



# (12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 110832044 A

(43)申请公布日 2020.02.21

(21)申请号 201880046258.1

(22)申请日 2018.07.12

(30)优先权数据

1756649 2017.07.12 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/069041 2018.07.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/012088 EN 2019.01.17

(71)申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72)发明人 P.阿吉 R.皮里 R.伊努布利

G.米绍

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 张琦璐 彭昶

(51)Int.Cl.

C09J 4/06(2006.01)

C09J 133/04(2006.01)

权利要求书4页 说明书22页

(54)发明名称

(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物、其制备方法及其用途

(57)摘要

本发明涉及适合作为(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的组合物、其制备方法及其用途,所述组合物包含聚合物粒子形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物。特别地,本发明涉及包含通过多级法制备的聚合物粒子形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的结构(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物、其制备方法及其用途。更特别地,本发明涉及由包含通过多级法制备的聚合物粒子形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的两部分组合物制成的结构(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物、其制备方法及其用途。

1. 适合作为(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的聚合物组合物,其包含:
  - a) 第一部分组合物(P1),其包含:
    - a1) 至少(甲基)丙烯酸类单体(M1),
    - a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),
    - a3) 聚合物(C1),
  - 和
  - b) 第二部分组合物(P2),其包含:
    - b1) 聚合引发剂,其特征在于所述聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述聚合物(C1)具有在100000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述聚合物(C1)具有在140000克/摩尔和500000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和100000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述聚合物(C1)具有在6000克/摩尔和50000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。
6. 根据权利要求1至5任一项所述的聚合物组合物,其特征在于所述聚合物(C1)在仅包含所述多级聚合物(MP1)和所述聚合物(C1)的组合物中的比率 $r$ 为至多40重量%、优选至多35重量%;更优选至多30重量%、还更优选小于30重量%、有利地小于25重量%、更有利地小于24重量%且甚至更有利地小于20重量%。
7. 根据权利要求1至5任一项所述的组合物,其特征在于所述聚合物(C1)在仅包含所述多级聚合物(MP1)和所述聚合物(C1)的组合物中的比率 $r$ 为至少5重量%、更优选至少7重量%且还更优选至少10重量%。
8. 根据权利要求1至5任一项所述的组合物,其特征在于所述聚合物(C1)在仅包含所述多级聚合物(MP1)和所述聚合物(C1)的组合物中的比率 $r$ 在5重量%和35重量%之间;更优选在6重量%和30重量%之间、还更优选在7重量%和小于30重量%之间、有利地在7重量%和小于25重量%之间、更有利地在10重量%和小于24重量%之间且甚至更有利地在10重量%和小于20重量%之间。
9. 根据权利要求1至8任一项所述的聚合物组合物,其特征在于所述聚合物(C1)是(甲基)丙烯酸类聚合物。
10. 根据权利要求1至9任一项所述的聚合物组合物,其特征在于所述聚合物(C1)包含至少80重量%的单体甲基丙烯酸C1至C4烷基酯和/或丙烯酸C1至C8烷基酯单体。
11. 根据权利要求1至10任一项所述的聚合物组合物,其特征在于所述聚合物(C1)包含官能共聚单体。
12. 根据权利要求11所述的聚合物组合物,其特征在于所述官能单体选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸或甲基丙烯酸、衍生自这些酸的酰胺,例如二甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-甲氧基乙酯或甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、任选季铵化的丙烯酸2-氨基乙酯或甲基丙烯酸

2-氨基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。

13. 根据权利要求1至12任一项所述的聚合物组合物,其特征在于所述(甲基)丙烯酸类单体(M1)选自丙烯酸、甲基丙烯酸、烷基丙烯酸类单体、烷基甲基丙烯酸类单体及其混合物,所述烷基基团具有1至22个碳,是直链、支链或环状的;优选地,所述烷基基团具有1至12个碳,是直链、支链或环状的。

14. 根据权利要求1至13任一项所述的聚合物组合物,其特征在于所述第一部分组合物(P1)包含再多一种附加化合物:至少一种不同于(甲基)丙烯酸类单体(M1)的单体(M2)。

15. 根据权利要求14所述的聚合物组合物,其特征在于所述(甲基)丙烯酸类单体(M2)选自丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体,其在所述酯的醇部分的基团中具有至少一个不为碳或氢的原子。

16. 根据权利要求14至15任一项所述的聚合物组合物,其特征在于所述(甲基)丙烯酸类单体(M2)选自:丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-和3-羟丙酯、甲基丙烯酸2-和3-羟丙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-或3-乙氧基丙酯、甲基丙烯酸2-或3-乙氧基丙酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)、聚乙二醇甲基丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)、聚乙二醇丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)、聚丙二醇甲基丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)、聚丙二醇丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)及其混合物。

17. 根据权利要求1至13任一项所述的聚合物组合物,其特征在于所述第一部分组合物(P1)包含再多一种附加化合物:增韧剂。

18. 根据权利要求17所述的聚合物组合物,其特征在于所述增韧剂选自嵌段共聚物或液体弹性体。

19. 根据权利要求17所述的聚合物组合物,其特征在于所述增韧剂选自聚氨酯低聚物。

20. 制造适合作为(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的聚合物组合物的方法,其包括以下步骤:

(a) 提供第一部分组合物(P1),其包含:

a1) 至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1),

a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

a3) 聚合物(C1);

(b) 提供第二部分组合物(P2),其包含:

b1) 聚合引发剂,

(c) 聚合(P1)和(P2)的混合物,

其特征在于所述聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

21. 根据权利要求20所述的方法,其特征在于所述聚合物(C1)具有在100000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

22. 根据权利要求20所述的方法,其特征在于所述聚合物(C1)具有在140000克/摩尔和500000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

23. 根据权利要求20所述的方法, 其特征在于所述聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和100000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

24. 根据权利要求20所述的方法, 其特征在于所述聚合物(C1)具有在6000克/摩尔和50000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

25. 根据权利要求20至24任一项所述的方法, 其特征在于所述第一部分组合物(P1)的具有核-壳结构的多级聚合物(MP1)和a3) 聚合物(C1)一起形成聚合物组合物(PC1), 其通过包括以下步骤的制造方法制备:

a) 通过单体或单体混合物( $A_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为小于10°C的聚合物(A1)的级(A)中的一个层,

b) 通过单体或单体混合物( $B_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(B1)的级(B)中的层,

c) 通过单体或单体混合物( $C_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少30°C的聚合物(C1)的级(C)中的层,

其特征在于所述聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ , 并且所述组分c)占至多30重量%。

26. 根据权利要求20至24任一项所述的方法, 其特征在于所述第一部分组合物(P1)的具有核-壳结构的多级聚合物(MP1)和a3) 聚合物(C1)一起形成聚合物组合物(PC1), 其通过包括以下步骤的制造方法制备:

a) 将所述聚合物(C1)和所述多级聚合物(MP1)混合,

b) 任选回收聚合物粉末形式的前一步骤所获得的混合物,

其中步骤a)中的聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)为在水相中的分散体的形式。

27. 根据权利要求20至24任一项所述的方法, 其特征在于所述聚合物(C1)在仅包含所述多级聚合物(MP1)和所述聚合物(C1)的组合物中的比率 $r$ 为至多40重量%、优选至多35重量%; 更优选至多30重量%、还更优选小于30重量%、有利地小于25重量%、更有利地小于24重量%且甚至更有利地小于20重量%。

28. 根据权利要求20至24任一项所述的方法, 其特征在于所述聚合物(C1)在仅包含所述多级聚合物(MP1)和所述聚合物(C1)的组合物中的比率 $r$ 为至少5重量%、更优选至少7重量%且还更优选至少10重量%。

29. 根据权利要求20至24任一项所述的方法, 其特征在于所述聚合物(C1)在仅包含所述多级聚合物(MP1)和所述聚合物(C1)的组合物中的比率 $r$ 在5重量%和35重量%之间; 更优选在6重量%和30重量%之间、还更优选在7重量%和小于30重量%之间、有利地在7重量%和小于25重量%之间、更有利地在10重量%和小于24重量%之间且甚至更有利地在10重量%和小于20重量%之间。

30. 根据权利要求20至29任一项所述的方法, 其特征在于所述第一部分组合物(P1)包含再多一种附加化合物: 至少一种不同于(甲基)丙烯酸类单体(M1)的单体(M2)。

31. 根据权利要求30所述的方法, 其特征在于所述(甲基)丙烯酸类单体(M2)选自丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体, 其在所述酯的醇部分的基团中具有至少一个不为碳或氢的原子。

32. 根据权利要求30至31任一项所述的方法, 其特征在于所述(甲基)丙烯酸类单体

(M2)选自:丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-和3-羟丙酯、甲基丙烯酸2-和3-羟丙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-或3-乙氧基丙酯、甲基丙烯酸2-或3-乙氧基丙酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)、聚乙二醇甲基丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)、聚乙二醇丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)、聚丙二醇甲基丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)、聚丙二醇丙烯酸酯(优选包含2至8个重复(E0)单元)及其混合物。

