

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 97/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780005313.4

[43] 公开日 2009年3月11日

[11] 公开号 CN 101384667A

[22] 申请日 2007.2.6

[21] 申请号 200780005313.4

[30] 优先权

[32] 2006.2.13 [33] DE [31] 102006006580.8

[86] 国际申请 PCT/EP2007/051092 2007.2.6

[87] 国际公布 WO2007/093518 德 2007.8.23

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.13

[71] 申请人 瓦克聚合系统两合公司

地址 德国布格豪森

[72] 发明人 M·普法德特 T·丰克

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 王磊 过晓东

权利要求书2页 说明书9页

[54] 发明名称

由颗粒状天然材料与热塑性粘合剂的混合物
制造成型体的方法

[57] 摘要

本发明涉及由颗粒状天然材料与热塑性粘合剂的混合物制造成型体的方法，该方法在升高温度和/或压力的情况下将该混合物成型为成型体，其特征在于，所述热塑性粘合剂以在水中可再分散的聚合物粉末组合物的形式使用，该组合物包含一种或更多种原料聚合物、一种或更多种保护胶体以及任选的抗结块剂。

1、由颗粒状天然材料与热塑性粘合剂的混合物制造成型体的方法，该方法在升高温度和 / 或压力的情况下将该混合物成型为成型体，其特征在于，所述热塑性粘合剂以在水中可再分散的聚合物粉末组合物的形式使用，该组合物包含一种或更多种聚合物、一种或更多种保护胶体以及任选的抗结块剂。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，包含基于一种或更多种选自以下组中的单体的聚合物：乙烯基酯、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基芳烃、烯炔、1,3-二烯炔及卤乙烯以及任选的可与它们共聚合的其他单体。

3、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，包含选自以下组中的聚合物：乙酸乙烯酯均聚物；含有乙酸乙烯酯及乙烯的共聚物；含有乙酸乙烯酯、乙烯及具有9至11个碳原子的 α -支链单羧酸的乙烯基酯的共聚物；含有丙烯酸正丁酯及丙烯酸2-乙基己酯和 / 或甲基丙烯酸甲酯的共聚物；含有苯乙烯及一种或更多种选自以下组中的单体的共聚物：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯；含有乙酸乙烯酯及一种或更多种选自以下组中的单体的共聚物：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯及任选的乙烯；含有1,3-丁二烯及苯乙烯和 / 或甲基丙烯酸甲酯以及任选的其他丙烯酸酯的共聚物。

4、根据权利要求1至3之一所述的方法，其特征在于，包含0.1至30重量%的选自以下组中的保护胶体：部分水解或完全水解的聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基乙缩醛、淀粉、纤维素及其衍生物、蛋白质、木素磺酸盐、聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸盐与羧基官能的共聚单体单元的共聚物、聚(甲基)丙烯酰胺、聚乙烯基磺酸及其水溶性共聚物、三聚氰胺甲醛磺酸盐、萘甲醛磺酸盐、和苯乙烯 / 马来酸共聚物及乙烯基醚 / 马来酸共聚物。

5、根据权利要求1至4之一所述的方法，其特征在于，包含1至30重量%的抗结块剂。

6、根据权利要求1至5之一所述的方法，其特征在于，使用天然纤维作为颗粒状天然材料。

7、根据权利要求1至5之一所述的方法，其特征在于，使用木纤维、木粉或木片作为颗粒状天然材料。

8、根据权利要求1至7之一所述的方法，其特征在于，所述在水中可再分散的聚合物粉末组合物与在水中不可再分散的热塑性塑料混合使用。

9、根据权利要求1至8之一所述的方法，其特征在于，所述在水中可再分散的聚合物粉末组合物与交联剂混合使用。

由颗粒状天然材料与热塑性粘合剂的混合物制造成型体的方法

技术领域

本发明涉及由颗粒状天然材料与热塑性粘合剂的混合物制造成型体(moulding)的方法,其中在升高温度和 / 或压力的情况下将该混合物成型为成型体。

背景技术

近年来,天然纤维材料,尤其是木纤维,越来越多地与热塑性塑料(thermoplastic)结合使用以制造木塑复合材料。为此,将木纤维或木粉与热塑性粘合剂混合,并通过挤出而加工成为成型体。WO-A 96/34045 公开了一种制造成型体的方法,其中天然纤维材料作为与热塑性塑料的混合物进行加工。WO-A 03/008494 也公开了通过挤出由天然纤维与热塑性塑料组成的混合物制造塑料成型体材料。以用热塑性塑料粘合的小珠的形式引入天然纤维部分。

