(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118302464 A
(43)申请公布日 2024.07.05

(21)申请号 202280078136.7
(22)申请日 2022.12.07
(30)优先权数据
63/287550 2021.12.09 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/052069 2022.12.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/107523 EN 2023.06.15
(71)申请人 罗门哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚州
(72)发明人 罗璞 M·威尔斯
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒
(51)Int.Cl.
C08F 283/12(2006.01)
C08L 69/00(2006.01)

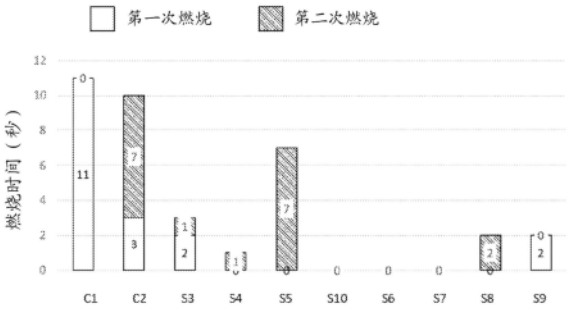
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

含磷的硅酮核丙烯酸壳抗冲改性剂

(57)摘要

提供了多阶段聚合物组合物,该多阶段聚合物组合物包含:(a)包含硅酮聚合物的核;以及(b)包含硅酮聚合物的壳。该核中的该硅酮聚合物和该壳中的丙烯酸类聚合物中的至少一者包含来源于有机磷单体的聚合单元。还提供了包含此类聚合物组合物和基质树脂的基质树脂组合物。



CN 118302464 A

1.一种多阶段聚合物组合物,所述多阶段聚合物组合物包含:

(a)核,所述核包含硅酮聚合物;以及

(b)壳,所述壳包含丙烯酸类聚合物,

其中所述核中的所述硅酮聚合物和所述壳中的所述丙烯酸类聚合物中的至少一者包含来源于有机磷单体的聚合单元。

2.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述有机磷单体包含磷酸酯官能团或膦酸酯官能团。

3.根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中所述核中的所述硅酮聚合物包含来源于磷酸硅烷单体的聚合单元。

4.根据权利要求3所述的聚合物组合物,其中所述磷酸硅烷单体以相对于所述硅酮聚合物的总重量,范围为0.1重量%至10重量%的量存在于所述硅酮聚合物中。

5.根据权利要求3或4所述的聚合物组合物,其中所述磷酸硅烷单体是式$Si(OR^2)_3-R^3-P(O)(OR^4)_2$的化合物,其中$R^2$和$R^4$独立地选自氢或$C_1$至$C_{12}$烷基基团,并且$R^3$选自$C_1$至$C_{12}$烷基基团。

6.根据权利要求5所述的聚合物组合物,其中R^2、R^3和R^4独立地选自C_1至C_6烷基基团。

7.根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述壳中的所述丙烯酸类聚合物包含来源于有机磷单体的单元。

8.根据权利要求7所述的聚合物组合物,其中所述有机磷单体以相对于所述丙烯酸类聚合物的总重量,范围为0.5重量%至20重量%的量存在于所述丙烯酸类聚合物中。

9.根据权利要求8所述的聚合物组合物,其中所述有机磷单体以相对于所述丙烯酸类聚合物的总重量,范围为2重量%至10重量%的量存在于所述丙烯酸类聚合物中。

10.根据权利要求7至9中任一项所述的聚合物组合物,其中所述壳中的所述丙烯酸类聚合物中的所述有机磷单体是式$CH_2=C(R^5)—C(O)—O—(R^6O)_n—P(O)(OH)_2$的化合物,其中$R^5$是H或$-CH_3$,$R^6$=烷基,并且n=1至5。

11.根据权利要求9所述的聚合物组合物,其中R^5是$-CH_3$并且R^6是C_1至C_6烷基基团。

12.根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中基于所述多阶段聚合物的总重量,所述硅酮聚合物以2重量%至98重量%的量存在,并且基于所述多阶段聚合物的总重量,所述丙烯酸类聚合物以2重量%至98重量%的量存在。

13.一种基质树脂组合物,所述基质树脂组合物包含混合一种或多种基质树脂和根据前述权利要求中任一项所述的多阶段聚合物组合物。

含磷的硅酮核丙烯酸壳抗冲改性剂

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及可用作抗冲改性剂的含磷多阶段聚合物组合物。更具体地说，这些组合物涉及在多阶段聚合物中具有硅酮核和丙烯酸壳的多阶段聚合物组合物。

背景技术

[0002] 在产品的制造中，通常期望实现制造的简易性以及轻量化，即降低产品的重量。相对于使用金属或陶瓷，这两个目的通过使用塑料来实现。另一方面，通常期望制造的物品具有低至无可燃性，这是通过使用金属或陶瓷提供的，但通常不是通过使用塑料提供的。

[0003] 最近，已经开发了具有改善(即，较低)水平的可燃性的塑料调配物。通常，除了抗滴落添加剂之外，这些调配物还含有高水平的阻燃添加剂。这些调配物已经能够达到由UL(保险商实验室)指定的某些标准，这些标准使得它们能够用于制造电气物品以及用于在汽车引擎盖下使用的物品。

