

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 91/00

C08L 33/08

C08L 27/06



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99122817.0

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1215124C

[22] 申请日 1999.12.2 [21] 申请号 99122817.0

[30] 优先权

[32] 1998.12.8 [33] US [31] 60/111, 361

[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 R·G·哈密尔顿 C·A·克鲁兹

周春雄 S·M·利瓦克

审查员 高志纯

[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 黄淑辉

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 抗冲改性剂组合物及该组合物的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了可提高熔融加工塑料树脂的冲击强度并降低其粘度的组合物。本发明特别涉及了含有至少一种抗冲改性剂和至少一种矿物油以及非必需的最高 50 重量%的至少一种塑料树脂的抗冲改性剂组合物。介绍了这种抗冲改性剂组合物的制备方法，以及在抗冲改性剂生产过程中把至少一种油与至少一种抗冲改性剂混合的一般方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 抗冲改性剂组合物，含有至少一种选自丙烯酸系抗冲改性剂、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物抗冲改性剂、甲基丙烯酸酯/丁二烯共聚物抗冲改性剂、甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈共聚物抗冲改性剂、氯化聚乙烯抗冲改性剂、和乙烯/丙烯/二烯共聚物抗冲改性剂的抗冲改性剂、至少一种矿物油，还含有 0-50 重量%的一种或多种塑料树脂，其中矿物油与抗冲改性剂的重量比为 0.1:10 到 4:10。
2. 权利要求 1 的抗冲改性剂组合物，其中至少一种抗冲改性剂基于丙烯酸系的抗冲改性剂。
3. 权利要求 1 的抗冲改性剂组合物，其中至少一种矿物油选自于至少一种重矿物油或轻矿物油。
4. 权利要求 1 的抗冲改性剂组合物，其中一种或多种塑料树脂的量为 0 - 20 % 重量。
5. 权利要求 1 的抗冲改性剂组合物，还包括至少一种加工助剂。
6. 权利要求 1 的抗冲改性剂组合物的制备方法，包括混合以下物质：
 - a)至少一种基本上由丙烯酸系抗冲改性剂、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物抗冲改性剂、甲基丙烯酸酯/丁二烯共聚物抗冲改性剂、甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸酯/丙烯腈共聚物抗冲改性剂、氯化聚乙烯抗冲改性剂、和乙烯/丙烯/二烯共聚物抗冲改性剂组成的抗冲改性剂；
 - b)至少一种矿物油；和
 - c)0-50 重量%的一种或多种塑料树脂；其中矿物油与抗冲改性剂的比为 0.1:10 到 4:10。
7. 权利要求 6 的方法，其中至少一种抗冲改性剂以胶乳、乳液或干粉末的形式使用。
8. 抗冲改性塑料树脂的制备方法，包括把一种或多种另外的塑料树脂与权利要求 1 的抗冲改性剂组合物混合。
9. 权利要求 8 的方法，其中一种或多种另外的塑料树脂选自于聚卤乙烯、聚亚烷基对苯二酸酯聚合物、聚碳酸酯聚合物、聚亚烷基对苯二

酸酯/聚碳酸酯聚合物共混物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯聚合物、聚烯烃聚合物、混合聚烯烃聚合物共混物和聚酮聚合物中的一种或多种。

10. 由抗冲改性塑料树脂制造的制件，抗冲改性塑料树脂是通过权利要求 8 或 9 的方法制备的。

11. 把至少一种矿物油和至少一种选自丙烯酸系抗冲改性剂、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物抗冲改性剂、甲基丙烯酸酯/丁二烯共聚物抗冲改性剂、甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈共聚物抗冲改性剂、氯化聚乙烯抗冲改性剂、和乙烯/丙烯/二烯共聚物抗冲改性剂的抗冲改性剂混合的方法，包括通过以下步骤形成至少一种抗冲改性剂：a)把一种或多种第一单体和引发剂非必需地在含水表面活性剂溶液中混合；b)加热得到的混合物，使单体聚合；非必需地 c)把由步骤 b)得到的聚合产物与一种或多种第二单体、更多的引发剂和更多的表面活性剂混合，加热得到的混合物，生成胶乳；以及 d)分离得到的抗冲改性剂；其中把至少一种油加入到步骤 a)、b)、c)和 d)中的一个或多个步骤中形成的反应混合物中，且其中矿物油与抗冲改性剂的重量比为 0.1:10 到 4:10。

12. 权利要求 11 的方法，其中步骤 a)在含水表面活性剂溶液中混合，并且进行步骤 c)。

13. 抗冲改性剂组合物，包含至少一种甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯共聚物抗冲改性剂；非必需的一种或多种其它抗冲改进剂；至少一种矿物油并且还包含 0-50%重量一种或多种塑料树脂，且其中矿物油与抗冲改性剂的重量比为 0.1:10 到 4:10。

