



(10) 授权公告号 CN 114867775 B

(45) 授权公告日 2024.07.05

(21) 申请号 202080087805.8

(22) 申请日 2020.11.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114867775 A

(43) 申请公布日 2022.08.05

(30) 优先权数据
10-2019-0175549 2019.12.26 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2020/015303 2020.11.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/132870 KO 2021.07.01

(73) 专利权人 韩华思路信(株)
地址 韩国首尔

(72) 发明人 张太荣 金载松

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225
专利代理师 陈露 徐琳

(51) Int.Cl.
C08K 5/12 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01)
C08K 3/014 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)
A41D 19/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101878260 A, 2010.11.03
WO 2019203498 A1, 2019.10.24

审查员 郭艳风

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

氯乙烯树脂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种氯乙烯树脂组合物,其适于制备环保高弹性手套,具有优异的加工性的同时,能够提高所制备产品的机械物理性质。

1. 一种氯乙烯树脂组合物,包括:
 - (a) 100重量份的聚合度为1,300以上且2,000以下的氯乙烯树脂;
 - (b) 50~90重量份的二(2-乙基己基)环己烷-1,4-二羧酸酯;
 - (c) 15~25重量份的柠檬酸三丁酯;
 - (d) 0.5~3重量份的稳定剂;及
 - (e) 超过1重量份且8重量份以下的降粘剂。
2. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述氯乙烯树脂的聚合度为1,400~2,000。
3. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,相对于100重量份的所述氯乙烯树脂,所述二(2-乙基己基)环己烷-1,4-二羧酸酯及所述柠檬酸三丁酯的合计含量为70~90重量份。
4. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述二(2-乙基己基)环己烷-1,4-二羧酸酯及所述柠檬酸三丁酯的重量比为90:10~65:35。
5. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述稳定剂为选自Ca-Zn类化合物、K-Zn类化合物、Ba-Zn类化合物、有机锡类化合物、金属皂类化合物、酚类化合物、磷酸酯类化合物及亚磷酸酯类化合物中的一种以上化合物。
6. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述降粘剂包括脂肪族烃类化合物、羧酸酯类化合物或其组合。
7. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述降粘剂的20℃中的密度为0.85~0.9g/cm³,凝固点为-7℃以下,闪点为120℃以上。
8. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,进一步包括分散剂。
9. 根据权利要求8所述的氯乙烯树脂组合物,其中,相对于100重量份的所述氯乙烯树脂,包括0.5~5重量份的所述分散剂。
10. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,按照ASTM D 2196标准,在25℃恒温烤箱中将所述氯乙烯树脂组合物熟化一个小时后,利用博勒飞粘度计测量的粘度为400cPs~1,000cPs,其中所述博勒飞粘度计采用#6转子,转速为20RPM。
11. 一种通过成型权利要求1~10中的任一项所述的氯乙烯树脂组合物来制备的产业用手套或医用手套。

氯乙烯树脂组合物

技术领域

[0001] (多个)相关申请的交叉引用

[0002] 本申请在申请日为2019年12月26日的韩国专利申请第10-2019-0175549号的基础上要求优先权,该韩国专利申请的专利文献中公开的所有内容作为本说明书的一部分包含在本申请。

[0003] 本发明涉及一种氯乙烯树脂组合物,其能通过优异的加工性制备机械物理性质得到提高的产品。

背景技术

[0004] 氯乙烯类树脂是氯乙烯均聚物及包括50%以上氯乙烯的混合聚合物,其为通过悬浮聚合和乳液聚合制备的五大通用热塑性塑料树脂中的一种。其中,通过乳液聚合制备的聚氯乙烯树脂是氯乙烯均聚物或包括50%以上氯乙烯的混合聚合物,其通过涂覆成型和模具涂覆成型加工法应用于地板材、壁纸、防水油布、人造革、玩具、汽车下部涂层材料、儿童玩具及手套等杂货等广泛的领域。

[0005] 为了将聚氯乙烯树脂用作如上所述多种产品的材料,聚氯乙烯树脂作为增塑溶胶(Plastisol)形式的氯乙烯树脂组合物来供给,其中混合有增塑剂(Plasticizer)、稳定剂(Stabilizer)、填充剂(Filler)、发泡剂(Blowing Agent)、颜料(Pigment)、粘度调节剂(Viscosity Depressant)、二氧化钛(TiO_2)及具有特殊功能的添加剂。尤其,为了对氯乙烯类树脂赋予加工性,并且改善粘合性及电绝缘性等物理性质,广泛应用增塑剂。

