



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109743876 A

(43)申请公布日 2019.05.10

(21)申请号 201780044803.9

(22)申请日 2017.07.20

(30)优先权数据

62/364,436 2016.07.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.01.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/043022 2017.07.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/017804 EN 2018.01.25

(71)申请人 南非萨索尔有限公司

地址 南非罗斯班克

(72)发明人 卢福诺·塞弗马

弗农·詹森·范伦斯堡

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 李博 柳春琦

(51)Int.Cl.

C08L 27/06(2006.01)

C08L 91/06(2006.01)

C08L 15/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

包含含氯聚合物与含由氧化烃组成的级分
和由非氧化烃组成的级分的蜡的含氯聚合物组
合物、加工聚合物组合物的方法以及蜡作为聚合
物加工期间的外部润滑剂的用途

(57)摘要

本发明涵盖具有由氧化烃组成的级分和由
非氧化烃组成的级分的含氯聚合物组合物。两种
级分都具有40至100个碳原子的平均碳原子数/
分子以及大于75重量%的量的碳链为直链的分
子。

1. 一种含氯聚合物组合物,所述含氯聚合物组合物包含:
 - 含氯聚合物;和
 - 蜡,所述蜡包含
 - 由氧化烃组成的级分;和
 - 由非氧化烃组成的级分,其中两种级分都具有-40至100个碳原子的平均碳原子数(数均)/分子;和
 - 大于75重量%的量的碳链为直链的分子。
2. 根据权利要求1所述的含氯聚合物组合物,其中所述由氧化烃组成的级分的根据ASTM 1386/7的酸值为50至70mg KOH/g,更优选52至64mg KOH/g,并且最优选56至60mg KOH/g。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物,其中两种级分都是费-托蜡。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物,其中所述由氧化烃组成的级分和/或所述由非氧化烃组成的级分的平均碳原子数(数均)/分子为45至80个碳原子,优选50至60个碳原子。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物,其中所述由氧化烃组成的级分和/或所述由非氧化烃组成的级分的平均分子量低于1000g/mol,优选为650至1000g/mol,并且更优选700至900g/mol。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物,其中所述由氧化烃组成的级分和/或所述由非氧化烃组成的级分的分子分布在30至80个碳原子的范围内,其中对于至少两个连续的额外碳原子数/分子,分子的数量递增或递减。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物,其中所述由氧化烃组成的级分和/或所述由非氧化烃组成的级分具有大于45重量%、优选大于48重量%的具有奇数碳原子的分子。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物,其中所述由氧化烃组成的级分和/或所述由非氧化烃组成的级分的支化分子具有大于10重量%、优选大于25重量%的甲基支链和/或没有季碳原子。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物,其中所述由氧化烃组成的级分和/或所述由非氧化烃组成的级分由作为单体结构单元的甲基组成。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物,其中所述由氧化烃组成的级分和/或所述由非氧化烃组成的级分具有大于80重量%、优选大于90重量%的量的碳链为直链的分子。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物,其中所述由氧化烃组成的级分和/或所述由非氧化烃组成的级分在140℃具有低于20cps的根据ASTM D445-11的粘度。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物,其中所述由氧化烃组成的级分的每个分子具有一个或多个羟基、羰基、羧酸酯或内酯部分。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物,其中相对于所述组合物中存在的包含所述由氧化烃组成的级分和所述由非氧化烃组成的级分的蜡的总和,所述含氯聚合物组合物包含2重量%至15重量%、优选5重量%至12重量%并且更优选10重量%的所

述由氧化烃组成的级分。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物, 其中包含所述由氧化烃组成的级分和所述由非氧化烃组成的级分的蜡通过2至14mg KOH/g、优选3至8mg KOH/g并且更优选4至7mg KOH/g的根据ASTM 1386/7的酸值限定。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物, 其中包含所述由氧化烃组成的级分和所述由非氧化烃组成的级分的蜡的根据ASTM D 938的冻凝点为90至110°C, 优选95至105°C, 并且更优选98至102°C。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物, 所述含氯聚合物组合物包含0.1至1phr、优选0.2至0.9phr并且更优选0.6至0.85phr的同时包含所述由氧化烃组成的级分和所述由非氧化烃组成的级分的蜡。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物, 其中所述含氯聚合物是聚氯乙烯。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的含氯聚合物组合物, 所述含氯聚合物组合物包含0.1至5phr的其他添加剂, 所述其他添加剂选自由以下各项组成的组: 硬脂酸钙、聚乙烯蜡、二氧化钛、锡、钙/锌、铅或基于有机物的稳定剂, 优选锡或铅稳定剂或其组合。

