



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104011082 B

(45)授权公告日 2016.07.13

(21)申请号 201180075715.8

(22)申请日 2011.12.28

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.06.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/067655 2011.12.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/100997 EN 2013.07.04

(73)专利权人 罗姆及哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 P.范里南 S.布罗德沃特

(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 11484
代理人 张永新

(51)Int.Cl.

C08F 2/00(2006.01)

C08F 2/22(2006.01)

C08L 27/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 101402771 A, 2009.04.08, 说明书第3页
第4段至第4页第1, 4-5, 7, 9-10段, 第6页第2段.

CN 1323839 A, 2001.11.28, 权利要求1-11.

EP 0492301 A1, 1992.07.01, 权利要求1、说
明书实施例1.

审查员 李胤

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

加工助剂和包含该加工助剂的聚合物制剂
以及制备它们的方法

(57)摘要

多阶段乳液加工助剂聚合物,其包含进入乳
液聚合反应器的一种或多种官能化的烯键式不
饱和单体,其中所述官能团选自 β -酮酯、 β -酮酰
胺、 β -二酮、氰基乙酸酯、丙二酸酯、硝基链烷、 β -
硝基酯、磺化叠氮化物、硫醇、硫醇-s-三嗪、和
胺,其中所述官能团以如下方式结合到聚合物
中:使包含这些官能团的烯键式不饱和单体聚
合,或者在第一阶段或第二阶段之一中的聚合反
应之后用另外的反应使聚合物后官能化。也提供
包含该多阶段乳液加工助剂聚合物的可发泡的
卤化聚合物。也提供了用于制备该多阶段乳液加
工助剂聚合物和可发泡的卤化聚合物的方法。

1. 一种多阶段乳液加工助剂聚合物粉末或粒料,其包含

25至75重量%的第一阶段聚合物,该聚合物包含源自非官能的烯键式不饱和单体的单元,第一阶段聚合物不含有源自官能化的单体的单元;和

25至75重量%的第二阶段聚合物,该聚合物包含0至99.6摩尔%源自一种或多种非官能的烯键式不饱和单体的单元和0.4至100摩尔%源自进入乳液聚合反应器中的一种或多种官能化的烯键式不饱和单体的单元,其中所述官能团选自 β -酮酯、 β -酮酰胺、 β -二酮、氰基乙酸酯、丙二酸酯、硝基链烷、 β -硝基酯、磺化叠氮化物、硫醇、硫醇-s-三嗪、和胺,其中所述官能团以如下方式结合到聚合物中:使包含这些官能团的烯键式不饱和单体聚合,或者在聚合反应之后用另外的反应使聚合物后官能化;以及

其中所述加工助剂聚合物粉末或粒料的Mw等于或大于700,000和平均直径为50-500微米。

2. 根据权利要求1的多阶段乳液加工助剂聚合物粉末或粒料,其中所述官能化的烯键式不饱和单体选自 β -酮酯, β -酮酰胺, β -二酮,氰基乙酸酯,丙二酸酯,硝基链烷和 β -硝基酯。

3. 根据权利要求1的多阶段乳液加工助剂聚合物粉末或粒料,其中所述官能化的烯键式不饱和单体选自(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯,(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯,(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯,(甲基)丙烯酸2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯,乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺,(甲基)丙烯酸2-氰基乙酰氧基乙酯,2-氰基乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺,(甲基)丙烯酸N-氰基乙酰基-N-甲基氨基乙酯,N-(2-丙酰基乙酰氧基丁基)(甲基)丙烯酰胺。

4. 根据前述权利要求任一项的多阶段乳液加工助剂聚合物粉末或粒料,其中所述官能化的烯键式不饱和单体是AAEM,其中所述加工助剂聚合物粉末或粒料的Tg为10°C至150°C。

5. 根据权利要求4的多阶段乳液加工助剂聚合物粉末或粒料,其中所述官能化的烯键式不饱和单体是AAEM,其中所述加工助剂聚合物粉末或粒料的Tg为55°C至150°C。

6. 根据权利要求1的多阶段乳液加工助剂聚合物粉末或粒料,其中所述官能化的烯键式不饱和单体是AAEM,其中所述加工助剂聚合物粉末或粒料的Mw等于或大于1,600,000。

7. 一种多阶段乳液加工助剂聚合物粉末或粒料,其包含

25至75重量%的第一阶段聚合物,该聚合物包含0至99.6摩尔%源自一种或多种非官能的烯键式不饱和单体的单元和0.4至100摩尔%源自进入乳液聚合反应器中的一种或多种官能化的烯键式不饱和单体的单元,其中所述官能团选自 β -酮酯、 β -酮酰胺、 β -二酮、氰基乙酸酯、丙二酸酯、硝基链烷、 β -硝基酯、磺化叠氮化物、硫醇、硫醇-s-三嗪、和胺,其中所述官能团以如下方式结合到聚合物中:使包含这些官能团的烯键式不饱和单体聚合,或者在聚合反应之后用另外的反应使聚合物后官能化;和

25至75重量%的第二阶段聚合物,该聚合物包含源自非官能的烯键式不饱和单体的单元,第二阶段聚合物不含有源自官能化的单体的单元;以及

其中所述加工助剂聚合物粉末或粒料的Mw等于或大于700,000和平均直径为50-500微米。

8. 根据权利要求7的多阶段乳液加工助剂聚合物粉末或粒料,其中所述官能化的烯键式不饱和单体是AAEM,其中所述加工助剂聚合物粉末或粒料的Tg为10°C至150°C。

9. 根据权利要求7的多阶段乳液加工助剂聚合物粉末或粒料, 其中所述官能化的烯键式不饱和单体是AAEM, 其中所述加工助剂聚合物粉末或粒料的T_g为55°C至150°C。

10. 根据权利要求7-9任一项的多阶段乳液加工助剂聚合物粉末或粒料, 其中所述官能化的烯键式不饱和单体是AAEM, 其中所述加工助剂聚合物粉末或粒料的M_w等于或大于1600,000。

11. 一种制剂, 其包含(a)20至99重量%的一种或多种卤化聚合物(A), 其选自: 包含至少80重量%一种或多种单体的卤化聚合物的均聚物或共聚物, 所述一种或多种单体选自氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯、和偏二氟乙烯, 和氯化的聚氯乙烯, 和氯化的聚乙烯; 和(b)0.5至20重量%的一种或多种根据权利要求1的加工助剂聚合物粉末或粒料, 其中所述一种或多种加工助剂聚合物粉末或粒料在所述制剂中的用量可提供0.00040至0.0056摩尔官能化的单体重复单元/100g卤化聚合物。