33.根据权利要求20至29任一项所述的方法,其特征在于所述第一部分组合物(P1)包含再多一种附加化合物:增韧剂。

34.根据权利要求33所述的方法,其特征在于所述增韧剂选自嵌段共聚物或液体弹性体。

35.根据权利要求33所述的方法,其特征在于所述增韧剂选自聚氨酯低聚物。

36.根据权利要求20至35任一项所述的方法,其特征在于所述聚合物(C1)是(甲基)丙烯酸类聚合物。

37.结构粘合剂聚合物组合物,其包含根据权利要求1至19任一项所述的组合物,或根据权利要求20至36任一项所述的方法制备的组合物。

38.根据权利要求1至19任一项所述的组合物用于制备结构(甲基)丙烯酸类粘合剂的用途。

## (甲基)丙烯酸类粘合剂组合物、其制备方法及其用途

### [0001] [发明领域]

本发明涉及适合作为(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的组合物、其制备方法及其用途,所述组合物包含聚合物粒子形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0002] 特别地,本发明涉及包含通过多级法制备的聚合物粒子形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的结构(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物、其制备方法及其用途。

[0003] 更特别地,本发明涉及由包含通过多级法制备的聚合物粒子形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的两部分组合物制成的结构(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物、其制备方法及其用途。

### [0004] [技术问题]

结构粘合剂是具有高强度和性能的材料。它们的主要功能是将结构体保持在一起并能够抵抗高负荷。

[0005] 热固性丙烯酸类粘合剂是橡胶增韧体系,其在室温下快速固化以提供适用于以最小表面处理来粘接金属、工程塑料、复合材料和许多其它基材的交联结构粘合剂。要粘接的两种材料可以具有不同的性质。

[0006] 它们提供高拉伸剪切和剥离强度、耐化学性和冲击强度。这些配制物通常利用核-壳、嵌段和接枝聚合物的添加,它们在粘合剂配制物中尺寸膨胀但不会溶解。这些添加剂还为粘合剂提供了改善的铺展和流动性质。

[0007] 核-壳聚合物必须均匀地分布在整個粘合剂中以确保粘合剂的令人满意的冲击性能。这种均匀分布不容易用所有类型的核壳抗冲改性剂来实现。

[0008] 此外,标准丙烯酸类结构粘合剂的断裂伸长率相对较低。

[0009] 此类丙烯酸类结构粘合剂的粘合性也应增加。

[0010] 本发明的目的在于提出一种多级聚合物组合物,其可快速且容易地分散在适用于(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的液体和/或反应性树脂中。

[0011] 本发明的目的还在于提出一种适用于(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的聚合物粉末形式的多级聚合物组合物,其可容易地分散在液体和/或反应性树脂中。

[0012] 本发明的附加目的在于提出结构粘合剂聚合物组合物,其具有在良好的拉伸强度与高断裂伸长率之间的良好折衷。

[0013] 本发明的附加目的在于提出结构粘合剂聚合物组合物,其具有令人满意的冲击性能和高拉伸强度,同时具有通过剪切强度(搭接剪切试验)测得的增加的粘合性。

[0014] 本发明的另一目的是提出一种用于结构粘合剂聚合物组合物的方法,所述组合物包含具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),其可容易地分散在液体和/或反应性树脂中。

[0015] 本发明的再一目的是包含具有核-壳结构的多级聚合物的液体聚合物组合物(其中多级聚合物均匀分布)用于制备结构(甲基)丙烯酸类粘合剂的用途。

### [0016] [发明背景]现有技术

文献W02013/126377公开了一种结构丙烯酸类粘合剂。该粘合剂可以包含增韧剂。

[0017] 文献W002/076620公开了一种易于制造的(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物。该组合

物包含分散的核壳抗冲改性剂以确保高抗冲击性。

[0018] 文献US2012/0252978公开了一种用于结构粘合剂的组合物。该组合物基于丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 并且还包含弹性体嵌段共聚物和弹性体聚合物粒子。

[0019] 文献US2012/0302695公开了基于甲基丙烯酸酯的粘合剂组合物, 其包含核壳抗冲改性剂。

[0020] 现有技术文献均未公开包含与具有特定分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物组合的聚合物粒子形式的多级聚合物的(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物。

[0021] [发明概述]

已经令人惊讶地发现, 一种组合物适合作为(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物, 所述组合物包含:

a) 第一部分组合物(P1), 其包含:

a1) 至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1),

a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

a3) 聚合物(C1),

和

b) 第二部分组合物(P2), 其包含:

b1) 聚合引发剂,

其特征在于聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

[0022] 已经令人惊讶地发现, 一种组合物产生具有增加的断裂伸长率和剪切强度粘合性的(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物, 所述组合物包含:

a) 第一部分组合物(P1), 其包含:

a1) 至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1),

a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

a3) 聚合物(C1),

和

b) 第二部分组合物(P2), 其包含:

b1) 聚合引发剂,

其特征在于聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

[0023] 还已经令人惊讶地发现, 一种制造适合作为(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的聚合物组合物的方法产生具有增加的断裂伸长率和剪切强度粘合性的(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物, 所述方法包括以下步骤:

(a) 提供第一部分组合物(P1), 其包含:

a1) 至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1),

a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

a3) 聚合物(C1);

(b) 提供第二部分组合物(P2), 其包含:

b1) 聚合引发剂

(c) 聚合(P1)和(P2)的混合物

其特征在于聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

[0024] 还已经令人惊讶地发现,一种聚合物组合物可用于具有增加的断裂伸长率和剪切强度粘合性的(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物,所述聚合物组合物包含:

a) 第一部分组合物(P1),其包含:

a1) 至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1),

a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

a3) 聚合物(C1),

和

b) 第二部分组合物(P2),其包含:

b1) 聚合引发剂,

其特征在于聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

[0025] [发明详述]

根据第一方面,本发明涉及适合作为(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的组合物,其包含:

a) 第一部分组合物(P1),其包含:

a1) 至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1),

a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

a3) 聚合物(C1),

和

b) 第二部分组合物(P2),其包含:

b1) 聚合引发剂,

其特征在于聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

[0026] 根据第二方面,本发明涉及制造适合作为(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的聚合物组合物的方法,其包括以下步骤:

(a) 提供第一部分组合物(P1),其包含:

a1) 至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1),

a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

a3) 聚合物(C1);

(b) 提供第二部分组合物(P2),其包含:

b1) 聚合引发剂

(c) 聚合(P1)和(P2)的混合物

其特征在于聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

[0027] 在第三方面,本发明涉及结构粘合剂聚合物组合物,其包含:

a) 第一部分组合物(P1),其包含:

a1) 至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1),

a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

a3) 聚合物(C1),

和

b) 第二部分组合物(P2),其包含:

b1) 聚合引发剂,

其特征在于聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。



[0028] 在第四方面,本发明涉及聚合物组合物作为结构粘合剂的用途,所述聚合物组合物包含:

a) 第一部分组合物(P1),其包含:

a1) 至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1),

a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

a3) 聚合物(C1),

和

b) 第二部分组合物(P2),其包含:

b1) 聚合引发剂。

[0029] 所用的术语“聚合物粉末”是指通过包含纳米范围内的粒子的初级聚合物的附聚获得的包含至少1  $\mu\text{m}$ 范围内的粉末颗粒的聚合物。

[0030] 所用的术语“初级粒子”是指包含纳米范围内的粒子的球形聚合物。优选地,初级粒子具有在20 nm和800 nm之间的重均粒度。

[0031] 所用的术语“粒度”是指被视为球形的粒子的体积平均直径。

[0032] 所用的术语“热塑性聚合物”是指在加热时变成液体或变得更液态或粘性更小并且通过施加热和压力可以呈现新的形状的聚合物。

[0033] 所用的术语“热固性聚合物”是指在固化后不可逆地形成不熔性、不溶性聚合物网络的聚合物。

[0034] 所用的术语“共聚物”是指聚合物由至少两种不同的单体组成。

[0035] 所用的“多级聚合物”是指通过多级聚合法以顺序方式形成的聚合物。优选为多级乳液聚合法,其中第一聚合物是第一级聚合物,第二聚合物是第二级聚合物,即第二聚合物通过在第一乳液聚合物存在下的乳液聚合来形成,具有在组成上不同的至少两个级。

[0036] 所用的术语“(甲基)丙烯酸类”是指所有类型的丙烯酸类和甲基丙烯酸类单体。

[0037] 所用的术语“(甲基)丙烯酸类聚合物”是指(甲基)丙烯酸类聚合物基本上包含含有构成(甲基)丙烯酸类聚合物的50重量%或更多的(甲基)丙烯酸类单体的聚合物。

[0038] 所用的术语“干燥”是指残余水的比率小于1.5重量%且优选小于1重量%。

[0039] 在本发明中谈及x至y的范围是指包括该范围的上限和下限,等价于至少x和至多y。

[0040] 在本发明中谈及范围在x和y之间是指不包括该范围的上限和下限,等价于大于x和小于y。

[0041] 关于根据本发明的聚合物组合物,其是两部分丙烯酸类粘合剂组合物,其包含第一部分组合物(P1)和第二部分组合物(P2)。

[0042] 第一部分(P1)至少包含以下组分:a1)至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1)、a2)具有核-壳结构的多级聚合物(MP1)和a3)聚合物(C1)。

