

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804964.3

[51] Int. Cl.

C08F 220/12 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/52 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)

C08J 3/205 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100473671C

[22] 申请日 2003.2.3 [21] 申请号 03804964.3

[30] 优先权

[32] 2002.2.8 [33] FR [31] 02/01535

[86] 国际申请 PCT/FR2003/000317 2003.2.3

[87] 国际公布 WO2003/066692 法 2003.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.31

[73] 专利权人 可泰克斯有限合伙公司

地址 法国格纳

[72] 发明人 P·布兰查德 M·豪森

[56] 参考文献

CN1210752A 1999.3.17

US5294693 1994.3.15

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 9 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

粘结剂和流变改性剂

[57] 摘要

本发明涉及用于颜料和/或矿物填料的水悬浮液的、同时具有粘结剂的功能和流变改性剂功能或降粘剂功能或研磨助剂功能的含有羧基的共聚物，它用于获得从具有 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 到 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积的基本粒子重组和形成的颜料和/或矿物填料的颗粒，即一种容易再分散于热塑性树脂中的颗粒。本发明还涉及所获得的烧结的矿物和它们的用途。

1. 用于颜料和/或矿物填料的水悬浮液中的同时具有粘结剂的功能和流变改性剂的功能的共聚物, 它用于获得从具有根据 ISO 标准 9277 所测定的 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 到 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积的基本粒子的重组和形成的颜料和/或矿物填料的颗粒, 该颗粒容易再分散于热塑性树脂中, 其特征在于该共聚物由以下组分组成, 以重量表示:

a) 3 % - 75 % 的具有羧基官能团的至少一种单体,

b) 97 % - 25 % 的具有丙烯酸或乙烯基酯或酰胺官能团的至少一种单体, 选自丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, 或选自一种或几种支化或线性丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, 或选自乙烯基酯, 和

c) 0 % - 5 % 的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,

d) 0 % - 5 % 重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,

单体 a), b), c) 和 d) 的总和等于 100 %;

并且它具有与 7ml/g - 15ml/g 的特性粘度对应的分子量, 根据方法 (A) 所测量。

2. 根据权利要求 1 的共聚物, 其特征在于该共聚物中单体 a) 含量为 4 % - 70 %, 单体 b) 含量为 96 % - 30 %。

3. 根据权利要求 1 的共聚物, 其特征在于它还具有降粘剂的功能, 包括, 按重量计:

a) 10 % - 75 % 的具有羧基官能团的至少一种单体,

b) 90 % - 25 % 的具有丙烯酸或乙烯基酯或酰胺官能团的至少一种单体, 选自丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, 或选自一种或几种支化或线性丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, 或选自乙烯基酯,

c) 0 % - 5 % 的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,

d) 0 % - 5 % 重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的

至少一种交联单体,

单体 a), b), c) 和 d) 的总和等于 100 %,

4. 根据权利要求 1 的共聚物, 其特征在于它还具有研磨助剂的功能, 包括, 按重量计:

a) 30 % - 75 % 的具有羧基官能团的至少一种单体,

b) 70 % - 25 % 的具有丙烯酸或乙烯基酯或酰胺官能团的至少一种单体, 选自丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, 或选自一种或几种支化或线性丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, 或选自乙烯基酯,

c) 0 % - 5 % 的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,

d) 0 % - 5 % 重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,

单体 a), b), c) 和 d) 的总和等于 100 %.

5. 根据权利要求 1 - 4 中任何一项的共聚物, 其特征在于具有羧基官能团的单体选自具有烯属不饱和键和单羧酸官能团的阴离子单体, 或它们的混合物, 或选自具有烯属不饱和键和二羧酸或磺酸或磷酸或膦酸官能团的阴离子单体或它们的混合物.

6. 根据权利要求 5 的共聚物, 其特征在于具有羧基官能团的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或衣康酸的 $C_1 - C_4$ 单酯、衣康酸、马来酸或马来酸酐.

7. 根据权利要求 1 的共聚物, 其特征在于具有丙烯酸或乙烯基酯或酰胺官能团的单体是乙酸乙烯酯.

8. 根据权利要求 1 - 4 中任何一项的共聚物, 其特征在于含有硫原子或磷原子或它们的混合物的酸单体选自具有烯属不饱和键和磺酸官能团的单体; 或选自具有烯属不饱和键和磷酸官能团的单体; 或选自具有烯属不饱和键和膦酸官能团的单体, 或它们的混合物.

9. 根据权利要求 8 的共聚物, 其特征在于含有硫原子或磷原子或它们的混合物的酸单体选自丙烯酰胺基-甲基-丙烷-磺酸, 甲基烯丙基磺酸钠, 乙烯基磺酸, 苯乙烯磺酸, 乙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯,

丙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯, 乙二醇丙烯酸酯的磷酸酯, 丙二醇丙烯酸酯的磷酸酯以及它们的乙氧基化物, 乙烯基膦酸, 或它们的混合物。

10. 根据权利要求1-4中任何一项的共聚物, 其特征在于具有至少两个烯属不饱和键的单体选自二甲基丙烯酸乙二醇酯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 丙烯酸烯丙酯, 烯丙基马来酸酯, 亚甲基双-丙烯酸酯, 亚甲基双-甲基丙烯酸酯, 四烯丙基氧基乙烷, 三烯丙基氰脲酸酯, 从季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖获得的烯丙基酯。

11. 同时具有粘结剂的功能的用于颜料和/或矿物填料的水悬浮液的降粘剂, 其特征在于它由以下组分组成, 按重量计:

a) 10 %-75 %的具有羧基官能团的至少一种单体,

b) 90 %-25 %的具有丙烯酸或乙烯基酯或酰胺官能团的至少一种单体, 选自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 或选自一种或几种支化或线性丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, 或选自乙烯基酯,

c) 0 %-5 %的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,

d) 0 %-5 %重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,

单体 a), b), c) 和 d) 的总和等于 100 %,

和特征在于它具有与 7 ml/g - 15 ml/g 的特性粘度对应的分子量, 根据方法 (A) 所测量。

12. 根据权利要求11的降粘剂, 其特征在于具有羧基官能团的单体选自具有烯属不饱和键和单羧酸官能团的阴离子单体, 或它们的混合物, 或选自具有烯属不饱和键和二羧酸或磺酸或磷酸或膦酸官能团的阴离子单体或它们的混合物。

13. 根据权利要求12的降粘剂, 其特征在于具有羧基官能团的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或衣康酸的 C₁ - C₄ 单酯、衣康酸, 马来酸或马来酸酐。

14. 根据权利要求12的降粘剂, 其特征在于具有丙烯酸或乙烯基

酯或酰胺官能团的单体是乙酸乙烯酯。

15. 根据权利要求12的降粘剂,其特征在于含有硫原子或磷原子或它们的混合物的酸单体选自具有烯属不饱和键和磺酸官能团的单体;或选自具有烯属不饱和键和磷酸官能团的单体;或选自具有烯属不饱和键和膦酸官能团的单体,或它们的混合物。

16. 根据权利要求15的降粘剂,其特征在于含有硫原子或磷原子或它们的混合物的酸单体选自丙烯酰胺基-甲基-丙烷-磺酸,甲基烯丙基磺酸钠,乙烯基磺酸,苯乙烯磺酸,乙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯,丙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯,乙二醇丙烯酸酯的磷酸酯,丙二醇丙烯酸酯的磷酸酯以及它们的乙氧基化物,乙烯基膦酸,或它们的混合物。

17. 根据权利要求12的降粘剂,其特征在于具有至少两个烯属不饱和键的单体选自二甲基丙烯酸乙二醇酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,丙烯酸烯丙酯,烯丙基马来酸酯,亚甲基双-丙烯酰胺,亚甲基双-甲基丙烯酰胺,四烯丙基氧基乙烷,三烯丙基氰脲酸酯,从季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖获得的烯丙基醚。

18. 同时具有粘结剂的功能的研磨助剂,其特征在于它包括,按重量计:

a) 30 %-75 %的具有羧基官能团的至少一种单体,

b) 70 %-25 %的具有丙烯酸或乙烯基酯或酰胺官能团的至少一种单体,选自丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,或选自一种或几种支化或线性丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯,或选自乙烯基酯,

c) 0 %-5 %的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,

d) 0 %-5 %重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,

单体 a), b), c) 和 d) 的总和等于 100 %,

和特征在于它具有与 7 ml/g - 15 ml/g 的特性粘度对应的分子量,根据方法(A)所测量。

19. 根据权利要求18的研磨助剂,其特征在于具有羧基官能团的单体选自具有烯属不饱和键和单羧酸官能团的阴离子单体,或它们的混合物,或选自具有烯属不饱和键和二羧酸或磺酸或磷酸或膦酸官能团的阴离子单体或它们的混合物。

20. 根据权利要求18的研磨助剂,其特征在于具有羧基官能团的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或衣康酸的 $C_1 - C_4$ 单酯、衣康酸,马来酸或马来酸酐。