19. 一种加工含氯聚合物组合物的方法, 所述方法包括以下步骤: 将含氯聚合物与如权利要求1至13中任一项所述的包含由氧化烃组成的级分和由非氧化烃组成的级分的蜡混合; 和挤出混合物。

20. 0.1至2.5phr的蜡在含氯聚合物组合物中作为外部润滑剂用于帮助所述含氯聚合物组合物的加工的用途, 所述蜡包含由氧化烃组成的级分和由非氧化烃组成的级分, 其中所述由氧化烃组成的级分和所述由非氧化烃组成的级分如权利要求1至13中任一项所述。

21. 根据权利要求1至13中任一项所述的包含由氧化烃组成的级分和由非氧化烃组成的级分的蜡在含氯聚合物组合物中的用途, 用于获得根据ASTM D 2538的熔融时间与熔融扭矩的比率为2.0至4.0、更优选2.5至3.5的含氯聚合物组合物, 和/或用于在相同浓度的外部润滑剂下增加以kg/h计的PVC产量, 和/或用于在相同的以kg/h计的PVC产量下降低外部润滑剂的浓度, 和/或两者。

包含含氯聚合物与含由氧化烃组成的级分和由非氧化烃组成的级分的蜡的含氯聚合物组合物、加工聚合物组合物的方法以及蜡作为聚合物加工期间的外部润滑剂的用途

[0001] 本申请要求2016年7月20日提交的美国申请号62/364,436的优先权,其公开内容通过引用结合于此用于所有目的。

[0002] 本发明涉及含氯聚合物组合物,所述含氯聚合物组合物包含含氯聚合物和蜡,所述蜡包含由氧化烃组成的级分和由非氧化烃组成的级分,其中所述聚合物组合物具有改善的加工性能。聚合物组合物中含有的蜡级分的特征在于它们的酸值、冻凝点、平均碳原子数/分子和化学结构。

[0003] 现有技术描述和本发明的目的

[0004] 含氯聚合物包括氯乙烯的聚合物、在其主链中含有氯乙烯作为单体单元的乙烯基树脂、包含氯乙烯的共聚物、后氯化聚合物、偏二氯乙烯的聚合物、氯乙酸乙烯酯和二氯二乙烯基醚的聚合物、乙酸乙烯酯的氯化聚合物、氯化聚合酯、氯化苯乙烯的聚合物、氯化树脂、乙烯的氯化聚合物、聚氯乙烯的接枝聚合物、其组合以及这些聚合物与其他热塑性和/或弹性体聚合物的混合物。

[0005] 最广泛使用的含氯聚合物是聚氯乙烯(PVC)。PVC是一种热塑性聚合物,其用于各种应用,其中一些熟知的应用是硬管、管子、门窗框架、地板覆盖物和电缆涂料。

[0006] PVC可以是硬而脆的,并且通常难以使用标准制造设备(如挤出机、注塑机)以及用于加工PVC或PVC化合物的其他设备(如粒化器(priller)、制片机和造粒机(pastillator))来加工。另外,许多制造方法施加剪切力,从而产生摩擦热和可能的热降解。

[0007] 熔化PVC导致具有不同尺寸的颗粒的熔融粉末的不均匀熔体,其分类为微畴颗粒(10-100nm)、初级颗粒(1-5 μ m)和最终颗粒(100-150 μ m)。在PVC加工期间,需要将这种颗粒结构破碎并均匀化。这需要长的加工时间以及高温,并且具有引起热降解的风险。

[0008] 由于这些原因,本领域已知使用润滑剂作为挤出助剂以有利于基于PVC的塑料的加工。

[0009] 润滑剂是降低熔体粘度并且控制摩擦热以及在PVC加工期间来自机器壁的金属释放的材料。这样的润滑剂可以是内部润滑剂或外部润滑剂。还可以将外部润滑剂和内部润滑剂混合以提供两种效果。

