



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105246921 B

(45)授权公告日 2020.01.31

(21)申请号 201380074420.8

J-S·格尔克 D·波尔特

(22)申请日 2013.02.11

A·施蒂内克 H·施图尔姆

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105246921 A

(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 11038

(43)申请公布日 2016.01.13

代理人 陈晰

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.09.09

(51)Int.Cl.

C08F 2/22(2006.01)

C08F 265/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/052656 2013.02.11

C08L 51/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/121851 DE 2014.08.14

审查员 王金泽

(73)专利权人 氯乙烯树脂有限公司

地址 德国马尔

(72)发明人 D·布里佐拉拉 I·菲舍尔

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

由PVC的接枝共聚物制成的透明制品

(57)摘要

本发明涉及通过乳液聚合制备氯乙烯接枝共聚物的方法以及用于制备所述接枝共聚物的混合物的方法。本发明还涉及使用根据本发明的接枝共聚物或其混合物制备的透明成型件。

1. 通过乳液聚合制备氯乙烯接枝共聚物的方法, 其中接枝共聚物包含接枝基部和至少部分由氯乙烯组成的经接枝共聚物相, 所述方法包括以下步骤:

a) 通过单体的聚合制备接枝基部, 其中通过选择所使用的单体调节接枝基部的玻璃化转变温度 T_g , 和

b) 通过乳液聚合在a)中制备的接枝基部上接枝共聚物相从而获得氯乙烯接枝共聚物乳胶, 其中通过选择所使用的单体和任选使用的共聚单体调节经接枝共聚物相的玻璃化转变温度 T_g , 使得接枝基部的玻璃化转变温度 T_g 低于经接枝共聚物相的玻璃化转变温度 T_g , 和

c) 从氯乙烯接枝共聚物乳胶中以固体形式分离氯乙烯接枝共聚物,

其中通过乙烯基化合物的共聚制备接枝基部, 所述乙烯基化合物仅选自自由(甲基)丙烯酸酯、丁二烯、2-氯-丁二烯、1-丁烯、异戊二烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯和乙烯基烷基醚组成的列表, 和其中通过选择步骤b)中的聚合条件将氯乙烯接枝共聚物的平均粒度调节至低于200nm, 特征在于所述氯乙烯接枝共聚物包含41至70重量%的接枝基部和30至59重量%的经接枝共聚物相。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中经接枝共聚物相的玻璃化转变温度 T_g 在大于20至120°C的范围内, 和/或接枝基部的玻璃化转变温度 T_g 在-80至20°C的范围内。

3. 根据前述权利要求之一所述的方法, 其中在步骤b)中使用至少一种乳化剂通过乳液聚合接枝共聚物相。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中以总乳化剂量计, 预置60至100重量%的乳化剂量。

5. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中制备接枝基部时的聚合温度在20°C和90°C之间。

6. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中制备经接枝共聚物相时的聚合温度在45°C和90°C之间。

7. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中经接枝共聚物相由60至100重量%的氯乙烯和0至40重量%的其它可聚合乙烯基化合物制备。

8. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中接枝基部和/或经接枝共聚物相交联。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其中彼此独立地制备至少两种不同的氯乙烯接枝共聚物然后混合从而获得混合物, 其特征在于, 至少两种不同的接枝共聚物彼此的区别在于其接枝基部和经接枝共聚物相的各自的重量百分比分布。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中进行步骤a)、b)和c)和混合, 使得混合物包含