这些例如以木纤维、木粉或木片的形式存在的天然物质在风干状态下含有相当多的残余水分。诸如聚烯烃、聚氯乙烯或 ABS 的热塑性塑料无法以对于该方法重要的量吸收在加工过程中释放的水。在例如通过挤出对这些天然物质与热塑性塑料的混合物进行热塑性加工的过程中,由于在加工温度下发生了闪电式蒸发,因此存在的残余水分导致在成型体内无法控制地形成气泡。这还会致使无法确保成型体的粘聚力(cohesion)。

因此,WO-A 03/035373 及 WO-A 2004/090022 建议在由天然纤维及热塑性塑料制造成型体时,还额外使用与水结合的生物聚合物、淀粉或蛋白质。其缺点是该混合物除了天然纤维及热塑性粘合剂以外还包含第三种组份,而且成型体的强度下降。

发明内容

因此，本发明的目的在于提供由天然纤维材料及热塑性粘合剂制造成型体的方法，该方法产生具有高机械强度的成型体，而且无需用于除去残余水分的额外方法步骤或者无需用于结合残余水分的添加剂。

本发明涉及由颗粒状天然材料与热塑性粘合剂的混合物制造成型体的方法，该方法在升高温度和 / 或压力的情况下将该混合物成型为成型体，其特征在于，所述热塑性粘合剂以在水中可再分散的聚合物粉末组合物的形式使用，该组合物包含一种或更多种聚合物、一种或更多种保护胶体以及任选的抗结块剂。

合适的颗粒状天然材料例如是木纤维、木粉及木片。优选为天然植物材料，如棉纤维、黄麻纤维、剑麻纤维、大麻纤维、亚麻纤维及木纤维和木粉。在每种情况下均基于该混合物的总重量，待进行热塑性加工的混合物中的天然材料的含量为 20 至 98 重量%，优选为 50 至 80 重量%。

在水中可再分散的聚合物粉末是指在存在保护胶体的情况下通过干燥原料聚合物对应的含水分散体而获得的粉末组合物。基于该制造方法，将分散体中的细碎的树脂用足量的水溶性保护胶体包封。在干燥过程中，该保护胶体起防止颗粒粘合在一起的护套的作用。在水中再分散时，保护胶体再次溶于水中，由此制成原始聚合物颗粒的含水分散体(Schulze J., TIZ, No. 9, 1985)。

合适的聚合物是基于一种或更多种选自以下组中的单体的聚合物：乙烯基酯、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基芳烃、烯炔、1,3-二烯炔及卤乙烯以及任选的可与它们共聚合的其他单体。

合适的乙烯基酯是具有 1 至 12 个碳原子的羧酸的乙烯基酯。优选为乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、乙酸 1-甲基乙烯酯、新戊酸乙烯酯以及具有 9 至 11 个碳原子的 α -支链单羧酸的乙烯基酯，如 VeoVa9^R 或 VeoVa10^R(Resolution 公司的商品名)。特别优选为乙酸乙烯酯。

选自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的合适的单体是具有 1 至 15 个碳原子的直链或支链醇的酯。优选的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙

酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯。特别优选为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯及丙烯酸 2-乙基己酯。

