



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103930477 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201280042944. 4

C08K 5/103(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 14

C08L 27/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/541, 323 2011. 09. 30 US

(56) 对比文件

CN 102007176 A, 2011. 04. 06, 说明书
[0006], [0013], [0015] 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 04

W0 2011/041396 A1, 2011. 04. 07, 说明书第
[0024]-[0034] 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/055307 2012. 09. 14

CN 1966497 A, 2007. 05. 23, 说明书全文.

W0 2011/041363 A1, 2011. 04. 07, 说明书第

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/048771 EN 2013. 04. 04

[0027] 段实施例 3.

审查员 王丽娜

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 M. K. 芒德拉 R. F. 伊顿

A. 戈什-达斯蒂达

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51) Int. Cl.

C08K 5/1515(2006. 01)

H01B 3/44(2006. 01)

C08K 5/101(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

在热老化过程中保持颜色的塑化剂

(57) 摘要

本公开涉及塑化剂, 包含该塑化剂的聚合物组合物, 和涂布有该聚合物组合物的导体。所述塑化剂包括环氧化大豆油和酯交换的环氧化脂肪酸甲酯的共混物。酯交换的环氧化脂肪酸甲酯的环氧乙烷值大于或等于 6. 8%。所述塑化剂、所述聚合物组合物和所述涂布的导体在热老化期间保持颜色。

1. 聚合物组合物,其包含:
氯乙烯树脂 ;和
塑化剂组合物,其包含环氧化大豆油和环氧乙烷值大于或等于 6.8%的酯交换的环氧化脂肪酸甲酯的共混物 ;
其中所述聚合物组合物当在 190℃热老化 100 分钟时黄度指数小于 165。
2. 权利要求 1 的聚合物组合物,其中所述塑化剂组合物包含 35wt%至 65wt%环氧化大豆油和 65wt%至 35wt%酯交换的环氧化脂肪酸甲酯。
3. 权利要求 1 的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物当在 190℃热老化 100 分钟时黄度指数为从 130 至小于 165。
4. 权利要求 1 的聚合物组合物,其中所述氯乙烯树脂是聚氯乙烯。
5. 涂布的导体,其包括:
导体 ;
在所述导体上的涂层,所述涂层由权利要求 1 的聚合物组合物形成。
6. 权利要求 5 的涂布的导体,其中所述酯交换的环氧化脂肪酸甲酯的环氧乙烷值为大于 6.8%且小于等于 7.4%。

在热老化过程中保持颜色的塑化剂

技术领域

[0001] 本公开涉及在热老化期间具有颜色保持性的塑化剂。

背景技术

[0002] 塑化剂是添加到聚合物树脂中赋予柔软性和挠性的化合物或化合物的混合物。邻苯二甲酸二酯（也称为“邻苯二甲酸酯”）是很多挠性聚合物产品中已知的塑化剂，例如由聚氯乙烯 (PVC) 和其它乙烯基聚合物形成的聚合物产品。常用邻苯二甲酸酯塑化剂的实例包括邻苯二甲酸二异壬基酯 (DINP)，邻苯二甲酸二烯丙基酯 (DAP)，邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯 (DEHP)，邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 和邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)。用于高温应用的其它常用塑化剂是偏苯三甲酸酯和己二酸聚酯。塑化剂的混合物通常用于获得最佳性质。

[0003] 邻苯二甲酸酯塑化剂目前已经受公众利益团体的严格审查，该公众利益团体关心邻苯二甲酸酯的不利环境影响和对暴露于邻苯二甲酸酯的人群（尤其是儿童）的潜在不利健康影响。

[0004] 用于聚氯乙烯 (PVC) 制剂的已知不含邻苯二甲酸酯的塑化剂是环氧化大豆油。越来越多的应用要求塑化剂不含邻苯二甲酸酯在暴露于热量时保持颜色。但是，环氧化大豆油当受热时变色。

