



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101402771 B

(45) 授权公告日 2011. 06. 08

(21) 申请号 200810168884. 6

(22) 申请日 2008. 09. 27

(30) 优先权数据

60/997, 880 2007. 10. 05 US

(73) 专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 P · 范雷内 E · G · 伦德奎斯特

B · H · 克拉里 L · 李

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 张宜红

(56) 对比文件

CN 1386125 A, 2002. 12. 18, 说明书第 3 页第
2 段 - 第 12 页第 1 段 .

CN 1388167 A, 2003. 01. 01, 说明书第 1 页第
6 段 - 第 15 页第 2 段 .

CN 1749302 A, 2006. 03. 22, 说明书第 2 页第
4 段 - 第 11 页第 2 段 .

CN 1982347 A, 2007. 06. 20, 说明书第 2 页第
3 段 - 第 15 页第 1 段、权利要求 1.

审查员 时钢印

(51) Int. Cl.

C08L 27/06 (2006. 01)

C08L 27/14 (2006. 01)

C08L 27/08 (2006. 01)

C08L 27/16 (2006. 01)

C08L 27/24 (2006. 01)

C08L 23/28 (2006. 01)

C08L 33/14 (2006. 01)

C08L 33/24 (2006. 01)

C08J 9/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

改进的聚合物组合物

(57) 摘要

一种包含官能化聚合物和任选的发泡剂的卤
化聚合物。

1. 一种制剂,其包含:

(a) 20-99 重量%的一种或多种卤化聚合物 (A), 该聚合物 (A) 选自:包含至少 80 重量%的一种或多种选自以下的单体的卤化聚合物的均聚物或共聚物:氯乙烯, 氟乙烯, 偏二氯乙烯和偏二氟乙烯; 以及氯代聚氯乙烯和氯代聚乙烯;

(b) 0.5-20 重量%的一种或多种聚合物 (B), 重均分子量大于 500,000, 以单体重复单元为基准计, 所述聚合物 (B) 包含 0.4-100 摩尔%的选自以下的一种或多种官能团: β -酮酯, β -酮酰胺, β -二酮, 氰基乙酸酯, 丙二酸酯, 硝基烷烃, β -硝基酯, 磺基叠氮, 硫醇, 硫醇-均-三嗪, 以及胺, 通过使得包含这些官能团的烯键式不饱和单体聚合或者通过在聚合反应之后以另外的反应对聚合物进行后官能化, 从而将所述官能团结合入聚合物中。

2. 如权利要求 1 所述的制剂, 其特征在于, 以聚合物 (B) 重复单体单元为基准计, 所述官能团含量为 0.8-40 摩尔%。

3. 如权利要求 1 所述的制剂, 其特征在于, 以聚合物 (B) 重复单体单元为基准计, 所述官能团含量为 0.8-5 摩尔%。

4. 如权利要求 1 所述的制剂, 其特征在于, 所述取代的烯键式不饱和单体包含选自以下的官能团: β -酮酯和酰胺, β -二酮, 氰基乙酸酯, 丙二酸酯, 硝基烷烃和 β -硝基酯。

5. 如权利要求 1 所述的制剂, 其特征在于, 所述取代的烯键式不饱和单体选自(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯, (甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯, (甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯, (甲基)丙烯酸 2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯, 乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺, (甲基)丙烯酸-2-氰基乙酰氧基乙酯, 2-氰基乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺, (甲基)丙烯酸-N-氰基乙酰基-N-甲基氨基乙酯, N-(2-丙酰基乙酰氧基丁基)(甲基)丙烯酰胺。

6. 如权利要求 1 所述的制剂, 其特征在于, 所述取代的烯键式不饱和单体是(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯。

7. 如权利要求 1 所述的制剂, 其特征在于, 所述制剂还包含 0.1-6 重量%的发泡剂。

8. 如权利要求 1 所述的制剂, 其特征在于, 所述聚合物 (B) 的 T_g 为 0-150°C。

9. 如权利要求 1 所述的制剂, 其特征在于, 所述聚合物 (B) 的 T_g 为 55-150°C。

10. 一种挤出的制剂, 其包含:

(a) 20-99 重量%的一种或多种卤化聚合物 (A), 该聚合物 (A) 选自:包含至少 80 重量%的一种或多种选自以下的单体的卤化聚合物的均聚物或共聚物:氯乙烯, 氟乙烯, 偏二氯乙烯和偏二氟乙烯; 以及氯代聚氯乙烯和氯代聚乙烯;

(b) 0.5-20 重量%的聚合物, 重均分子量大于 500,000, 以聚合物重复单元为基准计, 所述聚合物包含 0.4-100 摩尔%的选自以下的一种或多种官能团: β -酮酯, β -酮酰胺, β -二酮, 氰基乙酸酯, 丙二酸酯, 硝基烷烃, β -硝基酯, 磺基叠氮, 硫醇, 硫醇-均-三嗪, 以及胺。

改进的聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可用作木材的替代品等用途的卤化聚合物组合物。

背景技术

[0002] 在各种应用中,例如在房屋横木、装饰物和装潢模塑研磨工作中,人们使用聚氯乙烯(“PVC”)之类的卤代聚合物作为建筑材料,代替木材。“卤化聚合物”表示:(1) 包含大于80%的氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯和偏二氟乙烯的均聚物或共聚物,(2) 氯化聚氯乙烯,以及氯化聚乙烯。这些聚合物中最常用的是PVC,因此我们的大体描述着重以PVC和起泡PVC为例。PVC泡沫也被用于标志、甲板和一些种类的PVC管子。