21. 根据权利要求18的研磨助剂,其特征在于具有丙烯酸或乙烯基酯或酰胺官能团的单体是乙酸乙烯酯。

22. 根据权利要求18的研磨助剂,其特征在于含有硫原子或磷原子或它们的混合物的酸单体选自具有烯属不饱和键和磺酸官能团的单体;或选自具有烯属不饱和键和磷酸官能团的单体;或选自具有烯属不饱和键和膦酸官能团的单体,或它们的混合物。

23. 根据权利要求18的研磨助剂,其特征在于含有硫原子或磷原子或它们的混合物的酸单体选自丙烯酰胺基-甲基-丙烷-磺酸,甲基烯丙基磺酸钠,乙烯基磺酸,苯乙烯磺酸,乙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯,丙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯,乙二醇丙烯酸酯的磷酸酯,丙二醇丙烯酸酯的磷酸酯以及它们的乙氧基化物,乙烯基膦酸,或它们的混合物。

24. 根据权利要求18的研磨助剂,其特征在于具有至少两个烯属不饱和键的单体选自二甲基丙烯酸乙二醇酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,丙烯酸烯丙酯,烯丙基马来酸酯,亚甲基双-丙烯酰胺,亚甲基双-甲基丙烯酰胺,四烯丙基氧基乙烷,三烯丙基氰脲酸酯,从季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖获得的烯丙基醚。

25. 共聚物作为颜料和/或矿物填料的水悬浮液的粘结剂和流变改性剂并用于获得从具有根据 ISO 标准 9277 所测定的 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 到 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积的基本粒子的重组和形成的颜料和/或矿物填料的颗粒的用途,该颗粒是一种容易再分散于热塑性树脂中的颗粒,其特征在于上述共聚物包括以下组分,以重量表示:

- a) 3 % - 75 %的具有羧基官能团的至少一种单体,
- b) 97 % - 25 %的具有丙烯酸或乙烯基酯或酰胺官能团的至少一种单体, 选自丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, 或选自一种或几种支化或线性丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, 或选自乙烯基酯,
- c) 0 % - 5 %的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体, 和
- d) 0 % - 5 %重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,

单体 a), b), c) 和 d) 的总和等于 100 %,

其特征在于上述共聚物以相对于颜料和/或矿物填料的干重而言的 0.1 % - 10 %的比率使用和特征在于颜料和/或矿物填料的聚集颗粒能够再分散于 PVC 树脂中, 即, 在以测量颗粒在 PVC 树脂中的分散能力的规程为基础的再分散试验中有少于 3 个直径等于或大于 0.2 mm 的颗粒,

其特征还在于上述共聚物具有与 7 ml/g - 15 ml/g 的特性粘度对应的分子量, 根据方法 (A) 所测量。

26. 根据权利要求 25 的用途, 其特征在于上述共聚物中单体 a) 含量为 4 % - 70 %, 单体 b) 含量为 96 % - 30 %。

27. 根据权利要求 25 的用途, 其特征在于上述共聚物还用作颜料和/或矿物填料的水悬浮液的降粘剂, 包括以下组分, 按重量计:

- a) 10 % - 75 %的具有羧基官能团的至少一种单体,
- b) 90 % - 25 %的具有丙烯酸或乙烯基酯或酰胺官能团的至少一种单体, 选自丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, 或选自一种或几种支化或线性丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, 或选自乙烯基酯,
- c) 0 % - 5 %的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,
- d) 0 % - 5 %重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,

单体 a), b), c) 和 d) 的总和等于 100 %,

其特征在于上述共聚物以相对于颜料和/或矿物填料的干重而言的 0.1 % - 10 %干重的比率使用,

和特征在于它具有与 7 ml/g - 15 ml/g 的特性粘度对应的分子量, 根据方法 (A) 所测量,

和特征在于颜料和/或矿物填料的聚集颗粒能够再分散于 PVC 树脂中, 即, 在以测量颗粒在 PVC 树脂中的分散能力的规程为基础的再分散试验中有少于 3 个直径等于或大于 0.2 mm 的颗粒。

28. 根据权利要求 25 的用途, 其特征在于上述共聚物还用作颜料和/或矿物填料的水悬浮液的研磨助剂, 由以下组分组成, 按重量计:

a) 30 % - 75 % 的具有羧基官能团的至少一种单体,

b) 70 % - 25 % 的具有丙烯酸或乙烯基酯或酰胺官能团的至少一种单体, 选自丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, 或选自一种或几种支化或线性丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, 或选自乙烯基酯,

c) 0 % - 5 % 的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,

d) 0 % - 5 % 重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,

单体 a), b), c) 和 d) 的总和等于 100 %,

其特征在于上述共聚物以相对于颜料和/或矿物填料的干重而言的 0.1 % - 10 %干重的比率使用,

和特征在于它具有与 7 ml/g - 15 ml/g 的特性粘度对应的分子量, 根据方法 (A) 所测量,

和特征在于颜料和/或矿物填料的聚集颗粒能够再分散于 PVC 树脂中, 即, 在以测量颗粒在 PVC 树脂中的分散能力的规程为基础的再分散试验中有少于 3 个直径等于或大于 0.2 mm 的颗粒。

29. 根据权利要求 25 - 28 中任何一项的共聚物的用途, 其特征在于具有羧基官能团的单体选自具有烯属不饱和键和单羧酸官能团的阴离子单体, 或它们的混合物, 或选自具有烯属不饱和键和二羧酸或磺酸或磷酸或膦酸官能团的阴离子单体或它们的混合物。

30. 根据权利要求 29 的共聚物的用途, 其特征在于具有羧基官能团的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或衣康酸的 $C_1 - C_4$ 单酯、衣康酸, 马来酸或马来酸酐。

31. 根据权利要求 25 - 28 中任何一项的共聚物的用途, 其特征在于具有丙烯酸或乙烯基酯或酰胺官能团的单体是乙酸乙烯酯。

32. 根据权利要求 25 - 28 中任何一项的共聚物的用途, 其特征在于含有硫原子或磷原子或它们的混合物的酸单体选自具有烯属不饱和键和磺酸官能团的单体; 或选自具有烯属不饱和键和磷酸官能团的单体; 或选自具有烯属不饱和键和膦酸官能团的单体, 或它们的混合物。

33. 根据权利要求 32 的用途, 其特征在于含有硫原子或磷原子或它们的混合物的酸单体选自丙烯酰胺基-甲基-丙烷-磺酸, 甲基烯丙基磺酸钠, 乙烯基磺酸, 苯乙烯磺酸, 乙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯, 丙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯, 乙二醇丙烯酸酯的磷酸酯, 丙二醇丙烯酸酯的磷酸酯以及它们的乙氧基化物, 乙烯基膦酸, 或它们的混合物。

34. 根据权利要求 25 - 28 中任何一项的共聚物的用途, 其特征在于具有至少两个烯属不饱和键的单体选自二甲基丙烯酸乙二醇酯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 丙烯酸烯丙酯, 烯丙基马来酸酯, 亚甲基双-丙烯酰胺, 亚甲基双-甲基丙烯酰胺, 四烯丙基氧基乙烷, 三烯丙基氰脲酸酯, 从季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖获得的烯丙基醚。

35. 从具有根据 ISO 标准 9277 测定的 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 到 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积的基本粒子重组和形成的、容易再分散于热塑性树脂中的颜料和/或矿物填料的重组颗粒, 其特征在于它们含有相对于颜料和/或矿物填料的干重而言 0.1 % - 10 % 重量的根据权利要求 1 - 10 中任何一项的共聚物。

36. 根据权利要求 35 的颜料和/或矿物填料的重组颗粒, 其特征在于该填料和/或颜料选自天然碳酸钙, 合成碳酸钙, 白云石, 氢氧化镁, 高岭土, 滑石, 石膏, 二氧化钛, 水滑石, 或它们的混合物。

37. 根据权利要求 35 的颜料和/或矿物填料的重组颗粒, 其特征在于该填料和/或颜料选自方解石, 白垩或大理石。

38. 根据权利要求 36 的颜料和/或矿物填料的重组颗粒在使用精细粉末的领域中的用途。

39. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于颜料和/或矿物填料的重组颗粒用于油漆和热塑性树脂的领域中。

40. 根据权利要求 39 的用途,其特征在于颜料和/或矿物填料的重组颗粒用于 PVC 树脂和聚烯烃树脂的领域中。

41. 通过使用根据权利要求 36 的颜料和/或矿物填料的重组颗粒所制造的热塑性树脂组合物。

42. 根据权利要求 41 的热塑性树脂组合物,其特征在于它含有,相对于树脂组合物的总重量,1 % - 85 %干重的根据权利要求 35 或 36 中任何一项的颜料和/或矿物填料的重组颗粒。

43. 根据权利要求 42 的热塑性树脂组合物,其特征在于它含有,相对于树脂组合物的总重量,2 % - 40 %干重的根据权利要求 35 或 36 中任何一项的颜料和/或矿物填料的重组颗粒。

