

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01815280.5

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100360606C

[22] 申请日 2001.9.7 [21] 申请号 01815280.5

[30] 优先权

[32] 2000.9.7 [33] US [31] 60/230,659

[86] 国际申请 PCT/GB2001/004025 2001.9.7

[87] 国际公布 WO2002/020660 英 2002.3.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.7

[73] 专利权人 西洋化学公司

地址 美国德克萨斯州

[72] 发明人 M·T·莫兰 T·E·摩西

S·R·克兰西

[56] 参考文献

WO9725373A 1997.7.17

GB1385752A 1975.2.26

JP49081469A 1974.8.6

审查员 闫 宇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 庞立志

权利要求书 5 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

聚氯乙烯树脂、制备方法及其在生产增白聚
氯乙烯泡沫中的应用

[57] 摘要

聚氯乙烯树脂组合物、制备方法及其在增加成
品聚氯乙烯泡沫白度中的应用。该树脂组合物含有
硫化合物,选自磺酸衍生物、亚磺酸衍生物和巯基
乙酸钠盐,且任选地含有水溶性盐和/或叔丁基过氧
化氢。

1. 生产增白聚氯乙烯泡沫的方法，该方法包含下列步骤：在含干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂的增塑溶胶中，相对于每 100 重量份所述干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂，加入 0.01-5 重量份的至少一种第一添加剂，且任选地加入至少一种第二添加剂，然后加热该增塑溶胶，使之膨胀为增白聚氯乙烯泡沫，所述第一添加剂选自下列：结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物，其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含一个或多个羟基、羧基形式的其它官能团，以及其中 M 选自氢和单价金属；结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物，其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含羟基、羧基形式的其它官能团，以及其中 M 选自氢和单价金属；以及巯基乙酸钠盐，所述第二添加剂选自下列：至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐和叔丁基过氧化氢。

2. 权利要求 1 的方法，其中增塑溶胶含占增塑溶胶重量 15-75 重量 % 的干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂包含平均颗粒直径为 $0.1-10\mu m$ 的树脂颗粒。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述至少一种第一添加剂选自下列：甲烷合次硫酸钠、甲醛合次硫酸钠、甲醛合亚硫酸氢钠、甲苯合次硫酸钠、丙酮合亚硫酸氢钠、甲烷合亚硫酸氢钠和巯基乙酸钠盐。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其中存在第二添加剂。

6. 权利要求 5 的方法，其中增塑溶胶含相对于每 100 重量份所述颗粒状聚氯乙烯分散树脂至少 0.001 重量份的所述至少一种第二添加剂。

7. 权利要求 5 的方法，其中所述添加剂是至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述至少一种水溶性金属盐是钠、钾、钙、锌、锡、镍或钴的水溶性盐。

9. 权利要求 7 的方法，其中至少一种水溶性金属盐是氯化物、氯酸盐、氢氧化物、硝酸盐、硼酸盐、碘酸盐、硫代硫酸盐或硫酸盐。

10. 权利要求 5 的方法，其中所述至少一种第二添加剂是叔丁基过氧化氢。

11. 前述权利要求 1 或 2 的方法，其中所述第一和第二添加剂之一

或两者都加至生产干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂的聚合配方中。

12. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述第一和第二添加剂之一或两者都加至生产干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂的聚氯乙烯胶乳中。

13. 生产增白聚氯乙烯泡沫的方法，该方法包含下列步骤：在含干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂和干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂的增塑溶胶中，相对于每 100 重量份所述干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂，加入 0.01-5 重量份的至少一种第一添加剂，且任选地加入至少一种第二添加剂，然后加热该增塑溶胶，使之膨胀为增白聚氯乙烯泡沫，所述第一添加剂选自下列：结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物，其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含一个或多个羟基、羧基形式的其它官能团，以及其中 M 选自氢和单价金属；结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物，其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含羟基、羧基形式的其它官能团，以及其中 M 选自氢和单价金属；以及巯基乙酸钠盐，所述第二添加剂选自下列：至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐和叔丁基过氧化氢。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂包含平均颗粒直径为 $20-40\mu m$ 的树脂颗粒。

