



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93119078.9

[51]Int.Cl⁵

C08F214 / 06

[43]公开日 1994 年 6 月 1 日

[22]申请日 93.9.14

[30]优先权

[32]92.9.14 [33]NO[31]923561

[71]申请人 挪威海德罗公司

地址 挪威奥斯陆

[72]发明人 M·隆德查斯特

J·O·劳安达尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

说明书页数:

附图页数:

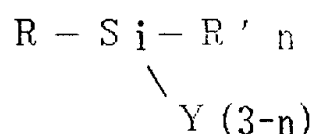
[54]发明名称 制备含硅烷交联PVC共聚物的方法

[57]摘要

制备热稳定交联 PVC 共聚物的方法，其中交联是在水汽存在下和在聚合物加工之后进行的，它使用了氯乙烯和 0.05—10 重量%的含乙烯基的烷氧基硅烷化合物的共聚物。甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷或甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷优选用作共聚单体。进行交联不受交联剂的类型限制。可使用缩合催化剂以及阻聚剂以防止太早交联。

权利要求书

1. 制备热稳定交联PVC共聚物的方法，其中交联是在水汽存在下和在加工聚合物之后进行的，其特征在于使用了氯乙烯和0.05—1.0重量%的以下通式的含有乙烯基的烷氧基硅烷化合物的共聚物：



式中

R = 甲基丙烯酰氧基丙基或丙烯酰氧基丙基官能团

R' = 自由选择非水解的基团

Y = 可被水解的基团，n = 0, 1 或 2，例如 -OCH₃，
-OC₂H₅，-OC₃H₇，-OC₂H₄OCH₃，-OC₄H₉。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于它使用了0.1—4重量%含乙烯基烷氧基硅烷。

3. 根据权利要求1的方法，其特征在于它使用了甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷。

4. 根据权利要求1的方法，其特征在于它使用了由乳液，微乳液或悬浮聚合反应制得的共聚物。

5. 根据权利要求1的方法，其特征在于硅烷是在几次给料时加

入的或在聚合过程中连续加入的。

6. 根据权利要求1的方法，其特征在于交联是在0-10重量%稳定剂，尤其Ca/Zn, Ba/Zn, Sn 或Pb 稳定剂存在下进行的。

7. 根据权利要求1的方法，其特征在于它加入了缩合催化剂以便交联硅烷醇基团。

8. 根据权利要求1的方法，其特征在于它使用了0-5重量%的阻聚剂，尤其是二聚硅烷类，烷基硅烷类，巯基硅烷或二硫化物。

9. 热稳定交联共聚物，其特征在于它包括30-98重量%的氯乙烯和含乙烯基的烷氧基硅烷化合物的共聚物，0-70重量%增塑剂，0-10重量%稳定剂，0-3重量%润滑剂，0-5重量%阻聚剂和0-15重量%填料。

10. 根据权利要求9的共聚物，其特征在于该共聚物包括0.05-10重量%含有乙烯基的烷氧基硅烷。

11. 根据权利要求9的共聚物，其特征在于使用了甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷或甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷。

12. 根据权利要求9的共聚物，其特征在于它还包括0-30%重量%PVC 均聚物，丁腈橡胶，氯丁二烯橡胶，ABS, PVAC或PC。

说明书

制备含硅烷交联 P V C 共聚物的方法

本发明涉及热稳定交联 P V C 共聚物的制备。该共聚物包括带有可水解取代基的共聚单体。这种取代基是可水解烷氧基硅烷中的一种，而从现在开始称为硅烷基团。

在文献中已描述了几种制备交联 P V C 的方法，但是这些方法中没有几个在今天是以工业规模使用的。辐射是最多用于交联 P V C 的一种技术。其它方法是以例如多官能团的增塑剂为基础，该增塑剂是通过自由基引发剂来活化的。此外，被保护的多异氰酸酯可用作交联剂，而不同的多官能团硫醇也可得到交联 P V C。

