

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039176**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.14

(51) Int. Cl. **C08L 33/12** (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)

(21) Номер заявки
201890252

(22) Дата подачи заявки
2016.07.08

(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С НАПОЛНИТЕЛЕМ, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

(31) **15 56527**

(32) **2015.07.09**

(33) **FR**

(43) **2018.06.29**

(86) **PCT/EP2016/066342**

(87) **WO 2017/005920 2017.01.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АРКЕМА ФРАНС (FR)

(56) US-A-4329276
US-A1-2012189837
US-A1-2009111915
US-A1-2014066566
EP-A1-0143321

(72) Изобретатель:
**Ажжи Филипп, Пирри Розанжела,
Верможан Александр, Вильхельм
Ален (FR)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения наполненной галогенсодержащей полимерной композиции с полимерной технологической добавкой. Способ получения композиции, содержащей: а) (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), включающий по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата; б) наполнитель (F) или смесь двух наполнителей (F1) и (F2); с) галогенсодержащий термопластичный полимер, характеризующейся тем, что температура стеклования T_g (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 60 и 105°C, молекулярная масса M_w (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) составляет по меньшей мере 300000 г/моль, количество наполнителя F или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) находится в пределах между 1 на 100 м.ч. смолы (phr) и 250 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру и количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,01 на 100 м.ч. смолы (phr) и 20 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру, включающий либо стадию смешивания композиции P1 с галогенсодержащим полимером и наполнителем (F) или (F2), отличающуюся тем, что композиция P1 содержит (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнителя (F) или (F1); или включающий стадию смешивания двух композиций P1 и P2, отличающуюся тем, что композиция P1 содержит (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель F или F1 и композиция P2 содержит галогенсодержащий полимер и наполнитель F или F2.

039176 B1

039176 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к полимерной технологической добавке, к ее композиции и к способу ее получения и ее применению.

В частности, настоящее изобретение относится к полимерной технологической добавке и к ее использованию для наполненных галогенсодержащих термопластичных полимеров.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к наполненной галогенсодержащей полимерной композиции с полимерной технологической добавкой, к ее композиции и к способу ее получения.

Техническая проблема

Наполнители используются в термопластичных полимерных композициях, в целом и в галогенированных полимерных композициях, в частности, по ряду причин. Они могут увеличить объем композиции, увеличить жесткость и прочность и сократить время обработки. Они предотвращают провисание в фильерах и нейтрализуют продукты деградации. Наполнители также можно использовать для добавления цвета, мутности и проводимости, или они могут использоваться в качестве дешевого материала, который понижает стоимость композиции, поскольку наполнитель является более дешевым, чем другие ингредиенты препарата.

Однако добавление наполнителя может изменять характеристики полимерной композиции при плавлении. Правильное плавление является необходимым для получения хороших физических свойств.

Полимерные композиции, содержащие полимеры с конкретными характеристиками (такими как композиция полимера, температура стеклования или конкретный диапазон молекулярных масс, называя некоторые характеристики) используются в качестве добавок для термопластичных полимерных композиций, в целом и в галогенированных полимерных композициях, в частности, для улучшения технологического поведения этих различных полимеров или пластичной смолы, или для улучшения их рабочих характеристик. По этой причине эти добавки также называют технологическими добавками.

Полимерная композиция добавки является совместимой с термопластичными полимерными композициями, в целом и с галогенсодержащими полимерными композициями, в частности.

Технологические добавки в малых количествах в термопластичных полимерных композициях, в целом и в галогенированных полимерных композициях, в частности, могут улучшить технологические характеристики с помощью ускорения процесса плавления указанных термопластичных полимерных композиций, в целом и гомогенизацию галогенсодержащих полимерных композиций, в частности.

При наполнителе, добавляемом в больших количествах к композиции, технологическая добавка, используемая для ненаполненной композиции, не обладает такими же характеристиками, как и наполненная композиция, в особенности, с точки зрения эффективности плавления композиции.

Целью настоящего изобретения является получение полимерной композиции, которая действует в качестве технологической добавки для наполненных галогенсодержащих полимерных композиций.

Целью настоящего изобретения также является создание полимерной композиции, которая действует в качестве технологической добавки для наполненных галогенсодержащих полимерных композиций независимо от отношения наполнителя в конечной композиции.

Целью настоящего изобретения также является получение полимерной композиции, которая может использоваться для оптимизации поведения при плавлении, в особенности, скорости плавления наполненных галогенсодержащих полимерных композиций.

Другой целью настоящего изобретения является исключение изменения полимерной композиции, действующей в качестве технологической добавки в зависимости от отношения наполнителя в наполненных галогенсодержащих полимерных композициях.

Дополнительной целью настоящего является уменьшение стоимости полимерной композиции, которая действует в качестве технологической добавки для наполненных галогенсодержащих полимерных композиций, посредством добавления дешевых компонентов без влияния на эффективность плавления.

Еще одной целью изобретения является способ получения полимерной композиции, которая действует в качестве технологической добавки для наполненных галогенсодержащих полимерных композиций.

Еще одной целью настоящего изобретения является создание способа получения полимерной композиции, которую можно использовать для улучшения поведения при плавлении наполненных галогенсодержащих полимерных композиций.

Еще одной целью является получение наполненной галогенсодержащей полимерной композиции, которая легко обрабатывается независимо от отношения наполнителя и имеет такую же (мет)акриловую технологическую добавку.

Еще одной целью изобретения также является получение полимерной композиции, которую можно использовать для оптимизации поведения при плавлении, в особенности, скорости плавления наполненных галогенсодержащих полимерных композиций и которое не влияет значимым образом на характеристики ударной вязкости, последнее означает поддержание уровня или уменьшение меньше чем на 50%.

Уровень техники

Документ, патент США 2009/0111915, описывает акриловые сополимеры для использования в сильно наполненных композициях. В частности, документ описывает наполненные поливинилхлоридные (PVC) материалы в качестве композиции для кровли, содержащей от 70 до 95 мас.% наполнителя, от 1 до

15 мас.% PVC и от 0,5 до 4 мас.% акрилового сополимера, или композиции для сайдинга или трубы, содержащей от 15 до 35 мас.% наполнителя, от 50 до 95 мас.% PVC и от 0,25 до 6 мас.% акрилового сополимера.

Документ WO 2010/099160 описывает композитные полимерные модификаторы. Документ описывает композитный полимерный модификатор, состоящий из 99-1 мас.% неорганического наполнителя и из 1-99 мас.% полимерной технологической добавки и от 0 до 80% модификатора ударной вязкости.

Документ, патент 3373229, описывает виниловые полимерные композиции. Композиции содержат поливинилхлорид и высокомолекулярные полимеры метилметакрилата или сополимеры метилметакрилата с малым количеством алкилакрилата в качестве технологической добавки. Композиция может содержать наполнитель.

Документ, патент США 4329276, описывает компоненты для формования. Компонент для формования основывается на поливинилхлориде, содержащем композицию компонентов. Композиция компонентов содержит в пределах 40-85 мас.% акрилового полимера, предпочтительно имеющего T_g в пределах между 70 и 90°C и предпочтительно содержит метилметакрилат и бутилметакрилат в пропорции от 50/50 до 85/15.