[0006] 但是,至今广泛使用的如邻苯二甲酸二乙基己酯(Diethylhexyl phthalate;DOP)及邻苯二甲酸二异壬酯(Diisononyl phthalate;DINP)那样的邻苯二甲酸酯类增塑剂被怀疑为产生内分泌干扰物质(endocrine disrupter)的环境激素,因此有限制使用的动向,其中内分泌干扰物质妨碍或扰乱人的激素作用。进而,在应用于医疗领域、玩具、儿童玩具及食品等领域的氯乙烯树脂组合物中,必须使用不产生这种环境激素而环保的同时对健康无害的环保增塑剂。

[0007] 作为这种增塑剂,目前使用的是虽然为邻苯二甲酸酯类增塑剂但挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds;VOCs)的含量较低的对苯二甲酸二辛酯(Dioctyl Terephthalate;DOTP)、作为一种非邻苯二甲酸酯类增塑剂且为植物油脂类环保增塑剂的经环氧化的环氧大豆油(Epoxidized soybean oil;ESO)、1,2-环己烷二羧酸二异壬酯(1,2-Cyclohexane dicarboxylic acid diisononyl ester;DINCH)等。

[0008] 尤其,在中国专利第105400106号中公开有一种氯乙烯树脂组合物,为了提供拉伸强度得到提高的高弹性手套,该氯乙烯树脂组合物中将DOTP作为增塑剂使用。但是,在使用所述DOTP增塑剂时,为了降低组合物的粘度,需要使用大量的降粘用添加剂,而这种降粘用添加剂,当使用过量时不仅产生挥发性有机化合物,而且可能会降低最终制备的产品质量。

[0009] 因此,仍然存在开发这样一种氯乙烯树脂组合物的需求,该氯乙烯树脂组合物不

会产生环境激素,从而环保的同时即使使用少量的降粘剂也具有较低粘度,因此加工性优异。

[0010] [现有技术文献]

[0011] [专利文献]

[0012] 专利文献0001:中国专利第105400106号

发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 本发明的目的是提供一种氯乙烯树脂组合物,该氯乙烯树脂组合物具有优异的加工性的同时,能够提高所制备产品的机械物理性质,因此适合于环保高弹性手套的制备。

[0015] 此外,本发明的目的是提供一种通过成型上述氯乙烯树脂组合物来制备的产业用手套或医用手套。

[0016] 技术方案

[0017] 为了解决上述问题,本发明提供一种氯乙烯树脂组合物,其包括:

[0018] (a) 100重量份的聚合度为1,300以上的氯乙烯树脂;

[0019] (b) 50~90重量份的二(2-乙基己基)环己烷-1,4-二羧酸酯;

[0020] (c) 5~30重量份的柠檬酸三丁酯;

[0021] (d) 0.5~3重量份的稳定剂;及

[0022] (e) 超过1重量份且小于20重量份的降粘剂。

[0023] 为了制备所有产业用或医用的环保高弹性手套,虽然持续进行关于能够在包括氯乙烯树脂的增塑溶胶中添加的添加剂的研究,但当使用公知的环保增塑剂时,具有加工速度慢而生产率低的问题。此外,因使用大量的用于降低增塑溶胶粘度的降粘剂,导致最终产品的物理性质下降,因此存在最少限度地使用降粘剂的同时具有优异加工性的增塑溶胶的要求。

[0024] 于是,本发明的发明人发现如果氯乙烯树脂组合物是在高聚合度的氯乙烯树脂中将特定含量的二(2-乙基己基)环己烷-1,4-二羧酸酯和柠檬酸三丁酯的组合作为增塑剂来添加的组合物,则即使使用少量的降粘剂也能够制备加工性优异的增塑溶胶,进而完成本发明。

[0025] 此外,对于通过成型所述氯乙烯树脂组合物来制备的手套来说,其与通过成型未采用所述由特定含量的二(2-乙基己基)环己烷-1,4-二羧酸酯和柠檬酸三丁酯组合而成的增塑剂情况下的组合物来制备的手套相比,机械物理性质尤其拉伸强度优异,而且不会产生由增塑剂引起的环境激素,因此具有环保性,不仅适合作为产业用手套,还适合作为医用手套来使用。

[0026] 另外,在本说明书中使用的术语“氯乙烯聚合物(vinyl chloride polymer)”可理解为如氯乙烯树脂(vinyl chloride resin)或氯乙烯糊树脂(polyvinyl chloride paste resin;PSR)的物质。

[0027] 此外,在本说明书中使用的术语“增塑溶胶(plastisol)”是指为了能够通过加热来进行成型、注塑或以连续膜状成型,将树脂和增塑剂混合而成的混合物,例如可以表示由氯乙烯聚合物和增塑剂混合而成的糊状物质。

[0028] 此外,在本说明书中使用的术语“增塑剂(plasticizer)”可以表示通过添加到热塑性树脂中来增大热塑性,从而起到提高所述树脂在高温中的成型加工性的作用的有机添加剂物质。