14. 权利要求 13 的抗冲改性剂组合物，其中一种或多种塑料树脂的量为 0-20%重量。

15. 权利要求 13 的抗冲改性剂组合物，还包括至少一种加工助剂。

抗冲改性剂组合物及该组合物的制备方法

本发明涉及抗冲改性剂组合物，该组合物可提高熔融加工塑料树脂的冲击强度性能并可降低其粘度。特别地，本发明的抗冲改性剂组合物可改善聚卤乙烯树脂复合物如聚氯乙烯的冲击和粘度性质。本发明还提供了这些抗冲改性剂组合物的制备方法。

塑料树脂可用于许多应用，如塑料片材，以及吹塑和挤塑制件如瓶子、容器和建筑材料。但是，由于其硬质特性，使模制制件易于破碎或开裂，由树脂制成的制件通常会有性能问题。为克服这些困难，众所周知，可把塑料树脂与添加剂材料如抗冲改性剂混合，以改进模制制件的冲击强度性能。

显著影响模制塑料树脂的效能的另一个重要性质是树脂在模制或加工温度下的粘度(下文称为“熔体粘度”)。为确保挤塑和吹塑压力足够低，以最大提高挤塑/模制设备的效率，十分有利的是，保持熔体粘度最小，同时确保保持模制制件的形状，不发生流挂。

尽管抗冲改性剂可提高冲击强度，另外的问题是它们导致树脂的流动性降低，即树脂的熔体粘度增大。R. D. Deanin 等人在《聚合物材料科学与工程》(1995 年第 75 卷 502 页)中注意到了这个问题。这篇期刊文章讲到，可通过加入少量(每百份树脂中加入约 5 份)的固体增塑剂如邻苯二甲酸二环己酯，克服粘度的问题。但是，尽管这些增塑剂可降低树脂的熔体粘度，但这是以增大塑料树脂的脆性或降低其冲击强度为代价的。

还有几个专利介绍了用常规抗冲改性剂与其它各种添加剂组合，提高塑料树脂的冲击强度性能。例如，美国专利第 5,780,549 号中介绍可通过首先在常规抗冲改性剂中吸收聚丁烯聚合物，形成改性抗冲改性剂，然后把此改性抗冲改性剂加入 PVC 中并以通常方法加工，提高 PVC 复合物的耐冲击性能。美国专利第 5,360,853 号中介绍把 PVC、

抗冲改性剂和聚硅氧烷混合，可得到耐冲击强度比只与抗冲改性剂混合的 PVC 树脂高的 PVC 树脂。同样，美国专利第 3,428,707 号中讲到可通过制备 PVC 和抗冲改性剂的共混物，然后把此共混物与聚硅氧烷混炼，提高 PVC/抗冲改性剂组合物的冲击强度。尽管这些现行技术文件介绍可通过加入聚丁烯和聚硅氧烷提高冲击强度，这些原料很昂贵，降低了塑料树脂的成本效果。

加拿大专利申请第 2,102,478 号中介绍可通过把聚氯乙烯树脂与抗冲改性剂和润滑剂体系混合，提高树脂的冲击强度，后者包含长链羧酸、羧酸的金属盐和矿物油。但是，把 PVC 和反应体系中的其它组分混合所用的方法，或反应组分的选择，或两者都有，既不能使熔融加工 PVC 的粘度有很大的降低，也不能使其冲击强度有很大的提高。

D. M. Detweiler 等人在塑料工程师协会技术年会所发表的期刊文章：论文 V19，第 647 页(1973 年)中介绍了抗冲改性剂与润滑剂相互作用的研究。通过把聚氯乙烯树脂、抗冲改性剂、稳定剂和润滑剂混合在一起，进行实验。结果表明加入润滑剂可改善 MBS 抗冲改性剂的性能，但他们对 PVC 树脂的熔体粘度显然影响很小。

最后，T. B. Zavarova 等人在聚合物科学 U. S. S. R. 第 22 卷，第 10 期，第 2395 - 2402 页，1980 年，发表的文章中讲到，可通过加入润滑剂如硬脂酸丁酯、甘油一蓖麻油酸酯、变压器油或 α -羟基异丁酸，提高含甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯(MBS)抗冲改性剂的 PVC 塑料树脂的冲击强度。但是，此文特别提到，硬脂酸丁酯对 PVC-MBS 组合物的熔体粘度没有影响。

因此，本发明的目的是提供抗冲改性剂组合物，可提高熔融加工塑料树脂的冲击强度性能，还可降低这些塑料树脂的熔体粘度。

于是，在第一个实施方案中，本发明提供了抗冲改性剂组合物，含有至少一种抗冲改性剂和至少一种矿物油，还含有组合物重量的 0-50% 的一种或多种塑料树脂。优选地，组合物含有组合物重量 0-20% 的一种或多种塑料树脂。

本发明还提供了制备上述抗冲改性剂组合物的方法，方法为把以

下物料混合:

- a) 至少一种抗冲改性剂;
- b) 至少一种矿物油; 和
- c) 组合物重量的 0-50% 的一种或多种塑料树脂。

至少一种抗冲改性剂可以以下形式使用 (i) 以胶乳或乳液形式, 可通过凝结或喷雾干燥, 分离得到的抗冲改性剂组合物; 或 (ii) 以干粉末的形式。

本发明还提供了上述抗冲改性剂组合物提高熔融加工塑料树脂的冲击强度并降低其粘度的应用。

可通过把一种或多种塑料树脂与上述的抗冲改性剂组合物混合, 制备抗冲改性的塑料树脂。

本发明的第二个实施方案中提供了制备抗冲改性的塑料树脂的方法, 方法包括把至少一种矿物油与至少一种抗冲改性剂和塑料树脂混合, 其中至少一种矿物油不是以塑料树脂的外部润滑剂、或外部润滑剂的一部分加入的。

优选地, 加入塑料树脂的抗冲改性剂的用量为每百份树脂 (PHR) 0.1 到 20 份。

本发明还提供了用第二个实施方案的方法, 制备具有降低的熔体粘度的抗冲改性塑料树脂。

本发明还包括可由上述的抗冲改性塑料树脂制造的制件。

所有上述实施方案中, 适当的塑料树脂包括聚卤乙烯树脂, 如聚氯乙烯; 聚亚烷基对苯二酸酯聚合物, 如聚对苯二酸乙二酯和聚对苯二酸丁二酯聚合物; 聚碳酸酯聚合物; 聚亚烷基对苯二酸酯/聚碳酸酯聚合物共混物; 丙烯腈/丁二烯/苯乙烯聚合物; 聚烯烃聚合物, 如聚乙烯、聚丙烯; 混合聚烯烃聚合物共混物, 如聚乙烯和聚丙烯聚合物的聚合物共混物; 以及聚酮聚合物。术语“塑料树脂”应理解为包括一种或多种这些聚合物的混合物或共混物。术语“聚合物”应理解为包括具有原子或分子之间相连的重复单元的所有类型的聚合物分子, 如均聚物和共聚物, 包括嵌段、无规和交替共聚物, 接枝聚合物和二元共聚

物、三元共聚物。

同样，所有的上述实施方案中，优选地矿物油与抗冲改性剂的重
量比(下文称为“比”)为 0.1:10 到 4:10。更优选地，比为 1.5:10。
使用的实际比例取决于特定塑料树脂中矿物油与抗冲改性剂的相对溶
解度。但是，当比例太大，如 5:1 时，将会遇到过度润滑的问题，使
混炼困难。

适用于本发明的矿物油优选地为具有至少 20 个碳原子的饱和直链
或支链或环形结构的链烷油；环烷油或相关的环烷油，即含有饱和单
环(4 到 12 个碳原子)或多环(13 到 26 个碳原子)的烃油；微晶蜡、石
蜡和低分子量聚烯烃，如液体、粉末或薄片形状的聚乙烯蜡；最低分
子量为 300 的芳族油；适当的还有矿物油，如石蜡油，为不含芳族化
合物、含硫化合物、酸和其它杂质的饱和链烷和环烷烃的复杂混合物。
优选的矿物油为易于处理、不产生环境和/或健康问题的矿物油，如在
混炼和挤出混炼工序中所使用的温度下具有低粘度和低挥发性的矿物
油。特别优选的矿物油包括重矿物油，如密度一般为 0.860-0.89 克/
毫升的 USP 矿物油，和密度一般为 0.80-0.87 克/毫升的轻矿物油。优
选的重矿物油的密度为 0.862 克/毫升，优选的轻矿物油的密度为 0.838
克/毫升，两者都来源于 Aldrich 化学公司。

任何抗冲改性剂都经过能否应用于本发明的考虑，特别优选的包
括含有弹性聚合物核和一种或多种硬壳的接枝共聚物。适当的抗冲改
性剂的实例包括甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯基树脂(MBS)、丙烯酸
基抗冲改性剂(AIMS)、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯基接枝共聚物(ABS)、乙
烯/醋酸乙烯酯基接枝共聚物(EVA)、甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈/丁二烯/
苯乙烯基共聚物(MABS)、丁二烯/苯乙烯基共聚物(BS)、甲基丙烯酸酯
/丁二烯基共聚物(MB)、甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸酯/丙烯腈基共聚物
(MAA)、氯化聚乙烯基共聚物(CPE)；基于苯乙烯/丁二烯/橡胶(SBR)的
嵌段共聚物和苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、乙烯/丙
烯/二烯单体(EPDM)和由硅氧烷和/或丁二烯单体核改性的丙烯酸丁酯
基聚合物改性剂。优选的接枝抗冲改性剂为甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/

苯乙烯基接枝共聚物和丙烯酸基抗冲改性剂。

考虑了把至少一种矿物油与抗冲改性剂混合，通过(i)抗冲改性剂形成后，把矿物油直接或间接地与抗冲改性剂混合或(ii)在制备抗冲改性剂的反应过程初，或在反应过程中，加入矿物油。