15. 权利要求 13 或 14 的方法，其中所述干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂在增塑溶胶中的存在量最多为该增塑溶胶中干燥颗粒状聚氯乙烯树脂的 50 重量%。

16. 权利要求 13 或 14 的方法，其中存在所述的至少一种第二添加剂。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述增塑溶胶含相对于每 100 重量份所述干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂为至少 0.001 重量份的所述第二添加剂。

18. 权利要求 13 或 14 的方法，其中所述第一与第二添加剂之一或两者都加至生产干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂的聚合配方中。

19. 权利要求 13 或 14 的方法，其中所述第一与第二添加剂之一或两者都加至生产干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂的聚氯乙烯浆液中。

20. 权利要求 1 或 2 的方法，其中将增塑溶胶加热到 $180^{\circ}C-210^{\circ}C$ 的温度，使增塑溶胶膨胀成增白聚氯乙烯泡沫。

21. 权利要求 13 或 14 的方法，其中将增塑溶胶加热到 $180^{\circ}C-210$

℃的温度，使增塑溶胶膨胀成增白聚氯乙烯泡沫。

22. 用于生产增白聚氯乙烯泡沫的干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂，它包含氯乙烯聚合物和相对于每 100 重量份所述干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂 0.01-5 重量份的至少一种第一添加剂，且任选地含有至少一种第二添加剂，所述第一添加剂选自下列：结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物，其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含一个或多个羟基、羧基形式的其它官能团，以及其中 M 选自氢和单价金属；结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物，其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含羟基、羧基形式的其它官能团，以及其中 M 选自氢和单价金属；以及巯基乙酸钠盐，所述第二添加剂选自下列：至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐和叔丁基过氧化氢。

23. 按照权利要求 22 的干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂，其中所述树脂包含平均颗粒直径为 $0.1-10\ \mu m$ 的树脂颗粒。

24. 按照权利要求 22 或 23 的干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂，其中所述至少一种第一添加剂选自下列：甲烷合次硫酸钠、甲醛合次硫酸钠、甲醛合亚硫酸氢钠、甲苯合次硫酸钠、丙酮合亚硫酸氢钠、甲烷合亚硫酸氢钠和巯基乙酸钠盐。

25. 按照权利要求 22 或 23 的干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂，其中存在所述至少一种第二添加剂。

26. 按照权利要求 25 的干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂，其中所述树脂含相对于每 100 重量份所述干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂至少为 0.001 重量份的所述至少一种第二添加剂。

27. 按照权利要求 25 的干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂，其中所述至少一种第二添加剂是至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐。

28. 按照权利要求 27 的干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂，其中所述至少一种水溶性金属盐是钠、钾、钙、锌、锡、镍或钴的水溶性盐。

29. 按照权利要求 27 的干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂，其中所述至少一种水溶性金属盐是氯化物、氯酸盐、氢氧化物、硝酸盐、硼酸盐、碘酸盐、硫代硫酸盐或硫酸盐。

30. 按照权利要求 25 的干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂，其中所述至

少一种第二添加剂是叔丁基过氧化氢。

31. 用于生产增白聚氯乙烯泡沫的含干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂的增塑溶胶中所用的干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂, 所述干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂包含氯乙烯聚合物和相对于每 100 重量份所述干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂为 0.01-5 重量份的至少一种第一添加剂, 且任选地包含至少一种第二添加剂, 所述第一添加剂选自下列: 结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物, 其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含一个或多个羟基、羧基形式的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属; 结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物, 其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含羟基、羧基形式的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属; 以及巯基乙酸钠盐, 所述第二添加剂选自下列: 至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐和叔丁基过氧化氢。

32. 按照权利要求 31 的干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂, 其中所述树脂包含平均颗粒直径为 20-40 μm 的树脂颗粒。

33. 按照权利要求 31 或 32 的颗粒状聚氯乙烯共混树脂, 其中所述至少一种第一添加剂选自下列: 甲烷合次硫酸钠、甲醛合次硫酸氢钠、甲醛合亚硫酸氢钠、甲苯合次硫酸钠、丙酮合亚硫酸氢钠、甲烷合亚硫酸氢钠和巯基乙酸钠盐。

