



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113444328 A

(43) 申请公布日 2021.09.28

(21) 申请号 202110815975.X

C07C 51/41 (2006.01)

(22) 申请日 2021.07.20

C07C 65/34 (2006.01)

(71) 申请人 内蒙古科技大学

C07C 45/77 (2006.01)

地址 014010 内蒙古自治区包头市昆都仑
区阿尔丁大街7号内蒙古科技大学

C07C 49/92 (2006.01)

(72) 发明人 柳召刚 黄旭博 张文涛 胡艳宏
赵金钢 吴锦绣 杨羽轩 冯福山

(74) 专利代理机构 北京挺立专利事务所(普通
合伙) 11265

代理人 王莉

(51) Int. Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

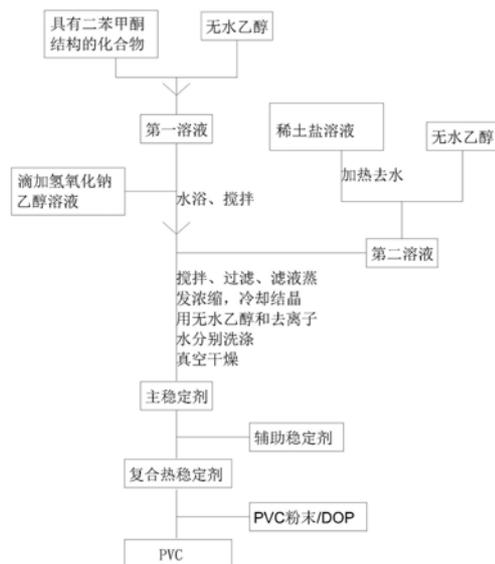
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种PVC主稳定剂及PVC用复合热稳定剂及
PVC

(57) 摘要

本发明公开了一种PVC主稳定剂,是具有二
苯甲酮结构的稀土配合物;并将其与辅助稳定
剂-硬脂酸盐和/或多元醇复合配制成复合热稳
定剂用于PVC;本发明制备的复合热稳定剂具
有良好的热稳定性能和长期抗变色性;在实际
生产方面具有优秀的力学和加工性能,以及无
毒、环保的特点,可应用于PVC管材加工制造,
具有显著的社会经济效益。



1. 一种PVC主稳定剂,其特征是:主稳定剂是具有二苯甲酮结构的稀土配合物。
2. 根据权利要求1所述的PVC主稳定剂,其特征是:主稳定剂中的稀土元素为镧La、铈Ce、镨Pr、钕Nd、钐Sm、铕Eu、钆Gd、铽Tb、镝Dy、钬Ho、铒Er、铥Tm、镱Yb、镱Lu、铪Y和钪Sc中的任意一种或多种组合。
3. 根据权利要求1所述的PVC主稳定剂,其特征是:制备方法如下:
 - (1) 将具有二苯甲酮结构的化合物溶于无水乙醇,配制成第一溶液;
 - (2) 将稀土盐溶液加热去除水分,之后再溶解于无水乙醇中,配制成第二溶液;在水浴和搅拌条件下,向第一溶液中缓慢滴加氢氧化钠乙醇溶液,出现白色絮状中间产物;接着,继续搅拌后缓慢滴加第二溶液,直至白色絮状产物消失;继续搅拌;之后过滤,将滤液蒸发浓缩,冷却结晶;
将所得结晶体用无水乙醇和去离子水分别洗涤;最后,置于真空干燥箱中干燥得到PVC主稳定剂。
4. 根据权利要求3所述的PVC主稳定剂,其特征是:所述第一溶液的浓度为0.2-0.5g/mL;第二溶液的浓度为0.1-0.6g/mL;氢氧化钠乙醇溶液的浓度为1-2mol/L;第一溶液、第二溶液、氢氧化钠乙醇溶液在用量上满足第一溶液:第二溶液:氢氧化钠乙醇溶液=2-3.5:1:1-3的摩尔比计量。
5. 根据权利要求3所述的PVC主稳定剂,其特征是:所述具有二苯甲酮结构的化合物是,2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸、4-羟基二苯甲酮、2-苯甲酰苯甲酸、2-羟基二苯甲酮、4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮中的一种或多种组合。
6. 根据权利要求3所述的PVC主稳定剂,其特征是:所述稀土盐溶液是,硫酸稀土盐、硝酸稀土盐、氯化稀土盐中的任意一种;稀土元素为镧La、铈Ce、镨Pr、钕Nd、钐Sm、铕Eu、钆Gd、铽Tb、镝Dy、钬Ho、铒Er、铥Tm、镱Yb、镱Lu、铪Y和钪Sc中的任意一种或多种组合。
7. 一种PVC用复合热稳定剂,其特征是,将权利要求1-6任一项所述的PVC主稳定剂与辅助稳定剂混料后制得复合热稳定剂;PVC主稳定剂1-10份,辅助稳定剂为多元醇1-5份或/和硬脂酸盐1-5份。
8. 根据权利要求7所述的PVC用复合热稳定剂,其特征是,所述多元醇是,山梨糖醇、丙二醇、丙三醇、甘露醇、乙二醇、季戊四醇和双季戊四醇中的任意一种或多种组合。
9. 根据权利要求7所述的PVC用复合热稳定剂,其特征是,所述硬脂酸盐是,硬脂酸锌、硬脂酸镁、硬脂酸铈、硬脂酸铝、硬脂酸铁、硬脂酸钙、硬脂酸镧中的任意一种或多种组合。
10. 一种PVC,其特征是,将权利要求7-9任一项所述PVC用复合热稳定剂与PVC粉末、DOP混料后,经塑化开炼制成PVC。