A) 一种或多种根据权利要求1制备的接枝共聚物A, 所述接枝共聚物A分别包含41至70重量%的接枝基部和30至59重量%的经接枝共聚物相, 和

B) 一种或多种接枝共聚物B, 所述接枝共聚物B分别包含26至40重量%的接枝基部和60至74重量%的经接枝共聚物相, 和/或

C) 一种或多种接枝共聚物C, 所述接枝共聚物C分别包含5至25重量%的接枝基部和75至95重量%的经接枝共聚物相,

其中混合物包含属于A)和B)、A)和C)的至少两种不同的接枝共聚物, 或者属于A)、B)和C)的至少三种不同的接枝共聚物。

11. 根据权利要求9所述的方法, 其中进行步骤a)、b)和c)和混合, 使得获得由以下组成

的混合物

A) 以混合物计1至99重量%的量的一种或多种根据权利要求1制备的接枝共聚物A,其中每种接枝共聚物A包含

-30至59重量%的至少部分由氯乙烯制备的玻璃化转变温度 T_g 在大于20至120°C的范围内的经接枝共聚物相,和

-41至70重量%的玻璃化转变温度 T_g 在-80至20°C的范围内的接枝基部,和

B) 以混合物计1至99重量%的量的一种或多种接枝共聚物B,其中每种接枝共聚物B包含

-60至74重量%的至少部分由氯乙烯制备的玻璃化转变温度 T_g 在大于20至120°C的范围内的经接枝共聚物相,和

-26至40重量%的玻璃化转变温度 T_g 在-80至20°C的范围内的接枝基部,和/或

C) 以混合物计1至99重量%的量的一种或多种接枝共聚物C,其中每种接枝共聚物C包含

-75至95重量%的至少部分由氯乙烯制备的玻璃化转变温度 T_g 在大于20至120°C的范围内的经接枝共聚物相,和

-5至25重量%的玻璃化转变温度 T_g 在-80至20°C的范围内的接枝基部,和/或

D) 以混合物计0至75重量%的量的其它成分,

其中混合物包含至少25重量%的共同满足条件A)和B)、或A)和C)、或A)、B)和C)的接枝共聚物,并且属于A)、B)、C)和D)的成分的总含量为100重量%。

12. 通过根据权利要求1至8之一所述的方法制备的氯乙烯接枝共聚物。

13. 包含通过根据权利要求9至11之一所述的方法制备的不同的氯乙烯接枝共聚物的混合物。

14. 使用根据权利要求12所述的氯乙烯接枝共聚物或者使用根据权利要求13所述的混合物制备的制品。

15. 根据权利要求14所述制备的制品,其中所述制品具有至少65%的透射率和/或最高60的雾度值。

16. 根据权利要求12所述的氯乙烯接枝共聚物或者根据权利要求13所述的混合物用于制备制品的用途。

17. 根据权利要求12所述的氯乙烯接枝共聚物或者根据权利要求13所述的混合物通过挤出和/或压延用于制备薄膜的用途,或者通过挤出或注塑或其它热塑成型方法用于制备成型件的用途。

由PVC的接枝共聚物制成的透明制品

[0001] 本发明涉及通过乳液聚合制备氯乙烯接枝共聚物的方法和用于制备所述接枝共聚物的混合物的方法。本发明还涉及使用根据本发明的接枝共聚物或其混合物制备的透明成型件。

[0002] 增塑聚氯乙烯(PVC)不属于热塑性弹性体(TPE),尽管其具有TPE性能(PVC-手册, Charles E.Wilkes, James W.Summers, Charles Anthony Daniels-2005,第14页)。由于有利的原料成本、各种各样的加工性能和良好的产品性能,增塑聚氯乙烯在热塑性弹性体中占据特殊地位。增塑PVC由于微晶的形成以及氯原子和氢原子之间的偶极子相互作用而具有非常良好的延展性和抗拉强度。通过PVC中的增塑剂含量可以非常简单地调节产品的硬度和柔性。这对制造者来说具有巨大的逻辑优点,因为制造者可以通过少种原料制备多种产品。只有低分子量的增塑剂的迁移能力被视为缺点。由于增塑剂的迁移使得材料变脆,这造成机械性能的劣化。

[0003] 多年来使用不同的低聚和聚合增塑剂,这些增塑剂由于高的分子量而具有低迁移趋势甚至是无迁移趋势(Domininghaus-Kunststoffe,2008年第7次修订和扩展版)。已知示例为由如下组成的共聚物:乙烯-乙酸乙烯酯-氯乙烯(EVA-VC)、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA, **Levapren**[®])、丙烯腈-丁二烯(NBR)、苯乙烯-丁二烯(SBR)、乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳(**Elvaloy**[®])、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS, **Kraton**[®])等。高分子量增塑剂与PVC混合或者在悬浮聚合中用PVC接枝。这些产物仅在特定要求(低温柔性、低迁移、耐油脂性等)下使用,因为否则将盛行例如低的增塑、更复杂的加工、差的抗拉蔓延性等的缺点。被视为特别大的缺点是由PVC和多数聚合增塑剂(弹性体)的混合物制备的成型件不透明。

[0004] 现有技术中描述的和以乳液或悬浮方式制备的PBA-g-PVC接枝共聚物仅可加工成半透明或不透明成型件。

[0005] 可以使用经交联聚丙烯酸酯(PAE)从而改进硬性PVC的缺口冲击韧性(EP 0472852)。在DE 3803036中描述了可以获得具有65重量%含量的经交联PAE的PVC的悬浮方法。产物可以作为抗冲改性剂或者作为PVC的聚合增塑剂使用。