12. 根据权利要求11的制剂, 其中所述官能化的烯键式不饱和单体选自β-酮酯, β-酮酰胺, β-二酮, 氰基乙酸酯, 丙二酸酯, 硝基链烷和β-硝基酯。

13. 根据权利要求11的制剂, 其中所述官能化的烯键式不饱和单体选自(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯, (甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯, (甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯, (甲基)丙烯酸2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯, 乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺, (甲基)丙烯酸2-氰基乙酰氧基乙酯, 2-氰基乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺, (甲基)丙烯酸N-氰基乙酰基-N-甲基氨基乙酯, N-(2-丙酰基乙酰氧基丁基)(甲基)丙烯酰胺。

14. 一种制剂, 其包含(a)20至99重量%的一种或多种卤化聚合物(A), 其选自: 包含至少80重量%一种或多种单体的卤化聚合物的均聚物或共聚物, 所述单体选自氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯、和偏二氟乙烯, 和氯化的聚氯乙烯, 和氯化的聚乙烯; 和(b)0.5至20重量%的一种或多种根据权利要求7的加工助剂聚合物粉末或粒料, 其中所述一种或多种加工助剂聚合物粉末或粒料在所述制剂中的用量可提供0.00040至0.0056摩尔官能化的单体重复单元/100g卤化聚合物。

加工助剂和包含该加工助剂的聚合物制剂以及制备它们的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多阶段乳液加工助剂聚合物,包含加工助剂聚合物的可发泡的卤化聚合物,制备加工助剂的方法以及制备可发泡的聚合物制剂的方法。

背景技术

[0002] 卤化聚合物例如聚氯乙烯(“PVC”)用作建筑材料在多种应用中代替木材,所述应用例如为房屋招牌,装饰,和装饰性成型磨光工具(decorative molding mill work)。本申请使用的“卤化聚合物”表示(1)包含大于80%的氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、或其组合的均聚物或共聚物,和(2)氯化的聚氯乙烯、氯化的聚乙烯、或其组合。工业上最常见的这些聚合物是聚氯乙烯(PVC),因此本申请的一般性描述重点将PVC和发泡的PVC作为实例。PVC泡沫体也用于标记,甲板(deck boards),以及一些类型的PVC管的芯。

[0003] 对于各种应用,发泡的PVC通常在连续挤出法中制备。最常见的挤出实践包括离开模头自由发泡,然后进行一些类型的校正和Celuka或一体化皮层法(integrated skin process)。这些PVC发泡法和典型的制剂成分的描述可见D.Klempner和V.Sendjarevic,“PVC Foams”,Chapter9,Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology,2nd Ed., Hanser Publishers,Munich(2004)。

[0004] 发泡的PVC制剂的关键组分是PVC,热稳定剂,润滑剂,一种或多种发泡剂,和(共)聚合物添加剂例如抗冲改性剂和加工助剂聚合物。加工助剂聚合物是下述材料,其与PVC的可相容的,并且往往是在甲基丙烯酸甲酯或与PVC相容的其它组分方面含量高的共聚物,例如,苯乙烯丙烯腈共聚物。美国专利2,646,417,3,975,315,5,206,296,和6,765,033和欧洲专利EP1153936描述了用作PVC加工助剂的聚合物组合物类型。本申请使用的“可相容的”表示加工助剂聚合物在热成型过程中均匀地混合或分散到PVC中。

[0005] 高分子量加工助剂使得,当加热的聚合物离开挤出机模头时,在聚合物加工过程中,聚合物能够膨胀或模头溶胀。这种膨胀在诸如Celuka法(其中需要聚合物膨胀以填充空腔)或者在其中需要一定的片材厚度的自由发起泡沫体的方法中是重要的。这些加工助剂聚合物也增加熔体延展性和熔体强度,这是由于它们的高分子量和与PVC的相容性。这进而有助于控制泡沫体的泡孔膨胀并提供小的均匀泡孔尺寸。另外,高熔体强度有助于防止当将挤出的泡沫体片材冷却时泡沫体塌陷,且有助于固定泡沫体结构。另外,高的熔体强度使得能够将热挤出的材料拖拉通过校准或校正设备。可以将任何废料或修整废弃材料碾碎并重新用于挤出工艺中,在该挤出工艺中发泡的材料是热塑性的并且不是交联的热固性材料。能够以再研料重复利用的材料对于经济和废物处理是重要的。

[0006] 这些加工助剂具有的重均分子量为500,000至15,000,000,且较大MW的材料显示较高效率并不异常(B.Haworth et al.,Plastics,Rubber and Composites Processing and Applications,vol.22,p.159,1994)。制剂中的用量可以为0.5至20份每一百份PVC,这取决于加工助剂的MW,所需密度,和片材厚度。较低的密度和较高的片材厚度需要较高的加

工助剂用量。

[0007] 使用高MW加工助剂以允许发泡的可替换方法是使用基质聚合物的交联剂。交联剂必须在与使泡沫体固化的化学发泡剂分解的温度和速率类似的温度和速率固化。该方法用于制备聚氨酯、环氧泡沫体等的行业。D.Klempner和V.Sendjarevic, Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, 2nd Ed., Hanser Publishers, Munich (2004)。

[0008] 该固化方法也已经用于卤化聚合物如PVC。在典型的方法中,将PVC、发泡剂、和交联剂混合在一起并放进压力下的模具中。将模具加热至使得发泡剂生成气体的温度,释放压力,使得在相同的时间期限内发生发泡和固化。由此,固定了泡沫体结构,并生成具有高耐热性和耐压缩变定性质的热固性材料,但是来自泡沫体的废料并不容易再加工。同样,这种类型的方法并不像固化往往在挤出机内发生一样而限于挤出型发泡工艺。

[0009] 该类型方法的实例包括美国专利3,261,785,其中非聚合的多官能磺化叠氮化物(sulfonazide)用作PVC的交联剂。在美国专利4,956,222中,异氰酸酯固化剂用于增塑的PVC,其中PVC包含活性氢官能团,或将具有活性氢官能团的丙烯酸类聚合物与PVC共混,并用异氰酸酯进行固化。在European Polymer Journal, vol.36, p.2235 (2000)中,描述了通过使用过氧化物和三甲基丙烯酸酯单体使PVC泡沫体交联。这些方法的局限性是,不能进行废料的再加工。同样,该类型的方法不能用于挤出类型的发泡工艺,因为控制固化速率从而使得材料不在挤出机中固化且不引起熔体粘度问题是困难的。

