

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480037381.5

[51] Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

B29C 67/24 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 1 月 10 日

[11] 公开号 CN 1894159A

[22] 申请日 2004. 12. 14

[21] 申请号 200480037381.5

[30] 优先权

[32] 2003. 12. 16 [33] FR [31] 03/14766

[32] 2004. 1. 2 [33] US [31] 60/534,200

[86] 国际申请 PCT/EP2004/053436 2004. 12. 14

[87] 国际公布 WO2005/058750 英 2005. 6. 30

[85] 进入国家阶段日期 2006. 6. 15

[71] 申请人 索维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 埃里克·范得维韦尔

让-马克·夸纳 韦斯·兰贝特

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 林 潮 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 6 页

[54] 发明名称

制备复合材料的方法、复合材料及其用途

[57] 摘要

用于制备复合材料(M)的方法,其包括将含有如下成分的分散体(D)通过雾化进行干燥的阶段(E): (a)至少一种聚合物, (b)至少一种层状化合物, 和(c)至少一种分散液体。 复合材料(M'), 其含有(a')至少一种聚合物, (b')至少一种层状化合物, 和(c')相对于干燥状态下的(a')的重量为至少0.02重量%的至少一种表面活性剂; 其由重均直径D50小于或等于200 μm的颗粒组成。 制备该复合材料的方法。



1. 制备复合材料（M）的方法，其包括将含有如下成分的分散体（D）通过雾化进行干燥的阶段（E）：
 - （a）至少一种聚合物，
 - （b）至少一种层状化合物，以及
 - （c）至少一种分散液体。
2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于聚合物是卤化聚合物。
3. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于卤化聚合物通过选自含水微悬浮聚合法和含水乳液聚合法的聚合方法获得。
4. 根据权利要求 1—3 中任一项的方法，其特征在于层状化合物选自蒙脱石和 Laponite[®]粘土。
5. 根据权利要求 1—4 中任一项的方法，其特征在于分散体（D）还包含（d）至少一种表面活性剂。
6. 根据权利要求 1—5 中任一项的方法，其特征在于其包括在阶段（E）之前制备分散体（D）的阶段（E'），其中，分散体（D）通过如下方法制备：将含有（a）、部分（c）以及如果合适的（d）的分散体（A）与含有（b）和余量（c）的分散体（B）混合。
7. 根据权利要求 1—6 中任一项的方法，其特征在于分散体（D）还包含（e）至少一种胶溶剂。
8. 根据权利要求 1—7 中任一项的方法，其特征在于其在阶段（E）之后包括至少一个阶段（E''），其中对复合材料进行处理以调整其形态。

9. 复合材料 (M')，其含有下列成分 (a')、(b') 和 (d')；
并且其由重均直径 D50 小于或等于 200 μm 的颗粒组成：

(a') 至少一种聚合物，

(b') 至少一种层状化合物，以及

(d') 相对于干燥状态下的 (a') 的重量为至少 0.02 重量%的至少一种表面活性剂。

10. 根据权利要求 9 的复合材料或通过权利要求 1—8 中任一项的方法制备的复合材料，其由重均直径 D50 小于或等于 100 μm 的颗粒组成。

11. 根据权利要求 9 或 10 的复合材料或者通过权利要求 1—8 中任一项的方法制备的复合材料，其由重均直径 D50 大于或等于 10 μm 的颗粒组成。

12. 根据权利要求 9—11 中任一项的复合材料或通过权利要求 1—8 中任一项的方法制备的复合材料，其由平均长宽比小于或等于 4 的颗粒组成。

13. 根据权利要求 9—12 中任一项的复合材料或通过权利要求 1—8 中任一项的方法制备的复合材料的加工方法，其包括制备增塑溶胶的阶段 (E''')。

14. 根据权利要求 9—12 中任一项的复合材料或通过权利要求 1—8 中任一项的方法制备的复合材料的加工方法，其包括使聚合物材料的温度达到高于或等于其熔点或胶凝温度的阶段 (E''')。

制备复合材料的方法、复合材料及其用途

本申请要求于 2004.1.2 提交的美国临时申请 60/534200 的优先权。

本发明涉及制备复合材料的方法、复合材料及其用途。

近年来，在复合材料，尤其是纳米复合物，即通过纳米尺寸的填料增强的聚合物（即，至少一个特征尺寸是纳米级，实际甚至为数十纳米）的发展中已经获得了取得了大量的研究成果。这样的复合物在各种领域得到了应用，例如摩托车工业和包装业。由于其尺寸和纳米填料的高各向异性，因此它们具有值得注意的性质，例如阻燃性。

这样的填料可以以层状化合物，例如是层状粘土的形式在自然界中获得。粘土的特征尺寸是它们的厚度，尺寸为 1—100nm，其条件是它们可从团聚中分离，该团聚自然形成并且体积较大。然而，最好能够在粘土的薄层中插入聚合物链，此外，优选页状剥落粘土（即，将其薄层分离）以使其能够确实以纳米级在聚合物中分散。事实上，粘土是亲水性物质，然而大部分聚合物是疏水性物质。因此，为了确保聚合物分子渗入粘土的层状结构并使其分裂，通常需要对粘土进行改性使其更加亲有机物质。

因此，已经提供了一些方法，使得在将粘土混合入聚合物基底前，例如在聚合物达到高于或等于其熔点或胶凝温度前的处理操作中，通过适合的化合物（例如铵或磷类型的有机表面活性剂，硅烷等）对粘土进行改性，或通过至少一种合适的物质，例如膨胀剂来原位改性粘土。还提供了其它的一些方法，例如包括在改性的粘土中使某些单体原位聚合，或在离子交换现象后，在粘土薄层之间直接引入溶液中的聚合物。然而，这些方法存在如下缺点：需要包括使用昂贵和/或对给

定聚合物特定的试剂来预处理粘土的阶段。

因此，专利申请 WO00/78540 公开了使用表面活性剂（“鎘”类型的盐）改性的粘土通过使用在挤出机或在溶剂中的溶液中的方法来制备纳米复合物。然而，该技术局限于可容易插入粘土层状结构的聚合物。此外，其需要通过另外使用大量的特定表面活性剂进行处理的分离阶段。

对专利 US6057396 和 US6271297 而言，它们公开了由使用膨胀剂将粘土膨胀的方法，其中膨胀剂优选包括在“反应”挤出期间能够在粘土的薄层之间原位聚合的单体。因此，该方法不能用于制备任意类型的复合材料，这是由于原位聚合的聚合物必须与纳米复合物基体相同或匹配。