[0010] 内部润滑剂与PVC部分相容,并且在混合物中在小于2.5phr(基于橡胶/聚合物的重量份/100份)的正常水平下不具有外部效应。它们通过增加颗粒之间的分子扩散来缩短熔化PVC的熔融时间,但是在熔融后的加工中不起作用。作为内部润滑剂,通常使用极性分子如脂肪酸、脂肪酸酯或金属脂肪酸酯。它们降低熔体粘度,减少内摩擦并且促进熔融。内部润滑剂广泛用于其中需要高度熔融的PVC应用,如例如瓶子和透明片材。如果使用较高量的内部润滑剂,它们可能变得与PVC不相容并且开始起到外部润滑剂的作用。

[0011] 外部润滑剂在0.1-1.5phr的正常水平下与PVC不相容,因此在熔融状态下迁移至PVC块的表面以减少在金属和熔体界面上的PVC颗粒的摩擦。外部润滑剂需要具有合适的熔点或熔化范围,以确保良好的熔融控制。它们降低了表观粘度以及在熔体与加工机械之间

的滑移。这导致螺杆扭矩和功耗降低。因此,外部润滑剂和所得PVC组合物的粘度起到重要作用。外部润滑剂通常是非极性分子如烷烃,并且通常是石蜡、矿物油或聚乙烯。在透明度不是关键因素的应用中,它们主要用于加工硬质PVC。一般性地,外部润滑剂是蜡,最常见的是石蜡、微晶蜡或聚乙烯蜡。

[0012] 通常,蜡主要定义为这样的化学组合物,其具有高于40°C的滴熔点,在轻微压力下可抛光,在20°C是可捏合的或是硬的至脆的并且是透明至不透明的,在高于40°C时熔化而不分解,并且通常在50至90°C(特殊情况下高达200°C)熔化,形成糊状物或凝胶,并且是热和电的不良导体。

[0013] 蜡可以根据多种标准(如例如他们的来源)进行分类。此处,蜡可以分为两大类:天然蜡和合成蜡。天然蜡可以进一步分为化石蜡(例如石油蜡)和非化石蜡(例如动物蜡和植物蜡)。石油蜡分为粗晶蜡(石蜡)和微晶蜡(microcrystalline wax)(微晶蜡(microwax))。合成蜡可以分为部分合成蜡(例如酰胺蜡)和全合成蜡(例如聚烯烃蜡和费-托蜡(Fischer-Tropsch wax))。

[0014] 石蜡源自石油来源。它们澄清,无异味,并且可以精制用于食品接触。它们含有一系列的(主要)正构烷烃和异构烷烃以及一些环烷烃。生石蜡或粗石蜡(含油蜡)具有大量的短链烷烃(“油”),其在进一步精制时被移除。可以获得不同分布和品质的石蜡。精制可以包括去油、蒸馏和加氢处理。

[0015] 合成的费-托(FT)蜡或烃来源于合成气(CO和H₂)至烷烃的催化费-托合成,其主要含有正构烷烃、少量的异构烷烃并且基本上不含有环烷烃或杂质如例如硫或氮。反之,烷烃的数量可以更高并且与基于石油的蜡不同。因此,基于石油的石蜡和费-托蜡之间存在一些主要差异,这导致性质(如例如结晶和流变行为)偏差。蜡/烃的另一种来源是由烯烃单体的低聚/聚合(可能后接加氢处理)获得的产物。

[0016] 另外,所有烃蜡都可以通过不同方法来氧化,最简单的方法是优选在催化剂的存在下使蜡与氧或空气反应的方法。氧化引入了不同的官能度(羟基、羰基等),而不改变分子的分支或碳链长度。在氧化期间形成的官能度的典型比率为1.5份酮比1份酸比1份酯比1份羟基。形成的内酯(internal ester)(例如内酯(lactone))可以通过用金属皂皂化来打开,金属皂还将在氧化蜡分子中的其他羧基位点皂化。例如通过氧化蜡的酸值所反映的氧化程度可以通过氧化过程调节。因此,可以调节由氧化烃组成的蜡级分。

[0017] 通常,聚乙烯(PE)蜡具有比石蜡或费-托蜡高的分子量,这导致更高的粘度和不同的化学结构。例如,由于产生聚乙烯蜡,它们具有更大量的每分子具有两个碳原子差异的分子。对于其氧化衍生物中的大多数也是如此。聚乙烯蜡在侧链中还具有不同形式的直链,直到己基支链。