这些体系的一些缺点是：产品的热稳定性通常非常弱，降解引起变色，脆性增大以及太快的交联还对产品的形成能力和它们的外观有影响。

近来在专利文献中描述了一些方法，其中以双官能团硅烷用作交联剂（DE 3 7 1 9 1 5 1，JP 5 5 1 5 1 0 4 9，NO 1 6 6 1 8 9）。这些方法与以上所述的方法的区别在于加工和交联是分开的。双官能团硅烷交联剂加入到化合物中。在加工过程中和在高温（140 - 190 °C）下交联剂与聚合物反应，而硅烷基团保持不变。产品成形后，水/蒸汽处理的结果是硅烷基团被水解和交联。这种技术比那些交联是在加工过程中发生的技术具有明显的优点，因为该工艺方法比

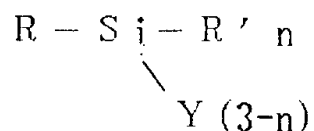
较好控制而且可确定交联时间。

但是这些方法也有它们的局限性。当按照在 D E 3 7 1 9 1 5 1 中所描述的那样使用 γ - 巯基丙基硅烷作为交联剂时，需要铅稳定剂以得到交联。这是环境方面的明显缺点。在这篇专利中为了得到充分交联，使用了 6 小时的时间。这是不现实的长时间，而且工业生产上不合算。此外，存在一种事实：形成了黄色配合物，该配合物使得产品具有这种颜色。产品本身的这种颜色使得制成品具有所要求的颜色变得困难。

然而在那威专利申请 No. 9 1 2 3 4 1 中描述了如何通过加入低分子量环氧树脂防止产生黄色。代替巯基硅烷使用氨基硅烷，以避免塑料的着色问题是可能的。另外，使用氨基硅烷作为交联剂，加工和交联是分开进行的。然而，弱点是胺类对 P V C 的热稳定性有负影响。

本发明的目的是制备具有良好热稳定性和本身不带颜色的交联产品。另一个目的是制备不添加某些种类稳定剂的产品。在温和的条件下制备产品和用很短的交联时间就能获得良好的静止稳定性也是重要的。还有一个目的是减少化学药品的使用和避免有毒化学药品的使用。

本发明这些和其它目的是按照以下所述的方法而实现的，并用所附权利要求确定本发明的特征和定义本发明。本发明涉及交联的含卤素聚合物的制备，它是通过 V C M 和含乙烯基的烷氧基硅烷化合物的共聚合得到。优选使用 0.05 - 10 重量% 的以下通式的含乙烯基的烷氧基硅烷化合物：



这里，R = 甲基丙烯酰氧基丙基或丙烯酰氧基丙基官能团

R' = 自由选择的不能水解的基

Y = 可水解的基团，n = 0, 1 或 2 例如 $-OCH_3$,

$-OC_2H_5$, $-OC_3H_7$, $-OC_2H_4OCH_3$, $-OC_4H_9$

优选使用 0.1 - 4 重量% 硅烷。优选使用甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷或甲基丙烯酰氧基三乙氧基硅烷。聚合反应可通过悬浮、微悬浮或乳液聚合来进行。优选在给料时加入或在聚合过程中连续加入硅烷。交联可在 0 - 10 重量% 的稳定剂（例如Ca/Zn, Ba/Zn, Sn 或Pb 稳定剂）存在下进行。为了使硅醇基团交联还可加入缩合催化剂，并最后加入阻聚剂以防止太早交联。