现有技术中对抗冲改性剂的制备，作了全面充分的说明，例如美国专利第 2,802,809 号、美国专利第 3,678,133 号、美国专利第 3,251,904 号、美国专利第 3,793,402 号、美国专利第 2,943,074 号、美国专利第 3,671,610 号和美国专利第 3,899,547 号，此处通过参考引用这些文件。制备抗冲改性剂的典型方法包括以下步骤：a)把一种或多种第一单体和引发剂以及非必需的含水表面活性剂溶液混合；b)加热得到的混合物，使单体聚合；非必需地 c)把由步骤 b)得到的聚合产物与一种或多种第二单体、更多的引发剂和更多的表面活性剂混合，加热得到的混合物，生成抗冲改性胶乳；以及 d)分离得到的抗冲改性剂。这一方法可为乳液、超细乳液或微乳液聚合方法、悬浮聚合方法、分散聚合方法、沉淀聚合方法或反相乳液聚合方法。

因此，本发明提供了把至少一种矿物油与至少一种抗冲改性剂混合的方法，方法包括用下列步骤生成至少一种抗冲改性剂：a)把含水表面活性剂溶液、第一单体原料和引发剂混合；b)加热得到的混合物，使单体聚合；非必需地 c)把由步骤 b)得到的聚合产物与第二单体、更多的引发剂和更多的表面活性剂混合，加热得到的混合物，生成核/壳胶乳；以及 d)分离得到的抗冲改性剂；其中把至少一种矿物油加入到步骤 a)、b)、c)或 d)中任何一个或多个步骤中形成的反应混合物中。

上述方法也可用于把抗冲改性剂与非矿物油的油混合。这些油包括重均分子量(Mw)为 5000 或更低的聚合物，包括聚丁烯、聚二甲基硅氧烷、聚丙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯，优选地 Mw 为 300-1500 的聚丁烯和 Mw 为 900-3100 的聚二甲基硅氧烷；烷基部分具有 12 个或更多的碳原子的丙烯酸烷基酯，如(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯；含有具有 12 个或更多的碳原子的羧酸或醇的酯，如硬脂酸甲酯、硬脂酸乙酯、硬脂酸丁酯、柠檬酸硬脂酯；植物油，如向日葵油、花

生油或橄榄油；海生动物油，如鱼肝油；工业用油，如蓖麻油和亚麻子油；棕榈油，如椰子油；以及动物脂，如牛脂。

本发明的抗冲改性剂组合物还可含有添加剂如稳定剂，内部润滑剂如硬脂酸钙，颜料如 TiO_2 ，以及加工助剂如 PARALOID K-120N™ (来源于 Rohm and Haas 公司)

根据下列实施例，介绍了本发明。

下列实验所用的矿物油来源于 Aldrich 化学公司。除非另外注明，这些试验中使用重矿物油。重矿物油的密度为 0.862 克/毫升，轻矿物油的密度为 0.838 克/毫升。

下列通用方法可用于混合矿物油、抗冲改性剂和塑料树脂，并且是依照本发明的。

(A) 混炼和压塑

以需要的比例把抗冲改性剂和矿物油混合。抗冲改性剂吸收矿物油后，在 177℃ 下用电动科林磨把抗冲改性剂-矿物油混合物与塑料树脂混炼 5 分钟。起始辊隙设置在 12 密耳，熔融后辊隙增大到 20 密耳，前辊转速设置在 26 转/分，后辊转速设置在 20 转/分。混炼后，把产物从磨中取出，在 177℃ 下在 16.6 厘米 × 24.4 厘米 × 0.32 厘米 (6.5" × 9.5" × 0.125") 的模具中压塑。用 "Reliable Press" 在 10 吨压力下加热 3 分钟，在 70 吨压力下加热 2 分钟，然后在 70 吨压力下冷却 5 分钟，进行模制。从这些模制板上切下试棒，在缺口冲击试验条件 (ASTM D-256) 下测试。

(B) 挤塑和注塑

以需要的比例把抗冲改性剂和矿物油混合，抗冲改性剂吸收矿物油后，用 Leistritz 双螺杆挤出机把得到的混合物与塑料树脂混炼。熔体温度为 147-152℃，熔体压力为 600-710 磅/平方英寸 (表压)。然后在 Arburg 注塑机上把缺口冲击试棒注射成型，模塑温度为 90℃，进料、中心、计量和喷口温度分别为 145℃、170℃、175℃ 和 180℃。

(C) 抗冲改性剂/矿物油组合物的分离

可在与塑料树脂混合前，用如凝结或喷雾干燥方法，把上述的 (A)