[0043] (甲基)丙烯酸类单体(M1)可以占第一部分组合物(P1)的所有组分的总和的至少20重量%。(甲基)丙烯酸类单体(M1)可以占第一部分组合物(P1)的所有组分的总和的至多75重量%。

[0044] 多级聚合物(MP1)可以占第一部分组合物(P1)的所有组分的总和的至少5重量%。多级聚合物(MP1)可以占第一部分组合物(P1)的所有组分的总和的至多75重量%。

[0045] 在一个实施方案中,多级聚合物(MP1)占第一部分组合物(P1)的所有组分的总和的10重量%至20重量%、优选12重量%至20重量%、更优选13重量%至18重量%、有利地为15重量%至18重量%。

[0046] 聚合物(C1)可以占第一部分组合物(P1)的所有组分的总和的至少1重量%。

[0047] 此外,第一部分组合物(P1)可以任选包含一种或多种附加化合物,其特别选自:

- 至少一种不同于如上定义的(甲基)丙烯酸类单体(M1)的单体(M2);
- 增韧剂;
- 聚合加速剂;
- 粘合促进剂;
- 填料;
- 流变改性剂;
- 及其混合物。

[0048] 第二部分组合物(P2)至少包含b1)聚合引发剂。

[0049] 此外,第二部分组合物(P2)可以任选包含一种或多种附加化合物,其特别选自:

- (甲基)丙烯酸类单体(M3);
- 稀释剂(非反应性稀释剂或反应性稀释剂);
- 增塑剂;
- 粘合促进剂;
- 流变改性剂;
- 填料;
- 及其混合物。

[0050] 关于根据本发明的(甲基)丙烯酸类单体(M1),其可以选自甲基丙烯酸类单体或丙烯酸类单体或其混合物。

[0051] (甲基)丙烯酸类单体(M1)优选选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体及其混合物。

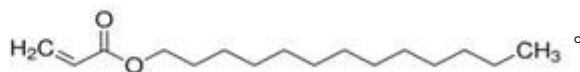
[0052] 优选地,(甲基)丙烯酸类单体(M1)选自丙烯酸、甲基丙烯酸、烷基丙烯酸类单体、烷基甲基丙烯酸类单体及其混合物,烷基基团具有1至22个碳,是直链、支链或环状的;优选烷基基团具有1至12个碳,是直链、支链或环状的。

[0053] 有利地,(甲基)丙烯酸类单体(M1)选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸正癸酯、甲基丙烯酸正癸酯、丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯及其混合物。

[0054] 例如,可以提及由SARTOMER商业化的SR 286和SR 489:

SR286



**SR489**

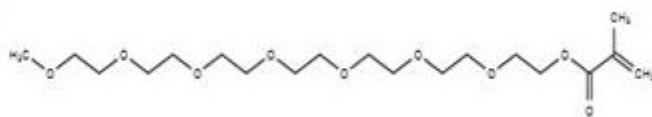
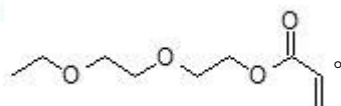
[0055] 在一个优选实施方案中, (甲基) 丙烯酸类单体 (M1) 的至少50重量%、优选至少60重量%是甲基丙烯酸甲酯。

[0056] (甲基) 丙烯酸类单体 (M2) 不同于 (甲基) 丙烯酸类单体 (M1)。

[0057] (甲基) 丙烯酸类单体 (M2) 可以选自丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体, 其在酯的醇部分的基团中具有至少一个不为碳或氢的原子 (不考虑酯基团本身的原子)。优选地, 该原子是氧。一个实例是甲基丙烯酸羟乙酯或包含聚醚链的丙烯酸类单体。

[0058] (甲基) 丙烯酸类单体 (M2) 例如选自: 丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-和3-羟丙酯、甲基丙烯酸2-和3-羟丙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-或3-乙氧基丙酯、甲基丙烯酸2-或3-乙氧基丙酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基) 乙酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (优选包含2至8个重复 (EO) 单元)、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (优选包含2至8个重复 (EO) 单元)、聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (优选包含2至8个重复 (EO) 单元)、聚乙二醇丙烯酸酯 (优选包含2至8个重复 (EO) 单元)、聚丙二醇甲基丙烯酸酯 (优选包含2至8个重复 (EO) 单元)、聚丙二醇丙烯酸酯 (优选包含2至8个重复 (EO) 单元) 及其混合物。

[0059] 可以提及例如由SARTOMER商业化的SR 550和SR 256:

**SR550****SR256**

[0060] (甲基) 丙烯酸类单体 (M3) 可以与 (甲基) 丙烯酸类单体 (M1) 相同。

[0061] 在第一优选实施方案中, (甲基) 丙烯酸类单体 (M3) 是甲基丙烯酸甲酯。

[0062] 关于根据本发明的增韧剂, 其可以选自嵌段共聚物, 例如选自苯乙烯嵌段共聚物 (SBC) 和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SIS)。

[0063] 增韧剂还可以选自液体弹性体。液体弹性体可以具有1000克/摩尔至100000克/摩尔、优选1000克/摩尔至15000克/摩尔、更优选1000克/摩尔至9000克/摩尔的重均分子量  $M_w$ , 并且可以用烯属不饱和基团官能化。

[0064] 在第一优选实施方案中, 液体弹性体选自聚氨酯低聚物。优选地, 聚氨酯低聚物包含至少两个双键、优选2至9个双键。优选地, 双键是丙烯酰基、甲基丙烯酰基或烯丙基的一部分。

[0065] 在一个优选实施方案中, 增韧剂选自聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯低聚物及其混合物。聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯低聚物可以是涂料或粘合剂行业中的技术人员所熟悉的任何类型。一般而言, 聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯低聚物通常是含有至少两个异氰酸酯官能团的异氰酸酯组分与含有至少一个 (甲基) 丙烯酸酯官能团和至少一个可与异氰酸酯官能团反应的基团 (例如羟基或氨基) 的 (甲基) 丙烯酸酯组分的反应产物。关于聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯低聚物

的细节可以例如在US2012/0302695中找到。可以提及例如由SARTOMER商业化的CN 965、CN 981、CN 9400、CN966H90。

[0066] 关于根据本发明的聚合加速剂,其可以选自涂料或粘合剂行业中的技术人员熟知的那些。可以提及例如叔胺如N,N-二甲基对甲苯胺(DMPT)、N,N-二羟乙基对甲苯胺(DHEPT)、有机可溶性过渡金属催化剂或其混合物。

[0067] 关于根据本发明的粘合促进剂,其可以选自涂料或粘合剂行业中的技术人员熟知的那些。可以提及例如氨基硅烷、甲基丙烯酰基硅烷、磷酸酯、甲基丙烯酸化磷酸酯、环氧化硅烷。

[0068] 关于根据本发明的流变改性剂,其可以选自涂料或粘合剂行业中的技术人员熟知的那些。可以提及例如二氧化硅(特别是气相法二氧化硅)、微粉化酰胺蜡(例如可获自Arkema的CRAYVALLAC系列)。

[0069] 关于根据本发明的引发剂,其可以选自涂料或粘合剂行业中的技术人员熟知的那些。可以提及例如过氧化物或氢过氧化物(例如二酰基过氧化物、二烷基过氧化物)、过氧酯、过氧缩醛、偶氮化合物及其混合物。

[0070] 用于开始聚合的引发剂可以选自碳酸异丙酯、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化己酰、过氧化二枯基、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯、枯基过氧化氢、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新戊酸戊酯、过氧化辛酸叔丁酯、偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二异丁酰胺、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)或4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)。使用选自上述列表的自由基引发剂的混合物不会背离本发明的范围。

[0071] 根据所选引发剂,本领域技术人员知道使用哪种聚合加速剂。

[0072] 在第一优选实施方案中,引发剂是过氧化苯甲酰或过氧化二苯甲酰。

[0073] 关于根据本发明的稀释剂,其可以选自液体环氧树脂。

[0074] 关于根据本发明的增塑剂,其可以选自涂料或粘合剂行业中的技术人员熟知的那些。可以提及例如基于邻苯二甲酸酯的增塑剂、多元醇酯(例如可获自Perstop的季戊四醇四戊酸酯(valenate))、环氧化油及其混合物。

[0075] 根据本发明的组合物的多级聚合物(MP1)可以具有在其聚合物组成方面不同的至少两个级。

[0076] 多级聚合物(MP1)优选呈被视为球形粒子的聚合物粒子形式。这些粒子也被称为核/壳粒子。第一级形成核,第二级或所有后续级形成相应的壳。优选也被称为核/壳粒子的这种多级聚合物。

[0077] 根据本发明的粒子(其为初级粒子)可以具有在15 nm和900 nm之间的重均粒度。优选地,聚合物的重均粒度在20 nm和800 nm之间、更优选在25 nm和600 nm之间、还更优选在30 nm和550 nm之间、再更优选在35 nm和500 nm之间、有利地在40 nm和400 nm之间、甚至更有利地在75 nm和350 nm之间且有利地在80 nm和300 nm之间。初级聚合物粒子可以附聚,得到聚合物粉末。