44. 通过使用根据权利要求 36 的颜料和/或矿物填料的重组颗粒所制造的 PVC 树脂组合物和聚烯烃树脂组合物。

45. 从根据权利要求 41 的热塑性树脂组合物注塑、模塑或挤出加工的制品。

46. 根据权利要求 45 的制品,其特征不在于热塑性树脂是 PVC 树脂。

粘结剂和流变改性剂

本发明涉及矿物填料，尤其用于油漆和塑料领域中和更具体地说用于填充了矿物质的热塑性塑料领域中的矿物填料的技术部分。

本发明首先涉及供颜料和/或矿物填料的水悬浮液用的同时具有粘结剂的功能和流变改性剂的功能的共聚物，后者能够在从湿法或干法制造所获得的基本粒子形成的颜料和/或矿物填料的重组(reconstituted)颗粒的制备方法中，用于获得从具有根据 ISO标准9277测定的 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 到 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的基本粒子所形成的，与热塑性树脂相容的，尤其与PVC树脂(聚氯乙烯树脂)相容的，颜料和/或矿物填料的重组颗粒，也就是说，它们能够用于获得可以容易地再分散于上述树脂中的聚集颜料和/或矿物填料。

应该指出，对于流变改性剂，本申请人指的是当该化合物以相对于矿物质的干重的0.1 %到10 %(干重)的量被添加到悬浮液中时，能够提高或降低矿物质的悬浮液的BrookfieldTM粘度的化合物。

当该BrookfieldTM粘度下降时，使用术语降粘剂，而当它提高时使用术语增稠剂。

本发明还涉及用于颜料和/或矿物填料的水悬浮液的流变改性剂，它同时具有粘结剂的功能而能够用于获得可以容易地再分散于热塑性树脂中，尤其分散于PVC树脂(聚氯乙烯树脂)中的聚集颜料和/或矿物填料。

本发明还涉及用于颜料和/或矿物填料的水悬浮液的研磨助剂，它同时具有粘结剂的功能而能够用于获得可以容易地再分散于热塑性树脂中，尤其分散于PVC树脂(聚氯乙烯树脂)中的聚集颜料和/或矿物填料。

应该指出，对于研磨助剂，本申请人指的是当该化合物以相对于矿物质的干重的0.1 %到10 %(干重)的量被添加到悬浮液中时，进一步

促进研磨，即促进在悬浮液中矿物质的颗粒的粒度减少的粘度降低化合物。

本发明还涉及上述共聚物作为粘结剂和流变改性剂在制备从由湿法或干法制造获得的基本粒子所形成的颜料和/或矿物填料的重组颗粒的方法中的使用，以便获得从具有根据ISO标准9277测定的 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 到 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的基本粒子形成的，与热塑性树脂相容的，尤其与PVC树脂(聚氯乙烯树脂)相容的颜料和/或矿物填料的重组颗粒。

本发明还涉及利用上述共聚物所获得的颜料和/或矿物填料的重组颗粒。

当它用于塑料领域中时，这些颜料和/或矿物填料的重组颗粒应该容易地分散于塑料配制料中，和当它们用于油漆领域中时，应该容易地分散于油漆配制料中。

本发明还涉及这些颜料和/或矿物填料的重组颗粒在使用精细粉末的领域中，和尤其在油漆和热塑性树脂的领域中，和特别在PVC树脂的领域中的使用。

本发明还涉及通过使用颜料和/或矿物填料的上述颗粒所制造的热塑性树脂和尤其PVC树脂。

本发明最后涉及从使用颜料和/或矿物填料的上述颗粒所制造的热塑性树脂和尤其PVC树脂注塑，模塑或挤出加工的制品。

事实上，在塑料，尤其热塑性树脂，特别是PVC树脂的制造过程中，越来越经常用比较便宜的矿物填料和/或颜料替代一部分的高成本树脂，以便降低塑料的成本和同时改进例如它的热或机械性能。

矿物填料和/或颜料如，例如，天然或合成碳酸钙，白云石，氢氧化镁，高岭土，滑石，石膏，或甚至二氧化钛，通常由本领域中的技术人员以细粉末或母料的形式被引入到聚合物基质中。

现有已知的多篇专利申请(EP 0 213 931, EP 0 359 362, EP 0 618 258, EP 0 628 609, FR 2 705 353)可获得能够用于热塑性树脂中的微球，它们被本领域中的技术人员称作《自由流动》，即它们能够容易

地流动，但全部这些技术具有一个缺点，即它们完全地取决于用粘结剂所获得的悬浮液(还称作“淤浆”)的粘度，据此提高水浓度以在微球制造过程中的其余部分中进行蒸发。

另一种已知的技术(EP 0 418 683)用于获得太硬而因此难以再分散的颗粒。

这一技术的缺点是它提供了不容易分散在热塑性树脂中的化合物。

因此，为了获得符合最终用户就机械性能和/或耐热性而言的标准的那些容易流动或容易处置的和能够容易地分散于热塑性树脂中的矿物填料和/或颜料，本领域的技术人员要么面临下述技术问题：无法在微球的制造过程中控制粘度，因此需要高能量来除去在这些微球的制造中存在的大量水，要么面临下述技术问题：提供了太硬而无法容易地用于热塑性树脂中的颗粒。

对于可利用的这些技术，本领域的技术人员也面临以下问题：颜料和/或矿物填料的悬浮液的粘度与它在颜料和/或矿物填料中的浓度有关的依赖性。

因此，本领域的技术人员不具有可用于控制初始悬浮液的粘度而同时提供从基本粒子形成的颜料和/或矿物填料的重组颗粒，它容易地流动和适合于该应用并与热塑性树脂，特别与PVC树脂(聚氯乙烯树脂)相容，即，能够用于获得能够容易地再分散于上述树脂中的聚集颜料和矿物填料。

鉴于有关颜料和/或矿物填料的上述缺点，申请人出乎意料地发现，部分地由羧基组成的共聚物作为供颜料和/或矿物填料的水悬浮液用的同时具有粘结剂的功能和流变改性剂的功能的试剂的使用，能够用于获得可以容易地再分散于上述树脂中的聚集颜料和/或矿物填料。

应该指出，申请人明显发现用作改性颜料和/或矿物填料的水悬浮液的流变性能的粘结剂的上述聚合物的粘结效果与上述共聚物的分子量成比例，这不是粘度降低效果或甚至助磨剂的效果的情况。

因此，现有技术主要地描述了填料处理试剂的使用，它们不具有

羧基官能团(EP 0 213 931, EP 0 359 362, EP 0 618 258, EP 0 628 609, FR 2 705 353), 后者不会导致获得仅仅具有羧基官能团的细磨的颜料和/或矿物填料或试剂(EP 0 418 683)和仅仅能够用于获得太硬而无法以容易地再分散于热塑性树脂中的基本粒子形式获得的颜料和/或填料。

因此, 根据本发明, 供颜料和/或矿物填料的水悬浮液用的同时具有粘结剂的功能和流变改性剂的功能的共聚物特征在于它由以下组分组成(以重量表示), 它能够在从由干法和湿法制造所获得的基本粒子形成的颜料和/或矿物填料的重组颗粒的制备方法中用于获得从具有根据ISO标准9277测定的 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 到 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的基本粒子形成的, 与热塑性树脂相容的, 尤其与PVC树脂(聚氯乙烯树脂)相容的颜料和/或矿物填料的重组颗粒:

a) 3 % - 75 %, 优选4 % - 70 %的具有羧基官能团的至少一种单体,

b) 97 % - 25 %, 优选96 % - 30 %的具有酯、或丙烯酰胺或乙烯基官能团的至少一种单体, 和

c) 0 % - 5 %的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,

d) 0 % - 5 %重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,

单体a), b), c)和d)的总和等于100 %。

更具体地说, 当根据本发明的共聚物同时具有供颜料和/或矿物填料的水悬浮液用的粘结剂的功能和降粘剂的功能时, 它能够在从由湿法或干法制造获得的基本粒子形成的颜料和/或矿物填料的重组颗粒的制备方法中用于获得从具有根据ISO标准9277测定的 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 到 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的基本粒子形成的, 与热塑性树脂相容的, 尤其与PVC树脂(聚氯乙烯树脂)相容的颜料和/或矿物填料的重组颗粒, 根据本发明的该聚合物的特征在于它由以下组分组成(以重量表示):

a) 10 % - 75 %的具有羧基官能团的至少一种单体,

b) 90 % - 25 %的具有酯、或丙烯酰胺或乙烯基官能团的至少一种单体,

c) 0 % - 5 %的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,

d) 0 % - 5 %重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,

单体a), b), c)和d)的总和等于100 %,

和特征在于它具有与5 ml/g - 20 ml/g, 和优选7 ml/g - 15 ml/g的特性粘度对应的分子量。

均聚物或共聚物的分子量是以氢氧化铵中和的聚合物的形式并根据下面所述的方法(A)来测定, 并在本申请的其余部分中以及在权利要求中称作特性粘度。

为此, 我们准备了四个烧瓶, 其中的一个含有120 g/l参考盐溶液而其它三个含有需测特性粘度的化合物, 将其用氨中和到pH 8和稀释为不同的浓度。这些不同的浓度等于在120 g/l盐溶液中的10 g/l, 20 g/l和30 g/l。

