



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107849331 A

(43)申请公布日 2018.03.27

(21)申请号 201680040355.0

(22)申请日 2016.07.08

(30)优先权数据

1556527 2015.07.09 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/066342 2016.07.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/005920 EN 2017.01.12

(71)申请人 阿肯马法国公司

地址 法国科隆布

(72)发明人 P.哈吉 R.皮里 A.弗莫根

A.威廉

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘维升 黄念

(51)Int.Cl.

C08L 33/12(2006.01)

C08L 27/06(2006.01)

权利要求书3页 说明书15页

(54)发明名称

具有填料的聚合物组合物、其制备方法和用途

(57)摘要

本发明涉及聚合物加工助剂、其组成及其制备方法和其用途。具体地说,本发明涉及聚合物加工助剂和其用于填充的含卤素热塑性聚合物的用途。更具体地说,本发明涉及具有聚合物加工助剂的填充的含卤素聚合物组合物、其组成及其制备方法。

1. 组合物,其包含:

- a) (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物;
- b) 填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物;
- c) 含卤素热塑性聚合物,

其特征在于所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且所述填料F或所述两种填料(F1)和(F2)的混合物的量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr。

2. 根据权利要求1的组合物,其中将所述填料(F)的一部分或所述两种填料(F1)和(F2)的混合物的一部分加入具有所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的组合物,并且将所述填料(F)的另一部分或所述两种填料(F1)和(F2)的混合物的另一部分单独或已经与含卤素热塑性聚合物一起加入组合物。

3. 根据权利要求1或权利要求2的组合物,其中所述填料(F)或所述两种填料(F1)和(F2)的混合物的量相对于所述含卤素热塑性聚合物为大于2phr。

4. 根据权利要求1-3中任一项的组合物,其包含相对于所述含卤素热塑性聚合物为2phr-200phr的所述填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物。

5. 根据权利要求1-4中任一项的组合物,其包含相对于所述含卤素热塑性聚合物为0.01phr-20phr的所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物。

6. 根据权利要求1-4中任一项的组合物,其包含相对于所述含卤素热塑性聚合物为0.15phr-4phr的所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物。

7. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其中所述填料(F)或所述两种填料(F1)和(F2)的混合物的至少一部分是选自碳酸钙、煅烧粘土、二氧化硅(热解或沉淀)、粘土、蒙脱土(纳米粘土)、沸石或珍珠岩的矿物填料。

8. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其中所述填料(F)或所述两种填料(F1)和(F2)的混合物选自碳酸钙。

9. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物选自包含至少50wt%的甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

10. 根据权利要求9的组合物,其中包含至少50wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的分子量 M_w 为至少300 000g/mol。

11. 根据权利要求9的组合物,其中包含至少50wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的分子量 M_w 小于20 000 000g/mol。

12. 根据权利要求9的组合物,其中包含至少50wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的分子量 M_w 为1 000 000 g/mol-12 000 000g/mol。

13. 根据权利要求1-12中任一项的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所

述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 为 60°C – 105°C ,甚至更优选为 65°C – 100°C 。

14. 根据权利要求1-12中任一项的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 为 70°C – 100°C 。

15. 根据权利要求1-4中任一项的组合物,其中所述含卤素热塑性聚合物选自包含至少50wt%的氯乙烯单元的氯乙烯的均聚物或共聚物。

16. 制备根据权利要求1-15的组合物方法,所述方法包括将组合物P1与含卤素聚合物和填料(F)或(F2)共混的步骤,

其特征在在于组合物P1包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料(F)或(F1),并且

其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且所述填料(F)的量或(F1)和(F2)的总量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr–250phr。

17. 制备根据权利要求1-15的组合物方法,所述方法包括将两种组合物P1和P2共混的步骤,

其特征在在于组合物P1包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料F或F1,并且,

组合物P2包含含卤素聚合物和填料F或F2,

其特征在在于所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且所述填料F的量或F1和F2的总量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr–250phr。

18. 根据权利要求16或权利要求17的方法,其特征在在于所述组合物P1通过包括以下步骤的制备方法获得:

a) 将至少一种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与至少一种填料(F)或(F1)混合,

其中步骤a)中的所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物和所述填料(F)或(F1)为在含水相中的分散体形式。

19. 根据权利要求16或权利要求17的方法,其特征在在于所述组合物P1通过包括以下步骤的制备方法获得:

a) 将至少一种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与至少一种填料(F)或(F1)混合;

b) 回收a)中获得的混合物;

c) 干燥步骤b)的回收的混合物;

其中步骤a)中的所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物和矿物填料为在含水相中的分散体形式。

20. 根据权利要求16-19中任一项的方法,其特征在在于所述组合物P1包含相对于由(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物和填料制成的完整的组合物P1为1wt%–50wt%、优选2wt%–50wt%、更优选5wt%–50wt%的填料(F)或(F1)。

21. 根据权利要求16-10中任一项的方法,其特征在在于所述组合物P1为粉末形式。

22. 根据权利要求16-21中任一项的方法,其特征在在于所述组合物P1为具有 $1\mu\text{m}$ – $500\mu\text{m}$

的体积中值颗粒尺寸D50的粉末形式。

23. 根据权利要求16-22中任一项的方法, 其特征在于所述组合物P1为遍布组合物P1不具有显著变化的均匀粉末, 所述组合物P1包含一种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与至少一种填料(F)或(F1), 其具有相对于取自P1的1wt%的P1样品的整体组合物P1的小于30%的组合物P1的变化。

24. 根据权利要求21-23中任一项的方法, 其特征在于所述组合物P1的每个粉末颗粒或粒料包含两种组分, 即(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物和填料。

25. 根据权利要求16-24中任一项的方法, 其特征在于包含至少50wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元的所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的分子量Mw为1 000 000 g/mol-12 000 000 g/mol。