[0078] 根据本发明的第一优选实施方案的初级聚合物粒子具有多层结构,其特别包含至少一个包含玻璃化转变温度低于10℃的聚合物(A1)的级(A)、至少一个包含玻璃化转变温度高于60℃的聚合物(B1)的级(B)、和至少一个包含玻璃化转变温度高于30℃的聚合物

(C1)的级(C)。在该第一优选实施方案中,初级聚合物粒子包含根据本发明的组合物的组分a2)和a3)。组分a2)具有核-壳结构的多级聚合物(MP1)作为包含玻璃化转变温度低于10℃的聚合物(A1)的级(A)、至少一个包含玻璃化转变温度高于60℃的聚合物(B1)的级(B)并且组分a3)聚合物(C1)作为另外的级(C)。

[0079] 优选地,级(A)是至少两个级中的第一级,且包含聚合物(B1)的级(B)接枝在包含聚合物(A1)的级(A)或另一中间层上。

[0080] 在级(A)之前还可以存在另一级,由此级(A)也可以是壳。

[0081] 在第一优选实施方案中,玻璃化转变温度低于10℃的聚合物(A1)包含至少50重量%的来自丙烯酸烷基酯的聚合单元,并且级(A)是具有多层结构的聚合物粒子的最内层。换言之,包含聚合物(A1)的级(A)是聚合物粒子的核。

[0082] 关于第一优选实施方案的聚合物(A1),其是包含至少50重量%的来自丙烯酸类单体的聚合单元的(甲基)丙烯酸类聚合物。聚合物(A1)的优选60重量%且更优选70重量%是丙烯酸类单体。

[0083] 聚合物(A1)中的丙烯酸类单体可以包含选自丙烯酸C1至C18烷基酯或其混合物的单体。更优选地,聚合物(A1)中的丙烯酸类单体包含C2至C12烷基丙烯酸类单体或其混合物的单体。还更优选地,聚合物(A1)中的丙烯酸类单体包含C2至C8烷基丙烯酸类单体或其混合物的单体。

[0084] 聚合物(A1)可以包含可与丙烯酸类单体共聚合的一种或多种共聚单体,只要聚合物(A1)具有小于10℃的玻璃化转变温度。

[0085] 聚合物(A1)中的一种或多种共聚单体优选选自(甲基)丙烯酸类单体和/或乙烯基单体。

[0086] 最优选地,聚合物(A1)的丙烯酸类或甲基丙烯酸类共聚单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯及其混合物,只要聚合物(A1)具有小于10℃的玻璃化转变温度。

[0087] 在一个特定实施方案中,聚合物(A1)是丙烯酸丁酯的均聚物。

[0088] 更优选地,包含至少70重量%的来自丙烯酸C2至C8烷基酯的聚合单元的聚合物(A1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在-100℃和10℃之间、甚至更优选在-80℃和0℃之间且有利地在-80℃和-20℃之间且更有利地在-70℃和-20℃之间。

[0089] 在第二优选实施方案中,玻璃化转变温度低于10℃的聚合物(A1)包含至少50重量%的来自异戊二烯或丁二烯的聚合单元,并且级(A)是具有多层结构的聚合物粒子的最内层。换言之,包含聚合物(A1)的级(A)是聚合物粒子的核。

[0090] 作为第二实施方案的核的聚合物(A1)的实例,可以提及异戊二烯均聚物或丁二烯均聚物、异戊二烯-丁二烯共聚物、异戊二烯与至多98重量%的乙烯基单体的共聚物和丁二烯与至多98重量%的乙烯基单体的共聚物。乙烯基单体可以是苯乙烯、烷基苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸烷基酯、或丁二烯或异戊二烯。在一个优选实施方案中,核是丁二烯均聚物。

[0091] 更优选地,包含至少50重量%的来自异戊二烯或丁二烯的聚合单元的聚合物(A1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在-100℃和10℃之间、甚至更优选在-90℃和0℃之间、有利地在-80℃和0℃之间且最有利地在-70℃和-20℃之间。

[0092] 在第三优选实施方案中,聚合物(A1)是基于硅橡胶的聚合物。硅橡胶例如是聚二

甲基硅氧烷。更优选地,第二实施方案的聚合物(A1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在 $-150^{\circ}\text{C}$ 和 $0^{\circ}\text{C}$ 之间、甚至更优选在 $-145^{\circ}\text{C}$ 和 $-5^{\circ}\text{C}$ 之间、有利地在 $-140^{\circ}\text{C}$ 和 $-15^{\circ}\text{C}$ 之间且更有利地在 $-135^{\circ}\text{C}$ 和 $-25^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0093] 关于聚合物(B1),可以提及例如包含具有双键的单体和/或乙烯基单体的均聚物和共聚物。优选地,聚合物(B1)是(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0094] 优选地,聚合物(B1)包含至少70重量%的选自(甲基)丙烯酸C1至C12烷基酯的单体。还更优选地,聚合物(B1)包含至少80重量%的单体甲基丙烯酸C1至C4烷基酯和/或丙烯酸C1至C8烷基酯单体。

[0095] 最优选地,聚合物(B1)的丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯及其混合物,只要聚合物(B1)具有至少 $60^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度。

[0096] 有利地,聚合物(B1)包含至少70重量%的来自甲基丙烯酸甲酯的单体单元。

[0097] 优选地,聚合物(B1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在 $60^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间。聚合物(B1)的玻璃化转变温度更优选在 $80^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间、有利地在 $90^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间且更有利地在 $100^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0098] 优选地,聚合物(B1)接枝在前一级中制备的聚合物上。

[0099] 在某些实施方案中,聚合物(B1)是交联的。

[0100] 在一个实施方案中,聚合物(B1)包含官能共聚单体。官能共聚物选自丙烯酸或甲基丙烯酸、衍生自该酸的酰胺,例如二甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-甲氧基乙酯或甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、任选季铵化的丙烯酸2-氨基乙酯或甲基丙烯酸2-氨基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、水溶性乙烯基单体如N-乙烯基吡咯烷酮或其混合物。优选地,聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯的聚乙二醇基团具有400克/摩尔至10000克/摩尔的分子量。

[0101] 关于聚合物(C1),其可以是包含(甲基)丙烯酸类单体的共聚物。更优选地,聚合物(C1)是(甲基)丙烯酸类聚合物。还更优选地,聚合物(C1)包含至少70重量%的选自(甲基)丙烯酸C1至C12烷基酯的单体。有利地,聚合物(C1)优选包含至少80重量%的选自甲基丙烯酸C1至C4烷基酯和/或丙烯酸C1至C8烷基酯单体的单体。

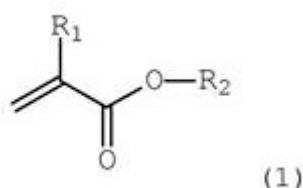
[0102] 优选地,聚合物(C1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在 $30^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间。聚合物(C1)的玻璃化转变温度更优选在 $40^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间、有利地在 $45^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间且更有利地在 $50^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0103] 优选地,聚合物(C1)是未交联的。

[0104] 优选地,聚合物(C1)没有接枝在聚合物(A1)或(B1)的任一种上。

[0105] 在一个实施方案中,聚合物(C1)还包含官能共聚单体。

[0106] 该官能共聚单体具有式(1)



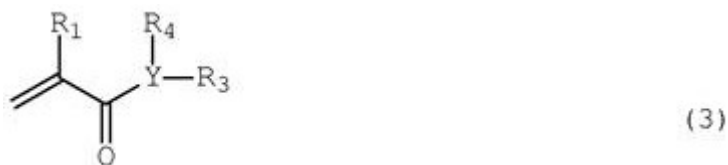
其中 $\text{R}_1$ 选自H或 $\text{CH}_3$ ,且 $\text{R}_2$ 是H或具有至少一个不为C或H的原子的脂族或芳族基团。

[0107] 优选地,官能单体选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸或甲基丙烯酸、衍生自这些酸的酰胺,例如二甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-甲氧基乙酯或甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、任选季铵化的丙烯酸2-氨基乙酯或甲基丙烯酸2-氨基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。优选地,聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯的聚乙二醇基团具有400克/摩尔至10000克/摩尔的分子量。

[0108] 在第一优选实施方案中,聚合物(C1)包含80重量%至100重量%的甲基丙烯酸甲酯、优选80重量%至99.9重量%的甲基丙烯酸甲酯和0.1重量%至20重量%的丙烯酸C1至C8烷基酯单体。有利地,丙烯酸C1至C8烷基酯单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯。

[0109] 在第二优选实施方案中,聚合物(C1)包含在0重量%和50重量%之间的官能单体。优选地,(甲基)丙烯酸类聚合物(P1)包含在0重量%和30重量%之间、更优选在1重量%和30重量%之间、还更优选在2重量%和30重量%、有利地在3重量%和30重量%之间、更有利地在5重量%和30重量%之间且最有利地在5重量%和30重量%之间的官能单体。

[0110] 优选地,第二优选实施方案的官能单体是(甲基)丙烯酸类单体。该官能单体具有式(2)或(3)



其中在式(2)和(3)二者中, $\text{R}_1$ 选自H或 $\text{CH}_3$ ;并且在式(2)中,Y为O, $\text{R}_5$ 为H或具有至少一个不为C或H的原子的脂族或芳族基团;并且在式(3)中,Y为N且 $\text{R}_4$ 和/或 $\text{R}_3$ 是H或脂族或芳族基团。

