

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局(43) 国际公布日
2014 年 11 月 13 日 (13.11.2014) W I P O | P C T(10) 国际公布号
W O 2014/180119 A 1

- (51) 国际分类号：
C08L 27/06 (2006.01) C08F 110/02 (2006.01)
C08L 97/02 (2006.01) C08F 8/22 (2006.01)
C08L 23/28 (2006.01) C08F 255/02 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号：PCT/CN20 13/087977
- (22) 国际申请日：2013 年 11 月 27 日 (27.11.2013)
- (25) 申请语言：中文
- (26) 公布语言：中文
- (30) 优先权：
2013 10169434.X 2013 年 5 月 9 日 (09.05.2013) CN
- (71) 申请人：山东日科化学股份有限公司 (SHANDONG RIKE CHEMICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省潍坊市昌乐县英轩街 3999 号, Shandong 262400 (CN)
- (72) 发明人：赵东日 (ZHAO, Dongri); 中国山东省潍坊市昌乐县英轩街 3999 号, Shandong 262400 (CN)。
- (74) 代理人：北京邦信阳专利商标代理有限公司 (BOSS & YOUNG PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市朝阳区建国门外大街永
- 安东里甲 3 号通用国际中心 1 号楼 A 座 5 层, Beijing 100022 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布：
- 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

A1
2014/18 11

(54) Title: POLYVINYL CHLORIDE MODIFIER AND COMPOSITE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称：聚氯乙烯改性剂、组合物及其制备方法

(57) Abstract: Disclosed are a polyvinyl chloride modifier and composite, and a preparation method therefor. The composite comprises the following components by part by weight: (a) polyvinyl chloride resin of 100 parts and (b) a polymer modifier of 2-16 parts, the polymer modifier being rubber powder whose elongation at break is equal to or greater than 2201% and which contains chlorine of 5-45wt%. The elongation at break of the polyvinyl chloride composite of the present invention is greatly improved, and the defect of low elongation at break of the polyvinyl chloride product is substantially solved accordingly; therefore, the application scope of polyvinyl chloride surely will be greatly widened.

(57) 摘要：本发明公开了一种聚氯乙烯改性剂、组合物及其制备方法，按重量份计，该组合物包括以下组分：
(a) 100 份的聚氯乙烯树脂，和 (b) 2~16 份的增韧改性剂；其中，所述的增韧改性剂是断裂伸长率大于 2201%、且氯重量百分含量为 5~45wt% 的橡胶粉体。本发明的聚氯乙烯组合物的断裂伸长率得到了大幅度提高，从根本上解决了聚氯乙烯制品断裂伸长率低的缺陷，必将大大拓宽了聚氯乙烯的使用范围。

聚氯乙烯改性剂、组合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚氯乙烯改性剂、组合物及其制备方法，尤其是断裂伸长率高的聚氯乙烯改性剂、低温韧性良好的聚氯乙烯组合物及其制备方法。

背景技术

一般地说，聚氯乙烯（PVC）树脂具有下列缺点：1.加工性能差；2.低温冲击强度差；3.热稳定性差；4.低温韧性差。目前，人们发明了多种方法以改善聚氯乙烯树脂的缺点，例如：添加加工助剂以改善聚氯乙烯树脂的加工性能；添加抗冲击改性剂以改善聚氯乙烯树脂的低温冲击性能；添加热稳定剂以改善聚氯乙烯树脂的热稳定性。但是，截止到目前为止，聚氯乙烯树脂的低温韧性问题一直未能得到很好地解决。而聚氯乙烯树脂韧性问题已经成为了阻碍聚氯乙烯树脂发展的主要障碍。例如，在给水管材领域，聚氯乙烯管材逐渐被聚乙烯（PE）管材所取代，其主要原因是当地形随着时间的推移而发生变化时，埋入地下的聚氯乙烯管材会发生弯曲变形。由于聚氯乙烯的低温韧性差，聚氯乙烯管材轻微的弯曲也容易发生断裂；而PE由于断裂伸长率高的原因，即使地形变化引起了PE管材弯曲，也不会产生PE管材的破裂。因此，长距离的给水系统往往优先选用PE管材。又如，聚氯乙烯制品难以取代木材的原因主要是由于聚氯乙烯制品容易发生钉裂现象；该现象的根本原因在于聚氯乙烯的断裂伸长率低、韧性差。再如，聚氯乙烯门窗在温度很低的冬天容易发生焊角的开裂，主要原因也是由于聚氯乙烯的断裂伸长率低、韧性差。

长期以来，在聚氯乙烯改性领域存在着一大误区：错误地认为提高聚氯乙烯的缺口冲击强度和提高聚氯乙烯的韧性是一回事；错误地认为提高聚氯乙烯冲击强度，将使聚氯乙烯韧性得到提高，从而使聚氯乙烯耐低温性能得到提高，进而使得聚氯乙烯管材开裂等问题迎刃而解。因此，人们通常采用丙烯酸酯类抗冲击改性剂（抗冲ACR）、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物（MBS）抗冲击改性剂来提高聚氯乙烯的冲击强度。然而，不尽如人意的是，抗冲ACR和MBS虽然能够大幅度提高聚氯乙烯的缺口冲击强度，但是却难以有效改善聚氯乙烯韧性，尤其是低温韧性。这就造成了目前存在的聚氯乙烯树脂不能具有与聚乙烯相同或接近的断裂伸长率，也不能与木材具有相同的

握钉力。

发明内容

本发明摒弃了上述误区，在经过大量研究的基础发现，硬质无增塑聚氯乙烯组合物的韧性与聚氯乙烯和聚氯乙烯增韧改性剂共混物的断裂伸长率密切相关。聚氯乙烯组合物的断裂伸长率越高，韧性越好。而聚氯乙烯组合物的韧性又与聚氯乙烯增韧改性剂的断裂伸长率相关，聚氯乙烯增韧改性剂的断裂伸长率越高，无增塑聚氯乙烯组合物的断裂伸长率就越高。所以要想提高无增塑聚氯乙烯组合物的韧性就必须提高聚氯乙烯增韧改性剂的断裂伸长率。

但是，由于受到聚氯乙烯增韧改性剂的合成反应釜结构的限制，将增韧改性剂的断裂伸长率提高至 2200% 之后，进一步提高断裂伸长率就变得非常困难了。这是由于在生产高伸长率的增韧改性剂时，由于反应溶液的粘度太高，要达到理想的氯气和反应溶液的分散效果，需要很高的搅拌强度和搅拌速度；从前的反应釜，只是安装了上端固定、下端自由的搅拌浆，这种反应釜在高的搅拌强度和高的搅拌速度时，容易发生搅拌浆的晃动和反应釜的震动现象，极易发生生产事故，引起严重的氯气泄漏，造成极大地安全问题。本发明通过使用改进的反应釜，使搅拌强度大大提高，同时使用粒径更小的高密度聚乙烯（HDPE）原材料，可将增韧改性剂的断裂伸长率提高到了 2201% 以上。

我们开发出与聚氯乙烯树脂相容性良好、断裂伸长率非常高的橡胶粉体（增韧改性剂），将其加入聚氯乙烯树脂中进一步提高了聚氯乙烯组合物的断裂伸长率，进一步改善其低温韧性，从而完成本发明。

本发明的一个目的在于提供一种聚氯乙烯组合物，其制得的聚氯乙烯制品具有良好的低温韧性。

本发明的另一个目的在于提供一种聚氯乙烯组合物的制备方法，其工艺简单，且可通过调节反应条件来控制橡胶粉体的断裂伸长率，进而控制聚氯乙烯组合物的低温韧性。

本发明的又一个目的在于提供一种增韧改性剂，其具有很高的断裂伸长率。

本发明的再一个目的在于提供一种增韧改性剂的制备方法，其工艺简单，且可通过调节反应条件来控制橡胶粉体的断裂伸长率。

本发明通过以下技术方案，即可实现上述目的：

本发明提供一种聚氯乙烯组合物，按重量份计，包括以下组分：

(a) 100 份的聚氯乙烯树脂，和

(b) 2 ~ 16 份的增韧改性剂；

其中，所述的增韧改性剂是断裂伸长率大于 2201%、且氯重量百分含量为 5 ~ 45wt% 的橡胶粉体；

所述的断裂伸长率通过 GB/T528-2009 测定；

氯重量百分含量通过 GB/T7139-2002 的方法 A 进行测定。

根据本发明所述的聚氯乙烯组合物，优选地，按重量份计，还包括以下组分：

(c) 0.5 ~ 5 份的稳定剂，

(d) 0 ~ 50 份的填充物，和

(e) 0 ~ 50 份的木粉，和

(f) 0 ~ 10 份的含丙烯酸酯的聚合物，和

(g) 0 ~ 8 份的抗冲击改性剂，和

(h) 0 ~ 5 份的润滑剂，和

(i) 0 ~ 10 份的颜料。

根据本发明所述的聚氯乙烯组合物，优选地，所述的聚氯乙烯树脂为聚氯乙烯均聚物或聚氯乙烯共聚物；

其中，聚氯乙烯共聚物包含 80 ~ 99.99 重量% 的氯乙烯单元和 0.01 ~ 20% 的由其他单体形成的单元；

所述的其他单体选自醋酸乙烯酯、丙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基酯、丙烯酸的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基酯的一种或多种。