26. 根据权利要求16-24中任一项的方法, 其特征在于所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度T_g为60℃-105℃, 甚至更优选为65℃-100℃。

27. 根据权利要求17的方法, 其特征在于所述组合物P2包含1phr-250phr的填料(F2)。

28. 包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料F或F1的组合物P1用于减少包含含卤素聚合物和填料(F)或(F2)的混合物的熔融时间的用途, 其特征在于所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度T_g小于105℃, 并且所述填料F或所述两种填料(F1)和(F2)的混合物的量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr。

29. 包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料F1的组合物P1用于减少包含含卤素聚合物和填料F2的组合物P2的熔融时间的用途, 其特征在于所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度T_g小于105℃, 并且所述两种填料(F1)和(F2)的量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr。

30. 包含根据权利要求1-15中任一项的组合物或通过根据权利要求16-27中任一项的方法制备的混合物的制品。

31. 根据权利要求30的制品, 其特征在于所述制品是型材、管道、侧板、地板膜或片材。

具有填料的聚合物组合物、其制备方法和用途

[0001] [发明领域]

本发明涉及聚合物加工助剂、其组成及其制备方法和其用途。

[0002] 具体地说,本发明涉及聚合物加工助剂及其用于填充的含卤素热塑性聚合物的用途。

[0003] 更具体地说,本发明涉及具有聚合物加工助剂的填充的含卤素聚合物组合物、其组成和其制备方法。

[0004] [技术问题]

填料由于各种原因通常用于热塑性聚合物组合物中、特别是用于卤化聚合物组合物中。它们可以扩展(extend)组成、增加刚度和强度并缩短循环时间。它们防止模头中的粘挂(hang-up)并中和降解的产物。填料还可以用来增加颜色、不透明度和电导率,或者它们可以用作降低组合物成本的低成本材料,因为填料比配制物的其他成分便宜。

[0005] 然而,填料的加入可以改变聚合物组合物的熔融特性。为了获得良好的物理性质,适当的熔融是必要的。

[0006] 包含具有特定特性(例如聚合物组成、玻璃化转变温度或用于定义一些特性的特定分子量范围)的聚合物的聚合物组合物通常用作热塑性聚合物组合物的添加剂,特别是用于卤化聚合物组合物中以增强这些各种的聚合物或塑料树脂的加工行为或改善其性能。因此这些添加剂也被称作加工助剂。

[0007] 添加剂聚合物组合物通常与热塑性聚合物组合物是相容的,特别与卤化聚合物组合物是相容的。

[0008] 通常在热塑性聚合物组合物中、特别是在卤化聚合物组合物中的少量加工助剂可以通过加速通常所述热塑性聚合物组合物的熔融过程、特别是卤化聚合物组合物的熔融过程来改善加工特性。

[0009] 在将填料加入组合物的情况下,用于非填充的组合物的加工助剂不具有与填充的组合物中相同的性能,特别是在组合物的熔融效率方面,还有冲击强度方面。

[0010] 本发明的目的是提出一种聚合物组合物,其充当填充的卤化聚合物组合物的加工助剂。

[0011] 本发明的目的还在于提出一种聚合物组合物,其充当填充的卤化聚合物组合物的加工助剂,其与最终组合物中的填料的比率无关。

[0012] 本发明的目的还在于提供一种聚合物组合物,其可以用于优化填充的卤化聚合物组合物的熔融行为,特别是熔融速度。

[0013] 本发明的另一目的是避免充当加工助剂的聚合物组合物根据填充的卤化聚合物组合物中填料的比率而变化。

[0014] 本发明的另一目的是通过加入低成本组分来降低充当填充的卤化聚合物组合物的加工助剂的聚合物组合物的价格,而不影响熔融效率。

[0015] 本发明的再另一个目的是制备充当填充的卤化聚合物组合物的加工助剂的聚合物组合物的方法。

[0016] 再另一个目的是提供制备可用于提高填充的卤化聚合物组合物的熔融行为的聚合物组合物的方法。

[0017] 再另一个目的是获得与填料的比率无关的可容易加工且具有相同的(甲基)丙烯酸类加工助剂的填充的卤化聚合物组合物。

[0018] 本发明的再另一个目的还在于提供一种聚合物组合物,其可以用于优化填充的卤化聚合物组合物的熔融行为,特别是熔融速度,并且不以显著的方式影响冲击性能,后者意味着保持该水平或者降低小于50%。

[0019] [发明背景]现有技术

文献US 2009/0111915公开了用于高度填充的组合物中的丙烯酸类共聚物。具体地说,该文献公开了填充的聚氯乙烯(PVC)材料,其作为包含70wt%-95wt%的填料、1wt%-15wt%的PVC和0.5wt%-4wt%的丙烯酸类共聚物的用于地板的组合物、或者包含15wt%-35wt%的填料、50wt%-95wt%的PVC和0.25wt%-6wt%的丙烯酸类共聚物的用于侧板(siding)或管道的组合物。

[0020] 文献W0 2010/099160公开了复合聚合物改性剂。该文献公开了由99wt%-1wt%的无机填料和1wt%-99wt%的聚合物加工助剂和0wt%-80wt%的抗冲改性剂组成的复合聚合物改性剂。

[0021] 文献US 3,373,229公开了乙烯基聚合物组合物。该组合物包含聚氯乙烯和作为加工助剂的甲基丙烯酸甲酯的高分子量聚合物或甲基丙烯酸甲酯与少量丙烯酸烷基酯的共聚物。该组合物可包含填料。

[0022] 文献US 4,329,276公开了模制组分。该模制组分基于包含组分组合物的聚氯乙烯。所述组分组合物包含40-85wt%的优选具有70℃-90℃的Tg的丙烯酸类聚合物,并且优选包含比例为50/50-85/15的甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯。

