

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480030434.0

[51] Int. Cl.

C08K 13/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C09D 123/08 (2006.01)

[43] 公开日 2006年11月22日

[11] 公开号 CN 1867625A

[22] 申请日 2004.8.13

[21] 申请号 200480030434.0

[30] 优先权

[32] 2003.8.15 [33] US [31] 60/495,662

[86] 国际申请 PCT/US2004/026283 2004.8.13

[87] 国际公布 WO2005/017022 英 2005.2.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.17

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 S·P·穆塞梅彻

G·W·普雷杰安

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

高填充的乙烯/乙烯酯共聚物

[57] 摘要

本文公开了用有机酸改性的填充和增塑的乙烯/乙烯酯共聚物的共混物,基本上由以下组分组成:
(a) 约 1 - 约 15wt% 至少一种乙烯/乙烯酯共聚物;
(b) 约 1 - 5wt% 至少一种增塑剂,选自操作油、环氧化油、聚酯、聚醚和聚醚酯;
(c) 约 80 - 约 90wt% 填料;
(d) 约 0.05 - 约 5wt% 至少一种有机酸或酸衍生物,选自具有 36 - 60 个碳原子的二聚体和三聚体酸以及它们的混合物;和任选的 (e) 0 - 约 5wt% 的增粘剂;其中所有的重量百分数都基于组分 (a) - (e) 的总重量。还公开了含有这些组合物的声音控制片材。还公开了具有含有这些组合物的背部涂层的毯,特别是汽车毯。

1. 填充的热塑性组合物，基本上由以下组分组成：
 - (a)约 1-约 15wt% 至少一种乙烯/乙烯酯共聚物；
 - (b)约 1-5wt% 至少一种增塑剂，选自操作油、环氧化油、聚酯、聚醚和聚醚酯；
 - (c)约 80-约 90wt% 填料；
 - (d)约 0.05-约 5wt% 至少一种有机酸或酸衍生物，选自具有 36-60 个碳原子的二聚体和三聚体酸以及它们的混合物；和任选的
 - (e)0-约 5wt% 的增粘剂，其中所有的重量百分数都基于组分(a)-(e)的总重量。
2. 权利要求 1 的组合物，其中所述乙烯酯是醋酸乙烯酯。
3. 权利要求 2 的组合物，其中所述组分(a)包含两种不同的乙烯/醋酸乙烯酯共聚物。
4. 权利要求 1 的组合物，其中所述增塑剂包含操作油。
5. 权利要求 1 的组合物，其中组分(a)包含两种不同的乙烯/醋酸乙烯酯共聚物；组分(c)的增塑剂是操作油；组分(d)的填料是 CaCO_3 ；和组分(d)的有机酸选自二聚体和三聚体酸以及它们的混合物。
6. 含有权利要求 1 的组合物的隔音片材。
7. 具有含有权利要求 1 的组合物的背部涂层的毯。

高填充的乙烯/乙烯酯共聚物

技术领域

[001]本发明涉及热塑性隔音组合物。更具体地，本发明涉及用有机酸改性的高填充并且增塑的乙烯/乙烯酯共聚物的共混物，以及它们用于制造隔音片材和汽车毯背衬的用途。

背景技术

[002]某些与无机填料混合并且用例如无机酸改性的乙烯共聚物已经被用于声音控制目的例如音障或隔音。通常，有三种可以最小化或控制声音的方法。声波可以被阻挡，振动可以被阻尼，或噪音可以被吸收。为了以这些不同方式控制声音，需要具有不同特性的制品。

[003]美国专利 6319969 公开了乙烯和/或 α -烯烃/乙烯基或亚乙烯基共聚物特别是乙烯/苯乙烯共聚物、有机酸和填料的组合物。

[004]美国专利 4434258 公开了通过混合下述组分得到的填充的热塑性组合物：约 0-50wt% 乙烯共聚物，例如（其中之一）乙烯/乙烯酯；0-20wt% 增塑剂，选自操作油、环氧化油、聚酯、聚醚、聚醚酯和它们的组合；约 40-90wt% 填料；约 0.05-约 5.0wt% 至少一种有机酸或酸衍生物，选自具有 6-54 个碳原子的饱和多元羧酸、具有 12-20 个碳原子的不饱和单-和二羧酸、脂环和芳香羧酸，以及所述酸的一、二和三价金属盐、酯和酰胺。

[005]美国专利 4430468 公开了类似的通过混合下述组分获得的填充的热塑性组合物：约 0-50wt% 的乙烯共聚物，例如（其中之一）乙烯/乙烯酯；0-20wt% 的增塑剂，选自操作油、环氧化油、聚酯、聚醚、聚醚酯和它们的组合；约 40-90wt% 填料；约 0.05-约 5.0vwt% 至少一种表面活性剂，例如磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐，以及任选的改性用树脂例如增粘剂和某些乙烯和丙烯均聚物和共聚物。