[0029] 此外,在本说明书中,第一及第二等术语用于说明多种结构要素,所述术语仅出于将一个结构要素与其他结构要素区别开的目的而使用。

[0030] 此外,在本说明书中使用的术语仅用于说明示意性实施例,并不具有限定本发明的意图。除非在上下文中有明确不同的含义,则单数形式的表述包括复数形式的表述。在本说明书中,“包括”、“具备”或“具有”等的术语是用来指定被实施的特征、数字、步骤、结构要素或其组合的存在,应理解为并不预先排除一个或更多的其他特征、数字、步骤、结构要素或其组合的存在或附加的可能性。

[0031] 此外,在本发明中,当提到各层或要素形成于另一层或要素的“上面”或“上方”时,意味着该各层或要素直接形成于该另一层或要素的上方,或者意味着在各层之间、对象体或基材上可进一步形成有其他层或要素。

[0032] 对本发明可进行多种形式的变更,本发明可具有多种形式,在本说明书中例示出特定实施例并在下面进行详细说明。但是,这并不是为了将本发明限定为特定的公开形式,应理解为包括包含于本发明的思想及技术范围内的所有改变、等同物及替代物。

[0033] 下面,对本发明的氯乙烯树脂组合物,按结构要素进行详细说明。

[0034] (a) 聚合度为1,300以上的氯乙烯树脂

[0035] 一实现例的氯乙烯树脂组合物包括聚合度为1,300以上的氯乙烯树脂。所述氯乙烯树脂可为由氯乙烯单体均聚而成的均聚物,或者为由氯乙烯单体及能够与氯乙烯单体共聚的共单体聚合而成的共聚物,其中的一种聚合物或两种聚合物的混合物可用于制备氯乙烯树脂组合物。

[0036] 作为能够与所述氯乙烯单体共聚的共单体,具体可以列举乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及硬脂酸乙烯酯等的乙烯酯类;甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、辛基乙烯醚及十二烷基乙烯醚等具有烷基的乙烯醚(viny ether)类;偏二氯乙烯等的偏二卤乙烯类;丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、无水马来酸及无水衣康酸等的不饱和羧酸及其酸酐;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯及马来酸丁基苄酯等的不饱和羧酸酯(ester)类;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及二乙烯基苯等的芳香族乙烯基化合物;丙烯腈或甲基丙烯腈等的不饱和腈类;乙烯或丙烯等的烯炔类;或者邻苯二甲酸二烯丙酯等的交联性单体等,可使用其中的一种物质或两种以上物质的混合物。其中,从与氯乙烯单体的相容性优异,并且在聚合后能够提高与构成树脂组合物的增塑剂的相容性这一点考虑,更优选可以将乙酸乙烯酯等作为所述共单体使用。

[0037] 这种氯乙烯树脂可通过使氯乙烯单体均聚,或者使氯乙烯单体及能够与氯乙烯单体共聚的共单体进行聚合反应来制成颗粒状,此时聚合方法不特别受限,可通过微悬浮聚合、乳液聚合或种子乳液聚合等在本发明所属技术领域中公知的通常的聚合方法来进行。其中,在通过乳液聚合或微悬浮聚合进行制备时,与通过其他聚合方法制备的情况相比所制备的氯乙烯树脂的平均粒度较小且均匀。此外,在聚合时,可通过控制聚合条件来进一步控制氯乙烯树脂的平均粒度及均匀度,在本发明中可使用的氯乙烯树脂的平均粒度(D_{50})可为0.1~40 μm ,更加具体可为1~10 μm ,因具有上述范围的粒度,表现出优异的分散性,可进

一步改善塑化后的氯乙烯树脂组合物的流动性。当所述氯乙烯树脂的平均粒度 (D_{50}) 超过 $40\ \mu\text{m}$ 时,氯乙烯树脂颗粒本身的分散性较低,当所述氯乙烯树脂的平均粒度小于 $1\ \mu\text{m}$ 时,因氯乙烯树脂颗粒之间的凝聚,可能会导致分散性降低。此时,所述氯乙烯树脂的平均粒度 (D_{50}) 意味着按粒度的颗粒数量累计分布百分数达到 50% 时所对应的粒径,可通过光学显微镜观察法、光散射测量法及激光衍射法等通常的粒度分布测量方法进行测量。更加具体地,可以使用粒度分析仪,具体使用激光衍射粒度分析仪 (Malvern Mastersizer, 马尔文仪器 (Malvern instrument) 公司制) 进行测量。