[0023] 文献US2012/189837公开了用于乙烯基泡沫挤出的丙烯酸类加工助剂。该丙烯酸类加工助剂是优选具有小于60℃的Tg的丙烯酸类共聚物。在实施例中公开了甲基丙烯酸甲酯(70%)与丙烯酸丁酯(30%)的共聚物。所使用的丙烯酸类共聚物不含填料。

[0024] 现有技术文献都没有公开具有填料的包含含卤素热塑性聚合物和(甲基)丙烯酸类共聚物的填充的聚合物组合物,其中将填料的一部分加入具有(甲基)丙烯酸类共聚物的组合物并将填料的一部分加入具有含卤素热塑性聚合物的组合物。

[0025] [发明简述]

令人惊奇地,已经发现一种组合物,其包含:

- a) (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物、
- b) 填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物、
- c) 含卤素热塑性聚合物

其特征在于所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)的玻璃化转变温度Tg小于105℃,并且所述填料(F)或所述两种填料(F1)和(F2)的混合物的量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr,所述组合物产生具有短熔融时间的组合物。

[0026] 令人惊奇地,还已经发现一种制备组合物的方法,所述组合物包含:

- a) (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物、
- b) 填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物、

c) 含卤素热塑性聚合物,

所述方法包括将组合物P1与含卤素聚合物和填料(F)或(F2)共混的步骤,其特征在于:

组合物P1包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料(F)或(F1),并且

其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且所述填料(F1)和(F2)的总量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr,所述方法产生具有短熔融时间的组合物。

[0027] 令人惊奇地,还已经发现一种制备组合物的方法,所述组合物包含:

a) (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物、

b) 填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物、

c) 含卤素热塑性聚合物,

所述方法包括将两种组合物P1和P2共混的步骤,其特征在于:

组合物P1包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料F1,并且

组合物P2包含含卤素聚合物和填料F2,

其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且所述填料(F1)和(F2)的总量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr,所述方法产生具有短熔融时间的组合物。

[0028] 令人惊奇地,还已经发现包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料(F)或(F1)的组合物P1可用于减少包含含卤素聚合物和填料(F)或(F2)的组合物的熔融时间,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且所述填料(F)的量或(F1)和(F2)的总量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr。

[0029] 令人惊奇地,还已经发现包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料(F)或(F1)的组合物P1可用于减少包含含卤素聚合物和填料(F)或(F2)的组合物P2的熔融时间,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且填料(F)的量或(F1)和(F2)的总量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr。

[0030] [发明详述]

根据第一方面,本发明涉及一种组合物,其包含:

a) (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物、

b) 填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物、

c) 含卤素热塑性聚合物,

其特征在于所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且所述填料(F)或所述两种填料(F1)和(F2)的混合物的量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr。

[0031] 在第二方面,本发明涉及一种制备组合物的方法,所述组合物包含:

a) (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物、

b) 填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物、

c) 含卤素热塑性聚合物,

所述方法包括将组合物P1与含卤素聚合物和填料(F)或(F2)共混的步骤,其特征在于:

组合物P1包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料(F)或(F1),并且

其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且所述填料(F)的量或(F1)和(F2)的总量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr。

[0032] 在第三方面,本发明涉及一种制备组合物的方法,所述组合物包含:

a) (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物、

b) 填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物、

c) 含卤素热塑性聚合物,

所述方法包括将两种组合物P1和P2共混的步骤,其特征在于:

组合物P1包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料(F)或(F1),并且

组合物P2包含含卤素聚合物和填料(F)或(F2)

其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且所述填料(F)的量或(F1)和(F2)的总量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr。

[0033] 在第四方面,本发明涉及包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料(F)或(F1)的组合物P1可用于减少包含含卤素聚合物和填料(F)或(F2)的组合物的熔融时间的用途,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且所述填料(F)的量或(F1)和(F2)的总量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr。

[0034] 在第五方面,本发明涉及包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料F1的组合物P1用于减少包含含卤素聚合物和填料F2的组合物P2的熔融时间的用途,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或所述两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 小于 105°C ,并且所述填料F1和F2的总量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr。

[0035] 所使用的术语“共聚物”表示聚合物由至少两种不同的单体组成。

[0036] 所使用的术语“(甲基)丙烯酸类”表示所有种类的丙烯酸类和甲基丙烯酸类单体。

[0037] 所使用的术语“(甲基)丙烯酸类聚合物”表示该(甲基)丙烯酸类聚合物主要包含含有组成该(甲基)丙烯酸类聚合物的50wt%或更多的(甲基)丙烯酸类单体的聚合物。

[0038] 所使用的“多段聚合物”表示通过多段聚合方法以依次的方式形成的聚合物。优选的是多段乳液聚合方法,其中第一聚合物是第一段聚合物,第二聚合物是第二段聚合物,即第二聚合物在第一乳液聚合物的存在下通过乳液聚合形成。

[0039] 所使用的术语“分散体”表示具有连续液相和遍布连续相分布的不连续固体相的胶体体系。

[0040] 所使用的术语“乳液”表示液体不连续相在液体连续相中的液/液混合物。

[0041] 所使用的术语“PVC”理解为包含至少50wt%的氯乙烯的均聚物或共聚物形式的聚

氯乙烯。

[0042] 所使用的术语“填料”理解为加入聚合物中以增强性质和/或降低成本的固体增量剂。

[0043] 缩写“phr”是指每一百份树脂的份数。例如,PVC配制物中的15phr的填料意味着将15kg的填料加入100kg的PVC中。

[0044] 关于本发明的组合物,其包含相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr的填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物。

[0045] 优选地,本发明的组合物包含相对于所述含卤素热塑性聚合物大于2phr的填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物。

[0046] 更优选地,本发明的组合物包含相对于所述含卤素热塑性聚合物为2phr-200phr、还更优选为3phr-180phr、有利地为4phr-150phr、更有利地为5phr-120phr、最有利地为5phr-100phr的填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物。