[006]这些专利还描述了隔音片材形式的上述组合物和具有上述组合物背部涂层的毯。

发明内容

[007]希望通过增加填料填充量来改进填充的乙烯共聚物例如上述的那些共聚物提供的隔音质量，同时保持优异的物理性能例如断裂伸

长率（大于 300%）和延展行为（缺乏脆性）。

[0008]因此，本发明提供基本由如下组分组成的填充的热塑性组合物：

[0009](a)约 1-约 15wt% 至少一种乙烯/乙烯酯共聚物；

[0010](b)约 1-5wt% 至少一种增塑剂，选自操作油、环氧化油、聚酯、聚醚和聚醚酯；

[0011](c)约 80-约 90wt% 填料；

[0012](d)约 0.05-约 5wt% 至少一种有机酸或酸衍生物，选自具有 36-60 个碳原子的二聚体和三聚体酸以及它们的混合物；和任选的

[0013](e)0-约 5wt% 重量的增粘剂，

[0014]其中所有的重量百分数都基于组分(a)-(e)的总重量。

[0015]当形成片材时，本发明的填充组合物帮助阻挡造成噪音的振动。因此，本发明还提供包含这些组合物的声音控制（即隔音）片材。本发明进一步提供具有包含上述组合物的背部涂层的毯，特别是汽车毯。

发明详述

[0016]如在本文中所使用的，术语“基本上由...组成”是指所提到的组分是必需的；但是，也可以包括不会防止本发明的优点实现的其它成分。

[0017]“共聚物”是指含有两种或多种不同单体的聚合物。术语“二元共聚物”和“三元共聚物”分别是指只含有两种和三种不同单体的聚合物。术语“不同单体的共聚物”等是指其单元是衍生自不同单体的共聚物。

[0018]如在本文中所使用的，在化学部分中的碳原子数目由符号 C_n 表示，其中 n 表示在所述部分中具有碳原子数目。

热塑性树脂

[0019]热塑性组合物是当在压力下加热时能够流动的聚合物材料。熔融指数（MI）是聚合物在控制的温度和压力条件下通过特定的毛细管的质量流动速率。本文中报告的熔融指数根据 ASTM 1238 在 190°C 使用 2160g 重量测定，MI 值单位是 g/10 分钟。

[0020]适合于本发明组合物的乙烯共聚物是具有至少一种选自饱和羧酸乙烯酯的共聚单体的共聚物，其中所述酸部分具有至多 4 个碳

原子。乙烯和乙烯酯的共聚物包括如下共聚物例如乙烯/醋酸乙烯酯(缩写 EVA)、乙烯/丙酸乙烯酯和乙烯/丁酸乙烯酯。优选的共聚物是那些其中所述乙烯酯是醋酸乙烯酯的共聚物(即乙烯/醋酸乙烯酯共聚物)。

[0021]共聚物的熔融指数可以是约 0.1-约 400, 优选约 0.1-约 50。物理性能, 主要是伸长率, 当乙烯共聚物的熔融指数高于约 50 时下降到较低的水平。对于保持强度约 1-约 10 的较低熔融指数范围是最优选的。

[0022]共聚物的乙烯含量为约 40-约 95wt%, 共聚单体含量为约 5-约 60wt%。优选的乙烯和共聚单体含量分别是约 45-约 91wt%和约 9-约 55wt%。最优选的乙烯和共聚单体含量分别是约 88-约 72wt%和约 12-约 28wt%。两种或多种乙烯共聚物的混合物可以代替单一的共聚物用于本发明的共混物中, 只要共聚单体含量的平均值将处于上述范围之内即可。

[0023]使用含有 28% 以上非烯类共聚单体(例如醋酸乙烯酯)的共聚物导致共混物的刚性降低以及拉伸强度减小, 同时它们的伸长率增加。最优选的范围是约 12-约 28wt%。低于 12% 醋酸乙烯酯, 共混物变得更加具有刚性、丧失伸长率并可能出现油相容性问题。随着接近聚乙烯均聚物, 即使是用非渗出(nonbleeding)油制造的共混物也倾向于变得“油腻”。