一种PVC主稳定剂及PVC用复合热稳定剂及PVC

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,尤其是一种PVC主稳定剂及PVC用复合热稳定剂及PVC。

背景技术

[0002] 聚氯乙烯作为五大通用塑料中的一种,因其具有高强度、耐腐蚀、高绝缘等特点,被广泛应用于建筑、运输、制造、军事等行业。但PVC热稳定性较差,当加工温度在100℃以上时,因其分子内存在结构缺陷,会使PVC发生“拉链脱氯化氢”,导致变色、力学等性能变差,严重影响PVC的正常加工。因此,在加工过程中必须加入热稳定剂,热稳定剂可以通过取代PVC长链结构中某些不稳定氯原子,如烯丙基氯和叔氯,来抑制共轭双键的产生。它也可以吸收PVC因降解产生的氯化氢,进而提高PVC的热稳定性。

[0003] 目前主要使用的热稳定剂有铅盐类、金属皂类和有机锡化合物类等。但是,铅盐类热稳定剂含有重金属,对环境有污染,而且除 $PbSt_2$ 外,多数铅盐热稳定剂不利于在透明聚氯乙烯中使用。有机锡化合物类热稳定剂虽然可用于透明聚氯乙烯中,热稳定性能优异,但是价格昂贵并且少部分含有毒性。金属皂类热稳定剂虽然对环境没有影响,但热稳定性和加工性差。现有热稳定剂各有优缺点,本发明开发了一种全新的二苯甲酮结构的稀土配合物,将其作为生产PVC的主稳定剂,并与辅助稳定剂-硬脂酸盐和/或多元醇复合成一种新型的PVC用复合热稳定剂,制备出一种高性能的PVC。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种全新的PVC主稳定剂,将其作为生产PVC的主稳定剂,并与辅助稳定剂-硬脂酸盐和/或多元醇复合成一种新型的PVC用复合热稳定剂,制备出一种高性能的PVC。

[0005] 本发明采用的技术方案如下:一种PVC主稳定剂,所述主稳定剂是具有二苯甲酮结构的稀土配合物。

[0006] 所述主稳定剂中的稀土元素为镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、铈(Y)和钪(Sc)中的任意一种或多种组合。

[0007] 上述PVC主稳定剂的制备方法如下:

(1) 将具有二苯甲酮结构的化合物溶于无水乙醇,配制成第一溶液;第一溶液的优选浓度为0.2-0.5g/mL;

所述的具有二苯甲酮结构的化合物可以是,2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸、4-羟基二苯甲酮、2-苯甲酰苯甲酸、2-羟基二苯甲酮、4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮中的一种或多种组合;

(2) 将稀土盐溶液加热去除水分,之后再溶解于无水乙醇中,配制成第二溶液;第二溶液的优选浓度为0.1-0.6g/mL;

所述的稀土盐溶液可以是,硫酸稀土盐、硝酸稀土盐、氯化稀土盐中的任意一种;稀土元素为镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、钇(Y)和钪(Sc)中的任意一种或多种组合;