[0047] 根据本发明的聚合物组合物或组合物包含0.01phr-20phr、优选0.05-17phr、更优选0.1phr-15phr、有利地0.15phr-12phr、更有利地0.15phr-10phr的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物。

[0048] 在第一最有利的实施方案中,根据本发明的组合物包含0.15phr-9phr的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物。

[0049] 在第二最有利的实施方案中,根据本发明的组合物包含0.15phr-4phr的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物。

[0050] 根据本发明,将填料(F)的一部分或两种填料(F1)和(F2)的混合物的一部分加入具有(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的组合物。将填料(F)的另一部分或两种填料(F1)和(F2)的混合物的另一部分单独或已经与含卤素热塑性聚合物一起加入组合物。“已经与含卤素热塑性聚合物一起”是指在加入包含填料(F)的一部分或两种填料(F1)和(F2)的混合物的一部分的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物之前,将所述填料(F)的另一部分或两种填料(F1)和(F2)的混合物的一部分加入含卤素热塑性聚合物。

[0051] 根据本发明的一个变型,将填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物的一部分加入具有(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的组合物,并将填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物的另一部分加入具有含卤素热塑性聚合物的组合物。

[0052] 优选地,单独加入组合物或已经与含卤素热塑性聚合物一起加入组合物的填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物的那部分在量上超过加入具有(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的组合物的填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物的那部分。

[0053] 关于(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b),它是包含至少50wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元的(甲基)丙烯酸类共聚物。

[0054] 更优选地,聚合物(A1)包含可与甲基丙烯酸甲酯共聚的一种或多种共聚单体,只要聚合物(A1)具有小于105℃的玻璃化转变温度。

[0055] 更优选地,两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)包含可与甲基丙烯酸甲酯共

聚的一种或多种共聚单体,只要两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物具有小于105℃的平均玻璃化转变温度。

[0056] 共聚物(A1)、(A1a)和(A1b)中的一种或多种共聚单体优选选自(甲基)丙烯酸类单体和/或乙烯基单体。

[0057] (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)、(A1a)和(A1b)中的(甲基)丙烯酸类共聚单体包括选自(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯的单体。乙烯基共聚单体包括选自苯乙烯和取代的苯乙烯的单体。还更优选聚合物(A1)中的(甲基)丙烯酸类共聚单体包括甲基丙烯酸C1-C4烷基酯单体和/或丙烯酸C1-C8烷基酯单体。

[0058] 最优选地,(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的丙烯酸类或甲基丙烯酸类共聚单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯及其混合物,只要(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物具有小于105℃的玻璃化转变温度。

[0059] 优选地,(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)包含至多90wt%、更优选至多85wt%、且有利地至多81wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元。

[0060] 在一个具体的实施方案中,(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)是甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯和/或丙烯酸丁酯的共聚物。

[0061] 更优选地,包含至少50wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)的玻璃化转变温度 T_g 或包含至少50wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元的两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的平均玻璃化转变温度 T_g 为60℃-105℃,甚至更优选为65℃-100℃,有利地为70℃-100℃。

[0062] 玻璃化转变温度 T_g 可以例如通过动态方法如热机械分析(DMA)来估算。

[0063] 优选地,包含至少50wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的重均分子量 M_w 为至少300 000g/mol,优选至少500 000g/mol,更优选至少750 000g/mol,有利地至少1 000 000g/mol,并且最有利地至少1 500 000g/mol。

[0064] 优选地,包含至少50wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的重均分子量 M_w 小于20 000 000g/mol,优选小于15 000 000g/mol,更优选小于12 000 000g/mol,有利地小于10 000 000g/mol,最有利地为9 000 000g/mol。

[0065] 更优选地,包含至少50wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的重均分子量 M_w 为300 000g/mol-20 000 000g/mol,还更优选为500 000g/mol-15 000 000g/mol,甚至更优选为1 000 000g/mol-12 000 000g/mol,并且有利地为1 500 000g/mol-10 000 000g/mol。

[0066] 包含至少50wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的聚合单元的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)优选通过乳液聚合制备,得到(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的球形聚合物颗粒的水性分散体。

[0067] 制备包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的球形聚合物颗粒的水性分散体的方法的一个可能的变型是通过使用多段

方法。

[0068] 在多段方法的一个阶段中,制备(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)。

[0069] 也可以通过多段方法制备两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物。在多段方法的一个阶段中,制备(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a),并且在另一个阶段中,制备(甲基)丙烯酸类共聚物(A1b)。

[0070] 关于球形聚合物颗粒,其具有20nm-500nm的重均颗粒尺寸。优选地,聚合物的重均颗粒尺寸为50nm-400nm,更优选为75nm-350nm,有利地为80nm-300nm。

[0071] 关于填料(F)、(F1)和/或(F2),其是无机填料或矿物填料。

[0072] 关于矿物填料,可以提及玻璃纤维、中空玻璃微球、无机化合物,例如矿物质和盐,包括碳酸钙(CaCO_3),二氧化硅、硅酸盐(例如硅酸钙或偏硅酸钙)、粘土(例如膨润土)、云母、滑石、三水合氧化铝、氢氧化镁、金属氧化物或其中的两种或更多种的组合。

[0073] 优选地,矿物填料选自碳酸钙、二氧化钛或煅烧粘土、二氧化硅(热解或沉淀)、粘土、蒙脱土(纳米粘土)、沸石、珍珠岩或可作为浆料获得的任何其他类型的无机材料。

[0074] 更优选地,填料(F)或两种填料(F1)和(F2)的混合物的一部分是选自碳酸钙、煅烧粘土、二氧化硅(热解或沉淀)、粘土、蒙脱土(纳米粘土)、沸石或珍珠岩的矿物填料。