和(B)中得到的抗冲改性剂和矿物油的组合物分离。

(a) 凝结

用气力传动均化器，用油:水重量比为 30:70 的 1% (基于矿物油) 的十二烷基硫酸钠(SLS)，把矿物油乳化，然后在分批凝结前，用标准方法把乳化油与抗冲改性剂胶乳混合，并把得到的产物在 60℃ 的真空烘箱中干燥。发现矿物油不影响凝结温度。

(b) 喷雾干燥

在加入抗冲改性剂胶乳前，首先用十二烷基硫酸钠(SLS)溶液把矿物油的含水混合物在搅拌下乳化。然后用 Niro Minor 实验室喷雾干燥器，把矿物油乳液-抗冲改性剂共混物喷雾干燥。乳液固体含量大约为 30%。把物料抽入以大约 40,000 转/分运行的干燥雾化器中。入口加热设置为 150℃，出口设置为 55℃。把水闪蒸出，收集干粉末。

下面的实施例 1-8 表明如何由本发明的抗冲改性剂组合物，制备具有提高的冲击强度和降低的粘度的熔融加工塑料树脂。实施例 9 和 10 为比较实施例，不是本发明的一部分。实施例 11 和 12 考察了矿物油与塑料树脂和抗冲改性剂的相互作用，实施例 13-15 表明可在制备抗冲改性剂的乳液过程中，把油加入抗冲改性剂中，得到的改性抗冲改性剂产品有利地提高了熔融加工树脂的冲击强度，并降低了其粘度。

除非另外指出，在 190℃ 和 21.6 千克的载荷(条件 F, ASTM D-1238) 下测定了熔体流动速率(MFR)。

术语“PHR”是指每百份树脂，下列实施例中的树脂为聚氯乙烯(PVC)。

如下测试了三种含 PVC 的不同配方:

典型 PVC 胎面胶(capstock)配方(PVC¹)

	PHR	来源
PVC, (GEON 27™)	100	Geon 公司
稳定剂(TM 281SP™)	1.2	Morton 国际公司
外部润滑剂(XL 165™)	1.0	Hoechst GmbH
硬脂酸钙	1.3	

TiO ₂	10	SCM 化学公司
PARALOID K 175™	0.5	Rohm and Haas 公司
典型 PVC 注塑配方 (PVC ²)		
	PHR	来源
PVC, BFG 110X377	100	B. F. Goodrich 公司
TM 181, 稳定剂	2.0	Morton 国际公司
一硬脂酸甘油酯	2.7	Lonza 公司
聚乙烯蜡 (AC629A)	0.3	Allied 公司
典型 PVC 护墙板配方 (PVC ³)		
	PHR	来源
PVC K68	100	
二价亚磷酸铅 (NAFTOVIN T90™)	3	Chemson
中性硬脂酸铅 (LISTAB 28™)	0.3	Chemson
二价硬脂酸铅 (LISTAB 51™)	0.7	Chemson
硬脂酸钙	0.3	Chemson
二羧酸酯 (LOXIOL G61™)	0.4	Henkel GmbH
中性酯蜡 (LOXIOL G32™)	0.5	Henkel GmbH
高分子量聚乙烯蜡 (AC307A™)	0.05	联合化学公司
PARALOID K175™	0.5	Rohm and Haas 公司
CaCO ₃	5	
TiO ₂	4	

实施例 1

矿物油对 PVC¹ 的冲击强度和粘度的影响

上述的混合和模制方法(A)后, 以下表 I 中所示的用量, 把矿物油与 5 PHR 的丙烯酸基抗冲改性剂 PARALOID KM 355™混合, 压塑制成缺口冲击试棒。

表 I

矿物油, PHR	0	0.25	0.375	0.5
15℃下缺口冲击试验, (英尺-磅/英寸)	24.5	25.7	26.1	25.1
10℃下缺口冲击试验, (英尺-磅/英寸)	5.8	9.4	13.1	23.5
MFR(克/10分)	4.9	5.1	5.6	6.9

表 I 的结果表明, 随着 PVC 树脂共混物中矿物油的含量的增大, 冲击强度也增大, 粘度明显降低。

实施例 2

高含量矿物油对 PVC¹ 的冲击强度的影响

以下表 II 中所示的用量, 把矿物油与 PARALOID KM355™ 或 EXL 2600™ (来源于 Rohm and Haas 公司的 MBS 基抗冲改性剂) 混合, 抗冲改性剂吸收矿物油后, 把得到的组合物加入 PVC¹ 中, 如上述方法 (A) 制备缺口冲击试棒。

表 II

矿物油 PHR	0	0.5	0.75	1.5	5	10
5PHR PARALOID KM355™ 15℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	15.9	22.8	23.7	22.0	0.4	0.2
5PHR EXL 2600™ 15℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	6.3	16.9	17.3	14.0	2.4	0.3

