



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110256783 B

(45) 授权公告日 2021.04.09

(21) 申请号 201910625853.7

C08K 7/26 (2006.01)

(22) 申请日 2019.07.11

C08K 3/22 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 3/26 (2006.01)

申请公布号 CN 110256783 A

审查员 刘向向

(43) 申请公布日 2019.09.20

(73) 专利权人 临安市锦新塑料化工有限公司

地址 311300 浙江省杭州市临安市锦城街道新溪桥村上坞里65号

(72) 发明人 蒋晓钦

(51) Int.Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

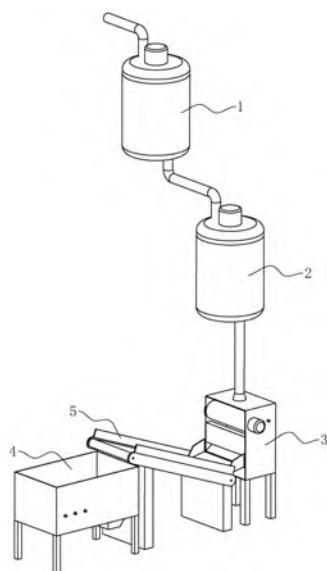
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种PVC用钙锌稳定剂及其制备工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种PVC用钙锌稳定剂及其制备工艺，属于塑料助剂技术领域，一种PVC用钙锌稳定剂，以重量份数计，包括如下组分：硬脂酸340-360份、氧化锌45-55份、氧化镁5-7份、水15-20份、润滑剂75-100份、多元醇50-60份、抗氧剂15-25份、碳酸钙80-100份以及酸性吸收剂200-300份；所述酸性吸收剂由包含重量比为1:3的氢氧化钙和硅藻土制成。本发明制得的钙锌稳定剂具有良好的热稳定性。



1. 一种PVC用钙锌稳定剂,其特征在于:以重量份数计,包括如下组分:

硬脂酸340-360份、氧化锌45-55份、氧化镁5-7份、水15-20份、润滑剂75-100份、多元醇50-60份、抗氧剂15-25份、碳酸钙80-100份以及酸性吸收剂200-300份;

所述酸性吸收剂由包含重量比为1:3的氢氧化钙和硅藻土制成;

所述酸性吸收剂采用如下方法制备:

①取硅藻土,将其研磨后得到细度为300-500目的硅藻土粉,将硅藻土粉置于600-800℃的温度下,灼烧1-2h,冷却后将其再次研磨,得到细度为800-1000目的硅藻土细粉;

②取氢氧化钙,将其研磨后得到细度为1000-1500目的氢氧化钙粉;将重量比为1:3的氢氧化钙粉与硅藻土细粉混合后,得到混合料;向混合料中加入十六烷基三甲基溴化铵以及乙二胺四乙酸二钠,在80-90℃的温度下,以1000-2000r/min的速度搅拌1-2h,得到酸性吸收剂。

2. 根据权利要求1所述的一种PVC用钙锌稳定剂,其特征在于:十六烷基三甲基溴化铵的添加量为混合料总量的2%;乙二胺四乙酸二钠的添加量为混合料总量的5%。

3. 根据权利要求1所述的一种PVC用钙锌稳定剂,其特征在于:所述润滑剂由重量比为(1-2):2的聚乙烯蜡和甘油酯混合而成。

4. 根据权利要求1所述的一种PVC用钙锌稳定剂,其特征在于:所述多元醇为季戊四醇。

5. 根据权利要求1所述的一种PVC用钙锌稳定剂,其特征在于:所述抗氧剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。

6. 一种如权利要求1-5任意一项所述的PVC用钙锌稳定剂的制备工艺,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 硬脂酸锌和硬脂酸镁的制备:取340-360份硬脂酸、45-55份氧化锌以及5-7份氧化镁,使其加热至100-110℃,加入6-8份水,保温搅拌10-15min;然后升温至130-140℃,加入9-12份水,保温搅拌30-60min,得到硬脂酸镁以及硬脂酸锌;