优选的乙烯基芳烃为苯乙烯、甲基苯乙烯及乙烯基甲苯。优选的卤乙烯是氯乙烯。优选的烯烃是乙烯、丙烯，而优选的二烯烃为 1,3-丁二烯及异戊二烯。

任选地，基于单体混合物的总重量，还可共聚合 0.1 至 5 重量%的辅助单体。优选使用 0.5 至 2.5 重量%的辅助单体。辅助单体的实例是：烯键式(ethylenically)不饱和的单羧酸及二羧酸，优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸及马来酸；烯键式不饱和的羧酰胺及腈，优选为丙烯酰胺及丙烯腈；富马酸及马来酸的单酯及二酯，如二乙酯及二异丙酯，及马来酸酐；烯键式不饱和的磺酸及其盐，优选为乙烯基磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸。其他的实例是预交联的共聚单体，如多重烯键式(polyethylenically)不饱和的共聚单体，如邻苯二甲酸二烯丙酯、己二酸二乙烯酯、马来酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯或氰脲酸三烯丙酯；或后交联的共聚单体，如丙烯酰胺基羟基乙酸(AGA)、甲基丙烯酰胺基羟基乙酸甲酯(MAGME)、N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基烯丙基氨基甲酸酯；烷基醚，如 N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺及 N-羟甲基烯丙基氨基甲酸酯的异丁氧基醚或酯。环氧基官能的共聚单体如甲基丙烯酸缩水甘油酯及丙烯酸缩水甘油酯也是合适的。其他的实例是硅官能的共聚单体，如丙烯酰氧基丙基三(烷氧基)硅烷及甲基丙烯酰氧基丙基三(烷氧基)硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷及乙烯基甲基二烷氧基硅烷，其中例如乙氧基及乙氧基丙二醇醚基可作为烷氧基存在。还述及具有羟基或 CO 基的单体，例如甲基丙烯酸羟烷酯及丙烯酸羟烷酯，如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯或甲基丙烯酸羟丁酯，以及诸如双丙酮丙烯酰胺及丙烯酸乙酰基乙酰氧基乙酯或甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧基乙酯的化合物。

选择单体或选择共聚单体的重量比，通常使得玻璃态转变温度 $T_g \leq 120^\circ\text{C}$ ，优选为 -40°C 至 $+120^\circ\text{C}$ ，特别优选为 -20°C 至 $+80^\circ\text{C}$ 。该聚合物的玻璃态转变温度 T_g 可以利用差示扫描量热法(DSC)由已知的方式测得。 T_g

也可利用 Fox 方程预先进行近似计算。依照 Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, 123 页 (1956):

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$$

其中 x_n 代表单体 n 的质量分数(重量% / 100), 而 T_{gn} 为单体 n 的均聚物以开氏温标计的玻璃态转变温度。均聚物的 T_g 值记载于 Polymer Handbook, 第二版, J. Wiley & Sons, New York (1975)。

优选为含有一种或更多种选自以下组中的单体的均聚物或共聚物: 乙酸乙烯酯、具有 9 至 11 个碳原子的 α -支链单羧酸的乙烯基酯、氯乙烯、乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、苯乙烯。特别优选为含有乙酸乙烯酯及乙烯的共聚物; 含有乙酸乙烯酯、乙烯及具有 9 至 11 个碳原子的 α -支链单羧酸的乙烯基酯的共聚物; 含有丙烯酸正丁酯及丙烯酸 2-乙基己酯和 / 或甲基丙烯酸甲酯的共聚物; 含有苯乙烯及一种或更多种选自以下组中的单体的共聚物: 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯; 含有乙酸乙烯酯及一种或更多种选自以下组中的单体的共聚物: 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯及任选的乙烯; 含有 1,3-丁二烯及苯乙烯和 / 或甲基丙烯酸甲酯以及任选的其他丙烯酸酯的共聚物; 其中所述混合物任选还可含有一种或更多种上述辅助单体。

通过乳液聚合法或通过悬浮聚合法在存在保护胶体的情况下制造聚合物, 优选通过乳液聚合法, 其中聚合温度通常为 20°C 至 100°C, 优选为 60°C 至 90°C, 而诸如乙烯的气态共聚单体的共聚合也可在通常为 5 巴至 100 巴的压力下进行。用乳液聚合或悬浮聚合常用的水溶性或单体可溶性引发剂或氧化还原引发剂组合引发该聚合作用。水溶性引发剂的实例为过硫酸钠、过氧化氢和偶氮二异丁腈。单体可溶性引发剂的实例为过氧化二碳酸双十六烷基酯、过氧化二碳酸二环己酯和过氧化二苯甲酰。以单体的总重量为基准, 所述引发剂的使用量通常为 0.01 至 0.5 重量%。所用的氧化还原引发剂为所述引发剂及还原剂的组合。合适的还原剂例如是亚硫酸钠、羟基

甲基亚磺酸钠和抗坏血酸。以单体的总重量为基准,还原剂的量优选为 0.01 至 0.5 重量%。

为了控制分子量,可在聚合作用期间使用调节物质。若使用调节剂,则以待聚合的单体为基准,其使用量通常为 0.01 至 5.0 重量%,并且单独地计量加入或与反应成分预先混合。该物质的实例为正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、巯基丙酸、巯基丙酸甲酯、异丙醇和乙醛。优选不使用调节物质。

