



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107629350 A

(43)申请公布日 2018.01.26

(21)申请号 201710712101.5 *C08L 33/04*(2006.01)
(22)申请日 2017.08.18 *C08L 55/02*(2006.01)
(71)申请人 广州宏信塑胶工业有限公司 *C08K 5/103*(2006.01)
地址 510530 广东省广州市萝岗区云埔一 *C08K 3/22*(2006.01)
路1号 *C08K 3/26*(2006.01)
C08K 5/09(2006.01)
(72)发明人 张焱 凡永德 赖仲平 高初林
刘宇亮 张红杰 张兴中 刘昊鑫
(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224
代理人 万志香
(51)Int.Cl.
C08L 27/06(2006.01)
C08L 91/00(2006.01)
C08L 51/04(2006.01)
C08L 33/12(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

耐折防水环保PVC材料组合物及其制备方法、用途

(57)摘要

本发明公开了一种耐折防水环保PVC材料组合物及其制备方法、用途,由包括如重量份数的各原料制备:PVC100份,稳定剂1-5份,环氧大豆油1-10份,甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物1-10份,改质剂3-20份,润滑剂0.1-1.0份,填料1-20份,着色料0-5.0份;所述的稳定剂为镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂中的至少一种。本发明通过选用镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂中的至少一种作为稳定剂及对其他原料组分的优化,降低了PVC材料组合物的毒性,并且显著改善了PVC材料组合物的机械性能、防水性能等。

1. 一种耐折防水环保PVC材料组合物,其特征在于,由包括如重量份数的各原料制备:

PVC	100 份,
稳定剂	1-5 份,
环氧大豆油	1-10 份,
甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物	1-10 份,
改质剂	3-20 份,
润滑剂	0.1-1 份,
填料	1-20 份,
着色料	0-5 份;

所述的稳定剂为镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的耐折防水环保PVC材料组合物,其特征在于,由包括如重量份数的各原料制备:

PVC	100 份,
稳定剂	2.5-3 份,
环氧大豆油	2.5-3.5 份,
甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物	3-4 份,
改质剂	5-10 份,
润滑剂	0.1-1 份,
填料	8-12 份,
着色料	0.01-0.1 份;

所述的稳定剂为镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的耐折防水环保PVC材料组合物,其特征在于,所述的稳定剂为镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂的混合物,其中三者的重量份数比为(0.5-3):(0.5-2.5):(0.5-3)。

4. 根据权利要求1或2所述的耐折防水环保PVC材料组合物,其特征在于,所述润滑剂为硬脂酸钙、硬脂酸锌、微晶石蜡、硬脂酸、硬脂酸丁酯、多元醇酸酯中的至少一种;所述填料为钛白粉、滑石粉、碳酸钙中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的耐折防水环保PVC材料组合物,其特征在于,所述润滑剂为多

元醇酸酯;所述填料为钛白粉、滑石粉中至少一种。

6. 根据权利要求1或2所述的耐折防水环保PVC材料组合物,其特征在于,所述PVC采用SG-7、S-65、HG-800、DG-800、TL-800、TL-1000、S-1007、S-1008中的至少一种;所述改质剂为MBS、ACR、ABS中的至少一种。

7. 一种根据权利要求1至6任一项所述的耐折防水环保PVC材料组合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

对所述质量份数的PVC、稳定剂、环氧大豆油、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物、改质剂、润滑剂、填料、色料进行混合,得混合物物料;

所述混合物物料于螺杆挤出机剪切预塑化后挤出,再经压延机压片成型,拉伸机引出、冷却定型、电晕后收卷,即得所述耐折防水环保PVC材料组合物。

8. 根据权利要求7所述的耐折防水环保PVC材料组合物的制备方法,其特征在于,所述混合采用的设备为热搅拌机或者混合机;所述混合的时间为5-10min;所述螺杆挤出机为行星螺杆挤出机,所述螺杆挤出机的温度为130-190℃,所述螺杆挤出机的转速为35-60rpm。

9. 根据权利要求1至6任一项所述的耐折防水环保PVC材料组合物作为印刷扑克牌材料中的用途。

10. 一种扑克牌,其特征在于,含有权利要求1-6任一项所述的耐折防水环保PVC材料组合物。

耐折防水环保PVC材料组合物及其制备方法、用途

技术领域

[0001] 本发明涉及新材料技术领域,特别是涉及一种耐折防水环保PVC材料组合物及其制备方法、用途。

背景技术

[0002] 扑克纸牌是一种使用广泛的生活比赛、娱乐用品,它可以为生活添加乐趣,现有的扑克牌均为片状结构,一般采用纸质材料制作而成,每张牌重约为1克,由适当克数的原纸经铸涂复合等工序工艺处理后再印刷上图案,再进行裁切、打蜡处理后制作而成。