发明内容

[0010] 本发明是加工助剂、包含加工助剂的发泡的卤化聚合物制剂、以及制备加工助剂和聚合物制剂的方法。申请人发现,通过多阶段聚合的一个阶段中分段添加官能化的烯键式不饱和单体,可以进一步增加在2008年9月17日提交的美国申请12/283,934的功效,该美国申请要求2007年10月5日提交的美国临时申请60/997,880的优先权,这是通过在恒定的官能化的烯键式不饱和单体含量下增加聚合物的分子量实现的。

[0011] 本发明提供多阶段乳液加工助剂聚合物,其包含:25至75重量%的第一阶段聚合物,该聚合物包含源自非官能的烯键式不饱和单体的单元;和25至75重量%的第二阶段聚合物,该聚合物包含进入乳液聚合反应器中的源自一种或多种官能化的烯键式不饱和单体的单元,其中所述官能团选自 β -酮酯、 β -酮酰胺、 β -二酮、氰基乙酸酯、丙二酸酯、硝基链烷、 β -硝基酯、磺化叠氮化物、硫醇、硫醇-s-三嗪、和胺,其中所述官能团以如下方式结合到聚合物中:使包含这些官能团的烯键式不饱和单体聚合,或者在聚合反应之后用另外的反应使聚合物后官能化;以及其中所述加工助剂聚合物的 M_w 等于或大于700,000。在这样的实施方式中,第一阶段包含源自官能化的单体的单元。

[0012] 在可替换的实施方式中,本发明提供加工助剂聚合物(其中官能团处于多阶段聚合物的第一阶段),包含本发明加工助剂的发泡的卤化聚合物制剂,以及制备加工助剂和可发泡的卤化聚合物制剂的方法。

具体实施方式

[0013] 本发明是多阶段乳液加工助剂聚合物,包含加工助剂聚合物的发泡的卤化制剂,制备加工助剂的方法以及制备包含加工助剂聚合物的发泡的卤化聚合物制剂的方

法。

[0014] 多阶段乳液加工助剂聚合物的第一实施方式包含:25至75重量%的第一阶段聚合物,该聚合物包含源自非官能的烯键式不饱和单体的单元;和25至75重量%的第二阶段聚合物,该聚合物包含0至99.6摩尔%源自一种或多种非官能的烯键式不饱和单体的单元和0.4至100摩尔%源自进入乳液聚合反应器中的一种或多种官能化的烯键式不饱和单体的单元,其中所述官能团选自 β -酮酯、 β -酮酰胺、 β -二酮、氰基乙酸酯、丙二酸酯、硝基链烷、 β -硝基酯、磺化叠氮化物、硫醇、硫醇-s-三嗪、和胺,其中所述官能团以如下方式结合到聚合物中:使包含这些官能团的烯键式不饱和单体聚合,或者在聚合反应之后用另外的反应使聚合物后官能化;并且其中加工助剂聚合物的 M_w 等于或大于700,000。在这样的实施方式中,第一阶段不包含源自官能化的单体的单元。

[0015] 多阶段乳液加工助剂聚合物的第二实施方式包含25至75重量%的第一阶段聚合物,该聚合物包含0至99.6摩尔%源自一种或多种非官能的烯键式不饱和单体的单元和0.4至100摩尔%源自进入乳液聚合反应器中的一种或多种官能化的烯键式不饱和单体的单元,其中所述官能团选自 β -酮酯、 β -酮酰胺、 β -二酮、氰基乙酸酯、丙二酸酯、硝基链烷、 β -硝基酯、磺化叠氮化物、硫醇、硫醇-s-三嗪、和胺,其中所述官能团以如下方式结合到聚合物中:使包含这些官能团的烯键式不饱和单体聚合,或者在聚合反应之后用另外的反应使聚合物后官能化;和25至75重量%的第二阶段聚合物,该聚合物包含源自非官能的烯键式不饱和单体的单元;并且其中加工助剂聚合物的 M_w 等于或大于700,000。在这样的实施方式中,第二阶段不包含源自官能化的单体的单元。

[0016] 本申请公开并包括25至75重量%第一阶段的所有单独数值和子范围;例如,多阶段聚合物的第一阶段可以为从下限值25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、或70wt%至上限值30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%或75wt%。例如,第一阶段的重量百分比可以为25至75wt%,或在可替换的实施方式中,为25至50wt%,或在可替换的实施方式中为40至70wt%。

[0017] 本申请公开并包括25至75重量%第二阶段的所有单独数值和子范围;例如,多阶段聚合物中第二阶段的重量百分比可以为从下限值25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、或70wt%至上限值30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%或75wt%。例如,第二阶段的重量百分比可以为25至75wt%,或在可替换的实施方式中,为50至75wt%,或在可替换的实施方式中为30至60wt%。

[0018] 加工助剂聚合物的重均分子量(M_w)可以等于或大于700,000。本申请公开并包括等于或大于700,000的所有单独数值和子范围。例如,加工助剂聚合物的 M_w 可以为下限值700,000;800,000;900,000;1,000,000;1,200,000;1,400,000;1,600,000;或1,800,000。

[0019] 本发明进一步提供根据前述实施方式中任一项的多阶段乳液加工助剂聚合物,其中官能化的烯键式不饱和单体选自 β -酮酯和酰胺、 β -二酮、氰基乙酸酯、丙二酸酯、硝基链烷和 β -硝基酯。

[0020] 本发明进一步提供根据前述实施方式中任一项的多阶段乳液加工助剂聚合物,其中官能化的烯键式不饱和单体选自(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM),(甲基)丙烯酸

乙酰乙酰氧基丙酯,(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯,(甲基)丙烯酸2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯,乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺,(甲基)丙烯酸2-氰基乙酰氧基乙酯,2-氰基乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺,(甲基)丙烯酸N-氰基乙酰基-N-甲基氨基乙酯,N-(2-丙酰基乙酰氧基丁基)(甲基)丙烯酰胺。

[0021] 本发明进一步提供根据前述实施方式中任一项的多阶段乳液加工助剂聚合物,其中官能化的烯键式不饱和单体是AAEM。

[0022] 适宜用作加工助剂聚合物中的非官能共聚单体(与上述官能化的单体)的是单烯键式不饱和单体,例如丙烯酸烷基酯,其中烷基包含至多18个碳原子,优选至多8个碳原子;甲基丙烯酸烷基酯,其中烷基部分包含至多18个碳原子,优选至多8个碳原子;丙烯腈;甲基丙烯腈;丙烯酸;甲基丙烯酸;苯乙烯;和取代的苯乙烯,特别是烷基取代的苯乙烯,其中烷基包含至多14个碳原子;以及其它乙烯基单体,如氯乙烯,乙烯,乙酸乙烯基酯和叔烷烃一元羧酸乙烯基酯。典型的适当的共聚单体是丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸2-乙基己基酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸叔丁酯,甲基丙烯酸环己酯,甲基丙烯酸羟乙基酯,丙烯腈,甲基丙烯腈,丙烯酸,甲基丙烯酸,苯乙烯,邻-氯苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、及其组合是优选的单体。同样,可以使官能团聚合到聚乙烯的共聚物中,然后将其氯化,以制备与PVC或其它卤化聚合物可相容的加工助剂聚合物。