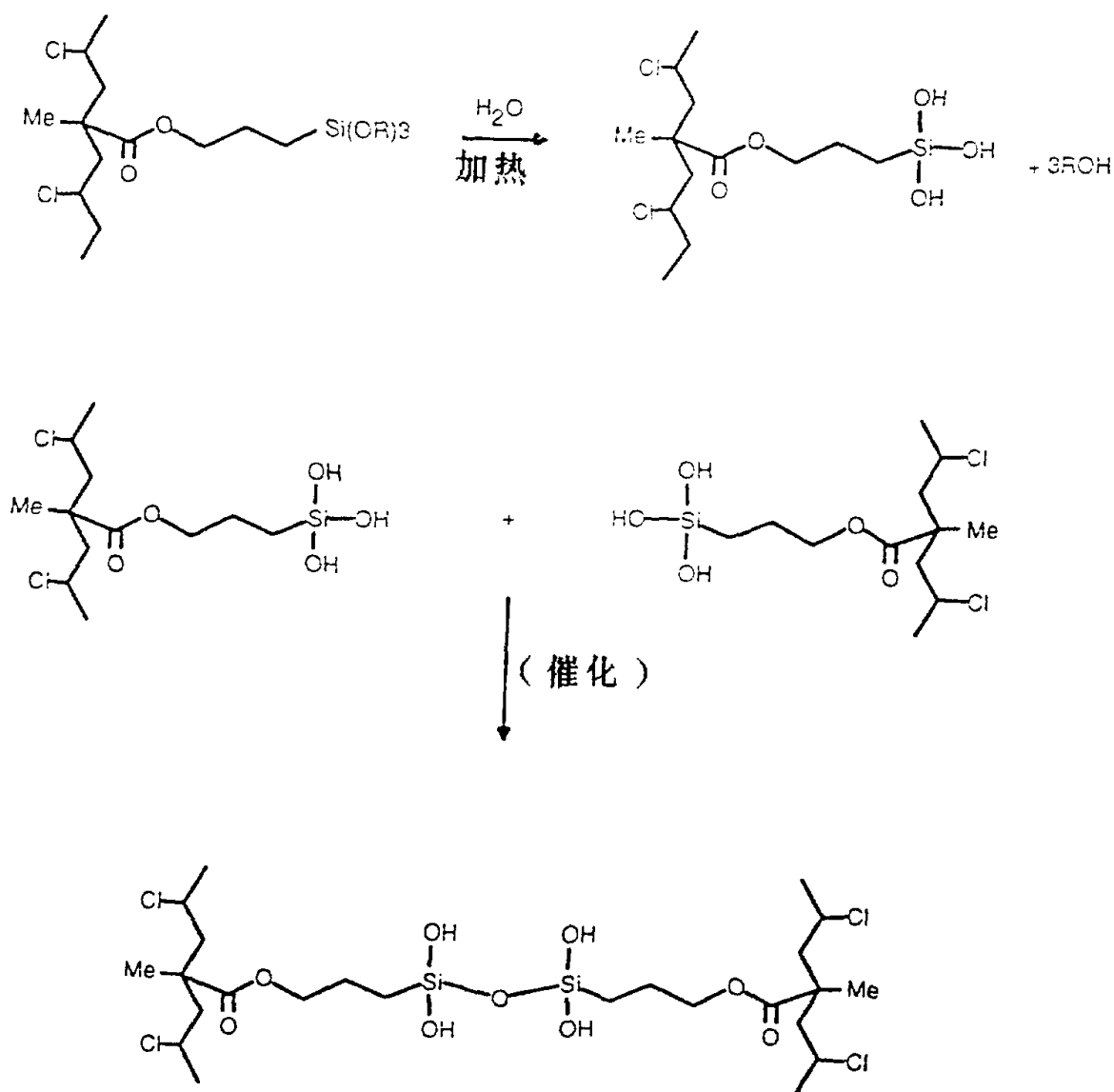
本发明还包括热稳定的交联共聚物，其中包含有 30 - 98 重量% 氯乙烯和含乙烯基的烷氧基硅烷化合物，0 - 70 重量% 增塑剂，0 - 10 重量% 稳定剂，0 - 3 重量% 润滑剂，0 - 5 重量% 阻聚剂和 0 - 15 重量% 填料。

为了改变交联度，该共聚物还可与 PVC 均聚物或其它聚合物如丁腈橡胶，氯丁橡胶，ABS（丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯），PVAC（聚丙烯酸乙酯）和 PC（聚碳酸酯）混合。这些物质的加入使产品具有新的性能，如对化学药品或气体的低渗透性，还提高了强度和柔软性。

为了获得稳定的悬浮液/乳液，优选在聚合约 30 分钟后加入硅烷共聚单体。在与 VCM 共聚合时，出于有利于动力学的理由，硅烷共聚单体主要以连续加料的方式加入到反应器中。硅烷共聚单体消耗很快，并且在单体相中浓度将降低。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者都可使用，只要共聚合因子 γ_1 和 γ_2 使得丙烯酸酯在单体相中没有被

