

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D153/02
C09D 5/03

[12]发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94119572.4

[45]授权公告日 2000 年 11 月 29 日

[11]授权公告号 CN 1058979C

[22]申请日 1994.12.21 [24]颁证日 2000.9.9
[21]申请号 94119572.4
[30]优先权
[32]1993.12.22 [33]EP [31]93203636.1
[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72]发明人 T·格雷弗兰德 P·米格奇斯
[56]参考文献
US3985702 1976.10.12 CO8K5/01
US4163031 1979. 7.31 CO9D5/00
审查员 李 旭

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 自由流动粉末组合物及其制备方法和由其
产生的均匀层

[57]摘要

800 μ m 或小于 800 μ m 的自由流动粉末组合物,包括
100 份至少一个 聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个聚
(共轭二烯)嵌段的嵌段共聚物,单乙 烯基芳烃占嵌段共
聚物总重量的 10—60%;50—200 份的增塑油;5 0—200
份的聚(单乙烯基芳烃)嵌段相容树脂;及 0.1—10%的
隔离 剂。其制法为熔融混合各组份各并冷却。组合物
造粒后低温研磨。将隔离剂和 发泡剂与上述的粉末干
混合。适用于具有光滑表面的均匀层,而应用于地毯背
衬、传送带、瓶盖密封剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 颗粒尺寸为 $800\mu\text{m}$ 或小于 $800\mu\text{m}$ 的自由流动粉末组合物, 包括下列组分:

(a)按重量计, 100 份的嵌段共聚物, 该共聚物包含至少一种聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一种加氢的或未加氢的聚(共轭二烯)嵌段, 单乙烯基芳烃含量占嵌段共聚物总重量的 10-60%;

(b)按重量计 30-200 份的增塑油;

(c)按重量计 5-200 份的聚(单乙烯基芳烃)嵌段相容树脂;
及

(d)按重量计, 占组合物总重量的 0.1-10% 的隔离剂。

2. 根据权利要求 1 所述的自由流动粉末组合物, 其特征在于: 嵌段共聚物是一线性嵌段共聚物, 由二个聚(单乙烯基芳烃)末端嵌段和一个聚(共轭二烯)中间嵌段组成。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的自由流动粉末组合物, 其特征在于: 增塑油的含量为 100-150 份(按重量计)。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的自由流动粉末组合物, 其特征在于: 聚(单乙烯基芳烃)嵌段相容树脂的含量为 70-120 份(按重量计)。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的自由流动粉末组合物。其特征在于: 隔离剂占组合物总重量的 1-5%。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的自由流动粉末组合物, 其特征在于: 粉末组合物还包含填料, 其量可达 500 份(按重量计)。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的自由流动粉末组合物，其特征在于：该组合物还包含发泡剂，其量可达占组合物总重量的 3%。

8. 制备权利要求 1-7 中的任一项所述的自由流动粉末组合物的方法，包括下列步骤：

(a) 熔融混合自由流动粉末组合物中除了隔离剂和发泡剂（如果存在的话）以外的所有组分，然后冷却；

(b) 将步骤(a)产生的组合物造粒或粒化；

(c) 低温研磨步骤(b)产生的颗粒或珠粒；及

(d) 将隔离剂和必要时使用的发泡剂与步骤(c)产生的粉末干混合。

9. 权利要求 1-7 中任一项所述的自由流动粉末组合物用于由熔合该自由流动粉末组合物制备一种均匀层的应用。

说 明 书

自由流动粉末组合物及其制备方法和由其产生的均匀层

本发明涉及一种自由流动粉末组合物，其制备方法和由其产生的均匀层。

迄今为止，胶乳的应用已相当广泛，例如在地毯工业中作为地毯的背材，在纸板工业中用于涂层。然而，由于有机溶剂的蒸发和胶乳不能再循环这一事实，从环境的观点看不希望使用这些胶乳——即热塑橡胶在有机溶剂中的分散体。因此，有必要寻找更合适的，于环境有利的胶乳替代物。