[0023] 在可替换的实施方式中,本发明进一步提供多阶段乳液聚合法,其包括:将水、至少一种非官能化的烯键式不饱和单体和表面活性剂进料到乳液聚合反应器中,从而形成多阶段乳液聚合物的第一阶段聚合物,其中所述第一阶段聚合物占所述多阶段乳液聚合物总重量的25重量%至75重量%;在第一阶段聚合物的存在下,将一种或多种官能化的烯键式不饱和单体进料到所述乳液聚合反应器中,从而形成第二阶段聚合物,其中所述官能团选自 β -酮酯、 β -酮酰胺、 β -二酮、氰基乙酸酯、丙二酸酯、硝基链烷、 β -硝基酯、磺化叠氮化物、硫醇、硫醇-s-三嗪、和胺,其中所述官能团以如下方式结合到聚合物中:使包含这些官能团的烯键式不饱和单体聚合,或者在聚合反应之后用另外的反应使聚合物后官能化,其中第二阶段聚合物占所述多阶段乳液聚合物总重量的25重量%至75重量%;和干燥所述多阶段乳液聚合物或使所述多阶段乳液聚合物干燥,从而形成多阶段乳液聚合物加工助剂。

[0024] 在可替换的实施方式中,本发明进一步提供多阶段乳液聚合法,其包括:将水、一种或多种官能化的烯键式不饱和单体和表面活性剂进料到乳液聚合反应器中,其中所述官能团选自 β -酮酯、 β -酮酰胺、 β -二酮、氰基乙酸酯、丙二酸酯、硝基链烷、 β -硝基酯、磺化叠氮化物、硫醇、硫醇-s-三嗪、和胺,其中所述官能团以如下方式结合到聚合物中:使包含这些官能团的烯键式不饱和单体聚合,或者在聚合反应之后用另外的反应使聚合物后官能化,从而形成多阶段乳液聚合物的第一阶段聚合物,其中所述第一阶段聚合物占所述多阶段乳液聚合物总重量的25重量%至75重量%;在第一阶段聚合物的存在下,将至少一种非官能化的烯键式不饱和单体进料到所述乳液聚合反应器中,从而形成第二阶段聚合物,其中第二阶段聚合物占所述多阶段乳液聚合物总重量的25重量%至75重量%;和干燥所述多阶段乳液聚合物或使所述多阶段乳液聚合物干燥,从而形成多阶段乳液聚合物加工助剂。

[0025] 在可替换的实施方式中,本发明进一步提供制备可发泡的卤化聚合物制剂的方法,包括将以下物质共混:(a)20至99重量%的一种或多种卤化聚合物,其选自:包含至少80

重量%一种或多种单体的卤化聚合物的均聚物或共聚物,所述单体选自氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯、和偏二氟乙烯,和氯化的聚氯乙烯,和氯化的聚乙烯;和0.5至20重量%的一种或多种根据本发明方法实施方式的多阶段乳液加工助剂聚合物。

[0026] 在可替换的实施方式中,本发明进一步提供根据前述实施方式中任一项的方法,其中所述官能化的烯键式不饱和单体选自 β -酮酯和酰胺, β -二酮,氰基乙酸酯,丙二酸酯,硝基链烷和 β -硝基酯。在可替换的实施方式中,本发明进一步提供根据前述实施方式中任一项的方法,其中所述取代的烯键式不饱和单体选自(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯,(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯,(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯,(甲基)丙烯酸2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯,乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺,(甲基)丙烯酸2-氰基乙酰氧基乙酯,2-氰基乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺,(甲基)丙烯酸N-氰基乙酰基-N-甲基氨基乙酯,N-(2-丙酰基乙酰氧基丁基)(甲基)丙烯酰胺。

[0027] 在可替换的实施方式中,本发明进一步提供根据前述实施方式中任一项的方法,其中所述官能化的烯键式不饱和单体是甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)。

[0028] 可以如下将官能团结合到加工助剂聚合物中:使包含这些官能团的烯键式不饱和单体与用于制备这样的加工助剂的其它烯键式不饱和单体共聚。可以通过溶液聚合、悬浮液聚合、乳液聚合、或本体聚合进行聚合反应,条件是聚合反应得到无规共聚物。这些官能团是可以在Michael加成反应中涉及的活化的亚甲基或次甲基。这样的官能团包括 β -酮酯和酰胺, β -二酮,氰基乙酸酯,丙二酸酯,硝基链烷和 β -硝基酯。

[0029] 可替换地,可以如下将官能团结合到加工助剂聚合物中:制备聚合物,然后用之后的反应使其后官能化。例如,包含 β -酮酯官能团的聚合物可以通过用双烯酮使含羟基的聚合物后官能化而制备。

[0030] 可以结合到用于聚合的单体中的另一种有用的另外的官能团是磺化叠氮化物(也称为磺基叠氮化物)。如何制备这些含磺化叠氮化物的单体的实例在GB 1138929给出。包含磺化叠氮化物基团的乙烯基化合物、亚乙烯基化合物、和苯乙烯基化合物是这类适当的单体。GB 1138929中这些单体的特别有用的实例是间-甲基丙烯酰基氨基苯基磺化叠氮化物和对-甲基丙烯酰基氨基苯基磺化叠氮化物,间-丙烯酰基氨基苯基磺化叠氮化物和对-丙烯酰基氨基苯基磺化叠氮化物,以及1摩尔3-磺化叠氮基苯基异氰酸酯或4-磺化叠氮基苯基异氰酸酯与1摩尔包含羟基的乙烯基单体或亚乙烯基单体(例如(甲基)丙烯酸羟基丙酯或(甲基)丙烯酸羟基乙酯)的反应产物。

[0031] 通过适当单体或在聚合反应之后聚合物的后官能化结合到加工助剂聚合物中的其它反应性官能团是硫醇官能团、硫醇-s-三嗪官能团、和氨基官能团。

[0032] 官能单体在包含官能单体的聚合物阶段中的用量为0.4至100摩尔%。本申请公开并包括0.4至100摩尔%的所有单独数值和子范围;例如,源自官能单体的单元的量可以为从下限值0.4摩尔%、10摩尔%、20摩尔%、30摩尔%、40摩尔%、50摩尔%、60摩尔%、70摩尔%、80摩尔%、或90摩尔%至上限值10摩尔%、20摩尔%、30摩尔%、40摩尔%、50摩尔%、60摩尔%、70摩尔%、80摩尔%、90摩尔%、或100摩尔%。例如,源自官能单体的单元的量可以为0.4至100摩尔%,或在可替换的实施方式中,为10至90摩尔%,或在可替换的实施方式中,为0.5至20摩尔%。