Aguilar — Solis C., Xu Y. 和 Brittain W.J. (Polymer Preprints, 2002, 43(2), 1019-20) 已经提供了将在含水乳液中制备的氯乙烯均聚物的乳胶与未改性的粘土的含水分散液混合。然后，混合物经历凝集阶段，得到纳米复合物产物。因此，公开的方法具有如下缺点：该方法难以使用并导致复合材料具有不适于挤出加工以及制备浆剂（增塑溶胶）的形态（颗粒的尺寸和形状）。

因此，本发明的目的是提供一种方法，其可以获得复合材料，而无需尤其是用昂贵的试剂事先改性粘土，其在聚合物的选择方面不受限制，其使得复合材料具有适于挤出加工以及制备浆剂的形态，并且其具有现有技术方法的所有优点而没有其缺点。

因此，本发明涉及用于制备复合材料（M）的方法，其包括将含有如下成分的分散体（D）通过雾化进行干燥的阶段（E）：

- （a）至少一种聚合物，
- （b）至少一种层状化合物，和

(c) 至少一种分散液体。

术语“通过雾化进行干燥”是指出于本发明的目的，将作为待干燥产物的细滴的分散液进行干燥。

任意的流体均可用于通过雾化进行干燥。例如空气、氮气和任意其它的惰性气体。优选通过雾化进行的干燥通过空气进行，尤其优选通过压缩空气进行。

用于干燥的输入空气的温度有利地大于或等于 100℃，优选大于或等于 140℃，并尤其优选大于或等于 170℃。用于干燥的输入空气的温度有利地小于或等于 250℃，优选小于或等于 210℃，并尤其优选小于或等于 200℃。

从干燥过程中排出的气体的温度可被有利地控制。该温度优选大于或等于 40℃，尤其优选大于或等于 55℃，并非常优选大于或等于 70℃。排出空气的温度优选小于或等于 100℃，尤其优选小于或等于 90℃，并非常优选小于或等于 80℃。

通过雾化进行干燥尤其可以是三种类型，涡轮机雾化、通过双流体喷嘴采用压缩空气的雾化，以及采用具有流体的喷嘴通过减压压缩的雾化。术语“通过涡轮机雾化进行干燥”被理解为如下的干燥，其中，水分散体分布在高速旋转的沟道轮盘上后迅速离开涡轮机。因此，结果和干燥空气产生的高摩擦力得到平均直径通常为 15—70 μm 的粒径。术语“通过双流体喷嘴采用压缩空气的雾化进行干燥”是指如下的干燥，其中压缩空气在包含两个同心部件的双流体喷嘴的外壳的切线方向移动，而水分散体则在低压下输入中心管中。因此，通过在管出口的压缩空气的抽吸产生了高的摩擦力，从而形成平均直径通常为 20—40 μm 的粒径。术语“采用具有流体的喷嘴通过减压压缩的雾化进行干燥”被理解为如下的干燥，其中，预先通过泵压缩的聚合物分

散体在具有流体的喷嘴的出口减压，从而产生具有平均直径通常为 80—150 μm 的大粒径的产物。通过雾化进行干燥优选通过涡轮机雾化进行干燥。

术语“至少一种聚合物”是指分散体(D)含有一种或多种聚合物。

聚合物可以具有任意的化学性质。聚合物优选为一种或多种烯键式不饱和单体的聚合物。术语“一种或多种烯键式不饱和单体的聚合物”被理解为烯键式不饱和单体的均聚物以及这些单体与其它烯键式不饱和单体形成的共聚物。

值得一提的是，这些聚合物的例子是卤化聚合物；丙烯酸或其酯的聚合物；甲基丙烯酸或其酯的聚合物；丙烯腈或甲基丙烯腈的聚合物；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或它们的衍生物的聚合物；乙酸乙烯酯的聚合物；乙烯（非必须地氯化乙烯）、丙烯、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯或其衍生物的聚合物；聚酰胺和聚酯。

优选分散体含有至少一种是卤化聚合物的聚合物。

术语“卤化聚合物”是指烯键式不饱和卤代单体的均聚物和以及烯键式不饱和单体之间形成的和/或与至少一种烯键式不饱和非卤代单体形成的共聚物。换句话说，以重量计，卤化聚合物有利地含有至少 50%，优选至少 60%，尤其优选至少 70% 衍生自烯键式不饱和卤代单体的单体单元。

卤化聚合物优选选自含氟聚合物和含氯聚合物。

术语“含氟聚合物”是指氟化单体的聚合物以及氟化单体与至少一种其它卤代单体和/或其它烯键式不饱和非卤代单体，例如与乙烯、乙酸乙烯酯和丙烯酸或甲基丙烯酸的单体形成的共聚物。术语“氟化

单体”是指脂肪族的烯键式不饱和氟化单体，其具有一个或多个氟原子以及非必须地另外的一个或多个氯原子作为仅有的杂原子。值得一提的是，氟化单体的例子是氯三氟乙烯；三氟乙烯；全氟化单体，例如四氟乙烯和六氟丙烯；没有氯原子且具有 1 个氟原子的氟化单体，例如烯丙基氟、氟乙烯；和没有氯原子且具有 2 个氟原子的氟化单体，例如偏二氟乙烯。

特别优选的是偏二氟乙烯聚合物。术语“偏二氟乙烯聚合物”是指出于本发明的目的，以重量计，含有至少约 50% 衍生自偏二氟乙烯的单体单元的任意聚合物，因此其是偏二氟乙烯均聚物以及偏二氟乙烯与一种或多种烯键式不饱和单体以及有利的氟化单体的共聚物。值得一提的是，可以使用的其它氟化单体的例子是氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯。

术语“含氯聚合物”是指氯化单体的均聚物以及氯化单体与至少一种其它卤代单体或与另一烯键式不饱和非卤化单体，例如与乙烯基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的单体、苯乙烯单体和烯烃单体的共聚物。以重量计，含氯聚合物有利地含有至少 50%，优选至少 60%，尤其优选至少 70% 衍生自氯化单体的单体单元。

术语“氯化单体”是指脂肪族的烯键式不饱和氯化单体，其具有一个或多个氯原子作为仅有的杂原子。值得一提的是，氯化单体的例子是具有 1 个氯原子的氯化单体（例如烯丙基氯、巴豆基氯和氯乙烯）、具有 2 个氯原子的氯化单体（例如 1,1-二氯丙烯、1,3-二氯丙烯、2,3-二氯丙烯和偏二氯乙烯）、三氯乙烯、1,1,3-三氯丙烯和四氯乙烯。