各溶液的比粘度然后通过使用装有Ubbelohde管(参比: 53010/I)的Schott AVS/500粘度计和0.01常数来测定并作为浓度的函数来描绘曲线[(比粘度)/浓度]。

曲线的线性部分用于根据以下方程式获得特性粘度:

特性粘度=当浓度接近零时(比粘度与浓度的比率)的极限值。

(Chimie macromoleculaire II, 1972 Edition, Chapter IV, p.211至259)。

更具体地说, 当根据本发明的共聚物同时具有供颜料和/或矿物填料的水悬浮液用的粘结剂的功能和研磨助剂的功能时, 它能够在从由湿法或干法制造获得的基本粒子形成的颜料和/或矿物填料的重组颗粒的制备方法中用于获得从具有根据ISO标准9277测定的 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 到 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的基本粒子形成的, 与热塑性树脂相容的, 尤其与PVC树脂(聚氯乙烯树脂)相容的颜料和/或矿物填料的重组颗粒, 根据本发明的该共聚物的特征在于它由以下组分组成(以重量表示):

- a) 30 % - 75 %的具有羧基官能团的至少一种单体,
 - b) 70 % - 25 %的具有酯、或丙烯酰胺或乙烯基官能团的至少一种单体,
 - c) 0 % - 5 %的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,
 - d) 0 % - 5 %重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,
- 单体a), b), c)和d)的总和等于100 %,
- 和特征在于它具有与5 ml/g - 20 ml/g, 和优选7 ml/g - 15 ml/g的特性粘度对应的分子量, 根据方法(A)测量。

根据本发明, 所有这些共聚物更具体地特征在于:

a) 具有羧基官能团的单体选自具有烯属不饱和键和单羧酸官能团的阴离子单体如丙烯酸或甲基丙烯酸或甚至二酸的半酯如马来酸或衣康酸的C1 - C4单酯, 或它们的混合物, 选自具有烯属不饱和键和二羧酸或磺酸或磷酸或膦酸官能团的阴离子单体或它们的混合物, 或选自具有烯属不饱和键和二羧酸官能团的单体如衣康酸, 马来酸或甚至羧酸类的酸酐如马来酸酐,

b) 具有酯、或丙烯酰胺, 或乙烯基官能团的单体是选自丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, 不管是否取代的, 或它们的衍生物和它们的混合物或选自一种或几种非水溶的单体如支化或线性丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, 或选自乙烯基酯如乙酸乙烯酯,

c) 含有硫原子或磷原子或它们的混合物的酸单体是选自具有烯属不饱和键和磺酸官能团的单体如丙烯酰胺基-甲基-丙烷-磺酸, 甲基烯丙基磺酸钠, 乙烯基磺酸和苯乙烯磺酸或选自具有烯属不饱和键和磷酸官能团的单体如乙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯, 丙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯, 乙二醇丙烯酸酯的磷酸酯, 丙二醇丙烯酸酯的磷酸酯以及它们的乙氧基化物或选自具有烯属不饱和键和膦酸官能团的单体如乙烯基膦酸, 或它们的混合物,

d) 具有至少两个烯属不饱和键的单体以非限制的方式选自二甲

基丙烯酸乙二醇酯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 丙烯酸烯丙酯, 烯丙基马来酸酯, 亚甲基双-丙烯酸酰胺, 亚甲基双-甲基丙烯酸酰胺, 四烯丙基氧基乙烷, 三烯丙基氰脲酸酯, 从多元醇如季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖或其它多元醇获得的烯丙基醚。

根据本发明所用的共聚物通过已知的自由基共聚合工艺获得。

以酸形式获得的和可能蒸馏的该共聚物应该由具有一价中和官能团或多价中和官能团的一种或几种中和剂完全地或部分地中和, 例如对于一价官能团, 它们选自碱金属阳离子, 尤其钠, 钾, 锂, 铵或伯, 仲或叔脂族和/或环状胺类, 例如, 硬脂基胺, 乙醇胺(单-, 二-, 三乙醇胺), 单和二乙基胺, 环己基胺, 甲基环己基胺或更好地对于多价官能团, 它们选自二价碱土金属阳离子, 尤其镁和钙, 或锌, 以及由三价阳离子, 尤其铝, 或由具有更高价的某些阳离子。

各中和剂根据各原子价官能团的特定化学计量来介入。

优先地, 这一共聚物被铵离子中和。

根据另一个变型, 从共聚反应获得的共聚物可能在全部或部分中和反应之前或之后, 根据为本领域技术人员所熟悉的静态或动态方法, 由一种或几种极性溶剂进行处理并分离成几个相, 该极性溶剂尤其为水, 甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇, 丙酮, 四氢呋喃或它们的混合物。

这些相中的一种对应于根据本发明用作改性在水悬浮液中矿物的流变性能的粘结剂的共聚物。

本发明还涉及上述共聚物作为颜料和/或矿物填料的水悬浮液的流变改性剂的用途, 该共聚物同时具有粘结剂的功能和能够用于获得从具有根据ISO标准9277测定的 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 到 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的基本粒子重组和形成的颜料和/或矿物填料的颗粒。这些颗粒能够容易地再分散于热塑性树脂中。

这一用途特征在于上述试剂由以下组分组成(按重量):

a) 3 % - 75 %, 优选4 % - 70 %的具有羧基官能团的至少一种单体,

b) 97 % - 25 %, 优选96 % - 30 %的具有酯、或丙烯酰胺, 或乙烯基官能团的至少一种单体,

c) 0 % - 5 %的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,

d) 0 % - 5 %重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,

单体a), b), c)和d)的总和等于100 %,

特征在于上述共聚物是以相对于颜料和/或矿物填料的干重而言的0.1 % - 10 %干重的比率使用, 和

特征在于聚集的颗粒能够再分散于热塑性树脂尤其PVC树脂(聚氯乙烯树脂)中, 也就是说在以测量颗粒在PVC树脂中的分散能力的规程为基础的再分散试验中有至少3个直径大于或等于0.2 mm的颗粒。

本发明还涉及上述共聚物作为颜料和/或矿物填料的水悬浮液的降粘剂、同时具有粘结剂的功能的用途。

降粘剂的这一使用特征在于上述试剂由以下组分组成(按重量):

a) 10 % - 75 %的具有羧基官能团的至少一种单体,

b) 90 % - 25 %的具有酯、或丙烯酰胺或乙烯基官能团的至少一种单体,

c) 0 % - 5 %的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体,

d) 0 % - 5 %重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体,

单体a), b), c)和d)的总和等于100 %,

特征在于上述共聚物是以相对于颜料和/或矿物填料的干重而言的0.1 % - 10 %干重的比率使用,

和特征在于它具有与5 ml/g - 20 ml/g, 和优选7 ml/g - 15 ml/g的特性粘度对应的分子量, 根据方法(A)测量, 和

特征在于颜料和/或矿物填料的聚集颗粒能够再分散于热塑性树脂尤其PVC树脂中, 也就是说, 在以测量颗粒在PVC树脂中的分散能

力的规程为基础的再分散试验中有低于3个直径等于或大于0.2 mm的颗粒。

最终，本发明涉及上述共聚物作为同时具有粘结剂的功能的助磨剂的用途。

作为助磨剂的这一用途特征在于上述试剂由以下组分组成(按重量):

- a) 30 % - 75 %的具有羧基官能团的至少一种单体，
- b) 70 % - 25 %的具有酯、或丙烯酰胺或乙烯基官能团的至少一种单体，
- c) 0 % - 5 %的含有硫原子或磷原子或它们的混合物的至少一种酸单体，
- d) 0 % - 5 %重量的选自具有至少两个烯属不饱和键的单体当中的至少一种交联单体，

单体a), b), c)和d)的总和等于100 %，

特征在于上述共聚物是以相对于颜料和/或矿物填料的干重而言的0.1 % - 10 % (干重)的比率使用，和特征在于它具有与5 ml/g - 20 ml/g，和优选7 ml/g - 15 ml/g的特性粘度对应的分子量，根据方法(A)所测量，和

特征在于颜料和/或矿物填料的聚集颗粒能够再分散于热塑性树脂尤其PVC树脂中，也就是说，在以测量颗粒在PVC树脂中的分散能力的规程为基础的再分散试验中有低于3个直径等于或大于0.2 mm的颗粒。

本发明还涉及利用上述共聚物所获得的颜料和/或矿物填料的重组颗粒。

这些颜料和/或矿物填料的重组颗粒特征在于它们含有0.1 %到10 %重量(相对于颜料和/或矿物填料的干重)的根据本发明的共聚物。

更具体地说，这些颜料和/或矿物填料的重组颗粒特征在于该填料和/或颜料选自天然碳酸钙，尤其方解石，白垩或大理石，还称作沉淀碳酸钙的合成碳酸钙，白云石，氢氧化镁，高岭土，滑石，石膏，二