浓缩。硅烷基团的稳定性取决于 P H 值，因而，聚合体系被缓冲后使 P H 不低于 6 . 5 是有利的。碳酸氢钠（水溶液）用作缓冲液。进行缓冲也是为了防止在加工设备中的腐蚀问题。

以下表明了如何通过最初水解烷氧基硅烷以形成活性硅烷醇，使含硅烷的共聚物分两步被交联。在该反应之后，接着使来自不同聚合物分子的两硅烷醇基团缩合并释放出水：



剩余的硅烷醇基团将能够继续反应并增强网状结构。

对于硅烷醇基团的交联，使用控制量的缩合催化剂是有利的。它们是以 0 - 2 重量% 的量加入的。已知硅烷醇缩合催化剂的例子是锡，铁，铅和钴的羧酸盐。不同的有机锡化合物可以有已知的如二月桂酸二丁基锡，二月桂酸二辛基锡，二硫醇二丁基锡，乙酸锡，环烷酸铅，不同的烷基胺类，不同的无机酸 / 碱，有机酸（如甲苯磺酸，乙酸）以及不同的饱和脂肪酸。有机锡稳定剂是非常有效的而且最多地用来交联烷氧基硅烷类。已知的铅和锡缩合催化剂带来的不希望有的额外影响是在加工过程中产生交联。

为了防止太早交联以及扩大和改进聚合物中的网状结构，可加入不同的化合物。这些化合物的例子是选自双（3 - 三乙氧基丙基）二硫化物，结构式为 $(RO)_3 Si - R' - Si(OR)_3$ （其中 R' 是 $C_4 - C_{18}$ ）的二聚硅烷类，结构式为 $R'' Si(OR)_3$ （其中 R'' 是具有 $C_4 - C_{18}$ 链长的烷基和 $R =$ 乙基，甲基或丙基）的烷基硅烷，它们都对交联有抑制作用。结构式为 $HS - R - Si(OR')_3$ （其中 $R =$ 丙基， $R' =$ 甲氧基，乙氧基或甲氧基乙氧基）的巯基硅烷也是有效的。

阻聚剂的实际加入量是 0 - 5 %（以 PVC 共聚物的量为基础）。对于铅用作稳定剂的情况，阻聚剂的加入尤其是有效的。

本发明将通过以下实施例来说明。对于所有的样品进行了如下分析：

凝胶含量

凝胶含量是以不溶于 THF（四氢呋喃）中的交联 PVC 的份数给出的。它是通过在室温下在 THF 中萃取 2 4 小时而将薄片暴露在蒸汽中进行测试的。

应力松弛

薄片中的交联程度还可通过在动态分光计 (Rheometrics R D S 7 7 0 0) 中的应力松弛实验来评价。薄片 (厚 0 . 5 mm) 在 170℃ 滚压 5 分钟之后, 以及在 1 2 0 ℃ 的高压釜中蒸汽处理之后, 测试应力松弛。

所给数值是 S - P V C 的应力松弛模量在 3 0 % 恒形变下测得的最初值和 1 0 0 秒之后值之间的比值 (对于 E - P V C 是 8 % 的恒形变) 。结果以百分数给出, 该值越高, 在材料中存在的交联点越多。薄片的基础数值是在 1 0 - 1 5 % 的区域, 这是因为所谓的物理网络连接点 (微晶) 的缘故。

热稳定性

热稳定性 / 静止稳定性是按照在 2 0 0 ℃ 下刚果红稳定性 (ISO R 1 8 2) 测定的。在此试验中精心地切好 5 g 薄片, 并放入试管 (放入 2 0 0 ℃ 油浴中) 中。稳定性是以直到试管中指示色表明有 HCl 释放出来为止时的时间 (分) 来表示。

实施例 1

按照表 1 所示的组合物制得四种不同的化合物。化合物 E 3 和 E 4 是使用了 V C M 和 0 . 5 mol % (2 重量 %) 甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷 (来自 Degussa 的 Si 2 2 3) 的乳液共聚物, 而 E 1 和 E 2 是根据相同配方进行聚合得到的氯乙烯均聚物。

将所有的成分混合并将糊状物涂敷在离型纸上。该糊状物在 2 0 0 ℃ 的韦勒 - 马蒂斯炉中胶凝化达 5 分钟。测量不溶于 T H F 中凝胶含量 (以 % 表示) , 然后在用蒸汽处理 3 0 分钟前后测量在 1 5 0 ℃ 下的松弛 (以 % 表示) 。结果示于下表:

表 1 .