[0003] 中国是纸制品扑克牌生产大国,但纸制品实用性有限,存在较多的不足。其不足之处在于:纸质的扑克牌容易受潮、易折损、不便重复使用和浪费国家树林资源的缺点,而且纸质的牌体使用过程中耐磨性较差,容易出现边缘开裂的现象,使用寿命较短;用过一段时间后,牌体易变黑、变脏,影响美观,还不能洗涤。

[0004] 市场对PVC制品的需求正在快速增长,特别是其中的符合现代大力提倡的高端产品一种印刷的环保PVC材料,更是广受欢迎。而现时国内生产的扑克牌用PVC材料所用的添加剂大多使用如铅盐、钡镉皂、有机锡类等稳定剂与邻苯二甲酸酯类增塑剂,毒性较大。其中铅盐为有毒有害重金属化合物,已逐渐退出市场;有机锡稳定剂在加工过程中对环境影响大,且污染较大,同时有机锡化合物对人体有害。总的来说难以达到客户的要求,也不能通过欧盟最新REACH法规和EN71part3的重金属检测。以上诸多原因限制了国内印刷扑克牌用PVC材料的发展。

发明内容

[0005] 基于此,有必要针对现有扑克牌用PVC材料毒性大、耐折防水能力差等缺陷,本发明的首要目的是提供一种适于印刷扑克牌的耐折防水环保PVC材料组合物。

[0006] 本发明的目的是通过如下技术方案实现的:

[0007] 一种耐折防水环保PVC材料组合物,由包括如重量份数的各原料制备:

	PVC	100 份,
	稳定剂	1-5 份,
	环氧大豆油	1-10 份,
	甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物	1-10 份,
[0008]	改质剂	3-20 份,
	润滑剂	0.1-1 份,
	填料	1-20 份,
	着色料	0-5 份;

[0009] 所述的稳定剂为镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂中的至少一种。

[0010] 在其中一些实施例中,所述耐折防水环保PVC材料组合物,由包括如重量份数的各原料制备:

	PVC	100 份,
	稳定剂	2.5-3 份,
[0011]	环氧大豆油	2.5-3.5 份,
	甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物	3-4 份,
	改质剂	5-10 份,
	润滑剂	0.1-1 份,
[0012]	填料	8-12 份,
	着色料	0.01-0.1 份;

[0013] 所述的稳定剂为镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂中的至少一种。

[0014] 在其中一些实施例中,所述的稳定剂为镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂的混合物,其中三者的用量比范围为(0.5-3):(0.5-2.5):(0.5-3)。特别是广东森德利环保新材料科技有限公司的镁铝锌复合稳定剂。

[0015] 在其中一些实施例中,所述润滑剂为硬脂酸钙、硬脂酸锌、微晶石蜡、硬脂酸、硬脂酸丁酯、多元醇酸酯中的至少一种;所述填料为钛白粉、滑石粉、碳酸钙中的至少一种。

[0016] 在其中一些实施例中,所述润滑剂为多元醇酸酯;所述填料为钛白粉、滑石粉中至少一种。

[0017] 在其中一些实施例中,所述PVC采用SG-7、SG-5、S-65、HG-800、DG-800、TL-800、TL-1000、S-1007、S-1008中的至少一种;所述改质剂为MBS、ACR、ABS中的至少一种。

[0018] 本发明的另一目的是提供一种耐折防水环保PVC材料组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0019] 对所述质量份数的PVC、稳定剂、环氧大豆油、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物、改质剂、润滑剂、填料、色料进行混合,得混合物物料;

[0020] 所述混合物物料于螺杆挤出机剪切预塑化后挤出,再经压延机压片成型,拉伸机引出、冷却定型、电晕后收卷,即得所述耐折防水环保PVC材料组合物。

[0021] 在其中一些实施例中,所述混合采用的设备为热搅拌机或者混合机,所述混合的时间为5-10min;所述螺杆挤出机为星行螺杆挤出机,所述螺杆挤出机的温度为130-180℃,所述螺杆挤出机的转速为35-60rpm。