[0006] 在EP 0647663中描述了使用经交联聚丙烯酸酯作为接枝基部制备PVC的热塑性弹性体接枝共聚物的方法。

[0007] 在现有技术中,作为通过例如挤出、注塑、压延的方法制备透明的聚丙烯酸酯改性的PVC制品的唯一已知的方法,描述了使用在聚丙烯酸酯相中包含一定含量的聚苯乙烯的接枝共聚物。聚苯乙烯含量由于其更高的折射率($n_D^{20}=1.60$)而平衡聚丙烯酸丁酯和PVC的折射率之间的差别(Domininghaus-Kunststoffe,2008年第7次修订和扩展版,第2.1.2.2.1章 **Erhöhung der Schlagzähigkeit**-Polyacrylate als Modifiziermittel für transparente PVC-Artikel,第372页)。由于聚苯乙烯的高的玻璃化转变温度,所述原理仅适用于硬PVC,因为聚苯乙烯含量抵消聚丙烯酸酯的增塑作用。此外,由于聚苯乙烯含量使得PVC制品的耐紫外线性耐候性劣化。

[0008] 因此本发明所基于的目的是,提供基于氯乙烯的不加入外部增塑剂的材料(以任

选不同的硬度,肖氏A 70至肖氏D 80),所述材料可以加工成透明薄膜和成型件。

[0009] 本发明的主题是通过乳液聚合制备氯乙烯接枝共聚物的方法,其中接枝共聚物包含接枝基部和至少部分由氯乙烯组成的经接枝共聚物相,所述方法包括以下步骤:

[0010] a) 通过单体的聚合制备接枝基部,其中通过选择所使用的单体调节接枝基部的玻璃化转变温度 T_g ,和

[0011] b) 通过乳液聚合在a)中制备的接枝基部上接枝共聚物相从而获得氯乙烯接枝共聚物乳胶,其中通过选择所使用的单体和任选使用的共聚单体调节经接枝共聚物相的玻璃化转变温度 T_g ,使得接枝基部的玻璃化转变温度 T_g 低于经接枝共聚物相的玻璃化转变温度 T_g ,和

[0012] c) 从氯乙烯接枝共聚物乳胶中以固体形式分离氯乙烯接枝共聚物,

[0013] 其特征在于,通过选择步骤b)中的聚合条件将氯乙烯接枝共聚物的平均粒度调节至低于300nm,优选低于200nm,特别优选低于150nm,非常特别优选低于100nm。

[0014] 在系统研究中发现,以乳液方式制备的接枝共聚物的粒度对由其制备的成型件的透明度具有巨大影响。通过将粒径降低至低于一定值,显著改进了由其制备的压板的透明度。这也适用于具有交联接枝基部和非交联接枝壳或者具有交联接枝基部和交联接枝壳的氯乙烯接枝共聚物。

[0015] 经接枝共聚物相的玻璃化转变温度 T_g 通常在大于20至120°C的范围内,和/或接枝基部的玻璃化转变温度 T_g 在-80至20°C的范围内。在本发明的一个优选的实施方案中,经接枝共聚物相的玻璃化转变温度 T_g 在40和90°C之间,接枝基部的玻璃化转变温度 T_g 在-60和-20°C之间。经接枝共聚物相和接枝基部的 T_g 源自分别使用的单体的组成。

[0016] 氯乙烯接枝共聚物以乳液方法制备。在此可以通过乙烯基化合物的共聚制备接枝基部。经接枝共聚物相由60至100重量%,优选80至100重量%的氯乙烯和0至40重量%,优选0至20重量%的其它可聚合乙烯基化合物制备。

[0017] 在另一个优选的实施方案中,接枝基部和/或经接枝共聚物相交联。

[0018] 乳液聚合优选以半连续方式进行。在制备接枝基部时可以预置或部分计量加入水、引发剂、单体、乳化剂和其它助剂。在一个优选的实施方案中,预置水和总量乳化剂,并且计量加入单体以及引发剂。计量加入的进料速度取决于转化速度。通过所使用的引发剂的量将聚合时间调节至1至3小时。聚合结束之后加工接枝基部并且预置接枝基部用于制备的接枝共聚物。在10min至180min内计量加入氯乙烯和任选其它可聚合乙烯基化合物。在一个优选的实施方案中,将VC量分成预置量和待计量加入量。在此预置5-20份VC(一次性),聚合直至压力下降,然后开始计量加入剩余量的VC。调节温度从而调节期望的K值。为了加速聚合,同时计量加入引发剂。可以加入乳化剂从而升高分散稳定性。完全聚合的分散体中的固体含量在20和60重量%之间,优选在30和55重量%之间。

[0019] 用于接枝基部的合适的乙烯基化合物例如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(缩写(甲基)丙烯酸酯)。还可以使用丁二烯、2-氯-丁二烯、1-丁烯、异戊二烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯基烷基醚等作为乙烯基化合物。

[0020] 为了接枝优选仅使用氯乙烯。但是也可以使在酯化的直链、支链或环状醇的烷基链中具有1至12个碳原子的(甲基)丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸乙基己酯、甲