[0005] 因此，持续需要具有极少或没有邻苯二甲酸酯的塑化剂，其当受热时减少变色或不变色。

发明内容

[0006] 本公开涉及塑化剂、包含该塑化剂的聚合物组合物、和涂布有该聚合物组合物的导体。所述塑化剂和聚合物组合物在热老化期间保持颜色。

[0007] 在一种实施方式中，提供了塑化剂，其包括环氧化大豆油和酯交换的环氧化脂肪酸甲酯的共混物。酯交换的环氧化脂肪酸甲酯的环氧乙烷值大于或等于 6.8%。塑化剂当在 190℃ 热老化 100 分钟时 APHA 值为 250 至 650。

[0008] 在一种实施方式中，提供了聚合物组合物，其包括氯乙烯树脂和塑化剂。塑化剂是上述环氧化大豆油和酯交换的环氧化脂肪酸甲酯的共混物。聚合物组合物当在 190℃ 热老化 100 分钟时黄度指数小于 165。

[0009] 在一种实施方式中，提供了涂布的导体，其包括导体和导体上的涂层。涂层由包括氯乙烯树脂和塑化剂的聚合物组合物形成。塑化剂是上述环氧化大豆油和酯交换的环氧化脂肪酸甲酯的共混物。涂层当在 190℃ 热老化 100 分钟时黄度指数小于 165。

[0010] 本公开的一个优点是在受热时具有颜色保持性的不含邻苯二甲酸酯的塑化剂。

[0011] 本公开的一个优点是在受热时具有颜色保持性的无邻苯二甲酸酯增塑的聚合物组合物。

具体实施方式

[0012] 1. 塑化剂

[0013] 本公开提供塑化剂。在一种实施方式中,提供了塑化剂,其包括环氧化大豆油和酯交换的环氧化脂肪酸甲酯(TeFAME)的共混物。TeFAME的环氧乙烷值大于或等于6.8%。共混物当在190℃热老化100分钟时的APHA值为250至650。

[0014] “塑化剂”是降低添加它的聚合物树脂(通常为热塑性聚合物)的模量和拉伸强度、并且提高其挠性、伸长率、抗冲强度、和撕裂强度的物质。塑化剂也可以降低聚合物树脂的熔点,这降低添加它的聚合物树脂的玻璃化转变温度并增强聚合物树脂的加工性。在一种实施方式中,本发明塑化剂是不含邻苯二甲酸酯的塑化剂,或以其它方式没有邻苯二甲酸酯。

[0015] 所述塑化剂是环氧化大豆油和TeFAME的共混物。本申请使用的术语“环氧化大豆油”(或“eSO”)是具有至少一个脂肪酸部分的大豆油,该脂肪酸部分包含至少一个环氧基团。“环氧基团”是三元环醚(也称为环氧乙烷或环氧烷烃),其中氧原子与已经彼此键接的两个碳原子的每一个都相连。环氧化作用可以经由天然油与过羧酸和/或其它过氧化物反应进行。

[0016] 本申请使用的“酯交换的环氧化脂肪酸甲酯”(或“TeFAME”)是通过将eSO酯交换制备的环氧化脂肪酸甲酯。“环氧化脂肪酸甲酯”(或“eFAME”)是具有至少一个环氧基团的C₄-C₂₄(饱和或不饱和)羧酸甲酯。酯化作用是下述过程,其中两种反应物,通常为酸(例如脂肪酸)和醇,彼此反应以形成酯。酯交换是将酯的有机基团R'与醇的有机基团R交换的过程。TeFAME通过用甲醇和催化剂(例如酸或碱催化剂)将eSO酯交换制备。

[0017] 在一种实施方式中,TeFAME的环氧乙烷值为大于6.8%至13.6%、或10.1%、或7.4%。

[0018] 将eSO和TeFAME共混形成塑化剂。塑化剂在热老化之前的APHA值为20、或40至80、或60。

[0019] 在一种实施方式中,塑化剂通过将35重量百分比(wt%)至65wt%的eSO与65wt%至35wt%的TeFAME共混形成。重量百分比基于塑化剂的总重量。