[0075] 还更优选地,矿物填料选自碳酸钙、煅烧粘土、二氧化硅(热解或沉淀)、粘土、蒙脱土(纳米粘土)、沸石或珍珠岩。

[0076] 在一个甚至更优选的实施方案中,矿物填料是碳酸钙(CaCO_3)。

[0077] 有利地,碳酸钙选自沉淀碳酸钙(PCC)、研磨天然碳酸钙(GCC)或沉淀碳酸钙的纳米尺寸的颗粒(NPCC)。

[0078] 矿物填料也可以是浆料的形式。

[0079] 优选地,与至少一种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物混合的填料(F)或(F2)为浆料的形式。

[0080] 关于矿物填料的浆料,其为具有优选5wt%-90wt%、有利地50wt%-80wt%的固体含量的矿物填料的水分散体。这种水分散体可以含有可以有利地改善浆料的品质(稳定性、粘度或与主体聚合物基质的相容性)的任何特定的表面活性剂、分散剂、添加剂或填料表面处理剂。

[0081] 关于含卤素聚合物,可以提及:

- 氯乙烯的均聚物和共聚物(PVC)、偏二氯乙烯的均聚物和共聚物(PVDC)、在其结构中
包含氯乙烯单元的乙烯基树脂,例如氯乙烯和脂族酸的乙烯基酯(特别是乙酸乙烯酯)的共聚物,氯乙烯与丙烯酸和甲基丙烯酸的酯以及与丙烯腈的共聚物,氯乙烯与二烯化合物和不饱和二元羧酸或其酸酐的共聚物,例如氯乙烯与马来酸二乙酯、富马酸二乙酯或马来酸酐的共聚物,氯乙烯的后氯化聚合物和共聚物,氯乙烯和偏二氯乙烯以及不饱和醛、酮等(例如丙烯醛、巴豆醛、乙烯基甲基酮、乙烯基甲基醚、乙烯基异丁基醚等)的共聚物;偏二氯乙烯的聚合物及其与氯乙烯和其他可聚合化合物的共聚物;

- 氯乙酸乙烯酯和二氯二乙烯基醚的聚合物;羧酸乙烯酯(例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯)的氯化聚合物,丙烯酸和 α -取代的丙烯酸(例如甲基丙烯酸)、腈、酰胺、烷基酯(例如丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯)的氯化聚合酯;

- 乙烯基芳族衍生物(例如苯乙烯、二氯苯乙烯)的聚合物;氯化橡胶;
- 烯烃(例如乙烯、丙烯、1-丁烯、(2.2.1)双环庚烯-2、(2.2.1)双环庚二烯-2,5)的氯化聚合物;
- 氯丁二烯的聚合物和后氯化聚合物及氯丁二烯与氯乙烯的共聚物,氯化天然橡胶和氯化合成橡胶以及这些聚合物彼此之间或与其他可聚合化合物的混合物。

[0082] - 接枝的含卤素共聚物,其中含卤素聚合物部分以颗粒的形式(其可交联或不交联)接枝在(甲基)丙烯酸类均聚物或共聚物上。

[0083] 优选地,所述含卤素聚合物是热塑性聚合物且不是弹性体聚合物。该热塑性聚合物的玻璃化转变温度(通过差示扫描量热法测量)为至少40℃,优选50℃。

[0084] 优选地,所述含卤素聚合物中的卤素选自氟或氯,有利地,该卤素是氯。

[0085] 含氯聚合物选自聚合物或聚合物的混合物,该聚合物选自氯乙烯均聚物,例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯化聚氯乙烯、后氯化聚氯乙烯和通过氯乙烯单体与高达40%的共聚单体(例如乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、偏二氯乙烯、丙烯、甲基丙烯酸甲酯等)聚合形成的共聚物,以及含有其他聚合物,例如氯化聚乙烯,丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的三元共聚物,甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、苯乙烯的三元共聚物;聚丙烯酸酯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂和丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯的三元共聚物的含氯聚合物,优选地,所述含氯聚合物是聚氯乙烯或后氯化聚氯乙烯。

[0086] 优选地,所述含氯聚合物选自氯乙烯(VC)的均聚物和共聚物;其包含至少50wt%的VC单元,优选至少70wt%的VC单元,更优选至少80wt%的VC单元,有利地至少85wt%的VC单元;或其混合物。

[0087] 关于根据本发明的聚合物组合物的制备方法,其包括将组合物P1与含卤素聚合物和填料(F)或(F2)共混的步骤,其特征在于:

组合物P1包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料(F)或(F1),并且

其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度 T_g 小于105℃,并且所述填料(F)的量或(F1)和(F2)的总量相对于所述含卤素热塑性聚合物为1phr-250phr。

[0088] 填料(F1)和(F2)可以相同或不同。如果填料(F1)和(F2)相同,则它们可以简单地整体看作填料(F)并加入其量。重要的是待共混的组合物P1已经含有填料。

[0089] 优选地,组合物P1与含卤素聚合物和填料的共混通过干共混来完成。优选地,还将干共混物加热。

[0090] (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)、两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物、含卤素聚合物和矿物填料与前文定义的相同。

[0091] 关于根据本发明的聚合物组合物的制备方法的变型,其包括将两种组合物P1和P2共混的步骤,其特征在于:

组合物P1包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料(F1),并且

组合物P2包含含卤素聚合物和填料F2,

其中(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的玻璃化转变温度 T_g 小于105℃,并且填料F1 + F2的量相对于所述含卤素热塑性聚合物

为1phr-250phr。

[0092] 填料(F1)和(F2)可以相同或不同。如果填料(F1)和(F2)相同,则它们可以简单地整体看作填料(F)并加入其量以获得根据本发明的组合物中的全部量。重要的是待共混的两种组合物P1和P2中的每一种都已经含有填料。

[0093] 优选地,两种组合物P1和P2的共混通过干共混来完成。优选地,还将干共混物加热。

[0094] (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)、两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物、含卤素聚合物和矿物填料与前文定义的相同。