[0004] 这些塑料调配物通常具有使用显著冲击强度的要求。然而，用于实现较低可燃性的添加剂通常降低模制产品的冲击强度。向这些调配物中添加核壳聚合物抗冲改性剂以达到所需的冲击强度水平是非常常见的。然而，用于制备这些核壳抗冲改性剂的聚合物可以是高度可燃的，并且与调配物中使用的量直接相关地增加了调配物的可燃性。因此，在塑料调配物领域中存在实现冲击强度和可燃性的适当平衡的问题。

[0005] 美国专利5,219,907号公开了含有磷酸酯单体作为壳的一部分的核壳乳液聚合物的用途，其中核壳聚合物可以用于聚碳酸酯调配物中。核包含选自聚丁二烯或交联聚丙烯酸酯橡胶的弹性体。

[0006] EP 0 663 410公开了使用位于橡胶基材上的接枝聚合物中的高浓度磷单体以提供改善的可燃性。橡胶基材是丙烯酸烷基酯橡胶或烯烃橡胶。

[0007] 需要开发新的方法和具有改善的可燃性的包含硅酮核的抗冲改性剂聚合物组合物。

发明内容

[0008] 本发明的一个方面提供了一种多阶段聚合物组合物，该多阶段聚合物组合物包含：(a)核，该核包含硅酮聚合物；以及(b)壳，该壳包含丙烯酸类聚合物。该核中的该硅酮聚合物和该壳中的丙烯酸类聚合物中的至少一者包含来源于有机磷单体的聚合单元。

[0009] 另一方面，本发明提供了一种基质树脂组合物，该基质树脂组合物包含：(A)多阶段聚合物组合物；以及(B)一种或多种基质树脂，该多阶段聚合物组合物包含：(i)包含硅酮聚合物的核和(ii)包含丙烯酸类聚合物的壳。该核中的该硅酮聚合物和该壳中的丙烯酸类聚合物中的至少一者包括来源于有机磷单体的聚合单元。

附图说明

[0010] 图1是根据本发明实施方案的树脂组合物的燃烧时间的图表。

具体实施方式

[0011] 本发明人已令人惊讶地发现可以将有机磷单体掺入硅酮核/丙烯酸壳多阶段聚合物中并且提高该多阶段聚合物的耐燃性。

[0012] 如本文所用,术语“聚合物”是指通过聚合相同或不同类型的单体而制备的聚合化合物。通用术语“聚合物”包括术语“均聚物”、“共聚物”“三元共聚物”和“树脂”。如本文所用,术语“来源于……的聚合单元”是指根据聚合技术合成的聚合物分子,其中产物聚合物含有“来源于”组成单体的聚合单元,这些组成单体是用于聚合反应的起始材料。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其组合,并且术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸或其组合。如本文所用,术语“取代的”是指具有至少一个附接的化学基团,例如烷基基团、烯基基团、乙烯基基团、羟基基团、羧酸基团、其他官能团和它们的组合。

[0013] 如本文所用,术语“有机磷”是指含有磷的有机化合物。如本文所用,术语“磷酸根”是指由磷和氧原子构成的阴离子,其中磷处于+5氧化态。包括正磷酸根(PO_4^{-3})、多磷酸根($P_nO_{3n+1}^{-(n+2)}$,其中n为2或更大)和偏磷酸盐(具有式$P_mO_{3m}^{-m}$的环状阴离子,其中m为2或更大)。如本文所用,“碱性磷酸盐”是指碱金属阳离子与磷酸根阴离子的盐。碱性磷酸盐包括碱金属正磷酸盐、碱金属多磷酸盐和碱金属偏磷酸盐。碱性磷酸盐还包括磷酸的部分中和的盐,包括例如正磷酸的部分中和的盐,例如磷酸二氢钠和磷酸氢二钠。如本文所用,术语“膦酸根”是指由磷和氧原子构成的阴离子,其中磷处于+3氧化态。

[0014] 如本文所用,术语“多阶段聚合物”是指通过形成(即,聚合)第一聚合物(称为“第一阶段”或“第一阶段聚合物”)而制得的聚合物,该第一聚合物形成多阶段聚合物的核。然后,在第一阶段的存在下,形成称为“第二阶段”或“第二阶段聚合物”的第二聚合物,该第二聚合物可以是多阶段聚合物的中间阶段或最终阶段。多阶段聚合物可以包含另外的阶段,这些另外的阶段可以在第二阶段聚合物之前或之后形成。每个中间阶段在由紧接在该中间阶段之前的阶段的聚合产生的聚合物的存在下形成。在其中每个后续阶段在从先前阶段剩余的颗粒中的每个颗粒周围形成部分或完整的壳的此类实施方案中,所得的多阶段聚合物被称为“核/壳”聚合物,其中第一阶段聚合物构成核,并且每个后续阶段在先前阶段上构成壳,其中最终阶段形成最外侧的壳。因此,第二阶段聚合物将包含多阶段聚合物中的壳的至少一部分。

[0015] 如本文所用,术语“重均分子量”或“M_w”是指如通过凝胶渗透色谱法(“GPC”),对于丙烯酸类聚合物根据ASTM D5296-11(2011)针对聚苯乙烯校准标准并且使用四氢呋喃(“THF”)作为流动相和稀释剂测量的聚合物的重均分子量。如本文所用,术语“聚合物的重量”意指聚合物的干重量。