(2) 钙锌稳定剂的制备:取硬脂酸镁以及硬脂酸锌,向其中加入75-100份润滑剂、50-60份多元醇、15-25份抗氧剂、80-100份碳酸钙以及200-300份酸性吸收剂,升温至120-130℃,保温搅拌30-40min,得到混合料,将混合料压片后即可得到钙锌稳定剂。

7. 根据权利要求6所述的一种PVC用钙锌稳定剂的制备工艺,其特征在于:步骤(1)的搅拌速度为60-80r/min。

一种PVC用钙锌稳定剂及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及塑料助剂技术领域,更具体的说,它涉及一种PVC用钙锌稳定剂及其制备工艺。

背景技术

[0002] 聚氯乙烯(PVC)是常见的塑料材料,其产品具有良好的物理性能和化学性能,广泛用于工业、建筑、农业、日用生活、包装、电力、公用事业等领域。但是PVC在高温和高剪切条件下进行加工时,易脱去分子上的氯化氢导致聚合物发生降解,致使产品变色和制品机械性能下降,影响其使用寿命,因此在加工的过程中需要添加热稳定剂以提高其热稳定性。PVC传统的热稳定剂为铅镉盐类和有机锡类,但是这两种热稳定性的毒性较大,因此环保型的钙锌稳定剂越来越被重视。

[0003] 钙锌稳定剂是由钙盐、锌盐、润滑剂、抗氧剂等为主要组分采用特殊复合工艺制成,钙锌稳定剂通常分为固体钙锌稳定剂和液体钙锌稳定剂,液体钙锌稳定剂与树脂和增塑剂的相容性好、透明性好,不易析出,但是其润滑性较差,会降低制品的软化点,长期贮存会变质;固体钙锌稳定剂按照其外观形态可分为粉末状、片状以及膏状,其特点是润滑性好,不会降低PVC硬制品的软化点,适于硬质PVC管材和异型材加工。虽然钙锌稳定剂具有较好的热稳定性,但是目前钙锌稳定剂的热稳定性仍然不如铅盐稳定剂以及有机锡类稳定剂,在高温状态下,PVC部分分解产生的氯化氢气体也会进一步加速PVC的分解,影响其力学性能,并且刺激性的氯化氢气体也会对人的皮肤、黏膜等有腐蚀性,因此如何提供一种热稳定性优良的钙锌稳定剂,是一个需要解决的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一在于提供一种PVC用钙锌稳定剂,具有优异的热稳定性。

[0005] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:

[0006] 一种PVC用钙锌稳定剂,以重量份数计,包括如下组分:硬脂酸340-360份、氧化锌45-55份、氧化镁5-7份、水15-20份、润滑剂75-100份、多元醇50-60份、抗氧剂15-25份、碳酸钙80-100份以及酸性吸收剂200-300份;所述酸性吸收剂由包含重量比为1:3的氢氧化钙和硅藻土制成。

[0007] 通过采用上述技术方案,由硬脂酸与氧化锌、氧化镁制得的硬脂酸盐与多元醇、抗氧剂、碳酸钙以及酸性吸收剂混合制得的钙锌稳定剂优异的热稳定性,通过氢氧化钙和硅藻土制得的酸性吸收剂可以吸收PVC分解产生的氯化氢气体,阻止其进一步分解。

[0008] 进一步地,所述酸性吸收剂采用如下方法制备:

[0009] ①取硅藻土,将其研磨后得到细度为300-500目的硅藻土粉,将硅藻土粉置于600-800℃的温度下,灼烧1-2h,冷却后将其再次研磨,得到细度为800-1000目的硅藻土细粉;

[0010] ②取氢氧化钙,将其研磨后得到细度为1000-1500目的氢氧化钙粉;将重量比为1:3的氢氧化钙粉与硅藻土细粉混合后,得到混合料;向混合料中加入十六烷基三甲基溴化铵