基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯等进行均聚或共聚。

[0021] 在根据本发明的方法的步骤b)中,通常使用至少一种乳化剂通过乳液聚合接枝共聚物相,其中以总乳化剂量计,优选预置60至100重量%的乳化剂量。

[0022] 在制备每种接枝基部时的聚合温度通常在20和90°C之间,优选在60和85°C之间。

[0023] 在制备每种经接枝共聚物相时的聚合温度通常在45和90°C之间,优选在55和75°C之间。

[0024] 分别以氯乙烯接枝共聚物计,接枝基部的含量为优选5至70重量%,经接枝共聚物相的含量为优选30至95重量%。

[0025] 合适的离子型乳化剂为烷基磺酸盐、芳基磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、脂肪酸盐、二芳基磺酸盐等。还可以单独或与离子型乳化剂结合使用非离子型乳化剂,例如在烷基链中具有2至20个碳原子和1至20个乙二醇单元的烷基醚醇、脂肪醇等。以所使用的单体量计,乳化剂的总量在0.1至5重量%之间。

[0026] 合适的引发剂为水溶性过氧化物,所述水溶性过氧化物单独通过热分解形成自由基或者与还原剂和任选催化剂组合造成分解。根据本发明,以所使用的单体计,所使用的引发剂的量在0.01至0.5重量%之间。

[0027] 在本发明的一个优选的实施方案中,接枝基部通过与一种或多种包含两个或更多个彼此不共轭的烯属不饱和双键的不同单体共聚而交联。此外任选地,经接枝共聚物相也可以通过与一种或多种包含两个或更多个彼此不共轭的烯属不饱和双键的不同单体共聚而交联。

[0028] 在本发明的另一个优选的实施方案中,a)接枝基部和接枝壳不交联,或者b)接枝基部不交联而接枝壳交联。

[0029] 用于交联的合适的化合物为邻苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯等。在根据本发明的方法中,通过乳液聚合获得包含氯乙烯接枝共聚物的乳胶。然后通过加入电解质、凝结和机械分离方法例如过滤、倾析、离心乳胶随后干燥或通过喷雾干燥分离固体。

[0030] 在本发明的一个特别的实施方案中,彼此独立地制备至少两种不同的氯乙烯接枝共聚物然后混合从而获得混合物,其中所述至少两种不同的接枝共聚物彼此的区别在于其接枝基部和经接枝共聚物相的各自的重量百分比分布。