(3)在水浴和搅拌条件下,向第一溶液中缓慢滴加氢氧化钠乙醇溶液,出现白色絮状中间产物;优选的,水浴温度为40℃-60℃,搅拌转速为400-500r/min,在水浴环境下、同时通过搅拌可以加快反应速率;氢氧化钠乙醇溶液的优选浓度为1-2mol/L;

接着,继续搅拌15-30min后缓慢滴加第二溶液,直至白色絮状产物消失;继续搅拌15-50min的目的是使皂化反应更彻底;第二溶液为稀土盐溶液,缓慢滴加是为了防止局部碱度过大,出现氢氧化稀土沉淀,影响反应的产率;

之后,继续搅拌5-6h,让反应更彻底,配合物产率高;之后过滤,将滤液蒸发浓缩,冷却结晶;

(4)将所得结晶体用无水乙醇和去离子水分别洗涤3-5次;洗涤的目的是为了提纯配合物,其中,用无水乙醇洗涤是为了除去未反应完的稀土盐、配体和副产物;用去离子水洗涤是为了除去生成的硝酸钠;最后,置于50-60℃的真空干燥箱中干燥得到PVC主稳定剂;温度过高可能使产品分解,温度过低则产品烘干时间过长。

[0008] 优选的,第一溶液、第二溶液、氢氧化钠乙醇溶液在用量上应满足n(第一溶液):n(第二溶液):n(氢氧化钠乙醇溶液)=2-3.5:1:1-3的摩尔比计量。这个配比可以防止氢氧化稀土出现,同时具有较快的反应速率。

[0009] 一种PVC用复合热稳定剂,将上述制得的PVC主稳定剂1-10份,与辅助稳定剂-多元醇1-5份或/和硬脂酸盐1-5份经高速混料后,制得复合热稳定剂。

[0010] 所述多元醇可以是,山梨糖醇、丙二醇、丙三醇、甘露醇、乙二醇、季戊四醇和双季戊四醇中的任意一种或多种组合。

[0011] 所述硬脂酸盐可以是硬脂酸锌、硬脂酸镁、硬脂酸铈、硬脂酸铝、硬脂酸铁、硬脂酸钙、硬脂酸镧中的任意一种或多种组合。

[0012] 一种PVC,将PVC粉末、复合热稳定剂、DOP混料后,经塑化开炼制成PVC。

[0013] 本发明的有益效果在于:本发明提供了一种全新的PVC主稳定剂,将其作为生产PVC的主稳定剂,并与辅助稳定剂-硬脂酸盐和/或多元醇复合成一种新型的PVC用复合热稳定剂,制备出一种高性能的PVC;本发明具有如下特点

(1)本发明制备工艺简单,反应时间短,化学性质稳定,环保无污染,具有工业化生产条件;

(2)制备的具有二苯甲酮结构的稀土配合物与辅助稳定剂复配使用时,产生了良好的协同作用,并且使PVC的热稳定性和抗变色性得到了很好的改善;

(3)具有二苯甲酮结构的稀土配合物能够改善PVC树脂的加工性能,起到一定增塑的效果,对PVC的透明度几乎不产生影响;

(4)由于复配后其优异的抗变色性和力学性能,可应用于PVC管材的生产与加工,具有较好的社会效益。

附图说明

[0014] 图1为本发明工艺的流程框图。

[0015] 图2为实验二几种热稳定剂抗变色性能对比图。

具体实施方式

[0016] 以下通过具体但非限制性的实施例对本发明作进一步的说明。

[0017] 实施例1

2-苯甲酰苯甲酸镧的制备:

(1) 将13.56g的2-苯甲酰苯甲酸置于装有200mL无水乙醇溶液的烧杯中,并在400r/min的恒速搅拌器下搅拌,使之完全溶解,配制成0.2g/mL的溶液1;

(2) 按硝酸镧:2-苯甲酰甲酸=1:3摩尔比计量,量取14.8mL、1.356mol/L硝酸镧溶液于烧杯中,加热去除溶液中的水分,然后加入无水乙醇溶液,制成0.2g/mL溶液2,待用;

(3) 在水浴和搅拌条件下缓慢滴加60mL、1mol/L的氢氧化钠乙醇溶液于溶液1中,出现白色絮状中间产物;继续搅拌30min后,再向其中缓慢滴加溶液2,白色絮状产物消失;继续搅拌6h,过滤,将滤液蒸发浓缩,冷却结晶得到2-苯甲酰苯甲酸镧;