以及乙二胺四乙酸二钠,在80-90℃的温度下,以1000-2000r/min的速度搅拌1-2h,得到酸性吸收剂。

[0011] 通过采用上述技术方案,硅藻土是一种多孔的硅质岩石,可以吸附PVC分解产生的氯化氢气体,而氢氧化钙作为一种碱性物质也可以吸附PVC分解产生的氯化氢气体;将硅藻土经过灼烧后,不仅可以提高其吸附力而且还可以作为氢氧化钙的载体,通过十六烷基溴化铵以及乙二胺四乙酸二钠处理后,可以提高硅藻土在钙锌稳定剂的分散性,并且提高钙锌稳定剂与PVC树脂的相容性;此外酸性吸收剂还可以作为抗氧剂的增效剂,提高钙锌稳定剂的热稳定性。

[0012] 进一步地,十六烷基三甲基溴化铵的添加量为混合料总量的2%;乙二胺四乙酸二钠的添加量为混合料总量的5%。

[0013] 通过采用上述技术方案,十六烷基三甲基溴化铵与乙二胺四乙酸二钠作为硅藻土的表面改性剂,可以降低其表面的表面能,提高其在聚合物中的分散性能。

[0014] 进一步地,所述润滑剂由重量比为(1-2):2的聚乙烯蜡和甘油酯混合而成。

[0015] 通过采用上述技术方案,采用聚乙烯蜡和甘油酯复配得到的润滑剂,可以同时提高钙锌稳定剂的内、外润滑性能,改善其分散性以及加工性能。

[0016] 进一步地,所述多元醇为季戊四醇。

[0017] 通过采用上述技术方案,季戊四醇与抗氧剂以及酸性吸收剂具有协同作用,可以提高改性稳定剂的抗老化性能。

[0018] 进一步地,所述抗氧剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。

[0019] 通过采用上述技术方案,四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯即抗氧剂1010,具有挥发性好、热稳定高、持效性长的优点,可以有效地提高PVC制品的抗氧化性能。

[0020] 本发明的目的之二在于提供一种PVC用钙锌稳定剂的制备工艺。

[0021] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:

[0022] 一种PVC用钙锌稳定剂的制备工艺,包括如下步骤:

[0023] (1)硬脂酸锌和硬脂酸镁的制备:取340-360份硬脂酸、45-55份氧化锌以及5-7份氧化镁,使其加热至100-110℃,加入6-8份水,保温搅拌10-15min;然后升温至130-140℃,加入9-12份水,保温搅拌30-60min,得到硬脂酸镁以及硬脂酸锌;

[0024] (2)钙锌稳定剂的制备:取硬脂酸镁以及硬脂酸锌,向其中加入75-100份润滑剂、50-60份多元醇、15-25份抗氧剂、80-100份碳酸钙以及200-300份酸性吸收剂,升温至120-130℃,保温搅拌30-40min,得到混合料,将混合料压片后即可得到钙锌稳定剂。

[0025] 通过采用上述技术方案,通过硬脂酸与氧化锌、硬脂酸与氧化镁分别制备硬脂酸锌以及硬脂酸镁,其产品纯度高,生产成本低;制得片状钙锌稳定剂,可以减少生产过程中的粉尘,有利于改善生产环境并且更加有利于环保。

[0026] 进一步地,步骤(1)的搅拌速度为60-80r/min。

[0027] 通过采用上述技术方案,以60-80r/min的速度对原料进行搅拌,可以使其充分反应,以制得硬脂酸镁以及硬脂酸锌。

[0028] 综上所述,本发明相比于现有技术具有以下有益效果:

[0029] 1.由硬脂酸与氧化锌、氧化镁制得的硬脂酸盐与多元醇、抗氧剂、碳酸钙以及酸性

吸收剂混合制得的钙锌稳定剂优异的热稳定性,通过氢氧化钙和硅藻土制得的酸性吸收剂可以吸收PVC分解产生的氯化氢气体,阻止其进一步分解;