[0031] 在本发明的一个特别的实施方案中,进行步骤a)、b)和c)和混合,使得混合物包含

[0032] A)一种或多种接枝共聚物A,所述接枝共聚物A分别包含41至70重量%的接枝基部和30至59重量%的经接枝共聚物相,和/或

[0033] B)一种或多种接枝共聚物B,所述接枝共聚物B分别包含26至40重量%的接枝基部和60至74重量%的经接枝共聚物相,和/或

[0034] C)一种或多种接枝共聚物C,所述接枝共聚物C分别包含5至25重量%的接枝基部和75至95重量%的经接枝共聚物相,

[0035] 其中混合物包含属于A)和B)、B)和C)、A)和C)的至少两种不同的接枝共聚物,或者

属于A)、B)和C)的至少三种不同的接枝共聚物。

[0036] 在本发明的另一个优选的实施方案中,进行步骤a)、b)和c)和混合,使得获得由以下组成的混合物

[0037] A)以混合物计1至99重量%的量的一种或多种接枝共聚物A,其中每种接枝共聚物A包含

[0038] -30至59重量%的至少部分由氯乙烯制备的玻璃化转变温度 T_g 在大于20至120°C的范围内的经接枝共聚物相,和

[0039] -41至70重量%的玻璃化转变温度 T_g 在-80至20°C的范围内的接枝基部,和/或

[0040] B)以混合物计1至99重量%的量的一种或多种接枝共聚物B,其中每种接枝共聚物B包含

[0041] -60至74重量%的至少部分由氯乙烯制备的玻璃化转变温度 T_g 在大于20至120°C的范围内的经接枝共聚物相,和

[0042] -26至40重量%的玻璃化转变温度 T_g 在-80至20°C的范围内的接枝基部,和/或

[0043] C)以混合物计1至99重量%的量的一种或多种接枝共聚物C,其中每种接枝共聚物C包含

[0044] -75至95重量%的至少部分由氯乙烯制备的玻璃化转变温度 T_g 在大于20至120°C的范围内的经接枝共聚物相,和

[0045] -5至25重量%的玻璃化转变温度 T_g 在-80至20°C的范围内的接枝基部,和/或

[0046] D)以混合物计0至75重量%的量的其它成分,

[0047] 其中混合物包含至少25重量%的共同满足条件A)、B)和C)中的至少两个的接枝共聚物,并且属于A)、B)、C)和D)的成分的总含量为100重量%。

[0048] 本发明的主题还是根据上述方法制备的氯乙烯接枝共聚物。

[0049] 本发明的另一个主题是包含根据上述方法制备的不同氯乙烯接枝共聚物的混合物。

[0050] 本发明的主题还是使用根据上述方法制备的氯乙烯接枝共聚物或者使用包含根据上述方法制备的不同氯乙烯接枝共聚物的混合物制备的制品。

[0051] 优选的根据本发明的制品具有至少65%,优选至少75%,特别优选至少85%的透射率,和/或最高60,优选最高50,特别优选最高40的雾度值。

[0052] 本发明的主题还是氯乙烯接枝共聚物以及上述混合物用于制备制品,优选通过挤出和/或压延用于制备薄膜的用途,或者通过挤出或注塑或其它热塑成型方法用于制备成型件的用途。

[0053] 在如下实施例中描述根据本发明的制备具有高透明度的氯乙烯的接枝共聚物的方法。

实施例

[0054] 实施例1:

[0055] 接枝基部:

[0056] 在10L搅拌反应器中预置4156g去离子水、0.4g甲基丙烯酸烯丙酯、78g丙烯酸丁酯、705.9g肉豆蔻酸钾(浓度5重量%)和0.720g过硫酸钾并且加热至80°C。反应开始之后,

开始在180分钟内计量加入784.3g 0.3%的过硫酸钾水溶液。同时在180分钟内计量加入11.36g甲基丙烯酸烯丙酯和2263g丙烯酸丁酯。计量加入之后维持反应器内部温度60分钟，然后冷却。

[0057] 获得7911g分散体。固体含量为29.8%，表面张力为52.2mN/m，pH值为7.6。以体积计的平均粒径为12nm。

[0058] 接枝共聚物：

[0059] 在具有水冷夹套和叶片搅拌器的10L高压釜中预置1367g水、332g 5%的肉豆蔻酸钾溶液、3087g接枝基部、4.32g邻苯二甲酸二烯丙酯和1076g氯乙烯并且加热至68℃。在达到聚合温度时开始计量加入过硫酸钾和抗坏血酸。调节计量加入速度，使得内部温度和夹套始流温度之间的差值为约10℃。在压力下降4bar时使物料经受冷却并且减压。排出分散体。固体含量为30.7%，表面张力为56.7mN/m，pH值为7.7。以体积计的平均粒径为61nm。用氯化钙使物料沉淀并且吸滤。在循环空气干燥器中在30℃下干燥剩余物直至的<0.3%剩余湿度，并且用Retsch离心式磨机ZM 200精细研磨。通过氧分析确定46.9重量%的PBA含量。

[0060] 实施例2：

[0061] 接枝基部：

[0062] 使用实施例1的接枝基部。

[0063] 接枝共聚物：

[0064] 在具有水冷夹套和叶片搅拌器的10L高压釜中预置2365g水、387.3g 5%的肉豆蔻酸钾溶液、2506g接枝基部、6.347g邻苯二甲酸二烯丙酯和1580g氯乙烯并且加热至68℃。在达到聚合温度时开始计量加入过硫酸钾和抗坏血酸。调节计量加入速度，使得内部温度和夹套始流温度之间的差值为约10℃。在压力下降4bar时使物料经受冷却并且减压。排出分散体。分散体的固体含量为30.5%，表面张力为58.5mN/m，pH值为8.0。以体积计的平均粒径为58nm。用氯化钙使物料沉淀并且吸滤。在循环空气干燥器中在30℃下干燥剩余物直至的<0.3%剩余湿度，并且用Retsch离心式磨机ZM 200精细研磨。通过氧分析确定33重量%的PBA含量。

[0065] 实施例3：

[0066] 接枝基部：

[0067] 重复实施例1的物料。排出7909g水分散体。固体含量为30%，表面张力为54.4mN/m，pH值为7.4。以体积计的平均粒径为12nm。

[0068] 接枝共聚物：

[0069] 预置3144g水、387.3g 5%的肉豆蔻酸钾溶液、1400g接枝基部、1906g氯乙烯和7.63g邻苯二甲酸二烯丙酯并且根据实施例1聚合。排出分散体。分散体的固体含量为29.6%，表面张力为51.9mN/m，pH值为8.1。以体积计的平均粒径为56nm。用氯化钙使物料沉淀并且吸滤。在循环空气干燥器中在30℃下干燥剩余物直至的<0.3%剩余湿度，并且用Retsch离心式磨机ZM 200精细研磨。通过氧分析确定19.2重量%的PBA含量。

[0070] 实施例4：

[0071] 接枝基部：

[0072] 在10L搅拌反应器中预置2642g去离子水、0.80g邻苯二甲酸二烯丙酯、77g丙烯酸丁酯、315.3g肉豆蔻酸钾(浓度1.85重量%)和0.714g过硫酸钾并且加热至80℃。反应开始