[0038] 另外,所述氯乙烯树脂的聚合度为 1,300 以上。此时,所述聚合度 (degree of polymerization) 表示的是构成聚合物的重复单元 (单元体或单体) 的数量,其可根据 JIS K6720-2 标准进行测量。当所述氯乙烯树脂的聚合度小于 1,300 时,因弹性不足,可能会难以制备高弹性手套。

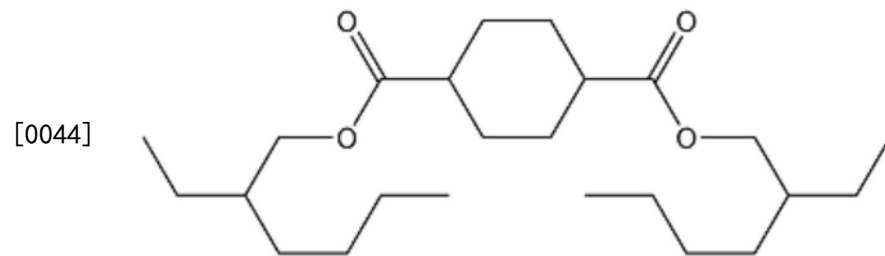
[0039] 更加具体地,所述氯乙烯树脂的聚合度可为 1,300 以上且 2,000 以下。当所述氯乙烯树脂的聚合度超过 2,000 时,与增塑剂的相容性及分散性可能会降低。例如,所述氯乙烯树脂的聚合度可为 1,400 ~ 2,000、1,450 ~ 1,800 或 1,500 ~ 1,700。

[0040] (b) 二 (2-乙基己基) 环己烷-1,4-二羧酸酯及 (c) 柠檬酸三丁酯

[0041] 一实现例的氯乙烯树脂组合物相对于所述氯乙烯树脂 100 重量份包括作为增塑剂成分的、50 ~ 90 重量份的二 (2-乙基己基) 环己烷-1,4-二羧酸酯及 5 ~ 30 重量份的柠檬酸三丁酯的组合。

[0042] 所述“二 (2-乙基己基) 环己烷-1,4-二羧酸酯 (di (2-ethylhexyl) cyclohexane-1,4-dicarboxylate, 下面简称为 ‘DEHCH’)”为由以下化学式 1 表示的化合物, IUPAC (国际纯粹与应用化学联合会) 定义的名称为双 (2-乙基己基) 环己烷-1,4-二羧酸酯 (Bis (2-ethylhexyl) cyclohexane-1,4-dicarboxylate)。

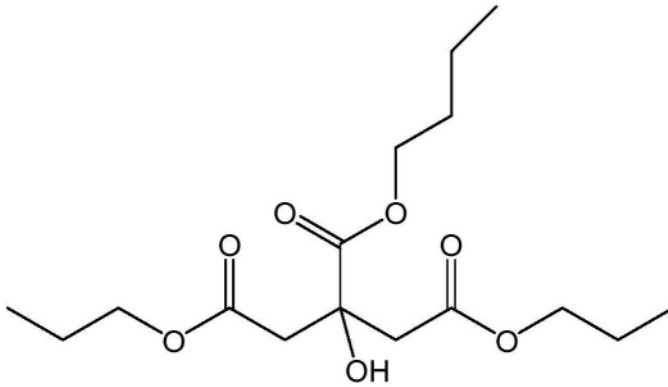
[0043] [化学式 1]



[0045] 此外,所述“柠檬酸三丁酯 (tributyl citrate, 下面简称为 ‘TBC’)”为由以下化学式 2 表示的化合物, IUPAC 定义的名称为 2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸酯 (2-Hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylate)。

[0046] [化学式 2]

[0047]



[0048] 所述DEHCH与以往使用的邻苯二甲酸酯类增塑剂相比,能够最大限度地降低挥发性有机化合物的产生的同时,由于与已知为环保增塑剂的对苯二甲酸二辛酯(Dioctyl Terephthalate;DOTP)相比粘度非常低且凝胶(Gelling)速度快,因此能够提高氯乙烯树脂组合物的加工性及生产率。

[0049] 不过,在DEHCH的情况下,可能会出现与高分子树脂混合的增塑剂中一部分向高分子树脂外部流出的迁移(migration)现象。因这种增塑剂的迁移,可能会导致产品的表面粘滑或产品的物理性质下降,因此需要最大限度地抑制增塑剂的迁移。

[0050] 为了最大限度地抑制这种DEHCH的迁移,可同时使用TBC。具体地,因存在于由所述化学式2表示的TBC中的酯基与DEHCH的酯基之间的氢键等相互作用,能够抑制DEHCH的迁移。此外,通过DEHCH和TBC的组合,氯乙烯树脂组合物的凝胶速度变快,因此在使用组合物制备产品时,能够提高生产率。