[0033] 在包含一种或多种官能单体的阶段中,一种或多种非官能单体的用量为0至99.6

摩尔%。本申请公开并包括0至99.6摩尔%源自一种或多种非官能的烯键式不饱和单体的单元的所有单独数值和子范围;例如,源自一种或多种非官能的不饱和单体的单元的量可以为从下限值0摩尔百分比(摩尔%)、10摩尔%、20摩尔%、30摩尔%、40摩尔%、50摩尔%、60摩尔%、70摩尔%、80摩尔%、或90至上限值10摩尔%、20摩尔%、30摩尔%、40摩尔%、50摩尔%、60摩尔%、70摩尔%、80摩尔%、90摩尔%、或99.6摩尔%。例如,非官能的烯键式不饱和单体的量可以为0至99.6摩尔%,或在可替换的实施方式中,为20至90摩尔%,或在可替换的实施方式中,为30至80摩尔%,或在可替换的实施方式中,为0至75摩尔%。

[0034] 由于认为加工助剂的官能团和卤化聚合物之间发生交联反应或固化反应作为使系统轻微交联以控制熔体粘度的方法,在由加工助剂提供的官能团摩尔数每100克卤化聚合物方面存在所需范围的官能团。

[0035] 不会出现过低含量的官能度和熔体粘度的所需增加。将会出现过高含量的官能团和过多的不溶性凝胶,而卤化聚合物不再可作为热塑性材料加工。所需范围是0.00040至0.0056摩尔一种或多种所列官能团的单体重复单元每100克卤化聚合物。基于0.5至20份加工助剂每一百份卤化聚合物的装载含量可用于给出官能团,其中使用的百分比将取决于加工助剂中官能团的含量。

[0036] 在一些实施方式中,加工助剂聚合物是具有下述重均分子量的材料:700,000至13,000,000,或在可替换的实施方式中,为1,000,000至13,000,000,或在可替换的实施方式中,为1,600,000至13,000,000。重均分子量的定义可见The Elements of Polymer Science and Engineering, Alfred Rudin, Academic Press, p.42, 1982。分子量测量的方法在以下实验测试方法部分给出。

[0037] 加工助剂聚合物的T_g优选大于10℃且低于150℃。甚至更期望的范围是55℃至150℃,因为这使得分离粉末或颗粒形式的聚合物变得更容易。“T_g”是聚合物相的“玻璃化转变温度”。聚合物的玻璃化转变温度是聚合物从在低于其T_g的温度的硬质玻璃态转变为在高于T_g的温度的流体或橡胶态的温度。聚合物的T_g通过差示扫描量热法(DSC)使用热流动相对于温度转化的中点作为T_g值测量。针对该测量的目的,DSC测量的加热速率为20℃/分钟。

[0038] 加工助剂聚合物应该与待发泡的基础卤化聚合物是可相容的。“可相容的”表示在热加工过程中,加工助剂聚合物均匀地混合或分散到基础聚合物中。该混合物可以不是光学透明的,但是通常可看到共混的聚合物的单一玻璃化转变温度T_g。起码,如果可看到共混的聚合物的单独的T_g,它们因其它聚合物的存在而移动。

[0039] 通常分离加工助剂聚合物以形成自由流动的粉末或粒料,所述粉末粒子的平均直径为50-500微米。然后将该加工助剂聚合物添加到热塑性泡沫体制剂中。

[0040] 本发明的可发泡的聚合物制剂任选地进一步包含0.1至6重量%的发泡剂。本申请公开并包括0.1至6重量%的所有单独数值和子范围;例如,发泡剂在制剂中的量可以为下限值0.1重量%、1.5重量%、2重量%、2.5重量%、3重量%、3.8重量%、4重量%、4.5重量%、5重量%或5.8重量%至上限值0.5重量%、1.2重量%、2.6重量%、3.9重量%、4重量%、5.3重量%或6重量%。例如,发泡剂在聚合物制剂中的量可以为0.1至6重量%,或在可替换的实施方式中,为1至5重量%。

[0041] 在另一种实施方式中,本发明提供制备可发泡的卤化聚合物制剂的方法,包括:将以下物质共混(a)20至99重量%的一种或多种卤化聚合物(A),其选自:包含至少80重量%

一种或多种单体的卤化聚合物的均聚物或共聚物,所述单体选自氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯、和偏二氟乙烯,和氯化的聚氯乙烯,和氯化的聚乙烯;和(b)一种或多种含有结合到第二阶段的官能团单体的多阶段乳液加工助剂聚合物,其中所述一种或多种加工助剂聚合物在所述制剂中的用量提供0.00040至0.0056摩尔一种或多种官能团的单体重复单元/100g卤化聚合物。

[0042] 在另一种实施方式中,本发明提供制备可发泡的卤化聚合物制剂的方法,包括:将以下物质共混(a)20至99重量%的一种或多种卤化聚合物(A),其选自:包含至少80重量%一种或多种单体的卤化聚合物的均聚物或共聚物,所述单体选自氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯、和偏二氟乙烯,和氯化的聚氯乙烯,和氯化的聚乙烯;和(b)一种或多种含有结合到第一阶段的官能团单体的多阶段乳液加工助剂聚合物,其中所述一种或多种加工助剂聚合物在所述制剂中的用量可提供0.00040至0.0056摩尔一种或多种官能团的单体重复单元/100g卤化聚合物。

[0043] 本申请公开并包括00.00040至0.0056摩尔一种或多种官能团的单体重复单元/100g卤化聚合物的所有单独数值和子范围;例如,用于形成发泡的卤化加工助剂的含量可以为从下限值00.00040、0.00095、0.0015、0.0025、0.0035、0.0045或0.005摩尔一种或多种官能团的单体重复单元/100g卤化聚合物至上限值0.00095、0.0015、0.0025、0.0035、0.0045、0.005、或0.0056摩尔一种或多种官能团的单体重复单元/100g卤化聚合物。例如,用于可发泡的卤化聚合物制剂的加工助剂聚合物的量可以为00.00040至0.0056,或在可替换的实施方式中,为0.00065至0.0015,或在可替换的实施方式中为0.00095至0.005摩尔一种或多种官能团的单体重复单元/100g卤化聚合物。