[0030] 2. 硅藻土是一种多孔的硅质岩石,可以吸附PVC分解产生的氯化氢气体,而氢氧化钙作为一种碱性物质也可以吸附PVC分解产生的氯化氢气体;将硅藻土经过灼烧后,不仅可以提高其吸附力而且还可以作为氢氧化钙的载体,通过十六烷基溴化铵以及乙二胺四乙酸二钠处理后,可以提高硅藻土在钙锌稳定剂的分散性,并且提高钙锌稳定剂与PVC树脂的相容性;此外酸性吸收剂还可以作为抗氧剂的增效剂,提高钙锌稳定剂的热稳定性。

附图说明

[0031] 图1是实施例1中的生产线的工艺流程示意图。

[0032] 图中,1、一级反应釜;2、二级反应釜;3、对辊机;4、筛选机;5、传送带。

具体实施方式

[0033] 以下对本发明作进一步详细说明。

一、制备例

[0035] 制备例1:①取硅藻土,将其研磨后得到细度为300-500目的硅藻土粉,将硅藻土粉置于600℃的温度下,灼烧1h,冷却后将其再次研磨,得到细度为800-1000目的硅藻土细粉;

[0036] ②取氢氧化钙,将其研磨后得到细度为1000-1500目的氢氧化钙粉;将重量比为1:3的氢氧化钙粉与硅藻土细粉混合后,得到混合料;向混合料中加入混合料重量的2%的十六烷基三甲基溴化铵以及混合料重量的5%的乙二胺四乙酸二钠,在80℃的温度下,以1000r/min的速度搅拌1h,得到酸性吸收剂。

[0037] 制备例2:①取硅藻土,将其研磨后得到细度为300-500目的硅藻土粉,将硅藻土粉置于700℃的温度下,灼烧1.5h,冷却后将其再次研磨,得到细度为800-1000目的硅藻土细粉;

[0038] ②取氢氧化钙,将其研磨后得到细度为1000-1500目的氢氧化钙粉;将重量比为1:3的氢氧化钙粉与硅藻土细粉混合后,得到混合料;向混合料中加入混合料重量的2%的十六烷基三甲基溴化铵以及混合料重量的5%的乙二胺四乙酸二钠,在80-90℃的温度下,以1500r/min的速度搅拌1.5h,得到酸性吸收剂。

[0039] 制备例3:①取硅藻土,将其研磨后得到细度为300-500目的硅藻土粉,将硅藻土粉置于800℃的温度下,灼烧2h,冷却后将其再次研磨,得到细度为800-1000目的硅藻土细粉;②取氢氧化钙,将其研磨后得到细度为1000-1500目的氢氧化钙粉;将重量比为1:3的氢氧化钙粉与硅藻土细粉混合后,得到混合料;向混合料中加入混合料重量的2%的十六烷基三甲基溴化铵以及混合料重量的5%的乙二胺四乙酸二钠,在90℃的温度下,以2000r/min的速度搅拌2h,得到酸性吸收剂。

[0040] 制备例4:本制备例与制备例1的不同之处在于,步骤②中未添加十六烷基三甲基溴化铵以及乙二胺四乙酸二钠。

二、实施例

[0042] 实施例1:参见图1,一种PVC用钙锌稳定剂的制备生产线包括如下设备:一级反应,1、二级反应釜2、对辊机3以及筛选机4;一级反应釜1、二级反应釜2、对辊机3之间通过管道

连接,对辊机3和筛选机4之间传送带连接;生产线设置为两条。

[0043] 实施例2:一种PVC用钙锌稳定剂采用如下工艺制备而得:

[0044] (1)硬脂酸锌和硬脂酸镁的制备:取340kg硬脂酸、45kg氧化锌以及5kg氧化镁,将其置于一级反应釜中,使其加热至100℃,加入6kg水,保温搅拌10min;然后升温至130℃,加入9kg水,保温搅拌30min,得到硬脂酸镁以及硬脂酸锌;

[0045] (2)钙锌稳定剂的制备:将硬脂酸镁以及硬脂酸锌加入到二级反应釜中,向其中加入75kg润滑剂、50kg多元醇、15kg抗氧剂、80kg碳酸钙以及200kg酸性吸收剂(选自制备例1),升温至120℃,保温搅拌30min,得到混合料,将混合料加入对辊机中压片,然后将其通过筛选机筛选后即可得到钙锌稳定剂。