根据本发明所述的聚氯乙烯组合物，优选地，所述的增韧改性剂选自以下物质组成的组：氯化聚乙烯、氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯的共聚物、或者氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯聚合物的混合物。

根据本发明所述的聚氯乙烯组合物，优选地，在所述的增韧改性剂中，基于增韧改性剂的总重量，（甲基）丙烯酸烷基酯的重量百分含量为 0 ~ 50wt%。

根据本发明所述的聚氯乙烯组合物，优选地，

所述的稳定剂选自有机锡热稳定剂、钙锌稳定剂或铅盐稳定剂；

所述的填充物选自碳酸钙、滑石粉或白炭黑；

所述的含丙烯酸酯的聚合物选自含有甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯的共聚物；

所述的抗冲击改性剂选自自由甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丁二烯形成的共聚物；

所述的润滑剂选自氧化聚乙烯蜡、聚乙烯蜡、石蜡、硬脂酸、硬脂酸单甘脂、硬脂酸季戊四醇酯、己二酸季戊四醇酯或硬脂酸钙；

所述的颜料选自钛白粉、炭黑、群青颜料或荧光增白剂。

本发明还提供了一种上述聚氯乙烯组合物的制备方法，该制备方法包括增韧改性剂的制备步骤，具体如下：

在耐盐酸腐蚀的、装有搅拌桨的反应釜中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 1.00 重量份的乳化剂，然后加入分散介质，使分散剂、乳化剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；再加入 15 ~ 40 重量份的高密度聚乙烯，0.01 ~ 0.5 重量份的引发剂，在 30 ~ 300 转/分的搅拌转速下将反应物料的温度升高至 80 ~ 135 °C；然后开始通入 5 ~ 25 重量份氯气，通氯气的速度要维持反应压力平稳上升，但不能高于对应的饱和蒸气压 0.05MPa；通氯量满足在 135 °C 以下通入总氯气量的 50% 以下，在 135 °C 以上通入总氯气量的 50% 以上的氯气。

根据本发明还提供了另一种上述聚氯乙烯组合物的制备方法，该制备方法包括增韧改性剂的制备步骤，具体如下：

(1) 氯化聚乙烯的制备：

在耐盐酸腐蚀的、装有搅拌桨的反应釜中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 1.00 重量份的乳化剂，然后加入分散介质，使分散剂、乳化剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；再加入 15 ~ 40 重量份的高密度聚乙烯，0.01 ~ 0.5 重量份的引发剂，在 30 ~ 300 转/分的搅拌转速下将反应物料的温度升高至 80 ~ 135 °C；然后开始通入 5 ~ 25 重量份氯气，通氯气的速度要维持反应压力平稳上升，但不能高于对应的饱和蒸气压 0.05MPa；通氯量满足在 135 °C 以下通入总氯气量的 50% 以下，在 135 °C 以上通入总氯气量的 50% 以上的氯气；

(2) 氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯共聚物的制备：

在反应器中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 0.50 重量份的引发剂、分散介质，其中分散剂、引发剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；加入 15 ~ 40 重量份的步骤 (1) 得到的氯化聚乙烯、0 ~ 0.50 重量份的乳化剂，维持搅拌转速在 30 ~ 300 转/分下，反应物料的温度升高至 70 ~ 90 °C 后，再加入 1 ~ 40 重量份的（甲基）丙烯酸烷基酯，保持反应温度在 80 ~ 85 °C，反应 2 ~ 5 小时后，冷却至 40 °C 以下。

根据本发明所述的聚氯乙烯组合物的制备方法，优选地，所述反应釜的介质接触面为耐盐酸腐蚀的钛钽合金、锆材或钽材；所述的搅拌桨为上下两端分别固定在反应釜的上下两端，且可自由转动的耐盐酸腐蚀的锆材搅拌桨。

根据本发明所述的聚氯乙烯组合物的制备方法，优选地，所述的高密度聚乙烯的平均粒径 D50 为 40 ~ 140 微米；

该平均粒径采用泰勒筛分法获得，具体测试方法如下：取 200g 高密度聚乙烯在不同的筛网上进行震动筛分 10 分钟，然后测试筛网上的重量，取恰好筛下 50% 重量时的粒径为平均粒径 D50。

根据本发明所述的聚氯乙烯组合物的制备方法，优选地，所述的高密度聚乙烯的熔融指数为 0.2 ~ 4.0 g/10min；该熔融指数采用 ASTM D1238 测定，温度为 190 °C，载荷为 5.0kg。

本发明也提供了一种增韧改性剂，所述的增韧改性剂选自氯化聚乙烯、或者氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯的共聚物；

所述的增韧改性剂是断裂伸长率大于 2201%、且氯重量百分含量为 5 ~ 45wt% 的橡胶粉体；

所述的断裂伸长率通过 GB/T528-2009 测定；

氯重量百分含量通过 GB/T7139-2002 的方法 A 进行测定。

本发明也提供了一种上述增韧改性剂的制备方法，所述的增韧改性剂为氯化聚乙烯，具体制备步骤如下：

在耐盐酸腐蚀的、装有搅拌桨的反应釜中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 1.00 重量份的乳化剂，然后加入分散介质，使分散剂、乳化剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；再加入 15 ~ 40 重量份的高密度聚乙烯，0.01 ~ 0.5 重量份的引发剂，在 30 ~ 300 转/分的搅拌转速下将反应物料的温度升高至 80 ~ 135 °C；然后开始通入 5 ~ 25 重量份氯气，通氯气的速度要维持反应压力平稳上升，但不能高于对应的饱和蒸气压 0.05MPa；通氯量满足在 135 °C 以下通入总氯气量的 50% 以下，在 135 °C 以上通入总氯气量的 50% 以上的氯气。

本发明也提供了另一种上述增韧改性剂的制备方法，所述的增韧改性剂为氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯的共聚物，具体制备步骤如下：

（1）氯化聚乙烯的制备：

在耐盐酸腐蚀的、装有搅拌桨的反应釜中加入 0.01 - 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 1.00 重量份的乳化剂，然后加入分散介质，使分散剂、乳化剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；再加入 15 ~ 40 重量份的高密度聚乙烯，0.01 ~ 0.5 重量份的引发剂，在 30 ~ 300 转/分的搅拌转速下将反应物料的温度升高至 80 ~ 135 °C；然后开始通入 5 ~ 25 重量份氯气，通氯气的速度要维持反应压力平稳上升，但不能高于对应的饱和蒸气压 0.05MPa；通氯量满足在 135 °C 以下通入总氯气量的

50% 以下，在 135℃ 以上通入总氯气量的 50% 以上的氯气；

(2) 氯化聚乙烯与 (甲基)丙烯酸酯共聚物的制备：

在反应器中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 0.50 重量份的引发剂、分散介质，其中分散剂、引发剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；加入 15 ~ 40 重量份的步骤 (1) 得到的氯化聚乙烯、0 ~ 0.50 重量份的乳化剂，维持搅拌转速在 30 ~ 300 转/分下，反应物料的温度升高至 70 ~ 90℃ 后，再加入 1 ~ 40 重量份的 (甲基)丙烯酸烷基酯，保持反应温度在 80 ~ 85℃，反应 2 ~ 5 小时后，冷却至 40℃ 以下。

本发明从根本上解决了聚氯乙烯制品断裂伸长率低、低温韧性差的缺陷，在保持聚氯乙烯制品的力学性能基本不变的前提下，可以使得无增塑聚氯乙烯制品的断裂伸长率达到 233% 以上，从根本上解决了聚氯乙烯制品低温韧性差和容易发生应力开裂的问题，从而可以实现聚氯乙烯对聚乙烯、木材、金属等材料的替代。

具体实施方式

在本发明中，(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和/或甲基丙烯酸。在本发明中，“份”与“%”均按重量计，除非另有所指。

冲击强度和韧性是两个不同的概念，但是现有技术却长期教导提高冲击强度就可以改善韧性。冲击强度的本质是材料受到冲击时将冲击能转化为热能的能力；而韧性的本质是断裂伸长率和拉伸强度。拉伸强度越大、断裂伸长率越高材料的韧性越好。因此，韧性可以理解为当材料受到应力作用或内部存在应力时，快速产生形变而消除应力的能力。本发明发现，冲击强度与材料的相结构密切相关，韧性与材料的断裂伸长率密切相关，所以要想提高材料的韧性就必须提高材料的断裂伸长率。