表 II 的结果表明矿物油的含量太高时, 此条件下为 5PHR 或更高, 提高的冲击强度和降低的粘度的优点就丧失了。

实施例 3

不同等级的矿物油对 PVC¹ 树脂的冲击强度的影响

按照上述方法 (A) 制备缺口冲击试棒 (1/8"), 所用的抗冲改性剂为 PARALOID KM355™, 含量为 5PHR。

表 III

矿物油 PHR	0	1.0, 重油	1.0, 轻油
17℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	4.1	23.5	19.7
15℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	4.3	18	13.1
10℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	3.5	7.4	4.4

表 III 的结果表明,重油和轻油与抗冲改性剂共混时,都可提高 PVC 的冲击强度。

实施例 4

与丁二烯基抗冲改性剂一同使用时,矿物油对 PVC² 的冲击强度和粘度的影响

按照上述方法(B),用下表 IV 所示用量的矿物油混合物和 13 PHR 的来源于 Rohm and Haas 公司的丁二烯基抗冲改性剂 BTA 751,制备缺口冲击试棒(1/4")。

表 IV

矿物油 PHR	0	1.3
15℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	7.9	9.1
10℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	3.3	9.2
5℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	2.1	5.9
0℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	2.0	3.3
MFR, 克/10分(190℃/7.4千克)	10.8	13.1

因此,加入矿物油还可提高丁二烯基抗冲改性剂的冲击强度,并降低 PVC 树脂的粘度。

实施例 5

与 PARALOID KM365™抗冲改性剂一同使用时,矿物油对 PVC² 的冲击强度和粘度的影响

上述方法(B)之后,用下表 V 所示用量的矿物油混合物和 13 PHR 的 PARALOID KM365™丙烯酸系抗冲改性剂(Rohm and Haas 公司的产品),制备缺口冲击试棒。

表 V

矿物油 PHR	0	1.3
23℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	12.3 ^a	12.9 ^a
15℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	2.6 ^a 14.0 ^b	11.3 ^a 16.8 ^b
10℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	2.0 ^a 1.4 ^b	2.6 ^a 16.0 ^b
5℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	2.4 ^b	12.9 ^b
MFR, 克/10分(190℃, 7.4千克)	10.8 ^b	11.2 ^b

^a1/4"的缺口冲击试棒**^b1/8"的缺口冲击试棒**

表 V 的结果表明, 与只含有抗冲改性剂、不含矿物油的试样相比, 矿物油与其它丙烯酸系抗冲改性剂混合, 也可提供提高的冲击强度和流动速率。

实施例 6

在 PVC¹ 中加入预先分离的含矿物油和 PARALOID KM355™的组合物的影响

把乳化矿物油加入 PARALOID KM355™胶乳抗冲改性剂中, 然后按照上述 (C) (a) 中的方法, 通过凝结把得到的矿物油-抗冲改性剂共混物分离。然后用上述的混炼和压塑方法 (A), 把分离产物与 PVC¹ 混合, 制备并测试了缺口冲击试棒 (ASTM D-256)。进行冲击强度试验以比较 i) OPHR 的矿物油和 5PHR 的 PARALOID KM355™, ii) 0.5PHR 的矿物油和 5PHR 的 PARALOID KM355™, 以及 iii) 1.25PHR 的矿物油和 5PHR 的 PARALOID KM355™对 PVC¹ 的冲击强度的影响。

表 VI

矿物油 PHR	0	0.5	1.25
15℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	20.4	-	23.0
12℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	4.5	-	9.7
10℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	4.3	-	12.9
MFR, (克/10分, 190℃, 21.6 千克)	4.3	6.0	8.7

表 VI 的结果表明, 与只含有丙烯酸系抗冲改性剂、不含矿物油的类似试样相比, 乳化矿物油存在下凝结的丙烯酸系抗冲改性剂可提供提高的冲击强度和熔体流动速率。

实施例 7

在 PVC¹ 中加入预先分离的含矿物油和 EXL 2600™的组合物的影响

把乳化矿物油加入 EXL 2600™胶乳抗冲改性剂中, 然后按照上述 (C) (a) 中的方法, 通过凝结把得到的矿物油-抗冲改性剂共混物分离。然后用上述的混炼和压塑方法 (A), 把分离组合物与 PVC¹ 混合, 制备

并测试了缺口冲击试棒 (ASTM D-256). 进行冲击强度试验以比较 i) 0 PHR 的矿物油和 5PHR 的 EXL 2600™, ii) 0.5PHR 的矿物油和 5PHR 的 EXL 2600™, 以及 iii) 0.75PHR 的矿物油和 5PHR 的 EXL 2600™对 PVC¹ 的冲击强度的影响.

表 VII

矿物油 PHR	0	0.5	0.75
15℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	13.2	-	22.2
12℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	4.1	-	18.0
10℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	4.1	-	7.6
MFR, (克/10分, 190℃, 21.6 千克)	3.3	4.3	4.4

表 VII 的结果表明, 与只含有 EXL 2600™、不含矿物油的类似试样相比, 用乳化矿物油喷雾干燥的 EXL 2600™ (MBS 抗冲改性剂) 可提高冲击强度并降低熔体流动速率.