[0044] 化学发泡剂可以是当热分解时释放气体的多种化学发泡剂中的任一种。发泡剂或发泡剂的混合物可以选自包含可分解基团的化学品,所述基团例如为偶氮,N-亚硝基,羧酸酯,碳酸酯,杂环含氮基团和磺酰基酰肼基团。通常,它们是当借助于化学反应加热或当分解时释放气体的固体物质。代表性的化合物包括偶氮二甲酰胺和衍生物,碳酸氢盐,肼衍生物,氨基脲,四唑,苯并噁唑,和硼氢化物(borohydrates),如描述于Plastic Additives Handbook, Ch.16, eds. R. Gachter, H. Muller, and P. P. Klemchuk, Hanser Gardner Publishers, Cincinnati (1996)。这些发泡剂的实例是偶氮二甲酰胺,4,4'-氧二(苯磺酰肼),二苯基砷-3,3'-二磺酰肼,三肼合三嗪,对-亚甲基苯基磺酰基氨基脲,5-苯基四唑,衣托酸酐(isatoic anhydride),碳酸氢钠,和硼氢化钠。除了化学发泡剂之外,也可以使用物理发泡剂例如气体和挥发性液体。可以通过注入到挤出机中的超临界气体如CO₂进行发泡。

[0045] 可以按本领域技术人员已知的几种不同方法将发泡剂添加到聚合物中,例如,通过将固体粉末、液体或气体试剂直接添加到挤出机中的树脂中,同时使树脂呈熔融状态,从而获得试剂在熔融塑料中的均匀分布。优选地,在挤出工艺之前添加发泡剂,并且发泡剂的形式为固体。本发明的可发泡组合物所经历的温度和压力可以得到可在宽范围变化的发泡的组合物,取决于使用的发泡剂的量和类型。

[0046] 除了基质卤化聚合物、官能的聚合物加工助剂和发泡剂之外,制剂还可以包括热稳定剂,光稳定剂,抗氧化剂,抗冲改性剂,润滑剂,蜡,增塑剂,填料,纤维,颜料,常规或非官能的加工助剂,和其它常见添加剂。

[0047] 实施例

[0048] 以下实施例说明本发明,但不限制本发明的范围。

[0049] 本发明实施例1和3通过合成含有在多阶段乳液聚合的第一阶段添加的AAEM的加工助剂聚合物制备。多阶段乳液聚合如下进行:

[0050] 本发明实施例1:0.000224摩尔AAEM/1.0g加工助剂聚合物。

[0051] 5L圆底烧瓶装备有搅拌器,温度控制器,氮气管线和冷凝器。将1245g去离子(DI)水、0.1g氢氧化钠(50%水溶液)和9.84g DOWFAX2A1(46%活性成分)装入釜中。在氮气喷射下使混合物升温至40℃。将喷射切换为吹扫。制备27.05g BMA、81.16g BA、569.54g MMA和77.66g AAEM的单体混合物,然后将其添加到釜中。接着,将0.30g乙二胺四乙酸(5%活性成分)、0.11gEDTA二钠和10g DI水的溶液添加到反应器中。然后,添加在10g DI水中的0.83g过硫酸钠。接着,添加0.10g连二亚硫酸钠和0.09g次硫酸氢钠甲醛在10g DI水中的混合物。观察到在63分钟的期间,反应升温41.2℃。在达到峰值放热之后,使反应冷却至40℃。接着,将在20g DI水中的39.38gDOWFAX2A1(46%活性成分)添加到釜中。然后,制备34.43g BMA、103.29gBA和724.86g MMA的单体混合物,并将其添加到釜中。接着,将在10g DI水中的0.08g次硫酸氢钠甲醛添加到釜中。然后,将在10g DI水中的0.13g叔丁基氢过氧化物(70%活性成分)添加到釜中。观察到在33分钟的期间,反应升温45.3℃。使反应冷却至75℃,添加在10g DI水中的10.82g DOWFAX2A1(46%活性成分)。使反应冷却至60℃,并添加在10g DI水中的0.70g过硫酸钠,使反应在60℃保持30分钟。使反应冷却至50℃,并添加在10g DI水中的0.63g硫酸钠。使反应冷却至40℃,并将其过滤通过网眼织物(52.5%固体)。

[0052] 本发明实施例3:0.000112摩尔AAEM/1.0g加工助剂聚合物。

[0053] 5L圆底烧瓶装备有搅拌器,温度控制器,氮气管线和冷凝器。将1245g去离子(DI)水、0.1g氢氧化钠(50%水溶液)和9.84g DOWFAX2A1(46%活性成分)装入釜中。在氮气喷射下使混合物升温至40℃。将喷射切换为吹扫。制备27.05g BMA、92.55g BA、575.23g MMA和38.83g AAEM的单体混合物,然后将其添加到釜中。接着,将0.30g乙二胺四乙酸(5%活性成分)、0.11gEDTA二钠和10g DI水的溶液添加到反应器中。然后,添加在10g DI水中的0.83g过硫酸钠。接着,添加0.10g连二亚硫酸钠和0.09g次硫酸氢钠甲醛在10g DI水中的混合物。观察到在61分钟的期间,反应升温39.3℃。在达到峰值放热之后,使反应冷却至40℃。接着,将在20g DI水中的39.38gDOWFAX2A1(46%活性成分)添加到釜中。然后,制备34.43g BMA、117.79gBA和732.11g MMA的单体混合物,并将其添加到釜中。接着,将在10g DI水中的0.08g次硫酸氢钠甲醛添加到釜中。然后,将在10g DI水中的0.13g叔丁基氢过氧化物(70%活性成分)添加到釜中。观察到在39分钟的期间,反应升温49.0℃。使反应冷却至75℃,并添加在10g DI水中的10.82gDOWFAX2A1(46%活性成分)。使反应冷却至60℃,并添加在10g DI水中的0.70g过硫酸钠,使反应在60℃保持30分钟。使反应冷却至50℃,并添加在10g DI水中的0.63g硫酸钠。使反应冷却至40℃,并将其过滤通过网眼织物(52.8%固体)。

[0054] 本发明实施例2和4通过合成含有在多阶段乳液聚合的第二阶段添加的AAEM的加工助剂聚合物制备。多阶段乳液聚合如下进行:

[0055] 本发明实施例2:0.000224摩尔AAEM/1.0g加工助剂聚合物。

[0056] 5L圆底烧瓶装备有搅拌器,温度控制器,氮气管线和冷凝器。将1245g去离子(DI)水、0.1g氢氧化钠(50%水溶液)和9.84g DOWFAX2A1(46%活性成分)装入釜中。在氮气喷射下使混合物升温至40℃。将喷射切换为吹扫。制备27.05g BMA、81.16g BA和569.54g MMA的