[0095] 关于组合物P1的制备方法,其包括以下步骤:

a) 将至少一种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与至少一种填料(F1)混合,

其中步骤a)中的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物以及矿物填料为在含水相中的分散体形式。

[0096] 优选地,通过乳液聚合获得在含水相中的分散体形式的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物。

[0097] 优选地,在含水相中的分散体形式的填料是如上所述的矿物填料的浆料。

[0098] (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)和矿物填料与前文定义的相同。

[0099] 关于组合物P1的制备方法的变型,其包括以下步骤:

a) 将至少一种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与至少一种填料(F)或(F1)混合;

b) 回收a)中获得的混合物;

c) 干燥步骤b)的回收的混合物,

其中步骤a)中的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物以及矿物填料为在含水相中的分散体形式。

[0100] 回收意味着含水相和固体相之间的部分或完全分离,所述固体相包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料。在回收步骤期间已经在混合物的含水相和固体相之间发生完全分离的情况下,不需要进一步的干燥。换句话说,混合物的回收和干燥同时发生。

[0101] 优选地,(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料的混合物的回收通过喷雾干燥、冷冻干燥或凝结完成。

[0102] (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)、两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物和填料与前文定义的相同。

[0103] 有利地,(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料的混合物的回收通过喷雾干燥完成。

[0104] (甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料的混合物在干燥后具有小于3wt%的湿度、优选小于1.5wt%的湿度和更优选小于1.2wt%的湿度。

[0105] 在喷雾干燥的情况下,可以将(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料的混合物的分散体和填料的浆料或分散体混合,然后

将混合物加入喷雾干燥装置中。也可以在回收步骤期间在喷雾干燥装置的内部将(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料的混合物的分散体和矿物填料的浆料或分散体混合。

[0106] 喷雾干燥是用于组合物P1的制备方法的回收和/或干燥的优选方法。

[0107] 组合物P1包含相对于由(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物和填料制成的完整的组合物为1wt%-50wt%、优选2wt%-50wt%、更优选5wt%-50wt%的填料(F)或(F1)。

[0108] 如果组合物包含其他另外的(甲基)丙烯酸类共聚物,则如果它们落入根据本发明的组合物中的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的定义范围内,则将它们计入填料的重量比的计算。

[0109] 组合物P2包含1phr-250phr、优选2phr-200phr的填料(F)或(F2)。

[0110] 本发明还涉及包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料(F)或(F1)的聚合物组合物P1用于减少包含含卤素聚合物和填料(F)或(F2)的组合物熔融时间的用途。

[0111] 本发明还涉及包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料F1的聚合物组合物P1用于减少包含含卤素聚合物和填料F2的组合物P2的熔融时间的用途。

[0112] 优选地,包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料F1的聚合物组合物P1为聚合物粉末的形式。

[0113] 组合物P1的聚合物粉末包含(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的附聚的球形颗粒以及矿物填料的颗粒。

[0114] 聚合物粉末具有1 μ m-500 μ m的体积中值颗粒尺寸D50。优选地,聚合物粉末的体积中值颗粒尺寸为10 μ m-450 μ m,更优选为15 μ m-400 μ m,有利地为20 μ m-300 μ m。

[0115] 体积颗粒尺寸分布的D10为至少7 μ m,优选为10 μ m。

[0116] 体积颗粒尺寸分布的D90为至多800 μ m,优选为至多500 μ m。

[0117] 关于就其组分:(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物以及矿物填料而言的组合物,根据本发明的粉末是均匀的。

[0118] 在本发明中,均匀表示在整个组合物中没有显著的变化。如果从较大量(1kg)的组合物中取出一个或若干个包含若干个粉末粒料颗粒的小的样品(1g或更少),则与其他小的样品和整体组合物相比较,就该小的样品中的各个组分的重量比而言,组成没有显著的变化。没有显著的变化意味着在取自整体P1的1wt%的P1样品内相对于整体组合物,该变化小于30%。例如,如果整体组合物P1包含40wt%的无机化合物(F)和60wt%的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1),则取自整体组合物的包含35wt%的无机化合物(F)和65wt%的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)的小的第一样品或取自整体组合物的包含42wt%的无机化合物(F)和58wt%的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)的小的第二样品将表示均匀的组合物,因为整个小的样品中各个组分的比率的变化相对于样品的整体组合物在30%的变化范围内。

[0119] 组合物P1是在整个组合物P1中没有显著的变化均匀粉末,所述组合物P1包含一种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与至少一种填料(F)或(F1),其具有相对于取自P1的1wt%的P1样品的整体组合物P1的小于30%的

组合物P1的变化。

[0120] 优选地,组合物内的组分的变化小于25%,更优选小于20%。

[0121] 在理想情况下,每个粉末颗粒或粒料包含两种组分,即(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物与填料并且由两种组分的聚集的颗粒组成。

[0122] 本发明还涉及包含如上所述的聚合物组合物的制品。该制品可以是型材、管道、侧板、地板膜或片材或发泡制品。

[0123] [评估方法]

玻璃化转变温度

采用能够实现热机械分析的设备测量聚合物或聚合物混合物的玻璃化转变温度(Tg)。已使用由Rheometrics Company提出的RDAII “RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYZER”。该热机械分析精确地测量作为温度、施加的应变或变形的函数的样品的粘弹性变化。使用的频率是1Hz。在温度变化受控程序期间,保持应变恒定,该设备连续地记录样品变形。

[0124] 通过作为温度的函数绘制弹性模量(G')、损耗模量和 $\tan\delta$ 而获得结果。当 $\tan\delta$ 的导数等于零时,Tg是在 $\tan\delta$ 曲线中读取的较高温度值。