[0111] 优选地,官能单体(2)或(3)选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸或甲基丙烯酸、衍生自这些酸的酰胺,例如二甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-甲氧基乙酯或甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、任选季铵化的丙烯酸2-氨基乙酯或甲基丙烯酸2-氨基乙酯、包含膦酸酯或磷酸酯基团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体、烷基咪唑啉酮(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。优选地,聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯的聚乙二醇基团具有400克/摩尔至10000克/摩尔的分子量。

[0112] 优选地,聚合物(C1)具有在2000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

[0113] 在第一更优选的实施方案中,聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔、优选大于100000克/摩尔、更优选大于105000克/摩尔、还更优选大于110000克/摩尔、有利地大于120000克/摩尔、更有利地大于130000克/摩尔和还更有利地大于140000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

[0114] 聚合物(C1),其可以具有低于1000000克/摩尔、优选低于900000克/摩尔、更优选低于800000克/摩尔、还更优选低于700000克/摩尔、有利地低于600000克/摩尔、更有利地低于550000克/摩尔且还更有利地低于500000克/摩尔且最有利地低于450000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

[0115] 聚合物(C1)的质均分子量 $M_w$ 优选在100000克/摩尔和1000000克/摩尔之间、优选在105000克/摩尔和900000克/摩尔之间且更优选在110000克/摩尔和800000克/摩尔之间、有利地在120000克/摩尔和700000克/摩尔之间、更有利地在130000克/摩尔和600000克/摩尔之间且最有利地在140000克/摩尔和500000克/摩尔之间。

[0116] 在第二更优选的实施方案中,聚合物(C1)具有小于100000克/摩尔、优选小于90000克/摩尔、更优选小于80000克/摩尔、还更优选小于70000克/摩尔、有利地小于60000克/摩尔、更有利地小于50000克/摩尔且还更有利地小于40000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

[0117] 聚合物(C1)优选具有高于2000克/摩尔、优选高于3000克/摩尔、更优选高于4000克/摩尔、还更优选高于5000克/摩尔、有利地高于6000克/摩尔、更有利地高于6500克/摩尔和甚至更有利地高于7000克/摩尔、还更有利地高于10000克/摩尔且最有利地高于12000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

[0118] 聚合物(C1)的质均分子量 $M_w$ 优选在2000克/摩尔和100000克/摩尔之间、优选在3000克/摩尔和90000克/摩尔之间且更优选在4000克/摩尔和80000克/摩尔之间、有利地在5000克/摩尔和70000克/摩尔之间、更有利地在6000克/摩尔和50000克/摩尔之间、甚至更有利地在10000克/摩尔和50000克/摩尔之间且最有利地在10000克/摩尔和40000克/摩尔之间。

[0119] 根据第一更优选的实施方案或第二更优选的实施方案基于组合物的所获得的粘度来选择聚合物(C1)的质均分子量 $M_w$ 。如果粘度必须低或存在附加的流变改性剂,则第二更优选的实施方案是优选的。如果粘度必须更高或不存在附加的流变改性剂,则第一更优选的实施方案是优选的。

[0120] 根据本发明的初级聚合物粒子可以通过包括至少两个级的多级法获得。至少组分a)和组分b)特别地是多级聚合物(MP1)的部分。

[0121] 优选地,在级(A)过程中制备的玻璃化转变温度低于10°C的聚合物(A1)在级(B)之前制备,或是多级法的第一级。

[0122] 优选地,在级(B)过程中制备的玻璃化转变温度高于60°C的聚合物(B1)在多级法的级(A)之后制备。

[0123] 在第一优选实施方案中,玻璃化转变温度为至少30°C的聚合物(B1)是具有多层结构的聚合物粒子的中间层。

[0124] 优选地,在级(C)过程中制备的玻璃化转变温度高于30°C的聚合物(C1)在多级法的级(B)之后制备。

[0125] 更优选地,在级(C)过程中制备的玻璃化转变温度高于30°C的聚合物(C1)是具有多层结构的初级聚合物粒子的外层。在这种情况下,组分a2)和a3)一起作为组合物(P1)的部分。

[0126] 在级(A)与级(B)之间和/或在级(B)与级(C)之间,可能存在附加的中间级。

[0127] 聚合物(C1)和聚合物(B1)不是相同的聚合物,即使它们的组成可能非常接近,且它们的一些特性是重叠的。本质区别在于聚合物(B1)总是多级聚合物(MP1)的部分。

[0128] 这在制备根据本发明的包含聚合物(C1)和多级聚合物的组合物的方法中有更详细的解释。

[0129] 级(C)中包含的外层的聚合物(C1)相对于包含具有核-壳结构的多级聚合物(MP1)



和聚合物(C1)(组分a2) + a3))的完整聚合物粒子的重量比r可以为至少5重量%、更优选至少7重量%且还更优选至少10重量%。

[0130] 根据本发明,包含聚合物(C1)的外部级(C)相对于包含具有核-壳结构的多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)(组分a2) + a3))的完整聚合物粒子的比率r优选为至多30重量%。

[0131] 优选地,聚合物(C1)相对于包含具有核-壳结构的多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)(组分a2) + a3))的初级聚合物粒子的比率r在5重量%和30重量%之间且优选在5重量%和20重量%之间。

[0132] 在第二优选实施方案中,玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(B1)是具有多层结构的初级聚合物粒子(换言之,多级聚合物(MP1))的外层。

[0133] 优选地,层(B)的聚合物(B1)的至少一部分接枝在前一层中制备的聚合物上。如果仅存在分别包含聚合物(A1)和(B1)的两个级(A)和(B)的话,则聚合物(B1)的一部分接枝在聚合物(A1)上。更优选地,聚合物(B1)的至少50重量%是接枝的。接枝率可以通过用聚合物(B1)的溶剂提取并在提取前后进行重量测量以测定未接枝的量来确定。

[0134] 可以例如通过动态法如热机械分析来估测相应聚合物的玻璃化转变温度T<sub>g</sub>。

[0135] 为了获得相应的聚合物(A1)和(B1)的样品,它们可以单独制备而不是通过多级法来制备,以便更容易地独立估测和测量相应级的相应聚合物的玻璃化转变温度T<sub>g</sub>。可以提取聚合物(C1)以便估测和测量玻璃化转变温度T<sub>g</sub>。

[0136] 优选地,本发明的聚合物组合物不包含溶剂。无溶剂是指最终存在的溶剂占该组合物的小于1重量%。合成相应聚合物的单体不被视为溶剂。组合物中的残余单体占该组合物的小于2重量%。

[0137] 优选地,根据本发明的聚合物组合物是干燥的。干燥是指根据本发明的聚合物组合物包含小于3重量%的湿度和优选小于1.5重量%的湿度且更优选小于1.2重量%的湿度。

[0138] 可以通过加热聚合物组合物并测量重量损失的热天平来测量湿度。

[0139] 根据本发明的组合物不包含任何主动添加的溶剂。来自相应单体的聚合的最终残余单体和水不被视为溶剂。

[0140] 在一个变体中,第一部分组合物(P1)的两种组分a2)具有核-壳结构的多级聚合物(MP1)和a3)聚合物(C1)一起形成聚合物组合物(PC1),其包含a)玻璃化转变温度为小于10℃的聚合物(A1)、b)玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(B1)和c)玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(C1)。在该变体中,a)和b)一起对应于组分a2),且c)对应于a3)。

[0141] 组分c)优选占基于a)、b)和c)的组合物至多40重量%。优选地,组分c)占基于a)、b)和c)的组合物至多35重量%;更优选至多30重量%、还更优选小于30重量%、有利地小于25重量%、更有利地小于24重量%和甚至更有利地小于20重量%。换言之,聚合物(C1)在仅包含多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)的组合物中的比率r为至多40重量%、优选至多35重量%;更优选至多30重量%、还更优选小于30重量%、有利地小于25重量%、更有利地小于24重量%且甚至更有利地小于20重量%。

[0142] 组分c)优选占基于a)、b)和c)的组合物的大于4重量%。优选地,组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的大于5重量%;更优选大于6重量%、还更优选大于7重量%、有利地大于8重量%且更有利地大于10重量%。换言之,聚合物(C1)在仅包含多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)的组合物中的比率r为大于5重量%;更优选大于6重量%、还更优选大于7重量%、有利地大于8

重量%且更有利地大于10重量%。

[0143] 组分c)优选占基于a)、b)和c)的组合物的4重量%和40重量%之间。优选地,组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的5重量%和35重量%之间;更优选在6重量%和30重量%之间、还更优选在7重量%和小于30重量%之间、有利地在7重量%和小于25重量%之间、更有利地在7重量%和小于24重量%之间且甚至更有利地在10重量%和小于20重量%之间。换言之,聚合物(C1)在仅包含多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)的组合物中的比率r在5重量%和35重量%之间;更优选在6重量%和30重量%之间、还更优选在7重量%和小于30重量%之间、有利地在7重量%和小于25重量%之间、更有利地在7重量%和小于24重量%之间且甚至更有利地在10重量%和小于20重量%之间。