34. 按照权利要求 31 或 32 中任何一项的干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂, 其中存在所述的至少一种第二添加剂。

35. 按照权利要求 34 的干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂, 其中所述树脂含相对于每 100 重量份所述干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂为至少 0.001 重量份的所述第二添加剂。

36. 按照权利要求 35 的干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂, 其中所述第二添加剂是至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐。

37. 按照权利要求 36 的干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂, 其中所述至少一种水溶性金属盐是钠、钾、钙、锌、锡、镍或钴的水溶性盐。

38. 按照权利要求 36 的干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂, 其中所述水溶性金属盐是氯化物、氯酸盐、氢氧化物、硝酸盐、硼酸盐、碘酸盐、硫代硫酸盐或硫酸盐。

39. 按照权利要求 34 的干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂，其中所述至少一种第二添加剂是叔丁基过氧化氢。

40. 用于生产增白聚氯乙烯泡沫的增塑溶胶，它包含干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂和相对于每 100 重量份干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂 0.01-5 重量份的至少一种第一添加剂，且任选地含至少一种第二添加剂，所述第一添加剂选自下列：结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物，其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含羟基、羧基形式的其它官能团，以及其中 M 选自氢和单价金属；结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物，其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含羟基、羧基形式的其它官能团，以及其中 M 选自氢和单价金属；和巯基乙酸钠盐，所述第二添加剂选自下列：至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐和叔丁基过氧化氢。

41. 通过加热增塑溶胶生产的增白聚氯乙烯泡沫，增塑溶胶包含干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂和相对于每 100 重量份干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂 0.01-5 重量份的至少一种第一添加剂，且任选地含至少一种第二添加剂，所述第一添加剂选自下列：结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物，其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含一个或多个羟基、羧基形式的其它官能团，以及其中 M 选自氢和单价金属；结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物，其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含羟基、羧基形式的其它官能团，以及其中 M 选自氢和单价金属；以及巯基乙酸钠盐，所述第二添加剂选自下列：至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐和叔丁基过氧化氢。

聚氯乙烯树脂、制备方法及其在 生产增白聚氯乙烯泡沫中的应用

相关申请

本申请享有 2000 年 9 月 7 日申请的、Michael T.Moran, Thomas E.Moses 和 Sherry Rohn Clancy 的临时申请号 60/230,659 “泡沫应用性能特性增强的 PVC 树脂的生产方法”的权益并在此要求该申请的申请日。

发明领域

本发明涉及聚氯乙烯(PVC)分散与共混树脂组合物并涉及这类组合物的制备与在生产增白 PVC 泡沫中的用途。

发明背景

聚氯乙烯(PVC)泡沫加工常要求成品泡沫产品的白度很高而不牺牲加工性能如活化水平、泡孔结构、过发泡保护等等。加工中所用的 PVC 树脂是主要决定这些性能特性的组分之一。先前曾试图用添加剂如发泡剂、活化剂、颜料如二氧化钛等来控制所需要的特性。

显然非常希望实现改进的白度而不用或少用这类添加材料。

发明概述

按照本发明,生产增白 PVC 泡沫的方法是在含干燥颗粒状 PVC 分散树脂的增塑溶胶中加入:

(i)相对于每 100 重量份干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂为约 0.01-约 5 重量份的至少一种选自下列的添加剂:

a) 结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物,其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基,其也可含一个或多个诸如羟基、羧基之类的其它官能团,以及其中 M 选自氢和单价金属;

b) 结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物,其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基,其也可含一个或多个诸如羟基、羧基之类的其它官能团,以及其中 M 选自氢和单价金属;以及

c) 巯基乙酸钠盐; 且

(ii) 任选地加入至少一种选自下列的第二添加剂:

a) 至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐; 和

b) 叔丁基过氧化氢;