[0020] 在进一步的实施方式中,塑化剂通过将25wt%至75wt%的eSO与75wt%至25wt%的TeFAME共混形成。

[0021] 在一种实施方式中,所述方法包括将抗氧化剂添加到塑化剂中。抗氧化剂的非限制性实例包括Irganox[®] 1076(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸十八烷基酯),Baeropan9754KA(脂肪酸钙盐和脂肪酸锌盐的混合金属皂),和Lowinox[®] TBP-6(2,2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基苯酚))。

[0022] 本发明的塑化剂可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0023] 2. 聚合物组合物

[0024] 本公开提供聚合物组合物,该组合物在一种实施方式中包括以上公开的氯乙烯树脂和塑化剂。聚合物组合物当在190℃热老化100分钟时的黄度指数小于165。在进一步的实施方式中,聚合物组合物当在190℃热老化100分钟时的黄度指数为130至小于165。

[0025] 本申请使用的术语“氯乙烯树脂”是氯乙烯聚合物,例如聚氯乙烯(PVC),或氯乙烯共聚物例如氯乙烯/乙酸乙烯基酯共聚物,氯乙烯/偏二氯乙烯共聚物,氯乙烯/乙烯共聚物或通过将氯乙烯接枝到乙烯/乙酸乙烯基酯共聚物上制备的共聚物。氯乙烯树脂也可以

包括上述氯乙烯聚合物或氯乙烯共聚物与其它可溶混或相容的聚合物的聚合物共混物,所述可溶混或相容的聚合物包括但不限于氯化聚乙烯,热塑性聚氨酯,烯烃聚合物如甲基丙烯酸酯聚合物或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物 (ABS)。

[0026] 在一种实施方式中,氯乙烯树脂是聚氯乙烯 (PVC)。已知 PVC 是热塑性的,与热固性不同。

[0027] 在一种实施方式中,聚合物组合物包括 65wt% 至 85wt% 的氯乙烯树脂、和 35wt% 至 15wt% 的塑化剂。在进一步的实施方式中,聚合物组合物包括 75wt% 的氯乙烯树脂和 25wt% 的塑化剂。重量百分比基于聚合物组合物的总重量,其总计为 100%。

[0028] 在一种实施方式中,聚合物组合物包括 75wt% 的氯乙烯树脂、12.5wt% 的 eSO 和 12.5wt% 的 TeFAME。重量百分比基于聚合物组合物的总重量。

[0029] 在一种实施方式中,聚合物组合物包括量为 0.01wt% 至 5wt% 的抗氧化剂,基于聚合物组合物的重量。

[0030] 3. 添加剂

[0031] 聚合物组合物可以包括以下任选添加剂的一种或多种:填料,阻燃剂,热稳定剂,防滴剂,着色剂,润滑剂,低分子量聚乙烯,受阻胺光稳定剂,UV 光稳定剂,固化剂,促进剂,延缓剂,加工助剂,偶联剂,防静电剂,成核剂,增滑剂,粘度控制剂,增粘剂,抗粘连剂,表面活性剂,增量油,除酸剂,金属减活化剂,及其任何组合。

[0032] 申请人已经出乎意料地发现,包括 eSO 和 TeFAME 的本发明塑化剂出乎意料地提供当热老化时可保持颜色的塑化剂。

[0033] 本发明的聚合物组合物可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0034] 4. 涂布的导体

[0035] 本公开提供涂布的导体。涂布的导体包括导体和在导体上的涂层,涂层由上述聚合物组合物形成。

[0036] 本申请使用的“导体”是用于传导热、光、和 / 或电的一根或多根电线或纤维。导体可以是单根电线 / 纤维或多根电线 / 纤维,并且可以是线料形式或管状形式。适宜的导体的非限制性实例包括金属,例如银、金、铜、碳、和铝。导体也可以是由玻璃或塑料制备的光学纤维。