单体混合物,然后将其添加到釜中。接着,将0.30g的乙二胺四乙酸(5%活性成分)、0.11g EDTA二钠和10g DI水的溶液添加到反应器中。然后,添加在10g DI水中的0.83g过硫酸钠。接着,添加0.10g连二亚硫酸钠和0.09g次硫酸氢钠甲醛在10g DI水中的混合物。观察到在88分钟的期间,反应升温37.9℃。在达到峰值放热之后,使反应冷却至40℃。接着,将在20g DI水中的39.38g DOWFAX2A1(46%活性成分)添加到釜中。然后,制备34.43g BMA、103.29g BA、724.86g MMA和77.66g AAEM的单体混合物,并将其添加到釜中。接着,将在10g DI水中的0.08g次硫酸氢钠甲醛添加到釜中。然后,将在10g DI水中的0.13g叔丁基氢过氧化物(70%活性成分)添加到釜中。观察到在42分钟的期间,反应升温49.6℃。使反应冷却至75℃。并添加在10g DI水中的10.82g DOWFAX2A1(46%活性成分)。使反应冷却至60℃,并添加在10g DI水中的0.70g过硫酸钠,使反应在60℃保持30分钟。使反应冷却至50℃,并添加在10g DI水中的0.63g硫酸钠。使反应冷却至40℃,并将其过滤通过网眼织物(52.2%固体)。

[0057] 本发明实施例4:0.000112摩尔AAEM/1.0g加工助剂聚合物。

[0058] 5L圆底烧瓶装备有搅拌器,温度控制器,氮气管线和冷凝器。将1245g去离子(DI)水、0.1g氢氧化钠(50%水溶液)和9.84g DOWFAX2A1(46%活性成分)装入釜中。在氮气喷射下使混合物升温至40℃。将喷射切换为吹扫。制备27.05g BMA、92.55g BA和575.23g MMA的单体混合物,然后将其添加到釜中。接着,将0.30g的乙二胺四乙酸(5%活性成分)、0.11g EDTA二钠和10g DI水的溶液添加到反应器中。然后,添加在10g DI水中的0.83g过硫酸钠。接着,添加0.10g连二亚硫酸钠和0.09g次硫酸氢钠甲醛在10g DI水中的混合物。观察到在82分钟的期间,反应升温38.6℃。在达到峰值放热之后,使反应冷却至40℃。接着,将在20g DI水中的39.38g DOWFAX2A1(46%活性成分)添加到釜中。然后,制备34.43g BMA、117.79g BA、732.11g MMA和38.83g AAEM的单体混合物,并将其添加到釜中。接着,将在10g DI水中的0.08g次硫酸氢钠甲醛添加到釜中。然后,将在10g DI水中的0.13g叔丁基氢过氧化物(70%活性成分)添加到釜中。观察到在35分钟的期间,反应升温49.2℃。使反应冷却至75℃,并添加在10g DI水中的10.82g DOWFAX2A1(46%活性成分)。使反应冷却至60℃,并添加在10g DI水中的0.70g过硫酸钠,使反应在60℃保持30分钟。使反应冷却至50℃,并添加在10g DI水中的0.63g硫酸钠。使反应冷却至40℃,并将其过滤通过网眼织物(52.8%固体)。

[0059] 对比实施例1和2通过合成含有在多阶段乳液聚合的第一和第二阶段添加的AAEM的加工助剂聚合物制备。多阶段乳液聚合如下进行:

[0060] 对比实施例1:0.000224摩尔AAEM/1.0g加工助剂聚合物。

[0061] 5L圆底烧瓶装备有搅拌器,温度控制器,氮气管线和冷凝器。将1245g去离子(DI)水、0.1g氢氧化钠(50%水溶液)和9.84g DOWFAX2A1(46%活性成分)装入釜中。在氮气喷射下使混合物升温至40℃。将喷射切换为吹扫。制备27.05g BMA、81.16g BA、569.54g MMA和34.17g AAEM的单体混合物,然后将其添加到釜中。接着,将0.30g的乙二胺四乙酸(5%活性成分)、0.11g EDTA二钠和10g DI水的溶液添加到反应器中。然后,添加在10g DI水中的0.83g过硫酸钠。接着,添加0.10g连二亚硫酸钠和0.09g次硫酸氢钠甲醛在10g DI水中的混合物。观察到在75分钟的期间,反应升温42.4℃。在达到峰值放热之后,使反应冷却至40℃。接着,将在20g DI水中的39.38g DOWFAX2A1(46%活性成分)添加到釜中。然后,制备34.43g BMA、103.29g BA、724.86g MMA和43.49g AAEM的单体混合物,并将其添加到釜中。接着,将在10g DI水中的0.08g次硫酸氢钠甲醛添加到釜中。然后,将在10g DI水中的0.13g叔丁基氢过

氧化物(70%活性成分)添加到釜中。观察到在34分钟的期间,反应升温47.4℃。使反应冷却至75℃,并添加在10g DI水中的10.82g DOWFAX2A1(46%活性成分)。使反应冷却至60℃,并添加在10gDI水中的0.70g过硫酸钠,使反应在60℃保持30分钟。使反应冷却至50℃,并添加在10g DI水中的0.63g硫酸钠。使反应冷却至40℃,并将其过滤通过网眼织物(52.5%固体)。

[0062] 对比实施例2:0.000112摩尔AAEM/1.0g加工助剂聚合物。

[0063] 5L圆底烧瓶装备有搅拌器,温度控制器,氮气管线和冷凝器。将1245g去离子(DI)水、0.1g氢氧化钠(50%水溶液)和9.84g DOWFAX2A1(46%活性成分)装入釜中。在氮气喷射下使混合物升温至40℃。将喷射切换为吹扫。制备27.05g BMA、92.55g BA、575.23g MMA和17.09g AAEM的单体混合物,然后将其添加到釜中。接着,将0.30g的乙二胺四乙酸(5%活性成分)、0.11g EDTA二钠和10g DI水的溶液添加到反应器中。然后,添加在10g DI水中的0.83g过硫酸钠。接着,添加0.10g连二亚硫酸钠和0.09g次硫酸氢钠甲醛在10g DI水中的混合物。观察到在80分钟的期间,反应升温40.3℃。在达到峰值放热之后,使反应冷却至40℃。接着,将在20g DI水中的39.38gDOWFAX2A1(46%活性成分)添加到釜中。然后,制备34.43g BMA、117.79gBA、732.11g MMA和21.75g AAEM的单体混合物,并将其添加到釜中。接着,将在10g DI水中的0.08g次硫酸氢钠甲醛添加到釜中。然后,将在10gDI水中的0.13g叔丁基氢过氧化物(70%活性成分)添加到釜中。观察到在42分钟的期间,反应升温49.2℃。使反应冷却至75℃,并添加在10g DI水中的10.82g DOWFAX2A1(46%活性成分)。使反应冷却至60℃,并添加在10gDI水中的0.70g过硫酸钠,使反应在60℃保持30分钟。使反应冷却至50℃,并添加在10g DI水中的0.63g硫酸钠。使反应冷却至40℃,并将其过滤通过网眼织物(52.6%固体)。