Документ, патент США 2012/189837, описывает акриловую технологическую добавку для экструзии виниловой пены. Акриловая технологическая добавка представляет собой акриловый сополимер, предпочтительно имеющий T_g меньше 60°C. В примерах описан сополимер метилметакрилата (70%) с бутилакрилатом (30%). Используемый акриловый сополимер не содержит наполнителя.

Ни один из документов предыдущего уровня техники не описывает наполненную полимерную композицию, содержащую галогенсодержащий термопластичный полимер и (мет)акриловый сополимер с наполнителем, где часть наполнителя добавляется в композицию с (мет)акриловым сополимером и часть наполнителя добавляется в композицию с галогенсодержащим термопластичным полимером.

Краткое описание изобретения

Неожиданно обнаружено, что способ получения композиции, содержащей:

а) (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), включающий по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев полученных из метилметакрилата;

б) наполнитель (F) или смесь двух наполнителей (F1) и (F2), выбранный из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлита;

с) галогенсодержащий термопластичный полимер, где галоген выбран из фтора или хлора, характеризующейся тем, что температура стеклования T_g (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 6 и 105°C и молекулярная масса M_w (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) составляет по меньшей мере 300000 г/моль,

количество наполнителя F или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) находится в пределах между 1 на 100 м.ч. смолы (phr) и 250 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру и количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,01 на 100 м.ч. смолы (phr) и 20 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру

включает либо стадию смешивания композиции P1 с галогенсодержащим полимером и наполнителем (F) или (F2) отличающуюся тем, что композиция P1 содержит (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель (F) или (F1), или

включающий стадию смешивания двух композиций P1 и P2, отличающуюся тем, что композиция P1 содержит (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель F или F1, и

композиция P2 содержит галогенсодержащий полимер и наполнитель F или F2.

Неожиданно также обнаружено, что композиция P1, содержащая (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), включающий по меньшей мере 50 мас.% метилметакрилата и наполнитель (F) или (F1), выбранный из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлита, может использоваться для уменьшения времени плавления композиции, содержащей галогенсодержащий полимер, где галоген выбран из фтора и хлора и наполнитель (F) или (F2), выбранный из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлита, где температура стеклования T_g (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 60 и 105°C и молекулярная масса M_w (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) составляет по меньшей мере 300000 г/моль и количество наполнителя F или смесь двух наполнителей (F1) и (F2) находится в пределах между 1 и 250 phr по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру и количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,01 на 100 м.ч. смолы (phr) и 20 на 100 м.ч. смолы (phr) по отноше-

нию к галогенсодержащему термопластичному полимеру.

Неожиданно также обнаружено, что композиция P1, содержащая (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), включающий по меньшей мере 50 мас.% звеньев, полученных из метилметакрилата и наполнитель (F1), может использоваться для уменьшения времени плавления композиции P2, содержащей галогенсодержащий полимер, где галоген выбран из фтора и хлора и наполнитель (F2), где

температура стеклования Tg (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 60 и 105°C и молекулярная масса Mw (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) составляет по меньшей мере 300000 г/моль и количество двух наполнителей (F1) и (F2) находится в пределах между 1 на 100 м.ч. смолы (phr) и 250 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру и количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,01 на 100 м.ч. смолы (phr) и 20 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру, и

где наполнитель F1 и F2 выбирается из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлита.

Подробное описание изобретения

Изобретение относится к способу получения композиции, содержащей:

а) (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), включающий по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев полученных из метилметакрилата;

б) наполнитель (F) или смесь двух наполнителей (F1) и (F2), выбранный из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлита;

с) галогенсодержащий термопластичный полимер, где галоген выбран из фтора или хлора, характеризующейся тем, что температура стеклования Tg (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 60 и 105°C и молекулярная масса Mw (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) составляет по меньшей мере 300000 г/моль, количество наполнителя F или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) находится в пределах между 1 на 100 м.ч. смолы (phr) и 250 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру и количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,01 на 100 м.ч. смолы (phr) и 20 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру,

где способ включает либо стадию смешивания композиции P1 с галогенсодержащим полимером и наполнителем (F) или (F2), отличающуюся тем, что композиция P1 содержит (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель (F) или (F1);

или включает стадию смешивания двух композиций P1 и P2, отличающуюся тем, что

композиция P1 содержит (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель F или F1; и

композиция P2 содержит галогенсодержащий полимер и наполнитель F или F2.

Настоящее изобретение также относится к использованию композиции P1, содержащей (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), включающий по меньшей мере 50 мас.% метилметакрилата и наполнитель (F) или (F1), выбранный из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлита, которая может использоваться для уменьшения времени плавления композиции, содержащей галогенсодержащий полимер, где галоген выбран из фтора и хлора и наполнитель (F) или (F2), выбранный из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлита, где температура стеклования Tg (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 60 и 105°C и молекулярная масса Mw (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) составляет по меньшей мере 300000 г/моль и количество наполнителя F или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) находится в пределах между 1 и 250 phr по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру и количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,01 на 100 м.ч. смолы (phr) и 20 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру.

Также настоящее изобретение относится к использованию композиции P1, содержащей (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), включающий по меньшей мере 50 мас.% звеньев, полученных из метилметакрилата и наполнитель F1, для уменьшения времени плавления композиции P2, содержащей галогенсодержащий полимер, где галоген выбран из

фтора и хлора и наполнитель F2, где

температура стеклования T_g (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 60 и 105°C и молекулярная масса M_w (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) составляет по меньшей мере 300000 г/моль и количество двух наполнителей (F1) и (F2) находится в пределах между 1 на 100 м.ч. смолы (phr) и 250 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру и количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,01 на 100 м.ч. смолы (phr) и 20 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру, и

где наполнитель F1 и F2 выбирается из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлит.

Посредством термина "сополимер", как используется, обозначается, что полимер состоит по меньшей мере из двух различных мономеров.

Посредством термина "(мет)акриловый", как используется, обозначаются все виды акриловых и метакриловых мономеров.

Посредством термина "(мет)акриловый полимер", как используется, обозначается, что (мет)акриловый полимер содержит в основном полимеры, содержащие (мет)акриловые мономеры, которые составляют 50 мас.% или более (мет)акрилового полимера.

Посредством термина "многостадийный полимер", как используется, обозначается полимер, образующийся последовательным образом посредством процесса многостадийной полимеризации. Предпочтительным является многостадийный процесс эмульсионной полимеризации, при котором первый полимер представляет собой полимер первой стадии и второй полимер представляет собой полимер второй стадии, т.е. второй полимер образуется посредством эмульсионной полимеризации в присутствии первого полимера в эмульсии.

Посредством термина "дисперсия", как используется, обозначается коллоидная система со сплошной жидкой фазой и дисперсной твердой фазой, которая распределяется в сплошной фазе.

Посредством термина "эмульсия", как используется, обозначается смесь жидкость/жидкость из жидкой дисперсной фазы и жидкой сплошной фазы.

Под термином "PVC", как используется, понимается поливинилхлорид в форме гомополимера или сополимера, содержащего по меньшей мере 50 мас.% винилхлорида.

Под термином "наполнитель", как используется, понимается твердый расширитель, добавляемый к полимеру для улучшения свойств и/или уменьшения стоимости.