尤其优选的是氯乙烯聚合物。术语“氯乙烯聚合物”是指出于本发明的目的，含有至少约 50 重量%，优选至少 60 重量%，尤其优选至少 70 重量%，并非常特别优选至少 85 重量% 衍生自氯乙烯的单体单元的任意聚合物，因此其是氯乙烯均聚物以及氯乙烯与一种或多种

烯键式不饱和单体的共聚物。值得一提的是，可以与氯乙烯共聚的烯键式不饱和单体的例子是氟化单体如偏二氟乙烯、乙烯基酯如乙酸乙烯酯，丙烯酸单体如丙烯酸正丁酯、苯乙烯单体如苯乙烯、或烯烃单体例如乙烯、丙烯和丁二烯。

卤代单体尤其优选含氯聚合物。通过氯乙烯均聚物能获得良好的结果。

根据本发明的方法的优选替代形式，分散体仅包含一种聚合物。该聚合物优选为卤化聚合物，尤其优选为含氯聚合物，非常特别优选为氯乙烯聚合物并真正非常尤其优选为氯乙烯均聚物。

分散体(D)中聚合物的量以聚合物的重量占分散体(D)重量的%表示，可以取任意的值。聚合物的量优选为8—70%。

聚合物可以通过任意的聚合方法获得。聚合物优选通过自由基加成聚合法获得。值得一提的是，自由基加成聚合法的例子是含水悬浮聚合、溶液聚合、含水微悬浮聚合、含水乳液聚合和本体聚合、在分散体含有至少一种聚合物，其是卤化聚合物，优选是氯乙烯聚合物(非常优选氯乙烯均聚物)的特定情况下，后者优选通过选自含水微悬浮聚合法和含水乳液聚合法的聚合法获得。

术语“含水乳液自由基聚合”是指出于本发明的目的，在含水介质中，在水溶性自由基引发剂和乳化剂的存在下进行的任意的自由基聚合法。

术语“含水微悬浮聚合法”也已知为均匀含水分散体自由基聚合，其是指出于本发明的目的，在含水介质中，在油溶性引发剂和乳化剂的存在下进行的任意的自由基聚合法，且其中单体小滴的乳化通过强力的机械搅拌获得。

术语“至少一种层状化合物”是指分散体(D)含有一种或多种层状化合物。

层状化合物可以是无机化合物或有机/无机混合物。层状化合物优选天然或合成的层状粘土。值得一提的是,层状粘土的例子是蛭石、绢云母、叙永石、高岭石、云母、蒙脱石、水滑石和 Laponite®合成粘土。层状化合物优选选自蒙脱石、水滑石和 Laponite®粘土。层状化合物非常优选选自蒙脱石和 Laponite®粘土。值得一提的是,蒙脱石的例子是蒙脱土、斑脱土、皂石、贝得石、绿脱石、锂蒙脱石、富镁皂石、锌蒙脱石。蒙脱土和斑脱土在这些蒙脱石中是优选的,非常特别优选的是蒙脱土。值得一提的是,蒙脱土的例子是蒙脱土钠、蒙脱土钠/钙或有机改性的蒙脱土,例如通过季烷基铵改性的蒙脱土。通过蒙脱土钠可以获得良好的结果。

优选分散体含有至少一种选自蒙脱石和 Laponite®粘土的层状化合物。

根据本发明的方法的优选替代形式,分散体仅含有一种层状化合物。后者优选选自蒙脱石和 Laponite®粘土,所述蒙脱石优选为蒙脱土,尤其优选为蒙脱土钠。

分散体(D)中层状化合物的量以干燥状态下层状化合物的重量占干燥状态下聚合物重量的%表示,可以取任意的值。层状化合物的量优选为 0.001—20%,尤其优选为 0.01—10%并非常特别优选为 0.5—6%。

术语“至少一种分散液体”是指分散体(D)含有一种或多种分散液体。

分散液体可以具有任意的化学性质。分散液体优选极性化合物。值得一提的是，极性化合物的例子是酰胺，如二甲基甲酰胺；醇，如乙醇；醚，如二乙醚；以及水。优选分散液体至少含有水作为分散液体。根据本发明的方法的优选替代形式，分散体仅含有一种分散液体。后者优选为水。

分散体(D)中分散液体的量以分散液体的重量占分散体(D)重量的%表示，可以取任意的值。分散液体的量优选为 30—90%，尤其优选为 40—80% 并非常特别优选为 50—70%。

此外，分散体(D)有利地含有(d)至少一种表面活性剂。

术语“至少一种表面活性剂”是指分散体(D)含有一种或多种表面活性剂。

表明活性剂有利地是分散剂或乳化剂。值得一提的是，分散剂的例子是聚乙烯醇、明胶或甲基纤维素。值得一提的是，乳化剂的例子是非离子乳化剂，例如乙氧基化烷基苯酚，或阴离子乳化剂。表面活性剂优选阴离子乳化剂。值得一提的是，阴离子乳化剂的例子是烷基羧酸盐、烷基磺酸盐、芳烷基磺酸盐、烷基硫酸盐或脂肪酸盐。表面活性剂尤其优选芳烷基磺酸盐、烷基硫酸盐或脂肪酸盐。值得一提的是，芳烷基磺酸盐的例子是十二烷基苯磺酸钠。值得一提的是，脂肪酸盐的例子是肉豆蔻酸铵。非常特别优选的是，表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠、月桂基硫酸钠或肉豆蔻酸铵。

分散体(D)中表面活性剂的量以活性剂的重量占干燥状态下的聚合物的重量的%表示，可以取任意的值。表面活性剂的量以活性剂的重量占干燥状态下的聚合物的重量的%表示，其优选大于 0.02% 尤其优选大于或等于 0.2% 并非常特别优选大于或等于 0.5%。表面活性剂的量以活性剂的重量占干燥状态下的聚合物的重量的%表示，其优选

小于或等于 4%，尤其优选小于或等于 2% 并非常尤其优选小于或等于 1.5%。

该方法有利地包括在阶段 (E) 之前制备分散体 (D) 的阶段 (E')
分散体 (D) 优选通过如下方法制备：

- 通过将至少含有 (a) 的分散体 (A) 与 (b) 混合，或
- 通过将至少含有 (a) 的分散体 (A) 和至少含有 (b) 的分散体 (B) 混合，或
- 通过在 (b) 和如果适合的 (d) 的存在下，在 (c) 中使至少一种单体聚合以得到 (a) 聚合物。