(4) 将所得2-苯甲酰苯甲酸镧用无水乙醇和去离子水分别洗涤5次,最后置于60℃的真空干燥箱中干燥,得到PVC主稳定剂。

[0018] 实施例2

2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧的制备

(1) 将20g的2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸置于装有150mL无水乙醇溶液的烧杯中,并在500r/min的恒速搅拌器下搅拌,使之完全溶解,配制成0.1g/mL的溶液3;

(2) 按氯化镧:2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸=1:3摩尔比计量,量取28mL、1mol/L氯化镧溶液于烧杯中,加热去除溶液中的水分,然后加入无水乙醇溶液,制成0.2g/mL的溶液4,待用;

(3) 在水浴和搅拌条件下缓慢滴加80mL、1mol/L的氢氧化钠乙醇溶液于溶液3中,出现白色絮状中间产物,继续搅拌40min后,向其缓慢滴加溶液4,白色絮状产物消失;继续搅拌5h,过滤,将滤液蒸发浓缩,冷却结晶得到2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧;

(4) 将所得2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧分别用无水乙醇和去离子水洗涤4次,最后置于50℃的真空干燥箱中干燥得到PVC主稳定剂。

[0019] 应用上述制得的2-苯甲酰苯甲酸镧和2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧与辅助稳定剂按一定量重量比称料后,经过高速混料制备复合热稳定剂。下面一些实施例是稀土配合物与辅助稳定剂的组合方式。

[0020] 实施例3

将16g的2-苯甲酰苯甲酸镧与4g的硬脂酸锌经过高速混料5min制得复合热稳定剂一。

[0021] 实施例4

将10g的2-苯甲酰苯甲酸镧与6.66g的硬脂酸钙经过高速混料5min制得复合热稳定剂二。

[0022] 实施例5

将14g的2-苯甲酰苯甲酸镧与9.33g的季戊四醇经过高速混料5min制得复合热稳定剂三。

[0023] 实施例6

将18g的2-苯甲酰苯甲酸镧与9g的硬脂酸钙和18g的季戊四醇经过高速混料5min制得复合热稳定剂四。

[0024] 实施例7

将12g的2-苯甲酰苯甲酸镧与12g的硬脂酸锌和36g的季戊四醇经过高速混料5min制得复合热稳定剂五。

[0025] 实施例8

将14g的2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧与7g的硬脂酸钙和14g的季戊四醇经过高速混料5min制得复合热稳定剂六。

[0026] 实施例9

将13g的2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧与13g的硬脂酸锌和39g的季戊四醇经过高速混料5min制得复合热稳定剂七。

[0027] 应用上述制得的七种复合热稳定剂进一步制作PVC,工艺流程如下:将100份PVC、4份复合热稳定剂和35份DOP在高速混料机上进行混料后,倒入到设置温度为180℃、辊距3mm的双辊开练机上塑化开炼5min,制成PVC片。

[0028] 实验一

将所制得的实例与其他几种传统热稳定剂进行热稳定时间比较,测试方法如下:刚果红实验(以GB/T2917.1—2002标准):将一定量的PVC粉末和热稳定剂(热稳定剂占PVC质量的4%)充分研磨,均匀装入两个中小试管中,在试管上方,距样品2cm处系上湿润的刚果红试纸,放入180℃的油浴中,记录试纸变蓝的时间。

[0029] 测试结果由表1所示:

表1几种热稳定剂热稳定时间比较

| 热稳定剂 | 刚果红试纸变蓝时间 t ₁ /min |
|-----------------|-------------------------------|
| 2-苯甲酰苯甲酸 | 4 |
| 2-苯甲酰苯甲酸镧 | 16 |
| 2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧 | 18 |
| 硬脂酸钙 | 25 |
| 季戊四醇 | 6 |
| 硬脂酸锌 | 5 |
| 实施例 3 复合稳定剂 | 14 |
| 实施例 4 复合稳定剂 | 32 |
| 实施例 5 复合稳定剂 | 37 |
| 实施例 6 复合稳定剂 | 47 |
| 实施例 7 复合稳定剂 | 58 |
| 实施例 8 复合稳定剂 | 48 |
| 实施例 9 复合稳定剂 | 59 |

实验二

将所制得的实例与其他几种传统热稳定剂进行抗变色性能比较,测试方法如下:

热老化实验:参照ASTM21152-67测试方法,称取一定量的PVC粉末和热稳定剂(热稳定剂占PVC质量的4%),充分研磨,均匀装入8个瓷方舟中,置于180℃的热老化箱中,每5分钟记录一次颜色变化。测试结果由图2所示。

[0030] 实验一、二分析

从表1和图2可以看出,复合热稳定剂的中间产物2-苯甲酰苯甲酸镧和2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧的热稳定时间分别为16min和18min。并且相比硬脂酸钙、硬脂酸锌、季戊四醇具有不错的长期抗变色性。在与硬脂酸钙、硬脂酸锌、季戊四醇几种辅助稳定剂复配后,也表现出了很好的协同作用。其中实施例6-9的稳定时间和抗变色性能都得到了显著提高,实施例3的热稳定时间相对较短,但其初期抗变色性好,实施例4和实施例5,热稳定时间相差5min,但是实施例5具有优异的长期抗变色性,实例5具有良好的短期抗变色性。因此可根据实际需要,若需要长期抗变色性能和热稳定时间相对较长的,可选用实施例4和实施例6,若需要短期抗变色性好和热稳定时间相对较长的,可选用实施例5和实施例6,若需要综合型热稳定性最好的,可选用实施例7和实施例9复合稳定剂。

[0031] 实验三

拉伸性能测试:将100份PVC、4份热稳定剂和35份DOP经过高速混料后,在设置温度为180℃、辊距3mm的双辊开练机上塑化开炼5min,将制成的PVC片按GB/T1040-2006《塑料拉伸性能的测定》测试标准,裁成哑铃状样条,厚为3mm,窄部宽为10mm,总长150mm。在拉伸速度为10mm/min的CMT6503型万能试验机上进行测试,每个样品至少重复测试五次。

[0032] 测试结果由下表2所示:

| 热稳定剂 | 拉伸强度/MPa | 断裂拉伸应变/% |
|-----------------|----------|----------|
| 2-苯甲酰苯甲酸镧 | 38.08 | 131.79 |
| 2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧 | 37.26 | 132.65 |
| 硬脂酸锌 | 34.32 | 84.61 |
| 硬脂酸钙 | 36.42 | 126.38 |
| 季戊四醇 | 36.87 | 127.04 |
| 实施例3 复合稳定剂 | 36.97 | 194.70 |
| 实施例4 复合稳定剂 | 40.17 | 173.31 |
| 实施例5 复合稳定剂 | 39.32 | 197.84 |
| 实施例6 复合稳定剂 | 38.68 | 182.92 |
| 实施例7 复合稳定剂 | 43.32 | 226.37 |
| 实施例8 复合稳定剂 | 39.94 | 198.62 |
| 实施例9 复合稳定剂 | 42.69 | 220.98 |

实验三分析

由表2数据看出,复合热稳定剂的中间产物2-苯甲酰苯甲酸镧和2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧的拉伸强度和断裂拉伸应变,都要比硬脂酸锌、硬质酸钙、季戊四醇好。说明2-苯甲酰苯甲酸镧和2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧可以增强PVC的力学性能。并且由表看出,仅实施例3的拉伸强度比复合热稳定剂的中间产物差,而其它实施例4-9的力学性能,都要优于2-苯甲酰苯甲酸镧、2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸镧、硬脂酸锌、硬质酸钙、季戊四醇的拉伸强度和断裂拉伸应变,进一步说明稀土配合物与传统热稳定剂具有协同作用。并且可以看出实施例7和实施例9复合稳定剂,拉伸强度和断裂拉伸应变最佳。

[0033] 结合以上三个实验说明本发明产品具有优异的热稳定性(实验一);较好的抗变色性(实验二)和不错的力学性能(实验三)。

[0034] 可以理解,本发明是通过一些实施例进行描述的,本领域技术人员知悉的,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以对这些特征和实施例进行各种改变或等效替换。另外,在本发明的教导下,可以对这些特征和实施例进行修改以适应具体的情况及材料而不会脱离本发明的精神和范围。因此,本发明不受此处所公开的具体实施例的限制,所有落入本申请的权利要求范围内的实施例都属于本发明所保护的范围内。