之后,开始在180分钟内计量加入1167g 0.1%的过硫酸铵水溶液。同时在80分钟内计量加入22.55g邻苯二甲酸二烯丙酯、2233g丙烯酸丁酯和1009g 1.85%的肉豆蔻酸钾溶液。计量加入之后维持反应器内部温度60分钟,然后冷却。获得7335g分散体。固体含量为30.9%,表面张力为54.4mN/m,pH值为8.3。

[0073] 接枝共聚物:

[0074] 预置2144g水、280g 5%的肉豆蔻酸钾溶液、3021g接枝基部并且加热至68℃。然后加入117g氯乙烯并且在100分钟内进一步计量加入1278g氯乙烯。使用过氧化氢溶液和抗坏血酸溶液用于活化。调节其计量加入速度,使得内部温度和夹套始流温度之间的差值为约10℃。在压力下降4bar时使物料经受冷却并且减压。分散体的固体含量为28.8重量%,表面张力为54.9mN/m,pH值为7.5。以体积计的平均粒径为92nm。用氯化钙使物料沉淀并且吸滤。在循环空气干燥器中在30℃下干燥剩余物直至的<0.3%剩余湿度,并且用Retsch离心式磨机ZM 200精细研磨。通过氧分析确定41.1重量%的PBA含量。

[0075] 实施例5:

[0076] 接枝基部:

[0077] 在10L搅拌反应器中预置1784g去离子水、68.25g丙烯酸丁酯、0.35g甲基丙烯酸烯丙酯、411.8g肉豆蔻酸钾(浓度1重量%) 和0.63g过硫酸钾并且加热至80℃。反应开始之后,开始在180分钟内计量加入686g 0.3%的过硫酸钾水溶液。同时在180分钟内计量加入1980g丙烯酸丁酯、9.94g甲基丙烯酸烯丙酯和2059g 1%的肉豆蔻酸钾溶液。计量加入之后维持反应器内部温度60分钟,然后冷却。排出6963g分散体,所述分散体的固体含量为29.6重量%,表面张力为56.4,pH值为8.1。以体积计的平均粒径为74nm。

[0078] 接枝共聚物:

[0079] 制备根据实施例1的物料。分散体的固体含量为32.4重量%,表面张力为48.8mN/m,pH值为8.0。以体积计的平均粒径为131nm。用氯化钙使物料沉淀并且吸滤。在循环空气干燥器中在30℃下干燥剩余物直至的<0.3%剩余湿度,并且用Retsch离心式磨机ZM 200精细研磨。通过氧分析确定50.0重量%的PBA含量。

[0080] 根据本发明的实施例可以加工成透明压板。本发明的实施例的特征在于,接枝基部和接枝壳非交联,或者接枝基部非交联而接枝壳交联,或者在接枝基部和接枝壳交联或仅接枝基部交联而接枝壳非交联的情况下平均粒径低于150nm。

[0081] 如下对比实施例证明,由具有交联接枝基部和接枝壳或交联接枝基部和非交联接枝壳的平均粒径大于150nm的接枝共聚物制备的压板不透明。

[0082] 对比实施例1:

[0083] 接枝基部:

[0084] 在10L搅拌反应器中预置1887g去离子水、68.25g丙烯酸丁酯、0.35g甲基丙烯酸烯丙酯、308.8g肉豆蔻酸钾(浓度1重量%) 和0.63g过硫酸钾并且加热至80℃。反应开始之后,开始在180分钟内计量加入686g 0.3%的过硫酸钾水溶液。同时在180分钟内计量加入1980g丙烯酸丁酯、9.94g甲基丙烯酸烯丙酯和2059g 1%的肉豆蔻酸钾溶液。计量加入之后维持反应器内部温度60分钟,然后冷却。排出6925g分散体,所述分散体的固体含量为29.6重量%,表面张力为52.6,pH值为8.2。以体积计的平均粒径为135nm。

[0085] 接枝共聚物:

[0086] 制备根据实施例1的物料。分散体的固体含量为28.3重量%，表面张力为42.5mN/m，pH值为8.4。以体积计的平均粒径为176nm。用氯化钙使物料沉淀并且吸滤。在循环空气干燥器中在30℃下干燥剩余物直至的<0.3%剩余湿度，并且用Retsch离心式磨机ZM 200精细研磨。通过氧分析确定49.6重量%的PBA含量。

[0087] 对比实施例2：

[0088] 接枝基部：

[0089] 在10L搅拌反应器中预置1990g去离子水、68.25g丙烯酸丁酯、0.35g甲基丙烯酸烯丙酯、205.9g肉豆蔻酸钾(浓度1重量%)和0.63g过硫酸钾并且加热至80℃。反应开始之后，开始在180分钟内计量加入686g 0.3%的过硫酸钾水溶液。同时在180分钟内计量加入1980g丙烯酸丁酯、9.94g甲基丙烯酸烯丙酯和2059g 1%的肉豆蔻酸钾溶液。计量加入之后维持反应器内部温度60分钟，然后冷却。以体积计的平均粒径为180nm。