[0144] 组合物(PC1)的至少组分a)和组分b)优选是多级聚合物(MP1)的部分。

[0145] 至少组分a)和组分b)优选通过包括至少两个级的多级法获得;并且这两种聚合物(A1)和聚合物(B1)形成多级聚合物(MP1)。

[0146] 关于制造根据本发明的聚合物组合物(PC1)的第一优选方法,其包括以下步骤:

a)通过单体或单体混合物(A<sub>m</sub>)的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为小于10°C的聚合物(A1)的级(A)中的一个层,

b)通过单体或单体混合物(B<sub>m</sub>)的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(B1)的级(B)中的层,

c)通过单体或单体混合物(C<sub>m</sub>)的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少30°C的聚合物(C1)的级(C)中的层,

其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量M<sub>w</sub>,并且组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多30重量%。

[0147] 优选地,步骤a)在步骤b)之前进行。

[0148] 更优选地,步骤b)在步骤a)中获得的聚合物(A1)的存在下进行。

[0149] 有利地,制造根据本发明的聚合物组合物(PC1)的第一优选方法是多步法,其包括相继的以下步骤:

a)通过单体或单体混合物(A<sub>m</sub>)的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为小于10°C的聚合物(A1)的级(A)中的一个层,

b)通过单体或单体混合物(B<sub>m</sub>)的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(B1)的级(B)中的层,

c)通过单体或单体混合物(C<sub>m</sub>)的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少30°C的聚合物(C1)的级(C)中的层,

其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量M<sub>w</sub>。

[0150] 用于形成分别包含聚合物(A1)、(B1)和(C1)的层(A)、(B)和(C)的相应单体或单体混合物(A<sub>m</sub>)、(B<sub>m</sub>)和(C<sub>m</sub>)与前文所定义的相同。聚合物(A1)、(B1)和(C1)的特性分别与前文所定义的相同。

[0151] 优选地,制造根据本发明的聚合物组合物(PC1)的第一优选方法包括回收聚合物组合物(的附加步骤d)。

[0152] 回收是指水相与固相之间的分化(partial)或分离,所述固相包含聚合物组合物。

[0153] 更优选地,根据本发明,通过聚沉或通过喷雾干燥来回收聚合物组合物。

[0154] 如果玻璃化转变温度低于10℃的聚合物(A1)包含至少50重量%的来自丙烯酸烷基酯的聚合单元且级(A)是具有多层结构的聚合物粒子的最内层,则对于根据本发明的聚合物粉末组合物的制造方法而言喷雾干燥是用于回收和/或干燥的优选方法。

[0155] 如果玻璃化转变温度低于10℃的聚合物(A1)包含至少50重量%的来自异戊二烯或丁二烯的聚合单元且级(A)是具有多层结构的聚合物粒子的最内层,则对于根据本发明的聚合物粉末组合物的制造方法而言聚沉是用于回收和/或干燥的优选方法。

[0156] 制造根据本发明的聚合物组合物的方法可以任选包括干燥聚合物组合物的附加步骤e)。

[0157] 如果回收聚合物组合物的步骤d)通过聚沉进行,则优选进行干燥步骤e)。

[0158] 优选地,在干燥步骤e)之后,聚合物组合物包含小于3重量%、更优选小于1.5重量%、有利地小于1%的湿度或水。

[0159] 聚合物组合物的湿度可以用热天平测量。

[0160] 聚合物的干燥可以在烘箱或真空烘箱中进行,其中在50℃下加热组合物48小时。

[0161] 关于制造包含聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)的聚合物组合物(PC1)的第二优选方法,其包括以下步骤:

a)将聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)混合,

b)任选回收聚合物粉末形式的前一步骤所获得的混合物,

其中步骤a)中的聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)为在水相中的分散体的形式。

[0162] 在不进行所述第一优选方法的步骤c)的情况下,根据第一优选方法制备制造聚合物组合物(PC1)的第二优选方法的多级聚合物(MP1)。

[0163] 以基于在所获得的混合物中的仅固体部分计多级聚合物的重量比为至少5重量%、优选至少10重量%、更优选至少20重量%且有利地至少50重量%的方式优选地选择聚合物(C1)的水性分散体和多级聚合物(MP1)的水性分散体的量。

[0164] 以基于在所获得的混合物中的仅固体部分计多级聚合物的重量比为至多99重量%、优选至多95重量%且更优选至多90重量%的方式优选地选择聚合物(C1)的水性分散体和多级聚合物(MP1)的水性分散体的量。

[0165] 以基于在所获得的混合物中的仅固体部分计多级聚合物的重量比在5重量%和99重量%之间、优选在10重量%和95重量%之间且更优选在20重量%和90重量%之间的方式优选地选择聚合物(C1)的水性分散体和多级聚合物的水性分散体的量。

[0166] 如果不进行回收步骤b)的话,则聚合物组合物(PC1)以聚合物粒子的水性分散体的形式获得。该分散体的固体含量优选在10重量%和65重量%之间。

[0167] 在一个实施方案中,制造包含聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)的聚合物组合物的方法的回收步骤b)不是任选的,并优选通过聚沉或通过喷雾干燥来进行。

[0168] 制造包含聚合物(C1)和多级聚合物的聚合物组合物(PC1)的第二优选方法的过程可以任选包括干燥聚合物组合物的附加步骤c)。

[0169] 干燥是指根据本发明的聚合物组合物包含小于3重量%的湿度和优选小于1.5重量%的湿度且更优选小于1.2重量%的湿度。

[0170] 可以通过加热聚合物组合物并测量重量损失的热天平来测量湿度。

[0171] 制造包含聚合物(C1)和多级聚合物的聚合物组合物的第二优选方法优选产生聚

合物粉末。本发明的聚合物粉末为粒子形式。聚合物粉末粒子包含通过多级法制备的附聚的初级聚合物粒子和聚合物(C1)。

[0172] 如已经提及的那样,根据本发明的聚合物组合物(PC1)还可以为更大的聚合物粒子的形式:聚合物粉末。聚合物粉末粒子包含根据第一优选方法通过多级法制备的附聚的初级聚合物粒子或根据第二优选方法通过将多级法所获得的多级聚合物(MP1)与由聚合物(C1)制成的聚合物粒子共混制备的附聚的初级聚合物粒子。

[0173] 关于本发明的聚合物粉末,其可以具有在1  $\mu\text{m}$ 和500  $\mu\text{m}$ 之间的体积中值粒度D50。优选地,聚合物粉末的体积中值粒度在10  $\mu\text{m}$ 和400  $\mu\text{m}$ 之间、更优选在15  $\mu\text{m}$ 和350  $\mu\text{m}$ 之间且有利地在20  $\mu\text{m}$ 和300  $\mu\text{m}$ 之间。

[0174] 按体积计的粒度分布的D10为优选至少7  $\mu\text{m}$ 且优选10  $\mu\text{m}$ 。

[0175] 按体积计的粒度分布的D90为优选最高500  $\mu\text{m}$ 且优选400  $\mu\text{m}$ 、更优选最高250  $\mu\text{m}$ 。

[0176] 在一个实施方案中,适合作为(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的组合物包含:

a) 第一部分组合物(P1),其包含:

a1) 至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1),所述单体(M1)的至少一种是甲基丙烯酸甲酯;

a2) 如上文所定义的具有核-壳结构的多级聚合物(MP1);

a3) 如上文所定义的聚合物(C1);

a4) 至少一种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物;

a5) 任选的至少一种单体(M2);

a6) 聚合加速剂;

第一部分组合物中多级聚合物(MP1)的含量优选为11重量%至20重量%、更优选13重量%至18重量%、有利地为15重量%至18重量%;

b) 第二部分组合物(P2),其包含:

b1) 至少一种聚合引发剂。

[0177] 在一个实施方案中,适合作为(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的组合物包含:

a) 第一部分组合物(P1),其包含:

a1) (甲基)丙烯酸类单体(M1)的混合物,所述单体(M1)的至少一种是甲基丙烯酸甲酯,优选该混合物包含甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸十三烷基酯;

a2) 如上文所定义的具有核-壳结构的多级聚合物(MP1);

a3) 如上文所定义的聚合物(C1);

a4) 至少一种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物;

a5) 任选的至少一种单体(M2);

a6) 聚合加速剂;

第一部分组合物中多级聚合物(MP1)的含量优选为11重量%至20重量%、更优选13重量%至18重量%、有利地为15重量%至18重量%;

b) 第二部分组合物(P2),其包含:

b1) 至少一种聚合引发剂。

[0178] 在一个实施方案中,适合作为(甲基)丙烯酸类粘合剂组合物的组合物包含:

a) 第一部分组合物(P1),其包含:

a1) 至少一种(甲基)丙烯酸类单体(M1),所述单体(M1)的至少一种是甲基丙烯酸甲酯;

- a2) 如上文所定义的具有核-壳结构的多级聚合物 (MP1) ;
  - a3) 如上文所定义的聚合物 (C1) ;
  - a4) 至少一种聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯低聚物;
  - a5) 至少一种单体 (M2) ,其选自丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基) 乙酯和甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯;
  - a6) 聚合加速剂;
- 第一部分组合物中多级聚合物 (MP1) 的含量优选为11重量%至20重量%、更优选13重量%至18重量%、有利地为15重量%至18重量%;
- b) 第二部分组合物 (P2) ,其包含:
    - b1) 至少一种聚合引发剂。