US-A-4, 163,031 公开了一种用于涂层的粉末组合物，它包含一种混合物，即 25—90% (重量) 的选择性氢化的嵌段共聚物和 75—10% (重量) 的一种或多种芳族的熔体流动改性剂，此改性剂至少是部分氢化的，以除去其芳香族特性。嵌段共聚物含有单乙烯基芳烃末端和至少有部分氢化的共轭二烯中段，且单乙烯基芳烃含量为 5—50% (重量)。该粉末组合物还可以含有直至 8% (重量) 的含硅粘合促进剂。US-A-4, 163,031 还公开了制备这种粉末组合

物的工艺,它包括熔融混合各组分,冷却,将组合物造粒并将其研磨(例如低温研磨)成期望的尺寸合适的颗粒等后续步骤。

US-A-4,325,770 公开了一种制备压敏粘合涂层产品的工艺,其中,热塑高弹体和粘性树脂被分别研磨,得到的粉末在室温下干混合,混合得到的粉末混合物干涂布于底物表面,随后,加热涂于底物的粉末,使粉末颗粒一起熔融形成均匀的涂层,最后,涂层冷却至室温。

使用的热塑高弹体是 ABA 型嵌段共聚物,其中 A 为聚(链烯基芳烃)嵌段。B 为聚(共轭二烯)嵌段。研磨该嵌段共聚物应于一 20℃ 以下进行,优选为一 50℃ 以下。

上述两篇美国专利都公开了制备含弹性嵌段共聚物的粉末的方法,然而所制备的粉末没有一种含有任何增塑剂油,结果,由这些粉末制备的涂层相当坚硬,使之不适用于有柔韧性和弹性要求的涂层,如地毯背材,运输带,密封瓶盖、车底涂层和上了胶的纺织品、胶布、涂胶纸或板。直到现在,一般都认为增塑剂油不能成为含有弹性嵌段共聚物的自由流动粉末组合物的一部分,因为油会使独立的粉状颗粒互相粘连,很难再对粉末作进一步的处理,而且,贮存含油的粉末被认为事实上是不可能的。所以正常的步骤是制备嵌段共聚物(可能和其它某些非粘性成分一起)的自由流动粉末,仅仅当粉末被处理的那一刻才加入油,这样就避免了贮存期间发生结块。同样由于预料的结块问题,才一方面避免同时研磨弹性聚合物,另一方面避

开增塑油和/或增粘树脂。这一点已由 US-A-4,325,770 阐述了,在 US-A-4,325,770 中,嵌段共聚物和增粘性树脂在干混合之前分别研磨。因此,从加工和成本上来看,如果稳定的、可贮存的自由流动粉末组合物可以含弹性聚合物及增塑油将会极为有利。

本发明的目的是提供这种稳定的,既有弹性聚合物又有增塑油的自由流动粉末组合物,而且贮存这种组合物不成问题。进一步说,本发明的一个目的是提供一种自由流动粉末组合物,该组合物能适用于制备柔韧和有弹性的均匀层。本发明的另一个目的是提供一种制备稳定的自由流动粉末组合物的方法,该方法便于实施并具有经济上的吸引力。本发明的最后一个目的是提供由自由流动粉末组合物获得的均匀层,该均匀层可用作地毯背材。

因此,本发明涉及一种具有 $800\mu\text{m}$ 甚至更小粒径的自由流动粉末组合物,它包含:

a) 100 份重的嵌段共聚物,此嵌段共聚物至少含有一种聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一种氢化的或未氢化的聚(共轭二烯)嵌段,且以嵌段共聚物总重计,单乙烯基芳烃的含量为总重的 10—60%,优选为 15—35%;

b) 30—200 份,优选为 100—150 份重的增塑油;