[0125] 分子量

采用尺寸排阻色谱法(SEC)测量聚合物的重均分子量(Mw)。

[0126] 熔融效率

通过基于ASTM D2538-02(2010年重新批准)采用扭矩流变仪测量熔融时间来估算PVC聚合物组合物的熔融效率。较短的熔融时间表示较好的熔融效率。

[0127] 冲击强度

使用ASTM D5420标准来评估组合物的落镖冲击阻力。报告归一化的平均破坏能量(以*磅/密耳表示)用于比较。

[0128] [实施例]

缩写

MMA - 甲基丙烯酸甲酯

BA - 丙烯酸正丁酯

EA - 丙烯酸乙酯

PVC - 聚氯乙烯。

[0129] 用于作为加工助剂(PA)的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)或两种(甲基)丙烯酸类共聚物(A1a)和(A1b)的混合物的填料是碳酸钙(CaCO_3)。根据日本专利59057913中描述的技术来制备 CaCO_3 浆料或分散体。即,通过将270份水、0.72份聚丙烯酸钠和729.3份直径为0.2-0.6 μ m和具有0.6%的含水量的 CaCO_3 混合、并在 $5 \times 10^2/\text{s}$ 的剪切速率下搅拌20分钟获得浆料。得到的固体含量是73wt%。

[0130] 对比例1:在搅拌下向反应器中加入8600g水、5.23g Na_2CO_3 和38.20g十二烷基硫酸钠,并搅拌混合物直至完全溶解。连续进行三次真空氮气吹扫,并使反应器处于轻微真空下。然后加热反应器。同时,将包含4166.4g甲基丙烯酸甲酯和1041.6g丙烯酸正丁酯的混合物氮气脱气30分钟。接着,用泵将混合物快速引入反应器中。当反应混合物的温度达到55°C时,引入溶解在98.08g水中的7.81g过硫酸钾。用50g水冲洗管线。将反应混合物升温至放热

峰。然后在放热峰后使聚合完成,持续60分钟。将反应器冷却到30℃,移除胶乳。通过喷雾干燥干燥该胶乳。

[0131] 对比例2:在搅拌下向反应器中加入8600g水、5.23gNa₂CO₃和38.20g十二烷基硫酸钠,并搅拌混合物直至完全溶解。连续进行三次真空氮气吹扫,并使反应器处于轻微真空下。然后加热反应器。同时,将包含3171.7g甲基丙烯酸甲酯、473.9g丙烯酸正丁酯和0.08g正辛基硫醇的混合物氮气脱气30分钟。接着,用泵将混合物快速引入反应器中。当反应混合物的温度达到55℃时,引入溶解在98.08g水中的4.26g过硫酸钾。用50g水冲洗管线。将反应混合物升温至放热峰。当温度降低至70℃时,使用泵将预先氮气脱气30分钟的包含426.5g甲基丙烯酸甲酯和250.54g丙烯酸正丁酯的混合物快速引入反应器中。然后在放热峰后使聚合完成,保持60分钟。将反应器冷却到30℃,移除胶乳。通过喷雾干燥干燥该胶乳。

[0132] 对比例3:在搅拌下向反应器中加入8600g水、5.23gNa₂CO₃和38.20g十二烷基硫酸钠,并搅拌混合物直至完全溶解。连续进行三次真空氮气吹扫,并使反应器处于轻微真空下。然后加热反应器。同时,将包含4687.2g甲基丙烯酸甲酯和520.8g丙烯酸正丁酯的混合物氮气脱气30分钟。接着,用泵将混合物快速引入反应器中。当反应混合物的温度达到55℃时,引入溶解在98.08g水中的7.81g过硫酸钾。用50g水冲洗管线。将反应混合物升温至放热峰。然后在放热峰后使聚合完成,持续60分钟。将反应器冷却到30℃,移除胶乳。通过喷雾干燥干燥该胶乳。

[0133] 对比例4:在搅拌下向反应器中加入8600g水、5.23gNa₂CO₃和38.20g十二烷基硫酸钠,并搅拌混合物直至完全溶解。连续进行三次真空氮气吹扫,并使反应器处于轻微真空下。然后加热反应器。同时,将包含4687.2g甲基丙烯酸甲酯和520.8g丙烯酸正丁酯的混合物氮气脱气30分钟。接着,用泵将混合物快速引入反应器中。当反应混合物的温度达到55℃时,引入溶解在98.08g水中的7.81g过硫酸钾。用50g水冲洗管线。将反应混合物升温至放热峰。然后在放热峰后使聚合完成,持续60分钟。将反应器冷却到30℃,移除胶乳。获得的固体含量为37.55%。通过将共聚物胶乳和CaCO₃浆料按以下比率:14kg (14000份) 胶乳和2.40kg (2400份) 浆料混合,并且在通常单独用于胶乳的条件下喷雾干燥而获得最终产物。

[0134] 实施例1:在搅拌下向反应器中加入8600g水、5.23gNa₂CO₃和38.20g十二烷基硫酸钠,并搅拌混合物直至完全溶解。连续进行三次真空氮气吹扫,并使反应器处于轻微真空下。然后加热反应器。同时,将包含3645.6g甲基丙烯酸甲酯和1562.4g丙烯酸正丁酯的混合物氮气脱气30分钟。接着,用泵将混合物快速引入反应器中。当反应混合物的温度达到55℃时,引入溶解在98.08g水中的7.81g过硫酸钾。用50g水冲洗管线。将反应混合物升温至放热峰。然后在放热峰后使聚合完成,持续60分钟。将反应器冷却至30℃,移除共聚物胶乳。获得的固体含量为37.55wt%。通过将共聚物胶乳和CaCO₃浆料按以下比率:14kg (14000份) 胶乳和1.271kg (1271份) 浆料混合,并且在通常单独用于胶乳的条件下喷雾干燥而获得最终产物。