Под сокращением "phr" подразумеваются части на сто частей смолы. Например 15 phr наполнителя в препарате PVC означает, что 15 кг наполнителя добавляют к 100 кг PVC.

Что касается композиции по настоящему изобретению, она содержит в пределах между 1 и 250 phr наполнителя (F) или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру.

Предпочтительно, композиция по настоящему изобретению содержит больше чем 2 phr наполнителя (F) или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру.

Более предпочтительно, композиция по настоящему изобретению содержит в пределах между 2 и 200 phr, еще более предпочтительно между 3 и 180 phr, преимущественно между 4 и 150 phr и более преимущественно, между 5 и 120 phr, а наиболее преимущественно в пределах между 5 и 100 phr наполнителя (F) или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру.

Полимерная композиция или композиция в соответствии с настоящим изобретением она содержит в пределах между 0,01 и 20 phr, предпочтительно между 0,05 и 17 phr, более предпочтительно между 0,1 и 15 phr, преимущественно между 0,15 и 12 phr, а более преимущественно между 0,15 и 10 phr (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b).

В первом наиболее преимущественном варианте осуществления композиции в соответствии с настоящим изобретением она содержит в пределах между 0,15 и 9 phr (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b).

Во втором наиболее преимущественном варианте осуществления композиции в соответствии с настоящим изобретением она содержит в пределах между 0,15 и 4 phr (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b).

В соответствии с настоящим изобретением часть наполнителя (F) или часть смеси двух наполнителей (F1) и (F2) добавляют в композицию с (мет)акриловым сополимером (A1) или смесью двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b). Другую часть наполнителя (F) или другую часть смеси двух наполнителей (F1) и (F2) добавляют в композицию либо независимо, либо в композицию уже с галогенсодержащим термопластичным полимером. Под "композицией уже с галогенсодержащим термопластичным полимером" подразумевается, что указанную другую часть наполнителя (F) или часть смеси двух

наполнителей (F1) и (F2) добавляют в галогенсодержащий термопластичный полимер до того, как добавляют (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), составляющих часть наполнителя (F) или часть смеси двух наполнителей (F1) и (F2).

В соответствии с одним из вариантов настоящего изобретения часть наполнителя (F) или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) добавляют в композицию с (мет)акриловым сополимером (A1) или смесью двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), а другую часть наполнителя (F) или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) добавляют в композицию с галогенсодержащим термопластичным полимером.

Предпочтительно, часть наполнителя (F) или смеси двух наполнителей (F1) и (F2), которую добавляют в композицию независимо или которая уже содержит галогенсодержащий термопластичный полимер, превышает по количеству часть наполнителя (F) или смеси двух наполнителей (F1) и (F2), которая добавляется в композицию с (мет)акриловым сополимером (A1) или смесью двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b).

Что касается (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), они представляют собой (мет)акриловый сополимер, содержащий по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата.

Более предпочтительно, полимер (A1) содержит сомономер или сомомеры, которые являются сополимеризуемыми с метилметакрилатом постольку, поскольку полимер (A1) имеет температуру стеклования меньше чем 105°C.

Более предпочтительно, оба (мет)акриловых сополимера (A1a) и (A1b) содержат сомономер или сомомеры, которые являются сополимеризуемыми с метилметакрилатом постольку, поскольку смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) имеет среднюю температуру стеклования меньше чем 105°C.

Сомономер или сомомеры в сополимерах (A1), (A1a) и (A1b), предпочтительно, выбираются из (мет)акриловых и/или виниловых мономеров.

(Мет)акриловый сомономер в (мет)акриловом сополимере (A1), (A1a) и (A1b) содержит мономеры, выбранные из C₁-C₁₂-алкил(мет)акрилатов. Виниловый сомономер содержит мономеры, выбранные из стирола и замещенного стирола. Еще более предпочтительно, (мет)акриловый сомономер в полимере (A1) содержит мономеры C₁-C₄-алкилметакрилата и/или мономеры C₁-C₈-алкилакрилата.

Наиболее предпочтительно, акриловые или метакриловые сомомеры (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) выбираются из метилакрилата, пропилакрилата, изопропилакрилата, бутилакрилата, трет-бутилакрилата, метилметакрилата, этилметакрилата,

бутилметакрилата и их смесей постольку, поскольку (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) имеют температуру стеклования меньше чем 105°C.

Предпочтительно, (мет)акриловый сополимер (A1) содержит самое большее 90 мас.%, более предпочтительно, самое большее 85 мас.% и преимущественно, самое большее 81 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата.

В одном из конкретных вариантов осуществления (мет)акриловый сополимер (A1) представляет собой сополимер метилметакрилата с этилакрилатом и/или бутилакрилатом.

Более предпочтительно, температура стеклования T_g (мет)акрилового полимера (A1) или средняя температура стеклования T_g смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), содержащей по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата, находится в пределах между 60°C и 105°C, еще более предпочтительно между 65 и 100°C и, преимущественно, между 70 и 100°C.

Температура стеклования T_g может оцениваться, например, с помощью динамических методов, таких как термомеханический анализ (DMA).

Предпочтительно, средневзвешенная молекулярная масса Mw (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), составляющих по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата, составляет по меньшей мере 300000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 500000 г/моль, более предпочтительно по меньшей мере 750000 г/моль, преимущественно по меньшей мере 1000000 г/моль, а наиболее преимущественно по меньшей мере 1500000 г/моль.

Предпочтительно, средневзвешенная молекулярная масса Mw (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), составляющих по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата, меньше чем 20000000 г/моль, предпочтительно меньше чем 15000000 г/моль, более предпочтительно меньше чем 12000000 г/моль, преимущественно меньше чем 10000000 г/моль, а наиболее преимущественно меньше чем 9000000 г/моль.

Более предпочтительно, средневзвешенная молекулярная масса Mw (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), составляющих по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата, находится в пределах молекулярных масс между 300000 и 20000000 г/моль, еще более предпочтительно между 500000 и 15000000 г/моль, еще более предпочтительно между 1000000 и 12000000 г/моль и преимущественно между 1500000 и 10000000 г/моль.

(Мет)акриловый сополимер (A1) или два (мет)акриловых сополимера (A1a) и (A1b), составляющих по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата, предпочтительно получают посредством эмульсионной полимеризации, дающей водную дисперсию сферических полимерных частиц (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b).

Возможное изменение способа получения водной дисперсии сферических полимерных частиц, содержащих (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), включает использование многостадийного способа.

Во время одной стадии многостадийного способа получают (мет)акриловый сополимер (A1).

Смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) может также быть получена с помощью многостадийного способа. В течение одной стадии многостадийного способа получают (мет)акриловый сополимер (A1a), а во время другой стадии - (мет)акриловый сополимер (A1b).

Что касается сферических полимерных частиц, они имеют средневзвешенный размер частиц в пределах между 20 и 500 нм. Предпочтительно, средневзвешенный размер частиц полимера находится в пределах между 50 и 400 нм, более предпочтительно между 75 и 350 нм, а преимущественно между 80 и 300 нм.

Что касается наполнителя (F), (F1) и/или (F2), он представляет собой неорганический наполнитель или минеральный наполнитель.