[0037] 涂布的导体可以是挠性的、半刚性的、或刚性的。涂层 (也称为“护套”或“外皮”或“绝缘层”) 在导体上或在包绕导体的另一聚合物层上。

[0038] 在一种实施方式中,当涂布的导体在 190℃ 热老化 100 分钟时,涂布的导体的涂层的黄度指数小于 165,或为 130 至小于 165。

[0039] 本发明涂布的导体可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

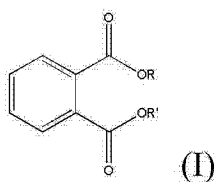
[0040] 定义

[0041] 术语“包含”、“包括”、“具有”以及它们的派生词不排除任何另外的组分或过程的存在,而不管本申请是否特别披露过它们。术语“基本上由...组成”不包括任何其它组分或过程,除了对于操作性能不必要的那些。术语“由...组成”不包括未具体描述或列出的任何组分或过程。

[0042] 在一种实施方式中,本申请公开的组合物是不含邻苯二甲酸酯的。本申请使用的术语“不含邻苯二甲酸酯的组合物”是没有或以其它方式不含邻苯二甲酸酯的组合物。“邻

苯二甲酸酯”是包括以下结构 (I) 的化合物：

[0043]



[0044] 其中 R 和 R' 可以相同或不同。

[0045] 测试方法

[0046] APHA (美国公共卫生协会) 颜色测量法根据以下陈述的 ASTM E1209 确定。按照 ASTM 标准 E1209 和 E313 将结果标准化。

[0047] 塑化剂样品使用以下提供的规程制备和测量：

[0048] • 设置 (经触摸屏面板) 仪器 (BYK Gardner-LCM III) 以测量 Hazen/Alpha 指数

[0049] • 将待测的各样品小心注射 (10ml) 进单独的经校准的试管。

[0050] • 将每个装载样品的试管小心放进 LCS III 并按下测试按钮,几秒钟之后产生 Hazen/Alpha 数。记录该数,然后将样品取出,放回 LCS III 并进行第二次测量 (记录数据),以及对样品进行第三次测量 (记录数据)。

[0051] • 将装载样品的试管取出放在一旁,然后重置 LCS III 以测量黄度指数,再测量同一试管的黄度指数 (记录三次测量值)。

[0052] • 将每个试管中的样品倒出并弃置。

[0053] • 新的干净试管用于每个样品的测量。

[0054] • 然后将所有记录的数据记录到相应的样品追踪系统中注意仪器测量能力在 1000APHA 值封顶。

[0055] 环氧乙烷值 (环氧乙烷氧) 根据 ASTM D165 和使用以下提供的过程确定。

[0056] 配有 801 搅拌装置和 Tiamo2.1 软件的 Titrand888Metrohm 滴定仪用于环氧化物氧值 (epoxy oxygen number) 分析。

[0057] 样品大小 -0.15g

[0058] 电极 -pH 电极

[0059] 分配单元 -0.1N 高氯酸

[0060] 试剂：

[0061] • 二氯甲烷

[0062] • 20% 四乙基溴化铵在乙酸中的溶液

[0063] 过程

[0064] 称量 0.15g 样品并将其放进 100ml 烧杯中。然后添加 30ml 二氯甲烷和 15ml 的 20% 四乙基溴化铵在乙酸中的溶液。立即滴定混合物。通过软件自动计算环氧乙烷值。

[0065] 黄度指数 (YI) 根据 ASTM D1925 (交叉参考 ASTM E313) 测量。MiniScan XE 色度计用于测量 YI, 使用以下条件：

[0066]

标准: 工作

显示: 绝对

平均: 关

光源/观察: D65°/10° (标准观察器)

色标: XYZ

指数: YI

[0067] 色度计使用白色和黑色标准块校准。将色度计固定在工作台顶架上并连接于样品杯固定器组件。旋转固定器,由此测量孔面向上。根据制造商的说明将仪器设置装进分析器。