氧化钛或水滑石或它们的混合物，或通常用于油漆和/或塑料的领域中的任何其它填料和/或颜料。

本发明还涉及这些颜料和/或矿物填料的重组颗粒在使用精细粉末的领域中，和尤其在油漆和/或热塑性树脂的领域中，和特别在PVC树脂和聚烯烃树脂的领域中的使用。

本发明还涉及通过使用颜料和/或矿物填料的上述颗粒所制造的热塑性树脂和尤其PVC树脂和聚烯烃树脂。

这些树脂特征在于它们含有，相对于树脂的总重量，1 % - 85 % (按干重)，优选2 % - 40 % (按干重)，的颜料和/或矿物填料的颗粒。

最后，本发明涉及从使通过利用颜料和/或矿物填料的上述颗粒所制造的热塑性树脂和尤其PVC树脂注塑，模塑或挤出加工的制品。

在实施中，根据本发明，获得聚集颗粒的操作的第一阶段在于包括颜料和/或矿物填料、根据本发明所用的共聚物和各种添加剂在内的颜料和/或矿物填料的悬浮液的制备，该添加剂有：比如，选自具有8 - 30个饱和或不饱和碳原子的酸的乳液或悬浮液类，尤其硬脂酸、山萘酸、棕榈酸或其它酸的乳液或悬浮液，脂肪酸盐的悬浮液类，例如尤其钙或铵硬脂酸盐的悬浮液，氧化聚乙烯蜡或丙烯酸-乙酸共聚物的乳液类当中的润滑剂；比如，目前在PVC工业中使用的热或UV稳定剂，即，包括铅在内的重金属盐或由钙、锌、铝、镁、钡或其它类似金属组成的天然或合成组分；比如，目前在塑料领域使用的着色剂或着色颜料，抗冲改性剂或《加工助剂》，可能以乳液形式见到。

在第二阶段中，所获得的悬浮液通过传统的干燥过程如雾化或喷雾来干燥。

这一干燥阶段能够在一个或两个，或多或少渐进的步骤中进行。

在用于热塑性树脂中之前，这些自由流动的和容易再可分散在热塑性树脂中的聚集颗粒能够最后用不同的组分如润滑剂，矿物硬脂酸盐和通常用于塑料领域中的其它组分来稀释。

本发明的价值能够借助于下面非限制性实施例来更好地理解。

实施例1

该实施例涉及根据本发明所用的粘结剂的流变改性性能的测定。

因此,对于针对碳酸钙的水悬浮液所进行的下列试验中的每一个,在粘结剂的添加之前和之后测定悬浮液的Brookfield™粘度。

试验碳酸钙悬浮液的样品被引入到烧瓶中,在振摇10分钟后,该Brookfield™粘度通过使用HBD-VI Brookfield™粘度计,在25℃的温度和10-100 rpm的转速下用合适的芯轴来测量。这获得了在粘结剂,流变改性剂的添加之前悬浮液的Brookfield™粘度。

在进行读数之后,添加该流变改性粘结剂。

在振摇10分钟后,获得了含有粘结剂的碳酸钙悬浮液,该Brookfield™粘度通过使用HBD-VI Brookfield™粘度计,在25℃的温度和10-100 rpm的转速下用合适的芯轴来测量。这获得了在粘结剂,流变改性剂的添加之后悬浮液的Brookfield™粘度。

对于下列试验取这些不同的读数。

试验No. 1:

这一试验,说明现有技术,使用具有根据ISO标准9277所测定的4.5 m²/g的BET比表面积 of 白垩的水悬浮液,其中按干燥物质计的浓度等于69.1%和其中粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的结果,61.8 %的颗粒的直径不超过 2μm和21.7%的该颗粒的直径不超过1μm,和1.0 %(按干重)的聚甲基丙烯酸甲酯。

试验No.2:

这一试验,说明现有技术,使用具有根据ISO标准9277所测定的4.5 m²/g的BET比表面积 of 白垩的水悬浮液,其中干燥物质浓度等于69.1%和其中粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的结果,61.8 %的颗粒的直径不超过 2μm和21.7%的该颗粒的直径不超过1μm,和1.0 %(按干重)的由Clariant以商品名Mowilith™ LDM销售的聚乙酸乙烯酯。

试验No.3:

这一试验,说明本发明,使用具有根据ISO标准9277所测定的4.5 m²/g的BET比表面积 of 白垩的水悬浮液,其中按干燥物质计的浓度等

于69.1%和其中粒分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的结果, 61.8 %的颗粒的直径不超过 $2\mu\text{m}$ 和21.7%的该颗粒的直径不超过 $1\mu\text{m}$, 和1.0 %(按干重)的共聚物, 该共聚物用氨中和到100摩尔%并由以下组分组成:

- a) 15.0 %重量的丙烯酸, 作为具有羧基官能团的单体;
- b) 10.0 %重量的甲基丙烯酸甲酯, 作为具有丙烯酸酯官能团的单体;
- c) 40.0 %重量的丙烯酸乙酯, 作为具有丙烯酸酯官能团的单体;
- d) 35.0 %重量的乙酸乙烯酯, 作为具有乙烯基酯官能团的单体。

试验No.4:

这一试验, 说明本发明, 使用具有根据ISO标准9277所测定的 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的黑垩的水悬浮液, 其中干燥物质浓度等于69.1%和其中粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的结果, 61.8 %的颗粒的直径不超过 $2\mu\text{m}$ 和21.7%的该颗粒的直径不超过 $1\mu\text{m}$, 和1.0 %(按干重)的共聚物, 该共聚物用氨中和到100摩尔%并由以下组分组成:

- a) 30.0 %重量的丙烯酸, 作为具有羧基官能团的单体;
- b) 70.0 %重量的丙烯酸乙酯, 为具有丙烯酸酯官能团的单体。

试验 No.5:

这一试验, 说明本发明, 使用具有根据ISO标准9277所测定的 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的黑垩的水悬浮液, 其中干燥物质浓度等于69.1%和其中粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的结果, 61.8 %的颗粒的直径不超过 $2\mu\text{m}$ 和21.7%的该颗粒的直径不超过 $1\mu\text{m}$, 和1.0 %(按干重)的共聚物, 该共聚物用氨中和到100摩尔%并由以下组分组成:

- a) 15.0 %重量的甲基丙烯酸, 作为具有羧基官能团的单体;
- b) 10.0 %重量的甲基丙烯酸甲酯, 作为具有丙烯酸酯官能团的单体;
- c) 75.0 %重量的丙烯酸乙酯, 为具有丙烯酸酯官能团的单体。

试验No.6:

这一试验,说明本发明,使用具有根据ISO标准9277所测定的4.5 m²/g的BET比表面积的水悬浮液,其中干燥物质浓度等于69.1%和其中粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的结果,61.8 %的颗粒的直径不超过 2μm和21.7%的该颗粒的直径不超过1μm,和1.0 %(按干重)的共聚物,该共聚物用碳酸钠中和到80摩尔%并由以下组分组成:

- a) 4.0 %重量的丙烯酸,作为具有羧基官能团的单体;
- b) 96.0 %重量的甲基丙烯酸甲酯,作为具有丙烯酸酯官能团的单体;

试验No.7:

这一试验,说明本发明,使用具有根据ISO标准9277所测定的4.5 m²/g的BET比表面积的水悬浮液,其中干燥物质浓度等于69.1%和其中粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的结果,61.8 %的颗粒的直径不超过 2μm和21.7%的该颗粒的直径不超过1μm,和1.0 %(按干重)的共聚物,该共聚物用氨中和到100摩尔%并由以下组分组成:

- a) 71.3 %重量的丙烯酸,作为具有羧基官能团的单体;
 - b) 28.7 %重量的丙烯酸丁酯,作为具有丙烯酸酯官能团的单体;
- 所有这些试验结果提供于表 1 中。

表1

试验No.	现有技术	现有技术	本发明	本发明	本发明	本发明	本发明
1	1	2	3	4	5	6	7
甲基丙烯酸甲酯	100 %	-	10	-	10	96	-
丙烯酸丁酯	-	-	-	-	-	-	28.7
丙烯酸乙酯	-	-	40	70	75	-	-
乙酸乙烯酯	-	100 %	35	-	-	-	-
丙烯酸	-	-	15	30	-	4	71.3
甲基丙烯酸	-	-	-	-	15	-	-
干分散剂	1	1	1	1	1	1	1
涂浆的浓度	69.1	69.1	69.1	69.1	69.1	69.1	69.1
在共聚物的添加之前25℃下的	16,000	20,000	16,000	20,000	20,000	11,200	11,200
Brookfield粘度	3,800	4,000	4,000	4,000	4,000	2,400	2,400
在共聚物的添加之后25℃下的	18,000	18,000	600	3,300	500	1,300	610
Brookfield粘度	6,600	4,000	200	540	150	240	110

表1说明了根据本发明的共聚物当它们的分子量与5 ml/g - 20 ml/g, 优选7 ml/g - 15 ml/g的特性粘度(根据前面所述的方法(A)测量)对应时作为流变改性剂或作为降粘剂的使用。

实施例2

本实施例的目的是说明同时具有粘结剂和助磨剂的功能的根据本发明的共聚物的使用, 涉及天然碳酸钙和更具体地说具有根据ISO标准9277所测定的 $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积 Champagne 白垩的悬浮液的研磨, 其中根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的结果, 36%的该颗粒的直径没有超过 $2\mu\text{m}$, 以使它在微颗粒悬浮液中细化。