分散体 (D) 通过如下尤其优选的方法制备：

- 通过将含有 (a)、(c) 和如果适合的 (d) 的分散体 (A) 与 (b) 混合，或
- 通过将含有 (a)，部分 (c) 和如果适合的 (d) 的分散体 (A) 与含有 (b) 和余量的 (c) 的分散体 (B) 混合。

分散体 (D) 通过如下非常尤其优选的方法制备：通过将含有 (a)，部分 (c) 和如果适合的 (d) 的分散体 (A) 与含有 (b) 和余量的 (c) 的分散体 (B) 混合。

可以有利地向根据本发明的分散体中添加胶溶剂。因此，根据本发明的方法的优选替代形式，分散体还含有 (e) 至少一种胶溶剂。

术语“胶溶剂”是指出于本发明的目的，能促进层状化合物的胶状分散体的形成并通过抑制在层状化合物的薄层间的静电的相互作用以降低其粘度的化合物。

胶溶剂可以选自磷酸碱金属盐和聚磷酸碱金属盐 (alkali metal polyphosphate)。

值得一提的是，磷酸碱金属盐可以为结晶或无水形式的磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4)、磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4)、磷酸钠 (Na_3PO_4) 和它们的钾等价物。

值得一提的是，聚磷酸碱金属盐可以为焦磷酸碱金属盐、三聚磷酸碱金属盐和四聚磷酸碱金属盐。

值得一提的是，焦磷酸碱金属盐可以为结晶或无水形式的结晶焦磷酸四钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、无水焦磷酸四钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、焦磷酸二氢二钠 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 和它们的钾等价物。

值得一提的是，三聚磷酸碱金属盐可以为结晶或无水形式的三聚磷酸五钠 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) 和它们的钾等价物。

值得一提的是，四聚磷酸碱金属盐可以为结晶或无水形式的四聚磷酸六钠 ($\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$) 和它们的钾等价物。

胶溶剂优选选自聚磷酸碱金属盐，尤其优选焦磷酸碱金属盐并非常尤其优选无水焦磷酸四钠和结晶焦磷酸四钠。

分散体 (D) 中胶溶剂的量以胶溶剂的重量占干燥状态下的层状化合物重量的 % 表示，可以取任意的值。胶溶剂的量有利地为 0.1—15%，优选为 0.2—10% 并特别优选为 0.3—9%。

胶溶剂 (e) 可以根据任意的的方法添加。根据第一替换方式，在阶段 (E') 前其以固态的形式添加至本身是固态的层状化合物 (b) 中。根据第二优选替换方式，其以固态的形式添加至在阶段 (E') 中制备的 (b) 与至少含有 (a) 的分散体 (A) 的混合物中。根据第三优选替换方式，在阶段 (E') 前，其以固态的形式添加至至少含有 (b) 的分散

体(B)中。根据第四优选替换方式,层状化合物(b)以固态的形式添加至在分散液体(c)中的胶溶剂(e)的分散体中,以形成分散体(B)。第一、二和三替换方式是尤其优选的。第一替换方式是非常尤其优选的。

根据本发明方法的优选方式,通过如下制备的分散体(D)获得了良好的结果:将分散体(A)与分散体(B)混合,所述分散体(A)含有(a)、部分(c)和如果适合的(d),所述分散体(B)含有(b)和余量(c),其中本身也是固体状态的(b)预先以固体状态与胶溶剂(e)混合。

该方法有利地至少包括一个紧跟着阶段(E)的阶段(E’),其中对复合材料进行处理以调整其形态。该复合材料的形态通过材料颗粒的重均直径 D50 和/或平均长宽比(average aspect ratio)定义。术语“重均直径 D50”和“平均长宽比”在实施例的描述性部分中定义。

复合材料的形态可以进行调整,调整方式不局限于碾磨、分级(classification)或在碾磨后分级。

接着,本发明的另一主题是与现有技术的复合材料相比,具有大量的优点而没有其缺点的复合材料。

因此,本发明的主题还涉及含有如下物质的复合材料(M’),其由重均直径 D50 小于或等于 200 μm 的颗粒组成:

(a’)至少一种聚合物,

(b’)至少一种层状化合物,和

(c’)相对于干燥状态下的(a’)的重量为至少 0.02 重量%的至少一种表面活性剂。

根据本发明的复合材料优选为粉末形式。

因此,根据本发明的复合材料由重均直径 D_{50} 小于或等于 $200\ \mu\text{m}$ 的颗粒组成,优选小于或等于 $150\ \mu\text{m}$,尤其优选小于或等于 $100\ \mu\text{m}$,非常尤其优选小于或等于 $50\ \mu\text{m}$ 。

根据本发明的复合材料有利地由重均直径 D_{50} 大于或等于 $2\ \mu\text{m}$ 的颗粒组成,优选大于或等于 $5\ \mu\text{m}$,尤其优选大于或等于 $10\ \mu\text{m}$,非常尤其优选大于或等于 $20\ \mu\text{m}$ 。

聚合物 (a') 的性质相应于聚合物 (a) 的相同性质,无论优选的程度如何。

层状化合物 (b') 的性质相应于层状化合物 (b) 的相同性质,无论优选的程度如何。

表面活性剂 (d') 的性质相应于表面活性剂 (d) 的相同性质,无论优选的程度如何。

根据本发明的复合材料优选还含有 (e') 至少一种胶溶剂。胶溶剂 (e') 的性质相应于胶溶剂 (e) 的相同性质,无论优选的程度如何。

根据本发明的复合材料中表面活性剂的量以表面活性剂的重量占干燥状态下的聚合物重量%表示,其大于或等于 0.02% ,优选大于或等于 0.2% 并特别优选大于或等于 0.5% 。复合材料中的表面活性剂的量以表面活性剂的重量占干燥状态下的聚合物重量%表示,其优选小于或等于 4% ,特别优选小于或等于 2% ,非常特别优选小于或等于 1.5% 。

根据本发明的复合材料的其它成分的比例相同并相应于根据本发明的方法中使用的分散体 (D) 的成分的性质,无论优选的程度如何。

根据本发明的复合材料可以具有任意类型的结构。所述材料的结构优选为插入结构或页状剥落结构，尤其优选页状剥落结构。术语“插入结构”被理解为如下的结构：其中聚合物以有序的情况位于层状化合物的层之间，该化合物具有在层之间数个纳米的增加的并重复的距离，而术语“页状剥落结构”被理解为如下的结构：层状化合物的层无规分布于聚合物或聚合物的混合物中，且其特征为没有层状化合物的X-射线衍射峰特征。