化合物	E 1	E 2	E 3	E 4
均聚物	100	100	-	-
共聚物, VCM:Si223=100:2	-	-	100	100
邻苯二甲酸二异壬酯 (稳定剂)	60	60	60	60
铅稳定剂 (Irgastab TK262 GV) ¹	1.5	-	1.5	-
Ba/Zn 稳定剂 (Lancromark LZ616) ²	-	2	-	2
ESO (环氧大豆油)	-	3	-	3
DBTL (月桂酸二丁基铅)	-	0.2	-	0.2
结果	E 1	E 2	E 3	E 4
蒸汽处理前 T H F 中凝胶, 2 4 h (%)	0	0	63.0	0
应力松弛 (%) :	49.6	49.7	61.8	55.7
蒸汽处理后 T H F 中凝胶, 2 4 h (%) :	0	0	64.3	76.6
应力松弛 (%) :	49.0	49.7	60.1	64.6

¹ = 供自Ciba Geigy

² = 供自Harcros

结果清楚地表明, 当存在铅稳定剂时 (它也催化硅烷的交联), 可得到高度交联, 交联度是以凝胶% (通过在 T H F 中萃取) 表示的。

实施例 2

相应的应力松弛和凝胶的测试是对两种通过悬浮聚合方法制得的对比 PVC 均聚物 S 1 和 S 2 进行的。首先使用 Ca/Zn 稳定剂，其次使用铅稳定剂。还使用 0.4 重量% 甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷 (Si 2 2 3 fra Degussa) 制备了两种化合物 S 3 和 S 4。

在 170 °C 下滚压薄片，5 分钟后取出试样。滚压 5 分钟的薄片试样在 120 °C 用蒸汽处理 30 分钟。在 170 °C 下在流变仪上对薄片进行分析。化合物和结果示于表 2。

表 2 .

化合物	S 1	S 2	S 3	S 4
均聚物	100	100	-	-
共聚物, VCM:Si223=100:0.4	-	-	100	100
Reomol LTM ³	50	50	50	50
Sj φ hesten FF ⁴	10	10	10	10
润滑剂 ⁵	2	2	2	2
Allied AC316 ⁶	0.4	0.4	0.4	0.4
Ca/Zn 稳定剂MC-KA-3 ⁷	6	-	6	6
Interstab. 3655 ⁸	-	1.5	-	-
Interstab. 3104 ⁹	-	2	-	-
DBTL Masterbatch ¹⁰	1.5	1.5	-	-
DBTL	-	-	-	0.4
结果	S 1	S 2	S 3	S 4
蒸汽处理前:	0	0	0	凝胶
THF 中凝胶, 24 h (%) :				
应力松弛 (%) :	14.9	10.8	13.0	27.7
蒸汽处理后:	0	0	0	52.0
THF 中凝胶, 24 h (%)				

³ = trimellitat 增塑剂 (Ciba Geigy)

⁴ = 填料 CaCO₃ (Malmo Krita)

⁵ = (Rhom & Haas)

⁶ = 润滑剂 (Allied Chemicals)

⁷ = (Berlocker)

⁸ = (Akzo) 铅稳定剂

⁹ = (Akzo) 铅稳定剂

¹⁰ = 月桂酸二丁基锡母料, 4.5% 活性DBTL

从这些结果可以清楚地看出, 当硅烷共聚单体不存在时, 在THF中没有得到凝胶。这表明在聚合物中没有发生交联。这是以普通均聚物的预想到的性能为依据的。S 3 - S 4 的结果进一步表明, 0.1 mol% (0.4 重量%) 的范围内的硅烷含量太少, 因为交联度低。