[0024]在此所述的两种或多种乙烯共聚物的混合物可以代替单一的共聚物用于本发明的共混物中, 只要共聚单体含量的平均值将处于上述范围之内即可。当两种恰当选择的乙烯共聚物被用于本发明的共混物中时, 可以得到特别有用的性能。值得注意的是本发明的组合物, 其中乙烯/醋酸乙烯酯共聚物(即组分(a)的一个例子)包含两种不同的乙烯/醋酸乙烯酯(EVA)共聚物。通过将两种不同的恰当选择的 EVA 共聚物品级(grade)和填料、增塑剂和有机酸混合在一起, 与只含有单一 EVA 树脂品级的组合物相比, 可以实现对填充组合物物理性能的改性。最重要的, 通过用等量的恰当选择的两种 EVA 品级的混合物代替填充共混物中的单一 EVA 品级, 拉伸伸长率可以得到显著增加, 其中所述混合物具有与被代替的所述单一 EVA 品级相同的醋酸乙烯酯重量百分含量和熔融指数。

增塑剂

[0025]可用于本发明组合物中的第一组增塑剂组分称为操作油或操作油。已知三种操作油：石蜡油、芳香油和环烷油。这些油都不是纯的；所述品级标示存在的主要油的类型。

[0026]石蜡油倾向于从共混物中“渗出”。渗出通常是不希望发生的，但在特殊应用中却是有用的，例如在混凝土模板中其中重视脱模特性。

[0027]另一方面，环烷酸和芳香油当以适当的比例使用时是非渗出的，因此对于例如汽车毯背部涂层的用途是优选的。

[0028]操作油也通过粘度范围进行细分。“稀”油在 100°F (38°C) 可以低至 100-500 SUS (Saybolt Universal Seconds)。“重”油在 100°F (38°C) 可以高达 6000 SUS。操作油，特别是在 100°F (38°C) 粘度为约 100-6000 SUS 的环烷油和芳香油是优选的。

[0029]存在于本发明组合物中的增塑剂例如操作油的数量是约 1-约 5wt%。最优选的，当使用中等密度填料例如碳酸钙时，操作油的数量是约 2-约 5wt%，当使用高密度填料例如硫酸钡时，操作油的数量是约 1-约 4wt%。

[0030]在选择操作油时，必需考虑其它因素例如所选择的油的类型及其粘度。这些在美国专利 4191798 中有详细讨论。

[0031]可用于本发明的实践中的第二组增塑剂包含环氧化油例如环氧化豆油和环氧化亚麻子油。

[0032]第三组有用的增塑剂是聚酯，其通常是多元酸和多元醇的液体缩合产物。术语“液体”在本发明的上下文中是指在室温可倾倒。酸组分最通常是饱和脂肪族二元酸或芳香族二元酸；己二酸、壬二酸、苯二甲酸、癸二酸和戊二酸，或它们的混合物。多元醇可以是脂肪族多元醇或聚氧化烯多元醇，例如乙二醇、丙二醇、1,4-和 1,3-丁二醇、二甘醇和聚乙二醇。优选的聚酯组合物可以由其大于 50wt% 是脂肪族二元酸的酸组分和脂肪族多元醇或甚至更优选脂肪族二醇的多元醇组分组成。最优选的组合物基于己二酸或壬二酸，和丙二醇或 1,3-或 1,4-丁二醇。这些增塑剂的分子量可以从较低的几百到较高的约 10000 变化。商业产品很少标明分子量。典型的在贸易中产品的分子量范围被分类为低、中等或高。对于本发明的目的，优选的分子量范围是分类为中等。

[0033]在本发明中聚酯和烃油的混合物也是有效的增塑剂。使用这样的混合物的一个目的是结合成本相对较高的聚酯的高效性和烃油的低成本。对于给定的应用，用此种混合物增塑的复合材料的成本和性能可以得到显著的改进，因为可以对性能进行更加精确的控制或可以增加填料含量。

[0034]当单独使用时，在本发明组合物中聚酯增塑剂的数量是约1-约5wt%，优选约2-约5wt%。

[0035]当使用聚酯增塑剂和烃操作油的混合物的时候，根据性能目标，这两个组分的相对比例可以在很宽的范围变化。由于经济原因，含有50%或更少聚酯的增塑剂混合物是优选的，最优选的是含有20%或更少聚酯的增塑剂混合物。

[0036]聚醚和聚醚酯也可作为增塑剂用于上述乙烯共聚物和填料的共混合物中。通常，聚醚增塑剂是烯化氧的低聚物或低分子量聚合物；环氧乙烷或环氧丙烷的聚合物是最常见的可商购类型。这些聚醚可以使用各种催化剂通过各种环状醚的开环聚合和通过聚合醚制备，或者通过酸或碱催化的烯化氧本身的聚合或起始醇等的烷氧基化制备。聚醚可以用羟基封端以形成二醇（二元醇），或者在烯化氧和例如甘油的加合物的情况下形成三醇，等等。羟基封端的聚醚还可以与酸反应以形成酯。通常使用脂肪酸例如月桂酸和硬脂酸；这些化合物最常见的例子是聚乙二醇或聚丙二醇的单-或二酯。聚醚的分子量可高达那些典型的高聚合物的范围。