[0003] 用于这些应用的起泡PVC通常通过连续挤出法制造。最常规的挤出法包括自由起泡从模头溢出,然后进行一些种类的校准和Celuka或整体化外皮工艺(integrated skin process)处理。对这些PVC起泡法和常规配方组分的描述可参见:《聚合泡沫和泡沫技术手册(Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology)》,Klemper, D., Sendjarevic, V. 著,第二版,汉森出版社(Hanser Publishers),慕尼黑,2004年,第9章。

[0004] 起泡的PVC制剂的主要组分是PVC、热稳定剂、润滑剂、一种或多种发泡剂,以及(共聚)聚合物添加剂,例如抗冲改性剂和操作助剂聚合物。所述操作助剂聚合物是PVC相容的材料,倾向于是包含大量甲基丙烯酸甲酯或与PVC相容的其它组分的共聚物,所述其它组分是例如苯乙烯-丙烯腈共聚物。美国专利第2,646,417,3,975,315,,5,206,296和6,765,033号以及EP1,153,936号描述了用作PVC的操作助剂的聚合物组合物。“相容性”表示在热处理过程中,操作助剂聚合物均匀地混入或分散入PVC中。所述混合物不一定是光学透明的,但是通常优选两种掺混的聚合物具有单一的玻璃化转变温度 T_g 。至少来说,如果观察到掺混的聚合物具有两种不同的 T_g ,该 T_g 的差异是由于存在其他的聚合物造成的。

[0005] 这些操作助剂聚合物具有高分子量,而且能够与PVC相容,从而提高了熔体的伸长性和强度。这又有助于在起泡过程中防止泡沫单元不受控制的膨胀,得到小的泡沫单元尺寸。另外,高熔体强度有助于在挤出的泡沫片材冷却的时候,防止泡沫破碎,有助于锁定泡沫结构。另外,高熔体强度还使得可以将热的挤出的材料牵拉通过上胶或校准(calibrating)设备。任意碎片或废弃材料可以研细,重新用于挤出工艺,因为起泡的材料是热塑性的,不是交联的热固性材料。从经济性和废料处理方面来看,以重新研细的形式再循环使用材料是很重要的。

[0006] 这些操作助剂的重均分子量通常在500,000至15,000,000,较高分子量的材料会表现出较高的功效(Haworth, B., Chua L, Thomas, NL., 《塑料,橡胶和复合材料的加工和应用(Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications)》,(1994),22,第159页)。根据操作助剂的分子量,所需的密度和片材的厚度,配方中使用的用量可以为0.5-20份/100份PVC。较低的密度和较高的片材厚度需要较高的操作助剂用量。

[0007] 用来替代使用高分子量操作助剂进行起泡的方式是在基质聚合物中使用交联剂。所述交联剂必须依照与化学发泡剂分解类似的温度和速率进行固化,以进行起泡。该方法

被用于工业中,用来制备聚氨酯、环氧泡沫等(《聚合泡沫和泡沫技术手册(Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology)》,Klemper, D., Sendijarevic, V. 著,第二版,汉森出版社(Hanser Publishers),慕尼黑,2004年)。

[0008] 该固化法也已经被用于PVC之类的卤化聚合物。在常规的方法中,PVC、发泡剂和交联剂混合起来,在施加压力的条件下置于模具中。将模具加热至造成发泡剂产生气体的温度,解除压力,使得在同一时间内同时发生起泡和固化。通过这种方式,泡沫结构被固定,产生了热固性材料,该材料具有高耐热性和高的抗压缩变形性,但是由该泡沫体产生的碎屑无法很容易地回收。另外,这种方法不能用于挤出型起泡法,这是因为容易在挤出机内发生固化。

[0009] 这类方法的例子包括美国专利第3,261,785号,其中将非聚合多官能磺基叠氮(sulfonazide)用作PVC的交联剂。在美国专利第4,956,222号中,将一种异氰酸酯固化剂用于增塑的PVC,所述PVC包含活性氢官能团,或者将具有活性氢官能团的丙烯酸类聚合物与PVC混合,用异氰酸酯固化。在《欧洲聚合物学报(European Polymer Journal)36(2000)第2235页中,描述了通过使用过氧化物和三甲基丙烯酸酯单体来使得PVC泡沫体交联。这些方法的局限之处在于,碎屑无法回收。另外,这种方法无法用于挤出型起泡法,因为难以对固化速率进行控制,使得材料不会在挤出机中固化,而且不会导致熔体粘度的问题。

[0010] 工业上希望能够增大PVC泡沫板的片厚度,超过使用目前的高分子量操作助剂所得的厚度。工业上还希望减小泡沫密度。还希望获得低的光泽度,以得到木材的外观而不是闪亮的塑料外观。能够减少泡沫破碎的(共聚)聚合物添加剂可以使得技术达成这些目标,可以通过改进泡沫单元的结构,得到大体上改进的泡沫板。与此同时,很重要的是,碎屑可在挤出操作、熔融加工类制造中重新利用。

[0011] 我们发现能够与PVC之类的卤化聚合物发生强烈相互反应的包含下述官能团的高分子量操作助剂聚合物能够减少起泡的聚合物中泡沫破碎的量(相较于不含该官能团的类似操作助剂)。这一点通过以下现象证明:相较于包含没有所述官能团的类似聚合物的制剂,本发明的聚合物泡沫的密度减小,片材厚度较高。我们还发现这些操作助剂聚合物会减小起泡的和未起泡的PVC制品的光泽度。

发明内容

[0012] 本发明涉及一种制剂,其包含:

[0013] (a)50-99重量%的一种或多种卤化聚合物(A),该聚合物(A)选自:包含至少80重量%一种或多种选自以下的单体的卤化聚合物的均聚物或共聚物:氯乙烯,氟乙烯,偏二氯乙烯和偏二氟乙烯;以及氯代聚氯乙烯和氯代聚乙烯;