然后加热该增塑溶胶, 使之膨胀为增白聚氯乙烯泡沫。

本发明还包含生产增白 PVC 泡沫的方法: 在含干燥颗粒状 PVC 分散树脂和干燥颗粒状 PVC 共混树脂的增塑溶胶中加入:

(i) 相对于每 100 重量份干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂为约 0.01-约 5 重量份的至少一种选自下列的添加剂:

a) 结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物, 其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含一个或多个诸如羟基、羧基之类的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属;

b) 结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物, 其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含一个或多个诸如羟基、羧基之类的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属; 以及

c) 巯基乙酸钠盐; 且

(ii) 任选地加入至少一种选自下列的第二添加剂:

a) 至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐; 以及

b) 叔丁基过氧化氢;

然后加热该增塑溶胶, 使之膨胀为增白聚氯乙烯泡沫。

本发明还包含用来生产增白 PVC 泡沫的干燥颗粒状 PVC 分散树脂, 它包含氯乙烯聚合物和

(i) 相对于每 100 重量份干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂为约 0.01-约 5 重量份的至少一种选自下列的添加剂:

a) 结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物, 其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含一个或多个诸如羟基、羧基之类的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属;

b) 结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物, 其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含诸如羟基、羧基之类的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属;

c) 巯基乙酸钠盐; 且

(ii) 任选地含至少一种选自下列的第二添加剂:

a) 选自单价和二价碱金属、碱土金属和过渡金属水溶性盐的水溶性金属盐; 和

b) 叔丁基过氧化氢。

本发明还包括用于用来生产增白 PVC 泡沫的含干燥颗粒状 PVC 分散树脂和干燥颗粒状 PVC 共混树脂的增塑溶胶的干燥颗粒状 PVC 共混树脂, 所述干燥颗粒状 PVC 共混树脂包含氯乙烯聚合物和

(i) 相对于每 100 重量份干燥颗粒状聚氯乙烯共混树脂为约 0.01-约 5 重量份的至少一种选自下列的添加剂:

a) 结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物, 其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含一个或多个诸如羟基、羧基之类的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属;

b) 结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物, 其中 R 是一个含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含诸如羟基、羧基之类的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属;

c) 巯基乙酸钠盐; 且

(ii) 任选地包含至少一种选自下列的第二添加剂:

a) 至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐; 和

b) 叔丁基过氧化氢。

本发明还包括用来生产增白 PVC 泡沫的 PVC 增塑溶胶, 它包含干燥颗粒状 PVC 分散树脂和

(i) 相对于每 100 重量份干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂为约 0.01-约 5 重量份的至少一种选自下列的添加剂:

a) 结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物, 其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含一个或多个诸如羟基、羧基之类的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属;

b) 结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物, 其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含诸如羟基、羧基之类的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属;

c) 巯基乙酸钠盐; 且

(i i) 任选地包含至少一种选自下列的第二添加剂:

a) 至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐; 和

b) 叔丁基过氧化氢。

本发明还包括通过加热增塑溶胶生产的增白 PVC 泡沫, 所述增塑溶胶包含干燥颗粒状 PVC 分散树脂和

(i) 相对于每 100 重量份干燥颗粒状聚氯乙烯分散树脂为约 0.01-约 5 重量份的至少一种选自下列的添加剂:

a) 结构式为 $R-SO_3M$ 的磺酸衍生物, 其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含一个或多个诸如羟基、羧基之类的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属;

b) 结构式为 $R-SO_2M$ 的亚磺酸衍生物, 其中 R 是含 1-12 个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基, 其也可含诸如羟基、羧基之类的其它官能团, 以及其中 M 选自氢和单价金属; 以及

c) 巯基乙酸钠盐; 且

(i i) 任选地包含至少一种选自下列的第二添加剂:

a) 至少一种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的水溶性盐的水溶性金属盐; 和

b) 叔丁基过氧化氢。

优选实施方案描述

按照本发明, PVC 泡沫提高的泡沫特性可通过下述方法实现: 将至少一种选自磺酸衍生物、亚磺酸衍生物和巯基乙酸钠盐的硫化合物, 且任选地将至少一种水溶性金属盐和叔丁基过氧化氢, 直接或间接地加在 PVC 分散树脂聚合配方或乳胶的至少之一中, 或加在 PVC 共混树脂聚合配方或浆液中, 或加在含 PVC 分散树脂和任选地含 PVC 共混树脂的 PVC 增塑溶胶中, 然后加热该增塑溶胶以生产增白泡沫。术语“分散树脂”用来描述主要用以生产 PVC 增塑溶胶而通过乳液、微悬浮或 HYBRID 方法制成的任何 PVC 树脂。HYBRID 是 Occidental Chemical 公司对其 PVC 分散树脂聚合方法的注册商标。典型地增塑溶胶要加热到约 180-约 210℃ 的温度下维持约 0.75-约 1.75 分钟。

一般地说, 增塑溶胶含基于增塑溶胶组分总重量约 15-约 75 重量

%的PVC分散树脂。PVC分散树脂包含平均颗粒直径约0.1-约10 μm 的PVC树脂颗粒。增塑溶胶还可含PVC共混树脂。一般而言，PVC共混树脂包含平均颗粒直径约20-约40 μm 的PVC树脂颗粒，而且在增塑溶胶中的存在量最多为增塑溶胶中干燥PVC树脂的约50重量%。

按照本发明，硫化合物要单独使用或与水溶性金属盐和/或叔丁基过氧化氢组合使用。硫化合物选自下列：磺酸衍生物、亚磺酸衍生物和巯基乙酸钠盐。磺酸衍生物的结构式一般为 $\text{R-SO}_3\text{M}$ ，其中R是含1-12个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含一个或多个诸如羟基、羧基之类的其它官能团，以及其中M选自氢和单价金属。优选M选自氢、钠和钾。

亚磺酸衍生物的结构式一般为 $\text{R-SO}_2\text{M}$ ，其中R是含1-12个碳原子的烷基、烷芳基或芳烷基，其也可含一个或多个诸如羟基、羧基之类的其它官能团，以及其中M选自氢和单价金属。优选M选自氢、钠和钾。

巯基乙酸钠盐也是有效的。

上述硫化合物按照本发明单独使用时是有效的增白剂。这类硫化合物可加在生产PVC分散树脂或PVC共混树脂的聚合配方中，也可以作为后添加剂加在生产PVC分散树脂时的已聚合胶乳中或生产PVC共混树脂时的浆液中。硫化合物也可加在增塑溶胶中。在每一种情况下，硫化合物必须相当均匀地分布在整个材料中。硫化合物的加入量等于占生产PVC泡沫所用的增塑溶胶中100重量份干燥PVC分散树脂的约0.01-约5重量份。最佳结果在每100份干燥PVC分散树脂0.05-0.5份范围内获得。这取决于增塑溶胶中PVC分散树脂的用量。以这样的量加入这些硫化合物能增加由增塑溶胶生产的PVC泡沫的白度。

优选的硫化合物是甲烷合次硫酸钠，甲醛合次硫酸钠、甲醛合亚硫酸氢钠(bisulfite)、甲苯合次硫酸钠、丙酮合亚硫酸氢钠、甲烷合亚硫酸氢钠和巯基乙酸钠盐。

其中，优选甲烷合磺酸钠和甲醛合次硫酸钠。

至少一种水溶性金属盐一般是单价或二价碱金属、碱土金属或过渡金属的水溶性盐。优选金属是钠、钾、钙、锌、锡、镍或钴。一般地说，所述盐是氯化物、氯酸盐、氢氧化物、硝酸盐、硼酸盐、碘酸盐、硫代硫酸盐或硫酸盐，但也可以用其它盐，如果它们具有所需的