[0037]在本发明的实践中，优选的聚醚组合物是由基于环氧乙烷和环氧丙烷的无规和/或嵌段共聚物的多元醇组成的那些。共聚物多元醇在含有非常高含量填料的本发明复合材料的功效方面提供更好的性能。

[0038]当单独使用时，在本发明的组合物中聚醚增塑剂的数量是约1-约5wt%，优选约2-约5wt%。

[0039]聚醚或聚醚酯增塑剂与聚酯增塑剂或烃操作油的混合物也可用于本发明的实践中。聚醚/聚酯组合的优点是更低的成本，因为聚醚比聚酯便宜。聚醚和操作油的组合也是更便宜的，因为所述油的成本更低。

[0040]在聚醚和聚酯组合中两种组分的相对比例可以根据体系的

功效基于性能需求和成本进行调整。例如，主要基于聚酯的那些与主要基于聚醚或聚醚酯的那些相比刚性要差并且更加昂贵。

[0041]当使用聚醚或聚醚酯和烃油的混合物时，所使用的相对比例同样取决于成本和性能需求。因为聚醚比操作油更加昂贵，所有含有 50% 或更少聚醚的增塑剂混合物是优选的。

[0042]如上面所提及的，一方面操作油和环氧化油、聚酯或聚醚或聚醚酯的混合物，或另一方面它们的任意组合，也可以用作本发明组合物的增塑剂。

[0043]当使用增塑剂的混合物时，增塑剂的数量可以为约 1-约 5wt%，优选约 2-约 5wt%。最优选的，当使用中等密度填料例如碳酸钙时，增塑剂的数量是约 2-约 5wt%，当使用高密度填料例如硫酸钡时，增塑剂的数量是约 1-约 4wt%。

[0044]包含操作油的增塑剂是优选的。

填料

[0045]本发明组合物的第三必需组分是填料，其改变密度以影响隔音。在本发明的组合物中以重量为基础可以包括的填料的百分数主要是填料密度的函数。填料的颗粒尺寸和形状也将对共混物的性质产生影响。精细颗粒尺寸的填料通常具有导致更高的共混物粘度的趋势并且它们也更昂贵。No.9 Whiting (约 95% 通过 325 目筛孔) 代表粒度、易得性和成本的可行中点。更优选的填料是碳酸钙和硫酸钡，最优选碳酸钙。本发明组合物中存在的填料数量是约 80-约 90wt%。更优选的，当使用中等密度填料例如碳酸钙时，填料的数量是约 80-约 85wt%，当使用高密度填料例如硫酸钡时，填料的数量是约 85-约 90wt%。

有机酸

[0046]本发明组合物最后一种必需成分是适当类型的有机酸。所谓的具有 36-60 个碳原子的“二聚体”和“三聚体”酸（更简单的直链形式的二聚体和三聚体）在增强伸长率和增加熔融指数方面是高度有效的，特别是在本发明非常高的填料加入量的情况下。这些二聚体和三聚体酸衍生自单-或多-不饱和酸，其中单体酸分子的一个或多个烯键与其它单体酸分子的一个或多个烯键反应，形成无环的、环状的、芳香的或多环的二聚体和/或三聚体。典型地得到结构的混合物，环状

加成产物是主要的。特别要注意的是衍生自 C₁₈ 脂肪酸例如亚油酸的二聚体酸 (CAS 号 61788-89-4) 和三聚体酸 (CAS 号 68937-90-6)。在二聚或三聚之后仍然存在的不饱和键可以被氢化以提供完全饱和地二聚体 (CAS 号 68783-41-5) 或完全饱和的三聚体。二聚体和三聚体酸可以以 Unidyme® 商品名从 Arizona Chemical Company, Panama City, FL 得到。

[0047]本发明的组合物中可以使用上述酸的混合物。需要特别注意的是作为 Unidyme®60 从 Arizona Chemical Company, Panama City, FL 得到的上述二聚体和三聚体酸的混合物, 含有至少 51% 通常是 55% 三聚体酸 (通过气相色谱测量)。

[0048]这些有机酸的一、二或三价金属盐特别是钙和锌盐, 对于实现本发明的目的也是有效的。

[0049]在本发明的组合物中使用所述类型的有机酸时, 数量是约 0.05-约 5wt%, 优选约 0.1-约 2%。最优选的, 数量是约 0.12%-约 0.65%。