#### [0179] [评价方法]

##### 玻璃化转变温度

用能够实现热机械分析的设备测量聚合物(多级聚合物)的玻璃化转变温度( $T_g$ )。已经使用了由Rheometrics Company提供的RDAII “RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER”。热机械分析精确测量样品的粘弹性随所施加的温度、应变或变形的变化。该装置在受控的温度变化程序过程中连续记录样品变形,保持应变固定。

[0180] 通过相对于温度绘制弹性模量( $G'$ )、损耗模量和 $\tan\delta$ 获得结果。 $T_g$ 是当 $\tan\delta$ 的导数(derived)等于零时,在 $\tan\delta$ 曲线中读取的较高温度值。

##### [0181] 分子量

通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 测量聚合物的质均分子量 ( $M_w$ )。

##### [0182] 粒度分析

用Zetasizer测量多级聚合后初级粒子的粒度。

[0183] 用来自MALVERN的Malvern Mastersizer 3000测量回收后聚合物粉末的粒度。

[0184] 为了估测重均粉末粒度、粒度分布和细粒子的比率,使用具有300 mm透镜的Malvern Mastersizer 3000装置,测量范围为0.5-880  $\mu\text{m}$ 。

##### [0185] 拉伸强度

在23°C下以10 mm/min的十字头速度测试拉伸试样。使用机械夹具固定样品。根据ISO 527-2标准要求,使用狗骨试样,在断裂和屈服点处测量拉伸模量(E)、拉伸应力和应变。

##### [0186] 简支梁(Charpy)冲击试验

Charpy试样的长度为80 mm,厚度为4 mm,宽度为10 mm,符合ISO 179标准要求(1型)。使用自动CEAST NotchVis装置将试样切口。该切口机设备装配有V形切口( $45^\circ \pm 1^\circ$ )且半径 $r = (0.25 \pm 0.05)$  mm的钴钢刀。切口深度为0.8 mm。

[0187] 使用装配有233克锤的Zwick I摆锤式冲击试验机进行简支梁冲击试验。呈现出的结果是7个受试试样的平均值。

##### [0188] 多级聚合物(核/壳粉末)的分散评估

测试了包含多级聚合物(核/壳粉末)的组合物在纯净的甲基丙烯酸甲酯中的分散容易性。这通过目视检查将其添加至甲基丙烯酸酯部分(部分A甲基丙烯酸酯组合物制备的第一级)时核/壳达到均匀分散状态所需的时间来评价。特别要注意任何核/壳粉末聚集体的完全消失。关于该试验的差的结果被视为是困难和漫长的,而好的结果被视为是容易和快速

的。

[0189] PTFE模具用于直接制备拉伸试验和简支梁冲击强度试样。

[0190] 在室温下,将以200 rpm的转速使用并装配有分散叶片的Heidolph RZR 2051搅拌机用于两部分甲基丙烯酸酯粘合剂配制物的不同成分的共混过程。

[0191] 使用分别装配有50 kN和5 kN力传感器的Instron拉伸试验机进行搭接-剪切和拉伸试验。在拉伸试验的初始阶段使用伸长计以便以更高的精度评估拉伸模量(E)。

[0192] 用作制备搭接剪切试样的基材的铝板由6061合金制成。通过在结合区域周围使用PTFE膜间隔物来确保粘合剂层的恒定厚度。PTFE膜为250 $\mu$ m厚,购自Multi-Labo。一旦粘接,用40 mm大钢夹(bulldog clips)将板固定在一起以便在固化步骤过程中保持结合的板。

[0193] 搭接-剪切铝板表面处理

搭接-剪切样品由两块铝板、具有标准化厚度(200微米)的粘合剂层和夹持装置制成。用于搭接剪切试验的板的表面处理方案是试验结果可靠性的关键。所用的不同处理步骤如下:(i)水清洁,(ii)丙酮清洁,最后(iii)表面磨蚀。

[0194] 水清洁包括用湿布擦拭,而丙酮清洁通过用浸渍的抹布擦拭来完成。使用来自Norton Saint Gobain的R222砂布片材180目进行如EN13887标准中所述的精细表面磨蚀工艺:沿主板轴线磨蚀表面,直到其完全变亮。然后,将其垂直地磨蚀,直到第一磨蚀痕迹变得不可见。最后,将板圆形磨蚀,直到前两步的痕迹变得不可见。通过压缩干燥空气除去粉尘。

[0195] 铝板结合步骤

使用Teflon膜作为两块板之间的间隔物以确保粘合剂层的规则厚度。根据EN 1465标准,搭接的粘合表面为12.5 mm $\times$ 25 mm $\times$ 2 mm。

[0196] 将少量粘合剂组合物置于两块铝板之一的末端表面处,并用刮铲抹平。在该步骤过程中,手动固定Teflon间隔物以避免移动。将第二铝板压在第一铝板上以确保正确的搭接结合区域。使用2个大钢夹将两块板夹持在一起。当固化过程完成时移除夹子。用于搭接-剪切样品的固化方案与下文所述的甲基丙烯酸酯试样的固化相同。

[0197] 搭接-剪切测试方案

根据EN 1465标准要求,使用Instron拉伸试验机在23 $^{\circ}$ C下评价搭接-剪切试样的剪切粘合强度。十字头速度为5 mm/min。使用机械夹具固定样品。测量所施加的应力和所产生的应变直到断裂。结果是5个受试试样的平均值。

[0198] [实施例]

实施例1:多级聚合物粒子的合成

第一级A - 聚合物类型A1的聚合:向20升高压反应器中装入:去离子水116.5份、乳化剂牛脂脂肪酸的钾盐0.1份、1,3-丁二烯21.9份、叔十二烷基硫醇0.1份、和对薄荷烷过氧化氢0.1份作为初始反应釜装料。在搅拌下将溶液加热至43 $^{\circ}$ C,此时装入基于氧化还原的催化剂溶液(水4.5份、焦磷酸四钠(sodium tetrapyrophosphate)0.3份、硫酸亚铁0.004份和右旋糖0.3份),有效地引发聚合。然后将溶液进一步加热至56 $^{\circ}$ C并在该温度下保持三小时的时间段。在聚合引发后三小时,经八小时连续加入第二单体装料(77.8份BD,叔十二烷基硫醇0.2份),一半的附加乳化剂和还原剂装料(去离子水30.4份、乳化剂牛脂脂肪酸的钾盐2.8份、右旋糖0.5份)和附加引发剂(对薄荷烷过氧化氢0.8份)。在第二单体添加完成后,经

另外的五小时连续加入剩余的乳化剂和还原剂装料加引发剂。在聚合引发后十三小时,将溶液加热至68℃并使其反应直到从聚合引发起已经经过至少二十小时,产生聚丁二烯橡胶胶乳R1。所得的聚丁二烯橡胶胶乳(A1)含有38%的固体并具有大约160 nm的重均粒度。

[0199] 第二级B - 聚合物类型B1的聚合:向3.9升反应器中装入75.0份(基于固体计)聚丁二烯橡胶胶乳R1、37.6份去离子水和0.1份甲醛合次硫酸氢钠。搅拌溶液,用氮气吹扫,并加热至77℃。当溶液达到77℃时,经70分钟连续加入22.6份甲基丙烯酸甲酯、1.4份二乙烯基苯和0.1份叔丁基过氧化氢引发剂的混合物,随后保持80分钟的时间段。保持时间段开始后三十分钟,将0.1份甲醛合次硫酸氢钠和0.1份叔丁基过氧化氢一次加入到反应器中。在80分钟保持时间段后,将稳定化乳液加入到接枝共聚物胶乳中。通过混合3.2份去离子水(基于接枝共聚物质量)、0.1份油酸、0.1份氢氧化钾和0.9份十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯来制备稳定化乳液。所得核壳聚合物(A+B)具有大约180 nm的重均粒度。

[0200] 第三级C - 聚合物类型C1的聚合

聚合物C1的合成:半连续法:在搅拌下将10000克去离子水中的核壳聚合物(A+B)、0.01克FeSO<sub>4</sub>和0.032克乙二胺四乙酸钠盐(溶解在10克去离子水中)、溶解在110克去离子水中的3.15克甲醛合次硫酸氢钠和21.33克乳化剂牛脂脂肪酸的钾盐(溶解在139.44克水中)装入反应器中,并搅拌混合物直到所添加的原材料除核-壳聚合物之外完全溶解。连续进行三次真空-氮气吹扫,并将反应器置于轻微真空下。然后加热反应器。同时,将包含1066.7克的甲基丙烯酸甲酯和10.67克的正辛基硫醇的混合物氮气脱气30分钟。将反应器在63℃下加热并保持在该温度下。接着,使用泵在180分钟内将单体混合物引入到反应器中。同时,引入5.33克叔丁基过氧化氢(溶解在100克去离子水中)的溶液(添加时间相同)。用50克和20克水冲洗管线。然后将反应混合物在80℃的温度下加热,随后在单体添加结束后,使聚合完成60分钟。将反应器冷却至30℃。共聚物C1的质均分子量为M<sub>w</sub>=28000克/摩尔。