[0064] 通过在60℃烘箱干燥将乳液转化为粉末。同样,乳液可以通过本领域已知的任何方法干燥,例如:喷雾干燥,流体床干燥,凝结然后干燥等。

[0065] 将本发明实施例和对比实施例各自与母批料共混,所述母批料按照表1中所述制备。

[0066] 表1

[0067]

材料	得自	PHR
PVC(FORMOLON F614(K=59))	Formosa Plastics	100
稳定剂(ADVASTAB TM-181)	The Dow Chemical Company	2.5
硬脂酸钙	Compton	1.3
石蜡(AMERILUBE XL165)	American Synthol	0.8
氧化的PE蜡(AC-629)	Honeywell	0.20
润滑剂(ADVALUBE B3310)	The Dow Chemical Company	0.60
PARALOID K175(加工助剂)	The Dow Chemical Company	2
发泡剂(FICEL ES55HVC)*	Lanxess Co.	0.7
二氧化钛(TIONA RCL-4)	Millennium Chemicals	2.5
碳酸钙(OMYACARB UFT)	Omya Inc.	10

[0068] *发泡剂是偶氮二甲酰胺和碳酸氢钠的共混物。

[0069] 将各组分在Henschel共混机中共混以制备母批料。在装入PVC且桨叶开始旋转之后,共混机温度通过以约3-5°C/min摩擦加热而增加。在装入PVC之后,当温度达到以下所列的温度时,通过添加孔添加剩余成分。

[0070] 在25°C将PVC装入共混机,并关闭盖子。以约1000rpm打开混合桨叶。监测温度。不冷却。在52°C添加ADVASTAB TM-181稳定剂。在66°C添加DVALUBE B3310、石蜡、XL-165、AC-629A、和硬脂酸钙。在77°C添加加工助剂PARALOIDK-175和发泡剂Ficel ES55HVC。在90°C添加二氧化钛和碳酸钙。在100°C,冷却水开始流动。将桨叶速度降至接近最小(约200rpm)。冷却至45°C,关闭桨叶,并从共混机中取出母批料粉末。

[0071] 将配制的PVC在Haake, Polylab双螺杆反向旋转挤出机上挤出。区域1设定在1550°C。区域2设定在175°C。区域3设定在180°C。模头是衣架类型模头,其具有50mm宽开口以及边缘之间1mm的间隙。模头温度设定在150°C。挤出机以45rpms运行,通过重力进料将PVC粉末进料到挤出机的进料喉。在离开挤出机之后,使发泡的PVC穿过设置在20°C的3个辊堆叠的冷却机构。冷却辊之间的间隙为2.79mm。

[0072] 将10份实施例加工助剂每百份PVC(PHR)的量后添加到母批料中,并通过在袋中振动而混合,从而制得实施例制剂。

[0073] 表2*

[0074]

样品	AAEM (wt%)	AAEM 布置	M _w	溶液粘度 (cps)	AAEM 摩尔数 /100g PVC	密度 (g/mL)	光泽 度 (75°)
对比实施例 1	4.8%	阶段 1 & 2	1,370,000	122	0.00224	0.53	27
本发明实施例 1	4.8%	阶段 1	2,234,250	186	0.00224	0.54	36
本发明实施例 2	4.8%	阶段 2	4,050,150	434	0.00224	0.52	44
对比实施例 2	2.4%	阶段 1 & 2	1,571,050	202	0.00112	0.57	40
本发明实施例 3	2.4%	阶段 1	2,318,800	278	0.00112	0.57	41
本发明实施例 4	2.4%	阶段 2	3,987,150	1362	0.00112	0.57	47

[0075] *所有数据在10phr加工助剂下收集。

[0076] 定义:

[0077] • AAEM含量:AAEM在聚合物组合物中的总量表示为聚合物加工助剂的重量百分比。

[0078] • AAEM布置:其中在阶段1、阶段2或两者(这是两级聚合物实施例)将AAEM添加到聚合反应中。

[0079] 测试方法

[0080] 测试方法包括以下:

[0081] 通过尺寸排阻色谱法(SEC)进行的分子量测量如下进行。将样品以在四氢呋喃中约1.0mg/mL的浓度制备。将样品在振荡器上在室温振荡至少过夜。在SEC分析之前,使用

0.45 μ m PTFE过滤器过滤样品溶液。

[0082] 分离在40℃在由Agilent(Santa Clara,CA)1100系列泵、自动取样器、和折射率(RI)检测器组成的液体色谱上进行。系统控制、数据获取、和数据处理使用Chemstation软件(Agilent)进行。

[0083] SEC分离在四氢呋喃中以1.0mL/min的流动速率使用填充有购自Polymer Laboratories(Agilent的分公司)的聚苯乙烯-二乙烯基苯凝胶的两个PLGel混合A柱(300 $\times$ 7.5mm ID)进行。使浓度为约1.0mg/mL的100 μ L样品溶液进行SEC分离。记录每个实施例的重均分子量和数均分子量。

[0084] 校正:M.sub.p为580至7,500,000g/mol且在四氢呋喃中的浓度为约0.5mg/mL的聚苯乙烯(PS)标准物用于构建10个点的校正曲线(1阶),该曲线用于评价分析样品的相对M。

[0085] 在丙酮中的溶液粘度:将24g的40.5%固体乳液添加到包含156g丙酮的8盎司广口瓶并进行混合。在2小时的混合之后,粘度在Brookfield DV-II粘度计上使用#3心轴在60rpm在室温测量。溶液粘度是分子量的另一种指示,其中较高粘度对应于较高的分子量。

[0086] 通过从条带切割0.75英寸 $\times$ 1.25英寸泡沫片在挤出的泡沫条带上测量密度。密度使用ASTM D792的方法测定。

[0087] 泡沫条带的厚度通过使用数字式测径器测量条带最大厚度确定。光泽度使用75度得自Gardner的微型光泽计(micro-gloss meter)测量。

[0088] 在不背离本发明的精神和实质特征的情况下,可以按其它形式实施本发明,因此,当指明本发明的范围时,应该参考所附权利要求,而前述说明书。