[0016] 如本文所用,术语“玻璃化转变温度”或“T_g”是指玻璃态聚合物将经历聚合物链的链段运动的温度或高于该温度的温度。共聚物的玻璃化转变温度可以通过Fox方程(《美国物理学会通报(Bulletin of the American Physical Society)》,1(3)Page 123(1956))估算如下:

[0017] $1/T_g = w_1/T_{g(1)} + w_2/T_{g(2)}$

[0018] 对于共聚物,w_1和w_2是指两种共聚单体的重量分数,并且$T_{g(1)}$和$T_{g(2)}$是指由这些单体制备的两种对应均聚物的玻璃化转变温度。对于含有三种或更多种单体的聚合物,添加

了附加项($w_n/T_{g(n)}$)。均聚物的玻璃化转变温度可以例如见于《聚合物手册(Polymer Handbook)》,由J.Brandrup和E.H.Immergut编辑,Immergut编辑,Interscience Publishers.聚合物的T_g也可以通过各种技术测量,包括例如差示扫描量热法("DSC")。如本文所用,短语"计算的T_g"应意指通过Fox方程计算的玻璃化转变温度。在测量多阶段聚合物的T_g时,可以观察到多于一个T_g。针对多阶段聚合物的一个阶段所观察到的T_g可以与形成该阶段的聚合物所特有的T_g(即,如果形成该阶段的聚合物被形成并且与其他阶段分离地测量,则将观察到的T_g)相同。当称单体具有特定的T_g时,其是指由该单体制成的均聚物具有该T_g。

[0019] 如果在20℃下可以溶于水中的化合物的量为每100ml水5g或更多的化合物,则该化合物在本文中被认为是"水溶性的"。如果在20℃下可以溶于水中的化合物的量为每100ml水0.5g或更少的化合物,则该化合物在本文中被认为是"水不溶性的"。如果在20℃下可以溶于水中的化合物的量为每100ml水介于0.5g与5g之间,则该化合物在本文中被称为"部分水溶性的"。

[0020] 如本文所用,当陈述"聚合物组合物几乎不含或不含"某种物质时,其意指聚合物组合物不含该物质,或者如果该物质中的任一种存在于本发明组合物中,则基于聚合物组合物的重量,该物质的量为1重量%或更少。在本文中描述为"几乎不具有或没有"某种物质的实施方案中,设想了其中没有该某种物质的实施方案。

[0021] 本发明的多阶段聚合物包含核和壳。核包含硅酮聚合物,并且壳包含丙烯酸类聚合物。硅酮聚合物和丙烯酸类聚合物中的一者或两者含有来源于有机磷单体的聚合单元。

[0022] 硅酮(即,聚硅氧烷)聚合物可以通过链状有机硅氧烷和环状有机硅氧烷中的任一种来合成。特别地,环状有机硅氧烷是优选的。其中,优选具有3至7元环的环状有机硅氧烷。其具体示例包括但不限于六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环戊硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、三甲基三苯基环三硅氧烷、四甲基四苯基环四硅氧烷和八苯基环四硅氧烷。这些可以单独使用,或者可以同时使用其两种或更多种。其中,优选使用八甲基环四硅氧烷作为单体。

[0023] 为了更好的弹性和冲击强度,硅酮聚合物优选地含有硅氧烷交联剂。基于硅氧烷的交联剂优选地选自具有甲硅烷氧基基团的那些。使用基于硅氧烷的交联剂可以获得具有交联结构的聚有机硅氧烷。基于硅氧烷的交联剂的具体示例包括三官能或四官能基于硅烷的交联剂,诸如三甲氧基甲基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷和四丁氧基硅烷。其中,优选四官能交联剂,并且更优选四乙氧基硅烷。

[0024] 硅酮聚合物还可以含有一种或多种接枝剂的聚合单元。接枝剂是可以通过与(甲基)丙烯酸酯和硅氧烷反应而与(甲基)丙烯酸类聚合物和硅酮聚合物两者键合的单体。优选的接枝剂包括具有可聚合乙烯基官能团并且能够通过硅氧烷键与二甲基硅氧烷组合的硅氧烷化合物。

[0025] 具有可聚合乙烯基官能团的硅氧烷的示例包括但不限于(甲基)丙烯酰氧基硅烷,诸如β-(甲基)丙烯酰氧基乙基二甲氧基甲基硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲氧基二甲基硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基乙氧基二乙基硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基二乙氧基甲基硅烷和δ-(甲基)丙烯酰氧基丁基二乙氧基甲基硅烷;乙烯基硅氧烷,诸如四甲基四

乙烯基环四硅氧烷和甲氧基二甲基乙烯基硅烷;乙烯基苯基硅烷,诸如对乙烯基苯基二甲氧基甲基硅烷;巯基硅氧烷,诸如γ-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷和γ-巯基丙基三甲氧基硅烷;以及二硅氧烷,诸如1,3-双(3-甲基丙烯酰氧基丙基)四甲基二硅氧烷和1,3-双(3-巯基丙基)四甲基二硅氧烷。

[0026] 在多阶段聚合物中,该核中的该硅酮聚合物和该壳中的丙烯酸类聚合物中的一者或两者包含来源于有机磷单体的聚合单元。因此,多阶段聚合物可以包含核中的含磷硅酮聚合物和壳中的丙烯酸类聚合物;核中的硅酮聚合物和壳中的含磷丙烯酸类聚合物;或壳中的含磷硅酮聚合物和壳中的含磷丙烯酸类聚合物。