c) 5—200 份、优选为 70—120 份重的聚(单乙烯基芳烃)嵌段、可相容的树脂;和

d) 以组合物总重计,隔离剂为总重的 0.1—10%,优选为 1—

5%。

本说明书通篇使用的措词“自由流动粉末组合物”指的是一种粉末,构成粉末颗粒的组合物至少含有上述组分 a) — d), 并且, 此种颗粒彼此不粘附。

粉粒大小用粒子直径表示, 通常由筛分法测定, 而与颗粒形状无关, 颗粒大小应为 $800\mu\text{m}$ 或更小, 主要取决于最后的使用目的。例如, 若用粉末涂制一薄而光滑的涂层, 颗粒尺寸就应相对较小, 即在 $100-250\mu\text{m}$ 之间。因为在这种情况下, 小颗粒的大小分布是优选的。另一方面, 若用粉末制备较厚的涂层, 表面的光滑性就不特别严格(例如地毯背材), 因此, 粉粒不需要很小, 因而颗粒大小分布也不特别严格。此时, 颗粒大小在 $200-700\mu\text{m}$ 之内都合适。一般来说, 对大多数应用而言, 优选的颗粒大小在 $100-700\mu\text{m}$ 之间, 更优选为 $150-600\mu\text{m}$ 。

原则上, 所用嵌段共聚物可以是包含至少一种聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一种氢化或未氢化的聚(共轭二烯)嵌段的任何嵌段共聚物。如果期望有良好的抗热老化性, 耐气候性和抗氧化性, 就应优选选择性氢化的嵌段共聚物。例如当预见到用加热法再循环终产物时, 就可以期望选择性嵌段共聚物。另一方面, 对于少数需要的应用, 可以优选未氢化的嵌段共聚物。

嵌段共聚物可以有线性, 辐射形或星形结构。然而嵌段共聚物的一种优选的类型是包含两个聚(单乙烯基芳烃)末端和一个聚(共

轭二烯)中段的线性嵌段共聚物。另一类优选的嵌段共聚物是通式为 $(AB)_n(B)_mX$ 的径向的嵌段共聚物。这里A是聚(单乙烯基芳烃)嵌段,B是聚(共轭二烯)嵌段,X是偶合剂残基, n,m 是0—30的整数。除了主要的单体外,聚合物嵌段A、B可以含少量(即直至20%,但优选为小于10%重量百分比)的一种或多种可与上述主要单体共聚的其它单体。其它合适的嵌段共聚物的类型是含有均聚嵌段及锥形聚合物嵌段的嵌段共聚物。所谓锥形聚合物嵌段是指含有单乙烯基芳烃和共轭二烯而其中一种单体的含量在一个方向上逐渐递增的聚合物嵌段。也可以使用不同嵌段共聚物的混合物,例如,AB/ABA嵌段共聚物混合物,A和B定义同上。对于所有类型的嵌段共聚物来说,优选的嵌段是:聚(单乙烯基芳烃)嵌段为聚苯乙烯嵌段,而聚(共轭二烯)嵌段为聚丁二烯或聚异戊二烯嵌段。

嵌段共聚物的表观分子量(即以聚苯乙烯为校正标准用凝胶渗透色谱测定的分子量)变化范围可以很大,在25,000—1,000,000之间都合适,优选为50,000—500,000。接枝或星形嵌段共聚物的表观分子量甚至可以超过1000,000。

一般来说,嵌段共聚物可以通过任何熟知的聚合工艺来产生。例如在US—A—3,322,856,US—A—3,231,635,US—A4,077,893,US—A—4,219,627和US—A—4,391,949中公开的聚合工艺。

根据本发明,可用于粉末组合物中的市售嵌段共聚物包括

CARIFLEX TR-1101, CARIFLEX, TR-1102, CARIFLEX TR-4271(二个线性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)和 CARIFLEX TR-1107)(线性苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物)。CARIFLEX 是商标。合适的苯乙烯-异戊二烯多臂嵌段共聚物的例子是 KRATON D-1320X(KRATON 是商标)。市售选择性氢化嵌段共聚物的实例有 KRATON G1650, 1651 和 1652(均为线性苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物)。