Что касается минерального наполнителя, могут быть рассмотрены стекловолокно, полые стеклянные микросферы, неорганические соединения, такие как минералы и соли, включая карбонат кальция (CaCO_3), диоксид кремния, силикаты, такие как силикат кальция или метасиликат, глина, такая как бентонит, слюда, тальк, тригидрат алюминия, гидроксид магния, оксиды металлов или сочетания двух или более из них.

Предпочтительно, минеральный наполнитель выбирают из карбоната кальция, диоксида титана или кальцинированной глины, диоксида кремния (коллоидного или преципитированного), глины, монтмориллонита (наноглины), цеолита, перлита или любого другого типа неорганического материала, который может быть получен в виде суспензии.

Более предпочтительно, часть наполнителя (F) или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) представляет собой минеральный наполнитель, выбранный из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния (коллоидного или преципитированного), глины, монтмориллонита (наноглины), цеолита или перлита.

Еще более предпочтительно, минеральный наполнитель выбирают из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния (коллоидного или преципитированного), глины, монтмориллонита (наноглины), цеолита или перлита.

В еще более предпочтительном варианте осуществления минеральный наполнитель представляет собой карбонат кальция (CaCO_3).

Преимущественно карбонат кальция выбирается из преципитированного карбоната кальция (PCC), измельченного природного карбоната кальция (GCC) или наноразмерных частиц из преципитированного карбоната кальция (NPCC).

Минеральный наполнитель также может находиться в форме суспензии.

Предпочтительно, наполнитель (F) или (F2), который смешивается по меньшей мере с одним (мет)акриловым сополимером (A1) или со смесью двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), находится в форме суспензии.

Что касается суспензии минерального наполнителя, она представляет собой водную дисперсию минерального наполнителя с содержанием твердых продуктов, предпочтительно в пределах между 5 и 90 мас.%, а преимущественно между 50 и 80 мас.%. Эта водная дисперсия может содержать любое конкретное поверхностно-активное вещество, диспергирующий агент, добавку или вещество для обработки поверхности наполнителя, которое может преимущественно улучшить качество суспензии (стабильность, вязкость или совместимость с полимерной матрицей хозяина).

Что касается галогенсодержащего полимера, могут быть рассмотрены

гомополимеры и сополимеры винилхлорида (PVC) и винилиденхлорида (PVDC), виниловые смолы, содержащие винилхлоридные звенья в своей структуре, такие как сополимеры винилхлорида и сложные виниловые эфиры алифатических кислот, в особенности винилацетат, сополимеры винилхлорида со сложными эфирами акриловой и метакриловой кислоты и с акрилонитрилом, сополимеры винилхлорида с диеновыми соединениями и ненасыщенными дикарбоновыми кислотами или их ангидридами, такие как сополимеры винилхлорида с диэтилмалеатом, диэтилфумаратом или малеиновым ангидридом, постхлорированные полимеры и сополимеры винилхлорида, сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида с ненасыщенными альдегидами, кетонами и другими, такими как акролеин, кротональдегид, винилметилкетон, простой винилметилэфир, простой винилизобутиловый эфир и тому подобное; полимеры винилиденхлорида и его сополимеры с винилхлоридом и другими полимеризуемыми соединениями;

полимеры винилхлорацетата и простого дихлордивинилового эфира; хлорированные полимеры винилкарбоксилата, такого как винилацетат, винилпропионат, винилбутират, сложные хлорированные полимерные эфиры акриловой кислоты и α -замещенной акриловой кислоты, такой как метакриловая ки-

слота, нитрилов, амидов, сложных алкиловых эфиров, таких как акрилонитрил, (мет)акриламид, метил(мет)акрилат, бутилакрилат, этилакрилат, 2-этилгексилакрилат;

полимеры виниловых ароматических производных, таких как стирол, дихлорстирол; хлорированные каучуки;

хлорированные полимеры олефинов, такие как этилен, пропен, 1-бутен, (2.2.1)бициклопентен-2, (2.2.1)бициклопента-диен-2,5;

полимеры и пост-хлорированные полимеры хлорбутадиена и его сополимеры с винилхлоридом, хлорированные природные и синтетические каучуки и также смеси этих полимеров друг с другом или с другими полимеризуемыми соединениями;

привитые галогенсодержащие сополимеры, где галогенсодержащая часть полимера прививается на (мет)акриловый гомо- или сополимер, в форме частиц, которые могут быть или не быть поперечно сшитыми.

Предпочтительно, галогенсодержащий полимер представляет собой термопластичный полимер, а не эластомерный полимер. Температура стеклования (измеренная с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии) термопластичного полимера составляет по меньшей мере 40°C, предпочтительно 50°C.

Предпочтительно, галоген в галогенсодержащем полимере выбирается из фтора или хлора, а преимущественно, галоген представляет собой хлор.

Хлорсодержащий полимер выбирают среди полимеров или смесей полимеров, выбранных среди гомополимерных винилхлоридов, таких как поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, хлорированный поливинилхлорид, пост-хлорированный поливинилхлорид и сополимеры образующиеся посредством полимеризации винилхлоридного мономера и до 40% сомономера, такого как винилацетат, винилбутират, винилиденхлорид, пропилен, метилметакрилат и тому подобное, а также среди хлорсодержащих полимеров, содержащих другие полимеры, такие как хлорированный полиэтилен, терполимеры акрилонитрила, бутадиена, стирола, терполимеры метилметакрилата, бутадиена, стирола; полиакрилатные смолы, полиметилметакрилатные смолы и терполимер алкилакрилата, метилметакрилата, бутадиена, предпочтительно, хлорсодержащий полимер представляет собой поливинилхлорид или пост-хлорированный поливинилхлорид.

Предпочтительно, хлорсодержащий полимер выбирается из гомополимера винилхлорида и сополимеров винилхлорида (VC), содержащих по меньшей мере 50 мас.% звеньев VC, предпочтительно по меньшей мере 70 мас.% звеньев VC, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.% звеньев VC, преимущественно по меньшей мере 85 мас.% звеньев VC; или из их смесей.

Что касается способа получения полимерной композиции в соответствии с настоящим изобретением, то способ включает стадию смешивания композиции P1 с галогенсодержащим полимером и наполнителем (F) или (F2), отличающуюся тем, что композиция P1 содержит (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель (F) или (F1) и где температура стеклования Tg (мет)акрилового сополимера меньше чем 105°C и количество наполнителей (F1) и (F2) вместе находится в пределах между 1 и 250 phr по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру.

Наполнители (F1) и (F2) могут быть одинаковым или различным. Если наполнители (F1) и (F2) являются одинаковыми, они могут упоминаться вместе просто как наполнитель (F) и добавляется некоторое его количество. Важно, что композиция P1, которая должна смешиваться, уже содержит наполнитель.

Предпочтительно, смешивание композиции P1 с галогенсодержащим полимером и наполнителем осуществляется посредством сухого смешивания. Предпочтительно, сухую смесь также нагревают.

(Мет)акриловый сополимер (A1), смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), галогенсодержащий полимер и минеральный наполнитель являются такими, как определено ранее.