溶解度。术语“水溶性盐”是指盐在它所应用的PVC水分散体中溶解的能力。

金属盐和/或叔丁基过氧化氢可加在生产PVC分散树脂或PVC共混树脂的聚合配方中，也可以作为后添加剂加在生产PVC分散树脂时的已聚合胶乳中或生产PVC共混树脂时的浆液中。金属离子也可以油性形式加在增塑溶胶中。在每种情况下，盐必须相当均匀地分布在整个材料中。一般地说，金属盐和/或叔丁基过氧化氢的加入量占增塑溶胶中每100重量份干燥颗粒PVC分散树脂的至少约0.001重量份。优选金属盐和/或叔丁基过氧化氢的加入量占增塑溶胶中PVC分散树脂的约0.01-约0.1重量份。

金属盐的使用，当单独使用时，能在泡沫固化过程中有效地降低活化温度。将至少一种金属盐与硫化化合物组合使用能有效地协同改进颜色并降低生产PVC泡沫中所需的活化温度。

单独使用金属盐就已在泡沫活化温度上呈现出明显的改进，单独使用硫化化合物在泡沫白度上表现出显著提高。颜色和活化温度方面的改进将允许配方者用较少量的已知添加剂，如发泡剂、活化剂和二氧化钛。鉴于认为这类已知添加剂的用途是众所周知的，所以无需进一步讨论。

为获得最佳结果，最好将硫化化合物和金属盐或和/或叔丁基过氧化氢组合使用。组合使用这些添加剂显著而协同地增加白度和降低活化温度，这是在生产PVC泡沫中可实现的。在多种PVC发泡配方的试验中，观察到本发明的组合物和方法在所有情况下都能有效地改进活化温度和白度。在评价许多专利性PVC配方时，结果表明所有配方的改进都基本相同。用以下标准通用发泡配方也很易观察到这些结果：

	<u>重量份</u>
PVC 分散树脂	70
PVC 共混树脂	30
DOP (邻苯二甲酸二辛酯)	55
TiO ₂ (增白剂)	5
CaCO ₃	25
偶氮二酰胺 (N ₂ 释放剂、发泡剂)	2

氧化锌(活化剂)	0.05
Texanol 异丁酸酯	5

以 KODAFLEX TXIB 供应。KODAFLEX TXIB 是 Eastman Chemicals 公司 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯增塑剂的商品名。

值得注意的是,在通用发泡配方中,增塑溶胶中同时包括 PVC 分散树脂和 PVC 共混树脂。还要注意,还包括油(增塑剂),即邻苯二甲酸二辛酯。该配方是用来生产 PVC 泡沫生产中所用增塑溶胶的典型标准配方。

生产 PVC 分散树脂或 PVC 共混树脂时最好包括所需量的硫化合物和水溶性金属盐和/或叔丁基过氧化氢,从而使增塑溶胶中已加入的材料即硫化合物和金属盐或叔丁基过氧化氢按以上讨论的范围存在于增塑溶胶中。

采用含本发明加入材料的 PVC 分散树脂或 PVC 共混树脂来生产增塑溶胶显然导致增塑溶胶中存在所需量的加入材料。如以下实施例所述,PVC 分散树脂和 PVC 共混树脂用喷雾干燥法或类似工艺干燥。然后将所得树脂混合进增塑溶胶泡沫配方。

使用这些增塑溶胶会使生产的泡沫比不包括本发明添加剂的参照配方更白且能在更低的活化温度下生产。

本发明的效果示于以下实施例 1 的试验中。

实施例 1

在用专利性配方和通用发泡配方的试验中,PVC 分散胶乳用专利配方聚合而成。本发明的添加剂,或者加进聚合过程,或者加在聚合后的胶乳中。然后用喷雾干燥方法干燥该胶乳。然后将所得树脂混进增塑溶胶发泡配方中。用 10 密耳 Bird 棒将增塑溶胶流延(cast)在有机毡垫上。然后让该结构物(沉积的增塑溶胶)在 200℃凝胶化 10 秒钟。冷却后,用 10 密耳 Bird 棒在泡沫层顶上流延一层 PVC 增塑溶胶面涂。然后让整个结构物熔化 1 分钟-约 1 分 45 秒。

为比较起见给出表 1 中的数据,所用的固化时间为 1 分 30 秒。固化后,让样品冷却下来,并用 Hunter Associates, Reston, Virginia 提供的、配备有 DP-9000 比色计的 Hunter Color Quest Sphere II