为此目的, 对于各试验, 根据本发明需要试验的研磨助剂被引入到具有 Champagne 白垩的60 %干燥物质的水悬浮液中, 其中根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪测定的结果, 36 %的该颗粒的直径没有超过 $2\mu\text{m}$ 。

该悬浮液在具有一组圆筒和旋转脉冲装置的Dyno-Mill™研磨机中循环, 其中研磨剂由具有0.6毫米到1毫米的直径范围的金钢砂球组成。

由研磨剂占据的总体积是1150立方厘米, 而重量是2900 g。

研磨腔的体积是1400立方厘米。

研磨机的圆周速度是10米/每秒。

该碳酸钙悬浮液是以18升/每小时的速度再循环。

该Dyno-Mill™出口装有200微米目分离器, 后者用于分离从研磨形成的悬浮液和研磨剂。

在各研磨试验中的温度维持在大约 60°C 。

在研磨的结束(T0), 颜料悬浮液的样品被收集在烧瓶中。这一悬浮液的颗粒测定结果(在 $2\mu\text{m}$ 和 $1\mu\text{m}$ 之下的颗粒的%)是用由Micromeritics制造的Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪测量的。

悬浮液的Brookfield™粘度是用Brookfield™ RVT粘度计, 在 23°C 的温度和10 - 100 rpm的转速下以合适的芯轴测量的。

因此, 用下列研磨助剂进行试验。

试验No.8:

这一试验,说明本发明,使用相对于白垩的干重而言的0.20%(按干重)的由氨中和到100 %的聚合物,它具有等于根据上述方法(A)所测量的8.1 ml/g的特性粘度并由以下组分组成:

- a) 30.0 %重量的丙烯酸,作为具有羧基官能团的阴离子单体;
- b) 70 %重量的丙烯酸乙酯,为具有丙烯酸酯官能团的单体。

据此细化的白垩的水悬浮液具有下列特性:

- Champagne白垩的浓度: 56.2 %;
- 在10 rpm下的Brookfield™粘度= 100 mPas;
- 在100 rpm下的Brookfield™粘度= 70 mPas;
- 不超过2 μ m的%颗粒 = 89.4 %;
- 不超过1 μ m的%颗粒 = 45.2 %;
- BET比表面积等于6.4 m²/g, 根据ISO标准9277所测定。

试验No.9:

这一试验,说明本发明,使用相对于白垩的干重而言的0.15%(按干重)的由氨中和到100 %的聚合物,它具有等于根据上述方法(A)所测量的11.2 ml/g的特性粘度并由以下组分组成:

- a) 71.3 %重量的丙烯酸,作为具有羧基官能团的阴离子单体;
- b) 28.7 %重量的丙烯酸丁酯,作为具有丙烯酸酯官能团的单体。

据此细化的白垩的水悬浮液具有下列特性:

- Champagne白垩的浓度: 58.8 %;
- 在10 rpm下的Brookfield™粘度= 125 mPas;
- 在100 rpm下的Brookfield™粘度= 70 mPas;
- 不超过2 μ m的%颗粒 = 91.3 %;
- 不超过1 μ m的%颗粒 = 62 %;
- BET比表面积等于6.5 m²/g, 根据ISO标准9277所测定。

在实施例不同试验的结果的考察说明了根据本发明的共聚物当它们的分子量与5 ml/g - 20 ml/g, 优选7 ml/g - 15 ml/g的特性粘度(根据以上所述的方法(A)测量)对应时作为研磨助剂的使用。

实施例3

这一实施例的目的是为了说明根据本发明的聚集颗粒能够再分散于热塑性树脂中，尤其在PVC树脂中。

为此，在前面试验中的每一种悬浮液通过使用由Saemi (Italy)销售的粉碎机以重组颗粒形式进行干燥，混合物是用80重量份的PVC配制料和20重量份的矿物填料制成以便以重组颗粒的形式进行试验。

所用的PVC配制料含有下面组分，对于100份的由European Vinyls Corp.(Italy)以Evipol SH 6530商品名销售的PVC树脂：

- 1.5份的硫酸铅(III)；
- 1.3份的硬脂酸铅(II)；
- 0.6份的硬脂酸钙；
- 0.05份的由Clariant GmbH销售的E蜡。

制备混合物和然后通过使用装有没有混合组件的双螺杆型挤出机的RheomexTM(从Haake获得的编号557-2211)来挤出，采用以下机器参数：

- 螺杆的转速：30 rpm；
- 挤出区段1的温度：160℃；
- 挤出区段2的温度：170℃；
- 挤出区段3的温度：180℃；
- 挤出机头1的温度：180℃；

其中进料斗由水的循环和螺杆的手动进料来冷却。

然后在出口的挤出物是由具有120的“拉制机(drawing bench)”指数的压延机引导的40 mm宽的扁平样条(strip)。

如果在20 cm长度的样条上发现少于3个直径超过0.2 mm的聚集体，则重组颗粒的分散被认为是良好的。如果在20 cm中出现了至少3个这一直径的聚集体，它被认为是差的。

所获得的不同的试验和结果是：

试验No.10

这一试验说明了现有技术并使用由特性粘度为8 ml/g的丙烯酸均

聚物所获得的碳酸钙悬浮液。

在20 cm的样条上出现了无数量的直径超过0.2 mm的聚集体。

也能够发现表面的差外观。分散作用被认为是差的。

试验No.11:

这一试验说明了本发明和使用从试验No.3中的水悬浮液重组的颗粒。

在20 cm的样条(strip)上没有发现聚集体。分散作用被认为是良好的。

试验No.12:

这一试验说明了本发明和使用从试验No.4中的水悬浮液重组的颗粒。

在20 cm的样条上没有发现聚集体。分散作用被认为是良好的。

试验No.13:

这一试验说明了本发明和使用从试验No.5中的水悬浮液重组的颗粒。

在20 cm的样条上没有发现聚集体。分散作用被认为是良好的。

试验No.14:

这一试验说明了本发明和使用从试验No.6中的水悬浮液重组的颗粒。

在20 cm的样条上没有发现聚集体。分散作用被认为是良好的。

试验No.15:

这一试验说明了本发明和使用从试验No.7中的水悬浮液重组的颗粒。

在20 cm的样条上没有发现聚集体。分散作用被认为是良好的。

试验No.16:

这一试验说明了本发明和使用从试验No.8中的水悬浮液重组的颗粒。

在20 cm的样条上没有发现聚集体。分散作用被认为是良好的。

试验No.17:

这一试验说明了本发明和使用从试验No.9中的水悬浮液重组的颗粒。

在20 cm的样条上没有发现聚集体。分散作用被认为是良好的。

实施例的不同试验的结果的仔细考察已表明，根据本发明的聚集颗粒能够可再分散于热塑性树脂中和尤其在PVC树脂中。

实施例4

这一实施例的目的是为了说明用含有根据本发明的重组矿物填料的颗粒的PVC树脂所获得的机械性能。

下列试验是为了这一目的来进行。

试验No. 18:

这一对照试验使用15 pcr的已用工业质量硬脂酸处理过的Champagne白垩。在处理之前，该白垩的BET比表面积是根据ISO标准9277所测定的 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，和该颗粒测定法应要求60 %的颗粒的直径不超过2微米，根据用SédigraphTM 5100型颗粒测量仪所测定。

通过制备由PVC配制料和试验矿物填料组成的混合物，来测定Charpy冲击强度。

所用的PVC配制料含有下面组分，对于100份的由European Vinyls Corp.(Italy)以Evipol SH 6530商品名销售的PVC树脂：

- 1.5份的硫酸铅(III);
- 1.3份的硬脂酸铅(II);
- 0.6份的硬脂酸钙;
- 0.05份的由Clariant GmbH销售的E蜡;
- 15份的试验矿物填料。

该混合物是在快速14升PapenmeierTM混合器中，在与25m/s的圆周速度对应的2,200 rpm的转速下，在首先5分钟中在100°C-105°C的温度下，和然后通过在与7 m/s的圆周速度对应的600 rpm下搅拌使温度降至50°C，来制造。

200 cm³的混合物然后被取出进行凝胶化。

这一凝胶化是在双机筒CollinTM混合器(机筒的直径等于150 mm

和该宽度等于400 mm)上,以约20 rpm - 24 rpm的机筒转速和设定在195°C下的线圈加热温度来进行。

一旦该凝胶化完成,获得了0.55 mm厚度的片。

板然后在压缩压机之下的模具中在10 kN下压制2分钟和在300 kN下压制3分钟,以便获得板,在板上样品被钻埋头孔。在23°C的抗冲击性是根据DIN标准53453测定的。

对于Charpy冲击强度所获得的值等于5.3 kJ/m²。

试验No.19:

在说明本发明的这一试验中,具有根据ISO标准9277所测定的2.2 m²/g的BET比表面积 Champagne 白垩,和其粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的32.5 %的该颗粒的直径不超过2微米,首先通过引入0.2 %(按干重)(相对于白垩的干重)的在试验No.7中所用的聚合物,根据与在实施例2中所用相同的程序进行研磨。

