



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105229037 B

(45)授权公告日 2020.02.21

(21)申请号 201380074418.0

A·施蒂内克 H·施图尔姆

(22)申请日 2013.02.11

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(65)同一申请的已公布的文献号

利商标事务所 11038

申请公布号 CN 105229037 A

代理人 陈晰

(43)申请公布日 2016.01.06

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 2/22(2006.01)

2015.09.09

C08F 265/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08L 51/00(2006.01)

PCT/EP2013/052655 2013.02.11

(87)PCT国际申请的公布数据

(56)对比文件

W02014/121850 DE 2014.08.14

US 2009/0143547 A1, 2009.06.04,

(73)专利权人 氯乙烯树脂有限公司

US 5614049 A, 1997.03.25,

地址 德国马尔

CN 100467507 C, 2009.03.11,

(72)发明人 D·布里佐拉拉 I·菲舍尔

GB 1530854 A, 1978.11.01,

J-S·格尔克 D·波尔特

CN 1323325 A, 2001.11.21,

GB 1319705 A, 1973.06.06,

审查员 刘琼琼

权利要求书2页 说明书9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。

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,

其中步骤a)中制备的接枝基部通过聚合仅选自自由(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的乙烯基化合物来制备, 和

其中所述接枝基部非交联, 和

其中步骤b)中的经接枝共聚物相交联, 和

其中所述接枝共聚物包含41至70重量%的接枝基部和30至59重量%的经接枝共聚物相, 或其中所述接枝共聚物包含26至40重量%的接枝基部和60至74重量%的经接枝共聚物相。

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. 根据权利要求1所述的方法, 其中由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经接枝共聚物相。

4. 根据权利要求2所述的方法, 其中由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经接枝共聚物相。

5. 方法, 其中根据前述权利要求之一彼此独立地制备至少两种不同的接枝共聚物, 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, 并且所述混合物仅由根据前述权利要求之一制备的彼此混合的接枝共聚物组成。

6. 根据权利要求5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

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,

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

7. 通过根据权利要求1至4之一所述的方法制备的氯乙烯接枝共聚物。

8. 包含通过根据权利要求5或6所述的方法制备的不同的氯乙烯接枝共聚物的混合物。

9. 使用根据权利要求7所述的氯乙烯接枝共聚物或者使用根据权利要求8所述的混合物制备的制品。

10. 根据权利要求9所述的制品, 其中所述制品具有至少65%的透射率和/或最高60%

的雾度值。

11. 根据权利要求7所述的接枝共聚物或者根据权利要求8所述的混合物用于制备制品的用途。

12. 根据权利要求7所述的接枝共聚物或者根据权利要求8所述的混合物用于通过挤出和/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。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。

[0002] 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-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。

[0003] 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。

[0004] 可以使用经交联聚丙烯酸酯(PAE)从而改进硬性PVC的缺口冲击韧度(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。

[0005] 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。

[0006] 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 Modifizierungsmittel 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性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。

[0007] 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。

[0008] 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:

[0009] 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

[0010] 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

[0011] 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,

[0012] 其特征在于,步骤a)中制备的接枝基部非交联。

[0013] 在系统研究中发现,氯乙烯接枝共聚物的接枝基部的交联或非交联对由其制备的成型件的透明度具有巨大影响。通过接枝基部的非交联显著改进了由相应的氯乙烯接枝共聚物制备的压板的透明度。这也适用于具有交联或非交联接枝壳的氯乙烯接枝共聚物。因此,步骤b)中的经接枝共聚物相可以交联或非交联。

[0014] 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℃的范围内,和/或接枝基部的玻璃化转变温度 T_g 在-80至20℃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℃之间,接枝基部的玻璃化转变温度 T_g 在-60和-20℃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。

[0015] 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%。

[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] 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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 在制备每种接枝基部时的聚合温度通常在20和90℃之间,优选在60和85℃之间。

[0022] 在制备每种经接枝共聚物相时的聚合温度通常在45和90℃之间,优选在55和75℃之间。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 经接枝共聚物相可以交联或非交联。在交联的情况下,本发明的一个优选的实施方案中,经接枝共聚物相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。

[0026] 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、丙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯等。

[0027] 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。

[0028] 在本发明的一个特别的实施方案中,根据上述方法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,并且其中所述混合物仅由根据上述方法制备的彼此混合的接枝共聚物组成。

[0029] 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

[0030] 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

[0031] 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

[0032] 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,

[0033] 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。

[0034] 本发明的主题还是通过乳液聚合制备的氯乙烯接枝共聚物,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,其中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 ,其特征在于,接枝基部非交联。氯乙烯接枝共聚物优选根据上述方法制备。根据本发明的方法制备的氯乙烯接枝共聚物的上述特征优选也适用于根据本发明的氯乙烯接枝共聚物。

[0035] 本发明的另一个主题是由两种或更多种不同的通过乳液聚合制备的氯乙烯接枝共聚物组成的混合物,其中不同的接枝共聚物各自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,并且其中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,并且其中在每种接枝共聚物中,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 ,其特征在于,接枝共聚物的接枝基部非交联。由两种或更多种不同的氯乙烯接枝共聚物组成的混合物优选根据上述方法制备。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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用于制备成型件的用途。

[0039] 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

[0040] 实施例1

[0041] 接枝基部:

[0042] 在具有水冷夹套并且配置有叶片搅拌器的10L搅拌反应器中预置 1166g去离子水、68.6g丙烯酸丁酯、3088g 1%的肉豆蔻酸钾溶液和 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 1990g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。排出6894g分散体,所述分散体的固体含量为30重量%,表面张力为51.6mN/m,pH值为7.6。以体积计的平均粒径为12nm。

[0043] 接枝共聚物:

[0044] 在具有水冷夹套和叶片搅拌器的10L高压釜中预置124g水、1937 g 1%的肉豆蔻酸钾溶液、3500g接枝基部和1283g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31.3重量%,表面张力为56.6mN/m,pH值为8.3。以体积计的平均粒径为68nm。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48.6重量%的PBA含量。

[0045] 实施例2

[0046] 接枝基部:

[0047] 制备根据实施例1的接枝基部。排出6936g分散体,所述分散体 的固体含量为30重量%,表面张力为49mN/m,pH值为7.5。以体 积计的平均粒径为14nm。

[0048] 接枝共聚物:

[0049] 预置407g水、2471g 1%的肉豆蔻酸钾溶液、2330g接枝基部和 1633g氯乙烯并且根据实施例1聚合。排出分散体。固体含量为 30.1%,表面张力为57.8mN/m,pH值为8.8。以体积计的平均粒径 为64nm。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34.4重量%的PBA含量。

[0050] 实施例3

[0051] 接枝基部:

[0052] 使用实施例2的接枝基部。

[0053] 接枝共聚物:

[0054] 预置894g水、2800g 1%的肉豆蔻酸钾溶液、1167g接枝基部和 1983g氯乙烯并且根据实施例1聚合。排出分散体。固体含量为 29.7%,表面张力为59.1mN/m,pH值为9.0。以体积计的平均粒径 为46nm。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26.6重量%的PBA含量。

[0055] 实施例4

[0056] 接枝基部:

[0057] 在具有水冷夹套并且配置有叶片搅拌器的10L搅拌反应器中预置 1791g去离子水、68.6g丙烯酸丁酯、0.63g过硫酸钾和61.76g 1% 的肉豆蔻酸钾溶液并且加热至80℃。反应开始之后,在180分钟内 加入1029g 0.2%的过硫酸钾水溶液、1990g丙烯酸丁酯和 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6964g水分散体,所述水分散体的固体含量为29.4重量%, 表面张力为50.1mN/m,pH值为8.1。以体积计的平均粒径为227nm。

[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1863g水、482 g 1%的肉豆蔻酸钾溶液、3280g接枝基部并且加热至68℃。然后加 入120.6g氯乙烯并且在100分钟内进一步计量加入1326g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4 bar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 30.2重量%,表面张力为53mN/m,pH值为7.3。以体积计的平均 粒径为301nm。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46.6重量%的PBA含量。

[0060] 实施例5:

[0061] 接枝基部:

[0062] 在10L搅拌反应器中预置3637g去离子水、68.64g丙烯酸丁酯、617.6g肉豆蔻酸钾 (浓度5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1990g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。排出6947g水分散体,所述水分散体的固体含量为29.9重量%,表面张力为50.3mN/m, pH值为7.5。以体积计的平均粒径为23nm。

[0063] 接枝共聚物:

[0064] 预置1064g水、332g 5%的肉豆蔻酸钾溶液、3144g接枝基部、1052g氯乙烯和8.0g邻苯二甲酸二烯丙酯并且根据实施例1聚合。分散体的固体含量为30.3重量%,表面张力为55.6mN/m, pH值为7.6。以体积计的平均粒径为102nm。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重量%的PBA含量。

[0065] 实施例6

[0066] 接枝基部:

[0067] 在10L搅拌反应器中预置1791g去离子水、68.64g丙烯酸丁酯、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1029g 0.2%的过硫酸钾水溶液。同时在180分钟内计量加入1990g丙烯酸丁酯和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6824g水分散体,所述水分散体的固体含量为29.5重量%,表面张力为47.1mN/m, pH值为8.4。以体积计的平均粒径为274nm。

[0068] 接枝共聚物:

[0069] 制备根据实施例5的物料。分散体的固体含量为27.2重量%,表面张力为42.1mN/m, pH值为8.5。以体积计的平均粒径为321nm。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55.7重量%的PBA含量。

[0070] 实验程序:

[0071] 粒度测量:

[0072] 使用Particle-Metrix的S3500系列的Microtrac Blue-Wave测量粒度分布。允许测量范围在0.01和2000μm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-Analytics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。

[0073] 双辊轧机(包括加工条件和配方)

[0074] 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。

[0075] 配方(抹刀混合物)

[0076] 100phr聚合物

[0077] 1.5phr BaZn稳定剂(Baerostab UBZ 171)

[0078] 3.0phr环氧化大豆油(Edenol D 81)

[0079] 0.1phr异十三烷基硬脂酸酯(Loxiol G 40)

[0080] 0.2phr高分子量多组分酯(Loxiol G 72)

[0081] 0.1phr硬脂酸钙(Ceasit SW)

[0082] 轧机(Schwabenthan)

[0083] 轧机材料:镀铬表面

[0084] 轧机直径:150mm

[0085] 速比:17/211/min

[0086] 轧机温度:140℃

[0087] 轧制时间:5min

[0088] 实施:

[0089] 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。

[0090] 压机

[0091] 30吨实验室压机(Werner&Pfleiderer URH 30)

[0092] 压制面积:350x 350mm

[0093] 压制板:镀铬表面

[0094] 压制框架:220x 220x 1.0mm

[0095] 实施:

[0096] 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。

[0097] 压制温度:150℃

[0098] ND压制压力:30bar

[0099] ND压制时间:2min

[0100] HD压制压力:200bar

[0101] HD压制时间:3min

[0102] 脱模温度:40℃

[0103] 冷却压力:200bar

[0104] 冷却时间:约8min

[0105] 透射率和雾度(大角度散射)

[0106] 为了评估薄膜的透明度,考虑两个值:

[0107] -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

[0108] -大角度散射(雾度),其为不透明度的量度。

[0109] 测量:

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112]

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	48.6	68	88	28	1.46	84.7	11.2	接枝基部和接枝 壳非交联
实施例 2	34.4	64		53	1.46	77.2	36.5	
实施例 3	26.6	46		64	1.63	72.2	26.8	
实施例 4	46.6	301		39	1.35	83.3	7.65	
实施例 5	50	102	84	29	1.60	85.3	11.7	接枝基部非交联 而接枝壳交联
实施例 6	55.7	321	52	10	1.68	69.5	26.5	
混合物实施例 1	41.5			41	1.56	78.4	24.4	0.50 实施例 1 + 0.50 实施例 2
Vinnolit VK 710	约 50		85	28	1.48	78.0	65.8	对比样品
Vinnolit K 707 E	约 50		79	25	1.81	53.9	68.8	

[0113] 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 707 E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接枝基部的交联对由其制备的 PVC制品的透明度的影响。