[0051] 尤其,将柠檬酸酯类化合物中的由所述化学式2表示的TBC与DEHCH一起使用时,相较于将DEHCH与其他柠檬酸酯类化合物一起使用的情况,能够改善组合物的凝胶速度的同时,进一步抑制DEHCH的迁移。因此,能够提高使用所述组合物制备的产品的物理性质,尤其提高产品的拉伸强度。

[0052] 另外,一实现例的氯乙烯树脂组合物相对于所述氯乙烯树脂100重量份包括50~90重量份的所述DEHCH。当所述组合物中的DEHCH的含量小于50重量份时,氯乙烯树脂组合物的粘度增加,可能会导致加工性下降,或者导致所制备产品的挠性下降,当DEHCH的含量超过90重量份时,易于产生DEHCH泄漏到成型品表面的渗出效应(bleeding effect),从而可能会导致表面粘稠,引发加工及成品上的问题。具体地,在氯乙烯树脂组合物中,相对于所述氯乙烯树脂100重量份可包括50~80重量份、55~70重量份或55~65重量份的所述DEHCH。

[0053] 此外,一实现例的氯乙烯树脂组合物相对于所述氯乙烯树脂100重量份包括5~30重量份的所述TBC。当所述组合物中的TBC的含量小于5重量份时,抑制DEHCH迁移的效果可能会非常低,而且因组合物的凝胶速度不够快,在制备产品时可能会降低生产率。此外,当TBC的含量超过30重量份时,TBC相对于DEHCH的含量较高,由DEHCH产生的降粘效果不大,组合物的粘度不够低,可能会降低组合物的加工性。具体地,在氯乙烯树脂组合物中,相对于所述氯乙烯树脂100重量份可包括7~25重量份、10~25重量份或15~25重量份的所述TBC。

[0054] 在这种氯乙烯树脂组合物中,考虑到通过控制增塑剂含量来产生的降粘效果及较快的凝胶速度效果,相对于所述氯乙烯树脂100重量份,所述DEHCH及TBC的合计含量优选为70~90重量份。

[0055] 此外,在所述氯乙烯树脂组合物中,所述DEHCH及TBC的重量比可为90:10~65:35。当所述DEHCH及TBC的重量比小于90:10时,因组合物中TBC的含量过低,可能会导致组合物的凝胶速度不够快,当所述DEHCH及TBC的重量比超过65:35时,因TBC的含量过多,可能会导致组合物的粘度上升,从而不适于加工。具体地,在所述氯乙烯树脂组合物中所述DEHCH及TBC的重量比可为80:10~70:30。

[0056] (d) 稳定剂

[0057] 一实现例的氯乙烯树脂组合物相对于所述氯乙烯树脂100重量份包括0.5~3重量份的稳定剂。

[0058] 从氯乙烯树脂中分离的HCl会形成一种发色团即多烯结构,从而导致如主链的切割或交联现象那样的物理性质变化,所述稳定剂的添加目的是预防这种物理性质变化,为此可使用从Ca-Zn类化合物、K-Zn类化合物、Ba-Zn类化合物、有机锡类化合物;金属皂类化合物、酚类化合物、磷酸酯类化合物及亚磷酸酯类化合物中选择的一种以上化合物。

[0059] 所述稳定剂的进一步具体的示例为Ca-Zn类化合物;K-Zn类化合物;Ba-Zn类化合物;如硫醇盐(Mercaptide)类化合物、马来酸类化合物或羧酸类化合物的有机锡类化合物;如硬脂酸镁、硬脂酸钙、硬脂酸铅、硬脂酸镉或硬脂酸钡等的金属皂类化合物;酚类化合物;磷酸酯类化合物;或亚磷酸酯类化合物等,根据使用目的选择性地包括这些化合物。其中,考虑到与树脂的相容性及环保性,可使用Ca-Zn类化合物或K-Zn类化合物。

[0060] 此外,一实现例的氯乙烯树脂组合物相对于所述氯乙烯树脂100重量份包括0.5~3重量份的所述稳定剂。当所述组合物中的稳定剂的含量小于0.5重量份时,具有热稳定性下降的问题,当所述稳定剂的含量超过3重量份时,可能会表现出过高的热稳定性,因此不适合。因此,考虑到适合的热稳定性,相对于氯乙烯树脂100重量份,更具体可以包括1重量份以上或1.5重量份以上、且2.7重量份以下或2.5重量份以下或2.3重量份以下的所述稳定剂。

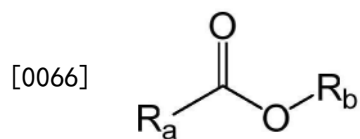
[0061] (e) 降粘剂

[0062] 一实现例的氯乙烯树脂组合物相对于所述氯乙烯树脂100重量份包括超过1重量份且小于20重量份的降粘剂。所述降粘剂起到降低组合物的粘度以使液态增塑溶胶形式的氯乙烯树脂组合物容易制成产品的作用。