[0014] (b)0.5-20重量%的一种或多种(共聚)聚合物(B),重均分子量大于500,000,以单体重单元为基准计,所述聚合物(B)包含0.4-100摩尔%(优选0.8-40摩尔%,更优选0.8-5摩尔%)的选自以下的一种或多种官能团: β -酮酯, β -酮酰胺, β -二酮,氰基乙酸酯,丙二酸酯,硝基烷烃, β -硝基酯,磺基叠氮,硫醇,硫醇-均-三嗪(thiol-s-triazines),以及胺,通过使得包含这些官能团的烯键式不饱和单体聚合或者通过在聚合反应之后以另外的反应对聚合物进行后官能化,从而将所述官能团结合入聚合物中。

具体实施方式

[0015] “(共聚)聚合物”表示均聚物或共聚物。

[0016] 优选所述取代的烯键式不饱和单体选自 β -酮酯和酰胺, β -二酮, 氰基乙酸酯, 丙二酸酯, 硝基烷烃和 β -硝基酯:

[0017] 较佳的是, 所述取代的烯键式不饱和单体选自(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯, (甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯, (甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯, (甲基)丙烯酸 2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯, 乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺, (甲基)丙烯酸-2-氰基乙酰氧基乙酯, 2-氰基乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺, (甲基)丙烯酸-N-氰基乙酰基-N-甲基氨基乙酯, N-(2-丙酰基乙酰氧基丁基)(甲基)丙烯酰胺。

[0018] 最佳的是, 所述取代的烯键式不饱和单体是(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯。

[0019] 本发明的制剂任选还包含 0.1-6 重量%的发泡剂。

[0020] 在一个实施方式中, (共聚)聚合物(B)的 T_g 为 0-150°C, 优选为 55-150°C。

[0021] 本发明还涉及一种上述的挤出制剂, 该制剂优选凝胶含量小于 10%。

[0022] 我们认为在挤出过程中, 操作助剂聚合物中强烈相互作用官能团与 PVC 反应, 提供 PVC 的轻度交联。通过这种方式在聚合物分子之间形成了松散的网络, 但是该材料仍然是可以再加工的, 因为在对材料进行挤出的时候, 没有生成显著量的不溶性凝胶。在这种方式中, 我们通过将交联官能团结合入操作助剂聚合物中, 通过下文所述的官能团含量和种类限制交联, 将高分子量操作助剂的特性与交联体系的特性结合起来。

[0023] 可以通过使得包含这些官能团的烯键式不饱和单体与用来制备这类操作助剂聚合物的其它烯键式不饱和单体共聚, 从而将这些官能团结合入操作助剂聚合物中。聚合反应可以是溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合或本体聚合。这些官能团是能够包括在迈克尔加成反应中的活化的亚甲基或次甲基。这些官能团包括 β -酮酯和酰胺, β -二酮、氰基乙酸酯、丙二酸酯、硝基烷烃和 β -硝基酯。

[0024] 或者可以通过先制备聚合物, 然后以随后的反应对其进行后续官能化, 从而将官能团结合入(共聚)聚合物(B)中。例如, 可以通过用双烯酮对含羟基的聚合物进行后续官能化处理, 制备含 β -酮酯官能团的聚合物。

[0025] 含这些官能团的单体的一般例子是乙酰乙酸烯丙酯、乙酰乙酸乙烯酯。含这些官能团的丙烯酸类单体(acrylate monomer)的例子(其中(甲基)表示丙烯酸类和甲基丙烯酸类)是(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基烷基酯和酰胺。具体例子包括(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(“AAEM”), (甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯, (甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯, (甲基)丙烯酸 2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯, 乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺, (甲基)丙烯酸-2-氰基乙酰氧基乙酯, 2-氰基乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺, (甲基)丙烯酸-N-氰基乙酰基-N-甲基氨基乙酯, N-(2-丙酰基乙酰氧基丁基)(甲基)丙烯酰胺等。

[0026] 另一种可以结合入用于聚合的单体中的有用的附加的官能团是磺基叠氮(也称为磺基叠氮(sulphonazide))。在 GB1,138,929 中给出了制备这些含磺基叠氮的单体的例子。含磺基叠氮基团的乙烯基、亚乙烯基和苯乙烯基化合物是这样的合适单体。GB1138929 中这些单体的特别有趣的例子是间-甲基丙烯酰基氨基苯基磺基叠氮和对-甲基丙烯酰基

氨基苯基磺基叠氮, 间-丙烯酰基氨基苯基磺基叠氮和对-丙烯酰基氨基苯基磺基叠氮, 以及 1 摩尔 3-磺基叠氮基苯基异氰酸酯或 4-磺基叠氮基苯基异氰酸酯与 1 摩尔含羟基的乙烯基或亚乙烯基单体 (例如 (甲基) 丙烯酸羟丙酯或 (甲基) 丙烯酸羟乙酯) 的反应产物。

[0027] 其它用来通过合适的单体、或者在聚合反应之后对聚合物进行后官能化而结合入 (共聚) 聚合物 (B) 的活性官能团为硫醇、硫醇-s-三嗪和氨基官能团。

[0028] 这些官能单体在所述 (共聚) 聚合物 (B) 中的用量为 0.4-100 摩尔%, 当制剂中操作助剂含量为 11phr (每 100 份中包含的份数) 的时候, 官能单体的含量优选为 0.8-5 摩尔%。当泡沫制剂中的操作助剂的浓度为 11phr 的时候, 如果上述官能团的含量在 9 摩尔% 左右, 则 PVC 会固化到无法进行再研磨之类的再处理的程度, 而且起泡的聚合物包含很高含量的不溶性凝胶 (见表 3)。