实施例 8

矿物油和氯化聚乙烯 (CPE) 对 PVC¹ 的冲击强度的影响

把用量为下表 VIII 中所示的矿物油与氯化聚乙烯 (CPE) 抗冲改性剂 (PVC¹ 中含 5PHR) 混合, 与 PVC 混合, 和用上述压塑方法 (B), 制备冲击试棒.

表 VIII

矿物油	0	0.25	0.375
15℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	3.8	8.6	10.6
MFR, (克/10分, 190℃, 21.6 千克)	7.3	6.5	9.1

表 VIII 的结果表明, 与矿物油混合后的 CPE 抗冲改性剂比单独使用时, 具有提高的冲击强度. 同时发现, 当矿物油的用量等于或大于 0.375PHR 时, 熔融加工塑料树脂的粘度降低了.

比较实施例 9

α -羟基异丁酸 (HIA) (润滑剂) 对 PVC¹ 的冲击强度的影响

把如下表中所示的各种用量的 HIA 与 PARALOID KM355™ (5PHR) 或 EXL 2600™ (5PHR) 混合, 与 PVC 混合并用上述方法 (B) 制备缺口冲击试

棒。

表 IX

HIA PHR	0	0.5	1.0
5 PHR PARALOID KM355™ 18℃下缺口冲击试验 (英尺-磅/英寸)	21	3.7	3.8
5 PHR EXL 2600™ 18℃下缺口冲击试验 (英尺-磅/英寸)	11.2	3.6	3.4

这些结果表明，与 MBS 或丙烯酸系抗冲改性剂混合后，HIA 导致了不利的冲击强度的降低。

比较实施例 10

不含抗冲改性剂时矿物油的影响

按照方法 (B)，通过混炼和压塑制备含有矿物油和 PVC¹ 树脂的冲击试棒，结果列于下表 X。

表 X

矿物油 PHR	0	0.5	1.0	1.5
17℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	-	2	2.4	2.4
15℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	1.6	2	2.2	2
10℃下缺口冲击试验(英尺-磅/英寸)	1.3	1.6	1.9	2

结果表明，当把矿物油独立混合、没有抗冲改性剂时，PVC 的冲击强度有很小或没有提高。

实施例 11

矿物油和抗冲改性剂对 PVC 熔化时间的影响

用 Haake Rheocord 90 仪器测定熔融加工塑料树脂的熔化时间，得到了转矩 - 时间曲线。

通过把 100 份 PVC 塑料树脂 (Geon EP-103、F76、K67，来源于 Geon 公司)、1.2 份 Morton 国际公司销售的商品名为 TM 181™ 的商品稳定剂、1.3 份硬脂酸钙和 1.0 份 Hoescht GmbH 销售的商品名为 Hostalube 165™ 的外部润滑剂混合，制备塑料树脂母料 (PVC⁴)，然后在 60 克母料中加入用量为下表 XI 所示的矿物油和/或抗冲改性剂。然后把得到

的母料加入 Haake bowl 中。运行温度为 185℃，转速为 60 转/分。把矿物油直接加入 PVC 母料中，或与抗冲改性剂预混合然后再加入 PVC 中。熔化时间(秒)为起始 Haake 预混合后，转矩-时间曲线达到峰值所需要的时间。

表 XI

组合物	矿物油 (PHR)	熔化时间 (秒)
PVC ⁴ (参比 - 无矿物油或抗冲改性剂)	0	262
PVC ⁴	0.25	373
PVC ⁴	0.5	544
PVC ⁴	0.75	538
PVC ⁴	1	504
PVC ⁴ +5PHR PARALOID KM355™	0	112
PVC ⁴ +5PHR PARALOID KM355™*	0.25	119
PVC ⁴ +5PHR PARALOID KM355™*	0.5	119
PVC ⁴ +5PHR PARALOID KM355™*	0.75	114
PVC ⁴ +5PHR PARALOID KM355™*	1.0	119

*在加入 PVC 母料前，先把抗冲改性剂和矿物油混合

上述结果表明，i) 不含抗冲改性剂时，增大矿物油的含量也会使 PVC 的熔化时间增大；ii) 同时含有抗冲改性剂和矿物油时，增大矿物油含量对熔化时间的影响减小。本实验证明了含有抗冲改性剂时，矿物油不是作外部润滑剂的。

实施例 12

证明矿物油对 PVC 的软化点影响很小或没有影响

按照 ASTM D-1525(加热速率为 120℃/小时)进行维卡试验，全部使用 PVC¹ 组合物。

表 XII

组合物	维卡温度(℃) (重复 2 次)
PVC ¹ 与 5PHR PARALOID KM355™	89.2, 89.1
PVC ¹ 与 5PHR PARALOID KM355™+ 0.5PHR 矿物油	88.6, 89.0
PVC ¹ 与 5PHR PARALOID KM355™+ 0.75PHR 矿物油	88.7, 89.0
PVC ¹ 与 5PHR PARALOID KM355™+ 1.0PHR 矿物油	88.7, 89.1