据此细化的白垩的水悬浮液具有60 %的按白垩的干重计的浓度,根据ISO标准9277所测定的5.0 m²/g的BET比表面积,和粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的60.0%的颗粒的直径不超过2微米。

然后,0.2 %(干重)(相对于白垩的干重)的同样聚合物,以及1 %(干重)(相对于白垩的干重)的具有50 %干燥物质的硬脂酸钙的水悬浮液被添加进去。

在介质均化5分钟后,该悬浮液用由Sacmi(意大利)销售的柳叶刀粉碎机(lance pulveriser)以重组颗粒的形式进行干燥。使用与在试验No.18中所用相同的程序来测量Charpy冲击强度。

所获得的Charpy冲击强度值等于6.4 kJ/m²。

试验No.20

在说明本发明的这一试验中,具有根据ISO标准9277所测定的2.2 m²/g的BET比表面积 Champagne 白垩,和其粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的32.5 %的该颗粒的直径不超过2微米,首先通过引入0.2 %(按干重)(相对于白垩的干重)的在试验

No.7中所用的聚合物，根据与在实施例2中所用相同的程序进行研磨。

据此细化的白垩的水悬浮液具有60 %的按白垩的干重计的浓度，根据ISO标准9277所测定的 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积，和粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的60.0%的颗粒的直径不超过2微米。

然后，0.4 % (干重) (相对于白垩的干重) 的同样聚合物，以及1 % (干重) (相对于白垩的干重) 的具有50 %干燥物质的硬脂酸钙的水悬浮液被添加进去。

在介质均化5分钟后，该悬浮液用由Sacmi(意大利)销售的柳叶刀粉碎机以重组颗粒的形式进行干燥。使用与在试验No.18中所用相同的程序来测量Charpy冲击强度。

所获得的Charpy冲击强度值等于 6.3 kJ/m^2 。

试验No.21:

在这一对照试验中，在处理之前具有根据ISO标准9277所测定的 $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的Champagne白垩，其粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的90 %的该颗粒的直径不超过2微米，通过使用与在试验No.18中所用相同的程序来测定Charpy冲击强度。

所获得的Charpy冲击强度值等于 5.8 kJ/m^2 。

试验No.22:

在说明本发明的这一试验中，具有根据ISO标准9277所测定的 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的Champagne白垩，其粒度分析根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的32.5 %的该颗粒的直径不超过2微米，首先通过引入0.4 % (按干重) (相对于白垩的干重) 的在试验No.7中所用的聚合物，根据与在实施例2中所用相同的程序进行研磨。

据此细化的白垩的水悬浮液具有50 %的按白垩的干重计的浓度，根据ISO标准9277所测定的 $8.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积，和粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的90.0%的颗粒的直径不超过2微米。

然后, 添加0.2 %(干重) (对于白垩的干重) 的同样聚合物。

在介质均化5分钟后, 该悬浮液用由Sacmi(意大利)销售的柳叶刀粉碎机以重组颗粒的形式进行干燥。使用与在试验No.18中所用相同的程序来测量Charpy冲击强度。

所获得的Charpy冲击强度值等于6.8 kJ/m²。

试验No.23

在说明本发明的这一试验中, 具有根据ISO标准9277所测定的2.2 m²/g的BET比表面积 of Champagne白垩, 其粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的32.5 %的该颗粒的直径不超过2微米, 首先通过引入0.4 %(按干重)(相对于白垩的干重)的在试验No.7中所用的聚合物, 根据与在实施例2中所用相同的程序进行研磨。

据此细化的白垩的水悬浮液具有50 %的按白垩的干重计的浓度, 根据ISO标准9277所测定的8.6 m²/g的BET比表面积, 和粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的90.0%的颗粒的直径不超过2微米。

然后, 添加0.4 %(干重) (对于白垩的干重) 的同样聚合物。

在介质均化5分钟后, 该悬浮液用由Sacmi(意大利)销售的柳叶刀粉碎机以重组颗粒的形式进行干燥。使用与在试验No.18中所用相同的程序来测量Charpy冲击强度。

所获得的Charpy冲击强度值等于6.6 kJ/m²。

试验No.24

在说明本发明的这一试验中, 具有根据ISO标准9277所测定的2.2 m²/g的BET比表面积 of Champagne白垩, 其粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的32.5 %的该颗粒的直径不超过2微米, 首先通过引入0.4 %(按干重)(相对于白垩的干重)的在试验No.7中所用的聚合物, 根据与在实施例2中所用相同的程序进行研磨。

据此细化的白垩的水悬浮液具有50 %的按白垩的干重计的浓度, 根据ISO标准9277所测定的8.6 m²/g的BET比表面积, 和粒度分析为根据用Sédigraph™ 5100型颗粒测量仪所测定的90.0%的颗粒的直径不

超过2微米。

然后，添加0.6 % (干重) (对于白垩的干重) 的同样聚合物。

在介质均化5分钟后，该悬浮液用由Sacmi(意大利)销售的柳叶刀粉碎机以重组颗粒的形式进行干燥。使用与在试验No.18中所用相同的程序来测量Charpy冲击强度。

所获得的Charpy冲击强度值等于7.0 kJ/m²。

在实施例中的不同试验中所获得的结果表明，含有根据本发明的矿物填料的重组颗粒的PVC树脂具有比现有技术的对照树脂更高的耐Charpy冲击性能。这提供了重组颗粒在聚合物基质中的完美分散。

实施例5

这一实施例的目的是为了说明根据本发明的聚集颗粒可再分散于聚烯烃树脂中，尤其在聚乙烯树脂中。

为此，在使用由Sacmi(Italy)销售的喷枪来干燥呈现重组颗粒形式的下列试验悬浮液No. 25 - 27中的每一种之后，用0.15份的由Ciba-Geigy以商品名IrganoxTM 1010销售的热稳定剂，50重量份的由Dow以DowlexTM SC 2107商品名销售的低密度聚乙烯树脂(LLDPE)和50重量份的以重组颗粒形式的所要试验的矿物填料来制备混合物。

这一混合物借助于装有双螺杆挤出机的BussTM PR 46来制备，然后达到在上述聚乙烯树脂中25%的填充水平并挤出到具有下列参数的实验室单螺杆上：

- 螺杆转速：80 rpm；
- 挤出区段1的温度：180℃；
- 挤出区段2的温度：190℃；
- 挤出区段3 - 9的温度：200℃。

如果在20 cm长度的膜上没有发现直径为0.2 mm或更大的聚集体，则重组颗粒的分散被认为是良好的。如果在20 cm之前出现了至少一个这一直径的聚集体，它被认为是差的。

申请人认为在聚乙烯树脂中的这一分散试验是在前面列举的PVC树脂中的分散试验的等同物，旨在说明根据本发明的聚集颗粒可再分

散于聚烯烃树脂中和尤其分散于聚乙烯树脂中。

各种试验和所获得的结果是：

试验No.25:

用于说明本发明的这一试验使用具有根据ISO标准9277所测定的 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的水悬液，它的干燥物质浓度是35%，在100 rpm下具有225 mPa.s的Brookfield™粘度，和它的粒度分析为50%的颗粒具有通过使用Sédigraph™ 5100颗粒测量仪所测定的低于 $2\mu\text{m}$ 的直径和0.5%(干重)的共聚物被碳酸钠中和到80摩尔%并由以下组分组成：

- a) 4.0wt%的丙烯酸，作为具有羧基官能团的单体；
 - b) 96.0wt%的甲基丙烯酸甲酯，为具有丙烯酸酯官能团的单体。
- 根据上述标准，在LLDPE聚乙烯中的分散作用是良好的。

试验No.26:

用于说明本发明的这一试验使用具有根据ISO标准9277所测定的 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的水悬液，它的干燥物质浓度是30%，在100 rpm下具有166 mPa.s的Brookfield™粘度，和它的粒度分析为50%的颗粒具有通过使用Sédigraph™ 5100颗粒测量仪所测定的低于 $2\mu\text{m}$ 的直径和0.8%(干重)的共聚物被碳酸钠中和到80摩尔%并由以下组分组成：

- a) 4.0wt%的丙烯酸，作为具有羧基官能团的单体；
 - b) 96.0wt%的甲基丙烯酸甲酯，为具有丙烯酸酯官能团的单体。
- 根据上述标准，在LLDPE聚乙烯中的分散作用是良好的。

实施例的不同试验的结果的仔细考察已表明，根据本发明的聚集颗粒能够可再分散于热塑性树脂中和尤其在聚乙烯树脂中。

实施例6

这一实施例包括揭示用于不同矿物填料的粘结剂的降低粘度的性能并确定根据本发明的聚集颗粒可再分散在热塑性树脂中和尤其在PVC树脂中。

为此目的，对于针对所要试验的矿物填料的水悬液进行的下列

试验中的每一个，在粘结剂的添加之前和之后测定悬浮液的Brookfield™粘度。这里使用与实施例1中相同的设备和根据与它相同的程序来测量Brookfield™粘度。

在这些Brookfield™粘度测量已经进行之后，根据用于实施例3中相同的程序和使用与实施例3中相同的设备，由所获得的聚集颗粒在PVC树脂中的分散作用来进行再分散试验。