[0063] 所述降粘剂可包括脂肪族烃类化合物、羧酸酯类化合物或其组合。其中,所述羧酸酯类化合物与前述增塑剂及氯乙烯树脂的相容性优异,并且挥发性较低,因此在氯乙烯树脂组合物中使用能够减少挥发性有机化合物的产生量,因此优选。

[0064] 具体地,所述羧酸酯类化合物可为由以下化学式3表示的化合物,该化合物为通过使碳原子数为8~22的羧酸与具有碳原子数为8~22的烷基的醇进行酯化反应而制备的化合物。

[0065] [化学式3]



[0067] 在所述化学式3中,

[0068] R_a 及 R_b 分别独立地为碳原子数为8~22的直链型或支链型烷基。

[0069] 更加具体地,在所述化学式3中, R_a 及 R_b 分别独立地可为n-辛基、t-丁基、n-壬基或n-癸基。

[0070] 此外,对于作为所述羧酸酯类化合物在市面上可得到的产品来讲,可使用BYK LP-R22274®、Viscobyk®5025、5125和5050、Jayflex®615或Exxsol®D100等,其中更加优选可以使用BYK LP-R22274®,该BYK LP-R22274®与前述增塑剂的相容性优异而迁移较少,而且凝胶速度较快。

[0071] 此外,所述降粘剂在20℃中的密度可为0.85~0.9g/cm³,更加具体可为0.87~0.9g/cm³,凝固点(Solidification point)可为-7℃以下,更加具体可为-10~-40℃,闪点(flash point)可为120℃以上,更加具体可为130℃~200℃。在满足所述密度条件与凝固点及闪点时,凝胶速度较快,且降粘力优异,因此能够进一步改善树脂组合物的加工性。

[0072] 此外,一实现例的氯乙烯树脂组合物相对于所述氯乙烯树脂100重量份包括超过1重量份且小于20重量份的所述降粘剂。当所述组合物中的降粘剂的含量为1重量份以下时,组合物的粘度较高,在浸渍(dipping)工艺中增塑溶胶的涂敷厚度变厚,从而可能会产生产品表面的流平(leveling)不良,当所述降粘剂的含量超过20重量份时,因过度的粘度下降,可能会导致涂敷厚度非常薄或者凝胶速度变慢。因此,考虑到通过控制降粘剂相对于氯乙烯树脂的含量来实现显著的防止不良效果及防止成型下降的效果,相对于氯乙烯树脂100重量份,更加具体地可包括2重量份以上、3重量份以上或4重量份以上、且15重量份以下、10重量份以下、8重量份以下或6重量份以下的所述降粘剂。

[0073] 分散剂

[0074] 此外,本发明一实现例的所述氯乙烯树脂组合物为了提高在组合物中的氯乙烯树脂颗粒之间的分散性,可进一步包括分散剂。所述分散剂被吸附到颗粒表面而降低颗粒之间的引力且防止再凝聚,从而起到便于颗粒移动且稳定树脂组合物的粘度和行为的作用。

[0075] 作为所述分散剂可使用分散能力优异的一种以上酸酯(Acidic ester)类化合物。所述酸酯类化合物对氯乙烯树脂表现出优异的分散性,而且因具有降低配合物粘度的特性,因此能够表现出进一步的降粘效果。

[0076] 具体地,作为所述酸酯类化合物,可以列举磷酸酯等的磷酸酯类化合物;或者如硬脂酸硬脂酰十六烷基酯(Stearyl Cetyl Stearates;CETS)、乙二醇二硬脂酸酯(Ethylene Glycol Distearate;EGDS)、甘油单油酸酯(Glyceryl MonoOleate;GMO)、季戊四醇二硬脂酸酯(PentaErythritol Distearate;PEDS)、季戊四醇四硬脂酸酯(PentaErythritol Tetrastearate;PETS)、单硬脂酸甘油酯(Glyceryl Monostearate;GMS)或硬脂酸硬脂酯(Stearyl Stearate)、邻苯二甲酸二硬脂酯(Distearyl Pthalate)等的脂肪酸酯(fatty acid ester)等,可使用其中的一种或两种以上的化合物。其中,可优选使用磷酸酯类化合物。此外,在商业上可使用BYK-LP W 21809等。

[0077] 此外,所述分散剂在20℃中的密度可为0.9~1.3g/cm³,更加具体可为0.90~1.1g/cm³,酸值可为80~120mgKOH/g,更加具体可为90~100mgKOH/g。当满足上述密度及酸值条件时,能够表现出优异的分散性的同时,进一步提高对树脂组合物的降粘效果。