测定所得泡沫的颜色。与不含本发明加入材料的相同配方进行比较。许多试验中都使用了专利性配方。因加入本发明的添加剂而造成的颜色改进在包括上述通用发泡配方在内的所有受测配方中都很明显。试验结果示于表 I。

表 1

相对于对照的改进						
金属	(1)	硫化合物	(1)	Δb	ΔY_{id}	
KCl	0.05	SMS	0.10	-3.5	-7.8	平均
KCl	0.02	SMS	0.10	-3.2	-7.2	
n/a	n/a	SMS	0.10	-3.1	-6.9	
CoCl ₂	0.09	SFS	0.10	-3.0	-6.3	
NiCl ₂	0.05	SFS	0.10	-2.4	-5.3	
CoCl ₂	0.05	SFS	0.10	-2.4	-5.2	
NaBO ₃	0.02	SFS	0.10	-2.4	-5.0	
NiCl ₂	0.03	SFS	0.10	-2.3	-5.1	
KCl	0.05	SFBS	0.10	-2.1	-4.8	平均
TBHP	0.02	SFS	0.20	-2.1	-4.6	平均
KIO ₃	0.02	SFS	0.10	-2.1	-4.4	
TBHP	0.04	SFS	0.10	-2.0	-4.5	
KOH	0.05	SFS	0.10	-2.0	-4.3	平均
KCl	0.05	SFS	0.10	-2.0	-4.3	平均
KCl	0.05	SFS	0.10	-2.0	-4.2	
NaClO ₃	0.02	SFS	0.10	-2.0	-4.1	

表 1(续)

KCl	0.05	SABS	0.10	-1.9	-4.1	
TBHP	0.04	SFS	0.20	-1.9	-4.0	
BaCl ₂	0.14	SFS	0.10	-1.7	-3.8	
n/a	n/a	SFS	0.20	-1.7	-3.8	
NaCl	0.05	SFS	0.10	-1.7	-3.6	
TBHP	0.02	SFS	0.10	-1.6	-3.5	平均
TBHP	0.01	SFS	0.10	-1.6	-3.3	
n/a	n/a	SFS	0.20	-1.5	-3.3	平均
H ₂ O ₂	0.02	SFS	0.10	-1.2	-2.7	
KOC(O)CH ₃	0.05	SF	0.10	-1.2	-2.6	
ZnCl ₂	0.05	SFS	0.10	-1.2	-2.4	
BaCl ₂	0.05	SFS	0.10	-1.1	-2.4	
CaCl ₂	0.05	SF	0.10	-1.1	-2.4	
K ₂ S ₂ O ₈	0.02	SFS	0.10	-1.0	-2.3	
SnCl ₂	0.05	SFS	0.10	-1.0	-2.2	
KCl	0.02	SMBS	0.10	-0.9	-1.9	
KCl	0.05	n/a	0.10	-0.7	-1.6	
KCl	0.05	NaO ₂ CCH ₂ SH	0.10	-0.6	-1.4	
KCl	0.05	Na ₂ SO ₃	0.10	-0.1	-0.4	

平均 - 几次试验的平均值

SMS - 甲烷合次硫酸钠

SFS - 甲醛合次硫酸钠

STS - 甲苯合次硫酸钠

SFBS - 甲醛合亚硫酸氢钠

TBHP - 叔丁基过氧化氢

SABS - 丙酮合亚硫酸氢钠

SMBS - 甲烷合亚硫酸氢钠

NaO₂CCH₂SH-巯基乙酸钠盐

(1) - 每 100 重量份干 PVC 树脂的份数

表 I 概括了各种添加剂对泡沫颜色的作用。表中给出了每种添加剂的用量并用 Δ 值表示颜色相对原料树脂的提高量。b 值和黄度指数 (Yid) 是泡沫黄度/白度的指示。该值越低, 则泡沫越不黄, 一般可接受的是, b 标度之差小于 0.5 和 Yid 标度之差小于 0.8 就是不显著。