[0046] 实施例3:一种PVC用钙锌稳定剂采用如下工艺制备而得:

[0047] (1)硬脂酸锌和硬脂酸镁的制备:取350kg硬脂酸、50kg氧化锌以及6kg氧化镁,将其置于一级反应釜中,使其加热至105℃,加入7kg水,保温搅拌13min;然后升温至135℃,加入10kg水,保温搅拌45min,得到硬脂酸镁以及硬脂酸锌;

[0048] (2)钙锌稳定剂的制备:将硬脂酸镁以及硬脂酸锌加入到二级反应釜中,向其中加入85kg润滑剂、55kg多元醇、20kg抗氧剂、90kg碳酸钙以及250kg酸性吸收剂(选自制备例2),升温至125℃,保温搅拌35min,得到混合料,将混合料加入对辊机中压片,然后将其通过筛选机筛选后即可得到钙锌稳定剂。

[0049] 实施例4:一种PVC用钙锌稳定剂采用如下工艺制备而得:

[0050] (1)硬脂酸锌和硬脂酸镁的制备:取360kg硬脂酸、55kg氧化锌以及7kg氧化镁,将其置于一级反应釜中,使其加热至110℃,加入8kg水,保温搅拌15min;然后升温至140℃,加入12kg水,保温搅拌60min,得到硬脂酸镁以及硬脂酸锌;

[0051] (2)钙锌稳定剂的制备:将硬脂酸镁以及硬脂酸锌加入到二级反应釜中,向其中加入100kg润滑剂、60kg多元醇、25kg抗氧剂、100kg碳酸钙以及300kg酸性吸收剂(选自制备例3),升温至130℃,保温搅拌40min,得到混合料,将混合料加入对辊机中压片,然后将其通过筛选机筛选后即可得到钙锌稳定剂。

[0052] 表1实施例2-4原料用量表

原料, kg		实施例 2	实施例 3	实施例 4
硬脂酸		340	350	360
氧化锌		45	50	55
氧化镁		5	6	7
水		15	17	20
润滑剂	聚乙烯蜡	25	35	50
	甘油酯	50	50	50
多元醇	季戊四醇	50	55	60
抗氧剂	[β -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯	15	20	25
碳酸钙		80	90	100
酸性吸收剂		200	250	300

[0054] 二、对比例

[0055] 对比例1:本对比例与实施例2的不同之处在于,原料中未添加酸性吸收剂。

[0056] 对比例2:本对比例与实施例2的不同之处在于,原料中的酸性吸收剂为氢氧化钙。

[0057] 对比例3:本对比例与实施例2的不同之处在于,酸性吸收剂选自制备例4制备而得。

[0058] 对比例4:本对比例与实施例2的不同之处在于,原料中未添加抗氧剂。

[0059] 对比例5:本对比例与实施例2的不同之处在于,原料中未添加酸性吸收剂和抗氧剂。

[0060] 三、应用例与性能测试

[0061] 利用实施例2-4以及对比例1-5中的钙锌稳定性制备试验样片,其制备方法如下:

[0062] 取100kgPVC树脂粉、5kg钙锌稳定剂、30kg增塑剂以及30kg碳酸钙,将其置于双辊开炼机中,在165℃的温度下混炼10min,拉成厚度为1.0mm的样片,得到样片,其中PVC树脂粉选自山西榆社化工股份有限公司提供的牌号为SG-5的PVC树脂粉;增塑剂选自河北卓升化工有限公司提供的货号为001的对苯二甲酸二辛酯;采用刚果红法和热烘箱法对试样进行测试,对样片的变色时间、长期稳定性以及耐候性能进行测试,将测试结果示于表2。

[0063] 初期变色时间:根据GB2917-2002《聚氯乙烯热稳定性测试方法-刚果红法和pH法》中的刚果红法对样片的初期变色时间进行测试,观察并记录试纸由红变蓝的时间。