为了稳定该聚合作用批次,任选与乳化剂组合使用保护胶体。合适的保护胶体为部分水解或完全水解的聚乙烯醇;聚乙基吡咯烷酮;聚乙基乙缩醛;水溶性多糖,如淀粉(直链淀粉及支链淀粉),纤维素及其羧甲基衍生物、甲基衍生物、羟乙基衍生物及羟丙基衍生物;蛋白质,如酪蛋白或酪蛋白酸盐、大豆蛋白、明胶;木素磺酸盐;合成聚合物,如聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸盐/酯与羧基官能的共聚单体单元的共聚物、聚(甲基)丙烯酰胺、聚乙基磺酸及其水溶性共聚物;三聚氰胺甲醛磺酸盐、萘甲醛磺酸盐、和苯乙烯/马来酸共聚物及乙基醚/马来酸共聚物。优选为部分水解或完全水解的聚乙烯醇。特别优选水解度为 80 至 95 摩尔%、在浓度为 4% 的水溶液中的 Höppler 粘度为 1 至 30 毫帕斯卡·秒的部分水解聚乙烯醇(根据 Höppler 法,在 20°C 下, DIN 53015)。

聚合作用结束之后,可以采用已知的方法,例如通过由氧化还原催化剂引发的后聚合作用来进行后聚合以去除残余单体。挥发性残余单体还可通过蒸馏去除,优选在减压下进行,并任选地同时使诸如空气、氮气或水蒸汽的惰性夹带气体流经或流过。如此制得的含水分散体的固体含量为 30 至 75 重量%,优选为 50 至 60 重量%。

为了制造在水中可再分散的聚合物粉末组合物,任选在添加其他保护胶体作为干燥助剂之后,例如通过流化床干燥、冻干或喷雾干燥,将该分散体干燥。优选将该分散体喷雾干燥。在此情况下,于常用的喷雾干燥装置内进行喷雾干燥,其中可利用单料喷嘴(airless nozzle)、双料喷嘴或多料喷嘴或用转盘进行雾化。取决于装置、树脂的 T_g 及预期的干燥度,出口温度通常被选定为 45°C 至 120°C,优选为 60°C 至 90°C。由固体含量调节待雾化物料的粘度,使所得数值小于 500 毫帕斯卡·秒(Brookfield 粘度,在

20 转及 23°C 下), 优选小于 250 毫帕斯卡·秒。待雾化的分散体的固体含量大于 35%, 优选大于 40%。

通常, 以该分散体的聚合物成分为基准, 干燥助剂的总使用量为 0.5 至 30 重量%。也就是说, 以聚合物成分为基准, 干燥过程之前保护胶体的总量应至少为 1 至 30 重量%, 优选为 5 至 20 重量%。

合适的干燥助剂例如是上述的保护胶体。

已反复证实, 基于原料聚合物的含量, 高至 1.5 重量%的消泡剂在雾化作用中是有利的。特别是在具有低玻璃态转化温度的粉末的情况下, 为了通过提高结块稳定性以提高存储稳定性, 以聚合物成分的总重量为基准, 所得粉末可用优选 1 至 30 重量%的抗结块剂(防结块剂)处理。抗结块剂的实例是: 碳酸钙、碳酸镁、滑石、石膏、二氧化硅、高岭土如偏高岭土、粒径优选为 10 纳米至 10 微米的硅酸盐。

最优选包含乙酸乙烯酯及乙烯的共聚物或乙酸乙烯酯、乙烯及具有 9 至 11 个碳原子的 α -支链单羧酸的乙烯基酯的共聚物作为成膜聚合物以及部分水解的聚乙烯醇作为保护胶体的再分散粉末组合物。

在每种情况下, 基于该混合物的总重量, 在水中可再分散的聚合物粉末组合物在待进行热塑性加工的混合物中的含量为 1 至 80 重量%, 优选为 5 至 50 重量%, 更优选为 10 至 40 重量%。该可再分散的聚合物粉末组合物还可以与常用的不可再分散的热塑性塑料混合使用。常用的热塑性塑料的实例是聚乙烯、聚丙烯、PVC、ABS、聚乙酸乙烯酯固体树脂。这些热塑性塑料在含有可再分散的聚合物粉末的混合物中的重量比例优选不超过 70 重量%。任选地, 该可再分散的聚合物粉末还可以与交联剂混合使用, 其实例是过氧化物交联剂, 如 Epicote。

任选地, 该混合物中还可包含在塑料的热塑性加工中常用的其他添加剂, 其实例是染料、颜料、稳定剂、增塑剂、润滑剂及阻燃剂。

为了制造成型体, 将颗粒状天然材料及在水中可再分散的聚合物粉末组合物以及任选的其他添加剂, 例如在热混合器中相互混合, 并利用常用的热塑性成型技术加工成为成型体。优选通过具有合适的脱挥发份(devolatilization)区域挤出及注塑进行加工。加工温度通常为 60°C 至 200°C,

优选为 90°C 至 150°C。优选在提高的压力下，优选在 10 至 600 巴(绝对)的压力下进行加工。还可经过颗粒步骤制造成型体。

出人意料地发现在使用于水中可再分散的聚合物粉末组合物时，热塑性加工过程中无需预先干燥水含量约为 8 重量%的经风干的木材，而且无需添加与水结合的添加剂。因此，利用根据本发明的方法使成型体的制造更加简单。

具体实施方式

以下实施例用于进一步阐述本发明：

使用以下成分以进行测试：

RD 粉末 1(RDP 1)：

以 T_g 为 30°C 的聚乙酸乙烯酯均聚物为主要成分并由聚乙烯醇稳定的分散体粉末(Vinnex LL 2510, Wacker Chemie AG)。

RD 粉末 2(RDP 2)：

以 T_g 为 -7°C 的乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物为主要成分并由聚乙烯醇稳定的分散体粉末(Vinnex LL 2504, Wacker Chemie AG)。

对比热塑性塑料(CT)：

T_g 为 30°C 的聚乙酸乙烯酯固体树脂(Vinnapas UW 1, Wacker Chemie AG)。

木纤维(经风干的)：

Rettenmaier 的 Lignocel BK 40/90。

淀粉：

Emsland Stärke 的 Emsize E9。

颜料：

Kronos 的二氧化钛 Kronos 2000。

润滑剂:

Bärlocher 的硬脂酸钙 Caesit 1。

通过挤出制造硬质型材 (rigid profile)(表 1) 及软质型材 (flexible profile)(表 2)。

为此, 使用具有对转螺杆的双螺杆挤出机将表中给出的混合物以其中给定的量(重量份)加工成型材。加工温度为 100°C 至 130°C。

还在注塑装置上加工该混合物。

直观地评估挤出过程中的可挤出性、可注塑性及气泡形成。

根据 DIN EN ISO 178, 对 80 毫米 × 10 毫米 × 4 毫米的压制板材测定机械性能, 如弹性模量(E 模量)及抗弯强度(FS)。

结果汇总于表 1 及表 2:

表 1:

硬质型材	实施例 1	实施例 2	比较例 3	比较例 4
RDP 1 [重量份]	25	25		
VT PVAC [重量份]			25	25
木纤维 [重量份]	55	75	55	75
淀粉 [重量份]	20		20	
添加剂 [重量份]	4	4	4	4
E 模量 [N/mm ²]	5170	6160	6000	6450
FS [N/mm ²]	63	65	65	65
可挤出性及可注塑性	非常好	非常好	良好	差
气泡形成	否	否	否	是

结果表明, 与常规的热塑性塑料相比, 使用可再分散的热塑性塑料作为粘合剂时, 可挤出性及可注塑性以及最终产品的性能显著改善。特别是

在未添加淀粉的配制品的情况下，可以明显地看出：不可再分散的 PVAC 固体树脂无法在加工期间吸收由木材释放的水分，这增加了气泡的形成，并且限制了型材几何形状(geometry)的粘聚力。

表 2:

软质型材	实施例 5	实施例 6
RDP 2 [重量份]	25	25
木纤维 [重量份]	55	75
淀粉 [重量份]	20	
添加剂 [重量份]	4	4
E 模量 [N/mm ²]	2000	2217
FS [N/mm ²]	1.9	1.9
可挤出性及可注塑性	非常好	非常好
气泡形成	否	否

肖氏硬度为 A90 的柔性软质粘结粉末的结果表明，即使在不使用与水结合的淀粉的情况下，仍可获得非常好的可加工性及非常好的机械性能。