液聚合的聚氯乙烯也由附聚颗粒组成,但这些颗粒总体上小于悬浮液聚合的聚氯乙烯的颗粒。典型地,乳液聚氯乙烯的附聚颗粒具有在15至20微米的范围内的粒度。乳液聚合的聚氯乙烯总体上在增塑溶胶的生产中使用,这些增塑溶胶在其中该增塑溶胶被涂覆到基底上并且然后通过加热熔化的涂覆操作中使用。

[0064] 不同形式的聚氯乙烯被用于不同的应用中。一个重要的特性是该聚合物的平均分子量。被称为“K值”的因子被用于指示聚氯乙烯的平均分子量。该K值是如使用Ubbelohde粘度计测量的在25℃下的聚氯乙烯在环己酮中的按重量计0.005%溶液的粘度。该K值是德国标准DIN 53726。

[0065] 聚氯乙烯的K值影响增塑的聚氯乙烯组合物的熔化温度和胶凝速率。典型地,K值越高,机械特性越好,但是可流动性越低。

[0066] 乳液和微悬浮液聚合的聚氯乙烯优选用于其中要求增塑的聚氯乙烯的良好流动的应用诸如刮涂法,如在地板或墙壁覆盖物的制造中使用的。对于刮涂法,65至90的K值是优选的。

[0067] 该一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂的特征在于在澄清点处包括在130℃与200℃之间、优选在130℃与160℃之间的溶液温度。

[0068] 该一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂的特征在于在澄清点处小于130℃、优选在70℃与129℃之间的溶液温度。

[0069] 溶液温度是以下的温度,在该温度下从聚氯乙烯分散体在增塑剂中形成均相(L.Meier:“软化剂(Weichmacher)”[“增塑剂”],在R.Gachter,H.Mueller(编辑):Taschenbuch der Kunststoffadditive[塑料添加剂手册(Plastics additives handbook)],第3版,第361-362页,汉瑟出版社(Hanser Verlag),慕尼黑1990)。具有低溶液温度的增塑剂允许节约能量的快速加工。

[0070] 该一种或多种主和辅助增塑剂的溶液温度是根据DIN 53408(1967)在具有71的K值的悬浮液PVC上测量的。

[0071] 该无邻苯二甲酸酯的主增塑剂进一步特征在于在25℃下小于 $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg、优选小于 10^{-5} mm Hg、更优选小于 $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg的蒸汽压力,在20℃下包括在5与200 mPa.s之间、优选在10与150 mPa.s之间的动态粘度和包括在200与1000 g.mol⁻¹之间、优选在350与800 g.mol⁻¹之间的分子量。

[0072] 该无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂进一步特征在于在25℃下小于 10^{-1} mm Hg、优选小于 10^{-2} mm Hg、更优选小于 10^{-3} mm Hg、最优选 10^{-4} mm Hg的蒸汽压力,在20℃下包括在1与150 mPa.s之间、优选在5与120 mPa.s之间的动态粘度和包括在150与600 g.mol⁻¹之间、优选在200与450 g.mol⁻¹之间的分子量。

[0073] 该蒸汽压力,其是由在一个封闭的系统中在给定的温度下与其凝相处于热力学平衡的蒸气施加的压力,是根据ASTM E1194-07测量的并且涉及颗粒从凝相逃逸的趋势。低蒸汽压力涉及低VOC释放。

[0074] 动态粘度是根据ASTM D2983使用博勒菲(Brookfield)旋转粘度计测量的。

[0075] 主增塑剂优选地选自下组,该组由以下各项组成:环己烷二羧酸的烷基酯,脂肪族二羧酸的二烷基酯和芳香族二-、三-、或四-羧酸(除了邻苯二甲酸外)的烷基酯。

[0076] 环己烷二羧酸的烷基酯的实例是1,2-环己烷二羧酸、3-甲基-1,2-环己烷二羧酸、4-甲基-1,2-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸和3-甲基-1,4-环己烷二羧酸的二异丁基酯、二异戊基酯、二异己基酯、二-2-乙基己基酯、二环己基酯、二-正庚基酯、二异庚基酯、二-正辛基酯、二异辛基酯、二-正壬基酯、二异壬基酯、二(3,5,5-三甲基己基)酯、二(2,6-二甲基-4-庚基)酯、二-正癸基酯、二异癸基酯、二-2-丙基庚基酯、二-正十一烷基酯、二异十一烷基酯、二-正十二烷基酯、二异十二烷基酯、二-正十三烷基酯、二异十三烷基酯、二-正十四烷基酯、二正十六烷基酯、二-正十八烷基酯、二异十八烷基酯。