根据本发明的复合材料有利地由平均长宽比小于或等于4的颗粒组成，优选小于或等于3，优选小于或等于1.5。

根据本发明的复合材料有利地通过根据本发明的方法获得。

本发明的主题还是用于加工根据本发明的复合材料的方法，其包括制备增塑溶胶的阶段(E'')。术语“增塑溶胶”被理解为至少一种聚合物在至少一种增塑剂中的胶体悬浮液，该悬浮液长时间相对稳定并且其主要性质为流变行为。

本发明的主题最后是用于加工复合材料的方法，其包括使聚合物材料的温度达到高于或等于其熔点或胶凝温度的阶段(E''')。

根据该包括阶段(E''')的加工方法的复合材料有利地与至少一种添加剂混合。

添加剂可以具有任意的化学性质。值得一提的是，添加剂的例子是稳定剂、润滑剂、加工助剂、填料、刚度调节剂、颜料和增塑剂。

本发明提供了可以容易获得具有页状剥落结构的复合材料，而不存在通过昂贵的试剂和/或用对给定聚合物专一的试剂对粘土进行预处

理阶段的缺点。向根据本发明的分散体添加胶溶剂通过后者低粘度的性质有利地改善了使分散体干燥的条件，而不会损害形成的增塑溶胶的粘度。本发明的该替换方式可以在大规模剥落时，在需要对工厂清洁前进行长时间的干燥操作。

本发明还可以获得具有有利性质的复合材料，例如改善的形态（颗粒的尺寸、长宽比）以及改善的流动（流动性）。

本发明还可以由所述的材料制备具有改善刚度的制品，随聚合物的分子量降低而刚度提高的制品。最后，本发明可以由所述材料制备具有有利的粘度性质的增塑溶胶，例如在低剪切率下具有较高的粘度。

以下的实施例用于阐述本发明，而不是限定其范围。

在以下实施例中使用的分析和测定按如下解释进行。

重均直径 D50 的测定

重均直径 D50 通过将根据 Standard ISO 1624 测定的残留在筛网上的材料的结果用线性内插法计算的得到，并且其与使得 50 重量%所测粉末的材料残留的筛网尺寸相对应。使用的筛网的网眼尺寸为 20、32、45、63、90、100、125、150 和 250 μm 。残留的材料直接在筛网上干燥。

平均长宽比的测定

下式定义了平均长宽比

$$\overline{F} = \frac{\sum_{i=1}^n F_i}{n}$$

其中 F_i 是颗粒 i 的长宽比，即颗粒 i 的最大尺寸与最小尺寸的比，

且 n 是颗粒 i 的数量。颗粒 i 的最大尺寸与最小尺寸在使用 Leo[®]DSM982 扫描显微镜，以 $600\times$ 的放大率通过电子显微获得的图像上测量得到。

通过光学显微镜进行分析

使用 Leitz[®]滑动切片机制备切片部分（厚度 $15\mu\text{m}$ ）。通过光学显微镜进行的分析在 $120\times$ — $240\times$ 的放大率下，在偏振/分析光中，使用来自 Reichert 的 Polyvar[®]显微镜进行。

通过电子显微镜进行分析

使用来自 Reichert 的 Supernova[®]装置制备切片部分（厚度 $15\mu\text{m}$ ）。

通过电子显微镜进行的分析在放大率为 $10000\times$ — $100000\times$ 下，使用来自 Siemens 的 Elmiskop102[®]装置进行。

K 值的测定

K 值根据标准 ISO 1628/2 测定。

刚度的测定

DMTS 刚度，即作为温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）函数的储能模量（MPa），通过使用 Gabo[®]DMTS 装置、Eplexor[®]500N 模型，根据张应力模式，在 20Hz 的频率下，在 20 — 150°C 下，以每分钟 2°C 的温度斜率进行测定。

冲击强度的测定

以焦耳（J）计的拉伸冲击强度在室温下根据标准 ISO 8256 测定。

蒙脱土在水中的分散体的粘度的测定

在 23°C 下，使用装配有间隔为 4.2mm 的 Z20 DIN Ti 几何形状转子的 Haake[®]RS1 流变仪测定粘度。

分散体（蒙脱土分散体和聚合物分散体的混合物）粘度的测定

在 23℃ 下，使用装配有 Spindle 1 转子的 Brookfield® RVD—E 粘度计测定粘度。粘度在转速为 1 转/分钟下测定。

增塑溶胶粘度的测定

粘度在 23℃ 下使用来自 Mettler Toledo 的具有 MS108 测定体的粘度计测定。

实施例 1（根据本发明）

1.1.蒙脱土分散体

首先将 6.30kg 软化水加入装有搅拌器的容器，然后，在温和搅拌下，逐渐加入 0.70kg 来自 Ika 的 IKOMONO NA-F WHITE 蒙脱土钠。接着，使用盖子将容器封闭并将混合物更剧烈地搅拌 5 分钟。获得的在水中的蒙脱土的分散体的颜色是不透明灰色且特别粘。

1.2.聚合物分散体

使用通过微悬浮聚合获得的氯乙烯均聚物且具有下述性质的水分散体。相对于水分散体的重量，固体含量为 47%。K 值为 72。乳化剂的量为 12g 十二烷基苯磺酸钠/kg 干燥状态下的聚合物。

1.3.混合并干燥

在温和搅拌下，向 29.79kg 聚合物分散体中加入 7kg 蒙脱土分散体。然后通过使用来自 Niro 的装配有直径为 120mm 的 FU11 涡轮机的 Minor P—6.3 干燥器在下述条件下通过雾化进行干燥。涡轮机的转速为 10500 rev/min。输入空气的温度为 178℃。排出空气的温度为 78℃。由此，获得了含有蒙脱土和氯乙烯均聚物的复合材料。获得的复合材料的重均直径 D50 按照上述方法测定为 38 μm，按照上述描述测定的平均长宽比为 1.25。

1.4.加工

将 100g 在 1.3 节中获得的复合材料加入 3g Ca/Zn 类型的热稳定剂

和 6g 丙烯酸类型的冲击增强剂中。将复合材料通过在 165℃下，在来自 Collin 的装配有直径为 150mm 的轧辊的辊式捏合机上混合来进行加工。在温度为 175℃下，在来自 Lafarge 的 30T 水压机上将纤维压缩为不透明的形式。

实施例 2（根据本发明）

2.1.蒙脱土悬浮液

蒙脱土悬浮液按照实施例 1 中所述制备。

2.2.聚合物分散体

使用通过微悬浮聚合获得的氯乙烯均聚物且具有下述性质的水分散体。相对于水分散体的重量，固体含量为 44%。K 值为 60。乳化剂的量为 12g 十二烷基苯磺酸钠/kg 干燥状态下的聚合物。