[0022] 本发明的再一目的是提供一种所述的耐折防水环保PVC材料组合物作为印刷扑克牌材料中的用途。

[0023] 本发明的又一目的是提供一种扑克牌,含有上述的耐折防水环保PVC材料组合物。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0025] 本发明通过选用镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂中的至少一种作为稳定剂及对其他原料组分的优化,降低了PVC材料组合物的毒性,并且显著改善了PVC材料组合物的机械性能(如撕裂强度、落球响度、耐冲击强度)、防水性能等。本发明通过对稳定剂种类的优选,实现了在无需加入紫外吸收剂的条件下实现机械强度的提升。

[0026] 进一步,本申请还通过配方优化,将稳定剂限定为镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂的复合物并限定混合比例,使得PVC材料组合物的机械性能、防水性能进一步提升,并且稳定剂的分散性良好。

[0027] 另外,本发明通过将润滑剂限定为多元醇酸酯,将填料优选为钛白粉、滑石粉中至少一种,还进一步实现了生产效率高,生产成本低,具有很好的经济效应。

具体实施方式

[0028] 以下结合具体实施例对本发明的耐折防水环保PVC材料组合物及其制备方法、用途作进一步详细的说明。

[0029] 首先,本发明的实施例涉及一种耐折防水环保PVC材料组合物,由包括如重量份数的各原料制备:PVC100份,稳定剂1-5份,环氧大豆油1-10份,甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物1-10份,改质剂3-20份,润滑剂0.1-1份,填料1-20份,着色料0-5份;所述的稳定剂为镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂中的至少一种。在其中一些实施例中,所述的稳定剂仅为镁铝锌复合稳定剂。在其中一些实施例中,所述PVC采用SG-5、S-65、HG-800、DG-800、TL-800、TL-1000、S-1007、S-1008中的至少一种。在其中一些实施例中,所述改质剂为MBS、ACR、ABS中的至少一种。在其中一些实施例中,所述润滑剂为硬脂酸钙、硬脂酸锌、微晶石蜡、硬脂酸、硬脂酸丁酯、多元醇酸酯中的至少一种。在其中一些实施例中,所述填料为钛白粉、滑石粉、碳酸钙中的至少一种。

[0030] 其次,本发明的实施例涉及一种耐折防水环保PVC材料组合物的制备方法,对所述质量份数的PVC、稳定剂、环氧大豆油、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物、改质剂、润滑剂、填料、色料进行混合,得混合物物料;所述混合物物料于螺杆挤出机剪切预塑化后挤出,再经压延机压片成型,拉伸机引出、冷却定型、电晕后收卷,即得所述耐折防水环保PVC材料

组合物。在其中一些实施例中,所述混合采用的设备为热搅拌机或者混合机,所述混合的时间为5-10min。在其中一些实施例中,所述螺杆挤出机为星行螺杆挤出机,所述螺杆挤出机的温度为130-190℃、转速为35-60rpm。对于本发明的制备方法而言,步骤及其参数均是发明人在对耐折防水环保PVC材料组合物配方优选的基础上相应筛选而来的。

[0031] 另外,本发明还涉及一种所述耐折防水环保PVC材料组合物作为印刷扑克牌材料中的用途。扑克牌制备材料厚度介于0.20-0.40mm具有环保、耐折、防水不易受潮等特性并且其采用稳定剂加工均匀分散于材料的组织中,符合环保不含锡要求。

[0032] 为了使得本发明的技术方案更加具体、清楚,举例如下:

[0033] 实施例1-3

[0034] 实施例1提供一种耐折防水环保PVC材料组合物及其制备方法、用途,具体方案如下:

[0035] 三个实施例耐折防水环保PVC材料组合物的配方参见表1;

[0036] 制备耐折防水环保PVC材料组合物并获得0.325mm印刷扑克牌材料的步骤如下:

[0037] 先将表1所示的各原物料依序投入混合机混合均匀,得混合物料;

[0038] 混合物料再经星形多螺杆挤出机(温度为130-190℃,转速为35-60rpm)剪切塑化后挤出,送料至四轮逆L型压延机(国产制,规格 $\phi 550\text{mm} \times L 1850\text{mm}$)剪切压片,厚度管制在0.33mm的热熔胶布;然后拉伸机引出、将胶布引入冷却轮组冷却定型,经收卷机收卷冷却硬化定型,即得耐折防水环保PVC材料组合物,经卷取即制得厚度0.325mm的耐折防水环保印刷扑克牌材料。