[0077] 脂肪族二羧酸的二烷基酯的实例是己二酸和壬二酸的二庚基酯、二辛基酯、二壬基酯、十二烷基酯、双十一烷基酯、双十二烷基酯、双十三烷基酯、双十四烷基酯、双十六烷基酯、双十八烷基酯、二环己基酯、二异庚基酯、二(3,5,5-三甲基己基)酯、二(2,6-二甲基-庚基)酯、二异辛基酯、二异壬基酯、二异癸基酯、二异十一烷基酯、二异十二烷基酯、二异十三烷基酯、二-2-乙基己基酯、二-2-丙基庚基酯、二异十八烷基酯。

[0078] 芳香族二-、三-、或四-羧酸(除邻苯二甲酸外)的烷基酯的实例是间苯二甲酸和对苯二甲酸的二环己基酯、二-正辛基酯、二异辛基酯、二-2-乙基己基酯、二-正壬基酯、二异壬基酯、二-正癸基酯、二异癸基酯、二-正十一烷基酯、二异十一烷基酯、二-正十二烷基酯、二异十二烷基酯、二-正十八烷基酯、二异十八烷基酯、二-正二十烷基酯,偏苯三酸或其酸酐的三环己基酯、三-2-乙基己基酯、三-正辛基酯、三异辛基酯、三-正壬基酯、三异壬基酯、三-正癸基酯、三异癸基酯、三-正十一烷基酯、三异十一烷基酯、三-正十二烷基酯、三异十二烷基酯、三-正十八烷基酯、三异十八烷基酯、三-正二十烷基酯,苯均四酸或其酸酐的四环己基酯、四-2-乙基己基酯、四-正辛基酯、四异辛基酯、四-正壬基酯、四异壬基酯、四-正癸基酯、四异癸基酯、四-正十一烷基酯、四异十一烷基酯、四-正十二烷基酯、四异十二烷基酯、四-正十八烷基酯、四异十八烷基酯、四-正二十烷基酯。

[0079] 环己酸二异壬酯、己二酸二异辛酯、己二酸二辛酯、对苯二甲酸二辛酯和它们的混合物是本发明的优选的主增塑剂。

[0080] 辅助增塑剂优选地选自下组,该组由以下各项组成:芳香族二酸的低级烷基酯、苯甲酸酯、柠檬酸酯、磷酸酯、和磺酸酯。

[0081] 芳香族二酸的低级烷基酯的实例是间苯二甲酸和对苯二甲酸的二甲基酯、二乙基酯、二-正丙基酯、二-正丁基酯、二-叔丁基酯、二异丁基酯、二甘醇酯,

[0082] 苯甲酸酯的实例是二乙二醇二苯甲酸酯,三乙二醇二苯甲酸酯,以及三丙二醇二苯甲酸酯,苯甲酸的环己基酯、正庚基酯、异庚基酯、正辛基酯、异辛基酯、2-乙基己基酯、正壬基酯、异壬基酯、3,5,5-三甲基己基酯、2,6-二甲基-4-庚基酯、正癸基酯、异癸基酯、2-丙基庚基酯、正十一烷基酯、异十一烷基酯、正十二烷基酯、异十二烷基酯、正十三烷基酯、异十三烷基酯、正十四烷基酯、正十六烷基酯、正十八烷基酯、异十八烷基酯。

[0083] 柠檬酸酯的实例是柠檬酸三乙酯、乙酰基三乙基柠檬酸酯、柠檬酸三丁酯、乙酰基三丁基柠檬酸酯以及乙酰基三2-乙基己基柠檬酸酯。

[0084] 磷酸酯的实例是磷酸三-2乙基己酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸2乙基己基异癸基酯和磷酸2-二-乙基己基苯基酯。

[0085] 磺酸酯的实例是十五烷基磺酸的苯基酯或甲苯基酯。

[0086] 异壬基苯甲酸酯、对苯二甲酸二丁酯、二乙二醇二苯甲酸酯、乙酰基三丁基柠檬酸

酯和它们的混合物是本发明的优选的辅助增塑剂。

[0087] 本发明的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶优选包含每100份的聚氯乙烯从10至160份、更优选从15至130份、最优选从15至75份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的主增塑剂和从3至80份、更优选从5至60份、最优选10至50份的一种或多种无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂。