这些各种测量是对于下面的试验来进行的：

试验No.27:

用于说明本发明的这一试验使用具有根据ISO标准9277所测定的 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积 of 方解石的水悬浮液，它的干燥物质浓度是64%和它的粒度分析为25%的颗粒具有通过使用Cilas™ 920颗粒测量仪所测定的低于 $2\mu\text{m}$ 的直径，和10.0%(干重)的共聚物被氨中和到100摩尔%，具有根据上述方法(A)测量的 8.1 ml/g 的特性粘度并由以下组分组成：

- a) 30.0wt%的丙烯酸，作为具有羧基官能团的单体；
- b) 70.0wt%的丙烯酸乙酯，为具有丙烯酸酯官能团的单体。

根据上述程序所获得的Brookfield™粘度值是：

在添加粘结剂之前： - 在10 rpm下的Brookfield™粘度 = 1712 mPa.s

- 在100 rpm下的Brookfield™粘度 = 298 mPa.s

在添加粘结剂之后： - 在10 rpm下的Brookfield™粘度 = 32 mPa.s

- 在100 rpm下的Brookfield™粘度 = 58 mPa.s

根据上述标准，在PVC中的分散作用是良好的。

试验No.28:

用于说明本发明的这一试验使用具有根据ISO标准9277所测定的 $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的大理石的水悬浮液，它的干燥物质浓度是55%和它的粒度分析为40%的颗粒具有通过使用Malvem

Mastersizer™ X颗粒测量仪所测定的低于 $2\mu\text{m}$ 的直径, 和1.0%(干重)的共聚物被氨中和到100摩尔%, 具有根据上述方法(A)测量的8.1 ml/g的特性粘度并由以下组分组成:

- a) 30.0wt%的丙烯酸, 作为具有羧基官能团的单体;
- b) 70.0wt%的丙烯酸乙酯, 为具有丙烯酸酯官能团的单体。

根据上述程序所获得的Brookfield™粘度值是:

在添加粘结剂之前: - 在10 rpm下的Brookfield™粘度= 8352 mPa.s
- 在100 rpm下的Brookfield™粘度= 1350 mPa.s

在添加粘结剂之后: - 在10 rpm下的Brookfield™粘度= 96 mPa.s
- 在100 rpm下的Brookfield™粘度= 70 mPa.s

根据上述标准, 在PVC中的分散作用是良好的。

试验No.29:

用于说明本发明的这一试验使用具有根据ISO标准9277所测定的 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积 of 的沉淀碳酸钙的水悬浮液, 它的干燥物质浓度是55%和它的中值粒径是由渗透性测定的 $0.18\mu\text{m}$, 和1.0%(干重)的共聚物被氨中和到100摩尔%, 具有根据上述方法(A)测量的8.1 ml/g的特性粘度并由以下组分组成:

- a) 30.0wt%的丙烯酸, 作为具有羧基官能团的单体;
- b) 70.0wt%的丙烯酸乙酯, 为具有丙烯酸酯官能团的单体。

根据上述程序所获得的Brookfield™粘度值是:

在添加该粘结剂之前: -在10 rpm下的Brookfield™粘度 = 3744 mPa.s

-在100 rpm下的Brookfield™粘度= 1434 mPa.s

在添加该粘结剂后: -在10 rpm下的Brookfield™粘度 = 32 mPa.s
-在100 rpm下的Brookfield™粘度= 12.8 mPa.s

根据上述标准，在PVC中的分散作用是良好的。

试验No.30:

用于说明本发明的这一试验使用滑石的水悬浮液，它的干燥物质浓度等于43%和它的21%的颗粒具有通过使用SédigraphTM 5100颗粒测量仪所测定的低于2 μ m的直径，和1.0%(干重)的共聚物被氨中和到100摩尔%，具有根据上述方法(A)测量的8.1 ml/g的特性粘度并由以下组分组成：

- a) 30.0wt%的丙烯酸，作为具有羧基官能团的单体；
- b) 70.0wt%的丙烯酸乙酯，为具有丙烯酸酯官能团的单体。

根据上述程序所获得的BrookfieldTM粘度值是：

在添加该粘结剂之前：-在10 rpm下的BrookfieldTM粘度 = 9152
mPa.s

-在100 rpm下的BrookfieldTM粘度 = 2122
mPa.s

在添加该粘结剂后：-在10 rpm下的BrookfieldTM粘度 = 160
mPa.s

-在100 rpm下的BrookfieldTM粘度 = 233
mPa.s

根据上述标准，在PVC中的分散作用是良好的。

试验No.31:

用于说明本发明的这一试验使用具有根据ISO标准9277所测定的15 m²/g的BET比表面积的法解石的水悬浮液，它的干燥物质浓度是50%和它的颗粒测定法要求80%的颗粒具有通过使用SédigraphTM 5100颗粒测量仪所测定的低于1 μ m的直径，和1.0%(干重)的共聚物被氨中和到100摩尔%，具有根据上述方法(A)测量的8.1 ml/g的特性粘度并由以下组分组成：

- a) 30.0wt%的丙烯酸，作为具有羧基官能团的单体；
- b) 70.0wt%的丙烯酸乙酯，为具有丙烯酸酯官能团的单体。

根据上述程序所获得的BrookfieldTM粘度值是：

在添加该粘结剂之前：-在10 rpm下的Brookfield™粘度 = 9000 mPa.s

-在100 rpm下的Brookfield™粘度 = 3000 mPa.s

在添加该粘结剂后：-在10 rpm下的Brookfield™粘度 = 750 mPa.s

-在100 rpm下的Brookfield™粘度 = 500 mPa.s

根据上述标准，在PVC中的分散作用是良好的。

在实施例中各种试验的结果的考察说明了根据本发明的共聚物当它们的分子量与5 ml/g - 20 ml/g，优选7 ml/g - 15 ml/g的特性粘度(根据以上所述的方法(A)测量)对应时作为降低粘度的试剂的使用。

实施例7

这一实施例包括揭示用于矿物填料的混合物中的粘结剂的流变改性性能并确定根据本发明的聚集颗粒可再分散在热塑性树脂中和尤其在聚丙烯树脂中。

因此，对于针对所要试验的矿物填料的水悬浮液进行的下列试验，在粘结剂的添加之前和之后测定悬浮液的Brookfield™粘度。这里使用与实施例1中相同的设备和根据与它相同的程序来测量Brookfield™粘度。

在这些Brookfield™粘度测量已经进行之后，根据如下所述的方法，由所获得的聚集颗粒在聚丙烯树脂中的分散作用来进行再分散试验。

在重组颗粒形式的下一试验No.32的悬浮液利用由Sacmi(Italy)销售的喷枪的干燥之后，用80重量份的由Atofina以商品名Atofina PPH 3060销售的聚丙烯树脂和20重量份的以重组颗粒形式的所要试验的矿物填料制备混合物。

所制备的这一混合物然后使用装有30 mm直径双螺杆挤出机的Buss™ PR46-11D，以下列机器参数进行挤出：

- 螺杆转速: 80 rpm;
- 挤出区段1的温度: 175°C;
- 挤出区段2的温度: 190°C。

输出的挤出物然后通过使用Collin装置由10公吨的压缩作用被转变成膜。

如果在20 cm长度的膜上没有发现直径为0.2 mm或更大的聚集体,则重组颗粒的分散被认为是良好的。如果在20 cm之前出现了至少一个这一直径的聚集体,它被认为是差的。

申请人认为在聚丙烯树脂中的这一分散试验是在前面例举的PVC树脂中的分散试验的等同物,旨在说明根据本发明的聚集颗粒可再分散于聚烯烃树脂中和尤其分散于聚丙烯树脂中。

这些各种测量是对于下面的试验来进行的。

试验No.32:

用于说明本发明的这一试验使用滑石和碳酸钙按50/50重量比的混合物的水悬浮液,其中滑石具有根据ISO标准9277所测定的 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积,和粒度分析为41%的该颗粒具有使用Sédigraph™ 5100颗粒测量仪所测定的低于 $2\mu\text{m}$ 的直径,和碳酸钙具有根据ISO标准9277所测定的 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积,和粒度分析为65%的该颗粒具有使用Sédigraph™ 5100颗粒测量仪所测定的低于 $2\mu\text{m}$ 的直径。这一悬浮液具有20%的干燥物质浓度和粒度分析为60%的颗粒具有通过使用Sédigraph™ 5100颗粒测量仪所测定的低于 $2\mu\text{m}$ 的直径,和1.0%(干重)的共聚物被氨中和到100摩尔%,具有根据上述方法(A)测量的 8.1 ml/g 的特性粘度并由以下组分组成:

- a) 30.0wt%的丙烯酸,作为具有羧基官能团的单体;
- b) 70.0wt%的丙烯酸乙酯,为具有丙烯酸酯官能团的单体。

由上述程序获得的在100 rpm下的Brookfield™粘度值是,在添加粘结剂之前,等于695 mPa.s和在添加粘结剂之后,等于25 mPa.s。

根据上述标准,在聚丙烯中的分散作用是良好的。