[0018] 美国专利3,640,828提及了用于聚氯乙烯的润滑剂组合物,其包括基于商业褐煤酸的合成酯蜡,烃蜡如石油石蜡、合成石蜡和聚乙烯蜡,或其氧化产物。描述了在使用由20-80重量%的金属皂和/或含有金属皂的蜡和80-20重量%的烃蜡组成的组合物的情况下的关于PVC生产率的改善性能。根据美国专利3,640,828的金属皂是碱土金属、锌、镉、锡或铅与脂肪酸或蜡酸的盐,例如硬脂酸钙、褐煤酸钙等。使用比率为0.8:1.2的含有金属皂的合成酯蜡(Hoechst-Wachs®OP)与熔点为101-103°C的FT蜡的组合显示出最高PVC产量。

[0019] WO 2008/055091 A2描述了掺入氧化的低粘度副产物蜡组分,其降低了熔体粘度,

使得能够掺入更高水平的金属硬脂酸盐,从而产生改善的低粘度润滑剂组合物。特别地,WO 2008/055091 A2提供了一种多组分润滑剂组合物,其包含至少一种氧化的低粘度蜡和至少一种金属盐,该金属盐占润滑剂组合物的至少约30重量%。氧化的低粘度副产物蜡在140°C的熔体粘度小于或等于约100厘泊,酸值为约7至约24mg KOH/g。与金属盐组分一起,润滑剂组合物在140°C的粘度小于约450cps。副产物蜡来源于高密度聚乙烯的聚合,并且称作例如来自Honeywell的A-C® 629。费-托蜡被提及为可能的其他蜡组分,但是不作为氧化蜡组分。

[0020] WO 2010/126813 A2涉及作为PVC的润滑剂的氧化分子副产物聚乙烯的金属盐。

[0021] WO 2013/120792 A1描述了具有高冲击强度的PVC组合物,其包含FT蜡与氧化聚乙烯蜡的组合。该公开的目的在于找到合适且有效的PVC用稳定剂以替代现有的稳定剂如铅、钡、锡或镉化合物,所述稳定剂由于生态原因而变得至关重要。已经发现通常由于较低粘度而增加熔融时间从而降低冲击强度的FT蜡(如Sasolwax H1)和通常增加冲击强度但降低产量的氧化PE蜡(例如来自BASF的Luwax 0A2)的组合产生具有较高产量和冲击强度的改进PVC组合物。

[0022] EP 0 808 851 A2教导了作为氯化PVC产物的合适润滑剂的FT蜡和氧化PE蜡的组合。EP 0 808 851 A2公开了例如0.75份AC 629-A(氧化PE蜡)和0.5份FT蜡在所得的具有优异的物理和化学耐性以及加工性能的氯化PVC组合物中的用途。

[0023] 上面引用的所有参考文献通过引用结合于此用于所有目的。

[0024] 总之,外部PVC润滑剂的目的在于使加工容易,特别是在挤出或熔融或这两个方面,以及以经济的成本使加工容易。已经发现,高效润滑剂组合物通常由至少一种蜡组分如烃蜡(例如 α 烯炔蜡和聚乙烯蜡)和至少一种脂肪酸组分或至少一种脂肪酸金属盐的组合组成。然而,还发现共混蜡和脂肪酸或脂肪酸金属盐的已知润滑剂组合物不合需要地增加了润滑剂组合物的粘度,使得润滑剂难以在制造设备上加工和精加工。因此,需要较低粘度的替代物。

[0025] 为了评价外部润滑剂对聚合物加工的影响,可以测定根据ASTM D 2538的熔融时间和熔融扭矩。在PVC中,在0.8phr的浓度下,标准石蜡具有约40秒的熔融时间和50至60Nm的熔融扭矩。聚乙烯蜡在相同浓度下显示出60至80秒的熔融时间和约40Nm的熔融扭矩。费-托蜡提供了80至100秒的熔融时间和30至40Nm的熔融扭矩。所有这些值仅相对于相同的标准。

[0026] 需要分别在熔融时间和熔融扭矩或外部润滑和内部润滑之间实现良好的平衡。来自外部润滑的较低熔融扭矩导致较少的能量消耗和涌动,但是由于摩擦热的减少还导致较长的熔融时间和凝胶延迟。如果熔融时间变得过长,则不能实现PVC颗粒的适当熔融,并且最终产品的机械性能(例如冲击强度和拉伸强度)将受到影响。于是需要更多的内部润滑。