[0088] 本发明的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶进一步包含最高达250份的填充剂、最高达7份的稳定剂、最高达5份的环氧化的植物油以及最高达100份的选自下组的其他组分,该组由以下各项组成:降粘剂、发泡剂、液体喷射剂、抗静电剂、阻燃剂、染料、颜料、润滑剂和加工助剂。

[0089] 填充剂的示例性实例是碳酸钙、粘土、硅酸钙、滑石、硫酸钙、氧化钙、氧化镁、氧化钛、氧化锌、铝硅酸盐、白云石、铝土矿和二氧化硅、硅藻土以及分子筛。

[0090] 稳定剂的实例是苯并三唑和苯甲酮化合物以减少通过日光的降解和提供在热加工期间的稳定性的稳定剂,其典型地是金属化合物,特别是铅盐,有机锡化合物,钡盐、镉盐和锌盐以及钙/锌稳定剂。

[0091] 环氧化的植物油的实例是环氧化的大豆油、向日葵油、亚麻籽油、玉米油、橡胶籽油、楝树油和米油(mee oil)。该环氧化的植物油可以被混合到该增塑溶胶组合中作为提供热和光稳定性的增塑剂。

[0092] 降粘剂的实例是脂肪族烃如Viscobyk[®] 4010、4013、4015以及4040,羧酸衍生物如Viscobyk[®] 5025、5125和5050, Jayflex[®] 615或Exxsol[®] D100、十二烷基苯如Jayflex[®] 602, 基于油酸酯和月桂酸酯的特种酯, 2,2,4-三甲基戊二醇二异丁酸酯, 1,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的C3至C17酯、1,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯的C3至C17酯以及它们的混合物, 如在美国专利7,741,395中披露的。

[0093] 发泡剂的实例包括当加热时释放例如氮气和二氧化碳以及水的偶氮二甲酰胺、氧代双苯磺酰肼、偶氮二异丁腈、甲苯磺酰肼、碳酸氢钠和柠檬酸。

[0094] 喷射剂的实例包括铅化合物如二碱式邻苯二甲酸铅、氧化锌或钡/镉化合物。喷射剂控制并且降低该发泡剂的分解温度。

[0095] 抗静电剂的实例本质上是阳离子的、非离子的或阴离子的并且总体上选自下组, 该组由以下各项组成:酰胺以及胺、季铵化合物、聚亚烷基二醇衍生物、硫酸盐和磺酸盐、以及混杂的醚和酯。

[0096] 抗静电剂的典型实例是月桂酰胺丙基-三甲基甲硫酸铵、肉豆蔻酰胺丙基-三甲基甲硫酸铵、硬脂酰胺丙基-三甲基甲硫酸铵和硬脂酰胺丙基-二甲基-β-羟乙基磷酸二氢铵。抗静电剂减少静电荷的积聚并且促进在它们的产品中的电荷耗散。

[0097] 可以在本发明的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶组合中使用的阻燃剂的实例包括含卤素的化合物和含磷的有机化合物如三芳基、三烷基或烷基二芳基磷酸酯。可以使用的其他材料包括氯化石蜡、三水合铝或氧化铈。

[0098] 将这些阻燃剂混合到本发明的组合中以便增加着火时间、降低火焰蔓延和燃烧速率。

[0099] 可以在本发明的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶组合中使用多种染料和颜料。有用的颜料和染料的实例是:金属氧化物如氧化铁、金属氢氧化物、金属粉末、硫化物、硫酸盐、

碳酸盐、硅酸盐如硅酸铵、碳黑、瓷土、重晶石、铁蓝、铅蓝、有机红、有机栗以及类似物。

[0100] 可以在本发明的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶组合中使用的润滑剂和加工助剂的实例包括硬脂酸、金属硬脂酸盐、石油蜡、硅油、矿物油、合成油和聚乙烯蜡