[0027] 当硅酮聚合物包含来源于有机磷单体的聚合单元时,有机磷单体可以选自磷酸硅烷单体。磷酸硅烷单体可以选自式$Si(OR^2)_3-R^3-P(O)(OR^4)_2$的化合物。$R^2$和$R^4$可以独立地选自氢和$C_1$至$C_{12}$烷基基团。$R^3$可以选自$C_1$至$C_{12}$烷基基团。优选地,$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自$C_1$至$C_6$烷基基团。

[0028] 当核中的硅酮聚合物包含来源于磷酸硅烷单体的聚合单元时,相对于硅酮聚合物的总重量,磷酸硅烷单体可以0.1重量%至20重量%范围内的量存在。例如,基于硅酮聚合物的总重量,磷酸硅烷单体可以至少0.25重量%、至少0.5重量%或至少1重量%的量存在。基于硅酮聚合物的总重量,磷酸硅烷单体可以例如不超过15重量%、不超过10重量%或不超过5重量%的量存在。

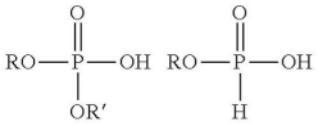
[0029] 基于多阶段聚合物的总重量,多阶段聚合物可以含有例如2重量%或更多、5重量%或更多、10重量%或更多、或20重量%或更多、或50重量%更多的量的硅酮聚合物。基于多阶段聚合物的总重量,多阶段聚合物可以含有98重量%或更少、或95重量%或更少、或90重量%或更少的量的硅酮聚合物。

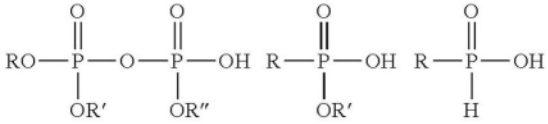
[0030] 本发明的多阶段聚合物含有壳中的丙烯酸类聚合物。丙烯酸类聚合物可以包含来源于一种或多种单体的聚合单元,该一种或多种单体选自经取代和未取代的(甲基)丙烯酸烷基酯单体。

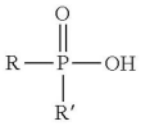
[0031] 该至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体中的合适烷基基团包括直链或支链C_1至C_{12}烷基基团。优选的烷基基团包括甲基、乙基、丙基、丁基、己基、2-乙基己基和辛基基团。优选地,(甲基)丙烯酸烷基酯单体包括甲基丙烯酸甲酯。

[0032] 丙烯酸类聚合物还可以包含来源于其他单体例如苯乙烯单体的聚合单元。

[0033] 当壳中的丙烯酸类聚合物包含来源于有机磷单体的聚合单元时。有机磷单体的示例包括:



[0034] 



[0035] 其中R是含有丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基或乙烯基基团的有机基团，并且R'和R"独立地选自H和第二有机基团。第二有机基团可以是饱和的或不饱和的。合适的有机磷单体包括磷酸二氢酯官能单体，诸如醇的磷酸二氢酯，其中醇还含有可聚合的乙烯基或烯基基团，诸如磷酸烯丙酯、双(羟基-甲基)富马酸酸或衣康酸的单磷酸酯或二磷酸酯、(甲基)丙烯酸酯的衍生物，诸如例如(甲基)丙烯酸羟烷基酯(包括(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯等)的磷酸酯。

[0036] 其他合适的有机磷单体包括$CH_2=C(R^5)—C(O)—O—(R^6O)_n—P(O)(OH)_2$，其中$R^5$是H或$-CH_3$，$R^6$＝烷基，并且n＝1至5，诸如可从苏威公司(Solvay)获得的甲基丙烯酸酯SIPOMER™PAM-100、SIPOMER™PAM-200、SIPOMER™PAM-400、SIPOMER™PAM-600和丙烯酸酯SIPOMER™PAM-300。

[0037] 其他合适的有机磷单体是公开于WO 99/25780A1中的膦酸酯官能单体，并且包括乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷膦酸、α-膦酰基苯乙烯、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙烷膦酸。进一步合适的有机磷单体是公开于美国专利4,733,005号中的1,2-烯键式不饱和(羟基)氧膦基烷基(甲基)丙烯酸酯单体，并且包括(羟基)氧膦基甲基丙烯酸甲酯。

[0038] 优选地，有机磷单体包括至少一种式$CH_2=C(R^5)—C(O)—O—(R^6O)_n—P(O)(OH)_2$的化合物。更优选地，$R^5$是$-CH_3$，$R^6$是包括1个至6个碳原子的烷基基团，并且n＝1。

[0039] 基于丙烯酸类聚合物的总重量，壳中的丙烯酸类聚合物可以含有0.25重量％或更多、或0.5重量％或更多的量的来源于至少一种有机磷单体的聚合单元。基于丙烯酸类聚合物的总重量，第二阶段聚合物可以含有20重量％或更少、15重量％或更少、或10重量％或更少的量的来源于至少一种有机磷单体的聚合单元。优选地，基于丙烯酸类聚合物的总重量，丙烯酸类聚合物含有在0.5重量％至20重量％范围内的量的来源于至少一种有机磷单体的聚合单元。更优选地，基于丙烯酸类聚合物的总重量，丙烯酸类聚合物含有在2重量％至10重量％范围内的量的来源于至少一种有机磷单体的聚合单元。

[0040] 丙烯酸类聚合物还可以包含另外的组分。例如，丙烯酸类聚合物可以包括交联剂、链转移剂或官能单体中的一者或多者。

[0041] 丙烯酸类聚合物可以具有50℃或更高、或90℃或更高的T_g。最终阶段聚合物可以具有200℃或更低、或150℃或更低的T_g。

[0042] 基于多阶段聚合物的总重量，多阶段聚合物可以含有例如2重量％或更多、或10重

量%或更多、或20重量%或更多的量的丙烯酸类聚合物。基于多阶段聚合物的总重量，多阶段聚合物可以含有例如98重量%或更少、80重量%或更少、70重量%或更少、或60重量%或更少的量的丙烯酸类聚合物。

[0043] 优选地，基于丙烯酸类聚合物的总重量，丙烯酸类聚合物含有50重量%或更高、或75重量%或更高、或90重量%或更高的量的来源于具有50℃或更高的T_g的单体的聚合单元。

[0044] 多阶段聚合物除了丙烯酸类聚合物以外，还可以在壳中含有一种或多种中间阶段聚合物。基于多阶段聚合物的总重量，中间阶段聚合物的总量可以以1重量%或更多、或2重量%或更多、或5重量%或更多、或10重量%或更多的量存在。基于多阶段聚合物的总重量，中间阶段聚合物的总量可以以60重量%或更少、或2重量%或更少、或5重量%或更少、或10重量%或更少的量存在。与多阶段聚合物的壳中的丙烯酸类聚合物一样，该一种或多种中间阶段聚合物也可以包含来源于一种或多种有机磷单体的聚合单元。

[0045] 可以使用任何常规方法制备多阶段聚合物。例如，硅酮聚合物可以通过酸催化的水乳液聚合制备。丙烯酸类聚合物可以通过自由基水乳液聚合制备。在水性乳液聚合中，水形成其中发生聚合的连续介质。水可以与或可以不与可与水混溶或溶解于水中的一种或多种另外的化合物混合。基于连续介质的重量，连续介质可以含有30重量%或更多的水、或50重量%或更多的水、或75重量%或更多的水、或90重量%或更多的水。硅氧烷单体的乳液聚合由酸催化。用于硅氧烷混合物聚合的酸催化剂的示例包括但不限于磺酸诸如脂肪族磺酸、脂肪族取代的苯磺酸和脂肪族取代的萘磺酸；以及矿物酸诸如硫酸、盐酸和硝酸。这些酸可以单独使用或以其中两种或更多种的组合形式使用。

[0046] (甲基)丙烯酸类聚合物的乳液聚合涉及一种或多种引发剂的存在。引发剂是形成一个或多个可以引发聚合过程的自由基的化合物。引发剂通常是水溶性的。一些合适的引发剂在加热时形成一个或多个自由基。一些合适的引发剂是氧化剂，并且当与一种或多种还原剂混合时、或当加热时、或它们的组合时形成一个或多个自由基。当暴露于辐射，例如紫外线辐射或电子束辐射时，一些合适的引发剂形成一个或多个自由基。合适引发剂的组合也是合适的。

[0047] 优选地，多阶段聚合物以胶乳形式生产。如本文所用，术语“胶乳”是指聚合物的物理形式，其中聚合物以分散在水中的小聚合物颗粒的形式存在。胶乳可以具有例如50nm或更大、或100nm或更大的平均粒度。胶乳可以具有1,000nm或更小、或800nm或更小、或600nm或更小的平均粒度。

[0048] 乳液聚合可以涉及使用至少一种包含阴离子磷酸酯表面活性剂的有机磷皂。每种阴离子磷酸酯表面活性剂具有与其缔合的阳离子，形成磷酸酯表面活性剂的碱金属盐，包括例如烷基磷酸酯盐和烷基芳基磷酸酯盐。合适的阳离子包括例如铵、碱金属阳离子和它们的混合物。合适的磷酸酯表面活性剂的碱金属盐包括例如聚氧化烯烷基苯基醚磷酸酯盐、聚氧化烯烷基醚磷酸酯盐、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚磷酸酯盐。磷酸酯表面活性剂的碱金属盐可以包括聚氧乙烯烷基醚磷酸酯盐。多阶段聚合物的乳液聚合中存在的磷酸酯表面活性剂的重量可以在例如0.5重量%或更多，优选地1.0重量%或更多，并且更优选地1.5重量%或更多的范围内，如通过基于添加到聚合中的总单体重量的磷酸酯表面活性剂的重量所表征的。在多阶段聚合物的乳液聚合中存在的磷酸酯表面活性剂

的重量可以在例如5重量%或更小,优选地4重量%或更小,并且更优选地3重量%或更小的范围内,如通过基于添加到聚合中的总单体重量的磷酸酯表面活性剂的重量所表征的。还可以将除上述阴离子磷酸酯表面活性剂外的一种或多种阴离子表面活性剂用于乳液聚合中。合适的另外的阴离子表面活性剂包括例如羧酸盐、磺基琥珀酸盐、磺酸盐和硫酸盐。

[0049] 在本发明的方法中,可以通过凝结或喷雾干燥分离多阶段聚合物胶乳,以将有机磷皂保留在多阶段聚合物的表面上。合适的凝结方法包括例如用二价阳离子凝结。

[0050] 合适的二价阳离子包括例如二价金属阳离子和碱土金属阳离子。合适的二价阳离子包括例如钙(+2)、钴(+2)、铜(+2)、铁(+2)、镁(+2)、锌(+2)和它们的混合物。优选地,多价阳离子选自钙(+2)和镁(+2)。更优选地,存在的每种二价阳离子是钙(+2)或镁(+2)或它们的混合物。甚至更优选地,二价阳离子包括钙(+2)。基于多阶段聚合物的干重量,二价阳离子按重量计可以例如以10ppm或更多、或30ppm或更多、或100ppm或更多的量存在。基于多阶段聚合物的干重量,二价阳离子可以例如以3重量%或更少、或1重量%或更少、或0.3重量%或更少的量存在。

[0051] 优选地,存在于组合物中的大部分或全部二价阳离子是水不溶性磷酸盐的形式。基于组合物中存在的二价阳离子的总摩尔数,以水不溶性磷酸盐形式存在的二价阳离子的摩尔量可以为例如80%或更多、或90%或更多、或95%或更多、或98%或更多、或100%。

[0052] 优选地,通过以下操作中的一个或多个操作从分离的聚合物中去除与分离的聚合物一起保留的大部分或全部的水:过滤(包括例如真空过滤)和/或离心。分离的聚合物可以任选地用水洗涤一次或多次。凝结的聚合物是复杂的结构,并且已知水不能容易地接触凝结的聚合物的每个部分。虽然不希望受理论的束缚,但经考虑将留下显著量的二价阳离子和残余有机磷皂。因此,基于多阶段聚合物的干重量,本发明的组合物可以含有50ppm或更多、或100ppm或更多、或500ppm或更多的量的有机磷皂。基于多阶段聚合物的干重量,本发明的组合物可以含有10,000ppm或更少、或7,500ppm或更少、或5,000ppm或更少的量的有机磷皂。

[0053] 优选地,基于干燥的多阶段聚合物的重量,干燥的多阶段聚合物具有小于1.0重量%的水含量。

[0054] 本发明的聚合物组合物可以包含流动性助剂。流动性助剂是呈粉末形式的硬材料(平均粒径为1微米至1mm)。合适的流动性助剂包括例如硬聚合物(即,具有80℃或更高的T_g的聚合物)或矿物(例如,二氧化硅)。

[0055] 本发明的聚合物组合物还可以包含稳定剂。合适的稳定剂包括例如自由基清除剂、过氧化物分解剂和金属钝化剂。合适的自由基清除剂包括例如受阻酚(例如,具有连接到与羟基基团所连接的碳原子相邻的芳香族环的每个碳原子上的叔丁基基团的那些受阻酚)、仲芳香族胺、受阻胺、羟胺和苯并呋喃酮。合适的过氧化物分解剂包括例如有机硫化物(例如,二价硫化合物,例如硫代二丙酸的酯)、亚磷酸(H_3PO_3)的酯和羟基胺。合适的金属钝化剂包括例如螯合剂(例如乙二胺四乙酸)。

[0056] 在本发明的方法中,多阶段聚合物胶乳可以通过凝结或喷雾干燥来分离。合适的凝结方法包括例如用二价阳离子凝结。

[0057] 优选地,通过以下操作中的一个或多个操作从分离的聚合物中去除与分离的聚合物一起保留的大部分或全部的水:过滤(包括例如真空过滤)和/或离心。分离的聚合物可以

任选地用水洗涤一次或多次。

[0058] 优选地,基于干燥的多阶段聚合物的重量,干燥的多阶段聚合物具有小于1.0重量%的水含量。

[0059] 本发明的聚合物组合物可以包含流动性助剂。流动性助剂是呈粉末形式的硬材料(平均粒径为1微米至1mm)。合适的流动性助剂包括例如硬聚合物(即,具有80℃或更高的T_g的聚合物)或矿物(例如,二氧化硅)。

[0060] 本发明的聚合物组合物还可以包含稳定剂。合适的稳定剂包括例如自由基清除剂、过氧化物分解剂和金属钝化剂。合适的自由基清除剂包括例如受阻酚(例如,具有连接到与羟基基团所连接的碳原子相邻的芳香族环的每个碳原子上的叔丁基基团的那些受阻酚)、仲芳香族胺、受阻胺、羟胺和苯并呋喃酮。合适的过氧化物分解剂包括例如有机硫化物(例如,二价硫化合物,例如硫代二丙酸的酯)、亚磷酸(H_3PO_3)的酯和羟基胺。合适的金属钝化剂包括例如螯合剂(例如乙二胺四乙酸)。

[0061] 如上所述,本发明的一个方面利用本文所述的聚合物组合物作为含有多阶段聚合物组合物和基质树脂的基质树脂组合物中的抗冲改性剂。在将多阶段聚合物和基质树脂的混合物混合并熔融并形成固体物品之后,该物品的抗冲击性将比由未与多阶段聚合物混合的基质树脂制成的相同固体物品更好。多阶段聚合物可以以固体形式提供,例如粒料或粉末或它们的混合物。基质树脂也可以以固体形式提供,例如粒料或粉末或它们的混合物。固体多阶段聚合物可以与固体基质树脂在室温(20℃)或升高的温度(例如,30℃至90℃)下混合。可替代地,固体多阶段聚合物可以与熔融的基质树脂混合,例如在挤出机或其他熔融混合器中混合。还可以将固体多阶段聚合物与固体基质树脂混合,然后可以将固体混合物充分加热以使基质树脂熔融,并且可以例如在挤出机或其他熔融加工装置中进一步混合该混合物。

[0062] 基质树脂与本发明的多阶段聚合物的重量比可以在例如1:1或更高、或1.1:1或更高、或2.3:1或更高、或4:1或更高、或9:1或更高、或19:1或更高、或49:1或更高、或99:1或更高的范围内。

[0063] 合适的基质树脂包括例如聚烯烃、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚(乙酸乙烯酯)、丙烯酸类聚合物、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯和聚酰胺。优选地,基质树脂含有至少一种聚碳酸酯。合适的聚碳酸酯包括例如来源于双酚A(“BPA”)的聚合单元的均聚物,以及包含BPA的聚合单元以及一种或多种其他聚合单元的共聚物。

[0064] 基质树脂可以含有至少一种聚酯。合适的聚酯包括例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0065] 基质树脂可以含有聚合物的共混物。合适的聚合物共混物包括例如聚碳酸酯和苯乙烯树脂的共混物,以及聚碳酸酯和聚酯的共混物。合适的苯乙烯树脂包含例如聚苯乙烯和苯乙烯与其他单体的共聚物,例如丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(“ABS”)树脂。

[0066] 含有多阶段聚合物和基质树脂的基质树脂组合物可以含有一种或多种添加到混合物中的另外的材料。在形成所有材料的最终混合物之前,可以将任何一种或多种此类另外的材料添加到多阶段聚合物或基质树脂中。当基质树脂呈固体形式或熔融形式时,可以将另外的材料中的每种材料(如果使用的话)添加(单独或彼此组合和/或与多阶段聚合物组合)到基质树脂中。合适的另外的材料包括例如染料、着色剂、颜料、炭黑、填料、纤维、润

滑剂(例如褐煤蜡)、阻燃剂(例如硼酸盐、三氧化锑或钼酸盐)和不是本发明的多阶段聚合物的其他抗冲改性剂。

[0067] 基质树脂组合物可以用于例如通过薄膜吹塑、型材挤出、模塑、其他方法或它们的组合来形成有用的制品。模塑方法包括例如吹塑、注塑、压塑、其他模塑方法和它们的组合。

[0068] 本发明的多阶段聚合物可以提供基质树脂组合物的可燃性的显著改善。

[0069] 现在将在以下实施例中详细地描述本发明的一些实施方案。

[0070] 实施例

[0071] 粒度测量

[0072] 在Malvern Zetasizer Nano S90粒度分析仪上测量低聚物的粒度。

[0073] 代表性核壳聚合物的合成

[0074] 代表性硅酮核乳液合成(S1)

[0075] 向配备有机械搅拌器、温度计、冷凝器和电加热套的5升四颈圆底烧瓶中加入2000g去离子水和10g十二烷基苯磺酸。将反应器内容物加热至85℃。在单独的容器中,将650g去离子水、975g八甲基环四硅氧烷、20g四乙氧基硅烷和5g甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷以及4.4g十二烷基苯磺酸钠混合。然后在60分钟内将单体混合物添加到釜中。当单体进料结束时,将反应混合物在85℃下另外搅拌3小时。保持后,将该批料冷却至40℃并保持4小时,然后冷却至室温。将该批料在室温下另外搅拌18小时,然后用45g 5%氢氧化钠水溶液中和。该乳液的特征在于具有170nm的粒度和23.5%的固体。

[0076] 硅酮核丙烯酸壳乳液聚合物合成(样品2)

[0077] 向2785份如上制备的具有23.5%固体的硅酮乳液(S1)中添加285份去离子水,并且将混合物加热至60℃。在60℃下,在1小时内添加4.1份Rhodafac®RS-610、3.2份甲醛次硫酸氢钠(5%水溶液)和2.3份叔丁基过氧化氢(5%水溶液),接着是106份甲基丙烯酸甲酯、44份苯乙烯、14.32份PAM600的单体混合物。在开始进料单体混合物的同时,在240分钟内进料16份甲醛次硫酸氢钠(5%水溶液)和11份叔丁基过氧化氢(5%水溶液),同时将反应温度保持在60℃。在所有进料完成后,添加22.4份Rhodafac®RS-610。然后将反应混合物冷却至室温并且测量具有24.3%的固体含量。

[0078] 凝结的代表性程序(样品2)

[0079] 乳液制备

[0080] 将样品2乳液用磷酸钠溶液中和至pH 6.9,搅拌5297g中和的样品2乳液并保持在57℃下。

[0081] 凝结

[0082] 向5加仑容器中添加16.6g固体氯化钙和7203.4g去离子水。在500rpm搅拌下将容器内容物加热至57℃。当内容物达到57℃时,将上述预加热的乳液缓慢添加到容器中。添加溶解于200g去离子水中的49.7gr氯化钙以完成凝结。然后将混合物加热至90℃并且在90℃下保持30分钟。保持后,将混合物冷却,脱水,并在布氏漏斗中洗涤。用去离子水洗涤样品直到滤液电导率低于30μS/m,然后再次脱水。脱水和洗涤后,将样品在真空烘箱中在65℃下干燥24小时。在Malvern Mastersizer 2000上测量凝结浆料的粒度。

[0083] 调配物

[0084] 将根据表1的聚碳酸酯调配物在挤出机中配混以产生用于注塑的粒料。

[0085] 表1

[0086]

材料	负载水平
LEXAN 141	添加至100%
MBS	2.50%
FR-2025a	0.10%
INP449	0.50%
Irg 1076	0.10%
Irg 168	0.10%

[0087] PC Lexan 141:来自沙特基础工业公司(SABIC)的聚碳酸酯

[0088] MBS:实施例1的FR MBS粉末或比较实施例的M732粉末

[0089] FR-2025a:来自3M的100%全氟丁烷磺酸钾

[0090] INP449:来自沙特基础工业公司的50%聚四氟乙烯和50% SAN的共混物 IRGANOX®1076和IRGANOX®168:来自巴斯夫公司的抗氧化剂

[0091] 将聚碳酸酯调配物注塑以形成双端门控的1.0mm ASTM燃烧棒,以供使用UL 94可燃性测试方法进行可燃性测试。

[0092] 表2

[0093]

硅酮核	组成（重量%）				最终胶乳	
	D4	TEOS	MADS	磷酸硅烷	固体含量（重量%）	粒度（nm）
S1	97.5%	2.0%	0.5%	0.0%	23.5%	170
S2	95.5%	2.0%	0.5%	2.0%	22.6%	165
S3	89.5%	10%	0.5%	0%	22.13%	171

[0094] 表3

[0095]

样品	硅酮核	核//壳	壳组成			最终胶乳	
			MMA	苯乙烯	PAM 600	固体含量（重量%）	粒度（nm）
1	S1	80//20	70.0%	30.0%	0.0%	24.0%	171
2	S1	80//20	67.0%	28.0%	5.0%	24.3%	未测量
3	S2	80//20	70.0%	30.0%	0.0%	23.5%	未测量
4	S2	80//20	67.0%	28.0%	5.0%	23.4%	134

[0096] 表4

[0097]

样品	硅酮核	核//壳	壳组成			最终胶乳	
			MMA	苯乙烯	PAM 600	固体含量（重量%）	粒度（nm）
5	S1	80//20	70.0%	30.0%	0.0%	24.0%	172
6	S1	80//20	71.0%	28.0%	1.0%	24.1%	174
7	S1	80//20	69.5%	28.0%	2.5%	24.0%	173
8	S1	80//20	67.0%	28.0%	5.0%	24.0%	169
9	S1	80//20	64.0%	26.0%	10.0%	23.7%	173
10	S3	80//20	67.0%	28.0%	5.0%	23.9%	182

[0098] 还使用UL-94可燃性测试来测试样品1-10的阻燃性。样品中的每种样品表现出优异的阻燃性(V-0)。如图1所示,与不含磷的样品相比,本发明的样品还表现出优异的燃烧时间。比较实施例含有用于核的可商购获得的硅酮聚合物(C1具有70//30核/壳重量比;C2具有80//20核//壳重量比)并且在核//壳聚合物中没有磷。

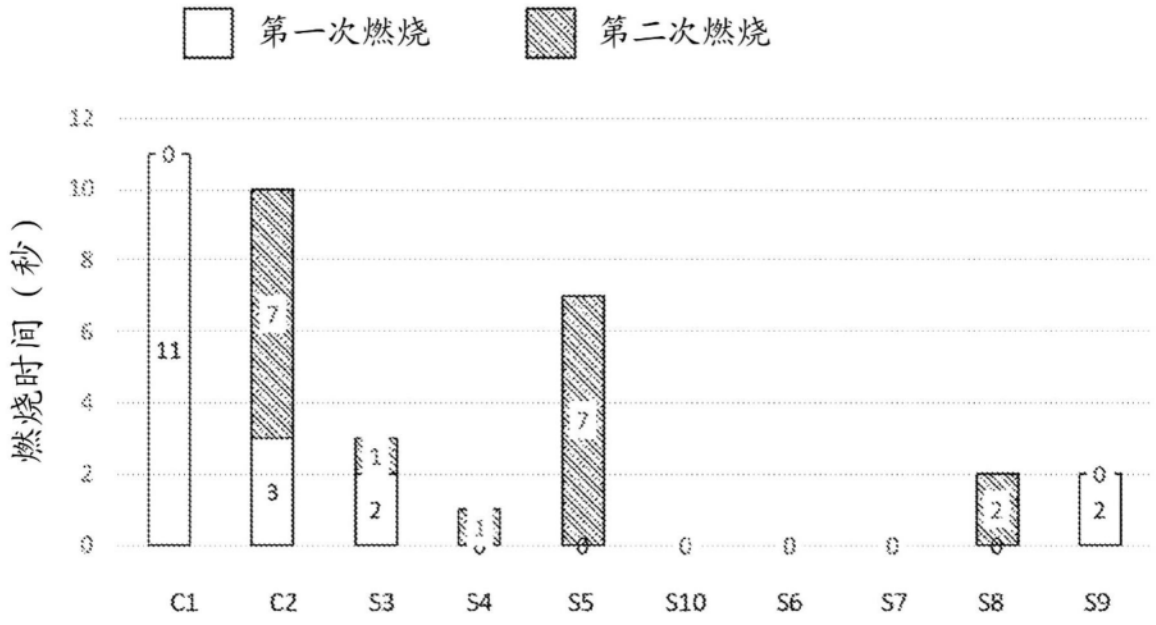


图1