[0027] 本发明的一个目的在于提供一种改善的含氯聚合物组合物,其包含外部润滑剂,该外部润滑剂结合了上述在粘度、熔融时间和熔融扭矩以及最终产物的机械性能方面的优点。还应该能够替换其他润滑剂组分,从而通过调节熔融时间和熔融扭矩之间的关系来降低所需的总浓度并提高润滑剂组合物的效率。

发明内容

[0028] 出人意料地发现了一种含氯聚合物组合物,其包含

[0029] -含氯聚合物;和

[0030] -蜡,所述蜡包含

[0031] -由氧化烃组成的级分;和

[0032] -由非氧化烃组成的级分,其中两种级分都具有

[0033] -40至100个碳原子的平均碳原子数(数均)/分子;和

[0034] -大于75重量%的量的碳链为直链的分子

[0035] 所述含氯聚合物组合物通过增加所述组合物的润滑性和通过调节熔融时间和熔融扭矩之间的关系而显示出改善的加工性能。

[0036] 含氯聚合物优选为聚氯乙烯。

[0037] 根据本发明的烃是仅由碳和氢组成的分子,如烷烃。氧化烃是这样的烃分子,其优选在催化剂的存在下与氧或空气反应,使得每个分子用选自羟基、羰基、羧酸酯或内酯组成的组中的至少一个或多个部分进行改性。

[0038] 在一个优选的实施方案中,由氧化烃组成的级分的根据ASTM 1386/7的酸值为50至70mg KOH/g,更优选52至64mg KOH/g,并且最优选56至60mg KOH/g。

[0039] 由氧化烃组成的级分和/或由非氧化烃组成的级分的平均碳原子数(数均)/分子优选为45至80个碳原子,更优选50至60个碳原子。

[0040] 由氧化烃组成的级分和/或由非氧化烃组成的级分的平均分子量优选低于1000g/mol,更优选在650至1000g/mol的范围内,并且最优选为700至900g/mol。

[0041] 在另一个优选的实施方案中,含氯聚合物组合物中包含的两种级分的分子分布在30至80个碳原子的范围内,其中对于至少两个连续的额外碳原子数/分子,分子的数量递增或递减。

[0042] 进一步优选的是,对于一系列至少三个、优选五个连续的碳原子数,在30至80个碳原子范围内的每碳原子数的分子的数量增加或减少。

[0043] 这也意味着,碳原子数/分子是有规律地分布的,而不具有偶数或奇数碳原子数的优势,或者具有偶数碳原子的分子的数量和具有奇数碳原子的分子的数量是平等的。

[0044] 根据本发明的每碳原子数的分子的数量意指对于包括沿直链主链的所有碳原子和形成主链上的支链部分的那些碳原子的每个碳原子数,氧化烃和非氧化烃(包括不饱和烃和饱和烃)的分子的总数。然而,除内酯部分以外的环状分子被排除于该计算之外。

[0045] 在另一个优选的实施方案中,含氯聚合物组合物中包含的由氧化烃组成的级分和/或由非氧化烃组成的级分具有大于30重量%、优选大于45重量%并且最优选大于48重量%的具有奇数碳原子的分子。

[0046] 在另一个优选的实施方案中,由氧化烃组成的级分和/或由非氧化烃组成的级分是费-托蜡。

[0047] 在根据本发明的组合物中使用的费-托蜡定义为来源于钴或铁催化的合成气(CO和H₂)至烷烃的费-托合成的蜡。通过蒸馏将该合成的粗产物分离成液体和不同的固体级分。蜡主要含有正构烷烃、少量的异构烷烃并且基本上不含有环烷烃或杂质如例如硫或氮。由于费-托蜡由甲基单体结构单元组成,所以它们具有以在每个碳原子链长度上均匀递增

或递减的分子的数量为主的分子模式。这可以在蜡组分的GC分析中看出。

[0048] 平均分子量可以由根据欧洲蜡联合会 (European Wax Federation) 的EWF方法001/03获得的蜡的气相色谱图计算,或通过凝胶渗透色谱法或¹³C-NMR测定。

[0049] 出人意料地发现,由氧化烃组成的级分的酸值、平均碳原子数(数均)/分子、每分子的碳原子数的分布以及支化的类型和数量(由正构烷烃含量和支链结构反映)对于在加工期间实现含氯聚合物组合物的优异性能是至关重要的。

[0050] 由氧化烃组成的级分和/或由非氧化烃组成的级分优选具有大于80重量%、优选大于90重量%的量的链为直链的分子。

[0051] 由氧化烃组成的级分和/或由非氧化烃组成的级分的支化分子优选含有大于10重量%、更优选大于25重量%的甲基支链和/或作为单体结构单元的甲基和/或不含季碳原子。

[0052] 正构烷烃含量和平均碳原子数(数均)/分子可以通过气相色谱法(欧洲蜡联合会的EWF方法001/03)测定。支化的类型可以通过¹³C-核磁共振光谱法确定。

[0053] 低粘度对PVC的加工也是重要的。因此,在一个优选的实施方案中,由氧化烃组成的级分和/或由非氧化烃组成的级分在140°C具有低于20cps的根据ASTM D445-11a的粘度。

[0054] 在另一个优选的实施方案中,含氯聚合物组合物包含蜡,所述蜡包含由氧化烃组成的级分和由非氧化烃组成的级分,其中所述蜡通过2至14mg KOH/g、优选3至8mg KOH/g并且更优选4至7mg KOH/g的根据ASTM 1386/7的酸值限定。

[0055] 蜡的根据ASTM D 938的冻凝点优选为90至110°C,更优选95至105°C,并且最优选98至102°C。

[0056] 在一个优选的实施方案中,由氧化烃组成的级分和由非氧化烃组成的级分以0.1至1phr、更优选0.2至0.9phr并且最优选0.6至0.85phr的浓度一起存在于含氯聚合物组合物中。

[0057] 在另一个优选的实施方案中,相对于组合物中存在的由氧化烃组成的级分和由非氧化烃组成的级分的总和,含氯聚合物组合物包含2重量%至15重量%、优选5重量%至12重量%并且更优选10重量%的由氧化烃组成的级分。

[0058] 根据本发明的一个实施方案,含氯聚合物组合物中的由氧化烃组成的级分和/或由非氧化烃组成的级分由颗粒组成,其中90%的颗粒的根据ASTM D185的粒度为106μm至2000μm。

[0059] 此外,含氯聚合物组合物可以包含0.1至5phr的其他添加剂,所述其他添加剂选自由以下各项组成的组:硬脂酸钙、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、二氧化钛、锡、钙/锌、铅或基于有机物的稳定剂,优选锡或铅稳定剂或其组合。

[0060] 含氯聚合物组合物优选包含总计低于2phr的所有润滑剂。

[0061] 本发明还包括通过挤出来加工含氯聚合物组合物,其中含氯聚合物组合物至少包含上述的由氧化烃组成的级分和由非氧化烃组成的级分。

[0062] 此外,要求保护0.1至2.5phr的如上所限定的由氧化烃组成的级分和由非氧化烃组成的级分在含氯聚合物组合物中作为外部润滑剂的用途,优选地用于获得2.0至4.0、更优选2.5至3.5的根据ASTM D 2538的熔融时间与熔融扭矩的比率,和/或用于在相同浓度的外部润滑剂下增加PVC产量(以kg/h计),和/或在相同PVC产量(以kg/h计)下降低外部润滑

剂的浓度,和/或两者。

实施例

[0063] 在布拉本德塑化仪实验室工作站 (Brabender Plasticorder Lab station) 中测试不同的蜡和蜡混合物 (表1+2) 以评价PVC加工性能。所有三个加热区1、2、3都设定在180℃。混合器加热速度为70rpm,并且挤压杆 (pressure ram) 的压力为2巴。

[0064]

	氧化 FT 蜡 Sasolwax A28	石蜡 Rheolube RL165	氧化 PE 蜡 BASF Luwax OA2	氧化 PE 蜡 Honeywell AC629	FT 蜡 Sasolwa x H1
冻凝点 [°C]	95	68	98	101	97
25° C 的 针入度 [1/10 mm]	3.8	15	2	6	1
酸值 [mg KOH/g]	29	0.92	31	18	<0.1
平均碳链 长度 [碳原子]	55	-			55
氧化烃的 级分的量	48.0%			21.4%	
平均分子 量 [g/mol]	900* 866 ^x	-	2800 1910 ^x	>1000 1808 ^x	880* 733 [#]
支化 ^x 的量 [mol %]	0.68		0.98	1.35	
支化的类 型	甲基	-	脂族(乙基 至己基)	脂族(乙基 至己基)	甲基
其他分子 特征 ^x	无季碳原 子		在同一碳原 子上具有两 个乙基或者 一个乙基和 一个丁基的 季碳原子	在同一碳原 子上具有两 个乙基或者 一个乙基和 一个丁基的 季碳原子	无季碳 原子
单体结构 单元	甲基	-	乙基	乙基	甲基
粘度 @140°C [cps]	15.5	2.25	149	206	9.6

[0065] 表1:PVC中使用的不同蜡的性质 (*通过GPC测定,#使用EWF方法001/03由GC测定和

计算,^x通过¹³C-NMR测定)

[0066]

	氧化 FT 蜡 发明 A	氧化 FT 蜡 发明 B	氧化 FT 蜡 发明 C	组合物 A 87.5% H1 + 12.5% OA2	组合物 B 87.5% H1 + 12.5% AC629
冻凝点 [°C]	100	100	102	100	99
25°C 的针 入度 [1/10 mm]	1	1	1	1	1
酸值 [mg KOH/g]	14	2.6	5.6	2.23	3.14
氧化烃的 级分的量	24%	4.8%	9.6%		2.7%
平均碳链 长度 [碳原子]	55	55	55		
平均分子 量 [g/mol]	800-1000	800-1000	800-1000		
粘度 @140°C [cps]	14.8	13.4	13.6	13	13.2

[0067] 表2:PVC中使用的不同蜡和蜡混合物的性质

[0068] 凝胶渗透色谱 (GPC) 可以得到更高分子量的数据, 因为与气相色谱法 (GC) 相比可以测定更长的分子。

[0069] 用于测试的PVC制剂如下:

[0070]

材料	phr
PVC	100
锡稳定剂	0.4

CaCO ₃	4
TiO ₂	0.26
硬脂酸钙	0.4
蜡	0.8

[0071] 表3:用于布拉本德 (Brabender) 测试的PVC组合物

[0072] 将材料在Henschel高速混合器中预混合,同时加热至120℃。一旦冷却至环境温度,就取样用于根据ASTM D 2538的在Brabender上的熔融时间/扭矩测量(参见表4中的结果)。

[0073]

PVC组合物中的蜡	熔融时间[s]	熔融扭矩[Nm]
Sasolwax A28	42.5	51.0
Rheolube RL165	81	48.0
Sasolwax H1	101	41.7
发明A	109	41.1
发明B	114.5	39.1
发明C	125	38.6
组合物A	203	35.8
组合物B	177	36.8

[0074] 表4:在PVC组合物中使用不同蜡测定的熔融时间和熔融扭矩

[0075] 与现有技术的产品相比,本发明的聚乙烯基组合物显示出较低的熔融扭矩和合理的熔融时间,这导致其更快的和改善的可加工性。

[0076] 在另一个实验中,已将将根据表5的包含润滑剂的PVC制剂混合并且用于根据ASTM D2466的施压计划40通过在电动机转速为1.700rpm的平行双螺杆挤出机中的挤出来生产白色1”管(结果表6)。

[0077]

[phr]		PVC 组合物 1	PVC 组合物 2	PVC 组合物 3
PVC 树脂		100	100	100
锡稳定剂		0.5	0.5	0.5
蜡	发明 B	1.0	-	-
	发明 C	-	0.6	0.85
	AC 629	0.12	-	-
硬脂酸钙		0.65	1.0	0.6
加工助剂		1.0	-	-
碳酸钙		5.0	5.0	5.0
二氧化钛		0.5	0.5	0.5

[0078] 表5:用于管生产的不同PVC组合物

[0079]

	管1	管2	管3
PVC组合物	1	2	3
产量[kg/h]	498	485	528

[0080] 表6:管生产和管产品的数据

[0081] 实验得到了具有优异品质和外观的管,并且使得能够显著减少所需的润滑剂量(从通常为1.5phr的石蜡至根据本发明的管1中的1.12phr的蜡,以及管2和3中的0.6phr和0.85phr的蜡)。此外,优选的蜡组合物C实现管挤出而不使用现有技术中使用的任何氧化聚乙烯蜡。

[0082] 可以提高挤出过程期间的管的产量,减少润滑剂的量,或者两者,这涉及PVC组合物中润滑剂的效率提高。