[0135] 实施例2:以与实施例1相同的方式制备实施例2的共聚物胶乳。获得的固体含量为37.55%。通过将共聚物胶乳和浆料按以下比率:7kg (7000份) 胶乳和2.40kg (2400份) 浆料混合,并且在通常单独用于胶乳的条件下喷雾干燥而获得最终产物。

[0136] 实施例3:在搅拌下向反应器中加入8600g水、5.23gNa₂CO₃和38.20g十二烷基硫酸钠,并搅拌混合物直至完全溶解。连续进行三次真空氮气吹扫,并使反应器处于轻微真空

下。然后加热反应器。同时,将包含3645.6g甲基丙烯酸甲酯和1562.4g丙烯酸乙酯的混合物氮气脱气30分钟。接着,用泵将混合物快速引入反应器中。当反应混合物的温度达到55℃时,引入溶解在98.08g水中的7.81g过硫酸钾。用50g水冲洗管线。将反应混合物升温至放热峰。然后在放热峰后使聚合完成,持续60分钟。将反应器冷却到30℃,移除胶乳。获得的固体含量为37.55%。通过将共聚物胶乳和CaCO₃浆料按以下比率:7kg (7000份) 胶乳和2.40kg (2400份) 浆料混合,并且在通常单独用于胶乳的条件下喷雾干燥而获得最终产物。

[0137] 实施例4: 以与对比例1中相同的方式制备共聚物胶乳。获得的固体含量为37.55wt%。通过将共聚物胶乳和浆料按以下比率:14kg (14000份) 胶乳和1.80kg (1800份) 浆料混合,并且在通常单独用于胶乳的条件下喷雾干燥而获得最终产物。

[0138] 表2总结了对比例和实施例的PA样品的特性。

[0139] 将对比例和实施例的制备的喷雾干燥样品作为加工助剂 (PA) 以1.5phr配制在PVC组合物中。将该组合物在Papenmeyer设备中干共混,同时升高温度。在PVC中分别采用20phr和60phr CaCO₃作为填料制备PVC组合物。

[0140] 表1 - 具有两种填料比率的PVC组合物

组分	按 phr 计的量的组成	
PVC	100	100
1 包 CaZn	4	4
CaCO ₃	20	60
来自各个对比例和实施例的 PA	1.5	1.5

[0141] 使用来自Kemone的PVC S110P作为聚氯乙烯。作为单包 (one pack) 稳定剂Ca/Zn, 使用来自Chemson的Naftosafe GWX 380 D-3。

[0142] 采用扭矩流变仪测试样品的熔融效率。

[0143] 相对于包含对比例1和对比例2的组合物评估熔融效率。对比例1和对比例2是不含填料的加工助剂组合物。其熔融效率判定为++。熔融时间在+/-10s的差距内的所有其他实施例或对比例也判定为++。如果熔融时间快-25s至-10s的差距,则实施例判定为+++。如果熔融时间快-50s至-25s的差距,则实施例判定为++++。如果熔融时间比对比例1快多至-50s的差距,则实施例判定为+++++。如果熔融时间比对比例1和对比例2慢至少+10s,则判定为+。

[0144] 表2总结了熔融效率的结果。

[0145] 表2 在各个实施例和对比例中制得的PA的特性及其在组合物中的熔融效率的评估

	PA	PA 中的填料含量 / [wt%]	PA 的 Tg / [°C]	Mw/[*10 ⁶ g/mol]	熔融效率	
					20phr	60phr
对比例 1	MMA/BA 80/20	0	96	4.5	++	++
对比例 2*	MMA/BA 79/21	0	93**	3.6	++	++
对比例 3	MMA/BA 90/10	0	107	4.5	+	+++++
对比例 4	MMA/BA 90/10	25	107	4.5	+	+++++
实施例 1	MMA/BA 70/30	15	72	4.5	++++	+++
实施例 2	MMA/BA 70/30	40	72	4.5	++++	++++
实施例 3	MMA/EA 70/30	40	80	4.5	+++	++++
实施例 4	MMA/BA 80/20	20	96	4.5	++	++++

*两种共聚物的混合物

** Tg相当于两种共聚物的混合物的平均Tg。

[0146] 表2中的实施例1至实施例4表明,包含填料的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)的组合物在填充的含卤素热塑性聚合物(PVC)中的熔融效率与对比例相当或比对比例更好,特别是在组合物中采用低比率和高比率的填料的情况下。

[0147] 基于高Tg加工助剂的分别为未填充和填充的对比例3和对比例4在仅包含20phr的CaCO₃的组合物中表现更差。不能与组合物中的填料比率无关地使用这类的加工助剂。

[0148] 表3 在各个实施例和对比例中制得的PA的特性及其在组合物中的冲击强度的评估

	PA	PA 中的填料 含量 / [wt%]	PA 的 T _g / [°C]	Mw / [$\times 10^6$ g/mol]	Gardner 落锤冲击强度 ASTM D5420 [以×磅/密耳计]	
					20phr	60phr
对比例 1	MMA/BA 80/20	0	96	4.5	0.89	n.m.
对比例 3	MMA/BA 90/10	0	107	4.5	0.40	0.33
对比例 4	MMA/BA 90/10	25	107	4.5	0.45	0.2
实施例 2	MMA/BA 70/30	40	72	4.5	0.6	0.32

n.m. - 未测量。

[0149] 表3中的实施例2表明,包含填料的具有低T_g的(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)的组合物在填充的含卤素热塑性聚合物(PVC)中的冲击强度具有良好的折衷。在低填充组成(20phr)下,冲击性能的损失远远低于高T_g(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)加工助剂(PA),无论部分填料已经存在于PA中(对比例4)或者PA中事先不存在填料(对比例3)。在较高的填充组成(60phr)下,冲击性能等于加工助剂中事先不存在填料的高T_g(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)加工助剂(PA)(对比例3),并且好于部分填料已经存在于加工助剂中的高T_g(甲基)丙烯酸类共聚物(A1)加工助剂(PA)(对比例4)。