本发明通过在聚氯乙烯树脂中加入与聚氯乙烯树脂具有良好相容性、断裂伸长率非常高的高分子聚合物，相对于传统聚氯乙烯组合物能够进一步提高聚氯乙烯制品的断裂伸长率。

<聚氯乙烯组合物>

本发明的聚氯乙烯组合物包括聚氯乙烯树脂和增韧改性剂。非必要地，还可以包括以下组分的一种或多种其他添加剂：稳定剂、填充

物、木粉、含丙烯酸酯的聚合物、抗冲击改性剂、润滑剂、颜料。优选地，本发明的聚氯乙烯组合物包括聚氯乙烯树脂、增韧改性剂和稳定剂。更优选地，本发明的聚氯乙烯组合物包括聚氯乙烯树脂、增韧改性剂、稳定剂和抗冲击改性剂。再优选地，本发明的聚氯乙烯组合物包括聚氯乙烯树脂、增韧改性剂、稳定剂、抗冲击改性剂和润滑剂。

作为优选，本发明聚氯乙烯组合物的断裂伸长率可以达到 233% 以上，还可以达到 250% 以上，甚至可以达到 300% 以上。该断裂伸长率按照 GB/T 1040.1-2006 进行测定。试验条件按 GB/T1040.2-2006 中的规定进行，试样采用 1B 型哑铃状试样。试验机的拉伸速度为 5mm/min。试验温度按照 GB/T2918-1998 中的规定，温度为 24℃ ~ 25℃；相对湿度为 50±5%。

本发明的特点在于使用一种断裂伸长率大于 220% 的、与聚氯乙烯树脂相容性良好的橡胶粉体作为聚氯乙烯树脂的增韧改性剂，该橡胶粉体只要与聚氯乙烯树脂具有良好的相容性，并且在通常的工艺条件下能均匀的分散到聚氯乙烯树脂之中，则可以成为任何成分。例如：可以为氯化聚乙烯、氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯类的接枝共聚物、氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯类的互穿网络共聚物、或者氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯类共聚物的组合物等。只要上述改性剂的断裂伸长率大于 220% 就会大幅度的提高聚氯乙烯的断裂伸长率，而不会对聚氯乙烯的其他物理和化学性能产生明显影响。

本发明的聚氯乙烯增韧改性剂是一种为了提高聚氯乙烯树脂的断裂伸长率而加入的组分，是一种与聚氯乙烯树脂具有良好相容性的橡胶粉体，其主要成分可以是氯化聚乙烯、氯化聚乙烯和（甲基）丙烯酸烷基酯的共聚物、或氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸烷基酯聚合物的组合物。重要的是，这些橡胶粉体的断裂伸长率较高，大于 220%。

制备本发明的聚氯乙烯树脂组合物的方法没有特别的限制，例如将聚氯乙烯树脂、增韧改性剂、任选的其他添加剂混合均匀即可。优选地，组合物的制备方法可以是把聚氯乙烯树脂、增韧改性剂、任选的其他添加剂在适当的温度下用高速搅拌机混合后再用低速搅拌机冷却后得到聚氯乙烯组合物。

本发明中的聚氯乙烯树脂组合物的成型方法没有特别的限制，使用一般的方法，如挤出成型或注塑成型。

<聚氯乙烯树脂>

本发明中使用的聚氯乙烯树脂没有特别的限制，任何常用的聚氯

乙烯树脂在本发明中均可使用。本发明使用的聚氯乙烯树脂可以为聚氯乙烯均聚物或聚氯乙烯共聚物。其中，优选的聚氯乙烯共聚物可以包含 80 ~ 99.99wt % 的氯乙烯单元和 0.01 ~ 20wt% 的由其他单体形成的单元。优选的聚氯乙烯共聚物可以通过 80 ~ 99.99wt % 的氯乙烯单体和 0.01 ~ 20wt% 的能与氯乙烯共聚的其他单体共聚得到。上述制备方法是本领域所已知的那些，这里不再赘述。能与氯乙烯共聚的其他单体可以是醋酸乙烯酯、丙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯(例如， $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基)或其他乙烯基单体。这些单体可以单独使用或混合使用。其中，烷基酯中的烷基优选为 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基， $C_1 \sim C_5$ 的烷基， $C_1 \sim C_3$ 的烷基。烷基的实例包括但不限于：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基。

本发明所述的聚氯乙烯的平均聚合度没有特别的限制。例如，可以使用聚合度在 600 ~ 1300 之间的聚氯乙烯树脂，优选聚合度为 700 ~ 1100，最优选 800 ~ 1000。如果聚合度低于 600，则聚氯乙烯制品的力学性能大幅度下降；如果高于 1300 则难以使用通用的方法进行加工。

作为优选，本发明使用的聚氯乙烯树脂为含有不少于 80wt % 的氯乙烯单体单元和不多于 20wt% 的醋酸乙烯酯、丙烯、苯乙烯或丙烯酸酯单体单元的均聚物或共聚物。如果氯乙烯单体单元的重量百分含量小于 80wt%，则聚氯乙烯树脂的力学性能会下降。优选地，氯乙烯单体单元的含量在 80wt% 以上，优选 90% 以上，最优选 95% 以上，基于聚氯乙烯树脂的全部单体单元。优选地，上述聚氯乙烯树脂的聚合度在 600 ~ 1300 之间。

<增韧改性剂>

在本发明的聚氯乙烯组合物中，基于(a) 100 重量份的聚氯乙烯树脂，含有(b) 2 ~ 16 重量份的增韧改性剂。当增韧改性剂低于 2 重量份，则聚氯乙烯组合物的伸长率大幅度下降；当增韧改性剂高于 16 份，则聚氯乙烯组合物的加工性能会大幅度下降。基于(a) 100 重量份的聚氯乙烯树脂，增韧改性剂的用量优选为 5 ~ 14 重量份，最优选 7 ~ 12 重量份。

本发明所使用的增韧改性剂为橡胶粉体。本发明的增韧改性剂的断裂伸长率大于 2201%，优选为 2220% ~ 3500%，更优选为 2300% ~ 2950%。这样有利于改善聚氯乙烯组合物的断裂伸长率，从而改善其低温韧性。这里所述的断裂伸长率通过 GB/T528-2009 测定。

本发明所使用的增韧改性剂的氯重量百分含量为 5 ~ 45wt%。氯

重量百分含量表示氯元素重量占增韧改性剂总重量的百分比。本发明的氯重量百分含量通过 GB/T7139-2002 (塑料氯乙烯均聚物和共聚物氯含量的测定) 的方法 A 进行测定。当氯含量低于 5 wt% , 则增韧改性剂与聚氯乙烯树脂不相容, 无法与聚氯乙烯树脂均匀地分散而形成网状结构, 这使得聚氯乙烯组合物的性能大幅度下降。如果氯含量超过了 45wt%, 则增韧改性剂的断裂伸长率会大幅度下降, 硬度会大幅度提高, 聚氯乙烯组合物的力学性能会大大降低。本发明的增韧改性剂的氯重量百分含量优选为 10 ~ 40wt% , 最优选为 25 ~ 35wt% 。

本发明所使用的增韧改性剂的种类并没有特殊限定, 只要是断裂伸长率大于 2201% 且氯重量百分含量为 5 ~ 45wt% 的聚合物均可使用。作为优选, 本发明所使用的增韧改性剂可以选自能够与聚氯乙烯树脂混合分散均匀的那些聚合物。作为更优选, 本发明所使用的增韧改性剂可以选自以下物质组成的组: 氯化聚乙烯、氯化聚乙烯与 (甲基) 丙烯酸酯的共聚物、或者氯化聚乙烯与 (甲基) 丙烯酸酯聚合物的组合物。更优选地, 本发明所使用的增韧改性剂选自氯化聚乙烯、氯化聚乙烯与 (甲基) 丙烯酸酯的接枝共聚物、氯化聚乙烯与 (甲基) 丙烯酸酯类的互穿网络共聚物、或者氯化聚乙烯与 (甲基) 丙烯酸酯类共聚物的组合物。这些聚合物能够与聚氯乙烯树脂在通用的加工工艺条件下可以完全的相互分散均匀。本发明的增韧改性剂并不限于上述聚合物, 也可以为在普通加工工艺条件下能够与聚氯乙烯树脂混合分散均匀、且断裂伸长率大于 2201% 的聚合物。

在本发明所述的增韧改性剂中, 基于增韧改性剂的总重量, (甲基) 丙烯酸烷基酯的重量百分含量为 0 ~ 50wt% 。(甲基) 丙烯酸烷基酯的重量百分含量大于 50wt% , 则材料的粉体流动性下降, 无法与聚氯乙烯树脂混合均匀, 所以 (甲基) 丙烯酸烷基酯的含量为 0 ~ 50wt% , 优选 5 ~ 30wt% , 最优选 5 ~ 15wt% 。其中, 烷基酯中的烷基包括但不限于 C_1-C_{12} 的烷基。烷基的实例包括但不限于: 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基。

从作为增韧改性剂加入到聚氯乙烯树脂组合物中的角度看, 增韧改性剂的平均粒径 (D50) 优选为 160 ~ 650 微米, 更优选为 200 - 600 微米, 再优选为 230 ~ 550 微米。增韧改性剂的粒径越小, 其在聚氯乙烯树脂中的分散性越好, 形成的网络结构越完美, 聚氯乙烯树脂组合物的伸长率越大, 聚氯乙烯制品的韧性就越好。但是, 粒径太小, 粉体越容易结块, 使得客户无法使用; 粉体太大, 则增韧剂不能完全分散到聚氯乙烯树脂中。采用泰勒筛分法 (Taylor Sieve Method) 测定