2.3.混合并干燥

在温和搅拌下，向 31.82kg 聚合物中加入 7kg 蒙脱土分散体。然后将混合物按照实施例 1 中所述的通过雾化进行干燥。由此，获得了含有蒙脱土和氯乙烯均聚物的复合材料。

2.4.加工

基于 2.3 中获得的复合材料的复合物按照实施例 1 中描述制备。

实施例 3（对比例）

除了不添加蒙脱土分散体以外，按照实施例 1 进行制备。

实施例 4（对比例）

除了在进行混合时，向干燥的聚合物中添加 7g 蒙脱土以外，按照实施例 3 进行制备。

实施例 5（实施例 1—4 获得的不透明物的评价）

5.1 通过光学显微镜、电子显微镜以及 X-射线衍射进行分析

在实施例 1 和 4（图 1 和 2）的不透明物上如上所述通过光学显微镜进行分析。这些分析显示实施例 1 的不透明物在 1mm^2 的面积上包括 21 个厚度大于或等于 $2\mu\text{m}$ 的团聚物，而对比例 4 的不透明物在相同的面积上包括 159 个团聚物。

在实施例 1 的不透明物上如上所述通过透射式电子显微镜进行分析（图 3）。该分析显示存在大量单独的蒙脱土薄层和一些薄的团聚物，这表明了层状填料大部分剥落。

在实施例 1 和 4 的不透明物上进行 X-射线衍射分析。对于实施例 1 的不透明物，蒙脱土原料特有的衍射峰并未检测到。对于对比例 4 的不透明物，检测到相应于蒙脱土原料的晶面间距为 1nm 的衍射峰。

这些不同的分析表明在实施例 1 中蒙脱土剥落，而在对比例 4 中蒙脱土并未剥落。

5.2.刚度的测定

如上所述评价实施例 1、2、3 和 4 的不透明物的刚度和冲击强度。结果在表 1 中示出。刚度也在图 4 中示出，其中纵坐标为储能模量（MPa），横坐标为温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）。曲线 1、2、3 和 4 对应于实施例 1、2、3 和 4 的不透明物。对这些曲线的分析显示实施例 1 和 2 具有比对比例 3 和 4 更大的刚度。已发现，虽然聚合物的分子量较小，但实施例 2 的不透明物的储能模量和冲击强度高于实施例 1 的不透明物，

表 1			
	温度 (℃)	储能模量 (MPa)	冲击强度 (J)
实施例 1	25	3050	152
	60	2370	N.M.
	85	1250	N.M.
实施例 2	25	3290	275
	60	2550	N.M.
	85	927	N.M.
实施例 3	25	2730	N.M.
	60	2100	N.M.
	85	1090	N.M.
实施例 4	25	2920	N.M.
	60	2260	N.M.
	85	1140	N.M.

N.M.=未测定

实施例 6（根据本发明）

6.1.蒙脱土分散体

蒙脱土分散体按照实施例 1 所述制备。获得的在水中的蒙脱土的分散体的颜色是不透明灰色的且特别粘，其粘度如上所述在斜度为 $2s^{-1}$ 下测定，为 42.5Pa.s。

6.2.聚合物分散体

使用通过微悬浮聚合获得的氯乙烯均聚物且具有下述性质的水分散体。相对于水分散体的重量，固体含量为 41.3%。K 值为 70。对于每 kg 干燥状态下的聚合物，乳化剂的量为 6.3g 月桂基硫酸钠和 7.5g 肉豆蔻酸铵。

6.3.混合并干燥

在温和搅拌下，向 33.90kg 聚合物分散体中加入 7kg 蒙脱土分散体。获得的分散体的粘度如上所述地测定，为 7.26Pa.s。然后通过使用来自 Niro 的装配有直径为 120mm 的 FU11 涡轮机的 Minor P-6.3 干燥器在下述条件下通过雾化进行干燥。涡轮机的转速为 10500 rev/min。输入空气的温度为 190℃。排出空气的温度为 73℃。由此，获得了含有蒙脱土和氯乙烯均聚物的复合材料。

6.4.加工

在下述条件下，使用来自 VMA - Getzmann GmbH Verfahrenstechnik 的 Dispermat®混合器将 100g 在 6.3.节中获得的复合材料与 150g 对苯二甲酸二异壬酯混合以制备增塑溶胶。旋转速度为 2000 rev/min。温度为 23℃。混合时间为 5 分钟。在真空中脱去混合物中存在的氧后，将增塑溶胶静置 2 小时。

实施例 7（对比例）

除了不加入蒙脱土分散体以外，如实施例 6 中进行制备。

实施例 8（实施例 6 和 7 中制备的增塑溶胶的评价）

如上所述评价实施例 6 和 7 的增塑溶胶的粘度。测定周期设定为剪切速率为从 5 到 700s⁻¹，然后为从 700 到 5s⁻¹。评价在图 5 中示出，其中粘度（Pa.s）为纵坐标，剪切速率为横坐标（s⁻¹）。曲线 6 和 7 对应于实施例 6 和 7 的增塑溶胶。对这些曲线的分析显示实施例 6 的增塑溶胶的粘度高于实施例 7 的粘度。此外，实施例 6 的增塑溶胶具有假塑性，特征在于，在低剪切速率下，不论是提高剪切速率，还是降低剪切速率，其粘度均增加。

实施例 9-11（对比例）

如实施例 1 中所述制备蒙脱土分散体和聚合物分散体。

混合和凝结

在温和搅拌下，向 298g 聚合物分散体中加入 70g 蒙脱土悬浮液。然后通过添加硫酸镁水溶液（0.1N）将混合物凝结。该操作使得混合物在搅拌器的周围凝结形成（setting）固体（实施例 9）。第二凝结测试（实施例 10）在同样的条件下进行，但进行剧烈的搅拌。其获得了同样的结果。第三测试（实施例 11）使用氯化钙水溶液进行。其获得了同样的结果。从这些凝结中得到的产物由于其形态使得处理和干燥非常困难，因此不作进一步评价。

实施例 12（根据本发明）

12.1.Laponite®RDS 粘土的分散体

首先将 6.30kg 软化水加入装有搅拌器的容器，粘土含有焦磷酸四钠，相对于干燥状态下的粘土重量，无水焦磷酸四钠的比例为 8.24 重量%。然后在温和的搅拌下，逐渐加入 0.70kg 来自 Rockwood 的合成粘土 Laponite®RDS。接着，使用盖子将容器封闭并更剧烈地搅拌 5 分钟。所得在水中的 Laponite®粘土的分散体是透明的且不是很粘。