[0050]除了上述提及的那些以外的聚合物, 不论均聚物还是共聚物, 也可以在某种程度上与上述特定的聚合物结合使用, 只要不显著妨害本发明得到的优点即可。这些聚合物包括但不限于聚合物例如乙烯/一氧化碳和乙烯/二氧化硫。类似地, 配料员也可以加入其它组分到本发明的组合物中, 以得到一些期望的效果, 例如降低成本或增强物理性能。因此, 特别是在热熔体中广泛使用的增量树脂、蜡、发泡剂、交联剂、抗氧剂等可以用于本发明的组合物中。下面给出了几种特殊添加剂和潜在期望树脂组分的示范性例子。

[0051]上述基础共混物在环境温度基本没有表面粘性。即使是用“渗出”类型的石蜡油制造, 最终的片材在环境温度对触摸可能是光滑的但将不会是粘性的。(当然, 随着温度升至 200°F-250°F 水平, 共混物将逐渐软化并将良好的粘附到很多基质上。)有时, 配料员可能希望制造具有增强的表面粘性或粘合性的片材。在本发明所述的共混物中这可以通过在配方中加入增粘剂实现。增粘剂可以是本领域通常已知的任何合适的增粘剂, 例如列于美国专利 3484405 中的那些。这些增粘剂包括多种天然和合成树脂和松香材料。可以使用的树脂是液体、半固体到固体、复合无定形材料, 通常是无固定熔点以及无结晶

趋势的有机化合物的混合物的形式。这些树脂在水中是不可溶，并且可以是植物或动物来源或可以是合成树脂。所述树脂可以提供组合物实质性的和改进的粘性。合适的增粘剂包括但不必限于下述的树脂。

[0052]可以用作本文增粘剂组合物的一类树脂组分是苯并呋喃-茛树脂，例如对-苯并呋喃-茛树脂。通常可以使用的苯并呋喃-茛树脂的分子量为约 500-约 5000。可商购的这类树脂的例子包括以“Picco”-25 和“Picco”-100 销售的那些材料。

[0053]可作为增粘剂用于本发明中的另一类树脂是萜烯树脂，也包括苯乙烯化的萜。这些萜烯树脂可具有约 600-6000 的分子量。典型的可商购的此类树脂是“Piccolyte” S-100，为氢化松香甘油酯的“Staybelite Ester” # 10，以及为聚萜烯树脂的“Wingtack” 95。

[0054]可以用作增粘剂的第三类树脂是分子量为约 500-约 5000 的丁二烯-苯乙烯树脂。典型的这一类的商业产品是“Buton” 100，分子量为约 2500 的液体丁二烯-苯乙烯共聚物树脂。可用作本发明增粘剂的第四类树脂是分子量为约 500-约 5000 的聚丁二烯树脂。这一类的商业产品是“Buton” 150，分子量为约 2000-约 2500 的液体聚丁二烯树脂。

[0055]可以用作增粘剂的第五类树脂是所谓的通过催化聚合在石油精炼中得到的经选择的级分制造的烃树脂，其具有约 500-约 5000 的分子量。此类树脂的例子是作为“Piccopale” -100 以及“Amoco” 和“Velsicol” 树脂销售的那些。类似的，从异丁烯聚合得到的聚丁烯可以用作增粘剂。

[0056]增粘剂还可以包括松香材料、低分子量苯乙烯硬树脂例如作为“Piccolastic” A-75 销售的材料、歧化季戊四醇酯以及市售“Velsicol” WX-1232 类型的芳香和脂肪单体体系共聚物。可用于本发明中的松香可以是树脂松香、木材松香或木浆浮油松香，但优选木浆浮油松香。而且松香材料可以是改性的松香，例如二聚松香、氢化松香、歧化松香或松香的酯。可以用含有 2-6 个醇基团的多元醇酯化所述松香来制备酯。

[0057]在 TAPPI CA Report # 55, 1975 年 2 月, 13-20 页中提供了可用于本发明中的增粘剂的更加全面的列表，所述列表列举了超过 200 中市售增粘剂树脂，TAPPI CA Report 是 Technical Association of

the Pulp and Paper Industry, Atlanta, Ga.的出版物。

[0058]在使用中，配料员通常希望选择相互相容的乙烯基共聚物和增粘剂树脂；表示相容性的化学相似性可以用作指引。对于一些高度专业的用途，例如超热粘性、快速粘合共混物，配料员可能会选择去使用不相容体系。最后，在其中期望得到异乎寻常的光滑表面的情况下，可能寻求相反的效果，加入少量光滑助剂例如 Aramid O 可能是有益的。