[0090] 接枝共聚物：

[0091] 制备根据实施例1的物料。分散体的固体含量为26.3重量%，表面张力为40.8mN/m，pH值为8.8。用氯化钙使物料沉淀并且吸滤。在循环空气干燥器中在30℃下干燥剩余物直至的<0.3%剩余湿度，并且用Retsch离心式磨机ZM 200精细研磨。通过氧分析确定52重量%的PBA含量。以体积计的平均粒径为224nm。

[0092] 对比实施例3：

[0093] 接枝基部：

[0094] 在10L搅拌反应器中预置2134g去离子水、68.29g丙烯酸丁酯、0.34g甲基丙烯酸烯丙酯、61.76g肉豆蔻酸钾(浓度1重量%)和0.63g过硫酸钾并且加热至80℃。反应开始之后，开始在180分钟内计量加入686.3g 0.3%的过硫酸钾水溶液。同时在180分钟内计量加入1980g丙烯酸丁酯、9.94g甲基丙烯酸烯丙酯和2059g 1%的肉豆蔻酸钾溶液。计量加入之后维持反应器内部温度60分钟，然后冷却。

[0095] 排出6998g水分散体，所述水分散体的固体含量为29.6重量%，表面张力为47.9mN/m，pH值为8.3。以体积计的平均粒径为272nm。

[0096] 接枝共聚物：

[0097] 在具有水冷夹套和叶片搅拌器的10L高压釜中预置1515g水、387g 5%的肉豆蔻酸钾溶液、3705g接枝基部、9.33g邻苯二甲酸二烯丙酯和1227g氯乙烯并且加热至68℃。在达到聚合温度时开始计量加入过硫酸钾和抗坏血酸。调节计量加入速度，使得内部温度和夹套始流温度之间的差值为约10℃。在压力下降4bar时使物料经受冷却并且减压。排出分散体。分散体的固体含量为27.1重量%，表面张力为38.8mN/m，pH值为8.2。用氯化钙使物料沉淀并且吸滤。在循环空气干燥器中在30℃下干燥剩余物直至的<0.3%剩余湿度，并且用Retsch离心式磨机ZM 200精细研磨。通过氧分析确定56.6重量%的PBA含量。以体积计的平均粒径为336nm。

[0098] 对比实施例4：

[0099] 接枝基部：

[0100] 使用如对比实施例3的相同的接枝基部。

[0101] 接枝共聚物：

[0102] 预置1299g水、332g 5%的肉豆蔻酸钾溶液、3176g接枝基部和1060g氯乙烯并且根

据对比实施例3聚合。排出分散体。分散体的固体含量为27.1重量%，表面张力为37.4mN/m，pH值为8.7。用氯化钙使物料沉淀并且吸滤。在循环空气干燥器中在30℃下干燥剩余物直至的<0.3%剩余湿度，并且用Retsch离心式磨机ZM 200精细研磨。通过氧分析确定57.2重量%的PBA含量。以体积计的平均粒径为327nm。

[0103] 在双辊轧机上将接枝共聚物的粉末加工和压制成辊轧片。在下表1中列出压板的聚丙烯酸丁酯含量、交联、接枝共聚物的粒径以及光学性能(透射率、雾度)。

[0104] 实验程序:

[0105] 粒度测量:

[0106] 使用Particle-Matrix的S3500系列的Microtrac Blue-Wave测量粒度分布。允许测量范围在0.01和2000 μ m之间。为了测量,建立用于分散体的标准程序,其中储存分散体的一定的物理性能。在测量之前用3ml一次性移液管向循环单元中的去离子水中加入三滴Hellmanex-Analytix公司的**Hellmanex**[®]。通过基线测量检验测量系统的洁净度。向样品单元中小心加入分散体,直至达到约0.004的负载因数。通常为1至2滴分散体。测量时间为30秒。自动进行测量评估。使用以体积计的平均粒径。

[0107] 双辊轧机(包括加工条件和配方)

[0108] 为了确定机械值和光学性能,必须提供样本。在如下条件下进行辊轧片的制备。

[0109] 配方(抹刀混合物)

[0110] 100phr聚合物

[0111] 1.5phr BaZn稳定剂(Baerostab UBZ 171)

[0112] 3.0phr环氧化大豆油(Edenol D 81)

[0113] 0.1phr异十三烷基硬脂酸酯(Loxiol G 40)

[0114] 0.2phr高分子量多组分酯(Loxiol G 72)