[0101] 本发明的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶组合是使用本领域普通技术人员已知的任何便利的方法制备的。总体上,将精细分散的PVC聚合物和任选地其他精细分散的固体材料分散在液体增塑剂共混物中形成一种糊剂。在将该分散体加热至高于100℃的温度时,该聚合物变得可溶于该增塑剂此时该两相分散体被转化成单相体系。典型地PVC增塑溶胶是以分批法使用高剪切混合设备生产的。该混合总体上进行持续从约15至约60分钟的一段时间,此时该共混物被冷却。一般来说,此类方法被用于制造立即被进一步加工的增塑溶胶,因为在该增塑溶胶中的高摩擦水平的混合元素导致高的局部温度增加,这总体上导致了该增塑溶胶在储存时的差的粘度稳定性。

[0102] 另一方面,储存稳定的增塑溶胶可以通过在一个共混罐中以低剪切共混精细分散的PVC聚合物、任选地其他精细分散的固体材料、液体增塑剂共混物以及任选地其他液体材料来制备。将预均匀的增塑溶胶通过动态混合器从该共混槽再循环回到该共混槽。将此再循环在排出最终增塑溶胶之前进行高达10次。

[0103] 本发明提供了一种用于配制无邻苯二甲酸酯的低VOC PVC增塑溶胶的优化配方的方法。

[0104] 至此为止现今优化的含邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶,一般是包含邻苯二甲酸二异壬酯的增塑溶胶组合被用作参考。该优化的包含邻苯二甲酸二异壬酯的PVC增塑溶胶导致具有低VOC释放的装饰性表面覆盖物,一般是在28天之后根据一种基于ISO 16000-6、ISO 16000-9或ISO 16000-10的测试方法测量的等于或低于 $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的VOC释放。

[0105] 该包含邻苯二甲酸二异壬酯的PVC增塑溶胶然后经受粘弹性测量。流变机械光谱仪RMS-605以动态振荡模式以受控的加热速率使用。将振荡频率维持在1Hz;以5℃/分钟的程控增加速率从室温开始至200℃加热。在允许几分钟平衡到所希望的温度后,进行测量(图1,实线)。

[0106] 该包含邻苯二甲酸二-异壬酯的PVC增塑溶胶的胶凝/熔化特征曲线优选是从该包含填充剂、增塑剂、环氧化的植物油和其他辅助成分的增塑溶胶组合获得的。

[0107] 随后,邻苯二甲酸二异壬酯被无邻苯二甲酸酯的主增塑剂代替,该主增塑剂符合如本发明所述的物理特征其中在澄清点处的溶液温度和在25℃下的蒸汽压力是选择最适当的主增塑剂的关键指导。

[0108] 该代替优选地是在一种包含填充剂、稳定剂、环氧化的植物油和其他辅助成分的增塑溶胶组合中进行的。

[0109] 该无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶的组成因此与该基于二异壬基的PVC增塑溶胶相同除增塑剂外。

[0110] 于是该胶凝/熔化特征曲线是对于无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶、使用与用于包含邻苯二甲酸二异壬酯的PVC增塑溶胶的那些相同的测量条件(描述于第77段)确定的(图1,点划线)。

[0111] 在一个随后的步骤中,无邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂,符合如本发明所述的物理特征被逐渐加入直至表示弹性模量作为温度的函数的曲线(胶凝/熔化特征曲线)与基于邻

苯二甲酸二异壬酯的PVC增塑剂的胶凝/熔化特征曲线一致(图1,短划线)。

[0112] 该一种或多种辅助增塑剂的类型和量以这样一种方式选择使得所述一种或多种辅助增塑剂保持与该增塑溶胶相容;因此对于包括在0.1与10之间、优选在0.5与7.5之间的主与辅助增塑剂的比率,该增塑溶胶必须保持均质并且一旦转化成PVC层,该辅助增塑剂可以不渗出到所述层的表面。

[0113] 无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶旨在用于装饰性表面覆盖物,更具体地地板和墙壁覆盖物。

[0114] 因此,本发明提供了一种包含一个或多个含有无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶的层的装饰性表面覆盖物。

[0115] 在另一个优选的实施例中,本发明提供了从根据本发明的无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶获得的一个或多个相邻的无邻苯二甲酸酯的增塑的聚氯乙烯层的多层装饰性表面覆盖物。典型地,这些层包括泡沫层、装饰层以及透明的保护性磨损层。