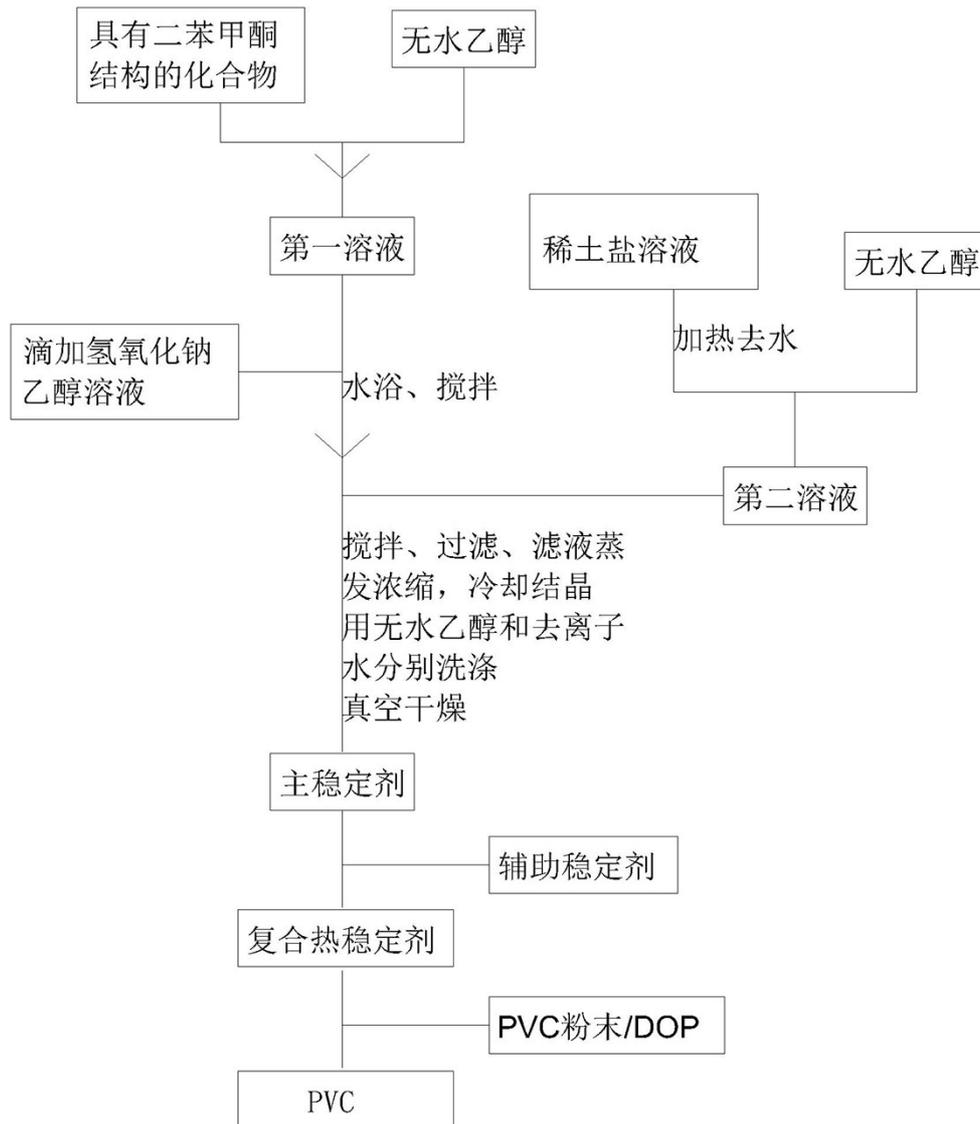


图1

| 热稳定剂 | 时间/min | | | | | | | |
|-----------------|--------|----|----|----|----|----|----|----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
| 2-苯甲酰苯甲酸 | | | | | | | | |
| 2-苯甲酰苯甲酸铜 | | | | | | | | |
| 2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸铜 | | | | | | | | |
| 硬脂酸锌 | | | | | | | | |
| 硬脂酸钙 | | | | | | | | |
| 季戊四醇 | | | | | | | | |
| 实施例3复合稳定剂 | | | | | | | | |
| 实施例4复合稳定剂 | | | | | | | | |
| 实施例5复合稳定剂 | | | | | | | | |
| 实施例6复合稳定剂 | | | | | | | | |
| 实施例7复合稳定剂 | | | | | | | | |
| 实施例8复合稳定剂 | | | | | | | | |
| 实施例9复合稳定剂 | | | | | | | | |

图2