12.2.聚合物分散体

如实施例 6 中所述制备聚合物水分散体。

12.3.混合并干燥

在温和搅拌下，向 33.90kg 聚合物分散体中加入 7kg 蒙脱土分散体。然后通过使用来自 Niro 的装配有直径为 120mm 的 FU11 涡轮机的 Minor P-6.3 干燥器在下述条件下通过雾化进行干燥。涡轮机的转速为 10500 rev/min。输入空气的温度为 190℃。排出空气的温度为 73℃。由此，获得了含有 Laponite®粘土和氯乙烯均聚物的复合材料。

12.4.加工

在下述条件下，使用来自 VMA - Getzmann GmbH Verfahrenstechnik 的 Dispermat® 混合器将 100g 在 12.3.节中获得的复合

材料与 150g 对苯二甲酸二异壬酯混合以制备增塑溶胶。旋转速度为 2000 rev/min。温度为 23℃。混合时间为 5 分钟。在真空中脱去混合物中存在的氧后，将增塑溶胶静置 2 小时。

实施例 13（根据本发明）

13.1.添加有焦磷酸四钠的蒙脱土分散体

首先，使用玻璃棒在烧杯中，按照相对每 kg IKOMONT NA-F WHITE 蒙脱土钠粉末添加 4g 无水焦磷酸四钠粉末的比例进行混合。将 6.3kg 软化水全部加入装有搅拌器的容器，然后，在温和的搅拌下，逐渐加入 70.3g 蒙脱土/焦磷酸盐混合物。接着，使用盖子将容器封闭并更剧烈地搅拌 5 分钟。

获得的在水中的蒙脱土的分散体的颜色是不透明灰色的且并不是非常粘，其粘度如上所述在斜度为 2s^{-1} 下测定，为 9.2Pa.s，即明显要比实施例 6 的情况中的低。

13.2.聚合物分散体

如实施例 6 中所述制备聚合物水分散体。

13.3.混合并干燥

在温和搅拌下，向 33.90kg 聚合物分散体中加入 7kg 蒙脱土分散体。获得的分散体的粘度如上测定，为 0.41Pa.s；即显著低于实施例 6 的情况。然后通过使用来自 Niro 的装配有直径为 120mm 的 FU11 涡轮机的 Minor P-6.3 干燥器在下述条件下通过雾化进行干燥。涡轮机的转速为 10500 rev/min。输入空气的温度为 190℃。排出空气的温度为 73℃。由此，获得了含有蒙脱土和氯乙烯均聚物的复合材料。

13.4.加工

在下述条件下，使用来自 VMA - Getzmann GmbH Verfahrenstechnik 的 Dispermat® 混合器将 100g 在 12.3.节中获得的复合

材料与 150g 对苯二甲酸二异壬酯混合以制备增塑溶胶。旋转速度为 2000 rev/min。温度为 23℃。混合时间为 5 分钟。在真空中脱去混合物中存在的氧后，将增塑溶胶静置 2 小时。

实施例 14（实施例 12 和 13 中制备的增塑溶胶的评价）

如上所述评价实施例 12 和 13 增塑溶胶的粘度。测定周期设定为剪切速率为从 5 到 700s⁻¹，然后从 700 到 5s⁻¹。评价在图 6 中示出，其中粘度（Pa.s）为纵坐标，剪切速率为横坐标（s⁻¹）。曲线 12 和 13 对应于实施例 12 和 13 的增塑溶胶。对这些曲线的分析显示实施例 12 和 13 的增塑溶胶的粘度相近于实施例 6 的增塑溶胶的粘度。还可以观察到，尽管在实施例 13 的干燥前的分散体的粘度显著低于实施例 6 的粘度，但获得的增塑溶胶的粘度是相近的。此外，实施例 12 和 13 的增塑溶胶恰好类似于实施例 6，具有假塑性，其特征在于在低剪切速率下，不论是提高剪切速率，还是降低剪切速率，其粘度均增加。