从表中可以看出, 滚压共聚物的实验是以Ca/Zn 稳定剂为基础的。分离实验是在没有/有DBTL和DBTL Masterbatch (含有4.5% DBTL) 作为缩合催化剂的情况下进行的。结果清楚地表明, DBTL对硅烷交联具有强烈的催化效果。

可以发现, 使用DBTL Masterbatch 技术控制最理想的交联是最实用的。使用纯DBTL 稳定剂, 甚至很少量, 在高温下在加工过程中就能得到太早和太刚性的交联。因而在前面的实施例中仅使用了DBTL Masterbatch 技术。

实施例 3

使用共聚物进行相应于实施例 2 的实验, 但是使用了较高含量的甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷 (0.5 mol%)。化合物和结果示于表 3。

表 3 .

化合物，共聚物	S 5	S 6	S 7
共聚物，VCM:Si223=100:2	100	100	100
Reomol LTM	50	50	50
Sj φ hesten FF	10	10	10
润滑剂	2	2	2
Allied AC316	0.4	0.4	0.4
Ca/Zn 稳定剂MC-KA-3	6	6	6
DBTL	-	0.4	-
DBTL Masterbatch m/4.5% DBTL	-	-	1.5
结果，共聚物	S 5	S 6	S 7
蒸汽处理前：			
THF 中凝胶，（%）：	0	60	0
应力松弛（%）：	14.2	34.8	18.3
蒸汽处理后：			
THF 中凝胶，（%）：	凝胶	71.2	46.3
应力松弛（%）：	22.0	45.7	32.4

从表中可看出，DBTL 的交联效果更强烈。实验 S 7 中 DBTL Masterbatch 技术的使用也表现出良好的交联效果。S 7 的刚果红（Congo-Red）值（蒸汽处理前）被测得为 > 150 分钟。

实施例 4

进行相应于前面实施例的实验，但是使用了含有 0.25 mol% (1 重量%) 甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷的共聚物和铅稳定剂。

表 4 .

化合物	S 8	S 9	S 1 0
共聚物, VCM:Si223=100:1	100	100	100
Reomol LTM	50	50	50
Sjϕ hesten FF	10	10	10
润滑剂	2	2	2
Allied AC316	0.4	0.4	0.4
Interstab. 3655	3.0	3.0	1.5
Interstab. 3104	2.5	2.5	2.0
DBTL Masterbatch	-	1.5	1.5
Merkaptosilane (Dynasytan 3201) ¹¹	-	-	1.8
结果	S 8	S 9	S 1 0
蒸汽处理前:			
THF 中凝胶 (%) :	凝胶	凝胶	0
应力松弛 (%) :	27.6	33.6	14.4
蒸汽处理后:			
THF 中凝胶 (%) :	74.0	76.0	84.0
应力松弛 (%) :	39.9	49.8	27.9

¹¹ = (Huls)

蒸汽处理前 S 9 的刚果红测试：> 1 4 5

结果表明，铅稳定剂对硅烷缩合反应具有催化效果。甚至没有 Masterbatch (S 8) 也得到了高度交联，而在实验 S 1 0 中表明了多少有效的巯基硅烷可用来防止太早的交联。使用环氧丙醇 (glysdoxsy) 三乙氧基硅烷和双 (3 - 三乙氧丙基) 二硫化物也观察到同样效果。

S 1 0 (加入了巯基硅烷) 的应力松弛测试结果似乎不太高。然而，从蒸汽处理后的重量 % 凝胶和 % 应力松弛观察到的数据可以从理论上得到解释。巯基硅烷防止太早交联，但同时形成更完全的交联聚合物网状结构，因为三乙氧基硅烷基团将加成到硅烷基团 (在聚合物分子上) 上。这样得到高度的凝胶 (不溶于 T H F) ，同时，该网状结构是柔性的和非常结实的。必须说明，在 S 1 0 中比在 S 8 和 S 9 中加入更低的铅稳定剂。然而，这对结果的影响是微不足道的。

实施例 5

在本实施例中，使用了氯乙烯和 0 . 2 5 mol % S i 2 2 3 的共聚物。对两种试样在 1 6 0 ° C 和 1 7 0 ° C 下进行滚压实验，滚压时间为 3 分钟。最后一个试样在 1 7 0 ° C 滚压 5 分钟。

表 5 .