[0116] 在又一个实施例中,本发明提供了一种用于制备装饰性表面覆盖物的方法,该方法包括将根据本发明的至少一个无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶层铺展在一个背衬层上并且在包括在130℃与200℃之间的温度下胶凝所述至少一个无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶层。至此为止,将本发明的至少一种无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶铺展在一个以约15至25米/分钟移动的背衬层上。

[0117] 对于多层装饰性表面覆盖物,将该无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶以若干层铺展在该背衬层上使得该地板覆盖物照字面地建立。

[0118] 该多层产品首先通过与一个或多个加热辊接触胶凝并且然后进入烘箱其中它们在从130℃至200℃的温度下胶凝并且熔化。

[0119] 通常胶凝是在以基础层开始铺展每个单独的层之后进行的。在胶凝之后,可以铺展下一层。

[0120] 在胶凝该装饰层之后,可以在施用保护性磨损层之前印刷图案。

[0121] 该保护性磨损层一般包括一个从胶凝/熔化PVC增塑溶胶获得的PVC层。

[0122] 当所有层已经被铺展、并且在包括在130℃和200℃之间的温度下胶凝时,使该产物进入一个烘箱中以获得所有层一起的完全熔化以及发泡层的适当膨胀。

[0123] 在胶凝并且熔化本发明的至少一种无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶组合物后,将该装饰性表面覆盖物冷却并且任选地提供有一个涂层,优选聚氨酯涂层以便改进磨损和污染耐受性。优选地,该聚氨酯涂层是基于水的;更优选地,该涂层是从辐射可固化的聚氨酯分散体的光化辐照获得的。总体上,该聚氨酯涂层的厚度是包括在5与50微米之间,优选在15与40微米之间。

[0124] 使本发明的装饰性表面覆盖物(没有该涂层,优选聚氨酯涂层)经受根据ISO 16000、ISO 16000-6、ISO 16000-9或ISO 16000-10的VOC释放测量。总挥发性有机化合物(TVOC)和半挥发性有机化合物(SVOC)在28天之后进行测量。

[0125] 实例:

[0126] 以下说明性实例仅仅旨在举例说明本发明,而并非意欲限制或以其他方式限定本发明的范围。

[0127] 表1表示在胶凝之后在一个典型的聚氯乙烯层中转化的优化的基于邻苯二甲酸酯

(第3列)和无邻苯二甲酸酯(第4列)的聚氯乙烯增塑溶胶配制品。

[0128] 表2表示在胶凝之后在一个典型的聚氯乙烯泡沫层中转化的优化的基于邻苯二甲酸酯(第3栏)和无邻苯二甲酸酯(第4栏)的聚氯乙烯增塑溶胶配制品。

[0129] 表3表示在胶凝之后在一个典型的聚氯乙烯磨损层中转化的优化的基于邻苯二甲酸酯(第3列)和无邻苯二甲酸酯(第4列)的聚氯乙烯增塑溶胶配制品。

[0130] 该邻苯二甲酸酯增塑溶胶配制品的优化是基于诸如增塑溶胶的胶凝/熔化特征曲线和衍生层的硬度、柔性、刚度、热稳定性、UV稳定性和VOC排放的标准进行的。

[0131] 无邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶配制品是通过应用如在第75至83段中描述的程序衍生自相应的基于邻苯二甲酸酯的配制品。

[0132]

表 1	组分	基于邻苯二甲酸酯	无邻苯二甲酸酯
PVC	糊剂 PVC 微悬浮液	100.00	100.00
主增塑剂	邻苯二甲酸二异壬酯	75.00	
	环己酸二异壬酯		65.00
辅助增塑剂	乙酰基三丁基柠檬酸酯		20.00
冲淡剂	脂肪酸甲酯	11.40	
填充剂	碳酸钙	152.00	152.00
其他组分	流变添加剂	2.90	2.90

[0133] 在表1中,该PVC树脂微悬浮液是来自Vestolit公司的Vestolit®P1415K80;邻苯二甲酸二异壬酯是来自赢创公司(Evonik)的 Vestinol®9;二异壬基环己烷是来自巴斯夫公司(BASF)的 Hexamoll® DINCH;乙酰基三丁基柠檬酸酯是来自永本兹劳尔公司(Jungbunzlauer)的 Citrofol® B II;该脂肪酸甲酯是来自毕克化学公司(Byk Chemie)的 Viscobyk®-LP-R-21151;碳酸钙是来自Provençale的Mikhart®10并且流变添加剂是由0.40份的来自赢创公司的Aerosil®200和2.50份的来自毕克化学公司的Byk®8070构成。