增韧改性剂的粒径。具体测试方法如下：取 200g 样品在不同的筛网上进行震动筛分 10 分钟，然后测试筛网上的重量，取恰好筛下 50% 重量时的粒径为平均粒径 D50。

<其他添加剂>

在本发明的聚氯乙烯组合中，基于(a) 100 重量份的聚氯乙烯树脂，可以包含(c) 0.5 ~ 5 重量份的稳定剂，优选为 1~4 重量份，更优选为 2~3 重量份。本发明使用的稳定剂没有特殊的要求。作为优选，本发明使用的稳定剂可以为有机锡热稳定剂、钙锌稳定剂或铅盐稳定剂等。钙锌稳定剂由钙盐、锌盐、润滑剂、抗氧剂等为主要组分采用复合工艺而合成。这里不再赘述。

在本发明的聚氯乙烯组合中，基于(a) 100 重量份的聚氯乙烯树脂，可以包含(d) 0 ~ 50 重量份的填充物，优选为 1~40 重量份，更优选为 5~30 重量份。本发明所述的填充物的种类没有特殊要求，优选为惰性填料，即不与聚氯乙烯组合物中的成分发生反应的填料。作为优选，可以是碳酸钙、滑石粉、炭黑或白炭黑等。

在本发明的聚氯乙烯组合中，基于(a) 100 重量份的聚氯乙烯树脂，可以包含(e) 0 ~ 50 重量份的木粉，优选为 1~40 重量份，更优选为 5~30 重量份。本发明可以使用任意的木粉。

在本发明的聚氯乙烯组合中，基于(a) 100 重量份的聚氯乙烯树脂，可以包含(f) 0 ~ 10 重量份的含丙烯酸酯的聚合物，优选为 0.2 ~ 5.0 重量份，更优选为 0.5 ~ 2.0 重量份。一般来说，含丙烯酸酯的聚合物能改善聚氯乙烯组合物的加工性能，使用量越大加工性能越好，但是成本也大幅度增加。因此，在能保证聚氯乙烯组合物的加工性能的情况下，用量越少越好。本发明所述的含丙烯酸酯的聚合物是指含有(甲基)丙烯酸酯单体单元的聚合物。本发明所述的含丙烯酸酯的聚合物优选为含有甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯的共聚物。其中，烷基酯中的烷基优选为 C_1-C_{12} 的烷基， C_1-C_5 的烷基， C_1-C_3 的烷基。烷基的实例包括但不限于：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基。

在本发明的聚氯乙烯组合中，基于(a) 100 重量份的聚氯乙烯树脂，可以包含(g) 0 ~ 8 重量份的抗冲击改性剂，优选 1~6 重量份，最优选 2~4 份重量份。抗冲击改性剂的用量大于 8 份，则聚氯乙烯组合物的拉伸强度、硬度、维卡软化点将大幅度下降。本发明所述的抗冲击改性剂的种类并没有特别限定，只要能提高聚氯乙烯树脂的缺口

冲击强度的材料即可。作为优选，本发明所述的抗冲击改性剂可以为丙烯酸酯类抗冲击改性剂、甲基丙烯酸酯-苯乙烯-丁二烯的三元共聚物（MBS）等。

在本发明的聚氯乙烯组合物中，基于(a) 100重量份的聚氯乙烯树脂，可以包含(h) 0~5重量份的润滑剂，优选为0.1~3重量份，更优选为0.5~2重量份。作为优选，本发明所述的润滑剂可以选自氧化聚乙烯蜡、聚乙烯蜡、石蜡、硬脂酸、硬脂酸单甘脂、硬脂酸季戊四醇酯、己二酸季戊四醇酯或硬脂酸钙的一种或多种。

在本发明的聚氯乙烯组合物中，基于(a) 100重量份的聚氯乙烯树脂，可以包含(i) 0~10份的颜料，优选为1~8重量份，更优选为2~5重量份。作为优选，本发明所述的颜料可以选自钛白粉、炭黑、群青或荧光增白剂的一种或多种。

<增韧改性剂的制备>

本发明所使用的增韧改性剂的制备方法并没有特殊限定，只要能够得到断裂伸长率大于2201%且氯重量百分含量为5~45wt%的橡胶粉末即可。下面举例说明增韧改性剂的制备方法。

(1) 氯化聚乙烯按照以下方法制备：

在耐盐酸腐蚀的、装有上下两端都固定的高搅拌强度的搅拌桨的反应器中加入0.01~1.00重量份的分散剂，0.01~1.00重量份的乳化剂，然后加入分散介质使三种辅助原料总重量份为250重量份，再加入15~40重量份的高密度聚乙烯，0.01~0.5重量份的引发剂，在30~300转/分的搅拌转速下将反应物料的温度升高至80~135℃后（可以通过调整搅拌转速以保证反应溶液与氯气混合均匀），然后开始通入5-25重量份氯气，通氯气的速度要维持反应压力平稳上升，但不能高于对应的饱和蒸汽压0.05MPa，通氯量满足在135℃以下通入总氯气量的50%以下，在135℃以上通入总氯气量的50%以上的氯气。离心，干燥得到断裂伸长率大于2201%的橡胶粉末。作为优选，可以首先在1小时内通入占总通氯量50%以下的氯气并升温至135~145V，然后保持反应温度在135℃以上，通入剩余的占总通氯量50%以上的氯气。

上述步骤(1)得到的氯化聚乙烯橡胶粉体可直接用于聚氯乙烯树脂的低温增韧改性。此外，上述步骤(1)得到的氯化聚乙烯橡胶粉体也可以通过与(甲基)丙烯酸烷基酯进行接枝或互穿网络共聚反应得到氯化聚乙烯与(甲基)丙烯酸酯的共聚物，从而形成断裂伸长率为大于2201%的橡胶粉体。

(2) 氯化聚乙烯与 (甲基) 丙烯酸酯的共聚物按照以下方法制备 :

在反应器中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂 , 0.01 ~ 0.50 重量份的引发剂、分散介质使三种辅助原料总重量份为 250 重量份, 加入 15 ~ 40 重量份的步骤 (1) 得到的氯化聚乙烯、0 ~ 0.50 重量份的乳化剂 , 维持搅拌转速在 30-300 转/分下 , 反应物料的温度升高至 70 ~ 90℃后 , 再加入 1 ~ 40 重量份的 (甲基) 丙烯酸烷基酯 , 保持反应温度在 80 ~ 85℃, 反应 2 ~ 5 小时后 , 冷却至 40℃以下 , 离心 , 干燥得到断裂伸长率为大于 2201% 的聚合物橡胶颗粒。

在生产本发明的增韧改性剂时 , 上述高密度聚乙烯 (HDPE) 的平均粒径 D_n (优选为 D_{50}) 可以在 40 到 140 微米之间。高密度聚乙烯的粒径小于 $40\mu\text{m}$ 时 , 则氯化反应过程中反应溶液的粘度太大 , 使得反应搅拌困难 , 反应溶液的混合效果很差 , 氯化反应难以均匀进行。如果高密度聚乙烯平均粒径大于 140 微米 , 尽管反应溶液的粘度不大 , 但是由于氯气很难进入 HDPE 的内部 , 所以氯化反应的速度变慢 , 氯化的均匀度下降 , 使得增韧改性剂的性能下降。本发明的增韧改性剂的生产中所用的 HDPE 的平均粒径 D_{50} 在 40 ~ 140 微米之间 , 优选 50 ~ 120 微米 , 最优选 60 ~ 100 微米。

上述平均粒径采用泰勒筛分法获得 , 具体测试方法如下 : 取 200g 高密度聚乙烯在不同的筛网上进行震动筛分 10 分钟 , 然后测试筛网上的重量 , 取恰好筛下 50% 重量时的粒径为平均粒径 D_{50} 。

在生产本发明的增韧改性剂时 , 上述高密度聚乙烯 (HDPE) 的熔融指数为 0.2 ~ 4.0 g/10min 。熔融指数低于 0.2 g/10min, 则增韧改性剂与聚氯乙烯树脂的相容性下降 , 不能均匀地分散到聚氯乙烯树脂中 , 使材料的力学性能下降 ; 熔融指数高于 4.0 g/10min , 则聚氯乙烯组合物的拉伸强度等力学性能会大幅度下降。所以 HDPE 的熔融指数为 0.2 ~ 4.0 g/10min, 优选 0.3 ~ 3.0 g/10min, 更优选 0.4 ~ 1.0 g/10min 。上述熔融指数采用 ASTM D1238 测定。

