



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101942111 A

(43) 申请公布日 2011.01.12

(21) 申请号 200910043877.8

(22) 申请日 2009.07.06

(71) 申请人 邵阳天堂助剂化工有限公司
地址 422001 湖南省邵阳市双清区龙须塘邵阳天堂助剂化工有限公司

(72) 发明人 彭召林

(51) Int. Cl.

C08K 13/06 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/07 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种锌镁铝水滑石基 PVC 复合热稳定剂的制造方法及应用

(57) 摘要

本发明涉及合成一种新型的锌镁铝水滑石,并将这种水滑石与钙皂、锌皂等按一定比例配制成一种 PVC 复合热稳定剂。其主要成份为: $[Zn_{1-x}Mg_xAl_x(OH)_2](CO_3)_{x/n} \cdot mH_2O$, $0.25 \leq x \leq 0.5, 0 \leq n \leq 0.1, 0 \leq m \leq 4$, 而现在市场上流行的水滑石的分子通式为: $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]CO_{3x/2} \cdot mH_2O$, 用本发明的水滑石配制的复合热稳定剂对 PVC 及其他含氯高聚物具有更好的初期色相和长效热稳定性。且具有无毒、无污染,成本低,原料丰富等特点。

1. 一种锌镁铝水滑石基 PVC 复合热稳定剂,其特征在于:产品组成含量为:

锌、镁、铝水滑石 15-65%

钙皂 10-56% 锌皂 5-50%

润滑剂 15-35% 螯合剂 3-10%

抗氧化剂 1-5%

2. 据权利要求 1 所述的热稳定剂,其特征在于锌镁铝水滑石其分子通式为:

$[Zn^{2+}_{1-x}Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_{2x}(OH)_2](CO_3^{2-})_{x/n} \cdot mH_2O$,其中 $0.25 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq n \leq 0.1$,

$0 \leq m \leq 4$,典型的分子结构为: $Zn_2Mg_2Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$,该水滑石最好是经过有机物表面改性的。

3. 据权利要求 2 所述的热稳定剂,其特征在于锌镁铝水滑石制造方法是:

本法具体操作步骤是,将锌盐、镁盐、铝盐按一定比例配成混合溶液;将 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 和 NaOH 或 KOH 按要求比例配成混合溶液,其体积和混合盐溶液相同;将上述两种溶液同时双流到带搅拌、加热功能的反应容器中,在 60-90℃温度范围内混合反应 2-4 小时,保持混合液 PH = 9.5-10,再保温回流晶化 6-15 小时,然后加进固含量 3-8%的硬脂酸搅拌反应 1.5 ~ 3 小时;将沉淀物洗涤至 PH 接近 7,过滤得水滑石滤饼干燥滤饼,然后经过粉碎研磨,得到表面有机改性的水滑石粉体。

4. 据权利要求 3 所述的热稳定剂,其特征在于:锌盐、镁盐、铝盐可以是硫酸盐、硝酸盐或氯化盐;本发明优选硫酸盐。

5. 据权利要求 3 所述的热稳定剂,其特征在于:锌盐、镁盐、铝盐按 $Zn^{2+}/Mg^{2+}/Al^{3+} = 1 \sim 2 : 1 \sim 2 : 1 \sim 2$ 的比例配制,使 (Zn^{2+}/Mg^{2+}) 浓度为 0.4 ~ 2.0mol/L;将 NaOH 或 KOH 与可溶性碳酸盐按 $n(CO_3^{2-})/n(Al^{3+})=1.6 \sim 2.5$, $n(OH^-) / [n(Mg^{2+})+n(Zn^{2+})+n(Al^{3+})]=1.4 \sim 2.2$ 比例配成混合溶液,其体积和混合盐溶液相同。

6. 据权利要求 2 或 5 所述热稳定剂,其特征在于制备的锌镁铝水滑石与按权利要求 1 所述钙皂、锌皂和其他助剂配制成 PVC 复合热稳定剂;钙皂、锌皂优选的为硬脂酸钙、硬脂酸锌;优化配方为:水滑石 35%、钙皂 20%、锌皂 15%、单甘脂 +PE 蜡为 20%,β-一二酮 7%,1010+168 为 3%。

7. 据权利要求 1 所述的热稳定剂,其特征在于本产品对 PVC 具有更好的初期色相和长效热稳定性;在 PVC 加工中,添加量为 100 份树脂添加 1-10 份,较佳用量为 3-6 份(质量份)。