[0201] 然后回收由多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)组成的最终聚合物组合物,通过喷雾干燥来干燥聚合物组合物,得到核/壳-2的粉末。

[0202] 对比例:进行与实施例1中相同的合成,但是不制备第三级C。获得核/壳-1的粉末。

[0203] 表1:含有甲基丙烯酸酯单体的部分A组合物

成分	供应商	含量(%)
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	Arkema	42
核/壳粉末	Arkema	20
丙烯酸 2-乙基己酯(2EHA)	Arkema	4
甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)	Arkema	4
SIS 共聚物 D1160	Kraton Polymers	8
聚氨酯二丙烯酸酯 CN981	Sartomer	13
甲基丙烯酸(MAA)	Arkema	4
Firstcure DMPT 聚合加速剂	Abermarle	1
粘合促进剂 甲基丙烯酸化磷酸酯 Genorad 40	Rahn	2
气相法处理的二氧化硅 Aerosil R7200	Evonik	2

[0204] 将42克甲基丙烯酸甲酯(MMA)倒入250毫升烧杯中。在200 rpm连续搅拌下在15分

钟内将20克核/壳粉末添加剂加入到MMA中。然后加入4克2EHA、4克HEMA、13克CN981、2克Genorad 40和4克MAA,并再次搅拌15分钟。最后在搅拌下在45分钟内加入8克 D1160和2克R7200。将所得的均相部分A组合物保存在密封容器中。

[0205] 表2: 包含聚合引发剂的部分B组合物

成分	功能	供应商	含量 (%)
50%过氧化苯甲酰糊剂RETIC BP50白色	聚合引发剂	Arkema	40
液体环氧DGEBA树脂Araldite LY556	反应性稀释剂	Huntsman	22
邻苯二甲酸苄基丁酯	增塑剂	Sigma-Aldrich	20
环氧化硅烷CoatOSil 1770	粘合促进剂	Momentive Performance Materials	5
气相法处理的二氧化硅Aerosil R7200	流变改性剂	Evonik	13

[0206] 将22克LY556树脂与40克BP50、20克邻苯二甲酸苄基丁酯/5克CoatOSil 1770以及最终的13克R7200一起倒入250毫升的烧杯中,在500 rpm下持续搅拌30分钟。所得均质部分B组合物保存在密封容器中。

[0207] 在1分钟内在1200 rpm搅拌下将甲基丙烯酸酯部分A组合物和聚合引发剂部分B组合物以10:1的比率(10份部分A/1份部分B)混合在一起。

[0208] 将所得的均相甲基丙烯酸酯粘合剂混合物倒入上述PTFE模具中以便在室温下经24小时固化。使用相同的固化条件,将相同的粘合剂混合物用于制备搭接-剪切试样。该粘合剂配制物的所得核/壳含量为18.2重量%。

[0209] 应当注意,使用相同的上述方案但未向部分A组合物中添加核/壳粉末来简单地制备参比“纯净树脂”组合物(0重量%的核/壳组合物)。

[0210] 对应于实施例1的应用结果报道在表3中。可以得出结论,在本发明的甲基丙烯酸酯粘合剂配制物中,本发明的创新性核/壳2提供了比标准核/壳1参比更优异的性能。更特别地,当与核/壳1相比时,核/壳2允许达到更高的增强效果(简支梁冲击强度)、剪切应力(搭接-剪切试验)和断裂伸长率,同时较少地增加主体甲基丙烯酸酯树脂的粘度。考虑到在粘合剂配制物中相对大量的核/壳并入(18.2重量%)时,当在类似这种甲基丙烯酸酯体系的刚性基质中引入橡胶相时总是观察到弹性模量损失,在核/壳2的情况下仍然是合理的。因为核/壳2是非反应性核/壳,其不会敏感地影响主体甲基丙烯酸酯基质的玻璃化转变温度(Tg)。

[0211] 表3: 对应于实施例的应用结果



	对比例 1	对比例 2	本发明实施例 1
	纯净树脂	核/壳 1	核/壳 2
核/壳含量	0 重量%	18.2 重量%	18.2 重量%
核/壳在 MMA 中的分散	NA	困难/缓慢, 具有残余聚集体和高粘度	容易/快速, 不具有残余聚集体且粘度较低 (vs 核/壳 1)
E 模量(MPa)	1468 +/- 72	877 +/- 59	902 +/- 62
断裂伸长率(%)	16 +/- 4	56 +/- 8	85 +/- 11
断裂应力(MPa)	18 +/- 6	21 +/- 7	24 +/- 9
简支梁冲击强度(kJ/m <sup>2</sup> )	6 +/- 0.3	8.7 +/- 0.4	12.1 +/- 0.3
剪切强度粘合性(MPa)	22.8 +/- 1.4	23.9 +/- 1.5	28.9 +/- 1.2

[0212] 通过混合如上所述的不同成分制备三种其它配制物F1、F2和F3:

F1					
部分 A			部分 B		
	部分 A 中的重量%	克		部分 B 中的重量%	克
MMA (ARKEMA)	50.3	12.6	Retic 50	100	0.5
核/壳 2 (如上制备)	17.6	4.4			
Aerosil HDKN 20 (wacker)	7.0	1.75			
SR 489 (来自 Sartomer 的单体)	10.0	2.5			
聚氨酯二丙烯酸酯 CN 981 (Sartomer)	15.0	3.75			
DMPT 聚合加速剂	0.1	0.025			
总计	100	25.025	总计	100	0.5

<b>F2</b>					
部分 A			部分 B		
	部分 A 中的重量%	克		部分 B 中的重量%	克
<b>MMA (ARKEMA)</b>	<b>53.0</b>	<b>13.3</b>	<b>Retic 50</b>	<b>100</b>	<b>0.5</b>
核/壳 2 (如上制备)	14.9	3.7			
<b>Aerosil HDKN 20 (wacker)</b>	<b>7.0</b>	<b>1.75</b>			
<b>SR 489 (来自 Sartomer 的单体)</b>	<b>10.0</b>	<b>2.5</b>			
聚氨酯二丙烯酸酯 CN 981 (Sartomer)	15.0	3.75			
<b>DMPT 聚合加速剂</b>	<b>0.1</b>	<b>0.025</b>			
<b>总计</b>	<b>100</b>	<b>25.025</b>	<b>总计</b>	<b>100</b>	<b>0.5</b>

<b>F3</b>					
部分 A			部分 B		
	部分 A 中的重量%	克		部分 B 中的重量%	克
<b>MMA (ARKEMA)</b>	<b>54.3</b>	<b>13.6</b>	<b>Retic 50</b>	<b>100</b>	<b>0.5</b>
核/壳 2, 如上制备	13.6	3.4			
<b>Aerosil HDKN 20 (WACKER)</b>	<b>7.0</b>	<b>1.75</b>			
<b>SR 489 (来自 Sartomer 的单体)</b>	<b>10.0</b>	<b>2.5</b>			
聚氨酯二丙烯酸酯 CN 981 (Sartomer)	15.0	3.75			
<b>DMPT 聚合加速剂</b>	<b>0.1</b>	<b>0.025</b>			
<b>总计</b>	<b>100</b>	<b>25.025</b>	<b>总计</b>	<b>100</b>	<b>0.5</b>

[0213] 在下表中提供了拉伸强度(MPa)和断裂伸长率的结果:

配制物	拉伸强度(MPa)	断裂伸长率(%)
参比	39.00	7.00
<b>F1</b>	<b>17.98</b>	<b>208.60</b>
<b>F2</b>	<b>18.90</b>	<b>151.50</b>
<b>F3</b>	<b>15.00</b>	<b>100.00</b>

[0214] 根据以下方案进行通过牵引试验测量断裂伸长率:

该测量包括在具有以100 mm/min的恒定速度移动的可移动夹具的试验机中拉伸由固化组合物制成的标准测试试样,并在所述试样断裂时记录其伸长率(以%计)。标准试样为哑铃形式,如2011年国际标准ISO 37中所说明的那样。哑铃的狭窄部分的长度为20 mm,宽度

为4 mm,厚度为500  $\mu\text{m}$ 。

[0215] 参比是类似于配制物F1、F2和F3的配制物,但不含任何核/壳2。

[0216] 本发明的配制物F1、F2和F3有利地表现出良好的拉伸强度与高断裂伸长率之间的良好折衷。

[0217] 已根据与上文公开的类似方法制备了试剂盒10/1(10份A和1份B,按体积计10/1):

试剂盒 10/1					
部分 A			部分 B		
	克			克	
MMA (ARKEMA)	48.6		RETIC 50	2.17	
核/壳 2, 如上制备	12.2		Pevalen	3.29	
Aerosil HDKN 20 (WACKER)	9.8		Aerosil HDKN 20	0.33	
SR 256 (来自 Sartomer 的单体)	10.0		MMA	4.22	
聚氨酯二丙烯酸酯 CN 981 (SARTOMER)	6.6				
聚氨酯二丙烯酸酯 CN 9400 (SARTOMER)	16.3				
DMPT 聚合加速剂	0.2				
总计	100	25.025	总计	100	0.5

[0218] 该试剂盒包括静态混合器,其使得最终用户能够混合部分A和部分B。

[0219] 使用该配制物获得19 MPa的拉伸强度和140%的断裂伸长率。