化合物	S 1 1	S 1 2	S 1 3
滚压时间	3 min.	3 min.	5 min.
滚压温度, °C	160	170	170
共聚物, VCM:Si223=100:1	100	100	100
Reomol LTM	50	50	50
Sj φ hesten FF	10	10	10
润滑剂	2	2	2
Allied AC316	0.4	0.4	0.4
Ca/Zn 稳定剂MC-KA-3	6	6	6
DBTL Masterbatch	1.5	1.5	1.5
Dimer silane Si266 ¹²	-	-	3.0
结果	S 1 1	S 1 2	S 1 3
蒸汽处理前:			
THF 中凝胶 (%) :	0	0	0
应力松弛 (%)	27.1	22.9	20.2
蒸汽处理后:			
THF 中凝胶 (%)	64.0	60.0	50.0
应力松弛 (%) :	41.0	39.0	36.8

¹² = (Degussa)

正如预期的那样，结果相对来说是类似的。在实验 S 1 3 表示了双（3-三乙氧基硅基丙基）二硫化物的抑制效果。Si 2 6 6 优选以较少的量被加入并仍具有抑制效果。

实施例 6

使用与在前面实施例中相同的共聚物进行实验。使用了铅稳定剂，邻苯二甲酸二辛酯（DOP）（作为增塑剂）和填料（Myanitt）。化合物和结果示于表 6。

表 6 .

化合物	S 1 4	S 1 5
共聚物, VCM:Si223=100:1	100	100
DOP	56	56
Myanitt ¹³	5	5
润滑剂	2	2
Allied AC316	0.4	0.4
Interstab. 3655	5	5
Interstab. 3104	3	3
DBTL Masterbatch	1.5	1.5
Mercaptosilane (Dynasytan 3201)	-	2.5
结果	S 1 4	S 1 5
蒸汽处理前:		
THF 中凝胶 (%) :	凝胶	0
应力松弛 (%) :	40.8	25.7
蒸汽处理后:		
THF 中凝胶 (%) :	73.0	89.0
应力松弛 (%) :	47.3	49.1

¹³ = 填料 (Ernstrom Mineral AB)

使用化合物 S 1 4 和 S 1 5 的实验表明了铅稳定的配方对于硅烷交联的效果和巯基硅烷所具有的防止在该体系中过早交联的有效抑制

效果。

实施例 7

进行了其中甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(Fluka)用作与VCM进行共聚的单体的实验。因为甲氧基一般比乙氧基具有更高的活性，可以预见较高的反应活性。进行了不使用缩合催化剂的实验。该材料在170℃滚压5分钟。

表 7 .

化合物	S 1 6
共聚物，VCM:Silane=100:1	1 0 0
Rheomol LTM	5 0
Sj φ hesten FF	1 0
润滑剂	2
Allied AC316	0 . 4
Ca/Zn 稳定剂MC-KA-3	6
结果	S 1 6
蒸汽处理前：	
THF中凝胶，24h(%)：	0
应力松弛(%)：	1 6 . 0
蒸汽处理后：	
THF中凝胶，24h(%)：	6 2
应力松弛(%)：	4 4 . 8

几个列出的实施例都表明，在铅稳定的化合物中，在加工过程中有必要防止太早交联。这可通过缩合催化剂的引入用量和引入时间和/或阻聚剂的加入来控制。

根据本发明，可以发现通过引入作为共聚单体的硅烷使含卤素聚合物交联的方法。这样在共聚合过程中引入了含有硅烷官能团的共聚单体，它们进行分子间交联。

在新体系中，可优选在温和的条件（即较短的时间和较低的温度）下加工该共聚物。这再次使得静止稳定性提高了并因此延长了产品的整个寿命，而且强度和光洁度保持较长时间。

根据本方法，通过在加工完成之后用水催化将可使交联与加工分开进行，而且如果需要，可进一步通过加入阻聚剂（防止太早交联）来控制交联。得到了不溶于T H F的聚合物，它与所使用的稳定剂的类型无关。