一种锌镁铝水滑石基 PVC 复合热稳定剂的制造方法及应用

技术领域：

[0001] 本发明涉及合成一种新型的锌镁铝水滑石用于配制 PVC 复合热稳定剂。

背景技术：

[0002] 众所周知, PVC 在加工温度条件下易发生分解, 必须加入稳定剂才能使其顺利加工, 国内外对 PVC 稳定化已经做了大量的研究工作。现今为止, 应用广泛的热稳定剂主要是盐基性铅盐、金属皂 (Ba、Cd、Ca、Zn), 有机锡化合物等。铅、镉化合物对人类健康毒害较大, 且对环境造成污染, 有机锡价格昂贵, 且有气味。现在无毒的钙、锌复合稳定剂正是热门产品, 但是钙、锌皂类为主的稳定剂热稳定性欠佳, 人们都在寻找更好的新材料来配合钙、锌皂复合新的热稳定剂。因此, 水滑石这个新的功能材料便应用到 PVC 复合热稳定剂中来。水滑石的应用, 使 PVC 热稳定效应和综合加工性能大大提高。这方面已有不少的文献和专利报道。

[0003] 水滑石, 又称层状双金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxides, 简称 LDHs)。是一种典型的阴离子型层状化合物, 其典型分子组成为 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 。由于其层板表面具有碱性, 能够吸收 PVC 热解释放出来的 HCl, 从而起到抑制其自催化分解作用的效果, 另外其热稳定机理还认为由于 LDHs 层间离子的可交换性使得层间 CO_3^{2-} 可以与进入层间的 HCl 进行交换从而达到吸收 HCl, 稳定 PVC 的作用。水滑石填充 PVC 与其他热稳定剂, 如有机锡、铅或锌盐等复合作为稳定剂, 可以进一步提高 PVC 的热稳定性。

[0004] 现今已有的水滑石基复合 PVC 热稳定剂都是以镁、铝水滑石为主, 其主要组成为 $[Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]CO_3^{2-}_{3 \cdot x/2} \cdot mH_2O$ 。各种产品的区别主要在于 Mg/Al 之间的比例不同和表面改性方法不同。

发明内容

[0005] 本发明在上述研究工作的基础上合成了一种新型结构的水滑石, 其主要成份为：

[0006] $[Zn^{2+}_{1-x}Al^{3+}_{2x}(OH)_2]CO_3^{2-}_{3 \cdot x/2} \cdot mH_2O$, 由于加进了锌离子作为热稳定剂, 大大改善了 PVC 制品的初期色相和长效热稳定性。

[0007] 本发明合成了一种新型结构的水滑石, 即锌、镁、铝水滑石, 并以锌、镁、铝水滑石为基础, 配合钙、锌皂等助剂, 复配了新型的环保型 PVC 复合热稳定剂。这种复合稳定剂, 较用传统的镁铝水滑石复配的热稳定剂, 更好的改善了 PVC 制品的初期色相和长效热稳定性。本发明的锌、镁、铝水滑石的分子结构为： $[Zn^{2+}_{1-x}Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_{2x}(OH)_2](CO_3^{2-})_{x/n} \cdot mH_2O$, $0.25 \leq x \leq 0.5$ $0 \leq n \leq 0.1 \leq m \leq 4$ 典型的分子结构为：

[0008] $Zn_2Mg_2Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$

[0009] 本发明提供的水滑石 PVC 热稳定剂是一种混合物, 其组成份含量为：

[0010] 锌、镁、铝水滑石 15-65%

[0011] 钙皂 10-56%

[0012] 锌皂 5-50%

[0013] 润滑剂 15-35%

[0014] 螯合剂 3-10%

[0015] 抗氧化剂 1-5%

[0016] 以上百分数均为质量百分数,将以上组分充分混合得到 PVC 复合热稳定剂。

[0017] 本发明所使用钙皂,优选硬脂酸钙、月桂酸钙和苯甲酸钙;锌皂优选硬脂酸锌、月桂酸锌、苯甲酸锌。

[0018] 本发明的水滑石是层间阴离子为碳酸根的锌、镁、铝水滑石,其中 $Zn^{2+}/Mg^{2+}/Al^{3+}$ 摩尔比满足 $1 \sim 2 : 1 \sim 2 : 1 \sim 2$ 。其组成应满足如下通式:

[0019] $[Zn^{2+}_{1-x}Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_{2x}(OH)_2](CO_3^{2-})_{x/n} \cdot mH_2O$, 其中 $0.25 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq n \leq 0.1$, $0 \leq m \leq 4$, 该水滑石最好是经过有机物表面改性的,这样有利于在 PVC 树脂中分散与相容。其典型的分子结构为: $Zn_2Mg_2Al_2CO_3 \cdot 4H_2O$ 。

[0020] 本发明的水滑石合成可以采用双流共沉淀法、水热合成法,成核/晶化隔离法等方法。

[0021] 本发明采用双流共沉淀法,本法工艺操作简便,便于工业化生产。

[0022] 本法具体操作步骤是:将锌盐、镁盐、铝盐按一定比例配成混合溶液;将 Na_2CO_3 (或 K_2CO_3) 和 NaOH (或 KOH) 按要求比例配成混合溶液,其体积和混合盐溶液相同。将上述两种溶液同时双流到带搅拌、加热功能的反应容器中,在 $60-90^\circ C$ 温度范围内混合反应 2-4 小时,保持混合液 $PH = 9.5-10$,然后保温回流晶化 6-15 小时,然后加进固含量 3-8% 的硬脂酸搅拌反应 1.5 ~ 3 小时。将沉淀物洗涤至 PH 接近 7,过滤得水滑石滤饼干燥滤饼,然后经过粉碎研磨,得到表面有机改性的水滑石粉体。

[0023] 上述锌盐,镁盐,铝盐按 $Zn^{2+}/Mg^{2+}/Al^{3+} = 1 \sim 2 : 1 \sim 2 : 1 \sim 2$ 的比例配制,使按 $(Zn^{2+}+Mg^{2+})$ 浓度为 $0.4 \sim 2.0 mol/L$;将 NaOH 或 KOH 与可溶性碳酸盐按 $n(CO_3^{2-})/n(Al^{3+}) = 1.6 \sim 2.5n(OH)/[n(Mg^{2+})+n(Zn^{2+})+n(Al^{3+})] = 1.4 \sim 2.2$ 比例配成混合溶液,其体积和混合盐溶液相同。

[0024] 本发明所提供的复合热稳定剂,在 PVC 加工中添加量为 100 份树脂添加 1-10 份,较佳用量为 3-6 份(质量份)。

[0025] 通过用本发明的锌、镁、铝水滑石与传统的镁铝水滑石配制的 PVC 复合热稳定剂对 PVC 进行稳定性对比试验,结果表明,用本发明的锌、镁、铝水滑石配制水滑石基复合热稳定剂对 PVC 表现出更好的初期色相,热稳定时间进一步延长。

[0026] 具体实施方法:

[0027] 实施例一:

[0028] 分别称取 29 克 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ($0.043 mol$) • 21.2 克 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ($0.086 mol$) • 25 克 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ($0.086 mol$) 混合后加水 200ml 配成混盐溶液;称取 9 克 Na_2CO_3 ($0.085 mol$) • 16 克 NaOH ($0.4 mol$) 加 200ml 水配成混碱溶液。以同样速度滴入带电动搅拌,水浴加热的反应瓶中,在 30min 内加完,控制反应液温度为 $75 \pm 2^\circ C$ 搅拌反应 1.5 小时,然后保持温度在 $65^\circ C$ 晶化 12 小时。再升温至 $75^\circ C$ 加入固含量 6% 的硬脂酸,搅拌 1.5 小时,过滤,洗涤滤饼,洗水 PH 接近 7,干燥滤饼,粉碎研磨,得到 $Zn/Mg/AL = 1 : 1 : 1$ 的表面改性水滑石。

[0029] 实施例二:

[0030] 分别称取 29 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (0.043mol), 26.3 克 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.103mol), 30.3 克 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.103mol), 混合后加水 200ml 配成混盐溶液;称取 9 克 Na_2CO_3 (0.085mol), 18 克 NaOH (0.45mol), 加水 200ml 配成混碱溶液。以同样速度将两种溶液滴入带电动搅拌、水浴加热的反应瓶中,在 30 分钟内加完,控制反应液温度为 $75 \pm 2^\circ\text{C}$, 搅拌反应 1.5 小时,然后保持 $60\text{--}65^\circ\text{C}$ 晶化 15 小时。再升温至 75°C 加入固含量 6% 的硬脂酸,搅拌 1.5 小时,过滤,洗涤滤饼,洗水 PH 接近 7,干燥滤饼,粉碎研磨,得到 $\text{Zn/Mg/Al} = 1.2 : 1.2 : 1$ 的表面改性水滑石。

[0031] 实施例三:

[0032] 分别称取 29 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (0.043mol), 32.4 克 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.112mol), 21.2 克 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.086mol), 加水 200ml 配成混盐溶液;称取 9 克 Na_2CO_3 (0.085mol), 17 克 NaOH (0.425mol), 加水不 200ml 配成混碱溶液。以同样速度将两种溶液滴入带电动搅拌、水浴加热的反应瓶中,在 30 分钟内加完,控制反应液温度为 $75 \pm 2^\circ\text{C}$, 搅拌反应 1.5 小时,接着加入固含量的 6% 硬脂酸,继续搅拌 1 小时,然后保持温度为 $60\text{--}65^\circ\text{C}$ 晶化 15 小时。过滤,洗涤滤饼,洗水 PH 接近 7,干燥滤饼,粉碎研磨,得到 $\text{Zn/Mg/Al} = 1.3 : 1 : 1$ 的表面改性水滑石。

[0033] 按上述方法,改变锌盐、镁盐、铝盐的量可以得到不同比例的 Zn/Mg/Al 表面改性水滑石。

[0034] 为了进行对比,按上述方法,用镁盐、铝盐以不同比例制备出 $\text{Mg/Al} = 3$ 和 $\text{Mg/Al} = 2$ 的表面改性的镁铝水滑石。

[0035] 分别将上述制备的水滑石与硬脂酸钙、硬脂酸锌和其他助剂配制成水滑石基复合稳定剂。锌、镁、铝水滑石基复合稳定剂的优化配方为:水滑石 35%、钙皂 20%、锌皂 15%、润滑剂(单甘脂+PE 蜡)20%, β -一二酮 7%,抗氧剂(1010+168)3%;镁铝水滑石基复合稳定剂的优化配方为:水滑石 30%、钙皂 20%、锌皂 25%、润滑剂 15%、 β -一二酮 7%,抗氧剂 3%。

[0036] PVC 电缆料热稳定性试验,在 100 份 PVC 树脂中加入 49 份 DOP(邻苯二甲酸二异辛酯),3 份复合热稳定剂和其他助剂在 JS-3011 型实验机上于 155°C 混炼 5 分钟,轧成 1mm 厚度的片样,并裁成 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 试片。将试片置于 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 的热老化实验箱中进行静态老化实验。每隔 10 分钟取出一组试片,观察其色相变化和出现黑色分解点的时间。

[0037] PVC 硬片料热稳定性试验,在 100 份 PVC 树脂中加入 5 份热稳定剂和其他助剂,在 JS-3011 型实验机上于 175°C 混炼 5 分钟,轧成 1mm 厚度的片样,并裁成 $2\text{cm} \times \text{cm}$ 试片,将试片置于 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 的热老化箱中进行静态老化实验。每隔 10 分钟取出一组试片观察其色相变化和出现黑色分解的时间。

[0038] 热稳定性试验结果为表一、表二所示

[0039] 表一: PVC 电缆料热稳定性试验

[0040]

配方	比较例一	比较例二	实施例一	实施例二	实施例三
PVC-3 型	100	100	100	100	100
DOP	49	49	49	49	49
1 号试样	3	—	—	—	—
2 号试样	—	3	—	—	—
3 号试样	—	—	3	—	—
4 号试样	—	—	—	3	—
5 号试样	—	—	—	—	3
其他助剂	40	40	40	40	40
200℃片样出现浅黄色时间(分钟)	30	40	50	60	60
200℃热稳定时间(分钟)	80	100	110	110	110

[0041] 表二 :PVC 硬片热稳定性试验

[0042]

配方	比较例一	比较例三	实施例一	实施例二	实施例三
PVC-5 型	100	100	100	100	100
1 号试样	5	—	—	—	—
2 号试样	—	5	—	—	—
3 号试样	—	—	5	—	—
4 号试样	—	—	—	5	—
5 号试样	—	—	—	—	5
其他助剂	42	42	42	42	42
200℃片样出现浅黄色时间(分钟)	20	30	40	40	40
200℃热稳定时间(分钟)	60	70	80	80	80

[0043] 附注 :1 号试样为 Mg/Al = 3 的水滑石基复合稳定剂

[0044] 2 号试样为 Mg/Al = 2 的水滑石基复合热稳定剂

[0045] 3 号试样为 Zn/Mg/Al = 1 : 1 : 1 的水滑石复合稳定剂

[0046] 4 号试样为 Zn/Mg/Al = 1.2 : 1 : 2 : 1 的水滑石复合稳定剂

[0047] 5 号试样为 Zn/Mg/Al = 1.3 : 1 : 1 的水滑石复合稳定剂

[0048] 试验结果表明 :本发明的锌、镁、铝水滑石基复合热稳定剂比传统的镁、铝水滑石基复合热稳定剂能更进一步改善 PVC 制品的初期色相和提高长期热稳定性。