[0134] 在170℃的温度下胶凝/熔化持续30秒的一段时间之后获得的聚氯乙烯层在约200微米的厚度下的特征为:

[0135] -基于邻苯二甲酸酯的配制品:在28天之后小于 $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的TVOC排放

[0136] -无邻苯二甲酸酯的配制品:在28天之后等于或小于 $10\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的TVOC、SVOC和甲醛排放。

[0137]

表 2	组分	基于邻苯二甲酸酯	无邻苯二甲酸酯
PVC	糊剂 PVC 微悬浮液	100.00	100.00
主增塑剂	邻苯二甲酸二异壬酯	53.00	

[0138]

	环己酸二异壬酯		55.00
辅助增塑剂	苯甲酸异壬酯	11.00	10.00
	二乙二醇二苯甲酸酯		7.00
冲淡剂	脂肪酸甲酯	9.00	
填充剂	碳酸钙	160.00	160.00
其他组分	发泡剂	2.90	2.90
	喷射剂	1.70	1.70

[0139] 在表2中,该PVC树脂微悬浮液是59份的来自Vestolit公司的Vestolit®P1357K和41份的来自阿科玛公司(Arkema)的Lacovyl®PB 1156的共混物,邻苯二甲酸二异壬酯是来自赢创公司的Vestinol®9,二异壬基环己烷是来自巴斯夫公司的Hexamoll®DINCH,苯甲酸异壬酯是来自赢创公司的Vestinol®INB,二乙二醇二苯甲酸酯是来自伊士曼公司(Eastman)的Benzoflex®9-88,该脂肪酸甲酯是来自毕克化学公司的Viscobyk®-LP-R-21151,碳酸钙是来自Provençale的Mikhart®40,该发泡剂,偶氮二甲酰胺,是来自希伯仑公司(Hebron)的Unifoam®Ultra 1035并且该喷射剂,氧化锌,是来自Norzinco公司的Harzsiegel®1001。

[0140] 在180℃的温度下胶凝/熔化持续60秒的一段时间之后获得的聚氯乙烯层在约2000微米的厚度下的特征为:

[0141] -基于邻苯二甲酸酯的配制品:在28天之后等于或小于 $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的TVOC排放

[0142] -无邻苯二甲酸酯的配制品:28天之后等于或小于 $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的TVOC排放以及在28天之后等于或小于 $0.1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的SVOC排放,这符合AgBB规则。

[0143]

表 3	组分	基于邻苯二甲酸酯	无邻苯二甲酸酯
PVC	糊剂 PVC 微悬浮液	70.00	70.00
	糊剂 PVC 树脂增量剂	30.00	30.00
主增塑剂	邻苯二甲酸二异壬酯	16.50	
	环己酸二异壬酯		18.00

[0144]

辅助增塑剂	苯甲酸异壬酯	7.00	10.00
冲淡剂	脂肪酸甲酯	4.70	
稳定剂	液体 Ca/Zn	2.00	2.00
	环氧化的大豆油	2.50	2.50
其他组分	空气释放添加剂	0.60	0.60

[0145] 在表3中,该PVC树脂微悬浮液是60.00份的Lacovyl® PB 1704H、10份的Lacovyl® PB 1202(来自阿科玛公司)以及30.00份的来自威诺利特公司(Vinnolit)的Vinnolit®EXT的共混物,邻苯二甲酸二异壬酯是来自赢创公司的Vestinol® 9,二异壬基环己烷是来自巴斯夫公司的Hexamoll® DINCH,苯甲酸异壬酯是来自赢创公司的Vestinol® INB,该脂肪酸甲酯是来自毕克化学公司的Viscobyk®-LPR 21151,液体Ca/Zn稳定剂是来自艾科公司(Akros)的Lankromark® LZC 393,环氧化的大豆油是来自加拉塔化学品公司(Galata Chemicals)的Drapex® HSE并且空气释放添加剂Byk® 3160来自毕克化学公司。

[0146] 在170℃的温度下胶凝/熔化持续40秒的一段时间之后获得的聚氯乙烯层在约300微米的厚度下的特征为:

[0147] -基于邻苯二甲酸酯的配方:在28天之后等于或小于 $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的TVOC排放