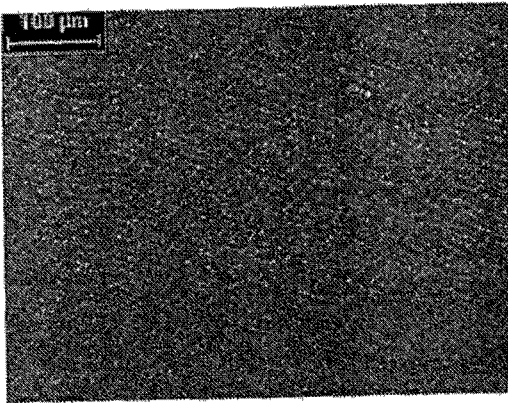


图1

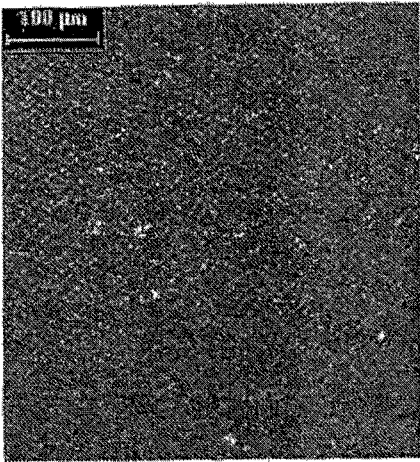


图2

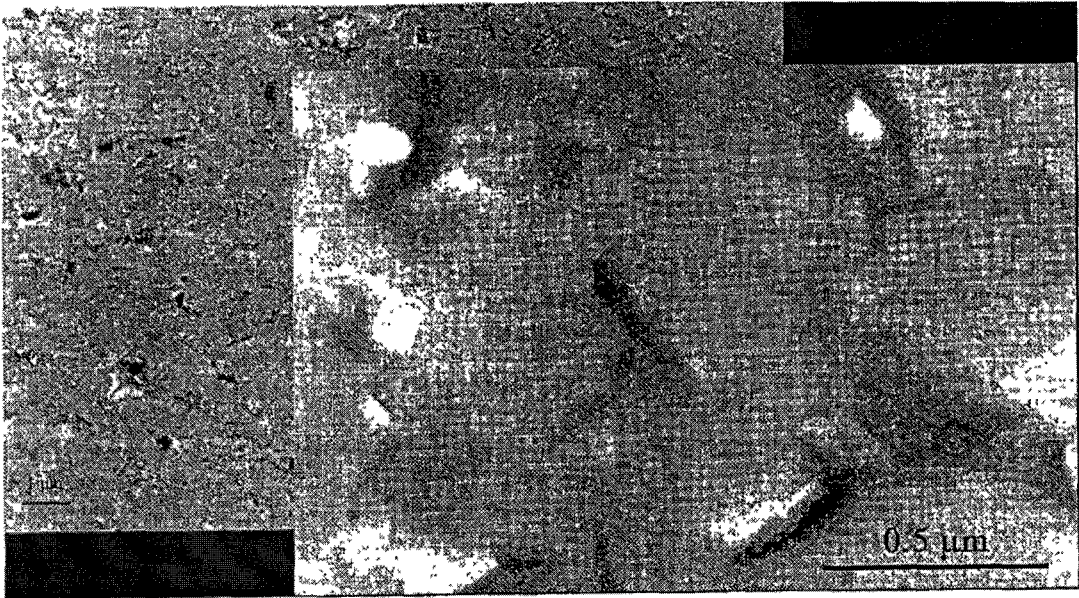


图3

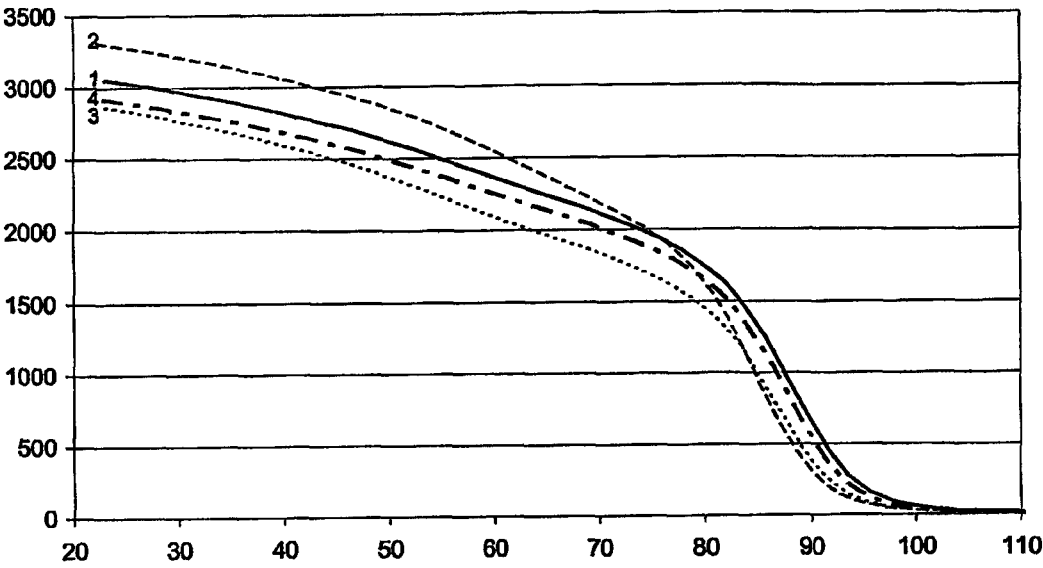


图4

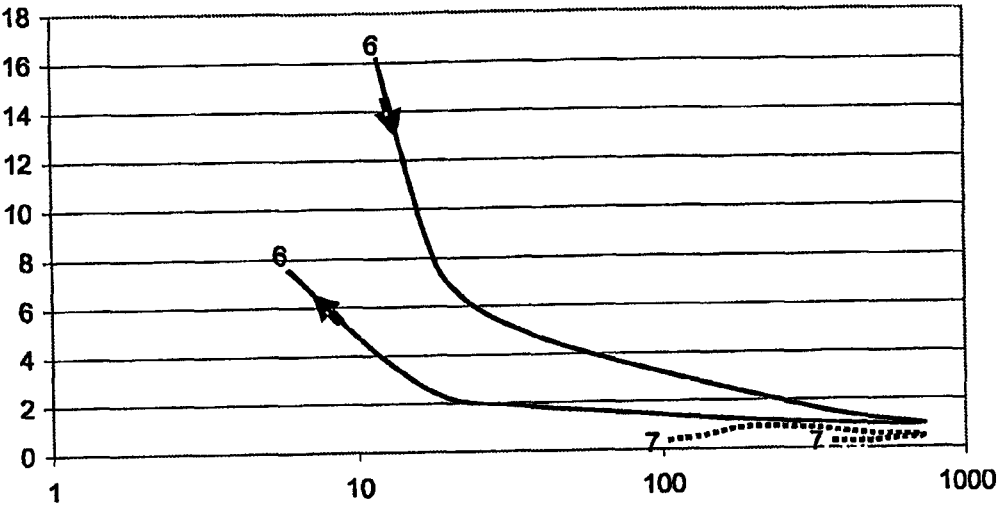


图5

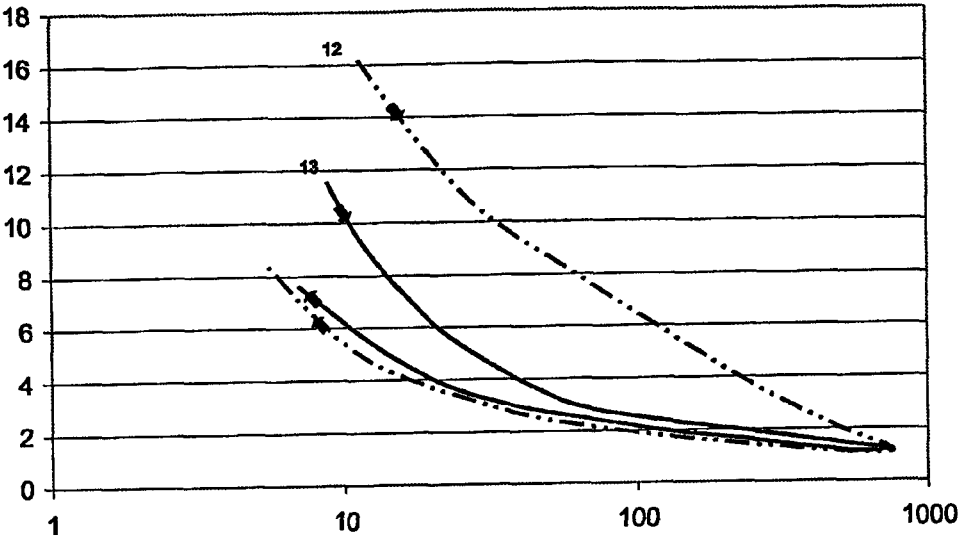


图6