[0078] 此外,所述分散剂的闪点可为80℃以上,更加具体可为100℃~300℃。通过具有上述范围的闪点,能够进一步改善树脂组合物的热稳定性。

[0079] 当所述分散剂添加到氯乙烯树脂组合物中时,相对于氯乙烯树脂100重量份可包

括0.5~5重量份的所述分散剂。当所述分散剂的含量小于0.5重量份时,可能会导致配合物的分散性不良,当所述分散剂的含量超过5重量份时,最终制备的产品的物理性质可能会下降。

[0080] 另外,本发明一实现例的所述氯乙烯树脂组合物可通过使用上述氯乙烯树脂、DEHCH、TBC、稳定剂和降粘剂,并且选择性地使用添加剂并通过在本领域中公知的方法来制备,该方法不特别受限。

[0081] 具有如上所述组成的氯乙烯树脂组合物在高聚合度的氯乙烯树脂中使用作为增塑剂的特定含量的DEHCH及TBC的组合,因此即使使用少量的降粘剂也能够表现出较低的粘度及较快的凝胶速度。

[0082] 具体地,按照ASTM D 2196标准在25℃恒温烤箱中将所述氯乙烯树脂组合物熟化一小时后,使用博勒飞(Brookfield)粘度计(#6转子,转速为20RPM)测量的粘度可为400cPs~1,000cPs。当所述氯乙烯树脂组合物具有上述范围的粘度时,加工速度较快,能够提高生产率,而且在产品成型时能够稳定地生产出规定质量的产品。

[0083] 此外,所述氯乙烯树脂组合物经过成型可制备表现出物理性质尤其拉伸强度优异的产品。例如,可通过成型所述氯乙烯树脂组合物来制备人造革、玩具、汽车下部涂层材料、婴儿玩具或杂货等的产品。其中,所述氯乙烯树脂组合物尤其适合在要求环保性和高弹性的产业用手套或医用手套的制备中使用。

[0084] 有益效果

[0085] 本发明的氯乙烯树脂组合物包括作为增塑剂的特定含量的二(2-乙基己基)环己烷-1,4-二羧酸酯及柠檬酸三丁酯的组合,从而表现出优异的加工性,能够提高产品生产率。此外,通过使用这种氯乙烯树脂组合物,能够制备环保及高弹性的手套。

具体实施方式

[0086] 下面,通过下列实施例,对本发明进行更为详细的说明。但是,下列实施例仅用于例示本发明,本发明的范围并不仅仅局限于下列实施例。此外,除非特别提到,在以下实施例及比较例中表示含量的“%”及“份”均以重量为准。

[0087] 实施例1

[0088] 对100重量份的氯乙烯树脂(KH-31GTM,韩华化学株式会社制,聚合度为1600±50),混合64重量份的DEHCH、16重量份的TBC、2重量份的液态稳定剂(LTX248HTM,KD化学株式会社(KD Chem)制)、5重量份的作为羧酸酯类化合物的降粘剂(BYK LP-R 22274TM,BYK公司制,20℃密度=0.879g/cm³,凝固点<-13℃,闪点>140℃)及1重量份的分散剂(BYK-21809TM,BYK公司制,20℃密度=1.092g/cm³,酸值:约100mgKOH/g,闪点>100℃),此时在Mathis混合器中混合10分钟来制备增塑溶胶形式的氯乙烯树脂组合物。

[0089] 实施例2

[0090] 除了在所述实施例1中取代64重量份的DEHCH及16重量份的TBC来使用56重量份的DEHCH及24重量份的TBC之外,采用与所述实施例1相同的方法制备增塑溶胶形式的氯乙烯树脂组合物。

[0091] 比较例1

[0092] 除了在所述实施例1中取代64重量份的DEHCH及16重量份的TBC,将80重量份的

DOTP作为增塑剂使用之外,采用与所述实施例1相同的方法制备增塑溶胶形式的氯乙烯树脂组合物。

[0093] 比较例2

[0094] 除了在上述实施例1中取代64重量份的DEHCH及16重量份的TBC,将80重量份的DOTP作为增塑剂使用,并使用10重量份的降粘剂(BYK LP-R 22274TM)之外,采用与上述实施例1相同的方法制备增塑溶胶形式的氯乙烯树脂组合物。

[0095] 比较例3

[0096] 除了在上述实施例1中取代64重量份的DEHCH及16重量份的TBC来使用48重量份的DEHCH及32重量份的TBC之外,采用与上述实施例1相同的方法制备增塑溶胶形式的氯乙烯树脂组合物。

[0097] 比较例4

[0098] 除了在上述实施例1中取代64重量份的DEHCH及16重量份的TBC来使用76重量份的DEHCH及4重量份的TBC之外,采用与上述实施例1相同的方法制备增塑溶胶形式的氯乙烯树脂组合物。