[0064] 长期热稳定性:将试样置于180℃的温度下进行加热,每隔20min,取出一个样片,观察样片颜色变化情况。

[0065] 力学性能保持率:将同一批次的试样分为两组,每组十个试样,根据GB/T1040.1-2006《塑料拉伸性能的测定第1部分:总则》对其中一组PVC试样的拉伸强度以及断裂伸长率进行测试,将另一组PVC试样在进行完120min的长期热稳定性试验后,再对其拉伸强度以及断裂伸长率进行测试,计算加热前后PVC试样的拉伸强度保持率以及断裂伸长率保持率,取平均值。

[0066] 表2实施例2-4以及对比例1-5的样片性能测试表

测试项目		实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
初期变色时间, min		144	146	144	62	98	117	128	40
长期稳定性	20min	无色							
	40min	无色							
	60min	无色	无色	无色	浅黄	无色	无色	无色	浅黄
	80min	无色	无色	无色	浅棕	无色	无色	无色	浅棕
	100min	无色	无色	无色	棕红	浅黄	无色	无色	棕红
	120min	无色	无色	无色	黑色	棕红	浅黄	无色	黑色

[0068]	拉伸强度保持率, %	82.3	83.4	83.1	61.6	64.2	72.3	77.8	53.4
	断裂伸长率保持率, %	79.6	80.3	79.9	59.1	62.3	70.7	76.0	51.2

[0069] 由表2数据可以看出,本发明制备的钙锌稳定剂,具有较长的初期变色时间以及很

好的长期稳定性，并且对PVC树脂的力学性能具有较好的保持率，说明本发明制备的钙锌稳定剂具有优异的热稳定性，可以改善制品热老化时力学性能下降的问题。

[0070] 对比例1的原料中未添加酸性吸收剂；相较于实施例2，采用对比例1的钙锌稳定性制得的PVC制备的初期变色时间明显缩短，长期稳定性明显变差，并且其拉伸强度保持率以及断裂伸长率保持率明显降低，说明酸性吸收剂的加入可以明显提高钙锌稳定剂的热稳定性，提高PVC的热稳定性，改善制品热老化时力学下降的问题。

[0071] 对比例2的原料中的酸性吸收剂为氢氧化钙；相较于对比例1，采用对比例2中的氢氧化钙代替酸性吸收剂制备的PVC制品的初期变色时间有所延长，长期稳定性有所变好，并且其拉伸强度保持率以及断裂伸长率保持率也有改善，说明氢氧化钙的加入可以提高钙锌稳定剂的热稳定性；但是相较于实施例2，采用对比例2的钙锌稳定剂制备的PVC制品的初期变色时间明显缩短，长期稳定性明显变差，并且其拉伸强度保持率以及断裂伸长率保持率明显降低，说明酸性吸收剂热稳定性优于氢氧化钙。

[0072] 对比例3的酸性吸收剂选自制备例4制备而得，在钙锌稳定剂制备的过程中，未添加十六烷基三甲基溴化铵以及乙二胺四乙酸二钠；相较于实施例2，采用对比例3的钙锌稳定性制得的PVC制品的初期变色时间有所缩短，长期稳定性有所变差，其拉伸强度保持率以及断裂伸长率保持率有所降低，说明通过十六烷基三甲基溴化铵以及乙二胺四乙酸二钠，可以提高酸性吸收剂与PVC树脂的相容性，提高其制品的热稳定性能。

[0073] 对比例4的原料中未添加抗氧剂；相较于实施例2，采用对比例4的钙锌稳定剂制备的PVC制品的初期变色时间有所缩短，说明抗氧剂的加入可以提高钙锌稳定剂的热稳定性。

[0074] 对比例5的原料中未添加酸性吸收剂和抗氧剂；相较于实施例2、对比例1、对比例4，采用对比例5的钙锌稳定剂制备的PVC制品的初期变色时间明显缩短，说长期稳定性明显变差，酸性吸收剂和抗氧剂复配是具有协同作用，由其制备的钙锌稳定剂可以明显提高PVC制品的热稳定性。