实施例 13

在乳化抗冲改性剂的乳液制备中把矿物油加入抗冲改性剂中

把来源于 Aldrich 的重矿物油(158.2 克)溶解于丙烯酸丁酯单体(1369 克)中,把得到的溶液与水(552.2 克)和十二烷基硫酸钠(表面活性剂)(1.27 克)混合,形成乳液。然后使此混合物均化形成小滴,与引发剂一同加入反应容器中。然后把得到的混合物加热,进行聚合。然后在含水表面活性剂溶液和引发剂中,使聚合产物(初期聚合物)与甲基丙烯酸甲酯单体反应,生成核/壳聚合物,用盐使其分批凝结。通过过滤把改性抗冲改性剂产物(试样 A)以细粉的形式分离。

然后把改性抗冲改性剂产物(试样 A)与 PVC³ 塑料树脂混合,按照 ASTM D-256(方法 B)进行 V 形缺口却贝试验。通过上述的混炼和模制方法(A)制备试样。把用 PARALOID KM355™改性的 PVC³ 试样的冲击强度与含有等量改性抗冲改性剂试样 A 的 PVC³ 的冲击强度作了比较。

表 XIII

测试组合物	V 形缺口却贝冲击强度 千焦/米 ² , 23℃
PVC ³ +7PHR PARALOID KM355™	34.5
PVC ³ +7PHR 试样 A	54.2
测试组合物	MFR 克/10 分, 190℃, 21.6 千克
PVC ¹ +5PHR PARALOID KM355™	2.0
PVC ¹ +5.5**PHR 试样 A	5.3

**等同于 5PHR PARALOID KM355™和 0.5PHR 矿物油。

实施例 14

在抗冲改性剂的乳液制备中把聚二甲基硅氧烷加入抗冲改性剂中

本实验中所用的聚二甲基硅氧烷的分子量为 900 克/摩尔，粘度为 10 厘沲。

把聚二甲基硅氧烷(158.2 克)溶解于丙烯酸丁酯单体(1369 克)中，把得到的溶液用水(552.2 克)和表面活性剂十二烷基硫酸钠(1.27 克)乳化。然后使此乳液均化形成小滴，与引发剂一同加入反应容器中。然后把得到的混合物加热，进行聚合。然后使聚合产物(初期聚合物)与甲基丙烯酸甲酯单体和引发剂反应，生成核/壳聚合物，用盐使其分批凝结。通过过滤把改性抗冲改性剂产物(试样 B)以细粉的形式分离。

然后把改性抗冲改性剂产物(试样 B)与 PVC³ 塑料树脂混合，按照 ASTM D-256(方法 B)进行缺口冲击试验。除了在 175℃ 下进行混炼，物料在 190℃ 下模制外，通过上述的混炼和模制方法 A 制备试样。把用 PARALOID KM355™ 改性的 PVC³ 试样的冲击强度与含有等量改性抗冲改性剂试样 B 的 PVC³ 的冲击强度作了比较。

表 XIV

测试组合物	缺口冲击强度 (英尺-磅/英寸)		
	在 9℃	在 11℃	在 13℃
PVC ³ +7PHR PARALOID KM355™	10.4	12.4	17.5
PVC ³ +7PHR 试样 B	15.2	25.9	24.3

实施例 15

在抗冲改性剂的乳液制备中把聚丁烯加入抗冲改性剂中

把聚丁烯(L-14, Amoco)(30.2 克)与丙烯酸丁酯单体(120.9 克)、水(63.08 克)、甲基丙烯酸烯丙酯(0.68 克)、Siponate DS-4(159 克)和表面活性剂十二烷基硫酸钠(1.27 克)混合并乳化。然后在高速混合器中使此乳液均化，把得到的混合物加入反应容器中。加入引发剂并把混合物加热，进行聚合。在含水表面活性剂溶液和引发剂中，使聚合产物(初期聚合物)与甲基丙烯酸甲酯单体反应，生成核/壳聚合物，通过冷冻凝结分离改性抗冲改性剂产物(试样 C)。

然后把改性抗冲改性剂(试样 C)与 PVC¹ 塑料树脂混合, 按照 ASTM D-256(方法 B)进行缺口冲击试验。通过上述的混炼和模制方法 A 制备试样。把用 PARALOID KM355™改性的 PVC¹ 试样的冲击强度与含有等量改性抗冲改性剂试样 C 的 PVC¹ 的冲击强度作了比较。

表 XV

测试组合物	缺口冲击强度 (英尺-磅/英寸)		
	在 15℃	在 10℃	在 7℃
PVC ¹ +5PHR PARALOID KM355™	25	5	4.2
PVC ¹ +5PHR 试样 C	28.8	23.8	11.9