[0029] 为了制备包含操作助剂 (共聚) 聚合物 (B) 的可再处理的制剂, 而且其中所述操作助剂 (共聚) 聚合物 (B) 包含大于 9 摩尔% 的上述官能团, 需要使用较低的操作助剂总量。例如, 如实施例 4, 使用 11phr 的包含 2.37 摩尔% AAEM 的聚合物, 则需要包含 30 摩尔% AAEM 的 0.869phr 的操作助剂 ($(11 \times 2.37) / 30 = 0.869\text{PHR}$)。为了保持类似的熔体粘度, 应当向包含 0.869phr 的 30 摩尔% 官能操作助剂的制剂中加入如实施例 1 的非官能操作助剂, 以便将操作助剂的总量保持在大约 11phr。可以对最高达 100 摩尔% 官能团的各种摩尔百分含量的官能操作助剂进行类似的实施例。

[0030] 这些操作助剂聚合物是重均分子量大于 500,000 的材料, 优选其重均分子量为 1,000,000-10,000,000。关于重均分子量的定义可参见《The Elements of Polymer Science and Engineering》, Alfred Rudin, Academic Press, 1982, 第 42 页。分子量的测量方法在下面实验测试方法部分给出。

[0031] 操作助剂聚合物 (B) 的 Tg 优选高于 0°C 且低于 150°C。更需要的范围是 55-150°C, 这是因为在该温度范围下能够更容易地以粉末或颗粒的形式分离聚合物。“Tg”是聚合物相的“玻璃化转变温度”。聚合物的玻璃化转变温度表示聚合物从低于其 Tg 的温度下的刚性玻璃态转变为高于该 Tg 的温度下的粘流态或高弹态的温度。聚合物的 Tg 通过示差扫描量热法 (DSC) 测量, 使用热流-温度转变的中点作为 Tg 值。出于测量的目的, DSC 测量的加热速率为 20°C / 分钟。

[0032] 当通过乳液聚合制备的时候, 操作助剂聚合物可以作为单级 (stage) 的均一的组合物材料, 或者作为多级材料中的一个级 (与美国专利第 3,833,686 号所述方式类似), 或者作为具有不同的 Tg 和 / 或组成的两种更多的操作助剂的掺混物。当所述组分或级中的一个的 Tg 低于 55°C 的时候, 所述多级和掺混方法是特别有用的。通过设置 Tg 高于 55°C 的最终级 (final stage) 或者混入 Tg 高于 55°C 的第二聚合物中, 通过乳液聚合或者悬浮聚合制备的聚合物更容易通过干燥形成自由流动的粉末或颗粒而分离。

[0033] 所述操作助剂聚合物 (B) 需要与起泡的基本卤代聚合物相容。“相容”表示在热处理过程中, 操作助剂聚合物均匀地混入或分散入基本聚合物中。所述混合物不一定是光学透明的, 但是通常观察到两种掺混的聚合物具有单一的玻璃化转变温度 Tg。至少来说, 如果观察到掺混的聚合物具有两种不同的 Tg, 该 Tg 的差异是由于存在其他的聚合物造成的。

[0034] 包含官能团、Tg 高于 0°C、而且能够与起泡的聚合物相容的操作助剂聚合物 (B) 可以由本领域已知的烯键式不饱和单体聚合。

[0035] 适合用作操作助剂聚合物 (B) 中的共聚单体 (与上述官能化单体共聚) 是单烯键式不饱和单体, 例如: 丙烯酸烷基酯, 其中烷基包含不超过 18 个碳原子, 优选包含不超过 8 个碳原子; 甲基丙烯酸烷基酯, 其中烷基部分包含不超过 18 个碳原子, 优选包含不超过 8 个碳原子; 丙烯腈; 甲基丙烯腈; 丙烯酸; 甲基丙烯酸; 苯乙烯; 以及取代的苯乙烯, 特别是烷基取代的苯乙烯, 其中所述烷基包含不超过 14 个碳原子, 以及其他乙烯基单体, 例如氯乙烯、乙烯、乙酸乙烯酯和支链烷基酸乙烯酯 (vinyl versitate)。常规的合适的共聚单体是丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、邻氯苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯是优选的单体。类似的, 所述官能团可以聚合入聚乙烯的共聚物中, 然后进行氯化, 使得操作助剂聚合物与 PVC 或其它卤代聚合物相容。

[0036] 所述操作助剂聚合物通常分离形成自由流动的粉末或颗粒, 粉末颗粒的平均直径为 50-500 微米。然后将该操作助剂聚合物加入热塑性泡沫体制剂中。

[0037] 制备起泡塑料的一种关键组分是发泡剂。化学发泡剂可以是任何种类的能够在热分解的时候释放气体的化学发泡剂。所述发泡剂或者发泡剂的混合物可以选自含可分解基团的化学物质, 所述可分解基团是例如偶氮基、N-亚硝基、羧酸根、碳酸根、含氮杂环基团和磺酰肼基团。通常它们是在加热的时候通过化学反应或分解释放气体的固体材料。代表性的化合物包括偶氮二酰胺和衍生物、碳酸氢盐、肼衍生物、氨基脲、四唑、苯并噁嗪和硼氢化物 (borohydrate), 参见《塑料添加剂手册 (Plastic Additives Handbook)》, R. Gachter, H. Muller 和 P. P. Klemchuk 编, Hanser Gardner Publishers, 美国辛辛那提, 1996, 第 16 章。这些发泡剂的例子是偶氮二酰胺, 4,4'-氧基二(苯磺酰肼), 二苯基砷-3,3'-二磺酰肼, 三肼基三嗪, 对甲苯磺酰氨基脲, 5-苯基四唑, 靛红酸酐, 碳酸氢钠以及硼氢化钠。除了化学发泡剂以外, 还可使用物理发泡剂, 例如气体和挥发性液体。起泡可通过将 CO₂ 之类的超临界气体注入挤出机中进行。

[0038] 所述发泡剂可以通过一些本领域技术人员已知的方式加入聚合物中, 例如通过当树脂处于熔融态的情况下, 将固体粉末、液态或气态试剂直接加入所述挤出机中的树脂中, 使得试剂均匀地分布在熔融的塑料中。优选发泡剂在进行挤出工艺之前加入, 发泡剂为固体的形式。根据所用发泡剂的用量和种类, 对本发明的可起泡组合物施加温度和压力, 以提供能够在很宽范围内变化的起泡的组合物。

[0039] 除了基质卤化聚合物 (A)、官能聚合物操作助剂和发泡剂以外, 制剂还可包含热稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂、抗冲改性剂、润滑剂、蜡、增塑剂、填料、纤维、颜料、常规的或非官能的操作助剂聚合物、以及其他常用的添加剂。

[0040] 如下所述通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 进行分子量测量。在乙酰乙酸乙酯中制备样品溶液, 浓度约为 0.5 毫克/毫升。该样品在振动机上在室温下至少振动过夜。它们在室温下保持 7 天, 然后在 160°C 保持 30 分钟, 然后冷却至室温, 然后进行测试。使用 1 微米的 PTFE 过滤器对样品溶液进行过滤, 然后进行 SEC 分析。

[0041] 分离在室温下进行, 使用由以下部分组成的液相色谱: PerkinElmer 200 系列泵和自动取样器, 以及 Waters 410 型折射率 (RI) 检测器 (美国马萨诸塞州密耳福德市 (Milford, MA))。检测器在以下条件下操作: 灵敏度 128, 比例因子 20, 温度 = 40°C。使用

3.0 版本的**Cirrus®**软件（英国，丘奇斯卓顿的聚合物实验室公司（Polymer Laboratories, Church Stretton, UK））进行系统控制，数据收集和数据处理。

[0042] SEC 分离使用购自肖克美国有限公司（Shoko America, Inc）（美国加利福尼亚州，拉乔拉（La Jolla, CA, USA））的装填了聚苯乙烯二乙烯基苯凝胶的 ShodexKF804 柱（300×7.5 毫米内径），在流速为 0.5 毫升 / 分钟的乙酰乙酸乙酯中进行。对 100 微升浓度约为 0.5 毫克 / 毫升的样品溶液进行 SEC 分离。记录每种样品的重均分子量和数均分子量。

[0043] 标定：使用 M_p 为 1960-1944000 克 / 摩尔的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）标样，其在乙酰乙酸乙酯中的浓度约为 0.5 毫克 / 毫升，形成 9 个点的标定曲线（三级），用来评价被分析的样品的相对 M 。

[0044] 我们进行了下面报道的本发明的某些实施例以及比较例。在以下的实施例中，使用以下缩写：

[0045] MMA = 甲基丙烯酸甲酯

[0046] BA = 丙烯酸丁酯

[0047] BMA = 甲基丙烯酸丁酯

[0048] AAEM = 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯

[0049] 实施例 1. 使用 0 重量 % AAEM (0 摩尔 %) 的比较例

[0050] 在一个 5 升的圆底烧瓶上安装搅拌器、温控器、氮气线路和冷凝器。将 2250 克去离子水和 0.59 克冰醋酸加入该烧瓶中。该混合物在 200rpm 的搅拌和氮气鼓泡之下升温至 33℃。氮气鼓泡变为氮气吹扫，然后将 45.72 克 Dowfax2A1 (51%) 加入该烧瓶中，用 20.25 克水进行淋洗。制备 1069.74 克 MMA, 50.94 克 BMA 和 152.82 克 BA 的单体混合物，然后在 1 分钟的时间内将其加入所述反应烧瓶中，然后用 90.0 克水进行淋洗。接下来将 0.01 克 FeSO_4 , 0.08 克 EDTA 和 6.16 克水的溶液加入所述反应器。然后加入 5.01 克叔丁基过氧化氢 (5%)，用 13.50 克水淋洗，然后加入溶于 13.50 克水的 0.22 克甲醛合次硫酸氢钠。观察到反应温度在 90 分钟的时间内升高到 83℃。反应在该峰值温度保持 10 分钟。接下来加入 1.67 克叔丁基过氧化氢 (5%)，用 4.50 克水进行淋洗，加入溶解于 4.50 克水的 0.07 克甲醛合次硫酸氢钠。然后将所得的胶乳缓慢地冷却至低于 40℃，通过网眼布过滤 (34.4% 固体)。

[0051] 实施例 2 : AAEM = 1.0 重量 % (0.46 摩尔 %)

[0052] 在一个 1 升的圆底烧瓶上安装搅拌器、温控器、氮气线路和冷凝器。将 500 克去离子水和 0.131 克冰醋酸加入该烧瓶中。该混合物在 255rpm 的搅拌和氮气鼓泡之下升温至 32℃。氮气鼓泡变为氮气吹扫，然后将 10.159 克 Dowfax2A1 (51%) 加入该烧瓶中，用 4.5 克水进行淋洗。制备 235.37 克 MMA, 11.21 克 BMA, 33.62 克 BA 和 2.8 克 AAEM 的单体混合物，然后在 1 分钟的时间内将其加入所述反应烧瓶中，然后用 20.0 克水进行淋洗。接下来将 0.002 克 FeSO_4 , 0.017 克 EDTA 和 1.368 克水的溶液加入所述反应器。然后加入 1.113 克叔丁基过氧化氢 (5%)，用 3.00 克水淋洗，然后加入溶于 3.00 克水的 0.048 克甲醛合次硫酸氢钠。观察到反应温度在 105 分钟的时间内升高到 78℃。反应在该峰值温度保持 10 分钟。接下来加入 0.371 克叔丁基过氧化氢 (5%)，用 1.00 克水进行淋洗，加入溶解于 1.00 克水的 0.016 克甲醛合次硫酸氢钠。然后将所得的胶乳缓慢地冷却至低于 40℃，通过网眼布过滤 (34.4% 固体)。

[0053] 实施例 3 :AAEM = 2.0 重量% (0.96 摩尔%)

[0054] 在一个 1 升的圆底烧瓶上安装搅拌器、温控器、氮气线路和冷凝器。将 500 克去离子水和 0.131 克冰醋酸加入该烧瓶中。该混合物在 255rpm 的搅拌和氮气鼓泡之下升温至 31℃。氮气鼓泡变为氮气吹扫,然后将 10.159 克 Dowfax2A1 (51%) 加入该烧瓶中,用 4.5 克水进行淋洗。制备 237.72 克 MMA, 11.32 克 BMA, 33.96 克 BA 和 5.66 克 AAEM 的单体混合物,然后在 1 分钟的时间内将其加入所述反应烧瓶中,然后用 20.0 克水进行淋洗。接下来将 0.002 克 FeSO_4 , 0.017 克 EDTA 和 1.368 克水的溶液加入所述反应器。然后加入 1.113 克叔丁基过氧化氢 (5%),用 3.00 克水淋洗,然后加入溶于 3.00 克水的 0.048 克甲醛合次硫酸氢钠。观察到反应温度在 90 分钟的时间内升高到 78℃。反应在该峰值温度保持 20 分钟。接下来加入 0.371 克叔丁基过氧化氢 (5%),用 1.00 克水进行淋洗,加入溶解于 1.00 克水的 0.016 克甲醛合次硫酸氢钠。然后将所得的胶乳缓慢地冷却至低于 40℃,通过网眼布过滤 (34.2% 固体)。

[0055] 实施例 4 :AAEM = 4.8 重量% (2.37 摩尔%)

[0056] 在一个 1 升的圆底烧瓶上安装搅拌器、温控器、氮气线路和冷凝器。将 500 克去离子水和 0.131 克冰醋酸加入该烧瓶中。该混合物在 255rpm 的搅拌和氮气鼓泡之下升温至 31℃。氮气鼓泡变为氮气吹扫,然后将 10.159 克 Dowfax2A1 (51%) 加入该烧瓶中,用 4.5 克水进行淋洗。制备 237.72 克 MMA, 11.32 克 BMA, 33.96 克 BA 和 14.15 克 AAEM 的单体混合物,然后在 1 分钟的时间内将其加入所述反应烧瓶中,然后用 20.0 克水进行淋洗。接下来将 0.002 克 FeSO_4 , 0.017 克 EDTA 和 1.368 克水的溶液加入所述反应器。然后加入 1.113 克叔丁基过氧化氢 (5%),用 3.00 克水淋洗,然后加入溶于 3.00 克水的 0.048 克甲醛合次硫酸氢钠。观察到反应温度在 105 分钟的时间内升高到 78℃。反应在该峰值温度保持 10 分钟。接下来加入 0.371 克叔丁基过氧化氢 (5%),用 1.00 克水进行淋洗,加入溶解于 1.00 克水的 0.016 克甲醛合次硫酸氢钠。然后将所得的胶乳缓慢地冷却至低于 40℃,通过网眼布过滤 (33.2% 固体)。

[0057] 实施例 5 :AAEM = 9.1 重量% (4.63 摩尔%)

[0058] 在一个 1 升的圆底烧瓶上安装搅拌器、温控器、氮气线路和冷凝器。将 500 克去离子水和 0.131 克冰醋酸加入该烧瓶中。该混合物在 255rpm 的搅拌和氮气鼓泡之下升温至 32℃。氮气鼓泡变为氮气吹扫,然后将 10.159 克 Dowfax2A1 (51%) 加入该烧瓶中,用 4.5 克水进行淋洗。制备 216.11 克 MMA, 10.29 克 BMA, 30.87 克 BA 和 25.73 克 AAEM 的单体混合物,然后在 1 分钟的时间内将其加入所述反应烧瓶中,然后用 20.0 克水进行淋洗。接下来将 0.002 克 FeSO_4 , 0.017 克 EDTA 和 1.368 克水的溶液加入所述反应器。然后加入 1.113 克叔丁基过氧化氢 (5%),用 3.00 克水淋洗,然后加入溶于 3.00 克水的 0.048 克甲醛合次硫酸氢钠。观察到反应温度在 100 分钟的时间内升高到 78℃。反应在该峰值温度保持 10 分钟。接下来加入 0.371 克叔丁基过氧化氢 (5%),用 1.00 克水进行淋洗,加入溶解于 1.00 克水的 0.016 克甲醛合次硫酸氢钠。然后将所得的胶乳缓慢地冷却至低于 40℃,通过网眼布过滤 (33.4% 固体)。

[0059] 实施例 6 :AAEM 4.8 重量% 低分子量体系 (2.37 摩尔%)

[0060] 在一个 5 升的圆底烧瓶上安装搅拌器、温控器、氮气线路和冷凝器。将 2250 克去离子水和 0.59 克冰醋酸加入该烧瓶中。该混合物在 200rpm 的搅拌和氮气鼓泡之下升温至

33℃。氮气鼓泡变为氮气吹扫,然后将 45.72 克 Dowfax2A1 (51%) 加入该烧瓶中,用 20.25 克水进行淋洗。制备 1069.74 克 MMA,50.94 克 BMA,152.82 克 BA,63.68 克 AAEM 和 0.310 克 BMP 的单体混合物,然后在 1 分钟的时间内将其加入所述反应烧瓶中,然后用 90.0 克水进行淋洗。接下来将 0.01 克 FeSO_4 ,0.08 克 EDTA 和 6.16 克水的溶液加入所述反应器。然后加入 5.01 克叔丁基过氧化氢 (5%),用 13.50 克水淋洗,然后加入溶于 13.50 克水的 0.22 克甲醛合次硫酸氢钠。观察到反应温度在 120 分钟的时间内升高到 83℃。反应在该峰值温度保持 10 分钟。接下来加入 1.67 克叔丁基过氧化氢 (5%),用 4.50 克水进行淋洗,加入溶解于 4.50 克水的 0.07 克甲醛合次硫酸氢钠。然后将所得的胶乳缓慢地冷却至低于 40℃,通过网眼布过滤 (34.8%固体)。

[0061] 实施例 7 :AAEM = 16.6 重量% (8.81 摩尔%)

[0062] 在一个 5 升的圆底烧瓶上安装搅拌器、温控器、氮气线路和冷凝器。将 2250 克去离子水和 0.59 克冰醋酸加入该烧瓶中。该混合物在 200rpm 的搅拌和氮气鼓泡之下升温至 33℃。氮气鼓泡变为氮气吹扫,然后将 45.72 克 Dowfax2A1 (51%) 加入该烧瓶中,用 20.25 克水进行淋洗。制备 891.45 克 MMA,51.00 克 BMA,127.35 克 BA 和 212.25 克 AAEM 的单体混合物,然后在 1 分钟的时间内将其加入所述反应烧瓶中,然后用 90.0 克水进行淋洗。接下来将 0.01 克 FeSO_4 ,0.08 克 EDTA 和 6.16 克水的溶液加入所述反应器。然后加入 5.01 克叔丁基过氧化氢 (5%),用 13.50 克水淋洗,然后加入溶于 13.50 克水的 0.22 克甲醛合次硫酸氢钠。观察到反应温度在 100 分钟的时间内升高到 74℃。反应在该峰值温度保持 10 分钟。接下来加入 1.67 克叔丁基过氧化氢 (5%),用 4.50 克水进行淋洗,加入溶解于 4.50 克水的 0.07 克甲醛合次硫酸氢钠。然后将所得的胶乳缓慢地冷却至低于 40℃,通过网眼布过滤 (34.1%固体)。

[0063] 测试

[0064] 首先通过冷冻使乳液凝固,然后在烘箱中,在 60℃下进行干燥,将乳液转化为粉末。类似地,所述乳液可通过本领域已知的任意方法进行干燥,例如:喷雾干燥,流动床干燥,先凝固然后干燥,等等。

[0065] 用于母料 (master batch) 的混合组分

[0066] 表 1:

[0067]

材料	公司	PHR
PVC (Formolon F614 (K = 59))	佛莫萨塑料公司 (Formosa Plastics)	100
稳定剂 (Advastab TM-181)	罗门哈斯公司 (Rohm and Haas)	2.5
硬脂酸钙	康普顿公司 (Compton)	1.3
石蜡 (Amerilube XL165)	美国森松公司 (American Synthol)	0.8
氧化 PE 蜡 (*AC-629A)	霍尼威尔公司 (Honeywell)	0.20
润滑剂 (Advalube B3310)	罗门哈斯公司	0.60
Paraloid K175 操作助剂	罗门哈斯公司	2
发泡剂 (Ficel ES55HVC)*	兰科萨斯有限公司 (Lanxess Co.)	0.7
二氧化钛 (Tiona RCL-4)	百万化学公司 (Millennium Chemicals)	2.5
碳酸钙 (Omyacarb UFT)	奥亚有限公司 (Omya Inc.)	10

[0068] * 发泡剂是偶氮二酰胺与碳酸氢钠的混合物

[0069] 这些组分在亨舍尔混合机中混合,以制备母料。在加入 PVC,并且桨叶开始旋转之后,混合物通过摩擦生热,以大约 3-5℃/分钟的速率开始升温。加入 PVC 之后,当温度达到

下列值的时候,通过加料口加入剩余的组分。

[0070] 在 25℃ 下将 PVC 加入混合器中,关闭盖子。启动混合桨叶,以大约 1000rpm 的转速旋转。监控温度。不进行冷却。在 52℃ 加入 Advastab™TM-181 稳定剂。在 66℃ 下加入 Advalube B3310,石蜡, XL-165, AC-629A 和硬脂酸钙。在 77℃ 加入润滑操作助剂, Paraloid™K-175 和发泡剂, Fice1 ES55HVC。在 90℃ 加入二氧化钛和碳酸钙。在 100℃ 开始冷却水流动。将桨叶转速降至接近最低 (约 200rpm)。冷却至 45℃,关闭桨叶,将母料粉末从混合机中移出。

[0071] 以 11 份 /100 份 PVC(phr) 的含量将实施例的操作助剂后加入到所述母料中,通过在袋子中震摇而制备实施例的制剂。

[0072] 配制的 PVC 在 Haake, Poly1ab 双轴相对旋转挤出机上挤出。第 1 区设定在 160℃。第 2 区设定在 180℃。第 3 区设定在 190℃。模头是衣架型模头 (coat hanger type die), 具有宽 50 毫米的开口,边缘之间的间隙为 1 毫米。模头温度设定在 160℃。挤出机以 45rpm 的转速运作,通过重力进料,将 PVC 粉末加入挤出机的喉道之内。离开所述挤出机之后,起泡的 PVC 通过设定在 20℃ 的 3 辊叠置冷却装置。冷却辊之间的间隙为 2.79 毫米。

[0073] 通过从挤出的泡沫体带材上切下 0.75 英寸 × 1.25 英寸的泡沫体片,测量所述泡沫体带材的密度。使用 ASTM D792 的方法测定密度。

[0074] 通过使用数字卡钳测量所述带材的最大厚度,测定所述泡沫体带材的厚度。使用得自加德纳公司 (Gardner) 的 75 度微型光泽计测量光泽度。

[0075] 实施例的结果列于下表 2。

[0076] 表 2

[0077]

PVC 实施例编号	发泡剂含量	实施例编号	Fox Tg	摩尔% AAEM	片材密度 (克/立方厘米)	片材厚度 (毫米)	75 度光泽度	Mn/Mw (百万)
A	0.7	1	74.8	0	0.645	2.49	70	0.80/1.03
B	0.7	2	74.1	0.48	0.608	2.59		0.79/1.06
C	0.7	3	73.5	0.96	0.583	2.87		0.75/1.04
D	0.7	4	71.6	2.37	0.508	3.05	58	0.77/1.09
E	0.7	5	68.74	4.63	0.502	3.33		0.78/1.15
F	0.7	6	71.6	2.37	不稳定泡沫体	不稳定泡沫体		0.44/0.73
G	0	1	74.8	0	1.410	—		0.80/1.03
H	0	4	71.6	2.37	1.389	—		0.77/1.09

[0078] Mn = 数均分子量。Mw = 重均分子量。

[0079] 随着 AAEM 的含量增大,泡沫体密度减小,泡沫体片材厚度增大。这说明操作助剂组合物中的 AAEM 有助于使得泡沫稳定,使其免于发生破碎。作为参比,实施例 G 和 H 显示了制剂中不含任何发泡剂的时候 PVC 的密度。对于这两种制剂,在不使用 Fice1 发泡剂的情况下制备母料。

[0080] 实施例 F 显示了具有高分子量的优点。实施例 F 低得多的 Mn 说明其低分子量尾料的含量远大于其它样品。在实施例 6 的分子量之下,在所列的操作条件下,需要更高含量

的操作助剂以得到稳定的泡沫体。当泡沫体从模头挤出时会发生震荡,使得泡沫体的横截面忽厚忽薄。还观察到,在非官能操作助剂(实施例 A)和官能操作助剂(实施例 D)之间,发生光泽度的减小。

[0081] 可再加工性

[0082] 使用所述母料,但是不使用发泡剂,制备了 PVC 制剂 I 至 M。操作助剂在 11phr 的条件下使用。挤出机的第 1 区设定在 160℃。第 2 区设定在 180℃。第 3 区设定在 190℃。内径 0.5 英寸、长 4.25 英寸、具有内径 3/16 英寸的孔的棒模头设定在 190℃。挤出机转速设定在 45,以 30 克/分钟的速率将制剂加入挤出机的喉道。对样品进行挤出,得到线束,将这些线束切割成颗粒。然后这些颗粒再一次通过所述挤出机。进行第二次挤出之后,材料仍制得具有平坦外表面和均匀直径的线束被认为是可以再加工的。表面粗糙不平、线束直径显著变化的材料被认为是因为 PVC 过度交联而无法再加工。

[0083] 不溶性凝胶含量:

[0084] 发生交联的程度造成材料无法进行再加工的另一个信号是挤出的材料中不溶性凝胶的含量。将实施例 I 至 M 制得的颗粒置于 THF 溶剂中震荡 18 小时,以形成溶液(在 14.25 克 THF 中加入 0.75 克颗粒)。使用布氏漏斗,用 Whatman#4 号滤纸对 THF 中的材料进行过滤,对滤纸进行干燥,除去残余的溶剂。通过以下计算来确定实施例中凝胶的含量:

[0085] $\% \text{不溶性材料} = (\text{最终滤纸重量} - \text{初始滤纸重量}) \times 100 / (0.75 \text{ 克})$ 。

[0086] $\text{凝胶} = \% \text{不溶性材料} - \% \text{实施例 I 的不溶性材料 (不含 AAEM 的参比实施例)}$ 。

[0087] 表 3

[0088]

PVC 实施例编号	聚合物实施例编号	摩尔% AAEM	可再加工	%不溶性材料	%凝胶
I	1	0	合格	4.8	0
J	3	0.96	合格	4.7	0
K	4	2.37	合格	5.4	0.7
L	5	4.63	合格	7.2	2.4
M	7	8.81	不合格	53.5	48.8

[0089] 可以看到,实施例 M 不可再加工,因为其包含很高的凝胶含量,说明存在过度交联的材料,这可能造成了不可再操作性。如上所述,当根据该技术进行评价的时候,本发明的挤出组合物的凝胶含量约小于 5%。具体来说,在使用该技术的时候,每种情况下的参比例是其它情况与本发明的组合物相同,但是参比例在操作助剂共聚物中缺少取代的烯键式不饱和单体。

[0090] 表 4 显示了对于未起泡的 PVC,含 AAEM 的官能操作助剂的光泽度减小特性。该制剂与表 3 中的实施例相同,不使用发泡剂,使用与制备泡沫体片材相同的模头装置。

[0091] 表 4 不含发泡剂的 PVC 带材的光泽度

[0092]

PVC 实施例编号	聚合物实施例编号	摩尔% AAEM	75 度光泽度
I	1	0	72
K	4	2.37	15
L	5	4.63	8.5

M	7	8.81	7.4
---	---	------	-----