Что касается вариантов осуществления способа получения полимерной композиции в соответствии с настоящим изобретением, он включает стадию смешивания двух композиций P1 и P2 отличающуюся тем, что

композиция P1 содержит (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель (F1); и

композиция P2 содержит галогенсодержащий полимер и наполнитель F2,

где температура стеклования Tg (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) меньше чем 105°C и количество наполнителей F1+F2 находится в пределах между 1 и 250 phr по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру.

Наполнители (F1) и (F2) могут быть одинаковыми или различными. Если наполнители (F1) и (F2) являются одинаковыми они могут упоминаться вместе просто как наполнитель (F) и их количества складываются для получения всего количества в композиции в соответствии с настоящим изобретением. Важно, что каждая из двух композиций P1 и P2, которые должны смешиваться, уже содержит наполнитель.

Предпочтительно, смешивание двух композиций P1 и P2 осуществляется посредством сухого смешивания. Предпочтительно, сухую смесь также нагревают.

(Мет)акриловый сополимер (A1), смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), галогенсодержащий полимер и минеральный наполнитель являются такими, как определено ранее.

Что касается способа получения композиции P1, он включает стадию:

а) смешивания по меньшей мере одного (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) по меньшей мере с одним наполнителем (F1),

где (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и минерального наполнителя на стадии а) находятся в форме дисперсии в водной фазе.

Предпочтительно, (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) в форме дисперсии в водной фазе получают посредством эмульсионной полимеризации.

Предпочтительно, наполнитель в форме дисперсии в водной фазе представляет собой суспензию минерального наполнителя, как описано выше.

(Мет)акриловый сополимер (A1) и минеральный наполнитель являются такими как определено ранее.

Что касается варианта способа получения композиции P1, он включает стадии:

а) смешивания по меньшей мере одного (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) по меньшей мере с одним наполнителем (F) или (F1);

b) извлечение смеси, полученной на стадии а);

c) сушки извлеченной смеси со стадии b),

где (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и минеральный наполнитель на стадии а) находятся в форме дисперсии в водной фазе.

Под извлечением подразумевается частичное или полное разделение водной и твердой фазы, указанная твердая фаза содержит (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель. В случае, когда полное разделение водной и твердой фазы смеси уже имеет место на стадии извлечения, дополнительной сушки не требуется. Или, другими словами, извлечение и сушка смеси имеют место одновременно.

Предпочтительно, извлечение смеси (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнителя осуществляют посредством сушки распылением, сушки вымораживанием или коагуляции.

(Мет)акриловый сополимер (A1), смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель являются такими, как определено ранее.

Преимущественно, извлечение смеси (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) с наполнителем осуществляется посредством сушки распылением.

Смесь (мет)акрилового сополимера (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) с наполнителем после сушки содержит меньше 3 мас.% влажности, а предпочтительно, меньше 1,5 мас.% влажности, а более предпочтительно, меньше 1,2% масс влажности.

В случае сушки распылением можно смешивать дисперсию смеси (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) с наполнителем и суспензию или дисперсию наполнителя перед добавлением смеси в устройство для сушки распылением. Также можно смешивать дисперсию смеси (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) с наполнителем и суспензию или дисперсию минерального наполнителя внутри устройства для сушки распылением во время стадии извлечения.

Сушка распылением представляет собой предпочтительный способ извлечения и/или сушки для способа получения композиции P1.

Композиция P1 содержит в пределах между 1 и 50 мас.%, предпочтительно, между 2 и 50 мас.%, а более предпочтительно между 5 и 50 мас.% одного наполнителя (F) или (F1) по отношению к композиции в целом, состоящей из (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнителя.

Если композиция содержит другие дополнительные (мет)акриловые сополимеры, они учитываются при вычислении массового отношения наполнителя, если они попадают под определение (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) в композиции в соответствии с настоящим изобретением.

Композиция P2 содержит в пределах между 1 и 250 phr, предпочтительно между 2 и 200 phr одного наполнителя (F) или (F2).

Настоящее изобретение относится также к использованию полимерной композиции P1, содержащей (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель (F) или (F1), для уменьшения времени плавления композиции, содержащей галогенсодержащий полимер и наполнитель (F) или (F2).

Настоящее изобретение относится также к использованию полимерной композиции P1, содержащей (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель F1, для уменьшения времени плавления композиции P2, содержащей галогенсодержащий полимер и наполнитель F2.

Предпочтительно, полимерная композиция P1, содержащая (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель F1, находится в форме полимерно-

го порошка.

Полимерный порошок композиции P1 содержит агломерированные сферические частицы (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и частицы минерального наполнителя.

Полимерный порошок имеет медианный по объему размер частиц D50 в пределах между 1 и 500 мкм. Предпочтительно, медианный по объему размер частиц полимерного порошка находится в пределах между 10 и 450 мкм, более предпочтительно между 15 и 400 мкм, а преимущественно между 20 и 300 мкм.

D10 для распределения размеров частиц по объему составляет по меньшей мере 7 мкм, а предпочтительно, 10 мкм.

D90 распределения размеров частиц по объему составляет самое большее 800 мкм, а предпочтительно, самое большее 500 мкм.

Порошок в соответствии с настоящим изобретением является гомогенным по отношению к композиции его компонентов: (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и минерального наполнителя.

"Гомогенный" по изобретению обозначает отсутствие значимого разброса по композиции. Если один или несколько малых образцов (1 г или меньше), содержащих несколько частиц зерен порошка, отбирается/отбираются из большего количества (1 кг) композиции, нет значимого разброса композиции относительно массового отношения соответствующих компонентов в малом образце по сравнению с другими малыми образцами и с композицией в целом. Под отсутствием значимого разброса подразумевается, что разброс меньше чем 30%, по отношению к композиции в целом, в 1 мас.%-ном образце P1, отобранном из P1 в целом. Если, например, композиция P1 в целом содержит 40 мас.% неорганического соединения (F) и 60 мас.% (мет)акрилового сополимера (A1), первый малый образец, отобранный из композиции в целом, который содержал бы 35 мас.% неорганического соединения (F) и 65 мас.% (мет)акрилового сополимера (A1), или второй малый образец, отобранный из композиции в целом, который содержал бы 42 мас.% неорганического соединения (F) и 58 мас.% (мет)акрилового сополимера (A1), означал бы гомогенную композицию, поскольку разброс отношения соответствующих компонентов среди малых образцов находится в пределах разброса 30% по отношению к композиции образца в целом.

Композиция P1 представляет собой гомогенный порошок, не имеющий значимого разброса по композиции P1, содержащей один (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) по меньшей мере с одним наполнителем (F) или (F1), с разбросом композиции P1, который меньше 30% по отношению к композиции P1 в целом для 1 мас.%-ного образца P1, отобранного из P1.

Предпочтительно, разброс компонентов в композиции меньше чем 25%, более предпочтительно меньше чем 20%.

В идеале, каждая частица или зерно порошка содержит два компонента: (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель и она состоит из композитных или агломерированных частиц из двух компонентов.

Настоящее изобретение относится также к изделию, содержащему полимерную композицию, как описано выше. Это изделие может представлять собой профиль, трубу, сайдинг, кровельную пленку или лист, или вспененное изделие.

Методы оценки.

Температура стеклования.

Температуру стеклования (Tg) полимеров или смеси полимеров измеряют с помощью оборудования, которое может осуществлять термомеханический анализ. Используют RDAII "RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER", производимый Rheometrics Company. Термомеханический анализ прецизионно измеряет вязкоупругие изменения образца в зависимости от температуры, приложенного напряжения или деформаций. Используемая частота составляет 1 Гц. Устройство непрерывно регистрирует деформацию образца, поддерживая фиксированное напряжение, в ходе программы контролируемого изменения температуры.

Результаты получают посредством построения графика как функции температуры, модуля упругости (G'), модуля потерь и тангенса дельта. Tg представляет собой более высокое значение температуры, регистрируемое на кривой тангенса дельта, когда производная тангенса дельта равна нулю.

Молекулярная масса.

Средневзвешенную молекулярную массу (Mw) полимеров измеряют с помощью эксклюзионной хроматографии (SEC).

Эффективность плавления.

Эффективность плавления полимерной композиции PVC оценивают посредством измерения времени плавления с помощью крутильного вискозиметра на основе ASTM D2538-02 (повторно одобрено в 2010 году). Более короткое время плавления означает лучшую эффективность плавления.

Ударная прочность.

Стандарт ASTM D5420 используют для оценки ударной прочности при падении конуса композиций. Для сравнения приводится нормированная средняя энергия разрушения (дюйм·фунт/мил).

Примеры

Сокращенные обозначения.

ММА - метилметакрилат;

ВА - н-бутилакрилат;

ЕА - этилакрилат;

PVC - поливинилхлорид.

Наполнитель для (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) в качестве технологической добавки (РА) представляет собой карбонат кальция (CaCO_3). Суспензия или дисперсия CaCO_3 готовится в соответствии с технологией, описанной в J.P. Pat. № 59057913. А именно, суспензию получают посредством смешивания 270 частей воды, 0,72 части полиакрилата натрия и 729,3 части CaCO_3 диаметром 0,2-0,6 мкм при влажности 0,6% и перемешивания в течение 20 мин при скорости сдвига 102/с 5 раз. Полученное содержание твердых продуктов составляет 73 мас. %.

Сравнительный пример 1. В реактор при перемешивании загружают 8600 г воды, 5,23 г Na_2CO_3 и 38,20 г натрия лаурилсульфата и смесь перемешивают до полного растворения.

Последовательно осуществляют три продувки вакуум-азот и реактор оставляют при небольшом вакууме. Затем реактор нагревают. В это время смесь, содержащую 4166,4 г метилметакрилата и 1041,6 г н-бутилакрилата, дегазируют азотом в течение 30 мин. Затем смесь быстро вводят в реактор, используя насос. Когда температура реакционной смеси достигает 55°C , вводят 7,81 г персульфата калия, растворенного в 98,08 г воды. Линию промывают 50 г воды. Реакционную смесь оставляют при повышении температуры до экзотермического пика. Затем реакцию полимеризации оставляют до завершения в течение 60 мин после экзотермического пика. Реактор охлаждают до 30°C и латекс удаляют. Латекс сушат посредством сушки распылением.

Сравнительный пример 2. В реактор при перемешивании загружают 8600 г воды, 5,23 г Na_2CO_3 и 38,20 г натрия лаурилсульфата и смесь перемешивают до полного растворения. Последовательно осуществляют три продувки вакуум-азот и реактор оставляют при небольшом вакууме. Затем реактор нагревают. В это время смесь, содержащую 3171,7 г метилметакрилата, 473,9 г н-бутилакрилата и 0,08 г н-октилмеркаптана, дегазируют азотом в течение 30 мин. Затем смесь быстро вводят в реактор, используя насос. Когда температура реакционной смеси достигает 55°C , вводят 4,26 г персульфата калия, растворенного в 98,08 г воды. Линию промывают 50 г воды. Реакционную смесь оставляют при повышении температуры до экзотермического пика. Когда температура понижается при 70°C , смесь, содержащую 426,5 г метилметакрилата и 250,54 г н-бутилакрилата, предварительно дегазированную азотом в течение 30 мин, быстро вводят в реактор, используя насос. Затем реакцию полимеризации оставляют до завершения в течение 60 мин после экзотермического пика. Реактор охлаждают до 30°C и латекс удаляют. Латекс сушат посредством сушки распылением.

Сравнительный пример 3. В реактор при перемешивании загружают 8600 г воды, 5,23 г Na_2CO_3 и 38,20 г натрия лаурилсульфата и смесь перемешивают до полного растворения.

Последовательно осуществляют три продувки вакуум-азот и реактор оставляют при небольшом вакууме. Затем реактор нагревают. В это время смесь, содержащую 468 7,2 г метилметакрилата и 520,8 г н-бутилакрилата, дегазируют азотом в течение 30 мин. Затем смесь быстро вводят в реактор, используя насос. Когда температура реакционной смеси достигает 55°C , вводят 7,81 г персульфата калия, растворенного в 98,08 г воды. Линию промывают 50 г воды. Реакционную смесь оставляют при повышении температуры до экзотермического пика. Затем реакцию полимеризации оставляют до завершения в течение 60 мин после экзотермического пика. Реактор охлаждают до 30°C и латекс удаляют. Латекс сушат посредством сушки распылением.

Сравнительный пример 4. В реактор при перемешивании загружают 8600 г воды, 5,23 г Na_2CO_3 и 38,20 г натрия лаурилсульфата и смесь перемешивают до полного растворения. Последовательно осуществляют три продувки вакуум-азот и реактор оставляют при небольшом вакууме. Затем реактор нагревают. В это время смесь, содержащую 4687,2 г метилметакрилата и 520,8 г н-бутилакрилата, дегазируют азотом в течение 30 мин. Затем смесь быстро вводят в реактор, используя насос. Когда температура реакционной смеси достигает 55°C , вводят 7,81 г персульфата калия, растворенного в 98,08 г воды. Линию промывают 50 г воды. Реакционную смесь оставляют при повышении температуры до экзотермического пика. Затем реакцию полимеризации оставляют до завершения в течение 60 мин после экзотермического пика. Реактор охлаждают до 30°C и латекс удаляют. Полученное содержание твердых продуктов составляет 37,55%. Конечный продукт получают посредством смешивания сополимерного латекса и суспензии CaCO_3 при следующем отношении, 14 кг (14000 частей) латекса и 2,40 кг (2400 частей) суспензии и сушат распылением при условиях, классически используемых для самого латекса.

Пример 1. В реактор при перемешивании загружают 8600 г воды, 5,23 г Na_2CO_3 и 38,20 г натрия лаурилсульфата и смесь перемешивают до полного растворения. Последовательно осуществляют три продувки вакуум-азот и реактор оставляют при небольшом вакууме. Затем реактор нагревают. В это время смесь, содержащую 3645,6 г метилметакрилата и 1562,4 г н-бутилакрилата, дегазируют азотом в течение

30 мин. Затем смесь быстро вводят в реактор, используя насос. Когда температура реакционной смеси достигает 55°C, вводят 7,81 г персульфата калия, растворенного в 98,08 г воды. Линию промывают 50 г воды. Реакционную смесь оставляют при повышении температуры до экзотермического пика. Затем реакцию полимеризации оставляют до завершения в течение 60 мин после экзотермического пика. Реактор охлаждают до 30°C и сополимерный латекс удаляют. Полученное содержание твердых продуктов составляет 37,55 мас.%. Конечный продукт получают посредством смешивания сополимерного латекса и суспензии CaCO₃ при следующем отношении, 14 кг (14000 частей) латекса и 1,271 кг (1271 частей) суспензии и сушат распылением при условиях, классически используемых для самого латекса.

Пример 2. Соплимерный латекс из примера 2 получают таким же способом как в примере 1. Полученное содержание твердых продуктов составляет 37,55%. Конечный продукт получают посредством смешивания сополимерного латекса и суспензии при следующем отношении, 7 кг (7000 частей) латекса и 2,40 кг (2400 частей) суспензии и сушат распылением при условиях, классически используемых для самого латекса.

Пример 3. В реактор при перемешивании загружают 8600 г воды, 5,23 г Na₂CO₃ и 38,20 г натрия лаурилсульфата и смесь перемешивают до полного растворения. Последовательно осуществляют три продувки вакуум-азот и реактор оставляют при небольшом вакууме. Затем реактор нагревают. В это время смесь, содержащую 3645,6 г метилметакрилата и 1562,4 г этилакрилата, дегазируют азотом в течение 30 мин. Затем смесь быстро вводят в реактор, используя насос. Когда температура реакционной смеси достигает 55°C, вводят 7,81 г персульфата калия, растворенного в 98,08 г воды. Линию промывают 50 г воды. Реакционную смесь оставляют при повышении температуры до экзотермического пика. Затем реакцию полимеризации оставляют до завершения в течение 60 мин после экзотермического пика. Реактор охлаждают до 30°C и латекс удаляют. Полученное содержание твердых продуктов составляет 37,55%. Конечный продукт получают посредством смешивания сополимерного латекса и суспензии CaCO₃ при следующем отношении, 7 кг (7000 частей) латекса и 2,40 кг (2400 частей) суспензии и сушат распылением при условиях, классически используемых для самого латекса.

Пример 4. Соплимерный латекс получают таким же способом как в сравнительном примере 1. Полученное содержание твердых продуктов составляет 37,55 мас.%. Конечный продукт получают посредством смешивания сополимерного латекса и суспензии при следующем отношении, 14 кг (14000 частей) латекса и 1,80 кг (1800 частей) суспензии и сушат распылением при условиях, классически используемых для самого латекса.

Характеристики образцов РА сравнительных примеров и примеров приведены в табл. 2.

Полученные распылительной сушкой образцы из сравнительных примеров и примеры получают при 1,5 phr в качестве технологической добавки (РА) в композиции PVC. Композиции смешивают в сухом состоянии в оборудовании Рарепмеуег при повышении температуры. Композиции PVC приготавливают с 20 и 60 phr CaCO₃ в качестве наполнителя в PVC, соответственно.

Таблица 1. Композиции PVC при двух отношениях наполнителя

Компоненты	Композиция с количествами в phr	
PVC	100	100
1 упаковка Ca/Zn	4	4
CaCO ₃	20	60
РА из соответствующих сравнительных примеров и примеров	1,5	1,5

В качестве поливинилхлорида PVC используют S110P от Kemone. В качестве одной упаковки стабилизатора используют Ca/ZN Naftosafe GWX 380 D-3 от Chemson.

Образцы исследуют на эффективность плавления с помощью крутильного вискозиметра.

Эффективность плавления оценивают по отношению к композициям, содержащим сравнительные примеры 1 и 2. Сравнительные примеры 1 и 2 представляют собой композиции технологических добавок без наполнителя. Их эффективность плавления оценивается как ++. Все другие примеры или сравнительные примеры, которые имеют время плавления в пределах интервала +/-10 с от них, также оцениваются ++. Если время плавления меньше на величину в интервале от -25 до -10 с, пример оценивается как +++. Если время плавления меньше на величину в интервале от -50 до -25 с, пример оценивается как +++++. Если время плавления на 50 с меньше, чем сравнительный пример 1 в интервале до -50 с, пример оценивается как ++++++. Если время плавления больше чем для сравнительных примеров 1 и 2 по меньшей мере на +10 с, это оценивается как +.

Результаты для эффективности плавления приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики РА, осуществляемые для соответствующих примеров и сравнительных примеров, и оценка их эффективности плавления в композиции

	РА	Содержание наполнителя в РА / [% масс]	T _g для РА / [°C]	Mw / [*10 ⁶ г/моль]	Эффективность плавления 20phr 60phr	
Сравнительный пример 1	MMA/BA 80/20	0	96	4,5	++	++
Сравнительный пример 2*	MMA/BA 79/21	0	93**	3,6	++	++
Сравнительный пример 3	MMA/BA 90/10	0	107	4,5	+	++++
Сравнительный пример 4	MMA/BA 90/10	25	107	4,5	+	++++
Пример 1	MMA/BA 70/30	15	72	4,5	++++	+++
Пример 2	MMA/BA 70/30	40	72	4,5	+++	++++
Пример 3	MMA/EA 70/30	40	80	4,5	+++	++++
Пример 4	MMA/BA 80/20	20	96	4,5	++	++++

* Смесь двух сополимеров.

** T_g соответствует средней T_g для смеси двух сополимеров.

Примеры 1-4 в табл. 2 показывают, что эффективность плавления для композиции (мет)акрилового сополимера (A1), содержащего наполнитель, в наполненном галогенсодержащим термопластичном полимере (PVC), действует так же или лучше, чем в сравнительных примерах, в частности при низком и высоком отношении наполнителя в композиции.

Сравнительные примеры 3 и 4 на основе технологической добавки с высокой T_g, соответственно, ненаполненные и наполненные, действуют хуже в композиции, содержащей только 20 phr CaCO₃. Этот вид технологической добавки не может использоваться независимо от отношения наполнителя в композиции.

Таблица 3. Характеристика РА, полученных в соответствующих примерах и сравнительных примерах, и оценка их ударной прочности в композиции

	РА	Содержание наполнителя в РА / [% масс]	T _g для РА / [°C]	Mw / [*10 ⁶ г/моль]	Ударная прочность по Гарднеру, исследование с падающей массой ASTM D5420 [дюйм-фунт/мил (см-кг/см)] 20phr 60phr	
Сравнительный пример 1	MMA/BA 80/20	0	96	4,5	0,89 (401)	n.m.
Сравнительный пример 3	MMA/BA 90/10	0	107	4,5	0,40 (180)	0,33 (149)
Сравнительный пример 4	MMA/BA 90/10	25	107	4,5	0,45 (203)	0,2 (90)
Пример 2	MMA/BA 70/30	40	72	4,5	0,6 (270)	0,32 (144)

n.m. - не измерена.