[0059]在使用增粘剂树脂时，其在本发明组合物中使用的数量是共混物的 0-约 5wt%。

[0060]上述教导已经在“单独-组分”的基础上说明了几种不同的潜在聚合物组分，以概述出来自于各种不同树脂或聚合物类型的可能贡献。当然，必需强调上述类型的聚合物组分可以混合，从而例如为了粘性配料员可以选择通过用少量增粘剂替换部分 EVA 来改性简单的四-组分组合物（即 EVA/油/填料/有机酸）。此外，可以用聚酯或聚醚类型的添加剂代替部分油以用较低总量的增塑剂就获得高度有效的增塑作用。因此，虽然对有经验的配料员来说可能的组合和置换将是无限的，但却都包括在本发明的精神和意图之内。

[0061]本发明的共混物在本质上是热塑性的，因此可以在加工后回收。所回收的材料也可能含有存在于边角料中的织物纤维、黄麻等，所述边角料是在最终制品（例如背涂布的汽车毯）的制备过程中得到的。

[0062]优选的是这样的本发明的组合物，其中组分(a)包含两种不同的乙烯/醋酸乙烯酯共聚物；组分(b)的增塑剂是操作油；组分(c)的填料是 CaCO_3 ；和组分(d)的有机酸选自二聚体和三聚体酸以及它们的混合物。

[0063]本发明的组合物可以包含其它任选的添加剂，例如用于聚合物材料中的常规添加剂，包括例如，用作着色剂或填料的碳黑；用作增白剂或填料的二氧化钛；其它颜料；染料；荧光增白剂；表面活性剂；稳定剂例如抗氧化剂、紫外线吸收剂和水解稳定剂；抗静电剂；阻燃剂；润滑剂；增强剂例如玻璃纤维和片；防粘连剂；脱模剂；加工助剂；和/或它们的混合物。

[0064]商业尺寸的间歇式 Banbury 或相同强度的混合器适合用于

制备本发明的组合物。Farrel 连续混合器 (“FCM”) 也是合适的混合装置。不论那种情况，都以常规方式将干燥组分加入。在大多数情况下按照这类设备广泛使用的实践将增塑剂组分直接注入任一个单元的混合腔室是方便的。当使用多于一种增塑剂，并且其中任何一种增塑剂都以小数量存在（小于总增塑剂混合物的约 10wt%）的时候，应该在加入到用于填充组合物中的其它组分之前混合所述增塑剂。这将促进每种增塑剂组分在最终组合物中的均匀分别，从而确保得到最优性能。类似地，既然所使用的有机酸的数量通常是如此之小（对于很多情况小于 1%），所以确认所述有机酸充分混合进最终共混物是重要的。如果做不到这一点，可能导致高度不稳定的物理性能值。因此，通常证明有帮助的是将有机酸预混合进其它组分之一的一部分之中，例如液体有机酸可以与操作油预混合或者固体有机酸可以与等分量的填料预混合。如果希望，所述共聚物和增塑剂可以作为“母料”在合适强度的混合装置（例如 Banbury 混合器或螺杆挤出机）中预复合。然后这种“母料”可以与填料和其它剩余组分复合以制造最终的组合物。对于操作温度典型地在约 325°F-约 375°F 的 Banbury 混合器，约 3 分钟的混合周期通常是足够了。对于 Farrel Company, Ansonia, Conn 制造的 FCM 单元，其操作速率通常将处于文献预测的范围内。在本文中，典型地从约 325°F-约 425°F 的温度是有效的。在两种情况下，非常低的增塑剂含量，例如约 1-3%，可能需要更高的温度。虽然没有评估，但预计其它用于加工粘稠混合物（0.1-20 的 MI）的装置应该是完全满足需要的。

[0065]通常，改变组分的加入顺序并未发现有显著影响，只要最终的混合物被充分熔融以实现均匀性。

[0066]一旦共混物被混合，就可以使用常规工厂实践例如水下熔体切割加干燥或使用成片加切断方法以生产粒料形式的最终组合物。或者，热的混合物也可以被立即制造成最终形式，例如成片、模塑等。

[0067]本文描述的高度填充的组合物可以通过使用本领域技术任意熟知的标准制造方法工业加工成最终片材、薄膜或三维固体形式。因此，制备方法例如挤出、压延、注射或旋转模塑、基础涂覆、片材层压、片材热成型等都是用于形成本发明组合物的可操作方式。