[0075] 本具体实施例仅仅是对本发明的解释，其并不是对本发明的限制，本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改，但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。

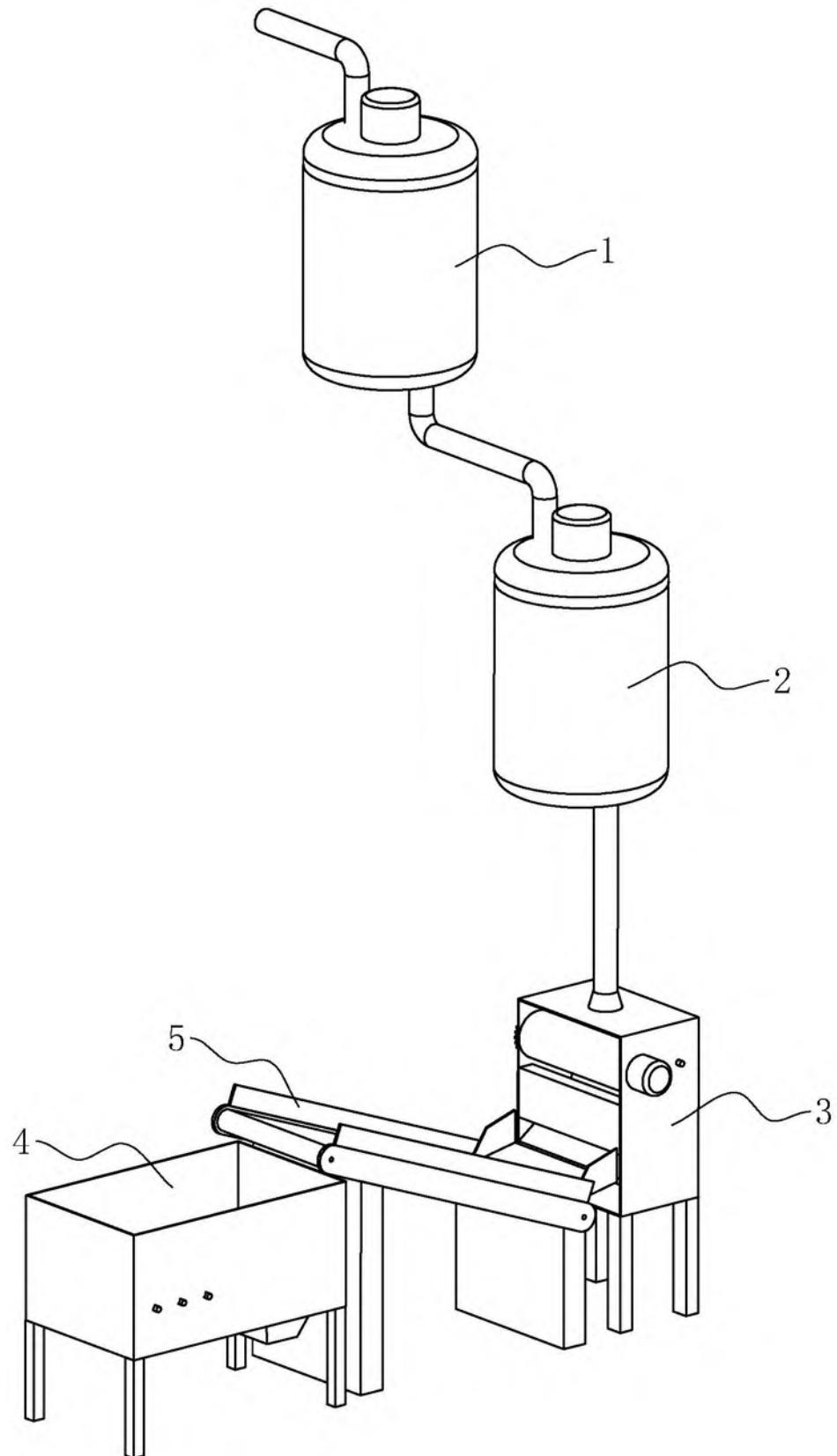


图1