在生产本发明的增韧改性剂时 , 本发明的反应釜的材质优选为爆炸复合材料。上述反应釜的介质接触面为耐盐酸腐蚀的材料 , 例如 , 可以选自钛钽合金、锆材或钽材。粘结层为纯钛爆炸复合粘结层 , 承重层为碳钢。反应釜的搅拌浆为上下两端分别固定在反应釜的上下两端。读搅拌浆可以自由高速转动。该搅拌浆为耐盐酸腐蚀的高搅拌强度的搅拌浆 , 例如锆材搅拌浆。我们发现 , 由于在生产高断裂伸长率的氯化聚乙烯时 , 反应液的粘度很大 , 要保证氯气和反应液混合均匀 ,

需要很高的搅拌强度和搅拌速度，而普通的固定在反应釜上端的搅拌桨，在高粘度的反应液中高强度搅拌时，搅拌桨容易产生强烈的晃动，进而使反应釜产生强烈的震动，造成反应釜的破坏。因此，本发明优选使用上下两端都固定的高搅拌强度的搅拌桨。

在本发明的增韧改性剂制备过程中，通常所使用的分散介质为水。

在本发明的增韧改性剂制备过程中，所使用的分散剂的种类并没有特别限定。例如，所使用的分散剂可以包括水溶性的（甲基）丙烯酸烷基酯和（甲基）丙烯酸的共聚物。再如，所使用的分散剂可以包括水溶性的（甲基）丙烯酸烷基酯和（甲基）丙烯酸的共聚物与白炭黑的混合物。其中，烷基酯中的烷基优选为 C_1-C_{12} 的烷基， C_1-C_5 的烷基， C_1-C_3 的烷基。烷基的实例包括但不限于：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基。

在本发明的增韧改性剂制备过程中，所使用的乳化剂的种类并没有特别限定。例如，所使用的乳化剂可以包括聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯或十二烷基硫酸钠。

在本发明的增韧改性剂制备过程中，引发剂可以是水溶性的聚合引发剂和油溶性的聚合引发剂。例如，引发剂可以是无机引发剂（例如过硫酸盐）、有机过氧化物或偶氮化合物。这些引发剂可以单独使用；也可以与亚硫酸盐、硫代硫酸盐、甲醛化次硫酸氢钠等组成氧化-还原体系一起使用。在本发明的引发剂中，过硫酸盐可以选自过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵等。有机过氧化物可以选自叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰等。

根据使用的目的和反应情况，通过调整适当的搅拌强度、原材料粒径、反应温度、通氯的速度和通氯量可以得到所需要的断裂伸长率的增韧改性剂。

总体而言，本发明的增韧改性剂可以通过一步反应、二步或多步反应获得。如果使用二步或多步反应时，要在确认前一步反应已经完成后再加入下一步的反应物。据此，每一步的反应物和下一步的反应物不相混。

在反应完成后，所得到的聚合物橡胶颗粒根据需要采用常规方式进行离心、水洗和干燥。

下面通过实施例和比较例详细的说明本发明，其中所有的“份”与“%”均按重量计，除非另有所指。应特别需要被理解的是本发明并不

局限于这些例子。

<测试方法>

(1) 增韧改性剂的断裂伸长率的测定：

按照 GB/T 528-2009(硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定)进行测定。试样按照 HG/T2704-2010 中第 5.9 节的规定进行制备：压片温度 85 ± 2 .C，混炼时间 3min，平板硫化温度 130°C ，恒温 5min，保压 2min。试样采用 1 型哑铃状试样，拉力试验机的拉伸速度为 500mm/min。试验温度按照 GB/T2941-2006 中的规定，温度为 $24^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ ；相对湿度为 $50\pm 5\%$ 。

拉力试验机采用改进的型号为 UTM-1422 的万能试验机 (承德市金建检测仪器有限公司)，具体参数如下：

型号		UTM-1422
测量参数	最大试验力	10kN
	试验机级别	0.5 级
	试验力测量范围	0.2% ~ 100%FS
	试验力示值相对误差	$\pm 0.5\%$
	试验力分辨力	1/200000
	变形测量范围	0.2 ~ 100 %FS
	变形示值相对误差	$\pm 0.5\%$ 以内
	变形分辨力	1/200000
	大变形测量范围	5 ~ 800mm
	大变形示值相对误差	$\pm 0.50\%$ 以内
	大变形分辨力	0.0125mm
	弯曲挠度引伸计测量	15mm
	弯曲挠度引伸计分辨率	0.001mm
	弯曲挠度引伸计精度	0.005mm
	控制	横梁位移示值相对误差
位移分辨力		0.001mm
力控速率调节范围		0.005 ~ 5 % FS/S
	力控速率相对误差	$\pm 1\%$ 设定值 以内

参数	变形速率调节范围	0.02 ~ 5 % FS/S
	变形控制速率相对误差	速率 < 0.05%FS 时, 为设定值的±2%以内; 速率 ≥ 0.05%FS 时, 为设定值的±0.5%以内
	横梁速度调节范围	0.001 ~ 500mm/min
	横梁速度; 相对误差	速率 < 0.05 mm/min 时, 设定值的±1.0%以内; 速率 ≥ 0.05 mm/min 时, 设定值的±0.5%以内;
	恒力、恒变形、恒位移控制范围	0.5 % ~ 100 % FS
	恒力、恒变形、恒位移控制精度	设定值 ≥ 10 % FS 时, 设定值的±0.1%以内; 设定值 < 10 % FS 时, 设定值的±1%以内;
	有效试验宽度	400mm
	最大拉伸行程	1400mm

(2) 聚氯乙烯组合物的断裂伸长率的测定 :

按照 GB/T 1040.1-2006 (塑料 拉伸性能的测定 第 1 部分 : 总则) 进行测定。试验条件按 GB/T1040.2-2006 (塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分 : 模塑和挤塑塑料的试验条件) 中的规定进行。试样采用 1B 型哑铃状试样。试验机的拉伸速度为 5mm/min。试验温度按照 GB/T2918-1998 中的规定, 温度为 24℃ ~ 25℃; 相对湿度为 50±5%。

(3) 反应转化率的测定 :

根据以下公式计算反应的转化率 :

反应转化率 = (生成的橡胶粉末的重量 / 进料反应物的量) × 100%;
其中氯气为反应物时, 氯气的量按实际加入量的二分之一计算。

(4) 粉体粒径的测定 :

采用泰勒筛分法 (Taylor Sieve Method) 测定。具体测试方法如下 : 取 200g 样品在不同的筛网上进行震动筛分 10 分钟, 然后测试筛网上

的重量，取恰好筛下 50% 重量时的粒径为平均粒径 D50。

(5) 高密度聚乙烯 (HDPE) 的熔融指数的测定：

采用 ASTM D1238 测定，温度为 190℃，载荷为 5.0kg。熔融指数的单位为 g/10min。

<挤出机的成型条件和规格>

用于挤出聚氯乙烯片材制品的挤出机各个区段温度如下：
C1=165℃，C2=175℃，C3=185℃。模头温度=185℃。

挤出机的规格如下：

螺杆：长径比 (L/D) = 25，压缩比= 2.5，主机转速= 60 转/分。

模头：宽=100mm，厚=3mm。

实施例 1

(1) 增韧改性剂的制备：

向耐盐酸腐蚀的、装有上下两端都固定的锆材搅拌桨的反应釜中，加入 0.28 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.04 份的聚氧乙烯十二烷基醚作为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 35 份的平均粒径 D50 为 95 μm 的高密度聚乙烯、0.025 份的过氧化苯甲酰，在 85 转/分搅拌下，将反应物料的温度升高至 80℃后，开始通入 42 份氯气，然后一边通氯气一边升温至 135℃，升温时间为 1 小时，在升温时间内通入的氯气量为 19 份，升温和通氯气同时进行，在反应温度达到 135℃后，保持温度在 135 ~ 138℃，以每小时 23 份的速度通入剩余的 23 份氯气。离心，干燥后得到断裂伸长率为 2230% 的橡胶粉末 (样品 1)。

反应的转化率为 99.5%，氯含量 (即氯重量百分含量，下同) 为 37.3%，粉体的平均粒径 D50 为 190 微米。

(2) 聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯片状制品的制备：

在高速混合器中，加入 100 份的聚氯乙烯 (中国石油化工公司齐鲁分公司生产的 S-1000，平均聚合度为 1000)，8 份的上述橡胶粉末 (样品 1)，3 份的 MBS (RK-56P)，5 份的碳酸钙，5 份的二氧化钛，2 份的甲基锡 (锡含量为 18%) 热稳定剂，1 份的硬脂酸钡，0.5 份的石蜡 (熔点为 60℃)，0.5 份的聚乙烯蜡 (熔点为 110℃)，然后开启搅拌，内部升温至 120℃，冷却后得到粉末状聚氯乙烯组合物。将该组

合物在挤出机上挤出得到聚氯乙烯组合物片状制品。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

实施例 2

(1) 增韧改性剂的制备：

向装有搅拌桨的反应器中加入水，0.1 份的聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物分散剂，0.05 份的过氧化苯甲酰，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 30 份的样品 1，0.1 份的十二烷基硫酸钠，在 60 转/分的搅拌下，一边通入氮气一边将反应物料的温度升高至 80℃后，再加入 3 份的丙烯酸丁酯和 1 份甲基丙烯酸甲酯，保持温度在 80 到 85℃，反应 3 小时后，冷却至 40℃以下。离心，干燥得到断裂伸长率为 2260% 的橡胶粉末（样品 2）。

反应的转化率为 98.3%，粉体的平均粒径 D50 为 310 微米。

(2) 聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯片状制品的制备：

聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯组合物片状制品的制备方法与实施例 1 相同。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

实施例 3

(1) 增韧改性剂的制备：

向耐盐酸腐蚀的、装有上下两端都固定的锆材搅拌桨的反应釜中，加入 0.28 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.04 份的聚氯乙烯十二烷基醚作为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 35 份的平均粒径 D50 为 95 μm 的高密度聚乙烯、0.025 份的过氧化苯甲酰，在 85 转/分搅拌下，将反应物料的温度升高至 85℃后，开始通入 42 份氯气，然后一边通氯气一边升温至 135℃，升温时间为 1 小时，在升温时间内通入的氯气量为 19 份，升温和通氯气同时进行，在反应温度达到 135℃后，保持温度在 135 - 138℃，以每小时 23 份的速度通入剩余的 23 份氯气。离心、干燥后得到断裂伸长率为 2320% 的橡胶粉末（样品 3）。

反应的转化率为 99.3%，氯含量为 37.2%，粉体的平均粒径 D50 为 200 微米。

(2) 聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯片状制品的制备：

聚氯乙烯组合物与聚氯乙烯组合物片状制品的制备方法与实施例

1 相同。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

实施例 4

(1) 增韧改性剂的制备：

向耐盐酸腐蚀的、装有上下两端都固定的锆材搅拌桨的反应釜中，加入 0.28 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.04 份的聚氧乙烯十二烷基醚为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 35 份的平均粒径 D50 为 95 μ m 的高密度聚乙烯、0.025 份的过氧化苯甲酰，在 85 转/分搅拌下，将反应物料的温度升高至 95 $^{\circ}$ C 后，开始通入 42 份氯气，然后一边通氯气一边升温至 135 $^{\circ}$ C，升温时间为 1 小时，在升温时间内通入的氯气量为 19 份，升温 and 通氯气同时进行，在反应温度达到 135 $^{\circ}$ C 后，保持温度在 135 - 138 $^{\circ}$ C，以每小时 23 份的速度通入剩余的 23 份氯气。离心、干燥后得到断裂伸长率为 2380% 的橡胶粉末 (样品 4)。

反应的转化率为 99.1%，氯含量为 37.1%，粉体的平均粒径 D50 为 210 微米。

(2) 聚氧乙烯组合物和聚氧乙烯片状制品的制备：

聚氧乙烯组合物和聚氧乙烯组合物片状制品的制备方法 with 实施例 1 相同。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

实施例 5

(1) 增韧改性剂的制备：

向耐盐酸腐蚀的、装有上下两端都固定的锆材搅拌桨的反应釜中，加入 0.32 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.05 份的聚氧乙烯十二烷基醚作为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 35 份的平均粒径 D50 为 95 μ m 的高密度聚乙烯、0.03 份的过氧化苯甲酰，在 100 转/分搅拌下，将反应物料的温度升高至 100 $^{\circ}$ C 后，开始通入 42 份氯气，然后一边通氯气一边升温至 135 $^{\circ}$ C，升温时间为 1 小时，在升温时间内通入的氯气量为 19 份，升温 and 通氯气同时进行，在反应温度达到 135 $^{\circ}$ C 后，保持温度在 135 ~ 138 $^{\circ}$ C，以每小时 23 份的速度通入剩余的 23 份氯气。离心、干燥后得到断裂伸长率为 2430% 的橡胶粉末 (样品 5)。

反应的转化率为 98.9%，氯含量为 37.0%，粉体的平均粒径 D50 为 230 微米。

(2) 聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯片状制品的制备：

聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯组合物片状制品的制备方法与实施例 1 相同。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

实施例 6

(1) 增韧改性剂的制备：

向耐盐酸腐蚀的、装有上下两端都固定的锆材搅拌桨的反应釜中，加入 0.34 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.06 份的聚氯乙烯十二烷基醚作为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 35 份的平均粒径 D50 为 95 μm 的高密度聚乙烯、0.035 份的过氧化苯甲酰，在 125 转/分搅拌下，将反应物料的温度升高至 105 $^{\circ}\text{C}$ 后，开始通 42 份氯气，然后一边通氯气一边升温至 135 $^{\circ}\text{C}$ ，升温时间为 1 小时，在升温时间内通入的氯气量为 19 份，升温 and 通氯气同时进行，在反应温度达到 135 $^{\circ}\text{C}$ 后，保持温度在 135 ~ 138 $^{\circ}\text{C}$ ，以每小时 23 份的速度通入剩余的 23 份氯气。离心、干燥后得到断裂伸长率为 2490% 的橡胶粉末（样品 6）。

反应的转化率为 98.5%，氯含量为 36.9%，粉体的平均粒径 D50 为 250 微米。

(2) 聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯片状制品的制备：

聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯组合物片状制品的制备方法与实施例 1 相同。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

实施例 7

(1) 增韧改性剂的制备：

向耐盐酸腐蚀的、装有上下两端都固定的锆材搅拌桨的反应釜中，加入 0.35 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.07 份的聚氯乙烯十二烷基醚作为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 35 份的平均粒径 D50 为 80 μm 的高密度聚乙烯、0.035 份的过氧化苯甲酰，在 120 转/分搅拌下，将反应物料的温度升高至 80 $^{\circ}\text{C}$ 后，开始通入 42 份氯气，然后一边通氯气一边升温至 135 $^{\circ}\text{C}$ ，升温时间为 1 小时，在升温时间内通入的氯气量为 18 份，升温 and 通氯气同时进行，在反应温度达到 135 $^{\circ}\text{C}$ 后，保持温度在 135 ~ 138 $^{\circ}\text{C}$ ，以每小时 24 份的速度通入剩余的 24 份氯气。离

干燥后得到断裂伸长率为 2530% 的橡胶粉末 (样品 7)。

反应的转化率为 99.5%，氯含量为 37.3%，粉体的平均粒径 D50 为 180 微米。

(2) 聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯片状制品的制备：

聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯组合片状制品的制备方法 with 实施例 1 相同。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

实施例 8

(1) 增韧改性剂的制备：

向耐盐酸腐蚀的、装有上下两端都固定的锆材搅拌桨的反应釜中，加入 0.45 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.07 份的聚氯乙烯十二烷基醚作为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 35 份的平均粒径 D50 为 73 μm 的高密度聚乙烯、0.035 份的过氧化苯甲酰，在 125 转/分搅拌下，将反应物料的温度升高至 90 $^{\circ}\text{C}$ 后，开始通入 42 份氯气，然后一边通氯气一边升温至 135 $^{\circ}\text{C}$ ，升温时间为 1 小时，在升温时间内通入的氯气量为 18 份，升温和通氯气同时进行，在反应温度达到 137 $^{\circ}\text{C}$ 后，将搅拌速度提高至 130 转/分，保持温度在 137 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$ ，以每小时 24 份的速度通入剩余的 24 份氯气。离心、干燥后得到断裂伸长率为 2640% 的橡胶粉末 (样品 8)。

反应的转化率为 99.5%，氯含量为 37.3%，粉体的平均粒径 D50 为 170 微米。

(2) 聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯片状制品的制备：

聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯组合片状制品的制备方法 with 实施例 1 相同。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

实施例 9

(1) 增韧改性剂的制备：

向装有搅拌桨的 30 升的反应器中，加入 0.30 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.28 份的聚氯乙烯十二烷基醚作为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 25 份的样品 8、0.12 份的过硫酸钾，在 60 转/分搅拌下反应物料的温度升高至 80 $^{\circ}\text{C}$ 后，然后加入 2 份的丙烯酸辛酯和 1 份的甲基丙烯酸丁酯，保持温度在 80 ~ 85 $^{\circ}\text{C}$ ，反应 4 小时后，冷却至 40 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

离心，干燥得到断裂伸长率为 2725% 的橡胶粉末（样品 9）。

反应的转化率为 97.9%，粉体的平均粒径 D50 为 330 微米。

（2）聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯片状制品的制备：

聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯组合片状制品的制备方法 with 实施例 1 相同。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

实施例 10

（1）增韧改性剂的制备：

向耐盐酸腐蚀的、装有上下两端都固定的锆材搅拌桨的反应釜中，加入 0.45 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.07 份的聚氯乙烯十二烷基醚作为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 35 份的平均粒径 D50 为 60 μm 的高密度聚乙烯、0.035 份的过氧化苯甲酰，在 130 转/分搅拌下，将反应物料的温度升高至 85 $^{\circ}\text{C}$ 后，开始通入 42 份氯气，然后一边通氯气一边升温至 135 $^{\circ}\text{C}$ ，升温时间为 1 小时，在升温时间内通入的氯气量为 18 份，升温和通氯气同时进行，在反应温度达到 137 $^{\circ}\text{C}$ 后，将搅拌速度提高至 135 转/分，保持温度在 137 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$ ，以每小时 24 份的速度通入剩余的 24 份氯气。离心、干燥后得到断裂伸长率为 2930% 的橡胶粉末（样品 10）。

反应的转化率为 99.5%，氯含量为 37.3%，粉体的平均粒径 D50 为 16 μm 。

（2）聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯片状制品的制备：

聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯组合片状制品的制备方法 with 实施例 1 相同。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

比较例 1

（1）改性剂的制备：

向耐盐酸腐蚀的、装有上下两端都固定的锆材搅拌桨的反应釜中，加入 0.20 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.30 份的聚氯乙烯十二烷基醚作为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 35 份的平均粒径 D50 为 160 μm 的高密度聚乙烯、0.15 份的过氧化苯甲酰，在 90 转/分搅拌下，将反应物料的温度升高至 80 $^{\circ}\text{C}$ 后，开始通入 42 份氯气，然后一边通氯气一边升温至 135 $^{\circ}\text{C}$ ，升温时间为 1 小时，在升温时间内通入的氯气量

为 25 份，升温 and 通氯气同时进行，在反应温度达到 135℃后，将搅拌速度提高至 140 转/分，保持温度在 135 ~ 137℃，以每小时 16 份的速度通入剩余的 17 份氯气。离心、干燥后得到断裂伸长率为 2030% 的橡胶粉末（对比样品 1）。

反应的转化率为 99.0%，氯含量为 37.1%，粉体的平均粒径 D50 为 260 微米。

（2）聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯片状制品的制备：

聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯组合片状制品的制备方法 with 实施例 1 相同。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

比较例 2

（1）改性剂的制备：

向耐盐酸腐蚀的、装有上下两端都固定的锆材搅拌桨的反应釜中，加入 0.35 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.40 份的聚氧乙烯十二烷基醚作为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 35 份的平均粒径 D50 为 180 μm 的高密度聚乙烯、0.15 份的过氧化苯甲酰，在 120 转/分搅拌下，将反应物料的温度升高至 80℃后，开始通入 42 份氯气，然后一边通氯气一边升温至 137℃，升温时间为 1 小时，在升温时间内通入的氯气量为 25 份；升温 and 通氯气同时进行，在反应温度达到 137℃后，将搅拌速度提高至 125 转/分，保持温度在 137 ~ 140℃，以每小时 15 份的速度通入剩余的 17 份氯气。得到断裂伸长率为 1630% 的橡胶粉末（对比样品 2）。

反应的转化率为 99.0%，氯含量为 37.1%，粉体的平均粒径 D50 为 250 微米。

（2）聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯片状制品的制备：

聚氯乙烯组合物和聚氯乙烯组合片状制品的制备方法 with 实施例 1 相同。测试断裂伸长率，实验结果参见表 1。

比较例 3

改性剂的制备：

向普通的安装有单端固定的搅拌桨的反应器中，加入 0.35 份溶于水的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物作为分散剂，加入 0.40 份的聚氧

乙烯十二烷基醚作为乳化剂，然后加入水，使总用水量和所有的辅助原料为 250 份，再加入 30 份的平均粒径 D50 为 80 μ m 的高密度聚乙烯、0.15 份的过氧化苯甲酰，在 120 转/分搅拌下，将反应物料的温度升高至 8(TC 后，开始通入 35 份氯气，然后一边通氯气一边升温至 137 $^{\circ}$ C，升温时间为 1 小时，在升温时间内通入的氯气量为 15 份，升温 and 通氯气同时进行，在反应温度达到 137 $^{\circ}$ C 后，将搅拌速度提高至 140 转/分，保持温度在 137 ~ 140 $^{\circ}$ C，以每小时 20 份的速度通入剩余的 20 份氯气，当在 137 $^{\circ}$ C 以上通入的氯气量达到 6 份时，反应液的粘度开始增大，搅拌浆开始剧烈晃动，反应釜开始晃动，反应釜内的压力开始快速上升，氯化反应速度急剧下降，为了防止出现安全事故，立即停止通氯，快速降温停止了反应。反应失败。

表 1

编号	聚氯乙烯组合物 片状制品断裂伸长率(%)	橡胶粉末 断裂伸长率(%)
实施例 1	243	2230
实施例 2	249	2260
实施例 3	256	2320
实施例 4	260	2380
实施例 5	273	2430
实施例 6	278	2490
实施例 7	282	2530
实施例 8	285	2640
实施例 9	292	2725
实施例 10	301	2930
比较例 1	232	2030
比较例 2	196	1630

由表 1 可以看出，增韧改性剂的断裂伸长率越大，聚氯乙烯组合物片材制品的断裂伸长率也越大，所以聚氯乙烯组合物制品的韧性就越好。

实施例 11 ~ 14

除了改变增韧改性剂 (样品 7) 在聚氯乙烯组合物中的用量之外, 其余步骤和条件与实施例 7 相同。在实施例 11、12、13、14 中, 样品 7 的用量依次为 6 份、7 份、9 份、11 份。实验结果参见表 2。

比较例 4 - 5

除了改变增韧改性剂 (样品 7) 在聚氯乙烯组合物中的用量之外, 其余步骤和条件与实施例 1 相同。在比较例 4、5 中, 样品 7 的用量依次为 1 份、1.8 份。实验结果参见表 2。

比较例 6

除了改变增韧改性剂 (样品 7) 在聚氯乙烯组合物中的用量之外, 其余步骤和条件与实施例 7 相同。在比较例 7 中, 样品 7 的用量为 28 份。由于聚氯乙烯组合物的加工性能差, 在挤出机中不能挤出成型。实验结果参见表 2。

表 2

	样品 7 (重量份)	聚氯乙烯组合物片材制品 断裂伸长率 (%)
实施例 11	6	233
实施例 12	7	271
实施例 13	9	305
实施例 14	11	313
比较例 4	1	110
比较例 5	1.8	116
比较例 6	28	—

由表 2 可以看出, 增韧改性剂的用量越高, 则聚氯乙烯组合物的断裂伸长率越大。但是, 增韧改性剂的用量小于 2 份时, 则聚氯乙烯组合物的断裂伸长率很低。而增韧改性剂的用量大于 16 份时, 聚氯乙烯组合物难以加工成型。

权 利 要 求 书

1、一种聚氯乙烯组合物，其特征在于，按重量份计，包括以下组分：

(a) 100 份的聚氯乙烯树脂，和

(b) 2 ~ 16 份的增韧改性剂；

其中，所述的增韧改性剂是断裂伸长率大于 2201%、且氯重量百分含量为 5 ~ 45wt% 的橡胶粉体；

所述的断裂伸长率通过 GB/T528-2009 测定；

所述的氯重量百分含量通过 GB/T7139-2002 的方法 A 进行测定。

2、根据权利要求 1 所述的聚氯乙烯组合物，其特征在于，按重量份计，还包括以下组分：

(c) 0.5 - 5 份的稳定剂，

(d) 0 ~ 50 份的填充物，和

(e) 0 ~ 50 份的木粉，和

(f) 0 ~ 10 份的含丙烯酸酯的聚合物，和

(g) 0 ~ 8 份的抗冲击改性剂，和

(h) 0 ~ 5 份的润滑剂，和

(i) 0 ~ 10 份的颜料。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的聚氯乙烯组合物，其特征在于，所述的聚氯乙烯树脂为聚氯乙烯均聚物或聚氯乙烯共聚物；

其中，聚氯乙烯共聚物包含 80 ~ 99.99 纳 % 的氯乙烯单元和 0.01 ~ 20wt% 的由其他单体形成的单元；

所述的其他单体选自醋酸乙烯酯、丙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸的 C₁ ~ C₁₂ 烷基酯、丙烯酸的 C₁ ~ C₁₂ 烷基酯的一种或多种。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的聚氯乙烯组合物，其特征在于，所述的增韧改性剂选自以下物质组成的组：氯化聚乙烯、氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯的共聚物、或者氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯聚合物的混合物。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的聚氯乙烯组合物，其特征在于，在所述的增韧改性剂中，基于增韧改性剂的总重量，（甲基）丙烯酸烷基酯的重量百分含量为 0 ~ 50wt%。

6、根据权利要求 2 所述的聚氯乙烯组合物，其特征在于：

所述的稳定剂选自有机锡热稳定剂、钙锌稳定剂或铅盐稳定剂；

所述的填充物选自碳酸钙、滑石粉或白炭黑；

所述的含丙烯酸酯的聚合物选自含有甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯的共聚物；

所述的抗冲击改性剂选自自由甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丁二烯形成的共聚物；

所述的润滑剂选自氧化聚乙烯蜡、聚乙烯蜡、石蜡、硬脂酸、硬脂酸单甘脂、硬脂酸季戊四醇酯、己二酸季戊四醇酯或硬脂酸钙；

所述的颜料选自钛白粉、炭黑、群青颜料或荧光增白剂。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的聚氯乙烯组合物的制备方法，其特征在于，该制备方法包括增韧改性剂的制备步骤，具体如下：

在耐盐酸腐蚀的、装有搅拌桨的反应釜中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 1.00 重量份的乳化剂，然后加入分散介质，使分散剂、乳化剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；再加入 15 ~ 40 重量份的高密度聚乙烯，0.01 ~ 0.5 重量份的引发剂，在 30 ~ 300 转/分的搅拌转速下将反应物料的温度升高至 80 ~ 135V；然后开始通入 5 ~ 25 重量份氯气，通氯气的速度要维持反应压力平稳上升，但不能高于对应的饱和蒸气压 0.05MPa；通氯量满足在 135 °C 以下通入总氯气量的 50% 以下，在 135 °C 以上通入总氯气量的 50% 以上的氯气。

8、根据权利要求 1 或 2 所述的聚氯乙烯组合物的制备方法，其特征在于，该制备方法包括增韧改性剂的制备步骤，具体如下：

(1) 氯化聚乙烯的制备：

在耐盐酸腐蚀的、装有搅拌桨的反应釜中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 1.00 重量份的乳化剂，然后加入分散介质，使分散剂、乳化剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；再加入 15 ~ 40 重量份的高密度聚乙烯，0.01 ~ 0.5 重量份的引发剂，在 30 ~ 300 转/分的搅拌转速下将反应物料的温度升高至 80 ~ 135 °C；然后开始通入 5 ~ 25 重量份氯气，通氯气的速度要维持反应压力平稳上升，但不能高于对应的饱和蒸气压 0.05MPa；通氯量满足在 135 °C 以下通入总氯气量的 50% 以下，在 135 °C 以上通入总氯气量的 50% 以上的氯气；

(2) 氯化聚乙烯与 (甲基)丙烯酸酯共聚物的制备：

在反应器中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 0.50 重量份的引发剂、分散介质，其中分散剂、引发剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；加入 15 ~ 40 重量份的步骤 (1) 得到的氯化聚乙烯、0 ~ 0.50 重量份的乳化剂，维持搅拌转速在 30 ~ 300 转/分下，反应物料的温度

升高至 70 ~ 90 °C 后，再加入 1 ~ 40 重量份的（甲基）丙烯酸烷基酯，保持反应温度在 80 ~ 85 °C，反应 2 ~ 5 小时后，冷却至 40 °C 以下。

9、根据权利要求 1 或 8 所述的聚氯乙烯组合物的制备方法，其特征在于，所述反应釜的介质接触面为耐盐酸腐蚀的钛钼合金、锆材或钽材；所述的搅拌浆为上下两端分别固定在反应釜的上下两端，且可自由转动的耐盐酸腐蚀的锆材搅拌浆。

10、根据权利要求 7 或 8 所述的聚氯乙烯组合物的制备方法，其特征在于，所述的高密度聚乙烯的平均粒径 D50 为 40 ~ 140 微米；

该平均粒径采用泰勒筛分法获得，具体测试方法如下：取 200g 高密度聚乙烯在不同的筛网上进行震动筛分 10 分钟，然后测试筛网上的重量，取恰好筛下 50% 重量时的粒径为平均粒径 D50。

11、根据权利要求 10 所述的聚氯乙烯组合物的制备方法，其特征在于，所述的高密度聚乙烯的熔融指数为 0.2 ~ 4.0 g/10min；该熔融指数采用 ASTM D1238 测定，温度为 190 °C，载荷为 5.0kg。

12、一种增韧改性剂，其特征在于：

所述的增韧改性剂选自氯化聚乙烯、或者氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯的共聚物；

所述的增韧改性剂是断裂伸长率大于 2201%、且氯重量百分含量为 5 ~ 45wt% 的橡胶粉体；

所述的断裂伸长率通过 GB/T528-2009 测定；

所述的氯重量百分含量通过 GB/T7139-2002 的方法 A 进行测定。

13、根据权利要求 12 所述的增韧改性剂的制备方法，其特征在于，所述的增韧改性剂为氯化聚乙烯，具体制备步骤如下：

在耐盐酸腐蚀的、装有搅拌浆的反应釜中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 1.00 重量份的乳化剂，然后加入分散介质，使分散剂、乳化剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；再加入 15 ~ 40 重量份的高密度聚乙烯，0.01 ~ 0.5 重量份的引发剂，在 30 ~ 300 转/分的搅拌转速下将反应物料的温度升高至 80 - 135 °C；然后开始通入 5 ~ 25 重量份氯气，通氯气的速度要维持反应压力平稳上升，但不能高于对应的饱和蒸气压 0.05MPa；通氯量满足在 135 °C 以下通入总氯气量的 50% 以下，在 135 °C 以上通入总氯气量的 50% 以上的氯气。

14、根据权利要求 12 所述的增韧改性剂的制备方法，其特征在于，所述的增韧改性剂为氯化聚乙烯与（甲基）丙烯酸酯的共聚物，具体制备步骤如下：

(1) 氯化聚 乙 烯 的 制 备 ：

在耐盐酸腐蚀的、装有搅拌桨的反应釜中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 1.00 重量份的乳化剂，然后加入分散介质，使分散剂、乳化剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；再加入 15 ~ 40 重量份的高密度聚 乙 烯，0.01 ~ 0.5 重量份的引发剂，在 30 ~ 300 转/分的搅拌转速下将反应物料的温度升高至 80 ~ 135 °C；然后开始通入 5 ~ 25 重量份氯气，通氯气的速度要维持反应压力平稳上升，但不能高于对应的饱和蒸气压 0.05MPa；通氯量满足在 135 °C 以下通入总氯气量的 50% 以下，在 135 °C 以上通入总氯气量的 50% 以上的氯气；

(2) 氯化聚 乙 烯 与 (甲 基) 丙 烯 酸 酯 共 聚 物 的 制 备 ：

在反应器中加入 0.01 ~ 1.00 重量份的分散剂，0.01 ~ 0.50 重量份的引发剂、分散介质，其中分散剂、引发剂和分散介质的总重量份为 250 重量份；加入 15 ~ 40 重量份的步骤 (1) 得到的氯化聚 乙 烯、0 ~ 0.50 重量份的乳化剂，维持搅拌转速在 30 ~ 300 转/分下，反应物料的温度升高至 70 ~ 90 °C 后，再加入 1 ~ 40 重量份的 (甲 基) 丙 烯 酸 烷 基 酯，保持反应温度在 80 ~ 85 °C，反应 2 ~ 5 小时后，冷却至 40 °C 以下。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/087977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08L 27/-; C08L 97/-; C08L 23/-; C08L 51/-; C08F 110/-; C08F 8/-; C08F 255/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, WPI, EPODOC, CNKI: chlorine content, polyvinyl chloride, PVC, chlorinated polyethylene, elongation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN 103224673 A (SHANDONG RIKE CHEMICAL CO., LTD.), 31 July 2013 (31.07.2013), the whole document	1-10
A	CN 102634138 A (SHANDONG RIKE CHEMICAL CO., LTD.), 15 August 2012 (15.08.2012), the whole document	1-10
A	US 4433105 A (MITSUI PETROCHEM IND CO., LTD.), 21 February 1984 (21.02.1984), the whole document	1-10
A	GB 1155033 A (UNION CARBIDE CORP.), 11 June 1969 (11.06.1969), the whole document	1-10

II Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
24 February 2014 (24.02.2014)

Date of mailing of the international search report
06 March 2014 (06.03.2014)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
XIAO, Gang
Telephone No.: (86-10) 62084458

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

International application No.
 PCT/CN2013/087977

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103224673 A	31.07.2013	None	
CN 102634138 A	15.08.2012	None	
US 4433105 A	21.02.1984	JPS 6133844 B 2	05.08.1986
		CA 1183646 A I	05.03.1985
		EP 0091973 A I	26.10.1983
		DE 3267981 D I	30.01 .1986
		EP 0091973 B I	18.12.1985
		JPS 5767604 A	24.04.1982
GB 1155033 A	11.06.1969	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/087977

A.CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (SECOND SHEET)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

C08L 27/06 (2006.01) i

C08L 97/02 (2006.01) i

C08L 23/28 (2006.01) i

C08L 51/06 (2006.01) i

C08F 110/02 (2006.01) i

C08F 8/22 (2006.01) i

C08F 255/02 (2006.01) i

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/087977

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 103224673 A	31.07.2013	无	
CN 102634138 A	15.08.2012	无	
US 4433 105 A	21.02. 1984	JPS 6133844 B 2 CA 1183646 A 1 EP 0091973 A 1 DE 3267981 D 1 EP 0091973 B 1 JPS 5767604 A	05.08. 1986 05.03. 1985 26. 10. 1983 30.01. 1986 18. 12. 1985 24.04. 1982
GB 1155033 A	11.06. 1969	无	

A. 主题的分类 (第 2 页)

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C08L 27/06 (2006.01) i

C08L 97/02 (2006.01) i

C08L 23/28 (2006.01) i

C08L 51/06 (2006.01) i

C08F 110/02 (2006.01) i

C08F 8/22 (2006.01) i

C08F 255/02 (2006.01) i