[0068]片材制品典型地是一步挤出并经常进行热成形，例如美国

专利 4386187 中所述。膜制品可以通过挤出并热成形制备，或通过注塑制备。

[0069]本发明的共混物可以容易地挤出到基质上，所述基质例如汽车毯、泡沫体、织物或稀松无纺布材料，或者作为无衬薄膜或片材挤出或压延。取决于所使用的设备和所使用的复合技术，可以挤出很宽的薄膜厚度，从低于 20 密耳到高于 100 密耳。因此，这在工业上提供了通过改变薄膜厚度、共混物密度、填料加入量对粘合剂的比率和本领域公知类似技术来改变获得的隔音量的机会。

[0070]作为声音控制制品，高填充的组合物可用于汽车和其它应用的声音阻尼组件。没有不可接受的物理性能降低的这些共混物可以粘合的填料含量比很多其它聚合物显著要高，尤其是在高温时。

[0071]本发明的组合物，当用于声音屏障层应用中时，经常与泡沫或纤维毡的分离层一起使用。本发明组合物的高密度本身作为声音振动传播的屏障。此外，使用分离层（与所述高密度屏障层一起）防止声音振动从基质穿过该屏障层的直接传播（如果声音屏障层直接固定到基质上就将发生这种情况）。声音屏障层通常的密度是 $1.5\text{--}2.6\text{g/cm}^3$ 。本发明的声音屏障组合物在热成形以配合其所应用的交通工具、装置或其它结构的轮廓之前，可以压延或挤出成为片材。屏障层然后可以与泡沫或纤维层进行层压，并且经常还与毯或其它装饰层层合。基质是构建需要声音控制的制品的材料，通常包含一种或多种选自金属、塑料、玻璃、天然纤维、合成纤维和木材的材料。

[0072]本发明组合物的主要用途在于片材领域，特别是用于低成本、致密、隔音结构。本发明的组合物得到突出的特性例如改进的“手感 (hand)”、“隔音”、降低的刚性、更高的伸长率和减小的挤出片材厚度。

[0073]本发明的填充热塑性组合物具有很多声音控制用途，包括但不限于，挤出的片材用作隔音应用中的可模塑声音屏障，包括运输系统例如汽车、摩托车、公共汽车、卡车、火车、电车、飞机等。包含本发明组合物的隔音片材可以以各种方式使用：

[0074]当用于汽车毯时，所述共混物是隔音的有效和经济的方式，虽然同时还作为毯的可模塑支撑。本发明组合物在毯特别是汽车毯中的应用，基本上与早已描述于美国专利 4191798 中的方法相同。

[0075]当用于片材形式特别是当涂覆到织物上时，共混物可以安装在汽车、卡车、公共汽车等的其它位置，例如侧面板、门板、顶部区域、顶棚和隔板绝缘体。本发明的组合物还可以用于汽车门和卡车内衬，后座滤网，轮罩，毯垫层，冲击垫，声音阻尼汽车包裹体例如油盘、盘状制动衬片、回气管等。

[0076]以片材形式，高填充的共混物可以用作盖层或帘幕以屏蔽或包围工厂设备例如织机、锻压机、传送带和材料输送系统等噪音部件。

[0077]本发明的组合物可以用于小型和大型装置的隔音，包括洗碗机、冰箱、空调等；家用设备例如混合机外壳、动力工具、真空清洗机等；草地和园林设备例如除叶机、除雪机、剪草机等；用于船艇应用中的小型发动机例如船外马达、喷水个人水上工具等。额外的应用包括用于改变鼓、扩音器系统、声学阻尼的盘状驱动系统等声音的装置。

[0078]在建筑和建造工业中，本发明的组合物可用作墙纸/覆盖物、复合声音墙、可热成形的声学垫组合物、振动阻尼约束层结构和隔音可模塑毯。以层压片材形式，面对另一种材料所述共混物可用于实现装饰和功能用途，例如开放式办公室的分隔板。

[0079]优选的隔音片材和优选的毯包含上述优选的组合物。

[0080]用于其它用途也是可以的。本发明共混物的优点是某些当加入填料到聚合物中时通常下降的物理性能，例如柔性和韧性，可以被保持在有用的限度之内，甚至是在本文所述的非常高的填料浓度的情况下。因此，本发明的共混物可以用于制造各种电子、电信和类似领域的电线和电缆部件，制造各种模塑件，制造密封剂和填缝料，或者用于其中需要与经济性结合的柔性、韧性和耐热性的其它用途中，其中所述经济性通常通过加入低成本填料获得。

[0081]提供下面的实施例以更加充分地证明并且进一步说明本发明的各个方面和特征。因此，下面的实施例是为了进一步说明本发明的不同之处和优点，而不是过分的限制本发明。