[0039] 实施例2、实施例3是实施例1的变化例,变化之处仅在于耐折防水环保PVC材料组合物的配方,具体请参见表1。

[0040] 表1

[0041]

	实施例1	实施例2	实施例3
PVC	HG- 800 份	DG-800 100 份	S-1008 100 份
稳定剂	镁铝锌复合稳定剂 2.7 份	镁铝锌复合稳定剂 2.8 份	镁铝锌复合稳定剂 3 份
环氧大豆油	3 份	3 份	3 份
甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物	3 份	3.5 份	4 份
改质剂	MBS 5.5 份	MBS 6 份	MBS 8 份
润滑剂	多元醇酸酯 0.1 份	多元醇酸酯 0.1 份	多元醇酸酯 0.1 份

[0042]

填料	钛白粉 11 份	钛白粉 11 份	钛白粉 11 份
着色料	0.05 份	0.05 份	0.05 份

[0043] 实施例4-8

[0044] 实施例4-8分别是实施例1的提供一种耐折防水环保PVC材料组合物及其制备方

法、用途,变化之处仅在于分别采用了如下表2所示的配方。

[0045] 表2

[0046]

	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
PVC	SG-7 100份	DG-800 100份	HG-800 100份	HG-800 100份	HG-800 100份
稳定剂	钙锌稳定剂 1份	稀土稳定剂 5份	镁铝锌复合稳定剂: 1.5份; 钙锌稳定剂: 0.5份; 稀土稳定剂: 0.7份;	镁铝锌复合稳定剂: 1.2份; 钙锌稳定剂: 1份; 稀土稳定剂: 0.5份;	镁铝锌复合稳定剂: 2.5份; 钙锌稳定剂: 0.1份; 稀土稳定剂: 0.1份;
环氧大豆油	1份	10份	3份	3份	3份
甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物	10份	1份	3份	3份	3份
改质剂	ACR 10份	ABS 20份	MBS 5.5份	MBS 5.5份	MBS 5.5份
润滑剂	硬脂酸 0.5份	微晶石蜡 1份	多元醇酸酯 0.1份	多元醇酸酯 0.1份	多元醇酸酯 0.1份
填料	碳酸钙 1份	碳酸钙 20份	钛白粉 11份	钛白粉 11份	钛白粉 11份
着色料	0.1份	0.1份	0.05份	0.05份	0.05份

[0047] 对比例1-3

[0048] 对比例1-3是实施例4的对比例,对比之处仅在于配方不同,具体请参见表3:

[0049] 表3

[0050]

	实施例4	对比例1	对比例2	对比例3
PVC	SG-7 100份	SG-7 100份	SG-7 100份	SG-7 100份
稳定剂	钙锌稳定剂 1份	-	-	钙锌稳定剂 1份
	-	有机锡稳定 剂1.5份	有机锡稳定剂 1.8份	-
环氧大豆油	1份	1份	1份	1份
甲基丙烯酸 甲酯-丙烯酸 丁酯共聚物	10份	10份	10份	10份
丙烯酸树脂	-	-	-	1份
紫外吸收剂	-	-	-	1份
改质剂	ACR 10份	ACR 10份	ACR 10份	ACR 10份
润滑剂	硬脂酸 0.5份	硬脂酸 0.5份	硬脂酸 0.5份	硬脂酸 0.5份
填料	碳酸钙 1份	碳酸钙 1份	碳酸钙 1份	碳酸钙 1份
着色料	0.1份	0.1份	0.1份	0.1份

[0051] 根据上表3可知,对比例1、2与实施例4的对比之处仅在于:不采用钙锌稳定剂,而采用有机锡稳定剂。对比例3与本申请的区别仅在于:含有丙烯酸树脂、紫外吸收剂。

[0052] 性能测试

[0053] 对以上各例的性能参数进行测试,性能测试的方法包括:

[0054] (1) 锡和有机锡化合物含量测试:胶布含量锡(Sr)和有机锡化合物的测试,其委托第三方SGS检测实施例符合欧盟最新REACH法规和EN71part3的重金属和有机锡化合物限值要求规范。可见含锡和有机锡化合物越低代表聚氯乙烯PVC材料的越环保。

[0055] (2) 水蒸气透过量测试:水蒸气透过量测试,其委托第三方广东省药品包装产品检验站检测实施例符合YBB00212005要求规范。水蒸气透过量越小代表聚氯乙烯PVC材料的防水性越好。

[0056] (3) 撕裂强度测试:采用美国TMI机台,型号为83-11-01,测试实施例的耐折防水环保印刷扑克牌用PVC材料,其方法符合ASTM-D 1922规范。撕裂强度越大代表聚氯乙烯PVC材料的耐折性越好。

[0057] (4) 落球强度的测试:采用德国的仪力信仪器,型号为304-ASTM,测试实施例的耐折防水环保印刷扑克牌用PVC材料,其方法符合ASTM-D2794规范。落球强度分数越高代表聚氯乙烯PVC材料的落球强度越好。

[0058] (5) 耐冲击强度的测试:采用宏信公司自制的耐冲击试验机台,型号为VF-40DCA-10,测试实施例的聚氯乙烯PVC材料,其方法符合宏信冲击强度的检测规范。冲击强度分数越高代表聚氯乙烯PVC材料的耐冲击拍打强度越好。

[0059] (6) 光泽度值的测试:采用中国的泉州市科仕佳光电仪器研究所的仪器,型号为WGG60-E4,测试实施例的耐折防水环保印刷扑克牌用PVC材料,其方法符合ASTM-D523-89规范。光泽度值越低代表聚氯乙烯PVC材料的印刷效果和立体感越好。

[0060] 测试结果见表4。

[0061] 表4

[0062]

物性	实施例								对比例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	
胶布厚度 (mm)	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325
锡和有机锡 化合物 (mg/kg)	未有	未有	未有	未有	未有	未有	未有	未有	未有	200	250	未有
水蒸气透 过量(m ² .24h)	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4	2.1	2.2	2.3	2.5	2.5	2.4	
撕裂强 度 (g/mm)	MD 纵向	3350	3300	3400	3060	3050	4000	4000	3450	2000	2200	2600

[0063]

	CD 纵向	6100	6110	6000	5780	5250	6300	6200	6150	4700	4800	4600
落球强度 (g.m)		240	240	250	220	230	300	350	280	180	190	200
耐冲击强度 (%)		94	96	95	90	88	98	99	98	65	68	72
光泽度(60°) (GU)		5~10	5~10	5~10	5~10	5~11	5~10	5~10	5~10	6~12	6~15	6~12

[0064] 根据表4的结果可知:

[0065] 根据实施例4、实施例5产品性能测试结果可知,本发明在PVC100份,稳定剂1-5份,环氧大豆油1-10份,甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物1-10份,改质剂3-20份,润滑剂0.1-1份,填料1-20份,着色料0-5份且所述的稳定剂为镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂中的至少一种的范围内容均可降低PVC材料组合物的毒性,并且显著改善了PVC材料组合物的机械性能(如撕裂强度、落球响度、耐冲击强度)、防水性能等。

[0066] 根据实施例1-3、实施例8、实施例6-7产品性能测试结果可知,本发明还存在优选方案,本申请还通过配方优化,将稳定剂限定为镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂的复合物并限定混合比例,使得PVC材料组合物的机械性能、防水性能进一步提升,并且稳定剂的分散性良好。

[0067] 根据实施例4与对比例1-3的比较可知,本发明的优势效果是通过选用镁铝锌复合稳定剂、钙锌稳定剂、稀土稳定剂中的至少一种作为稳定剂及对其他原料组分的优化的基

基础上实现的,如果对稳定剂的种类进行替换,即便增加用量,也不可能实现与本发明匹敌的效果,本申请相对于现有技术实现了在无需加入紫外吸收剂的条件下实现机械强度的提升。

[0068] 本发明的产品的性能整体上呈现:耐化学腐蚀、耐酸碱、防水不易受潮,水蒸气透过量 $<2.5\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$;所得产品的光泽度(60°) $<100\text{GU}$,采用高韧性改质剂,材料不易撕裂,耐折,冲击强度好($>85\%$),落球强度好($>200\text{g}\cdot\text{m}$),撕裂强度(纵向) $>3000\text{g}/\text{mm}$,撕裂强度(横向) $>5000\text{g}/\text{mm}$;阻燃性能好、印刷性好,可印刷各种数字、Logo、文字、字母等有趣图案。给生活带来欢乐的气氛,给人带来美感和快乐,是一种把欢乐带给世界的产品。

[0069] 总体来讲,本发明通过稳定剂的筛选及材料组合物整体配方的优化,使得所得产品达到环保、机械强度、防水性能的兼顾,符合欧盟最新REACH法规和EN71part3的重金属和有机锡化合物限值要求。本发明的制备方法十分简单,生产效率高,生产成本低,具有很好的经济效应。

[0070] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0071] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。