[0148] -无邻苯二甲酸酯的配制品:在28天之后等于或小于 $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的TVOC排放。

[0149] 这些实例清楚地证明现今优化的基于邻苯二甲酸酯的PVC增塑溶胶可以被无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶代替,这些无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶可以在PVC层中使用相同的加工条件转化,所述PVC层的特征在于与相应的包含邻苯二甲酸酯的PVC层可比较的VOC排放。

[0150] 无邻苯二甲酸酯的主和辅助增塑剂的恰当选择和适当组合是用于该无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶的胶凝/熔化特征曲线与该基于邻苯二甲酸酯的参考的胶凝/熔化特征曲线一致的关键指导。

[0151] 如在本发明中已经出人意料地发现的,适合的主和辅助增塑剂的恰当选择以便配制一种增塑溶胶(具有的胶凝/熔化特征曲线与该基于邻苯二甲酸酯的参考的胶凝/熔化特征曲线相同)并且以便生产示出可比较的VOC排放的聚氯乙烯层是通过许多特定的物理-化学特征指示的。

[0152] 如从表4中呈现的,感兴趣的物理-化学特征是在第一实例中在澄清点处的溶液温度,在25℃下的蒸汽压力以及在第二实例中在20℃下的粘度和分子量。

[0153]

表 4	溶液温度	在 25℃ 下的 蒸汽压力	在 20℃ 下的粘度	分子量
二异壬基环己烷	151	$9.75 \cdot 10^{-7}$	52.0	425
乙酰基三丁基柠 檬酸酯	105	$4.60 \cdot 10^{-6}$	33.0	402
苯甲酸异壬酯	128	$1.8 \cdot 10^{-4}$	8.4	248
二乙二醇二苯甲 酸酯	75	$1.0 \cdot 10^{-5}$	105	342

[0154] 本发明的无邻苯二甲酸酯的增塑溶胶允许装饰性表面覆盖物、特别是地板和墙壁覆盖物具有与如从胶凝并且熔化邻苯二甲酸酯等效物获得的那些类似的特性如硬度、柔性、刚度、热稳定性、UV稳定性和VOC排放。

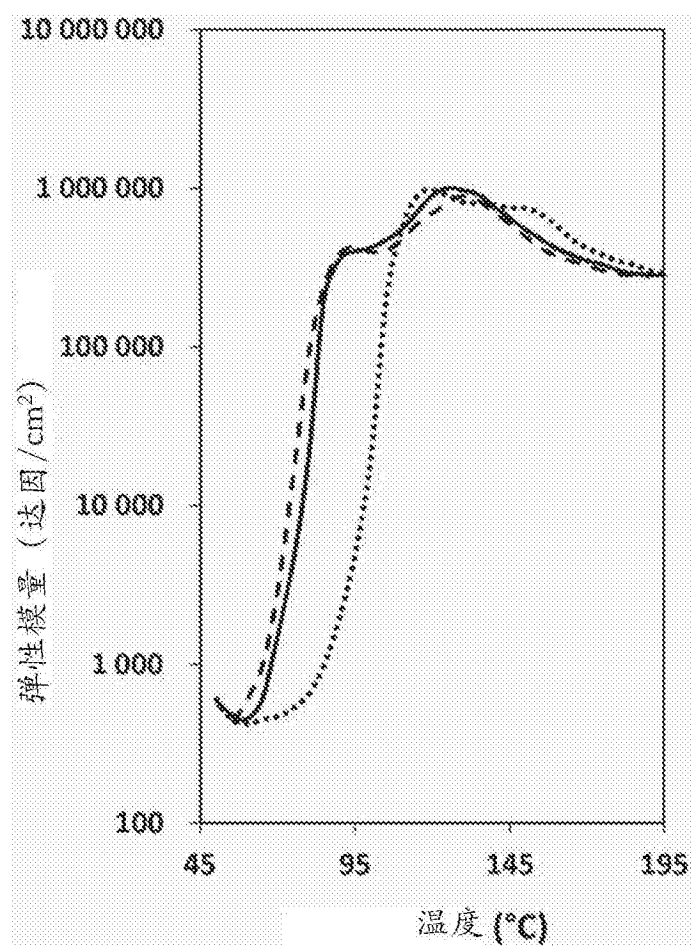


图1