Пример 2 в табл. 3 показывает, что ударная прочность композиции (мет)акрилового сополимера (A1) с низкой T_g, содержащей наполнитель в наполненном галогенсодержащем термопластичном полимере (PVC), имеет хороший компромисс. В слабо наполненной композиции (20 phr) потеря ударных характеристик гораздо меньше, чем для технологической добавки (РА), либо с (мет)акриловым сополимером (A1) с высокой T_g, либо с частью наполнителя уже в РА (сравнительный пример 4), либо уже без наполнителя в РА (сравнительный пример 3). Для более наполненных композиций (60 phr), ударные характеристики соответствуют технологической добавке (РА) с (мет)акриловым сополимером (A1) с высоким T_g без наполнителя уже в РА (сравнительный пример 3) и они лучше, чем для технологической добавки (РА) с (мет)акриловым сополимером (A1) с высоким T_g с частью наполнителя уже в РА (сравнительный пример 4).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения композиции, содержащей:

- (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), включающий по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата;
- наполнитель (F) или смесь двух наполнителей (F1) и (F2), выбранный из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный

ный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлита;

с) галогенсодержащий термопластичный полимер, где галоген выбран из фтора или хлора, характеризующейся тем, что температура стеклования T_g (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 60 и 105°C и молекулярная масса M_w (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) составляет по меньшей мере 300000 г/моль,

количество наполнителя F или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) находится в пределах между 1 на 100 м.ч. смолы (phr) и 250 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру, и количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,01 на 100 м.ч. смолы (phr) и 20 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру,

включающий либо стадию смешивания композиции P1 с галогенсодержащим термопластичным полимером и наполнителем (F) или (F2), отличающуюся тем, что композиция P1 содержит (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнителя (F) или (F1);

или включающий стадию смешивания двух композиций P1 и P2, отличающуюся тем, что

композиция P1 содержит (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель F или F1, и

композиция P2 содержит галогенсодержащий термопластичный полимер и наполнитель F или F2.

2. Способ по п.1, где количество наполнителя (F) или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) находится в пределах между 2 на 100 м.ч. смолы (phr) и 200 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру.

3. Способ по п.1 или 2, где количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,05 на 100 м.ч. смолы (phr) и 17 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру.

4. Способ по любому из пп.1-3, где количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,15 на 100 м.ч. смолы (phr) и 4 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру.

5. Способ по любому из пп.1-4, где по меньшей мере часть наполнителя (F) или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) представляет собой минеральный наполнитель, выбранный из преципитированного карбоната кальция (PCC), измельченного природного карбоната кальция (GCC) или наноразмерных частиц из преципитированного карбоната кальция (NPCC).

6. Способ по любому из пп.1-5, где наполнитель (F) или смесь двух наполнителей (F1) и (F2) выбирают из карбоната кальция.

7. Способ по любому из пп.1-6, где (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) выбирают из сополимера, содержащего мономер, выбранный из C₁-C₁₂-алкил-метакрилатов.

8. Способ по любому из пп.1-7, где (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) выбирают из сополимера, содержащего самое большое 90 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата.

9. Способ по любому из пп.1-8, где молекулярная масса M_w (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), содержащих по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата, находится в пределах между 300000 и 20000000 г/моль.

10. Способ по любому из пп.1-9, где молекулярная масса M_w (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), содержащих по меньшей мере 50 мас.% полимерных звеньев, полученных из метилметакрилата, находится в пределах между 1000000 и 12000000 г/моль.

11. Способ по любому из пп.1-10, где температура стеклования T_g (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 65 и 100°C.

12. Способ по любому из пп.1-11, где температура стеклования T_g (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 70 и 100°C.

13. Способ по любому из пп.1-12, где галогенсодержащий термопластичный полимер выбирают из гомополимера винилхлорида или сополимера винилхлорида, содержащего по меньшей мере 50 мас.% звеньев винилхлорида.

14. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что композицию P1 получают способом, включающим стадию:

а) смешивания по меньшей мере одного (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) по меньшей мере с одним наполнителем (F) или (F1),

где (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель (F) или (F1) на стадии а) находятся в форме дисперсии в водной фазе.

15. Способ по любому из пп.1-14, отличающийся тем, что композицию P1 получают способом, включающим стадию:

а) смешивания по меньшей мере одного (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) по меньшей мере с одним наполнителем (F) или (F1);

b) извлечения смеси полученной на стадии а);

с) сушки извлеченной смеси со стадии b),

где (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и минеральный наполнитель на стадии а) находятся в форме дисперсии в водной фазе.

16. Способ по любому из пп.1-15, отличающийся тем, что композиция P1 содержит в пределах между 1 и 50 мас.%, предпочтительно между 2 и 50 мас.%, а более предпочтительно между 5 и 50 мас.% наполнителя (F) или (F1) по отношению к композиции P1 в целом, включающей (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель.

17. Способ по любому из пп.1-16, отличающийся тем, что композиция P1 находится в форме порошка.

18. Способ по любому из пп.1-17, отличающийся тем, что композиция P1 находится в форме порошка, имеющего медианный по объему размер частиц D50 в пределах между 1 и 500 мкм.

19. Способ по любому из пп.1-18, отличающийся тем, что композиция P1 представляет собой гомогенный порошок, не имеющий значимого разброса по композиции P1, включающей (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) по меньшей мере с одним наполнителем (F) или (F1), с разбросом композиции P1, который меньше чем 30% для 1 мас.%-ного образца P1 по отношению к композиции P1 в целом.

20. Способ по любому из пп.1-19, отличающийся тем, что каждая частица или зерно порошка композиции P1 содержит два компонента, (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) и наполнитель.

21. Применение композиции P1, содержащей (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), включающий по меньшей мере 50 мас.% метилметакрилата, и наполнитель F или F1, выбранный из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлита, для уменьшения времени плавления в способе получения композиции, содержащей галогенсодержащий термопластичный полимер, где галоген выбран из фтора и хлора и наполнитель (F) или (F2), выбранный из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлита, характеризующейся тем, что температура стеклования Tg (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 60 и 105°C, и молекулярная масса Mw (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) составляет по меньшей мере 300000 г/моль, и количество наполнителя F или смеси двух наполнителей (F1) и (F2) находится в пределах между 1 и 250 phr по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру, и количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,01 на 100 м.ч. смолы (phr) и 20 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру.

22. Применение композиции P1, содержащей (мет)акриловый сополимер (A1) или смесь двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b), включающий по меньшей мере 50 мас.% звеньев, полученных из метилметакрилата, и наполнитель F1 для уменьшения времени плавления в способе получения композиции P2, содержащей галогенсодержащий термопластичный полимер, где галоген выбран из фтора и хлора и наполнитель F2, характеризующейся тем, что температура стеклования Tg (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 60 и 105°C, и молекулярная масса Mw (мет)акрилового сополимера (A1) или двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) составляет по меньшей мере 300000 г/моль, и количество двух наполнителей (F1) и (F2) находится в пределах между 1 на 100 м.ч. смолы (phr) и 250 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру и количество (мет)акрилового сополимера (A1) или смеси двух (мет)акриловых сополимеров (A1a) и (A1b) находится в пределах между 0,01 на 100 м.ч. смолы (phr) и 20 на 100 м.ч. смолы (phr) по отношению к галогенсодержащему термопластичному полимеру, и где наполнитель F1 и F2 выбирается из карбоната кальция, кальцинированной глины, диоксида кремния, представляющего собой коллоидный или преципитированный диоксид кремния, глины, монтмориллонита, цеолита или перлита.

23. Изделие, содержащее композицию, полученную способом по любому из пп.1-20, где изделие представляет собой профиль, трубу, сайдинг, кровельную пленку или лист.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2