[0068] 向 2.5 英寸干净且干燥的样品玻璃杯装配 10mm 插入黑环 (insert black ring), 使得其平放在杯的底部。该环将光通过含水样品的内部路径长度固定在 10mm 并且排除可干扰测量的环境光。轻轻搅拌样品以确保混合物均匀。然后向样品玻璃杯填充塑化剂样品直到样品高于黑环的水平。将白色陶瓷块在盘子上向下推进通过液体样品直到其稳定地静止在黑环的顶部。该盘子提供白色背景以将传播通过样品的光导入检测器。将填充的样品杯放在样品杯固定器中的测量孔上以使杯子居于孔上。用不透明的盖子盖上样品杯。该不透明的盖子防止仪器外面的环境光漏进检测器。

[0069] 本公开的一些实施方式将在以下实施例中详细描述。

[0070] 实施例

[0071] 1. 样品制备

[0072] 烘箱热老化:将每种塑化剂样品和聚合物组合物样品在型号 II 的对流烘箱中在 190℃ 加热。在各时间间隔收集样品并将其静置在工作台顶部以进行冷却。在 24 小时之后, APHA 值和 YI 值在这些样品的每一个上测量。

[0073] 2. 聚合物组合物

[0074] 下表 1 显示了包含 PVC 和塑化剂的聚合物组合物。

[0075] 表 1- 聚合物组合物

[0076]

名称	对比实施例 1	对比实施例 2	本发明实施例 1	本发明实施例 2
	ESO1+直接环 氧化的 eFAME	ESO2+直接环 氧化的 eFAME	ESO2+TeFA ME1	ESO2+TeFA ME2
Oxyvinyl 240 F (PVC)	74.85	74.85	74.85	74.85
ESO1+直接环氧化的 EFAME (50/50 共混物)	25	0	0	0
ESO2+直接环氧化的 EFAME (50/50 共混物)	0	25	0	0
TeFAME 1	0	0	12.5	0
ESO 2	0	0	12.5	12.5
TeFAME 2	0	0	0	12.5
Baeropan 9754 KA	0.15	0.15	0.15	0.15
总计	100	100	100	100

[0077] 表 2 显示在 190℃ 热老化指定时间段的聚合物组合物的黄度指数值。

[0078] 表 2-YI 值

[0079]

名称	时间, min	YI, Avg	标准偏差
对比实施例 1	0	8	0
对比实施例 1	5	22	3
对比实施例 1	10	37	1
对比实施例 1	20	133	0
对比实施例 1	30	152	0
对比实施例 1	40	187	0
对比实施例 2	0	8	0
对比实施例 2	5	23	1
对比实施例 2	10	39	1
对比实施例 2	20	128	2
对比实施例 2	30	142	1
对比实施例 2	40	172	1
本发明实施例 1	0	7	0
本发明实施例 1	5	11	0
本发明实施例 1	10	23	0
本发明实施例 1	20	89	0
本发明实施例 1	30	90	1
本发明实施例 1	40	163	0
本发明实施例 2	0	6	0
本发明实施例 2	5	12	0
本发明实施例 2	10	24	0
本发明实施例 2	20	94	1

本发明实施例 2	30	124	0
本发明实施例 2	40	138	2

[0080] 本发明实施例 1 和 2 (IE1-2) 包含 PVC 和 eSO / TeFAME 塑化剂。对比实施例 1 和 2 包含 PVC、eSO 和 eFAME。对比实施例 1 和 2 的 eFAME 通过直接环氧化制备。IE1 和 IE2 出乎意料地在 190℃ / 100min 具有的 YI 比对比实施例 1 和 2 低。不受特定理论的限制, 认为 IE1 和 IE2 在 190℃ / 100min 较低的 YI 是由于 TeFAME 与对比样品中存在的较不稳定直接氧化的 eFAME 相比的稳定性。认为大于 6.8% 的环氧乙烷值对本发明 TeFAME 的预料不到的稳定性起作用, 以及对 IE1 和 IE2 当热老化时的所得颜色保持性起作用。