[0099] 比较例5

[0100] 除了在上述实施例1中使用1重量份的降粘剂(BYK LP-R 22274TM)之外,采用与上述实施例1相同的方法制备增塑溶胶形式的氯乙烯树脂组合物。

[0101] 比较例6

[0102] 除了在上述实施例1中使用20重量份的降粘剂(BYK LP-R 22274TM)之外,采用与上述实施例1相同的方法制备增塑溶胶形式的氯乙烯树脂组合物。

[0103] 比较例7

[0104] 除了在上述实施例1中取代KH-31GTM氯乙烯树脂(韩华化学株式会社制,聚合度为 1600 ± 50)来使用KL-31TM氯乙烯树脂(韩华化学株式会社制,聚合度为 $1,000 \pm 50$)外,采用与上述实施例1相同的方法制备增塑溶胶形式的氯乙烯树脂组合物。

[0105] 比较例8

[0106] 除了在上述实施例1中取代TBC来使用乙酰柠檬酸三丁酯(acetyltributylcitrate;ATBC)之外,采用与上述实施例1相同的方法制备增塑溶胶形式的氯乙烯树脂组合物。

[0107] 实验例

[0108] 按照以下方式,对上述实施例及比较例中制备的氯乙烯树脂组合物的粘度和凝胶速度、以及通过固化所述增塑溶胶来制备的样品的拉伸强度进行评价。

[0109] 1) 粘度

[0110] 关于粘度,按照ASTM D 2196标准在25℃恒温烤箱中将分别制备的所述氯乙烯树脂组合物熟化一个小时之后,利用博勒飞粘度计(#6转子,转速为20RPM)测量初始粘度,并将其结果记在下表1中。

[0111] 2) 凝胶速度

[0112] 关于凝胶速度,对分别制备的所述氯乙烯树脂组合物利用SVNC(扫描振动针式固化)设备在110℃下测量凝胶速度。在SVNC设备中,随着凝胶化的进行,振幅(amplitude)变小,而利用该振幅的减少速度对凝胶速度进行比较测量后,对凝胶速度进行计分并且记在

下表1中(非常优异10>9>8>7>6>5>4>3>2>1非常差)。

[0113] 3) 拉伸强度

[0114] 将在上述实施例及比较例中制备的氯乙烯树脂组合物以0.2mm的厚度涂覆后在200℃中加热三分钟来制作样品,利用万能试验机(U.T.M),按照ASTM D 638标准,在十字头速率200mm/分钟的条件下来测量所述样品的拉伸强度。

[0115] [表1]

	PSR 聚合度	增塑剂			降粘剂 (重量 份)	物理性质评价		
		DEHCH (重量份)	TBC (重量份)	DEHCH:TBC 重量比		粘度 (cPs)	凝胶 速度	拉伸强度 (kgf/mm ²)
实施例 1	1,600	64	16	80:20	5	565	8	1.758
实施例 2	1,600	56	24	70:30	5	680	9	1.802
比较例 1	1,600	DOTP 80			5	1100	4	1.680
比较例 2	1,600	DOTP 80			10	715	3	1.571
比较例 3	1,600	48	32	60:40	5	1050	10	1.743
比较例 4	1,600	76	4	95:5	5	470	6	1.740
比较例 5	1,600	64	16	80:20	1	1200	8	1.780
比较例 6	1,600	64	16	80:20	20	385	6	1.563
比较例 7	1,000	64	16	80:20	5	575	9	1.589
比较例 8	1,600	64	16 (ATBC)	80:20	5	550	6	1.723

[0116] 从上表1可以确认,上述实施例的氯乙烯树脂组合物与未采用本申请的增塑剂组分的比较例1及2的氯乙烯树脂组合物及TBC的含量过少或过多的比较例3及4的氯乙烯树脂组合物相比,具有较低的粘度及较快的凝胶速度而加工性优异,而且还能够提高通过成型来制备的样品的拉伸强度。

[0118] 此外,可知上述实施例的氯乙烯树脂组合物与降粘剂含量过少或过多的比较例5及6的氯乙烯树脂组合物不同,表现出较低粘度的同时还能表现出较快的凝胶速度,因此具有优异的加工性。

[0119] 此外,可以确认上述实施例的氯乙烯树脂组合物与使用聚合度较低的氯乙烯树脂的比较例7的氯乙烯树脂组合物相比,能够提高通过成型来制备的样品的拉伸强度,而且与使用除TBC外的其他柠檬酸酯化合物的比较例8的氯乙烯树脂组合物相比,能够表现出更快的凝胶速度的同时提高通过成型来制备的样品的拉伸强度。