矿物油, 环烷油和石蜡油或低分子量聚丁烯聚合物可以用作增塑油, 合用的增塑剂的实例是 SHELLFLEX 371 和 451, CATENEX 956 和 TUFFLO 6204(环烷油), TUFFLO 6056(石蜡油)和聚丁烯 HYVIS 200, NAPVIS 30, NAPVIS D-10 和 EZL 675。SHELLFLEX, CATENEX, TUFFLO, HYVIS 和 NAPVIS 都是商标。聚 α -烯烃制品, 例如 ETHYLFLO (ETHYLFLO 是商标), 还有其它市售增塑剂如 REGALREZ 1018(REGALREZ 是商标), ONDINA 68(ONDINA 是商标)和 V-OIL 7047(V-OIL 是商标)等也都很有用。增塑剂的用量优选为 50—200phr, 更优选为 100—150phr。缩写“phr”代表每 100 份重的橡胶(即嵌段共聚物)中增塑剂的重量份。

粉末颗粒加热熔融后, 产生一层具有光滑表面的均匀层, 而增塑油对于获得此种粉末是必要的。

可使用任何已知的可用于此目的的树脂作为聚(单乙烯基芳烃)

相容的树脂(一般称之为末段相容树脂)。特别适用的末段相容树脂包括大部分由 α -甲基苯乙烯衍生来的低分子量树脂。市售的这种树脂的实例有 KRISTALEX 3115(以前为 KRISTALEX F-120; KRISTALEX 为商标)。其它实例一般包括:苯并呋喃-1-基树脂,酚-醛树脂和芳香族树脂或透明的或韧性的 PS(TPS 476 ex BASF)。末段相容树脂的用量在 50—200phr 之间,优选为 70—120phr。

隔离剂是很细的粉末,平均颗粒大小在 1 纳米—100 微米之间,优选为 5 纳米—10 微米。原则上,任何这样细小的粉末都可以使用,但优选使用二氧化硅或碳酸钙粉末。市售二氧化硅粉末的实例有 AEROSIL R972(平均颗粒大小约为 16 纳米)、AEROSIL 200(平均颗粒大小约为 12 纳米),SIPERNAT,DUROSIL,DUREX 和 ULTRASIL,DURCAL 5(平均颗粒大小约为 6 μ m)和 MILLICARB(平均颗粒大小为 3 μ m)是市售碳酸钙粉末的实例。AEROSIL、SIPERNAT、DUROSIL、DUREX、ULTRASIL、DURCAL 和 MILLICARB 为商标。隔离剂用量为组合物总重的 0.1—10%(重量),优选为 1—5%(重量)。

除上述成分外,本发明的自由流动粉末组合物还包含至多 500phr、优选为 50—300phr、更优选为 100—250phr 的填料。本领域已知的任何填充材料都可以作为填料使用。所以,适用的填料包括碳酸钙,硅酸铝、粘土、滑石、二氧化硅等等。再次研磨的聚合物废料

一如硫化橡胶粉料,再循环的聚氨酯或再循环的地毯等也是很有用的。碳酸钙、氧化铝、氢氧化镁、硫酸钡和二氧化硅是特别有用的填充材料。在所有这些填料中,最优选的是碳酸钙和二氧化硅。

本发明的自由流动粉末组合物也可以含有发泡剂。如果粉末组合物将用作地毯背材的话,在最后的自由流动粉末组合物中可能希望存在发泡剂。如果地毯背材应当软而富有弹性,地毯工业中通常的惯例是使用泡沫的或发泡的地毯背材。为了获得这种泡沫的或发泡的地毯背材,在地毯背材组合物中就需要存在发泡剂。正常情况下,发泡剂在某一温度以上分解释放出气体(如氮气),引起反应物质体积的增加。发泡剂开始分解的温度亦称活化温度。通常已知的发泡剂有:例如偶氮二酰胺基化合物和二苯醚-4,4'-二硫酰肼(*diphenyloxide-4,4'-disulpho hydrazide*)。后者可在市场上购得,其商品名为 GENITRON OB(GENITRON 为商标),偶氮二酰胺基化合物可在市场上购得。其商品名为 GENITRON EPE、EPA 和 EPB。如有发泡剂,可将其加入到自由流动粉末组合物中,用量可达组合物总重量的 3%,0.2—3%是优选的,0.5—2.5%更优选。