[0115] 0.1phr硬脂酸钙(Ceasit SW)

[0116] 轧机(Schwabenthan)

[0117] 轧机材料:镀铬表面

[0118] 轧机直径:150mm

[0119] 速比:17/21 1/min

[0120] 轧机温度:140℃

[0121] 轧制时间:5min

[0122] 实施:

[0123] 将粉末化合物置于轧机上用于形成连续物料(片)。片形成之后,“切割”和“翻转”所述片3分钟。然后设定1.1mm的辊轧片厚度,并且在轧机上继续塑化所述片2分钟而不切割和翻转。在预定的辊轧时间之后,取出辊轧片。

[0124] 压机

[0125] 30吨实验室压机(Werner&Pfleiderer URH 30)

[0126] 压制面积:350×350mm

[0127] 压制板:镀铬表面

[0128] 压制框架:220×220×1.0mm

[0129] 实施:

[0130] 为了制备压板,相应于所使用的框架尺寸切割之前完成的辊轧片,放入框架中并且连同形成外表面的辊轧片放入实验室压机中。在如下所述的条件下使所述片成形为压板。

[0131] 压制温度:150℃

[0132] ND压制压力:30bar

[0133] ND压制时间:2min

[0134] HD压制压力:200bar

[0135] HD压制时间:3min

[0136] 脱模温度:40℃

[0137] 冷却压力:200bar

[0138] 冷却时间:约8min

[0139] 透射率和雾度(大角度散射)

[0140] 为了评估薄膜的透明度,考虑两个值:

[0141] -总透射率(在此:“透射率”),其表示透射光与入射光的比例并且取决于吸收性能以及表面条件

[0142] -大角度散射(雾度),其为不透明度的量度。

[0143] 测量:

[0144] 使用Byk-Gardner公司的透明度测量仪Haze-Guard Dual进行通过轧机/压机制备的半成品的透射率的测量以及大角度散射的确定。

[0145] 垂直照射待测量样品并且在积分球中以光电形式测量透射光。在此测量垂直透射光用于评估透射率,并且测量以相对于照射轴线2°的角度散射的光用于评估不透明度(雾度)。根据ISO 13468进行测量,由此保证校准和测量时的测量条件相同。

[0146]

表 1: 试验实施例和对比实施例以及由其制备的压板的概况

专利实施例	PBA 含量 (重量%)	Microtrac MV (nm)	肖氏硬度 A	肖氏硬度 D	压板厚度 (mm)	透射率, %	雾度	注释
实施例 1	46.9	61	85	26	1.50	84	13.2	接枝基部和接枝 壳交联并且 TGV < 150 nm
实施例 2	33	58	97	46	1.68	80.7	6.92	
实施例 3	19.2	56	97	59	1.74	74.8	9.08	
实施例 4	41.1	92	90	35	1.73	83.0	11.7	
实施例 5	50	131	87	31	1.56	78.4	13.0	
对比实施例 1	49.6	176	87	32	1.57	73.0	21.9	对比实施例 TGV? 150 nm
对比实施例 2	52	224	84	24	1.83	52.6	43.5	
对比实施例 3	56.6	336	88	31	1.59	52.4	52.7	
对比实施例 4	57.2	327	85	27	1.64	48.3	63.7	
混合物实施例 1	29.6		94	59	1.67	75.4	16.4	0.75 实施例 2 + 0.25 实施例 3
混合物实施例 2	40		92	38	1.49	69.9	93.2	0.75 实施例 1 + 0.25 实施例 3

[0147]

Vinnolit VK 710	约 50		85	28	1.48	78.0	65.8	对比样品
	约 50		79	25	1.81	53.9	68.8	
Vinnolit K 707 E	约 50							

[0148] 具有约50重量%的丙烯酸酯含量的接枝共聚物Vinnolit VK 710和Vinnolit K 707E代表现有技术。特别由于高的雾度值(表征大角度散射),压板显得半透明至不透明。根

据本发明的实施例具有明显更好的透明度,其特征特别在于基本上更少的散射行为。试验实施例和对比实施例证明了接枝共聚物的粒度对由其制备的PVC制品的透明度的影响。

[0149] 相比于具有大于170nm的粒度的以相似方式交联的对比实施例1至3,根据本发明的实施例8至12具有更高的透明度。在接枝基部和接枝壳交联的情况下,通过将平均粒度降低至低于200nm大大改进了由其制备的压板的透明度。

[0150] 相比于对比实施例1至4,由区别在于PBA含量的根据本发明的接枝共聚物组成的混合物(参见混合物实施例1)具有更高的透明度。

[0151] 相反,透明接枝共聚物与S-PVC的混合物是不透明的。例如,当向接枝共聚物中混合25重量%的S-PVC时,由实施例1的接枝共聚物制成的本身透明的压板变得不透明。