实施例的一般步骤：

[0082]为说明本发明给出下列实施例。所有的份数和百分数都是以重量计，除非另有说明。

[0083]在所有的实施例中，在 1 加仑（约 3.8L）的罐中通过手动摇动内容物约 0.5 分钟来预混合组分。（当使用液体脂肪酸时，通常优选在将液体加入所述 1 加仑的罐中之前，单独地将非常小量的酸预混合进更大体积的液体增塑剂中，以确保快速达到均匀性）。然后将组分加入 Banbury 型实验室尺寸的强化高剪切混合器中。所用混合条件是在约 325°F-约 375°F（约 160°C-约 190°C）的温度塑化 3 分钟。

用于实施例的测试标准：

[0084]熔融指数(MI)在 190°C 使用 2160g 重量根据 ASTM D-1238 条件 E 测定，MI 值的单位是 g/10 分钟。密度根据 ASTM D-792 测定。DSC 熔点(m.p.)根据 ASTM D-3418 测定。维卡软化点根据 ASTM D-1525 测定。肖氏 A 硬度根据 ASTM D-2240 测定。环球法软化点根据 ASTM E28-67(77)测定。

[0085]无需进一步的详细描述，可以相信本领域的技术人员使用前述描述可以充分利用本发明。因此，下面的实施例应解释为仅仅是说明性的，不论怎样都不是以任何方式限制本公开。

实施例和对比实施例

所用材料

[0086]EVA-1: 乙烯/18% 醋酸乙烯酯共聚物，MI 为 0.07，密度 0.940g/cm³，环球法软化点是 223°C。

[0087]EVA-2: 乙烯/28% 醋酸乙烯酯共聚物，MI 为 6，密度 0.955g/cm³，维卡软化点是 46°C。

[0088]硬脂酸（十八烷酸），一种一元羧酸， $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-COOH}$ ，分子量为 284.49，密度 0.94g/cm³，熔点 70°C，商业级，以商品名 Industrene®B 从 Crompton Corporation 得到。

[0089]二聚体/三聚体酸混合物，如上所述，含有至少 51% 并通常是 55% 三聚体酸（通过气相色谱测定），作为 Unidyme®60 从 Arizona Chemical Company, Panama City, FL 获得。

[0090]H3000 油，一种环烷酸操作油，在 210°F SUS 粘度为 128（Saybolt Universal Seconds），闪点为 510°F，初沸点为 830°F，福特雾度值为 80%，从 Ergon 得到。

[0091]BLK CON，分散于聚乙烯中的碳黑，用作着色剂，可以商品名 PolyOne®2447 得到。

[0092]CaCO₃, 填料, 分子量 100.9, 密度 2.93g/cm³, 分解温度为约 825°C, 商业级。

[0093]实施例 1 是本发明的共混物。对比实施例 C1 是商业品级的共混物, 填充有 79% CaCO₃ (商业可得到的最高填料含量), 使用硬脂酸作为酸组分。对比实施例 C2 是试验共混物, 填充有 82% CaCO₃, 使用硬脂酸作为酸组分。表 1 中的数值是共混物中组分的重量百分数。

表 1

组分(wt.%)	实施例 1	对比实施例 C1	对比实施例 C2
EVA-1	8.0	7	8.0
EVA-2	4.5	6.3	4.5
硬脂酸	0	0.35	0.4
二聚体/三聚体酸混合物	0.4	0	0
H3000 油	4.7	7.0	4.7
BLK CON	0.4	0.4	0.4
CaCO ₃	82	79	82

表 2 总结了表 1 共混物的力学性能。

表 2

性能	实施例 1	对比实施例 C1	对比实施例 C2
平均断裂伸长率(%)	410	450	176
平均 U.T.强度(%)	219	200	171
屈服强度(psi)	200	-	170
DSC m.p.(°C)	82.95	-	80.49
熔融指数	0.57	5	0.77
肖氏 A 硬度	90	-	95
弯曲模量(psi)	26198	-	34312

[0094]具有 79wt% 的 CaCO₃ 以及使用硬脂酸作为有机酸组分的对

比实施例 C1 总结于表 2 中的性能，表明该共混物展示出良好的伸长率和强度。与此相对的是，具有 82wt% 的 CaCO_3 以及使用硬脂酸作为有机酸组分的对比实施例 C2，具有不充分的断裂伸长率和强度性能。因此，使用脂肪酸作为有机酸组分增加填料加入量至 79% 以上，不能提供适合于加工成本文所述隔音制品的性能。

[0095]本发明的共混物实施例 1 的性能，表明使用二聚体/三聚体酸混合物代替脂肪酸作为有机酸组分，为这种高填充组合物提供了优异的伸长率、良好的柔性和良好的强度。