除了上述组份,其它常规组份如抗氧化剂、UV 稳定剂、滑爽剂、阻燃剂等也可用使用。这些组份仅占小量,最高仅达组合物总重量的 2%。这里应注意到上述列出的几种无机填料也可能具有阻燃性质,因此含量可大于 2%(重量)。

本发明还涉及上述自由流动粉末组合物的制备方法。该方法包

括下列步骤:

(a) 熔融混合自由流动粉末组合物中除了隔离剂和发泡剂(如果存在的话)以外的所有组份,然后冷却;

(b) 将步骤(a)产生的组合物制成颗粒或珠粒;

(c) 低温研磨步骤(b)产生的颗粒或珠粒;

(d) 将隔离剂和必要时使用的发泡剂与步骤(c)产生的粉末干混合。

直到目前,一直认为低温研磨包含单乙烯基芳香族共轭二烯嵌段共聚物及软化嵌段共聚物的组份(如增塑油和粘性树脂)的组合物是不可能的。一般认为由于油的存在,粉末状的颗粒不稳定,易彼此粘附在一起,因此很难获得稳定的、能储存较长时间的自由流动粉末。令人惊奇的是现在已经发现获得稳定的、包含嵌段共聚物和油的组合物的自由流动粉末是可能的,为了获得这种稳定的粉末,必须在低温研磨后加入隔离剂。不受任何特别的理论束缚,人们认为很细的隔离剂颗粒粘附在低温研磨产生的粉末颗粒表面,阻止这些粉末颗粒彼此粘附。

可通过普通的低温研磨技术低温研磨步骤(b)产生的颗粒或珠粒。例如,常用液氮作冷冻介质。对于不太小的颗粒,也可使用液态 CO_2 或氟里昂作冷冻介质低温研磨。

本发明的自由流动粉末可用来形成具有光滑表面的均匀层。为了获得这种层,首先应将干燥的自由流动粉末放于合适的底衬层,然

后加热,粉末颗粒熔融形成均匀层。如需要泡沫层,则需要发泡剂。正如前述,发泡剂在活化温度以上分解。因为构成粉末组合物的组份先熔融混合,即在组份熔融温度以上的高温下混合,所以发泡剂仅能在低温研磨后以粉末形式加入,与低温研磨成的粉末简单地干燥混合,否则,熔融混合期间,发泡剂就已经分解。因此,如果最终粉末中存在发泡剂,将此粉末加热到足够高的温度,将同时出现粉末颗粒的熔融和发泡并形成泡沫层。在此情形,层的密度将低于未使用发泡剂的情形。如果粉末组合物中含有发泡剂,可获得密度为 0.5g/cm^3 这样低的均匀层。这对于包含弹性嵌段共聚物和油的组合物来说是极低的。因此本发明也包括熔融上述的自由流动粉末组合物获得的均匀层。加热该组合物的层实现自由流动粉末组合物的熔融是优选的。一优选加热法是将未熔合的粉末组合物进行红外辐射。但是,其它加热法如火焰喷涂或将热物与粉末接触,在热物的表面上实现粉末颗粒的熔融也可使用。流化床和涂凝模塑技术在后面的加热法中很有用。

地毯,其背衬由自由流动粉末组合物衍生的均匀层构成,及含有熔合的自由流动粉末组合物层的其它异形制品(如传送带或瓶盖密封剂)也构成本发明的一部分是可以理解的。

下面实例进一步说明了本发明。

实例 1

由下列配方组成的组合物通过干混合各组份:

100 份(按重量计)(Pbw)KRATON G-1652

140pbw 油(PRIMOL 352)

100pbw KRISTALEX 3115

200pbw 碳酸钙填料(DURCAL5)

1pbw 抗氧化剂(IRGANOX 1010)和

1pbw 滑爽剂(KEMAMIDE E)

并用双螺杆挤出机在 140—190℃之间挤压此混合物而制成。冷却混合物,然后成粒。DURCAL、IRGANOX 和 KEMMAIDE 为商标。

然后在 ALPINE 160 UPZ Fine Impact Mill 中低温研磨颗粒组合物。首先将颗粒放入液氮浴中脆化,然后通过冷却到-95℃的研磨机。获得颗粒尺寸低于 500 μm 的占总重量 98.2%和粒径低于 315 μm 的占 88.7%的粉末(颗粒尺寸用 ALPINE Air Jet Sieve 200LS 测定)。在 RETSCH 聚合物干燥器中无需加热干燥粉末 60min 后即可获得精细粉末。

随后加入 11pbw(约 2%重量)的隔离剂与粉末混合。

所得自由流动粉末稳定,甚至在贮存 8 周后也未出现粉末颗粒熔粘。

将自由流动粉末制成板,真空下在 180℃的烘箱中加热 10min 制成具有光滑表面的粘合板。

从这些板中切出哑铃型试样以测定机械性能。按照 ASTM D412 测定拉张强度和断裂伸长。十字头速度为 500mm/min。

结果为:

抗张强度	1.8MPa
断裂伸长	240%
模数 100%	1.2MPa
肖氏 A 硬度(OS)	53.5
肖氏 A 硬度(23S)	49.5

实例 2

由下列配方组成的自由流动粉末组合物按与实例 1 相同的方法制备。

100 份(按重量计)(Pbw)KRATON G-1652

140pbw 石蜡油(CATENEX 956)

100pbw KRISTALEX 3115

200pbw 碳酸钙填料

11pbw 隔离剂(AEROSIL 200)

1pbw 抗氧化剂(IRGANOX 1010)和

1pbw 滑爽剂(KEMAMIDE E)

该自由流动粉末稳定,即使储存 8 周后,粉末颗粒也不熔合。

将干粉层按 $400\text{g}/\text{m}^2$ 涂于簇状聚丙烯地毯的背衬上,红外加热处理约 45 秒。冷却后可获得具有光滑表面的柔性背衬,该背衬具有良好的簇状结合。

实例 3

由下列配方组成的自由流动粉末组合物按与实例 1 相同的方法制备,其不同在于与隔离剂一起加入 11pbw 的发泡剂(GENITRON EPE)。

100pbw CARIFLEX TR-1102

140pbw 石蜡油(CATENEX 956)

100pbw KRISTALEX 3115

200pbw 碳酸钙填料

11pbw 隔离剂(AEROSIL 200)

1pbw 抗氧化剂(IRGANOX 1010)和

1pbw 滑爽剂(KEMAMIDE E)

该自由流动粉末稳定,即使储存 8 周后,粉末颗粒也不熔合。

将干粉按 $1200\text{g}/\text{m}^2$ 形成层,在 $190-200^\circ\text{C}$ 的烘箱中加热 5 分钟,产生很好的熔化和发泡的、密度为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的微孔板。

实例 4

由下列配方组成的自由流动粉末组合物按与实例 1 相同的方法制备。

100pbw CARIFLEX TR-4271

5pbw 的(TPS 476)强韧聚苯乙烯

30pbw 的(EZL 675)石蜡油

0.1pbw 抗氧化剂(IRGANOX 565)

0.3pbw 的 UV 稳定剂(TINUVIN P)

1pbw 的滑爽剂(KEMAMIDE E)

11pbw 隔离剂(AEROSIL 200)

将自由流动粉末涂布于聚酯(或聚酰胺)纤维上,加热,并在 160℃的烘箱中熔合 5 分钟。