作为使用金属盐的替代, 可单独使用叔丁基过氧化氢或与其它金属盐组合使用。

实施例 II

在泡沫固化期间还观察了活化速率。表 II 给出了代表性已处理树脂中的气体分解，其相对于未处理树脂进行过处理。表 II 给出了出现气体分解的气体分解峰。将会看到已处理树脂在较低温度下活化。

表 II

树脂	气体分解峰，未抑制(℃)
未处理	194.03
已处理	189.03

表 II 中的试验结果用已处理和未处理树脂泡沫配方的差示扫描量热法测定。已处理树脂的气体分解温度低于未处理树脂的。这说明活化较快。活化较快主要起因于金属离子或叔丁基过氧化氢。虽然提高的白度能受较快活化的影响，导致更完全的发泡剂分解，但申请者不认为这是本发明中提高白度的主要机理。试验的体系包括 PVC 共混树脂，它一般用来降低增塑溶胶的粘度。该共混树脂的加入量最多可以是增塑溶胶中干燥 PVC 树脂的约 50 重量%。一般而言，共混树脂颗粒包含平均粒度为约 20 - 约 40 μm 的树脂。试验方法是将添加剂体系加入共混配方。与相应的未处理共混树脂相比，这也导致增白和活化温度下降。该提高达不到向分散树脂中添加时的程度，但增白和活化效果是明显的。这说明可以将添加剂体系加入任何 PVC 树脂中以获得一定程度的增白和改进活化。再一次要强调的是两种添加剂组合在一起的效果使体系的增白程度最高。

实施例 III

表 III 给出了由加了添加剂制成的泡沫与未加添加剂但改变了其它配方参数制成的泡沫之间的白度差别。在所示试验中，在 PVC 聚合过程中加入氢氧化钾 / SFS (0.05/0.10)。用标准配方生产不含本发明添加剂的泡沫，同时用相同配方但氧化钛、偶氮二酰胺和氧化锌的用量减少了 33% 来试验用本发明添加剂所生产的泡沫。带本发明添加剂二氧化钛、偶氮二酰胺和氧化锌含量降低的树脂所形成的泡沫颜色优于标准配方泡沫，尽管其组分减少了。两种泡沫的发泡比相当。该现象对配方者具有特殊意义，如果这能因减少使用某些高成本添加剂成

分以至实现成本降低而实现制造出颜色优异的泡沫产品的话。

表 III

	b 颜色	Yid
泡沫配方中不用添加剂制成的树脂	5.79	10.6
泡沫配方中用添加剂而有减低量 TiO ₂ 、活化剂和发泡剂制成的树脂	4.62	8.56

为比较起见，试验了许多对改进泡沫颜色无效的材料。这些材料示于表 IV 中。

表 IV

AlCl ₃ /SFS
CuSO ₄ /SFS
KCl/HOCH ₂ CO ₂ H(甘醇酸)
KCl/Na ₂ SO ₄
KCl/S(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ (硫二甘醇)
KSCN
NaCl
NaClO ₃ (氯酸钠)/SFS
TBHP/CuSO ₄
TBHP/NaBH ₄ (氢硼化钠)
TBHP/Zn 金属, 有 CuSO ₄
ZnCl ₂
ZnSO ₄

在表 V 中列出了实际上使泡沫颜色变坏的材料

表 V

CuSO_4
MnCl_2/SFS
NaHCO_3
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (焦亚硫化钠), 有或没有 TBHP/SFS
TBHP/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (连二亚硫酸钠)
TBHP/ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (钼酸铵)
TBHP/Zn 金属
ZnCl_2

显然相信, 使用本发明的添加剂能有效地增白并降低增塑溶胶的活化温度。所得 PVC 泡沫具有改进的白度并代表一种改良产品, 相信它能以较低成本生产。

经如此描述本发明后, 要指出以上讨论的实施方案是示范性的而不是限制性的, 且在本发明范围内可以作许多变更和修改。基于以上对优选实施方案的描述, 对本领域的技术人员来说, 许多这类变更和修改都是显而易见且期望的。所以在经过如此描述本发明后, 我们要求以下权利: