

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610155219.4

[51] Int. Cl.

C08K 13/02 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 101200557A

[22] 申请日 2006.12.14

[21] 申请号 200610155219.4

[71] 申请人 高春福

地址 313200 浙江省德清县新市镇市场东路
德清县知友化工有限公司

[72] 发明人 高路垠 高春福

[74] 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公司

代理人 黄美娟 王 兵

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

一种液体稀土钙锌稳定剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种液体稀土钙锌稳定剂及其制备方法,所述液体稀土钙锌稳定剂为稀土钙锌化合物与有效协同物质制成的复合物,本发明所述的液体稀土钙锌稳定剂及其制备方法的有益效果主要体现在:(1)所得的液体稀土钙锌稳定剂产品质量高,无毒环保,配方组成中不含有毒重金属成份,使用性强,应用范围广,尤其适用于食品、糖果、医药的透明包装材料;加工性能好,不析出,润滑性能优异,且有优秀的透明性,热稳定性,兼具抗氧化性能;(2)工艺条件稳定,容易控制,易于工业化大生产;工艺流程简单环保、原料易得、能源能耗少,大大地降低了生产成本,且整个生产过程中无水操作,安全方便,没有三废排放,对环境污染少。

1. 一种液体稀土钙锌稳定剂,其特征在于所述液体稀土钙锌稳定剂为稀土钙、锌化合物与有效协同物质的制成的复合物,制备所述液体稀土钙锌稳定剂的原料质量组成如下:

C ₆ ~C ₁₈ 的一元或二元有机酸或酯	220~450 份
催化剂	3~10 份
稀土氧化物	15~50 份
来自氢氧化钙、氧化钙、或碳酸钙的钙化合物	16~70 份
来自氧化锌、氢氧化锌、碳酸锌或硫酸锌的锌化合物	25~75 份
碳氢化合物	40~200 份
亚磷酸酯	80~250 份
环氧化合物	50~80 份
抗氧剂	10~30 份
β-二酮	8~20 份
C ₁₂ ~C ₁₈ 的高级醇	30~50 份
有机锡	100~600 份;

所述的催化剂为下列之一或其中两种或两种以上的混合物:醋酸、双氧水、亚磷酸、碳酸、草酸、氨水;所述稀土氧化物为一种或二种以上纯度为大于 99.9%的 Re 的氧化物,其中 Re 为 La、Ce、Pr、Nd 或 Y;所述的碳氢化合物为 C₁~C₂₀ 的烷烃;所述的环氧化合物来自环氧大豆油、环氧亚麻油、环氧脂肪酸丁酯、辛酯、环氧四氢邻苯二甲酸酯。

2. 如权利要求 1 所述的液体稀土钙锌稳定剂,其特征在于所述有机酸或酯

- 为下列之一或其中两种或两种以上物质的混合物：合成脂肪酸、油酸、月桂酸、异辛酸、环烷酸、对叔丁基苯甲酸、水杨酸、苯酚、烷基酚、新癸酸、巯基乙酸异辛酯、马来酸酯、巯基乙酸十八烷基酯、巯基丙酸辛基酯。
3. 如权利要求 1 所述的液体稀土钙锌稳定剂，其特征在于所述稀土氧化物为下列之一或其中两种或两种以上的混合物： La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Y_2O_3 。
 4. 如权利要求 1 所述的液体稀土钙锌稳定剂，其特征在于所述抗氧剂为下列之一：抗氧剂 1010、抗氧剂 1076、抗氧剂 264、双酚 A、双酚 C。
 5. 如权利要求 1 所述的液体稀土钙锌稳定剂，其特征在于所述 β -二酮为下列之一：二苯甲酰甲烷、硬脂酰苯甲酰甲烷、庚酰基苯甲酰甲烷、辛酰基苯甲酰甲烷。
 6. 如权利要求 1 所述的液体稀土钙锌稳定剂，其特征在于所述有机锡为下列之一：二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、马来酸丁基锡、马来酸单辛酯二辛基锡、硫醇锡、甲基锡。
 7. 如权利要求 1 所述的液体稀土钙锌稳定剂，其特征在于所述高级醇为下列之一或其中两种或两种以上的混合物：十二醇、或十四醇、或十六醇、或十八醇。
 8. 制备如权利要求 1~7 之一所述的液体稀土钙锌稳定剂的方法，其特征在于制备所述液体稀土钙锌稳定剂的原料质量组成如下：有机酸或酯 220~450 份，催化剂 3~10 份，稀土氧化物 15~50 份，钙化合物 16~70 份，锌化合物 25~75 份， $\text{C}_{1\sim 20}$ 的烷烃 40~200 份，亚磷酸酯 80~250 份，环氧化合物 50~80 份，抗氧剂 10~30 份， β -二酮 8~20 份，

C₁₀~C₁₈的醇 30 ~ 50 份, 有机锡 100 ~ 600 份; 所述方法如下:

- (1) 反应釜中加入配方量的有机酸或酯, 加热搅拌, 加入配方量的催化剂, 于 80 ~ 100℃ 下, 一次按配方量加入稀土氧化物、锌化合物、钙化合物, 控制反应温度为 $110 \pm 5^\circ\text{C}$, 搅拌反应 2 ~ 4 小时, 再加入碳氢化合物, 在 100℃ 温度, 27.66kpa 负压, 真空脱去水分和杂质, 得稀土钙锌混合物;
 - (2) 往步骤 (1) 所得稀土钙锌混合物中, 按配方量加入亚磷酸酯、环氧化合物、抗氧剂、 β -二酮、C₈~C₁₈的醇、有机锡, 控制搅拌反应温度为 $110 \pm 5^\circ\text{C}$, 反应时间 0.5 ~ 2 小时, 放料压滤, 即得所述液体稀土钙锌稳定剂。
9. 如权利要求 8 所述的液体稀土钙锌稳定剂的制备方法, 其特征在于所述的步骤 (1) 一次按配方量加入稀土氧化物、锌化合物、钙化合物后, 控制反应温度为 110℃, 搅拌反应 3 小时, 再加入碳氢化合物, 在 100℃ 温度, 27.66kpa 负压, 抽空时间 0.5 小时, 除去低沸点物, 得稀土钙锌混合物。
10. 如权利要求 8 所述的液体稀土钙锌稳定剂的制备方法, 其特征在于所述的步骤 (2) 控制搅拌反应温度为 110℃, 反应时间 1 小时。

一种液体稀土钙锌稳定剂及其制备方法

(一) 技术领域

本发明涉及一种液体稀土钙锌稳定剂及其制备方法，尤其是一种PVC类树脂用液体稀土钙锌稳定剂及其制备方法。

(二) 背景技术

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。现今工业上应用广泛的稳定剂主要有盐基性铅盐、金属皂（Ba、Cd、Pb、Zn）、有机锡化合物以及它们的复合稳定剂品种。因为环境、健康和安全问题日益得到重视，铅、镉化合物对人类健康毒害较大，且会造成环境污染；钙、锌类稳定剂则稳定性欠佳；有机锡类化合物价格昂贵，且气味差，仅少数品种无毒。

近年来由于 PVC 材料用量的增大，热稳定剂的品种也不断推新，以环境保护和人类健康角度看，无毒和高档化已是热稳定剂的发展方向，稀土稳定剂是近年来发展起来的一类新型热稳定剂。其以热稳定剂性能高、无毒害、无污染、光稳定性良好、价格便宜等优点，被人们认为是环保性“绿色”稳定剂，特别适用于各种 PVC 制品。

关于稀土稳定剂的研究报道举不胜举。如“中国塑料”2001年第15卷第七期 Vol15, No7, 2001发表了“关于环氧脂肪酸稀土的合成及其对PVC热稳定剂作用”的研究；发明专利申请号 CN87101021A 稀土金属聚氯乙烯热稳定剂，其特征在于：可用于制造透明、半透明、不透明 PVC 片材、板材、软制品、薄膜等 PVC 热稳定剂，其制备技术是人们在合成工艺上是共性，即间接法（皂化和复分解），而且稀土稳定剂成份单一（十

八烷基酸盐);又如申请号为 00117157.7 的中国发明专利申请“一种 PVC 用稀土多功能复合稳定剂及其工艺方法”,公开了一种由稀土化合物与抗氧剂或和硬脂酸钙或和硬脂酸锌或和硬脂酸钡或和润滑剂或和盐基性铅盐或和硬脂酸铅等有效物质调优复配而成的 PVC 用稀土复合稳定剂及其工艺方法。这种稀土复合稳定剂成份中仍存在部分重金属,不属于环保化学物质,且在生产工艺上提到采用简单的物理机械混合方法,导致混合物影响产品质量稳定性。

此外,大量的实验和应用证明,纯稀土化合物具有优良的长期稳定性,但初期着色性差,用量多易析出,况且有的稀土使制品呈玫红色,故不能单独作为主稳定剂使用,尚需配合协同的助剂才能使用。

(三) 发明内容

为解决现有技术中稀土化合物的上述不足,本发明提供了一种产品质量高,稳定性能及加工性能好,在 PVC 加工过程中不析出,高效无毒且完全环保的液体稀土钙锌稳定剂及其制备方法。

为达到发明目的本发明采用的技术方案是:

一种液体稀土钙锌稳定剂,所述液体稀土钙锌稳定剂为稀土钙锌化合物与有效协同物质制成的复合物,制备所述液体稀土钙锌稳定剂的原料质量组成如下:

C ₆ ~C ₁₈ 的一元或二元有机酸或酯	220~450 份
催化剂	3~10 份
稀土氧化物	15~50 份
来自氢氧化钙、氧化钙、或碳酸钙的钙化合物	16~70 份
来自氧化锌、氢氧化锌、碳酸锌或硫酸锌的锌化合物	25~75 份

碳氢化合物	40 ~ 200 份
亚磷酸酯	80 ~ 250 份
环氧化合物	50 ~ 80 份
受阻酚抗氧剂	10 ~ 30 份
β -二酮	8 ~ 20 份
C12~C18 的高级醇	30 ~ 50 份
有机锡	100 ~ 600 份;

其中所述的催化剂为下列之一或其中两种或两种以上的混合物：醋酸、双氧水、亚磷酸、碳酸、草酸、氨水；所述稀土氧化物为一种或二种以上纯度为大于 99.9% 的 Re 的氧化物，其中 Re 为 La、Ce、Pr、Nd 或 Y)；所述的碳氢化合物为 C1~C20 的烷烃，具体可采用矿物油、液蜡、白油、变压器油等，或者选用较纯的市购高级烷烃、增塑剂等；所述的环氧化合物来自环氧大豆油、环氧亚麻油、环氧脂肪酸丁酯、辛酯、环氧四氢邻苯二甲酸酯。

所述有机酸或酯为下列之一或其中两种或两种以上物质的混合物：合成脂肪酸、油酸、月桂酸、异辛酸、环烷酸、对叔丁基苯甲酸、水杨酸、苯酚、烷基酚、新癸酸、巯基乙酸异辛酯、马来酸酯、巯基乙酸十八烷基酯、巯基丙酸辛基酯。

所述稀土氧化物 (ReO) 优选为下列之一或其中两种或两种以上的混合物：La₂O₃、CeO₂、Pr₆O₁₁、Nd₂O₃、Y₂O₃。

上述亚磷酸酯、环氧化合物、抗氧剂、 β -二酮、高级醇、有机锡等，均属于有机增效剂范畴，对其性能要求无毒、易溶解，能与 PVC 有很好的相容性。实际运用中也可用其他有机增效剂替代。

所述抗氧剂为本领域常用抗氧剂,优选为受阻酚抗氧剂,更优选为下列之一:抗氧剂 1010、抗氧剂 1076、抗氧剂 264、双酚 A、双酚 C;所述 β -二酮为下列之一:二苯甲酰甲烷、硬脂酰苯甲酰甲烷、庚酰基苯甲酰甲烷、辛酰基苯甲酰甲烷;所述有机锡为下列之一:二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、马来酸丁基锡、马来酸单辛酯二辛基锡、硫醇锡、甲基锡;所述钙化合物为氢氧化钙、氧化钙、或碳酸钙;所述钙化合物为氧化锌、氢氧化锌、碳酸锌、或硫酸锌;所述 C12~C18 高级醇为十二醇、十四醇、十六醇、或十八醇、或它们的任意组合。

所述的液体稀土钙锌稳定剂的制备方法,制备所述液体稀土钙锌稳定剂的原料质量组成如下:有机酸或酯 220~450 份,催化剂 3~10 份,稀土氧化物 15~50 份,钙化合物 16~70 份,锌化合物 25~75 份,碳氢化合物 40~200 份,亚磷酸酯 80~250 份,环氧化合物 50~80 份,抗氧剂 10~30 份, β -二酮 8~20 份, C₁₀~C₁₈ 的醇 30~50 份,有机锡 100~600 份;所述方法如下:

- (1) 反应釜中加入配方量的有机酸或酯,加热搅拌,加入配方量的催化剂,于 80~100℃下,一次按配方量加入稀土氧化物、锌化合物、钙化合物,控制反应温度为 $110 \pm 5^\circ\text{C}$,搅拌反应 2~4 小时,推荐控制反应温度为 110℃,搅拌反应 3 小时再加入碳氢化合物,在 100℃温度,27.66kpa 负压,真空脱去水分和杂质,得稀土钙锌混合物;
- (2) 往步骤(1)所得稀土钙锌混合物中,按配方量加入亚磷酸酯、环氧化合物、抗氧剂、 β -二酮、C₁₀~C₁₈ 的醇、有机锡,控制搅拌反应温度为 $110 \pm 5^\circ\text{C}$,反应时间 1~2 小时,推荐应温度为 110℃,反应时间 1 小时,放料压滤,即得所述液体稀土钙锌稳定剂。

本发明所述的液体稀土钙锌稳定剂及其制备方法的有益效果主要体现在：(1) 所得的液体稀土钙锌稳定剂产品质量高，无毒环保，配方组成中不含有毒重金属成份，使用性强，应用范围广，尤其适用于食品、糖果、医药的透明包装材料；加工性能好，不析出，润滑性能优异，且有优秀的透明性，热稳定性，兼具抗氧化性能；(2) 工艺条件稳定，容易控制，易于工业化大生产；工艺流程简单环保、原料易得、能源能耗少，大大地降低了生产成本，且整个生产过程中无水操作，安全方便，没有三废排放，对环境污染少。

(四) 具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述，但本发明的保护范围并不仅限于此：

实施例 1~4 配方表：

液体稀土钙锌稳定剂配方表（重量份）

配方 序号	酸或 酯	稀土 化合物	锌 化合物	钙 化合物	环氧 化合物	亚磷酸 酯	抗氧 剂	碳氢 化合物	高级 醇	β - 二酮	有机 锡
1	410	12	69	35	80	160	30	220	25	10	/
2	630	32	15	50	45	200	25	40	20	8	/
3	/	62	415	330	30	78	20	35	25	5	/
4	281	15	10	25	180	85	10	95	70	/	316

实施例 1：

1、在反应釜中加入异辛酸 193kg，油酸 131 kg，对叔丁基苯甲酸 86 kg。

加热升温至 $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，在搅拌下加入醋酸和亚磷酸质量比 2: 3 的混合催化剂 5 kg (搅拌速度 85 ~ 115 转/分钟)，待物料完全溶化后，依次缓慢地加入轻稀土氧化镧 12 kg，反应 0.5 小时，氧化锌 69kg，搅拌反应 1 小时 (搅拌速度 85 ~ 115 转/分钟)，氢氧化钙 35kg，继续反应 0.5 小时，控制温度 110°C ，然后加入高级烷烃 220kg，在 100°C 温度，27.66kpa 负压，抽完时间 0.5 小时，脱去水份和低分子杂质，即得液状稀土钙锌混合物。

2、在制得的液状稀土钙锌混合物中，分别加进环氧大豆油 80kg、亚磷酸一苯二辛酯 160 kg、双酚 A25 份和抗氧剂 1010 三份总量 30 kg、十二至十四混合醇 25 kg、二苯甲酰甲烷 10 kg，于 110°C 温度中搅拌反应 1 小时 (搅拌速度 85 ~ 115 转/分钟)，然后放料压滤包装，即得聚氯乙烯用液体稀土钙锌稳定剂。

产品分析指标：金属含量 (%)：8.20、比重 (20°C) 0.95、色泽 (Pt-Co)：< 350

实施例 2:

1、将苯酐和异辛醇以 1: 1 摩尔比的物料 200kg 投入反应釜中，加热升温至 $130 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 温度，开动搅拌 (搅拌速度 85 ~ 115 转/分钟)，进行酯化反应，测得酸值为 $190 \sim 200\text{mg} \cdot \text{KOH/g}$ 时反应完毕。再加进异辛酸 173kg、油酸 122kg、月桂酸 25kg、苯甲酸 103kg，醋酸与双氧水质量比 5: 2 的混合催化剂 7kg，搅拌混合 (搅拌速度 85 ~ 115 转/分钟)，控制反应温度 110°C ，依次向反应釜中投入稀土氧化铈 12 kg，氧化镧 20kg，反应 0.5 小时；氧化锌 15 kg，反应 0.5 小时；氢氧化钙 50 kg，反应 1 小时，再加入变压器油 40 kg，在 100°C 温度，27.66kpa 负压，0.5 小时抽真空脱

去水分和低分子杂质，即得液状稀土钙锌混合物。

2、依次将有效物质环氧大豆油 40 kg、亚磷酸三苯酯 200 kg、双酚 A25 kg、十六醇 20 kg、二苯甲酰甲烷 8 kg 加入所得液状稀土钙锌混合物中，在 110℃温度下搅拌反应 1 小时（搅拌速度 85~115 转/分钟），然后放料压滤，即得最终产品液体稀土钙锌稳定剂。

产品分析指标：金属含量（%）：6.50、比重（20℃）0.93、色泽（Pt-Co）：
< 300

实施例 3（对比例）：

在反应釜中按配方表配方量分别依次加进稀土化合物 62kg、锌化合物 415kg、钙化合物 330kg、环氧大豆油 30kg、亚磷酸一苯二辛酯 78kg、双酚 A 20kg、十二醇 25kg、白油 35kg，加热升温至 110℃，搅拌反应 1 小时（搅拌速度 85~115 转/分钟），在 100℃温度，27.66kpa 负压，0.5 小时抽真空脱去少量水份和低分子杂质，压滤包装，即得液体稀土钙锌稳定剂。

产品分析指标：金属含量（%）：6.50、比重（20℃）0.93、色泽（Pt-Co）：
< 300

实施例 4：

1、在反应釜中加入异辛酸 23kg、油酸 208kg、月桂酸 25kg、苯甲酸 25kg。加热升温到 80℃~100℃，在搅拌下加入亚磷酸与草酸质量比 3:2 的混合催化剂 5 kg，待物料完全溶化后，依次缓慢地加进轻稀土氧化镧 15kg，反应 0.5 小时，氧化锌 10kg，反应 0.5 小时，氢氧化钙 25kg，继续反应 1 小时，控制温度 110℃，然后加入白油 95kg，抽真空脱去水份和低

分子杂质，可得液状稀土钙锌混合物。

2、优化制取稳定剂：将在稀土钙锌混合物中，分别加入环氧大豆油 180kg，亚磷酸一苯二癸酯 85kg、264 抗氧剂 10kg、十八醇 70kg、甲基锡 - 181 316kg，于 110℃温度中搅拌反应 1 小时（搅拌速度 85 ~ 115 转/分钟），然后放料压滤包装，制得液体稀土钙锌稳定剂。

产品分析指标：金属含量（%）：9.50、比重（20℃）0.97、色泽（Pt-Co）：< 350

实施例 5:

将实施例 1~4 所得液体稀土钙锌稳定剂，分别按下述方法进行热稳定性、析出性和透明性测试，结果见表 1~3。

1、热稳定性的动态与静态试验（实验室测定）

配方（重量份）：	PVC	100
	DOP	40
	实施例 1~4 所得稳定剂	2

- ① 动态：待双辊炼塑机上温度恒定后，控制 180℃ ± ℃，把杯中称好的物料搅拌均匀，调好计时表，然后将物料倒入二辊间进行制片，物料在辊筒上全部成型后，每 5 分钟取样一片，直至粘辊为止。
- ② 静态：将 PVC 树脂，增塑剂和热稳定剂等混合，在双辊炼塑机上制片（180℃），控制厚度为 40mm，5 分钟后全片拉出，平放冷却，裁成 5 × 8cm 片子，分成 6 ~ 8 组，然后置于老化箱中，每 10 分钟取一组，测试其变黑时间即热老化时间。

表 1：热稳定性测试

代 表 值 实 施 例	180℃静态热稳定时间 (min)									180℃ 动态热稳定 粘辊时间 (min)
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	
1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	45
2	1	1	1	1	1	1	2	3	4	40
3	1	1	1	1	1	2	3	4	4	40
4	1	1	1	1	1	1	1	2	3	50

说明：1 代表白色、2 代表浅黄、3 代表灰黄、4 代表黑

2、析出性试验：

①a: PVC	100	b. PVC	100
DOP	40	DOP	40
实施例 1~4 所得稳定剂	3	实施例 1~4 所得稳定剂	2
大红色饼	3	钛白粉	2
		硬脂酸	0.3

上述 a 与 b 双辊炼塑机温度为 185℃，压辊时间 8 分钟。

②、b 配方做好后，观察白片或将对比产品作比较，以辊压片子不着色为优（白色为不着色），片子越红越差，即析出性程度。

表 2、析出性测试

色 度 实 施 例	无色	微红	浅红	大红	深红
1	✓				
2		✓			
3			✓		
4	✓				

3、透明性试验：

表 3、透明性测试

实施例 项目	1	2	3	4
透光率 (%)	标准 ≥ 86			
	86.6	85.8	84.7	86.9

说明：透光率用 WGT 光电透明度仪测得。